

以铋离子为探针聚瓜氨酸修饰电极 测定食品中脱氢乙酸钠

马心英, 孟令辉, 孙巧玲, 吕惠萍*, 陈美凤, 朱琪
(菏泽学院化学化工学院, 山东 菏泽 274015)

摘要:利用循环伏安法制备了聚瓜氨酸修饰电极 (polycitrulline modified electrode, pCIT/GCE), 与裸电极相比, 该修饰电极能够明显增大铋离子的氧化还原峰电流, 显示了良好的电催化作用。脱氢乙酸钠曾被用于食品添加剂, 因其对人体健康存在危害, 在 2025 年 2 月 8 日实施的我国《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB 2760—2024) 中禁止使用。脱氢乙酸钠本身无电化学活性, 不能直接用电化学方法测定, 但可以与铋离子生成配合物, 因此利用铋离子在聚瓜氨酸修饰电极上的还原峰电流随脱氢乙酸钠浓度增大而减小, 建立了一种基于铋离子为探针测定食品中脱氢乙酸钠电化学新方法。实验结果发现, 当脱氢乙酸钠浓度在 $1.00 \times 10^{-8} \sim 6.00 \times 10^{-6}$ mol/L 范围内, 铋离子的还原峰电流与脱氢乙酸钠浓度的对数呈现显著的线性关系, 避免了在电化学测定中, 因被测物质浓度增大工作曲线出现拐点而产生分段现象, 线性方程为 $i_{pc} = 113.56 - 32.38 \lg c$ (mol/L), 相关系数 $R = -0.9925$ 。脱氢乙酸钠检出限为 1.00×10^{-8} mol/L, 用于面包等样品测定, 回收率在 97.50% ~ 103.75% 之间, 具有实际应用前景。

关键词: 瓜氨酸; 脱氢乙酸钠; 铋离子; 修饰电极

中图分类号: O65

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)02-0253-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.02.040

Determination of sodium dehydroacetate using bismuth ion as probe by polycitrulline-modified electrode

MA Xin-ying, MENG Ling-hui, SUN Qiao-ling, LV Hui-ping*, CHEN Mei-feng, ZHU Qi
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Heze University, Heze 274015, China)

Abstract: A polycitrulline-modified electrode was prepared using cyclic voltammetry. Compared to the bare electrode, this modified electrode significantly enhanced the redox peak current of bismuth ions, demonstrating excellent electrocatalytic activity. Sodium dehydroacetate was once used as a food additive, but was banned in China's National Food Safety Standard for the Use of Food Additives (GB 2760—2024), implemented on February 8, 2025, due to its harmful effects on human health. Sodium dehydroacetate itself is electrochemically inactive and cannot be directly measured by electrochemical methods. However, it can form a complex with bismuth ions. Thus, a novel electrochemical method was developed to determine sodium dehydroacetate in food based on the decrease in the reduction peak current of bismuth ions on the polycitrulline-modified electrode with increasing sodium dehydroacetate concentration. Experimental results showed that when the sodium dehydroacetate concentration ranged from 1.00×10^{-8} to 6.00×10^{-6} mol/L, the reduction peak current of bismuth ions exhibited a significant linear relationship with the logarithm of sodium dehydroacetate concentration. This avoided the segmented working curve phenomenon caused by inflection points at higher concentrations in electrochemical measurements. The linear equation was: $i_{pc} = 113.56 - 32.38 \lg c$ (mol/L), with a correlation coefficient $R = -0.9925$. The detection limit for sodium dehydroacetate was 1.00×10^{-8} mol/L. When applied to bread and other samples, the recovery rate ranged between 97.50% and 103.75%, indicating promising practical applications.

Key words: citrulline; sodium dehydroacetate; bismuth ion; modified electrode

食品卫生与安全是保障人类健康的重要基础。尽管在食品加工过程中添加化学防腐剂属于行业常规操作, 但某些化学物质若过量添加于食品饮料中, 可能对人体产生有害甚至致命的后果。脱氢乙酸钠 (sodium dehydroacetate, NADH) 曾作为一种常见的食品添加剂, 具有强效杀菌抑菌功能, 常被用作奶

酪、黄油、人造奶油等乳制品以及面包、蛋糕等淀粉制品的防腐剂, 用以抑制霉菌滋生, 因此被广泛用于延长食品的保质期^[1-3]。然而 NADH 难以通过人体自然代谢排出, 过量摄入会在体内积累, 引发呕吐、意识模糊及肾功能损伤等不良反应, 引起肝毒性及肾毒性, 导致体重减轻、慢性肺水肿等严重后果,

收稿日期: 2025-09-16; 修回日期: 2025-12-10

作者简介: 马心英 (1971-), 女, 硕士, 教授, 研究方向为电分析化学及生物传感器的研究; 吕惠萍 (1985-), 女, 硕士, 高级实验师, 研究方向为电分析化学及检测, 通讯联系人, lvhui ping1225@126.com。

对人体健康造成潜在危害^[4]。最新《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB 2760—2024)于 2025 年 2 月 8 日实施^[5],已将脱氢乙酸及其钠盐在淀粉制品、面包、糕点以及焙烤馅料等食品中删除其使用规定。因此测定食品中脱氢乙酸钠含量对人体健康具有重要意义。

检测 NADH 的方法主要有高效液相色谱法(HPLC)^[6-8]、电化学发光法^[9]、气相色谱法^[10]等。尽管这些方法在准确度方面表现较好,但存在仪器昂贵、前处理繁杂等不足。电化学法具有成本较低廉、灵敏度高等优势,在食品检测等领域展现出良好的应用前景,但是用电化学方法测定脱氢乙酸钠还罕见文献报道。

铋是一种有着独特化学性质的元素^[11],与多种物质间的相互作用逐渐被人们发现。铋离子分析方法日趋多样,然而传统方法大多存在仪器复杂、操作难度较大、成本较高等因素^[12]。随着科学研究的深入,基于铋离子与特定物质结合的检测技术开始出现。瓜氨酸为非蛋白质氨基酸,利用电化学循环伏安法可将瓜氨酸聚合到玻碳电极表面,形成一层均匀的聚合物薄膜,制备成聚瓜氨酸修饰电极。与蛋白质氨基酸相比较,非蛋白质氨基酸所形成的聚合物膜更均匀稳定,对电活性物质显示了更好的电催化特性,与复合物修饰电极相比,制备方法也更为简单,重现性较好。本实验以铋离子为探针,利用铋离子与脱氢乙酸钠中阴离子生成配位化合物,从而使铋离子在聚瓜氨酸修饰电极上的还原峰电流减小,建立了以铋离子为探针测定脱氢乙酸钠的电化学新方法,为食品安全检测提供技术保障。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电化学工作站(CHI660E,上海辰华仪器有限公司);三电极体系:饱和 Ag/AgCl 电极为参比电极,铂丝电极为对电极,GCE 或 PCi/GCE 为工作电极(上海辰华仪器有限公司);电子扫描显微镜 Sirion 200(FEI, America);电子分析天平(ESJ180-4,成都市宜邦科技仪器有限公司);循环水式三抽头多用真空泵(SHZ-CB,河南省豫章实业有限公司);KQ-100 型超声波清洗器(昆山禾创超声仪器有限公司);石英亚沸高纯水蒸馏器(SYZ-550,金坛市江南仪器厂)。

瓜氨酸(阿拉丁试剂有限公司),配制成 $1.00 \times$

10^{-3} mol/L 标准溶液;脱氢乙酸钠(上海麦克林生化科技股份有限公司),配制成 1.00×10^{-3} mol/L 标准溶液;硝酸铋(天津希恩思生化科技有限公司),配制成 1.00×10^{-3} mol/L 标准溶液;无水乙醇(莱阳经济技术开发区精细化工厂);不同 pH(2.2~8.0)的酸盐缓冲溶液(PBS)均用 0.20 mol/L Na_2HPO_4 和 0.20 mol/L 柠檬酸配制;实验用水为二次蒸馏水,所用试剂均为分析纯。食品样品购自超市。

1.2 聚瓜氨酸修饰电极的制备

将玻碳电极置于麂皮上氧化铝悬浮液中抛光后,用二次蒸馏水清洗,然后将玻碳电极依次放在 1:1 硝酸、无水乙醇、二次蒸馏水中超声清洗 30 s,取出用蒸馏水冲洗,进行电极修饰。将处理的玻碳电极放入 pH 为 5.0,瓜氨酸浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 的溶液中,采用循环伏安法,在 $-1.2 \sim +2.2$ V 电位范围内,以 20 mV/s 的扫描速度循环扫描 12 段,即制得聚瓜氨酸修饰电极。

1.3 聚瓜氨酸修饰电极测铋离子

利用控制变量法进行实验,首先确定聚瓜氨酸修饰电极测定铋离子的最佳实验条件:用制备好的聚瓜氨酸修饰电极在 $-1.0 \sim 1.4$ V 电位范围内,扫速为 100 mV/s,段数为 2 段的条件下,对铋离子溶液进行测定,记录峰电位和峰电流。

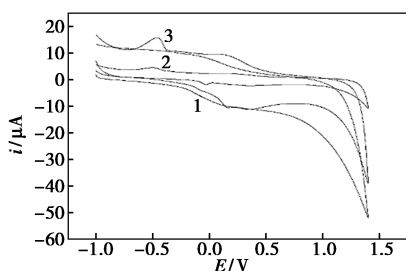
1.4 脱氢乙酸钠电化学测定

在含有 0.55 mol/L 稀硝酸、 1.0×10^{-4} mol/L 铋离子溶液中,高浓度小体积加入脱氢乙酸钠溶液,随着铋离子溶液中脱氢乙酸钠浓度的增大,铋离子还原峰电流与脱氢乙酸钠浓度的对数呈线性关系减小,从而实现以铋离子为探针测脱氢乙酸钠含量。

2 实验结果与分析

2.1 铋离子在聚瓜氨酸修饰电极上的电化学行为分析

如图 1 所示,用聚瓜氨酸修饰电极在测定空白溶液时曲线平滑,没有出现氧化还原峰(曲线 1);与裸电极(曲线 2)相比,修饰电极测定铋离子时出现较明显的还原峰(曲线 3),峰电流增大。裸电极测定铋离子的还原峰电流值为 $i_{pc} = 9.19 \times 10^{-6}$ A, $E_{pc} = -0.51$ V;修饰电极测定还原峰电流值为 $i_{pc} = 4.84 \times 10^{-5}$ A, $E_{pc} = -0.46$ V,以上数据表明,修饰电极对铋离子的电化学反应具有较强的催化增强效应,铋离子在聚瓜氨酸修饰电极上的还原峰电流是裸电极的 5.27 倍,大大提高了测量的灵敏度。



1—空白溶液;2—裸电极测定铋离子溶液(10 μmol/L);
3—修饰电极测定铋离子溶液(10 μmol/L)

图1 聚瓜氨酸修饰电极测定空白溶液和铋离子溶液(10 μmol/L)、裸电极测定铋离子溶液(10 μmol/L)的循环伏安对比图

2.2 修饰电极最佳聚合条件的讨论

实验是以铋离子为探针测定脱氢乙酸钠,因此首先讨论电极的修饰条件对铋离子电催化效果的影响。利用控制变量法分别讨论了瓜氨酸聚合底液的pH、聚合段数、扫描速度、高低电位及时间对修饰电极测定铋离子电流大小的影响。实验结果表明,当聚合底液的pH为5.0,聚合段数为12段、扫描速度为20 mV/s、聚合电位范围为-1.2~2.2 V时,所制备的聚瓜氨酸修饰电极对铋离子的氧化还原反应催化效果最好。

2.3 聚瓜氨酸修饰电极的聚合循环伏安法曲线

图2为在优化后的聚合条件下,瓜氨酸在玻碳电极表面的聚合循环伏安曲线,在扫描的第一周,在-0.50 V出现一个还原峰,1.80 V出现一个氧化峰,随着扫描周数的增加,氧化还原峰的电流均逐渐增大,但增加的幅度逐渐减小,增加到一定程度趋于稳定,表明瓜氨酸在电极表面发生了聚合反应。聚合结束后可观察到电极表面有一层深蓝色膜存在。图3(a)为裸玻碳电极的扫描电镜图,图3(b)为聚瓜氨酸修饰电极表面的扫描电镜图,与裸玻碳电极相比,可观察到在修饰电极表面形成了一层较为均匀的膜状物。

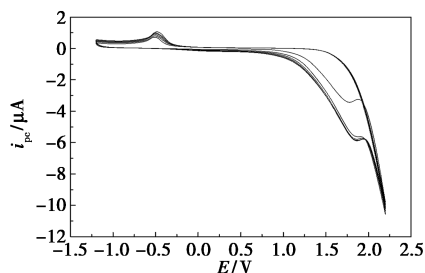
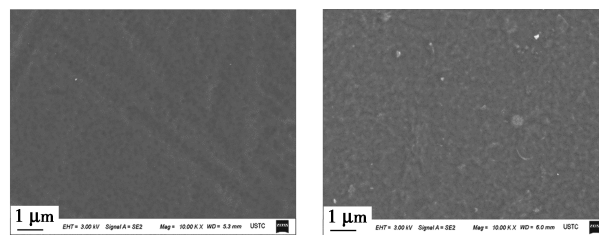


图2 聚瓜氨酸修饰电极最优聚合的循环伏安图



(a) 玻碳电极表面

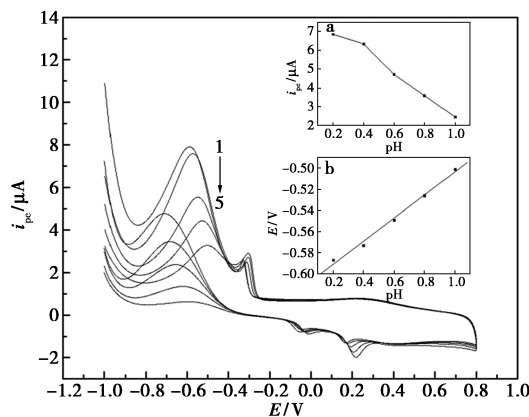
(b) 聚瓜氨酸修饰电极

图3 玻碳电极表面和聚瓜氨酸修饰电极表面电子扫描显微镜图

2.4 测定铋离子的最优条件

2.4.1 铋离子最优 pH 的选择

在电位范围为-1.0~0.8 V,段数 $n=2$,扫速 $\nu=100$ mV/s 的条件下,通过改变测定硝酸铋溶液的pH进行实验,循环伏安曲线实验结果如图4所示。从图4内插图a可见,当pH在0.2~1.0区间时,氧化峰电流表现出下降的趋势,峰电位呈现线性增大变化规律,pH=0.2时峰电流到达最大值;图4内插图b表明,溶液pH与铋离子还原峰电位(E_{pc})呈线性关系,线性方程为 $E_{pc} = -0.61 + 0.10 \text{ pH}$,相关系数 R 为0.995 8。



pH: 1—0.2; 2—0.4; 3—0.6; 4—0.8; 5—1.0

内插图 a 为测定底液不同 pH 对铋离子的还原峰电流影响

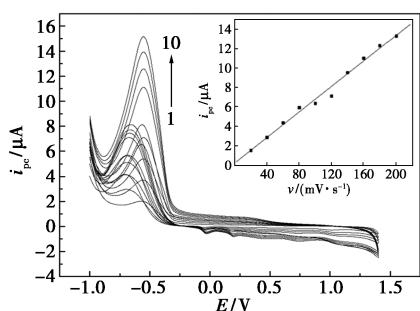
内插图 b 为铋离子还原峰电位与溶液 pH 关系曲线

图4 不同 pH 底液中铋离子在聚瓜氨酸修饰电极上变化的 CV 曲线

2.4.2 铋离子最优扫速(ν)的选择

在电位范围为-1.0~0.8 V,测定的铋离子溶液的浓度为 1.0×10^{-4} mol/L (pH=0.2),段数 $n=2$ 的条件下,不断改变扫速(ν)。如图5所示,峰电流值随着扫描速率的增大而增大,呈不断递增趋势。但扫描速率过大,灵敏度会降低,故铋离子最优扫描速率 ν 为100 mV/s。从图5内插图可知, i_{pc} 与 ν 之间有良好的线性关系, $i_{pc} = 2.02 \times 10^{-5} + 6.57 \times 10^{-6} \nu$

(mV/s), $R=0.9946$, 从而表明铋离子的电化学还原过程受吸附过程控制。



1~10;20,40,60,80,100,120,140,160,180,200 mV/s
内插图为铋离子在聚瓜氨酸修饰电极上的还原峰电流随扫描速率的变化关系曲线

图 5 铋离子在聚瓜氨酸修饰电极上随不同扫速变化的 CV 曲线

2.4.3 铋离子最优高及低电位的选择

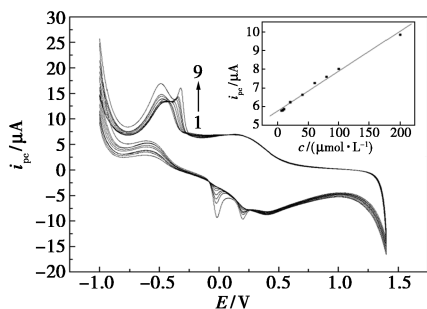
在硝酸铋溶液 pH 为 0.2, 扫描段数 $n=2$, 扫速 $\nu=100$ mV/s 的实验条件下, 分别改变高低电位进行实验, 结果表明电位范围为 $-1.0\sim 1.4$ V 时, 测得铋离子的还原峰电流最大。

2.4.4 铋离子最优搅拌时间的选择

在硝酸铋溶液 pH=5.0, 电位范围为 $-1.0\sim 1.4$ V, 段数 $n=2$, 扫速 $\nu=100$ mV/s 的条件下只改变溶液中磁子搅拌时间。实验结果表明, 随搅拌时间的延长, 峰电流先变大后变小, 在第 30 s 时铋离子还原峰电流出现最大值, 因此, 搅拌时间选择 30 s。

2.5 铋离子的线性范围测定

在最佳实验条件下, 依次增大铋离子的浓度, 利用循环伏安法测定工作曲线, 铋离子的还原峰电流与其浓度呈良好的线性关系 (图 6), 线性范围为 $6.00\times 10^{-6}\sim 2.00\times 10^{-4}$ mol/L, 线性方程式为 $i_{pc} = 5.77\times 10^{-5} + 2.12\times 10^{-7}c$ (mol/L), 相关系数 $R =$



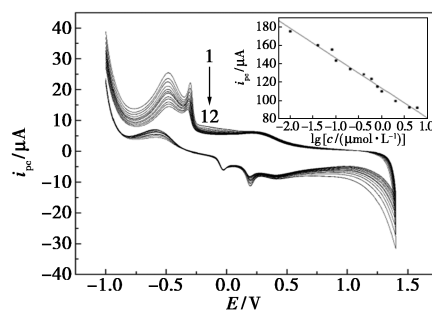
1~9;6.0,8.0,10.0,20.0,40.0,60.0,80.0,100.0,200.0 μmol/L
内插图为铋离子溶液浓度与其还原峰电流的线性关系图

图 6 聚瓜氨酸修饰电极测定铋离子随浓度变化 CV 曲线

0.9947 。检出限为 6.00×10^{-7} mol/L。

2.6 脱氢乙酸钠的线性范围测定

在最佳实验条件下, 在测定铋离子的线性范围内选择其浓度为 1.00×10^{-4} mol/L 作为探针底液, 依次增大脱氢乙酸钠浓度, 利用循环伏安法对其进行测定。聚瓜氨酸修饰电极上铋离子的还原峰电流随脱氢乙酸钠浓度变化 CV 曲线如图 7 所示, 结果表明, 铋离子的还原峰电流与脱氢乙酸钠的浓度的对数呈现良好的线性关系, 线性范围为 $1.00\times 10^{-8}\sim 6.00\times 10^{-6}$ mol/L, 线性方程 $i_{pc} = 113.56 - 32.38\lg c$ (mol/L), 相关系数 $R = -0.9925$ 。脱氢乙酸钠检出限为 1.00×10^{-8} mol/L。



1~12;0.01,0.04,0.08,0.10,0.20,0.40,0.60,0.80,1.0,2.0,4.0,6.0 μmol/L

内插图为脱氢乙酸钠浓度的对数与铋离子还原峰电流的线性关系图

图 7 聚瓜氨酸修饰电极上铋离子还原峰电流随脱氢乙酸钠浓度变化 CV 曲线

2.7 修饰电极重现性的测定

利用聚瓜氨酸修饰电极对 1.00×10^{-5} mol/L 的铋离子重复测定 6 次, 根据其还原峰电流计算相对标准偏差 $RSD=1.7\%$, 说明修饰电极具有良好的重现性。当修饰电极分别储存 1、5、10 d 后, 初始电流响应分别维持在 98.8%、98.1%、97.4% 的水平, 表明聚瓜氨酸修饰电极具有良好的稳定性。

2.8 干扰实验

在测定脱氢乙酸钠的最佳条件下, 且相对误差小于 $\pm 5\%$ 的情况下, 探讨了一些阳离子、阴离子以及氨基酸对测定脱氢乙酸钠影响。结果表明, 50 倍浓度的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 、谷氨酸、赖氨酸、葡萄糖对于实验均不造成干扰。

2.9 样品的测定

2.9.1 样品的处理

首先, 称取面包样品 10.0 g, 粉碎后置于 100 mL 烧杯中, 加入 40.0 mL 蒸馏水, 振摇 20 min, 静置一段时间, 用抽滤机进行抽滤, 残渣加入适量蒸馏水,

再用抽滤机做处理后,将 2 次滤液合并转移至 100.00 mL 容量瓶中,定容至刻度。

称取蛋糕样品 10.0 g,粉碎后置于 100 mL 烧杯中,处理方法同上。

2.9.2 目标物样品回收率的测定

在最佳实验条件下,采用循环伏安法利用聚瓜氨酸修饰电极测定样品溶液脱氢乙酸钠含量及其回收率,实验结果如表 1 所示。

表 1 样品的回收率的测定 ($n=3$)

样品	样品测定值/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	加入的标准量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	样品的测定总量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %
面包	0.31	0.40	0.72	102.50
	0.86	0.80	1.69	103.75
	4.94	4.00	8.87	98.25
蛋糕	0	0.40	0.39	97.50
	0	0.80	0.81	101.25
	0	4.00	4.11	102.75

3 结论

本实验在瓜氨酸溶液 $\text{pH} = 5.0$, 电位区间 $-1.2 \sim -2.2 \text{ V}$ 范围内,以 100 mV/s 的扫描速率进行 12 段循环伏安聚合,成功制备了聚瓜氨酸修饰电极。通过优化实验最终确定了探针铋离子的最佳 pH 为 0.2,工作电位窗口为 $-1.0 \sim 1.4 \text{ V}$,扫速为 100 mV/s ,搅拌时间为 30 s,在该最佳条件下,用聚瓜氨酸修饰电极以铋离子为探针测定脱氢乙酸钠的工作曲线,进而测定样品中脱氢乙酸钠的含量,该方法具有良好的稳定性和重现性,灵敏度较高,用于食品中脱氢乙酸钠的测定,具有一定的实际应用前景。

参考文献

- [1] 董岩岩.脱氢乙酸钠对鸡血管钙化的影响及维生素 K2 的保护作用[D].扬州:扬州大学,2024.
- [2] 刘峰,徐飞,袁秀娟,等.一起牛奶中脱氢乙酸钠中毒事件调查分析[J].中国食品卫生杂志,2019,31(5):490-493.
- [3] 李颖.面包糕点添加剂新变动:脱氢乙酸钠退出部分食品领域[J].中国质量万里行,2025,(2):80.
- [4] Aggarwal R, Rani C, Swati. Dehydroacetic acid and its derivatives as starting synthons for synthesis of heterocyclic compounds[J]. Heterocycles: An International Journal for Reviews and Communications in Heterocyclic Chemistry, 2017, 94(7): 1197-1244.
- [5] 陈钊琦.国家卫生健康委发布 50 项新食品安全国家标准[N].中国食品安全报,2025-03-29(A01).
- [6] 邓迎春,徐晓楠,郭旭光,等.高效液相色谱法同时测定食品中安赛蜜、苯甲酸(钠)、山梨酸(钾)、脱氢乙酸(钠)和糖精钠[J].中国卫生检验杂志,2020,30(8):918-921.
- [7] Chen K H, Liu C C, Lu S Y, et al. Rapid microfluidic analysis detection system for sodium dehydroacetate in foods[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 427: 131530.
- [8] Sordino M, Lazzaro F, Borzi M A, et al. Dehydroacetic acid in cheese and cheese coating: Results of official control in Italy[J]. Food Additives & Contaminants: Part B, 2018, 11(1): 75-81.
- [9] Hui P, Zhang L, Gao W, et al. Detection of sodium dehydroacetate by tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (II) electrochemiluminescence[J]. Chemelectrochem, 2017, 4(7): 1702-1707.
- [10] Toyoda M, Suzuki T, Ito Y, et al. Establishment of a determination method for sorbate, dehydroacetate, benzoate, salicylate, and esters of p-hydroxybenzoic acid in various foods[J]. Eisei Kagaku, 1977, 23(2): 100-105.
- [11] Najdanovic M S, Kostic M M, Petrovic M M, et al. Effect of electrochemical synthesis parameters on the morphology, crystal and chemical structure, and sorption efficiency of basic bismuth nitrates[J]. Molecules, 2025, 30(5): 1020.
- [12] 张敏,刘冬杰,魏忆,等.三价铋离子掺杂发光材料研究进展[J].发光学报,2023,44(12):2098-2119. ■

昊华科技西南院低碳工艺成功应用于中石油 CCUS 项目

近日,中国石油华北石化公司 20 万 t/a 二氧化碳捕集 纯二氧化碳,产品纯度超 99%。

利用项目(CCUS)顺利投产,产出合格液体二氧化碳,一次 该项目投产后,每年可捕集 20 万 t 二氧化碳,减排量

开车成功。该项目采用昊华科技下属西南化工研究设计院 相当于植树近 800 万棵,不仅实现“炼化减碳+油田增油”

有限公司(简称“西南院”)的 VPSA 低能耗回收二氧化碳 的双赢,更助力京津冀地区空气质量改善,彰显出西南院在

和 PTSA 干燥工艺,成功从制氢装置变气中高效捕集并提 低碳技术领域的创新实力与产业支撑作用。(昊华科技)