

小麦粉中甲醛本底值的测定

都 薇, 杨秀兰, 陆美斌, 吴丽娜, 王步军*

(中国农业科学院作物科学研究所, 农业部谷物品质监督检验测试中心, 北京 100081)

摘 要: 甲醛次硫酸氢钠是一种化工原料, 国家已明令禁止将其作为添加剂加入食品。目前, 还没有测定面粉中甲醛次硫酸氢钠的国家标准方法。本文用2002年国家质检总局推荐的方法对我国不同地区种植的122份小麦自磨粉的甲醛本底值进行了测定, 进而为测定小麦粉中甲醛次硫酸氢钠含量提供科学依据。122份小麦自磨粉的本底平均值为3.85mg/kg, 变幅为0.92~6.77mg/kg。95%概率下的置信区间最大值为6.31mg/kg, 该数值即可作为运用该方法时所有小麦粉样品的甲醛本底值。

关键词: 面粉; 甲醛; 本底值; 甲醛次硫酸氢钠

Determination of Background Value of Formaldehyde in Wheat Flour

DU Wei, YANG Xiu-lan, LU Mei-bin, WU Li-na, WANG Bu-jun*

(Institute of Crop Science, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Cereal Quality Supervision and Testing Center, Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China)

Abstract: Sodium formaldehyde sulfoxylate is a chemical raw material prohibited to be added into food as a food additive. There is no national standard method for determination of sodium formaldehyde sulfoxylate in wheat flour so far. In this paper, the background values of 122 wheat flour samples were determined with the method recommended by General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine in 2002. It was expected that the values can provide scientific principles for inspecting sodium formaldehyde sulfoxylate content in wheat flour. The average background value of the (formaldehyde in 122 wheat flour samples is 3.85mg/kg and the variations range is between 0.92mg/kg and 6.77mg/kg. For the 95% probability, the confidence interval range for the 122 wheat flour samples is from 1.40mg/kg to 6.31mg/kg, whereas the maximum confidence value of 6.31mg/kg can function as the background value of wheat flour this way.

收稿日期 2006-04-30

*通讯作者

基金项目: 2005 年食品放心工程综合评价品种-小麦粉检测项目

作者简介: 都薇(1982-), 女, 硕士研究生, 研究方向为农产品质量安全与检测技术。

- | | |
|---|--|
| <p>[4] 郭洁文, 刘惠纯, 韩超, 等. 荔枝核的药理实验研究[J]. 中国新药杂志, 2000, 9(1): 14-16.</p> <p>[5] YAGNANG L. Pharmaceutical composition containing a safe extracts of fruits and vegetables for the treating and preventing of diabetes: United States, 498524[P]. 1991.</p> <p>[6] 蔡长河, 曾庆孝, 段冬洋. 荔枝的营养保健功能、加工研究现状及开发利用前景[J]. 食品科学, 2005, 26(8): 530-533.</p> <p>[7] 屠鹏飞, 罗青, 郑俊华. 荔枝核的化学成分研究[J]. 中草药, 2002, 33(4): 300-303.</p> <p>[8] 赵谋明, 杨宝, 李宝珍, 等. 荔枝核淀粉特性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(4): 415-417.</p> <p>[9] 潘竞锋, 叶碧波, 郭洁文. 高效液相色谱法测定荔枝核及其制剂中原儿茶酸的含量[J]. 中国药房, 2002, 13(10): 617-618.</p> | <p>[10] 张伟敏, 钟耕, 王炜. 单不饱和脂肪酸营养及其生理功能研究概况[J]. 粮食与油脂, 2005(3): 13-15.</p> <p>[11] 黄凤洪, 黄庆德, 刘昌盛. 脂肪酸的营养与平衡[J]. 食品科学, 2004, 25(增刊): 262-265.</p> <p>[12] 张永刚, 印遇龙, 黄瑞林, 等. 多不饱和脂肪酸的营养作用及其基因表达调控[J]. 食品科学, 2006, 27(1): 273-277.</p> <p>[13] 纳智. 滇南红厚壳种子油的脂肪酸成分[J]. 热带亚热带植物学报, 2005, 13(6): 505-506.</p> <p>[14] 宁正祥, 彭凯文, 秦燕. 荔枝种仁油对大鼠血脂水平的影响[J]. 营养学报, 1996, 18(2): 159-162.</p> <p>[15] OUDEJANS R C H M, VANDER HORST D J, OPMEER F A, et al. On the function of cyclopropane fatty acids in millipedes (diplopoda) [J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology, 1976, 54(2): 227-230.</p> <p>[16] 张继, 刘阿萍, 杨永利, 等. 百里香挥发性成分的研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2004, 41(4): 890-892.</p> |
|---|--|

Key words flour; formaldehyde background; sodium formaldehyde sulfoxylate

中图分类号: TS211.7 R155.52

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)04-0270-03

甲醛次硫酸氢钠($\text{NaHSO}_2\text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)俗称“吊白块”,是一种白色块状或结晶性粉粒的有机化合物,在 60°C 以上即可分解出甲醛和二氧化硫,具有强还原性,主要应用于印染工业做拔染剂^[1]。人若误食“吊白块”则会产生喷嚏、咳嗽、视物模糊、头晕、上腹痛、呕吐、呼吸困难等甲醛急性中毒症状,一次性食用仅10g就会有生命危险,长期食用更是后患无穷^[2]。国家已明令禁止将“吊白块”加入食品中,但近年来仍有一些不法商贩在经济利益的驱使下在生产面粉、腐竹、粉丝等过程中掺入“吊白块”,严重损害了消费者的身体健康。

目前,国家还没有测定面粉中甲醛次硫酸氢钠的标准。文献中报道较多的测定方法是利用在酸性条件下甲醛次硫酸氢钠可分解产生甲醛的原理,即通过测定甲醛的含量来间接判定面粉中是否添加了吊白块^[3-11]。测定甲醛的方法很多,有比色法、气象色谱法、液相色谱法和极谱法等^[6]。比色法是测定甲醛较好的方法^[12]。2001年6月卫生部签发的卫法监发[2001]159号文件^[9]和2002年国家质检总局签发的[2002]183号文件^[10]均推荐的比色法,即根据吊白块在酸性条件下可分解出甲醛的特点,通过甲醛的量来间接定量吊白块。

用上述方法在面粉或面制食品中都能测定出一定含量的甲醛值^[8],即面粉或面制食品中的甲醛本底值。因此,在被检面粉或面制食品中存在甲醛含量时,还不能简单依据甲醛定性、定量试验结果来判定,应必须同时检测其甲醛本底值。目前我国还没有权威的,可以普遍接受的面粉中甲醛正常背景值资料。本文利用比色方法,对我国不同种植区种植的122份小麦自磨粉进行了甲醛含量测定,以期为我国小麦粉质量检测提供一个较为合理的甲醛本底值。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

分光光度计;水蒸汽蒸馏装置;恒温水浴锅。

10%(V/V)磷酸溶液;硅油;乙酰丙酮溶液(在100ml蒸馏水中加入醋酸铵25g,冰醋酸3ml和乙酰丙酮0.40ml,振摇促溶);甲醛标准液($5\mu\text{g}/\text{ml}$)。

1.2 试验样品

采集自全国不同地区种植的、不同品种的小麦种子共122份,将其磨粉。

1.3 定量分析

1.3.1 样品处理

按卫法监发的方法^[9]准确称取4g样品于500ml蒸馏

瓶中,加蒸馏水20ml(与样品混匀),硅油2~3滴和磷酸溶液10ml,立即连通水蒸汽蒸馏装置,进行蒸馏,冷凝管下口插入盛有约20ml蒸馏水并且置于冰水浴中的250ml容量瓶中,待蒸馏液近250ml时取出,放至室温后,加水至刻度,混匀,另作空白蒸馏。

1.3.2 甲醛测定

准确吸取样品蒸馏液10ml于25ml带刻度的具塞比色管中,另取甲醛标准使用液0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.00ml(相当于0.00、2.50、5.00、15.00、25.00、35.00、50.00 μg)分别置于25ml带刻度具有塞比色管中,补充蒸馏水至10ml。在样品及标准系列管中分别加入乙酰丙酮溶液1ml,摇匀,置沸水浴中3min,用1cm比色杯以空白溶液调节零点,于波长435nm处测吸光度,绘制标准曲线,并记录样品吸光度值,扣除空白液吸光度值,查标准曲线计算结果。

$$X = \frac{A \times 1000 \times V_2 \times 5.133}{m \times V_1 \times 1000}$$

式中,X为样品中吊白块的含量, mg/kg ;A为被测样品液中甲醛的质量, μg ;m为样品质量,g; V_1 为被测样品溶液体积,ml; V_2 为蒸馏液总体积,ml。

2 结果与分析

2.1 标准曲线与线性关系

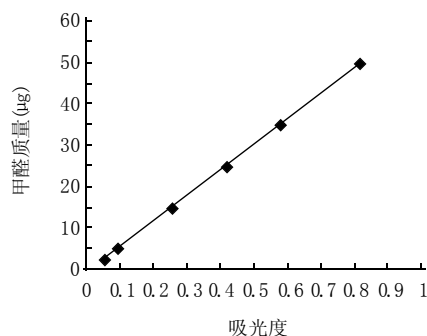


图1 甲醛分光光度法标准曲线

Fig.1 Standard curve of formaldehyde by spectrophotometer

标准曲线(图1)的回归方程为 $y=62.40757x-1.06987$,相关系数 $R^2=0.99998$,说明甲醛质量在 $0\sim 50\mu\text{g}$ 之间时与吸光值具有很好的线性关系。

2.2 甲醛本底值检测结果

122份小麦粉样品全部检出甲醛,平均值为 $3.85\text{mg}/\text{kg}$,变幅为 $0.92\sim 6.77\text{mg}/\text{kg}$,小麦粉的甲醛本底测定值分布呈正态分布(图2),计算出95%概率下的置信区间值为

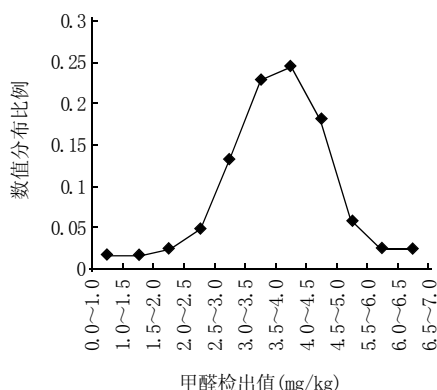


图2 小麦粉中甲醛本底值正态分布图

Fig.2 Normal distribution of formaldehyde background values in wheat flour

[1.40, 6.31], 即95%概率下甲醛本底值的平均含量在1.40mg/kg至6.31mg/kg之间, 置信区间值最大为6.31mg/kg, 该数值即可作为所有小麦粉样品的甲醛本底值。

3 讨论

小麦粉中均含有甲醛本底值, 且本底值随小麦品种的不同而不同, 其来源可能是面粉中含有糖类, 有些还带有香气香味成分, 这些物质的结构中含羰基的醛(酮)化合物很多, 此蒸馏方法前处理过程中的加热、加酸作用即可使这些醛(酮)类化合物分解为甲醛^[13], 如六碳糖在加热过程中生成5-羟甲基糠醛, 再在酸性条件下加热, 羟甲基裂解产生甲醛^[14]。有文献报道面粉、面制品、自磨面粉中的甲醛本底值在1.80~5.90mg/kg之间^[8, 11], 这一数值与我们的检测结果基本一致。本文用了122个自磨面粉, 其中冬小麦品种110个, 春小麦12个, 品种分别取自河南、河北、山东、江苏、安徽等14个省(区、市)。与以前的研究结果相比较, 本文涉及的面粉品种及取样地区更为详细和全面, 确定的小麦粉中甲醛本底值(6.31mg/kg)更具科学性和合理性, 为检测小麦粉中是否人为添加了吊白块提供了科学的理论

依据, 具有较高的实际参考价值, 同时, 甲醛本底值的测定结果也为制定面粉中甲醛限量标准提供了明确的参考范围, 确定了甲醛限量标准才能更好的规范商业行为, 进而杜绝吊白块的添加。

因此, 当用蒸馏的前处理方法来测定小麦粉中是否含有甲醛次硫酸氢钠时, 如果测得的甲醛含量值较低, 则很有可能引起误判。建议在执法检查小麦粉中是否人为添加了吊白块的过程中, 当遇到甲醛检测值与判断标准接近时, 尽可能了解被测样品的背景资料以及生产商的实际情况。一般检测部门在实际工作中, 经常用不同的方法对处于临界值状况的样品进行验证, 以确保检验工作的准确性^[6]。

参考文献:

- [1] 化工词典[M]. 北京: 燃料化学工业出版社, 1937: 112.
- [2] 陈华奇. 吊白块——一种有毒的“食品添加剂”[J]. 中学化学教学参考, 2002(5): 65.
- [3] 宋力, 秦振顺, 曹永峰. 测定食品中甲醛次硫酸氢钠的方法浅议[J]. 中国卫生工程学, 2002, 1(1): 50.
- [4] 张双凤. 面制品中甲醛次硫酸氢钠的检验方法探讨[J]. 浙江预防医学, 2002, 14(5): 78.
- [5] 王莉莉, 靳雪梅, 翟明霞, 等. 食品中甲醛次硫酸氢钠测定方法探讨[J]. 预防医学文献信息, 1999, 5(3): 264.
- [6] 刘华. 面制品中甲醛次硫酸氢钠测定方法可行性讨论[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(4): 485.
- [7] 王祥旭, 张晓东, 李慧. 氧化蒸馏分析面粉中甲醛次硫酸氢钠[J]. 中国公共卫生, 2002, 18(9): 111.
- [8] 王秋菊, 孙继春, 毕玉有. 乙酰丙酮比色法测定食品中甲醛次硫酸氢钠的方法探讨[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(6): 731.
- [9] 卫生部. 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(附录2). 卫法监发[2001]159号[S].
- [10] 国质检检[2002]183号[S].
- [11] 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.
- [12] 刘华, 等. 四种面粉及面制品中甲醛次硫酸氢钠含量测定方法的比较[J]. 西北预防医学杂志, 1998, 1(1): 22.
- [13] 郭会芝, 徐静清, 赵菲琦, 等. 几种常见食品中甲醛本底值的调查研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2003, 15(4): 338-340.
- [14] 嵇正平, 汪世新, 陆自强, 等. 食品中甲醛·次硫酸氢钠含量的快速测定[J]. 扬州大学学报: 自然科学版, 2003, 6(4): 31-34.



科学家在印度成功研制抗菌鱼

一个由印度和挪威的科学家组成的团队在印度的Orissa研制了一种鱼类变体。这种鱼比其他鱼长得更快, 并且有很强的抗病性。科学家们历时三年终于研制了这种对抗Aeromoniasis的鱼。

Aeromoniasis是淡水鱼养殖中最常见的一种疾病。感染这种病毒的鱼会浑身腐烂, 出血而死, 这给养殖者带来了巨大的经济损失。目前世界上还没有一种永久的解决方案阻止和控制这种疾病。研制中心的一个高级学者Sahoo表示, 这种鲮鱼是在淡水产品研制中心(CIFA)研制的, 并且取名为Jayanti, 有相对比较高的生命力。

在三年的研究中, Ragnar Salte, Morten Rye, Pramoda Kumar Sahoo, Kanta Das Mahapatra等六位科学家研究了十五种不同的鱼类家族, 采用选择性的喂养技术, 并给他们注入同样的菌体, 观察他们的抗菌性。Sahoo表示试验结果很乐观。Jayanti 鲮鱼每代都要比原来增长17%, 如果在现有的基础上再改进一下这种鲮鱼的生存特性, 农民将取得更大的经济效益。因此, Sahoo表示在农民饲养这种品种的鱼之前, 我们至少还要再花费两年去做更进一步的研究。