

含果汁软饮料中苯甲酸及钠盐的分离测定

许 国 水

(应用化学系)

摘要 用连续萃取器使含果汁软饮料中的苯甲酸及其钠盐,获得萃取分离的最优条件及其测定结果,其回收率为94—97%,变异系数0.78—4.4%.

关键词 软饮料,苯甲酸,连续萃取器,升华器,变异系数

0 前言

苯甲酸为英国公共卫生条例中(1925年),最早允许使用于食品添加剂中的两种防腐剂之一。目前,获承认为有效的1979年爱尔兰标准(SINO. 752)752号,其食品法规中的防腐剂栏内也还列有苯甲酸,并规定有31类食品允许用苯甲酸作防腐剂。我国国家标准计量局1978年发布的GB50—77食品添加剂使用卫生标准中,有关防腐剂一项也允许苯甲酸、苯甲酸钠用于14类食品的防腐。作为食品之一的含果汁软饮料在人类生活中的消费量正日趋稳步上升,其防腐剂也多用苯甲酸及其钠盐。由于人们对化学物质的致癌作用日益清楚与关注,至今,苯甲酸虽尚未见有致癌或诱癌作用的报导,但各国对其在食品中的含量也都有所规定,表1为世界一些发达国家对含果汁软饮料中防腐剂之一苯甲酸及其钠盐的使用标准。

表1 某些国家对含果汁软饮料中苯甲酸和苯甲酸钠防腐剂的允许量

项 目	比利时	丹麦	西德	意大利	荷兰	英国	挪威	瑞典	加拿大	美国	中 国
以苯甲酸计最大 允许量 mg/kg	100	200	1000 ^a	160	250	800 ^b	1500	1000	1000	1000	200—2000 ^c

a. 基剂中含量,即未加碳酸水的中间产品或供稀释后饮用的浓汁;b. 稀释后饮用的浓汁;c. 汽水型、果汁类、浓缩果汁类中的含量分别为200、1000、2000(mg/kg)。

可见尽管各国食品法规对苯甲酸及其钠盐作为防腐剂的入选甚早,使用日广,但对其含量

本文1991—07—05收到。

仍然受到约束. 世界卫生组织及粮食与农业组织(WHO/FAO)定其允许日摄取量为350mg(对人体体重为70kg者而言)^[1]. 因而, 国家有关部门严格监测含果汁软饮料中防腐剂苯甲酸及其钠盐的含量是项关系重大的商品检测任务. 本文探讨了应用连续萃取器与升华器分离含果汁软饮料中的苯甲酸的最优条件与检测结果.

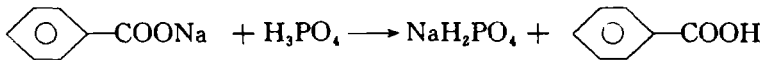
1 主要仪器与试剂

连续萃取器(自制), 升华器, 试剂均为AR级.

2 苯甲酸及其钠盐的分离步骤与测定

2.1 含果汁软饮料中苯甲酸等有机酸的分离

以适量的2N磷酸加入样品, 使其苯甲酸钠全部转化为苯甲酸, 反应式如下



以乙醚作萃取剂, 0.1N NaOH作反萃取剂, 其装置如图1a. 以连续迴流形式使饮料样品中可溶于乙醚中的有机酸溶于乙醚, 再使乙醚抽取液中的有机酸与NaOH溶液反应转化生成钠盐留于烧瓶中, 在水浴加热下使乙醚蒸发重新投入萃取, 如此连续循环萃取与反萃取直至萃取完成.

2.2 苯甲酸与其他有机酸的分离与测定

萃取完成后, 水浴加热蒸发除去乙醚及水至干, 加入10M磷酸5ml, 如图1b装置. 用石蜡油浴恒温加热使园底烧瓶中的苯甲酸升华附于直式冷凝管内, 尾气以3ml乙醇吸收. 然后, 以浓度为0.5N氢氧化钠标准溶液10.00ml细心淋洗, 用蒸馏水10—15ml分三次淋洗管中升华物和尾气吸收管, 将前后所有淋洗液收集于250ml锥形瓶中, 再加酚酞指示剂两滴, 呈现粉红色以0.05N标准盐酸溶液滴定, 如呈无色则用0.05N氢氧化钠标准溶液滴定. 也可以95%中性乙醇代替氢氧化钠与蒸馏水淋洗升华物苯甲酸.

3 结果与讨论

3.1 有关含果汁软饮料中的有机酸

含果汁软饮料中的有关有机酸来源于水果天然存在与人为作添加剂两部分. 存在于水果中的有机酸形式多而杂, 它们除以游离态存在外, 还可以盐、脂肪酸酯、蜡等结合态存在, 此外, 鞣质、氨基酸与酚类在化学性质的某些方面也能起类似于有机酸的作用. J. A. Clague等人^[2,3]曾报告在蔓越桔(Cranberry)等果汁中含有200—1400mg/l不等的苯甲酸, 覆盆子^[4,5](Raspberries)、梅(Plums)、杏(Apricots)的果汁中苯甲酸含量也高达250mg/l左右.

但一般而言, 无须稀释而直接供饮用的含果汁软饮料中, 水果原汁的含量通常只有2%左右. 在这2%的果汁中能含存的天然有机酸也就甚微($<10^{-5}$), 虽其种类形态多也不影响检测结果. 因此, 人为添加的有机酸便成为讨论的焦点. 通常, 含果汁软饮料中添加有机酸能起防腐

pH 值下进行萃取,常用的无机酸以磷酸最适合.在其他条件不变下,对样品加入由柠檬酸与磷酸盐(磷酸氢二钠)不同比例组成广泛的 pH 范围的缓冲溶液(pH2—8)进行萃取率的比较,其实验结果如图2.它表示在 pH<6 以下的萃取率都很好,根据

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{酸}]} = pK_a + \log \frac{C_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}}},$$

式中 $C_{\text{盐}}$ 即表示已电离呈 c1ccccc1C(=O)[O-] 离子形态的苯甲酸部分, $C_{\text{酸}}$ 即表示呈 c1ccccc1C(=O)O 形态未电离的苯甲酸部分的浓度.要使 $C_{\text{酸}} = C_{\text{盐}}$ 以有利于萃取率的提高,就得使 pH 值趋近于 pK_a ,苯甲酸的 $pK_a = 4.21$,可见 pH 在 4 左右便能得到很好的萃取率.

3.2.2 盐析的影响 通常在水溶液中加入适量的无机盐如氯化钠、硫酸铵等,均可使某些有机物在水中的溶解度明显地下降,有的甚至可析出沉淀.因而,作加入不同分量的氯化钠对萃取率关系的实验,结果如图3所示,说明盐析作用对萃取过程并不起主要影响作用.

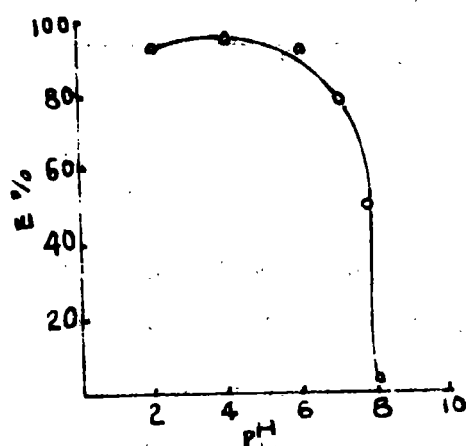


图2 萃取率与 pH 值关系

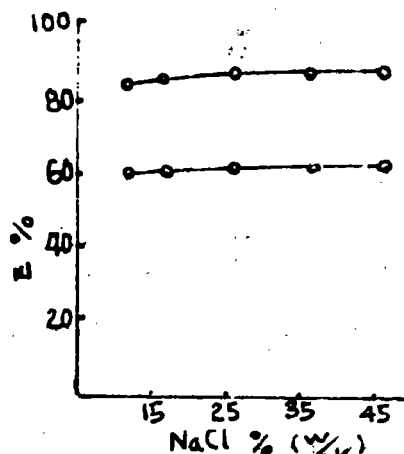


图3 盐析对萃取率的影响

3.2.3 填料颗粒度的影响 在样品柱管底部装入颗粒度不同的填料高度达6cm 的填料层后再行萃取,其结果如图4.表明加入填料,使乙醚分散度提高,以增大两相的接触面及接触时间,有利于传质过程的加快.从图4说明填料颗粒直径由2.0mm 降为0.5mm 时,对萃取时间90min 的来比较,其萃取率将提高6倍以上.

3.2.4 萃取时间 显然,随着萃取不断地进展,样品中的苯甲酸将不断减少而浓度不断下降,在什么时候萃取过程才接近或达到完成,其判断方法有二.(1)抽样检查法(SI 法):采用 Mohler test^[6]或 Tjan 和 Konter^[7]方法作定性鉴定来判断萃取是否完成.(2)予期时间到达法(ETA 法):按上述萃取率最优的实验条件作萃取率对萃取时间的关系曲线,求得萃取到达时间的参数.如果对于行家能作到严格控制实验条件,又是对同一类样品作例行检验,且准确度要求不高时,上述的关系曲线便可视为标准曲线,从而计算苯甲酸的含量.

若以60℃的恒温下进行反萃取时,也即在乙醚萃取剂回流速度固定下,所取得的萃取率与萃取时间的关系曲线如图5所示.它表明采用本装置,以上述最优条件下在140min 的萃取过程

后已能达到要求.

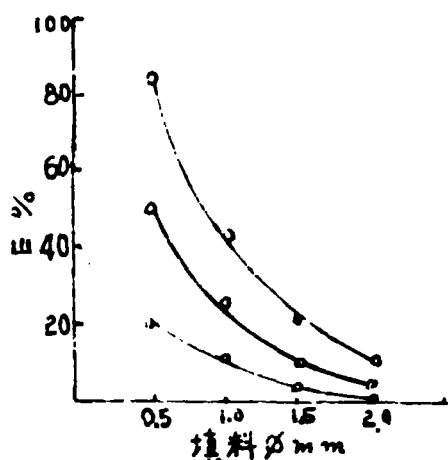


图4 填料 ϕ 与萃取率关系

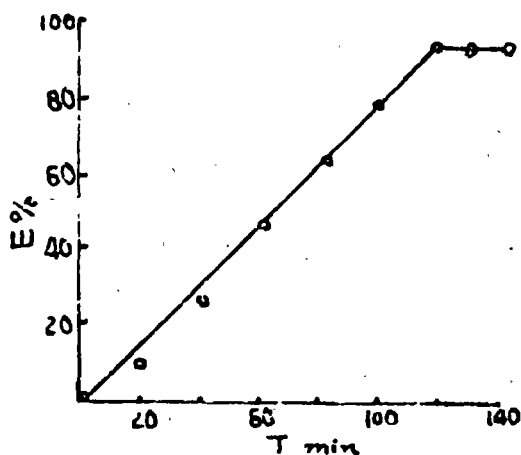


图5 萃取率与萃取时间关系曲线

3.3 测定苯甲酸时等当点的 pH

苯甲酸为弱有机酸, 其 $K_a = 6.2 \times 10^{-5}$, 故采用酸碱滴定法测定时的终点产物

c1ccccc1C(=O)[O-] 为 c1ccccc1C(=O)O 的共轭碱, 在水溶液中应产生下列的酸碱平衡



故按近似的计算方法处理, 得 $[\text{OH}] = \sqrt{K_b C} = \sqrt{k_w / k_a \cdot C}$ 如果样品中含苯甲酸为 $50 - 1500 \text{ mg/L}$, 每次样品用量为 100 ml , 最后以 0.05 N 的标准碱或酸滴定的体积为 $10 - 25 \text{ ml}$, 其 C 应为 $8.19 \times 10^{-4} - 1.64 \times 10^{-2} \text{ M}$. 所以, $[\text{OH}]$ 为 $3.6 \times 10^{-7} - 1.63 \times 10^{-6}$, $p\text{OH}$ 为 $6.4 - 5.79$, pH 为 $7.6 - 8.21$.

根据等当点时的 pH 为 $7.6 - 8.21$, 可选用酚酞或甲酚红-百里酚兰作指示剂判断滴定终点.

3.4 实例—杨梅软饮料中苯甲酸含量的测定

取未加苯甲酸(或其钠盐)并予先除去碳酸气的杨梅软饮料作溶剂, 分别配制成含苯甲酸准确量为 $50, 100, 250, 500, 750, 1500 \text{ mg/L}$ 的待测溶液. 每一待测溶液作4次测定, 其过程如下: 移取样品液 100 ml 于如图1a所示的样品柱管中, 加入 $1:5$ 磷酸溶液 4 ml , 装入颗粒度为 $< 40 - > 60$ 目的玻璃碎粒作填料, 其厚度达 5 cm . 将 $20 \text{ ml } 0.1 \text{ N}$ 的氢氧化钠溶液与 40 ml 乙醚注入园底烧瓶中, 套接好各接口, 在 60°C 恒温水浴中加热 2.5 h . 然后, 移去样品柱管留下园底烧瓶, 接上回收乙醚装置回收乙醚并蒸干, 待冷, 移去回收乙醚装置, 留下园底烧瓶. 将浓磷酸 3 ml 加入残留物, 如图1b接好装置, 尾气管中盛 95% 乙醇 3 ml , 在 105°C 的石蜡油液恒温加热达 $> 0.5 \text{ h}$, 使苯甲酸升华. 移去恒温器及园底烧瓶, 接上 250 ml 锥形瓶收集, 分别以 $10 \text{ ml } 95\%$ 乙醇, 10 ml 蒸馏水分三次将尾气管与升华物洗下的溶液, 加酚酞2滴, 判断根据呈色不同, 采用标准酸碱溶

被滴定. 结果,回收率如表3,苯甲酸测出量为4次测定的平均值,变异系数为0.78—4.4%.

表3 苯甲酸测定结果与回收率

样 号	1	2	3	4	5	6
苯甲酸加入量(mg/l)	50	100	200	500	1000	1500
苯甲酸测得量(mg/l)	47.0	94.2	191.6	486.3	950.1	1440.2
回 收 率(%)	94.0	94.2	95.8	97.3	95.0	96.0

参 考 文 献

[1] Tilbury,R. H. ,*Developments in food preservatives*(1),(1980),27—33
[2] Philipde,etal. ,*Fruit and vegetable juice processing technology* (3th edn),(1984),4.
[3] FAO—WHO ,*Joint expert committee on food additives* (17th Report),WHO Techn. Rep. ser. ,No 539
world Health organisation, Geneva,(1974).
[4] Clague,J. A. and Fellers,C. R. ,*Plant physiol.* 9 (1934),631.
[5] Von Griebel,C.Z. , *untersuch Nahr* 19(1910),24.
[6] Nursten.H. E. and williams,A. A. ,*Chem,Ind.* ; (1967),486.
[7] Anon. ,*Annual Report of Tokyo metropolitan research laboratory of public health*,24 (1972),249.
[8] Mohler .C. and Jakob,F. ,*Z. Nahr. ;Genussm*,19(1910),137.
[9] Tjan. G. H. and Konter. T. J. ,*Assoc. offic,Anal,Chem*,55(1972),1223.

Separation and Determination of Benzoic Acid from
Soft Drinks Containing Fruit Juice

Xu Guoshui

(Department of Applied Chemistry)

Abstract For separating benzoic acid and its sodium salts from soft drinks containing fruit juice by a successive extractor and a sublimator and determining them,the author describes the optimal condition of separation and the results of determination. It shows a recovery of 94—97% and a variation coefficient of 0.78—4.4%.

Key words Soft drink,Benzoic acid,Successive extractor,Sublimator,Variation coefficient