

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 $[(CH_2OHSO_2Na) \cdot 2H_2O]$,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

1.1 仪器和试剂

分光光度计,水蒸汽发生装置。

变色酸溶液 称取 0.5 g 变色酸,溶于少量水中,移入 10 mL 容量瓶中加水至刻度,溶解后过滤。取 5 mL 滤液于 100 mL 容量瓶中,慢慢加入 H_2SO_4 至刻度。

甲醛标准溶液 吸取 0.3 mL 甲醛(AR, 36% ~ 38%),用水定容至 100 mL。用 GB 5009.69—1996 法标定。临用时用水配成 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的应用液。

四氯汞钠吸收液 称 13.6 g Hg_2Cl_2 及 6 g NaCl,溶于水并稀释至 1 000 mL,放置过夜,过滤备用。

二氧化硫标准溶液 称取 0.5 g 亚硫酸钠,溶于 200 mL 四氯汞钠吸收液中,放置过夜,过滤备用。用 GB 5009.34—1996 法标定。临用时用四氯汞钠吸收液配成 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的应用液。

盐酸副玫瑰苯胺溶液 称取 0.1 g 盐酸副玫瑰苯胺于研钵中,加少量水研磨,使溶解并稀释至 100 mL。吸取 20 mL 于 100 mL 容量瓶中,加(1+1) HCl 使溶液由红变黄,再加水至刻度,混匀备用。

乙酰丙酮(定性试验用),称取 150 g 醋酸铵溶于水,加 3 mL 醋酸,2 mL 乙酰丙酮,定容至 1 000 mL。

1% 盐酸苯肼(定性试验用),临用新配。

1% 硝基氢氰酸钠或硝基亚铁氰化钠(定性试验用)。

1.2 定性鉴定方法

1.2.1 二氧化硫定性试验^[1]

取 5.0 g 试样加 50 mL 水混匀,移入锥形瓶中,向瓶中加入 1:1 盐酸,再加 2 g 锌粒,迅速在瓶口包一张醋酸铅试纸,放置 1 h。观察,同时做对照。试样的醋酸铅试纸变黑,且黑色较对照深时,试样二氧化硫定性试验为阳性,否则为阴性。

1.2.2 甲醛定性试验^[2]

试样处理 将二氧化硫定性试验阳性的试样经水蒸汽蒸馏后,收集馏出液备用。

方法 1—乙酰丙酮法

取馏出液 5 mL,加 5 mL 乙酰丙酮溶液,混匀,置于沸水浴中加热 10 min,此时溶液呈黄色;另取 5 mL 水同时作空白试验。试样与空白比较,若试样黄色较空白对照深,即表明甲醛试验阳性,否则为阴性。

方法 2—里米尼法

取馏出液 5 mL,加 0.5 mL 新配制的 1% 的盐酸苯肼,充分混匀,再加 2~3 滴 1% 硝基氢氰酸钠或硝基亚铁氰化钠,充分混匀后,加入 3 滴 10% NaOH,混匀,若溶液呈蓝色,则甲醛定性试验阳性,

否则为阴性。

1.3 定量分析方法

1.3.1 甲醛定量分析^[3]

试样处理 称取甲醛定性试验阳性的粉碎、混匀(必要时过筛)试样 5 g,置于蒸馏瓶中,加入 20 mL 水、2.5 mL 液体石蜡、10 mL 10% 磷酸溶液,立即通水蒸汽蒸馏。冷凝管下端预先插入盛有 10 mL 水且置于冰浴的接收器。准确收集蒸馏液 100 mL,同时做空白蒸馏。

分析测定 吸取 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00 mL 甲醛标准应用液(相当于 0.0、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 μg 甲醛),分别置于 25 mL 比色管中,加水至 10 mL 刻度。另取若干支 25 mL 比色管,吸取 10.0 mL 上述试样蒸馏液及空白蒸馏液于 25 mL 比色管中。于各管中均加入 10 mL 变色酸溶液,显色,冷却到室温,用 2 cm 比色杯,以零管调零,于波长 575 nm 处测定吸光度,绘制校正曲线。

计算 根据以下公式计算样品中甲醛含量。

$$X = \frac{m_1 - m_0}{mxv_2/v_1} \quad (1)$$

X——试样中甲醛含量,mg/kg;

m——试样的质量,g;

m_1 ——测定用试样蒸馏液中甲醛含量, μg ;

m_2 ——测定用空白蒸馏液中甲醛含量, μg ;

v_1 ——试样蒸馏液总体积,mL;

v_2 ——测定用试样蒸馏液体积,mL。

1.3.2 亚硫酸盐定量分析^[3]

试样处理 称取二氧化硫定性试验阳性的粉碎、混匀(必要时过筛)样品 5 g,移入 100 mL 容量瓶中,加入 20 mL 四氯汞钠吸收液,浸泡 4 h 以上。若不澄清,可加入亚铁氰化钾及乙酸锌各 2.5 mL,加水至刻度,过滤备用,同时做空白对照。

分析测定 吸取 0.0、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0 mL 二氧化硫标准应用液(相当于含 SO_2 0.0、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0 μg),于 25 mL 比色管中,另取若干支 25 mL 比色管,吸取 0.5~5.0 mL 试样处理液及空白。于各管中加入四氯汞钠吸收液至 10 mL,再加入 1 mL 氨基磺酸胺、1 mL 甲醛、1 mL 盐酸副玫瑰苯胺,摇匀,放置 10 min。用 2 cm 比色杯,以零管调零,于波长 550 nm 处测定吸光度,绘制校正曲线并比较。

计算 根据以下公式计算样品中亚硫酸盐(以二氧化硫计)的含量。

$$X = \frac{A}{mx(v_2/v_1)} \times 1000 \quad (2)$$

X——试样中亚硫酸盐(以二氧化硫计)的含

量,mg/kg;

A——测定用试样液中亚硫酸盐(以二氧化硫计)的含量,μg;

m——试样的质量,g;

v₁——试样处理液总体积,mL;

v₂——测定用试样处理液体积,mL。

2 结果与讨论

2.1 准确度 准确度变色酸法和乙酰丙酮法测定甲醛的回收率结果列于表1。

表1 变色酸法和乙酰丙酮法测定甲醛的回收率 %

本底含量	加标量 μg	变色酸法		乙酰丙酮法	
		测定值	回收率	测定值	回收率
未检出	5.00	5.004	100.4	4.370	87.4
未检出	5.00	4.972	99.4	4.157	83.2
未检出	5.00	4.690	93.8	4.278	85.6

表1所示的变色酸法中,收集了200 mL 馏出液,其平均回收率为97.8%,相对标准差为3.6%;乙酰丙酮法中收集了100 mL 馏出液,其平均回收率为85.4%,相对标准差为2.5%。这一结果与文献报道相一致。由此可见,用这两种方法测定食品样品中的甲醛都是可行的。

2.2 某些食品甲醛或二氧化硫的本底水平较高 葡萄酒、浓缩橙汁等中的二氧化硫(包括游离态和结合态)含量高达238 mg/kg(见表2);干香菇、鳕肉等食品中甲醛的含量可高达300 mg/kg,面及面制品中也含有甲醛本底值(见表3)。^[4,5] 由此看出,若仅凭SO₂和/或甲醛定性试验结果阳性就简单地判定样品中掺入“吊白块”,很有可能导致误判。因此,当SO₂和甲醛定性结果均呈阳性时,应进行SO₂和甲醛定量测定,并将所测得结果与同种样品的本底值进行比较。只有当样品中SO₂和甲醛含量均高于其本底时,才可判定样品中掺有“吊白块”。相反,SO₂和甲醛定性试验结果中,只要有一个结果的测定值低于其本底值,或试验结果呈阴性,均可判定为未掺

表2 食品中亚硫酸盐的存在状态和水平 mg/kg

食品名称	游离态	结合态	合计
葡萄酒	5.5	235.5	241.0
浓缩橙汁	16.4	67.1	73.5
糖蜜	30.7	176.0	206.8
菠萝汁	42.4	196.3	238.7
魔芋粉	8.6	16.4	25.0
冷冻虾仁	28.2	59.1	87.3

表3 食品中的甲醛含量 mg/kg

食品名称	甲醛含量
干香菇	100~300
生香菇	6~30
担子菌菇	7.5(滑茸)
平菇	34.5(平茸)
树根菇	13.2(栋茸)
鳕肉(背部)	13~48
狭鳕	37~57
面制品	2.9~5.2
面粉	1.8~5.9

有“吊白块”。

2.3 根据甲醛次硫酸氢钠的化学式CH₂OHSO₃Na计算,甲醛与次硫酸氢钠(以二氧化硫计)的计算质量比应为1 2.1。韩彩轩报道,^[5]在检出“吊白块”的40份面制品中,甲醛含量32.6~190.2 mg/kg,二氧化硫含量为62.2~561.8 mg/kg,甲醛含量(32.6~190.2 mg/kg)与二氧化硫的含量(62.2~561.8 mg/kg)的质量比在1 1.4~3.2之间。另据文献^[2]报道,采用盐酸副玫瑰苯胺法测定亚硫酸盐,当甲醛含量高时,会产生正偏差。本文的实验过程中,也测定了工业吊白块中的甲醛和二氧化硫的含量,其结果的质量比为1 3.2。鉴于以上理由,当测得试样中甲醛与二氧化硫的含量均高于本底值,且其质量比在1 1.4~1 2.1之间或更大时,可按照测得的二氧化硫含量减去本底值后的值计算“吊白块”含量。(按公式3);相反,当甲醛与二氧化硫的质量比在1 2.1~1 3.2之间或更小时,可按照测得的甲醛含量减去本底值后的值计算“吊白块”含量。(按公式4)。

$$X = \frac{(A_1 - A_0) \times 154/64}{mx(v_2/v_1)} \quad (3)$$

$$X = \frac{(A_1 - A_0) \times 154/30}{mx(v_2/v_1)} \quad (4)$$

X——试样中“吊白块”的含量,mg/kg;

A₁——测定用试样液中二氧化硫/甲醛的含量,μg;

A₀——测定用试样液中本底的二氧化硫/甲醛的含量,μg;

m——试样的质量,g;

v₁——试样处理液总体积,mL;

v₂——测定用试样处理液体积,mL;

154——“吊白块”的摩尔质量;

64——二氧化硫的摩尔质量;

30——甲醛的摩尔质量。

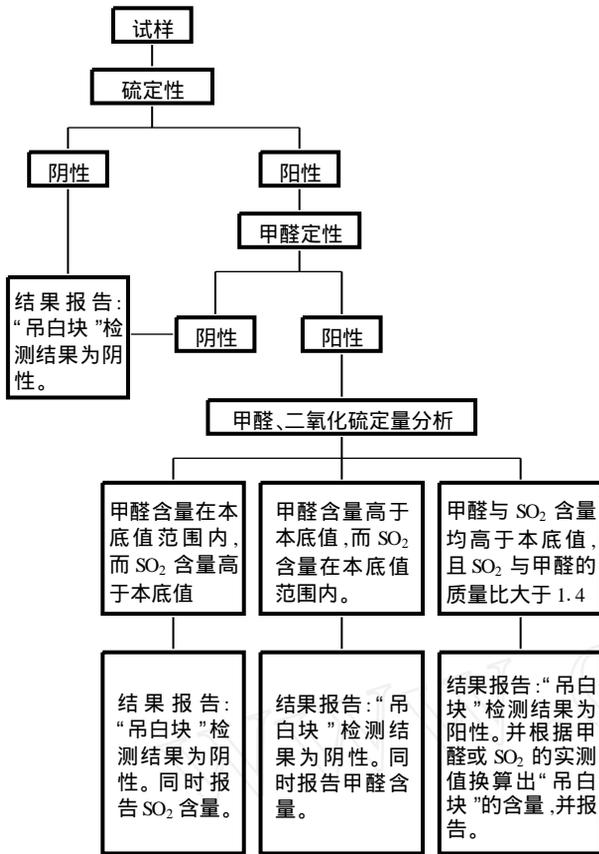


图1 “吊白块”检测流程

3 建议 鉴于食品中含有不同水平的甲醛和/或二氧化硫本底值,食品中是否掺有“吊白块”不能简单地根据甲醛或硫的定性试验以及定量结果来判定。要得出可靠的结论还必须根据所测样本中的甲醛和二氧化硫的本底水平进行综合评判。因此,建议系统地开展对有关食品中的甲醛和二氧化硫的本底水平调查工作,为今后鉴定食品中是否掺有“吊白块”的检测工作提供本底水平依据,确保检测结论准确可靠。

参考文献:

[1] 翟永信,主编.食品掺伪监测方法[M].第2版.北京:北京大学出版社,1992,31—32.
 [2] 郑永章,秦荣大,编译.卫生检验方法手册[M].北京:北京大学出版社,1990,57—494.
 [3] 杨惠芬,李明元,沈文,主编.食品卫生理化检验标准手册[M].北京:中国标准出版社,1998,382.
 [4] 张洪祥,编译.卫生试验法 注解[M].北京:华文出版社,1995,384—495.
 [5] 韩彩轩.浅谈面粉制品中甲醛次硫酸氢钠的定性及定量[J].中国食品卫生杂志,1999,11(1):17—18.

[收稿日期:2001-01-18]

中图分类号:R15;O654;O655;O623.511 文献标识码:B 文章编号:1004-8456(2002)03-0021-04

卫生部文件

卫法监发[2002]41号

卫生部关于对不符合食品卫生标准的粮食处理方式的批复

黑龙江卫生厅:

你厅《关于对经营不符合食品卫生标准的粮食销毁方式的请示》(黑卫法监[2001]518号)收悉。经研究,批复如下:

一、依据《食品卫生法》第九条的规定,小米中加入柠檬黄应属于在食品掺假、掺杂、伪造,影响食品营养卫生的行为,其产品应予销毁处理。至于是否可以把添加柠檬黄的小米作为动物饲料,应当征询农业部门的意见。

二、过氧化苯甲酰在我国可以作为面粉改良剂使用,过氧化苯甲酰超标的白面经加工或稀释后,如果含量在GB2760《食品添加剂使用卫生标准》的允许范围内,面粉的其他卫生指标也能满足相关标准的要求,可以考虑再利用。

此复。

中华人民共和国卫生部
二〇〇二年二月七日