



中华人民共和国国家标准

GB 5009.307—2025

食品安全国家标准 食品中甲醛的测定

2025-03-16 发布

2025-09-16 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局 发布

前 言

本标准代替 GB/T 5009.49—2008《发酵酒及其配制酒卫生标准的分析方法》中 4.4 甲醛的测定方法。

本标准与 GB/T 5009.49—2008 中甲醛的测定方法相比,主要变化如下:

- 标准名称更改为《食品安全国家标准 食品中甲醛的测定》;
- 增加了标准的适用范围;
- 保留“分光光度法”作为第一法,更改了方法的适用范围,增加了方法的检出限和定量限,对蒸馏提取过程进行了优化;
- 增加了“液相色谱法”为第二法。

食品安全国家标准

食品中甲醛的测定

1 范围

本标准规定了食品中甲醛的测定方法。

本标准第一法适用于啤酒中甲醛的测定；第二法适用于食品中甲醛的测定。

第一法 分光光度法

2 原理

样品经水蒸气蒸馏，馏出液中的甲醛与乙酰丙酮反应生成黄色物质，在 415 nm 处有最大吸收，在一定范围内，其吸光度值与甲醛含量成正比。

3 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682 规定的三级水。

3.1 试剂

3.1.1 冰乙酸($C_2H_4O_2$)。

3.1.2 乙酰丙酮($C_5H_8O_2$)。

3.1.3 乙酸铵($C_2H_7O_2N$)。

3.1.4 磷酸(H_3PO_4)。

3.1.5 二甲基硅油。

3.2 试剂配制

3.2.1 乙酰丙酮溶液：称取 25.0 g 乙酸铵溶于 90 mL 水中，再加入 0.4 mL 乙酰丙酮和 3.0 mL 冰乙酸，用水稀释至 100 mL，混匀，移至棕色试剂瓶中。临用现配。

3.2.2 磷酸溶液(200 g/L)：称取 20 g 磷酸，用水稀释至 100 mL，混匀，室温保存。

3.3 标准品

甲醛(CH_2O , CAS 号:50-00-0)标准溶液:1 000 mg/L,或其他经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

注：甲醛标准溶液也可通过 36%~38% 甲醛溶液配制并标定后使用，具体操作见附录 A。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 甲醛标准中间液(100 mg/L)：准确吸取 1 000 mg/L 甲醛标准溶液 1.00 mL，用水稀释并定容至

10 mL,配制成质量浓度为 100 mg/L 甲醛标准中间液,2℃~8℃避光保存,有效期 3 个月。

3.4.2 甲醛标准工作液(1.0 mg/L):准确吸取 100 mg/L 甲醛标准中间液 1.0 mL,用水稀释并定容至 100 mL,配制成质量浓度为 1.0 mg/L 甲醛标准工作液。临用现配。

3.4.3 甲醛系列标准工作液:准确吸取 1.0 mg/L 甲醛标准工作液 0 mL、0.50 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、8.0 mL 和 10.0 mL 分别置于 25 mL 具塞比色管中,加水定容至 10 mL,配制成质量浓度分别为 0 mg/L、0.050 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L 和 1.0 mg/L 甲醛标准系列工作液。临用现配。

4 仪器和设备

4.1 分光光度计。

4.2 水蒸气蒸馏装置。

4.3 水浴锅:可控温度 100℃±1℃,精度为 0.1℃。

5 分析步骤

5.1 试样制备

啤酒试样应密封保存;测试前将试样混合均匀,并用中速滤纸过滤的方式除去试样中的二氧化碳。

5.2 试样分析

5.2.1 蒸馏

准确吸取 25.00 mL 试样,置于 500 mL 蒸馏瓶中,加入 20 mL 磷酸溶液(200 g/L)、1 mL 二甲基硅油、50 mL 水,进行水蒸气蒸馏;预先在 250 mL 接收瓶中加入 10 mL 水,接收管插入液面下,并置于冰浴中;待收集馏出液约 195 mL 时,取出;室温下放置 30 min,转移至 200 mL 容量瓶中,加水定容至刻度,摇匀备用。

5.2.2 显色

准确吸取 5.2.1 制备的馏出液 10.0 mL,置于 25 mL 具塞比色管中。

向上述具塞比色管中加入 1 mL 乙酰丙酮溶液(3.2.1),盖塞后,混匀。将具塞比色管在沸水浴中放置 5 min,取出,冷却至室温。

5.3 空白试验

除不加试样外,其他步骤均按 5.2 步骤进行。

5.4 标准曲线的制作

按 5.2.2 的方法,将甲醛系列标准工作液(3.4.3)与试样同时同样处理;冷却至室温后,置于 1 cm 比色皿中,以甲醛标准系列工作液的零点为参比调零,于 415 nm 测定吸光度值;以标准系列工作液的浓度为横坐标,以其吸光度值为纵坐标,绘制标准曲线。

5.5 试样溶液的测定

将 5.2 和 5.3 所得溶液置于 1 cm 比色皿中,于 415 nm 测定吸光度值;若样品测得结果超出标准线

性范围,则用空白试样溶液稀释后再进行测定。

注:所得样液应在 1 h 内进行测定。

6 分析结果的表述

试样中甲醛的含量按式(1)计算。

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{V_1 \times 1\,000} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X —— 试样中甲醛的含量,单位为毫克每升(mg/L);

ρ —— 由标准曲线得到的试样馏出液中甲醛的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 —— 由标准曲线得到的空白馏出液中甲醛的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V —— 试样馏出液的定容体积,单位为毫升(mL);

V_1 —— 试样的取样量,单位为毫升(mL);

1 000 —— 换算系数。

计算结果保留 2 位有效数字。

7 精密度

在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值不应超过算术平均值的 10%。

8 其他

当取样量为 25.00 mL 时,本方法的检出限为 0.4 mg/L,定量限为 1.2 mg/L。

第二法 液相色谱法

9 原理

在一定温度下,试样中的甲醛与衍生剂 2,4-二硝基苯肼(DNPH)反应生成甲醛 2,4-二硝基苯腙,净化提取后,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。

10 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

10.1 试剂

10.1.1 乙腈(C_2H_3N):色谱纯。

10.1.2 磷酸(H_3PO_4)。

10.1.3 磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)。

10.1.4 2,4-二硝基苯肼($C_6H_6N_4O_4$)。

10.1.5 氯化钠(NaCl)。

10.2 试剂配制

10.2.1 磷酸缓冲溶液(pH=2):量取 16.6 mL 磷酸,用水稀释至 1 L,得到溶液 A;再称取 71.63 g 磷酸氢二钠,用水溶解并稀释至 1 L,得到溶液 B;分别量取 725 mL 溶液 A 和 275 mL 溶液 B,混匀备用。

10.2.2 2,4-二硝基苯肼溶液(0.6 g/L):称取 0.3 g 2,4-二硝基苯肼,用乙腈溶解并稀释至 500 mL,室温避光保存。

10.2.3 衍生液:取等体积的磷酸缓冲溶液(10.2.1)和 2,4-二硝基苯肼溶液(0.6 g/L),混匀备用。临用现配。

10.3 标准品

同 3.3。

10.4 标准中间液配制

甲醛标准中间液(100 mg/L):准确吸取 1 000 mg/L 甲醛标准溶液 1.00 mL,用水稀释并定容至 10 mL,配制成质量浓度为 100 mg/L 甲醛标准中间液,2℃~8℃避光保存,有效期 3 个月。

11 仪器和设备

11.1 高效液相色谱仪:配有二极管阵列检测器或紫外检测器。

11.2 电子天平:感量为 1 mg。

11.3 恒温水浴振荡器:可控温度 25℃±1℃,精度为 0.1℃。

11.4 涡旋混合器。

11.5 离心机:转速≥4 000 r/min。

11.6 0.45 μm 有机系滤膜。

12 分析步骤

12.1 试样制备

固体试样,取可食部分,捣碎后制备成均匀试样,装入洁净的容器,密封并做好标识,冷藏保存。液体试样应密封保存,测试前将试样混合均匀;含二氧化碳的试样,用中速滤纸过滤的方式除去二氧化碳。

12.2 试样分析

12.2.1 衍生

酒类样品,准确吸取试样 5.00 mL;其他样品,称取制备好的试样 2 g(精确至 0.01 g),置于 50 mL 塑料离心管中,准确加入 20 mL 衍生液(10.2.3),盖紧管盖,涡旋混匀,置于恒温水浴振荡器中,25℃±1℃振摇 1 h,使其充分反应。

12.2.2 提取

向上述试液中立即加入 8 g 氯化钠,涡旋混匀 30 s,以不低于 4 000 r/min 离心 5 min,取上层溶液

于 20 mL 容量瓶中;在离心管中再加入 10 mL 乙腈,涡旋混匀 30 s,以不低于 4 000 r/min 离心 5 min,合并上层溶液,并用乙腈定容至刻度,混匀。经 0.45 μm 有机系滤膜过滤,供液相色谱测定。

12.3 空白试验

除不加试样外,其他步骤均按 12.2 步骤进行。

12.4 仪器参考条件

12.4.1 色谱柱: C_{18} 柱(柱长 250 mm,内径 4.6 mm,粒径 5 μm),或性能相当的色谱柱。

12.4.2 流动相:乙腈-水(50:50,体积比)。

12.4.3 柱温:30 $^{\circ}\text{C}$ 。

12.4.4 检测波长:350 nm。

12.4.5 流速:1 mL/min。

12.4.6 进样量:20 μL 。

12.5 标准曲线的制作

分别准确吸取 100 mg/L 甲醛标准中间液 0 mL、0.050 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL 和 0.80 mL 于 50 mL 塑料离心管中,按照 12.2 的衍生和提取步骤,得到质量浓度分别为 0 mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L 和 4.0 mg/L 甲醛标准系列工作液。

将标准系列工作液按浓度由低到高依次注入高效液相色谱仪中,测定相应的峰面积,以标准工作液的浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。标准溶液的液相色谱图参见附录 B 中图 B.1。

12.6 试样溶液的测定

将试样溶液注入液相色谱仪中,得到相应的峰面积,根据标准曲线得到试样溶液中甲醛的浓度。

注:衍生后所得样液应在 24 h 内进行测定。

13 分析结果的表述

试样中甲醛的含量按式(2)计算。

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times 1\,000} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X ——试样中甲醛的含量,单位为毫克每千克或毫克每升(mg/kg 或 mg/L);

ρ ——由标准曲线得到的试样溶液中甲醛的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——由标准曲线得到的空白试验样液中甲醛的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的取样量,单位为克或毫升(g 或 mL);

1 000 ——换算系数。

计算结果保留 2 位有效数字。

14 精密度

在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值不应超过算术平均值的 10%。

15 其他

酒类样品,当取样量为 5 mL 时,本方法的检出限为 0.3 mg/L,定量限为 1.0 mg/L。
其他样品,当取样量为 2 g 时,本方法的检出限为 1.5 mg/kg,定量限为 5.0 mg/kg。

附录 A

甲醛标准溶液的配制及标定

A.1 试剂

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

A.1.1 甲醛溶液(CH_2O)。

A.1.2 硫酸(H_2SO_4)。

A.1.3 氢氧化钠(NaOH)。

A.1.4 可溶性淀粉。

A.1.5 碘(I_2)。

A.1.6 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。

A.2 试剂配制

A.2.1 硫酸溶液(1 mol/L):量取 54 mL 硫酸,缓慢注入适量水中,冷却至室温后用水定容至 1 000 mL。

A.2.2 碘溶液(0.1 mol/L):按照 GB/T 601 中 4.9 的方法配制。

A.2.3 氢氧化钠溶液(1 mol/L):按照 GB/T 601 中 4.1 的方法配制。

A.2.4 淀粉指示剂(5 g/L):称取 0.5 g 可溶性淀粉,加 5 mL 水使其成糊状,在搅拌下将糊状物缓缓倒入 90 mL 沸水中,搅匀,煮沸 2 min,冷却稀释至 100 mL。临用现配。

A.2.5 硫代硫酸钠标准滴定溶液(0.100 mol/L):按照 GB/T 601 中 4.6 的方法配制和标定。

A.3 甲醛标准溶液的配制

吸取 36%~38% 甲醛溶液 7.0 mL,加入 1 mol/L 硫酸溶液 0.5 mL,用水定容至 250 mL,混匀;吸取上述溶液 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,加水定容至刻度。

A.4 甲醛标准溶液的标定

吸取 10.0 mL 甲醛标准溶液(A.3)于 250 mL 碘量瓶中,加水 90 mL、0.1 mol/L 碘溶液 20 mL 和 1 mol/L 氢氧化钠溶液 15 mL,摇匀,放置 15 min。再加入 1 mol/L 硫酸溶液 20 mL 酸化,用 0.100 0 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色,然后加入 5 g/L 淀粉指示剂 1 mL,继续滴定至蓝色褪去即为终点。同时做试剂空白试验。

甲醛标准储备液的浓度按公式(A.1)计算。

$$X = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 15 \times 1\,000}{10} \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

X ——甲醛标准储备液的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_0 ——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定甲醛溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的摩尔浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

15 ——0.5 mol 甲醛的质量,单位为克每摩尔(g/mol);

1 000 ——单位换算系数;

10 ——滴定时吸取甲醛溶液的体积,单位为毫升(mL)。

结果保留 4 位有效数字。

附 录 B
甲醛标准物质衍生物的液相色谱图

甲醛标准物质衍生物的液相色谱图见图 B.1。

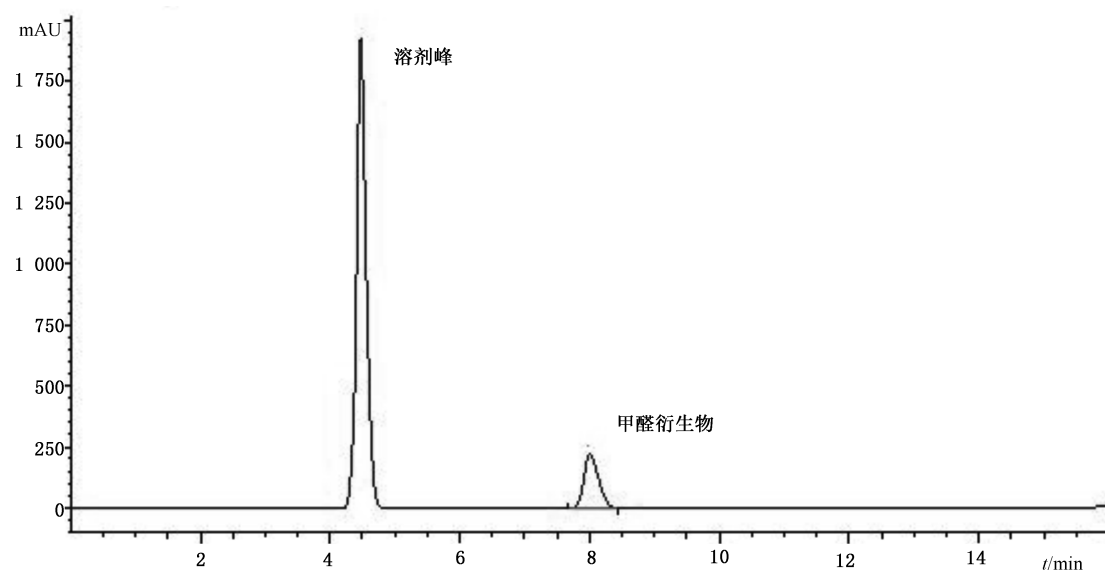


图 B.1 甲醛标准溶液衍生物(4.0 mg/L)的液相色谱图