

# 玉米淀粉基质乳粉中锡的检测

高山\*, 杨薇

(雅培(嘉兴)营养品有限公司检测中心, 嘉兴 314000)

**摘要:** **目的** 建立检测含有玉米淀粉基质乳粉中锡的测试方法, 为此类乳粉中锡的检测提供依据。 **方法** 选择基质含玉米淀粉的乳粉作为研究对象, 通过加标回收的方式, 结合不含玉米基质乳粉作为对比实验, 分别研究3种不同的样品制备流程。运用干法消化、湿法消化、酶解后湿法消化3种方法进行含玉米淀粉基质乳粉中锡的检测。 **结果** 加标样品经干法消化, 回收率62.8%; 经湿法消化, 回收率0%; 经酶解后湿法消化, 回收率86.0%。酶解后湿法消化回收率结果, 显著优于干法消化和湿法消化的测试结果, 与不含由淀粉基质的乳粉加标测试回收率88.9%结果相当。 **结论** 对于含有玉米淀粉基质的乳粉中锡的检测, 酶解后湿法消化的方式操作简单, 最为适用, 也说明引入淀粉酶能够保证锡测试结果的准确性。

**关键词:** 玉米淀粉; 乳粉; 基质效应; 锡

## Determination of tin in milk powder containing corn starch matrix

GAO Shan\*, YANG Wei

(Abbott (Jiaxing) Nutritionals Co.Ltd, Detection Center, Jiaxing 314000, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for detection of tin in milk powder containing corn starch matrix, in order to set up a standard procedure for detection of tin in this kind of milk powder. **Methods** The milk powder containing corn starch was selected as the research object. Three different sample preparation processes were investigated by the method of spiked recovery, and the milk powder without corn matrix was used as comparison. Three different methods were respectively used for tin detection in milk powder containing corn starch matrix, including dry digestion, wet digestion, and wet digestion after enzymatic hydrolysis. **Results** The recoveries of dry digestion, wet digestion, and wet digestion after enzymatic hydrolysis were 62.8%, 0%, and 86.0%, respectively. It was easy to find that wet digestion after enzymatic hydrolysis was obviously better than dry digestion and simply wet digestion, which had the same recovery level with milk powder without corn starch matrix. **Conclusion** Wet digestion after enzymatic hydrolysis is simple and suitable for detection of tin in milk powder containing corn starch matrix. The results also show that the introduction of amylase can ensure the accuracy of tin detection.

**KEY WORDS:** corn starch; milk powder; matrix effect; tin

## 1 引言

研究显示金属锡即使大量食用也是无毒的, 简单的锡化合物和锡盐的毒性也相当低<sup>[1-3]</sup>, 但一些有机锡化物

的毒性非常高<sup>[4-11]</sup>。国标(GB 5009.16-2014)《食品中锡的测定》给出了食品污染物锡的检测依据, 适用范围涵盖罐装婴幼儿配方及辅助食品<sup>[12]</sup>。但实际应用过程中发现, 配方中包含有玉米淀粉的乳粉, 在做样品加标测试时无法得

\*通讯作者: 高山, 化学分析师, 主要研究方向为营养与食品安全。E-mail: gaosh05@aliyun.com

\*Corresponding author: GAO Shan, Chemical Analyst, Abbott (Jiaxing) Nutritionals Co., Detection Center, Jiaxing 314000, China. E-mail: gaosh05@aliyun.com

到好的结果。通过查找资料得知,淀粉基质对于锡的检测有干扰作用。因此,如何消除基质效应<sup>[13]</sup>,优化现行的测试方法,保证锡元素检测的准确性,对于保证此类食品的安全显得非常关键。基于此,本文通过干法消化、湿法消化<sup>[14]</sup>以及酶解后湿法消化3种方法来验证检测效果的好坏,从而提升锡检测的准确度,为食品安全检测提供一些启示。

## 2 材料与方法

### 2.1 材料

#### 2.1.1 试验材料

全安素(含有玉米淀粉), Similac 婴儿配方奶粉一阶段产品(不含玉米淀粉), 实验材料均源自雅培营养品有限公司。

#### 2.1.2 主要试剂

浓硝酸、高氯酸、浓盐酸(超纯试剂或同等级别, 默克公司); 氩气(纯度不低于 99.996%, 吴江梅塞尔公司); 硫脲(分析纯, 美国 Thermo Fisher 公司); 抗坏血酸(分析纯, 德国默克公司); 硼氢化钠(分析纯, 国药集团); 1000 mg/L 锡标准液(CRM, 美国 O2Si 公司); 淀粉酶(分析纯, 国药集团)。

#### 2.1.3 主要仪器

AFS-9130 原子荧光光度计(配置有 AS-90 自动进样器, 北京吉天仪器有限公司); EH -20A Plus 电热板(美国 Lab Tech 公司); XP204 分析天平(美国 METTLER TOLEDO 公司); LINDBERG BULE M 马弗炉、HERATHERM INCUBATOR 生物培养箱(美国 Thermo Fisher 公司)。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 样品制备

干法消化: 称取 0.5 g 含玉米淀粉基质的乳粉试样置于陶瓷坩埚作为基质, 准确加入 1 mL 浓度为 10 mg/L 的锡标准溶液。置于电热板上缓慢加热至碳化无烟状态, 转移至马弗炉, 480 °C 灰化 4 h 取出, 加 1% 盐酸溶液转移到 50 mL 容量瓶, 定容到刻度并摇匀。移取 5 mL 上述溶液至 25 mL 容量瓶中, 加 2.5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(150 g/L), 再用 1% 盐酸定容到刻度。

湿法消化: 称取 0.5 g 含玉米淀粉基质的乳粉试样置于 100 mL 烧杯中作为基质, 准确加入 1 mL 浓度为 10 mg/L 的锡标准溶液。依次加入高氯酸 5 mL, 浓硝酸 10 mL, 摇匀后放置 2 h。后置于电热板 180 °C 加热消解, 消解完全后加 5 mL 水赶酸, 至消解液剩余约 2 mL 左右停止, 冷却。加 1% 盐酸溶液转移到 50 mL 容量瓶, 定容到刻度并摇匀。移取 5 mL 上述溶液至 25 mL 容量瓶中, 加 2.5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(150 g/L), 再用 1% 盐酸定容到刻度。

酶解后湿法消化: 称取 0.5 g 含玉米淀粉基质的乳粉试样置于 100 mL 锥形瓶中作为基质, 加入约 0.1 g 淀粉酶,

准确加入 1 mL 浓度为 10 mg/L 的锡标准溶液, 加入 5 mL 水溶解锥形瓶中样品。将锥形瓶转移至 55 °C 生物培养箱酶解反应 2 h 后取出。依次加入高氯酸 5 mL, 浓硝酸 10 mL, 摇匀后放置 2 h 后置于电热板 180 °C 加热消解, 消解完全后加 5 mL 水赶酸, 至消解液剩余约 2 mL 左右停止, 冷却。加 1% 盐酸溶液转移到 50 mL 容量瓶, 定容到刻度并摇匀。移取 5 mL 上述溶液至 25 mL 容量瓶中, 加 2.5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(150 g/L), 再用 1% 盐酸定容到刻度。

#### 2.2.2 仪器条件

负高压: 270 V; 锡空心阴极灯电流: 80 mA; 原子化温度: 850 °C; 炉高: 8 mm; 载气: 氩气; 载气流速: 400 mL/min; 屏蔽气流速: 800 mL/min; 测量方式: 标准曲线法; 读数方式: 峰面积。

#### 2.2.3 计算

##### (1) 样品锡浓度计算

在软件中定义试剂空白, 样品信号自动扣减空白信号并输出给实验人员, 极大地方便了结果计算, 加标样品中锡的浓度计算公式可以表示为:

$$C=(I-b)/k$$

式中:  $C$  为试样中锡的浓度( $\mu\text{g/L}$ );  $I$  为样品荧光值;  $b$  为标准曲线纵轴截距;  $k$  为标准曲线斜率。

##### (2) 回收率计算

$$R=\frac{C \times 100}{40} \times \%$$

式中: 40 为加标样品制备后溶液中锡的理论浓度( $\mu\text{g/L}$ )。

## 3 结果与分析

### 3.1 标准曲线绘制

标准曲线采取包括零点的方式绘制得到, 如图 1 所示。曲线测量范围从 0~50  $\mu\text{g/L}$ , 线性方程  $Y=49.124X+42.504$ , 线性相关系数  $r^2=0.9984$ , 线性关系良好。

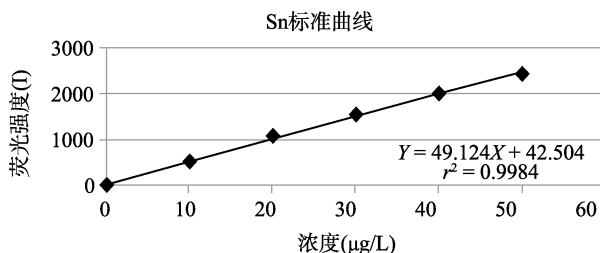


图1 锡标准工作曲线

Fig. 1 Standard curve of tin

### 3.2 干法消化

加标样品经干法消化, 注入原子荧光光谱仪, 得到荧光信号  $I_1=1276.73$ , 代入线性方程得出  $C_1=25.125 \mu\text{g/L}$ ; 计算回收率  $R_1=62.8\%$ 。结果显示, 干法消化的加标样品测定锡浓度时, 基质中的玉米淀粉不会造成干扰, 但是回收率

偏低,原因可能是马弗炉温度过高,引起锡的流失<sup>[4]</sup>。考虑到实际测试时,需对样品彻底灰化,降低马弗炉的温度并不可取,因此干法消化不适用于样品制备。

### 3.3 湿法消化

加标样品经湿法消化,注入原子荧光光谱仪,得到荧光信号  $I_2=17.10$ ,代入曲线方程得到的浓度为  $C_2=0.52 \mu\text{g/L}$ ,负值的出现与曲线拟合有关,但不妨碍判定回收率  $R_2=0\%$ 。结果显示,经湿法消化的加标样品,基质中的玉米淀粉干扰检测,原因可能是玉米淀粉促成锡在消化过程中,生成稳定难溶化合物,进而无法被硼氢化钠溶液还原生成  $\text{SnH}_4$  气体进入原子化器。此外,为了增加对比,选择另一种不含玉米淀粉的乳粉 Similac 加标作为对照,相同的湿法消化后进样,信号  $I_3=1788.51$ ,代入线性方程得出  $C_3=35.542 \mu\text{g/L}$ ; 计算回收率  $R_3=88.9\%$ 。

### 3.4 酶解后湿法消化

向加标样品添加  $0.1 \text{ g } 2000 \text{ u/g}$  淀粉酶后,玉米淀粉被催化生成玉米糊精<sup>[15]</sup>。再经过湿法消化,注入原子荧光光谱仪,得到荧光信号  $I_4=1731.41$ ,代入线性方程得出  $C_4=34.380 \mu\text{g/L}$ ; 计算回收率  $R_4=86.0\%$ 。对比直接湿法消化的加标样测定结果,淀粉酶发挥关键作用,破坏了玉米淀粉的固有形态,使其不再干扰锡的检出。因此,这种方法适用于含玉米淀粉基质的乳粉中锡的检测。图2为实验中加标样品回收率结果直方图对比。

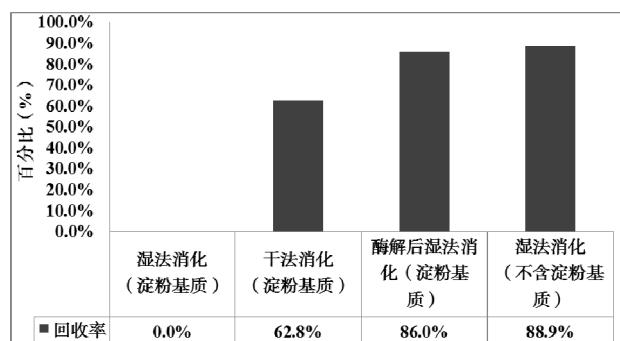


图2 不同消化方法加标试样的回收率

Fig. 2 Recoveries of spiked samples with different digestion methods

## 4 结 论

本实验选择基质含玉米淀粉的乳粉作为研究对象,通过加标回收的方式,分别研究3种不同的样品制备流程。结果表明:酶解后湿法消化回收率86.0%,显著优于干法消化和湿法消化,与不含淀粉基质的乳粉加标测试回收率88.9%结果相当。结果充分证实淀粉酶确实能够酶解基质中的玉米淀粉,消除基质效应,因此更适用于此类乳粉中的锡测定。

## 参考文献

- [1] Blunden S, Wallace T. Tin in canned food: a review and understanding of occurrence and effect [J]. Food Chem Toxicol, 2003, 41: 1651-1662.
- [2] Perring L. Determination of total tin in canned food using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy [J]. Anal Bioanal Chem, 2002, 374: 235-243.
- [3] Manzoori JL, Amjadi M, Abolhasani D. Spectrofluorimetric determination of tin in canned foods [J]. J Hazard Mater, 2006, 137: 1631-1635.
- [4] 赵孔祥, 卓黎阳, 赵云峰, 等. 有机锡分析方法研究进展[J]. 国外医学, 2005, 32(5): 299-305.  
Zhao KX, Zhuo LY, Zhao YF, et al. Organotin analysis method research [J]. Foreign Med, 2005, 32(5): 299-305.
- [5] 杨华, 刘丽君, 朱艳杰, 等. 基于分子印迹富集及 HPLC-ICP-MS 检测海产品中三丁基锡的研究[J]. 现代食品科技, 2017, (2): 1-11.  
Yang H, Liu LJ, Zhu YJ, et al. Study on the detection of three butyl tin in seafood by molecular imprinting and HPLC-ICP-MS [J]. Mod Food Sci Technol, 2017, (2): 1-11.
- [6] 孙扬. 食品中有机锡化合物检测方法的研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2015.  
Sun Y. Study on the determination of organotin compounds in food [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2015.
- [7] 李勇, 林燕奎, 李莉, 等. 液相色谱-原子荧光光谱联用检测海产品中不同形态锡的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, (11): 3467-3475.  
Li Y, Lin YK, Li L, et al. Liquid chromatography-atomic fluorescence spectroscopy combined for detection of various forms of tin in seafood research [J]. J Food Saf Qual, 2014, (11): 3467-3475.
- [8] 季澜洋, 于国萍. 粮食中重金属砷、汞和锡的检测方案研究[J]. 黑龙江科技信息, 2014, 28: 103.  
Ji LY, Yu GP. Detection scheme research of heavy metals like arsenic, mercury and tin in food [J]. Heilongjiang Sci Technol Inf, 2014, 28: 103.
- [9] 冷桃花, 陈贵宇, 施敬文, 等. 贝类水产品中有机锡和甲基汞的检测研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, (8): 2339-2343.  
Leng TH, Chen GY, Shi JW, et al. Analysis research of organotin and methyl mercury in shellfish aquatic products [J]. J Food Saf Qual, 2014, (8): 2339-2343.
- [10] 刘慧. 有机锡化合物的检测标准现状分析[J]. 资源节约与环保, 2014, (2): 132-133.  
Liu H. Organic tin compounds detection standard status analysis [J]. Resour Econ Environ Protect, 2014, (2): 132-133.
- [11] 朱珊珊, 胡富陶, 干宁, 等. 环境中痕量有机锡的前处理及检测方法研究综述[J]. 宁波工程学院学报, 2012, (4): 65-70.  
Zhu SS, Hu FT, Gan N, et al. Pre-treatment of trace organic tin in environment and detection methods research review [J]. J Ningbo Univ Technol, 2012, (4): 65-70.
- [12] GB 5009.16-2014 食品中锡的测定[S].  
GB 5009.16-2014 Determination of tin in food [S].
- [13] 阿拉法特, 刑文革. 制备样品基质效应的评估及控制[J]. 中国医药导刊, 2007, 9(2): 158-159.  
A LFT, Xing WG. Preparation of sample matrix effects evaluation and control [J]. Chin J Medl Guide, 2007, 9 (2): 158-159.
- [14] 林毅. 食品锡前处理及检测方法研究[J]. 中国科技信息, 2015, (21): 18-20.

Lin Y. Study on the pretreatment and detection methods of Tin in food [J].

China Sci Technol Inf, 2015, (21): 18–20.

- [15] 郝晓敏, 王遂. 制备玉米淀粉糊精的性质研究[J]. 食品工业, 2007, (6): 15–17.

Hao XM, Wang S. Study on the properties of corn starch dextrin [J]. Food Ind, 2007, (6): 15–17.

(责任编辑: 杨翠娜)

## 作者简介



高山, 化学分析师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: gaosh05@aliyun.com