

几种常见食品中甲醛本底值的调查研究

郭会芝 徐静清 赵菲琦 陈秉云 李彦伯 孙艳荣

(唐山市路北区卫生防疫站,河北唐山 063000)

摘要:为了解唐山市居民日常饮食中甲醛的本底值,用乙酰丙酮比色法检测了唐山市出售的来自全国 10 个省市自治区的 75 份食品的甲醛含量。75 份食品包括腐竹 12 份,粉丝、粉条 16 份,水发海产品 17 份,面粉 13 份,白糖 9 份,竹笋罐头 4 份,其他 4 份。75 份样品全部检出甲醛,69 份含量小于 4.0 mg/kg,占样品总数的 92%,5 份样品含量较高,8~35 mg/kg,还有 1 份食品高达 464 mg/kg。由于食品原料、包装材料、加工方法、检验方法等因素的影响,食品中可能会存在一定量的甲醛或产生甲醛反应的物质。从本次检验结果看,低于 4.0 mg/kg 的甲醛含量可被看作是本底值。而 6 份甲醛含量在 8~464 mg/kg 的样品可以认定是在食品中非法使用了甲醛。

关键词:甲醛;食品;比色法

Investigation of background value of formaldehyde in common foods

Guo Huizhi, et al.

(Health and Anti-epidemic station of Tangshan city, Hebei Tangshan 063000, China)

Abstract: Aimed to understand the background value of formaldehyde in common foods on the market of Tangshan city, Hebei province, China, an investigation was made using acetyl acetone colorimetric method for determination. 75 samples of foods imported from 10 provinces, cities and autonomous regions were examined. They include 12 samples of dried rolls of bean milk cream, 16 samples of vermicelli and noodles made from bean or potato starch, 17 samples of dried marine products softened by water soaking, 13 samples of wheat flour, 9 samples of white sugar, 4 samples tinned bamboo shoots, 4 samples of other foods formaldehyde was found in all samples. The formaldehyde contents of 69 (92%) samples were < 4.0 mg/kg. Five samples contained formaldehyde 8~35 mg/kg. One sample contained formaldehyde 464 mg/kg. There were small amounts of formaldehyde in the foods or formaldehyde reaction positive in the test by the package materials, processing methods or the testing methods. From the results, the content of < 4 mg/kg could be considered to be background value, the content of 8~464 mg/kg could be considered to be added materials containing formaldehyde illegally in the processing procedure.

Key Words: Formaldehyde; Food; Colorimetry

甲醛是一种原生质毒物,并有致癌作用。近几年来一些地区相继发现,违法分子在食品中掺入违禁的非食品原料甲醛及甲醛合次硫酸氢钠(俗称吊白块)等,这些案件已引起社会的广泛关注。据国家质检总局统计,2001 年在全国 16 个省、市、自治区查出违禁使用吊白块的食品企业达 372 家。目前,关于食品中甲醛的问题。国家既无卫生标准,也无标准的检验方法,甲醛的来源也比较复杂。据文献^[1]

报道,有些天然食物中含有微量甲醛,有的甚至高达每公斤数百毫克。目前,由于缺少食品中甲醛的正常背景值资料,有时对于一些检出甲醛含量较低的食品,在无充分证据的情况下,很难做出鉴别。为此,本研究针对社会反映强烈的几种常见食品,进行了甲醛本底值调查、分析及探讨。

1 材料与方法

1.1 样品 所有样品来自于本市超市及商店,生产厂家涉及北京、天津、山东、福建、四川、河南、广东、

作者简介:郭会芝 女 副主任检验技师

广西、河北和香港 10 个省市地区。样品共计 75 份,其中腐竹 12 份,粉丝(条) 16 份,水发海产品 17 份,面粉 13 份,白糖 9 份,竹笋罐头 4 份,其他(米粉、银耳、荞麦方便面和血豆腐)各 1 份。

1.2 仪器 722 型分光光度计,全玻璃水蒸气蒸馏器。

1.3 试剂 甲醛标准溶液:储备液依国标法配制和标定,^[2]使用液临用前用水稀释成 5 g/L。乙酰丙酮溶液:在 100 mL 蒸馏水中加入醋酸铵 25 g,冰醋酸 3 mL 和乙酰丙酮 0.4 mL,振荡促溶备于棕色瓶中。10% (体积分数)磷酸溶液。液体石蜡。试剂为分析纯,水为重蒸馏水。

1.4 方法 乙酰丙酮比色法。

1.4.1 试样处理 称取经粉碎的试样 5~10 g,置于蒸馏瓶中,加入蒸馏水 100 mL,液体石蜡 2.5 mL,10%磷酸 10 mL,立即进入水蒸气蒸馏。准确收集馏出液至 150 mL,同时做空白蒸馏。

1.4.2 测定 视试样中甲醛含量高低,吸取试样蒸馏液 2~10 mL。若为阳性结果,取样量为含甲醛 160~800 μg 为好。补充蒸馏水至 10 mL。加乙酰丙酮 1.0 mL,混匀,置沸水浴加热 3 min。取出冷却后,以试剂空白为参比,波长 435 nm 处,1 cm 比色杯进行比色测定。依甲醛的校正曲线进行定量。

2 结果与讨论

2.1 样品的本底值

表 1 列出了各类样品的检出率及甲醛含量的分析结果。从统计结果可以看出,75 份样品全部检出甲醛,69 份样品甲醛含量 < 4.0 mg/kg,占总样品数的 92%,其中 43% 的样品甲醛含量在 0.5 mg/kg (检出限)以下。但从来自于河南、福建、广东的 5 份腐竹、1 份米粉中检出较高含量的甲醛,其中 1 份高达 464 mg/kg。根据目前报道的资料,查出掺甲醛、吊白块的腐竹中,甲醛浓度范围 17~542 mg/kg,^[3]米粉 9.9~318.1 mg/kg,^[4]水发食品 20.7~36.8 mg/kg,^[5]面制品 41~365 mg/kg,^[6]粉丝 17.90~521.86 mg/kg。^[7]由此可以认为,甲醛含量 < 4.0 mg/kg 的食品,可以作为样品参考的本底值。而检出的 6 份腐竹和米粉中甲醛含量与报道的非法使用甲醛结果相吻合。

2.2 食品中甲醛本底值初探

由于食品种类的多样性,其配料、加工方式、生产条件等各地都有很大的不同。因此,要想搞清楚食品中甲醛的来源十分困难。为了保证检验结果的可靠性,了解食品中甲醛的来源及影响因素是十分重要的。为此,本文认为有以下几点值得探讨。(1)

天然食物都含有糖类,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,特别是加工食品过程中使用的调料,有可能发生水解或酶解而生成游离的甲醛。(2)甲醛是合成脘胺树脂、脘醛树脂、涂料及粘合剂等的重要原料,用其树脂制作的食品包装材料、容器等长期与食品接触或受盐浸腐蚀、加热、老化等因素的影响,有可能溶出甲醛,造成食品的污染。(3)目前,生活饮用水所使用的输配水设备及防护材料等多含有甲醛成分,长期与水接触,也可能有微量的甲醛溶出,带来水的污染。另外,因甲醛的用途十分广泛,所以水的污染不可忽视。我们曾从饮用水中检出 0.05 mg/L 甲醛。即使生产用水符合《生活饮用水卫生规范》的要求,也需要检验甲醛这一指标,特别是工业污染严重的地区,这一点更不容忽视。值得提及的是,不论是哪种形式带来的外界污染,一旦与食品接触,甲醛便与蛋白质等牢固结合或富集,就很难除去。(4)样品处理,直火蒸馏可使样品中糖类分解为甲醛,有些食品加酸水解或酶解使样品中的成分生成游离甲醛。^[1]总之,食品中甲醛的由来是复杂的。因此,可以说有些食品中检出微量的甲醛也是正常的。但作为与造假的鉴别,必须结合卫生学调查,最好了解该食品种类的本底值。不能因甲醛的检出而轻下结论。

表 1 样品中甲醛检出结果 %

样品	样品数量	<0.5 mg/kg	0.5~0.9 mg/kg	2.0~4.5 mg/kg	4.6~500 mg/kg
腐竹	12	25.0(3/12)	25.0(3/12)	8.3(1/12)	41.7(5/12)
粉丝(条)	16	25.0(4/16)	12.5(2/16)	62.5(10/16)	0.0(0)
水发海产品	17	58.8(10/17)	41.2(7/17)	0.0(0)	0.0(0)
面粉	13	53.8(7/13)	38.5(5/13)	7.7(1/13)	0.0(0)
白糖	9	55.6(5/9)	44.4(4/9)	0.0(0)	0.0(0)
竹笋罐头	4	75.0(3/4)	25.0(1/4)	0.0(0)	0.0(0)
其他	4	0.0(0)	75.0(3/4)	0.0(0)	25.0(1/4) ⁽¹⁾

注:(1)其中包括米粉,米粉检出甲醛为 18.5 mg/kg。

2.3 试样处理对方法的影响

实验表明,用水蒸气蒸馏,当向试样中添加 20 μg/kg 的甲醛标准品时,测得的回收率为 9%~100%。当收集馏液 150 mL 后,再继续蒸馏时,有些试样持续释放甲醛,其吸光度在 0.025~0.005 范围内波动,这可能与长期加热试样中成分逐渐分解游离出微量的甲醛有关。此时,应停止蒸馏,否则因蒸馏体积的增加,计算出的结果会严重偏高。但对于一些甲醛含量较高的掺伪食品,蒸馏过程中也会出现持续释放现象,即使收集大量馏出液,仍有部分甲醛馏出,遇到这些情况,可减少蒸馏取样量,使蒸馏完全。

3 小结

本文对目前造假食品较为严重,社会反映强烈的热点问题进行了探讨。调查分析了几种常见食品中甲醛的本底值,并对其甲醛的来源和产生的外界因素及试样处理等问题进行了探讨,从而为造假食品的鉴别提供参考依据。对其他种类的造假食品,我们将继续对自然本底值进行调查研究。

(本文在实验设计和论文的撰写过程中,承蒙唐山市卫生防疫站张文德副主任检验技师的指教及监督科同事们的大力支持,在此一并谨致谢意。)

参考文献:

[1] 郑永章,秦荣大,孟广政,等. 卫生检验方法手册[M]. 北京:北京大学出版社,1990,394.

- [2] 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,1997,732—733.
- [3] 陈阳,金志强,陆卫明. 腐竹中甲醛次硫酸氢钠的测定[J]. 中国卫生检验杂志. 2001,11(6):688.
- [4] 彭琨,毛晓美. 比色法测定米粉中吊白块[J]. 中国卫生检验杂志. 2000,10(6):678.
- [5] 张文德. 水发食品当中的甲醛示波极谱法[J]. 卫生研究. 1999,28(5):308.
- [6] 肖梅,何德福,劳爱珍. 灵山县6种食品中吊白块的检测[J]. 中国食品卫生杂志. 2001,13(6):44.
- [7] 李建忠,钟平华,周志锋. 从红薯粉丝中检出甲醛次硫酸氢钠的调查报告[J]. 中国食品卫生杂志. 2001,13(6):39.

[收稿日期:2003-01-11]

中图分类号:R15;Q623.511 文献标识码:C 文章编号:1004-8456(2003)04-0338-03

《食品卫生监督员工作手册》征订启事

甘肃省卫生厅卫生监督所组织编写的《食品卫生监督员工作手册》是近年来不多见的食品卫生监督方面专而全的一本工具书,具有较强的实用性,供食品卫生监督员、生产经营者、教学科研人员等阅读参考。该书共收集了食品卫生及相关法律法规200多个,近100万字,已由甘肃人民出版社正式出版,现开始征订,定价95元(含邮寄费)。打电话、寄回执或上网均可订书。书款可通过邮局或银行汇出。(一次购买5册以上送1册或书价每册优惠15元,购买10册以上送3册或书价每册优惠25元)

联系人:种显 电话:0931-8265854 13099145418 传真:8263382
邮编:730000 地址:兰州市渭源路4号(甘肃省卫生厅卫生监督所)
网址:www.gswsjd.com(可上网查询该书目录) E-mail:chongxian0724@sina.com

银行汇款请注明“食品卫生监督员工作手册订书款”务请通过电话告知联系人汇款单位的名称、地址、邮编、收件人。

户名:甘肃瑞康印务有限责任公司 行号:70292
开户行:商业银行联惠支行 账号:20120415598