

Фотометрическое определение формальдегида в пищевых продуктах в присутствии формальдегид-релизера

*Панов Сергей Жоржевич, химик-аналитик,
Панова Татьяна Викторовна, химик-аналитик*
ЧП «NeoCHROM»

http: neochrom.biz, e-mail: info@neochrom.biz
Тел. 061-216-00-66, 067-615-38-26

Аннотация

Чувствительность модифицированной фенилгидразиновой системы позволяет использовать метод при определении следовых количеств формальдегида (от 3 мг/л). Методика валидирована методом «внесено-найденно»; апробация проведена на консервированной красной икре, содержащей уротропин в качестве формальдегид-релизера.

Ключевые слова: формальдегид, фотометрия, фенилгидразина гидрохлорид, формальдегид-релизеры, E239, E240.

Введение

Формальдегид, зарегистрированный как пищевая добавка E240 на данный момент запрещен в Евросоюзе; в Украине формальдегид не входит в перечень разрешенных добавок. Однако к применению на территории Украины не запрещены к применению в качестве консервантов формальдегид-релизеры (вещества, способные при полном или частичном разложении выделять формальдегид), например, уротропин (E239) [1]. Предельно допустимая доза формальдегида при употреблении внутрь составляет 0,3 мг/кг веса/сутки [2].

Основными методами определения формальдегида являются фотометрия [3, 4], газовая и жидкостная хроматография [3, 5, 6], полярография [7].

При определении формальдегида газохроматографическим методом в качестве сорбентов применяются пористые полимеры или молекулярные сита. В качестве детектора чаще всего применяется пламенно-ионизационный [8], однако чувствительность ПИД к формальдегиду относительно невелика. Для определения микроколичеств формальдегида часто применяют капиллярные колонки, в качестве детекторов используя масс-спектрометры или ДЭЗ [8].

Методы ВЭЖХ, применяемые при определении формальдегида, отличаются высокой разделяющей способностью [8], но низкой селективностью и высокой сложностью при анализе многокомпонентных смесей (или объектов биологического происхождения).

Фотометрические методы анализа отличаются простотой, доступностью, высокой чувствительностью. Следует учесть, что данные методы неприменимы для объектов, содержащих одновременно с формальдегидом и формальдегид-релизеры, поскольку это может привести к получению ложноположительного результата в отношении формальдегида. При этом результат анализа покажет наличие в пробе фактически отсутствующего формальдегида в случае присутствия в пробе только релизера.

Таким образом, классические фотометрические методики при анализе смеси, содержащей одновременно формальдегид и формальдегид-релизер, не применимы, поскольку позволяют определить только «общий» формальдегид, как непосредственно присутствующий в пробе, так и привнесенный релизером. Следовательно, разработка простой в постановке и чувствительной методики селективного определения формальдегида представляет значительный практический интерес.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выступала консервированная красная икра. Поскольку производителем заявлено применение в качестве консерванта уротропина (E239), возникла необходимость в определении формальдегида в присутствии формальдегид-релизера.

Выбор метода пробоподготовки определялся следующими особенностями объекта исследования:

- 1) перегонка формальдегида с водяным паром приведет к деструкции гексаметилентетрамина и дополнительной эмиссии формальдегида в реакционную среду;
- 2) экстрагирование водой приведет к переходу в водную фазу не только формальдегида, но и уротропина;
- 3) применение в качестве экстрагента органических растворителей может привести к переходу в экстракт пигментов, присутствовавших в исходном сырье. Полученный окрашенный экстракт малоприспособен для фотометрии.

Исследуемый объект характеризуется относительно невысоким содержанием жиров, что позволило выбрать воду в качестве экстрагента.

Как отмечалось выше, применение распространенных систем для количественного определения формальдегида (хромотропно-кислотной, гидроксиламиновой) приводит к значительному снижению рН реакционной среды. Следовательно, разрабатываемая система должна отличаться нейтральным или слабощелочным значением рН. Способностью образовывать окрашенные комплексы с формальдегидом в требуемом диапазоне значений рН обладает фенилгидразин [9].

Навеску биоматериала измельчали перетиранием в ступке с кварцевым песком, и количественно смывали водой в центрифужную пробирку. Песок и крупные фрагменты деривата осаждали центрифугированием. Далее проводили очистку супернатанта от протеиновых примесей путем высаливания этиловым спиртом с последующим центрифугированием после каждой итерации до получения визуально прозрачного супернатанта. Полноту осаждения белков в растворе определяли по отрицательной реакции с биуретовым реактивом.

Гидрохлорид фенилгидразина растворяли в этиловом спирте и нейтрализовывали 2 н раствором метилата натрия. Эквивалентные объемы водного извлечения из пробы и нейтрализованного раствора фенилгидразина смешивали, выдерживали 5 минут. Затем реакционную смесь подщелачивали раствором гидроксида натрия и экспонировали 10 минут. По завершении времени экспозиции реакционную среду разбавляли водой и перемешивали. Через 5 минут определяли оптическую плотность при длине волны 510 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм на спектрофотометре Beckman DU 530. Раствор сравнения – дистиллированная вода.

Расчет концентрации формальдегида в пробе производили относительно градуировочного графика, для построения которого используют аналогичным образом обработанные стандартные растворы формальдегида. Линейность градуировочной характеристики определяли в диапазоне концентраций от 0,003 до 0,023 мг/мл.

Методику валидировали методом «внесено – найдено», в качестве функции отклика используя концентрацию формальдегида, определяемую валидируемым методом. Пробы инокулировали титрованным раствором формальдегида и кристаллическим гексаметилентетрамином.

Результаты и обсуждение

Линейность градуировочной характеристики сохраняется на всей протяженности использованного нами диапазона концентраций. Нижний предел обнаружения формальдегида в водных растворах для данного метода составляет 3 мг/л.

При добавлении в анализируемый материал навески кристаллического гексаметилентетрамина до концентрации 10 мг/л увеличения ранее установленной концентрации формальдегида не происходило, что подтверждает высокую селективность метода.

Выводы

Разработанный нами метод определения формальдегида в присутствии формальдегид-релизеров обладает высокой чувствительностью (от 3 мг/л) и селективностью. Модифицированная таким образом фенилгидразиновая система рекомендована нами для анализа морепродуктов, содержащих уротропин в качестве консерванта.

-
- 1 Постановление КМУ №12 от 04.01.1999 «Про затвердження переліку харчових добавок, дозволених для використання у харчових продуктах».
 - 2 Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Minimal risk levels (MRLs). – December 2014
 - 3 Огородников С.К. Формальдегид. – Л.: Химия, 1984. – 280 с.
 - 4 Швайкова М.Д. Судебная химия. – М.: Медгиз, 1959. – 408 с.
 - 5 ГОСТ Р ИСО 16000-3-2007 «Воздух замкнутых помещений». Ч.3
 - 6 А.с. 1693535 СССР, МКИ G 01 N 30/48 Способ газохроматографического анализа смеси вода, формальдегид, метанол / Г.П. Терехова, Л.И. Панина, К.И. Сакодынский (СССР). - № 4703525/25; заявл. 03.04.89; опубл. 23.11.91, Бюл. №43.
 - 7 Жанталай, Б. П. Полярографическое определение формальдегида в сточных и природных водах / Б. П. Жанталай, А. С. Сергеева, Л. Р. Куличук // Методы определения загрязняющих веществ в поверхностных водах. – Л. : Гидрометеиздат, 1976. – 140 с.
 - 8 Третьяков В.Ф. Методы анализа формальдегида / В.Ф. Третьяков, Р.М. Талышинский, А.М. Илолов и др. // Вестник МИТХТ. – 2008. – №6. – С. 3-13.
 - 9 Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.