

# 小麦粉及其制品中二氧化钛本底值测定

王佳雅,尚艳娥,芮琴,张艳,许诺

(北京市粮油制品检验所,北京 100162)

**摘要:**GB 2760—2014 标准中规定小麦粉及其制品生产中不得使用二氧化钛,因此,小麦粉中二氧化钛本底值对于判断小麦粉及其制品中是否添加二氧化钛至关重要。采用 GB 5009.246—2016 二安替比林甲烷比色法和 GB 5009.268—2016 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定自制小麦粉和市售小麦粉及其制品中二氧化钛的含量,旨在为小麦粉中二氧化钛的本底值提供科学依据,具有较高的实际参考价值。结果表明:60份自制小麦粉全部检出二氧化钛,平均值为2.98 mg/kg,变幅范围为1.42~5.42 mg/kg,呈正态分布,95%置信概率下的置信区间为2.74~3.20 mg/kg。根据统计学原则,以20份市售小麦粉及其制品为样品,采用ICP-MS法进行验证,以6 mg/kg作为添加二氧化钛的检出限是可行的,可以减少误判事件的发生。

**关键词:**二氧化钛;小麦粉;本底值;二安替比林甲烷比色法;电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)  
**中图分类号:**TS 210.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2018)02-0054-04

## Investigation of background value of titanium dioxide in wheat flour

WANG Jia-ya, SHANG Yan-e, GUO Qin, ZHANG Yan, XU Nuo  
(Beijing Grain & oil Products Inspection Institute, Beijing 100162)

**Abstract:**GB 2760—2014 provides that titanium dioxide should not be used in wheat flour and its products. Therefore, it is critical to judge whether adding titanium dioxide or not into wheat flour and its products by the background value of titanium dioxide. The content of titanium dioxide in wheat flour ground in laboratory, wheat flour and its products bought from market were determined by diantipyryl-methane colorimetry in GB 5009.246—2016 and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) in GB 5009.268—2016 in order to provide scientific principles for the background value of titanium dioxide in wheat flour, which had high practical reference value. The results showed that: all of the 60 portions of wheat flour ground in laboratory had titanium dioxide with average value as 2.98 mg/kg, the amplitude range of 1.42 mg/kg~5.42 mg/kg, normal distribution, the confidence interval was 2.74 mg/kg~3.20 mg/kg while confidence probability was 95%. According to the principle of statistics the 20 portions of wheat flour and its products bought from market were tested by ICP-MS method. It is feasible to use 6 mg/kg as the detection limit of titanium dioxide, which can reduce the occurrence of misjudgment.

**Key words:** titanium dioxide; wheat flour; background value; diantipyryl-methane colorimetry; inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)

二氧化钛,化学式TiO<sub>2</sub>,俗称钛白粉,为白色固体或粉末状的两性氧化物,由于其化学性质稳定,无毒、无味,对食品有增白、对紫外线有屏蔽作用,被认为是目前世界上性能最好的,使用范围较广的食品添加剂。现广泛添加于果酱、果冻、膨化食品、糖果、巧克力等食品中。虽然到目前为止还未有关于二氧化钛对人体产生毒性的报道,但其毒理安全

性问题还是引起世界各领域专家的广泛关注<sup>[1-5]</sup>。GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》对以上几类产品进行了限量规定,对小麦粉及其制品等其他食品中规定不得添加。2011年2月我国卫生部等7部门发布第4号公告:自2011年5月1日起,禁止在小麦粉生产中添加过氧化苯甲酰、过氧化钙,食品添加剂生产企业不得生产、销售食品添加剂过氧化苯甲酰、过氧化钙。此后,一些不法商贩为迎合消费者追求面制品高白度的消费心理,在发黄的

收稿日期:2017-10-13

作者简介:王佳雅,1984年出生,女,工程师。

通讯作者:尚艳娥,1968年出生,女,教授级高工。

小麦粉及其制品中添加价格较低的二氧化钛,使产品增白,以次充好达到牟取暴利的目的。

目前检测机构测定食品中二氧化钛含量的方法主要采用 GB 5009.246—2016《食品安全国家标准 食品中二氧化钛的测定》第二法二安替比林甲烷比色法。该方法根据试样经酸消解后,在强酸介质中钛元素与二安替比林甲烷形成黄色络合物的原理,于紫外可见分光光度计 420 nm 波长处测量其吸光度,采用标准曲线法定量测定二氧化钛的含量。但此方法无法消除干扰成分,而且试样也含有一定的本底成分,导致即使没有添加二氧化钛也能检出一定含量的二氧化钛值。所以依据 GB 5009.246—2016《食品安全国家标准 食品中二氧化钛的测定》第二法中二安替比林甲烷比色法测定小麦粉中二氧化钛,容易出现了误判事件,给监管部门、食品检测机构和生产厂家都造成了不良的社会影响和经济损失。

本实验采用 GB 5009.246—2016 第二法二安替比林甲烷比色法对六个不同种植区种植的 60 份自制小麦粉和 20 份市售小麦粉及其制品中的二氧化钛含量进行测定,并用 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》中第一法电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)进行进一步验证,旨在为我国小麦粉及其制品质量检测提供一个较为合理的小麦粉中二氧化钛本底值,以减少误判事件的发生。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

采集全国五个主产区(河南、山东、山西、安徽、新疆)及加拿大种植的不同品种小麦共 60 份,将完成润麦的小麦倒入磨粉机中制粉备用,所得小麦粉的出粉率控制在 65%~75%,粗细度全部通过 CB30 号筛,留存在 CB36 号筛的不超过 10.0%。

高氯酸、硫酸、硝酸、盐酸均为优级纯;硫酸铵、抗坏血酸、二安替比林甲烷均为分析纯;二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )基准试剂。

#### 1.1.2 仪器与设备

LRMM 实验磨粉机:无锡锡粮机械制造有限公司;LFS 实验粉筛机:无锡锡粮机械制造有限公司;TU-1901 双光束紫外分光光度计:北京普析通用仪

器公司;EH35B 型电热板:北京莱伯泰科仪器股份有限公司;ARB120 电子天平(分度值 0.01 g):Ohaus 公司;AL204-1C 电子天平(分度值 0.000 1 g):梅特勒-托利多仪器有限公司;Multiwave Pro 微波消解仪:奥地利安东帕公司;NexION 300X 电感耦合等离子体质谱仪:美国 PerkinElmer 公司。

### 1.2 实验方法

采用 GB 5009.246—2016《食品安全国家标准 食品中二氧化钛的测定》第二法二安替比林甲烷比色法和 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》第一法电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。

### 1.3 质量控制方法

实验用水均为去离子水,玻璃器皿均用酸液浸泡过夜,并用去离子水淋洗 3 次,测定采用国家标准物质大米粉(GBW 10010)进行质量控制。

### 1.4 数据分析

实验数据用 EXCEL 2010 和 SPSS 19.0 进行数据处理和相关分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 二安替比林甲烷比色法实验可靠性验证

标准曲线(图 1)的线性回归方程为  $y = 0.291256x + 0.001952$ ,相关系数  $R = 0.9999$ ,说明在 0~2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  标准曲线的线性范围内,钛浓度与吸光值具有良好的线性关系。按样品试剂空白溶液重复测定 20 次所得含量的标准偏差的 3 倍计算检出限<sup>[6]</sup>,检出限为 1.2  $\text{mg}/\text{kg}$ ,小于方法检出限 1.5  $\text{mg}/\text{kg}$ 。在自制小麦粉中分别添加 10、20 和 100  $\text{mg}/\text{kg}$  二氧化钛基准物质,混匀,制成小麦粉加标样品,每个水平重复测定 6 次,相对标准偏差分别为 7.00%、5.71% 和 3.81%,三个加标水平的相对标准偏差均在 10% 以内,回收率在 90.44%~108.53% 之间,表明该方法准确性较好、精密度较高。测定 GBW10010 标准物质大米,测定值平均值为 3.48  $\text{mg}/\text{kg}$ (参考值为 3.33  $\text{mg}/\text{kg}$ ),实验结果准确可靠,符合测试要求。

### 2.2 小麦粉二氧化钛本底值含量

选取全国五个主产区(河南、山东、山西、安徽和新疆)及加拿大小麦共 60 份样品,制粉后进行测定,测定结果见表 1,正态分布图见图 1。

表1 二安替比林甲烷比色法测定自制小麦粉二氧化钛本底值

序号	产地	测定值 / (mg/kg)	序号	产地	测定值 / (mg/kg)	序号	产地	测定值 / (mg/kg)	序号	产地	测定值 / (mg/kg)
1	河南	3.70	16	河南	2.56	31	山西	3.70	46	安徽	2.28
2	河南	3.13	17	河南	3.99	32	山西	3.42	47	安徽	1.99
3	河南	3.42	18	山东	4.27	33	山西	3.42	48	新疆	2.28
4	河南	4.27	19	山东	3.13	34	山西	3.13	49	新疆	2.85
5	河南	3.13	20	山东	4.27	35	山西	1.42	50	新疆	2.85
6	河南	2.85	21	山东	4.85	36	山西	1.71	51	新疆	2.85
7	河南	4.27	22	山东	3.42	37	安徽	2.85	52	新疆	3.13
8	河南	2.85	23	山西	2.85	38	安徽	2.56	53	新疆	2.56
9	河南	4.27	24	山西	3.42	39	安徽	1.99	54	新疆	3.13
10	河南	2.56	25	山西	3.13	40	安徽	2.28	55	新疆	1.99
11	河南	3.99	26	山西	4.56	41	安徽	1.71	56	新疆	1.99
12	河南	3.70	27	山西	1.71	42	安徽	1.99	57	新疆	2.85
13	河南	3.13	28	山西	2.28	43	安徽	1.99	58	新疆	1.99
14	河南	2.28	29	山西	5.42	44	安徽	1.42	59	新疆	2.56
15	河南	3.70	30	山西	2.85	45	安徽	2.85	60	加拿大	2.85

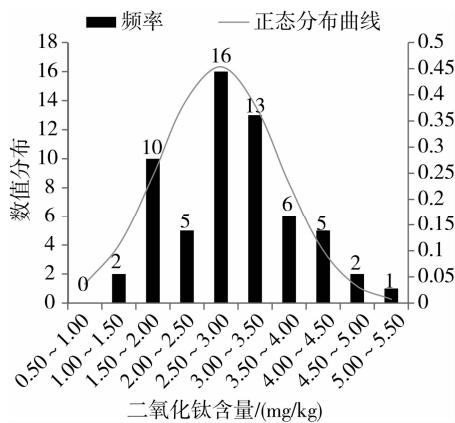


图1 自制小麦粉中二氧化钛本底值正态分布图

由图1可知,60份自制小麦粉全部检出二氧化钛,平均值为2.98 mg/kg,变幅为1.42 ~ 5.42 mg/kg,小麦粉的二氧化钛本底值呈正态分布,95%置信概率下的置信区间为2.74 ~ 3.20 mg/kg。

二安替比林甲烷比色法测定无任何添加剂的自制小麦粉中二氧化钛含量均高于方法检出限。其原因有两点,一是由于方法的局限性使比色法测定微量元素钛时,在420 nm波长处存在其他元素和试剂的干扰,另一原因是小麦粉本底中含有微量的钛元素。

根据统计学原则,所调查食品样品的二氧化钛含量均值加3倍标准偏差所得到的值可以代表

99%的置信概率区间内符合正态分布的二氧化钛本底含量,对于当均值加3倍标准差小于最大值时,取最大值作为本底值<sup>[7]</sup>。60份自制小麦粉检出二氧化钛含量均值加3倍标准偏差的值为5.61 mg/kg,大于最大值5.42 mg/kg,所以小麦粉样品的二氧化钛本底值为5.61 mg/kg,约为6 mg/kg。

二氧化钛作为滥用添加剂用于小麦粉及其制品中,一般生产厂家添加量在100 mg/kg及以上数量级才能达到增白效果,所以在判定小麦粉及其制品中是否添加了二氧化钛时,如果以均值加3倍标准偏差即6 mg/kg作为添加二氧化钛的检出限是完全可行的。

### 2.3 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定小麦粉二氧化钛本底值含量

实验室自制的10份无任何添加的自制小麦粉用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定二氧化钛本底值,检出限为0.1 mg/kg,测定结果见表2。二氧化钛测定值为1.7 mg/kg ~ 2.7 mg/kg,表明小麦粉本底中含有微量的钛元素。钛元素的来源可能是种植过程中土壤带入到小麦中,也有可能小麦物种本身含有钛微量元素。

表2 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定自制

小麦粉二氧化钛本底值							
序号	产地	ICP-MS	比色法	序号	产地	ICP-MS	比色法
		测定值 /(mg/kg)	测定值 /(mg/kg)			测定值 /(mg/kg)	测定值 /(mg/kg)
1	河南	2.2	3.13	6	山东	2.3	3.13
2	河南	2.0	3.13	7	山西	2.7	3.13
3	河南	1.6	4.27	8	山西	2.0	3.13
4	河南	1.7	4.27	9	山西	2.2	3.42
5	河南	1.7	3.99	10	新疆	2.0	3.13

2.4 二安替比林甲烷比色法测定小麦粉及其制品二氧化钛含量

从市场上抽取的小麦粉及其制品样品,按照 GB 5009.246—2016 二安替比林甲烷比色法进行测定,结果见表3。

表3 二安替比林甲烷比色法测定小麦粉及制品中二氧化钛含量

序号	试样名称	测定值	加标浓度	回收测定值	回收率
		/(mg/kg)	/(mg/kg)	/(mg/kg)	/%
1	面粉	2.96	50	55.14	104.36
2	雪花粉	3.93	50	52.55	97.23
3	特一粉	3.93	50	52.22	96.58
4	高筋特筋粉	3.28	50	48.98	91.40
5	高筋富强粉	3.28	50	49.63	92.69
6	高筋特精粉	2.63	50	52.55	99.82
7	优质小麦特筋粉	2.96	50	51.90	97.88
8	雪花粉	3.28	50	55.79	103.71
9	饺子专用粉	3.60	50	54.49	101.77
10	富强粉	4.25	50	49.95	91.40
11	油条粉	2.63	50	49.63	93.99
12	自发粉	2.96	50	49.30	92.69
13	富强粉	2.31	50	48.01	91.40
14	特精小麦粉	2.96	50	52.55	99.18
15	高筋小麦粉	3.28	50	51.57	96.58
16	挂面	2.31	50	48.33	92.04
17	挂面	2.63	50	50.93	96.58
18	淀粉	3.28	50	50.93	95.29
19	淀粉	3.60	50	54.81	102.42
20	蛋白面筋	4.58	50	51.25	93.34

市售的小麦粉及其制品中二氧化钛测定值在 2.31 ~ 4.58 mg/kg,回收率在 91.40% ~ 104.36%。表3 说明市售小麦粉及其制品都高于方法检出限,与所调查的产品生产情况不符。若以 6 mg/kg 作为二安替比林甲烷比色法的检出限,则可以判定市售的小麦粉及其制品未添加二氧化钛。

3 结论

采用二安替比林甲烷比色法和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定无任何添加剂的自制小麦粉及 20 份市售小麦粉及其制品中的二氧化钛,都可以测定出一定的含量值,表明小麦本底中含有一定含量的钛元素。按 GB 5009.246—2016《食品安全国家标准 食品中二氧化钛的测定》第二法二安替比林甲烷比色法,以称样量 0.5 g,定容至 50 mL 计算,方法检出限(LOD)为 1.5 mg/kg,标准未考虑小麦中二氧化钛本底对检出限的影响。由于二氧化钛在小麦及其制品中为禁止使用的添加剂,所以直接用方法检出限来判定样品中是否添加二氧化钛的依据,会造成误判。根据本实验的结果,建议采用 6 mg/kg 作为 GB 5009.246—2016《食品安全国家标准 食品中二氧化钛的测定》第二法二安替比林甲烷比色法测定小麦粉及其制品二氧化钛的检出限,并在监督执法过程中,当二氧化钛含量与判定标准接近时,尽可能了解样品背景资料和生产厂商实际情况,使用不同检验方法对临界值进行验证,保证检验工作的准确性及执法的公正性。

参考文献:

[1] THOMAS K, SAYRE P. Forum series: Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, Part I: Evaluating the human health implications of exposure to nanoscale materials [J]. Toxicol Sci, 2005, 87 (2): 316-321.

[2] THOMAS K, AGUAR P, KAWASAKI H, et al. Forum series: Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, Part V III: International efforts to develop risk-based safety evaluations for nanomaterials [J]. Toxicol Sci, 2006, 92(1): 23-32.

[3] SHIMIZU M, TAINAKA H, OBA T, et al. Maternal exposure to nanoparticulate titanium dioxide during the prenatal period alters gene expression related to brain development in the mouse [J]. Particle and Fibre Toxicology, 2009, 6(20): 20.

[4] YOSHIDA S, HIYOSHI K, ICHINOSE T, et al. Effect of nanoparticle on the male reproductive system of mice [J]. International Journal of Andrology, 2009, 32(4): 337-342.

[5] 符传武, 韦瑶瑶, 洪薇, 等. ICP-MS 测定食品中的二氧化钛 [J]. 分析与检测, 2014(10): 145-147.

[6] GB/T 5009.1—2003, 食品卫生检验方法 理化部分 总则 [S].

[7] 倪宗瓚. 卫生统计学 (4 版) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2001: