

# 营养强化剂对脱脂乳粉中甲醛产生的影响

唐丽君, 曾林晖, 张文中, 吕小丽, 朱作为, 熊增星, 匡佩琳\*

(江西省检验检测认证总院食品检验检测研究院, 南昌 330001)

**摘要: 目的** 研究不同营养强化剂对脱脂乳粉中甲醛生成的影响。**方法** 脱脂乳粉添加 5%有效含量的单一营养强化剂, 经热处理后测定甲醛含量, 进行单因素实验, 考察不同营养强化剂对甲醛产生的影响, 选择作用显著的营养强化剂进行双因素组合实验, 研究不同营养强化剂之间的相互作用。**结果** 110 °C热处理 10 min 的情况下, 单因素实验结果表明, 维生素 E、维生素 B<sub>1</sub>、泛酸钙、烟酰胺对甲醛的产生具有显著的抑制作用 ( $P<0.05$ ), 维生素 B<sub>2</sub>对甲醛的产生具有显著的增强作用 ( $P<0.05$ ), 而焦磷酸铁、葡萄糖酸锌、维生素 A、维生素 D、维生素 B<sub>6</sub>、维生素 C 对甲醛产生的作用不显著 ( $P>0.05$ )。通过因子组合实验表明, 维生素 B<sub>2</sub>对甲醛生成的增强作用要大于维生素 E、维生素 B<sub>1</sub>、泛酸钙和烟酰胺对甲醛生成的抑制作用, 维生素 E 和泛酸钙在抑制甲醛的产生时具有协同作用。**结论** 本研究通过探究不同营养强化剂对脱脂乳粉中甲醛产生的作用, 对更深入了解乳粉中甲醛产生的机制和乳粉生产过程中甲醛的控制具有指导意义。

**关键词:** 营养强化剂; 脱脂乳粉; 甲醛

## Effects of nutrient supplement on generation of formaldehyde in skim milk powder

TANG Li-Jun, ZENG Lin-Hui, LI Wen-Zhong, LV Xiao-Li, ZHU Zuo-Wei,  
XIONG Zeng-Xing, KUANG Pei-Lin\*

(Food Inspection and Testing Institute of Jiangxi General Institute for Inspection, Testing and Certification,  
Nanchang 330001, China)

**ABSTRACT: Objective** To research the effect of different nutrient supplements on generation of formaldehyde in skim milk powder. **Methods** The skimmed milk powder was added with 5% effective content of a single nutrient fortifier, and the formaldehyde content was measured after heat treatment. The single factor experiment was conducted to investigate the effect of different nutritional fortifier on formaldehyde production, and then the factor with notable effect was selected for two factor combination experiment to research the interaction between different nutrition supplements. **Results** After heat treatment at 110 °C for 10 min, the single factor experiments indicated that vitamin E, vitamin B<sub>1</sub>, calcium pantothenate and nicotinamide significantly restrict the generation of formaldehyde ( $P<0.05$ ), and vitamin B<sub>2</sub> significantly enhanced the generation of formaldehyde in skim milk powder ( $P<0.05$ ), and ferric pyrophosphate, zinc gluconate, vitamin A, vitamin D, vitamin B<sub>6</sub> and vitamin C unremarkably affected the generation of formaldehyde ( $P>0.05$ ). Factor combination experiments showed that the enhancement

基金项目: 江西省食品药品监督管理局科技项目(2016SP12)

Fund: Supported by the Jiangxi Food and Drug Administration Technology Plan (2016SP12)

\*通信作者: 匡佩琳, 主任药师, 硕士生导师, 主要研究方向为食品安全质量控制。E-mail: 1228613920@qq.com

\*Corresponding author: KUANG Pei-Lin, Chief Pharmacist, Food Inspection and Testing Institute of Jiangxi General Institute for Inspection, Testing and Certification, NO.213, Jinggangshan Road, Qingyunpu District, Nanchang 330001, China. E-mail: 1228613920@qq.com

effect of vitamin B<sub>2</sub> on formaldehyde production was greater than the inhibitory effect of vitamin E, vitamin B<sub>1</sub>, calcium pantothenate and nicotinamide on formaldehyde production. Vitamin E and calcium pantothenate had a synergistic effect in inhibiting the production of formaldehyde. **Conclusion** The paper researches the effect of different nutrient supplements on generation of formaldehyde in skim milk powder, and the results provide directive function for insight into the mechanism of generation of formaldehyde in milk powder and regulation of formaldehyde in the production procedures.

**KEY WORDS:** nutrient supplement; skim milk powder; formaldehyde

## 0 引言

甲醛是一种无色、具有强烈刺激性气味的挥发性气体。甲醛对人体健康有重要影响,对人体的神经系统、肝、肺脏均有损害<sup>[1-3]</sup>,鉴于甲醛的重大危害,甲醛已被世界卫生组织确认为致癌和致畸物质<sup>[4-6]</sup>。

甲醛是生物体重要的代谢产物,同时也是生物体内生化反应的重要前体物质<sup>[7]</sup>。许多食品天然含有甲醛<sup>[8]</sup>,且随着时间的延长,甲醛含量会显著升高<sup>[9]</sup>。荷兰食品检测部门曾对162种食品中甲醛含量进行测定,其中原料牛乳中的本底甲醛一般为0.2~0.8 mg/kg,而乳制品中的甲醛本底值就相对较高,达1~5 mg/kg<sup>[10]</sup>。马志玲等<sup>[11]</sup>研究表明,乳制品在高温处理的过程中,含有的丰富糖类和蛋白质很容易发生羰氨反应,产生大量的风味物质的同时产生甲醛。陈华<sup>[12]</sup>研究表明,甘氨酸和葡萄糖通过美拉德反应产生的Strecker醛就是甲醛。目前乳粉中甲醛的研究主要在检测方法的开发<sup>[13-18]</sup>,很少研究乳粉中甲醛的产生与添加的各营养强化剂之间的关系<sup>[19-21]</sup>,这对于了解乳粉中甲醛产生的机制至关重要。

本研究以加热处理方式加速脱脂乳粉中甲醛的产生,通过研究单个营养强化剂对脱脂乳粉中甲醛产生的影响,了解各个营养强化剂对甲醛产生的促进或抑制作用。在此基础上进行多因素组合实验,研究具有显著促进或抑制作用的营养素两两之间对甲醛产生的作用规律,为更深入研究和企业生产提供一定的理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

安捷伦 6495 三重四极杆液相色谱-质谱仪(美国安捷伦公司); SL8 离心机(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); SHA-B 水浴恒温振荡器(常州智博瑞公司); Quintix 213-1 CN 电子分析天平(德国赛多利斯集团); Vortex Genie 2 多用途涡旋混合器(美国 Scientific Industries 公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司); Waters ACQUITY UPLC®BEH C<sub>18</sub> 色谱柱(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm, 美国 Waters 公司)。

甲醛标准溶液(10 mg/mL, 中国计量科学研究院); 乙腈(色谱纯, 美国 Scharlau 公司); 乙酸钠、硫酸铵、乙酸铵、冰乙酸、2,4-二硝基苯肼(分析纯, 国药集团化学试剂有限

公司); 甲酸(质谱纯, 美国 Aladdin 公司)。

未添加营养强化剂的脱脂乳粉(skim milk powder, SMP, 市售); 食品添加剂: 维生素 B<sub>1</sub>、维生素 E50 CWD、泛酸钙、烟酰胺、维生素 B<sub>2</sub>、维生素 B<sub>6</sub>-TX、维生素 A325、维生素 D、维生素 C、葡萄糖酸锌、焦磷酸铁(纯度均≥95%, 南通励成生物工程有限公司)。

### 1.2 溶液配制

乙酸钠缓冲溶液(pH 5.0): 称取 2.64 g 乙酸钠, 以适当水溶解, 加入 1.0 mL 冰乙酸, 用水定容至 500 mL。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 甲醛含量的测定

##### (1) 样品的前处理

称取 2.0 g 上述样品(精确到 0.001 g)于 50 mL 离心管中, 准确加入 2,4-二硝基苯肼衍生液。旋紧塞子, 涡旋混匀后置于 60 °C 水浴振荡器中, 150 r/min 振荡, 间隔 20 min 取出混匀一次, 振摇 1 h 后取出冷却至室温。在上述提取液中加入 8 g 硫酸铵, 混匀后以 4500 r/min 离心 5 min。移取上清液于 20 mL 具塞比色管中, 下层溶液用 10 mL 乙腈重复萃取一次, 合并上清液, 用乙腈定容至 20 mL, 混匀后过 0.22 μm 滤膜, 待测。

##### (2) 标准工作曲线的配制

准确移取 0.1 mL 甲醛标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 加水定容, 摇匀, 配制成质量浓度为 10 mg/L 的甲醛标准中间液。分别移取适量的甲醛标准使用液配制成质量浓度为 10、20、50、100、200、500、1000 μg/L 的标准工作溶液, 与样品同步衍生(标准曲线方程为  $Y=335.33X+5871.97$ ,  $r^2=0.9995$ )。

##### (3) 甲醛含量的计算

结果按照公式(1)进行计算:

$$\text{甲醛含量}/(\mu\text{g}/\text{kg}) = \frac{C \times V \times 1000}{M \times 1000} \quad (1)$$

式中:  $C$ -标准曲线中试样溶液中甲醛的质量浓度, μg/L;  $V$ -试样溶液定容体积, mL;  $M$ -称样量, g。

#### 1.3.2 仪器条件

##### (1) 色谱条件

色谱柱: Waters ACQUITY UPLC®BEH C<sub>18</sub> (50 mm×

2.1 mm, 1.7  $\mu\text{m}$ ); 柱温: 40  $^{\circ}\text{C}$ ; 流动相: 0.1%甲酸水溶液:乙腈=3:7 (V/V); 流速: 0.4 mL/min; 进样量: 5  $\mu\text{L}$ ; 等度洗脱。

### (2)质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI); 扫描方式: 负离子模式; 监测模式: 多反应监测(multiple-reaction monitoring, MRM); 毛细管电压: 3000 V; 干燥器温度: 150  $^{\circ}\text{C}$ ; 干燥器流量: 16 L/min; 鞘气温度: 350  $^{\circ}\text{C}$ ; 鞘气流速: 11 L/min; 喷雾器气压力: 30 psi, 锥孔电压 380 V; 其他质谱参数参见表 1。

表 1 甲醛衍生物的质谱参数  
Table 1 MS parameters of formaldehyde derivatives

化合物	母离子	子离子	碰撞电压/V	锥孔电压/V
		163*	12	380
甲醛-2,4-二硝基苯腈	209	151	12	380
		133	12	380

注: \*为定量离子。

### 1.3.3 单因素实验

#### (1)热处理温度

称取 20.0 g 脱脂乳粉, 分别在 50、70、90、110、120、130、150  $^{\circ}\text{C}$  下热处理 30 min, 待冷却后分别测定其甲醛含量。考察不同热处理温度对甲醛生成的影响。

#### (2)热处理时间

称取 10.0 g 脱脂乳粉, 按照 5% 的有效含量添加单个营养强化剂, 混匀后于 110  $^{\circ}\text{C}$  分别热处理 10、20、30、40、60 min, 取出冷却至室温, 测定其甲醛含量, 考察不同营养强化剂单独作用时对甲醛生成的影响。

### 1.3.4 多因素组合

称取 10.0 g 脱脂乳粉, 按照 5% 的有效含量和 1:1 (m:m) 的组合内比例, 分别添加选定的营养强化剂组合, 混匀后于 110  $^{\circ}\text{C}$  热处理 10 min, 取出冷却至室温后测定其甲醛含量, 考察不同营养强化剂之间对甲醛生成的协同或抑制作用。

## 1.4 数据处理

采用 Excel 软件作图。用 SPSS 22 (analysis of variance, ANOVA) 来比较各组间差异,  $P < 0.05$  认为有统计学显著性差异, 所有数据均为 3 次重复实验的平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 热处理温度对脱脂乳粉中甲醛产生的影响

热处理温度对脱脂乳粉感官的影响如图 1 所示。结果表明脱脂乳粉中的甲醛含量随着热处理温度的升高而升高, 同时伴随着脱脂乳粉的颜色逐渐加深, 这是美拉德反应作用的结果<sup>[22]</sup>。当处理温度超过 110  $^{\circ}\text{C}$  时, 甲醛含量急剧升高, 乳粉的颜色也由奶白色剧变为黄色, 当温度达到 150  $^{\circ}\text{C}$  时变成棕

褐色。因此, 在尽可能保护脱脂乳粉感官品质的前提下, 结合甲醛含量变化, 选择 110  $^{\circ}\text{C}$  作为样品的热处理温度。

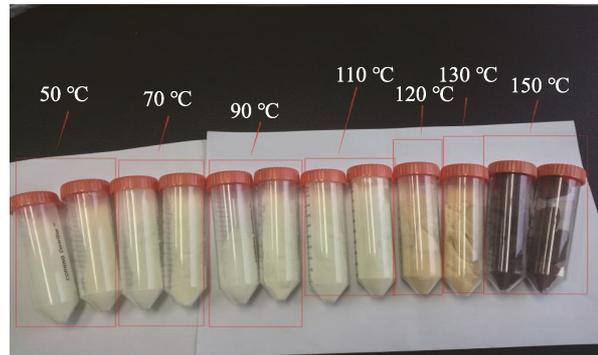


图 1 温度对脱脂乳粉颜色感官的影响

Fig.1 Effects of temperatures on color sensory of SMP

### 2.2 焦磷酸铁、葡萄糖酸锌对脱脂乳粉中甲醛产生的影响

图 2~3 分别为焦磷酸铁、葡萄糖酸锌添加组和未添加组中甲醛含量随热处理时间不断变化的结果。结果表明, 随着温度的升高, 样品中甲醛的含量不断增大, 但添加组和未添加组甲醛含量无显著差异 ( $P > 0.05$ )。表明在脱脂乳粉中添加上述矿物质盐并不会对样品中的甲醛含量产生影响。李薇霞等<sup>[23]</sup>研究表明乳粉中的内源性甲醛是美拉德反应中 Amadori 产物裂解产生的羰基和  $\alpha$ -二羰基化合物继续与氨基化合物反应生成的。DANUTE 等<sup>[24]</sup>研究发现,  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  需要在一定浓度条件下, 才能对美拉德反应有促进作用, 进而促进甲醛的产生。

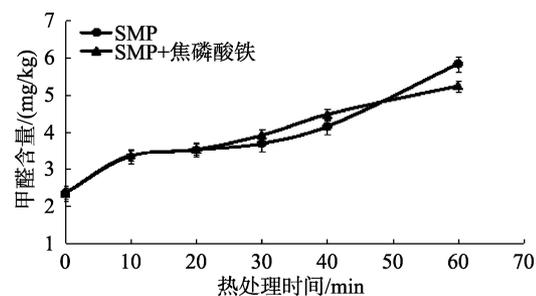


图 2 热处理时间对 5% 含量焦磷酸铁的脱脂乳粉中甲醛含量的影响 ( $n=3$ )

Fig.2 Effects of heat treatment times on content of formaldehyde in SMP addition with 5% ferric pyrophosphate ( $n=3$ )

### 2.3 维生素 A、维生素 D、维生素 E 对脱脂乳粉中甲醛产生的影响

图 4~6 分别为维生素 A、维生素 D 和维生素 E 添加组和未添加组中甲醛含量随热处理时间变化的结果。结果表明维生素 A 和维生素 D 具有相似的作用效果, 在 10 min 内甲醛增加不明显, 在 10 min 后, 添加组中甲醛含量显著

高于未添加组( $P<0.05$ ), 表明维生素 A 和维生素 D 能促进脱脂乳粉中甲醛的产生, 可能是维生素 A 和维生素 D 的热分解产物能通过促进美拉德反应的进行来促进甲醛的产生<sup>[25-26]</sup>。而维生素 E 的情况却有不同, 在 30 min 以前, 添加组中甲醛含量明显低于未添加组( $P<0.05$ )。热处理超过 40 min 后, 两组中甲醛的含量比较相近。文献研究<sup>[27]</sup>表明, 维生素 E 能通过自身的氧化还原反应清除美拉德反应产生的羰基化合物从而抑制了乳粉中甲醛的产生。而热处理超过 40 min 后, 长时间的热处理可能导致维生素 E 被破坏, 抑制作用消失。

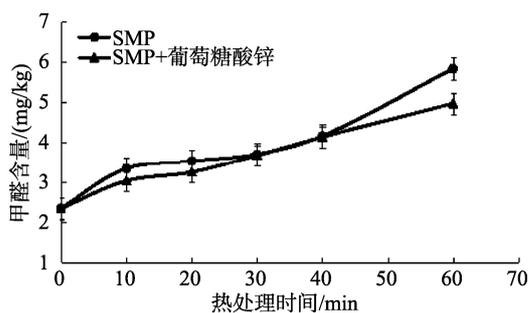


图 3 热处理时间对 5% 含量葡萄糖酸锌的脱脂乳粉中甲醛含量的影响( $n=3$ )  
Fig.3 Effects of heat treatment times on content of formaldehyde in SMP addition with 5% zinc gluconate ( $n=3$ )

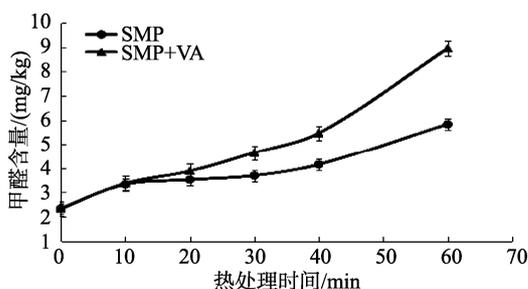


图 4 热处理时间对添加维生素 A 的脱脂乳粉中甲醛含量的影响( $n=3$ )  
Fig.4 Effects of heat treatment times on content of formaldehyde in SMP addition with vitamin A ( $n=3$ )

### 2.4 维生素 B<sub>1</sub>、维生素 B<sub>2</sub> 和维生素 B<sub>6</sub> 对脱脂乳粉中甲醛产生的影响

图 7~9 分别为维生素 B<sub>1</sub>、维生素 B<sub>2</sub> 和维生素 B<sub>6</sub> 添加组和未添加组中甲醛含量随热处理时间变化的结果。在 20 min 以前, 维生素 B<sub>1</sub> 添加组中甲醛的含量要显著低于未添加组( $P<0.05$ ), 而维生素 B<sub>2</sub> 添加组中甲醛含量却显著高于未添加组( $P<0.05$ ), 表明维生素 B<sub>1</sub> 对甲醛的产生具有抑制作用, 而维生素 B<sub>2</sub> 对甲醛的产生具有促进作用。维生素 B<sub>6</sub> (vitamin B<sub>6</sub>, VB<sub>6</sub>)对脱脂乳粉中甲醛的产生不具作用。

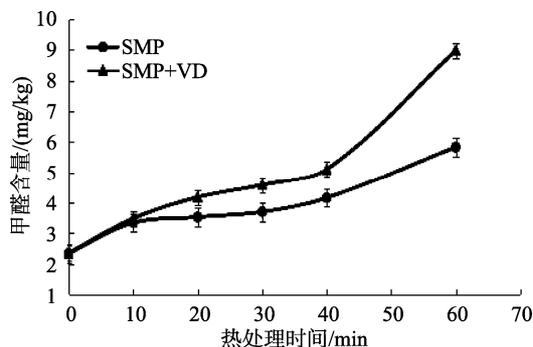


图 5 热处理时间对添加维生素 D 的脱脂乳粉中甲醛含量的影响( $n=3$ )  
Fig.5 Effects of heat treatment times on content of formaldehyde in SMP addition with vitamin D ( $n=3$ )

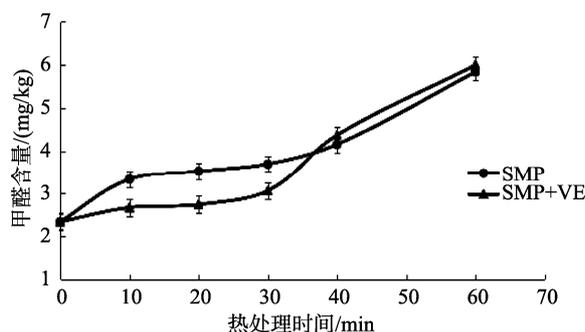


图 6 热处理时间对添加维生素 E 的脱脂乳粉中甲醛含量的影响( $n=3$ )  
Fig.6 Effects of heat treatment times on content of formaldehyde in SMP addition with vitamin E ( $n=3$ )

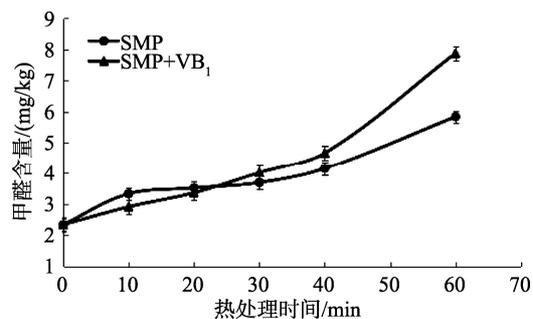


图 7 热处理时间对添加维生素 B<sub>1</sub> 的脱脂乳粉中甲醛含量的影响( $n=3$ )  
Fig.7 Effects of heat treatment times on content of formaldehyde in SMP addition with vitamin B<sub>1</sub> ( $n=3$ )

### 2.5 烟酰胺、泛酸钙、维生素 C 对脱脂乳粉中甲醛产生的影响

图 10~11 分别为烟酰胺、泛酸钙和维生素 C 添加组和未添加组中甲醛含量随热处理时间变化的结果。实验结果表明, 烟酰胺和泛酸钙表现出相似的作用性质, 在 30 min 以前, 添加组中甲醛含量要显著低于未添加组( $P<0.05$ ), 当热处理超过 30 min 后, 添加组和未添加组中甲醛的含量

无显著差别( $P>0.05$ )。表明在较短的热处理时间内,烟酰胺和泛酸钙对脱脂乳粉中甲醛的产生具有抑制作用。在 30 min 后,可能是因为长时间的高温导致烟酰胺的升华和泛酸钙的分解,进而丧失了抑制甲醛产生的作用。而维生素 C 却显现出不一样的作用效果,在热处理前 10 min,添加组和未添加组中甲醛含量不具有显著差别( $P>0.05$ )。而热处理 10 min 后,添加组的甲醛含量远超脱脂乳粉基粉。丁岚等<sup>[28]</sup>发现维生素 C 和硫酸亚铁一起作用能促进配方奶粉中甲醛含量的升高。李薇霞<sup>[29]</sup>研究发现,维生素 C 可以通过促进美拉德反应,从而进一步促进甲醛含量增加。实验结果表明,维生素 C 降解产物可能发挥促进甲醛生成的作用。

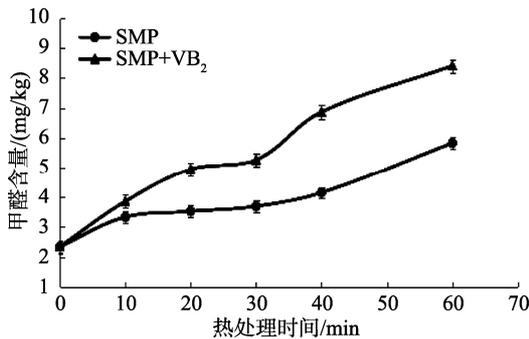


图 8 热处理时间对添加维生素 B<sub>2</sub> 的脱脂乳粉中甲醛含量的影响( $n=3$ )

Fig.8 Effects of heat treatment times on content of formaldehyde in SMP addition with vitamin B<sub>2</sub> ( $n=3$ )

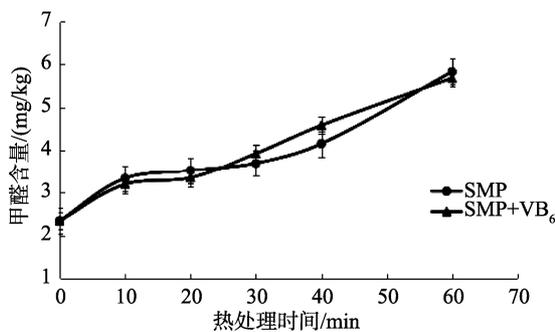


图 9 热处理时间对添加维生素 B<sub>6</sub> 的脱脂乳粉中甲醛含量的影响( $n=3$ )

Fig.9 Effects of heat treatment times on content of formaldehyde in SMP addition with vitamin B<sub>6</sub> ( $n=3$ )

## 2.6 组合实验分析

根据以上结果,并考虑到有些维生素的热稳定性较差,因此选取在较短热处理时间下抑制或增强作用显著营养强化剂来进行组合实验。单因素实验表明:在 110 °C 热处理 10 min 的条件下,维生素 E (vitamin E, VE)、维生素 B<sub>1</sub> (vitamin B<sub>1</sub>, VB<sub>1</sub>)、泛酸钙、烟酸对甲醛的产生具有抑制作用,而维生素 B<sub>2</sub> (vitamin B<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub>)对甲醛的产生具有增强作用。选择两两进行组合,共设计了 10 组实验来分

析各营养素之间的相互作用,结果如图 13 所示。

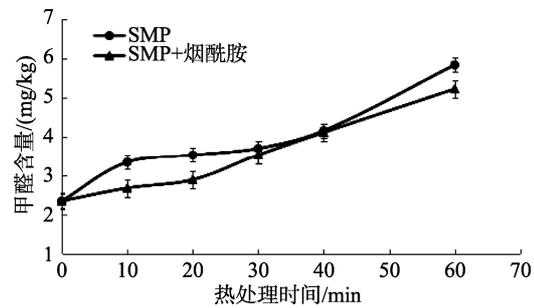


图 10 热处理时间对添加烟酰胺的脱脂乳粉中甲醛含量的影响( $n=3$ )

Fig.10 Effects of heat treatment times on content of formaldehyde in SMP addition with nicotinic acid ( $n=3$ )

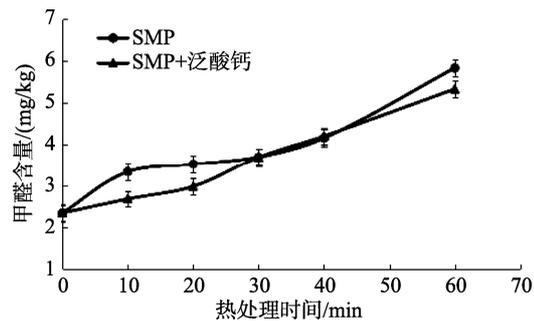


图 11 热处理时间对添加泛酸钙的脱脂乳粉中甲醛含量的影响( $n=3$ )

Fig.11 Effects of heat treatment times on content of formaldehyde in SMP addition with calcium pantothenate ( $n=3$ )

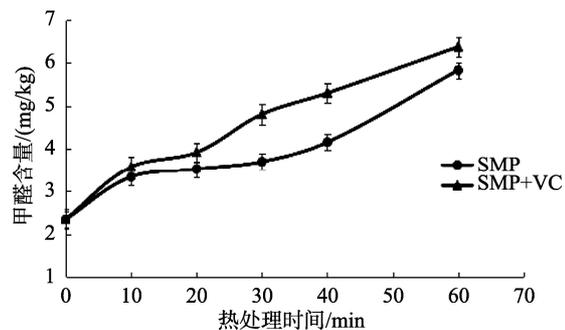


图 12 热处理时间对添加维生素 C 的脱脂乳粉中甲醛含量的影响( $n=3$ )

Fig.12 Effects of heat treatment times on content of formaldehyde in SMP addition with vitamin C ( $n=3$ )

由图 13 可知,烟酸-VB<sub>2</sub> 组合组经热处理后甲醛含量为 4.014 mg/kg,显著高于 SMP 组( $P<0.05$ ),表明该组合对甲醛的产生具有增强作用。且 VE-VB<sub>2</sub> 组、VB<sub>1</sub>-VB<sub>2</sub> 组、泛酸钙-VB<sub>2</sub> 组、烟酸-VB<sub>2</sub> 组的甲醛含量分别为 3.315、3.374、3.637、4.014 mg/kg,分别高于 VE 组、VB<sub>1</sub> 组、泛酸钙组、烟酸组的 2.670、2.913、2.678、2.671 mg/kg,由前面结论可知,VE、VB<sub>1</sub>、泛酸钙和烟酸单独作用时分别

对甲醛的产生具有抑制作用,由此可知在 VE-VB<sub>2</sub>组、VB<sub>1</sub>-VB<sub>2</sub>组、泛酸钙-VB<sub>2</sub>组、烟酸-VB<sub>2</sub>组这4个组合实验中,VB<sub>2</sub>对甲醛生成的促进作用要大于VE、VB<sub>1</sub>、泛酸钙和烟酸对甲醛生成的抑制作用。

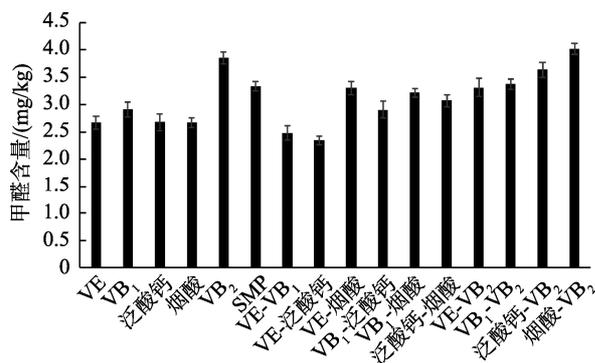


图13 因子组合实验结果( $n=3$ )

Fig.13 Results of factors combination experiments ( $n=3$ )

VE-VB<sub>1</sub>、VE-泛酸钙组合组经110℃热处理10min,样品甲醛含量分别为2.481、2.346 mg/kg,显著低于SMP组的3.334 mg/kg ( $P<0.05$ ),表明在热处理过程中此二组合能显著抑制甲醛的产生。VE和泛酸钙单独作用时的甲醛含量分别为2.670、2.678 mg/kg,高于VE-泛酸钙组合组的2.346 mg/kg,表明VE和泛酸钙在抑制甲醛的产生时具有协同作用。

## 2.7 验证实验

由上可知,VE和泛酸钙在抑制脱脂乳粉中甲醛的产生具有协同作用,因此选用该组合对市售的6种婴儿配方奶粉进行验证实验,结果如表2所示。

表2 6种市售婴儿配方奶粉验证实验结果( $n=3$ )  
Table 2 Verification results of 6 kinds of market infant formula milk powders ( $n=3$ )

样品	原样/(mg/kg)	原样+热处理/(mg/kg)	原样+维生素+热处理/(mg/kg)
样品1	2.076±0.07 <sup>a</sup>	2.953±0.12 <sup>b</sup>	2.535±0.10 <sup>c</sup>
样品2	2.028±0.09 <sup>a</sup>	2.886±0.10 <sup>b</sup>	2.438±0.12 <sup>c</sup>
样品3	4.649±0.13 <sup>a</sup>	5.509±0.08 <sup>b</sup>	5.314±0.09 <sup>c</sup>
样品4	4.191±0.11 <sup>a</sup>	5.878±0.06 <sup>b</sup>	5.079±0.07 <sup>c</sup>
样品5	1.765±0.12 <sup>a</sup>	2.106±0.10 <sup>b</sup>	1.886±0.08 <sup>a</sup>
样品6	4.455±0.13 <sup>a</sup>	5.007±0.05 <sup>b</sup>	4.847±0.10 <sup>c</sup>

注:不同字母为组间显著性差异( $P<0.05$ )。

由表2可知,6种市售婴儿配方奶粉的甲醛含量具有较大差异,最低的为样品5,含量为(1.765±0.12) mg/kg,含量最高的样品3,其甲醛含量达到(4.649±0.13) mg/kg,可能是原材料和生产工艺造成了上述差别<sup>[30]</sup>。6种乳粉经热处理后甲醛含量都明显升高,但添加了VE-泛酸钙复合剂

的乳粉经热处理后其甲醛含量显著低于未添加维生素复合剂的乳粉( $P<0.05$ )。实验结果表明:VE-泛酸钙复合剂能较好地抑制6种奶粉在热处理过程中甲醛的产生,这也验证了上述组合实验的结果。

## 3 结论

研究表明110℃热处理10min的情况下,营养强化剂单独作用时,VB<sub>2</sub>能促进甲醛的产生,VE、VB<sub>1</sub>、泛酸钙、烟酰胺抑制甲醛的产生,而焦磷酸铁、葡萄糖酸锌、VB<sub>6</sub>、维生素A、维生素D、维生素C对甲醛产生的作用不明显。通过抑制-抑制因子、抑制-促进因子组合实验可知,抑制-抑制因子组合方案对甲醛增长的抑制作用明显优于单一抑制因子,抑制-促进组合方案对甲醛产生的促进作用规律性不强。而维生素E和泛酸钙在抑制甲醛的产生时具有协同作用,对其作用的机制还需更深入的研究。

## 参考文献

- 伍家琪,王海椒,贾晋阳.北京市某涂料生产企业职业病危害现状调查[J].职业与健康,2020,36(1):15-19.  
WU JQ, WANG HJ, JIA JY. Investigation on present status of occupational hazards in a coatings production enterprise in Beijing [J]. Occupat Health, 2020, 36(1): 15-19.
- 彭西英,李洪波,卢秀娟,等.新装修居室空气中甲醛污染状况研究[J].微量元素与健康研究,2017,34(5):55-56.  
PENG XY, LI HB, LU XI, *et al.* Study on formaldehyde pollution in air of newly decorated room [J]. Stud Trace Elements Health, 2017, 34(5): 55-56.
- 颜彩虹,易继湖.甲醛致哮喘机制研究进展[J].中国职业医学,2015,42(6):682-684.  
YAN CH, YI JH. Study progress on mechanism of formaldehyde induced asthma [J]. China Occupat Med, 2015, 42(6): 682-684.
- HOGUE C. Formaldehyde deemed a human carcinogen [J]. Chem Eng News, 2015, 92(33): 5.
- TANAWUT N, WIRIYA D, SUTEERA P, *et al.* Physicochemical and biochemical changes during composting of different mixing ratios of biogas sludge with palm oil mill wastes and biogas effluent [J]. J Mater Cycl Waste Manage, 2014, 16(1): 163-165.
- GERRARD JA, BROWN PK, FAYLE SE. Maillard crosslinking of food proteins I: The reaction of glutaraldehyde, formaldehyde and glyceraldehyde with ribonuclease [J]. Food Chem, 2002, 79(3): 164-174.
- BURGOS-BARRAGAN G, WIT N, MEISER J, *et al.* Mammals divert endogenous genotoxic formaldehyde into one-carbon metabolism [J]. Nature, 2017, 548(7669): 549-554.
- 朱雨田,彭建飞,陈仕煜,等.食品中内源性化学污染物的本底值研究进展[J].中国食品添加剂,2015,(8):149-153.  
ZHU YT, PENG JF, CHEN SY, *et al.* Research advance on background value of endogenous chemical pollutants in food [J]. China Food Addit, 2015, (8): 149-153.
- MEIDA, UTOMO SW, PATRIA MP. Analysis of natural formaldehyde formation on several types of marine fish circulating in Jakarta [J]. E3S Web Confer, 2020, 211(3): 2020.

- [10] ROY G. Book reviews: Formaldehyde (Environmental Health Criteria 89) [J]. *J Royal Soc Promot Health*, 1991, 111(1): 38–39.
- [11] 马志玲, 王延平, 吴京洪, 等. 乳及乳制品加工中的美拉德反应[J]. *中国乳品工业*, 2002, (3): 8–10.  
MA ZL, WANG YP, WU JH, *et al.* Maillard reaction in milk and dairy products processing [J]. *China Dairy Ind*, 2002, (3): 8–10.
- [12] 陈华. 影响食品中美拉德反应的因素[J]. *四川食品与发酵*, 1998, (3): 21–23.  
CHEN H. Factors influencing the Melard reaction in food [J]. *Food Ferment Sci Technol*, 1998, (3): 21–23.
- [13] 陈同强, 荆辉华, 彭国泰, 等. 婴幼儿配方乳粉中甲醛含量测定及暴露污染评估[J]. *乳业科学与技术*, 2021, 44(2): 15–20.  
CHEN TQ, JING HH, PENG GT, *et al.* Determination of formaldehyde contents and exposure pollution evaluation in infant formula [J]. *J Dairy Sci Technol*, 2021, 44(2): 15–20.
- [14] 孟慧琴, 吕宁, 官萍, 等. 婴幼儿配方乳粉中甲醛的测定及实验室间协同验证[J]. *食品科技*, 2020, 45(12): 296–301.  
MENG HQ, LV N, GONG P, *et al.* Determination of formaldehyde and laboratory co-validation in infant formula [J]. *Food Sci Technol*, 2020, 45(12): 296–301.
- [15] 蒋海伟, 唐丽君, 张文中, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定婴幼儿乳粉中甲醛残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(14): 3616–3622.  
JIANG HW, TANG LJ, ZHANG WZ, *et al.* Determination of formaldehyde in milk powder by HPLC-MS [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(14): 3616–3622.
- [16] NIE X, CHEN Z, TIAN Y, *et al.* Rapid detection of trace formaldehyde in food based on surface-enhanced raman scattering coupled with assembled purge trap [J]. *Food Chem*, 2021, 340(3): 127930.
- [17] WAHED P, RAZZAQ MA, DHARMAPURI S, *et al.* Determination of formaldehyde in food and feed by an in-house validated HPLC method [J]. *Food Chem*, 2016, 202(7): 476–483.
- [18] 李薇薇, 朱军莉, 励建荣, 等. HPLC 测定乳制品中的甲醛含量[J]. *中国食品学报*, 2012, 12(5): 161–167.  
LI WX, ZHU JL, LI JR, *et al.* Determination of formaldehyde in milk products by HPLC [J]. *J Chin Instit Food Sci Technol*, 2012, 12(5): 161–167.
- [19] 周众, 王传现, 方晓明, 等. 奶和奶制品中甲醛含量测定方法研究[J]. *卫生研究*, 2011, 40(1): 107–108.  
ZHOU Z, WANG CX, FANG XM, *et al.* Research for determination of formaldehyde in milk and milk products [J]. *J Hyg Res*, 2011, 40(1): 107–108.
- [20] 戴梓茹, 林美芳, 张晨晓. 气相色谱法快速测定鲜牛乳中的甲醛含量[J]. *食品研究与开发*, 2015, 36(24): 154–156.  
DAI ZR, LIN MF, ZHANG CX. Rapid determination of formaldehyde in fresh milk by GC [J]. *Food Res Dev*, 2015, 36(24): 154–156.
- [21] GU DC, ZOU MJ, GUO XX, *et al.* A rapid analytical and quantitative evaluation of formaldehyde in squid based on Tri-step IR and partial least squares (PLS) [J]. *Food Chem*, 2017, 229(8): 458–463.
- [22] WU SX, MAJS VB, SIFS M. Effects of temperatures on Maillard reactions [J]. *Food Sci*, 2005, 26(7): 63–65.
- [23] 李薇薇, 朱军莉, 励建荣, 等. 奶糖中内源性甲醛关键形成物质的初步研究[J]. *食品工业科技*, 2011, 32(6): 179–181.  
LI WX, ZHU JL, LI JR, *et al.* Preliminary study on formation of endogenous formaldehyde in toffee [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2011, 32(6): 179–181.
- [24] DANUTE TR, MILDA K, ADAMS A. The interaction of metal ions with maillard reaction products in a lactose-glycine model system [J]. *Food Res Int*, 2009, 42(3): 331–336.
- [25] 吴惠玲, 王志强, 韩春, 等. 影响美拉德反应的几种因素研究[J]. *现代食品科技*, 2010, 26(5): 441–444.  
WU HL, WANG ZQ, HAN C, *et al.* Study on several factors affecting Maillard reaction [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2010, 26(5): 441–444.
- [26] 张永忠, 赵新淮, 李铁晶, 等. 乳品化学[M]. 北京: 科学出版社, 2007.  
ZHANG YZ, ZHAO XZ, LI TJ, *et al.* Dairy chemicals [M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [27] ROTRUCK, JT, POPE AL, GANTHER HE, *et al.* Selenium: Biochemical role as a component of glutathione peroxidase [J]. *Nutr Rev*, 1980, 38(8): 280–283.
- [28] 丁岚, 丁洋, 张钟宇, 等. 营养强化剂对配方奶粉中甲醛检测结果的影响[J]. *中国乳品工业*, 2019, 47(6): 45–47.  
DING L, DING Y, ZHANG ZY, *et al.* Effect of nutrition supplement on formaldehyde detection in formula [J]. *China Dairy Ind*, 2019, 47(6): 45–47.
- [29] 李薇薇. 奶糖中内源性甲醛生成机理研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2012.  
LI WX. Study on endogenous formaldehyde formation mechanism in milk candy [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2012.
- [30] 黄巧娟, 龙秀, 陈浩. 食品中内源性甲醛的产生机理及控制技术[J]. *现代食品*, 2017, (18): 6–9.  
HUANG QJ, LONG X, CHEN H. Endogenous formaldehyde formation mechanism and control technology [J]. *Mod Food*, 2017, (18): 6–9.

(责任编辑: 韩晓红 张晓寒)

## 作者简介



唐丽君, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全风险监测。

E-mail: 631824235@qq.com



匡佩琳, 主任药师, 硕士生导师, 主要研究方向为食品安全质量控制。

E-mail: 1228613920@qq.com