

测定过程中仪器的波动、基线漂移造成的干扰不容忽视。为此,分析中应快速加样,尽量缩短测样的间隔时间。另外,采用标准曲线的第一点溶液校正仪器,克服基线漂移的干扰,每分析 10 个样校正一次。

3 结 论

3.1 本实验利用 Video22 原子吸收分光光度仪及其具石英窗的氢化物吸收池测定鱼体总汞的仪器工作条件是:元素灯波长 253.7nm,灯电流 3mA,通带宽度 1nm,载气流量为 4L/min,反应时间 1min,还原剂用量为 5%氯化亚锡 2.5ml,灵敏度为 0.51ppb,精密密度为 5.56%,平均回收率为 89.11%。

3.2 采用硝酸—过氧化氧(2:1)高压密封溶样法来消解样品,消化温度为 110~120℃,消化时间为 2~2.5h。该法的消化样液无色透明,无刺激性气味,测定重复性好,优于常用的硝酸—高氯酸和硝酸—硫酸法。

3.3 硝酸对汞的吸光度有不良影响,所以测汞样液不宜用硝酸作为介质;而采用 1mol/L 盐酸作为介质;而且消解样品中硝酸用量不宜太多,否则会降低测汞吸光度。

3.4 测定样品时应注意在测定前进行手动式键盘调零,减少基线漂移的影响;同时应间隔一定时间后重新校正曲线,以提高测定精密密度。

参考文献

- 1 John Qilbert. Analysis of Food contaminants. Northern Ireland, 1984.
- 2 叶孟兆. 浙江农业大学学报. 1984, 10 (2): 215~220.
- 3 李述信. 分析样品的预处理, 中国光学学会光谱专业委员会, 1985.
- 4 杨光和. 生物化学与生物物理学进展. 1984, 5: 56~59.
- 5 IL 公司. Atomic Vapor Accessory. 1982.
- 6 何铭慈. 无焰原子吸收光谱法测定水中痕量汞、铜、铅、镉、铬和铈. 长春应化所, 1985.

一种选择性快速测定果蔬汁饮料中氨基酸氮的分析方法

张文德 胡志芬 马志东 尹璐 河北省唐山市卫生防疫站 063000
王阶标 华北煤炭医学院卫化教研室

摘 要 研究在 pH4.8 乙酸盐介质中,氨基酸氮(AN)与乙酰丙酮和甲醛试剂显色反应的最佳条件,考察共存物质的影响。得到选择性好、灵敏、快速、准确测定 AN 的光度分析新体系,用于水果、蔬菜及果蔬汁饮料的 AN 测定,结果与甲醛值法相一致。回收率为 95.7%~103%,相对标准偏差<5%。

关键词 氨基酸氮 光度法 果蔬汁饮料

氨基酸氮(AN)是果蔬中的固有成分,不仅是评价食品质量及营养价值的重要指标,而且在果蔬汁饮料的鉴别上有极其重要的意义。作为定量方法,我国推荐甲醛值法作为标准方法^[1],该法虽有较好准确度,但存在以下问题:方法的灵敏度低,尤其是对饮料中原汁含量较低的样品,往往检不出;对含碳酸型及酒精型

的饮料,需除去 CO₂ 和乙醇才能测定;滴定终点不易掌握,甲醛浓度 滴定速度等要求苛刻;取样量大、分析速度慢、消耗溶剂多。在应用上有一定的局限性。因此,开发研究 AN 显色反应的新体系,对于开展果蔬汁饮料原汁含量的测定、掺伪饮料的鉴别、研究果蔬作物的成熟度、选择饮料生产的最佳工艺及产品质量的

稳定性等有重要的意义。

我们在探讨 Hantzsch 反应用于蛋白质分析的研究^[2]中受到启示,发现 α -氨基酸与乙酰丙酮-甲醛试剂产生非常灵敏的显色反应。根据本反应机理,设计及开发出选择性好、灵敏、快速、准确测定 AN 的光度分析新体系,成功地用于果蔬及饮料中 AN 的测定,获得了满意结果。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

722 型光栅分光光度计(厦门分析仪器厂)

ZD-2 型 pH 计(上海第二分析仪器厂)

H. H. S-012 型电热恒温水浴锅(山西省文水医疗器械厂)

氨氮标准溶液:称取 105℃干燥 2h 的分析纯硫酸铵 0.4720g 于 100ml 量瓶内,水溶解至刻度,混匀(即含 $\text{NH}_3\text{-N}$ 1.0g/L,用时稀释或 10mg/L)。

显色剂:37%甲醛 15ml 与乙酰丙酮 7.8ml 混合,加水至 100ml,剧烈振荡混匀。

缓冲溶液:pH4.8, 1mol/L 乙酸钠与 1mol/L 乙酸混合。

所用试剂均分析纯以上,水为树脂交换水或蒸馏水。

1.2 试验方法

1.2.1 试样溶液的制备

液体试样(包括含 CO_2 或酒精性饮料)直接取样或适量稀释后取样;果蔬试样直接榨汁

或用组织捣碎机捣成匀浆,取 5~10g (或 ml) 于 50ml 或 100ml 量瓶内,加 30% H_2O_2 3~5 滴,水稀释至刻度(若溶液浑浊,离心或滤纸过滤)待测定。

1.2.2 测定

吸取适量试样溶液或氨氮标准溶液(AN 或 $\text{HN}_3\text{-N} \leq 100\mu\text{g}$)于 10ml 比色管中,加缓冲液 4.0ml,显色剂 4.0ml,水稀释至刻度,混匀,于 100℃水浴中加热 15min,取出用冷水冷却至室温,移入 1cm 比色皿内,以试剂空白为参比,波长 400nm 处测量吸光度。

1.2.3 计算

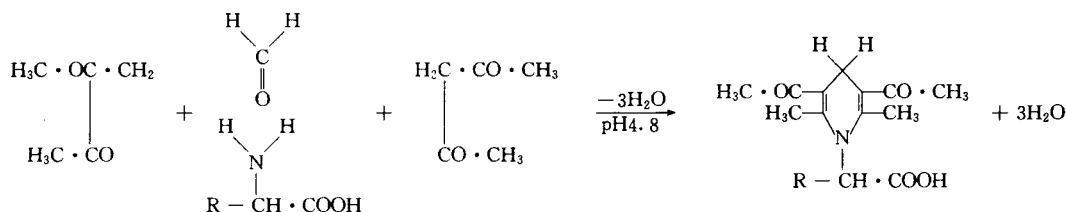
$$X = \frac{A \times m}{W \times \frac{V_1}{V}}$$

式中: X——试样中 AN 含量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; m——测得氨氮标准曲线的斜率(本法的斜率值为 88.348); W——取样量, ml 或 g; V——样品稀释后总体积, ml; V_1 ——测定时取样体积 (ml)。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

图中示出了在 pH4.8 乙酸盐介质中, $\text{NH}_3\text{-N}$ 和果蔬(以鲜桔汁为例)中 AN 与显色剂反应产物的吸收光谱(曲线 1、2)。可见, $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 AN 的 λ_{max} 分别为 380nm 及 370nm 处。根据 Hantzsch 反应原理^[3,4], 认为 AN 显色产物为 3, 5-二乙酰-2, 6-二甲基-1, 4-二氢化吡啶羧酸衍生物。反应式如下:



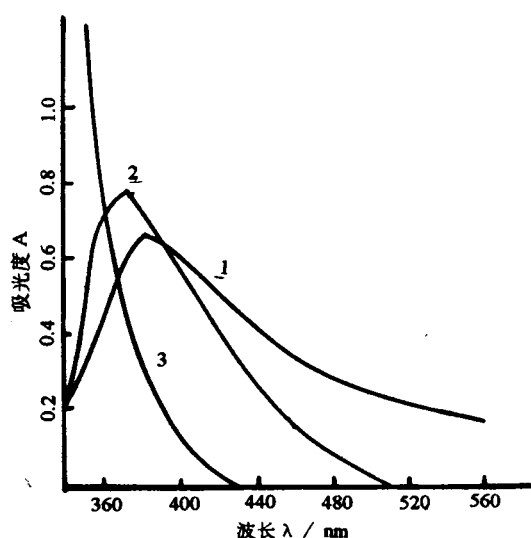
试验表明,果蔬中含有多种氨基酸,考虑用某一种氨基酸作标准求 AN 总量不如氨氮作标准更为合适,因此,本文用氨氮作标准液。此外,由于在波长 370nm 或 380nm 处带来的试剂空白值(曲线 3)较高,不便于比色。本文选波长

400nm 处作测定条件。

2.2 pH 值的影响

试验表明,本反应的最佳 pH 范围为 4.5~5.3, 本文选 pH4.8。

2.3 试剂用量



1. $\text{NH}_3\text{-N}$ 衍生物/试剂空白 2. AN 衍生物/试剂空白
3. 试剂空白/水

图 吸收光谱

试验表明,缓冲液和显色剂分别在 3.5ml、3.0ml 以上时,吸光度达最高恒定值。本文均选 4.0ml。

2.4 温度及时间的影响

试验表明,本反应随温度的升高,反应速度加快,当温度达 100°C 时,14min 即显色完全,吸光度达最高恒定值,颜色可稳定 2h。因此,本文用沸水浴加热 15min 作为条件。

2.5 线性关系

$\text{NH}_3\text{-N}$ 含量在 $0\sim 10.0\text{mg/L}$ 范围呈线性,其回归方程 $A = 0.0114C_{\text{NH}_3\text{-N}} + 0.0137$ ($C_{\text{NH}_3\text{-N}}$ 的单位为 mg/L),相关系数 (r) = 0.9997, Sandell 灵敏度为 $0.008\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。当 $A = 0.01$ 计时,检出限为 0.1mg/L ,以检出限的 3.3 倍作为最低定量浓度为 0.33mg/L 。

样品分析结果表

试 样	测定次数 (n)	平均值 ($\rho/\text{mg/kg(L)}$)	RSD (w/%)	加 $\text{NH}_3\text{-N}$ ($\text{m}/\mu\text{g}$)	回收率 (w/%)	甲醛值法 ($\rho/\text{mg/kg(L)}$)
蜜桔	4	195.5	0.7	20.0	99.6	196.0
葡萄	5	166.2	1.3	10.0	98.6	168.6
国光苹果	5	136.2	1.4	40.0	100.0	135.0
黄元帅苹果	4	51.4	3.7	60.0	97.4	52.4
安梨汁	5	60.0	4.9	20.0	95.7	61.2
西红柿	5	567.3	4.0	40	101.0	547.5
杏	5	398.7	2.0	40	100.0	398.1
西瓜汁	4	158.6	3.0	80.0	102.0	154.0
黄蜜瓜	4	343.3	1.2	80.0	99.5	343.0
芒果汁饮料	4	9.9	1.0	40.0	96.0	9.1
蟠桃汁饮料	4	37.2	0.7	20.0	99.5	37.1
祥云宝运动饮料	5	8.8	2.4	20.0	103.0	8.4
沙棘果汁	5	170.0	2.1	10.0	100.0	171.0
果味汽水	4	14.0	3.2	20.0	98.5	13.8
鲜桔汁饮料	5	7.5	2.9	20.0	97.5	5.6

2.6 共存物质的影响

用 $50\mu\text{gNH}_3\text{-N}$ 作实验,相对误差 $< \pm 5\%$ 时, $20\mu\text{gPb}^{2+}$ 、 Co^{2+} 、 Al^{3+} 、 As (Ⅲ)、 Ni^{2+} 、 Cr (Ⅵ)、 Mn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Se (Ⅳ)、 Sr^{2+} 、 Mo (Ⅵ)、 Sn (Ⅳ)、 V (Ⅴ) 不为最大量); $100\mu\text{gFe}^{3+}$; mg 量 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、

Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、蔗糖、葡萄糖、苯甲酸盐、山梨酸盐、柠檬酸、抗坏血酸、琥珀酸、酒石酸、糖精钠及 1000mg 乙醇均无影响。碳酸饮料中的 CO_2 也无影响。有些果蔬直接测定时结果偏低,因此,样品制备时,加入少量的 H_2O_2 以消除还原物

质等影响,使回收结果提高至 97%以上。而 30% H_2O_2 用量 2~10 滴(含 H_2O_2 0.18~1.8g/L),对测定无影响。果蔬中天然色素及饮料中的合成色素,一般按方法稀释后,测得的吸光度在 0.00 以下;若遇到较深颜色的试样,溶液可能带来影响,可采用空白减差法^[5]消除色素的影响,即同时测定试液经显色后的吸光度(Aa)和未经显色(仅不加显色剂)的吸光度(Ab),由其差值(Aa-Ab)代入计算,可得到准确结果。

2.7 样品分析

表中列出本法的分析结果。本法的回收率为 95.7%~103%,相对标准偏差(RSD)为

0.7%~4.9%。测得值与甲醛值法^[1]相一致。本法操作简便,快速,灵敏,选择性好,适用于大批样品的测定,易于推广应用。

参考文献

- 1 中华人民共和国国家标准 GB12143.2-89. 果蔬汁饮料中氨基态氮的测定方法——甲醛值法. 中国标准出版社, 1990, 1.
- 2 志田正二. 化学辞典. 东京: 森北出版株式会社, 1981, 984.
- 3 Devani MB, Shishoo CJ, Shan SA et al. JAOAC Int, 1989, 72 (6): 953.
- 4 张文德, 黄汉国. 卫生研究, 1994, 23 (2): 101.

白首乌对超氧阴离子自由基清除作用的研究

宋俊梅 丁霄霖 无锡轻工大学食工系 214036

摘 要 采用化学发光法测定了去皮白首乌及其栓皮对超氧阴离子自由基($\text{O}\cdot^-$)的清除作用。结果表明,两者均能直接清除 $\text{O}\cdot^-$,其 IC_{50} 分别为 69.69 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 和 2.298 $\mu\text{g}/\text{ml}$,而且后者的清除能力比前者高 30 多倍。与赤何首乌、西洋参、灵芝、当归、黄芪、菊花和竹叶相比,去皮白首乌清除 $\text{O}\cdot^-$ 的能力显著低于赤何首乌和灵芝,与西洋参和当归相差不大,显著高于黄芪、菊花和竹叶。

关键词 白首乌 超氧阴离子自由基 清除作用 化学发光法

近些年来,随着食品研究从营养型的传统食品向生理调节型的功能食品的转变,植物性功能食品越来越受到重视。从中草药入手进行植物性功能食品的研究和开发简捷可行。现代实验研究表明,白首乌含有多种营养成分及生物活性物质,具有增强免疫功能、抗臭氧损伤、降低单胺氧化酶活性的作用,并具有防瘤抗癌和保护肝脏的功能^[1]。本文用化学发光法研究了白首乌对 $\text{O}\cdot^-$ 的直接清除作用,并与其它几种中药作了比较。结果表明白首乌能直接清除 $\text{O}\cdot^-$,从现代科学的角度阐明了这一中药资源增强免疫功能和防老抗衰的主要机理之一,为对这一药源的深入研究与开发应用提供了基础。

1 材料和方法

1.1 材料

1.1.1 取江苏省滨海县首乌制品厂生产的首乌饮片(药源为耳叶牛皮消的块根经去皮、切片和快速干燥而成),磨碎,过 40 目筛,用 10 倍量的 30%乙醇室温浸渍 24h,过滤,滤液真空脱乙醇,然后用蒸馏水调成一定浓度,为提取液 I。

1.1.2 取滨海县的鲜品白首乌,刮取其块根的外层栓皮晒干,用同样方法制得提取液 I。

1.1.3 赤何首乌、西洋参、当归、黄芪、菊花、竹叶等几种中药购于无锡市益群药店,用与 1.1.1 相同的方法制得各自的提取液。