

表1 精密度试验

名称	测定次数	标示量	mg/kg			
			测得值	平均值	SD	RSD(%)
西洋参大补膏	7	400 ~ 600	499 ~ 532	515	12.9	2.5
洋参××膏	7	400 ~ 600	452 ~ 530	489	34.3	7.0
西洋参口服液	8	400 ~ 600	402 ~ 469	434	28.9	6.6
绞股蓝口服液	8	无	1833 ~ 2094	2004	102.1	5.1

表2 二种纯化方法样品测定结果

方法	mg/kg			
	西洋参补膏	西洋参大补膏	西洋参口服液	绞股蓝口服液
正丁醇提取法	778,768,820,826	531,518,525	438,465,430	2054,2028
	\bar{x} 798	\bar{x} 525	\bar{x} 444	\bar{x} 2041
树脂柱法	782 791	515 ⁽¹⁾	434 ⁽¹⁾	2004 ⁽¹⁾
	\bar{x} 787			

(1) 为7~8次平均值,见表1

表2可见,二种预处理方法测定样品含量,结果基本一致,但正丁醇提取法操作麻烦,常产生乳化现象,费时费力,重现性较差,若操作不当,结果往往偏高;且正丁醇价格比乙醇贵4倍多,其气味对操作者刺激性大,有损健康。树脂柱法仅用蒸馏水和95%乙醇,易操作,既省又快,对人体也无毒害。

3.4 二种树脂可单独应用,但以等量混合使用效果佳。

3.5 树脂可反复使用,每次用过后,将树脂倒出,用蒸馏水洗数次至无乙醇味,无悬浮破碎颗粒,即可重新装柱使用。

3.6 2g树脂可吸附人参总皂甙(或绞股蓝总皂甙)4500 μ g左右,可满足一般营养品的含量测定。

4 参考文献

- 1 李兆荣.绞股蓝皂甙的药效及分离和测定方法.中成药. 1990,12(2):46
- 2 俞旭平.绞股蓝愈伤组织中皂甙含量的初步研究.中草药. 1991,22(10):468
- 3 章观德,等.人参的分析.药学学报. 1980, 15(3):175 ~ 180

食品中酚类化合物的简易检测法

高志贤 王红勇 解放军卫生监测中心 (300050)

酚类化合物是城镇工业废水中的主要污染物,受污染的水域中,由于生物的蓄积作用使水产品、粮食、蔬菜中含有一定量的酚,通过食物链对人体产生有害影响。⁽¹⁾国内外已有不少酚类化合物的检测方法,常见的有薄层色谱法、⁽²⁾有机相酶电极法、⁽³⁾气相色谱法,及4-氨基安替比林法等。这些方法,有的需要昂贵的实验仪器,有的实验操作比较繁琐。为了适应现场检测及食品卫生装备的需要,我们经过多次实验,吸取各种方法的优点,研究出一种操作简单、快速、灵敏,适合基层及现场监测需要的检测方法。

1 材料与方

1.1 原理

在pH=9.8的碱性条件下,酚被铁氰化钾氧化,与4-氨基安替比林生成红色物质,其颜色深浅与酚的含量成正比,利用LJ-II光电比色计比色,计算出酚类化合物的含量。

1.2 试剂与仪器

4-氨基安替比林粉剂
铁氰化钾粉剂
氯仿

树脂柱净化比色法测定

人参皂甙及绞股蓝皂甙——金传玉

酚标准液 (10 μg/mL)

硼酸缓冲液 (H₃BO₃-NaOH)

简易蒸馏装置 (自制)

自制药勺一套 (本实验的一号勺一平勺称量药品约 5mg, 2号勺一平勺称量药品约 10mg)

岛津 AEL-200 电子天平

微型 TJ- II 光电比色计 (150mm × 120mm × 55mm, 自制, 灵敏度、准确度达到国家标准要求)

岛津 UV-120 紫外分光光度计。

1.3 方法

1.3.1 标准曲线的制作

取 6 只 50mL 分液漏斗, 分别加入无酚水 25mL, 依次加入 0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0mL 酚标准使用液, 混匀。滴加 3mL 缓冲液, 混匀, 加入 1 号勺半勺 (约 2.5mg) 氨基安替比林和 2 号勺 1 平勺 (约 10mg) 铁氰化钾, 混匀, 10min 后加氯仿 3mL, 振荡 2min, 分层后放出氯仿层, 经滤纸过滤于 3mL 比色皿中, 于 LJ- II 光电比色计 490nm 波长处比色, 分别测定其吸光度, 并用 SAS 软件统计处理得出: 曲线方程为 $y = 0.1179x - 0.0703$, 相关系数: $r = 0.9997$ 。

1.3.2 酚的测定

取样品 2g, 放入 100mL 三角烧瓶中, 滴加 2.5mol/L 硫酸 1mL, 加入 1 号勺 1 平勺硫酸铜粉剂, 再加双重蒸馏水 25mL, 连接简易蒸馏装置, 进行小火加热蒸馏, 收集蒸馏液 20mL 为止。把蒸馏液 20mL 放入 50mL 的分液漏斗, 滴加 3mL 缓冲液, 混匀, 加入氨基安替比林 1 号勺半勺 (约 2.5mg) 和铁氰化钾 2 号勺 1 平勺 (约 10mg) 混匀, 10min 后加氯仿 3mL, 振荡 2min, 分层后放出氯仿层, 经滤纸过滤于 3mL 比色皿中, 在 490nm 波长下用 TJ- II 光电比色计比色, 计算出酚含量。

1.3.3 计算

酚类化合物的含量 (μg/g) = A/W

A —— 比色测得酚的量 (μg)

W —— 样品取量 (g)

2 结果

2.1 为了检测本法的重现性、精密度、准确度, 以市售水产品、粮食、蔬菜等样品进行测定, 其结果见表 1。

2.2 为了解本法与分光光度法在测定结果方面是否有显著性差异, 以市售的水产品、粮食、蔬菜、水果等进行测定, 结果见表 2。

测得结果, 经过 SAS 软件处理, $P > 0.05$, 无显著性差异。

2.3 为了验证本法现场检测的可行性, 其他技术人员可操作性, 笔者选择了济南、南京两军区的四个基层点,

由部队基层的防疫军医进行现场采样操作, 并留样送至军区防疫队和分光光度法比较, 结果见表 3。

表 1 回收率、加标 CV 的实验结果

样品	次数	原测定		加标测定		μg/g	
		量均值	量均值	加标量	回收率	加标	CV
						%	%
白鲢鱼	5	0.101	0.152	0.05	102.0	2.32	
草鱼	5	0.159	0.207	0.05	96.0	4.83	
鲤鱼	5	0.139	0.186	0.05	94.0	4.96	
带鱼	5	0.124	0.172	0.05	96.0	5.59	
青鱼	5	0.248	0.313	0.05	107.5	5.33	
大米	10	0.012	0.056	0.05	88.0	5.86	
土豆	10	0.008	0.055	0.05	94.0	5.74	
苹果	10	未检出	0.046	0.05	92.0	5.92	

表 2 样品中酚类化合物测定结果比较

样品	测定结果比较	
	分光光度法	简易法
白鲢鱼	0.103	0.101
草鱼	0.163	0.159
鲤鱼	0.137	0.139
带鱼	0.121	0.124
青鱼	0.251	0.248
大米	0.014	0.012
土豆	0.007	0.008
苹果	未检出	未检出

测得结果, 经过 SAS 软件处理 $P > 0.05$, 验证了本法的可靠性和现场实用性。

3 讨论

3.1 pH 值对本法有较大的影响, 有的文章报道 pH 为 8 时有更多的酚类发生反应, 且普遍吸收率较大, (5) 笔者对此也做了实验, 得知 pH 值为 8 时有较高灵敏度, 可是易出现假阳性。据我们的实验结果, 最大吸收峰是在 pH 为 9.8 处, 和我研究室多年检测水中酚类化合物的 pH 值一致, 因此, 选用的 pH 值为 9.8。

3.2 缓冲液的选择

检验时应避免使用刺激性的氨溶液 (易损坏检验器材), 在空白情况下以 NH₄Cl — NH₄OH 缓冲液为对照, 对缓冲液进行了选择, 实验结果见表 4。

经比较, 本法选用 H₃BO₃ — NaOH 缓冲液。

3.3 制作酚的标准曲线时, 是用分析纯的苯酚, 苯酚易被氧化变质, 因此, 操作时需精蒸馏, 且制备时用双重蒸馏水, 以免出现误差。

表3 验证点对样品中酚类化合物测定结果比较 $\mu\text{g/g}$

	南京军区某基层点	
	分光光度法	简易法
鲫鱼	0.230	0.231
鲤鱼	0.211	0.192
鲢鱼	0.452	0.457
鳊鱼	1.327	1.321
草鱼	0.838	0.842
大米	2.132	2.111
芹菜	0.006	0.009
苹果	未检出	未检出

	济南军区某基层点	
	分光光度法	简易法
鳊鱼	0.097	0.104
鲤鱼	0.113	0.109
鲢鱼	0.143	0.147
带鱼	0.102	0.106
草鱼	0.113	0.109
大米	1.162	1.165
芹菜	0.014	0.012
黄瓜	未检出	未检出

3.4 4-氨基安替比林显色易受氧化性物质、还原性物质、芳香胺、油类、焦油类物质的影响,通过蒸馏可除去这些干扰成分,本法的样品蒸馏处理,就是为此而设计。

3.5 利用氯仿萃取,是为了提高本法的灵敏度。由于氯仿易挥发,进行比色时,动作要快,防止结果出现较大的误差。

表4 缓冲溶液的筛选实验

缓冲液 (pH=9.8)	实验结果 (酚含量 $\mu\text{g/g}$)
$\text{NaCO}_3\text{—NaHCO}_3$	0.0943(假阳性)
硼砂—NaOH	0.1042(假阳性)
硼酸—KCl—NaOH	0.0714(假阳性)
$\text{H}_3\text{BO}_3\text{—NaOH}$ (1:9)	0.0000
$\text{NH}_4\text{Cl—NH}_4\text{OH}$	0.0000

3.6 从表3可知,粮食中的酚类化合物比表3粮食中的含量高,可能是在柏油路上晒粮食而受到酚类化合物的污染所致。

3.7 利用本法,根据不同的标准浓度制成标准色节,检测结果与色节对照,也可定量测出食品中酚类化合物的浓度。

本实验得到了陶桂全研究员、李新如高级实验师的指导,谨此致谢!

4 参考文献

- 叶世伯,等.化学性食物中毒与检验.北京:北京大学出版社,1989,29
- 丁革,等.常见毒物分析.第2版.沈阳:辽宁科技出版社,1988,39~46
- Joseph Wang. Organic-phase enzyme electrode for the determination of phenol in olive oils. *Anal Lett.* 1992,25(8):1399
- Samwel D F, Edward W M. Factors influencing the condensation of 4-aminoantipyrine with derivatives of hydronium ion concentration on absorptivity. *Water Research*,1967,11(7):509
- 坂崎利一.食中毒.中央法规出版社株式会社.东京:1981,290~357
- 雷祚荣,等.微生物学与免疫学进展.1989,2:26~29
- 甄宏太,等译. FDA 细菌分析学手册.北京:轻工业出版社,1986
- 品川邦凡,等.食品卫生检查指针.微生物编.日本食品卫生协会.东京:1988
- Shinagawa, K., et al. *Jap. J. Bacteriol.* 1973, 30:683~693
- 胡东良,等.食品中金黄色葡萄球菌肠毒素检验研究.中国畜产与食品,1994,1(2):12~15
- Thompson, N. E., et al. *Appl Environ. Microbiol.* 1986,51:885~890
- Shinagawa, K., et al. *FEMS Microbiology Letters*, 1991,80:35~40
- Shinagawa, K., et al. *Jap. J. Vet. Sci.* 1988,50(5):1060~1064
- 寺山武,等.东京卫生研年报.1977,1:1~28

(上接第11页)