

快速分光光度法检测肉类食品中痕量甲醛的研究

唐尧基, 朱林晖

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510)

摘要:在硫酸介质中,痕量甲醛对氯酸钾氧化甲基橙的反应具有催化作用,据此建立了一种简单快速的测定肉类食品中痕量甲醛的催化动力学方法。该方法对肉类食品中甲醛的线性检测范围为 $0.2 \sim 8.0 \mu\text{g/mL}$,检出限 $0.017 \mu\text{g/mL}$,与乙酰丙酮分光光度法进行对照,该方法的测定结果可满足微量分析的要求。

关键词:催化动力学;甲醛;肉类

中图分类号:O657.32

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2011)03-0075-04

Determination of Trace Formaldehyde in Meat by Rapid Spectrophotometric Method

TANG Yaoji, ZHU Linhui

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266510, China)

Abstract: In the media of sulfate, the trace formaldehyde is of catalytic action on the reaction of the oxidation methyl orange with potassium chlorate. On this basis, a simple and rapid catalytic kinetic method was proposed for the determination of trace formaldehyde in meat food. The range of linear detection of formaldehyde in meat food by means of this method is $0.2 \sim 8.0 \mu\text{g/mL}$ with a detecting limit of $0.017 \mu\text{g/mL}$. Contrasting with acetyl acetone spectrophotometric method, the results measured by the method can satisfy the requirement of trace analysis.

Key words: catalytic kinetic spectrophotometric method; formaldehyde; meat

甲醛在日常生活中可用作消毒、防腐和熏蒸剂。近年来,一些不法分子以甲醛作为食品添加剂,使许多食品受到了甲醛的污染,如肉类食品中添加甲醛以凝固蛋白防腐,改善外观,增加口感。甲醛对人体的危害很大^[1-2],对中枢神经系统有麻醉作用,尤其是对视力有强烈的毒害作用。吸入甲醛后可引起食欲减退、厌食、体重减轻、失眠症,如果经常接触会产生致敏现象,并可造成皮肤组织溃烂。世界卫生组织(World Health Organization, WHO)和美国环境保护局将甲醛列为可疑的致癌物与重要的环境污染物,我国《食品安全法》也明确禁止将这类有毒化工原料作为食品添加剂。建立和发展快速准确测定痕量甲醛的方法对保障食品安全尤为重要。

目前,测定痕量甲醛的方法主要有分光光度法^[3]、色谱法^[4-5]、荧光法^[6]、电化学法^[7]等。动力学分光光度法简便、灵敏,但用于甲醛测定的报道不多。实验采用动力学分光光度法测定市场肉类食品中的痕量甲醛,该法灵敏度高、操作简便,线性检测范围和检出限结果可靠。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲醛储备液:准确移取5 mL 甲醛(烟台三和化学试剂厂,质量浓度为37%~40%),用二次蒸馏水定容于100 mL的容量瓶中,然后用碘量法准确标定其浓度;

收稿日期:2011-03-03

基金项目:山东科技大学科学研究“春蕾计划”项目(2009AZZ015)。

作者简介:唐尧基(1977—),男,河南内乡人,副教授,博士,主要从事分子发光分析研究. E-mail: tangyaoji@tom.com.

甲醛标准溶液:取甲醛贮备液准确配成 10.00 mg/L 甲醛溶液;

甲基橙溶液(0.001 mol/L):准确称取 0.032 7 g 甲基橙,用二次蒸馏水定容于 100 mL 的容量瓶中;

氯酸钾溶液(0.2 mol/L):准确称取 2.451 0 g 氯酸钾,用二次蒸馏水定容于 100 mL 的容量瓶中;

硫酸溶液浓度为 2.0 mol/L,所有试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

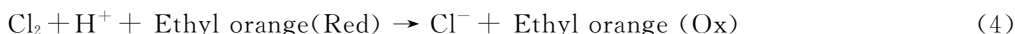
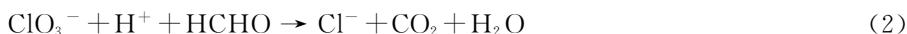
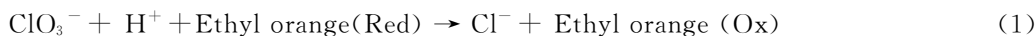
UNICO7200 型分光光度计(尤尼柯上海仪器有限公司);HH 数显恒温水浴(金坛市金城国胜试验仪器厂)。

1.2 实验方法

取两支 10 mL 洁净干燥的比色管,一支加入适量甲醛溶液,而另一支不加,然后各加入 0.001 mol/L 甲基橙溶液 2.00 mL,2.0 mol/L 硫酸溶液 1.00 mL,0.2 mol/L 的氯酸钾溶液 2.00 mL,最后分别用二次蒸馏水定容至 10 mL。混合均匀后,置于沸水浴中保持 15 min,迅速取出,用冰水冷却 5 min 后终止反应。用 1 cm 比色皿,以二次蒸馏水作参比,在 510 nm 波长处测定催化体系吸光度 A 和非催化体系的吸光度 A_0 ,计算 $\Delta A = A_0 - A$ 。

2 结果与讨论

甲基橙可以被氯酸钾缓慢地氧化,甲醛能在超痕量的水平下增加反应的速度。甲醛催化氯酸钾氧化甲基橙可能的机理^[8],可表示为:



在这里,Red 表示还原态,Ox 表示氧化态。由于反应(1)非常缓慢,即无甲醛存在条件下, ClO_3^- 氧化甲基橙的反应缓慢,此时体系的吸光度降低较少。当甲醛被加入这个体系后,反应(2)和反应(3)都变得非常快。因为在这个体系中生成的 Cl_2 ,也是一个新生的氧化剂。为了寻找最佳实验条件,利用单因素的方法研究温度、硫酸浓度、溴酸钾浓度、加热时间和甲基橙的浓度对反应速率的影响。

2.1 吸收光谱

在含甲醛和无甲醛条件下,反应体系在 450 ~ 570 nm 波长处测定吸光度,分别绘制催化及非催化反应的光吸收曲线,如图 1 所示。由图 1 可知,甲醛对氯酸钾氧化甲基橙褪色反应有明显的催化作用,且体系的最大吸收波长并未发生变化,在 510 nm 处有最大的 ΔA 值。所以后续实验选择 510 nm 作为测定波长。

2.2 硫酸浓度的影响

分别考察磷酸、盐酸、醋酸、硝酸和硫酸对反应体系的影响。结果表明,在硫酸介质中, ΔA 值最大,且体系稳定,故选用硫酸溶液作为酸性介质。

在 0.5 ~ 3.5 mol/L 的浓度范围内,考察硫酸浓度对 ΔA 的影响。结果表明,对于甲醛催化和非催化反应,随着硫酸浓度的升高, ΔA 的值也随之变大,当硫酸浓度达到 2.0 mol/L 时, ΔA 值最大。再继续提高硫酸的浓度,会引起 ΔA 值的轻微下降。而在高浓度时, ΔA 值下降很快,这是由于在高浓度酸的存在下,非催化反应变得更快,所以 A_0 值变小, ΔA 值也变小。因此选用 2.0 mol/L 的硫酸溶液作为反应的酸度条件。

2.3 甲基橙浓度的影响

在 0.000 2 ~ 0.002 0 mol/L 的浓度范围内,考察甲基橙浓度对于甲醛催化和非催化反应的影响。结

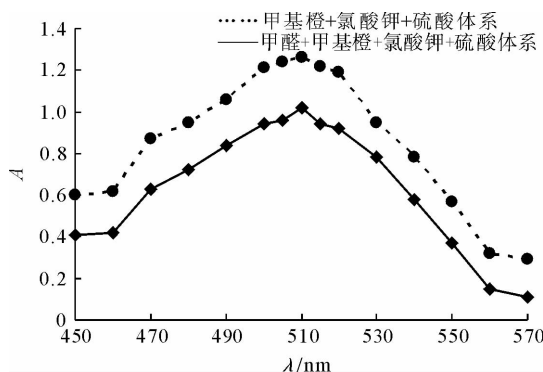


图 1 不同体系的吸收光谱图

Fig. 1 Absorption spectra of different reaction system

果表明,增加甲基橙的浓度到 0.001 mol/L 时,ΔA 值最大,然而继续增加甲基橙的浓度,对 ΔA 的值影响很小。因此,选择甲基橙的浓度为 0.001 mol/L。

2.4 氯酸钾浓度的影响

在 0.1 ~ 0.4 mol/L 的浓度范围内,考察氯酸钾的浓度对 ΔA 的影响。增加氯酸钾的浓度到 0.3 mol/L 时,ΔA 的值最大,然而过量的氯酸钾反而引起 ΔA 的值的降低。这是由于在高浓度的氯酸钾存在下,非催化反应变得更快,ΔA 变小。因此,在后续的检测实验中,选择氯酸钾的浓度为 0.2 mol/L。

2.5 温度与加热时间的影响

在 30 ~ 100 °C 的温度范围内,考察温度对 ΔA 的影响。反应体系温度达到 100 °C 时,ΔA 的值最大。考虑应用的简单性和可控制性,选用沸水浴作为反应体系的加热介质。

在 3 ~ 20 min 之间,考察反应时间对体系 ΔA 的影响。当加热时间达到 15 min 时,ΔA 的值最大,时间超过 20 min,体系稳定性变差,因此,选择加热反应时间为 15 min。

2.6 标准曲线、检出限、稳定性

图 2 为吸光度测定的工作曲线,即在甲醛浓度 0.2 ~ 8.0 μg/mL 之间测定溶液的 ΔA 绘制的标准曲线。其线性回归方程为 $\Delta A = 0.0278c + 0.0056$ 。式中: c 为甲醛的质量浓度, μg/mL; 线性相关系数 $r = 0.9991$ 。对甲醛浓度为 5.0 μg/mL 的实验点,平行测定 11 次,相对标准偏差为 1.34%。检出限按空白试验的 3 倍标准偏差计算为 0.017 μg/mL。

2.7 干扰试验

按检测程序考察 10 种常见干扰组分对本体系的影响。结果表明,对 4 μg/mL 甲醛,控制误差小于 ±5% 时,允许存在的干扰组分的量为: K^+ 、 Na^+ 各 1 000 μg; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 各 800 μg; Fe^{3+} 500 μg; 甲醇、乙醇、丙酮各 500 μg; NH_4^+ 100 μg; 乙醛 50 μg。

2.8 样品的分析结果

取适量腌制肉类、火腿肠经水蒸气加热蒸馏,冷凝后经水溶液吸收,取适量吸收液按本实验方法测定甲醛含量并与测定甲醛的乙烯丙酮比色法^[9]进行比较,结果如表 1 所示。可以看出,本法测定肉类样品中的甲醛含量和乙酰丙酮法相比,结果基本一致,方法的精密度和准确度较高,是一种简便、快速、灵敏测定肉类样品中甲醛含量的新方法。

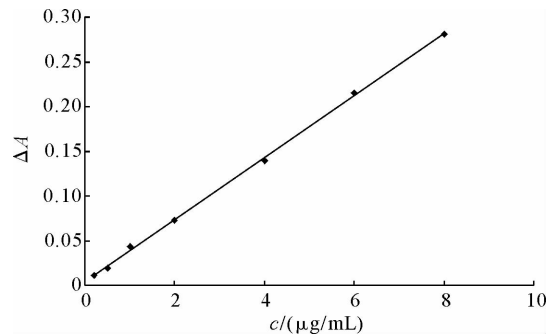


图 2 吸光度测定工作曲线图

Fig. 2 Working curve of absorbency determination

表 1 肉类食品中甲醛的测定结果表

Tab. 1 Analytic Results of meat food

样品	本法测得	相对标准	乙酰丙酮法 ^[6] 测得
	甲醛量/(mg/g)	偏差($n=6$)/%	甲醛量/(mg/g)
腌制肉 1	2.25	2.1	2.31
腌制肉 2	1.96	2.6	1.89
火腿 1	0.72	1.4	0.76
火腿 2	0.77	1.9	0.81

3 结论

利用痕量甲醛对氯酸钾氧化甲基橙的反应具有催化作用的机理,建立了动力学分光光度法测量痕量甲醛的新方法,该方法对肉类食品中甲醛的线性检测范围为 0.2 ~ 8.0 μg/mL,检出限 0.017 μg/mL。方法的灵敏度高、操作简便,可应用于市场肉类食品中甲醛含量的测定。

参考文献:

[1]程春梅,朱军辉.食品中甲醛的来源及其检测方法研究进展[J].食品科技,2008,33(1):208-210.

CHEN Chunmei,ZHU Junhui. Research on the origin and detection technologies of formaldehyde in food[J]. Food Science

and Technology, 2008, 33(1): 208-210.

- [2] 凡实. 食品添加剂的使用要求与管理[J]. 肉类研究, 2003(4): 30-33.
FAN Shi. Using requirement and management of food additives[J]. Meat Research, 2003(4): 30-33.
- [3] 吴鑫德, 刘劲钢. 乙酰丙酮法测定甲醛反应的产物[J]. 分析化学, 2002, 30(12): 1463-1465.
WU Xinde, LIU Shaogang. Study on the product for the determination of formaldehyde with acetylacetone[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2002, 30(12): 1463-1465.
- [4] 吕海涛, 邓锐, 臧丽丽. 高效液相色谱法测定家用装饰材料中甲醛、乙醛的含量[J]. 福建分析测试, 2009, 18(4): 28-30.
LV Haitao, DENG Rui, ZANG Lili. Determination of formaldehyde and acetaldehyde in indoor decoration materials by HPLC[J]. Fujian Analysis & Testing, 2009, 18(4): 28-30.
- [5] 吴新华, 朱瑞芝, 陆舍铭, 等. 高效液相色谱法测定香精中甲醛的含量[J]. 化学试剂, 2010, 32(9): 817-818, 858.
WU Xinhua, ZHU Ruizhi, LU Sheming, et al. Determination of formaldehyde in flavors using high performance liquid chromatography[J]. Chemical Reagents, 2010, 32(9): 817-818, 858.
- [6] 谭广辉, 李贵荣, 周谨. 吡啶红Y-共振荧光光谱法测定痕量甲醛[J]. 光谱实验室, 2010, 27(4): 1436-1439.
TAN Guanghui, LI Guirong, ZHOU Jin. Determination of trace formaldehyde by resonance fluorescence spectrometry of pyronine Y[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2010, 27(4): 1436-1439.
- [7] 肖启洪. 电化学传感器法监测室内空气中甲醛[J]. 环境科学与管理, 2010, 35(11): 139-143.
XIAO Qihong. Monitoring method of formaldehyde in interior air by electric-chemical sensor[J]. Environmental Science and Management, 2010, 35(11): 139-143.
- [8] ABBASI S, ESFANDYARPOUR M, TAHERB M A, et al. Catalytic-kinetic determination of trace amount of formaldehyde by the spectrophotometric method with a bromate-Janus green system[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007, 67(3-4): 578-581.
- [9] 环境监测分析方法编写组. 环境监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1986.

(上接第 74 页) 酯做催化剂时, 催化剂的用量为酸的摩尔量的 1% 时, 所得 PEA 相对分子量较高; 用对甲苯磺酸做催化剂时, 催化剂的用量为酸的摩尔量的 5% 时, 所得 PEA 相对分子量较高。

3) 不同分子量的 PEA 对 PLA 改性效果不同, 采用较高分子量的 PEA 与 PLA 共混, 在 PEA 含量大于等于 10% 时, 可以在保持共混物强度的基础上提高其韧性。

参考文献:

- [1] LABRECQUE L V, KUMAR R A, DAVE V. Citrate esters as plasticizers for poly (lactic acid)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66(8): 1507-1513.
- [2] RASAL R M, JANORKAR A V, HIRTA D E. Poly (lactic acid) modifications[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3): 338-356.
- [3] LI B H, YANG M C. Improvement of thermal and mechanical properties of poly (L-lactic acid) with 4,4-methylene diphenyl diisocyanate[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2006, 17(6): 439-443.
- [4] BUTTATAVA A, CONSOLATI G, MARIANIC M, et al. Effects induced by gamma irradiation of different polyesters studied by viscometry, thermal analysis and positron annihilation spectroscopy[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 89(1): 133-139.
- [5] GIORGIO M, PAOLA R. Synthesis and enzymatic degradation of aliphatic copolyesters[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 70(5): 305-314.