

微型光谱分析系统检测食品添加剂山梨酸的研究

传娜^{1,2}, 徐溢^{1,2*}, 陈刚^{1,3}, 温中泉^{1,3}, 何丽^{1,2}, 温志渝^{1,3}

1. 重庆大学新型微纳器件重点学科实验室, 重庆 400030

2. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400030

3. 重庆大学光电工程学院, 重庆 400030

摘要 基于对微型光谱仪的二次深度研发, 构建了新型食品安全检测微型光谱分析系统, 并采用标准加入法, 对牛肉粒中的食品添加剂山梨酸进行快速定量检测。结果表明, 采用标准加入法消除了样本基体成分的干扰, 牛肉粒中山梨酸在 $0\sim 10.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 质量浓度范围内有良好的线性关系 ($R^2=0.9989$), 山梨酸加标回收率为 $99.2\%\sim 99.5\%$, $\text{RSD}(n=5)$ 为 0.14% 。该微型光谱分析系统在食品添加剂检测应用方面表现出良好的实用化前景。

关键词 微型光谱仪分析系统; 标准加入法; 山梨酸

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)08-2299-04

引言

山梨酸(学名: 2,4-己二烯酸, 分子式: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}$)及其钾盐、钠盐类是国际粮农组织和卫生组织推荐的高效安全防腐保鲜剂, 对于霉菌、酵母菌以及好气性细菌具有较好的抑制作用, 作为一种食品添加剂被广泛应用到食品中。然而, 大量摄入这类物质会加重人体肝、肾等代谢器官的负担, 甚至产生损害, 特别是对儿童和孕妇。目前, 已有多种测试方法可实现食品中山梨酸含量测量^[1,2], 国家标准 GB/T 5009.29—2003^[3]采用了气相色谱法测定、高效液相色谱法及薄层色谱法。然而, 这些方法对仪器设备的要求较高, 不宜直接用于油脂含量较高食品的检测, 更难以实现现场快速检测。

光谱分析作为食品检测的一种重要手段, 相应的光谱分析仪器则逐渐成为食品检测的主要设备。传统的光谱仪器使用条件较为苛刻、体积大、检测速度慢, 无法满足现场快速检测的需求。20世纪90年代以来, MEMS(micro-electromechanical systems, 机电系统)加工技术^[4-6]的发展为光谱分析系统的微型化提供了一种有效的技术手段, 国内外已提出了多种微型化光谱仪器方案^[7-9], 并已有部分产品面市, 这为食品检测的现场快速检测提供了硬件基础。

基于对微型光谱仪的二次开发, 利用自行研制的微型光谱分析系统, 以重铬酸钾-硫酸溶液为山梨酸的氧化体系^[10], 氧化产物丙二醛与显色剂硫代巴比妥酸进一步反应生成红色化合物, 构建了一种操作简便、成本低、较为快速的山梨酸的定量测试技术和方法。

1 实验部分

1.1 药品和试剂

1% NaHCO_3 , (1+1)盐酸, $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠, $1.00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠, $1.00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸, 乙醚, 浓硫酸, 重铬酸钾(成都科龙化工试剂厂), 硫代巴比妥酸(上海科丰化学试剂有限公司), 山梨酸(上海强顺化学试剂有限公司), 本实验用药品均为分析纯, 实验用水为去离子水。牛肉粒(流浪汉, 重庆产)。

1.1.1 铬酸-硫酸溶液

取 8.40 mL 比重 $1.84\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的浓硫酸加入去离子水中, 稀释至 1.00 L , 得到 $0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液。称取 0.05 g 重铬酸钾溶于 90.0 mL 去离子水中, 移入 200.00 mL 容量瓶中, 再加入 100.0 mL 的 $0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液, 用去离子水稀释到刻度。

1.1.2 硫代巴比妥酸溶液

收稿日期: 2011-11-30, 修订日期: 2012-03-28

基金项目: 科技部国际科技合作项目(2004DFA00700), 重庆科技攻关计划项目(CSTC, 2010AC5050)和重庆大学研究生科技创新基金项目(CDJXS10-22-11-39)资助

作者简介: 传娜, 1988年生, 重庆大学化学化工学院硕士研究生

e-mail: zero0602@yahoo.cn

* 通讯联系人 e-mail: xuyibbd@sina.com

准确称取 0.50 g 硫代巴比妥酸溶于 50.0 mL 去离子水中。加入 10.0 mL $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液, 移至 100.00 mL 容量瓶中, 加入 11.0 mL $1.00\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液, 用去离子水稀释至刻度(该溶液不稳定, 须在配置后 5 h 内使用)。

1.1.3 $1.018 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 山梨酸标准储备液

准确称量 0.1018 g 山梨酸溶于 10.0~12.0 mL $0.10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液, 移入 100.00 mL 容量瓶里, 用去离子水稀释至刻度。吸取上述溶液 5.00 mL 置于 500.00 mL 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 得到 $1.018 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 山梨酸标准储备液

1.2 微型光谱分析系统

微型光谱分析系统结构及工作原理如图 1 所示。包括钨灯光源、准直透镜、样品池、耦合透镜、光纤、自行研制的 MSVIS-2 近紫外-可见光微型光谱仪和计算机。工作的原理是: 钨灯^[11]光源经过准直透镜后成为平行光; 平行光通过样品, 形成带有样品光谱信息的被检测光; 通过透镜耦合进入光纤, 并由光纤导入微型光谱仪; 最后通过计算机获取相应的光谱信号。对于样品检测的操作流程是: 首先获取参考样品的光谱信号, 再获取被检测样品的光谱信号, 从而通过对数运算获得被检测样品的吸收谱, 最后根据样品的吸光度值计算出被检测物质浓度。

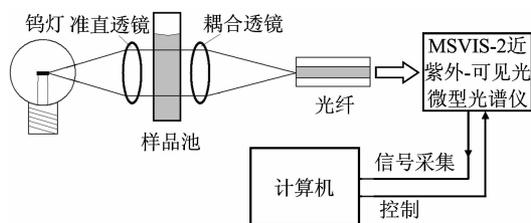


Fig. 1 Scheme of the micro-spectrometer analytical system

微型光谱仪是光谱分析系统的核心, 为了便于食品检测装备的二次开发, 在满足食品检测对光谱分辨率要求的前提下, 重点提高了微型光谱仪对弱光检测的灵敏度。微型光谱仪的光学基本结构如图 2 所示, 包括带 SAM905 连接器的光纤(1)、硅狭缝(2)、平场凹面光栅(3)、平面反射镜(4)、消二级谱滤光片(5)、柱面镜(6)、CCD 探测器(7)和用于消除二级谱杂散光的挡光板组(8)。其中光纤采用石英光纤, 以增加对紫外光的传输效率, 光纤芯径可在 $50 \sim 400\ \mu\text{m}$ 范围内可选; 硅狭缝采用硅片利用湿化腐蚀而成, 狭缝宽度为 $100\ \mu\text{m}$, 高度约为 1 mm; 消二级谱滤光片是将石英玻璃片分为两段, 大于 400 nm 波长的一段, 镀膜形成长通滤光片, 从而消除波长小于 400 nm 的二级谱; 柱面镜放置在 CCD 探测器上方, 汇聚弧矢光线于探测器探测面, 以提高系统对弱光的检测灵敏度; 两组挡光板用于消除一级衍射光和高级次衍射光。该微型光谱仪的信号采集卡采用 USB 接口或并口采集数据, 为了便于吸光度的检测, 在微型光谱仪的信号采集电路中, 除了线性输出通道外, 还加入了对数通道, 以提高对低浓度样品检测的灵敏度。可以通过软件设置实现两种通道的选择。

经过试验测试, 微型光谱分析系统的基本参数为: 光谱

范围为 $330 \sim 780\text{ nm}$ 、光谱带宽 2 nm、光谱分辨率为 7 nm ($100\ \mu\text{m}$ 狭缝)、波长准确性 $\pm 0.9\text{ nm}$ 。

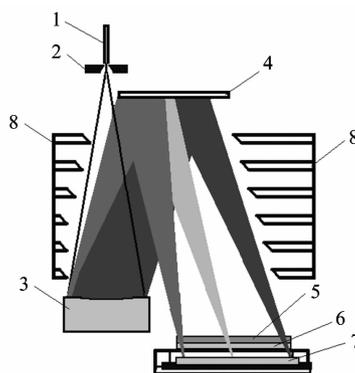


Fig. 2 Optical scheme of the micro-spectrometer analytical system

1.3 微型光谱分析系统检测食品中山梨酸含量

1.3.1 样本预处理和制备

采用的样本为牛肉粒(流浪汉品牌, 重庆产)。将牛肉粒用固体捣碎机捣碎, 准确称取 5.00 g 于研钵中。加入适量水, 研成稀浆状, 放入 50.00 mL 具塞比色管中, 用少量水洗研钵 2 次, 洗液并入比色管中。加水至刻度, 超声提取 30 min, 静置。取上层液离心 ($4000\text{ N} \cdot \text{min}^{-1}$) 15 min。吸取离心后的上层清液 10.00 mL 于 25.0 mL 分液漏斗中, 以 (1+1) 盐酸调节酸性 ($\text{pH} < 2$)。然后用乙醚 15.0 mL 和蒸馏水 10.0 mL 洗涤两次, 每次振摇 1 min, 弃去水层。醚层加入 5.0 mL 1% 碳酸氢钠溶液振摇 1 min, 分层后水相移入 10.00 mL 容量瓶中。容量瓶置于 $40 \sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中保温 2~3 min, 挥去残余的乙醚后, 冷却至室温, 加水至刻度, 混匀备用。

1.3.2 山梨酸测定

采用标准加入法进行。用 4 倍体积的水稀释 1 体积的山梨酸标准储备液, 得到 $2.036 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的山梨酸标准溶液。准确吸取 1.3.1 中山梨酸提取液 2.00 mL 分别置于 5 个 25.00 mL 容量瓶中, 再在其中分别加入 0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00 mL 山梨酸标准使用液, 加入去离子水至 10 mL。加入 4.00 mL 1.1.1 中制备的铬酸-硫酸溶液, 放入沸水浴中加热 10 min。然后加入 4.00 mL 1.1.2 中制备的硫代巴比妥酸溶液, 再置于沸水浴中加热 20 min。溶液呈粉红色, 取出放在冰水浴中冷却, 用去离子水稀释至刻度。以试剂空白做参比, 扫描 $400 \sim 700\text{ nm}$ 波长范围内的吸收光谱。每个浓度测定三次, 取平均值, 绘制曲线。

2 结果和讨论

2.1 预处理方法和技术

传统的水蒸气蒸馏法提取^[12], 操作繁琐, 耗时长, 且当乙醇存在时, 会被重铬酸钾氧化为乙醛, 此物质和硫代巴比妥酸反应后, 会对山梨酸的测定产生严重干扰。根据样本的特点, 提取方法发展到玻璃纸透析、液液萃取、固相萃取等。本实验采用了 1.3.1 中液液萃取提取法, 该法可以完全除去

高浓度的糖类及大量乙醇,天然色素和合成色素等物质,且操作简便,提取时间也大大缩短。

2.2 牛肉干中山梨酸的测定

采用标准加入法测定牛肉干中的山梨酸,根据 1.3.2 中的步骤,以最大吸收峰 531 nm 处的吸光度与山梨酸的浓度关系,利用外推法得到曲线如图 3,线性回归方程为 $y=0.508x+0.040$, $R^2=0.9989$ 。外推得截距 $a=0.040$,斜率 $b=0.508$ 。根据式 $c_x=b/a$ 可以计算出试样中浓度为 $7.87 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。代入下式得到牛肉干中山梨酸的含量为 $1.97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$M = \frac{xV_1V_0 \times 1000}{mV_2 \times 1000}$$

式中 M 为样品中山梨酸的含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), m 为样品的取样量(g), x 为 $y=0$ 时由回归方程得到的 x 的绝对值($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V_0 为样品前处理时的定容体积(mL), V_1 为标准系列定容的体积(mL), V_2 为样品处理液取样量(mL)。计

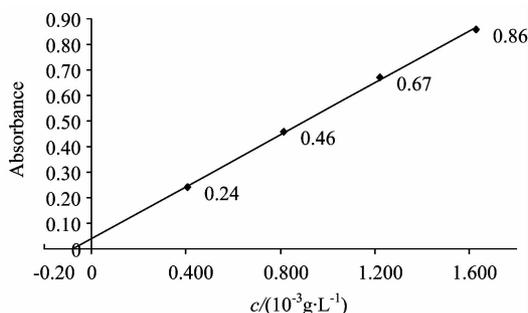


Fig. 3 Calibration curve for sorbic acid detection

算结果小数点后保留两位有效数字。

2.3 回收率实验

在配制的适量浓度山梨酸标准试液中,按标准加入法加入系列不同浓度山梨酸标准溶液,应用本文研发的微型光谱分析系统,采用 1.3.2 中的标准加入法对其进行测定。实验中山梨酸的回收率在 99.2%~99.5%,RSD 为 0.14% ($n=5$),结果显示:微型光谱分析系统和测试技术的准确度和精密度可满足相关的测试要求。

Table 1 Experimental results of recovery($n=5$)

加入量 /($10^{-5} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测出量 /($10^{-5} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收方程	回收率 /%	RSD /%
1.000	0.992	$y=0.1018x+0.0101$	99.2	
2.000	1.990	$y=0.1025x+0.0204$	99.5	
3.000	2.979	$y=0.1047x+0.0312$	99.3	0.14
4.000	3.976	$y=0.1031x+0.0410$	99.4	
5.000	4.975	$y=0.1021x+0.0508$	99.5	

3 结 论

基于微型光谱仪的光谱分析系统是一种新型的食品检测装备,通过自制微型光谱仪分析系统,采用标准加入法,对牛肉干样品中的食品添加剂山梨酸含量进行了测定。该方法有效地消除了测量中基体的物理干扰和化学干扰,实现了食品中山梨酸含量的准确、简便、快速检测。同时,该方法具有很强的拓展性,可以推广到其他食品添加剂的快速检测,为研制基于微型光谱分析系统的食品检测装备奠定了基础。

References

- [1] Zhang X F, Xu S X, Sun Y H, et al. Chromatographia, 2011, 73(11-12): 1217.
- [2] YANG Feng-yan, SUN Yu-juan(杨凤艳, 孙玉娟). Chinese Journal of Health Laboratory Technology(中国卫生检验杂志), 2010, 20(08): 1873.
- [3] GB/T 5009.29-2003 国家标准“食品中山梨酸、苯甲酸的测定”。
- [4] Malcolm Andrew, Wright Steven, Richard R A. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011, 25(21): 3281.
- [5] Chen Chilai, Zhao Cong, Wang Dianling. Micronanoelectronic Technology, 2011, 48(2): 112.
- [6] Zhang Zhongwei, When Zhiyu, Zeng Tianling. Proceedings of the SPIE-The International Society for Optical Engineering, 2011, 8193: 81933.
- [7] ZHAO Shu-li, LIAO Ning-fang, TAN Bo-neng, et al(赵淑莉, 廖宁放, 谭博能, 等). Optical Technique(光学技术), 2010, 36(6): 848.
- [8] Zhao Defeng, Zhu Tong, Chen Qi. Science China-Chemistry, 2011, 54(1): 154.
- [9] Sun Tianxi, Liu Zhiguo. Applied Spectroscopy, 2011, 65(12): 1398.
- [10] LI Zhu-yun, WANG Li-hua, WANG Lu-min, et al(李竹云, 王丽华, 王鲁敏, 等). Food Science(食品科学), 2008, 29(3): 429.
- [11] Zhang Zhe, Qi Zhimei. Analytical Chemistry, 2010, 38(11): 1538.
- [12] NIU Jin-yang, GUO Wen-ping, ZHAO Rong, et al(牛晋阳, 郭文萍, 赵榕, 等). Meat Industry(肉类工业), 2007, 02: 28.

Detection of Sorbic Acid in Food by Homemade Micro-Spectrometer Analytical System

CHUAN Na^{1, 2}, XU Yi^{1, 2*}, CHEN Gang^{1, 3}, WEN Zhong-quan^{1, 3}, HE Li^{1, 2}, WEN Zhi-yu^{1, 3}

1. National Key Discipline Lab of Novel Micro-nano Devices and System Technology, Chongqing University, Chongqing 400030, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China

3. College of Opto-Electronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China

Abstract A homemade micro-spectrometer analytical system was developed for the quantitative determination of the sorbic acid in the food based on the photometric principle. And with the standard addition method it was applied to eliminate the interference coming from the food substrate. The detecting result illustrated a good relativity in the range of 0~10.0 mg · L⁻¹ with the linear correlation coefficient of 0.998 9, and the sample recovery was 99.2%~99.5% with RSD of 0.58%. The micro-spectrometer analysis system has shown potential prospective application in the fields of rapid and high performance detection for food additives.

Keywords Micro-spectrometer analytical system; Standard addition method; Sorbic acid

(Received Nov. 30, 2011; accepted Mar. 28, 2012)

* Corresponding author