

文章编号:1673-1689(2009)06-0795-04

水产品中微量甲醛的色差法快速检测

林朝朋, 许晓春, 钟瑞敏, 麦翠兰

(韶关学院 食品科学与工程系, 广东 韶关 512005)

摘要:为在水产品物流现场快速定量检测微量甲醛,利用色差仪对甲醛与间苯三酚在碱性条件下反应生成的红色过渡物质进行明度和色度的测定,并计算色差值,从而测得样品中微量甲醛的浓度。考察了间苯三酚浓度、氢氧化钠浓度和显色剂用量的选择以获得最佳检测条件,并通过精密密度实验、干扰性实验和回收率实验评价该方法。结果表明,反应体系采用质量分数0.01%间苯三酚、质量分数2%氢氧化钠、被测液与显色剂用量的体积比为2:1的检测效果最佳;该方法使用试剂少、显色快、抗干扰性强、检测限可达0.1 mg/kg、回收率达96%~102%。因此,该方法操作简单、结果可靠、仪器携带方便,不需现场加热和取电,适用于水产品物流现场微量甲醛的快速定量检测。

关键词:水产品;物流;甲醛;色差;快速检测

中图分类号:O 622.4

文献标识码:A

Rapid Determination of Trace Amounts of Formaldehyde Based on Chromatic Aberration in Aquatic Product Logistics

LIN Chao-peng, XU Xiao-chun, ZHONG Rui-min, MAI Cui-lan

(Department of Food Science and Technology, Shaoguan College, Shaoguan 512005, China)

Abstract: With the target to develop a rapidly and quantified assay method for trace amounts of formaldehyde in aquatic product logistics, the composition of reaction system, like the concentration of phloroglucinol, sodium hydroxide, and colorimetric reagent were optimized and described as follows: 0.01% phloroglucinol, 2% sodium hydroxide (2%) under the volume ratio (measured liquid; colorimetric reagent) condition of 2:1. With the optimum conditions, the determination limit and the recovery rate can reach at 0.1 mg/mL and 96%~102%, respectively.

Key words: aquatic product, logistics, formaldehyde, chromatic aberration, fast determination

甲醛,俗称福尔马林,是一种极强的杀虫剂,对生物细胞蛋白质有破坏作用。人体摄入甲醛后,能引起胃痛、呕吐、呼吸困难等症状,长期食用对人体

肾脏产生损害。水产品在物流过程中极易腐败变质,一些不法商贩为延长水产品销售时间,改善感官形状,在水产品物流过程中用甲醛浸泡水产品,

收稿日期:2009-01-08

基金项目:韶关市技术创新项目(韶科教2007-12)。

作者简介:林朝朋(1978-),男,福建东山人,工学博士,讲师,主要从事食品物流与安全研究。

Email:southfood@163.com

尤其是水发产品。为打击不法分子,保障食品安全,必须做到现场快速定量检测^[1]甲醛含量,判断其是否超标,以作为监管部门执法的依据。目前,国内水产品中甲醛的定量检测方法主要是依据水产行业标准 SC/T 3025-2006^[2]进行操作。该标准中的间苯三酚法虽然操作简单,但该方法只能用于定性检测,不能作为现场执法的确切依据;该标准中的高效液相色谱法,其检出限虽可达 0.2 mg/kg,但该方法费时费力,并且需要在实验室操作,也不适用于现场快速检测;而该标准中的分光光度法虽然操作比较简单,可定量分析,检出限也能达到 0.5 mg/kg,但一般的光分光光度计体积和质量较大,不易携带,而且分光光度计抗震性能差,还需在有电源的地方才可以使用。因此,该标准中的 3 种方法均不适用于现场快速定量检测的要求。国内还报道了乙酰丙酮法^[3-7]测定甲醛,但该方法需要水蒸气蒸馏、沸水浴加热、分光光度法测定,也不适合现场快速定量检测。黎永艳等人^[8]采用盐酸苯肼滴定法测定甲醛浓度,但该方法需分几步操作,每个步骤操作完毕还要放置 10 min 左右,较为繁琐,而且该方法采用滴定法,现场操作不方便,终点判断误差也较大。国外报道了应用流动注射分析法定量检测甲醛^[9-10],但该方法只适合在实验室检测。利用便携式色差仪可以解决现场快速检测等问题,王丽等人^[11]利用色差法检测乳品中菌群浓度,比起传统方法有很大的提高。作者基于甲醛与间苯三酚在碱性条件下生成红色过渡物质的原理,利用 X-Rate SP60 便携式色差仪对反应液颜色进行明度和色度的测定并计算色差值,从而测得样品中微量甲醛的浓度。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

甲醛、氢氧化钠、间苯三酚、三氯乙酸等,均为分析纯。

SP60 色差仪;带液体测定装置,美国 X-Rite 公司产品、电子分析天平、移液器等。

1.2 实验方法

1.2.1 甲醛标准储备溶液的标定 按文献^[2]中的方法标定。

1.2.2 色差公式的选择 采用 CIE LAB 均匀颜色空间的色差公式 ΔE^*ab 计算色差值,该公式是目前印刷包装行业广泛应用的色差公式^[12]。该公式表达如下:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2}$$

其中 L_1^* 、 a_1^* 、 b_1^* 、 L_2^* 、 a_2^* 、 b_2^* 分别表示空白样品和实际样品颜色中的明度 L^* 和色度 a^* 、 b^* ^[13]。

1.2.3 测定方法 将 5 mL 的甲醛标准液加入比色管中,然后加入间苯三酚和氢氧化钠的混合溶液 1 mL 并充分摇匀,隔一段时间后测定明度值和色度值;同时以 1 mL 蒸馏水代替显色剂作空白。以上检测结果运用 CIE LAB 色差公式计算色差值。

2 结果与分析

2.1 反应体系的稳定性

将 5 mL 的甲醛标准液(1 mg/kg)加入比色管中,然后加入间苯三酚(质量分数 1%)和氢氧化钠(质量分数 12%)的混合溶液 1 mL 并充分摇匀,每隔 30 s 读取一次明度值和色度值;同时以 1 mL 蒸馏水代替显色剂作空白,测定并计算色差值。结果如图 1 所示,甲醛与显色剂反应 2.5 min 后显色基本稳定,因此测定甲醛可以在反应 2.5 min 后进行测定明度值和色度值。

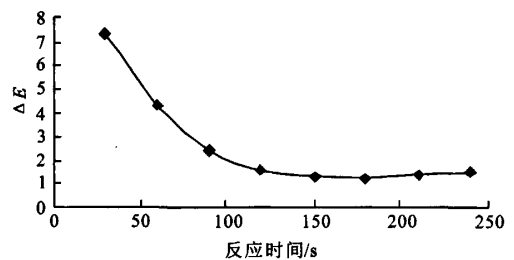


图 1 反应体系的稳定性

Fig. 1 Stability of reaction system

2.2 显色剂中间苯三酚质量分数的影响

改变间苯三酚的质量分数,按上述方法测定并计算色差值,结果如图 2 所示,图中结果表明间苯三酚质量分数对反应体系有较大的影响,间苯三酚质量分数越大,色差值也越大,但是反应体系的稳定性有所差别,选用质量分数 0.01% 的间苯三酚,色差值和稳定性最佳。

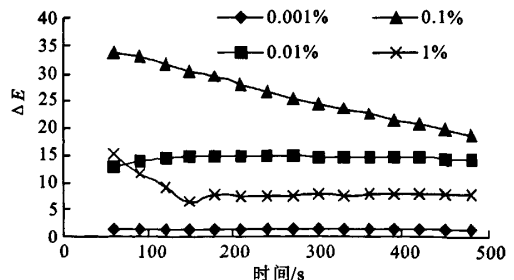


图 2 间苯三酚质量分数的影响

Fig. 2 Effect of mass fraction of Phloroglucionol

2.3 显色剂中氢氧化钠质量分数的影响

改变氢氧化钠的质量分数,按上述方法测定并计算色差值,结果如图3所示,从图中可以看出氢氧化钠质量分数对反应体系也有较大的影响,各个反应体系在3 min以后基本稳定,从色差值和稳定性考虑,选择氢氧化钠最宜质量分数为2%。

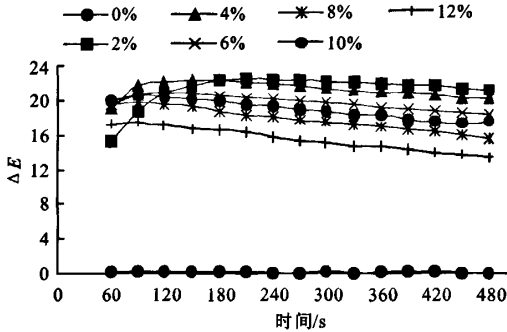


图3 NaOH质量分数的影响

Fig. 3 Effect of mass fraction of NaOH

2.4 显色剂用量

改变显色剂用量,按上述方法测定并计算色差值,结果如图4所示。色差值越大说明该显色剂用量的灵敏度就越高,从图中可以看出,显色剂用量对色差值的影响较大,当甲醛溶液与显色剂的体积比从0.5增加至9的过程中,色差值先增大后减小。根据图4的研究结果,甲醛溶液与显色剂体积比为2:1时色差值最大,因此以选用该比例为最佳。

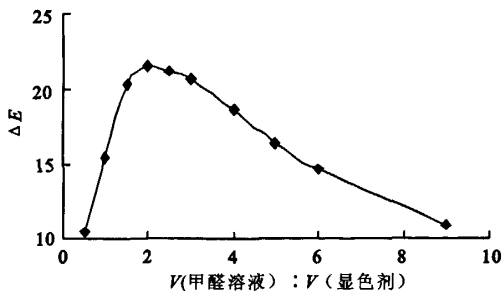


图4 显色剂用量对色差值的影响

Fig. 4 Effect of color reagent dosage on chromatic aberration

2.5 标准曲线

根据上述研究结果,确定标准曲线测定步骤是:精确吸取不同量的甲醛标准溶液分别加入比色管中,然后分别加入蒸馏水至8 mL,并充分摇匀;再加入4 mL显色剂(含质量分数0.01%间苯三酚和2%氢氧化钠),充分摇匀后静置3 min后测色差值,并以蒸馏水作为空白对照,然后绘制得标准曲线见图5,回归方程为 $y=3.2565x+0.1832$,相关系数 $R^2=0.9958$ 。

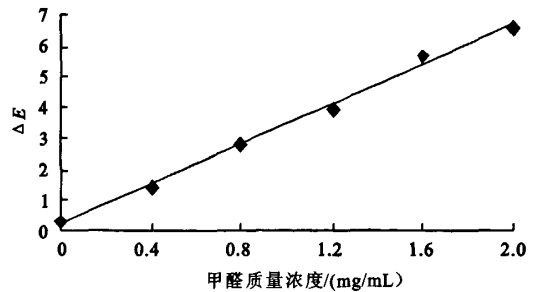


图5 标准曲线

Fig. 5 Standard curve

2.6 精密度实验

分别以质量浓度为0.1 mg/kg、1 mg/kg的甲醛溶液进行精密度实验($n=5$),结果见表1,可见本方法精密度较高,对甲醛检出限可达0.1 mg/kg。

表1 精密度实验结果($n=5$)

Tab. 1 Results of precision test

甲醛质量浓度/(mg/mL)	算术平均值	标准偏差	RSD/%
1	3.408	0.0205	0.6
0.1	0.511	0.0169	3.3

2.7 干扰实验

当甲醛质量分数为0.1 mg/kg时,进行干扰实验,结果发现:钠离子和硫酸根离子浓度为甲醛质量分数的10 000倍以及钾离子、氯离子、葡萄糖为甲醛质量分数的1 000倍时,不影响测定结果。表明选择性好、抗干扰。

2.8 样品及回收率测定

在本地市场采集十多个样品,取浸泡液用质量分数10%三氯乙酸除蛋白质后进行测定。测定结果表明全未检出甲醛,说明本地市场水发产品使用甲醛的问题不严重。对样品进行加标回收实验,测定结果表明回收率为96%~102%,说明本方法准确度较高。

3 结语

利用色差法可在水产品物流现场进行快速定量检测微量甲醛。反应体系采用质量分数0.01%间苯三酚、质量分数2%氢氧化钠溶液、被测液与显色剂用量的体积比为2:1的检测效果最佳。该方法使用试剂少、显色快、抗干扰性强、检测质量分数可达0.1 mg/kg、回收率达96%~102%、数据处理方便;同时该方法只需一步操作,不需加热,且便携式色差仪携带方便,不需现场取电,因此非常符合物流现场操作简单、快速定量的检测要求,可为监

管部门的执法和相关企业的产品验收提供可靠的依据,具有广阔的推广前景。

参考文献(References):

- [1] 崔波,金征宇. 纸层析法定量检测麦芽糖基 β -环状糊精[J]. 食品与生物技术学报, 2005, 24(6): 88-91.
CUI Bo, JIN Zheng-yu. Quantitative determination of maltosyl (α -1 \rightarrow 6) β -Cyclodextrins with paper chromatography[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2005, 24(6): 88-91. (in Chinese)
- [2] SC/T 3025-2006, 水产品中甲醛的测定[S].
- [3] 王淑颖. 海产品(鲜虾)中甲醛的测定[J]. 卫生职业教育, 2006, 24(17): 121-122.
WANG Shu-ying. Determination of formaldehyde in seafood (fresh shrimp) [J]. **Health Vocational Education**, 2006, 24(17): 121-122. (in Chinese)
- [4] 唐香林. 食品中甲醛含量测定方法探讨[J]. 理化检测-化学分册, 2005, 41(10): 755-756.
TANG Xiang-lin. On the determination of formaldehyde in foodstuffs[J]. **Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis**, 2005, 41(10): 755-756. (in Chinese)
- [5] 张丽萍, 陈丽霞. 水产品中甲醛的速测方法研究[J]. 中国调味品, 2006, (5): 27-28, 16.
ZHANG Li-ping, CHEN Li-xia. Study on rapid determination of formaldehyde in fishery products[J]. **China Condiment**, 2006, (5): 27-28, 16. (in Chinese)
- [6] 谢金成, 唐孝富. 水发食品中甲醛测定样品处理方法探讨[J]. 现代预防医学, 2006, 33(12): 2434, 2437.
XIE Jin-cheng, TANG Xiao-fu. Discussion on treatment of water-swollen food to determine formaldehyde[J]. **Modern Preventive Medicine**, 2006, 33(12): 2434, 2437. (in Chinese)
- [7] 赵树青, 张梅, 张国生. 乙酰丙酮分光光度法测定啤酒中甲醛[J]. 河北化工, 2006, 29(5): 60-61.
ZHAO Shu-qing, ZHANG Mei, ZHANG Guo-sheng. Determination of formaldehyde in beer by spectrophotometry[J]. **Hebei Chemical Engineering and Industry**, (in Chinese)
- [8] 黎永艳, 李必斌, 张海霞, 等. 食品中甲醛的检验方法初探[J]. 广西预防医学, 2006, 12(1): 54-55.
LI Yong-yan, LI Bi-bin, ZHANG Hai-xia et al. Preliminary studies on determination method of formaldehyde in foodstuffs [J]. **Guangxi Prev Med**, 2006, 12(1): 54-55. (in Chinese)
- [9] Qiong Li, Piyanete Sritharathikhum, Mitsuko Oshima, et al. Development of novel detection reagent for simple and sensitive determination of trace amounts of formaldehyde and its application to flow injection spectrophotometric analysis[J]. **Analytica Chimica Acta**, 2008, 612: 165-172.
- [10] LIAO Su-lan, WU Xiao-ping, XIE Zeng-hong. Determination of some estrogens by flow injection analysis with acidic potassium permanganate-formaldehyde chemiluminescence detection[J]. **Analytica Chimica Acta**, 2005, 537: 189-195.
- [11] 王丽, 周真, 李霞. 利用色差法检测乳品菌群浓度的研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2004, 9(10): 46-48.
WANG Li, ZHOU Zhen, LI Xia. Detection of bacteria chroma in dairy product by color difference method[J]. **Journal Harbin Univ. Sci & Tech**, 2004, 9(10): 46-48. (in Chinese)
- [12] 郑元林, 杨淑蕙, 周世生, 等. CIE 1976LAB 色差公式的均匀性研究[J]. 包装工程, 2005, 26(2): 48.
ZHENG Yuan-lin, YANG Shu-hui, ZHOU Shi-sheng et al. Research on uniformity of CIE 1976 LAB color difference formula[J]. **Package Engineering**, 2005, 26(2): 48. (in Chinese)
- [13] 刘浩学. CIE 均匀颜色空间与色差公式的应用[J]. 北京印刷学院学报, 2003, 11(3): 3-6.
LIU Hao-xue. The application of CIE uniform color space and its color difference formula[J]. **Journal of Beijing Institute of Graphic Communication**, 2003, 11(3): 3-6. (in Chinese)

(责任编辑:朱明)