

实验技术与方法

8-羟基喹啉荧光分光光度法测定油炸食品中铝

程代,朱春秋,许慧玲,姜微波
(中国农业大学,北京 100083)

摘要:目的 改进8-羟基喹啉荧光分光光度法并用于油炸食品中铝含量测定。方法 采用湿法消解对食品进行前处理,使铝元素与8-羟基喹啉形成稳定荧光络合物,用荧光光度计检测其荧光强度从而测定铝含量。结果 铝离子在5~600 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内与荧光强度呈线性关系,相关系数 $R^2=0.9971$;回收率在90.1%~106.0%之间。结论 该方法操作简便快捷,测定结果准确,灵敏度高,非常适合于基层的工商、卫生和质检部门在日常工作中分析油炸食品中铝的含量。

关键词:铝;荧光分光光度法;8-羟基喹啉;油炸食品;食品安全

中图分类号:O64;TQ2 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2011)04-0317-03

Determination of aluminum in fried foods by fluorimetry via chelating with 8-hydroxyquinoline

Cheng Dai, Zhu Chunqiu, Xu Huiling, Jiang Weibo
(China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Objective To improve the measurements of aluminum (Al) in fried foods by fluorimetry via chelating with 8-hydroxyquinoline. **Methods** Fried foods samples were pretreated with wet digestion, and a chelating complex was formed by adding 8-hydroxyquinoline solution with Al in a pH 8-9 buffer system. The fluorescence of Al-8-hydroxyquinoline chelating complexes was measured to deduct the Al levels accordingly. **Results** The fluorescence is linear within the range of Al at 5 - 600 $\mu\text{g/L}$, $R^2 = 0.9971$, the recovery rate was 90.1% -106.0%. **Conclusion** The proposed method could be used for routine analysis of aluminum in fried foods in local laboratories.

Key words: Aluminum; fluorimetry; 8-hydroxyquinoline; fried foods; food safety

很多研究表明,铝在人体内的蓄积会增加神经系统疾病和骨骼疾病的患病风险,如老年痴呆症、帕金森综合症和软骨病等^[1]。我国成人铝的摄入水平明显高于发达国家,主要原因是我国日常消费的面制食品中铝含量较高^[2]。深受大众喜爱的油条、油饼等油炸食品,制备中往往被过多地加入含铝膨松剂,导致铝含量的超标。检测中发现,超过80%的油条样品中铝含量超过了国家标准,有的铝含量超出国家标准7倍^[3-4]。

目前测定食品中铝的方法有:分光光度法、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)及ICP质谱法(ICP-MS)、石墨炉原子吸收法等^[5]。荧光分光光度法具有仪器设备简单、便宜,灵敏度高,操作简单快速等优点,易于普及^[6]。GB/T 5009.182—2003《面制食品中铝的测定》中推荐的铬天青S分光光度法测定铝含量虽被广泛应用,但油炸食品中干扰成分较多,有时会出现较大误差。本研究选择

了8-羟基喹啉^[7-8]作为荧光试剂,优化确定了荧光法测定油炸食品中铝含量的分析条件。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

970-CRT型荧光分光光度计,控温消煮炉,超声波清洗器,PB-10型酸度计。

硝酸、盐酸、高氯酸、乙醇均为优级纯;氯仿为色谱纯;铝标准溶液100 $\mu\text{g/ml}$,购自国家标准物质中心;三羟甲基氨基甲烷 Tris,由北京拜尔迪生物技术公司提供,配成3 mol/L;0.145% 8-羟基喹啉盐酸溶液:用1.2 mol/L盐酸将0.145 g 8-羟基喹啉(购自上海晶纯试剂公司)定容至100 ml;实验用水为双蒸水。

1.2 样品前处理

将油条试样剪碎均匀至烘箱干燥后,称取0.25 g样品于消煮管中,加入10 ml硝酸和高氯酸(4:1)的混合酸,保鲜膜封口,冷消过夜。次日,120 $^{\circ}\text{C}$ 、160 $^{\circ}\text{C}$ 依次消化1 h,随后将温度升至180 $^{\circ}\text{C}$,消化至溶液近干并呈微弱的淡黄色,且冒白烟,将温度升至220 $^{\circ}\text{C}$,加热赶酸至干。冷却后,用5 ml 2.4

收稿日期:2010-07-29

作者简介:程代 男 硕博连读博士

通信作者:姜微波 男 教授/博士生导师

mol/L 盐酸溶解消化管内的物质^[9],并超声 30 s 后,将溶解液转移至 50 ml 容量瓶中,进行 3 次重复溶解后用双蒸水定容,待测。

1.3 样品测定

移取 5 ml 消化溶解液,定容至 50 ml 后移入 125 ml 分液漏斗中,依次加入 1 ml 8-羟基喹啉盐酸溶液、1 ml Tris 溶液。摇匀后用 10 ml 氯仿分 2 次萃取,萃取液(有机相)收集至 25 ml 容量瓶中,乙醇定容。设置荧光分光光度计灵敏度为 2,激发狭缝宽为 5 nm,发射狭缝宽为 10 nm,激发波长(Ex)为 382 nm,检测发射波长(Em)522 nm 处荧光强度。

1.4 标准曲线绘制

配置质量浓度为 0、5、25、100、200、400、600 μg/L 的铝标准溶液。分别移取 50 ml 标准溶液于 125 ml 分液漏斗中,按 1.3 方法处理后测定,以铝标液浓度为横坐标,荧光强度为纵坐标绘制标准曲线,并计算出回归方程。

2 结果与分析

2.1 铝与 8-羟基喹啉络合物的荧光激发和发射波长的选择

固定发射波长 510 nm^[8],进行激发波长的扫描,获得铝-8-羟基喹啉络合物的激发光谱和最大激发波长 Ex 为 382 nm;固定激发波长为 382 nm,进行发射波长的扫描,获得最大发射波长 Em 为 522 nm,结果见图 1,可见,铝-8-羟基喹啉的最大激发波长为 382 nm,最大发射波长为 522 nm。

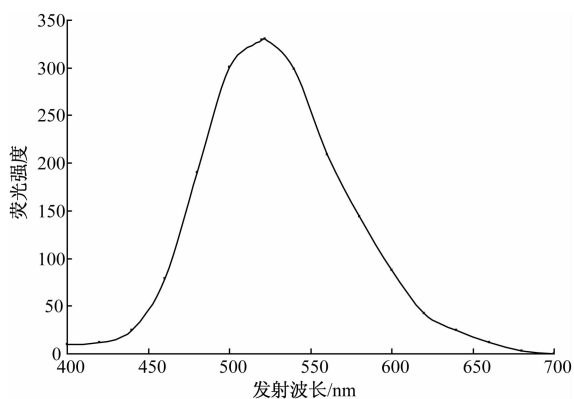


图 1 铝-8-羟基喹啉络合物的荧光光谱
Figure 1 The fluorescence spectra of aluminum-8-hydroxyquinoline complex

2.2 pH 的影响

在本方法中,由于铝元素自身的形态特点,酸度是影响铝-8-羟基喹啉络合物形成的一个重要因素,从而影响荧光强度。实验考察了不同 pH 值对铝-8-羟基喹啉络合物的荧光强度的影响,结果见图 2。在 pH 8~9 范围内时,络合物的荧光强度最大且稳定。通过实验计算,加入 1 ml 3 mol/L Tris 溶液

后 pH 值正好落在 8~9 范围内。所以实验选择加入 1 ml 的 Tris 溶液。

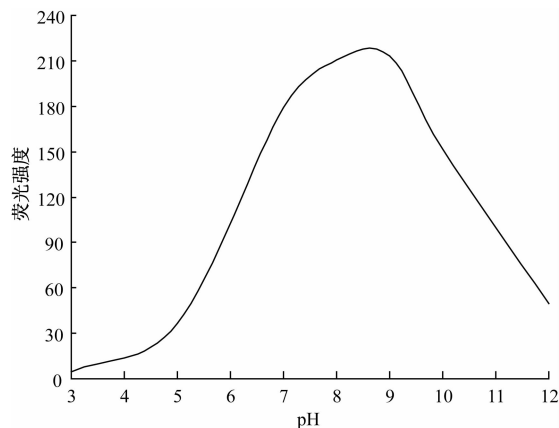


图 2 不同 pH 下铝-8-羟基喹啉络合物荧光强度的变化曲线
Figure 2 The fluorescence intensity of aluminum-8-hydroxyquinoline at different pH value

2.3 8-羟基喹啉质量浓度及氯仿用量的影响

固定 8-羟基喹啉的加入体积为 1 ml,考察了其质量浓度对生成络合物荧光强度的影响。实验发现,络合物的荧光强度随着 8-羟基喹啉溶液质量浓度的增大而显著增强,当 8-羟基喹啉质量浓度达到 1.45 g/L 后,荧光强度趋于稳定。本文选择 8-羟基喹啉溶液的质量浓度为 1.45 g/L。由标准曲线的浓度可计算出 50 ml 待测液中铝含量在 0.25~30 μg 范围内,加入过量 6 倍以上的 8-羟基喹啉时,用 10 ml 氯仿分 2 次萃取即可萃取完全^[10]。

2.4 标准曲线

标准曲线在 5~600 μg/L 浓度范围内线性良好,曲线相关系数为 $R^2 = 0.9971$,线性方程为 $y = 1.3593x + 1.6853$,见图 3。

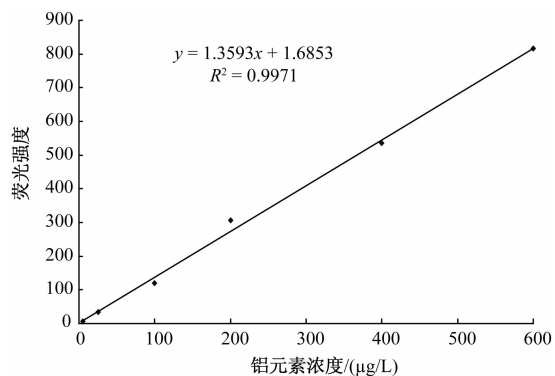


图 3 标准曲线图

Figure 3 The linearity of standard curve

2.5 检出限和定量限

连续测定空白溶液 10 次,按如下公式计算本方法的检出限(MDL)和实际定量下限(PQL)。

$$MDL = 3.3 \times S/K$$

$$PQL = 5 \times MDL$$

式中 S 为重复分析空白试样 10 次的标准差, K 为校正曲线的斜率。结果见表 1。

表 1 方法的检出限和定量限

Table 1 Detection limit and practical quantitation limit of the method

元素	S	MDL($\mu\text{g/L}$)	PQL($\mu\text{g/L}$)
Al	0.161	0.392	1.96

2.6 精密度与准确度

取 3 个样品,在相同的条件下,分别进行 3 次平行测定,检测方法的精密度。其相对标准偏差分别为 7.9%、6.6%、9.7%,符合误差允许范围。结果见表 2。

表 2 方法的精密度

Table 2 Degree of precision of the method ($n=3$)

样品编号	样品测定结果	
	平均值(mg/kg)	RSD(%)
1	261.7	7.9
2	686.8	6.6
3	772.9	9.7

为评估方法的准确度,根据测定结果在 2 份不同的样品中分别加入 0.2~3 倍于样品本底值的铝标准溶液,进行加标回收率的测定。其回收率在 90.1%~106.0% 之间,平均回收率为 99.1%,符合微量分析要求。结果见表 3。

表 3 加标回收率实验结果

Table 3 Recoveries of standard addition

样品编号	本底量(μg)	加标量(μg)	加标回收率(%)
1	53.5	50	105.1
		100	90.1
		150	94.8
2	133.3	50	105.4
		100	106.0
		150	93.6

综上所述,该方法精密度良好,准确度高。

2.7 与 ICP-MS 法的结果比较

取 3 份油条样品,分别用国标法(ICP-MS 法)和荧光分光光度法测定 3 次,通过两种方法的拟合度检验方法的准确度。表 4 为两种方法测定铝含量的比较结果,将两种方法测得同一样品的均数作 t 检验,结果差异无显著性。

表 4 荧光法与国标 ICP-MS 法测定铝含量的结果比较

Table 4 Comparison of aluminum contents detected by fluorimetry and ICP-MS($n=3$, mg/kg)

样品编号	ICP-MS 法	荧光法	P
4	308.6	276.9	0.232
5	740.5	698.5	0.524
6	866.1	778.1	0.406

3 讨论

本实验在利用荧光法灵敏、快捷的基础上,做出了以下改进:①消化后选用酸提取技术,一方面大大降低了高氯酸的残留,另一方面保证了铝元素的溶解完全。②使用 1.2 mol/L 盐酸作为 8-羟基喹啉的溶解试剂,萃取前使用 Tris 调节溶液 pH 值,使得溶液在一个缓冲介质中完成核心反应,省去了另外添加缓冲液的步骤。③由于氯仿的毒性较大,选取乙醇作为萃取液的定容试剂,能够获得相同的结果。

综上,本文基于 8-羟基喹啉与铝生成的疏水性络合物,建立了氯仿萃取分离荧光分光光度法测定铝元素含量的方法,适用于各种油炸食品中铝的测定;操作简单、经济,测定结果与国家标准方法比较,无显著性差异。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 张磊,高俊全. 中国与一些发达国家膳食有害元素摄入量比较[J]. 卫生研究,2003,32(3):269.
- [3] 沈成钢,张向明,王硕,等. 2005 年北京市朝阳区早点油条铝含量调查分析[J]. 实用预防医学,2006,13(1):150.
- [4] 陈璐洛,林少美,郑三燕,等. 温州市售油条中铝含量检测[J]. 中国热带医学,2005,5(9):1930.
- [5] 方圆,李佳莉,赵玉叶,等. 近几年食品中铝含量测定的研究进展[J]. 广西轻工业,2010,5(5):9-10.
- [6] 王平,陈晓东. 荧光光度法测定环境中痕量铝的进展[J]. 分析仪器,2004,2:1-4.
- [7] 干宁,毕树平,邹公伟. 氯仿萃取一羟基喹啉荧光法测定天然水中的总单核铝和酸溶态铝[J]. 分析化学,2000,28(4): 461-465.
- [8] 米培培,张丽霞. 8-羟基喹啉荧光试剂法测定茶叶中铝含量[J]. 山东农业科学,2009,4:106-108.
- [9] 鞠兴荣,袁建. 食品中限量元素分析样品的预处理技术进展[J]. 食品科学,2004,25(2):199-203.
- [10] 唐英,黄静,邹公伟,等. 铝 III 配合物的萃取和高效液相色谱分析[J]. 无机化学学报,2000,7(4):637-640.