

酿造酱油两种不同检验标准测定 氨基氮的准确性分析

陈志慧

(仲恺农业技术学院化学与化工系, 广东 广州 510225)

摘 要: 分别用 ZBX66014-87 标准、GB/T5009.39-1996 标准对同一酱油样品进行分析测定, 并用茚三酮比色法进行对照。结果显示: GB/T5009.39-1996 标准测定氨基氮含量偏低, ZBX66014-87 标准测定氨基氮含量偏高, 但 ZBX66014-87 法扣除半微量凯氏定氮法所测铵盐氮含量后, 结果与茚三酮比色法所测值相当。

关键词: 酿造酱油; 氨基氮; 检验方法

Accuracy Analysis on the Fermented Soy the Amino Acids the Nitrogen's Research of Different Analysis of Standard Examination

CHEN Zhi-hui

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai College, Guangzhou 510225, China)

Abstract: Use the right same sauce sample of standards of standards, GB/ T5009.39-1996 s of ZBX66014-87 the proceeding the analysis the measurement respectively, And Comparative used Ninhydrin colorimetric method. Result manifestation: GB/ T5009.39-1996 standard measurement ammonia the nitrogen contain to measure low, ZBX66014-87 standard measurement ammonia the nitrogen contain the deal to is higher. But ZBX66014-87 standard measurement ammonia the nitrogen contain deduct the content of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ with Semi-micrometheel of Kai,s Fixed Nitrogen, result is equal and Comparative with Ninhydrin colorimetric method.

Key words: fermented soy; ammonia nitrogen; examination method

中图分类号: TS264.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)03-0198-03

氨基酸态氮是酱油的特征指标之一, 指以氨基酸形式存在的氮元素的含量, 它代表了酱油中氨基酸含量的高低, 氨基酸态氮含量越高, 酱油的质量越好, 鲜味越浓。因此, 酱油中氨基酸态氮的检测结果, 将直接影响到对产品质量等级的定论。现在所执行的国家标准有“低盐固态发酵酱油检验方法 ZBX66014-87”和“酱油卫生标准的分析方法 GB/T5009.39-1996”。有报道^[1]认为这两种检验标准差异较大, GB/T5009.39-1996 分析方法的检验结果偏低。查阅相关文献, 对 ZBX66014-87 检验标准的准确性, 尚无人作深入研究, 也未见有人提出令人信服的依据。本文采用此两种检验方法, 对同一产品做了分析比较, 并用茚三酮比色法进行对照分析, 对 ZBX66014-87 检验标准的相对准确性找出了依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

7200 型分光光度计 上海 UNICO; 半自动电光分析天平 上海天平仪器厂; DZ-1 自动电位滴定仪 上海大中分析仪器厂; ZD-2 型酸度计 上海大中分析仪器厂; E-201-C 型复合电极 上海精密科学仪器有限公司。

1.1.2 药品与试剂

0.05334mol/L NaOH 溶液; 36% 中性甲醛溶液; 茚三酮指示剂; pH8.04 磷酸缓冲溶液; 0.0195mol/L HCl 溶液; 2% 硼酸溶液; 甲基红—溴甲酚绿混合指示剂; 丙氨酸标准溶液(200 $\mu\text{g/ml}$); 样品 1: 市售特级酱油; 样品 2: 市售三级酱油。

收稿日期: 2004-03-01

作者简介: 陈志慧(1966-), 女, 实验师, 主要从事实验教学和化学研究。

1.2 实验方法

1.2.1 ZBX66014-87 检验标准方法^[2]

吸取10%样品稀释液10.00ml与100ml烧杯中,加60ml蒸馏水,开动磁力搅拌器,用NaOH标准容液滴定至酸度计指示pH8.2时,加入甲醛10ml,搅拌均匀,再用NaOH标准容液滴定至酸度计指示pH9.2时,记下加入甲醛后消耗的NaOH毫升数,同时做空白试验。

1.2.2 GB/T5009.39-1996 检验标准方法^[3]

吸取5%样品稀释液20.00ml与200ml烧杯中,加60ml蒸馏水,开动磁力搅拌器,用NaOH标准容液滴定至酸度计指示pH9.60时,记下消耗的NaOH毫升数,加入甲醛10ml,搅拌均匀,再用NaOH标准容液滴定至酸度计指示pH9.2时,记下加入甲醛后消耗的NaOH毫升数,同时做空白试验。

1.2.3 用半微量凯氏定氮法测定铵盐中的含氮量

1.2.4 茚三酮比色法

取9个25ml的容量瓶,编号为1~9。准确吸取200μg/ml的氨基酸标准溶液0.0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0ml,分别置于1~7号容量瓶中,各加水至容积为4.0ml,于8、9号容量瓶中各加入酱油稀释液4ml(酱油样品处理方法:取液体样品5~10ml,置于烧杯中,加入50ml蒸馏水和5g左右活性炭,加热煮沸,过滤,用30~40ml热水洗涤活性炭,收集滤液于100ml容量瓶中,加水至标线,摇匀备用。),然后于1~9号容量瓶中各加入1ml茚三酮和磷酸缓冲溶液,混合均匀。于水浴上加热15min,取出迅速冷至室温,加水至标线,摇匀。静置15min后,用751比色皿在570nm波长下测定其吸光度A,计算出样品的氨基氮含量。

2 结果与讨论

2.1 用半微量凯氏定氮法测定样品1、2中铵盐的含氮量,见表1。

表1 样品中铵态氮含量
Table 1 The content of NH₄⁺-N in the sample

样品 Sample	含量 Content (g/100ml)					
	1	2	3	4	5	6
样品Sample 1	0.101	0.101	0.099	0.102	0.099	0.101
样品Sample 2	0.112	0.109	0.111	0.112	0.111	0.111

2.2 通过对样品1、2的三种方法分析,得出对应的含氮量,数据见表2和表3。其中ZBX66014-87检验标准方法和GB/T5009.39-1996检验标准方法均扣除了表1中的含氮量。同时做实验结果的t值检验。

2.2.1 对样品1做t检验

表2 样品1中氨基氮含量

Table 2 The content of ammonium nitrogen in the sample 1

方法 Method	含量 Content (g/100ml)					
	1	2	3	4	5	6
ZBX66014-87	0.887	0.887	0.889	0.890	0.883	0.888
GB/T5009.39-1996	0.446	0.451	0.448	0.446	0.449	0.448
茚三酮比色法	0.883	0.881	0.887	0.889	0.888	0.890
Ninhydrin colorimetric						

ZBX66014-87和GB/T5009.39-1996比较:查表得 $t_{0.01(10)}=3.169$, $t_{0.05(10)}=2.228$, 计算得 $t=347$ $t > t_{0.01(10)}$, 二者差距十分显著;

ZBX66014-87和茚三酮比色法比较:计算得 $t=0.565$, $t < t_{0.05(10)}$, 二者差距不显著。

表3 样品2中氨基氮含量

Table 3 The content of ammonium nitrogen in the sample 2

方法 Method	含量 Content (g/100ml)					
	1	2	3	4	5	6
ZBX66014-87	0.410	0.411	0.409	0.413	0.411	0.411
GB/T5009.39-1996	0.193	0.191	0.189	0.190	0.191	0.191
茚三酮比色法	0.409	0.410	0.411	0.409	0.411	0.409
Ninhydrin colorimetric						

2.2.2 对样品2做t检验

ZBX66014-87和GB/T5009.39-1996比较:计算得 $t=255.739$, $t > t_{0.01(10)}$, 二者差距十分显著;

ZBX66014-87和茚三酮比色法比较:计算得 $t=1.328$, $t < t_{0.05(10)}$, 二者差距不显著。

3 结论

3.1 ZBX66014-87检验标准方法和GB/T5009.39-1996检验标准方法在原理相同、试剂相同、计算相同的条件下,检测结果却差异很大。差异来源主要是在加入甲醛之前,用NaOH标准溶液将样品滴定终点的pH值不同,前者为pH8.20,后者为pH9.60。GB/T5009.39-1996检验标准方法测得的氨基氮含量偏低,平均相差48%,产品达不到质量等级要求,所以此方法应废除或修订。

3.2 ZBX66014-87检验方法相对于GB/T5009.39-1996检验方法来说测定结果较为符合实际,但所测结果与茚三酮比色法相对照,测定结果偏高,因为甲醛法所测氮含量也包括了一定量的铵盐中的含氮量,所以要正确评价酱油样品中氨基氮含量的多少,如用甲醛法就必须先用半微量凯氏定氮法测定铵盐中的含氮量,然后再用甲醛法减去铵盐中的含氮量,二者之差才是正确结果。

3.3 市售酱油由于品质不同,所含铵盐氮含量也不同,

HPLC 法测定巧克力中苯甲酸

俞 晔, 何松涛, 刘一军, 郁凤娟

(张家港出入境检验检疫局, 江苏 张家港 215633)

摘 要: 采用 HPLC 法测定巧克力中的苯甲酸, 并提出了亚铁氰化钾和乙酸锌作为沉淀剂的前处理方法。该方法简便、快速, 稳定可靠, 苯甲酸检测限为 0.5mg/L, 相对标准偏差为 2.4%, 回收率为 90.08%~103.91%。

关键词: 色谱法; 高效液相; 苯甲酸; 巧克力

Detection for Benzoic Acid in Chocolate by HPLC

YU Ye, HE Song-tao, LIU Yi-jun, YU Feng-juan

(Zhangjiagang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Zhangjiagang 215633, China)

Abstract: A method for determining benzoic acid in chocolate was established and advanced a pretreatment method by using ferrocyanic cyano-potassium and acetic acid zinc as precipitating agent. The detection limits of benzoic acid were, the RSD 2.4%, and the recovery in the range of 90.08%~103.91%.

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)03-0200-02

巧克力是儿童非常喜欢的食品, 它的主要原料是奶粉、可可粉、可可液块和糖, 一些奶牛养殖户为防止牛奶变质就在其中添加苯甲酸, 添加的苯甲酸就随着奶粉最终残留在巧克力中, 因此准确测定巧克力中苯甲酸含量, 对于保护少年儿童健康成长具有重要的意义。我国食品卫生标准对苯甲酸的应用范围和使用限量都有明确的规定^[1], 对它的测定是食品检测中常见项目。现有的分析方法很多, 如薄层色谱法、气相色谱法、液相色谱法^[2]。其中薄层色谱法和气相色谱法都是将样品酸化后用有机溶剂提取, 这种前处理方法存在着费时费力, 有机溶剂消耗量大等缺点; 液相色谱法只规定了汽水、果汁中苯甲酸含量测定的处理方法, 对于巧克力这种蛋白质、脂肪含量较高的食品, 未作明确规定, 给实际工作带来很大

困难。本文采用亚铁氰化钾和乙酸锌作为沉淀剂, 使巧克力中的油脂和蛋白质被沉淀, 去除了大部分杂质, 大大简化了前处理步骤, 完全避免了有机试剂的使用, 对于操作人员的安全保护也有积极作用。

1 材料与方法

1.1 试剂 甲醇, HPLC 专用试剂; NH_4Ac , 分析纯; 二次蒸馏水, 经 Millipore 装置纯化后使用; 106g/L 亚铁氰化钾溶液; 219g/L 乙酸锌溶液; 1g/L 碳酸氢钠溶液; 苯甲酸标准贮备液: 1.0mg/ml, 由国家标准物质中心提供。

1.2 仪器及工作参数 HP1100 液相色谱仪; 紫外检测器; 色谱柱 BDS(25X4.6mm) 注射式滤膜(0.45 μm) 过滤器。流

收稿日期: 2004-02-03

作者简介: 俞晔(1972-), 女, 工程师, 主要从事食品分析检测研究。

由表 1 得出, 等级越高的酱油铵盐氮含量越低, 二者呈反比。

3.4 茚三酮比色法既具有 ZBX66014-87 检验方法一半微量凯氏定氮法的准确性, 又操作简便、快速, 此方法应推广使用。

参考文献:

- [1] 阮富升, 陈晓霞. 酿造酱油的总酸和氨基酸态氮采用两种检验标准的比较[J]. 中国调味品, 2001, (2).
- [2] ZBX 66013-87, 低盐固态发酵酱油. ZBX 66014-87, 低盐固态发酵酱油检验方法.
- [3] GB 2717-1996, 酱油卫生标准. GB/T 5009.39-1966, 酱油卫生标准的分析方法.