《食品安全国家标准 食品中甲醛的测定》

(征求意见稿)编制说明

一、标准起草的基本情况

 受国家卫生与计划生育委员会食品安全标准与监测评估司（原卫生部食品安全综合协调与卫生监督局）委托，按照《2012年卫生标准制（修）订项目委托协议书》要求，编制组承担了《食品安全国家标准 食品中甲醛的测定》制修订工作。项目编号：spaq-2012-65。

本标准修订主要起草单位为商务部流通产业促进中心，协作单位中国食品药品检定研究院，起草人：刘华琳、张瑞、靳红果、吕欣、李乐、赵箭、曹进、金绍明。

 标准修订工作任务下达后，由商务部流通产业促进中心和中国食品药品检定研究院的技术人员组成的标准编制小组，全面负责标准的修订计划和工作安排。商务部流通产业促进中心负责全面开展标准整合的研究工作及方法实验研究；中国食品药品检定研究院负责收集相关资料、部分方法的实验及方法的验证工作。在广泛收集国内外相关方法、标准和文献资料及GB/T 5009.49-2008《发酵酒及配制酒卫生标准的分析方法》中“4.4 甲醛”的测定方法的基础上进行制修订，修订后的标准为GB 5009.XX-201X《食品安全国家标准 食品中甲醛的测定》。

二、标准的重要内容及主要修改情况

GB 5009.XX-201X《食品安全国家标准 食品中甲醛的测定》中包括第一法分光光度法和第二法液相色谱法。其中第一法分光光度法中采用蒸馏法进行样品提取，以乙酰丙酮溶液为显色剂进行显色后，采用分光光度法进行测定；第二法液相色谱法中衍生液为提取溶液，试样中的甲醛与衍生剂2，4-二硝基苯肼反应生成2，4-二硝基苯腙，经液相色谱分离，二极管阵列检测器或紫外检测器检测，外标法定量。本标准的第一法和第二法方法均适用于银鱼、面粉、奶粉、奶糖、奶油、乳饮料、啤酒、腐竹、鱿鱼丝、竹笋、白菜、牛奶和熟肉等食品样品中甲醛的测定。第二法还适用于香菇类食品的测定。

GB 5009.XX-201X《食品安全国家标准 食品中甲醛的测定》与GB/T 5009.49-2008《发酵酒及配制酒卫生标准的分析方法》中“4.4 甲醛”的测定方法相比，主要修改情况如下：

（1）保留分光光度法。以GB/T 5009.49-2008中4.4甲醛的测定方法（蒸馏提取-分光光度法）为基础，对蒸馏过程及标准曲线制作的细节操作进行了优化，增加了方法的检出限和定量限，增加了腐竹、竹笋、牛奶、白菜、鱿鱼丝、熟肉等测定的食品品种。

（2）增加第二法 液相色谱法。第二法是在SN/T 1547-2011 《进出口食品中甲醛的测定 液相色谱法》的基础上，优化了流动相和标准曲线制作的细节操作，增加了方法的检出限和定量限，增加了蘑菇、腐竹、竹笋、牛奶、白菜、鱿鱼丝、熟肉等测定的食品品种。

线性实验、方法的检出限和定量限、实际样品加标回收实验、实际样品测定等实验室内方法学验证实验结果表明本标准中的两个方法准确、可靠。其中第一法分光光度法的方法学验证结果为：方法的线性范围为0.05 mg/L~1.0 mg/L（相关系数r≥0.999）；称样量为10 g时，方法的检出限为1.0 mg/kg，定量限为3.0 mg/kg，样品的加标回收率在61.8%~113.0%之间，相对标准偏差（RSD）在0.5%~7.3%之间。第二法液相色谱法的方法学验证结果为：方法的线性范围为0.05 mg/L~2.0 mg/L（相关系数r≥0.999）；称样量为2 g时，方法的检出限为0.17 mg/kg，定量限为0.50 mg/kg，样品的加标回收率在64.4%~102.2%之间，RSD在0.7%~13.0%之间。

组织5家实验室对本标准进行了实验室间的协同性验证。协同性验证实验内容包括方法的线性范围、方法的检出限和定量限、加标回收实验及实际样品测定。各单位针对方法的线性实验、检出限和定量、以及实际样品测定均得到了令人满意的结果。对于加标回收实验，采用的样品分别为啤酒、竹笋、熟肉、白菜、鱿鱼丝、牛奶、腐竹样品，第一法分光光度法中，除1家实验室的熟肉4 mg/kg加标水平的回收率为55.5%外，其他样品加标的回收率在61.8~119.3%之间，RSD在 0%~11.0%之间；第二法液相色谱的样品加标回收率在67.7%~122.4%之间，RSD 在0~15.0%之间。协同性验证实验结果表明，本标准方法操作可行、准确可靠。

采用实际样品测定的方式对标准的第一法和第二法进行了比较。由于腐竹、白菜、牛奶等样品中甲醛的含量较低，一般小于第一法的检出限或定量限，故选择了鱿鱼和鱿鱼丝等甲醛含量高的样品开展两方法的比对。实验结果表明，鱿鱼和鱿鱼丝样品的第一法和第二法的测定结果相当（鱿鱼样品第一法和第二法测定结果均为5.9 mg/kg；鱿鱼丝样品第一法和第二法测定结果分别为34 mg/kg和36 mg/kg）。

对于香菇类食品，由于其本身存在香菇酸的酶解反应、甲氧基化合物酸解和含硫化合物热分解等甲醛产生途径，在第一法分光光度法，在酸性条件下的蒸馏过程中，香菇中的香菇酸在酶存在的下可能会不断释放甲醛，而第二法液相色谱法中采用衍生液60℃提取时，会抑制香菇酸的反应释放甲醛。鉴于上述原因，采用第一法和第二法测定香菇类样品时的测定结果差异较大。因此，测定香菇类样品时采用第二法进行测定。

三、国内和国际标准情况

目前我国有关食品中甲醛的测定标准及相关规定共有7项。分别为：（1）GB/T 5009.49-2008 《发酵酒及其配制酒卫生标准的分析方法》中甲醛的测定方法；（2）SN/T 1547-2011《进出口食品中甲醛的测定 液相色谱法》；（3）GB/T 21126-2007 《小麦粉、大米粉及其制品中甲醛次硫酸氢钠含量的测定》；（4）NY/T 1283-2007 《香菇中甲醛含量的测定》；（5）SC/T 3025-2006《水产品中甲醛的测定》；（6）NY 5172-2002无公害食品 《水发水产品》；（7）卫监发〔2001〕159号附件2食品-甲醛次硫酸钠的测定方法。其中，GB/T 5009.49、卫监发〔2001〕159号、NY/T 1283、NY 5172采用分光光度法，SC/T 3025中包括分光光度法和高效液相法两种方法，SN/T 1547-2011为高效液相法。除SN/T 1547-2011适用银鱼、面粉、奶粉、奶糖、奶油、乳饮料、啤酒外，其他方法均只针对某一单一的食品品种。

国际上有关食品中甲醛的测定方法的标准较少，仅美国分析化学家协会（AOAC）和美国环境保护署（US EPA）有相关的检验方法标准，其中包括AOAC 931.08 食品中甲醛、AOAC 920.120 黄油中的防腐剂、AOAC 960.27 牛奶中防腐剂、AOAC 964.21 分光光度法测定枫糖浆中甲醛；US EPA 556衍生化-[毛细管气相色谱](http://www.so.com/link?url=http%3A%2F%2Fdict.youdao.com%2Fsearch%3Fq%3D%25E3%2580%2590%25E5%2588%2586%25E6%259E%2590%25E5%258C%2596%25E5%25AD%25A6%25E3%2580%2591%25E6%25AF%259B%25E7%25BB%2586%25E7%25AE%25A1%25E6%25B0%2594%25E7%259B%25B8%25E8%2589%25B2%25E8%25B0%25B1%2528%25E6%25B3%2595%2529%26keyfrom%3Dhao360&q=capillary+gas+chromatography&ts=1483943380&t=c279a0a7991839c696298eefb1ca312)-电子捕获法检测饮用水中的羰基化合物；US EPA 8315A利用高效液相法测定羰基化合物。

四、其他需要说明的事项

甲醛是水果、蔬菜、畜禽肉、鱼、甲壳类动物等食品中天然存在的成分。大多数食品中天然存在的甲醛含量较低，不会对健康造成危害，但是人为添加、用甲醛溶液浸泡食品、容器污染等途径引入到食品中的甲醛的含量一般会较高，可能会危害消费者健康。需要说明的是，本次修订的标准适用于食品中甲醛的测定，但并不能区分食品中甲醛的来源。