

蔬菜罐头亚硝酸盐测定影响因素研究

黄占权,冯一兵,穆莹

(东北农业大学食品科学学院,黑龙江哈尔滨 150030)

摘要:以酸黄瓜罐头、青豆罐头、蘑菇罐头为研究对象,以提取时间和提取温度、活性炭粉、显色剂加入顺序、最大吸收波长、酸度、维生素 C 为参考因素,在测定亚硝酸盐国际方法的基础上,通过试验寻找出测定蔬菜罐头中亚硝酸盐含量的较佳方法。试验发现,在进行蔬菜罐头样品中亚硝酸盐的提取时,提取的最佳条件是 70℃ 水浴提取 30~45 min; 样品液中加入 2 g 活性炭粉,能有效排除色素和抗坏血酸对亚硝酸盐测定造成的干扰;显色剂先加入 2 mL 对氨基苯磺酸溶液,5 min 后再加入 1 mL N-1 萘乙二胺盐酸溶液,可使显色稳定;在 538 nm 处有最大吸收波长。

关键词:蔬菜罐头;亚硝酸盐;测定

中图分类号: X836 文献标识码: A 文章编号: 1002-2767(2009)02-0129-03

Study on Factors Influencing the Determination of Nitrite in Canned Vegetable

HUANG Zhan-quan FENG Yi-bing MU Ying

(Food Science College of Northeast Agricultural University, Harbin, Heilongjiang 150030)

Abstract: Based on the international method of nitrite determination, taking canned pickled cucumber, canned green soybean and canned mushroom as research objects, and the addition sequence of developers, maximum absorption wavelength, acidity, treating time and temperature of extraction, vitamin C and activated carbon as reference factors, the study of establishing the optimal method of determination of nitrite in canned vegetable was conducted. The results showed that the optimal condition of carrying out nitrite extraction from canned vegetable sample was in 70℃-water for 30~45 min. And the disturbance of pigment and vitamin C on nitrite determination could be eliminated effectively when 2 g activated carbon was added. During developer addition, 2 mL of sulfanilic acid solution and 1 mL of N-1-naphthylethylenediamine solution after 5 min could make the color reaction more stable. The maximum absorption wavelength was 538 nm.

Key words: vegetable can food; nitrite; determination

1 材料与 方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与主要试剂 黄瓜罐头(中央红超市)、青豆罐头(天津市蓟县北后峪罐头厂)、蘑菇罐头(天津市蓟县北后峪罐头厂)、饱和硼砂溶液(天津市化学试剂三厂)、氢氧化钠溶液(天津市巴斯夫化工有限公司)、硫酸锌溶液(天津市东丽区天大化学试剂厂)、对氨基苯磺酸(天津市东丽区天大化学试剂厂)、N-1-萘基乙二胺(北京市新光化工试剂厂)、亚硝酸钠标准溶液(北京市新光化工试剂厂)、亚铁氰化钾溶液(北京市新光化工试剂厂)。

1.1.2 仪器设备 小型粉碎机(上海精科实业有限公司)、冰箱(小天鹅电器股份有限公司)、电子分析天平

(精确到 0.0001)(北京赛多利斯仪器系统有限公司)、水浴锅(上海精科实业有限公司)、721 型分光光度计(余姚市东方电工仪器厂)。

1.2 试验方法

试验采用国家标准方法,取 1.00 mL 浓度为 4 μg·mL⁻¹ 的亚硝酸钠标准溶液于 50 mL 的容量瓶,加入 2 mL 的对氨基苯磺酸溶液和 1 mL 的 N-1-萘基乙二胺盐酸溶液,3 min 后用蒸馏水定容,摇匀,静置 15 min,待显色稳定后,以试剂空白作参比,用 1 cm 的比色杯在 538 nm 处,用 721 型分光光度计测定溶液的吸光度。

1.3 试验测量条件的选择

1.3.1 最大吸收波长的选择 取 1.50 mL 浓度 4 μg·mL⁻¹ 亚硝酸钠标准溶液于 50 mL 的容量瓶,按试验方法 1.2 显色,定容,然后在不同的波长下测定其吸光度,绘制吸收光谱曲线。由表 1 结果可以看出,该体系在 538.540 nm 处有最大吸收波长,故本试验选择 538 nm 为测定波长。

收稿日期:2008-06-20
第一作者简介:黄占权(1971-),男,黑龙江人,学士,工程师,从事肉品工艺研究。
通讯作者:冯一兵。E-mail: f. y. bing @163. com.

表 1 吸收波长对吸光度的影响

波长/ nm	470	480	490	500	510	520	530	532	534	536
吸光度	0.051	0.066	0.085	0.106	0.136	0.165	0.181	0.184	0.187	0.190
波长/ nm	538	540	542	544	546	548	550	560	570	580
吸光度	0.194	0.194	0.193	0.193	0.192	0.190	0.189	0.181	0.155	0.124
波长/ nm	590	600	610	620						
吸光度	0.092	0.054	0.028	0.011						

1.3.2 酸度对吸光度的影响 按照试验 1.2, 分别用 1 mol·mL⁻¹的 HCl 和 NaOH 溶液调节溶液的 pH 分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0。显色定容后, 在波长 538 nm 处测定其吸光度(见表 2)。由此可以看出, pH 在 1.0~2.5 时, 溶液的吸光度最大且稳定不变。当 pH 大于 3.0 后, 吸光度变小。由此可见, 试验选用 pH 在 1.0~2.5 范围内, 对测量结果影响不大。

表 2 酸度对吸光度的影响

pH	0.5	1.0	1.5	2.0
吸光度	0.176	0.205	0.204	0.203
pH	2.5	3.0	3.5	4.0
吸光度	0.205	0.197	0.190	0.135

1.3.3 显色剂加入顺序对测定结果的影响 我国国家标准测定亚硝酸盐的方法是将对氨基苯磺酸溶液和 N-1-萘乙二胺溶液同时加入; 美国公职分析化学家协会(AOAC)推荐的方法则是先加入对氨基苯磺酸溶液, 5 min 后再加入 N-1-萘乙二胺溶液。本试验对上述两种不同的显色方法进行比较, 取 1.50 mL 浓度为 4 μg·mL⁻¹的亚硝酸盐标准溶液于 50 mL 容量瓶, 按试验方法 1.2 分别加入 N-1-萘乙二胺溶液 1.0 mL 显色时间分别为加入对氨基苯磺酸溶液后的 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 min 后定容, 然后测定不同的显色剂加入顺序体系的吸光度数值(见表 3)。可看出, 相同浓度的样品按 AOAC 方法所测得的吸光度比国家标准方法高, 且 5 min 后吸光度最大且稳定。故选用 AOAC 推荐的显色方法。

表 3 显色剂加入顺序的影响

表时间/ min	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
A	0.153	0.163	0.176	0.184	0.191	0.205
时间/ min	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	
A	0.205	0.204	0.205	0.205	0.205	

1.3.4 显色时间和有色化合物的稳定性 取 1.50 mL 浓度为 4 μg·mL⁻¹亚硝酸钠标准溶液于 50 mL 的容量瓶, 按试验方法 1.2 进行操作, 测定不同的显色时间下络合物的吸光度值(见表 4), 结果表明, 有色化合物的稳定性随显色时间的变化而变化, 在室温下, 加入显色剂 10~40 min, 体系的吸光度达到最大且稳定不变, 60 min 后, 体系的吸光度逐渐下降。因此, 选择显色时间为 20 min, 所有样品应在显色 50 min 内测定完毕, 以保证数据的准确性和可靠性。

表 4 显色时间和络合物的稳定性

时间/ min	5	10	15	20	30	40
A	0.191	0.205	0.204	0.205	0.205	0.205
时间/ min	50	60	75	90	120	
A	0.204	0.198	0.190	0.188	0.180	

1.4 亚硝酸钠标准曲线的绘制

用移液管精确吸取亚硝酸钠标准液(4 μg·mL⁻¹) 0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5、2.0、2.5 mL(各含 0、0.8、1.6、2.4、3.2、4.6、8、10 μg 亚硝酸钠)于一组 50 mL 容量瓶中, 各加水至 25 mL, 分别加 2 mL 0.4%对氨基苯磺酸溶液, 摇匀, 静置 3~5 min 后, 各加入 1 mL 0.2%α-萘胺溶液, 并用水定容到 50 mL, 摇匀。静置 15 min 后, 用 20 mm 比色皿, 用分光光度计在 538 nm 波长下测定吸光度, 以蒸馏水为空白。以测得的各比色液的吸光度对应的亚硝酸浓度作曲线。比色液中亚硝酸钠浓度为 0~0.30 μg·mL⁻¹时, 两者呈线性关系。本法的标准偏差为 ±3.0%(见表 5)。

表 5 亚硝酸钠浓度与吸光度关系

NaNO ₂ 体积/ mL	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0	2.5
吸光度 A	0.000	0.024	0.045	0.072	0.095	0.119	0.182	0.234	0.295

1.5 影响亚硝酸盐回收率的因素研究

1.5.1 样品的制备 将蔬菜罐头洗干净, 用滤纸吸去表面水分, 用四分法取可食部分, 切碎, 用小型搅拌机制成匀浆。

1.5.2 样品中亚硝酸盐的提取 准确称取匀浆样品 20 g(精确到 0.001 g)置于 500 mL 烧杯中, 加入 10 mL 饱和硼砂溶液和 200 mL(70~80 ℃)的蒸馏水, 置于沸水浴中, 加热 30 min 后取出, 冷却至室温。再加入 10 mL 亚铁氰化钾, 10 mL 30%硫酸锌和 2 g 活性炭粉, 每次加入后充分摇匀, 然后定量地转入 500 mL 容量瓶, 用水定容, 静置 30 min。用滤纸过滤, 弃去初滤液 20 mL, 得无色清亮提取液, 备用。

1.5.3 样品中亚硝酸盐的测定 用移液管吸取提取液 40 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加入 2 mL 0.4%对氨基苯磺酸溶液, 摇匀, 5 min 后再加入 1 mL 0.2%N-1-萘乙二胺盐酸溶液, 摇匀, 定容, 显色 15 min。在 721 型分光光度计上, 用 1 cm 的比色杯, 以空白溶液为参比, 在波长 538 nm 处测定其吸光度。从标准曲线上查出相应的亚硝酸离子的浓度。同一个样品做两个平行测定。

2 结果与分析

2.1 样品的提取时间及提取温度对亚硝酸盐的影响

在测定亚硝酸盐的中华人民共和国国家标准方法中,试样中的亚硝酸盐的提取是用 70℃的蒸馏水并在沸水浴中加热 15 min。本试验以三种蔬菜罐头为样品,研究了温度及时间对亚硝酸盐提取率的影响。测试的温度分别设置为 30、50、70、100℃,提取时间分别为 15、30、45、60 min。分别在 10.00 g 黄瓜罐头、青豆罐头、蘑菇罐头样品中加入 10 mL 亚硝酸钠标准使用液(4 μg·mL⁻¹),在不同的提取温度和不同的提取时间下,按试验步骤 1.5.2 对亚硝酸盐进行提取,并测定提取温度和提取时间对亚硝酸盐回收率的影响。

表 6~表 8 列出了三种蔬菜罐头在不同的提取温度和加热时间下亚硝酸盐的回收率。结果表明:在 70℃的水浴中提取 30~45 min,得到较高的回收率。因此,在 70℃的水浴中加热 30~45 min 为亚硝酸盐提取的最佳条件。

表 6 不同提取温度和加热时间条件下黄瓜罐头中亚硝酸盐的回收率 %

提取温度 /℃	加热时间/min			
	15	30	45	60
30	84.5	86.1	93.2	95.5
50	90.2	91.5	94.5	93.7
70	95.8	100.2	99.6	90.5
100	98.3	97.1	92.3	89.6

表 7 不同提取温度和加热时间条件下青豆罐头中亚硝酸盐的回收率 %

提取温度 /℃	加热时间/min			
	15	30	45	60
30	78.3	82.6	92.4	91.5
50	86.2	89.5	93.5	93.7
70	93.6	99.8	97.6	92.5
100	95.8	96.7	90.6	88.6

表 8 不同提取温度和加热时间条件下蘑菇罐头中亚硝酸盐的回收率 %

提取温度 /℃	加热时间/min			
	15	30	45	60
30	87.4	89.6	92.3	93.5
50	90.8	91.5	94.5	95.7
70	95.8	100.2	99.6	96.5
100	98.8	98.9	98.1	97.5

表 10 活性炭对亚硝酸盐提取的影响

样品	未加活性炭				加入活性炭			
	试样 1	试样 2	试样 3	平均值	试样 1*	试样 2*	试样 3*	平均值
黄瓜罐头	0.347	0.279	0.313	0.313	0.432	0.464	0.449	0.448
青豆罐头	0.268	0.272	0.269	0.270	0.318	0.322	0.327	0.322
蘑菇罐头	0.309	0.305	0.302	0.305	0.445	0.429	0.436	0.437

2.2 维生素 C 对亚硝酸盐提取的影响

用移液管分别移取 2.00 mL 亚硝酸钠标准使用液(4 μg·mL⁻¹)置于两个 50 mL 的容量瓶,一个不加抗坏血酸,一个加 20 mg 的抗坏血酸。按 1.4 试验步骤显色。分别测定其吸光度,并在标准曲线上查出亚硝酸盐的含量,用以比较抗坏血酸对亚硝酸盐回收率的影响。

表 9 结果表明,当亚硝酸盐的浓度为 0.4 μg·mL⁻¹时,未加抗坏血酸的回收率为 98.75%,而加入 20 mg 抗坏血酸的回收率仅为 30.05%。由此表明,抗坏血酸的存在对亚硝酸盐的测定产生严重干扰。

表 9 抗坏血酸对亚硝酸盐回收率的影响

处理	试样 1			试样 2			平均值/%
	吸光度	测定值 /μg	回收率 /%	吸光度	测定值 /μg	回收率 /%	
未加入抗坏血酸	0.248	19.8	99.0	0.245	19.69	98.5	98.75
加入 20 mg 抗坏血酸	0.093	5.96	29.8	0.077	6.06	3.03	30.05

2.3 活性炭对亚硝酸盐提取的影响

食物中抗坏血酸的存在对亚硝酸盐的测定干扰严重,必须采取一定的措施消除干扰。活性炭对植物中的色素和抗坏血酸都具有较好的吸附作用,因此,研究活性炭对样品亚硝酸盐的测定有其必要性。

以黄瓜罐头、青豆罐头、蘑菇罐头为研究对象,按分析步骤 1.5 分别对三种样品进行预处理。在进行样品的亚硝酸盐提取过程中,一种试样不加入活性炭,另一种试样(样*)加入 2 g 活性炭。待亚硝酸盐提取完毕后,按步骤 1.5.3 对各样品的亚硝酸盐含量进行测定。

由表 10 可以看出,蔬菜罐头样品中,未加入活性炭的样品,黄瓜罐头的亚硝酸盐测定含量为 0.313 mg·kg⁻¹;加入活性炭的样品亚硝酸盐含量为 0.448 mg·kg⁻¹;青豆样品中,未加入活性炭的样品,亚硝酸盐含量为 0.270 mg·kg⁻¹,加入活性炭的样品亚硝酸盐含量为 0.322 mg·kg⁻¹;蘑菇罐头中,未加入活性炭的样品,亚硝酸盐含量为 0.305 mg·kg⁻¹,加入活性炭的样品,亚硝酸盐含量为 0.437 mg·kg⁻¹。由此可见,在进行食物亚硝酸盐含量测定时,加入活性炭可以有效地消除测定时产生的误差,从而提高了分析结果的准确性。

米糠和豆粕中植酸的提取及含量的测定

张君朝¹, 任传英², 黄文功³

(1. 哈高科大豆食品有限责任公司, 黑龙江哈尔滨 150078; 2. 黑龙江省哈高科营养食品有限公司, 黑龙江哈尔滨 150078; 3. 黑龙江省农业科学院经济作物研究所, 哈尔滨 150086)

摘要: 为了提取米糠和豆粕中的植酸并测定其含量, 采用阴离子交换树脂提取植酸, 测铁分光光度法测定植酸含量。结果表明, 影响提取率的主要因素有提取时间、提取温度、树脂类型及分离时的流速。通过正交试验确定了最佳的提取、分离工艺: 提取温度 45℃、提取时间 3 h、D201 大孔阴离子交换树脂、流速 1 mL·min⁻¹, 测得米糠中提取植酸含量为 70.39 mg·g⁻¹, 豆粕中提取植酸含量为 21.14 mg·g⁻¹。该提取方法提取率高, 测定方法操作简单、准确度较高, 适用于农副产品中植酸的提取及含量的定量测定。

关键词: 豆粕; 米糠; 植酸含量; 阴离子交换树脂; 测铁分光光度法

中图分类号: S816.4 文献标识码: A 文章编号: 1002-2767(2009)02-0132-03

Extraction and Determination of Phytic Acid in the Rice Bran and Bean Pulp

ZHANG Jun-zhao¹, REN Chuan-ying², HUANG Wen-gong³

(1. Hi-Tech Soybean Food Co., Ltd, Harbin, Heilongjiang 150078; 2. Heilongjiang Hi-Tech Nutriment Food Co., Ltd, Harbin, Heilongjiang 150078; 3. Industrial Crops Institute of Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin, Heilongjiang 150086)

Abstract: Anion exchange resin was used to extract phytic acid and measure iron pectrophotometric method was adopted to determine phytic acid concentration. The results showed that: Extraction time, extraction temperature, resin type and flow rate were main influencing factors. The optimal craft were that extraction temperature was 45℃, extraction time was 3 h, D201 anion exchange resin was adapted to disassociation, flow rate was 1 mL per min. Phytic acid content were 70.39 mg·g⁻¹ and 21.14 mg·g⁻¹ by the method in the rice and bean pulp respectively. It could be concluded that the extraction method was effective and the assay method was simple, accurate, they were adapt to extraction and determine the phytic acid in the agriculture by-product.

Key words: bean pulp; rice bran; the content of phytic acid; anion exchange resin; measure iron pectrophotometric method

植酸化学名称为肌醇六磷酸酯, 属于维生素 B 族, 分子式为 C₆H₁₈O₂₄P₆, 分子量为 660.04。是一种天然的含磷有机化合物, 大量存在于水果和许多植物种子中。

收稿日期: 2008-09-20
第一作者简介: 张君朝(1968-), 女, 辽宁辽阳人, 学士, 中级, 从事食品分析研究。Tel: 13936552620 E-mail: zjz5393@163.com.

3 结论与讨论

通过几组试验测定条件的研究, 对食物中亚硝酸盐的提取, 测定方法总结归纳如下:

- 3.1 采用重氮化偶合法测定亚硝酸盐, 测定的最佳吸收波长为 538 nm; 溶液的测定最佳 pH 在 1.0~2.5 的范围内; 显色剂加入顺序为先加入 2 mL 对氨基苯磺酸溶液, 5 min 后再加入 1 mL N-1-萘乙二胺盐酸溶液, 耦合合成紫红色染料; 选择显色时间为 20 min。
- 3.2 在进行蔬菜罐头样品中亚硝酸盐的提取时, 提取的最佳条件是在 70℃的水浴中提取 30 min, 得到较高的回收率。
- 3.3 抗坏血酸的存在对亚硝酸盐的测定产生严重干扰。

3.4 在测定蔬菜罐头中的亚硝酸盐时, 加入活性炭可以有效提高亚硝酸盐的回收率, 从而提高分析效果的准确性。

参考文献:

- [1] 周文斌. 泡菜中亚硝酸盐测定方法研究[J]. 食品科学 2006(2): 241-243.
- [2] 叶兴乾. 果品蔬菜加工工艺学[M]. 北京: 中国农业大学, 2002.
- [3] 韩雅珊. 食品化学实验指导[M]. 北京: 中国农业大学, 1992: 198.
- [4] 凌关庭. 食品添加剂手册[M]. 北京: 北京化学工业出版社, 1989.
- [5] Kumar P, Mishra H N. Yoghurt Powder-a Review of Process Technology, Storage and Utilization[J]. Food and Bioproducts Processing, 2004(6): 133-142.
- [6] Lehmann T A, Dreese P. Stability of frozen dough-effects of freezing temperature[J]. Tech. Bull. Am. Inst. Baking 1981, 3: 1-5.