

文章编号 1000-5013(2002)01-037-03

# 罐头食品中 EDTA 残留量的薄层色谱测定

王 琼 方艳红 徐金瑞

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

**摘要** 采用薄层色谱法, 测定罐头食品中 EDTA(乙二胺四乙酸)的残留量. 点样于硅胶 G 板上, 以  $V_{\text{水}} : V_{\text{甲醇}} = 80 : 20$ , 内含有  $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  四丁基溴化铵与  $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  醋酸钠缓冲溶液( $\text{pH} = 4$ )为展开剂, 上行展开后直接进行薄层色谱扫描测定. 方法操作简单快速, 在  $10 \sim 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内呈线性关系, 方法回收率为  $96.7\% \sim 101.4\%$ ,  $\text{RSD}$  为  $0.82\% \sim 1.11\%$ .

**关键词** 乙二胺四乙酸, 薄层色谱法, 罐头食品, 残留量

中图分类号 O 623.6 : O 658.1 : TS 202.3 : TS 295

文献标识码 A

强络合剂 EDTA 可防止食品产生褐变, 但却对人体有害, 故国内外对它在食品中的残留量都有限量规定. 日本规定罐头食品中 EDTA 的残留量不得超过  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 饮料中不得超过  $35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 我国是罐头食品的出口大国, EDTA 残留量的检验尤显重要. 目前, EDTA 的测定方法有比色法、滴定法和高效液相色谱法等<sup>[1]</sup>, 但薄层色谱法的测定尚未见报道<sup>[2]</sup>. 本文通过检测金属络合物 EDTA-Fe, 可测定 EDTA. 方法简便、快捷. 在  $10 \sim 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  曲线内, 呈良好的线性关系, 定量下限为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 适合于出口食品中有关 EDTA 检验的需要.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

岛津 CS-9000 薄层色谱高速扫描仪, 岛津 SPU-1 自动喷雾器, 定量毛细管点样器( $1 \mu\text{L}$ ), 硅胶 G 板(青岛海洋化工分厂), 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),  $0.45 \mu\text{m}$  薄膜.

$10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  乙二胺四乙酸二钠溶液,  $\text{FeCl}_3$  溶液(将  $173 \text{ mg} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于  $30 \text{ mL}$  冰醋酸中, 用水稀释至  $100 \text{ mL}$ ), 甲醇, 四丁基溴化铵, 醋酸, 醋酸钠. 所用试剂均为分析纯.

### 1.2 实验方法

称取  $2.000 \text{ g}$  (或  $10.0 \text{ mL}$ ) 试样于  $25 \text{ mL}$  容量瓶中, 加水至  $20 \text{ mL}$ . 在超声波下提取  $5 \text{ min}$  后, 加  $2.50 \text{ mL}$  的  $\text{FeCl}_3$  溶液, 用水定容. 混匀后通过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜, 清液立即供薄层色谱展开测定. 将各  $1 \mu\text{L}$  的 EDTA-Fe 标准溶液和样品溶液, 点于同一硅胶 G 板上. 以  $V_{\text{水}} : V_{\text{甲醇}} = 80 : 20$  (内含有  $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  四丁基溴化铵,  $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  醋酸钠缓冲溶液,  $\text{pH} = 4$ ) 为展开剂, 上行展开  $10 \text{ cm}$  后取出. 待挥发除去溶剂后, 在紫外灯下观察 EDTA-Fe 的  $R_f$  值. 然后,

扫描色谱图并记录峰面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最大吸收波长的选择

将 EDTA-Fe 标准溶液点于硅胶 G 板上, 展开后放入 CS-9000 型薄层扫描仪中, 在 200 ~ 750 nm 波长范围内扫描。可以发现, 当  $\lambda = 370$  nm 时, 背景的吸收最小, 样品的吸收最大, 两者差分为最佳。在最大吸收波长( $\lambda_{\max}$ ) 为 370nm 处扫描样品, 其色谱图如图 1 所示。

### 2.2 展开剂的选择

根据展开剂的选择规则, 用多种溶剂进行展开。实验发现, 用  $V_{\text{水}} : V_{\text{甲醇}} = 80 : 20$  (含有 20 mmol · L<sup>-1</sup> 四丁基溴化铵, 0.03 mol · L<sup>-1</sup> 醋酸钠缓冲溶液, pH= 4) 的混合剂作为展开剂时, 分离效果最好。其样品的比移值适中, 斑点稳定, 重现性好, 展开结果如表 1 所示。

### 2.3 酸度的影响

酸度对 EDTA 络合物的影响较大。酸度太高, EDTA 的酸效应严重; 而酸度太小, Fe<sup>3+</sup> 会发生水解。因此在实验过程中, 对展开剂酸度要严格控制。本法采用醋酸钠缓冲液 (pH= 4) 来调节展开剂酸度。结果表明, 展开剂 pH 值为 4.5 ~ 5.0 时为最佳酸度, 此时斑点稳定, 无杂峰。

### 2.4 干扰离子的影响

本法对食品中可能存在的干扰离子 Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, 以及苯甲酸、抗坏血酸等进行干扰实验。实验结果表明, 当离子浓度 (mol · L<sup>-1</sup>) 分别为  $1.7 \times 10^{-4}$  Pb<sup>2+</sup>,  $2.3 \times 10^{-3}$  Sn<sup>4+</sup>,  $3.1 \times 10^{-3}$  Zn<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 时, 对测定没有干扰。

### 2.5 工作曲线

将 EDTA-Fe 标准溶液稀释, 分别配成 (mg · L<sup>-1</sup>) 10, 100, 200, 300, 400 的试样, 点于硅胶板 G 上。薄层展开后扫描色谱峰, 以峰面积 (A) 对浓度 (C) 作图, 并绘制工作曲线 (图 2)。其线性方程为  $S = 241.81X +$

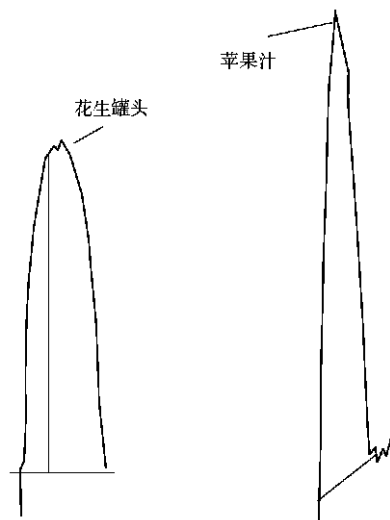


图 1 样品色谱图

表 1 展开剂的选择

$V_{\text{水}}$	$V_{\text{甲醇}}$	$R_f$	备 注
20	20	无斑点	—
30	20	无斑点	—
50	20	无斑点	—
70	20	0.61	有拖尾现象
80	20	0.62	斑点形状最好且重现性好
90	20	0.59	展开时间长并有拖尾现象
100	20	无斑点	—

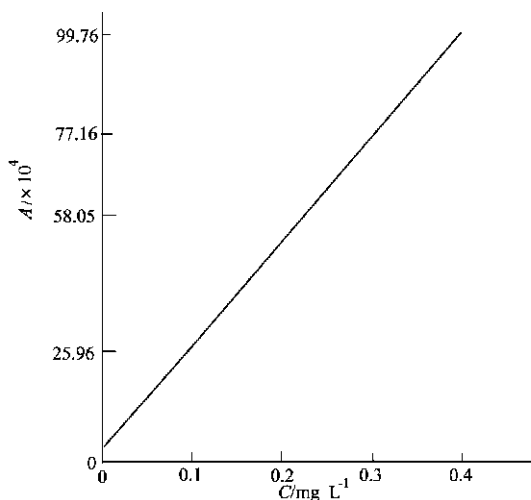


图 2 EDTA-Fe 工作曲线

0.471 73, 相关系数  $r = 0.996\ 8$ , 线性范围为  $10.0 \sim 400\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 定量下限为  $10\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### 2.6 样品测定及回收率

采用外标法测定了花生罐头及苹果汁中 EDTA 残余量, 测定结果及回收率, 如表 2 所示.

表 2 样品测定结果及回收率

样 品	$m_{\text{样}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$m_{\text{加}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$m_{\text{测}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\eta/(\%)$	RSD/(\%)
花生罐头	173.0	30.0	202	96.7	0.82
花生罐头	173.0	70.0	244	101.4	1.11
苹果汁	24.0	50.0	73.0	98.0	1.03
苹果汁	24.0	90.0	93.0	98.5	0.95

## 3 结束语

采用薄层色谱法测定罐头食品中乙二胺四乙酸的残留量, 方法简单、操作方便快捷, 易于掌握. 实验回收率高, 重现性好, 是一种可行的定量分析方法.

### 参 考 文 献

1 张秀尧. 反相高效液相色谱法同时快速测定食品中常见的 8 种食品添加剂[J]. 色谱, 2000, 18(6): 539~542  
2 黄少鹏, 徐金瑞, 王  琼. 胶束增敏薄层色谱法同时测定钴(  )、镍(  )和铜(  )[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 1994, 15(3): 272~275

## Determination of EDTA Residue in Cannery by Thin-Layer Chromatography

Wang Qiong    Fang Yanhong    Xu Jinrui

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** The residual amount of ethylenediamine tetracetic acid (EDTA) in canned food products was determined by adopting thin-layer chromatography (TLC). The specimen was placed on silica-gel G plate, the volume of water and methanol kept in the ratio of 80 : 20, and a buffer solution in pH 4 containing 20 mmol · L<sup>-1</sup> of tetrabutyl ammonium and 0.03 mmol · L<sup>-1</sup> of sodium acetate was used as developer. After ascending development, the TLC sweep determination as a simple and fast operation was directly carried out. The working curve observed a linear relationship in the range of 10 ~ 400 mg · L<sup>-1</sup>. The method revealed a recovery ratio of 96.7% ~ 101.4% and a relative standard deviation of 0.82% ~ 1.11%.

**Keywords** ethylenediamine tetracetic acid (EDTA), thin-layer chromatography, cannery, residual amount