

基于计算机色度学小麦粉中硼砂的快速检测方法研究

张玉荣, 暴洁, 张德伟, 周显青

(河南工业大学 粮油食品学院, 粮食储藏与安全教育部工程研究中心,
粮食储运国家工程实验室, 河南 郑州 450001)

摘要:根据硼砂在酸性条件下转化为硼酸, 硼酸与姜黄素显色的原理, 利用自主设计的图像采集传感器, 采集硼砂与显色液显色后的图像, 用 LabVIEW 设计图像处理软件, 建立了基于计算机色度学小麦粉中硼砂的快速筛查方法。优化了显色体系的显色条件和软件的操作功能。结果表明: 显色体系的亮度 I 值与硼酸在 0~4 mg/L 范围内呈线性关系, 并得到测定的硼砂含量与 I 值的关系曲线。将关系曲线公式植入数据分析系统, 通过采集显色后溶液的图像, 软件可自动得出硼砂的实际添加量。该法用于实际样品分析, 加标回收率为 96.6%~102.9%, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.18%~3.14%。

关键词:小麦粉; 硼砂; 色度学; 快速检测

中图分类号:TS 211.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2015)02-0057-04

Rapid detection of borax in wheat flour based on computer colorimetry

ZHANG Yu-rong, BAO Jie, ZHANG De-wei, ZHOU Xian-qing

(College of Food Science and Technology, Grain Storage and Security Engineering Research Center
of Ministry of Education, National Engineering Laboratory of Grain Storage and Logistics,
Henan University of Technology, Zhengzhou Henan 450001)

Abstract: According to the principle that borax is converted to boric acid under acid condition, and boric acid has color reaction with curcumin, the image of the color reaction between borax and color liquid was collected by self-designed image acquisition sensors, the rapid method to screen borax in wheat flour based on computer and colorimetry was set up by LabVIEW design image processing software. The chromogenic condition of the chromogenic system and the operation function of the software were optimized. The results showed that the brightness I value of the color system was linear with boric acid in the range 0~4 mg/L. The borax content and I value curve was determined. The relation curve formula was planted into data analysis system, after collecting the images, the actual level of borax was automatically acquired by the software. The method used for the actual sample analysis, and the recovery of standard addition was 96.6%~102.9%, RSD was 1.18%~3.14%.

Key words: wheat flour; borax; colorimetry; rapid detection

硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)为白色结晶体, 一般用作洗衣粉和肥皂的填料以及制造光学玻璃的原料, 硼砂添加到小麦粉中, 可提高面制品的筋力、韧性、脆度等, 面条粉加入硼砂不仅可使湿面条色泽亮丽、质地坚韧、久煮不糊, 还可延长面条的保存期^[1-2]。然而, 硼砂是一种有毒化工原料, 人们食用含有硼砂

的食品后, 会与胃酸作用生成硼酸, 引发胃部疾病^[3-4]。世界各国普遍禁止将硼砂作为食品添加剂, 我国也将硼砂列入违禁添加物的行列。目前, 食品中硼砂的检测方法^[5-8]主要有姜黄试纸法、分光光度法、高效液相色谱法等。其中, 姜黄素试纸法具有携带方便、便于进行现场测定的优点, 但其只能进行定性测量, 且对低浓度的样品不易检出; 分光光度法可进行定量检测, 但不便于进行现场检测;

收稿日期: 2014-08-08

作者简介: 张玉荣, 1967 年出生, 女, 教授。

通讯作者: 周显青, 1964 年出生, 男, 博士, 教授。

高效液相色谱法检测灵敏,对低浓度的样品检测较为准确,但液相色谱仪器价格昂贵,不利于基层检测机构的普及。且上述方法均是用于食品中硼砂的检测,而对小麦粉中硼砂的检测未有相关的研究报道。

随着现代化技术的发展,图像处理技术具有自动化程度高、检测快速的优势,在检测分析中得到广泛的应用^[9-10],本实验利用自主设计的图像采集设备,通过采集硼砂与显色剂显色后的图像,并利用 LabVIEW 编制的虚拟仪器软件进行图像色度识别和处理,建立小麦粉中硼砂的快速检测方法,以控制小麦粉中硼砂的违法添加。

1 材料与方法

1.1 实验材料与试剂

小麦粉:现磨,不含任何添加剂;硼砂、无水硼酸、碳酸钠、盐酸(0.1 mol/L)、95%乙醇、草酸、姜黄素等均为分析纯;水为二次蒸馏水。

1.2 仪器与设备

图像采集设备:自制;图像处理虚拟设备:自主开发;HY-4型调速振荡器:江苏省金坛市医疗器械厂;HWS-30B型恒温水浴锅:上海百典设备仪器有限公司;AY120型电子天平:日本岛津公司。

1.3 试验方法

1.3.1 试剂配制

姜黄素草酸溶液:分别称取 0.04 g 姜黄素和 5.0 g 草酸,加入适量 95%乙醇,搅拌溶解。加入 0.1 mol/L 盐酸 4.2 mL 后,用 95%乙醇稀释至 100 mL。

硼酸标准储备溶液:称取 0.500 0 g 干燥无水硼酸(H_3BO_3)溶于纯水,并定容至 500 mL,储存于聚乙烯瓶中,硼酸溶液浓度为 1.0 mg/mL。

硼酸标准使用液:准确移取 10.0 mL 硼酸标准储备液,稀释 100 倍。浓度为 10 μ g/L。

1.3.2 样品前处理

准确称取 2.0 g 小麦粉,加入 100 mL 0.1 mol/L 盐酸,振荡 10 min,静置,过 0.45 μ m 滤膜后,即为待检液,此时硼砂已全部转化为硼酸。

1.4 测定方法

取 5 mL 比色管若干支,分别加入 0、0.25、0.5、0.75、1.0、1.25、1.5、1.75、2.0 mL 的硼酸标准使用液,然后各加入 3.0 mL 的姜黄素草酸显色液,定容至 5 mL,于 50 $^{\circ}$ C 水浴条件下反应 8 min 后,用图像采集传感器采集显色液的透射光谱图像,利用 LabVIEW 编写的图像处理软件对拍摄的图像进行处理和分析,并读取其亮度值 $I(I = (R + G + B)/3)$,得

出硼酸浓度与 I 值的关系曲线,根据前处理方法和硼砂转化成硼酸的反应式,换算成硼砂含量与亮度 I 值的关系式,并将关系式导入图像处理软件中。取 2.0 mL 待检液,加入 3.0 mL 姜黄素草酸显色液,于 50 $^{\circ}$ C 水浴条件下反应 8 min 显色后,取一定量于比色皿中,打开图像处理软件,软件根据内置关系式,自动判断硼砂的含量。

2 结果与分析

2.1 检测原理

硼砂在酸性条件下转化为硼酸,硼酸与姜黄素反应生成红色络合物,溶液的透射光谱亮度值 I 与其显色程度在一定范围内呈线性相关,从而利用自主设计的透射光谱图像采集传感器和利用 LabVIEW 编写的自动化图像色度处理软件,建立小麦粉中硼砂的色度学检测方法。

2.2 图像采集传感器的设计

设计的溶液透射光谱图像采集装置如图 1 所示,图像采集传感器由测量暗箱、测色光源、反光板、比色皿和摄像头组成。采集装置的前端采用弧形设计,弧形中间安装有比色皿,光源采用 CIE 规定的测色标准光源,对称安装于暗箱的上下两侧,防止光线直接照射到比色皿中,与光源相对的是漫反射较好的有机材料白板,从而获得较为均匀的反射光,然后透过比色皿后被摄像机所采集,摄像机为 USB 制式,支持 USB 规范 2.0 和 3.0。

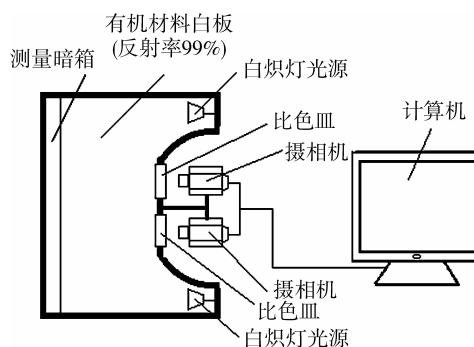


图1 图像采集传感器示意图

2.3 图像处理虚拟仪器软件的编写

LabVIEW 采用框图的编程方式,其特点为强调信号处理的实际过程,其视觉开发模块 IMAQ Vision 具有丰富的专业化控件和函数库,可设计并实现集图像采集、图像处理、结果输出为一体的分析软件。总体设计思路如图 2。

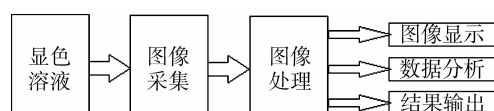


图2 图像处理软件系统设计流程图

2.3.1 图像采集模块的编写

由于采用的摄像机为 USB 制式,所以图像采集模块的编程采用 LabVIEW 中视觉开发模块系统中的 NI - IMAQ for USB Camera。编程设计思路如图 3。

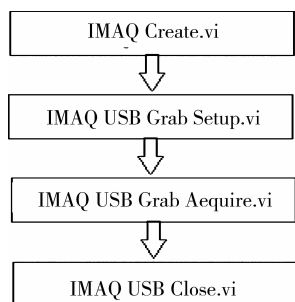


图3 图像采集程序设计思路

首先用 IMAQ Create. vi 创建一个图像连到 IMAQ USB Grab Acquire. vi,再利用 IMAQ USB Grab Setup. vi 初始化摄像头。摄像头初始化成功后, IMAQ USB Grab Acquire. vi 迅速输出图像信息到图像显示窗口。

2.3.2 图像处理模块的设计

由于图像信息采集过程中易受到各种噪声源的干扰,表现为图像中出现某些孤立的像素点,必须经过中值滤波处理。为了保证对采集到的图像进行统一标准的处理,对所采集到的图像选择相同的区域进行处理。设计思路如图 4。

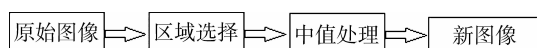


图4 图像处理模块设计流程图

利用 IMAQ Vision 对采集的图像进行中值滤波处理,从原始图像中,抽取三色调色板,分别对 RGB 中红、绿、蓝调色板进行中值滤波处理,衰减随机噪声,处理后的 RGB 调色板再用相应的运算将原始图像进行转换,生成去除噪声的新的彩色图像。

2.3.3 数据分析与输出模块的设计

LabVIEW 中数据分析模块可实现数据自动计算分析,通过植入标准色度曲线的参数,当被测样品显色后的图像被采集后,系统可根据标准参数快速生成硼砂的添加量。

2.4 显色条件的优化

2.4.1 反应温度的影响

依据硼砂与姜黄素在酸性条件下进行显色反应需在适宜的温度下进行,对其反应温度的选择进行研究。当硼酸标准液加入量为 1.0 mL,姜黄素草酸显色液使用量为 3.0 mL 时,反应温度对显色的影响

结果如图 5 所示。

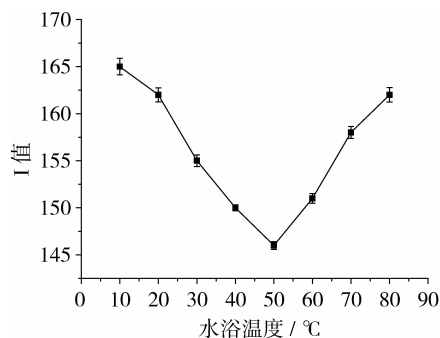


图5 水浴反应温度对显色后 I 值的影响

根据图 5,在水浴温度分别为 10 ~ 50 °C 时,随温度的升高,溶液的 I 值依次下降,在 50 °C 时达到最小,当温度大于 50 °C 时随着温度升高,溶液的 I 值随之升高,因此,实验选取水浴温度为 50 °C。

2.4.2 反应时间的影响

选取水浴反应温度为 50 °C,在硼酸标准液加入量为 1.0 mL,姜黄素草酸显色液使用量为 3.0 mL 时,研究反应时间对溶液 I 值的影响,结果(图 6)表明:显色体系的 I 值在 7 min 时达到最小,并在 8 ~ 10 min 内保持稳定,实验选取 8 min 作为水浴反应时间。

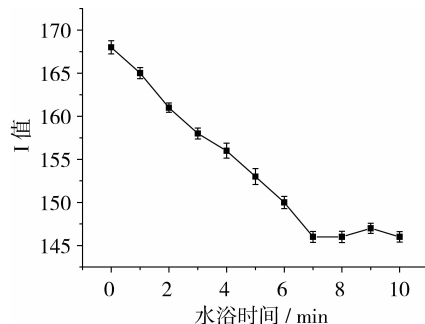


图6 水浴反应时间对显色后 I 值的影响

2.4.3 显色液用量的影响

在反应温度为 50 °C,反应时间为 8 min,硼酸标准使用液加入量为 2.0 mL 时,研究姜黄素草酸显色液用量对溶液 I 的影响,结果如图 7 所示。

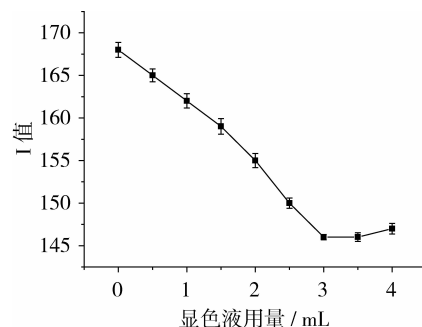


图7 显色液用量对显色后 I 值的影响

从图 7 可以看出,显色液在用量为 3.0 mL 时显色体系的 I 值达到最小后趋于稳定,所以,实验选择显色液的用量为 3.0 mL。

根据上述实验,得到的最佳显色条件为:在 50℃下反应 8 min,显色液用量 3.0 mL。在最佳显色条件下制作标准曲线,如图 8。

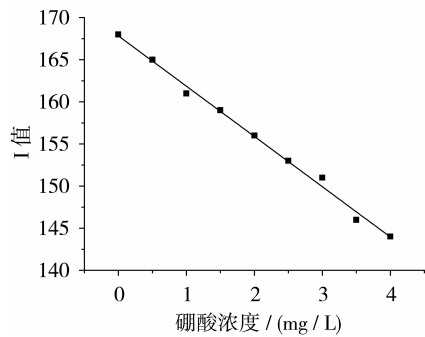


图 8 硼酸浓度与 I 值的关系

经过上述实验,得到最优化显色条件以及在最优化显色条件下硼酸浓度与 I 值的关系曲线,根据前处理方法和硼砂转化成硼酸的反应式,得到硼砂含量与 I 值的关系式为: $W/(mg/kg) = 3513.8 - 20.94 \times I$,将含量与色度 I 值的计算公式导入图像处理软件中,当检测仪摄取到显色液的图像后,自动根据公式计算并输出小麦粉中硼砂的含量。

2.4.4 干扰试验

在最佳操作方法下,对于浓度为 0.5 mg/L 的硼酸,允许共存的离子有:1000 倍 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 Cr^{3+} 、 S^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ,500 倍 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 。一些常见的小麦粉中违禁添加物如溴酸钾、过氧化苯甲酰、过氧化钙等均不干扰测定。可见本法具有较高的抗干扰性。

2.4.5 检出限和定量限

采用 11 次空白试验的 10 倍标准偏差作为检出限和定量限的估计值,再通过实际测定确定其检出限及定量限,结果如表 1 所示。

表 1 检出限和定量限试验结果

11 次空白标准偏差	检出限和定量限估计值/(mg/kg)	实际测得检出限/(mg/kg)	实际测得定量限/(mg/kg)
0.0962	0.96	0.91	1.04

根据表 1,可只本法的检出限为 0.91 mg/Kg,定量限为 1.04 mg/Kg。

2.5 验证试验

为了验证本法测定的准确性和仪器的稳定性,

按照最佳检测方法,进行加标回收实验,结果如表 2 所示。

表 2 加标回收测定 (n=6) 结果

实验组	加标量/(mg/kg)	测定量/(mg/kg)	回收率/%	RSD/%
1	30	28.97	96.6	1.18
2	60	59.59	99.3	2.65
3	100	99.18	99.18	2.12
4	120	123.45	102.9	3.14

根据表 2,本法测定小麦粉中硼砂的回收率为 96.6%~102.9%,6 次重复试验 RSD 为 1.18%~3.14%。

3 结论

利用自主设计的图像采集装置和图像处理软件,根据硼砂在酸性条件下转化为硼酸,硼酸与姜黄素显色的原理建立了基于计算机色度学的小麦粉中硼砂的检测方法,对显色条件进行了优化,得到了最佳显色条件和测定的关系公式,关系公式植入数据分析系统,当图像采集传感器采集到显色体系的图像时,系统可迅速得出小麦粉中硼砂的含量结果。该法用于实际样品分析,加标回收率为回收率为 96.6%~102.9%,RSD 为 1.18%~3.14%。该法简单易行,检测效率高。配以便携式计算机,可实现现场的快速检测和大批量样品的快速处理,适合于基层单位进行现场的快速检测,以有效控制小麦粉中常见违禁添加物硼砂的违法添加。

参考文献:

[1] 岳青. 面粉中违禁的添加物[J]. 粮食加工, 2012, 37(2):19-21.

[2] 万小兰,叶士伶. 粮食制品中掺有硼砂的检测[J]. 粮油食品科技,2003,11(4):37.

[3] 林祥. 食品中违法添加硼砂的危害与对策[J]. 现代预防医学, 2010, 37(7): 1252-1254.

[4] 黄丽,刘成梅,罗舜菁,等. 硼砂的危害及检测方法研究进展[J]. 江西食品工业, 2011,(2): 46-48.

[5] 廖惠玲,陈德云,等. 改良“姜黄试纸法”快速测定食品中的硼砂和硼酸[J]. 中国卫生检验杂志,2003,13(2): 220.

[6] 李紫薇,陶冠红,等. 流动注射分光光度法测定食品中的微量硼[J]. 食品研究与开发,2008,29(5):99-101.

[7] Harp D L. Modifications to the azomethine-H method for determining boron in water [J]. Analytica ChimicaActa, 21997,346: 373-379.

[8] 庞艳苹,赵志磊,等. 高效液相色谱法测定面制品中硼砂的含量[J]. 食品与发酵工业,2009,35(8): 126-128.

[9] 吴晴,周健. 嵌入式图像采集系统的设计与实现[J]. 电子测量技术, 2007, 30(6): 89-92.

[10] 文家昌. 基于 LabVIEW 机器视觉的产品检测平台设计与应用 [D]. 华南理工大学, 2012.