

激光拉曼光谱法快速测定腐竹中的微量乌洛托品

刘春伟*, 仲雪, 马宁

(欧普图斯(苏州)光学纳米科技有限公司, 苏州 215125)

摘要: **目的** 建立腐竹中乌洛托品的激光拉曼光谱分析方法。**方法** 粉碎样品经乙腈提取, 正己烷除脂, 盐析后, 用激光拉曼光谱仪进行测定。**结果** 乌洛托品在 0.050~1.000 mg/kg 的范围内线性关系良好, 相关系数 $R^2=0.9821$, 检出限为 0.050 mg/kg。**结论** 此方法前处理简单, 灵敏度和准确度高, 检出限低, 杂质干扰少, 检测费用低, 检测系统简单便携, 便于在普通实验室和现场检测推广。

关键词: 激光拉曼光谱法; 腐竹; 乌洛托品; 便携

Rapid determination of trace urotropine in yuba by laser Raman spectrometry

LIU Chun-Wei*, ZHONG Xue, MA Ning

(OptoTrace (Suzhou) Technologies, Inc., Suzhou 215125, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of urotropine in yuba by laser Raman spectrometry. **Method** The samples were grounded and extracted by acetonitrile, and further purified by N-hexane and sodium chloride. The target compound was detected by laser Raman spectrometry. **Results** The method showed a good linearity at the range of 0.050~1.000 mg/kg for urotropine with $R^2=0.9821$. The detection limit was 0.050 mg/kg. **Conclusion** This method is suitable for the laboratory and field detection with advantages of simple pretreatment, little interference, low detection limit and low cost, high accuracy, high sensitivity, and portability.

KEY WORDS: laser Raman spectrometry; yuba; urotropine; portability

1 引言

豆香浓郁的腐竹, 是国人喜爱的传统食品。近年来, 不法分子使用硼砂、吊白块等物质, 生产大量“毒腐竹”。虽然国家对违禁添加硼砂、吊白块的腐竹生产厂家进行了严厉打击, 但有些不法生产厂家仍屡教不改, 改变配方, 寻找其他违法替代品。

乌洛托品, 学名六亚甲基四胺 (hexamethylene-tetramine, $C_6H_{12}N_4$), 结构式见图 1, 为白色具有光泽的结晶或结晶性粉末, 是一种重要的化工产品, 可用作树脂和塑料固化剂、橡胶硫化促进剂、纺织品防缩剂、食品防腐剂、医药上的利尿剂、农作物杀虫剂、

防毒面具的光气吸收剂, 硝化处理后又是一种重要的烈性炸药^[1]。乌洛托品是甲醛和氨的缩合物, 能发生众多化学反应, 在酸性溶液中能分解放出甲醛和氨而具有杀菌作用。因此, 部分违法者将其掺入腐竹、粉丝、水产品等食品中, 起到增白、保鲜、增加口感、防腐的效果, 并可掩盖食品的腐败变质。

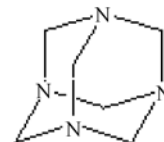


图1 乌洛托品结构式

Fig. 1 Structural formula of urotropine

*通讯作者: 刘春伟, 男, 高级工程师, 主要从事食品安全检测及拉曼光谱等相关技术的研发和应用工作。Email: cliu@optotrace.com

虽然乌洛托品本身属低毒类,可作为药物服用,但其在酸性条件下分解出的甲醛易与体内多种化学结构的受体发生反应,使蛋白质变性。甲醛在体内还可被还原为甲醇,对人体的肾、肝、中枢神经、免疫功能、消化系统等均有损害^[2]。因此,乌洛托品在国外除欧洲一些国家限量使用外,均列为禁用食品添加剂^[3]。全国打击违法添加非食用物质和滥用食品添加剂专项整治领导小组发布的第五批《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单》^[3]中,明令禁止将乌洛托品添加到食品当中或食品加工过程中使用。

目前测定腐竹中乌洛托品的方法鲜有文献报道。气相色谱法^[4]可测定腐竹中的乌洛托品,出峰较快,但由于腐竹中脂肪含量比较高,对样品的测定干扰较大,前处理较为复杂,且对色谱柱的使用寿命影响较大。液相色谱-质谱/质谱法^[5]也被用于测定食品中的乌洛托品。该法具有较高的灵敏度,但其设备昂贵,使用成本高,检测时间长,难以普及。

本文基于纳米增强拉曼检测系统对乌洛托品响应灵敏的特点,建立了激光拉曼光谱检测腐竹中乌洛托品的方法。该方法具有简单、快速、准确、灵敏度高、线性好等特点,可以为腐竹中乌洛托品含量提供快速、准确、灵敏的分析方法。同时,由于检测方法简便快速,检测费用低,检测系统便携,该方法不仅便于在普通实验室推广和应用,也适合进行现场快速检测。

2 材料与方法

2.1 仪器

激光拉曼光谱仪(RamTracer[®]-200, OptoTrace[®], 见图2); 高速离心机(TG16-WS, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); 超声萃取仪(KQ-500DE, 昆山市超声仪器有限公司); 涡旋混匀振荡器(ZW-B, 常州翔天实验仪器厂)。

2.2 试剂

六亚甲基四胺(国药集团,批号 F20111117); OTR202、OTR103 试剂(OptoTrace Technologies, Inc.); 乙腈、正己烷、氯化钠均为分析纯,无需进一步纯化; 所有化学试剂用 Milli-Q 水(Millipore Inc., Bedford, USA)配制。



图2 RamTracer[®]-200 拉曼光谱系统

Fig. 2 RamTracer[®]-200 Raman system

2.3 实验步骤

2.3.1 标准溶液配制

准确称取乌洛托品标准品 0.100 g, 用去离子水溶解并定容至 100 mL, 摇匀备用, 配制浓度为 1.000 mg/mL 的标准储备液。使用时用去离子水稀释至所需浓度。向光学玻璃进样瓶中依次加入 OTR 202 试剂、OTR 103 试剂和待测液, 混匀后供激光拉曼光谱仪检测。得到乌洛托品的拉曼光谱, 其特征峰为 702, 760, 894, 1026 cm^{-1} ($\pm 3 \text{ cm}^{-1}$), 并以 894 cm^{-1} ($\pm 3 \text{ cm}^{-1}$) 作为定量拉曼峰。

2.3.2 样品处理

腐竹样品购自苏州某大型超市。将 10 g 腐竹样品研磨成粉, 准确称取试样 2.000 g 于 15 mL 离心管中, 加入 4 mL 乙腈, 置于超声萃取仪中萃取 10 min。萃取完毕后, 将其置于离心机内 14000 r/min 离心 2 min。取 1 mL 上清液, 加入 500 μL 正己烷, 振荡后静置, 弃去上层液体。向下层溶液中加入 500 μL 2 mol/L 氯化钠溶液, 振荡 30 s, 静置分层。向光学玻璃进样瓶中依次加入 OTR 202 试剂、OTR 103 试剂和待测液, 混匀后供激光拉曼光谱仪检测。得到腐竹中乌洛托品的拉曼光谱, 其特征峰为 702, 760, 894, 1026 cm^{-1} ($\pm 3 \text{ cm}^{-1}$), 并以 894 cm^{-1} ($\pm 3 \text{ cm}^{-1}$) 作为定量拉曼峰。

2.4 激光拉曼光谱仪检测条件

激光波长: 785 nm; 激光功率: 200 mW; 积分时间: 20 s。

3 结果与讨论

3.1 提取条件的选择

乌洛托品是极性化合物, 易溶于极性溶剂。实验

选取乙腈、氯仿两种提取溶剂进行提取。结果表明,两种溶剂均能较完全地提取样品中的乌洛托品。考虑到方便、快速、低毒等方面的因素,最后采用乙腈作为提取溶剂。

由于腐竹中油脂含量比较高,对样品的检测有一定的干扰,通过正己烷提取油脂可去除油脂对实验结果的干扰,盐析进一步去除了乙腈提取液中杂质的干扰,并达到浓缩的效果。

本法前处理时间少于 15 min,远低于气相色谱法^[4]的 2 h。方法简单、快速,达到了现场快速检测及实验室快速检测的要求。

3.2 线性关系和检出限

图3为乌洛托品的纳米增强拉曼谱图。向腐竹样品提取液中分别加入不同浓度的乌洛托品标准溶液,使得腐竹样品提取液中所含乌洛托品的质量浓度分别为 0、0.050、0.100、0.200、0.500、1.000 mg/kg。在上述激光拉曼光谱仪检测条件下对配得的含不同浓度乌洛托品的腐竹样品提取液进行测定,得到腐竹样品提取液中乌洛托品 894 cm^{-1} ($\pm 3\text{ cm}^{-1}$) 的峰强度。以峰强度 Y 对浓度 X (mg/kg) 绘制标准曲线,进行线性分析,如图4所示。其中线性方程为 $Y = 2476.5X + 154.89$ ($R^2 = 0.9821$),腐竹样品提取液中乌洛托品的检出限为 0.050 mg/kg,远低于气相色谱法^[4]的 0.7 mg/kg。腐竹中乌洛托品在 0.050~1.000 mg/kg 的浓度范围内线性关系良好。

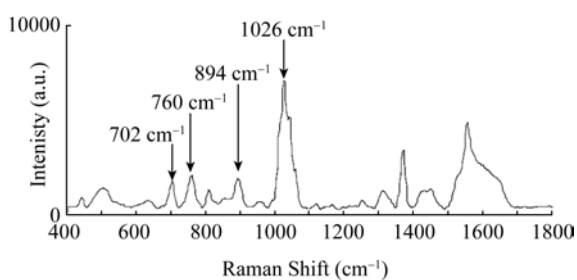


图3 乌洛托品的纳米增强拉曼谱图

Fig. 3 Nano-enhanced Raman spectrum of urotropine

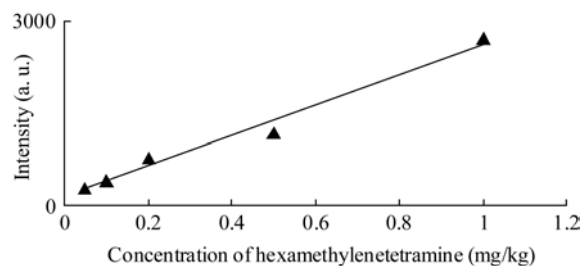


图4 乌洛托品(腐竹提取液中)标准曲线

Fig. 4 Standard curve of urotropine (in yuba)

4 结论

本文采用的纳米增强拉曼检测系统测定腐竹中乌洛托品的方法,准确度和精密度高,线性关系良好,具有简便、快速、经济、准确、成本低等优点,适用于腐竹中乌洛托品含量的定性定量分析,以及实验室与现场快速检测。

参考文献

- [1] 李薇,陈天科,徐晖,等. 乌洛托品的气相色谱分析[J]. 分析仪器, 2007, (3): 29-31.
- [2] 徐建华. 专家带你认识乌洛托品: 不腐的腐竹更可怕[EB/OL]. (2011-08-05). <http://www.cqn.com.cn/news/zgzlb/dier/450216.html>
- [3] 中华人民共和国卫生部. 食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单(第1-5批汇总). (2011-04-22).
- [4] 黄国春. 气相色谱法测定腐竹中乌洛托品含量的研究[J]. 广西轻工业, 2008, (6): 26-27.
- [5] SN/T 2226-2008, 进出口动物源性食品中乌洛托品残留量的检测方法 液相色谱-质谱/质谱法[S]. 2009.

(责任编辑: 孙媛媛)

作者简介



刘春伟,男,高级工程师,主要从事食品安全检测及拉曼光谱等相关技术的研发和应用工作。

E-mail: cliu@optotrace.com