

食品中甲醛测定值的探讨

宋凤英 王永芳 韩宏伟 赵馨

(卫生部食品卫生监督检验所,北京 100021)

甲醛在一般食品生产、加工与运输环节中不容易污染,至今除了食品包装材料和容器内壁涂料外,没有国家对食品中的甲醛制定限量标准。由于甲醛或甲醛合次硫酸氢钠(俗称:吊白块)可以改变一些食品的色感和味觉,在利益的驱使下,一些地区的不法分子向食品中加入了甲醛或吊白块,如白糖、面粉、腐竹、粉丝、水发食品、熏制品及干制品等。从甲醛的毒性考虑,中华人民共和国《食品卫生法》明确规定甲醛和含甲醛的化合物禁止作为食品添加剂使用。

由于吊白块在一定条件下分解成甲醛和二氧化硫,所以目前吊白块的测定方法是通过测定甲醛和二氧化硫含量来定量的。有文献报道某些食品中天然含有一定量的甲醛,如干香菇含甲醛 100~300 mg/kg,鳕鱼肉 13~48 mg/kg,^[1] 面制品 2.9~5.2 mg/kg,面粉 1.8~5.9 mg/kg。^[2] 因此如果检出甲醛就判定加入了吊白块,就会导致结果的误判。为此我们探讨了一些食品中甲醛的含量。

1 材料和方法

1.1 测定方法 乙酰丙酮法。^[3]

1.2 试剂和仪器

水蒸气蒸馏装置

紫外分光光度计(UV1601)

10%(体积分数)磷酸溶液

乙酰丙酮溶液在 100 mL 蒸馏水中加入醋酸铵 25 g,冰醋酸 3 mL 和乙酰丙酮 0.40 mL,振摇促溶,储备于棕色瓶中。此液可保存 1 个月。

甲醛标准储备液制备和标定 吸取 7 mL 甲醛(甲醛 38%~40%)加入 0.5 mol/L 硫酸 0.5 mL 用水稀释至 250 mL。

甲醛标定 取 10 mL 甲醛稀释至 100 mL,混匀。吸取 10 mL 放入 250 mL 锥形瓶中,加水 90 mL,加入 20 mL 0.1 mol/L 碘标准溶液和 15 mL 1 mol/L NaOH 溶液混匀放置 15 min 后,加 20 mL 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 放置 15 min,用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准液滴定至浅黄色,加 3 mL 淀粉指示剂,继续滴定蓝色

变成无色透明为终点,同时做空白试验。根据消耗硫代硫酸钠的量计算甲醛标准溶液的浓度。

甲醛标准使用液 将标定后的甲醛标准储备液逐级用水稀释至 5 μg/mL,临用时现配。

1.3 样品来源 市场购买面粉、白糖、红糖、粉丝、腐竹、大麦、小麦、绿豆。

其中大麦、小麦、绿豆用食品加工机磨成粉末待用。

试剂级糖类均购自北京市试剂商店。

1.4 试样处理方法 称取经粉碎的试样 5~10 g,置于蒸馏瓶中,加入蒸馏水 20 mL、液体石蜡 2.5 mL 和 10%磷酸溶液 20 mL,立即通水蒸气蒸馏。冷凝管下口插入事先盛有 10 mL 蒸馏水且置于冰浴的容量瓶中,准确收集蒸馏液至 200 mL。另作空白蒸馏。

1.5 试样测定 吸取蒸馏液 10 mL,加入乙酰丙酮溶液 1 mL 混匀,至沸水浴中 5 min,取出冷却。然后以蒸馏水调零,于波长 435 nm 处,以 1 cm 比色杯进行比色,记录吸光度,查校正曲线计算结果。

1.6 校正曲线的制备 吸取甲醛标准使用液 0.00、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00 mL,补充蒸馏水至 10.00 mL,以下同 1.5 加乙酰丙酮溶液起同样操作,减去零管吸光度后,绘制校正曲线。

2 结果和讨论

2.1 市场购买部分样品中甲醛含量测定结果 从市场购买了部分面粉、白糖、红糖、腐竹及粉丝等样品,用乙酰丙酮法测定其中甲醛的含量,结果所有样品均检出了甲醛,其中面粉中含量最高,可达 13.75 mg/kg,高于韩彩轩报道的面粉中甲醛本底含量 1.8~5.9 mg/kg。粉丝中甲醛含量最低为 0.57 mg/kg,而糖类中绵白糖中甲醛含量高于白砂糖和红糖。具体含量见表 1。

2.2 试剂级糖类甲醛含量 文献报道某些食物样品中含的葡萄糖在热的硫酸中本身会析出甲醛,^[4] 而本方法采用磷酸热水解,可能糖类在热的磷酸介质中也能够产生部分甲醛,为了进一步验证这个想

法,我们对购自试剂商店的试剂级糖类进行了甲醛测定,测定结果见表2。

表1 市场购样中甲醛含量的测定结果 $n=5$ mg/kg

试样	面粉1	面粉2	绵白糖1	绵白糖2	绵白糖3	腐竹1
甲醛	9.71	13.75	4.02	6.77	5.51	6.12

试样	腐竹2	白砂糖1	白砂糖2	红糖1	红糖2	粉丝
甲醛	4.28	1.33	3.74	3.04	1.49	0.57

表2 试剂级糖类甲醛含量测定结果 $n=4$ mg/kg

试样	果糖	葡萄糖	蔗糖	乳糖	麦芽糖
甲醛含量	6.16	2.67	4.16	2.12	2.10

由表2可以看出,果糖中检出甲醛最高,蔗糖次之,而葡萄糖、乳糖和麦芽糖最低,蔗糖是双糖,可以分解为一分子的果糖和一分子的葡萄糖。从本次实验结果可以看出,不仅是葡萄糖在热酸条件下可能产生甲醛,果糖同样可能产生甲醛,而且果糖中甲醛含量高于葡萄糖中甲醛含量。

2.3 自磨面粉中甲醛的测定 通过对市场购买样品中甲醛的测定,发现大都或多或少地检出了甲醛。为了进一步弄清面粉中的甲醛是天然存在的或者是在试验过程中产生的,而非人为加入,我们买来了原粮样品小麦、大麦和绿豆,于实验室用食品加工机将其磨成面粉,然后按照方法进行测定,结果见表3。

从表3可见检测的所有原粮粉中均检出甲醛,

表3 自磨粉中甲醛含量的测定结果 $n=5$ mg/kg

试样	大麦粉	小麦粉1	小麦粉2	绿豆粉
甲醛含量	23.8	7.6	11.4	1.7

且大麦粉中甲醛含量最高达23.8 mg/kg,绿豆粉中测得甲醛含量最低,仅为1.7 mg/kg。小麦粉中甲醛含量与市场购买的面粉中甲醛含量基本一致,可以判定市场上购买的小麦粉中的甲醛并非人为加入。大麦、小麦和绿豆粉的营养成分不同,其碳水化合物种类及含量也不同,可能是导致产生甲醛含量不同的原因之一。由于食品中甲醛含量问题研究报道较少,我们实验发现了某些原粮中存在甲醛,但是所含的甲醛是污染的还是天然存在的,或是试验过程中在一定的条件下产生的,尚需进一步研究证明。

参考文献:

- [1] 张洪祥,编译.卫生试验法注解[M].北京:华文出版社,1995.
- [2] 韩彩轩.浅谈面制品中甲醛次硫酸氢钠的定性定量[J].中国食品卫生杂志,1999,11(1):17.
- [3] 卫生部(卫法监发)[2001]159号.食品中甲醛次硫酸氢钠的测定方法[Z].2001-06-07.
- [4] 卫生部食品卫生监督检验所.食品卫生检验方法理化部分注解[M].1987,545.

[收稿日期:2001-01-10]

中图分类号:R15;O623.511;O657.32 文献标识码:B 文章编号:1004-8456(2002)03-0020-02

淀粉及面制品中“吊白块”的鉴定试验探讨

邓红 刘晓莉 魏强 艾热提 刘飙

(新疆维吾尔自治区卫生防疫站,新疆 乌鲁木齐 830011)

“吊白块”原名甲醛次硫酸氢钠 $[(\text{CH}_2\text{OHSO}_2\text{Na})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,是一种工业漂白剂,在一定条件下分解产生甲醛和次硫酸氢钠,具有很强的漂白作用。人若误食“吊白块”会损伤肾脏,危害身体健康。国家严禁将“吊白块”掺入食品。但近年来,仍有食品生产经营者在加工面粉、淀粉等食品过程中,掺入少量“吊白块”。因此,鉴定食品中是否掺有“吊白块”,是当前整顿社会主义市场经济秩序、打击制假、售假和保护人民安全的一项重要任务。

掺入食品中“吊白块”的鉴定,目前多是采用检测“吊白块”分解产物甲醛或二氧化硫来判定。文献报道,不同食品中,甲醛或二氧化硫的本底水平不

同,个别食品甚至含有较高本底水平的甲醛或二氧化硫,因此,若仅凭食品中甲醛或二氧化硫的定性、定量分析结果,简单地作出食品中掺有“吊白块”的结论,有可能导致误判,甚至可能引起行政诉讼。

本文根据“吊白块”不仅可分解产生甲醛和二氧化硫,而且所产生的甲醛和二氧化硫之间又有一定的定量关系的性质,同时又考虑到尽可能节省鉴定费用,推荐出以下定性定量相结合鉴定食品中掺入“吊白块”的试验方法。该方法具有所需设备简单、经济、快速、结论准确可靠等优点。

1 材料与方法