

食品
新

分析
进

展

SHI PIN

FEN XI

XIN JIN ZHAN

甘肃科学技术出版社

食品分析新进展

徐明高 编译

甘肃科学技术出版社

责任编辑：康克仁

封面设计：刘云石

食品分析新进展

徐明高 编译

甘肃科学技术出版社出版

(兰州第一新村81号)

甘肃省新华书店发行 天水新华印刷厂印刷

开本787×1092毫米1/32 印张7.5 插页3 字数154,000

1988年11月第1版 1988年11月第1次印刷

印数：1—4,000

ISBN 7-5424-0128-9/TS·4 定价2.15元

前 言

自我国颁布并实施食品卫生法以来，食品卫生监督工作受到了各方面的极大重视与关注，业已取得可喜的成就，但在食品卫生理化分析方面仍缺乏先进的技术，致使食品卫生监督工作仍未臻完善与有效。为了提高食品卫生分析人员的技术水平，本书特引进介绍国外利用原子吸收分光光度计、高压液相色谱仪、气相色谱仪、荧光分光光度计、紫外分光光度计等仪器，系统分析食品中农药残留量的较先进技术。

此外，本书还介绍了食品中的糖类，丙烯酰胺，酪胺，第二胺，苯并（ α ）芘，总溴，维生素A、B₁、B₂、C、D、 β -胡萝卜素的测定方法，以及食品样品分析前的预处理——湿法分解和低温灰化处理。

本书在编译过程中得到了兰州医学院汪扬宗教授和甘肃省职业病研究所刘建业主任的指导帮助，在此表示感谢。

由于本人翻译水平有限，编译中难免有不当之处，请同行专家们批评指正。

编译者。

目 录

食品中重金属简易分析方法的研究——湿式分解、碘化物MIBK提取的应用	(1)
食品中重金属分析的低温灰化预处理方法	(15)
食品中的糖类用气相色谱定量法	(26)
食品中残留农药的分析方法	(47)
葱头中有机磷农药的分析法	(91)
蔬菜水果中残留有机氯农药和有机磷农药的同时 分析法	(104)
用气相色谱法分析农作物中的微量丙烯酰胺	(115)
食品中总溴的比色定量法	(127)
用高效液相色谱荧光检测器分离食品中的酪胺的 分析法	(138)
用高效液相色谱荧光检测器分析食品中的第二胺	(146)
在乳圆形物测定中固形物变化的主要原因	(159)
液状乳(鲜牛奶)及奶粉中乳酸酶的测定	(167)
食品中苯并(α) 苈的测定	(178)
食品中维生素A的测定	(186)
食品中维生素B ₁ 的测定	(193)
食品中维生素B ₂ 的测定	(202)

食品中维生素C的测定.....	(207)
食品中维生素D的测定.....	(214)
食品中 β -胡萝卜素的测定	(219)
食品中维生素E的测定.....	(223)

食品中重金属简易分析 方法的研究—湿式分解、 碘化物MIBK提取的应用

一、绪 言

通常，食品中重金属的分析方法是把检样用湿式分解、干式灰化、低温灰化等方法，分解后，把酸液直接或中和后，用DDTC等的螯合剂MIBK提取，然后再用原子吸光法测定。

湿式分解法因仪器简单，并且金属不易挥散，故应用比较广泛。但是，也存在易被使用多量的分解试剂所污染，检样分解时间长，有些含钙高的检样存在硫酸钙和铅的共沉等问题。

DDTC——MIBK提取时，可将镉、铅等多种金属提出，但要进行中和操作，必须严格调整PH值，再加掩蔽剂，盐析剂等，具有操作复杂的问题。

针对这些方面，後藤等人提出，在强酸性下，把金属的碘化物在MIBK中提取镉和铅的方法（KI—MIBK）。河野等应用该法自铸铁，铝合金中提取金属。後藤等人进行了干式灰化后，用碘化物MIBK提取的方法分析食品中镉、铅并暗示了湿式分解的应用。碘化物MIBK提取，应用硫酸进行

湿式分解时，把中和操作可以省掉，直接用碘化物提取测定。因此，认为这个方法是日常重金属分析最适合的方法。

本文对食品中重金属镉、铅、铜分析方法的研究结果表明，改革的湿式分解和碘化物MIBK提取相结合的方法是操作简便，而且污染又少的良好方法。

二、实验方法

1. 样品

使用青花鱼油（山桂产业制）；粗大米（爱知、富城、新泻、滋贺县产）；小麦（美国，加拿大、澳大利亚、北海道产）；蔬菜，水果以及鱼（使用爱知县产）。分析条件的探讨，使用的是鱼肉，即由鲛鱼、海螺及花鲫鱼混合而成。

2. 仪器与测定条件

原子吸收光度计：〔日立公司制208型〕，光源：〔日立公司制HLA—4S型，空心阴极灯〕，火焰用空气—乙炔气。测定波长：镉 $2288\text{\AA}^{\circ}$ ，铅 $2833\text{\AA}^{\circ}$ ，铜 $3247\text{\AA}^{\circ}$ ；灯电流：镉 8mA ，铅，铜 10mA ，吸收灵敏度：镉铜1.铅3，空气流量 $14\text{升}/\text{min}$ ，乙炔流量直接测定为 $3\text{升}/\text{min}$ ；用MIBK提取时为 $2\text{升}/\text{min}$ 。

热分解加热器：用六连式电热式氮分解装置，带电可变压器（滑动式可变电阻）。

湿式分解用烧瓶：使用装有pyrex分解罩的苏式——烧瓶（ 150ml ）（图1）。

3. 试剂与金属标准液

硫酸、硝酸，60%过氯酸、氨水。〔有害金属测定用和

光纯试剂工厂制]。

DDTC——二乙
基二硫代氨基甲酸钠
[sodium diethyldi-
thiouarbamate)、酒
石酸钾钠、硫酸铵
(原子吸光用)。

MIBK——甲基
异丁基酮(Methyl Iso
Buthylketone) 特级试剂；氯化钙，特级试剂。

水：使用纯水制造装置(Yamato Autostill WAG-24)
制造的脱离子蒸馏水。

碘化钾溶液：特级试剂，用水调制成50% w/v溶液。

铅、镉、铜标准液：用时稀释为1000 ppm溶液。

4. 样品溶液的制备法

1) 分解方法：把检样（粗大米，鱼肉各取5g、蔬菜、水果各取10g）、装入分解烧瓶内，加入硝酸（鱼肉5ml，粗大米、蔬菜、水果时各10ml）装上分解罩，将加热器的温度调到150—160°C 予热分解后，加入硫酸1ml、60%过氯酸3 ml 的混合液。在加热分解时补加硝酸、（鱼肉时加热器温度调到280—290°C，粗大米时调到250—260°C）。再把加热器温度提高20—30°C，完成分解，最后将加热温度调到370°C，使残存的过氯酸挥发，加热至硫酸产生白烟为止。冷却至室温后，移入50ml带塞离心管中，加蒸馏水定溶为25ml 做为试验溶液A（直接用酸液测定铜的时候，取此液5ml 装入另一小试验管中，按5-1法进行直接测定）。如果铅、镉、铜则

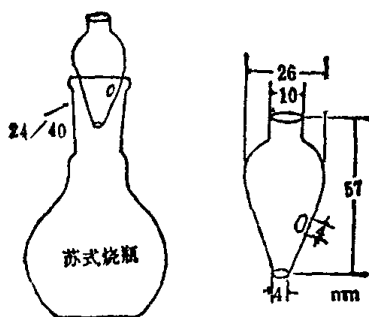


图1 分解烧瓶和分解罩

用4-2法提取。

2) 提取方法:

2) —①KI—MIBK提取法: 取试验溶液A 20ml或25ml放入离心管中, 添加硫酸 2 ml, 50%碘化钾溶液 2 ml, 放置 5 分钟后, 加入MIBK 5 ml振荡提取 5 分钟, 提取后把上层的MIBK层做为试验的B液。

2) —②DDTC—MIBK提取法 (公定法)

取试液A 20ml或25ml加入25%酒石酸钾钠溶液 5 ml, BTB试剂 2 滴, 用氨水中和后, 加蒸馏水至50ml, 再加入饱和硫酸铵溶液 5 ml, 1%DDTC溶液 5 ml, 放置 5 分钟后, 再加入MIBK 5 ml振荡提取 5 分钟, 以下按4-2)-1法进行。

5. 定量方法

原子吸光光度计的测定条件, 按 2 的测定条件进行测定。

1) 直接测定法: 把试验溶液A吸入原子吸光光度计进行喷雾, 测出铜的吸光度, 同时用铜标准溶液的吸光度作成标准曲线, 求出浓度。

2) KI—MIBK提取与DDTC—MIBK提取法:

把溶液B的MIBK层吸入原子吸光光度计进行喷雾, 测定铅、镉、铜的吸光度, 同时把含三元素的标准液, 同检样一样用MIBK提取, 求其吸光度, 作出标准曲线, 求出各元素的浓度。

空白值: 与检样同样操作进行吸光度的测定, 从各检样的测定值中减去。

三、结果与讨论

1. 湿式分解

1) 分解长颈瓶的研究: 进行一般湿式分解的时候, 用凯氏分解烧瓶, 因为颈长, 底圆取样极不方便、同时有难以洗净的缺点。

这次做为分解烧瓶, 选用了苏式一烧瓶 (150ml) 因为平底稳定和热效率良好, 口径大, 检样容易称取等优点。但是与凯氏一分解烧瓶相比其颈比较短, 冷却效率不好。以及不能防止突然沸飞散等缺点。为了弥补缺点研究如图 1 所示的壶型的上孔10mm、下孔和通气孔各 4 mm口径的分解罩, 接在长颈烧瓶上并研究了分解条件。

2) 分解罩的效果: 为了对硫酸—硝酸—过氯酸进行分析效果观察, 最初利用象漏斗那样的罩时冷却的硝酸被密闭在烧瓶内, 与沸腾的内容物一起飞散出来, 为了防止这个飞散, 象图 1 所示, 在分解罩的侧面开了一个小孔。

检样使用青花鱼油, 用 4—1) 分解方法进行分解, 对分解罩的效果研究结果表明, 分解进行的时间没有什么差别, 而分解需要的硝酸用量能够减少20%。

3) 硫酸—硝酸—过氯酸分解的研究: 作湿式分解用酸, 使用硫酸—硝酸—过氯酸对青花鱼油和粗大米进行了研究。用硫酸—硝酸分解脂肪需要时间长, 所以没有进行研究。

直接测定分解检验样溶液时, 因为硫酸浓度过高, 使铜、锰的吸光度降低, 故硫酸使用量为 1 ml, 对过氯酸的加入量研究结果见图 2 所示。

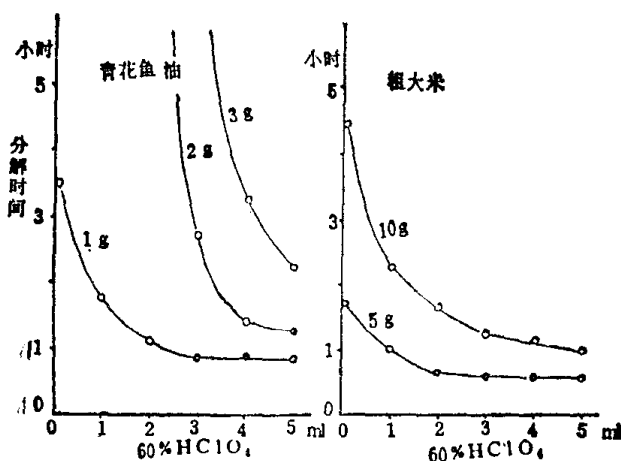


图2 样品分解过程中过氯酸的量效应

用青花鱼 1 g 需过氯酸量 3 ml 以上，分解时间一定的。2 g 时为 4 ml，但 3 g 时用过氯酸 5 ml，分解时间则需 2 小时以上。

用粗大米 5 g 时，加入过氯酸 2 ml 以上，分解时间是一定的。10 g 时，加入 3 ml 以上，与单用硫酸—硝酸分解相比较，由于过氯酸加入量不同，分解时间可缩短 $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ 。加入过氯酸 3 ml 得到良好结果，量再增加，为了除去过剩的过氯酸，则需费时间。

2. KI—MIBK 提取

1) 加入硫酸量和碘化钾浓度的探讨：湿式分解后，镉、铅、铜的碘化物 MIBK 提取时，对加入硫酸量和碘化钾的浓度进行了探讨，在 0.1 ppm，铅、铜。0.2 ppm 镉的水溶液 20 ml 加入 25—100 W/V% 的碘化物溶液 2 ml，硫酸 0.5—5 ml 用 MIBK 5 ml 提取，结果如图 3 所示。

硫酸量在1 ml以下，镉、铜、铅的吸光度较低，加入2 ml以上，就具有一定的吸光度，碘化钾浓度测铅时浓度低，而吸光度稍高，测镉、铜时有相反结果。

根据这个结果，KI—MIBK提取时的硫酸加入量为2 ml，碘化钾浓度为50w/v%。

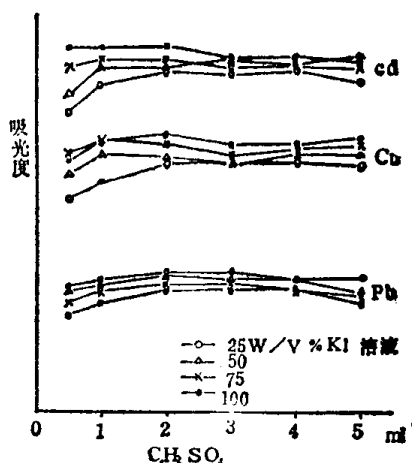


图3 KI—MIBK提取过程中硫酸量和KI浓度变化引起的效应。

2) 残留过氯酸的影响：在KI—MIBK提取的时候，过氯酸残留0.3ml以上时，生成过氯酸钾沉淀，使过氯酸的碘化物提取受到影响。在50ml离心管中加入镉1 ug铅2 ug、铜3 ug，过氯酸0 ~ 5 ml加蒸馏水到20ml后，再加50w/v%碘化钾2 ml，硫酸2 ml，用5 mlMIBK提取测定。

象图4所示，随着过氯酸量的增加，铅铜提取率明显降低，但镉时过氯酸量到1.5ml附近提取率降低，而超过这个量提取率反而增加。

提取率低下的一个原因，考虑主要是过氯酸钾的沉淀，因此，使用不生成沉淀的碘化钠进行了同样的研究。其结果如图4所示，三种金属都有碘化钾同样的结果，可见，铅、铜的提取率低不是过氯酸钾的沉淀，考虑是受残存的过氯酸对碘化物提取率的影响，所以对除去过剩的过氯酸的方法进

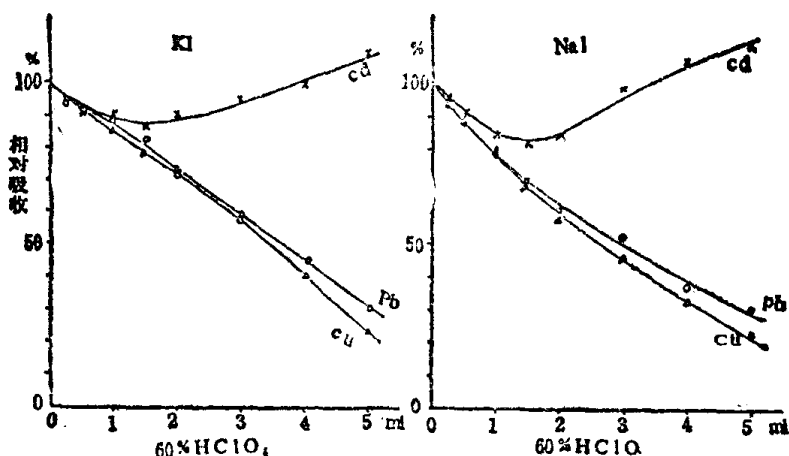


图4 提取铅、镉、铜时共存过氯酸对其影响

条件：50%KI和NaI溶液 2 ml、硫酸 2 ml，高氯酸与蒸馏水共25ml，用5mlMIBK液提取。

行了研究。

把粗大米 5 克装入分解瓶内，加入过氯酸 0~5ml 进行硫酸—硝酸—过氯酸分解后，如果不使过剩的过氯酸挥发和到产生硫酸白烟时与使其挥发掉的结果相比较。象表 1 所示，残留过氯酸不挥散时得到与图 4 所示同样的结果。但是与加入过氯酸的量没关系。如果分解完后充分挥散过氯酸，分析值变动极小，对分析没有影响。加热器温度呈 370°C 在进行过氯酸挥发时的镉、铅、铜以及锰、锌的损失研究结果，看不出这些金属的损失。

3) 共存钙离子的影响：在分解含钙多的检样时，生成的硫酸钙是铅沉淀的原因。对铅、镉、铜使用氯化钙，以研究钙离子的影响。

铅 0.1ppm、镉 0.05ppm、铜 0.15ppm 的水溶液里加入

表1 测定粗大米中镉、铜残留的过氯酸挥发效应

	镉		铜	
	所加过氯 酸量(ml)	过氯酸挥发	未处理	过氯酸挥发
		处理		处理
0	97.1		102	
1	95.4	95.6	94.6	101
2	87.0	100	83.2	103
3	101	100	70.0	100
4	111	102	58.7	97.3
5	130	90.0	40.9	99.0

表中每一个数据都是相对于标准方法(100)

钙0~200mg, 再加 H_2SO_4 2ml放置。硫酸钙的沉淀从钙70mg附近就生成了。

铅、镉、铜的提取率的相关性, 如图5所示, 对镉、铜的提出没有影响, 而对铅来看有相关的影响。即钙到100mg时对提取率没有影响, 在100mg以上提出率急速下降, 在130mg附近再出现提出率较稳定。但是, 在检样取5g中含有100mg钙的食品不多, 考虑在实际应用上没有问题。

3. 本法与其他方法的比较

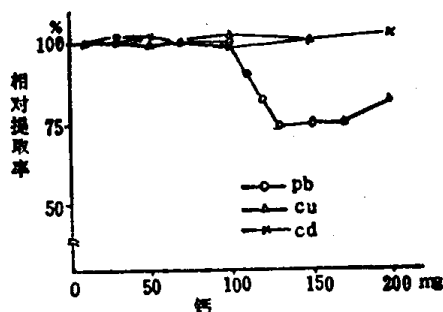


图5 测定样品中铅、镉、铜共存钙离子效应

1)使用直接测定法和本法对铜分析值的比较:铜的分析,用酸溶液直接测定或KI—MIBK提取法,将鱼肉、谷类蔬菜中的铜用两法进行了分析比较。

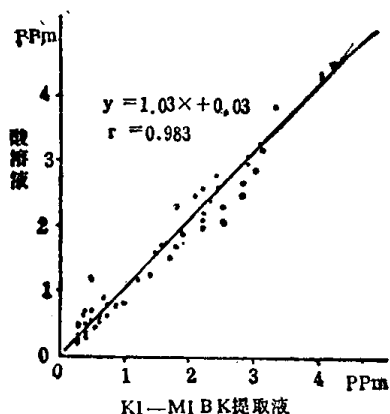


图6 用酸溶液直接测定与KI—MIBK提取法对鱼肉,谷类,蔬菜中铜量测定结果比较

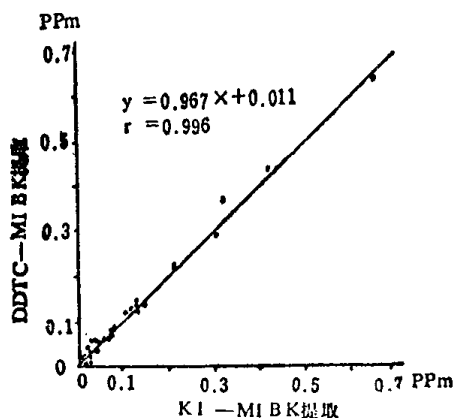


图7 深黄色稻谷中铜在DDTC—MIBK提取法和KI—MIBK提取法两者间的相关性

如图6,其相关系数 $r = 0.983$,具有良好的相关,分析值没有差异。

2)粗大米中镉使用公定法和本法分析值的比较:用公定法和本法就粗大米中镉测定问题进行了比较研究。取粗大米5g用湿式分解后,使用DDTC—MIBK提取的公定法和使用KI—MIBK提取的本法的分析值相比较如图7所示,相关系数 $r = 0.996$,有非常好的效果。

还有,对粗大米中的镉、铜用本法进行了10次反复分析测定,象表2所示,变异系数极小至3.1和

表 2 用公定法分析粗大米中镉、铜含量数据

序号	镉	铜	
1	0.157	3.12	(ppm)
2	0.149	3.15	
3	0.151	3.24	
4	0.149	3.15	
5	0.153	3.18	
6	0.140	3.12	
7	0.142	3.15	
8	0.148	3.40	
9	0.149	3.09	
10	0.149	3.07	
Mean	0.149	3.17	
S.D	0.005	0.09	
C.V. %	3.1	2.8	

2.8%，得到了满意的结果。

用本法时，完全不需要象DDTC—MIBK公定法和提取时所用的中和操作，加入掩蔽剂、盐析剂等，而且分析值没有误差，能够在短时间分析，证明非常适用于粗大米中镉的分析。

3)本法和DDTC—MIBK提取法分析值的比较：在鱼肉、粗大米、桔柑中加入镉、铅、铜，探讨了不同检样使用两方法对分析值的影响，如图8所示，三种金属也显示良好的相关。用于鱼肉、桔柑等以外其他检样时，也未发现有底物质的影响。