

大米粉中吊白块检测方法的研究

任学坤¹,殷微微¹,徐文平¹,李大为¹,高凤文¹,赵永焕²

(1. 黑龙江农业职业技术学院 农学系,黑龙江 佳木斯 154007;2. 黑龙江八一农垦大学 食品学院,黑龙江 大庆 163319)

摘要:综合研究了测定食品中吊白块常用的3种方法:乙酰丙酮法、变色酸法、盐酸苯肼法。结果表明:乙酰丙酮法的检出限为 $0.08 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,标准曲线的线性范围为 $2.5\sim 3.5 \mu\text{g}$ ($r=0.9992$),呈色稳定性好,精密密度为2.5%。并用该方法检测黑龙江地区大米粉中甲醛含量,通过甲醛和二氧化硫的含量判断吊白块的存在。

关键词:吊白块;乙酰丙酮;变色酸;盐酸苯肼

中图分类号:TS2

文献标识码:A

文章编号:1002-2767(2010)12-0112-03

吊白块又名甲醛次硫酸氢钠[化学式为 $(\text{CH}_2\text{OHSO}_2\text{Na})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$],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^[1]。但近年来,仍有食品生产经营者在生产过程中使用吊白块增加漂白效果,严重损害了消费者的健康。

我国现行的GB/T 21126-2007《小麦粉与大米粉及其制品中甲醛次硫酸氢钠含量的测定》方法采用的是液相色谱检测^[2],由于液相色谱价格昂贵,普通化验室都不具备,阻碍了各地区对食品中添加吊白块的监测,而分光光度法由于仪器设备简单,操作方便而得到广泛应用。现采用盐酸苯肼法^[3]、变色酸法^[4]和乙酰丙酮法^[5]法检测大米粉中的甲醛,并对这3种比色方法进行了比较分析,根据二氧化硫和甲醛的含量及二者的比值判定吊白块是否存在^[6]。

1 材料与方法

1.1 材料

以从黑龙江地区抽取的大米为试验材料;供试药剂有乙酰丙酮、变色酸、盐酸苯肼、铁氰化钾等。

试验仪器设备有722-可见分光光度计、恒温水浴振荡箱、水蒸汽蒸馏装置、高速离心机和粉碎机。

1.2 原理

乙酰丙酮法、变色酸法和盐酸苯肼法3种方

法都是利用吊白块在酸性或受热条件下分解,产生甲醛和亚硫酸氢钠,甲醛与盐酸苯肼、变色酸和乙酰丙酮显色反应,在分光光度计下比色^[7]测定、比较。

1.3 方法

1.3.1 原料的制备 取5g粉碎均匀的样品加入10mL蒸馏水,10mL10%的磷酸和3滴硅油于蒸馏瓶中,用加入10mL蒸馏水的250mL容量瓶吸收甲醛,水蒸气蒸馏至吸收液为50mL。

1.3.2 甲醛标准贮备溶液 精密吸取36%甲醛0.5mL于50mL容量瓶中,用蒸馏水定容至刻度,混匀。取4.00mL于250mL碘量瓶中,加 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 碘溶液25.00mL, $1 \text{ mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 氢氧化钠溶液10mL,放置15min,再加入 $2 \text{ mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 硫酸溶液6.5mL,放置15min,用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 硫代硫酸钠标准溶液^[8]滴定,当滴定至淡黄色时,加入1mL0.5%淀粉指示剂,继续滴定至蓝色消失,记录消耗硫代硫酸钠的毫升数,计算甲醛含量。

$$\text{甲醛浓度}/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1} = (V_{\text{空白}} - V_{\text{标准}}) \times N_{\text{硫代硫酸钠}} \times 15 \times 100 / 4.00$$

甲醛标准使用液:根据甲醛标准贮备溶液的浓度,精密吸取适量于100mL容量瓶中,用蒸馏水稀释至 $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,此为甲醛标准使用液。

1.3.3 乙酰丙酮法 吸取5.0mL样品处理液于25mL具塞比色管中。另取7只25mL比色管,分别加入甲醛标准使用液($10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)0、0.25、0.50、1.00、1.50、2.50和3.50mL,于样品及标准管中分别补蒸馏水至10mL混匀,加入1.0mL乙酰丙酮溶液,混匀,于沸水浴加热3min,取出放置冷却后用紫外分光光度计于415

收稿日期:2010-09-15

基金项目:国家食品安全计划资助项目(hg07008294)

第一作者简介:任学坤(1983-),男,黑龙江省依兰县人,硕士,讲师,从事土壤肥料和绿色食品的教学与科研工作。E-mail:renxuekun_00@163.com。

nm 处进行比色,测定吸光度 A。

1.3.4 变色酸法 吸取 0、0.25、0.50、1.00、1.50、2.50 和 3.50 mL 甲醛标准应用液,分别置于 25 mL 比色管中,另吸取 5.0 mL 样品处理液于 25 mL 具塞比色管中。加水至 10 mL 刻度,于各管中加入 1 mL 变色酸溶液,显色 2 min 后,冷却到室温,用 1 cm 比色杯,以零管调零,于波长 575 nm 处测定吸光度 A。

1.3.5 盐酸苯肼法 吸取样品处理液 5.0 mL 于 25 mL 具塞比色管中。分别吸取甲醛标准应用溶液 0、0.25、0.50、1.00、1.50、2.50 和 3.50 mL,加 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸苯肼 1 mL,放置 20 min,加 $20\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 铁氰化钾 0.5 mL,放置 4 min,加 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸 2.5 mL,再用水定容至 10 mL 刻

度,混匀后用紫外分光光度计于 520 nm,1 cm 比色皿,零管调零测定吸光度 A。

1.3.6 亚硫酸氢钠的测定 按 GB/T500934 中的蒸馏法测定食品中亚硫酸氢钠(以 SO_2 计)^[8]。

1.3.7 吊白块的测定 测定样品中甲醛和二氧化硫的质量,根据甲醛次硫酸氢钠的化学式计算质量比应接近 1.0:2.1,判断样品中是否存在吊白块残留。

2 结论与分析

2.1 3 种方法的标准曲线与线性关系

结果表明,3 种方法在甲醛含量为 2.5~3.5 μg ,线性关系良好,其中乙酰丙酮法的相关系数达到 0.999 以上。

表 1 3 种方法甲醛标样回归方程及相关系数

甲醛标样/mL	0.25	0.5	1	1.5	2.5	3.5	相关系数	回归方程
质量/ μg	2.5	5	10	15	25	35		
ABS(乙酰丙酮法)	0.015	0.069	0.224	0.356	0.617	0.868	$r=0.9992$	$Y=0.2645X-0.0496$
ABS(变色酸法)	0.045	0.092	0.207	0.269	0.566	0.794	$r=0.9927$	$Y=0.231X-0.0267$
ABS(盐酸苯肼法)	0.039	0.097	0.188	0.32	0.54	0.792	$r=0.9985$	$Y=0.233X-0.0308$

2.2 甲醛测定的加标回收率

向甲醛含量呈阴性的样品中加入不同量的甲

醛标准溶液,测定结果之差与添加量之比即为回收率(见表 2)。

表 2 乙酰丙酮法、变色酸法和盐酸苯肼法甲醛加标的回收率

本底含量	加标量/ μg	乙酰丙酮法		变色酸法		盐酸苯肼法	
		实测值/ μg	回收率/%	实测值/ μg	回收率/%	实测值/ μg	回收率/%
未检出	5	4.93	98.6	4.89	97.8	4.86	97.2
未检出	15	14.6	97.3	14.6	97.3	14.2	94.7
未检出	20	18.9	94.5	18.2	91.0	18.2	91.0

结果表明,向样品中加入不同量的甲醛标准液,3 种方法回收率的结果没有发生明显的变化且都在 90% 以上,符合分析要求,用分光光度法能够满足测定大米中吊白块回收率的要求。

2.3 方法精密度

向大米粉中添加甲醛标准液,采用 3 种方法分别进行 6 次测定,乙酰丙酮法、变色酸法、盐酸苯肼法的 RSD 分别为 2.5%、4.5% 和 3.21%,能够满足定量分析的要求,其中乙酰丙酮法的精密度最高。

2.4 方法检出限

分光光度法检出限按空自蒸馏($n=21$)标准偏差的 3 倍值所对应的浓度来计算,计算得出的检出限:乙酰丙酮法检出限为 $0.08\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;变色酸法检出限为 $0.006\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;盐酸苯肼法检出限为 $0.2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。其中,变色酸法检测限较

低一些。

2.5 样品测定

从黑龙江地区抽取 20 种大米粉进行吊白块检测,甲醛含量范围在 $0.37\sim5.77\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,按 GB/T500934 中的蒸馏法测定食品中的亚硫酸氢钠(以 SO_2 计)含量,亚硫酸氢钠的含量几乎为零,说明抽取的 20 种大米粉中不含有吊白块,检测出的甲醛是大米粉中本身含有的,可能是大米粉中一些含有醛基的物质所致,也有可能是大米粉中的其它成分与显色剂反应干扰所致,另外,也有可能是大米粉存放过久酸败时脂肪分解而生成醛类化合物的缘故。

3 结论与讨论

乙酰丙酮法标准曲线相关系数 r 可达 0.999 以上,回收率和精密度(2.5%)比另 2 种方法高,并且乙酰丙酮与甲醛反应的特异性较好,干扰因

素少,醛类、甲酸、丙酮等均不干扰测定,测定的选择性和重现性好,显色稳定;变色酸法的检出限为 $0.006 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,对于甲醛含量低的食品比较适用,但与甲醛反应的选择性较差,一定量的乙醛和酚对淀粉测定结果有干扰,在浓 H_2SO_4 作用下能产生甲醛的物质对测定结果也有干扰;盐酸苯肼法的线性关系和精密度虽好,但与甲醛反应生成红色化合物不稳定,易受铁、有机酸、酚类的影响,并且 SO_3^{2-} 也存在干扰,故此方法的选择性和重现性均不好。通过比较,乙酰丙酮法的效果最好。

食品中含有不同水平的甲醛或二氧化硫本底值,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定。理论上 1 分子甲醛次硫酸氢钠可分解为 1 分子亚硫酸和 1 分子甲醛。二氧化硫和甲醛的分子量之比为 2.1:

1.0,因此实测值二氧化硫和甲醛的质量之比为 2.1:1.0 左右,才能认为含有甲醛次硫酸氢钠。

参考文献:

- [1] 韩彩轩. 浅谈面制品中甲醛次硫酸氢钠的定性与定量[J]. 中国食品卫生杂志,1999,11(1):17-18.
- [2] GB/T 21126-2007,小麦粉大米粉及其制品中甲醛次硫酸氢钠含量测定方法[S].
- [3] 卫生部食品卫生监督检验所. 食品卫生标准使用手册(理化检验方法)[M]. 北京:中国标准出版社,1997:214-216.
- [4] 李军. 食品中残留吊白块的测定[J]. 食品科学,1994(4):44-46.
- [5] 彭琨,毛晓美. 比色法测定米粉中的吊白块[J]. 中国卫生检验杂志,2000,10(6):678-679.
- [6] 贾斌,任红,郭丽萍. 食品中吊白块及甲醛分析方法探讨[J]. 农产品加工,2006,3(3):72-74.
- [7] 阮玲. 用分光光度法测定食品中吊白块的含量[J]. 质量监督与检验,2003(4):18-19.
- [8] 刘晓毅,穆同娜,田艳铃,等. 食品中吊白块检测方法的研究[J]. 粮油加工与食品机械,2006(7):74-75.

Research of Formaldehyde Sulfoxylat Examination Methods in Rice Flour

REN Xue-kun¹, YIN Wei-wei¹, XU Wen-ping¹, LI Xiao-wei¹,
GAO Feng-wen¹, ZHAO Yong-huan²

(1. Agronomy Department of Heilongjiang Agricultural Vocational and Technical College, Jiamusi, Heilongjiang 154007; 2. Food Science College of Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing, Heilongjiang 163319)

Abstract: The formaldehyde sulfoxylate of food by using tacetylacetone ethod, chromotropic acid method and phenylhydrazine hydrochloride method was studied. The result indicated that the acetylacetone method picked out limits was $0.08 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, specification curve's linearity range was $2.5 \sim 3.5 \mu\text{g}$ ($r=0.9992$), colored stability to be good, the accuracy was 2.5%. The method was used to examine the formaldehyde content of rice flour in Heilongjiang area to judge the formaldehyde sulfoxylate existence according to formaldehyde and sulphur dioxide content.

Key words: formaldehyde sulfoxylate; acetylacetone; chromotropic acid; phenylhydrazine hydrochloride

温水洗菜可去除残留农药

温水洗菜,关键就是要控制好水温,以 40°C 左右为宜。否则,水温过高的话,洗菜时会丢失果蔬中的维生素 B1、B2,维生素 C 以及部分尼克酸和矿物质。控制水温的方法也很简单,可以先用手试一下, 40°C 的水,手感温热而不烫。所以,洗菜的时候,只要自己觉得温热不烫手,果蔬的营养也就能较好地保存下来。

根茎类蔬菜,可以先用温水洗净表面,再用软刷仔细刷掉凹凸不平处的污垢。叶菜类由于生长期较短,农药残存量较大,可以先用温水浸泡 15 min,再用温水冲洗或加入少量盐清洗。白菜、卷心菜等蔬菜,要切开后清洗。花菜类蔬菜,如西兰花,可先放至温水中浸泡 20 min 左右,再切开清洗,可以用开水烫一下或者焯水后再烹调。果菜类,如扁豆、茄子等,要先完整地在温水中浸泡后再切。而苹果、梨等水果,有的表面有一层蜡和保鲜剂,用温水更容易清洗掉,可以稍微加一点盐,利用盐的小颗粒把表面的蜡磨掉。