

水豆腐中吊白块的检测

刘志明, 孟令, 张瑞

(黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江 大庆 163319)

摘要: 用大豆和葡萄糖酸- δ 内酯为原料制作水豆腐。制作过程中加入吊白块, 用酸碱滴定法分别测定水豆腐压滤液、离浆液和蒸馏液中甲醛含量。相同实验条件下, 单位质量豆腐的蒸馏液、压滤液和离浆液中甲醛含量依次减小。该法测定甲醛回收率在 90% 以上(未计豆腐中残留量), 操作简便易行, 结果准确。

关键词: 水豆腐; 吊白块; 酸碱滴定

中图分类号: TS214.2; **文献标识码:** A; **文章编号:** 1673-9078(2007)11-0075-03

Determination of Formaldehyde in the Production of Beancurd

LIU Zhi-ming, MENG Ling, ZHANG Rui

(College of Food Science, Heilongjiang August First Land Reclamation University, Daqing 163319, China)

Abstract: Formaldehyde was used in the production process of the beancurd using soybean and gluconic acid- δ lactone as main materials. The formaldehyde contents in tofu filtrate, liquid separated from beancurd and the distillate of beancurd were measured by acid-base titration. Under the same experimental conditions and in the tofu samples with same weight, formaldehyde contents in the distillate, filtrate and liquid separated from beancurd were reduced in turn. The recovery rate of formaldehyde with this method was higher than 90% (not including the beancurd residue). This research provided a simple and accurate method for the determination of formaldehyde in the production of beancurd.

Key words: beancurd; formaldehyde; acid-base titration

水豆腐含有丰富的大豆蛋白和氨基酸, 常食可以降低血压, 补充钙质, 美容瘦身, 是深受欢迎的大众食品。然而, 不法之徒常在水豆腐中添加吊白块来防腐和增白, 既延长保质期, 又改善水豆腐的色泽, 刺激食欲, 故可提高商业利润。

吊白块, 学名甲醛次硫酸氢钠($\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 在酸性、受热条件下可分解产生甲醛与次硫酸氢钠。甲醛虽然具有防腐功能, 但会对人体的肝脏、肾脏及神经系统造成损伤, 破坏核酸和蛋白质(尤其是酶), 影响代谢机能, 是一种致癌物质^[1]。亚硫酸氢钠具有还原性, 且不稳定, 分解放出 SO_2 , 故有漂白作用。在食品中加入吊白块, 食后可使人产生呼吸困难、胃痛、头痛、呕吐、乏力、食欲减退等症状, 长期食用后患无穷。近年来, 不法厂商常用吊白块作食品增白剂, 如面粉、米粉、粉丝、面食品及豆制品等的增白、增韧、防腐^[2]。《中华人民共和国食品卫生法》明确规定甲醛或含甲醛的化合物禁止作为食品添加剂使用, 但此类事件禁而不止, 时有发生。为维护消费者的利益, 保障人民群众的身体

收稿日期: 2007-08-01

作者简介: 刘志明(1961-), 男, 黑龙江海伦市人, 硕士, 副教授, 主要从事物理化学教学、天然食品及食品安全研究

健康, 打击食品领域的违法行为, 必须对这类产品进行严格检验^[3]。

常用的甲醛检测方法主要有乙酰丙酮分光光度法、间苯三酚比色法、液相色谱法、气相色谱法、离子色谱法、滴定法、变色酸比色法和荧光光度法等。利用甲醛与乙酰丙酮及铵离子反应, 生成黄紫色化合物, 是应用最为普遍的一种甲醛测定方法^[4], 但该方法不易掌握。食品中吊白块检测的国家标准用乙酰丙酮分光光度法^[5], 一些研究^[6]主要针对腐竹、粉丝、粮食中吊白块含量的测定, 未见检测水豆腐中吊白块含量的研究报道。本实验用酸碱滴定法间接测定水豆腐中甲醛在加吊白块的含量。此法简便易行, 其准确性较好。

1 实验材料、原理与方法

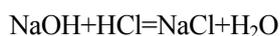
1.1 材料与仪器

大豆: 自制, 新鲜、饱满; D-葡萄糖酸 δ 内酯: 上海洛洛食品添加剂有限公司; 吊白块、乙醇、磷酸、液体石蜡: AR; 盐酸标准溶液: 0.02002 mol/L; 亚硫酸钠标准溶液: 0.4998 mol/L; 玫红酸指示剂: 将 0.500 g 玫红酸用 50 mL 乙醇溶解, 转入 100 mL 容量瓶, 再用蒸馏水稀释至刻度。

豆浆机: 家用型; 水蒸气蒸馏装置: 自行组装;
微量滴定管: 分度值 0.02 mL; 分析天平: 分度值 0.0001 g; 电磁炉。

1.2 实验原理

吊白块 ($\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 加热会分解产生甲醛与次硫酸氢钠。甲醛与亚硫酸钠反应, 生成羟基甲基硫酸钠和氢氧化钠, 用盐酸标准溶液滴定产生的 NaOH, 即可测出 HCHO 含量。反应式如下:



以玫红酸 (变色 pH 范围为 6.2~8.0) 为指示剂, 当溶液由红色变为白色, 即为终点。根据滴定消耗的盐酸标准溶液的量便可算出游离甲醛的含量:

$$\text{甲醛质量分数}(\%) = \{(V - V_0)C_{\text{HCl}}M / 1000m\} \times 100\%$$

式中, V —滴定消耗的盐酸标准溶液的体积, mL; V_0 —空白滴定消耗的盐酸标准溶液的体积, mL; C_{HCl} —盐酸标准溶液的摩尔浓度, 0.02002 mol/L; m —被滴定液的体积, L; M —甲醛摩尔质量, 30 g/mol。

1.3 实验方法

1.3.1 实验流程

实验流程如下:

大豆→拣选→去附尘→称重→定温定时水浸泡→沥水、称重→加水、打浆→过滤→滤液煮沸→加内酯/吊白块粉→胶凝/冷却→入模/压滤(并收集滤液)→得水豆腐成品→搅碎
↓ ↓
静置→收集离浆液→蒸馏→收集蒸馏液→滴定, 测定甲醛含量

1.3.2 甲醛含量的测定

1.3.2.1 压滤液中甲醛含量测定

取 6 份 60 g 大豆, 制成水豆浆 500 mL, 煮沸后在加入内酯 (豆浆制作水豆腐可用卤水、石膏或内酯, 因目前内酯应用普遍, 故本实验选用内酯, 内酯与大豆质量之比为 1:50, 500 mL 豆浆加内酯 1.25 g, 60 g 大豆可制得 100 g 水豆腐。)的同时, 各添加吊白块粉 4.00 g、2.00 g、1.00 g、0.10 g 和 0.05 g、0.00 g (对照)。在豆浆胶凝后入模压滤的同时, 立即用收集器皿收集压滤液。待压制过程结束后, 收集器皿中收集到的液体即为全部压滤液, 测量并记下滤液总体积。然后用蒸馏法蒸馏至全部液体被蒸出, 收集蒸馏液 (向收集蒸馏液的锥形瓶内放入 10 mL 液体石蜡, 并将瓶没入冷水中)。摇匀并取 5 mL 该蒸馏液, 加入 30 mL 亚硫酸钠标准溶液, 迅速摇匀, 然后加入 3~6 滴玫红酸指示剂, 立即用盐酸标准溶液滴定至红色消失, 记录盐

酸标准溶液的消耗体积。按公式计算压滤液中甲醛含量。

1.3.2.2 离浆液中甲醛含量测定

将成品水豆腐放入一个大烧杯中, 密闭静置 1 h, 大烧杯中析出的液体即为离浆液, 计量并记录离浆液的体积。按上述方法进行测定, 并计算出离浆液中甲醛含量。

1.3.2.3 水豆腐蒸馏液中甲醛含量测定

称取 10 g 成品水豆腐 (称准至 0.0001g), 捣碎后放入 500 mL 四孔烧瓶中, 再加入 40 mL 蒸馏水、5 mL 液体石蜡和 20 mL 10% 的磷酸溶液, 立即进行水蒸气蒸馏。为避免蒸馏出来的甲醛挥发, 冷凝管下口先插入盛有 10 mL 液体石蜡和 10 mL 蒸馏水且置于冷水浴的 250 mL 锥形瓶中, 准确收集蒸馏液至 100 mL。取 5 mL 蒸馏液按上述方法进行酸碱滴定, 计算蒸馏液中甲醛含量。

以上压滤液、离浆液和蒸馏液各需进行三次平行滴定, 在数据不离散情况下取其平均值。

2 结果

2.1 酸碱滴定结果

水豆腐压滤液、离浆液和蒸馏液中甲醛含量测定实验数据分别见表 1~3。

由表 1~3 可知, 随着水豆腐中吊白块加量的增加, 其压滤液、离浆液和蒸馏液的甲醛含量随之增加。在吊白块加量一定的前提下, 水豆腐的压滤液、离浆液和蒸馏液中的甲醛含量由大到小是: 蒸馏液 > 压滤液 > 离浆液。该结果说明, 甲醛在由豆浆变成豆腐凝胶的胶凝过程中, 更多地被吸纳在豆腐凝胶中 (甲醛能与水豆腐中蛋白质的氨基酸形成氢键), 且可经水蒸气蒸馏蒸出。如果消费者在不知情情况下购买含吊白块的水豆腐, 较长时间的蒸煮等烹饪加工可除去大部分甲醛, 客观上起到减毒作用。为食品安全考虑, 不要吃未经蒸煮的生鲜水豆腐。

表 1 压滤液滴定实验数据

| 吊白块添加量 (g/60 g) | 盐酸消耗量/(mL/5 mL) | | | | 盐酸消耗量的平 均值/(mL/5 mL) | 甲醛含 量%(m/m) |
|--------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------------------------|----------------|
| 0 | 0.15 | 0.16 | 0.18 | 0.16 | 0 | |
| 0.05 | 0.39 | 0.41 | 0.39 | 0.40 | 0.00288 | |
| 0.10 | 0.76 | 0.77 | 0.80 | 0.78 | 0.00745 | |
| 1.00 | 5.68 | 5.64 | 5.67 | 5.66 | 0.06610 | |
| 2.00 | 7.05 | 7.01 | 7.00 | 7.02 | 0.08240 | |
| 4.00 | 10.21 | 10.21 | 10.18 | 10.20 | 0.12060 | |

表2 离浆液滴定实验数据

| 吊白块添加量 (g/60 g) | 盐酸消耗量/(mL/5 mL) | | | 盐酸消耗量的平 均值/(mL/5 mL) | 甲醛含量/% (m/m) |
|--------------------|-----------------|------|------|-------------------------|-----------------|
| 0 | 0.16 | 0.17 | 0.15 | 0.16 | 0 |
| 0.05 | 0.36 | 0.39 | 0.37 | 0.37 | 0.00252 |
| 0.10 | 0.53 | 0.52 | 0.50 | 0.52 | 0.00432 |
| 1.00 | 4.51 | 4.54 | 4.53 | 4.53 | 0.05249 |
| 2.00 | 6.32 | 6.33 | 6.37 | 6.34 | 0.07423 |
| 4.00 | 9.31 | 9.28 | 9.29 | 9.29 | 0.10970 |

表3 蒸馏液滴定实验数据

| 吊白块添加量 (g/60 g) | 盐酸消耗量 (mL/5 mL) | | | 盐酸消耗量的平 均值/(mL/5 mL) | 甲醛含量 /% (m/m) |
|--------------------|--------------------|-------|-------|-------------------------|------------------|
| 0 | 0.20 | 0.20 | 0.21 | 0.20 | 0 |
| 0.05 | 0.54 | 0.52 | 0.51 | 0.52 | 0.00384 |
| 0.10 | 0.92 | 0.94 | 0.91 | 0.92 | 0.00865 |
| 1.00 | 7.00 | 6.98 | 6.97 | 6.98 | 0.08144 |
| 2.00 | 16.90 | 16.82 | 16.83 | 16.85 | 0.20000 |
| 4.00 | 39.18 | 39.25 | 39.29 | 39.24 | 0.46890 |

2.2 甲醛回收率

水豆腐压滤液、离浆液和蒸馏液中甲醛的质量分别是其总质量与其甲醛含量的乘积。实验因添加吊白块而引入的甲醛，分布在压滤液、离浆液和蒸馏液以及蒸馏后的豆腐残渣中。设甲醛的回收率为 A，压滤液中甲醛含量为 X_1 ，离浆液中甲醛含量为 X_2 ，蒸馏液中甲醛含量为 X_3 ，则 $A = \{(X_1 + X_2 + X_3) \times 154 / 30 m\} \times 100\%$ （吊白块的分子量为 154，甲醛的分子量为 30，m 为吊白块质量）。甲醛含量及其回收率测定结果见表 4。

表4 压滤液、离浆液和蒸馏液中甲醛含量及其回收率

| 吊白块添加量 (g/60 g 大豆制浆) | 压滤液中甲 醛含量 /%(m/m) | 离浆液中甲 醛含量/%(m/m) | 蒸馏液中 甲醛含量 /%(m/m) | 甲醛回 收率/% (m/m) |
|-------------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|----------------------|
| 0.05 | 0.0029 | 0.0025 | 0.0038 | 96.8 |
| 0.10 | 0.0074 | 0.0043 | 0.0086 | 106.4 |
| 1.00 | 0.0661 | 0.0525 | 0.0814 | 104.8 |
| 2.00 | 0.0824 | 0.0742 | 0.2000 | 93.4 |
| 4.00 | 0.1206 | 0.1097 | 0.4689 | 91.6 |

由表 4 可知，甲醛的回收率在 90%以上，证明添加的吊白块在水豆腐制作过程中甲醛的损失量及水豆腐蒸馏残渣中甲醛滞留量均较少，即因添加吊白块引入的甲醛大部分都在水豆腐的压滤液、离浆液和蒸馏液中。但用该法不能测出水豆腐蒸馏残渣中滞留的甲醛。

3 结论与讨论

3.1 结论

(1)添加吊白块的水豆腐在制作过程中引入甲醛分布在水豆腐的压滤液、离浆液和蒸馏液以及水豆腐蒸馏残渣中，在吊白块加入量一定的前提下，蒸馏液中的甲醛含量最多，其次是压滤液，最少的是离浆液。

(2)用酸碱滴定法可测定水豆腐中因添加吊白块而引入的甲醛，终点变化明显，设备要求低，方法简便易行，准确性较好。在实验条件下测定甲醛回收率在 90%以上。除了水豆腐蒸馏残渣中滞留的甲醛和水豆腐加工过程中损失的少量甲醛外，其余甲醛均可检出。

3.2 讨论

(1)加入吊白块的水豆腐颜色明显白于不加吊白块的水豆腐，而且具有一定的光泽，给人以白嫩之感，刺激食欲。提示消费者购买水豆腐不要“以白论品”。

(2)水豆腐的食用方法有生食、炖、蒸和油煎等。加入吊白块的水豆腐中的甲醛主要吸附在豆腐凝胶中，但它大部分可被蒸馏出。提示消费者，购买水豆腐要蒸煮（100 °C 以上，20 min）后再食用，最好不要食用生鲜水豆腐，以免在不知情时购回加吊白块的水豆腐，生食后摄入更多的甲醛。

(3)本文实验影响因素较多：甲醛在操作过程中有一定的损失，会导致滴定结果偏低；滴定终点的判断会导致测定结果偏低或偏高；大豆与水豆腐称重、过滤及滤液（离浆液）收集、豆浆胶凝时体积及各类蒸馏液计量等也存在一些误差。这些因素影响结果的准确度和精密度，但不会影响到结论的正确性。

参考文献

- [1] 郑永章,秦荣大.卫生检验方法手册[M].北京:北京大学出版社,1990:354-356
- [2] 谢宏斌,刘建湘.乙酰丙酮法测定米粉中的吊白块[J].中国公共卫生,2002,18(8):986-987
- [3] 王丽娟,王恒.吊白块的危害及定性检测[J].科技情报开发与经济,2005,15(17):289-290
- [4] 马隽,冯国栋,黄峰,等.农产品和食品中甲醛次硫酸氢钠(吊白块)现场快速定量测定的研究[J].现代科学仪器, 2005 (1):92-94
- [5] GB/T 5009.49-2003
- [6] 钱小妹,王春民,王波,等.腐竹中甲醛的高效液相色谱分析[J].上海预防医学,2003,15(6): 297,307