

紫外分光光度法测定粉条中铝含量的 两种前处理方法比较

武琴园*, 吕 倩, 董 梅, 王 琴, 郑 敏, 韩金龙, 郭莉君
(渭南市食品药品检验所, 渭南 714000)

摘 要: 目的 比较干法灰化和湿法消解 2 种前处理方法对粉条中铝残留量测定的影响。**方法** 分别用干法灰化和湿法消解两种方法处理样品, 采用国标方法显色后用紫外分光光度法测定加标样品及质控样中铝的含量, 比较回收率和重复性。**结果** 干法灰化法回收率和重复性都明显高于湿法消解法。干法灰化法的回收率为 99.3%~110.5%, 平均回收率为 104.3%; 湿法消解法的回收率为 70.2%~83.0%, 平均回收率为 77.6%; 干法灰化法的重复性 RSD 为 9.3%, 湿法消解法的 RSD 为 14.9%。**结论** 干法灰化法的前处理方法简单、快捷、可操作性强, 对环境和实验者的危害更小, 更适合应用于粉条的批量检验。

关键词: 紫外分光光度法; 粉条; 铝; 前处理方法

Comparison of 2 pretreatment methods for determination of aluminium in starch noodles by ultraviolet spectrophotometry

WU Qin-Yuan*, LV Qian, DONG Mei, WANG Qin, ZHENG Min, HAN Jin-Long, GUO Li-Jun
(Weinan Institute for Food and Drug Control, Weinan 714000, China)

ABSTRACT: Objective To compare the effects of dry ashing and wet digestion on the determination of residual aluminum in vermicelli. **Methods** Samples were treated by 2 pretreatment methods and analyzed by national standard method. Ultraviolet spectrophotometer was used to determine the content of standard-added samples and quality control samples. The recoveries and reproducibility of pretreatment methods were compared. **Results** The recovery and reproducibility of dry ashing method were obviously higher than those of wet digestion method. The recoveries of dry ashing method were ranged from 99.3% to 110.5%. The average recovery was 104.3%. The recoveries of wet digestion method were ranged from 70.2% to 83.0%. The average recovery was 77.6%. The RSD for reproducibility of dry ashing method was 9.3% and the wet digestion method was 14.9%. **Conclusion** The pretreatment method of dry ashing is easy, fast, maneuverable and less harm to the environment and the experimenter, which is more suitable for batch inspection of vermicelli.

KEY WORDS: ultraviolet spectrophotometry; starch noodles; aluminum; pretreatment method

1 引 言

粉条是以大米、豆类、薯类等为原料加工制成的丝状

或条状干燥的淀粉制品。粉条加工在我国有千余年的历史, 各地均有生产, 有“无明矾做不成粉条”的说法。因其价格低廉且烹饪过后口感爽滑极富弹性, 深受广大群众喜爱。

*通讯作者: 武琴园, 硕士, 主管药师, 主要研究方向为食品药品安全检测。E-mail: 315005060@qq.com

*Corresponding author: WU Qin-Yuan, Master, Pharmacist, Weinan Institute for Food and Drug Control, No.50, Nantang Road, Linwei District, Weinan 714000, China. E-mail: 315005060@qq.com

近年来,在监督抽检中粉条中铝超标的现象屡见不鲜^[1-3]。它在生产过程中通常使用明矾(硫酸铝钾)作为絮凝剂,我国最新标准规定粉条中铝残留量(以干物质计)不超过 200 mg/kg^[4]。铝是一种低毒性的金属元素,它被人体摄入后不会引起急性中毒,但不易代谢,会在体内蓄积。铝进入细胞后可与蛋白质、酶等成分结合,影响体内的多种生化反应,导致功能障碍。已有大量的科学研究显示^[5-8],长期过量摄入铝会严重危害人体健康。因此,建立准确、快速方便的方法测定粉条等食品中的铝显得很有必要。

目前国内有关铝的检测标准主要是 GB 5009.182-2017《食品安全国家标准食品中铝的测定》^[9]。虽然也有一些学者探讨了原子吸收、电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)等方法^[10-14]检测铝,但考虑到实验成本、效率等因素,目前紫外可见分光光度法的应用仍最为广泛。紫外可见分光光度法在实际操作中也存在一定的局限性,比如空白值高、结果易受干扰、环境污染大、操作繁琐等^[15-17]。因此本实验以常见的不合格产品粉条为例,详细比较了湿法消解法和干法灰化法 2 种前处理方法,重点考察了影响实验结果准确性的回收率和重现性,以期为提高粉条中铝残留量检测的准确性及批处理效率提供参考。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

LAMADA25 紫外可见分光光度计(日本岛津公司);XB320M 电子天平(上海天美科学仪器有限公司);DB-2-4 可调式温控电热板(天津红杉实验设备厂);SX-8-10 箱式电阻炉(北京科伟永兴仪器有限公司);PB-10 酸度计(德国 Sartorius)。

铝单元素标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$,中国计量科学研究院);粉条中铝的质控样(BGW10122,标准值为 70.1 mg/kg,中国计量科学研究院),扩展不确定度(mg/kg, $k=2$)。

盐酸、硫酸(优级纯,北京化工厂);硝酸(优级纯,德国默克公司);无水乙醇、氨水、铬天青 S、TritonX-100(分析纯,国药集团试剂有限公司);溴代十六烷基吡啶(分析纯,玛雅试剂有限公司);乙二胺、对硝基酚、抗坏血酸(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

(1) 湿法消解

称取试样 0.2~3 g,置于锥形瓶中,加入 10 mL 硝酸,0.5 mL 硫酸,在可调式控温电热炉或电热板上加热消化,直至消化液呈无色透明或略带黄色,取出冷却,用水转移定容至 50 mL 容量瓶中,混匀备用。同时做空白实验。

(2) 干法灰化法

称取试样 0.2~3 g,置于石英玻璃坩埚中,在电炉上预

灰化,不冒黑烟时移入马弗炉中,升温至 550 $^{\circ}\text{C}$ 碳化 2 h,放冷后取出。若灰化不完全,再移入马弗炉中继续灰化 1 h,放冷后取出。用体积分数 1%的硫酸转移至 50 mL 量瓶中,定容至刻线,摇匀备用。同时做空白实验。

2.2.2 样品测定

(1) 铝标准曲线的制备

分别准确吸取 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 铝标准溶液 0.00、0.500、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL,分别置于 25 mL 比色管中,并依次向各管中加入 1%硫酸溶液 1 mL,加水至 10 mL 刻度。向标准管中滴加 1 滴对硝基苯酚乙醇溶液(1 g/L),混匀,滴加氨水溶液(1:1, $V:V$)至浅黄色,滴加 2.5%硝酸溶液至黄色消失,再加 1 mL,加入 1 mL 抗坏血酸溶液(10 g/L),混匀后加 3 mL 铬天青 S 溶液(1 g/L),混匀后加 1 mL 3% TritonX-100 溶液,3 mL 溴代十六烷基吡啶(CPB)溶液(3 g/L),3 mL 乙二胺-盐酸缓冲溶液,加水定容至 25.0 mL,混匀,放置 40 min,待测。

(2) 样品显色

分别吸取 1 mL 试样消化液、空白溶液分别置于 25 mL 具塞比色管中,加水至 10 mL。试样管中滴加 1 滴对硝基苯酚乙醇溶液(1 g/L),混匀,滴加氨水溶液(1:1, $V:V$)至浅黄色,滴加 2.5%硝酸溶液至黄色刚刚消失,再加 1 mL,加入 1 mL 抗坏血酸溶液(10 g/L),混匀后加 3 mL 铬天青 S 溶液(1 g/L),混匀后加 1 mL 3% TritonX-100 溶液,3 mL CPB 溶液(3 g/L),加 3 mL 乙二胺-盐酸缓冲溶液,加水定容至 25.0 mL,混匀,放置 40 min,待测。

(3) 测定

用 1 cm 比色皿,于 620 nm 波长处,用紫外分光光度计测定显色后的试样溶液吸光度,外标法定量。

3 结果与分析

3.1 干法灰化法的前处理方法摸索

干法灰化前处理方法的摸索中,首先使用了常用的陶瓷坩埚,实验结果明显偏大,原因是陶瓷坩埚中铝的成分干扰了样品的测定,最后选用石英坩埚避免了容器自身影响。

灰化结束后需选择适当的介质转移出样品。本实验考察了纯水、0.5%硫酸、1%硫酸和 1%盐酸。实验结果显示,用 1%硫酸作为稀释液,结果稳定可靠。

在干法灰化法加标回收率实验时,在石英玻璃坩埚中直接加入标准溶液做空白加标实验,加标回收率只有约 20%,而用同种方法做质控样时结果满意。经过高温后发现坩埚中有肉眼可观察到类白色固体附着在底部,无法用稀释液完全转移。经过摸索,取没有添加明矾的粉丝样品置于石英坩埚中,再进行加标实验,结果回收率良好。

3.2 回收率实验

取一批没有添加铝的粉丝制品作为空白样品,取 3 个

水平进行加标实验。称取回收率样品适量,加入铝标准溶液。分别按两种前处理方法处理样品。按“2.2”项下方法测定。考察两种前处理方法的回收率。测定结果见表 1、表 2。

表 1 湿法消解法的回收率
Table 1 Recoveries of wet digestion

编号	加标浓度 /(μg/ml)	加标体积 /mL	理论量 /μg	测得量 /μg	回收率 /%
1	100	0.5	50	35.11	70.2
2	100	0.5	50	40.34	80.7
3	100	0.5	50	38.26	76.5
4	100	1.0	100	80.71	80.7
5	100	1.0	100	70.31	70.3
6	100	1.0	100	82.85	82.8
7	100	2.0	200	156.13	78.1
8	100	2.0	200	166.05	83.0
9	100	2.0	200	152.60	76.3

表 2 干法灰化法的回收率
Table 2 Recoveries of dry ashing

编号	加标浓度 /(μg/ml)	加标体积 /mL	理论量 /μg	测得量 /μg	回收率 /%
1	100	0.5	50	53.21	106.4
2	100	0.5	50	54.14	108.3
3	100	0.5	50	51.01	102.0
4	100	1.0	100	100.69	100.7
5	100	1.0	100	103.22	103.2
6	100	1.0	100	110.52	110.5
7	100	2.0	200	198.65	99.3
8	100	2.0	200	205.33	102.7
9	100	2.0	200	210.45	105.2

表 3 粉条中铝测定的重复性(n=6)
Table 3 Repeatability of aluminium determination in starch noodles(n=6)

编号	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD/%
湿法消解法铝含量/(mg/kg)	190.5	200.6	189.8	196.1	160.4	175.9	185.6	14.9
干法灰化法铝含量/(mg/kg)	220.1	215.1	210.0	235.2	210.4	219.8	218.4	9.3

表 4 质控样和 10 批粉条中铝的测定
Table 4 Aluminum determination in quality control sample and 10 batches of starch noodles

批号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	质控
湿法消解法铝含量/(mg/kg)	89.5	165.8	96.3	280.9	330.1	98.5	186.1	195.3	265.7	208.0	52.8
干法灰化法铝含量/(mg/kg)	110.1	179.6	122.5	290.6	350.7	113.7	200.8	209.9	281.0	228.1	66.5

分别比较两种前处理方法的加标回收率,结果显示湿法消解的回收率为 70.2%~83.0%, 平均回收率为 77.6%;干法灰化法的回收率为 99.3%~110.5%, 平均回收率为 104.3%;干法灰化法的回收率明显高于湿法消解法。湿法消解样品时,个人主观判断很关键,尤其是补加硝酸的环节,可操作性不强,往往是由于个人观察到的情况有差异导致最终结果的差距大;相比较下,干法灰化法易操作,只要保证最后坩埚中的粉条样品完全变成白色或者类白色的灰,再转移显色即可,且期间不使用大量的硝酸,避免了酸雾对实验人员的危害及环境的污染。

3.3 重复性实验及结果

取一批粉条样品,称取 6 个平行样,分别按两种前处理方法处理。按“2.2”项下方法测定,测定结果见表 3。

实验结果显示,湿法消解法的重复性测定结果的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 14.9%;干法灰化法的重复性测定结果的 RSD 为 9.3%。干法灰化法的前处理方法重复性更佳。

3.4 粉条样品及质控样品测定

取粉条样品和质控样,分别按两种前处理方法处理,紫外可见分光光度法测定,外标法计算样品中铝的含量。10 批粉条样品及粉条质控样的铝含量测定结果见表 4。

从 10 批粉条的铝残留测定结果可以看出,干法灰化法的测定结果都比湿法消解法的高。质控样的标示值为 70.1 mg/kg,干法灰化法的测定结果为 66.5 mg/kg,与标示值更接近,回收率达到 94.9%,而湿法消解法的结果为 52.8 mg/kg,回收率为 75.3%。样品的测定结果显示,批号为 7、8、10 的 3 批样品的含量在粉条铝残留量限度值(200 mg/kg)的附近,其最终结果的判定风险大,因此选择回收率和重现性更佳的干法消解法更符合实际实验要求。

4 结 论

紫外分光光度法测定粉条中铝含量, 国标中的前处理方法为湿法消解法, 日常检验中发现该前处理方法耗时、用酸量大, 实验中产生的酸雾对实验室的硬件及人员也会造成不同程度的伤害。因此本实验探索了干法灰化的前处理方法, 用 10 批粉条样品及质控样验证了该方法, 结果表明干法灰化法的回收率和重现性都优于湿法消解法。干法灰化法易于操作, 成本较低、环境友好, 对实验者的毒害小, 可以应用于粉条中铝残留的批量测定。

参考文献

- [1] 解魁, 李永利, 张丁, 等. 郑州市淀粉制品中铝残留量调查[J]. 中国食品卫生杂志, 2016, 28(4): 506–510.
Xie K, Li YL, Zhang D, *et al.* Investigation and analysis of aluminum residues in starch products in Zhengzhou [J]. Chin J Food Hyg, 2016, 28(4): 506–510.
- [2] 杨正林, 傅四清. 面食及淀粉类食品中铝含量调查[J]. 中国食品卫生杂志, 2015, (S1): 37–39.
Yang ZL, Fu SQ. Investigation on the content of aluminum in pasta and starch [J]. Chin J Food Hyg, 2015, (S1): 37–39.
- [3] 孙伟, 刘国蓉, 刘小兵, 等. 2010 年北京市昌平区市场售粉丝(条)中铝的污染现状调查[J]. 现代预防医学, 2012, 39(6): 1373–1374.
Sun W, Liu GR, Liu XB, *et al.* The investigation of aluminum contamination in the marketing vermicelli in Changping district of Beijing at 2010 [J]. Mod Prev Med, 2012, 39(6): 1373–1374.
- [4] 国家卫生计生委关于批准 β -半乳糖苷酶为食品添加剂新品种等的公告(2015 年第 1 号)[EB/OL]. [2015-01-23]. <http://news.foodmate.net/2015/01/294182.html>.
Announcement of the national health and family planning commission on the approval of beta-galactosidase as a new type of food additive (No.1, 2015) [EB/OL]. [2015-01-23]. <http://news.foodmate.net/2015/01/294182.html>.
- [5] 杨文友, 张玉萍, 王汝毅, 等. 铝害与动植物源性食品安全[J]. 中国国境卫生检疫杂志, 2007, 30(5): 319–327.
Yang WY, Zhang YP, Wang RY, *et al.* The relationship of aluminium hazard with plant and animal related food safety [J]. Chin J Chin Fron Health Quarantine, 2007, 30(5): 319–327.
- [6] 黄国伟, 康静, 张文治, 等. 铝对体外人胚大脑神经细胞毒作用的研究[J]. 中华预防医学杂志, 2000, 34(2): 106–108.
Huang GW, Kang J, Zhang WZ, *et al.* Toxic effects of aluminum on human embryonic cerebral neurocytes in vitro studies [J]. Chin J Prev Med, 2000, 34(2): 106–108.
- [7] Gura KM. Aluminium contamination in products used in parenteral nutrition: Has anything changed? [J]. Nutr, 2010, 26(6): 585–594.
- [8] 陈建军, 杨双喜, 杨庆荣, 等. 铝对人类健康的影响及相关食品安全问题研究进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(7): 1326–1329.
Chen JJ, Yang SX, Yang QR, *et al.* Research progress on the influence of aluminum on human health and related food safety questions [J]. Chin J Health Lab Technol, 2007, 17(7): 1326–1329.
- [9] GB 5009.182-2017 食品安全国家标准食品中铝的测定[S].
GB 5009.182-2017 National food safety standard-Determination of aluminium in foods [S].
- [10] 蔡刚. 石墨炉原子吸收法测定食品中的铝[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(11): 2744–2745.
Cai G. Determination of aluminum in food with graphite tube-graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2010, 20(11): 2744–2745.
- [11] 张岩, 吕品, 李挥, 等. 涂钽石墨管-石墨炉原子吸收法测定食品中铝含量[J]. 食品科学, 2008, 29(11): 498–500.
Zhang Y, Lv P, Li H, *et al.* Determination of aluminum in food with tantalum-coated graphite tube-graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Food Sci, 2008, 29(11): 498–500.
- [12] 罗诚, 申磊, 吴泽君. ICP-MS 法测定市售红薯粉条中铝和钛[J]. 食品工业科技, 2018, 39(10): 240–245.
Luo C, Shen L, Wu ZJ. Determination of aluminum and titanium in sweet potato vermicelli by ICP-MS [J]. Food Ind Technol, 2018, 39(10): 240–245.
- [13] 张遵, 方悦. 西安市面制品中铝含量监测及研究分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(11): 2873–2876.
Zhang L, Fang Y. Monitoring and analysis of aluminum content in flour products of Xi'an [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(11): 2873–2876.
- [14] 李敏, 王紫纹. ICP-OES 法测定挂面、粉条和膨化食品中的铝[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, (8): 1882–1883.
Li M, Wang ZW. Determination of aluminum in noodles, vermicelli and puffed food by ICP-OES [J]. Chin J Health Lab Technol, 2011, (8): 1882–1883.
- [15] 钱滢文, 洪霞. 面制食品中铝测定方法的改进[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(10): 2429–2431.
Qian YW, Hong X. Improvement of aluminum determination method in cooked wheat food [J]. Chin J Health Lab Technol, 2010, 20(10): 2429–2431.
- [16] 李凝. 食品中铝测定方法的研究与改进[J]. 现代测量与实验室管理, 2010, (2): 14–16.
Li N. Determination of aluminum in food research and improvement [J]. Adv Meas Lab Manag, 2010, (2): 14–16.
- [17] 马艳秋, 杨正慧, 韩凤霞, 等. 淀粉制品中铝含量的测定[J]. 粮食流通技术, 2015, (19): 60–63.
Ma YQ, Yang ZH, Han FX, *et al.* Aluminium content detecting of starch-based product [J]. Gra Distrib Technol, 2015, (19): 60–63.

(责任编辑: 徐 梅)

作者简介



武琴园, 硕士, 主管药师, 主要研究方向为食品药品安全检测。

E-mail: 315005060@qq.com