

浅谈面制品中甲醛次硫酸氢钠的定性与定量

韩彩轩 海南省卫生防疫站 (570203)

甲醛次硫酸氢钠,分子式为 $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$,俗名吊白块,工业上用做漂白剂。因对人体肾脏有损害,故禁止在食品加工过程中使用。近年来,有一部分食品生产者在面制品的生产加工过程中加入甲醛次硫酸氢钠,以改善劣质面制品的感官,以次充好,谋取暴利。为了打击不法之徒的违法行为,保护消费者的身体健康和合法权益,对面制品进行吊白块检测有着重要的现实意义。下面就如何对面制品中甲醛次硫酸氢钠的定性与定量问题谈谈自己的看法与体会。

1 感官特征 对 41 份经定性试验确证含有甲醛次硫酸氢钠的面制品进行感官检查,其外表特征为:表面较鲜亮,呈亮黄色,光泽度好,可闻到与正常面粉不同的气味。11 份定性试验呈阴性的面制品,其表面颜色偏淡,略带灰色,光泽度较差,具有正常面粉的气味。

2 甲醛次硫酸氢钠的定性与定量依据 对甲醛次硫酸氢钠进行定性与定量,主要依据甲醛次硫酸氢钠有如下的可逆反应 $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na} \xrightleftharpoons[\text{中性}]{\text{H}^+} \text{HCHO} + \text{NaHSO}_3$ 。即在酸性溶液中,甲醛次硫酸氢钠分解成甲醛与亚硫酸氢钠。通过对酸性浸泡液或水蒸汽蒸馏馏份中的 NaHSO_3 和 HCHO 进行定性与定量检测,以确定检品中是否存在甲醛次硫酸氢钠,同时根据甲醛的定量结果,做为甲醛次硫酸氢钠存在量的量化依据。

3 定性 对于吊白块在酸性条件下分解产物之一的 NaHSO_3 进行定性,通常采用醋酸铅试纸法。^[1]当定性结果呈阴性时(醋酸铅试纸不变色或呈浅黄至浅灰色),可判断为检品中不存在甲醛次硫酸氢钠。当定性结果呈阳性时,尚不能得出检品肯定含有甲醛次硫酸氢钠的结论,应对以下的两种情况有所考虑,否则可能会得出错误的结论。

3.1 检品中是否存在 S^{2-} 的干扰 醋酸铅试纸用于检测检品中是否存在 NaHSO_3 ,从本质上说,醋酸铅试纸变色是由于 $\text{S}^{2-} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbS} \downarrow$ 所致。只有在排除 S^{2-} 不存在于检品中的前提下,方可得出试纸呈阳性是由于存在 NaHSO_3 所致的结论。确定检品中是否存在 S^{2-} ,可采用下面的做法。

在粉碎状检品中加入 HCl 溶液(10 g 检品中加入 50 mL 双蒸水,放置 10 min,加入 6 mol/L HCl 2 mL),摇匀后放置 15 min,在这期间观察是否有气泡产生,如有,直接加盖醋酸铅试纸,试纸变为棕~黑色可判断为检品中存在 S^{2-} 。如没有气泡产生或有气泡产生但醋酸铅试纸不变为棕~黑色,加入无砷锌粒,加盖醋酸铅试纸,在这个阶段的试纸变为棕~黑色才是由于检品中存在 NaHSO_3 所致。

3.2 检品中存在的 NaHSO_3 是否来自于甲醛次硫酸氢钠的分解产物 虽然目前尚未找到国家允许在面制品制作过程中使用亚硫酸氢钠做为漂白剂的标准,但亚硫酸氢钠、低亚硫酸氢钠、硫磺可被应用在饼干、干果、干菜、粉丝等数类食品的加工制作中,从而也有可能被应用在面制品的加工过程中。判断检品中是否含有甲醛次硫酸氢钠,应将亚硫酸氢钠和甲醛的测定结果综合起来判定,所得出的结论才比较科学、准确。经对 59 份面制品和面粉进行醋酸铅试纸试验,甲醛、亚硫酸氢钠(测定结果以二氧化硫计)定量测定,其测定结果见下表。

从表可见,40 份醋酸铅试纸试验呈阳性的检品中的二氧化硫和甲醛的实测值都较高,其范围为 62.2 ~ 561.8 mg/kg 和 32.6 ~ 190.2 mg/kg。每份检品中的二氧化硫和甲醛的实测值之比为 1.4:1.0 ~ 3.2:1.0,比较接近两者的理论重量值即分子量之比 2.1:1.0。在 9 份醋酸铅试纸试验呈阴性检品和 10 份面粉中,虽然未检出亚硫酸氢钠,但仍可检出低含量的醛类物质。当以甲醛计时,其甲醛含量分别为 2.9 ~ 5.2 mg/kg 和 1.8 ~ 5.9 mg/kg。

在理论上,1 分子甲醛次硫酸氢钠可分解成 1 分子亚硫酸氢钠和 1 分子甲醛,所以如果检品中含有甲醛次硫酸氢钠,则不仅醋酸铅试纸试验呈阳性,而且二氧化硫与甲醛的实测值之比应在 2.1:1.0 附近。相反地,如果醋酸铅试纸试验呈阳性且二氧化硫实测值较高、甲醛实测值较低,则可判断为检品中存在着用亚硫酸盐做漂白剂而并非检品中含有甲醛次硫酸氢钠。检品中检出低含量的醛类物质,主要是由于面粉尤其是存放过久的陈置面粉酸败时其脂肪分解而生成醛类化合物的缘故。

表 59 份面制品和面粉中甲醛次硫酸氢钠的检测结果

检品份数	检品类别	醋酸铅 试纸法	甲醛 mg/ kg	二氧化硫 mg/ kg	同一检品中 二氧化硫:甲醛	甲醛次 硫酸氢钠
40	面制品	阳性	32.6 ~ 190.2	62.2 ~ 561.8	1.4:1.0 ~ 3.2:1.0	检 出
9	面制品	阴性	2.9 ~ 5.2	未检出	—	未检出
10	面 粉	阴性	1.8 ~ 5.9	未检出	—	未检出

4 定量 需分别对亚硫酸氢钠和甲醛进行定量,亚硫酸氢钠定量时可采用 GB/ T 5009.34—1996 所规定的两种测定方法(盐酸付玫瑰苯胺法和蒸馏法)进行,测定结果以二氧化硫计。

甲醛定量,可应用高效液相色谱法、气相色谱法和化学比色法。高效液相色谱法^[2]和气相色谱法^[1]经加入衍生剂使甲醛衍生,分离柱分离后与甲醛标准液的衍生物相比较而进行定性与定量。该法的优点是甲醛经分离柱分离后能与共存物分开,定性、定量较准确,灵敏度高。在应用时应注意衍生剂(一般为 2,4 - 二硝基苯肼^[2]与硫酸肼^[3])的浓度和衍生时间对测定结果的影响。^[2]

化学比色法应用较多的是乙酰丙酮法^[1]和变色酸法。^[4]乙酰丙酮法是测定甲醛比较专一的方法,其他醛类^[5]、丙酮、甲酸等不干扰测定,^[6]选择性与重现性较好,灵敏度稍差,检出限为 0.06 μg/ mL。^[1]在应用该法时,应考虑取样量对测定结果的影响,否则可能出现错误的结论。我省个别基层单位在应用该法时,曾因忽视上述问题而得出阳性检品中检不出甲醛次硫酸氢钠的结论。

变色酸法的灵敏度较高,最低检出限小于 0.005 μg/ mL,缺点是选择性稍差,一定量的乙醛(大于 1 mg/ mL)及在热硫酸作用下析出甲醛的物质如葡萄糖等对测定产生干扰。^[4]因此应用此法时,应注意面制品本身可能存在的干扰,原因同定性中所述。

可采用水蒸汽蒸馏的方法使检品中的甲醛与绝大多数共存干扰物分离,不能采用直接蒸馏法进行蒸馏。必须注意整套蒸馏装置的各个接口密封,以保证整个蒸馏过程不出现漏气现象,收集馏分的容器口径应较小,除了事先盛有少量蒸馏水且将冷凝管插入蒸馏水中外,应自始至终处于冰块浴(含有少量冰水)中。经实验对比,用食用消泡剂(主要成分为单甘脂、轻质碳酸钙、硅油、磷脂)进行消泡的效果比用石腊、甘油好。后两者在实际应用时均有少量浸泡液被蒸汽夹带到馏液收集管中,使馏分变浊,干扰测定。

甲醛溶液易聚合和挥发,用其配制标准溶液时除了应进行标定外,还应注意它的有效使用期。浓度为 5.00 μg/ mL 的标准应用液于 4℃ 的冷藏条件下放置,至少可保持稳定一周时间。

5 参考文献

1 翟永信. 食品掺伪监测方法. 第 2 版. 北京:北京大学出版社,1992,31 ~ 32,153
2 叶世柏. 食品理化检验方法指南. 北京:北京大学出版社,1991,195 ~ 196
3 袁彦华,等. RHPCL 法测定啤酒中的甲醛. 第六次全国食品理化检验学术会议资料,1997
4 食品卫生检验方法(理化部分)注解,1997,545
5 张洪祥,主译. 卫生试验法 注解. 北京:华文出版社,1995,92
6 杨合灿,等. 食品中甲醛合次硫酸氢钠的测定. 第六次全国食品理化检验学术会议资料,1997