

对于国标法检测食醋中游离矿酸 存在缺陷的探讨

沈瑶¹,史娜²,高丽华³,侯彩云¹

(1.中国农业大学食品科学与营养工程学院,北京 100083;

2.北京市食品安全监控中心,北京 100041;3.北京市食品酿造研究所,北京 100050)

摘要:针对食醋中游离矿酸检测的国家标准方法存在的假阳性率较高、显色结果不易判定等缺陷,采用数字图像采集等手段,对试纸的最佳显色时间、最低检出限、适用范围进行了进一步的研究,并针对试纸法的应用提出了改进意见。

关键词:国标法,食醋,游离矿酸,缺陷

Study on the limitation of GB method on detection of free mineral acid in vinegar

SHEN Yao¹,SHI Na²,GAO Li-hua³,HOU Cai-yun¹

(1.College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2.Beijing Municipal Center for Food Safety Monitoring, Beijing 100041, China;

3.Beijing Food Brewing Institute, Beijing 100050, China)

Abstract: Some limitations were found in GB method on detection of free mineral acid in vinegar, like high false-positive rate, hard to decide the results and so on. In this paper, the optimal time to decide the results, the minimum detectability and the applicable using scope were researched and some improved suggestions were put forward.

Key words: GB method; vinegar; free mineral acid; limitation

中图分类号:TS207.3

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2012)03-0326-04

游离矿酸系指盐酸、硫酸、硝酸等无机酸及草酸等有机酸^[1],属非食用物质,常存在于工业用乙酸中。一些不法经营者使用工业用乙酸充当食用乙酸添加到食醋中,以降低生产成本,同时也将游离矿酸带入食醋。2009年,工业用乙酸已被卫生部列入第三批可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂“黑名单”中。相关标准规定,游离矿酸在酿造食醋、配制食醋、冰醋酸(食品添加剂)中均不得检出^[2-4]。目前,食醋中游离矿酸的检测主要依照国家标准中的百里草酚蓝试纸法及甲基紫试纸法进行。该方法具有快速、便捷等优点,但也存在着测定结果假阳性率较高、显色结果不易辨别、试纸保存较困难^[1,5]等问题。目前针对这些问题的讨论只停留在现象观察上,缺少更加深入具体的研究及数据支持。本研究通过数码相机采集试纸法显色信息,并通过软件对显色区域进行RGB分析,更加深入地研究试纸法的原理及显色过程;同时进一步验证了方法的检出限及适

用范围;并对试纸法的使用提出了改进意见。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

百里草酚蓝试纸、甲基紫试纸 实验室依照GB/T 5009.41-2003《食醋卫生标准的分析方法》自制;盐酸(36%~38%)、硫酸(98%)、硝酸(65%~68%)、磷酸(≥85%)、草酸 北京化学试剂公司,分析纯;食醋样品 市售。

数码相机 佳能公司;移液枪 上海大龙医疗设备有限公司;三角架,毛细玻璃管。

1.2 实验方法

1.2.1 试纸法显色图像的采集及分析 样品的选择:用两种试纸分别检测随机购买的市售食醋100份,用肉眼比对的方法,从中筛选出显色具有代表性的样品,共6份(表1)。

图像的采集:取食醋样品,分别在百里草酚蓝试纸、甲基紫上滴加适宜样品量,从滴加样品开始每隔30s进行一次图像采集,5min后每隔1min进行一次图像采集,10min后每隔5min进行一次图像采集,共采集从滴加样品开始到滴加样品30min内的19个图像。图像采集环境为自然光照明,数码相机关闭闪光灯

收稿日期:2011-01-18

作者简介:沈瑶(1986-),女,硕士,研究方向:食品质量安全检测技术。

基金项目:北京市科学技术委员会2010年科技计划项目(D101110047710001)。

表1 试纸法显色食醋样品基本信息列表

Table 1 Basic information of vinegar sample by strips

样品编号	样品颜色	类型	标注总酸含量(g/100g)	百里草酚蓝试纸显色结果	甲基紫试纸显色结果
1	红棕色	固态发酵	6.0	淡黄色斑点	紫色斑点
2	琥珀色	固态发酵	2.5	橙色环中心淡黄色	紫色斑点
3	红棕色	固态发酵	3.8	红色环中心淡黄色	紫色斑点
4	无色透明	配制食醋	3.5	淡粉色斑点	紫色斑点
5	无色透明	液态发酵	3.95	紫色环中心淡紫色	紫色斑点
6	琥珀色	固态发酵(含有游离矿酸)	3.5	深紫色斑点	紫色斑点

表2 最低检出限测定食醋样品基本信息列表

Table 2 Basic information of vinegar sample used to research minimum detectability

样品编号	样品颜色	样品类型	标注总酸(g/100mL)	百里草酚蓝试纸显色结果	甲基紫试纸显色结果
1	红棕色	固态发酵	6	淡黄色斑点	紫色斑点
2	红棕色	固态发酵	5	淡黄色斑点	紫色斑点
3	琥珀色	固态发酵	4	淡黄色斑点	紫色斑点
4	红棕色	固态发酵	3.5	淡黄色斑点	紫色斑点
5	琥珀色	液态粮食发酵	3.5	淡黄色斑点	紫色斑点
6	琥珀色	配制	2.5	淡黄色斑点	紫色斑点

并且固定拍摄距离、拍摄模式^[6]。

图像的分析:使用PHOTO-SHOP 软件对采集的每一个图像进行RGB分析,并记录R值、G值、B值^[7]。

1.2.2 试纸法最低检出限的确定 样品的选择:用两种试纸分别检测随机购买的食醋样品100份,选择其中百里草酚蓝试纸显色为浅黄色斑点、甲基紫试纸显色为紫色斑点的样品。考虑其酿造方法、总酸浓度的差别,筛选食醋样品6个(表2)。

不同种类游离矿酸的人为添加:分别取一定量的浓盐酸、浓硫酸、浓硝酸、浓磷酸、草酸溶液于100mL容量瓶中,用上述食醋样品定容,混匀,得到不同浓度梯度的人为添加游离矿酸食醋样品^[8]。其中盐酸、硝酸、磷酸食醋溶液的浓度梯度均为0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8mol/L,硫酸食醋溶液的浓度梯度为0.04、0.06、0.1、0.2、0.3、0.4mol/L。

试纸法检测人为添加游离矿酸的食醋样品:分别对上述食醋样品按国家标准方法进行游离矿酸的检测,对于百里草酚蓝试纸出现紫色斑点判定为阳性;对于甲基紫试纸出现蓝色斑点判定为阳性。每个样品进行平行实验3次,观测人员3人,当三人中有两人或两人以上判定为阳性时,认定为阳性。出现阳性的样品中游离矿酸的最低浓度即为该种游离矿酸的最低检出限^[9-10]。

2 结果与讨论

2.1 试纸法检测食醋中游离矿酸最佳观测时间的确定

2.1.1 肉眼分析 通过肉眼观察,随着时间的推移,6个样品百里草酚蓝试纸的显色结果随样品的不断蒸发而呈现不断变淡的趋势。在整个显色变化的过程中,虽然色调的变化并不明显,但不同种类食醋在试纸上的显色是多样的,可见单通过国家标准中描述的“紫色”、“黄色”、“淡黄色”来区分显然不够明确。

随着时间的推移,甲基紫试纸的显色结果随时间几乎没有变化。

2.1.2 RGB分析(百里草酚蓝试纸) R值变化情况(图1):随着时间的推移,R值的变化幅度不大,均在

10以内。15min后试纸显色基本稳定,20min后试纸基本干透。G值变化情况(图2):随着时间的推移,G值的变化幅度较大。在10min之前,G值呈现总体上升趋势;10~15min,G值变化较为缓慢;20min后试纸基本干透。此外,将肉眼观察结果与G值大小进行对照,发现G值越低,通过肉眼观察样品显色越紫,即G值可以间接反映试纸的显色情况。B值变化情况(图3):随着时间的推移,B值的变化幅度较大,且大于G值。在10min之前,不同样品B值变化趋势不同。样品1和样品6,B值呈现总体上升趋势,样品2~样品5,B值呈现先上升后下降趋势,极值点分别出现在5、7、5、4min;在10~15min,B值变化较为缓慢;20min后试纸基本干透。

当R值不变,G值、B值同时增加时,显色向偏红发展;当R值不变,G值增加,B值减少时,显色向偏黄

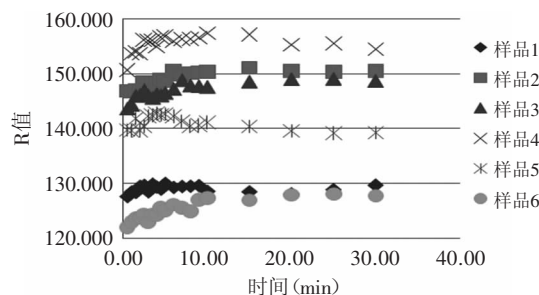


图1 R值随时间变化图

Fig.1 Display the trend of R value over time

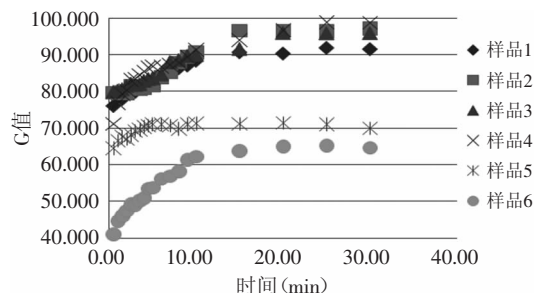


图2 G值随时间变化图

Fig.2 Display the trend of G value over time

发展,故综合分析,在测定最初的10min内,样品1和样品6呈现出相同的颜色变化趋势,样品2~样品5呈现出相同的颜色变化趋势。这一现象可以通过百里草酚蓝试纸的测定原理来解释。

碱性百里草酚蓝试纸的测定原理为:食醋与试纸接触后首先发生显色反应,接着食醋中的酸与试纸中的碱发生中和反应,在这一变化过程中试纸的颜色由紫变黄,若食醋中含有过多游离氢离子,则试纸不变黄,一直呈现紫色。

对于样品1,该食醋中有有机酸含量较为丰富,初始pH较高,故试纸一直呈现黄色,样品6则与其恰恰相反,该食醋中含有游离矿酸,初始pH较低,故试纸一直呈现紫色。样品2~样品5中有有机酸种类并不丰富,初始pH较样品1低,故试纸先略显紫红色,随着时间的推移试纸又逐渐变为黄色。

综上所述,选择滴加样品后15min对样品进行观察,此时中和反应已基本完成,试纸显色也基本稳定。

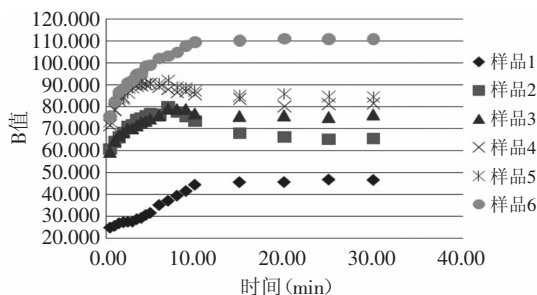


图3 B值随时间变化图

Fig.3 Display the trend of B over time

2.2 由RGB值变化分析试纸法检测食醋中游离矿酸假阳性率高的原因

通过试纸显色过程中RGB值的变化分析可以看出,观察试纸显色的时间点的确定对结果判定的影响较大,过早观察显色结果可能会造成误判为阳性。

被检样品滴加量过大,也会对检测结果造成影响,提高假阳性率。

此外,相比较酿造食醋,配制食醋的测定出现假阳性的可能性较大;相比较低酸度食醋,高酸度食醋的测定出现假阳性的可能性较大。而市售白醋通常既是配制食醋又具有较高的酸度,该类食醋体系缓冲性差,酸度过高,故较易在检测中出现假阳性。

2.3 试纸法检测食醋中游离矿酸最低检出限的确定

不同种食醋加入不同浓度游离矿酸后的测定结果如表3所示。对于每一个样品,百里草酚蓝试纸与甲基紫试纸的灵敏度不同,百里草酚蓝试纸比甲基紫试纸更为敏感。

对于不同种类样品,同种试纸的最低检出限存在差异,对于固态酿造食醋试纸最低检出限高于配制食醋,且不同的酿造食醋之间也有差异。这可能与食醋体系的成分组成,特别是有机酸组成有关。有机酸组成越复杂,体系缓冲能力越好,试纸的最低检出限越高。国家标准指出,百里草酚蓝试纸的检出限为 $5\mu\text{g}$,这一检出限,与样品6的最低检出限测定结果基本吻合。

对于不同种类游离矿酸,同种试纸的最低检出限基本相同,没有区分性。

表3 不同种类试纸最低检出限(mol/L)

Table 3 The minimum detectabilities of different strips (mol/L)

样品编号	盐酸	硫酸	硝酸	磷酸
1	0.4	0.2	0.4	0.6
	0.5	0.3	0.4	0.7
2	0.3	0.1	0.2	0.4
	0.3	0.1	0.3	0.4
3	0.3	0.1	0.2	0.4
	0.4	0.2	0.4	0.6
4	0.3	0.1	0.2	0.4
	0.4	0.2	0.4	0.6
5	0.2	0.1	0.2	0.3
	0.2	0.1	0.2	0.4
6	≤ 0.1	≤ 0.04	≤ 0.1	0.1
	≤ 0.1	≤ 0.04	≤ 0.1	0.1

注:对于每一个样品上行为百里草酚蓝试纸显色为紫色斑点时所需添加的最低游离矿酸浓度;下行为甲基紫试纸显色为蓝色斑点时所需添加的最低游离矿酸的浓度。

3 结论

本研究初步确定了试纸法在使用过程中的关键控制步骤——试纸显色时间,在滴加适量样品后15min对试纸显示进行观察可以在一定程度上避免结果判定出现假阳性。进一步探讨了试纸法测定食醋中游离矿酸的最低检出限,实验表明,百里草酚蓝试纸的灵敏度高于甲基紫试纸,且不同种类食醋对试纸的敏感度不同,无色配制食醋对试纸最为敏感。

试纸法由于具有快速简便的优势,在食品安全快速检测中发挥着重要的作用。快速检测仪对食品进行初步筛查,因此尽管百里草酚蓝试纸的检测结果可能出现假阳性,但还是比灵敏度较低的甲基紫试纸更适用于快速检测。

对不同种类的食醋,即复杂程度不同的乙酸缓冲体系,简单地通过试纸显色来判断氢离子是否增加,进而判断食醋中是否含有成分、组成本来就不确定的游离矿酸,检测原理本身存在着较为粗糙简单的弊端。对于食醋中是否含有游离矿酸仅通过试纸法的初步筛选,结果并不十分可靠。建议建立更加精确的实验室检测方法,如液体闪烁法、 ^2H 核磁共振法、 ^{13}C -同位素比质谱分析法、电感耦合等离子体发射光谱法、高效液相指纹图谱法等^{[1]-[4]},并健全相关标准,对经试纸法筛选的样品进行进一步实验室仪器方法验证,以完善检测机制。

参考文献

- [1] 王开校. 关于一起由食醋中游离矿酸检验结果引起纠纷的思考[J]. 中华预防医学杂志, 2004, 38(6): 414.
- [2] GB 1093-2008 食品添加剂 冰乙酸(冰醋酸)[S].
- [3] GB 18187-2000 酿造食醋[S].
- [4] SB 10337-2000 配制食醋[S].
- [5] 李月娟. 白醋中游离矿酸检验方法之探讨[J]. 福建分析测试, 2008(17): 78-79.
- [6] 陈江飞, 赵敏民. 利用数码相机测定面部皮肤颜色的初步研

究[J]. 实用口腔医学杂志, 2009, 25(6): 858-861.

[7] 周业松, 李栋梁. 数码相机结合photoshop软件对23例烧伤创面外用药用量的临床分析[J]. 重庆医学, 2009, 38(24): 3160.

[8] 刘福岭, 沙博郁. 灵敏、快速点滴法测定食用醋中游离矿酸[J]. 食品与发酵工业, 1994(5): 55-60, 81.

[9] 王亮, 朱国念. 食品中有害物质检测技术研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2009.

[10] 张爱武, 范勤涛. 食品中亚硝酸盐半定量快速检测试纸的研制[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2008, 20(1): 71-73.

[11] GB/T 22099-2008 酿造醋酸与合成醋酸的鉴定方法[S].

[12] Freddy Thomas, Eric Jamin. ^2H NMR and ^{13}C -IRMS analyses of acetic acid from vinegar, ^{18}O -IRMS analysis of water in vinegar: International collaborative study report[J]. Analytica Chimica Acta, 649: 98-105.

[13] 张向明, 刘卫东. 两组食醋样品中7种阳离子含量的比较分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(9): 1059, 1101.

[14] 刘晓伟, 李忠海, 杨代明, 等. 高效液相指纹图谱对食醋的掺伪判定研究[J]. 中国调味品, 2010, 35(6): 96-105.

(上接第291页)

维持其感官指标的作用。结合感官评价的回归方程可以获得可食性涂层的最佳组成为: 大豆分离蛋白含量3.00g/100mL、豌豆淀粉含量4.90g/100mL、三乙酸甘油酯1.49g/100mL。

该实验结果与我们前期开展的以TBA值为响应值优化出的涂层配方^[7]有所不同, 其中的原因在于以TBA值为响应值主要反映肉化学品质的变化, 主要的影响因素是与可食性涂层的氧气通过能力和水蒸气通过能力有关^[13]; 王俊钢等^[14]主要以挥发性盐基氮为指标优化羊肉复合保鲜剂的组成, 挥发性盐基氮是反映羊肉腐败情况的指标之一, 反映产品的可食用程度, 不能充分反映产品的外观; 而以感官评价值为响应值主要反映消费者对冷却牛肉外在品质的接受程度^[8], 除了与涂层的氧气通过能力和水蒸气通过能力有关外, 还与涂层的感官特性、持水性、颜色、风味和透明性等有关^[8]。因此, 以感官评价值为响应值可以更加有效地反映冷却牛肉贮藏过程中的特性, 反映消费者的接受程度。

2.2 响应面分析结果的验证实验

验证实验可以有效考察响应面分析结果的准确性^[14]。采用响应面分析法优化的最佳涂层组成为大豆分离蛋白含量3.00g/100mL、豌豆淀粉含量4.90g/100mL、三乙酸甘油酯1.49g/100mL, 验证实验获得结果分别为8.3、8.0、8.1、7.8和8.3分, 其平均值为8.1分, 与理论感官评价值(8.3分)的相对偏差仅为2.4%。前文郭鑫等以TBA值为响应值优化涂层的组成, 其验证实验结果与理论值结果的相对偏差为7.3%。所以, 以感官评价为指标, 验证值与回归方程所预测值相吻合得更好, 建立的模型更准确。

最佳涂层与未包装冷却牛肉的感官评价见表4, 使用可食性涂层可以显著提高冷却牛肉的感官品质, 提高消费者购买产品欲望。

表4 最佳涂层与未包装验证实验结果

Table 4 Validation of uncoated and coated chilled beef

实验号	感官评价(分)
未包装	7.6±0.54 ^b
涂层样品1	8.1±0.21 ^a
涂层样品2	8.2±0.26 ^a

注: 右上角字母不同表示感官评价具有显著性差异。

3 结论

响应面分析法优化结果显示可食性涂层的最佳配比为3.00g/100mL的大豆分离蛋白、4.90g/100mL的

豌豆淀粉和1.49g/100mL的三乙酸甘油酯, 该涂层可以有效提高冷却肉的感官指标, 其保鲜效果优于未包装的肉样品, 并且验证实验结果与理论感官评价值的相对偏差仅为2.4%。以感官评价指标为依据, 可以有效优化冷却牛肉的涂层组成。

参考文献

- [1] 郭鑫, 赵晓燕, 张超, 等. 可食性包装在冷却肉保鲜中的应用[J]. 食品工业科技, 2011(11): 539-540.
- [2] 马丹, 岳喜庆, 赵晓燕, 等. 可食性膜在肉制品保鲜加工中的应用研究[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(1): 126-129.
- [3] 姜绍通, 吴洁方, 刘国庆, 等. 茶多酚和大蒜素在冷却肉涂膜保鲜中的应用[J]. 食品科学, 2010, 31(10): 313-315.
- [4] 吴颖, 于九皋, 耿凤英. 淀粉基食品包装膜材料的研究进展[J]. 信息记录材料, 2008, 9(6): 15-18.
- [5] 郭鑫, 张超, 马越, 等. 不同淀粉与大豆分离蛋白混合涂层对冷却牛肉贮藏品质的影响[J]. 食品工业科技, 2011(11): 138-140.
- [6] 张超, 郭鑫, 马越, 等. 大豆分离蛋白-脂质涂层对冷却牛肉品质的影响[J]. 中国食品学报, 2011, 待发表.
- [7] 郭鑫, 张超, 马越, 等. 响应面分析法优化冷却牛肉可食性涂层的研究[J]. 食品科技, 2011, 待发表.
- [8] Zhao Y, McDaniel M, Jung HH. Sensory quality of foods associated with edible film and coating systems and shelf-life extension, in Innovations in Food Packaging[M]. Academic Press: London, 2005: 434-453.
- [9] Ozdemir M, Floros JD. Optimization of edible whey protein films containing preservatives for water vapor permeability, water solubility and sensory characteristics [J]. Journal of Food Engineering, 2008, 86(2): 215-224.
- [10] Letmey LR. Method of coating freshly cut surfaces of meat [M]. 1958: 56-86.
- [11] 李雷斌. 畜产品加工技术[M]. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2010: 218-230.
- [12] 王振宇, 王会友. 响应面优化桔梗多糖可食用复合膜的制备[J]. 化工进展, 2010, 29(2): 297-303.
- [13] Ouattara B, Giroux M, Yefsah R, et al. Microbiological and biochemical characteristics of ground beef as affected by gamma irradiation, food additives and edible coating film[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 63(3-6): 299-304.
- [14] 湛小立, 吴佳敏, 赵国华. 食品胶对甘薯淀粉膜性能的影响面法优化实验[J]. 食品科学, 2010, 31(4): 46-51.