酱油中的氯化钠测定的能力验证结果与分析

俞薇¹, 韩丹², 竺巧玲¹ (1. 宁波市鄞州区食品检测中心, 浙江宁波 315100; 2. 衢州市质量技术监督检测中心, 浙江衢州 324002)

摘要 [目的] 通过参加酱油中的氯化钠测定能力验证, 进一步总结经验, 提高实验室检测水平。[方法] 比较《酱油卫生标准的分析方法》(GB/T 5009.39-2003) 中直接沉淀法和《食品中氯化钠的测定》(GB/T 12457-2008) 中电位滴定法的优缺点, 选择直接沉淀法进行检测。[结果] 样品中氯化钠含量为 184.0 g/L, 实验室间 Z 比分数为 0.66, 能力验证结果为满意。[结论] 在此次酱油中的氯化钠能力验证中, 通过对方法的比较进行实验室内部质量控制, 严格按照方法操作, 控制取样等关键点, 获得满意结果。

关键词 酱油; 氯化钠; 直接沉淀法; 电位滴定法; 能力验证

中图分类号 S41-33 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)18-306-02

Proficiency Testing Results and Analysis of Sodium Chloride in Soy Sauce

YU Wei¹, HAN Dan², ZHU Qiao-ling¹ (1. Ningbo Yinzhou District Food Inspection Center, Ningbo, Zhejiang 315100; 2. Quzhou Municipal Quality and Technical Supervision and Testing Center, Quzhou, Zhejiang 324202)

Abstract [Objective] To further improve the testing level of laboratory through participating a proficiency testing of sodium chloride in soy sauce. [Method] Comparing the advantage and disadvantage of the direct precipitation in (GB/T 5009.39-2003) with the potentiometric titration in (GB/T 5009.39-2003), which helps to choose the direct precipitation for detection. [Result] The results indicated that the sodium chloride content of the sample is 184.0 g/L, the z score among all the laboratories is 0.66, the test achieved satisfactory result. [Conclusion] The success of the proficiency test suggests a couple of key points in laboratory management such as methods comparing for internal quality control, operating strictly according to the method and weighing samples rigorously.

Key words Soy sauce; Sodium chloride; Direct precipitation; Potentiometric titration; Proficiency testing

酱油是我国传统的调味品, 是以富含蛋白质的豆类和富含淀粉的谷类及其副产物为主要原料, 在微生物酶的催化作用下分解制成并经浸滤提取的调味汁液。色泽红褐色, 有独特酱香, 滋味鲜美。食盐主要成分是氯化钠, 具有清热解毒、凉血润燥、滋肾通便、杀虫消炎的功能, 它是酱油生产的重要原料之一, 可使酱油具有适当的咸味, 并具有杀菌防腐的作用, 可在一定程度上使发酵过程中减少杂菌的污染, 另外在成品中具有防止腐败的作用。食盐摄入是人体钠摄入的主要来源, 酱油是人们食盐的重要来源。酱油中食盐含量过少, 达不到调味要求, 且易变质; 太多则味苦而不鲜, 造成品质不佳, 且会对人们的身体健康造成危害, 因此酱油中食盐含量与人类健康密切相关, 其含量的测定显得格外重要。

酱油中氯化钠测定方法有: 直接沉淀法、电位滴定法和极谱法等, 相关检测方法的报道已屡见不鲜^[1-6]。能力验证是指利用实验室间比对确定实验室的检测能力的活动, 是科学管理实验室的一种有效方法, 也是保证实验室间有可比性的关键。利用实验室间比对的能力验证活动越来越受到国际实验室认可合作组织及世界各国实验室认可组织的重视。笔者结合较为常见的 2 种氯化钠检测方法: 直接沉淀法和电位滴定法, 分析了 2 种方法的优缺点, 并将两者的检测结果加以比较, 最终选择最适宜的方法参加了辽宁出入境检验检疫局组织的 PTC T087 酱油中食盐能力验证, 现将相关结果进行汇报。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料。选取 4 种酱油样品进行测定, 分别编号 1: PTC

T087 能力验证中 072 号酱油样品; 2: 美味鲜酱油(酿造酱油), 特级, 高盐稀态, 佐餐; 3: 锦珍生抽(酿造酱油), 特级, 高盐稀态, 佐餐; 4: 原晒生抽王(酿造酱油), 特级, 高盐稀态, 佐餐。

1.1.2 试剂。0.1 mol/L 硝酸银标准滴定溶液: 按 GB/T 601^[7] 规定的方法配制和标定; 铬酸钾溶液(50 g/L): 称取 5 g 铬酸钾, 用少量水溶解后定容至 100 ml; 硝酸溶液(1:3): 1 体积浓硝酸与 3 体积水混合, 使用前煮沸、冷却; 丙酮。所有试剂均使用分析纯试剂, 分析用水应符合 GB/T6682^[8] 中规定的二级水用水。

1.1.3 仪器。精密 pH 计: 精度 ±0.1; 玻璃电极; 银电极; 电磁搅拌器; 微量滴定管: 10 ml。

1.2 测定方法

1.2.1 直接沉淀法^[9]。吸取 2.0 ml 的稀释液(吸取 50 ml 样品, 置于 200 ml 容量瓶中, 加水至刻度, 摇匀)于 250 ml 锥形瓶中, 加 100 ml 水及 1 ml 铬酸钾溶液, 混匀。在白色瓷砖的背景下用 0.1 mol/L 硝酸银标准滴定溶液滴定至初显橘红色。同时做空白试验。

1.2.2 电位滴定法^[10]。吸取 2.00 ml 的稀释液(吸取 5.0 ml 样品, 置于 200 ml 容量瓶中, 加水至刻度, 摇匀)于 50 ml 烧杯中。加入 5 ml 硝酸溶液(1:3)和 25 ml 丙酮。将玻璃电极和银电极浸入溶液中, 启动电磁搅拌器。

2 结果与分析

2.1 直接沉淀法优缺点 该方法用硝酸银滴定氯离子, 当氯离子完全被银离子沉淀后, 过量的银离子与铬酸钾生成橘红色的络合物指示终点。对 4 种酱油样品各做 6 次平行试验, 结果见表 1。

直接滴定法试验过程简洁, 但也存在一些难点, 酱油颜色往往呈深褐色或红褐色, 有些酱油加入焦糖色素, 颜色更

作者简介 俞薇(1989-), 女, 浙江宁波人, 助理工程师, 从事食品质量与安全检测研究。

收稿日期 2015-04-30

深且质地浓稠,此法的终点为黄色溶液变为橘红色,容易受酱油本身颜色干扰,造成终点判断延迟。另外,上述试验方法中,在终点以前,溶液中还有没有反应的少量 Cl^- 会被 AgCl 沉淀吸附,使 Ag_2CrO_4 过早出现而误认为是到达终点,因此滴定过程中应充分摇匀,使 AgCl 沉淀吸附的 Cl^- 解吸出来^[11]。因此在滴定时需注意剧烈摇动液体,并做空白试验以矫正。

表 1 直接沉淀法测氯化钠含量

酱油样品 编号	NaCl 含量 平均值//g/L	标准偏差 SD	相对标准偏差 RSD//%
1	183.8	0.144	0.786
2	172.6	0.141	0.816
3	178.4	0.042	0.237
4	185.2	0.039	0.201

2.2 电位滴定法优缺点 根据 GB/T 12457 电位滴定法,将试液酸化后,加入丙酮,以玻璃电极为参比电极,银电极为指示电极,用硝酸银滴定,根据电位的突跃来确定终点。对 4 种酱油样品用该法做 6 次平行试验,结果见表 2。

表 2 电位滴定法测氯化钠含量

酱油样品 编号	NaCl 含量 平均值//g/L	标准偏差 SD	相对标准偏差 RSD//%
1	182.5	0.053	0.291
2	172.1	0.031	0.182
3	177.0	0.034	0.190
4	184.3	0.036	0.193

电位滴定法专一性好,不受样品颜色限制,但具体操作过程不方便,滴定效率不高,在接近终点时每 0.1 ml 都需要记录数据,并计算一级微商,二级微商,以判断终点,计算较繁杂。另外,在滴定过程中需要加入大量丙酮,会对环境造成污染,且费用较高。

2.3 2 种方法的比较 将 4 种酱油样本的氯化钠结果汇总分析,结果见表 3。根据 Excel 中数据分析 F -检验双样品方差分析,结果 $P=0.48$,当 $P>0.05$,可以认为用直接沉淀法与电位滴定法测定酱油中氯化钠含量的结果没有显著差别,且均具有较高的精密度和准确性,可以根据实际情况选择适当的方法进行检测。

表 3 2 种方法测定氯化钠

酱油样品编号	直接沉淀法//g/L	电位滴定法//g/L	差值(d)
1	183.8	182.5	1.3
2	172.6	172.1	0.5
3	178.4	177.0	1.4
4	185.2	184.3	0.9

3 能力验证

为确保实验室对酱油中氯化钠项目的检测能力,保证检测结果的可靠性,实验室在 CNAS 认可周期内参加了酱油中氯化钠检测能力验证活动。根据《PTC T087 酱油中食盐、总砷检测能力验证计划结果报告》,此次能力验证计划的检测结果采用稳健统计技术处理,即采用稳健技术的中位值作为指定值,标准化四分位距为变动性度量值计算各实验室结果

的 Z 比分数。

$$Z = (x - X) / \sigma$$

式中, x 为各参加实验室测试结果, X 为指定值, σ 为变动性度量值(目标标准偏差)。 $|Z| \leq 2$ 为满意结果, $2 < |Z| < 3$ 为有问题结果, $|Z| \geq 3$ 为不满意结果。

在此次能力验证计划中,共有 123 个实验室报名参加,其中涉及有质量监督检验机构、检验检疫机构、食品药品检验机构、疾病预防控制中心及其他实验室等,其中 79 个实验室报告了氯化钠的检测结果,其中 3 个实验室出现可疑结果,占参加此项目实验室数的 3.8%;4 个实验室出现不满意结果,占参加此项目实验室的 5.1%。

宁波市鄞州区食品检测中心实验室此次氯化钠检测结果如下:样品编号 092,实验室结果 184.0 g/L,指定值 180.52 g/L,能力评定标准差 5.30 g/L, Z 值为 0.66,获得满意评价,表明宁波市鄞州区食品检测中心实验室酱油中氯化钠试验数据准确、可靠,CNAS 认可项目有效。

4 结论与讨论

参加酱油中食盐能力验证活动,是对宁波市鄞州区食品检测中心实验室技术水平和检测能力的一次检验,能以满意结果顺利通过,其先决条件是严格按照国家标准进行试验,控制关键控制点。主要有以下几方面体会:①此次比对的样品酱油质地较黏稠,取样时酱油容易附着在移液管壁,移入容量瓶时更容易残留在底端,操作时应尽量缓慢释放液体,严格按照液体流完后移液管口靠着容量瓶壁 30 s 后再撤去的步骤操作,使液体尽量准确移入容量瓶中。另外选用标明“吹”字的移液管,用洗耳球将液体吹出,能减少黏稠液体残留带来的误差,更适合此次试验操作。②由于酱油本身所带的颜色,样液稀释后呈现淡褐色,对终点颜色存在一定的干扰,除在白色背景下滴定,滴定过程剧烈摇动之外,在接近终点时放慢速度,并与未滴定的样液仔细对比,减少颜色干扰导致的终点判断延迟。③若对终点判断没有把握,改换电位滴定法。

电位滴定法可消除样品颜色对终点的干扰,但操作步骤不便,计算繁琐,检测效率低,不适合日常高效检测。直接滴定法较多用于日常检测酱油中氯化钠含量,操作方便,试验过程简洁,容易掌握,虽可能存在一定的误差,但其结果与电位滴定法并无显著差异,产生误差在允许范围内,此法可以作为日常检验用方法,尤其适用于大批量样品检测。

此次以直接滴定法参加 CNAS 能力验证,分析结果准确,获得满意结果。通过这次认证,加强了对酱油中氯化钠测定的熟悉和掌握,提高了检测人员的业务水平,增强了实验室的竞争力,促进实验室检验水平不断提高。

参考文献

- [1] 陆常玉. 对国标酱油、食醋中氯化钠测定方法的探讨[J]. 中国质量技术监督,2009(4):47.
- [2] 龚国华,杨紫寒,李会娟. 酱油中食盐含量测定方法的比价和改进[J]. 中国酿造,2012(3):72-75.
- [3] 朱惠扬,罗晓燕. 电位滴定法测定酱油中氯化钠的不确定度评定[J]. 中国卫生检验杂志,2014,14(5):630-631.

张巧艳等在杭州地区检测了 28 个粮油类农产品的黄曲霉毒素总量和黄曲霉毒素 B₁, 检出率为 25%^[12]。2011 年, 蔡梅等在江苏省调查了玉米和花生的黄曲霉毒素污染情况: 玉米检出率 51.85%, 合格率为 93.83%, 5 份超出国家标准限量; 花生检出率 15%, 均未超出国家标准限量^[13]。

3.2 华南地区 包括广东、广西、海南。2004 年, 梁浩等对深圳市售食用植物油、粮食、调味品进行了黄曲霉毒素 B₁ 的检测, 检出率高达 86.4%, 但未超过国家标准^[14]。滕南雁等对广西食用植物油和大米中黄曲霉毒素 B₁ 含量进行了调查, 食用植物油的超标率为 35.7%; 大米污染量为 1 μg/kg, 符合国家规定^[15]。

3.3 西南地区 包括四川、云南、贵州、西藏、重庆。2010 年, 马皎洁等对全国 12 个省(区、市)的玉米及其制品进行了黄曲霉毒素 B₁ 残留量调查, 其中最为严重的是云南省, 有 35.71% 的玉米样品含量超过国家限量标准, 超标 1.49 ~ 22.59 倍, 平均超标 6.23 倍; 平均水平为 57.30 μg/kg, 是限量标准的 2.87 倍, 整体污染比较严重^[16]。

3.4 华中地区 包括湖北、湖南、河南、江西。马皎洁等对全国 11 个省(区、市)的花生及其制品进行了黄曲霉毒素 B₁ 残留量调查, 污染最严重的是江西地区, 平均值为 24.53 μg/kg, 超过国家限量标准 1.23 倍; 其次为湖北地区, 污染平均值为 18.16 μg/kg^[16]。

3.5 东北地区 包括辽宁、吉林、黑龙江。蔡建梅等检测了吉林市 2009 年收获的稻谷和玉米的黄曲霉毒素 B₁ 含量, 其中稻谷检出率 100%, 最高值 0.900 5 μg/kg; 玉米检出率 100%, 最高值 0.700 μg/kg, 均未超出国家标准^[17]。

4 结语

黄曲霉毒素主要污染的食品种类为: 坚果、粮食和粮食制品、植物油、乳及乳制品及调味料等, 其中以花生和玉米污染最严重, 需要保持高度关注, 而蔬菜水果、饮料酒类等其他食品少见相关报道。由此可以发现, 黄曲霉污染高发的食品, 大都富含油脂。产生这样的分布规律, 可能由于黄曲霉生长需要以油脂作为营养成分, 或者油脂能促进黄曲霉产生黄曲霉毒素。油脂与黄曲霉毒素产生的关系, 值得进一步研究。

黄曲霉毒素污染较严重的地区为华东、华南、西南、华中

部分地区, 其他地区偶有报道, 且均未超过相应国家标准。华北、西北地区近年缺乏黄曲霉毒素污染食品的相关报道。华东、华南、西南、华中等地区气候温暖湿润, 有利于黄曲霉的生长, 因此该产区的黄曲霉毒素污染率高, 超标现象比较突出, 应作为重点监控区域; 而西北及北部地区由于气候干燥寒冷, 不利于黄曲霉毒素的产生。

另外, 依然有部分食品有较高的黄曲霉毒素污染风险, 但没有相应的国家标准, 如香辛料, 需要相关部门引起重视, 加快国家标准的完善。

参考文献

- [1] 高秀芬, 阴士安, 计融. 中国部分地区花生中 4 种黄曲霉毒素污染调查[J]. 中国公共卫生, 2011, 27(5): 541-542.
- [2] 王君, 刘秀梅. 部分市售食品中总黄曲霉毒素污染的监测结果[J]. 中国预防医学杂志, 2006, 40(1): 33-37.
- [3] 李可, 丘汾, 杨梅, 等. 深圳粮油食品中 4 种黄曲霉毒素联合污染状况[J]. 卫生研究, 2013, 42(4): 610-614.
- [4] 高秀芬, 阴士安, 张宏元, 等. 中国部分地区玉米中 4 种黄曲霉毒素污染调查[J]. 卫生研究, 2011, 40(1): 46-49.
- [5] 刘晓莉, 曹悦, 陈世琼, 等. 2011-2012 年食用植物油中黄曲霉毒素 B₁ 的调查[J]. 中国食品工业, 2012(12): 68-69.
- [6] 陆晶晶, 苏亮, 杨大进. 部分省市食用植物油中黄曲霉毒素 B₁ 的调查分析[J]. 中国卫生工程学, 2014(1): 34-35.
- [7] 赵佳, 董永, 张晓明, 等. 我国市售液态纯牛奶黄曲霉毒素 M₁ 含量调查分析[J]. 中国奶业, 2013(6): 46-49.
- [8] 姜英辉, 雷质文, 马维兴, 等. 婴幼儿食品微生物及微生物毒素调查分析[J]. 检验检疫学刊, 2011(2): 5-10.
- [9] 刘冬英, 王林静, 钟淑婷. 广州市 462 份酱油理化检验结果分析[J]. 海峡预防医学杂志, 2010, 16(1): 75-76.
- [10] 曹泽虹, 苗敬芝, 董玉玮, 等. 徐州市市售酱油、食用醋及啤酒中黄曲霉毒素的检测[J]. 粮油加工, 2010(2): 88-90.
- [11] 施敬文, 韩伟, 顾鸣. 香辛料中多种生物毒素的污染状况调查[J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(5): 589-592.
- [12] 张巧艳, 王钊, 陈健文, 等. 杭州市粮油类农产品真菌毒素快速检测与安全性评估[J]. 浙江农业学报, 2011(3): 582-587.
- [13] 蔡梅, 吉文亮, 刘华良, 等. 江苏地区市售花生和玉米中黄曲霉毒素总量监测结果分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(11): 2504-2505.
- [14] 梁浩, 李慧, 黄薇, 等. 2004 年深圳市食品污染状况调查[J]. 职业与健康, 2005, 21(9): 1334-1336.
- [15] 滕南雁, 宋宁宁, 刘涛. 广西地区市售食用植物油和玉米中黄曲霉毒素 B₁ 的采样调查和分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(6): 1531-1532.
- [16] 马皎洁, 邵兵, 林肖惠, 等. 我国部分地区 2010 年产谷物及其制品中多组分真菌毒素污染状况研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2011, 23(6): 481-488.
- [17] 蔡建梅, 王斌, 黎晓彤. 吉林地区 2009 年玉米和稻谷卫生状况调查[J]. 中华疾病控制杂志, 2011, 15(12): 1068-1070.
- [8] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [9] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.39-2003. 酱油卫生标准的分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [10] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 12457-2008. 食品中氯化钠的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [11] 邹燕. 关于酱油中氯化钠的检验[J]. 计量与测试技术, 2010, 37(1): 69-70.

(上接第 307 页)

- [4] 贾玉平. 氯离子选择电极测定酱油中氯化钠[J]. 大众标准化, 2005(12): 11-13.
- [5] 李安玲, 王卫星. 零点电位法测定酱油中的食盐[J]. 实用医技杂志, 2012(8): 847-848.
- [6] 汪小. 硫氰酸汞分光光度法测定酱油中食盐[J]. 安徽预防医学杂志, 2003(5): 279.
- [7] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 601-2002 化学试剂 标准滴定溶液的制备[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.