

# 肉品中丙二醛测定方法研讨

浙江东阳市卫生防疫站 许龙福

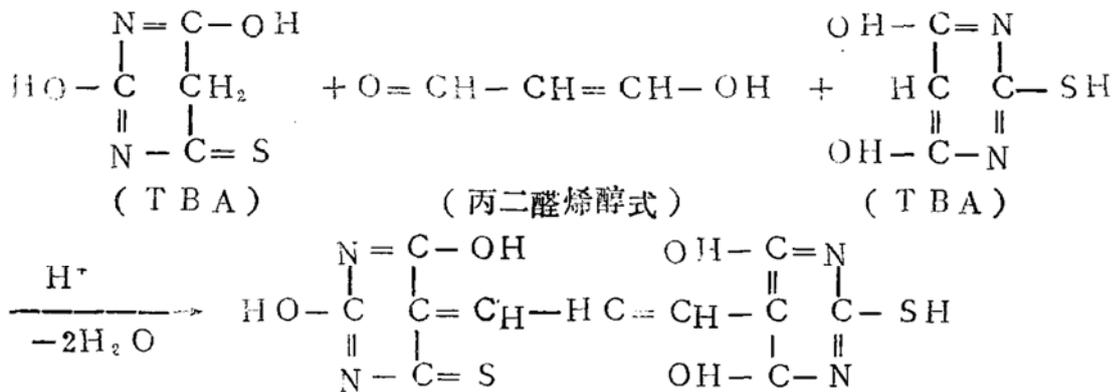
1974年肉品卫生标准协作组, 采用 Tarladgis法〔1〕测定丙二醛(TBA)值。但此法回收率只有68%〔1〕操作条件也严格限制, 为此作者对 Tarladgis作了改进, 由直接蒸馏改为水蒸汽蒸馏, 使回收率达97%以上。1976年肉品卫生标准协作组作为统一方法〔2〕。1979年选编在《食品化学分析》〔3〕; 后该书编者向作者提出该法回收率也低的意见, 为此, 在1982年, 又撰写文对该法作了阐述〔4〕。现在其它书也在转

引〔3,6〕, 但所引之书均有多处差错, 为使本法正确应用, 避免错误, 以达到统一方法目的, 现将改进方法及实验结果, 注意事项应用问题等阐述如下。

## 1 实验方法

### 1.1 原理

脂肪中丙二醛在酸性条件下, 随水蒸汽蒸出与TBA(硫代巴比妥酸)作用生成红色化合物。



### 1.2 试剂

1.2.1 0.02M TBA溶液: 硫代巴比妥酸(CP) 2.983g, 溶于90%醋酸中至1000ml, 加温溶解。

1.2.2 丙二醛标准液: 称取1,1,3,3四乙氧基丙烷(TEP), (色谱纯) 0.315g, 加水定容1000ml, 再稀释100倍, 此液1ml=1μg丙二醛。

每100ml进行测定, 计算前100ml中丙二醛所占百分率。

### 1.3 操作方法

称取绞碎肉样5~10g, 置于100ml凯氏烧瓶中, 加水20ml, 加HCl(1:2)

2ml, 液体石蜡2ml(或乳化硅油一滴)连接蒸馏装置, 先以酒精灯加热凯氏烧瓶至沸, 再通蒸汽, 蒸馏约15分钟, 收集蒸馏液100ml。取蒸馏液5ml于具塞试管中, 加TBA溶液5ml, 混匀。放沸水浴约35min, 取出冷却10min, 在535nm波长下用10mm比色杯比色。同时制作0~5μg丙二醛标准曲线

$$\text{丙二醛}(\text{mg}/\text{kg}) = \frac{\text{测定含量}(\mu\text{g})}{\text{样品重}(\text{g}) \times 5\%}$$

## 2 实验结果

### 2.1 实验条件选择

2.1.1 凯氏烧瓶容量和加水量对丙二醛回收率影响见表1。

表1 蒸馏瓶大小及加水量对丙二醛测定的影响

蒸馏瓶 ml	加水量 ml	加标量 ug	回收量 ug	回收率 %
250	60	65.4	48.4	74
	50	65.4	53.3	81.5
	30	65.4	55.5	85
100	30	65.4	63.1	96
	20	65.4	63.5	97.1

由表1看出,凯氏瓶100 ml比250 ml的回收率高;这是因为凯氏瓶容积大,空间大易冷凝,丙二醛不易蒸出;此外加水量减少回收率增高,故本法采用100 ml凯氏瓶和20 ml水。(原法是250 ml瓶和100 ml(1))。

2.1.2 蒸馏时间对结果影响,见表2。

表2 蒸馏时间对丙二醛测定的影响

号	蒸馏时间 min	吸光度
1	9	0.44
2	10	0.46
3	13	0.48
4	17	0.48

从表2可见蒸馏时间长短对结果影响不大。而原法是随加热蒸馏时间延长,吸光度明显增高。

2.1.3 酸度对结果影响,见表3。

本法酸度对结果影响不大,而原法酸度

表3 酸度对丙二醛测定的影响

号	1:2HCl (ml)	吸光度
1	1.5	0.045
2	2.0	0.05
3	2.5	0.047
4	3.0	0.048

对结果影响较大,酸度越大吸光也越高。

2.1.4 样品中丙二醛蒸出率

将样品进行蒸馏,连续接取蒸馏液数次,每次100 ml进行测定,计算前100 ml中丙二醛所占百分率。

表4 肉样中丙二醛的蒸出率

馏液量 ml	火腿		脂肪	
	mg/Kg	%	光密度	%
1~100	12.0	83.33	0.38	87.4
101~200	2.2	15.28	0.055	12.6
201~300	0.2	1.39		
合计	14.4	100	0.435	100

由表4说明前100 ml中丙二醛蒸出率在83—87%左右,不能完全蒸出来,并发现鲜肉也有少量丙二醛产生,这可能与在蒸馏过程中氧化或丙二醛在组织中难以分离有关。

2.1.5 本法接取蒸馏液为100 ml,是根据标准回收率97%而设计的。原法取馏液50 ml回收率只有62%左右是不理想的。

2.1.6 丙二醛与TBA作用缓慢,需在沸水中放置1 h后才趋稳定,其加温时间与吸光度有一定的关系,时间为35、45、55、65 min时,吸光度分别为0.375、0.405、0.425、0.428。因此样品与标准管必须同步

2.1.7 液体石蜡即可消泡,又可排除干扰。

2.2 测定范围:丙二醛浓度为0~5 μg时,呈直线关系,最低检出量为0.1 μg。

2.3 回收率:TEP标准蒸馏回收率为95~100%,平均97.1%;样品加标准回收率为94~162%,平均99.6%。

2.4 精密度：连续测定精密度 $n=9$ ， $\bar{X}8.61$ ， $S0.05$ 、 $CV0.58\%$ ；标准蒸馏重现性， $n=7$ ， $\bar{X}63.5\mu\text{g}$ ， $S1.14$ 、 $CV1.8\%$ ；样品蒸馏重现性 $n=7$ ， $\bar{X}14.9\text{ppm}$ ， $S0.88$ ， $CV9\%$ 。

### 3 讨论

3.1 测定火腿样品时发现脂肪氧化越重，丙二醛含量反而低〔7〕，说明丙二醛是酸败早期产物，不是最终产物，故不适用氧化严重肉制品。

3.2 脂肪融化后测定。丙二醛含量下降〔7〕，说明油脂融化后丙二醛挥发；故脂肪应直接测定，不能融化后再测。并应注意油脂因加热处理而造成假阴性。

3.3 试验中发现样品绞碎后暴露于空气中过久，丙二醛急剧上升；说明绞碎样品表面积增大氧化加快，促进血红素催化作用而使丙二醛升高〔8〕，故样品绞碎后应立即进行测定。

3.4 TBA能与多种醛类起呈色反应，如与糠醛、甲醛、乙二醛、戊二醛、酮糖等作用呈黄色，酸败严重样品也出现桔黄色反应，说明有其它醛类干扰。故此法不适用于酸败严重样品。

3.5 TEP与样品中丙二醛性质不同，TEP与TBA反应时无酸也可显色，而样品蒸馏液必须在酸性条件下才显色。

3.6 目前测定丙二醛的方法不同，所得结果也不同，各法之间无可比性，所测得数据也是条件数据。另外：没有统一的计算方法，如 $E/W$ ， $E\times 7.8$ 等，只用消光度 $E$ 来计算是不准的，因比色计光电池有差异，加热温度和时间有差异，都会导致吸光度不同，各实验室间无可比性。为此采用TEP作标准，使方法的统一和可比性成为可能。

3.7 目前各国丙二醛的计量标准物不统一，如以丙二醛，TEP、丙二酸二醛，丙二酸乙醛，TBA值等计。

作者以前提出直接用TEP计这是因为当时对丙二醛尚未肯定，又未见有丙二醛试剂生产。现在改为以丙二醛 $\text{mg/kg}$ 计为宜。

3.8 本法反应式是作者根据磺胺嘧啶与TBA的反应式演变而来的〔9〕，是否正确供讨论，TEP与丙二醛(MA)分子量不同(220.4:72)，故TEP与TBA如何也应进行研讨。

(本文承北医大宋圃菊教授修改指导和上海食检所毛显林老师对本法支持指导，特致谢)

### 参 考 文 献

- 〔1〕 Tarladglis J Amer. oil chemists Society 1960 37.44
- 〔2〕 许龙福，改进TBA试验方法初步探讨；第三次全国肉品卫生标准协作会议，1976。上海。
- 〔3〕 黄伟坤、毛显林，《食品化学分析》上海科技出版社，1979：212~213
- 〔4〕 许龙福，再论TBA试验方法改进与探讨，第七次全国肉品卫生标准协作会议，1982，南京。
- 〔5〕 刘福岭，戴行钧，食品物理与化学分析法，轻工出版社(北京)1987：753~755。
- 〔6〕 吴信法，肉品科学及肉品卫生检验北京；中国商业出版社，1985：348~349。
- 〔7〕 许龙福，金华火腿质量卫生标准研究，肉品卫生，1987：3：11。
- 〔8〕 K eskinel等，用TBA法测定生肉氧化改变，医学文摘(卫生分册)1964，9：42。
- 〔9〕 Frits等，有机分析点滴试验，北京燃料化工出版社，1972：390。