

发[2001]139号)的要求,在有关部门的配合下,集中力量,积极开展食品打假专项斗争工作,重点打击制售危害人民健康和生命安全的食品以及食品生产经营中的违法活动。其中,江西省南昌市卫生局查处和销毁了2807公斤非法掺入非食用原料甲醛、二氧化硫的豆制品;湖北省卫生行政部门查处了非法使用化工原料甲醛次硫酸氢钠(俗称“吊白块”或“雕白块”等)的米粉生产经营企业;上海市卫生局查处了非法添加色素的染色大米。

食品中使用甲醛、甲醛次硫酸氢钠等化工原料和未经批准使用的食品添加剂,可破坏食品的营养成份,引起过敏、肠道刺激、食物中毒等疾患,有的甚至具有致癌作用,我部曾多次发文明令禁止。为保护人民的健康,规范食品生产经营活动,根据《中华人民共和国食品卫生法》的有关规定,现紧急通知如下:

一、各级卫生行政部门在接到本通知后,立即组织对粮食制品中违法使用甲醛、吊白块等非食用原料和滥用食品添加剂的查处工作,严厉打击食品生产中掺杂使假,危害人民群众健康和生命安全的违法犯罪行为。

二、立即组织对辖区内所有粮食制品生产经营单位、食品添加剂生产使用单位进行全面、彻底的检查。对发现的无证、无照食品生产经营单位要依法取缔;对生产过程中违法使用非食品原料和滥用食品添加剂的,要依法严厉查处,并吊销卫生许可证;凡发现生产条件、设备等不符合《食品卫生法》有关规定的,一律要限期整改,整改后仍不合格的要吊销其卫生许可证;凡触犯《刑法》的,要及时移送司法机关处理。

三、要做好舆论宣传工作,及时向社会通报食品卫生监督检查情况和重大违法案件的处理情况,充分发挥新闻媒体舆论监督作用。要积极宣传有关法律法规和食品卫生常识,增强食品生产经营企业的守法意识,提高消费者识别假冒伪劣食品的能力。

各省级卫生行政部门要将监督检查中发现的问题和查处情况及时上报我部。

卫 生 部

二〇〇一年五月二十四日

卫生部文件

卫法监发[2001]159号

卫生部关于印发面粉、油脂中 过氧化苯甲酰测定等检验方法的通知

各省、自治区、直辖市卫生厅局:

《卫生部关于严厉查处粮食制品中违法使用甲醛、吊白块等非食用原料的紧急通知》(卫发电[2001]15号)下发后,各地正积极开展查处工作。为确保检验工作的科学、准确、可靠,我部组织有关专家制定了相关检验方法,现将《面粉、油脂中过氧化苯甲酰的测定方法》和《食品中甲醛次硫酸钠的测定方法》印发给你们,请参照执行。执行中发现的问题,请及时反馈我部法监司。

附件:1. 面粉、油脂中过氧化苯甲酰的测定方法

2. 食品中甲醛次硫酸钠的测定方法

中华人民共和国卫生部

二〇〇一年六月七日

面粉、油脂中过氧化苯甲酰的测定方法

一、高效液相色谱法

1 原理 样品中过氧化苯甲酰以无水乙醇溶解,经碘化钾还原为苯甲酸后进行高效液相色谱测定,按苯甲酸定量、在相同条件下做过氧化苯甲酰标准曲线、测出苯甲酸含量即过氧化苯甲酰在食品中的添加量。

2 试剂

2.1 无水乙醇(分析纯)

2.2 50 %碘化钾水溶液

2.3 过氧化苯甲酰标准溶液:精确称取干燥器贮存的过氧化苯甲酰纯品(98 %以上)0.1000 g,以无水乙醇溶解,定溶至 100 mL,即为 1 mL = 1 mg。

2.4 甲醇:色谱纯

2.5 0.02 M 乙酸铵溶液:称乙酸铵 1.54 g,加水至 1000 mL,溶解后过 0.45 μm 滤膜。

3 仪器与色谱条件

3.1 高效液相色谱仪;

3.2 紫外 - 可见波检测器;

3.3 色谱柱:惠普 HP-ODS 4.6 ×200 mm 柱;

3.4 检测波长:220 nm;

3.5 检测灵敏度:0.2 AUPS;

3.6 流动相:甲醇/0.02 M 乙酸铵为 5/15;

3.7 进样量:10 μL。

4 操作方法

4.1 标准曲线的制备:

用 100 μL 微量注射器,准确吸取 1 mg/mL 的过氧化苯甲酰标准液:0、20、40、60、80、100(μL)相当过氧化苯甲酰:0、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10(mg)于 10 mL 比色管中,各加无水乙醇 2.0 mL,50 %碘化钾溶液 1.0 mL,混匀,放置 10 min,使其充分反应,加水 1.0 mL,混匀,进行高效液相色谱分析,进样 10 mL,以保留时间定性,以提高定量。

过氧化苯甲酰在 0 ~ 0.15 mg 范围内呈良好的线性关系,相关系数: $r = 0.9998$

4.2 样品测定:

于 10 mL 比色管中称取样品 1.00 g,加 2.0 mL 无水乙醇,在高速液体混合器上混匀 1 min,静置 5 min,沿管壁加 50 %的碘化钾溶液 1.0 mL,于高速液体混合器上混合 1 min,放置 10 min,使其充分反应,加水 1.0 mL 混匀,静置,吸取上清液过 0.45 μm 滤膜,进样 10 μL 于 HPLC 柱上分析,样品与标准曲线比较定量。

5 结果计算:

$$\text{公式 } X = \frac{A}{m} \times \frac{1000}{1000}$$

式中: X :样品中过氧化苯甲酰含量, g/kg;

A :相当标准过氧化苯甲酰的量, mg;

m :样品重量, g。

6 本方法的检出限,回收率

本法平均回收率:面粉 94.1 % 植物油 95.58 %

变异系数:2.26 % 最低检出限量:0.005 g/kg

二、气相色谱法

1 原理 样品中的过氧化苯甲酰经乙醚提取、浓缩后,被碘化钾还原成苯甲酸,在气相色谱仪上分离测定,

与标准品比较定性、定量。

2 试剂

除特别规定外,试剂均为分析纯,水为蒸馏水或相应的去离子水。

2.1 100 g/L 柠檬酸甲醇溶液

2.2 500 g/L 碘化钾溶液。临用新配。

2.3 100 g/L 硫代硫酸钠溶液

2.4 甲醇

2.5 乙醚

2.6 丙酮

2.7 氯化钠

2.8 饱和氯化钠溶液

2.9 无水硫酸钠

2.10 1+9 硫酸溶液

2.11 过氧化苯甲酰标准溶液:称取 0.1000 g 过氧化苯甲酰(>98%),加少量丙酮溶解,转至 100.00 mL 容量瓶中,用丙酮稀释至刻度,混匀。取此液 10.00 mL,转至另一 100.00 mL 容量瓶中,用丙酮稀释至刻度,混匀。此液每毫升含过氧化苯甲酰 0.1000 mg。供作标准曲线用。

3 仪器

3.1 气相色谱仪 附 FID 检测器,色谱柱玻璃柱 2 m×3.2 mm 内装 60-80 目 Chromosorb WAW DMCS 涂以 5%+1%DEGS+磷酸。

3.2 旋转蒸发器

4 操作方法

4.1 样品处理

称取约 10.0 g 面粉,置于 100 mL 具塞试管中,加约 20~30 mL 饱和氯化钠溶液,混匀后,加 50 mL 乙醚提取,分取乙醚层于 250 mL 分液漏斗中,重复二次,最后将内容物倾入垫着经乙醚湿润滤纸的漏斗中,滤入分液漏斗中,用少量乙醚洗涤残渣,收集滤液,合并乙醚层(如漏斗下面有水,弃去)将乙醚转至蒸发器中于约 40℃ 水浴减压浓缩至约 5 mL,加入 30 mL 丙酮液,20 mL 甲醇,1 mL 柠檬酸溶液及 2 mL 碘化钾溶液,振摇,于室温放置 10 min,其间不时摇动,然后将蒸发器于 60℃ 减压浓缩至约 10 mL,用 40 mL 水定量转至 250 mL 分液漏斗,加 2 mL 硫代硫酸钠溶液,振摇,用硫酸溶液调至强酸性,加氯化钠使之饱和,加 50 mL 乙醚提取,振摇,水层转至另一 250 mL 分液漏斗中,水层再加 50 mL 乙醚提取二次,合并乙醚层,加 10 g 无水硫酸钠脱水,过滤蒸发瓶中,用少量乙醚洗涤,洗液并入滤液,于 40℃ 减压浓缩至近干,取出,用氮气吹除残余溶剂,准确加入 5 mL 丙酮,供色谱测定。

4.2 标准液的制备

准确称取 1、2.5、5、7.5、10 mL 过氧化苯甲酰标准溶液,分别置于浓缩瓶中,加 30 mL 丙酮,以下按样品处理中“加 20 mL 甲醇”依法操作。此液每毫升分别含过氧化苯甲酰 20、50、100、150、200 μg。

4.3 测定

色谱参考条件:柱温 170℃ 进样口,检测器 220℃

载气 氮气 调节流速使苯甲酸峰在 5 min 左右出现。

分别进样 5 μL 标准溶液中各浓度标准,测定峰高,与浓度比较制定标准曲线,然后进样 5 μL 样品溶液,以峰高在标准曲线上求得过氧化苯甲酰含量,以下式计算过氧化苯甲酰在面粉中的含量。

4.4 计算

$$X = A \times V / M \times 1000$$

式中: X ——过氧化苯甲酰含量, g/kg;

A ——进样液中过氧化苯甲酰含量, μg;

V ——样品制备液体积, mL;

M ——样品质量, g。

5 本方法的检出限,回收率,精密度

本方法的检出限为 0.5 mg/kg,过氧化苯甲酰浓度在 0.02 ~ 0.2 g/kg 范围内,回收率为 83.8 ~ 94.0 %,RSD 3.5 ~ 5.1。

附件 2

食品中甲醛次硫酸氢钠的测定方法

1 原理 在磷酸酸性条件下对样品进行蒸馏,用水吸收,吸收液中的甲醛与乙酰丙酮及铵离子反应生成黄色物质,与标准系列比较定量。

2 仪器与试剂

2.1 分光光度计

2.2 10 %(V/V)磷酸溶液

2.3 液体石蜡

2.4 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 0.4 mL,振摇促溶,储备于棕色瓶中。此液可保存 1 个月。

2.5 甲醛标准储备液:取甲醛 1 g 放入盛有 5 mL 水的 100 mL 容量瓶中精密称量后,加水至刻度。从该溶液中吸取 10.0 mL 放入碘量瓶中加入 0.1 mol/L 碘溶液 50 mL,1 mol/L KOH 溶液 20 mL,在室温放置 15 min 后,加 10 % H_2SO_4 15 mL,用 0.1 mol/L $Na_2S_2O_3$ 滴定(以 1 mL 新配制的淀粉溶液为指示剂)。另取水 10 mL 同样操作进行空白实验。

2.6 甲醛标准使用液:将标定后的甲醛标准储备液用水稀释至 5 $\mu g/mL$ 。

3 操作步骤

3.1 样品处理:称取经粉碎的样品 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 10 mL,立即通水蒸气蒸馏。冷凝管下口应插入事先盛有 10 mL 蒸馏水且置于冰浴的容器中,准确收集蒸馏液至 150 mL。另作空白蒸馏。

3.2 显色操作:视样品中吊白块含量高低,吸取样品蒸馏液 2 ~ 10 mL,补充蒸馏水至 10 mL,加入乙酰丙酮溶液 1 mL 混匀,置沸水浴中 3 min,取出冷却。然后以蒸馏水调“0”,于波长 435 nm 处,以 1 cm 比色杯进行比色,记录吸光度,查标准曲线计算结果。

3.3 标准曲线的制备:吸取甲醛标准应用液 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00 mL,补充蒸馏水至 10 mL,以下从加乙酰丙酮溶液起同样操作,减去 0 管吸光度后,绘制标准曲线。

4 计算

$$\text{吊白块含量} = \frac{V_1 \times W_1 \times 5.133}{W_2 \times \frac{V_2}{V_3}}$$

式中: V_1 ——样品管相当于标准管体积, mL ;

W_1 ——每 mL 甲醛标准液含甲醛量, μg ;

V_2 ——显色操作取蒸馏液体积, mL ;

V_3 ——蒸馏液总体积, mL ;

W_2 ——样品重, g ;

5.133 ——甲醛换算为吊白块系数。

注:样品蒸馏液可用于二氧化硫含量的测定,可作为在甲醛存在下确定是否有吊白块的依据。

1 原理 甲醛与变色酸在硫酸溶液中呈紫色化合物,其颜色的深浅与甲醛含量成正比,与标准比较定量。

2 试剂

2.1 盐酸。

2.2 盐酸(1+1)。

2.3 氢氧化钠溶液(4 g/L)。

2.4 氢氧化钠溶液(40 g/L)。

2.5 硫酸(1+35)。

2.6 硫酸(1+359)。

2.7 淀粉溶液(10 g/L)。

2.8 碘标准滴定溶液[$c(1/2 I_2) = 0.1 \text{ mol/L}$]。

2.9 硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$]。

2.10 变色酸溶液:称取 0.5 g 变色酸,溶于少许水中,移入 10 mL 容量瓶中,加水至刻度,溶解后过滤。取 5 mL 放入 100 mL 容量瓶中,慢慢加硫酸至刻度,冷却后缓缓摇匀。

2.11 甲醛标准溶液:吸取 10 mL 甲醛(38%~40%)于 500 mL 容量瓶中,加入 0.5 mL 硫酸(1+35),加水稀释至刻度,混匀。吸取 5 mL,置于 250 mL 碘量瓶中,加 40 mL 碘标准溶液(0.1 mol/L)、15 mL 氢氧化钠溶液(40 g/L),摇匀,放置 10 min,加 3 mL 盐酸(1+1)[或 20 mL 硫酸(1+35)]酸化,再放置 10~15 min,加入 100 mL 水,摇匀,用硫代硫酸钠标准滴定溶液(0.1 mol/L)滴定至草黄色,加入 1 mL 淀粉指示液继续滴定至蓝色消失为终点,同时做试剂空白试验。

计算:

$$X = (V_1 - V_2) \times C \times 15/5$$

式中:X——甲醛标准溶液的浓度,mg/mL;

V_1 ——试剂空白滴定消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,mL;

V_2 ——样品滴定消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,mL;

C ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度,mol/L;

15——与 1.0 mL 碘标准滴定溶液[$c(1/2 I_2) = 1.000 \text{ mol/L}$]相当的甲醛质量,mg;

5——标定用甲醛标准溶液的体积,mL。

2.12 甲醛标准使用液:根据上述计算的含量,将甲醛标准溶液稀释至每 mL 相当于 1.0 μg 甲醛。

3 仪器

可见分光光度计。

4 分析步骤

4.1 标准曲线制备:吸取 0,2.0,4.0,8.0,12.0,16.0,20.0,30.0 mL 甲醛标准使用液(相当于 0,2.0,4.0,8.0,12.0,16.0,20.0,30.0 μg 甲醛),分别置于 200 mL 容量瓶中各加水至刻度,摇匀。各吸取 10 mL,分别放入 25 mL 具塞比色管中,各加入 10 mL 变色酸溶液,显色,待冷却至室温,用 2 cm 比色杯,以零管调节零点,于波长 575 nm 处测吸光度,绘制标准曲线。

4.2 测定:样品处理方法见方法一中 3.1,按 4.1 进行比色。

三、水发食品中甲醛的测定

1 试样处理 取 50 g 试样,加 50 mL 水后用捣碎机打成匀浆。称取相当于原样重量 5~10 g 的匀浆样于 500 mL 玻璃蒸馏瓶中,加 200 g/L 磷酸 2 mL,玻璃珠,加水至 200 mL,于电热器上用温火进行蒸馏。若泡沫较多,可加 1~2 滴硅酮油消泡(也可加 3~5 g 固体 NaCl)。收集 150 mL 馏出液。同时作试剂空白。

2 测定 可选择方法一或方法二。