

牛奶掺碱性物质几种检验方法的研究

其其格*, 乌尼尔, 高娃, 满都呼, 常建军, 宋晓东

(内蒙古蒙牛乳业集团股份有限公司, 呼和浩特 011500)

摘要: **目的** 对牛奶掺碱性物质几种检验方法进行比对研究。**方法** 采用BTB试纸法、玫红酸法、原子吸收分光光度法对鲜牛乳中掺碱后残留钠离子含量检测方法进行优化, 并进行了比对分析研究。**结果** BTB试纸法和玫红酸法适用范围分别为30 mg/100 g、40 mg/100 g, 而原子吸收分光光度法检出限为0.86 mg/100 g。**结论** BTB试纸法和玫红酸法受较多因素的影响其准确度, 出现假阴性或假阳性的概率较大, 而原子吸收分光光度法结果稳定性较好, 精密度好, 能很好地判断涉嫌人为掺碱。

关键词: 牛乳; 钠; 检测

Analysis of the alkali several methods on milk mixed

QI Qi-Ge*, WU Ni-Er, GAO Wa, MAN Du-Hu, CHANG Jian-Jun, SONG Xiao-Dong

(Inner Mongolia Mengniu Dairy Industrial Co., Ltd, Hohhot 011500, China)

ABSTRACT: Objective To make a comparison and analysis of several detection methods for alkali mixed in milk. **Methods** By using BTB dipstick, rose acid method, and atomic absorption spectrophotometry, the comparison study of residual sodium content in fresh milk with doped alkali was carried out. **Results** After optimization of pre-treatment methods, the scope of the BTB dipstick and rose acid method were 30 mg/100 g, 40 mg/100 g, while the detection limit of atomic absorption spectrophotometry approach 0.86 mg/100 g. **Conclusion** BTB dipstick and rose acid method could be easily affected by lots of factors that the probability of false negative or false positive is larger. Atomic absorption spectrophotometry detection results had a greater stability and better precision and could be used as a good judgment for artificially doped alkali in milk.

KEY WORDS: milk; sodium; detection

1 引言

牛奶是很多家庭日常生活中的必须营养品, 对于这样一种特殊的食品, 从奶源、加工、包装、储运各个环节都有着严格的质量要求^[1]。按照生鲜牛乳收购标准和生鲜牛乳质量管理规范的规定, 生鲜牛乳是指从健康母牛乳房内挤出的初乳, 禁止掺水、掺杂

掺入有毒、有害的物质及其他的物质, 而有些不法分子为牟取暴利, 在牛奶中掺碱性物质^[2-5]。牛乳中掺入碱性物质, 其目的是为掩盖牛乳的酸败降低牛奶的酸度, 中和牛乳中乳酸, 防止凝固, 碱性物质通常包括掺碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、氢氧化钠(NaOH)等^[3]。掺碱乳的危害不仅会破坏牛奶的营养成分, 而且易使腐败菌增多^[4]。

基金项目: “十二五”农村领域国家科技计划项目(2012AA10160504)

Fund: Supported by "The Twelfth Five" National Science and Technology Plan Project (2012AA10160504)

*通讯作者: 其其格, 分析研究员, 主要研究方向为原奶反掺假检测。E-mail: qiqige@mengniu.cn

*Corresponding author: Qi Qi-Ge, Master, Inner Mongolia Mengniu Dairy Six Laboratories Tech Division, Hohhot 011500, China. E-mail: qiqige@mengniu.cn

目前常用的反掺碱方法有 BTB 试纸法、玫红酸法等显色的方法进行检测,然而因人员不同各地的生鲜乳成分差异等原因有很多假阳性或假阴性的现象,而且显色方法检出限较高,只能在掺碱量很大的情况下才会有明显的显色现象。近些年来精密仪器检测有回收率高、检测结果准确、紧密度好、检出限低、不受人员因素干扰等优点受到越来越多企业的重视。本次实验通过两种显色方法与一种仪器方法进行实验比对,从而使精密仪器在反掺假领域能发挥更好的作用。

2 材料与方 法

2.1 仪 器

原子吸收分光光度计(日本岛津公司),电热板,纯水系统。

2.2 试 剂

0.04%溴里香酚蓝乙醇溶液^[6]:精确称取 0.04 gBTB 指示剂,溶解在 100 mL 70%乙醇溶液中。溴麝香草酚蓝乙醇溶液称取 40 rag 溴麝香草酚蓝^[7],溶于 100 mL 95%乙醇中。

钠标准溶液:取钠标准储备溶液配制成 10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准中间溶液^[7]。

玫红酸试剂:称取 0.05 g 玫瑰红溶于 100 ml 分析纯乙醇溶液中。

2.3 实验方法

2.3.1 仪器工作参数

根据仪器情况摸索优化具体仪器实验条件,检测条件见下表^[9,10]。

2.3.2 钠素标准溶液的配制

精确吸取钠素标准储备溶液 1 mL (浓度 1000 $\mu\text{g/mL}$ ^[8],国家标务中心购买的单标),用 2%盐酸稀释配制成 50 $\mu\text{g/mL}$ 的中间溶液,再用中间溶液配制不同浓度的钠素标准溶液^[11-13]。按表 2 所列的体积准确吸取中间溶液置于 50 mL 容量瓶中,用 2%盐酸定容至 50 mL^[14,15],混匀,详见表 2、3。

2.3.3 样品的制备

BTB 法样品的制备:将新华定性滤纸截成 5 cm \times 5 cm,并浸入上述 0.04%TB 乙醇溶液中,待浸透后,取出晾干,将试纸截成 5 cm \times 5 cm,密封保存,长期有效。取 5 cm \times 5 cm 的 BTB 试纸一条,浸入被检乳中,并立即取出在 2 s 内观察试纸颜色。

表 1 仪器工作参数

Table 1 Parameters of instrument operating

元素	钠
灯电流(mA)	5.0
狭缝宽度(nm)	0.4
波长选用(nm)	589.0
乙炔气流量(mL/min)	2.5

表 2 配制钠元素标准溶液时所需的中间溶液体积

Table 2 The volume of intermediate solution required for Na standard solution prepared

元素	所需中间溶液体积(mL)				
钠	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0

表 3 配制钠元素标准溶液浓度

Table 3 Concentration of na standard solution preparation

元素	工作溶液浓度($\mu\text{g/mL}$)				
钠	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

玫红酸试管法样品的制备:把 3 mL 被检牛奶注入试管内,根据环层指示剂的特性确定结果,颜色变化情况,详见表 2。同时需作空白对照试验。

仪器方法样品的制备:称取 4~5 g,将称量好的样品放入坩埚中,电热板上加热,马弗炉中灰化。

3 结果与分析

3.1 BTB 试纸法检出限

正常乳遇试纸不变色,掺碱乳试纸颜色由黄一黄绿一蓝且随掺碱量的增加,蓝色越变越深。以显色为判定标准来判定其检出限,详见表 4。

本方法最低检出限为 0.03 g/100 mL,而在实际工作中其颜色变化因人员差异分辨界限不是很明显。

3.2 玫红酸试剂法检出限

正常乳遇玫红酸试剂不变色,掺碱乳试纸颜色由黄一黄绿一蓝且随掺碱量的增加,蓝色越变越深。以显色为判定标准来判定其检出限,详见表 5。

3.3 仪器实验

以 10 次测量标准空白 3 倍标准偏差所对应的浓度为仪器检出限,10 倍标准偏差所对应的浓度为方法检出限,检测结果见表 6。

表 4 按 BTB 试纸颜色变化判定 Na_2CO_3 的含量
Table 4 Determining Na_2CO_3 content according to color changes by BTB test

牛乳中掺 Na_2CO_3 量 BTB 试纸颜色 结果判定 (g/100 mL)	3TB 试纸颜色	结果判定
无	淡黄色	正常乳
0.03	淡黄绿色	掺碱乳
0.04	淡绿色	掺碱乳
0.5	绿色	掺碱乳
0.7	淡蓝色	掺碱乳
1.0	蓝色	掺碱乳

表 5 玫红酸在碱性牛乳中的变色情况
Table 5 Discoloration of rosolic acid in alkaline in the milk

样品	颜色变化
牛乳中无碳酸钠	黄色
含 0.01% 碳酸钠	黄色
含 0.02% 碳酸钠	黄色
含 0.03% 碳酸钠	黄色
含 0.04% 碳酸钠	黄绿色
含 0.05% 碳酸钠	绿色
含 0.1% 碳酸钠	淡绿色
含 0.3% 碳酸钠	青绿色
含 0.7% 碳酸钠	淡蓝色
含 1.0% 碳酸钠	蓝色
1.5% 碳酸钠	深蓝色

玫红酸试剂法最低检出量为 0.04%。

表 6 检出限的计算
Table 6 Calculation of the detection limit

测试结果 (吸光度/强度)	平均标准 偏差	仪器检出限 (mg/100 g)	方法检出限 (mg/100 g)
AAS 0.0006	0.00172	0.258	0.86

本仪器方法的方法检出限为 0.86 mg/100 g。

4 结 论

测碱快速试纸法(BTB 法)、玫红酸试剂法具有反应快、操作简便的优点, 但是牛乳中碳酸钠正常含量 0.040%~0.053%, 在这种情况下 BTB 方法和玫红酸试剂法有可能会检出假阳性, 对检验造成较大的麻

烦。而原子吸收分光光度法检测方便, 结果准确而且可以做定量分析。

BTB 试纸法、玫红酸试剂法都是以颜色变化为定性限, 而在实际工作中其颜色变化因人员差异分辨界限各不相同, 不同人员检验可能造成判定依据不一致的问题。

通过 BTB 试纸法与玫瑰红酸法、仪器检测法比较, 3 者均可检出掺碱类物质, 前两种方法简单、容易掌握, 但只能在牛乳酸度增高, 加入过量碱性物质方可检出, 如果加入微量使 pH 值接近 7 或 8 时, 由于牛乳中微生物继续繁殖^[8], 分解乳糖产生乳酸, 而使滴定酸度升高, 则不能用此法检出^[9]。

目前原子吸收分光光度法前处理较繁琐, 检测时间较长, 在实际工作中不能及时的出具检测结果, 所以目前反掺假行业需开发一种快速检测的仪器方法^[10]。未来在检测领域应利用原子吸收分光光度计等精密仪器开发更多的快速检测方法, 让高科技更好的为反掺假领域服务, 从而发挥其更大的作用。

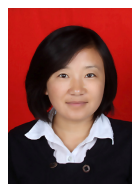
参考文献

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/5413.21-2010 婴儿配方食品和乳品中钾、钙、铁、锌、钠、镁、锰、铜含量的测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
State General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the PRC.GB/5413.21-2010 determination of dairy foods and potassium, calcium, iron, zinc, sodium, magnesium, manganese, copper content of infant formula [S]. Beijing: China Standard Press, 2010.
- [2] 辛仁轩. 等离子体发射光谱—原子光谱分析技术丛书[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Xin RX. Plasma emission spectroscopy-atomic spectroscopy series[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [3] 吴茹怡. 牛奶掺假物检验方法研究[J]. 大众科技, 2005, 9: 91-92.
Wu RY. Research adulterated milk testing methods [J]. Popular Sci, 2005, 9: 91-92.
- [4] 王志琴, 王军. 牛奶掺碱快速检测试纸的研制[J]. 新疆农业科学, 2010, 8: 1651-1655.
Wang ZQ, Wang J. Research on quick test paper of detection for Alkaline Adulteration in milk [J]. Xinjiang Agric Sci, 2010, 8: 1651-1655.
- [5] 沙尼娅, 阿不都热依木. 新疆牛奶企业发展趋势预测[C]. 中国奶业协会年会论文集, 2009.
Sha NY, Abudureyimu. Xinjiang milk business trends fore-

- cast[C]. China Dairy Ind Assoc, 2009.
- [6] 李彦明, 董俊梅. 牛奶中几种常见掺假物的鉴别方法[J]. 甘肃畜牧兽医, 2005, (1): 13-14.
Li YM, Dong JM. Identification of several common adulterants in milk [J]. Gansu Anim Husbandry Vet Med, 2005, (1): 13-14.
- [7] 郭美兰, 孙正鹏, 张超, 等. 近红外透射光谱用于掺假牛奶的快速识别初探 [J]. 化学世界, 2010, (5): 7-9.
Guo ML, Sun ZP, Zhang C, *et al.* Near infrared reflectance spectroscopy for rapid identification through discussion adulterated milk [J]. Chem World, 2010, (5): 7-9.
- [8] 杨敦启. 牛奶质量安全快速检测新技术[J]. 中国食品工业, 2007, (7): 7-9
Yang DQ. New technologies of milk quality and safety of rapid detection [J]. Chin Food Ind, 2007, (7): 7-9.
- [9] 林芳栋, 蒋珍菊, 曹蕊. 牛奶掺假掺杂现状及检测方法的研究进展[J]. 西华大学学报: 自然科学版, 2011, (3): 23-25.
Lin FD, Jiang ZJ, Cao X. Research progress status and detection methods adulterate milk [J]. Xihua Univ: Nat Sci, 2011, (3): 23-25.
- [10] 郁蓉, 方永亮, 王岁楼, 等. 原料奶安全检测及质量控制研究进展[J]. 中国食物与营养, 2010, (1): 5-6.
Yu R, Fang YL, Wang SL, *et al.* Raw milk safety testing and quality control research progress [J]. Chin Food Nut, 2010, (1): 5-6.
- [11] 武汉大学主编. 分析化学[M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2000.
Wuhan University. Analytical Chemistry [M]. Fourth edition. Beijing: Higher Education Press, 2000.
- [12] 卑占宇, 罗晓冰, 李银保, 等. 半枝莲中微量元素的微波消解-火焰原子吸收光谱法测定[J]. 时珍国医国药, 2008, 19(3): 709-710.
Bei ZY, Luo XB, Li YB, *et al.* Determination of Trace Elements in banzhilian by microwave digestion-flame atomic absorption spectrometry [J]. Lishizhen Med Materia Medica Res, 2008, 19(3): 709-710.
- [13] 李丹, 左金梁, 白璐, 等. 火焰原子吸收光谱法测定血府逐瘀方中微量元素的含量[J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(4): 297-300.
Li D, Zuo JL, Bai L, *et al.* Determination of trace elements in xuefuzhuyu by flame atomic absorption spectrometry prescription [J]. Shenyang Pharm Univ, 2008, 25(4): 297-300.
- [14] 张道英, 徐晓燕, 李银保, 等. 火焰原子吸收光谱法对铁扫帚根中六种微量元素的测定[J]. 广东微量元素科学, 2008, 15(10): 29-32.
Zhang DY, Xu XY, Li YB, *et al.* Flame atomic absorption spectrometry for iron broom root of six trace elements [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2008, 15(10): 29-32.
- [15] 李银保, 彭湘君, 余磊, 等. 火焰原子吸收光谱法对三尖杉中六种微量元素的测定[J]. 时珍国医国药, 2008, 19(1): 84-85.
Li YB, Peng XJ, Yu L, *et al.* Determination of six trace elements in cephalotaxus fortunei hook.f. by flame atomic absorption spectrometry [J]. Lishizhen Med Mater Med Res, 2008, 19(1): 84-85.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



其其格, 硕士, 主要研究方向为食品安全检测分析。

E-mail: qiqige@mengniu.cn