

分光光度法测定食品中的溴酸盐

孙 平 高秀敏 海维维 张津凤

(天津科技大学)

【摘 要】 本试验选择酚噻嗪乙腈溶液与微量溴酸盐进行生色反应, 并通过分光光度法进行分析研究, 试验在不同的条件下, 分析影响测定溴酸盐的试验因素, 最终完成确定了对微量溴酸盐的光度分析方法。该方法的检测范围为 $0.1 \sim 0.9 \mu\text{g}/\text{mL}$, 检出限达到 $0.1 \mu\text{g}/\text{g}$ 以下。在对实际样品进行的对照分析中, 得到了满意的结果。本方法具有灵敏度高、简便、快速、易操作的特点, 是测定食品中溴酸盐的理想方法。

【关键词】 溴酸盐; 分光光度法; 酚噻嗪; 乙腈

中图分类号: TS261.1 文献标识码: A 文章编号: 1009-1807(2005)06-0079-03

溴酸盐是一种传统的食品添加剂, 常用于对面粉的改良处理。其作用原理是使蛋白质结构中的巯基 ($-\text{SH}$) 氧化成二硫键 ($-\text{S}-\text{S}-$), 形成网状结构, 从而增强面粉的弹性和持气性, 以致面团产生坚韧的、蓬松的、柔软的感觉效果, 因此溴酸盐在面制品中的添加应用最为广泛。近年来通过某些动物实验发现, 溴酸盐对遗传致畸、致癌试验均有阳性效果, 一些国家已经开始对食品中溴酸盐的使用采取了严格限制, 甚至有些国家已建议取消其食品中的使用。由于溴酸盐在食品中使用历史较长, 并且普遍存在着超量使用现象 (参见表 2 对试验中的样品测定结果), 这无疑给消费者的健康带来隐患, 因此加大对食品中溴酸盐的检测及其管理的力度已经成为学术界和公共卫生方面的迫切要求。我国虽有面粉中溴酸盐使用量在 $0.03\text{g}/\text{kg}$ 以下、成品不得检出的限制标准, 但在检测和管理方面缺少一种较为简单、准确的分析方法, 以帮助有关部门对其监测和管理。目前对溴酸盐测定有碘酸钾滴定方法, 该方法灵敏度低、准确度差, 难以满足微量分析的要求; 且对面制品的测定, 需要复杂的预处理; 另外在使用分子荧光、高压液相、流动注射分析中也存在操作复杂、预处理困难等问题。S. Farrell 等人使用酚噻嗪衍生物 (10H- 酚噻嗪、氯丙噻、三氟拉噻) 对溴酸盐进行了光度测定, 并得到了较好的灵敏度。试验发现, 使用酚噻嗪的甲醇溶液稳定性较差, 本文采用乙腈做溶剂, 使用简单的酚噻嗪做显色剂进行条件试验和对样品分析, 结果表

明, 测定体系稳定性及灵敏度均有所提高。本方法不受其他成分影响, 适宜复杂食品中溴酸盐的测定, 具有操作方便、检测快速、灵敏度高、使用仪器简单等特点, 可作为对食品添加剂监测管理的常规分析方法。

1 试验仪器与材料

1.1 试验仪器

722 光栅分光光度计 (上海精密仪器公司)、LD5-10 离心机 (北京医用离心机厂)、SHB-B95A 型循环水式多用真空泵 (郑州长城科贸有限公司)、电热恒温水浴锅 (天津市中环试验电炉有限公司)。

1.2 试验材料

溴酸钾 (AR), 天津市佳兴化工仪器有限公司; 酚噻嗪 (CP), 中国浙江菱湖精细化工厂; 乙腈 (AR), 天津市四通化工厂; 检测样品, 市售面包及面粉。

2 试验条件

试验中选择并配制了溴酸钾溶液 ($5.0 \mu\text{g}/\text{mL}$)、 $0.12\text{g}/\text{L}$ 酚噻嗪乙腈溶液、 $5\text{mol}/\text{L}$ 盐酸溶液等试验溶液。并且通过不同的试验条件, 对显色系统进行了试验研究。

2.1 吸收曲线

在溴酸钾浓度为 $0.4 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、盐酸浓度为 $3\text{mol}/\text{L}$ 的条件下, 测定生色体系的吸收曲线 (见图 1), 试验得到的最大吸收波长 ($\lambda_{\text{max}} = 518\text{nm}$) 与相关报道是一致的。

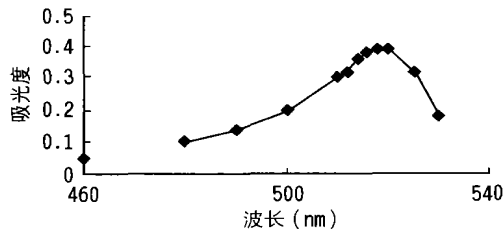


图1 溴酸盐与酚噻嗪乙腈溶液的生色体系的吸收曲线

2.2 盐酸浓度的影响

试验中发现酸的种类及其浓度对体系的显色效果有显著的影响,在磷酸、硫酸与盐酸中比较,盐酸的效果最好,其浓度对显色的影响如图2所示。

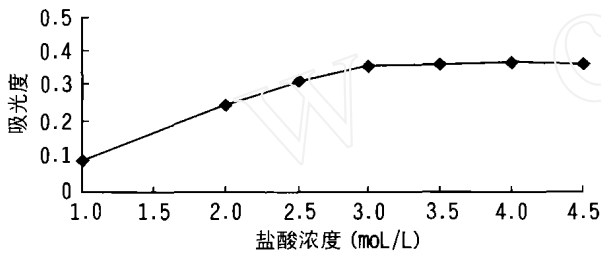


图2 生色体系的盐酸浓度对吸光度的影响

2.3 显色温度对生色效果的影响

通过适度加热可使反应加快,使生色体系尽快达到最高值。但是温度过高会破坏生色系统,使颜色出现严重的褪色,通过温度曲线(见图3)可以看出,50℃是最好的显色温度。

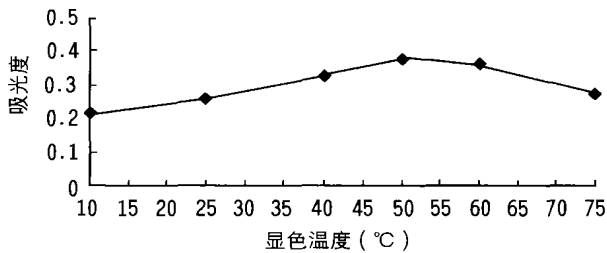


图3 显色温度对生色效果的影响曲线

2.4 显色剂酚噻嗪用量与显色时间

试验发现,酚噻嗪的甲醇溶液不稳定,极易发生沉淀。本试验采用乙腈做溶剂,与甲醇相比较,不仅其稳定效果好,而且灵敏度也有所提高。从试验结果(见图4、图5)看出,使用过量的酚噻嗪,并延长显色时间是不影响体系的吸光度及其稳定性。

2.5 干扰元素

试验考虑到相关食品中伴随成分的影响,故通过添加一定量常见物质后,进行光度测定,结果见表1,并进行干扰和影响分析,结果表明当V_C量较多时,有一定干扰

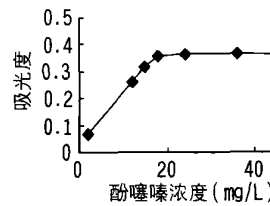


图4 显色剂酚噻嗪用量对生色效果的影响

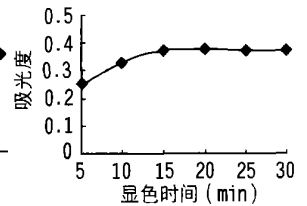


图5 显色时间对生色效果的影响

作用外,大部分物质不影响对溴酸盐的测定。对11次的测定结果,其变异系数93.5%;摩尔吸光系数 1.53×10^5 。

表1 添加物质后吸光度的变化(25mL 试验溶液含10μg 溴酸钾)

物质	食盐	糖	赖氨酸	碳酸钠	V _C 溶液	糊精	空白
用量	0.5mg	0.5mg	0.1mg	0.5mg	0.5mg	0.5mg	
吸光度	0.375	0.380	0.378	0.384	0.371	0.384	0.379

3 实际测定

对市售的一些面包、面粉样品进行了分析测定。称量的样品仅需撕碎处理,再用重蒸馏水进行3~5次拌匀提取,经过离心40min,得粗离心液,再经真空泵抽滤,得滤液,将滤液移入容量瓶中,以重蒸馏水定容。移取一定量样液进行显色,完全显色后,以试剂空白为参比,测定吸光度,根据标准工作曲线(见图6)上查出相应的溴酸钾量,并计算样品中溴酸盐的含量。测定结果与部分液相色谱的分析见表2。

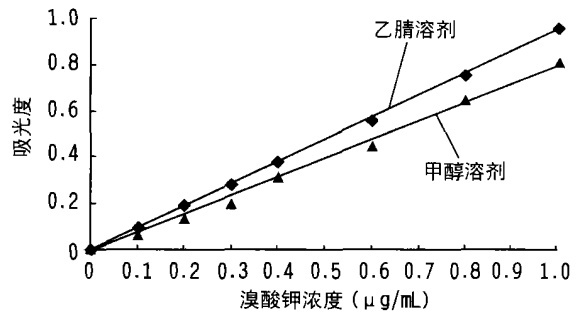


图6 标准工作曲线

表2 样品中溴酸盐含量(mg/kg)(以KBrO₃计)

样品名称	自制面包	鲜奶土司	面包	甜面包	咸面包	面粉
含量(本法)	5.0	5.2	6.2	10.5	8.4	5.3
含量(LC法)	—	4.6	7.0	9.6	7.9	5.0

4 结果与讨论

通过试剂酚噻嗪与微量溴酸钾进行的显色反应及条件试验结果分析,本方法的检测范围达到 (下转第83页)

烘干脱水。潮湿薯粉在变径的管道中,与干燥的热空气流形成非稳状态的、有相对速度差的同向快速运动,高效率的相互传质,使潮湿薯粉得以快速干燥,旋风分离器将脱水薯粉收集下来。第一级干燥后的在线产品的含水量可控制在12%~15%。

2.11 筛分工序

干燥后的在线产品通过筛分装置,将其分成以下3种组分和流向:粗大颗粒组分将脱离生产线,做饲料用;中粒径和一部分小粒径组分,送至搅拌工序作回填料用;另一部分小粒径组分,将作为在线产品被输送至二次干燥(灭菌)工序。

2.12 二次干燥(灭菌)工序

应用微波能技术既能满足含水量不高的在线产品低温脱水的工艺要求,又能获得所需的消毒灭菌效果。据资料介绍:微波能一般在70℃就可全部杀死大肠杆菌,在80~90℃,只需2~3min细菌总数就大大降低。速度快,时间短,因此可保全马铃薯颗粒全粉中的营养成分和风味物质,并延长保质期,对提高产品质量有显著的效果。

2.13 冷却与筛分工序

经干燥工序后的马铃薯颗粒全粉在线产品在气流输送装置中,与冷空气充分混合、传质,其内储的高温得以有效地散失,并迅速地降到适宜包装的温度,再经过筛分装置剔除不符合粒度要求的在线产品及混入的杂物,使合格的在线产品进入包装袋后,不会因其内储的高温、及因内储高温而继续挥发出的水分和其他杂物而影响产品质量。

2.14 包装工序

合格的马铃薯颗粒全粉在线产品进入包装工序,经称重计量后进入包装袋,封袋、缝口后下线成为成品。马铃薯全粉内包装袋采用食品用聚乙烯塑料薄膜制成,排气后绳索扎口,外包装袋采用纸塑复合材料,用维尼龙线缝口。

马铃薯雪花粉与马铃薯颗粒全粉生产工艺在蒸煮制泥工序之前基本相同。制泥工序之后的各工序操作要点如下:

干燥工段:将制好的薯泥通过输送泵送入滚筒干燥机进行干燥,其水分控制在10%以下。

破碎工段:干燥后的大张半成品经破碎成2~8mm的雪花粉。

粉碎、收集、除尘工段:由于雪花粉容重很小,不利于贮存和运输。将雪花粉粉碎到60目筛下除尘收集,以降低贮运成本,同时也方便食品加工厂使用。

马铃薯全粉产品的品质与生产控制有着密切的关联,其加工技术中的工艺控制及生产控制水平和成套设备的水平,有待于业内的工程技术人员共同去探索和提高,这也是全面提高马铃薯全粉品质的保障。

收稿日期:2005-02-10

作者简介:何贤用,男,东台市食品机械厂有限公司总经理,主要从事淀粉设备的开发与研究工作。

通讯地址:(224237)江苏省东台市

(上接第80页)

0~0.9μg/mL,检出限低于0.1μg/g以下。在实际样品的测定中,与高压液相色谱分析比较,具有灵敏度高、简便、快速、易操作的特点,可满足食品中对溴酸盐测定的基本要求。试验中通过选择溶剂、变化反应条件确定了分析测定的试验要点,使分析方法完整化,有利于对食品添加剂的监测和科学化管理。

参考文献

- 1 刘勇建等.离子色谱法测定饮用水 [J].环境科学,2002,21(20):203~204.
- 2 王伟等.溴酸盐的遗传毒性 [J].环境与健康,2003,20(3):137~138.
- 3 Kurokawa Y. et al (1983). Carcinogenicity of potassium bromate administered orally to F344 rats [J]. Natl. Cancer Inst. 71: 965~972.
- 4 Crosby. L. M., et al. Morphological analysis correlates with gene expression changes in cultures F344 rat mesothelial cells, Toxicol.

Appl. Pharmacol. 2000, 169 (3): 205~221.

- 5 Kurokawa, et al, Dose - response studies on the carcinogenicity of potassium bromate in F344 rats after long - term oral administration. J. Natl. Cancer Inst. 1986, 77: 977~982.
- 6 中国谷物油脂化学研究所,美国谷物协会(AACC)审批方法,全国粮油科技情报站,北京,1983,第8版.
- 7 Gahr A, et al. Fluorimetric determination of bromate by ion exchange separation and post - column derivatization, Microchimica Acta, 1998, 129 (3 - 4), 281~290.
- 8 Wang Ketai, et al. Determination of bromate in bread additives and flours, Food Chemistry, 2000, 70, 509~514.
- 9 S. Farrell, et al. Spectrophotometric determination of bromate ion using phenothiazines, Analytica Chemistry Acta, 1995, 313, 121~129.

收稿日期:2005-02-21

作者简介:孙平(1955-),男,天津科学大学食品工程与生物技术学院副教授,研究方向为食品添加剂研发与农产品加工。

通讯地址:(300222)天津市河西区大沽路1038号