



中华人民共和国国家标准

GB 5009.293—2023

食品安全国家标准 食品中单辛酸甘油酯的测定

2023-09-06 发布

2024-03-06 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局 发布

食品安全国家标准

食品中单辛酸甘油酯的测定

1 范围

本标准规定了食品中单辛酸甘油酯的气相色谱和气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于生湿面制品、糕点、焙烤食品馅料及表面用挂浆(仅限豆馅)、肉灌肠、辣条中单辛酸甘油酯的测定。

第一法 气相色谱法

2 原理

生湿面制品中的单辛酸甘油酯用正己烷饱和乙腈提取,经乙腈饱和正己烷除脂,气相色谱测定,以保留时间定性,外标法定量。

豆馅、糕点、肉灌肠和辣条中的单辛酸甘油酯用正己烷饱和乙腈提取,经凝胶渗透色谱净化,气相色谱测定,以保留时间定性,外标法定量。

3 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为色谱纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

3.1 试剂

- 3.1.1 无水乙醇(C_2H_6O),色谱纯。
- 3.1.2 乙腈(CH_3CN),色谱纯。
- 3.1.3 正己烷(C_6H_{14}),色谱纯。
- 3.1.4 乙酸乙酯($CH_3COOC_2H_5$),色谱纯。
- 3.1.5 环己烷(C_6H_{12}),色谱纯。

3.2 试剂配制

3.2.1 正己烷饱和乙腈、乙腈饱和正己烷:量取 100 mL 乙腈(3.1.2)于 250 mL 分液漏斗中,加入 100 mL 正己烷,剧烈振荡数分钟,静置分层后,取下层即得正己烷饱和乙腈溶液,取上层即得乙腈饱和正己烷溶液。

3.2.2 乙酸乙酯-环己烷(1+1):将乙酸乙酯和环己烷按 1:1 的体积比混合均匀。

3.3 标准品

单辛酸甘油酯标准品(capryl monoglyceride, $C_{11}H_{22}O_4$,CAS 号:26402-26-6),纯度 $\geq 98\%$,或经过国家认证并授予标准物质证书的标准品。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 单辛酸甘油酯标准储备液(10.0 mg/mL):准确称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)单辛酸甘油酯标准

品于 10 mL 容量瓶中,用无水乙醇溶解并定容至刻度,混匀。将溶液转移至棕色玻璃瓶中,于-20 °C 保存,有效期 6 个月。

3.4.2 单辛酸甘油酯标准中间液(1.0 mg/mL):吸取单辛酸甘油酯标准储备液(10.0 mg/mL)1 mL 于 10 mL 容量瓶中,用无水乙醇定容至刻度,混匀,临用现配。

3.4.3 单辛酸甘油酯标准系列工作液:分别吸取单辛酸甘油酯标准中间液(1.0 mg/mL)20 μ L、50 μ L,及单辛酸甘油酯标准储备液(10.0 mg/mL)10 μ L、20 μ L、50 μ L 和 100 μ L,用无水乙醇分别配成浓度为 0.020 0 mg/mL、0.050 0 mg/mL、0.100 mg/mL、0.200 mg/mL、0.500 mg/mL、1.00 mg/mL 的单辛酸甘油酯标准系列工作液。临用现配。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱仪(GC):带氢火焰离子化检测器(FID)。

4.2 凝胶渗透色谱仪(GPC):相关参数见附录 A。

4.3 电子天平:感量分别为 0.1 mg 和 0.01 g。

4.4 涡旋混合器。

4.5 离心机。

4.6 旋转蒸发器。

4.7 氮吹仪。

4.8 微孔滤膜(有机相):0.22 μ m。

4.9 超声波发生器:功率为 185 W。

5 分析步骤

5.1 样品前处理

5.1.1 试样制备

取代表性样品约 200 g,生湿面制品和豆馅用研钵磨碎,糕点、肉灌肠和辣条用粉碎机粉碎,混合均匀,装入洁净容器后,于 4 °C 密封保存。

5.1.2 提取

称取 2 g(精确到 0.01 g)试样于 50 mL 离心管中,加入 15 mL 正己烷饱和乙腈,涡旋混合 1 min,超声提取 10 min,以 4 000 r/min 离心 5 min,取全部上清液过滤至另一个 50 mL 离心管中,残渣用 15 mL 正己烷饱和乙腈重复提取一次,合并两次的提取液于同一 50 mL 离心管中,准确吸取 15 mL 生湿面制品提取液于 50 mL 离心管中,待净化,准确吸取 15 mL 豆馅、糕点、肉灌肠和辣条提取液至茄型蒸发瓶,于 30 °C~40 °C 旋转蒸发至约 2 mL,待凝胶色谱净化。

5.1.3 净化

5.1.3.1 生湿面制品

以 10 mL 乙腈饱和正己烷分两次 5 mL 加入 5.1.2 中装有 15 mL 生湿面制品提取液的离心管中,每次涡旋 1 min,以 4 000 r/min 离心 5 min,弃去上层正己烷溶液,并将两次下层溶液转移至同一带刻度试管,于 30 °C~40 °C 氮吹至近干,用无水乙醇定容至 2 mL,过 0.22 μ m 有机滤膜,供气相色谱测定。

5.1.3.2 豆馅、糕点、肉灌肠和辣条

将 5.1.2 中的豆馅、糕点、肉灌肠和辣条浓缩液全部转移至 10 mL 容量瓶中,以 6 mL 乙酸乙酯-环

己烷分两次(每次 3 mL)洗涤茄型蒸发瓶,将洗涤液合并至同一 10 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯-环己烷(1+1)定容至刻度,以 0.22 μm 有机滤膜过滤。滤液经凝胶渗透色谱净化,收集洗脱液(凝胶渗透色谱条件可参考附录 A),于 30 $^{\circ}\text{C}$ ~40 $^{\circ}\text{C}$ 旋转蒸发至近干,用无水乙醇定容至 1 mL,过 0.22 μm 有机滤膜,供气相色谱测定。

5.2 仪器参考条件

气相色谱参考条件如下:

- 色谱柱:(35%-苯基)-甲基聚硅氧烷毛细管色谱柱,30 m \times 0.25 mm(内径) \times 0.25 μm (膜厚),或相当者。
- 升温程序:初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 340 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。
- 进样口温度:340 $^{\circ}\text{C}$ 。
- 检测器温度:340 $^{\circ}\text{C}$,氢气流量 30 mL/min,空气流量 400 mL/min,尾吹流量 30 mL/min。
- 载气:氮气,纯度 \geq 99.999%,恒流模式,流速 1.0 mL/min。
- 进样方式:不分流进样,0.5 min 后开阀。
- 进样量:1.0 μL 。

5.3 标准曲线的制作

将单辛酸甘油酯标准系列工作液分别注入气相色谱仪中,测定相应的单辛酸甘油酯峰面积,以标准工作液中单辛酸甘油酯的浓度为横坐标,以单辛酸甘油酯的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。单辛酸甘油酯标准溶液的色谱图参见附录 B 中图 B.1。

5.4 定性测定

在 5.2 的仪器条件下,测定待测液和标准系列工作溶液,如果待测液中色谱峰的保留时间与标准溶液中的色谱峰保留时间相差不超过 $\pm 2\%$,则可判断样品中存在单辛酸甘油酯。

5.5 试样溶液的测定

将试样溶液分别注入气相色谱仪中,得到单辛酸甘油酯的峰面积,根据标准曲线得到待测液中单辛酸甘油酯的浓度。

6 结果计算

试样中单辛酸甘油酯的含量按式(1)计算。

$$X = \frac{\rho \times V \times 1\,000 \times f}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X —— 试样中单辛酸甘油酯的含量,单位为克每千克(g/kg);
- ρ —— 从标准曲线中得到的试样溶液中单辛酸甘油酯的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V —— 样品最终的定容体积,单位为毫升(mL);
- 1 000 —— 换算系数;
- f —— 稀释倍数,本方法稀释倍数为 2;
- m —— 试样取样的质量,单位为克(g)。

计算结果保留 3 位有效数字。

7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

8 其他

本方法的检出限为 0.050 g/kg,定量限为 0.10 g/kg。

第二法 气相色谱-质谱法

9 原理

生湿面制品中的单辛酸甘油酯用正己烷饱和乙腈提取,经乙腈饱和正己烷除脂,气相色谱-质谱测定,采用选择离子监测模式(SIM),以保留时间和定性离子碎片的丰度比定性,外标法定量。

豆馅、糕点、肉灌肠和辣条中的单辛酸甘油酯用正己烷饱和乙腈提取,经凝胶渗透色谱净化,气相色谱-质谱测定,采用选择离子监测模式(SIM),以保留时间和定性离子碎片的丰度比定性,外标法定量。

10 试剂和材料

10.1 试剂

同 3.1。

10.2 试剂配制

同 3.2。

10.3 标准品

同 3.3。

10.4 标准溶液配制

10.4.1 单辛酸甘油酯标准储备液(10.0 mg/mL):同 3.4.1。

10.4.2 单辛酸甘油酯标准中间液(1.0 mg/mL):同 3.4.2。

10.4.3 单辛酸甘油酯标准系列工作液:分别吸取单辛酸甘油酯标准中间液(1.0 mg/mL)20 μ L、50 μ L,及单辛酸甘油酯标准储备液(10.0 mg/mL)10 μ L、20 μ L、50 μ L 和 100 μ L,分别配成浓度为 0.020 0 mg/mL、0.050 0 mg/mL、0.100 mg/mL、0.200 mg/mL、0.500 mg/mL、1.00 mg/mL 的单辛酸甘油酯基质标准溶液。临用现配。

11 仪器和设备

11.1 气相色谱-质谱仪(GC-MS):配置电子轰击离子源(EI)。

11.2 凝胶渗透色谱仪(GPC):相关参数见附录 A。

11.3 电子天平:感量分别为 0.1 mg 和 0.01 g。

11.4 涡旋混合器。

11.5 离心机。

- 11.6 旋转蒸发器。
 11.7 氮吹仪。
 11.8 微孔滤膜(有机相):0.22 μm 。
 11.9 超声波发生器:功率为 185 W。

12 分析步骤

12.1 样品前处理

同 5.1,供气相色谱-质谱测定。

12.2 气相色谱参考条件

12.2.1 色谱柱:(35%-苯基)-甲基聚硅氧烷毛细管色谱柱,30 m \times 0.25 mm(内径) \times 0.25 μm (膜厚),或相当者。

12.2.2 升温程序:初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 340 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。

12.2.3 进样口温度:340 $^{\circ}\text{C}$ 。

12.2.4 载气:氦气,纯度 $\geq 99.999\%$,恒流模式,流速 1.0 mL/min。

12.2.5 进样方式:不分流进样,0.5 min 后开阀。

12.2.6 进样量:1.0 μL 。

12.2.7 质谱参考条件

质谱参考条件如下:

- 离子源:电子轰击离子源(EI)。
- 电离能量:70 eV。
- 离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$ 。
- 质谱接口温度:280 $^{\circ}\text{C}$ 。
- 扫描方式:选择离子监测(SIM),监测离子为 127、145、187、158,其中 127 为定量离子。
- 溶剂延迟:5 min。
- 监测离子及相对丰度:见附录 C。

12.3 标准曲线的制作

将基质标准系列工作液分别注入气相色谱-质谱仪中,测定相应的单辛酸甘油酯峰面积,以标准工作液中单辛酸甘油酯的浓度为横坐标,以单辛酸甘油酯的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。单辛酸甘油酯标准溶液的色谱图参见附录 B 中图 B.2。

12.4 定性测定

在 12.2 仪器条件下,试样待测液中色谱峰的保留时间与标准溶液中的色谱峰的保留时间相差不超过 $\pm 2.5\%$,在质谱图中,所选择的监测离子均出现,且相对丰度与浓度相当的标准溶液相比,误差符合表 1,则可判断样品中存在单辛酸甘油酯。

表 1 相对离子丰度的最大允许误差

| | | | | |
|---------|------------|------------|------------|-------------|
| 相对丰度 | >50% | >20%~50% | >10%~20% | $\leq 10\%$ |
| 允许的最大偏差 | $\pm 10\%$ | $\pm 15\%$ | $\pm 20\%$ | $\pm 50\%$ |

12.5 试样溶液的测定

将待测液注入气相色谱-质谱仪中,测得单辛酸甘油酯的峰面积,根据标准曲线得到待测液中单辛酸甘油酯的浓度。

13 结果计算

试样中单辛酸甘油酯的含量按式(2)计算。

$$X = \frac{\rho \times V \times 1\,000 \times f}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- X —— 试样中单辛酸甘油酯的含量,单位为克每千克(g/kg);
- ρ —— 从标准曲线中得到的试样溶液中单辛酸甘油酯的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V —— 样品最终的定容体积,单位为毫升(mL);
- 1 000 —— 换算系数;
- f —— 稀释倍数,本方法中稀释倍数为 2;
- m —— 试样取样的质量,单位为克(g)。

计算结果保留 3 位有效数字。

14 精密度

同第 7 章。

15 其他

本方法的检出限为 0.050 g/kg,定量限为 0.10 g/kg。

附 录 A
凝胶渗透色谱参考分析条件

凝胶渗透色谱参考分析条件如下：

- a) 色谱柱:400 mm×25 mm(内径),内装中性、多孔的聚苯乙烯二乙烯基苯微球体填料(粒径为38 μm ~75 μm),或相当的净化柱;
- b) 流动相:乙酸乙酯-环己烷(1+1);
- c) 流速:5 mL/min;
- d) 流出液收集时间:10 min~30 min;
- e) 进样量:5 mL。

附录 B

单辛酸甘油酯标准溶液的气相色谱图和气相色谱-质谱选择离子监测(SIM)图

B.1 单辛酸甘油酯标准溶液的气相色谱图见图 B.1。

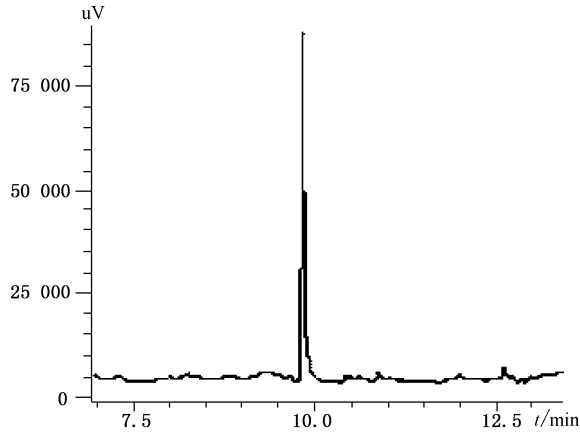


图 B.1 单辛酸甘油酯标准溶液(50 μg/mL)的气相色谱图

B.2 单辛酸甘油酯标准溶液的气相色谱-质谱选择离子监测(SIM)图见图 B.2。

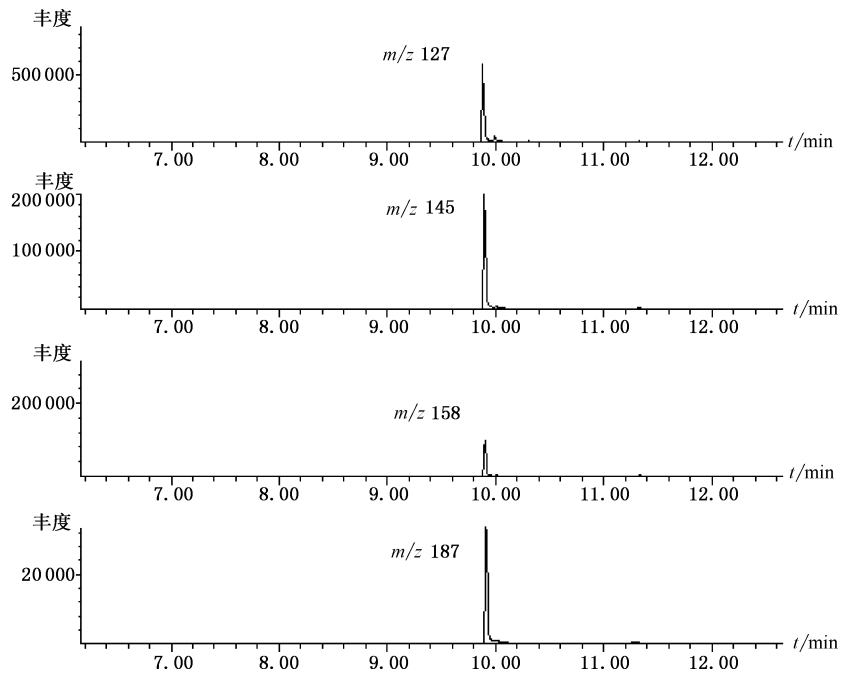


图 B.2 单辛酸甘油酯生湿面制品基质匹配标准溶液(50 μg/mL)的气相色谱-质谱选择离子监测(SIM)色谱图

附录 C
单辛酸甘油酯的监测离子及相对丰度

表 C.1 单辛酸甘油酯的监测离子及相对丰度

| 化合物 | 监测离子(m/z) | 相对丰度/% |
|--------------------|------------------|--------|
| 单辛酸甘油酯 | 127 ^a | 100 |
| | 145 | 30 |
| | 187 | 15 |
| | 158 | 8 |
| ^a 定量离子。 | | |