

新乡市面粉中过氧化苯甲酰的抽样检测

王娜¹, 艾志录¹, 潘治利¹, 施洋²

(1. 河南农业大学食品科学技术学院, 河南 郑州 450002) (2. 新乡市质量技术监督局, 河南 新乡 453002)

摘要: 过氧化苯甲酰(BPO)作为面粉增白剂, 过量添加会对人体造成危害。本实验随机抽查了新乡市5个面粉厂的50个样品, 利用气相色谱法对过氧化苯甲酰的含量进行了检测, 并证明了实验结果的准确可靠性; 实验检测样品的不合格率为20%, 依此, 以95%的置信度推测到整个新乡市市售面粉中过氧化苯甲酰超标率在0~45.48%范围内。通过本实验, 了解到了新乡市市售面粉中过氧化苯甲酰的使用情况, 有利于今后在面粉生产过程中采取针对性的监督管理措施。

关键词: 面粉; 过氧化苯甲酰; 气相色谱法

中图分类号: TS211, **文献标识码:** A; **文章篇号:** 1673-9078(2007)02-0087-03

Sampling Detection of Benzoyl Peroxide Content of

Wheat Flour in Xinxiang

WANG Na¹, AI Zhi-lu¹, PAN Zhi-li¹, SHI Yang²

(1. College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

(2. Xinxiang Bureau of Quality & Technical Supervision, Xinxiang 453002, China)

Abstract: The benzoyl peroxide (BPO) is the whitening additive for wheat flour, but the excessive addition of BPO is harmful to human body. 10 samples from 5 kinds of wheat flour in Xinxiang city were stochastically selected for detection their BPO contents by the gas chromatography. It was found that 20% of the samples were unqualified with respect to the returns-ratio and the reproduction quality. The unqualified rate of wheat flour ranged from 0 to 45.48% estimated with 95% confidence. The achieved results favor the control and monitor of the BPO content of wheat flour in the Xinxiang city.

Key words: Bread flour; Benzoyl peroxide(BPO); Gas phase chromatography

九十年代以来, 面粉增白剂——过氧化苯甲酰的使用, 满足了用户对面粉白度的消费心理; 但一些面粉厂为了达到明显的增白效果往往超剂量使用, 这既对面粉质量造成一定影响, 也对人民身体健康带来一定危害。过氧化苯甲酰主要破坏面粉中的维生素, 降低面筋质量, 增加面粉灰分, 影响面粉的卫生指标和食用品质; 同时也影响人们肝脏的解毒能力, 造成苯慢性中毒, 引起维生素缺乏症等^[1]。

国家质量技术监督局曾对全国10个省(市)(北京、上海、广东、河南等10省市)的67个粮油批发市场、农贸市场、超市抽取的94种小麦粉产品的过氧化苯甲酰一项进行了专项抽查, 作为北方各省主要口粮的面粉的抽样合格率仅为40.4%, 其中小包装产品抽样合格率为55.8%, 大包装产品抽样合格率为27.5%, 近六成产品的过氧化苯甲酰的使用都超标^[2]。

为了检查目前市售面粉的质量, 做好日常监测管

理工作, 从生产源头杜绝过氧化苯甲酰添加剂的滥用, 保障人民群众的身体健康, 河南省新乡市技术监督局于2006年4月对新乡市市售面粉中过氧化本甲酰的含量进行了随机抽样检测。

1 材料与方法

1.1 仪器与色谱条件

气相色谱仪(日本津岛GC-9A, FID并配有数据处理系统); 内径3 mm、长2 m的玻璃柱, 填充涂布5% (m/m) DEGS+1%磷酸固定液的(60~80)目Chro-mosorb W/A, DMCS调节载气流速40 ml/min, 柱温为180 ℃, 检测器和进样口温度为250 ℃。

1.2 材料与试剂

样品: 来自新乡5个面粉厂成品库的50份小麦粉。

试剂: 还原铁粉(分析纯)、50%盐酸(V/V)、5%氯化钠溶液、5%氯化钠溶液(含1%碳酸氢钠)、石油醚-乙醚溶液(V_{石油醚}:V_{乙醚}=3:1)、苯甲酸标准贮备

收稿日期: 2006-09-04

作者简介: 王娜, 理学硕士, 现从事食品检测与开发研究

溶液 (1 mg/ml)、苯甲酸标准使用液 (100 μg/ml) 等。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的前处理

准确称取待测面粉 5.00 g 于具塞三角瓶中, 加入 0.01 g 还原铁粉、约 20 粒洁净玻璃珠和 20 ml 乙醚, 混匀; 逐滴加入 0.5 ml 盐酸, 回旋摇动, 用少量乙醚冲洗三角瓶内壁, 放置 12 h 后摇匀, 静置片刻, 将上清液快速滤入分液漏斗中; 用乙醚洗涤三角瓶内的残渣, 每次 15 ml (工作曲线溶液每次 10 ml), 共洗三次, 上清液一并滤入分液漏斗中; 最后用少量乙醚冲洗过滤漏斗和滤纸, 滤液合并于分液漏斗中。

向分液漏斗中加入 30 ml 的 5% 氯化钠溶液, 回旋摇动 30 s, 并注意适时放气, 静置分层后, 弃去下层水相; 用 5% 氯化钠溶液洗涤一次, 弃去下层水相; 加入 1% 碳酸氢钠的 5% 氯化钠溶液水溶液 15 ml 回旋摇动 2 min (切勿剧烈震荡, 以免乳化, 并注意适时放气); 待静置分层后, 将下层碱液置于比色管中; 加入 0.8 ml 50% 的盐酸, 适当摇动比色管以充分驱除残存的乙醚和反应产生的二氧化碳气体 (室温较低时可将试管置于 50 °C 水浴, 以便驱除乙醚), 至确认管内无乙醚的气味为止; 加入 5.00 ml 石油醚-乙醚混合溶液, 充分振摇 1 min 后静置分层, 上层醚液即为进行气相色谱分析的待测液。

1.3.2 样品的测定

用 10 μg 微量注射器取 2.0 μg 测定液, 注入气相色谱仪; 取试样的峰面积与标准曲线比较定量分析,

由公式: $X_1 = \frac{c_1 \times 5}{m_1 \times 1000} \times 0.992$ 计算出结果^[3]。

X_1 —试样中的过氧化苯甲酰的含量, g/kg。

c_1 —由标准曲线查出的试样测定液中相当于苯甲酸溶液的浓度, μg/ml。

5—试样提取液的体积, ml。

m_1 —试样的质量, g。

0.992—苯甲酸换算成过氧化苯甲酰的换算系数。

2 结果与分析

2.1 标准曲线的制备

准确吸取苯甲酸标准使用液 0、1.0、2.0、3.0、4.0 和 5.0 ml 置于 150 ml 具塞三角瓶中, 除不加还原铁粉外其它操作同 1.3.1, 测定液终浓度分别为 0、20、40、60、80 和 100 μg/ml; 用微量注射器分别取不同浓度的苯甲酸溶液 2.0 μL 注入进样口; 以其苯甲酸峰面积为纵坐标, 苯甲酸浓度为横坐标绘制标准曲线。图 1

为 100 μg/ml 的苯甲酸标样在上述条件下的色谱图。

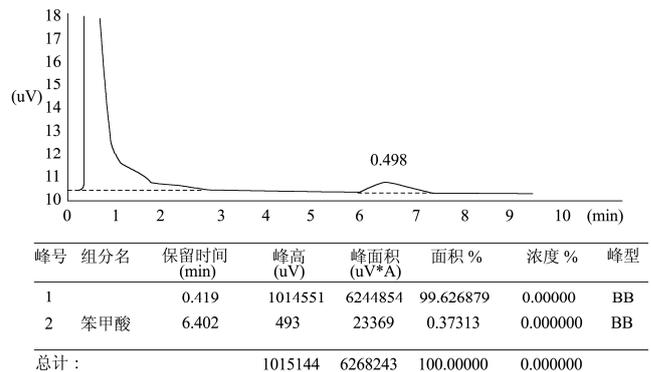


图 1 浓度为 100 μg/ml 的标样

根据标样以浓度为横坐标, 出峰面积为纵坐标, 建立标准曲线求得苯甲酸浓度与峰面积的回归方程为 $W=8.567E-0.05 \times A$, 相关系数 $r=0.99995$ 。

2.2 样品检测

2.2.1 样品的检测结果

本实验共随机抽查了新乡市 5 个面粉厂的 50 份面粉样品, 检测结果如表 1。

表 1 面粉中过氧化苯甲酰含量检测结果

品种	件数	添加数	添加率 /%	添加量 /(g/kg)	超标份数	超标率 /%
特一粉	25	17	68	0~0.04	0	0.0
一级粉	25	25	100	0.02~0.08	10	40
合计	50	42	84	0~0.08	10	20

由表 1 知共有 42 份面粉添加了过氧化苯甲酰, 添加率为 84%; 据 GB2760-1996 标准对食用面粉中过氧化苯甲酰添加量的规定 (最大添加量是 0.06 g/kg), 所测样品中有 10 份超标, 超标率为 20%; 且一级粉超标率较高, 为 40%, 特级粉无超标。

2.2.2 样品中过氧化苯甲酰的检出范围

50 份面粉样品中过氧化苯甲酰含量检出范围见表 2。

表 2 面粉中过氧化本甲酰检出范围

检出范围/(g/kg)	检出件数	检出率/%
未检出	8	16
0~0.02	14	28
0.02~0.04	7	14
0.04~0.06	11	22
0.06~0.08	10	20
>0.08	0	0

由表 2 知抽检的面粉样品中过氧化本甲酰的检出范围为 0~0.08 g/kg, 8 份样品未添加过氧化苯甲酰, 添加的 42 份样品中, 添加量在 0~0.02 g/kg 的有 14 份, 添加量在 0.02~0.04 g/kg 的有 7 份; 这些面粉中过氧

化苯甲酰的添加量较少,不会对消费者的身体健康造成危害;添加量在 0.04~0.06 g/kg 的有 11 份,这几份面粉的过氧化苯甲酰添加量已接近国家规定的最高限值 0.06 g/kg,生产厂家应注意控制过氧化苯甲酰的添加;添加量大于 0.06 g/kg 的有 10 份超出国家标准中的允许添加量,生产企业和技术监督部门应加大监管力度,严禁这些超标面粉流入市场。

2.2.3 新乡市市售面粉中过氧化苯甲酰超标的率的推算

本次测试 50 份样品中有 10 份样品过氧化苯甲酰含量超标,不合格率在 20%;以 95%置信度估计新乡市市售面粉中过氧化苯甲酰的使用量,其不合格率的置信区间如下:已知: $n=10$, $1-\alpha=0.95$, $\mu=1.96$

$$\hat{p} = \frac{x}{n} = \frac{2}{10} = 0.2$$

$$s_{\hat{p}} = \sqrt{\frac{0.2 \times (1-0.2)}{10}} = 0.13$$

$$l_1 = 0.2 - 1.96 \times s_{\hat{p}} = -0.0548$$

$$l_2 = 0.2 + 1.96 \times s_{\hat{p}} = 0.4548$$

由此可推断出新乡市市售面粉中过氧化苯甲酰的超标的率在 0~45.48%之间。

2.3 测定方法的评价

2.3.1 试验准确度的评价

在已知不含过氧化苯甲酰面粉中添加 20、30、50、100 mg/kg 标准过氧化苯甲酰,混匀后按 1.4 进行前处理,即为已知质控样品,测其回收率,结果见表 3。

表 3 面粉中过氧化苯甲酰的回收率

样品号	加标量/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)	回收率/%
1	20.00	18.73	93.65
2	20.00	18.87	94.35
3	30.00	29.04	96.87
4	30.00	28.31	94.37
5	50.00	48.02	96.04
6	50.00	48.98	97.96
7	100	97.91	97.91
8	100	98.23	98.23
\bar{x}			96.17

由表 3 可知,质控样品的回收率在 93.65~98.23%之间;平均回收率为 96.17%,远高于实验规定的最小回收率 80%^[7],实验准确度良好,样品检测结果有较高的可信度。

2.3.2 试验精密度的评价

将质控样品重复测定 5 次,结果见表 4。重复实验的平均相对标准偏差在 0.21%~2.2%,实验的精密度较好^[8],证明本次实验的误差较小,样品检测结果严

谨可靠。

表 4 重现性试验结果 (n=5)

样品号	1	2	3	4	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	18.73	29.06	48.02	97.91
	2	18.87	28.31	48.98	98.23
	3	18.35	28.29	48.56	98.35
	4	19.02	28.84	48.28	98.15
	5	17.98	28.66	49.01	97.86
\bar{x}	18.59	28.63	48.57	98.10	
S	0.42	0.33	0.43	0.21	
RSD/%	2.2	1.2	0.89	0.21	

3 结论

本次抽查的 50 份样品中过氧化本甲酰含量超标的有 10 份,不合格率为 20%。据此以 95%的置信度推算出新乡市各面粉厂过氧化苯甲酰的超标率 0~45.48%,低于河南省 55.4%的平均水平;与外省市相比,超标率远高于辽宁省面粉中过氧化本甲酰的超标率 0^[5]和齐齐哈尔市的面粉中过氧化苯甲酰的超标率 13%^[6],说明本市面粉的生产流通和技术监督部门的虽取得一定成绩但与外省市相比还有一定的差距。

建议有关部门进一步加强对过氧化苯甲酰添加量超标等质量问题的监督监测管理,以确保面粉市场的健康有序发展,同时加强对面粉生产企业食品卫生法律意识以及自检能力的培训,做好日常监测管理工作,从生产源头杜绝滥用过氧化苯甲酰添加剂现象的发生,保障人民群众身体健康。

参考文献

- [1] 林秋萍.气相色谱法测定过氧化苯甲酰[J].食品科学分析检验,2002,(4):78.
- [2] 张林.面粉增白剂的危害及安全卫生控制[J].国外医学卫生分析册,2005,(5):12.
- [3] GB/T 18415-2001 中华人民共和国国家标准:小麦粉中过氧化苯甲酰的测定方法[N].
- [4] 李世杰,冯其光,郑雯.漯河市市售面粉中过氧化苯甲酰监测结果与评价[J].职业与健康,2006,22,(1):37-38.
- [5] 张丽娟,薛慧,刘鸿得等.面及其制品过氧化苯甲酰和吊白块含量的调查[J].中国卫生监督杂志,2002,9(2):73.
- [6] 赵玉梅,等.齐齐哈尔市售面粉及其制品中过氧化苯甲酰含量的监测报告[J].齐齐哈尔市医学学报,2002,23(5):559.
- [7] 刘虎威.气象色谱方法及其应用[M].北京.化学工业出版社,2000,8:132-135.
- [8] 刘天煦.化验员基础知识[M].化学工业出版社,2003:153.