

三甲胺测定方法的研究进展*

邓后勤¹ 夏延斌¹ 邓友光² 危小湘¹

1(湖南农业大学食品科技学院,长沙,410128) 2(武汉大学软件工程国家重点实验室,武汉,430072)

摘 要 介绍了三甲胺的理化性质、用途和特点,概述了三甲胺测定的应用范围及测定方法,并提出了测定三甲胺方法的发展方向。

关键词 三甲胺,测定,综述

1 三甲胺的理化性质、用途和特点

据《化工产品物性辞典》介绍,三甲胺英文名称为 trimethylamine,分子式(CH_3)₃N,其无水物为无色液化气体。有鱼腥的氨气味。能溶于水、乙醇和乙醚。易燃烧,自燃点 190℃。相对密度 0.632(20/4℃)。

三甲胺用作消毒剂、天然气的警报剂、分析试剂和有机合成原料。也用作医药、农药、照相材料、橡胶助剂、炸药、化纤溶剂、表面活性剂和染料的原料。

三甲胺有毒,对人的嗅觉阈浓度 0.002 mg/L。浓的三甲胺水溶液能引起皮肤剧烈的烧灼感并使其潮红;洗去溶液后,皮肤上仍残留点状出血,并在短时间内感觉疼痛。

2 三甲胺测定的应用范围

2.1 食品检验

氧化三甲胺广泛分布于猪肉、鱼和虾中,氧化三甲胺会在微生物和酶的作用下降解生成三甲胺和二胺,随着鲜度下降,三甲胺的体积分数会越来越高^[1-3]。施宁^[2]、胡彩虹^[3]和金良正^[4]等人通过检测三甲胺气体的含量判断猪肉、鱼和虾的新鲜程度。

Silvia Ampuero 等人^[5]通过检测牛乳中三甲胺含量,来诊断乳牛是否患有“鱼腥味综合症”。

2.2 环境监测

有机胺类物质是仅次于有机硫化合物的恶臭污染物,主要包括三甲胺、甲胺、乙胺等。其中三甲胺是排放量大,嗅阈值低的恶臭污染物,是恶臭污染控制的主要对象之一。我国的恶臭控制标准中规定三甲胺的限制标准为 0.05~0.45 mg/m³^[6]。

因此,对污染源所排放的有害物质如三甲胺进行

分析,是对污染进行有效治理的前提,同样也可以对治理效果进行评价^[7,8]。

2.3 医学诊断

Graham^[9]等人通过检查人尿中的三甲胺浓度来诊断疾病,如果检测到人尿中的三甲胺浓度高和氧化三甲胺浓度降低到三甲胺浓度的 55% 以下,就可诊断病人是患有鱼腥味综合症。

2.4 质量控制

2.4.1 饲料

胆碱是动物生长不可缺少的水溶性维生素,氯化胆碱是目前最直接、最经济的补充动物胆碱的一种常用的饲料添加剂。其中,三甲胺含量是衡量产品质量的重要项目之一^[10,11]。

2.4.2 化合物

甜菜碱盐酸盐作为畜禽的新型营养再分配剂,能促进生长、重新分配脂肪、明显改善肉质,而且是高效的甲基供体。甜菜碱盐酸盐在合成中用三甲胺作原料,三甲胺可以转变成具有致癌作用的亚硝基胺基化合物。因此,必须控制甜菜碱盐酸盐中三甲胺的含量^[12]。

二甲胺作为脂肪醇催化胺化剂叔胺的主要原料之一,其纯度与胺化反应的质量有直接的关系。二甲胺中的不纯物一般为甲胺或三甲胺。对二甲胺中三甲胺的含量进行监测是很有必要的^[13]。

2.4.3 复合高分子材料

当残余三甲胺含量较高时,会从复合材料中慢慢散发出来,损害人体健康。因此,国际上对酚醛类复合高分子材料中残余三甲胺的含量有严格的控制^[14]。

3 检测方法

3.1 感官分析方法

裘迪红等人^[15]对鲐鱼蛋白质水解液的腥味进行

第一作者:硕士研究生,工程师。

* 国家星火项目资助(No. 2004EA780050)

收稿日期:2005-09-16

综合评分法。其腥味评定标准:0,无腥味;1,略有腥味;2,腥味较弱;3,有腥味;4,腥味一般;5,腥味偏重;6,腥味较重;7,腥味很重。

感官分析是利用人的感官做检验,而人的感官状态很难保持稳定,受环境、身体、感情等很多因素的影响。但感官分析方法简单,实用,有时一般理化分析方法还达不到感官方法的灵敏度,有时其理化性能尚不明瞭,但用感官可以感知^[16]。

3.2 化学分析法

3.2.1 酸碱滴定法

李秋小^[13]等人用盐酸标准溶液滴定三甲胺和二胺的混合物,得总的胺摩尔数,再用乙酸酐作为掩蔽剂,则样品中二甲胺(包括甲胺)和乙酸酐反应成酰胺而不呈碱性,再用盐酸标准溶液滴定测得三甲胺的摩尔数,由三甲胺摩尔数和总胺摩尔数即可计算样品中二甲胺的含量。这是利用了“强酸滴定一元弱碱”原理^[17]。

酸碱滴定法是以酸碱中和反应为基础建立起来的一种分析方法,是应用比较广泛的滴定分析方法。酸碱滴定法反应速度快,简单,副产物少^[17]。

3.2.2 凯氏定氮蒸馏法

韩书霞等人^[10]把有机铵化合物用 NaOH 溶液碱化,经蒸馏转化为氨逸出,用已知量的过量盐酸溶液吸收,在甲基红-亚甲基蓝混合指示剂存在下,用 NaOH 标准滴定溶液进行返滴定。

凯氏定氮蒸馏法测定三甲胺含量,测定的不仅仅是游离三甲胺含量,而其中的铵盐等物质,均能检测出来。这也是凯氏定氮蒸馏法的测定结果比分光光度法的测定结果高的原因。此方法简便、快速,不仅节约了检测时间和成本,还能够达到监控氯化胆碱样品中掺入铵盐等化合物的目的。

3.3 仪器分析法

3.3.1 气敏电极法

气敏电极^[18]是将指示电极(离子选择性电极)与参比电极装入同一个套管中,做成一个复合电极,实际上是一个化学电池。该电极由透气膜、内充溶液、指示电极与参比电极等组成。待测气体通过透气膜进入内充溶液发生化学反应,产生指示电极响应的离子或使指示电极响应的离子浓度发生变化,通过电极电位变化反应待测气体的浓度。

三甲胺是鱼和贝类腐败时产生的一种气体,其含量大小能直接反映鱼和贝类的新鲜程度,1980 年代末日本就开始研制用气体传感器测量三甲胺含量来

判断海鱼和贝类新鲜程度的方法^[19]。

在敏感功能材料方面,目前仍以 SnO_2 为主,但近来其他新型金属氧化物不断开发出来,如 In_2O_3 ^[19], WO_3 ^[20], Y_2O_3 ^[21], TiO_2 ^[22,23], LnBO_3 (ABO_3 型化合物), $\text{BaTiO}_3 \sim \text{CuO}$, NiO/CuO 等^[24]。另外采用超微粒化技术控制材料粒径可达到提高灵敏度的目的,如常用溶胶-凝胶法等^[19]。

采用表面修饰技术对已有的气敏元件进行改性研究很盛行,除了常用的表面掺杂技术外,近来还采用表面氧气处理技术及表面催化技术,大大推进了气敏元件向高灵敏、高选择、高稳定性方面发展的进程^[24]。如高选择的 TiO_2 敏感材料制成的 TMA 气敏元件^[22,23],以 AT 切割压电石英晶体为基体的 TMA 气敏元件^[2],掺铝氧化锌厚膜 TMA 气敏元件^[25]。

气体传感器设计结构上也有较大进展,薄膜型,特别是半导体薄膜型的气体传感器发展较快。吴英才^[26]利用国产氩离子束镀膜机,在非超高真空度 (1.45×10^3 Pa) 下,在 N 型硅片上淀积一层 $\text{TiO}_2 \cdot \text{In}$ 膜,用常规蒸铝制成 $\text{Al/TiO}_2 \cdot \text{In/Si}$ 的 MIS 结构。管玉国等人^[27]采用等离子增强化学气相沉积 (PECVD) 技术淀积了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 双层气敏薄膜,并对表面进行了 In 修饰,得到了高性能的 TMA 气体传感器。

童茂松等人^[28]采用等离子增强化学气相沉积 (PECVD) 和溶胶-凝胶技术制备了 $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ 双层薄膜,将该薄膜沉积在带有金梳状电极的陶瓷管和硅片上。该双层薄膜对三甲胺具有高灵敏度、良好的选择特性和快速的响应恢复特性。

3.3.2 分光光度法

韩书霞等人^[10]把试样经无水甲苯萃取,三甲胺和苦味酸反应生成黄色苦味酸三甲胺盐,在 410nm 处测量萃取溶液的吸光度,用标准曲线法进行定量分析。

分光光度法是利用分光光度计来测定有色溶液的吸光度,从而确定物质含量的一种分析方法^[17]。分光光度法灵敏度高,准确度高,操作简便快速,易于实现自动化。

3.3.3 气相色谱法

气相色谱法是以惰性气体 (N_2 、He、Ar、 H_2 等) 为流动相的柱色谱技术,其应用于分析化学领域,并与适当的检测手段相结合,就构成了气相色谱分析法。具有分离效率高,选择性高,灵敏度高,分析速度快等

特点^[18,34]。

至今,气相色谱法测定三甲胺研究较多,主要有以下特点:

(1)《空气质量三甲胺的测定气相色谱法》GB/T14676-1993,陶雪^[29],钱瑾^[30],朱仁康^[31],侯一斌^[7]等人的方法是对气体中的三甲胺测定方法;朱仁康^[31],徐水平^[8]等人的方法是对液体中的三甲胺测定方法;陈皓^[14],胡彩虹^[3],金良正^[4],夏枚生等人^[12]的方法是对固体中的三甲胺测定方法。

(2)检测液体中的三甲胺,直接取样;检测气体中的三甲胺,使用有吸附剂的采样管采样;检测固体中的三甲胺,通过萃取法提取三甲胺。

(3)除了朱仁康等人^[31]使用了氮磷检测器(NPD),其他人的方法都是使用氢火焰离子化检测器(FID)。

(4)以上方法使用的色谱柱,有玻璃柱,不锈钢柱,毛细管柱;对于填充柱,其载体和固定液也因方法而异。

(5)所有的气路系统都是载气: N_2 ,纯度大于99.99%;燃烧气: H_2 ,纯度99.9%。助燃气:空气。但各方法的各种气流速度不同。

(6)所有方法都是恒温色谱。对温度控制系统柱温,52~150℃;汽化室温度,150~180℃;检测室温度,150~300℃。

(7)所有的定量计算方法都是外标法,根据三甲胺峰面积进行定量。

(8)所有方法灵敏度高,重现性好;甲胺类物质在NPD上的灵敏度大大高于FID,NPD特别适用于检测环境试样中低含量甲胺类有机物的监测。

3.3.4 离子色谱法

离子色谱法是一种新型的离子交换色谱技术,离子色谱法与普通离子交换色谱法的差别通常在于分离柱之后增加一个抑制柱^[32]。

丁永胜等人^[11]采用抑制型阳离子交换色谱法测定饲料中的氯化胆碱和常见掺假物三甲胺的含量。选用阳离子交换色谱柱(250 mm×4 mm)和8.5 mmol/L H_2SO_4 淋洗液,抑制型电导检测,在16 min内分离测定了包括胆碱和三甲胺在内的8种阳离子。胆碱和三甲胺的最小检出限分别为0.1 mg/L和0.05 mg/L。方法回收率为99.25%~102.5%。该方法具有灵敏度高、选择性强、操作简单等优点。

3.3.5 液相色谱法

Consuelo Cháfer-Pericás 等人^[33]用一个便携式

的Buck-Genie VSS-5泵完成空气采样。用流量计测量流量。色谱分析的系统包括了1组(共4个)泵,1个100 L样品圈注射器,1台紫外检测器。检测器连接了一个数据系统用来数据采集和存贮。检测器在262 nm操作。分析柱是LiChrospher 100 RP18,5m,125 mm×4 mm。预柱20 mm×2.1 mm,填满Hypersil ODS- C_{18} ,30m;固定相被安置在注射器和分析柱之间。预柱和分析柱通过一个自动六通阀连接。

首先,冲洗空气以15 mL/min流速通过填满 C_{18} 的固相提取筒达15 min。其次,三甲胺从固相提取筒放出,并且注入色谱分析系统。被分析物有选择性地被保留在预柱,并且同时注射的9-苄基甲基氯甲酸酯(FMOC)与三甲胺发生衍生。最后,TMA-FMOC衍生物转移到分析柱,并且在262 nm处检测。三甲胺回收率是(96%±7%)(n=12),检出限是0.05 g。此方法运用于测量三甲胺含量在0.25~2.5 g之间的空气,线性好,重现性好和准确性高。

3.3.6 质谱法

Silvia Ampuero 等人^[5]开发了简单、迅速、可靠和高度自动化分析方法用来检测牛乳中的三甲胺。该方法使用的质谱仪带有电子鼻。使用一个提供电子鼻系统的友好界面的多维分析软件,通过数字PCA用来检测三甲胺。一批自然产生和没有自然产生的三甲胺的瑞典牛乳样品用来比较这个新方法 with 感官分析和动态顶空(DHS)气相色谱(GC-FID)。结果显示,这3种分析方法有很好的一致性。这个新方法有更低的检测极限(0.5 mg/kg)。这是在牛乳里定量测定三甲胺的最新方法。

3.3.7 气相色谱-质谱联用分析技术

在色谱-质谱联用分析中,色谱主要对样品中的各组分起高效分离作用;质谱则对被分离的单一组分进行质量数的分析鉴定。

Reiner Ranau 等人^[34]使用1台可控制微处理器通过吸着剂管收集气体样本。被吸附的化合物通过热解吸作用进入低温冷阱和随后进行气相色谱分离,然后同时进行气味测定和质谱测定。

质谱仪的离子源由电子能量为70eV电离器控制,扫描范围是35~250 m/z,数据采集率是6.35 scans/s。

Graham A Mills 等人^[9]使用的GC-MS系统是一台气体色谱分析仪连接一台四极杆式质谱仪。GC的毛细管柱30m×30.25 mm×0.25 mm。使用了一个狭窄口径(0.75 mm)的固相提取注射衬垫。

3.3.8 毛细管电泳法

将开管柱气相色谱理论与技术应用于经典电泳,从而产生一种新的高效的分离模式,高效毛细管电泳;该方法用在分离许多生化物质要优于一般色谱法^[32]。

Maike Timm 等人^[35]开发了一种快速、敏感和同时定量测定在鱼提取物里的氨、二甲胺、三甲胺和氧化三甲胺的方法。

基于间接紫外检测的毛细电泳法,已被开发应用在分离和测定非发色团无机正离子和阴离子。毛细管电泳的分离效率高,分析时间短,最小的溶剂和样品要求,并且大峰分离能力强。另外,这是一种用途非常多的分离方法,因为其选择性可通过对含水缓冲液的调整或改变缓冲液的酸碱度而被广泛地调整。间接探测方法是对测量原始而没有发生衍生作用的物质如季胺特别有效^[35]。

Maike Timm 等人^[35]使用的仪器是惠普毛细电泳法系统,装备有缓冲液加注系统,紫外二极管阵列探测器,自动取样器和惠普的熔融石英毛细管(有效长 56 cm,总长 64.5 cm,内径 50 mm)。惠普工件站具有手动基线的位置,用于计算峰面积;使用内标法和外标法确定被分离的组分的峰和峰面积。

4 展 望

到目前为止,研究三甲胺测定的方法已非常多,各种方法都有其长处与不足。虽然国家已制定了一个《空气质量三甲胺的测定气相色谱法》国家标准,但目前还没有一种比较通用的三甲胺的测定方法。

在今后的研究中,首先,是研究如何使用更高效、快捷、准确的仪器分析方法来检测三甲胺;其次,是研究比较通用的三甲胺的测定方法。最后,是研究设备简单,操作方便的三甲胺的测定方法。

随着科技的发展,人们对分析方法研究的深入,一定能够研究出比较理想的三甲胺的测定方法。

参 考 文 献

- 1 丁耐克. 食品风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996. 248~249
- 2 施 宁, 马灵芝, 赵常志. 鱼鲜度检测仪的设计[J]. 传感器技术, 2003, 22(5): 29~30
- 3 胡彩虹, 许梓棠. 气相色谱法测定猪肉、鱼和虾中三甲胺的含量[J]. 食品科学, 2001, 22(5): 62~64
- 4 金良正, 喻开端. 肉品中三甲胺的提取及气相色谱测定[J]. 中国公共卫生, 2000, 16(6): 548~549
- 5 Silvia Ampuero, Thierry Zesiger, Victoria Gustafsson, et al. Determination of trimethylamine in milk using an MS based electronic nose[J]. Eur Food Res Technol, 2002, 214: 163~167
- 6 殷 峻, 陈英旭, 刘 和. 三甲胺降解细菌的分离、降解特性及其系统发育分析[J]. 环境科学学报, 2004, 24(5): 883~889
- 7 侯一斌, 苏海鹰, 李 冰, 等. 工厂废气中恶臭污染物的测定[J]. 化学与粘合, 1999(1): 45~47
- 8 徐水平. 废水中甲胺类和甲醇含量的测定[J]. 化工生产与技术, 2000, 7(6): 21~22
- 9 Graham A Mills, Valerie Walker, Hyekal Mughal. Quantitative determination of trimethylamine in urine by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B, 1999, 723: 281~285
- 10 韩书霞, 林晶, 王德红. 粉剂氯化胆碱中三甲胺含量的测定[J]. 化工标准. 计量. 质量, 2005(5): 39~42
- 11 丁永胜, 牟世芬. 离子色谱法测定饲料中氯化胆碱和三甲胺的含量[J]. 色谱, 2004, 22(2): 174~176
- 12 夏枚生, 胡彩虹. 气相色谱法快速测定甜菜碱盐酸盐中三甲胺的含量[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 1999, 25(6): 608~610
- 13 李秋小, 侯素珍, 邢英站, 等. 二甲胺中三甲胺含量的分析[J]. 日用化学工业, 2005(5): 50~51
- 14 陈 皓, 陈 玲. 酚醛类高分子复合材料中残余三甲胺的萃取及气相色谱分析[J]. 色谱, 2000, 20(1): 84~86
- 15 裘迪红, 周 涛, 戴志远, 等. 鲈鱼蛋白质水解液脱苦脱腥的研究[J]. 食品科学, 2001, 22(5): 37~39
- 16 吉 喆, 范畅, 王维基. 感官分析方法[M]. 乌鲁木齐: 新疆科技卫生出版社, 1994. 2
- 17 刘灿明, 王 H 为. 无机及分析化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999. 9
- 18 刘约权. 现代仪器分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 1998
- 19 程知萱, 潘庆谊, 王廷富, 等. 溶胶-凝胶法制备的纳米 In_2O_3 气敏性能研究[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2002, 17(5): 3~6
- 20 Adhoum N, Monser L, Sadok S. Flow injection potentiometric detection of trimethylamine in seafood using tungsten oxide electrode[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 478: 53~58
- 21 Zhang Z Y, Xu K, Xing Z, et al. A nanosized Y_2O_3 -based catalytic chemiluminescent sensor for trimethylamine[J]. Talanta, 2005, 65(4): 913~917
- 22 孙海波, 王 强, 裴素华, 等. 响应三甲胺气体低阻 TiO_2 基气体传感器研制(英文)[J]. 微纳电子技术, 2003(12): 28~31

- 23 张忠孝, 孟阿兰, 李厚福. 测量鱼鲜度的三甲胺 [$N(CH_3)_3$] 半导体金属氧化物传感元件的研制[J]. 传感器技术, 1995(3): 31~34
- 24 孙良彦. 气体传感器研究的新动态[J]. 气体传感器, 1995(1): 5~5
- 25 石嵩如, 刘克强. 掺铝氧化锌薄膜制备及对三甲胺的海产品鲜度的敏感性[J]. 海洋与湖沼, 1997, 28(5): 549~551
- 26 吴英才. 三甲胺 [$N(CH_3)_3$] MIS 传感器的研制[J]. 湛江海洋大学学报, 1998, 18(3): 54~56
- 27 管玉国, 戴国瑞, 南金, 等. 薄膜型 TMA 气体传感器的研制[J]. 传感技术学报, 1997(4): 38~43
- 28 童茂松, 戴国瑞, 何秀丽, 等. TiO_2/V_2O_5 双层薄膜的 TMA 气敏特性研究[J]. 传感器技术, 2000, 19(4): 5~6, 10
- 29 陶雪, 宋景平, 季永平. 车间空气中三甲胺的气相色谱测定法[J]. 工业卫生与职业病, 2000, 26(6): 367~369
- 30 钱瑾, 夏凡, 忻雯怡, 等. 气相色谱法测定环境空气中三甲胺[J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(6): 29~30
- 31 朱仁康, 王逸虹, 侯定远. 甲胺、二甲胺及三甲胺的气相色谱测定[J]. 中国环境监测, 2000, 16(1): 19~21
- 32 方惠群, 于俊生, 史坚. 仪器分析[M]. 北京: 科学出版社, 2002
- 33 Consuelo Cháfer-Pericás, Rosa Herráez-Hernández, Pilar Campíns-Falcó. Selective determination of trimethylamine in air by liquid chromatography using solid phase extraction cartridges for sampling[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1042: 219~223
- 34 Reiner Ranaú, Hans Steinhart. Identification and evaluation of volatile odor-active pollutants from different odor emission sources in the food industry[J]. Eur Food Res Technol, 2005, 220: 226~231
- 35 Maike Timm, Bo M. Jorgensen. Simultaneous determination of ammonia, dimethylamine, trimethylamine and trimethylamine-n-oxide in fish extracts by capillary electrophoresis with indirect UV-detection[J]. Food Chemistry, 2002, 76: 509~518

Advances on the Method of Determination Trimethylamine

Deng Houqin¹ Xia Yanbin¹ Deng Youguang² Wei Xiaoxiang¹

1(Food Science and Technology College, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

2(The State Key Laboratory of Software Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

ABSTRACT An introduction of the physicochemical properties, function, and characteristic of Trimethylamine and a summary of the application of the determination of Trimethylamine were presented. A review of the determination of Trimethylamine was given in detail, and some trends of development in the field was proposed.

Key words trimethylamine, determination, review

信
息
窗

为企业 提供进口生化试剂

目前我国食品和发酵领域的工业企业已经进入大型化、标准化和国际化发展阶段,企业自身的研发规模和水平都有显著提高,对于进口生化试剂的数量和质量的需求急剧增加。但是由于国内进口生化试剂针对企业的市场服务机制尚不完善,经常出现订货出现误差、供货延期甚至不能有效交货等现象,严重影响了企业生产和科研工作的正常进行。

中国食品发酵工业研究院为了更好地服务于行业,满足企业对进口试剂及时便捷地需求,确保科研和生产的顺利进行,现与国际著名的生化试剂公司合作,建立了国际生化试剂的快捷进口供货通道,并由具有化学、生物学和分子生物学背景的技术人员专职负责,充分满足企业及时、快速、安全购买进口生化试剂的需求。

美国 Sigma、德国 Fluka、Merck、比利时 Acros、日本东京化成以及世界其他著名试剂公司的产品,询价当天答复,供货周期仅为 2~4 周,最快到货时间只需 7 天。

联系人: 杨梅

电话: 010-64666552; 传真: 010-64616613;

电子邮件: yangmei@china-cicc.org, 网址: www.china-cicc.org

地址: 中国食品发酵工业研究院, 北京市朝阳区霞云路 32 号, 100027