

张苏珍, 卞欢, 王道营, 等. 食品中松香残留检测方法的研究进展[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(8): 307-308.

食品中松香残留检测方法的研究进展

张苏珍^{1,2}, 卞欢¹, 王道营¹, 刘芳¹, 诸永志¹, 徐为民¹, 张牧吟¹, 刘红锦¹, 蒋宁¹

(1. 江苏省农业科学院农产品加工研究所, 江苏南京 210014; 2. 南京农业大学/肉品加工与质量控制教育部重点实验室/农业部农畜产品加工与质量控制重点开放实验室, 江苏南京 210095)

摘要:介绍了松香的性质及松香在食品行业中的非法应用, 针对微量松香在食品、药品中残留的检测方法进行了综述, 并建议在国家标准中添加松香在食品中残留的检测方法。

关键词:松香; 食品; 残留; 检测方法

中图分类号: TS201.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)08-0307-02

食品级松香甘油酯(XDEF), 原料来自松树的脂松香(衍生生物氢化松香、聚合松香)和药用甘油经酯化而生成的松香类甘油酯, 2013 年 12 月 25 日发布的中华人民共和国食品安全国家标准 GB 10287—2012《食品添加剂 松香甘油酯(酯胶)和氢化松香甘油酯》中指出以特级、一级脂松香、氢化松香为原料, 与甘油酯化反应而制得的松香甘油酯; 及以氢化松香为原料, 与甘油酯化反应制得的氢化松香甘油酯可作为食品添加剂应用于食品中。食品级松香甘油酯具有优良的乳化性能、增黏性能, 可作为胶姆糖基础剂, 常用于口香糖、泡泡糖等产品中。XDEF 也可用作乳化稳定剂, 增加饮料浑浊度。由于食品级松香甘油酯高温熔化后具有一定黏性, 所以在禽类加工过程中可作为脱毛剂, 用于畜禽脱毛。但是由于食品级松香甘油酯价格较高, 因此现在绝大多数加工企业依赖于松香和石蜡配制而成的脱毛剂进行脱毛。松香是从松树的含油树脂蒸去了挥发的松节油后的透明固体物质, 其主要成分为树脂酸, 是一种重要的化工原料。欧盟食品科学委员会于 1978 年及 1987 年指出食品中松香每日耐受摄入量(TDI)为: 人体每天的摄入树脂酸、脂肪酸妥尔油等的总和不应超过 1 mg/kg。研究证明松香具有一定的毒性^[1-2], 因此松香被严禁用于添加到食品中。然而在市场向食品、药品中非法添加松香, 用松香与石蜡配制成的脱毛剂给畜禽脱毛从而导致松香残留在畜禽肉中的现象却屡见不鲜, 松香在食品行业中的非法应用严重危害了消费者的利益, 因此建立松香在食品中掺杂或残留的检测方法迫在眉睫。本文对食品、药品中残留松香的检测方法加以综述, 希望能对食品中松香残留快速检测方法的建立提供参考依据。

1 松香的性质及其在食品行业中的非法应用

松香是一种复杂的混合物, 硬而脆, 黄色或棕色。按照来源和加工方式的不同, 可将松香分为脂松香、木松香、浮油松香 3 种, 在中国生产的主要是脂松香。松香的主要成分为各

种二萜树脂酸, 其化学性质也决定于树脂酸所能产生的各种反应。树脂酸分子中拥有 2 个化学反应中心: 双键和羧基, 由于树脂酸的双键反应和羧基反应, 使松香易于异构化。松香的许多改性产品和各种衍生物的制备均通过这些反应来实现。松香作为重要的化工原料, 主要运用于肥皂、造纸、油漆涂料、油墨、黏合剂、橡胶、食品、电气、建筑材料等工业。

松香在食品中的非法应用主要以残留的形式存在。松香的黏性甚佳, 和石蜡配制而成的脱毛剂被广泛应用于畜禽加工过程中的畜禽脱毛处理。在用松香给畜禽拔毛过程中, 松香附着在肉表皮上时会持续释放松香中的有毒物质(如致癌物质、重金属等), 水禽表皮上的毛孔扩张, 有害物质就可能吸附到肉里, 并通过皮层渗透残留在禽类产品内。另外, 松香在反复高温加热时会产生更复杂的有毒物质, 进而危害消费者健康。近几年多家新闻媒体已经陆续曝光了一些非法使用沥青脱毛的黑加工点, 但是由于缺乏能够检测畜禽产品是否使用松香进行脱毛的方法和技术, 执法部门只能现场监管而无法进行产品追溯, 造成了松香脱毛现象屡禁不止。

另外, 松香在造纸工业上用作抄纸胶料。当纸浆在干燥圆筒上滚压加热时, 松香软化填充在纤维之间。从而增强纸的抗水性, 这也使得含有松香的食品包装纸会有部分松香迁移到食品中, 从而危害消费者的健康。

2 食品、药品中所含少量松香的检测方法

传统的分析松香的方法是针对原材料整块松香的, 其目的是评价松香质量的优劣^[3-4]。因为食品、药品中掺杂或残留的松香较少, 所以针对林业产品松香分析测定的方法并不能照搬。枞酸(别称松脂酸、松香酸)是松香的几种相近的有机酸中含量最丰富的一种酸, 含量为 45%~54%^[5]。对松香的传统检测分析通常以枞酸为检测标志物, 因此可以利用松香中枞酸含量较多这一点实现掺杂或残留松香的检测, 现有的对掺杂松香的食品、药品的检测方法也均以枞酸为标记物。

2.1 薄层色谱法(TLC)

2009 年, 高晓霞等用 TLC 法对松香制伪的沉香药材进行检测, 取各批号药材按药典[浸出物]项下所得醇溶性浸出液 10 mL, 浓缩至 1 mL^[6]。照薄层色谱法试验, 吸取各供试品溶液 5 μ L, 分别点于硅胶 G 薄层板上, 以三氯甲烷-丙酮(体积比 95:5)为展开剂展开, 晾干, 喷以 10% 硫酸乙醇溶液, 置紫

收稿日期: 2013-01-06

基金项目: 江苏省科技支撑计划(编号: BE2011451)。

作者简介: 张苏珍(1988—), 女, 江苏连云港人, 硕士研究生, 研究方向为食品科学。E-mail: xuchanjas@ yahoo. com. cn。

通信作者: 徐为民, 研究员。E-mail: weiminxu2002@ yahoo. com. cn。

外光灯(365 nm)下检视,通过荧光斑点位置及颜色的不同对样品进行鉴定。2010 年,李莉运用 TLC 法对麝香接骨胶囊中掺假物枞酸进行了检测,其取样品 1.5 g,用甲醇溶解,再经超声、过滤、浓缩后点样于硅胶 GF254 薄层板上,以石油醚(60~90℃)-乙酸乙酯-冰醋酸(9:1:0.1)为展开剂,展开,经 10% 硫酸乙醇溶液染色后,加热至斑点显色,置紫外灯下检视,在对照品与供试品的相应位置上均可见松香酸斑点^[7]。2011 年,仇雅静将 TLC 法应用于骨筋丸胶囊中非法添加的松香酸的检测,其将供试品经石油醚溶解、过滤、浓缩后,以石油醚(60~90℃)-乙酸乙酯-冰醋酸(9:1:0.1)为展开剂展开,置紫外灯(254 nm)下检视^[8],结果在供试品、对照剂、供试品与对照试剂溶液混合点样的色谱图相应位置上,均检出形状及颜色相近的荧光斑点。2012 年,肖聪等将 TLC 法应用于没药掺伪制品中松香酸的检测,所得松香酸 TLC 特征斑点明显,并经过 HPLC-PDA 及 HPLC-MS 验证,建议增加药品中松香酸检查这一项目^[9]。

2.2 高效液相色谱法(HPLC)

1997 年, Lee 等应用 HPLC 法对传统中药中的脱氢枞酸和枞酸进行了检测,样品经 C₁₈ 固相萃取后,用 HPLC 法分别结合紫外检测器和荧光检测器分析样品,得出紫外检测器对 2 种树脂酸都有较高灵敏度,且对于脱氢枞酸,荧光检测器灵敏度更佳^[10]。2008 年,李富贤等首先采用 RP-HPLC 法测定了清毒素胶囊中松香酸的含量,通过对松香酸紫外扫描,确定 241 nm 为最佳测定波长,甲醇-3% 冰醋酸(95:5)为最佳流动相,样品中的松香酸与其他峰均能实现基线分离^[11]。2010 年,李莉将 TLC 法所得麝香接骨胶囊样品进行 HPLC 法检测,结果在样品中检测到掺杂的松香酸;并得出流动相为甲醇-0.1% 甲酸(80:20)时所得的色谱峰峰形及分离效果最佳^[7]。2011 年,赵江红采用高效液相色谱法对 29 批血竭中非法添加的松香酸进行鉴定,其采用 ODS₂ 色谱柱,以十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂,以乙腈-0.1% 甲酸(75:25)为流动相,利用供试品与松香酸标准品的色谱图对比从而确定供试品中是否含有松香酸^[12]。2011 年,刘伟华采用 RP-HPLC 对松香药材中松香酸的含量进行测定,得出松香酸在 10~250 μg/mL 浓度范围内能与峰面积呈良好线性关系^[13]。

2.3 质谱法

2002 年,McMartin 等用 LC-ESI-MS 法对自然水中的 3 种枞酸进行检测,发现 3 种枞酸在 LC 条件下并不能完全分离^[14],但是此法适合于不需要区分同分异构体的天然水中痕量树脂酸的检测。2005 年, Ozaki 等以脱氢枞酸和枞酸为循环用纸的基因毒性指标,样品经液/液萃取和凝胶渗透色谱进行纯化分离后,再用 GC/MS 和 HPLC/MS 法分别进行分析鉴定,达到较高检测灵敏度^[1]。2007 年, Mitani 等通过固相萃取与 GC-MS 技术相结合,对食品中的枞酸以及脱氢枞酸进行分析,以分析食品包装成分向食品中的迁移情况,这一检测方法快速、简便、灵敏,可以较容易地运用于食品中渗入包装物所含松香酸等杂质的检测^[15]。2011 年,张好琳等将液质联用技术用于沉香中非法掺入含松香酸类物质的检测,通过对母离子及其二级质谱碎片和液相色谱保留时间 3 个方面信息与松香酸对照品以及沉香对照药材比较,证实 4 批不同产地的沉香样品中均掺入了含松香酸类的物质,从而证明了该

方法可用于沉香药材中非法掺入含松香酸类物质的检测^[16]。

3 结论

松香是重要的林业产品,关于松香品质评定的检测方法已经相对成熟。但是因为松香在食品、药品中的含量较少,因此目前国内外对食品、药品以及自然水体中的松香检测才刚刚起步。以枞酸为标准物质,是松香品质分析或残留的微量松香检测的通用标准样品。用于微量松香检测的 TLC 法操作简便易行,但是当所含枞酸为痕量时,则要求更高灵敏度 HPLC 或 MS 等检测方法。对于食品药品中所含枞酸较少、杂质较多这一情况,建议用固相萃取法对样品先进行纯化与富集,然后再进行检测分析。另外,关于松香能对人体带来多大危害仍需要进一步证明。松香在药品中的掺假以及在食品中的非法添加或残留,危害到了消费者的权益和健康以及行业的长远发展,因此建议建立食品中松香的检测方法。

参考文献:

- [1] Ozaki A, Yamaguchi Y, Fujita T, et al. Safety assessment of paper and board food packaging: Chemical analysis and genotoxicity of possible contaminants in packaging [J]. Food additives and contaminants, 2005, 22(10): 1053-1060.
- [2] Kamaya Y, Tokita N, Suzuki K. Effects of dehydroabietic acid and abietic acid on survival, reproduction, and growth of the crustacean *Daphnia magna* [J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2005, 61(1): 83-88.
- [3] 付 洁. 歧化松香中去氢枞酸测定方法改进 [J]. 兰化科技, 1998, 16(2): 118-121.
- [4] 杨明生. 导数光谱法测定松香中枞酸和脱氢枞酸 [J]. 分析化学, 1991, 19(9): 1089-1091.
- [5] 任天瑞, 李永红. 松香化学及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [6] 高晓霞, 田佳佳, 章卫民, 等. 一种用松香制伪的沉香药材鉴别研究 [J]. 广东药学院学报, 2009, 25(6): 573-574.
- [7] 李 莉. 麝香接骨胶囊中掺假物松香酸的检查 [J]. 药学与临床研究, 2010, 18(5): 499-500.
- [8] 仇雅静. 高效液相色谱法检查骨筋丸胶囊中非法添加的松香酸 [J]. 中国药业, 2011, 20(4): 39-40.
- [9] 肖 聪, 饶伟文, 钟名诚. 没药掺伪品中松香酸的检测方法研究 [J]. 中药材, 2012, 35(8): 1237-1241.
- [10] Lee B L, Koh D, Ong H Y, et al. High-performance liquid chromatographic determination of dehydroabietic and abietic acids in traditional Chinese medications [J]. Journal of Chromatography A, 1997, 763(1): 221-226.
- [11] 李富贤, 米彩峰, 石会丽. RP-HPLC 测定清毒素胶囊中松香酸的含量 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(9): 1086-1087.
- [12] 赵江红. 高效液相色谱法鉴定 29 批血竭中非法添加的 3 种化学成分 [J]. 中医研究, 2011, 24(8): 17-19.
- [13] 刘伟华. 松香药材中松香酸的含量测定方法 [J]. 医药论坛杂志, 2012, 32(24): 46-47.
- [14] McMartin D W, Peru K M, Headley J V, et al. Evaluation of liquid chromatography-negative ion electrospray mass spectrometry for the determination of selected resin acids in river water [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 952(1): 289-293.
- [15] Mitani K, Fujioka M, Uchida A, et al. Analysis of abietic acid and dehydroabietic acid in food samples by in-tube solid-phase micro-extraction coupled with liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of chromatography A, 2007, 1146(1): 61.
- [16] 张好琳, 曹 玲, 谭 力, 等. 液质联用技术用于沉香中非法掺入含松香酸类物质的检测 [J]. 中成药, 2011, 33(5): 844-847.