

安息香荧光法测定面粉及其制品中硼砂根

王莎莎, 薛岭, 田益玲*

(河北农业大学食品科技学院, 保定 071000)

摘要: **目的** 建立一种安息香荧光衍生法测定面粉及其制品中硼砂根的含量。**方法** 安息香与硼离子形成复合物, 在甘氨酸做缓冲溶液条件下, 通过荧光分光光度法测定复合物中的硼, 进而建立一种快速检测食品中的硼砂含量的方法。**结果** 在该条件下硼砂根为 10^{-7} ~ 10^{-5} mol/L 范围内回归系数达到 0.9999。利用该条件建立的测定面粉中硼砂的含量回收率为 83%~102%, 其中面粉中的回收率在 100%左右。**结论** 本研究证明使用该方法测定面粉及其制品中的硼砂根较为准确、可靠, 为方便快捷地测定食品中的硼砂提供了技术支持。

关键词: 荧光; 硼砂; 面粉及其制品

Determination of borax in flour and its products by benzoin fluorescence method

WANG Sha-Sha, XUE Ling, TIAN Yi-Ling*

(College of Food Science and Technology, Agricultural University of Hebei, Baoding 071000, China)

ABSTRACT: Objectvie To develop a benzoin fluorescence method for the determination of borax in flour and its products. **Methods** Benzoin and boron ions formed complexes in glycine buffer solution and then determined by fluorescence spectrophotometry, thereby establishing a method for rapid detection of food borax content. **Results** Under the described conditions, the proposed method was applicable over the concentration range (10^{-7} ~ 10^{-5} mol/L), the borate concentration was linear with the fluorescence intensity (regression coefficient: 0.9999), with recoveries for borax in flour and related products were almost 100and 83~102 respectively. **Conclusion** The established method for determination of borax in flour and its products is accurate and validated, which provides efficient technical support for rapidly detecting the borax in food.

KEY WORDS: fluorescence; borax; flour and its products

1 引言

硼砂(十水四硼酸钠, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)主要化学成分是四硼酸钠, 早期曾用作食品防腐剂和膨松剂, 但由于其具有较强的毒性, 我国《食品添加剂卫生管理办法》中已明令禁止硼砂作为食品添加剂使用^[1]。此外, 国家卫生部在《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(第一批)》公告中明令指出硼砂是其中非食用物质之一^[2]。硼砂毒性较大, 成人食用 1~3 g 即可引起中毒, 每日食用 0.5 g 引起食欲减退^[3], 妨碍人体对营养物质的吸收。在面制品中加入硼砂后, 可以使食品色泽亮丽、感观新鲜、质地软滑、韧性好、不易煮糊^[1, 3, 4], 并且有很好的防腐作用。近来, 仍有一些

基金项目: 河北省科技支撑项目(13227105D)

Fund: Supported by the Project of Hebei Province Science and Technology (13227105D)

*通讯作者: 田益玲, 副教授, 主要研究方向粮油食品添加剂的开发与应用和杂粮深加工研究。E-mail: tougaotian@126.com

*Corresponding author: TIAN Yi-Ling, Associate Professor, College of Food Science and Technology, Agricultural University of Hebei, Baoding 071000, China. E-mail: tougaotian@126.com

不法厂家无视国家食品卫生法的有关规定,在食品中添加硼砂。

目前,食品中硼砂的检测是保障食品安全的重要工作,国家食品卫生标准中尚无食品中硼砂的定量测定方法,文献^[5-11]报道的有分光光度法和高效液相色谱法^[10, 12, 13]。1957年 Charles 等^[14]报道了硼砂与安息香复合荧光法定量硼砂的方法,由于复合物稳定性较差,一直没有采用荧光直接检测硼砂的相关报道^[15]。本研究根据文献^[14]的相关条件,在对其反应机制进行研究的基础上,获得了安息香与硼砂反应的稳定时间范围,建立起面粉及其制品中非法添加物硼砂的荧光定量检测方法,为制定相关国家定量标准提供一定依据。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

FP-750 荧光分光光度计(日本分光株式会社); Agilent 1200 型高效液相色谱仪(美国安捷伦公司),光电二极管阵列检测器; Agilent C₁₈(4.6 mm × 25 mm, 5 μm); CO-3010 柱恒温控制箱(天津美瑞泰克科技有限公司生产)。

甲醇(色谱纯),无水乙醇(分析纯),盐酸(分析纯),安息香(化学纯),甘氨酸-氯化钠-氢氧化钠缓冲溶液,一系列浓度的硼砂溶液,去离子水。

2.2 实验方法

2.2.1 B₄O₇⁻的荧光测定方法

在 25 mL 比色管中分别加入 2 mL 1 mol/L 甘氨酸氢氧化钠缓冲液(pH 12.7), 1 mL 硼砂溶液和 5 mL 0.023 mol/L 安息香溶液,用涡旋混匀器震荡 1 min 后,在 25 °C 水浴中静置并且反应 20 min,然后在紫外灯下照射 50 min,最后在荧光分光光度计上进行测定。

2.2.2 液相分析条件

甲醇和纯水作为流动相,甲醇:纯水=60:40;使用反相 C₁₈ 柱,柱温设为 30 °C;进样量为 20 μL;检测波长 245 nm。

2.2.3 样品处理

将市售的沙琪玛通过万能粉碎机粉碎后过筛,分别称取样品粉末 10 g 加入 100 mL 去离子水超声浸提 20 min 后离心,收集上清液。然后再加入去离子水 50 mL 对离心残渣进行洗涤 2 次,合并上清液。将收

集到的上清液加入活化好的离子交换树脂上,分别用 20 mL 去离子水和 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液洗涤,之后用 40 mL 1 mol/L 的氢氧化钠溶液洗脱,最后用盐酸调节洗脱液 pH 值为 12.7 后将其定容于 50 mL 容量瓶中做为样品测定液。

3 结 果

3.1 激发光谱和荧光光谱

按照本文中 2.2.1 的实验方法分别对空白试剂和加入硼砂的溶液的激发光谱和荧光光谱进行扫描结果如图 2 所示。从图 2 中可知,当在安息香与甘氨酸缓冲液的体系中加入硼砂后其荧光强度显著增加,并且激发波长发生了 10 nm 左右的蓝移。因此,硼砂的加入使得硼离子与安息香发生了作用。

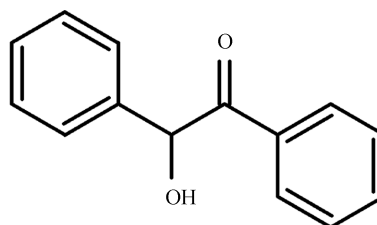


图 1 安息香
Fig. 1 Benzoin

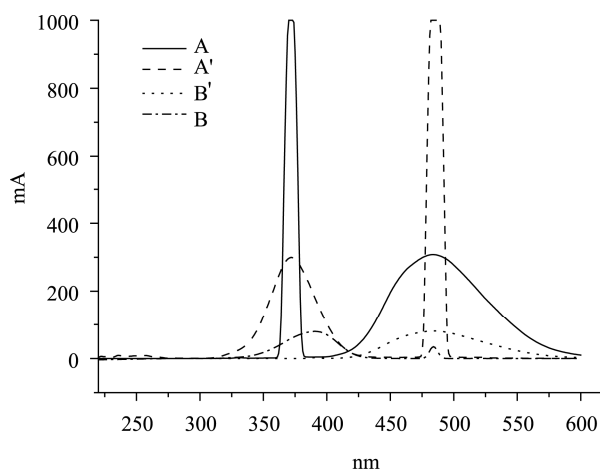


图 2 激发光谱和荧光光谱

Fig. 2 Spectrum of excitation and fluorescence
A 加入 B₄O₇ 的安息香与甘氨酸缓冲液的激发光谱;
A' 加入 B₄O₇ 的安息香与甘氨酸缓冲液的荧光光谱;
B 未加 B₄O₇ 的安息香与甘氨酸缓冲液的激发光谱;
B' 未加 B₄O₇ 的安息香与甘氨酸缓冲液的荧光光谱;

3.2 产物反应稳定性研究

按照本文中 2.2.1 的实验体系对荧光强度与时间的关系进行了扫描, 结果如图 3 所示。从图 3 可知, 在反应初期安息香与硼砂相互作用产生非常强的荧光强度, 但是稳定性差, 只有在 1.5 ~ 5.0 min 之间有短暂的稳定时间, 这与 Charles 等^[14]报道的该产物稳定时间为 20 min, 在紫外光照射下该产物不稳定相似, 从图 3 的变化随着照射时间的延长分解加速, 当照射时间超过 50 min 后基本分解彻底, 而且新分解产物的荧光非常稳定, 因此将硼砂与安息香体系混合后在紫外灯照射下反应 50 min 后在激发波长 375 nm 和发射波长 484 nm 下进行检测。

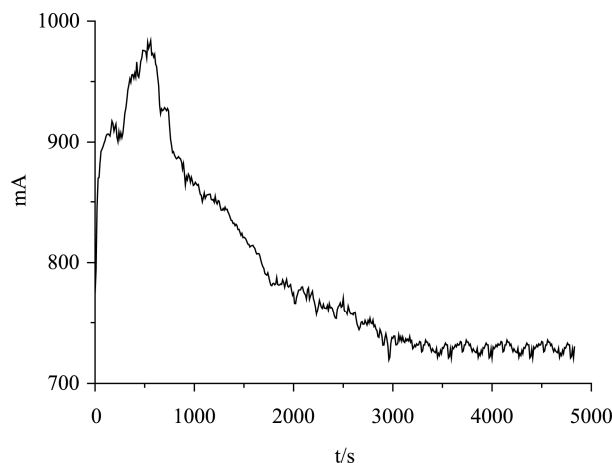


图 3 时间对荧光强度的影响

Fig. 3 Effect of fluorescence intensity on time

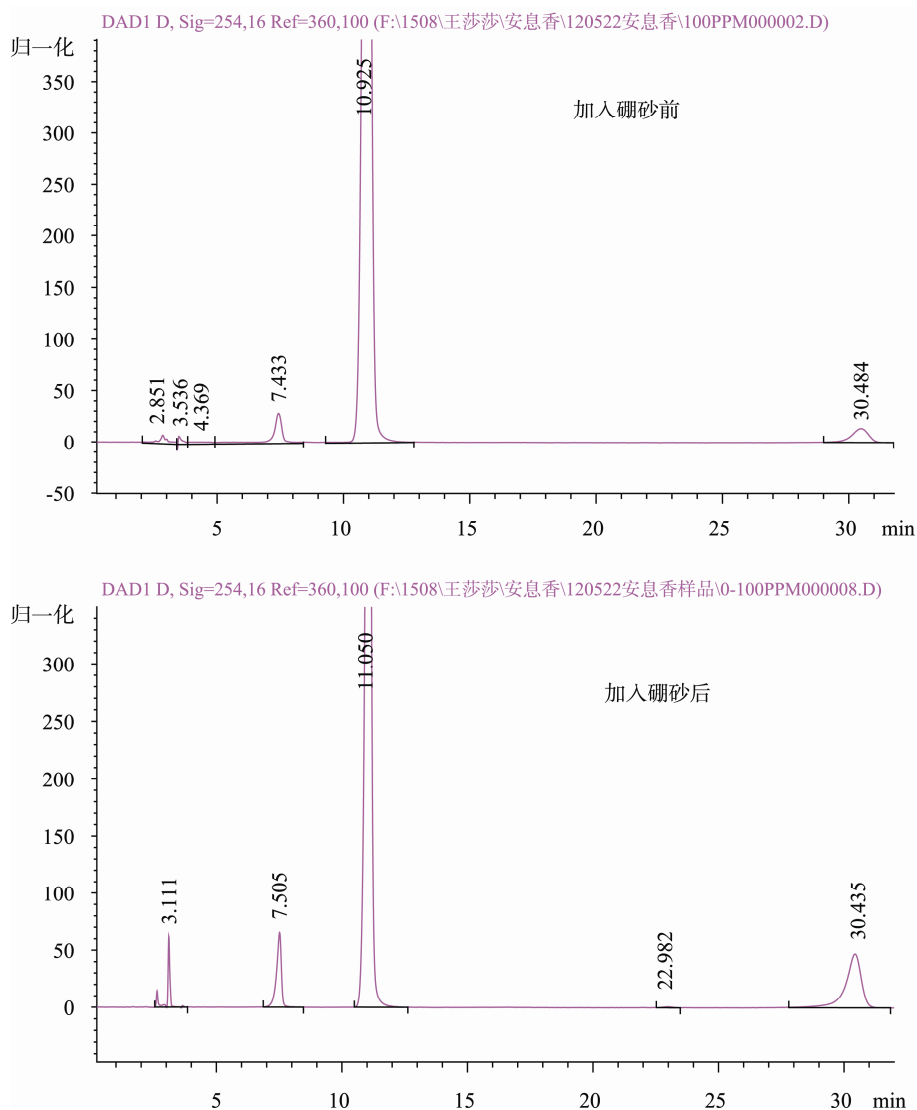


图 4 高效液相色谱图

Fig. 4 Chromatogram of HPLC

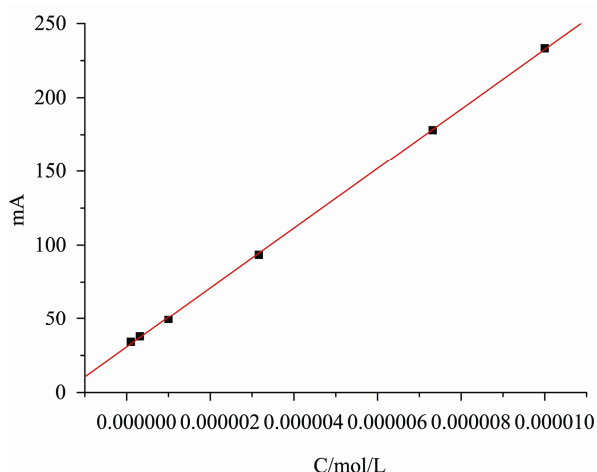


图5 工作曲线

Fig. 5 Calibration curves

3.3 新产物的生成验证及其安息香与硼砂反应关系

按照本文中 2.2.2 的实验方法对安息香与甘氨酸缓冲溶液加入硼砂前后的体系的色谱图进行分析, 见图 4。从图 4 中可知当加入硼砂后色谱图中在 22.982 min 明显的有新物质出现, 而且同样浓度的安息香峰面积显著降低。对反应前后的安息香进行定量分析发现, 与硼砂相作用的安息香与硼砂的摩尔比例为 6:1, 而且当安息香与

硼砂作用后使两个可以围绕单间可以转动的苯环由于空间位阻作用使形成了刚性平面, 从而使其荧光增强。

3.4 工作曲线

经研究发现当硼砂根离子在 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ mol/L 呈很好的线性关系, 结果见图 5, 回归方程为 $Y=30.78+2.02 \times 10^7 X$, 其中 Y 为产物的荧光强度, X 为硼砂根离子的浓度单位为 mol/L, 回归系数 R 为 0.9999。

3.5 试样分析

准确称取样品 10 g 左右的样品, 按照本文中 2.2.3 的方法对样品进行处理, 结果如表 1 所示, 从表 1 中可知, 该法回收率为 83%~102%, 其中面粉中的回收率在 100%左右, 在制品中的回收率低于面粉中。因此该法可以用于实际样品的检测。

4 结论

本文用安息香荧光法对面粉及其制品中的硼砂根检测时发现复合物在紫外灯的照射下呈现蓝绿色。该法回收率为 83%~102%, 并且制品中的回收率低于面粉中的回收率。可以通过对面粉原料中的硼砂进行定性和定量检测, 更好的保障食品安全。该检测方法准确、可靠, 为方便快捷检测食品中的硼砂提供了技术支持。

表1 面粉及其制品中硼砂的回收率精密度和检出限

Table 1 Borax recoveries precision and detection limits in the flour and its products

制品名称	平均回收率/%			精密度			最低检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
	添加水平/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			添加水平/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			
	30	15	3	30	15	3	
面粉	99.7	100.2	99.9	1.92	2.07	2.56	1.6
沙琪玛	87.6	85.7	83.2	2.46	4.56	5.13	0.4
挂面	102.2	100.3	96.6	0.21	0.29	1.22	1.6
饼干	89.3	92.1	89.5	94.3	1.23	1.98	0.8
面包	89.1	86.6	86.3	0.56	0.87	1.11	0.8

参考文献

- [1] 黄子伟,王世平,汤大鹏,等.食品中硼砂(硼酸)光谱分析的研究进展[J].食品工程,2010,(2):12-15.
Huang ZW, Wang SP, Tang DP, *et al.* Review on the spectral analysis of borax (boric acid) in food [J]. Food Eng, 2010, (2): 12-15.
- [2] 胡颖,汪倩,谭量量,等.分光光度法快速测定食品中硼砂的含量[J].食品工程,2013,(3):44-47.
Hu Y, Wang Q, Tan LL, *et al.* Rapid spectrophotometric determination of borax in foods [J]. Food Eng, 2013, (3): 44-47.
- [3] 董学芝,席会平,胡卫平,等.荧光淬灭法测定食品中的硼砂残留量[J].分析试验室,2008,27(4):84-86.
Dong XZ, Xi HP, Hu WP, *et al.* Determination of borax residues in food by fluorescence quenching method [J]. Chin J Anal Lab, 2008, 27(4): 84-86.
- [4] 洪祥奇.食品中硼砂的定性分析方法[J].现代预防医学,2007,34(15):2939.
Hong XQ. Qualitative analysis methods of borax in food [J]. Mod Prev Med, 2007, 34(15): 2939.
- [5] 孙明,闫海英.分光光度法定量测定食品中硼砂[J].中国社区医师:医学专业,2012,14(36):235-236.
Sun M, Yan HY. Spectrophotometric method of quantitative determination of borax in food[J]. Chin Commun Doctors, 2012, 14(36): 235-236.
- [6] 区子阳,李凯文,赵雅芬,等.姜黄素分光光度法测定广州市售食品中硼含量[J].中国食品卫生杂志,2012,24(002):119-123.
Qu ZY, Li KW, Zhao YF, *et al.* Determination of boron in foods from Guangzhou by curcumin spectrophotometry[J]. Chin J Food Hyg, 2012, 24(2): 119-123.
- [7] 刘坤.粮食制品中硼砂(硼酸)的检验方法[J].河北建筑工程学院学报,2011,29(4):28-35.
Liu K. Test method of borax (boric acid) in food products [J]. J Hebei Inst Archit Civil Eng, 2011, 29(4): 28-35.
- [8] 刘国中,张正尧.分光光度法测定中毒样品中硼砂[J].中国卫生检验杂志,2008,18(10):1998-1999.
Liu GZ, Zhang ZY. Determination of borax in toxic samples by spectrophotometry [J]. Chin J Health Lab Technology, 2008, 18(10): 1998-1999.
- [9] 蒋磊,马亮英.复方硼砂溶液质量标准的改进[J].中国现代药物应用,2011,5(20):115-116.
Jiang L, Ma LY. The improvement of dobell's solution quality standards [J]. Chin J Mod Drug Appl, 2011, 5(20): 115-116.
- [10] 周示玉,蒋健,周国俊,等.柱前衍生-高效液相色谱法测定香精香料中硼酸和硼砂[J].理化检验(化学分册),2012,2(48):219-221.
Zhou SY, Jiang J, Zhou GJ, *et al.* HPLC Determination of Boric acid and Borax in Essence and Perfume with Precolumn Derivatization [J]. Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal, 2012, 2(48): 219-221.
- [11] 周玉杰,张正尧.分光光度法测定中毒样品中硼砂[J].中国农村卫生,2012,(z1):390-391.
Zhou YJ, Zhang ZY. Determination of borax in toxic samples by spectrophotometry [J]. China Rural Health, 2012(z1): 390-391.
- [12] 陈艳,李红光.食品中硼砂的反相高效液相色谱测定法[J].环境与健康杂志,2007,24(12):994-995.
Chen Y, Li HG. Determination of Borax in Food by RP-HPLC [J]. J Environ Health, 2007, 24(12): 994-995.
- [13] Sah R, Brown P. Boron determination—a review of analytical methods [J]. Microchem J, 1997, 56(3): 285-304.
- [14] White CE, Hoffman DE. Characteristics of boron-benzoin complex improved fluorometric determination of boron [J]. Anal Chem, 1957, 29(7): 1105-1108.
- [15] 董学芝,张国胜,张明丽,等.三元杂多酸荧光淬灭测定食品中硼砂的研究[J].分析科学学报,2008,24(5):573-575.
Dong XZ, Zhang GS, Zhang ML, *et al.* A Study on Fluorescence Quenching of Ternary Heteropoly Acids to Determine Borax in Food [J]. J Anal Sci, 2008, 24(5): 573-575.

(责任编辑:张宏梁)

作者简介



王莎莎,硕士,主要研究方向为:农产品生物转化及资源开发。

E-mail: wsshp1216@163.com



田益玲,副教授,主要研究方向为:粮油食品添加剂的开发与应用和杂粮深加工研究。

E-mail: tougaotian@126.com