

滴定法对鱼鳞脱除金属离子过程的监控

段蕊¹, 张俊杰^{1, 2}, 周银玲¹, 张艳¹

(1. 淮海工学院海洋学院, 江苏 连云港 222005

2. 华南理工大学食品与生物工程学院, 广东 广州 510641)

摘 要: 鱼鳞胶不但是一种营养品, 而且是能用于食品、药品、化妆品等领域的高安全性添加剂。提取鱼鳞胶首先要除去鱼鳞中的大部分无机成分(主要为羟基磷灰石), 本文采用 EDTA 溶液作为脱除剂(简称脱钙剂), 该过程可用滴定法进行监控, 随时了解脱除率, 比较准确的控制脱钙的终点, 经过验证此方法具有较好的重复性和回收率。
关键词: EDTA; 滴定; 脱钙

The Monitoring of Decalcification Process of Fish Scale by Titration

DUAN Rui¹, ZHANG Jun-jie^{1, 2}, ZHOU Yin-ling¹, ZHANG Yan¹

(1. College of Ocean, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China

2. College of Food and Biotechnology, South China University, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Gelatin extracted from fish scale is not only a kind of nutritive food, but a prospective additive with higher safety used in food, drug and cosmetics fields. To get the gelatin, the inorganic substance (mainly hydroxyl apatite) in fish scale must be removed. The decalcification of fish scale was carried out in EDTA solution (decalcification agent). The process was monitored by titration. The method is exact and convenient to learn the decalcification rate and determine the terminal point during the decalcification process. The results of reproducibility and stability show that the method is feasible.

Key words: EDTA; titration; decalcification

中图分类号: O655.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2004)12-0162-04

我国是世界上水产品产量最大的国家, 到 2002 年已经连续 13 年保持水产品总量第一位, 达到 4500 万吨。其中水产养殖量占总产量的 58%, 我国是世界上唯一一个养殖量超过捕捞量的国家^[1]。1997 年我国淡水鱼养殖产量达到了 1420 万吨, 约占到了全国水产总量的 34%, 世界养殖总量的 68%。

随着我国渔业的发展, 渔业加工也越来越引起人们的重视, 加工的同时产生出鱼体总重约 30% 的下脚料, 其中下脚料的 5% 左右是鱼鳞。鱼鳞是鱼真皮层的变形物, 是很好的胶原蛋白和明胶生产原料, 鲤鱼鳞主要成分由蛋白质和羟基磷灰石组成, 其中蛋白质占鱼鳞总重的 50%~70%, 主要为胶原蛋白和鱼鳞角蛋白组成, 另外含有不到 1% 的糖和脂类, 这样的组成对提取胶原蛋白和鱼鳞胶非常有利。目前日本老太罐头公司已经从废弃的鱼鳞中提取出胶原和磷灰石获得成功, 开始生产含有胶原和磷灰石的片剂和罐头食品^[2]。现在日本一些企业已经开始在我国鱼制品加工厂大规模的收购鱼鳞, 作为高

附加值产品的原料, 海南省鱼鳞 2003 年 1 到 4 月份出口 8 批共 76.2 吨, 创汇 8.3 万美元, 成为该省出口水产品的又一新军^[3]。

为了有效利用鱼鳞中的胶原蛋白有必要将鱼鳞中的无机成分脱除, 降低胶原蛋白中无机杂质的含量。本研究利用 EDTA 溶液作为脱除剂, 与采用微量元素测定仪法、原子吸收分光光度计法测定离子含量等方法相比, 滴定法不需要复杂的预处理过程以及对不同离子进行分别测定, 方法简单, 结果反映了离子变化的总体情况, 适合随时大量操作。由于鱼鳞金属离子中钙离子含量最高, 因此脱除“金属离子”简称“脱钙”, 浸泡鱼鳞的 EDTA 溶液简称“脱钙液”。

1 材料与方法

1.1 鱼鳞 鲤鱼鱼鳞, 取自本地水产品加工厂, 经过清洗晾干后备用。

收稿日期: 2003-11-12

基金项目: 江苏省教育厅课题(03KJD240033)

作者简介: 段蕊(1972-), 女, 讲师, 硕士, 主要从事水产品、农产品加工及综合利用方面的研究。

1.2 所用的仪器

BP221S 电子天平 北京赛多利斯仪器系统有限公司; MA45 分测定仪 北京赛多利斯仪器系统有限公司; pHs-3C 精密 pH 计 上海精密科学仪器有限公司; HW-YS 型电子恒温水浴锅等。

1.3 所用试剂

乙二醇四乙酸二钠(EDTA)、氧化锌、盐酸、氨水、氢氧化钠、铬黑 T 等均为分析纯。

1.4 方法

1.4.1 原理

将鱼鳞加入预先配制的 EDTA 溶液中, 由于钙、镁、锌、铁以及铜、重金属等具有与 EDTA 络合的性质, 随着时间的延长, 鱼鳞中的金属离子不断与溶液中的 EDTA 发生络合反应, 游离态的 EDTA 就会逐渐减少, 移取该脱钙液, 用标准锌溶液滴定未络合的 EDTA, 以消耗的锌溶液的体积表示, 经过计算就可以得到脱钙液中金属离子的含量, 再以同样的方法计算出金属离子总的含量(以下简称“总钙”)就可以得到某一时间鱼鳞在脱钙过程中的脱钙率。

1.4.2 溶液配制

氨水缓冲液(pH=10)^[5]

0.005mol/L 标准锌溶液: 准确称取 ZnO 0.2425g, 用 HCl 溶解并定容至 500ml。

0.075mol/L EDTA 溶液: 准确称取 EDTA 固体 27.9180g, 溶解并定容至 1000ml。

1.4.3 取样以及测定

准确称取鱼鳞 2g, 放入 100ml 0.075mol/L 的 EDTA 溶液中, 不时摇动、取样, 每次 1ml EDTA 脱钙液, 再加入 99ml 蒸馏水, 5ml 氨水缓冲液, 一滴铬黑 T 摇匀, 以标准锌溶液滴定, 当指示剂的颜色由蓝色变为紫色时, 滴定结束。

取 1ml 0.075mol/L EDTA 溶液, 按上述方法滴定的体积数为空白 V_0 。

计算钙占鱼鳞干重百分比:

$$Ca^{2+}\% = (V_0 - V_1) \times [Zn^{2+}] \times 40 \times V \times 10^{-3} \times 100 / W \times 100\% \quad (1)$$

脱钙率(%) = $(V_0 - V_1) \times [Zn^{2+}] \times 40 \times V \times 10^{-3} \times 100 /$ 总钙

V_0 : 空白 EDTA 溶液的滴定体积(ml);

V_1 : 滴定体积(ml);

V : 脱钙液或消化液总体积;

W : 鱼鳞的干重 = 鱼鳞的质量(g) \times (1 - 鱼鳞的水分%)。

1.4.4 灰份含量灰化法^[5]。

1.4.5 总钙测定

准确称重的鱼鳞放入凯氏瓶中, 采用湿法消化^[4], 定容至 100ml, 取该溶液 1ml 于 250ml 三角瓶中, 另取 0.075mol/L EDTA 溶液 1ml, 98ml 蒸馏水, 5ml 氨水缓冲液, 按 1.4.3 方法滴定并计算。

1.4.6 回收率的测定

准确称取鱼鳞 2g, 放入 100ml 0.075mol/L 的 EDTA 溶液中, 不时进行摇动, 20min 时, 移取 4 组脱钙液, 分别为 I、II、III、IV, 每组 2 个样品, 其中第一样品用于滴定计算钙离子含量; 第 2 个样品分别加入 1、0.8、0.5、0.3ml 钙离子浓度为 0.2mg/ml 的 $CaCl_2$ 溶液, 然后滴定计算。

1.4.7 稳定性的测定

取 I 样品, 按 1.4.3 的方法进行滴定, 重复五次, 求出变异系数。

2 结果与讨论

2.1 鱼鳞中总金属离子的测定

按 1.4.4 的方法测定并计算得总金属离子含量, 结果见表 1。

表 1 鱼鳞总金属离子含量

Table 1 The content of metallic ion in fish scale

序号	鱼鳞重(g)	鱼鳞水分含量(%)	空白(ml)	滴定(ml)	离子含量(%)	平均值(%)
1	0.9709	18.28	12.45	8.53	9.88	9.68
2	0.9425			8.80	9.47	

注: 以上两份样品各做三个平行样, 表中数值为测定的平均值。

由表 1 可以看出, 对于研究采用的鱼鳞, 总钙含量为 9.68%。

2.2 鱼鳞脱钙过程中金属离子的变化

将精确称取的 2g 鱼鳞加入 100ml 0.075mol/L EDTA

表 2 0.075mol/L EDTA 溶液对鱼鳞脱钙的情况

Table 2 The changes of decalciuming rate of fish scale in 0.075mol/L EDTA solution

时间(min)	0(空白)	15	30	45	60	75	90	24h	36h
滴定数(ml)	13.15	10.40	10.20	9.60	9.40	9.18	9.10	7.82	7.80
脱钙百分比(%)	0	3.46	3.71	4.47	4.72	5.00	5.10	6.54	6.54
脱钙率(%)	0	35.74	38.33	46.18	48.76	51.65	52.69	67.56	67.56

注: 脱钙率 = (总钙 - 脱钙百分比) / 总钙。

表3 鱼鳞脱钙后消化测定结果

Table 3 The determination result of decalciumed fish scale

鱼鳞质量	鱼鳞水分	V ₀ (空白)	V(滴定)	含钙量	总钙	脱钙率
1.0013g	10.67%	13.15ml	11.61ml	3.44%	9.68%	64.46%

表5 回收率测定结果

Table 5 The detection result of recovery rate

样品	I	II	III	IV
样品钙离子含量(mg)	0.498	0.459	0.373	0.332
加入钙离子量(mg)	1.97	1.576	0.985	0.591
实测量(mg)	2.340 2.338	1.946 1.950	1.318 1.320	0.899 0.901
回收率(%)	93.50 93.40	94.35 94.61	95.94 96.14	5.94 96.28
平均值	95.13			

溶液中,每隔一定的时间取样,按1.4.3的方法测定并计算得脱钙百分比,结果见表2。

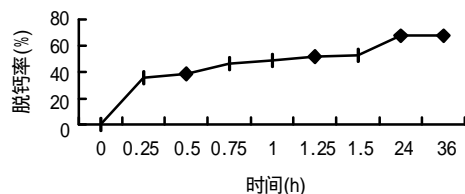


图1 0.075mol/L EDTA 溶液对鱼鳞脱钙的情况

Fig.1 The changes of decalciuming rate of fish scale in 0.075mol/L EDTA solution

由表2和图1的结果可以看出,随着时间的延长,钙离子的脱除率是逐渐增加的,但钙离子的脱出并不是匀速的,在开始15min速度非常快,在以后的30min内,脱钙的速度有所降低,在60min以后,脱钙率的增加非常缓慢。经过24h后基本稳定,脱钙率为67.56%。

2.3 方法的校验

为了验证结果的准确性,将脱钙24h的鱼鳞取出,清洗后烘干,准确称取1.0013g,烘干后湿法消化,按1.4.5测定,以公式(1)计算脱钙后鱼鳞中剩余的钙含量,并计算出脱钙率。

表3的说明,脱钙24h的鱼鳞中含钙百分比为3.44%,因而脱钙率为64.46%,与滴定过程中根据滴定体积计算的脱钙率67.56%基本一致,误差为4.80%。

另取脱钙鱼鳞600℃灰化,由于鱼鳞比较难灰化,样品初步灼烧后,放冷,逐滴加入1:1硝酸以加速此过程。计算灰分减少的比率考察鱼鳞中无机成分的脱除情况,结果见表4。

表4的结果表明,脱钙前后灰份脱除率为66.5%,与计算的脱钙率67.56%基本一致,也可以说明滴定法对鱼鳞脱钙的检测是可行的。

2.4 回收率的测定

表4 脱钙前后总灰分的比较

Table 4 The compare of ash weight between raw material and decalciumed fish scale

项目	鱼鳞质量	灰分质量	灰分含量(%)	灰分脱除率(%)
原料鱼鳞	2.1541	0.3220	17.83	66.51%
脱钙鱼鳞	2.2152	0.1240	5.97	

注:原料鱼鳞的水分含量为16.21%;脱钙鱼鳞水分含量为6.22%

按1.4.5的方法进行测定,结果见表5。

由表5的数据可以看出,以滴定法测定,样品回收率在93%~97%之间,平均回收率为98.53%,可以满足分析的需要,对鱼鳞样品有很好的适应性,特别是随时大量的测定工作。

2.5 稳定性的测定

按1.4.6的方法,取I样品进行滴定,并计算变异系数,结果见表4。

3 讨论

鱼鳞来自于生物体,无机离子总重大概占到鱼鳞干重的4%~9%,且离子种类复杂,在鱼鳞脱钙过程中都会随着时间的延长而降低,要随时了解脱钙情况,用消化鱼鳞并经原子吸收法检测的方法显然既复杂又不实用。本方法根据溶液的pH值为10大部分金属离子都会与EDTA络合的性质,通过滴定监控总金属离子的变化情况(主要为钙离子并以钙离子计算)。

原料样本为鱼鳞,作为生物性材料,其中成分会受到原鱼生长地域,水质,年龄,季节等因素的影响^[6],因此样品测定时由于取样的原因有时数值变化较大。但对于同一样品脱钙过程的监控,通过本研究对消化样品的测定以及回收率和稳定性的测试,说明该方法可以满足实验中的要求。

不同提取剂对茶叶中多种农药残留检测影响的研究

楼国柱, 徐倩, 白晓荣, 俞艳
(北京市食品研究所, 北京 100076)

摘 要: 本文通过对不同提取剂提取茶叶中农药残留效果的研究, 找到最佳的农药残留提取方案, 使检测方法简单和经济, 并大大缩短样品处理时间, 提高工作效率。

关键字: 茶叶; 提取剂; 农药残留

The Effect of Different Extractive Reagents at Detection of Pesticide Residues in Tea

LOU Guo-zhu, XU Qian, BAI Xiao-rong, YU Yan
(Beijing Food Research Institute, Beijing 100076, China)

Abstract: Through the research on the effect of different extractive reagents at detection of pesticide residues in tea, we find out an optimal method for the detection of pesticide residues in tea. For its simple and low-cost, the method could reduced pretreatment time and improve the efficiency.

Key words: tea; extractive reagents; pesticide residues

收稿日期: 2004-03-09

基金项目: 科技部重点资助项目(2003DIA6N003)

作者简介: 楼国柱(1970-), 男, 工程师, 研究方向为色谱分析、食品安全。

表6 稳定性的测试数据
Table 6 The stability test of the determination method

序号	空白(ml)	滴定值(ml)	Ca ²⁺ 浓度(mg/ml)	绝对误差(mg/ml)	变异系数(%)
1	13.15	10.60	0.510	0.006	1.34
2		10.55	0.520	0.004	
3		10.58	0.514	0.002	
4		10.52	0.526	0.001	
5		10.60	0.510	0.006	
平均值(mg/ml)			0.516		

用滴定法监控鱼鳞的脱钙过程, 简单易行, 不需要昂贵的仪器, 检测迅速, 适合即时连续大量的检测。

参考文献:

- [1] 扬坚. 我国成为水产养殖超过捕捞产量的唯一国家[J]. 海洋信息, 2001, (2).
- [2] 鱼鳞可做保健品配料. <http://www.cn-scia.com/userobject/lai114950.html> 2003.12.25.
- [3] 鱼鳞变废为宝远销海外. <http://www.hndaily.com.cn/200304/ca246172.htm> 2003.4.20.
- [4] 刘庆慧, 刘从力, 王采理. 鱼鳞营养成分的分析及对高脂饲料大鼠血脂水平的影响[J]. 海洋水产研究, 2001, (4): 56-57.
- [5] 无锡轻工业大学, 天津轻工业学院. 食品分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1983.
- [6] 鸿巢, 章二. 桥本用久. 水产利用化学[M]. 郭晓风, 邹胜祥, 译. 北京中国农业出版社, 1994.