

污染食品中甲醛的极谱分析

向仕学 汤晓勤 陈 澍

(四川省卫生防疫站,四川 成都 610031)

甲醛是众所周知的细胞毒物。生物体组织接触甲醛会发生强烈刺激并使其组织硬化。^[1]近年研究结果表明甲醛还是一种可疑潜在性致癌物。食品卫生法规明确规定甲醛或甲醛化合物禁止作为食品添加剂使用。近年我省少数不法商人将血旺、毛肚等“水发”食品置甲醛水溶液中浸泡后出售,以求色泽吸引人,硬变和不易腐败变质。为打击不法行为,保护群众健康,建立一个简便、快速、准确又适用于基层实验室的测定方法,具有重要的现实意义。

甲醛的测定方法已报道的有高效液相色谱法、气相色谱法、分光光度法、微分脉冲极谱法和示波极谱法(乙酸—乙酸铵—乙酰丙酮体系),^[2]但用单扫描极谱法,在盐酸苯胍—氯化钠体系中测定甲醛却未见文献报道。本文对其介质及其条件的选择,线性范围,检出限、方法的精密度和准确度、干扰等进行了实验研究并应用于实际试样的测定,结果令人满意。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

极谱分析仪。

实验用水为二次蒸馏水,试剂为分析纯。

10 g/L 氯化钠溶液。

10 g/L 盐酸苯胍溶液 称取盐酸苯胍 1.0 g,溶于 80 mL 纯水,加入 2 mL (10+2) 盐酸,纯水稀释至 100 mL,过滤,储存于棕色瓶中。

220 g/L 乙酸锌溶液 称取 220.0 g 乙酸锌 [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$],加 20 mL 冰乙酸溶于水,并稀释至 1000 mL。

200 g/L 氢氧化钠溶液。

甲醛标准贮备溶液 量取 10 mL 含量为 36% ~ 38% 的甲醛溶液,用纯水稀释至 500 mL,用碘量法标定其浓度。^[3]

甲醛标准使用溶液 临用前用纯水分两级稀释成 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的甲醛溶液。

1.2 分析步骤

1.2.1 校正曲线的绘制

准确吸取 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 甲醛标准使用溶液 0.00、0.10、0.50、1.00、1.50、2.00 mL (相当于含 0.0、0.1、0.5、1.0、1.5、2.0 μg 甲醛)于 6 支 10 mL 具塞比色管中,各管分别加入 0.2 mL 10g/L 盐酸苯胍溶液,1.0 mL 10 g/L 氯化钠溶液,纯水稀释至 10.0 mL,混匀。10 min 后移入电解池并置三电极系统。选择扫描速度 300 mV/s,起始电位 - 400 mV,终止电位 - 1 000 mV,二次导数,于峰电位 (E_p) - 730 mV 处 (vs. SCE) 记录甲醛的峰电流 (I_p)。以峰电流为纵坐标,含量为横坐标绘制校正曲线。试剂空白,甲醛标准极谱图见图 1,图 2。

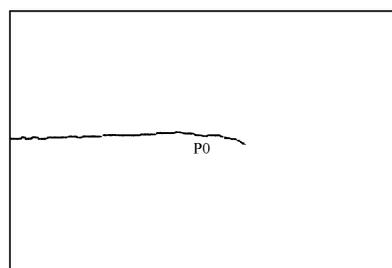


图 1 试剂空白极谱图

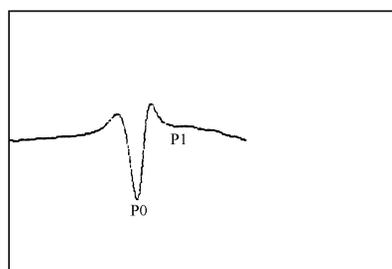


图 2 1.0 μg 甲醛标准极谱图

1.2.1 试样测定

固体试样 称取试样 10.0 g,剪碎,置 100 mL 烧杯中,加 40 mL 60 纯水,不时搅拌,浸提 30 min。加入 10 mL 220g/L 乙酸锌溶液,搅拌,200 g/L 氢氧化钠调节 pH 至 8,过滤,滤液用盐酸调 pH 至 3,移入 50 mL 容量瓶,纯水定容至 50.00 mL。

可疑食品浸泡液 直接吸取试样。

吸取上述定容液 0.1 ~ 1.0 mL (视甲醛含量而

定)或可疑食品浸泡液 0.5 mL 于 10 mL 具塞比色管中,以下步骤按 1.2.1 节校正曲线绘制项下操作。记录试样的峰电流值。用校正曲线法计算结果。实际试样的极谱图谱见图 3。

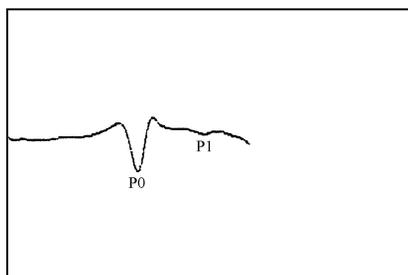


图 3 血旺中甲醛极谱图

2 结果与讨论

2.1 底液及其条件的选择

固定甲醛浓度为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 时,选用硫酸联氨—柠檬酸盐缓冲溶液(pH 2.97);硫酸联氨—饱和硼砂溶液和盐酸苯胍—饱和硼砂溶液均无极谱波峰。当选用盐酸苯胍—乙酸—乙酸铵缓冲溶液(pH 3.60);盐酸苯胍—柠檬酸盐缓冲溶液(pH 2.97)和盐酸苯胍—柠檬酸盐—氯化钠体系中甲醛出峰较小且在极谱峰邻近电位有数个波峰,互相影响。选用盐酸苯胍—氯化钠介质(pH 2~3),甲醛于 -730 mV 处出现一个峰形尖锐、狭窄、稳定而对称的极谱还原波峰,而且邻近电位无其他极谱波峰。

固定甲醛浓度为 0.1 $\mu\text{g/mL}$,对已选定的介质,按单因素变量法,逐一进行优选。实验结果表明,随氯化钠浓度的增加,峰电流不变;随盐酸苯胍浓度的增加,峰电位正移,峰电流下降,本文选用 1.0 mL 10 g/L 氯化钠—0.2 mL 10 g/L 盐酸苯胍为最佳的底液。

2.2 甲醛浓度与峰电流的关系

不同时间,配制 5 个不同浓度的甲醛标准溶液,制作 7 条校正曲线,按本法测其峰电流值。甲醛标准溶液浓度在 0~0.2 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性关系良好其相关系数(r)为 0.9993,回归方程 $y = 112.9x + 5.772$ 。

2.3 方法检出限

本法校正曲线系列中零溶液无极谱波峰,当加入 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 甲醛标准溶液时,不同时间重复测定 21 次,峰电流均值(\bar{x})为 6.134 5 nA,标准差(sb)为 0.717 5。按 IUPAC 规定,^[3]以 $L = 3 \times sb/m$ 计算,本法检出限为 0.02 μg 。

2.4 峰电流的稳定性

配制不同浓度的系列甲醛标准溶液,按本法操作,于不同时间进行测定,观察峰电流的变化。实验

结果表明,4 h 内甲醛峰电流值不变。

2.5 标准溶液及试样的精密度

分别将低、中、高 3 种浓度的甲醛标准溶液及送检试样,按本法于不同时间重复测定 5 次,实验结果见表 1。相对标准差(RSD)均小于 10%。

表 1 精密度实验结果

	测定值范围	均值	标准差	相差标准差
	nA	\bar{x}	s	RSD %
甲醛标准液	0.05 61.75 ~ 68.88	65.64	2.950	4.5
$\mu\text{g/mL}$	0.1 113.60 ~ 125.90	121.20	5.330	4.4
	0.2 209.40 ~ 241.10	228.30	12.510	5.5
血旺	63.50 ~ 69.76	67.28	2.311	3.4
毛肚	36.38 ~ 42.38	40.63	2.753	6.8

2.6 共存物质的影响

当甲醛浓度为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 时,可允许共存 1 000 倍的甲醇、甲酸、乙醇;50 倍的对硝基苯甲醛;40 倍的乙醛和 5 倍的对二甲基苯甲醛不干扰测定(相对标准差 $< \pm 5\%$)。

2.7 加标回收实验

在 4 种食品中分别添加低、中、高 3 个浓度水平的甲醛标准,按本法分别测定 5 次,实验结果见表 2。4 种食品的加标回收率在 89.7%~101.0% 之间。

表 2 试样的加标回收试验 μg

试样名称	本底含量	添加量	测得量	回收率 %
猪肉	0.000	0.5	0.486	97.2
		1.0	1.010	101.0
		2.0	1.900	95.0
鱿鱼	0.000	0.5	0.502	100.4
		1.0	1.010	101.0
		2.0	2.010	100.5
毛肚	0.336	0.5	0.810	94.8
		1.0	1.310	97.4
		2.0	2.160	91.2
血旺	0.546	0.5	1.050	100.8
		1.0	1.500	95.4
		2.0	2.340	89.7

2.8 方法对比试验

对送检血旺、毛肚阳性试样,用本法和变色酸光度法分别测定 5 次,测定值经统计学处理, $P > 0.05$,两法无显著性差异,结果见表 3。

表3 方法对比实验结果

试样名称	测定值 mg/kg		差值 <i>d</i>
	本法	变色酸法	
血旺 1	122.70	118.40	4.30
血旺 2	82.40	86.22	- 3.82
血旺 3	105.00	100.80	4.20
血旺 4	97.68	99.28	- 1.60
血旺 5	130.50	125.50	5.00
毛肚 1	8.41	8.05	0.36
毛肚 2	7.62	7.84	- 0.22

统计学处理 差值均值 (\bar{d}) = 1.174, 差值标准偏差 (S_d) = 3.386, $n = 7$, $t_{\text{值}} = 0.9174$, $t_{\text{表}} = t_{(0.05, 6)} = 2.447$, $P > 0.05$ 。

[致谢: 本文经本站李修平, 强卫国主任技师审阅, 本法经四川省绵阳市卫生防疫站付益伦副主任技师等验证。]

参考文献:

[1] 日本药学会编著. 张洪祥, 译. 卫生实验法·注解[M]. 北京: 华文出版社, 1995, 92.
 [2] 黎源倩, 牟文萱, 马艳玲. 甲醛极谱吸附波的研究及分析应用. 分析化学, 1993, 21(7): 804—807.
 [3] GB/T5009—1996. 食品卫生检验方法 理化部分[S].

[收稿日期: 2001 - 05 - 31]

中图分类号: R15, O657. 14 文献标识码: B 文章编号: 1004 - 8456(2002)01 - 0019 - 03

一起食物中毒的致病性弧菌检验

江 晓 杜雪飞 陈晓蔚
 (南京市卫生防疫站, 江苏 南京 210003)

2000年10月22日~24日, 在南京市举办了全国警犬观摩会, 22日晚约60人就餐, 餐后6h左右, 陆续有人发生不同程度的呕吐、腹痛、腹泻、水样粪便等急性肠胃炎症状, 至23日晚为止, 共计38人到医院就诊。经流行病学调查及实验室研究证实, 是一起由副溶血性弧菌和溶藻弧菌引起的食物中毒, 现将结果报告如下。

1 材料与与方法 标本 粪便6份, 呕吐物1份, 剩余食物(盐水鸭)3份。

1.1 主要试剂与仪器 API 鉴定系统(法国梅里埃), rapid ID 32E 试剂条。其余试剂为干粉培养基购自上海市疾病预防控制中心培养基室, 微量生化管购自杭州天和微生物试剂有限公司。

1.2 致病菌检测与鉴定 所有检样均按《食品卫生微生物检验方法》GB 4789—1994^[1]及《卫生防疫检验》^[2]做沙门氏菌、志贺氏菌、致病性大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、霍乱弧菌、致病性弧菌的检测和鉴定。

2 结果

各标本分别经增菌培养、平板分离, 挑取可疑菌落作革兰氏染色、氧化酶实验、克氏双糖实验及各诊断血清凝集实验及其他生化鉴定实验, 排除了沙门氏菌、志贺氏菌、致病性大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、霍乱弧菌。检出3株共2种致病性弧菌, 其中2株副溶血性弧菌分别检自粪便、呕吐物, 1株溶藻弧菌检自剩余食物盐水鸭。

2.1 形态及染色特征 2种弧菌均为革兰氏阴性杆菌, 两端浓染, 有的呈弯曲状, 悬滴该菌肉汤培养物镜下, 动力活泼。

2.2 培养特点 2种弧菌在营养琼脂平板和血平板上经37—24h培养均生长良好, 在TCBS平板上副溶血性弧菌为圆形光滑、绿色湿润菌落, 而溶藻弧菌为黄色湿润菌落且菌落较副溶弧菌大。

2.3 2种致病弧菌生化特征 见表1。

2.4 结果 我们将2株判定为副溶血性弧菌的6[#]菌和8[#]菌, 分别上ID32E试剂条, 经鉴定均为副溶

表1 2种致病性弧菌代表株生化鉴定结果

检验项目	副溶血性弧菌	溶藻弧菌	检验项目	副溶血性弧菌	溶藻弧菌
氧化酶	+	+	0%NaCl 胨水	-	-
硝酸盐还原	-	-	3%NaCl 胨水	+	+
硫化氢还原	-	-	7%NaCl 胨水	+	+
靛基质	-	-	8%NaCl 胨水	+	+
V - P	-	-	10%NaCl 胨水	-	+
葡萄糖	+	+	11%NaCl 胨水	-	+
甘露醇	+	+	扩散生长	-	+
蔗糖	-	+	赖氨酸脱羧酶	-	-
阿拉伯糖	+	-	精氨酸脱羧酶	-	-
乳糖	-	-	鸟氨酸脱羧酶	-	-

