

食品化学分析

SHIPIN
HUAXUE
FENXI

上海商品检验局主编
上海科学技术出版社



食品化学分析

上海商品检验局 主编

黄伟坤 赵国君 赖献桐 毛显林 韦光果 编写

一九八〇年三月十八日

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书主要介绍食品化学分析的方法及其原理。全书共十三章,前五章除第一章对食品化学分析的重要性、基本技术、样品采集和结果处理作简要叙述外,着重介绍了食品的一般成分分析、微量元素的测定、添加剂的测定和食品中有害物质的测定;第六章至第十三章分别介绍了乳与乳制品、肉与肉制品、蛋与蛋制品、水产品、罐头食品、糖果类和饮料酒等各项的测定。本书对每一项目的测定,既简述了方法原理,又详述了分析程序和操作的注意事项等。

本书可供食品工业检验人员、食品卫生系统化验人员和商品检验人员以及有关食品卫生专业院校的师生参考。

食品化学分析

上海商品检验局 主编

黄伟坤 赵国君 赖献桐 毛显林 韦光泉 编写

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷三厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 23.25 字数 552,000

1979年10月第1版 1979年10月第1次印刷

印数 1—15,000

书号: 15119·2006 定价: 2.15元

前 言

食品是人类生命活动不可缺少的物质来源。食品卫生与人民健康关系极为密切。随着我国食品工业生产和食品科学技术的不断发展以及对外贸易的需要,对食品质量和卫生要求也越来越高。尤其是食品在原料来源、生产加工、保藏和运输过程中经受污染后,这些污染物质对人体健康有很大的危害性,因此对食品的分析工作提高到一个重要的地位。

为了保证食品的正常品质,做好食品的卫生监督,开展食品科学技术研究,开发食品工业新途径,提高食品产品质量和找寻食品污染的来源,以及人们对各种有效营养物质的需要和各种污染物质的分析,并由于科学技术的发展,新型仪器的生产和使用,对食品检验和分析方面的书籍日益需要。因此,我们结合日常检验工作的实践,并搜集了一些国内外的资料,编写成《食品化学分析》一书,以适应食品化学分析工作的实际需要。书中不但介绍了有关各种食品的品质分析、食品中一般成分的分析,而且介绍了食品中微量元素、添加剂、有害物质等的检测方法,对于食品分析中有关试剂配制等,也列入附录部分,以利查阅。

在编写本书时,着重于实际操作,同时也对分析方法的原理作扼要的说明。除了一般常用的食品化学分析方法外,还介绍了一些国内外新的测试方法,包括一些气相色谱仪、原子吸收分光光度计、荧光分光光度计和氨基酸测定仪的应用等。由于食品的品种多、分析内容复杂和分析技术的不断发展,加上我们水平有限,因此书中难免有许多不足之处,希望读者和使用单位提出宝贵的意见。

本书在编写过程中,承蒙上海梅林罐头厂、上海乳肉管理所和无锡轻工业学院的大力支持,承蒙上海商品检验局吴传熙工程师和无锡轻工业学院汤逢教授的详细审阅,谨此表示致谢。

编 者

一九七八年十月

凡 例

一、采用的名词：采用已有统一规定或习惯上通用者，如酒精、醋酸和氨水即是指乙醇、乙酸和氢氧化铵溶液。有的学名太长，则采用习惯上通用的缩写或商品名称，如 EDTA（即为乙二胺四乙酸），EDTA-2Na（即为乙二胺四乙酸二钠），DDT（即为二氯二苯三氯乙烷），六六六（六氯环己烷）。

二、采用的单位：采用公制单位。

温度：以摄氏温度计算，以 $^{\circ}\text{C}$ 表示。

长度：1 米 (m) = 10 分米 (dm) = 100 厘米 (cm) = 1000 毫米 (mm)；

1 微米 (μ) = 10^{-6} 米 (m) = 1000 毫微米 (m μ 或 nm)。

重量：1 公斤 (kg) = 1000 克 (g) = 1,000,000 毫克 (mg)；

1 毫克 (mg) = 1000 微克 (μg)；

1 微克 (μg) = 1000 毫微克 (ng)。

容量：1 升 (l) = 1000 毫升 (ml)；

1 毫升 (ml) = 1000 微升 (μl)。

面积：1 平方米 (m^2) = 10^2 平方分米 (dm^2) = 10^4 平方厘米 (cm^2) = 10^6 平方毫米 (mm^2)。

三、水：除注明为普通水或自来水外，其余都为蒸馏水。在微量成分分析中，一般均指不含有待测成分的重蒸馏水或去离子水。

四、温箱和烘箱：除注明者外，一般为 37°C 温箱和 $100\sim 105^{\circ}\text{C}$ 烘箱。

五、水浴：除回收有机溶剂及注明温度者外，其余均指沸水浴 (100°C)。

六、溶液：除注明者外，“溶液”或“液”均指水溶液。

七、在“操作方法”项中所写的各种试剂，为简便起见，一般都不再标明浓度，可参照“试剂”项。试剂的级别凡是分析纯，则不再注明。

八、试剂名称前或后附注的 (1:2)、(5:3) 等符号，系表示试药与水的容量比。例如 1:9 硫酸，表示 1 体积硫酸与 9 体积水配制而成。

九、溶液浓度或物质含量：

1. N 指当量浓度（亦称规定浓度），表示 1 升溶液中含有溶质的克当量数。

2. M 指克分子浓度，表示 1 升溶液中含有溶质的克分子数。

3. T 指滴定度，在实际应用中一般表示每毫升标准溶液相当于被测物质的毫克数。例如 0.1 N 硝酸银溶液 1 毫升相当于氯化钠 5.85 毫克，则 $T = 5.85$ 毫克/毫升（有时也可以用克/毫升表示）。

4. 溶液的浓度以 % 表示为：

(1) 指固体溶质重量与溶液容量的百分比；例如 5% EDTA 溶液，表示 100 毫升溶液中含有 EDTA 5 克。

(2) 指液体溶质容量与溶液容量的百分比；例如 50% 醋酸溶液表示 100 毫升溶液中含

有醋酸 50 毫升。

(3) 虽为液体与液体混合,但液体本身并非单一物质,则指其中一主要成分的重量与溶液容量的百分比;例如 10% 盐酸,指 100 毫升该溶液中含有氯化氢 10 克,而不是含浓盐酸 10 克。

5. 毫克%(mg%),表示 100 克样品中所含某物质的毫克(mg)数。

6. ppm (part per million), 表示百万分之一(10^{-6}), 也可以表示为毫克/公斤 (mg/kg) 或微克/克 ($\mu\text{g/g}$)。

ppb(part per billion),表示十亿分之一(10^{-9}), 也可表示为微克/公斤($\mu\text{g/kg}$)。1 ppb = 1/1000ppm。

ppt (part per trillion), 表示万亿分之一(10^{-12}), 也可表示为毫微克/公斤 (ng/kg)。1ppt = 1/1000 ppb。

目 录

凡例

第一章 绪论 1

- 一、食品分析技术的进展 1
- 二、食品化学分析的基本要求 5
- 三、样品的采集、制备与保存 6
- 四、分析结果的表示与数据处理 7

第二章 食品的一般成分分析 11

第一节 水分与干燥物 (干物质) 11

- 一、烘干法 11
- 二、蒸馏法 12

第二节 灰分 13

- 一、总灰分 13
- 二、水溶性灰分与水不溶性灰分 13
- 三、酸溶性灰分与酸不溶性灰分 14

第三节 脂肪 14

- 一、索氏抽提法 14
- 二、皂化法 15
- 三、碱性乙醚抽取法 16
- 四、酸性乙醚抽取法 17
- 五、快速法 17

第四节 蛋白质与氨基酸 19

- 一、蛋白质的测定 19
- 二、氨基酸总量的测定 23
- 三、氨基酸的分离与鉴定 26

第五节 碳水化合物 30

- 一、总糖的测定 30
- 二、还原糖的测定 34
- 三、淀粉的测定 36
- 四、粗纤维的测定 38
- 五、果胶质的测定 39

第六节 维生素 42

- 一、维生素A的测定 42
- 二、维生素B₁的测定 45
- 三、维生素C的测定 49

四、维生素D的测定 55

五、维生素E的测定 57

第七节 氯化物 58

- 一、硝酸银滴定法 58
- 二、电位滴定法 59

第八节 酸度 60

- 一、总酸度的测定 60
- 二、挥发酸的测定 61
- 三、有效酸度(pH值)的测定 62

第三章 食品中微量元素的测定 64

第一节 金属元素 64

- 一、铅的测定 64
- 二、锡的测定 67
- 三、铜的测定 69
- 四、锌的测定 70
- 五、总汞量的测定 71
- 六、甲基汞的测定 75
- 七、铬的测定 78
- 八、镉的测定 79
- 九、锑的测定 81
- 十、锰的测定 83
- 十一、铝的测定 83
- 十二、铁的测定 84
- 十三、钙的测定 85
- 十四、铜、铅、镉、锌的火焰原子吸收分光
光度测定法 86
- 十五、铬的火焰原子吸收分光
光度测定法 89

第二节 非金属元素 90

- 一、砷的测定 90
- 二、硒的测定 95
- 三、磷的测定 97
- 四、碘的测定 99

第四章 食品中添加剂的测定 101

第一节 防腐剂 101

一、苯甲酸及其盐的测定	101	四、黄曲霉毒素 B ₁ 标准的浓度及纯度 的检验方法	161
二、山梨酸及其盐的测定	104	第四节 苯并芘的测定	163
三、脱氢醋酸及其盐的测定	106	一、薄层层析法	163
四、过氧乙酸的测定	108	二、荧光分光光度法	164
五、对羟基苯甲酸的测定	109	第五节 酚与苯的测定	166
第二节 抗氧化剂	110	一、酚的测定	166
一、没食子酸丙酯(PG)的测定	110	二、苯的测定	168
二、叔丁基对羟基茴香醚 (BHA)的测定	111	第六节 多氯联苯的测定	170
三、2,6-二叔丁基对甲酚 (BHT)的测定	112	一、气相色谱法	170
四、BHA 与 BHT 的分离和测定	114	二、薄层层析法	171
第三节 发色剂	116	第七节 亚硝胺类化合物的测定	172
一、硝酸盐与亚硝酸盐的测定	116	一、比色法	172
二、亚硝酸盐的荧光测定法	119	二、薄层层析法	174
第四节 漂白剂	121	三、气相色谱法	177
一、二氧化硫的测定	121	第八节 氰化物的测定	179
二、过氧化氢的测定	124	一、苦味酸试纸定性法	179
第五节 甜味剂(糖精与糖精钠)	125	二、吡啶盐酸联苯胺比色法	179
一、纳氏比色法	125	第九节 氟化物的测定	181
二、薄层层析法	126	一、扩散比色法	181
第五章 食品中有害物质的测定	128	二、氟离子选择电极法	182
第一节 有机氯农药残留量的 测定	129	第十节 4-甲基咪唑的测定	184
一、薄层层析法(连续展开式)	129	一、偶氮比色法	184
二、气相色谱法	138	二、薄层层析法	185
三、比浊法	138	第六章 乳与乳制品	187
第二节 有机磷农药残留量的 测定	140	第一节 鲜乳	187
一、薄层层析法	140	一、比重的测定	187
二、气相色谱法	147	二、脂肪的测定	187
三、酶化学法	147	三、总固体和非脂固体的计算	191
四、茚三酮比色法(适用于1605)	150	四、酸度的测定	192
五、亚硝酰铁氰化钠法 (1059 检定法)	151	五、磷酸酶的测定	192
六、敌敌畏含量的测定	152	六、过氧化物酶的测定	193
七、敌百虫含量的测定	153	七、加热时安定度的测定	194
八、杀虫灵残留量的测定	153	八、酒精试验	194
第三节 黄曲霉毒素的测定	155	九、加碱测定	195
一、黄曲霉毒素 B ₁ 的测定	155	十、掺水的检查	196
二、黄曲霉毒素 M ₁ 的测定	158	第二节 酸乳	197
三、微柱层析法	160	一、酸度的测定	197
		二、脂肪的测定	198
		第三节 甜炼乳	198
		一、水分的测定	198
		二、脂肪的测定	198

三、蛋白质的测定	199	第一节 鲜肉	210
四、乳糖和蔗糖的测定	199	一、挥发性盐基氮的测定	210
五、酸度的测定	202	二、粗氮定量检验	212
六、重金属(铜、锡、铅)的测定	202	三、硫代巴比妥酸(TBA)试验	212
七、粘度的测定	202	四、胆固醇的测定	213
八、钙盐沉淀物(小白点)的测定	203	第二节 腌、腊肉(包括腊肠)	215
九、维生素 A、B ₁ 、D 的测定	204	一、盐分的测定	215
第四节 淡炼乳	205	二、游离氨的测定	215
一、总固体的测定	205	三、三甲胺-氮的测定	215
二、脂肪的测定	205	四、亚硝酸盐的测定	217
三、蛋白质的测定	205	五、酸价的测定	217
四、乳糖的测定	205	六、硫代巴比妥酸试验	218
五、酸度的测定	205	第三节 肉松	218
六、重金属(铜、锡、铅)的测定	205	一、水分的测定	218
第五节 全脂奶粉	205	二、油量的测定	218
一、水分的测定	205	三、游离脂肪酸的测定	218
二、灰分的测定	205	第八章 蛋与蛋制品	219
三、脂肪的测定	205	第一节 全蛋粉与蛋黄粉	219
四、蛋白质的测定	206	一、水分的测定	219
五、乳糖的测定	206	二、油量(三氯甲烷浸出物)的测定	219
六、含糖奶粉中糖分的测定	206	三、游离脂肪酸的测定	220
七、溶解度的测定	206	四、 α -淀粉酶活力的测定	221
八、酸度的测定	206	五、溶解指数的测定	222
九、重金属(铜、铅、锡)的测定	206	第二节 干蛋白	222
第六节 奶油	206	一、水分的测定	222
一、水分的测定	206	二、水溶物的测定	222
二、非脂固体的测定	207	三、打擦度的测定	223
三、脂肪的测定	207	第三节 冰蛋	223
四、盐分的测定	207	一、水分的测定	223
五、酸度的测定	207	二、油量(三氯甲烷浸出物)的测定	223
第七节 麦乳精	207	三、游离脂肪酸的测定	223
一、比容的测定	208	第四节 盐基黄	223
二、水分的测定	208	一、水分的测定	223
三、灰分的测定	208	二、油量(三氯甲烷浸出物)的测定	223
四、脂肪的测定	208	三、游离脂肪酸的测定	224
五、蛋白质的测定	208	四、盐分(氯化钠)的测定	224
六、总糖量的测定	208	五、苯甲酸及其盐的测定	225
七、溶解度的测定	208	第五节 皮蛋	226
八、重金属(铜、锡、铅)的测定	208	一、水分的测定	226
九、砷的测定	209	二、油量(三氯甲烷浸出物)的测定	226
十、磷的测定	209	三、游离脂肪酸的测定	226
第七章 肉与肉制品	210	四、灰分的测定	226

五、盐分(氯化钠)的测定	226	一、镀锡薄板及空罐有关项目	
六、总碱度的测定	227	的测定	259
七、铅的测定	227	二、焊料成分(锡、铅、铋)的测定	265
第九章 水产品	228	三、玻璃瓶的试验	269
第一节 一般成分分析	228	第十一章 糖果类	270
一、水分的测定	228	第一节 糖分的测定	270
二、脂肪的测定	228	一、还原糖的测定	270
三、蛋白质的测定	228	二、多糖成分的测定	271
四、砂分(酸不溶物)的测定	228	第二节 焦油色素的测定与包装纸中	
五、盐分的测定	228	荧光剂的鉴定	273
第二节 质量检查和有害		一、焦油色素的分离、鉴定和	
物质的测定	228	定量测定	273
一、挥发性盐基氮的测定	228	二、包装纸中荧光剂的鉴定	277
二、氮含量的测定	228	第十二章 饮料酒	278
三、三甲胺-氮的测定	229	第一节 白酒	278
四、组胺的测定	229	一、酒精度的测定	278
五、吲哚的测定	232	二、总酯的测定	278
六、硼酸的测定	233	三、总醛的测定	279
七、明矾的测定	235	四、杂醇油的测定	280
八、汞含量的测定	237	五、糠醛的测定	281
九、河豚鱼毒素的测定	237	六、甲醇的测定	282
十、放射性物质污染——		七、芳香成分的测定	285
减钾总 β 的测定	238	第二节 黄酒	288
第十章 罐头食品	244	一、外观糖度的测定	288
第一节 肉禽类与水产生类罐头	244	二、真正糖度的测定	288
一、硫化氢的测定	244	三、糊精的计算	288
二、明胶含量的测定	244	四、浸出物的测定	288
三、鱼馅料制品中鱼肉含量的测定	245	五、无糖浸出物的计算	289
四、肉制品中含肉量的测定	245	六、甘油的测定	289
五、水分活性的测定	246	第三节 啤酒	291
六、肉制品中大豆蛋白的分离、		一、比重的测定	291
鉴定和定量测定	248	二、外观浓度的测定	291
七、腌制肉中亚硝基血色素的		三、实际浓度的测定	292
定量测定	249	四、酒精的测定	292
第二节 果蔬类罐头	251	五、原麦汁浓度的计算	292
一、糖水浓度和可溶性固形物		六、发酵度的计算	292
的测定	251	七、混浊度的测定	293
二、单宁的测定	253	八、糊精的计算	293
三、尿素的测定	255	九、游离 α -氨基氮的测定	293
四、番茄及其制品中番茄红素		十、总酸的测定	294
的测定	256	十一、蛋白质的区分	295
第三节 罐头容器及其它	258	十二、色度的测定	296

十三、二氧化碳的测定	297	第六节 食醋与冰醋酸	326
十四、泡沫性能的测定	298	一、醋酸含量的测定	326
十五、苦味质的测定	299	二、游离矿酸的测定	326
十六、多酚类物质的测定	300	第七节 植物油	327
十七、双乙酰的测定	303	一、比重的测定	327
十八、乙醛的测定	304	二、折射率的测定	327
十九、杂醇油的测定	306	三、酸价的测定	327
二十、甲醛的测定	307	四、碘价的测定	328
第十三章 调味品	320	五、皂化价的测定	328
第一节 食盐	320	六、氧化值的测定	329
一、水分的测定	320	七、过氧化值的测定	330
二、盐水浓度的测定	320	第八节 面粉与淀粉	331
三、钡、镁的测定	321	一、水分的测定	331
第二节 味精	322	二、酸度的测定	331
一、麸酸钠的测定	322	三、面粉中面筋含量的测定	331
二、灰分的测定	322	四、淀粉糊粘度的测定	332
三、灰分碱度的测定	323	五、直链淀粉和支链淀粉的测定	332
第三节 食糖	323	附录	333
一、蔗糖的测定	323	一、元素原子量表	333
二、灰分的测定	323	二、主要试剂分子量和当量表	335
第四节 饴糖与液体葡萄糖	324	三、常用 6 N 酸碱溶液的配制	336
一、比重的测定	324	四、常用指示剂的配制	336
二、麦芽糖的测定	324	五、常用标准溶液的配制和标定	
三、糊精的测定	324	(国家标准 GB601-65)	337
第五节 酱油与酱制品	324	六、基准试剂含量测定方法	345
一、游离氨氮的测定	324	七、常用无机化合物在水中的溶解度	348
二、氯化钠的测定	325	八、食物成分表	352
三、无盐固形物的测定	325	九、有关食品卫生标准规定	355
四、色率的测定	326	主要参考文献和资料	360

第一章 绪 论

食品是人类生活中不可缺少的物质，它提供维持人类生活活动的重要能量。你要知道食品中组分是什么？是否有对人体有害的物质存在？它的含量多少？都可以通过化学分析方法得到满意的解答。

一、食品分析技术的进展

在食品的常规分析中，主要应用容量法(滴定法)、重量法和比色法三种。比色法(包括单色法和混色法)中又有目视比色法、光电比色法和分光光度法三种。目视比色法设备和技术条件简单，但误差较大，往往不能得到准确的数值；光电比色法和分光光度法比目视法准确，重现性好，而分光光度计透过光线的波段比光电比色计狭窄，测定效果也好些。可根据具体情况选择。某些分光光度计的指示波长与真实波长误差较大，故应选择测定液的实际最大吸收波长进行测定，以提高测定灵敏度，减少误差。

由于某些测定溶液的最大吸收波长在紫外和红外波段，因此又发展了紫外分光光度法和红外分光光度法。

此外，在电化学和光学方面，还有电位、电导、电解、极谱、荧光、浊度、发射光谱、放射线、色度、电泳、折射、旋光等技术都有应用和发展，仪器也不断改进，这些方法和仪器在食品化学分析中被广泛地应用。在电化学方法中，离子选择电极法的发展引起了人们的注意。

近年来，色谱技术发展得极为迅速，这不仅是由于科学技术的突飞猛进，而且是由于环境保护及防止食品污染，保障人民身体健康的需要。从经典的纸色谱(纸层析)、柱色谱(柱层析)，发展到薄层色谱(薄层层析)、气相或液相色谱，以及各种方法的联用。例如气相色谱-质谱、气相色谱仪-质谱仪-计算机系统。核物理与化学的发展，开发了原子吸收光谱(包括有焰和无焰)及核磁共振方法和仪器。所有这一切，都为食品化学分析和食品科学研究提供了强有力的手段。现将吸收光谱分析法、荧光分析法、原子吸收分光光度法、离子选择电极法、薄层层析法、气相色谱法和色谱-质谱仪联用法等简介如下。

(一) 吸收光谱分析法(吸收光度法)

吸收光谱分析法在食品化学分析中是最常用的方法。其光谱范围主要是紫外光谱、可见光谱以及红外光谱。其基本原理是每一种物质的分子都有一定的电子运动能量、分子的振动能量和分子的转动能量，而且都具有量子化的特征，有一些特定的能级，它只能吸收或放出等于两个能阶之差的能量。因此，当各种不同波长的光分别通过一种物质时，只有某些特定波长的光量子能引起吸收，从而获得它的具特异性的吸收光谱，以此进行定性分析。但是一般地说来，在可见光和紫外光区域由于电子运动能级跃迁而产生吸收光谱特异性不显著，而在红外光区域由于分子振动和转动能级跃迁而产生的红外吸收光谱往往是具特异性的，这在化合物的鉴定方面具有重大意义。

如果测定一系列不同浓度的某一物质的吸收光谱，将获得一系列形状相似的曲线。同时

它们的吸收峰值与浓度成正比关系。遵从朗格-比尔定律:

$$E = KCl$$

式中: E ——消光值,即吸收光谱曲线峰值;

K ——吸收系数;

C ——被测溶液的浓度;

l ——吸收池厚度。

以此进行定量测定。

吸收光谱分析法,由于具有操作简便,测量迅速,灵敏度高,组分常可不经分离就能直接测定等特点,在食品化学分析中已成为常用的方法。红外分光光度计由于价格昂贵,对操作条件和技术要求较高,应用尚受到一定限制,但是紫外分光光度计、可见分光光度计已非常广泛地应用。

(二) 荧光分析法及荧光分光光度法

荧光分析法是一种高选择性、高灵敏度的分析方法。其基本原理是由于某些具有一定结构的荧光物质(一般都含有共轭双键体系),在获得一定波长的光能后,由基态跃迁到较高的能级(激发态),通过内能的转换,返回最低电子激发态的最低能级,再从这个状态回到基态,辐射出波长较长的光——荧光。

荧光分析法能测出两个特征光谱:一是发射光谱(荧光光谱),选择好适当的激发光波长及谱带宽度,并使它固定不变,而让发射光单色器的波长连续扫描,所记录的光谱图,反映了荧光强度随波长变化的情况;二是激发光谱,选择好适当的发射光波长及谱带宽度,并使它固定不变,而让激发光单色器的波长连续扫描,所记录的光谱图,反映了不同激发光波长对荧光强度的影响。这两个光谱的形状及峰值的位置对于每一种荧光物质是各具特征的,可用作物质的鉴别,特别是用作鉴别结构相似的物质。对于很稀的溶液来说,荧光强度在一定的条件下与荧光物质的浓度成正比,用以进行定量分析。

$$F \propto \phi \epsilon C I_0$$

式中: F ——荧光强度;

ϕ ——被测物质的量子效率;

ϵ ——吸收系数;

C ——被测物质的浓度;

I_0 ——入射光强度。

荧光分析法的特点是用于定性分析选择性强,且不受溶液的颜色和混浊的干扰;用于定量分析灵敏度高,可比吸收谱分析高到 1000 倍左右,有时可达微微克水平。近来,在食品化学分析中获得较为广泛的应用。例如,维生素 B₁、B₂、C、D、E 以及一些食品添加剂和食品中有害物质如黄曲霉毒素 M₁、3,4-苯并芘等常采用荧光分析法进行测定。

不过荧光分析的对象必须是能够产生荧光的物质,才能进行分析,其次必须考虑环境干扰因素。

(三) 原子吸收分光光度法

原子吸收分光光度法是近代发展非常快的一种分析方法,在食品化学分析中已被广泛使用,成为测定金属含量的通用方法。其基本原理是将被测元素的盐溶液经雾化喷入火焰,由于热离解,元素变成原子态(即火焰原子化),这样,得到的原子具有最稳定的电子排列,即

处于基态。当将发射该元素特征谱线的光波通过火焰时,光的能量即被吸收。在一定的条件下被吸收的能量大小与元素的浓度成正比,以此来推算该元素的含量。

$$E = \log \frac{I_0}{I} = KCl$$

式中: E ——吸收消光值;

K ——吸收系数;

C ——元素的浓度;

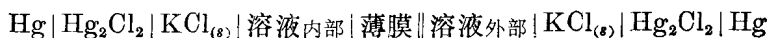
l ——吸收池厚度或火焰的光程距离。

原子吸收分光光度法的特点是测量灵敏度高,测量范围广(一般能达到 ppm 数量级浓度范围,如果采用特殊手段可达 ppb 级,亦能进行常量分析),分析干扰少,快速,简便,并可实现自动操作。

除了火焰原子化外,还有非火焰的热原子化和冷原子化法。热原子化法是将数微升试样进入碳、石墨或钼片炉内,试样经干燥、灰化,然后加热到白炽使金属原子化。热原子化法比火焰原子化法对多数金属而言,较为灵敏,这对分析食品中金属元素是十分有价值的。冷原子化法用来分析食品中汞的方法是十分成功的,测量灵敏度可达 0.001 微克。每测定一个样品仅需一、二分钟即可完成。

(四) 离子选择电极法

离子选择性电极法是一种利用某一特定的离子选择性电极,以电位法来测量溶液中该离子浓度的分析方法。pH 玻璃电极就是离子选择性电极的一种。其基本原理就是在溶液中某一特定的离子选择性电极的电位,在一定条件下依据被测离子的溶液薄膜界面的相界电位,并遵从能斯特方程式,与离子活度有一定的关系。例如,欲测溶液中 x 离子的浓度,则电池为:



电动势为:

$$E = \text{常数} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[X^-]_{\text{内}}}{[X^-]_{\text{外}}}$$

式中: R ——气体常数(少于 8.315 焦耳/度·克分子);

T ——绝对温度;

n ——物质当量数(当被测离子是 1 价,即 $n=1$);

F ——法拉第常数(96500 库仑);

$[X^-]_{\text{外}}$ ——电极薄膜外溶液中被测离子浓度;

$[X^-]_{\text{内}}$ ——电极薄膜内离子浓度。

$[X^-]_{\text{内}}$ 为已知, 则 $E = \varepsilon - \frac{RT}{F} \ln [X^-]_{\text{外}}$, 25°C 时 $E = \varepsilon + 0.059 PX$

离子选择性电极是一种新发展的分析方法,它能直接测定组分的含量,手续既快而又需要破坏和分离被测物质,并可连续自动操作。离子选择电极常能测定用其它技术较难以测定的离子,例如 Na^+ 、 K^+ 、 F^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CN^- 等,它的灵敏度常常可达 1 ppb。因而,离子选择电极法在食品化学分析中必将得到愈来愈广泛的应用。不过由于它必须具有特定的电极,再则被测溶液往往是一个复杂的体系,存在着很多干扰因素,给测定工作带来

困难。这些问题正在研究或解决之中。

(五) 薄层层析法

薄层层析法是近二十年新发展起来的一种微量而快速的分析方法。它是将吸附剂或支持剂涂布于玻板上成一薄层,把要分析的样品滴加到薄层上,然后用合适的溶剂进行展开而达到分离、鉴定或定量的目的。利用吸附剂在各种溶剂中对不同化合物的吸附能力的强弱而进行分离,这就叫吸附薄层层析。利用不同化合物在固定相和流动相间分配系数的不同而得以分离,这就叫分配薄层层析。由于在一定的条件下,某一化合物斑点爬行的距离与展开剂的走距之比(即比移值或 R_f 值)是一定的,因此用 R_f 值可以鉴定化合物。根据斑点的大小和颜色的深浅与标准品作比较,进行定量分析。

薄层层析法由于简单、迅速、有效,在分离、鉴定或定量有机物质上已成为十分重要的分析方法。在食品化学分析中用作糖类、氨基酸、维生素等成分分析,以及食品中有害物质黄曲霉毒素、有机氯农药和有机磷农药的残留量的分析等都获得了较为满意的效果。

(六) 气相色谱法

气相色谱法是利用物质在相对运动的气相和固定相(液相或固相)之间连续反复的分配或吸附作用,而使各化合物分离开来进行定性和定量分析的一种层析法。它与一般层析法的区别,主要在于流动相为气体,同时,被分离的物质在层析时必须成为气态。气相色谱法具有下述特点:

(1) 高效:其色谱柱的理论塔片值高(几千至一百多万),能分离分配系数很接近的组分,例如性质极为相近的同位素和同分异构体等,因此能分析极为复杂的混合物。

(2) 快速:气体的粘度小,而且气相与固定相的质量传递率高,容易达到平衡,因此可以使用较高的气相流速,缩短分离时间。一般分析只需要几分钟至几十分钟即可完成。

(3) 灵敏度高:由于有灵敏的检测器,目前已能分析 10^{-11} 克的微量物质;可以方便地测定有机物中含有 1 ppm 以下的杂质。样品用量少,液体样品 1 微升至几百微升,气体 10 微升至 10 毫升。

(4) 应用范围广:在 -196°C 到 450°C 的操作温度范围内,有不小于 0.2~10 毫米汞柱的蒸汽压力,而且热稳定性好的气、液、固态物质,基本上都可用气相色谱法进行分析。

因此,气相色谱法近二十多年来发展十分迅速。近年来气相色谱技术中引入了计算机技术,大大提高了效率,给出了满意的结果。在食品化学分析中也得到了广泛的应用。例如食品中农药残留量分析,聚氯联苯的分析,亚硝酸胺的分析,脱氢醋酸及其钠盐的测定, BHA、BHT 的测定,各种糖和氨基酸的测定等等。气相色谱法还用来解决饮料酒的酒精含量和风味、香味问题,取得了十分满意的结果。过去在饮料酒的风味和香气方面基本上靠品尝法,而化学分析只能笼统地测定一些有机物的总浓度,如杂醇油或酯的总含量等。现在应用气相色谱法可以对饮料酒的风味和香气作出最为详细的分离和鉴定。它的结果虽然还不能代替味觉品尝法,但两法并用,更有说服力。

气相色谱法在实际应用中用来解决复杂物质的分离是十分有效的,在测定浓度或含量时也是比较方便的,但用来进行未知物鉴定则需经标准样品确证。为了克服这一不足之处,采取了将气相色谱流出物进行分段收集,然后再用其它的方法,例如质谱、紫外、红外、吸收光谱、核磁共振等技术作进一步的鉴定工作。色谱-质谱联用仪就是将色谱分离管的流出物,直接由质谱仪摄其质谱,从质谱图形就能鉴定未知物。这样既克服了气相色谱在定性鉴定

上的困难,同时也克服了质谱分析中对多组分共存时分析图谱的困难,而兼备了色谱分离的特长和质谱鉴定准确、灵敏、快速的优点。免除了中间收集、冷凝等步骤,从而使分析时间缩短,样品用量减少,成为目前有机成分分析中最为有效的工具之一。

不过,质谱分析虽可准确测得未知物分子量,并有可能得到化学式和官能团位置以及利用标准谱图进行快速鉴定,但是对异构体的分辨能力不如红外分光光度法。相比之下红外的标准谱图数量多,对官能团的谱线特征性强,因而出现了色谱-红外直接联用的仪器。近来,关于气相色谱与其他分析方法联用的技术还在发展中。

二、食品化学分析的基本要求

(一) 试剂的要求

化学试剂分为四级。一级为优级纯、保证试剂,简称 GR 级,用作基准物质。二级为分析纯,简称 AR 级,作一般分析或要求较高的分析时使用。分析纯试剂在化学分析中应用最普遍。三级为化学纯,简称 CP 级,作一般要求较低的分析用。四级为实验试剂,简称 LR 级,纯度较低,分析中很少采用。在配制洗液等时,也有使用工业品级药品的。其它如指示剂、生物试剂、染料、层析用试剂等均根据国家试剂规格要求。应当根据分析项目及方法的规定,正确合理地选用试剂。本书中所用化学试剂,除说明者外,均为分析纯级。

(二) 一般器皿的要求

分析时所需器皿应根据要求选用。一般而论,试剂瓶和容器最好使用硬质玻璃的。一般软质玻璃有较强的吸附力,将待测溶液中的某些离子吸附,而又有钠等离子溶入溶液中。一般玻璃容器耐酸而不耐碱,所以对长时间贮存强碱溶液的容器,应选用耐碱腐蚀的。某些对玻璃侵蚀性强的试剂,可选用塑料瓶贮存。

在使用白金(铂)器皿时,要特别注意遵守使用规则。

器皿必须十分洁净,否则会造成误差,在微量分析中更为重要。器皿清洁方法可根据情况,采用合成洗衣粉、铬酸洗液、有机溶剂等来清洗。一般情况下,采用中性合成洗衣粉洗涤或浸泡(必要时加热或煮沸)器皿,效果很好,并且使用方便,不腐蚀衣物、皮肤。

当器皿内壁吸附金属离子时,可用盐酸或硝酸洗涤。

铬酸洗液是棕色溶液,具有强烈的氧化能力。其配制方法如下:取工业用重铬酸钾(或钠)100克,加水约350毫升,加热溶解成饱和溶液,然后徐徐加入浓硫酸至1000毫升。使用日久变淡后,氧化能力降低,可补加硫酸来帮助恢复酸的强度。当洗液完全变成绿色时,其中大部分高价铬化合物已变成低价硫酸铬而失去氧化能力,此时洗液应当废弃。玻璃器皿在浸泡于洗液之前,应用水清洗干净,并除去凡士林、油脂等油状物,将水沥干,以免使洗液浓度过快地降低,失去清洗能力。浸泡后的器皿先用自来水后用蒸馏水彻底洗净。

比色皿的清洗要小心,根据不同情况,可以用水、洗衣粉溶液和铬酸洗液洗涤。必要时可以用温热的上述溶液洗涤,但不宜用温度太高的溶液洗涤及长期浸泡,不宜在较高温度的烘箱中烘干,以免粘合处脱开或破碎。应急使用而要除去比色皿内水分时,先用滤纸吸干大部分水分,然后用无水甲醇或乙醇和乙醚除尽残存的水分。特别要保护比色皿的两侧透光面,不应使表面损伤或毛糙,否则将影响测定结果。

不应当用去污粉及硬质刷子猛力刷洗玻璃器皿,因为这会使玻璃(尤其是软质玻璃)表面毛糙,吸附离子或其它杂质,影响测定结果,或者难以清洗而造成污染。

(三) 蒸馏水的要求

在一般的测定项目中,可用普通蒸馏水;但普通蒸馏水中含有二氧化碳、挥发性酸、氨、微量金属离子等;所以在进行灵敏的微量测定时,往往需将蒸馏水作特殊处理。一般可用硬质全玻璃蒸馏器重蒸一次或用离子交换纯水器处理,即可得到高纯度的纯水。蒸馏水的纯度可以用化学方法(例如测定酸根、金属离子、氨等)或用电导仪和专门的水纯度测定仪来测定。一般电导度达0.1微欧姆时,水是很纯净了。但电导度不能表示有机物的污染。特殊分析对水的特殊要求,在有关分析方法中叙述。

三、样品的采集、制备与保存

(一) 样品的采取

采样是检测工作中非常重要的第一步。采取样品必须能代表全部被检物质;否则,即使以后的样品处理及检测无论怎样严格、精确,亦将毫无价值。

要从大量的被检物质中采取能代表整批质量的小样,必须掌握适当的技术,遵守一定的规则,还必须防止成分的逸散及其它物质的污染。鉴于采样的数量和规则各有不同,一般可按下述方法进行。

1. 固体采样 可按不同批号分别进行。对同一批号的产品,采样次数可按下式决定:

$$S = \sqrt{\frac{N}{2}}$$

式中: N ——代表被检物质的数目(件、袋、桶、包、箱等)。

例如:200袋淀粉或砂糖,应从10袋中采样。然后合并混匀,按四分法或用分样器分取小样。最后留取的小样数量应不少于全部检测项目所需样品量的2倍(一般100~200克已够)。然后装入洁净干燥的广口瓶中,贴上标签。

2. 液体采样 一般可用虹吸法(或简单的用玻璃管)分层(不同深度)取样。粘稠或含有固体的悬浮液或非均匀液体,应充分搅匀。大批原材料亦可参照固体采样法的公式确定采样次数(桶、罐、缸数)。试样分留500毫升左右,装入小口瓶中,标注封签。

食品检验中,常常要在理化检验之前或同时,进行感官检验。在这种情况下,可将采取的样品分别装瓶,对每一瓶样品进行感官检验后,再混合均匀,取样进行理化检验。

(二) 平均样品的制备

制备的目的在于保证样品十分均匀,在分析时取任何部分都能代表全部被检物的成分。

根据被检物的性质和检测要求,可以用摇动、搅拌、切细或绞碎、研磨或捣碎机捣碎等方法进行制备。不互溶液体(例如油与水),分离后分别采取。挥发性液体可用虹吸法,并注意不使逸散。带核果实、带骨肉禽类等应预先去除核及骨,然后再研碎或捣碎。

特殊要求的按检测方法中的规定处理。食品分析中,最广泛地应用高速组织捣碎机进行样品的制备。

(三) 样品的保存

采取的样品在分析之前应妥善保存,不使样品发生受潮、挥发及风干、变质等现象,以保证其中的成分不发生变化。一般在收到样品后应尽速分析。制备好的样品应装入具磨口玻璃塞的瓶中。易腐易变的样品应放在冰箱中保存。特殊情况下,可允许加入适量不影响结果的防腐剂。