

DB41

河南省地方标准

DB41/T 424—2005

食品中甲醛合次硫酸氢钠 (吊白块)的测定

2005—12—08 发布

2005—12—16 实施

河南省质量技术监督局 发布

前 言

本标准的附录 A 为资料性附录。

为了提高食品中,特别是豆制品、淀粉类制品、面粉及面制品中甲醛合次硫酸氢钠(吊白块)的检测准确性,制定本标准。

本标准由河南省许昌县疾病预防控制中心提出并负责起草。

本标准主要起草人:李光、赵建民、高中灿、李磊、武敏、柯存荣、黄水萍、郑有忠、王秋霞。

本标准于 2005 年 12 月 8 日首次发布。

食品中甲醛合次硫酸氢钠(吊白块)的测定

1 范围

本标准规定了食品中掺入甲醛合次硫酸氢钠(吊白块)的测定方法。

本标准适用于非发酵性豆制品、淀粉类制品、面粉及面制品中甲醛合次硫酸氢钠(吊白块)的测定。

2 定义与术语

下列定义与术语适用于本标准。

2.1 甲醛合次硫酸氢钠

甲醛合次硫酸氢钠又名吊白块、雕白粉、即扎来脱,分子式为 $\text{CH}_3\text{N}_0\text{O}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分子量为 154.13。吊白块是一种化工原料,由于吊白块易分解生成甲醛和二氧化硫。甲醛和二氧化硫对人体粘膜有较大的刺激作用,甲醛能凝固蛋白质,抑制中枢神经,在体内继续氧化成甲酸,引起中毒。

2.2 变色酸

变色酸又叫铬变酸、1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸。

2.3 乙酰丙酮

乙酰丙酮又名二乙酰基甲烷、2,4-戊二酮。

3 变色酸法

3.1 定性

3.1.1 原理

在磷酸酸性条件下对样品进行水蒸汽蒸馏,用水吸收,吸收液中甲醛与变色酸在硫酸溶液中生成特有的紫色化合物,根据颜色反应与阳性管对照进行定性。

3.1.2 试剂

3.1.2.1 磷酸溶液(1+4):取磷酸 20mL,慢慢加入 80mL 水中,混匀。

3.1.2.2 甲醛溶液:吸取市售无聚合甲醛 5mL 于 250 mL 容量瓶中,加入 0.5mL 硫酸溶液(1+35),加水至 250mL,为原液;取原液 50 倍稀释后为稀释液;取稀释液 20 倍稀释为使用液。

3.1.2.3 硫酸溶液(45+55):取硫酸 45mL,慢慢注入 55mL 水中,边加酸边搅匀。

3.1.2.4 变色酸溶液(1g/L):取变色酸 0.1g 于研钵中研磨,用硫酸(45+55)溶液 100mL 溶解,用玻璃棉过滤。此液冰箱中可保存 15 天。

3.1.2.5 硫酸溶液(1+35):取 1mL 硫酸,缓缓注入 35mL 水中。

3.1.3 分析步骤

3.1.3.1 样品处理:装好水蒸汽蒸馏装置,在水蒸汽发生器内装水至三分之二处,加入数粒玻璃珠,加热煮沸水蒸汽发生器内的水。向接收管内加 5mL 水,并使冷凝管的下端插入液面下,接收管要冰浴。取粉碎混匀的样品(5-10)g 于 500mL 全玻璃蒸馏器中,加水 10mL, 5mL 磷酸(1+4),立即用水蒸汽蒸馏,收集蒸馏液约 20mL,混匀蒸馏液为样液。

3.1.3.2 显色操作:分别取样液 1mL、甲醛使用液 1mL、水 1mL 于三支比色管中,分别加 4mL 变色酸溶液(1g/L),混匀,置沸水浴中加热 15min,从沸水浴中拿出比色管后可以立即与阳性、阴性对照目视比色。阳性呈紫色,阴性是浅黄色。

3.2 定量

3.2.1 原理

在磷酸酸性条件下对样品进行水蒸汽蒸馏,用水吸收。吸收液中甲醛与变色酸在硫酸溶液中生成特有的紫色化合物,其颜色的深浅与甲醛的含量成正比,与标准系列比较定量。

3.2.2 试剂

3.2.2.1 磷酸溶液(1+4):同 3.1.2.1。

3.2.2.2 碘溶液(0.1mol/L):称取 13.5g 碘,加用 36g 碘化钾、50mL 水,溶解后加入 3 滴盐酸及适量水稀释至 1000mL。置于阴凉处,密闭,避光保存。

3.2.2.3 氢氧化钠溶液(40g/L):称取 4g 氢氧化钠,加水溶解并稀释至 100mL。

3.2.2.4 硫酸溶液(1+35):见 3.1.2.5。

3.2.2.5 淀粉指示液(5g/L):取 0.5g 可溶性淀粉,加入约 5mL 水搅匀后缓缓倾入 100 mL 沸水中,随加随搅拌。煮沸 2min,放冷,备用。此溶液应临用时现配。

3.2.2.6 硫酸溶液(1+8):吸取 10mL 硫酸,慢慢倒入 80mL 水中。

3.2.2.7 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.100\text{mol/L}$]

3.2.2.7.1 配制

称取 26g 硫代硫酸钠及 0.2g 碳酸钠,加入新煮沸过的冷水使之溶解,并稀释至 1000mL,混匀,放置 1 个月后过滤备用。

3.2.2.7.2 标定

3.2.2.7.2.1 准确称取约 0.15g 在 120℃ 干燥至恒重的基准重铬酸钾,置于 500mL 碘量瓶中,加入 50mL 水使之溶解。加入 2g 碘化钾,轻轻振荡使之溶解。再加入 20mL 硫酸溶液(1+8),密塞,摇匀,放置暗处 10min 后用 250mL 水稀释。用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈浅黄绿色,再加入 3mL 淀粉指示液,继续滴定至蓝色消失而显亮绿色。反应液及稀释用水的温度不应高于 20℃。

3.2.2.7.2.2 同时做试剂空白试验。

3.2.2.7.3 计算

硫代硫酸钠标准溶液的浓度按式(1)计算。

$$C_1 = \frac{m}{(V_1 - V_2) \times 0.04903} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

C_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——基准重铬酸钾的质量,单位为克(g);

V_1 ——硫代硫酸钠标准溶液用量,单位为毫升(mL);

V_2 ——试剂空白试验中硫代硫酸钠标准溶液用量,单位为毫升(mL)。

0.04903——与 1.00mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的重铬酸钾的质量,单位为克(g)。

3.2.2.8 甲醛标准溶液

3.2.2.8.1 甲醛标准储备液的配制。取市售无聚合的甲醛 5mL 于 250mL 容量瓶中,加 0.5mL 硫酸(1+35),加水至刻度,混匀。

3.2.2.8.2 标定

3.2.2.8.2.1 取甲醛标准储备液 5mL 于 250mL 碘量瓶内,准确加入 40 mL 碘液(0.1mol/L), 15 mL 氢氧化钠溶液(40g/L), 摇匀,放 15min 后,加 20 mL 硫酸溶液(1+35),再准确放置 15min;加水 100mL,摇匀,用硫代硫酸钠标准滴定溶液(0.1000mol/L)滴定至淡黄色,加 3mL 淀粉指示剂(5g/L),滴定至蓝色消失为终点。

3.2.2.8.2.2 另取 10mL 水同样操作进行空白试验。

3.2.2.9 计算

甲醛标准溶液的甲醛浓度按式(2)进行计算。

$$X_1 = (V_3 - V_4) \times C_1 \times 15/5 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中

X_1 ——甲醛标准溶液中甲醛浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_3 ——试剂空白试验滴定消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——甲醛标准储备液滴定消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

15——与 1.00mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的甲醛的质量,单位为毫克(mg);

5——滴定时取甲醛标液的量,单位为毫升(mL)。

3.2.2.10 甲醛应用液:临用时稀释成含量为 $10\mu\text{g/mL}$ 。

3.2.2.11 硫酸溶液(45+55):同 3.1.2.3。

3.2.2.12 变色酸溶液(1g/L):同 3.1.2.4。

3.2.2.13 液体石蜡。

3.2.3 仪器

分光光度计。

3.2.4 分析步骤

3.2.4.1 样品处理

装好水蒸汽蒸馏装置,于水蒸汽发生瓶内装水至三分之二处,加入数粒玻璃珠,加热煮沸水蒸汽发生器内的水。向接收瓶(100mL 或 200mL 容量瓶)内加 20mL 水,并使冷凝管的下端插入液面下,接收瓶冰浴。取粉碎混匀的样品(5.00—10.00)g 于 500mL 全玻璃蒸馏器中,加 10mL 水,5mL 磷酸溶液(1+4),液体石蜡 2—3mL,立即用水蒸汽蒸馏,收集蒸馏液接近 100mL 或 200mL 时,取下容量瓶,用少量水冲洗冷凝管下端,并定容至刻度,混匀蒸馏液(若蒸馏液浑浊,应过滤)。

3.2.4.2 测定

吸取 2 mL 样液于 25 mL 比色管中。

另吸取 0.00mL、0.05mL、0.10mL、0.25mL、0.50mL、1.00mL 甲醛标准应用液(相当于 0.00 μg 、0.50 μg 、1.0 μg 、2.5 μg 、5.0 μg 、10.0 μg 甲醛),分别置于 25mL 比色管中,各管分别加水至 2mL。

于样品管与标准管分别加 8mL 变色酸溶液(1g/L),摇匀,置沸水浴中加热 20min,取出放冷。用 1cm 比色杯,以零管调零,于波长 575nm 处测吸光度,绘制标准曲线比较。

3.2.4.3 计算

试样中甲醛合次硫酸氢钠(吊白块)的含量按式(3)进行计算。

$$X_2 = \frac{A \times 5.133 \times 1000}{m \times 1000 \times V_5/V_6} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

X_2 ——试样中甲醛合次硫酸氢钠(吊白块)的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A——样液中甲醛的质量,单位为微克(μg);

5.133——甲醛换算为吊白块的系数;

m——试样质量,单位为克(g);

V_5 ——取蒸馏液体积,单位为毫升(mL);

V_6 ——蒸馏液总体积,单位为毫升(mL)。

3.2.5 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

3.2.6 最低检出浓度

最低检出浓度为 2.2mg/kg。

4 乙酰丙酮法

4.1 定性

4.1.1 原理

在磷酸酸性条件下对样品进行蒸馏,用水吸收,吸收液中的甲醛与乙酰丙酮及铵离子反应生成黄色化合物,与阳性、阴性对照定性。

4.1.2 试剂

4.1.2.1 磷酸溶液(1+4):见 3.1.2.1。

4.1.2.2 甲醛溶液:见 3.1.2.2。

4.1.2.3 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,溶解后储于棕色瓶中。此液可保存 1 个月。

4.1.2.4 硫酸溶液(1+35):见 3.1.2.5。

4.1.3 分析步骤

4.1.3.1 样品处理:同 3.1.3.1。

4.1.3.2 显色操作:分别吸取样液 10mL、水 10mL、甲醛标准应用液 5mL 于三支比色管中;标准对照管中加水 5mL;各管分别加入乙酰丙酮溶液 1mL,混匀,置沸水浴中 3min;从沸水浴中取出即可与阳性、阴性对照目视比色。阳性的呈黄色,阴性的无色。

4.2 定量

4.2.1 原理

在磷酸酸性条件下对样品进行水蒸汽蒸馏,用水吸收。吸收液中甲醛与乙酰丙酮及铵离子反应生成黄色化合物,其颜色的深浅与甲醛的含量成正比,与标准系列比较定量。

4.2.2 试剂

4.2.2.1 磷酸溶液(1+4):配制方法见 3.1.2.1。

4.2.2.2 碘溶液(0.1mol/L):配制方法见 3.2.2.2

4.2.2.3 氢氧化钠溶液(40g/L):配制方法见 3.2.2.3。

4.2.2.4 硫酸溶液(1+35):配制方法见 3.1.2.5。

4.2.2.5 淀粉指示液(5g/L):配制方法见 3.2.2.5。

4.2.2.6 硫酸溶液(1+8):见 3.2.2.6。

4.2.2.7 硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.1000\text{mol/L}]$:配制方法见 3.2.2.7。

4.2.2.8 甲醛标准储备液:配制方法见 3.2.2.8。

4.2.2.9 甲醛应用液:临用时稀释成含量为 $5\mu\text{g/mL}$ 标准溶液。

4.2.2.10 乙酰丙酮溶液:同 4.1.2.3。

4.2.2.11 液体石蜡。

4.2.3 仪器

分光光度计。

4.2.4 分析步骤

4.2.4.1 样品处理:同 3.2.4.1。

4.2.4.2 测定

吸取(2-10)mL 样液于 25mL 比色管中,补充水至 10mL。

另吸取 0.00mL、0.5mL、1.00mL、3.00mL、5.00mL、7.00mL 甲醛标准应用液(相当于 0.00 μg 、2.5 μg 、5.0 μg 、15.0 μg 、25.0 μg 、35.0 μg 、甲醛),分别置于 25mL 比色管中,各管分别加水至 10mL。

于样品管与标准管分别加乙酰丙酮液液 1mL,摇匀,置沸水浴中加热 3min,取出放冷。用 1cm 比色杯,以零管调零,于波长 435nm 处测吸光度,绘制标准曲线比较。

4.2.4.3 计算

同3.2.4.3。

4.2.4.4 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

4.2.4.5 最低检出浓度

最低检出浓度是1.3mg/kg。

附 录 A
(资料性附录)

甲醛合次硫酸氢钠(吊白块)本底值的说明

本检验方法是将样品中甲醛合次硫酸氢钠(吊白块)在酸性条件下分解为甲醛而测定的,由于食品中的化学成分很复杂,可能含有缩醛糖,在酸性条件下可分解出醛基,参与显色反应,导致样品含有甲醛本底值,这往往给结果的判断带来难度,每种样品的本底值均不一样,建议使用每种产品的本底值,而不要使用原料的本底值,下面是一些食品中的甲醛本底值,以供参考。

表 A1 部分食品中甲醛的本底值

食品种类	甲醛含量(mg/kg)
腐竹	6.7
黄豆	4.2
粉条	8.0
豆腐皮	5.1
腐竹皮	4.8
豆筋丝	5.0
大豆丝	6.3
豆腐	3.1
市售面粉	6.9
自磨的小麦粉	2.6