

鸡爪中过氧化氢残留量的影响因素研究和检测方法比较

柯燕娜, 葛宇*, 赵琴

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 200233)

摘要: **目的** 模拟凤爪生产过程, 研究不同因素对鸡爪中过氧化氢残留量的影响和不同检测方法结果的比较。**方法** 本文用过氧化氢溶液浸泡鸡爪, 控制浸泡液浓度和浸泡时间, 采用 GB 5009.226-2016 中钛盐比色法和碘量法测定鸡爪中过氧化氢的残留量。同时进行加标回收和实际样品检测实验。**结果** 当浸泡液浓度达到 1.0×10^3 mg/kg 及以上时, 只需浸泡 20 min 即在鸡爪中检出较高过氧化氢残留量。鸡爪中过氧化氢残留量随浸泡液浓度和浸泡时间的增加而增加。碘量法和钛盐比色法的检测结果相一致。回收率为 86.0%~91.2%, 相对标准偏差均小于 3.41% ($n=6$)。**结论** 2 种方法均能有效检测鸡爪中残留过氧化氢。

关键词: 过氧化氢; 鸡爪; 残留; 防腐; 漂白

Influencing factors of hydrogen peroxide residues in chicken feet and comparison of detection methods

KE Yan-Na, GE Yu*, ZHAO Qin

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200233, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the influencing factors of hydrogen peroxide residues in chicken feet and compare the detection methods by simulating the production process. **Methods** Chicken feet were soaked in hydrogen peroxide solution. The concentration and soaking time of the soaking liquid were controlled, and the residual amount of hydrogen peroxide in chicken feet was determined by GB 5009.226-2016 titanium sulfate spectrophotometric method and iodine quantitative method. At the same time, standard recovery test and actual sample test were carried out. **Results** It was found that when the solution concentration reached 1.0×10^3 mg/kg, hydrogen peroxide residue was detected in chicken feet only by soaking for 20 min. The amount of hydrogen peroxide residue in chicken feet increased with the increase of the concentration of soaking liquid and soaking time. The test results of two methods were consistent. The recoveries were ranged from 86.0% to 91.2%, and the relative standard deviations (RSDs) were less than 3.41% ($n=6$). **Conclusion** Both methods can effectively detect the residual hydrogen peroxide in chicken feet.

KEY WORDS: hydrogen peroxide; chicken feet; residue; antiseptic; bleaching

基金项目: 上海市食品质量安全检测与评价专业技术服务平台(18DZ2292400)

Fund: Supported by Shanghai Food Quality and Safety Inspection and Evaluation Professional Technical Service Platform (18DZ2292400)

*通讯作者: 葛宇, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。E-mail: ghgygyc@126.com

*Corresponding author: GE Yu, Ph.D, Senior Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200233, China. E-mail: ghgygyc@126.com

1 引言

过氧化氢利用其产生的活性氧极强的氧化能力,一方面具有很强的漂白效果,尤其在碱性(pH=10~12)条件下,漂白作用最强。另一方面过氧化氢可以破坏微生物体内的原生质,从而达到杀菌防腐的作用^[1,2]。因此很早以前过氧化氢就作为漂白剂、杀菌剂和防腐剂被广泛添加到食品中。美国、加拿大、澳大利亚以及新西兰等国家将食品级过氧化氢广泛用于加工处理某些食物,比如面粉、食用油等的漂白。作为杀菌剂,过氧化氢在乳品及饮料等食品的无菌包装以及矿泉水、乳品^[3]、饮料、水产品、瓜果、蔬菜、肉禽制品^[4]、酒类等食品的生产过程之中都广泛使用^[5]。同时,它还可以作为生产有机和无机过氧化物的原料。可见,过氧化氢在食品工业中的应用已经非常广泛。我国 GB 2760-2007 规定过氧化氢可作为食品加工助剂在任意食品中适量使用。最新标准已经撤销了相关规定,即过氧化氢既不是食品添加剂、也不是食品加工助剂,属于非食用化学物质,不得用于食品生产加工中^[6]。

网上曾报道有很多非法生产作坊因将过氧化氢非法添加到泡椒凤爪中而被查封^[7]。那些不良商贩明知违法还这么做是因为添加过氧化氢主要有两个作用,一是杀菌延长保质期,二是去除泡椒凤爪经煮制残留的血渍、污渍等和鸡爪本身的微黄色,使鸡爪显得又白又大^[8]。但是鸡爪经过过氧化氢溶液浸泡后,不仅营养成分遭到破坏而且人体摄入过氧化氢后会损伤胃黏膜,甚至致癌^[9,10]。

本文用过氧化氢溶液浸泡鸡爪,控制浸泡液浓度和浸泡时间^[11,12],采用食品安全国家标准 GB 5009.226-2016 中的方法—钛盐比色法和碘量法测定鸡爪中过氧化氢的残留量^[13,14]。同时进行了加标回收和实样检测实验^[15,16]。考察了2种方法在凤爪中过氧化氢残留量检测中的实际应用情况,以期为市场监管提供一定的参考意义。

2 材料与方法

2.1 仪器

HITACHI U3900H 紫外可见分光光度计(美国 PerkinElmer 公司); AL204 电子天平(0.1 mg, 瑞士梅特勒—托利多仪器有限公司)。

2.2 实验方法

采用 GB 5009.226-2016《食品安全国家标准 食品中过氧化氢残留量的测定》中规定的碘量法和钛盐比色法。

2.2.1 碘量法和钛盐比色法同时检测鸡爪中过氧化氢残留量
新修订标准 GB 5009.226-2016《食品安全国家标准 食品中过氧化氢残留量的测定》规定了固体样品的取样部位为可食部分。本研究将鸡爪可食部分和鸡爪(带骨)分别作为检测对象进行研究。

利用过氧化氢浸泡液浸泡鸡爪,控制浸泡液浓度和浸泡时间,同时用碘量法和钛盐比色法测定鸡爪可食部分、鸡爪(带骨)中过氧化氢残留量。

碘量法按式(1)进行计算:

$$X = \frac{(V_B - V_A) \times c \times V_1 \times 17.01}{m \times V_2} \times 1000 \quad (1)$$

式中: X 为样品中过氧化氢的含量, mg/kg; V_A 为 A 瓶中(加过氧化氢酶)消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL; V_B 为 B 瓶中(不加过氧化氢酶)消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL; V_1 为试样处理液总体积, mL; V_2 为测定用样液体积, mL; c 为硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度, mol/L; m 为试样质量, g。

比色法按式(2)进行计算:

$$X = \frac{c \times V_3}{m \times V_4} \quad (2)$$

式中: X 为样品中过氧化氢含量, mg/kg; c 为试样测定液中过氧化氢的质量, μg ; V_3 为试样处理液总体积, mL; V_4 为测定用样液体积, mL; m 为试样质量, g。

2.2.2 加标回收实验

将 200 mg/kg 过氧化氢溶液加到鸡爪基质(<3 mg/kg)中,制备成过氧化氢含量分别为 5、50、100 mg/kg 样品,对这些样品进行检测,考察回收率。

2.2.3 实样检测

在市面上选购多种鸡爪运用标准中的碘量法和钛盐比色法进行过氧化氢残留量检测,考察过氧化氢在鸡爪中的非法添加情况,以及对2种方法的测定结果进行比较。

3 结果与分析

3.1 碘量法和钛盐比色法同时检测鸡爪中过氧化氢残留量的比较实验结果

表 1、2 表明,在浓度为 200 mg/kg 或更低的浸泡液中浸泡的样品未检出过氧化氢残留量(除采用第二法 钛盐比色法在 20 h 浸泡鸡爪可食部分检出低浓度 3.20 mg/kg, 20 h 浸泡鸡爪(带骨)检出低浓度 3.10 mg/kg); 当浸泡液浓度达到 1.0×10^3 mg/kg 及以上时,只浸泡 20 min 即检出较高结果,并且发现,鸡爪可食部分过氧化氢残留量随浸泡时间增加而增高。无论以鸡爪可食部分还是鸡爪(带骨)为检测对象,碘量法和钛盐比色法的检测结果相一致。

3.2 加标回收实验结果

根据表 3, 2 种方法的平均回收率均在 86.0%~91.2%,回收率较好,且随着加标量变大,回收率有所提高。

3.3 实样检测结果

从表 4 可以看出 2 种方法的检测结果一致, 32 个样品中有一个样品的过氧化氢残留量超过 50 mg/kg, 此次实验检出率达 3.1%。

表 1 鸡爪可食部分过氧化氢残留量(n=6)
Table 1 Hydrogen peroxide residues in chicken feet (n=6)

浸泡液浓度/(mg/kg)	鸡爪可食部分过氧化氢残留量/(mg/kg) (第一法 碘量法)				鸡爪可食部分过氧化氢残留量/(mg/kg) (第二法 钛盐比色法)			
	20 min	1 h	5 h	20 h	20 min	1 h	5 h	20 h
50	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
200	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	3.20
1.0×10 ³	10.3±0.29	27.3±0.37	135.9±0.33	300.0±0.53	9.15±0.20	26.5±0.42	150.2±0.57	297.1±0.54
1.0×10 ⁴	1.9×10 ³ ±3.68	3.1×10 ³ ±4.11	5.2×10 ³ ±5.31	6.9×10 ³ ±3.68	2.0×10 ³ ±4.02	3.2×10 ³ ±3.87	5.4×10 ³ ±4.98	6.8×10 ³ ±6.62

表 2 鸡爪(带骨)过氧化氢残留量(n=6)
Table 2 Hydrogen peroxide residues in the chicken feet with bone (n=6)

浸泡液浓度(mg/kg)	鸡爪(带骨)过氧化氢残留量/(mg/kg) (第一法 碘量法)				鸡爪(带骨)过氧化氢残留量/(mg/kg) (第二法 钛盐比色法)			
	20 min	1 h	5 h	20 h	20 min	1 h	5 h	20 h
50	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
200	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	3.10
1.0×10 ³	13.0±0.31	27.9±0.43	132.7±0.65	285.0±0.54	11.8±0.25	28.0±0.39	152.7±0.57	305.2±0.70
1.0×10 ⁴	2.0×10 ³ ±3.85	3.2×10 ³ ±3.63	5.2×10 ³ ±4.07	6.7×10 ³ ±5.33	2.0×10 ³ ±3.79	3.3×10 ³ ±4.27	5.3×10 ³ ±4.65	6.6×10 ³ ±5.69

表 3 鸡爪基质加标回收率(n=6)
Table 3 Recovery rate of standard addition test in chicken feet (n=6)

名称	检测方法	样品含量/(mg/kg)	添加量/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%
50	90.4	2.50			
100	90.8	2.43			
第二法 钛盐比色法	<3	5	86.9	3.11	
		50	91.2	2.18	
		100	90.8	1.93	

表 4 鸡爪实样检测结果
Table 4 Results of sample determination

编号	样品名称	检测结果/(mg/kg)	
		第一法 碘量法	第二法 钛盐比色法
1	姚太太 泡椒凤爪	<3	<3
2	辣媳妇 山椒凤爪	<3	<3
3	有友 泡凤爪	<3	<3
4	嘉香坊 山椒凤爪	<3	<3
5	牧童 泡凤爪	<3	<3
6	品品逗嘴 泡椒凤爪	<3	<3
7	牧谣 山椒凤爪	<3	<3
8	念着你 野山椒单爪	<3	<3
9	舜吉 鲜汁鸡爪	<3	<3
10	肯乐 山椒凤爪	<3	<3

续表 4

编号	样品名称	检测结果/(mg/kg)	
		第一法 碘量法	第二法 钛盐比色法
11	乡康佬 山椒凤爪	<3	<3
12	兴峰 野山椒凤爪	<3	<3
13	山椒凤爪 1	<3	<3
14	山椒凤爪 2	<3	<3
15	山椒凤爪 3	<3	<3
16	山椒凤爪 4	<3	<3
17	亿天香鸡爪	<3	<3
18	香酥鸡爪 1	<3	<3
19	香酥鸡爪 2	<3	<3
20	香酥鸡爪 3	<3	<3
21	野山椒凤爪 1	<3	<3
22	野山椒凤爪 2	<3	<3
23	野山椒凤爪 3	<3	<3
24	野山椒凤爪 4	<3	<3
25	野山椒凤爪 5	<3	<3
26	山椒凤节 1	<3	<3
27	山椒凤节 2	<3	<3
28	鸡爪 1	<3	<3
29	鸡爪 2	<3	<3
30	鸡爪 3	<3	<3
31	山椒凤爪 5	<3	<3
32	凤爪	53.6	52.1

4 结论

通过本实验发现,当浸泡液浓度达到 1.0×10^3 mg/kg 及以上时,只需浸泡 20 min 即在鸡爪中检出较高过氧化氢残留量。鸡爪中过氧化氢残留量随浸泡液浓度和浸泡时间的增加而增加。碘量法和钛盐比色法的检测结果相一致。通过加标回收实验发现,碘量法和钛盐比色法的回收率均在 86.0%~91.2%,回收率较好。对 32 个从市面购买回来的样品进行检测,其中一个样品的过氧化氢残留量很高,2 种方法的检测结果一致。同时此次实样检测的阳性检出率达 3.1%,可见,在凤爪加工中滥用过氧化氢的情况比较严峻。希望本研究可以为食品安全风险评估和政府部门强化监管提供科学依据。

参考文献

- [1] 巢强国,张辉,葛宇,等. 钛盐比色法测定消毒牛奶中残留过氧化氢的含量[J]. 食品与机械, 2007, 23(6): 93-95.
Chao QG, Zhang H, Ge Y, *et al.* Analysis of hydrogen peroxide residue in sterilized milk with titanium sulfate spectrophotometric method [J]. Food Mach, 2007, 23(6): 93-95.
- [2] 张平均. 食品级过氧化氢的消毒特性及其在食品行业中的应用[J]. 中国乳品工业, 2005, 33(7): 42-44.
Zhang PJ. The disinfection characteristics of food-grade hydrogen peroxide and its application in food industry [J]. China Dairy Ind, 2005, 33(7): 42-44.
- [3] 张耀亭,王燕萍,白世基,等. 灭菌乳(鲜奶)中过氧化氢的检测方法研究[J]. 中国公共卫生, 2004, 20(7): 872-872.
Zhang YT, Wang YP, Bai SJ, *et al.* Research of detection method of hydrogen peroxide in sterilized milk (fresh milk) [J]. Chin J Public Health, 2004, 20(7): 872-872.
- [4] 梁显,菊文静. 食品级过氧化氢在动物性食品中的应用[J]. 肉类研究, 2008, (4): 65-66.
Liang X, Ju WJ. The application of food-grade hydrogen peroxide in animal food [J]. Meat Res, 2008, (4): 65-66.
- [5] 石晶,王金美,孟一娟,等. 食品级过氧化氢及其在食品工业中的应用[J]. 中国食品添加剂, 2009, (4): 62-64.
Shi J, Wang JM, Meng YJ, *et al.* Application of food grade hydrogen peroxide in food industry [J]. China Food Addit, 2009, (4): 62-64.
- [6] GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].
GB 2760-2014 National food safety standard, Standard for uses of food additives [S].
- [7] 黄洁. 不义之财不可取[J]. 食品安全导刊, 2014, (19): 32.
Huang J. Ill-gotten gains are not desirable [J]. Chin Food Saf Mag, 2014, (19): 32.
- [8] 黄伟. 少吃又白又胖的凤爪[J]. 农村新技术, 2013, (12): 42.
Huang W. Eat less white and fat chicken feet [J]. New Rural Technol, 2013, (12): 42.

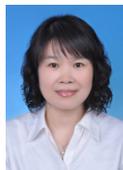
- [9] 孙佳. 食品中过氧化氢的检测方法研究[M]. 吉林: 吉林农业大学, 2014.
Sun J. Detection method for hydrogen peroxide in food [M]. Jilin: Jilin Agricultural University, 2014.
- [10] 安莎,谢锋,李荣华,等. 泡椒凤爪中残留过氧化氢检测结果分析[J]. 贵州科学, 2014, 32(3): 94-96.
An S, Xie f, Li RH, *et al.* Analysis of the results of determination of hydrogen peroxide residues in chicken feet [J]. Guizhou Sci, 2014, 32(3): 94-96.
- [11] 陈祖,辛松,林熊军. 泡椒凤爪加工工艺研究[J]. 四川烹饪高等专科学校学报, 2009, (1): 13-14.
Chen Z, Xin S, Lin XJ. Research of the processing technology of chicken feet [J]. J Sichuan High Instit Cuis, 2009, (1): 13-14.
- [12] 肖明均. 巴蜀泡椒凤爪的加工[J]. 肉类工业, 2008, (1): 21-23.
Xiao MJ. Processing of Ba-shu chicken toe with pickle pepper [J]. Meat Ind, 2008, (1): 21-23.
- [13] 彭琨,王洋,谭慧. 食品中过氧化氢残留量的测定[J]. 粮油食品科技, 2004, 12(6): 33-34.
Peng K, Wang Y, Tang H. Determination of residual hydrogen peroxide in food [J]. Sci Technol Cere Oils Foods, 2004, 12(6): 33-34.
- [14] 马春华,叶淑兰,陈良壁,等. 食品中残留过氧化氢的测定[J]. 分析实验室, 2013, (4): 113-117.
Ma CH, Ye SL, Chen LB, *et al.* Determination of hydrogen peroxide in food [J]. Chin J Anal Lab, 2013, (4): 113-117.
- [15] 谢莉,窦燕峰,郭会灿,等. 食品中过氧化氢残留快速检测试纸的研制[J]. 现代食品科技, 2011, 27(9): 1160-1162.
Xie L, Dou YF, Guo HC, *et al.* Preparation of a fast paper for hydrogen peroxide in food [J]. Mod Food Sci Technol, 2011, 27(9): 1160-1162.
- [16] 范华锋,张忠义,刘振林. 分光光度法测定食品中过氧化氢[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(9): 1079-1080.
Fan HF, Zhang ZY, Liu ZL. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in food [J]. Chin J Health Lab Technol, 2006, 16 (9): 1079-1080.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



柯燕娜, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。
E-mail: keyan_na@163.com



葛宇, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。
E-mail: ghgygyc@126.com