

食品中甲醛次硫酸氢钠(吊白块)测定结果的分析

李长海*

(天津市塘沽区卫生防病站 天津塘沽 300450)

摘要 本文讨论在食品中添加甲醛次硫酸氢钠常用的测定方法及测定结果的判定标准,根据测定结果与样品的本底值进行比较,使检测结果合理准确。

关键词 甲醛 食品 甲醛次硫酸氢钠

近年来,随着经济的发展,一些不法商贩和生产厂家为追求产品的感官性状和延长保鲜时间,改变食品的口感,在食品中添加了对人体有害,国家严令禁止使用的化工原料,其中甲醛和吊白块(甲醛次硫酸氢钠)就是被经常使用的物质。在一些水产品及水发产品中,检出甲醛,浓度高达 2854mg/kg 和 4250mg/kg。在米粉、馒头、面饼、腐竹等食品中检出甲醛和吊白块。吊白块,又称雕白块,其化学名称:甲醛合次硫酸氢钠;分子式为:NaHSO₂·CH₂O·2HO₂;分子量:154.11。呈半透明白色结晶,易溶于水,在水溶液中易分解成甲醛和二氧化硫,随着温度升高分解更快。呈强还原性,使被还原物质的颜色消失。所以,在工业上常用作漂白剂。微溶于醇。甲醛有极强的细胞毒性,容易造成肝、肾、中枢神经的损害,影响人体代谢机能,具有致癌性。经口服后,会引起呼吸困难、头晕、呕吐、胃肠痉挛和口腔、胃肠等消化道炎症。曾有报道口服甲醛使人致死的事例。浓度为 37%左右的甲醛在医学上用做标本和尸体的防腐剂又称福尔马林。

目前,我国在食品卫生标准中,已制定 5 种包装材料(包括容器;内壁涂料)甲醛限量的卫生标准及检验方法(GB/T5009.96-2003;GB11677)。对这些材料中甲醛的检测,应用的测定方法为盐酸苯胍比色法、变色酸比色法和滴定法;如德国、意大利、荷兰等国家采用变色酸比色法;英国、日本采用乙酰丙酮比色法。AOAC 采用乙酰丙酮法。由于食品在生产、加工与运输环节,一般不容易被甲醛污染,某些食品本身存在着或在加工中衍生出极其微量的甲醛不足以对人体造成危害。所以至今没有哪个国家对食品中的甲醛制定限量卫生标准。

1 甲醛测定法

1.1 滴定法(碘量法)

1.1.1 甲醛在碱性条件下,有很强的还原性,可以与氧化剂如碘等定量反应。用盐酸或硫酸酸化后,用硫代硫酸钠标准溶液滴定剩余的碘,然后计算出甲醛的含量,由于滴定法检出限较高,所以适宜甲醛含量较高的样品测定。常用于甲醛标准溶液的滴定。

1.1.2 甲醛与次碘酸钠作用,剩余的次碘酸钠在酸性条件下,析出定量的碘,用硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘,根据硫代硫酸钠的消耗量,即可计算出甲醛的含量。如 GB11677 水基改性环氧易拉罐内壁涂料卫生标准中涂料中甲醛的测定。

1.2 分光光度法

1.2.1 乙酰丙酮法 原理:在 pH=5.5~7.0 时,甲醛与乙酰丙酮和铵离子反应生成 3,5-二乙酰基-1,4-二氢吡咯化合物(DDL)。该物质呈黄色,在 415~435nm 有较强的吸收,其在最大吸收波长 415nm 的摩尔吸光度为 $7.2 \times 10^3 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。吸光度与甲醛的含量有线性关系,符合郎伯-比尔定律。样品检出限:文献报道为 0.06μg/mL,故灵敏度稍差,在测定甲醛含量较低时,不太适用。相关系数 r 可以达到 0.999 以上。乙酰丙酮与甲醛反应的特异性较好,干扰因素少,其它醛类、甲酸、丙酮等均不干扰测定,测定的选择性和重现性较好。在室温下显色较慢,完全显色需要 2h,沸水浴 3~5min;40 水浴 30min;60 水浴 20min。此法为多个标准方法所采用如:英国的(BFA)标准方法;日本实验方法;AOAC 方法;国内的化妆品、环境、空气等标准方法。

1.2.2 变色酸法 原理:甲醛与变色酸在酸性介质中反应生成紫色化合物,在 575nm 处有吸收峰,摩尔吸光度为 $2.1 \times 10^3 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。生成的紫色化合物的吸光度与甲醛的含量成正比,符合郎伯-比尔定律。国标方法 GB/T5009.69-2003 采用此方法。显色条件:酸性介质中高温,浓硫酸稀释时释放大量的热使温度升高,故在沸水浴中准确加热 30min。样品检出限:文献

*作者简介:李长海(1963—),男,主管检验技师,食品卫生理化分析。

报道为 $0.005\mu\text{g}/\text{mL}$,相关系数仅为 $r=0.99$ 左右。本方法的选择性较差,一定量的乙醛和酚对测定结果有干扰,在浓硫酸作用下能产生甲醛的物质,对测定结果有干扰,可以在前处理时用水蒸气蒸馏去除。对面制品,用直接提取的前处理方法得到的测定液,不能用于变色酸法的测定。

1.2.3 4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(AHME)法 原理:甲醛与4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(AHMT)在碱性条件下缩合,反应的生成物可以被高碘酸钾(KIO_4)氧化,生成紫色的6-巯基-5-三氮杂茂[4,3-b]-S-四氮杂苯,在550nm处的吸光度与甲醛的含量成正比,符合郎伯比尔定律。我国国家标准方法:GB/T 16129 居住区大气中甲醛卫生检验标准方法-AHMT分光光度法、日本卫生实验法。显色条件:在室温条件下即显出美丽的红色,显色液的稳定性较好,24h内吸光度保持稳定。检出限:日本卫生实验法为: $0.05\mu\text{g}/\text{mL}$,GB/T 16129 中为 $0.013\mu\text{g}/\text{mL}$ 。相关系数 $r=0.999$ 以上,本方法的特异性和选择性均较好,大量的乙醛、丙醛、丁醛、苯乙醛等醛类物质共存时不干扰测定,大量的 SO_3^{2-} 、 NO_2^- 、 S^{2-} 、 NH_3 对测定结果无干扰。有较好的重现性。自动化甲醛分析仪用于环境检测分析中。只是AHMT很难购买。

1.2.4 盐酸苯肼法 原理:甲醛与盐酸苯肼生成氮杂茂,在酸性条件下经氧化生成醌式结构的红色化合物,该化合物的吸光度与甲醛的含量成正比,符合郎伯-比尔定律,在常温下酸性条件下显色。检出限为 $0.1\mu\text{g}/\text{mL}$,实际实验中不能达到。特异性:测定中醇、胺、酮不干扰,红色生成物不稳定,易受铁、有机酸、酚类的影响,故此方法的选择性和重现性均不好。

1.2.5 酚试剂(MBTH)法 原理:甲醛与酚试剂(3-甲基-2-苯并噻唑脒盐酸盐,MBTH)生成吖嗪(azine),在酸性溶液中可以被铁离子氧化成蓝绿色,该化合物的吸光度与甲醛的含量成正比,符合郎伯-比尔定律。检出限为: $0.01\mu\text{g}/\text{mL}$ 。特异性:酚、甲醇、乙醇不干扰测定,其它脂肪族醛类也有类似的反应,会对测定有一定的干扰,但链越长,灵敏度越低。二氧化硫也对测定有一定的干扰,使结果偏低,所以在测定吊白块时应用此方法要注意。

由于分光光度法存在着稳定性差,特别是受乙醛、酚、葡萄糖等成分的影响,故在应用上和检测结果上应当全面综合考虑。

1.3 示波极谱分析法

示波极谱法是电化学的方法,近年来,极谱分析法测定食品中色素、糖精、甲醛和贵金属等成分的研究工作取得很大的进展。该法具有设备简单、分析速度快(8s测定一次)、准确度高、灵敏度高及重现性好的特点,有盐酸苯肼法和硫酸苯肼法。

1.3.1 盐酸苯肼法 甲醛在盐酸苯肼-氯化钠溶液中,于 -0.64V 产生二阶导数波,甲醛的含量与波高成正比。检出限量为 $0.02\mu\text{g}$,以取样量10g计为最低检出浓度为 $0.4\text{mg}/\text{kg}$ 。线性范围: $0.1\sim 0.2\mu\text{g}$,相关系数: $r=0.999$ 。干扰因素:较大的甲醇、甲酸、乙醇、乙醛、苯甲醛均不干扰测定。

1.3.2 硫酸肼法 在 $\text{pH}=5.0$ 的乙酸-乙酸钠介质中,甲醛与硫酸肼反应生成醛腙产物,在电位 -1.04V 处产生一个灵敏的吸附极谱波,电流的峰高与甲醛的含量在一定范围内有线性关系。检出限: $0.01\mu\text{g}/\text{mL}$;线性范围: $0.01\sim 1.00\mu\text{g}/\text{mL}$,相关系数 $r=0.999$ 。干扰因素:本方法的选择性和稳定性均较好,对无机离子如: K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 N^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ac^- 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 I^- 、 BrO_3^- 、 Cu^{2+} 等均无干扰,但 Zn^{2+} 有一定干扰,加入EDTA后,可以消除干扰,一些有机物如:甲醇、乙醇、丙酮、其它醇类、酚等对测定均无影响。测定液稳定时间在24h以上。

1.4 仪器分析方法

用气相色谱法,液相色谱法直接测定甲醛,灵敏度都不够,实际应用中多以衍生化方法处理样品,得到甲醛的衍生化产物进行测定。常用的衍生剂有:2,4-二硝基苯肼(DNPH)、咪唑、乙硫醇、硫酸肼等。

1.4.1 气相色谱法 样品中的甲醛与2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生化后,生成2,4-二硝基苯腙,经甲苯或正己烷萃取,用毛细管或填充柱气相色谱分离,用电子捕获检测器检测,根据保留时间和峰高进行定性和定量。本法还可测定乙醛、丙醛等醛类。

色谱柱:大口径毛细管柱或OV系列固定相填充柱,如:OV-17等。检出限: 6pg ,以取样量5g计算,最低检出浓度为 $0.012\text{mg}/\text{kg}$ 。线性范围: $20\sim 150\text{pg}$,线性相关性良好。干扰因素:甲醇、乙醇、丙酮、二氧化硫、氮氧化物等均无干扰。

1.4.2 高效液相色谱法 样品中的甲醛与2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生化后,经甲苯或正己烷萃取,用高效液相色谱进行分离,用紫外检测器检测,根据保留时间和峰面积进行定性和定量。检出限: $0.0002\mu\text{g}/\text{mL}$ 。线性范围: $0.005\sim 0.2\mu\text{g}/\text{mL}$ 。相关系数 $r=0.999$ 。

1.5 其它分析方法

1. 动力学光度法;2. 离子色谱法;3. 气相色谱-质谱法;4. 毛细管电泳法

1.6 样品前处理对甲醛测定结果的影响

1.6.1 蒸馏法(包括直接蒸馏法和水蒸气蒸馏法) 蒸馏法可能使其它可在较高温度下分解出甲醛的物质,从而增加甲醛的测定结果。如果测定甲醛是为了解样品中吊白块的含量,则最好用蒸馏法处理样品。

1. 直接蒸馏法 注意事项:a. 接收容器内预先加入一定量的接受液,接收管应插入接收液面以下,以免损失。b. 加入玻璃珠或沸石,避免局部过热导致突然沸腾。c. 最好用可调式电炉作热源,以便控制蒸馏的速度。d. 作甲醛测定时,蒸馏液中须加入硫酸或磷酸酸化。e. 如果温度过高,可能使样品中的一些物质如糖分分解产生甲醛,使测定的结果偏高。

2. 水蒸气蒸馏法 a. 加入玻璃珠或沸石,避免局部过热导致突然沸腾。b. 保险管必须有足够的高度。c. 加入硫酸或磷酸等酸性物质,以促使甲醛的蒸出。d. 蒸汽导管应深入到烧瓶底部,以使通入的蒸汽更好的与样品混合。同时要注意防止蒸汽导管发生堵塞。e. 有必要加热样品蒸馏瓶。f. 冷凝水保持较大的水量,并保持稳定。g. 各个接口必须密封,以防止因漏气使馏分损失。h. 接收瓶自始至终处于冰水浴中。i. 用硅油等食品消泡剂消泡的效果更好。j. 蒸馏完毕后,先将蒸汽导管断开,然后再停止加热。

一般情况下,吸收液达 200mL 就能达到较高的回收率。

1.6.2 用吸附柱富集 富集后经洗脱,用气相色谱或高效液相色谱测定。

1.6.3 提取法 提取液要在 20%或 25%的硫酸钠溶液中进行,提取后,有可溶性淀粉等有机物,不适用于用变色酸法测定。如果提取液在水中,一般达不到测定要求。

1.7 在一些食品中,自身存在着甲醛,有些食品中甲醛的本底含量较高,表 1、2 列出几种食品中甲醛本底值。

表 1 一些食品中甲醛的含量

食品的种类	甲醛的含量:(mg/kg)
新鲜的鱼及海产品类(红虾、鲱鱼、鲑鱼、活蟹、带鱼等)	0.16~0.98
面粉及面制品(小麦粉、大麦粉、绿豆粉等)	1.7~5.9
干蘑菇	100~300
新鲜蘑菇	6~30
酒类(白酒、果酒、葡萄酒、啤酒)	0.3~1.6(mg/L)
糖类(白砂糖、绵白糖、红糖、蔗糖等)	1.1~6.8

表 2 试剂级单糖和双糖的甲醛的本底值

糖的种类	甲醛含量(mg/kg)(乙酰丙酮法)
葡萄糖(单糖)	1.8 (n=4)
果糖(单糖)	6.8 (n=4)
蔗糖(双糖、分解为果糖和葡萄糖)	4.2 (n=4)
麦芽糖(双糖、分解为葡萄糖和葡萄糖)	1.4 (n=4)
乳糖(双糖;分解为半乳糖和葡萄糖)	1.4 (n=4)
蔗糖(双糖;分解为果糖和葡萄糖)	4.2 (n=4)

2 亚硫酸盐的测定方法

2.1 盐酸副玫瑰苯胺法(中华人民共和国国家标准 GB/T 5009.34-2003 第一法)

原理:亚硫酸盐与四氯汞钠反应生成稳定的络合物,再与甲醛及盐酸副玫瑰苯胺作用生成紫红色络合物,与标准系列比较定量。本方法最低检出浓度为 1mg/kg。

2.2 蒸馏滴定法(中华人民共和国国家标准 GB/T 5009.34-2003 第二法)

原理:在密闭容器中的样品进行酸化并加热蒸馏,以释放出其中的二氧化硫,释放物用乙酸铅溶液吸收,吸收后用浓盐酸酸化,再以碘标准溶液滴定,根据所消耗的碘标准溶液计算出样品中的二氧化硫含量。本方法适用于色酒及葡萄糖糖浆、果脯。

鉴于二氧化硫存在于一些物质中,包括游离态和结合态,有的含量较高(见表 3)。

表 3 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	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

3 讨论

鉴于我国目前尚无食品中甲醛的限量标准及甲醛的本底资料,在样品测定中如果甲醛呈阳性,不足以判定在产品中人为的加入甲醛或吊白块,只有同时测定甲醛和二氧化硫。因此,当 SO₂ 和甲醛定性结果均阳性时,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。只有当样品中的 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 和甲醛的定性实验结果中,只要有一个结果的测定值低于本底值,或实验结果呈阴性,均可判定为未掺有“吊白块”。根据甲醛次硫酸氢钠的化学式:CH₂OHSO₃Na 计算质

量比应为 1.2.1。采用盐酸副玫瑰苯胺法测定亚硫酸盐,当甲醛含量高时,会产生偏差。鉴于以上原因,当测得试样中甲醛与 SO₂ 的含量均高于本底值,且其质量比在 1.4~1.2.0 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 1)。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 2)。

$$X = \frac{(A_1 - A_0) \times 154 / 64}{m (V_2 / V_1)} \quad (1)$$

$$X = \frac{(A_1 - A_0) \times 154 / 30}{m (V_2 / V_1)} \quad (2)$$

公式中:

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。

鉴于食品中含有不同水平的甲醛和二氧化硫的本底值,食品中是否掺有“吊白块”不能简单地根据甲醛和二氧化硫的定性实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品中的甲醛和二氧化硫的本底水平进行综合评判。

参考文献

- 1 翟永信. 食品掺伪监测方法[M],第2版,北京:北京大学出版社,1992
- 2 食品中甲醛次硫酸氢钠的测定方法,卫生部卫监发[2001]159号附件2
- 3 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):17~18
- 4 杨惠芬,李明元,沈文. 食品卫生理化检验标准手册[M]. 北京:中国标准出版社,1998
- 5 向仕学. 粮食制品中甲醛和硫酸氢钠的极谱分析[J],食品卫生杂志,2000,12(5):18~19
- 6 王林,张榕. 现代极谱分析方法在食品卫生监测领域中的应用与探讨[J],中国食品卫生杂志,2001,13(5):3~4
- 7 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
- 8 食品卫生检验方法,理化部分:GB/T 5009.61~1996
- 9 张洪祥编译. 卫生实验方法、注解[M],北京:华文出版社,1995,384~495

Analysis the determine result of the sodium formaldehyde sulfoxylate in food

Li Changhai

(Tanggu Distric Control Disease Center of Tianjin ,300450 ,Chian)

Abstract The determination method and judge standard of the sodium formaldehyde sulfoxylate in food are discussed in this paper. Comparer the determinate result with the background of sample ,as a result of determination it is feasibility and reliable.

Key words Formaldehyde Food Sodium formaldehyde sulfoxylate

“仪器论坛”全面改版

互联网的互动性可以帮助身在不同地方的人就某个问题共同进行讨论交流。“仪器论坛”给分析测试工作者提供一个网上交流讨论技术问题、结交业界同仁的平台。自开通以来,受到了大家的欢迎。很多人通过论坛,解决工作中遇到的一些实际问题,并因此与网上的同行成为好朋友。

近期,仪器信息网(www.instrument.com.cn)将仪器论坛进行全面改版,在原有“色谱”、“光谱”、“质谱”、“核磁”、“电化学”、“热分析”、“显微镜”等几十个仪器子论坛的基础上,又新增以下几个行业仪器子论坛:生化仪器、环境监测仪器、农药残留检测仪器、石油产品专用仪器、纺织产品专用仪器、煤炭行业专用仪器。另外,还针对用户比较集中的问题,新开辟“样品处理”、“实验室管理(LIMS)”论坛。欢迎大家前往讨论交流,网址为:bbs.instrument.com.cn

另外,“仪器论坛”也希望与更多的相关单位共同建设,并有多个子论坛在招聘版主,请愿意为业界同行贡献业余时间的专业人士与仪器信息网联系,联系电话:010-68432936,68432939

(仪器信息网 www.instrument.com.cn 供稿)