

# 酒类食品中甲醛的测定

武汉市卫生防疫站 夏国光 徐晓杰

自从美国化学工业毒理研究所(CIIT)通过动物实验首次证明甲醛具有致癌性以来<sup>[1,2]</sup>,食品中微量甲醛的污染与监测问题引起人们的关注。

在酒类生产和加工过程中,为了增加成品酒的透明度和稳定性,往往在制品或成品中加入微量甲醛;又由于管道消毒等,也常使酒中玷污部分甲醛。因此,酒中甲醛的测定在食品卫生管理和监督方面有着重要意义。

目前食品中甲醛测定尚无成熟方法,一般仅以容量法进行测定,然后以计算法按乙醛总量表示<sup>[3]</sup>。

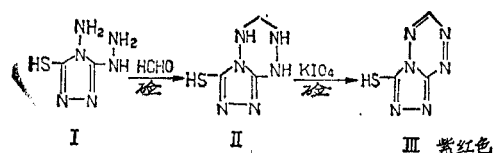
为此,食品中甲醛分析方法的研究和制定更显重要。笔者曾对国内外甲醛测定方法进行介绍,指出在目前新近研究成果中,化学方法应首推4-氨基-3-联氮-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(简称AHMT)法<sup>[4,5]</sup>。

本文就AHMT法在酒类食品中的具体测定作了研究,其结果满意,现介绍如下。

## 测定方法

### 一、原理

酒中甲醛与4-氨基-3-联氮-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(I)在碱性条件下缩合(II),然后经高碘酸钾氧化成6-巯基-5-三氮杂茂[4,3-b]-s-四氮杂苯(III)紫红色化合物,其色泽深浅与甲醛含量成正比。反应式如下:



### 二、仪器

1. 721A型数字式分光光度计
2. 10毫升具塞比色管

### 三、试剂

1. 0.5% AHMT溶液: 称取0.25克AHMT(本站合成)溶于0.5M HCl中,并稀释至50毫升。此试剂置于棕色瓶中,可存放半年。

2. 5 M氢氧化钾溶液。

3. 1.5%高碘酸钾溶液: 称取0.75克KIO<sub>4</sub>(A.R.)溶于0.2N NaOH溶液中,并稀释至50毫升。

4. 甲醛标准贮备液: 吸取2.8毫升甲醛溶液(A.R., 内含甲醛36~38%),用蒸馏水稀释至1升。此溶液每毫升约含甲醛1毫克。该溶液需进行标定,求出每毫升溶液含甲醛的毫克数。其标定方法见文献<sup>[6]</sup>。

5. 甲醛标准应用液: 取以上甲醛贮备液稀释成1.00ml含2 μg HCHO。

### 四、测定方法

#### 1. 酒样的预处理(有色酒样需经预处理)

取酒样50毫升于全玻璃蒸馏器(约250~500毫升)中,加玻珠数粒,加0.5毫升10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液及2毫升10%醋酸锌溶液,直接以6~10毫升/分的馏速进行蒸馏接近50毫升停止蒸馏,用蒸馏水补足至刻度。

#### 2. 酒样测定方法

取酒样或者酒样预处理液2毫升(含甲醛0.1~3 μg)移入10毫升具塞比色管中,加1.5毫升5 MKOH和1.0毫升0.5% AHMT溶液,盖上管塞,颠倒混匀,放置20分钟。加入0.5毫升1.5% KIO<sub>4</sub>溶液。充分振摇,于1 cm比色皿,用蒸馏水调零,在550nm波长测定吸光度。

#### 3. 校准曲线的制备

分别吸取0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6毫升甲醛标准应用液于10毫升比色管中,各管补加蒸馏水至2毫升,然后按样品管步骤

操作，并绘制校准曲线。

#### 4. 结果计算

$$\text{甲醛 (mg/100ml)} = \frac{A}{V \times 1000} \times 100$$

A——样品相当于标准的 $\mu\text{g}$ 数

V——酒样体积(ml数)。

### 实验结果与讨论

#### 一、吸收光谱

分别吸取 0.25, 1.0 毫升甲醛标准用液，按方法四、2 步骤进行，然后用 Beckman DU-7 (美国，高速扫描型) 分光光度计于 500~600nm 范围进行自动扫描。

从扫描得知，甲醛在硷性溶液中与 AHMT 生成的紫红色缩合物，在 550.7nm 附近出现最大吸收峰。一般分光光度计可采用 550nm 波长进行测定。

#### 二、溶液硷度与吸光度关系

吸取 2 微克甲醛 6 份，分别加入 5 M KOH 0.5, 0.75, 1.00, 1.25, 1.5, 1.75 毫升。其它步骤按测定方法进行，分别测其吸光度，绘制图 1。

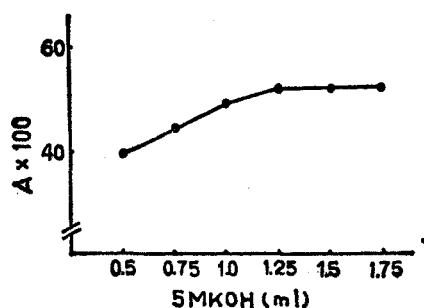


图 1

从图 1 看出，在 1.25~1.75 毫升 5 M KOH 介质中有最大吸收峰，且稳定，过量的硷使吸光度下降，本实验选用 1.5 毫升为测定硷度。

#### 三、缩合剂用量与吸光度关系

吸取 2 微克甲醛 6 份，各加 0.5% AHMT 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75 毫升。其它步骤按测定方法进行处理，分别测得吸光度，见图 2。

由图 2 得知，缩合剂用量在 1.0 毫升以下

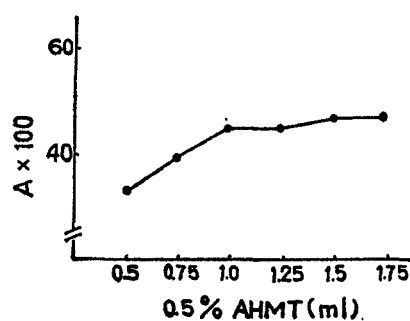


图 2

吸光度上升幅度较快，而在 1.0~1.25 毫升之间吸光度趋于平稳，为增加到 1.25 毫升以上时又呈缓慢上升，本实验选用 1.0 毫升加入量。

#### 四、氧化剂用量与吸光度的关系

吸取 2 微克甲醛 5 份，各加 5 M KOH 1.5 毫升及 0.5% AHMT 1.0 毫升，然后分别加入 1.5% KIO<sub>4</sub> 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 毫升。其它步骤按方法进行测定，结果如图 3 所示。

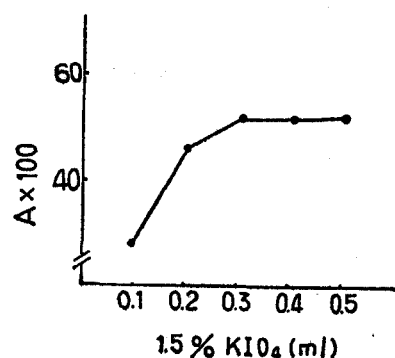


图 3

从图 3 看出，加入氧化剂 0.3~0.5 毫升可使吸光度趋于稳定，本实验选用 0.5 毫升用量。

#### 五、校准曲线的制备

取 7 支 10 毫升具塞比色管，分别加入不同量的甲醛应用液 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 毫升，各管补加蒸馏水至 2 毫升。其它步骤按方法进行测定，并绘制校准曲线，见图 4。

从图 4 可见甲醛在 0~3 微克范围时，遵守比尔定律。

#### 六、回收率试验

取白酒、配制酒、啤酒各 0.5 毫升作为本底，分别加入一定量的甲醛标准溶液，按方法

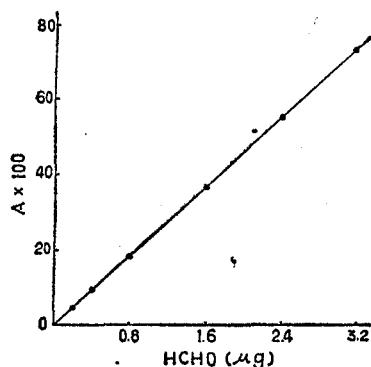


图 4

表 1 不同酒类甲醛回收率测定(单位:  $\mu\text{g}$ )

样品名称	HCHO 本底量	HCHO 加入量	HCHO 回收量	平均回收值	回收率 %
白 酒	0.3	1.0	0.99, 1.02, 0.99, 1.03	1.01	100.7
	0.3	2.0	1.97, 2.06, 1.96, 1.98	1.99	99.6
桂花酒	1.6	1.0	1.03, 1.04, 1.04, 0.99	1.03	102.2
	1.6	2.0	1.93, 1.89, 1.97, 1.99	1.95	97.3
啤 酒	0.7	1.0	1.03, 0.97, 1.01, 1.02	1.01	100.8
	0.7	2.0	2.00, 2.04, 1.98, 2.03	2.01	100.5

步骤进行回收测定, 结果见表 1。

#### 七、精密度测定

分别在白酒中加入已知量的甲醛, 按方法进行 10 次测定分析, 测得结果列表 2。

表 2 本法精密度测定

样品名称	HCHO 本底量 ( $\mu\text{g}$ )	HCHO 加入量 ( $\mu\text{g}$ )	样品数 (n)	平均值 ( $\bar{x}$ )	标准差 (S)	变异系数 (CV%)
白酒	0.3	1.0	10	1.001	$\pm 0.0424$	4.2
白酒	0.3	2.0	10	2.004	$\pm 0.048$	2.4

从表 2 内的标准差, 变异系数分析可知, 其重现性高, 精密度可称良好。

#### 八、检出限测定

取 10 支具塞比色管, 各移入蒸馏水 2 毫升, 其它操作同方法步骤。以蒸馏水为“0”测其吸光度, 从校准曲线上查出甲醛微克数。10 份空白样品测定的平均值为  $0.0628\mu\text{g}$ , 标准差为  $0.0056\mu\text{g}$ , 其检出限为  $0.08\mu\text{g}$ 。

#### 九、干扰试验

AHMT 缩合反应的选择性较高, 其它醛类如: 乙醛、丙醛、正丁醛、丙烯醛、丁烯醛、乙二醛、苯(甲)醛对本法无影响<sup>[7,8]</sup>; 溶液中有亚硝酸根和亚硫酸根共存时对测定也无影响<sup>[7,8]</sup>。

我们针对酒中常见的共存物做了干扰试验。见表 3。

表 3 干扰试验(HCHO:  $0.4\mu\text{g}$ )

加入物质	最大容许量 (mg)	甲醛 干扰物	备 注
甲 醇	0.2	1:500	
正 丙 醇	14.5	1:36250	
正 丁 醇	29.8	1:74500	未做上限
仲 丁 醇	25.7	1:64250	未做上限
异 丁 醇	13.3	1:33250	未做上限
异 戊 醇	7.2	1:18000	
乙酸乙酯	17.0	1:42500	

从表 3 看出, 本法对酒中常见各种醇的耐受力大, 可以认为上述物质对本法几乎无干扰影响。

#### 结 语

一、本法分析酒中甲醛结果, 回收率范围 97.3~100.8%; 甲醛添加量为 1.0 微克与 2.0 微克时, 10 次测定的变异系数分别为 4.2% 和 2.4%; 检出限为 0.08 微克。

二、本法选择性强, 其它醛类、醇类、乙酸乙酯、 $\text{NO}^-$  及  $\text{SO}_2^-$  不受影响。

三、本法能在常温下发色, 且稳定, 操作简便快速, 在酒类实际样品测定中效果满意。

#### 参考文献

- [1] progress Report on CHIT Formaldehyde Statue, January 16(1980)
- [2] Swehberg, J. A, Cancer Res., 40, 3398(1980)
- [3] 中华人民共和国国家标准, 食品卫生检验方法理化部分, 中国标准出版社, 213~233(1986)。
- [4] 夏国光、周明乐, 华中劳动卫生, Vol. 4, NO. 1, 40~44(1987)
- [5] 夏国光、周明乐, 环境科学与技术, NO. 2, 28~31(1988)。
- [6] 中国医学科学院卫生研究所等, 地面水水质监测检验方法 人民卫生出版社, 71~76(1979)。

〔7〕 三村春雄, 他: 卫生化学, Vol.22, NO.1, 39~41(1976)

〔8〕 松村年郎: 环境、资源、安全技术, Vol.16, NO.3, 2~15(1985)。

## 双硫腙单色法测铅两种洗除剂的比较

安徽歙县卫生防疫站 洪日昇

双硫腙单色法测铅, 常用的双硫腙洗除剂有1% KCN洗液和氨性氰化钾洗液两种。我们在检测工作中发现1% KCN洗液对空白值和标准曲线有一定影响, 现将两种洗除剂实验比较如下:

### 一、材料和方法

1. 仪器: 721型分光光度计。所有玻璃仪器均用10%硝酸浸泡24h以上, 用自来水反复冲洗, 最后用去离子水冲洗干净。

#### 2. 试剂:

(1) 双硫腙洗除剂

① 1% KCN(分析纯)

② 氨性氰化钾液 (5 ml 1% 氰化钾 + 15 ml 氨水加水至500 ml)

其它试剂和方法参照“中华人民共和国国家标准《食品卫生检验方法理化部分》1985—12—01实施”中食品中铅测定。

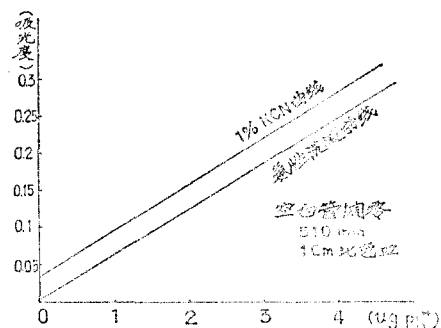
#### 3. 比较实验

(1) 两种洗除剂(每管加入 25 ml, 第1次15 ml, 第2次10 ml)对空白管(10 ml 1% 硝酸)作10次测定的吸光度比较(510 nm, 1 cm 比色皿, 以三氯甲烷调零)

经处理:  $t=18.4$

$P<0.01$  1% KCN洗除剂测定的空白值显著高于氨性洗除剂测定的空白值。

(2) 两种洗除剂制作的铅标准曲线比较 (每管加入的洗除剂与前空白值测定相同)



由上标准曲线可见用1% KCN制作的曲线其空白值与各含量点相应的吸光度均明显高于用氨性洗液作洗除剂所作的曲线。

(3) 两种洗除剂制作的铅标准曲线各含量吸光度的实测值与回归值比较(见下表)

氨性洗除剂 $\bar{Y}=0.008+0.06x$				1% KCN 洗除剂 $\bar{Y}=0.014+0.073x$			
x μg Pb	Y	$\bar{Y}$	Y- $\bar{Y}$	x μg Pb	Y	$\bar{Y}$	Y- $\bar{Y}$
0	0.008	0.008	0	0	0.035	0.014	0.021
1	0.071	0.068	0.003	1	0.096	0.087	0.009
2	0.125	0.128	0.003	2	0.165	0.166	0.005
3	0.187	0.188	0.001	3	0.22	0.233	0.013
4	0.251	0.248	0.003	4	0.285	0.306	0.021

\* 表中Y栏为四次测定的均值

次	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	均值
氨性洗除剂	0	0.005	0.007	0.01	0.009	0.012	0.008	0.013	0.01	0	0.007
1% KCN 洗除剂	0.039	0.036	0.034	0.04	0.038	0.032	0.035	0.039	0.037	0.03	0.036