

鱿鱼、海参、鲜奶中非法添加工业火碱的辅助检测

罗义辉¹, 陈江², 王国民^{2*}

(1. 重庆科技学院化学化工学院, 重庆 401331; 2. 重庆出入境检验检疫局技术中心, 重庆 420000)

摘要: **目的** 检测制作鱿鱼、海参、鲜奶等食品时是否违法使用工业火碱。**方法** 利用差示扫描量热法测定鱿鱼、海参中非法添加工业火碱可能引起的蛋白质变性, 用原子吸收光谱法测定鱿鱼、海参和鲜奶中非法添加工业火碱可能引起的重金属元素含量的变化。**结果** 添加工业火碱会引起该类食品蛋白质变性和 Pb、As、Hg 等重金属含量的升高。**结论** 差示扫描量热法和原子吸收光谱法均可辅助用于检测该类食品是否添加工业火碱。

关键词: 工业火碱; 差示扫描量热法; 原子吸收光谱法; 食品

Determination of illegal adding of industrial sodium hydroxide in sleeve-fish, sea cucumber and raw milk

LUO Yi-Hui¹, CHEN Jiang², WANG Guo-Min^{2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China; 2. Technical Center of Chongqing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Chongqing 400020, China)

ABSTRACT: Objective To detect the illegal using of industrial sodium hydroxide during the food production, such as squid, sea cucumber, fresh milk. **Method** The protein denaturation in squid and sea cucumber caused by the illegally added industrial sodium hydroxide was determined by differential scanning calorimetry (DSC). The change of heavy metal element content in squid, sea cucumber and fresh milk was measured by atomic absorption spectroscopy (AAS). **Results** Adding industrial sodium hydroxide could cause protein denaturation as well as the increasing of heavy metal content including Pb, As and Hg in food. **Conclusion** Both DSC and AAS can be employed as auxiliary methods in monitoring the industrial sodium hydroxide using in food industry.

KEY WORDS: industrial sodium hydroxide; differential scanning of calorimetry; atomic absorption spectrometry; food

1 引言

近年来, 一些不法分子在制作鱿鱼、海参、鲜奶等食品时会违法使用工业火碱, 主要原因是工业火

碱成本低, 能改善产品外观和口感, 如使鱿鱼、海参的外观更鲜亮, 而且增加该类水产品的体积和重量。将工业火碱加入生鲜乳中则是作为防腐剂以掩盖生鲜奶酸败后的味道。食用含较多火碱的食品, 易灼伤

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局公益性行业科研专项(2012104003)

Fund: Supported by the Special Public Welfare Industry Research of the State Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine (2012104003)

*通讯作者: 王国民, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测, Email: chqwg@163.com.

*Corresponding author: WANG Guo-Min, Professor, Technical Center of Chongqing Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, No.8, Honghuang Road, Jiangbei District, Chongqing 400020, China. E-mail: chqwg@163.com

消化道, 损伤胃黏膜。同时, 工业火碱中含较多重金属, 其中 Pb、As、Hg 含量较高^[1], 而这些重金属对人体有严重危害。鉴于此, 2008 年 12 月 15 日国家卫生和计划生育委员会(原卫生部)发布的《食品中可能违法添加的非食用物质名单(第一批)》中, 明确将工业火碱列为违法添加的非食用物质。

差示扫描量热法(differential scanning of calorimetry, DSC)对研究天然聚合物的结构和热力学特征是一种非常有效的方法, 在近年来的食品分析中常常被用作蛋白质变性和组织结构变化的工具^[2-5]。原子吸收光谱法(atomic absorption spectroscopy, AAS)具有分析速度快、准确度高、选择性好及检出限低(达 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 级)等优点, 是目前常用的重金属元素的痕量分析方法之一^[6-8]。

对于食品中工业火碱的检测, 目前没有相关标准和文献报道。本研究利用目前已经成熟的 DSC 和 AAS 来检测食品中添加工业火碱所引起的变化, 为打击食品加工过程非法添加工业火碱提供检测技术支持。

2 材料和方法

2.1 仪器与试剂

Q200 型差式扫描量热仪(美国 TA 公司), TAS-986 型火焰原子吸收光谱仪(北京普析通用)。As、Pb、Hg 标准储备液(国家标准物质中心, 1000 mg/L), 其他试剂为分析纯。

2.2 实验材料

鱿鱼、海参(重庆三亚湾水产市场), 鲜牛奶(重庆天友)。

2.3 实验方法

2.3.1 样品处理

将鱿鱼、海参切割为 2 g 左右的小块, 分别用 0, 0.1%, 1.0%, 5.0%, 10.0%, 20.0% (w:w) 的工业火碱 10 mL 浸泡 4 h。向 10 mL 鲜奶中添加 1 mL 上述工业火碱溶液。将浸泡后的鱿鱼、海参用去离子水洗涤 5 次, 低温烘干。从每块样品中切下 15~20 mg 用于差示扫描量热实验(DSC)^[9,10], 剩下的样品用于测定重金属含量。

2.3.2 DSC 测定

精确称量切下的鱿鱼、海参样品, 置于铝坩埚中,

密封坩埚后放入差示扫描量热仪中进行测定。初始温度设为 30 $^{\circ}\text{C}$, 恒温时间 10 min, 升温范围设为 30~100 $^{\circ}\text{C}$, 速率设为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 氮气流量 100 mL/min, 空坩埚作参比, 平行测量 3 次。

2.3.3 AAS 测定重金属含量

样品消解: 精确称量约 0.5 g 的样品(鱿鱼、海参、鲜奶)于三角锥瓶, 加入高氯酸-硝酸(1:4)混合液 4 mL, 微热后过夜放置。次日再向每份样品加混合酸 4 mL, 微热至棕色烟全部溢出, 再升温至溶液清亮。冷却, 将所得溶液转入 25 mL 容量瓶中, 洗涤, 定容至刻度线, 摇匀备用^[11,12]。

标准曲线的绘制: 用 0.5% 的硝酸稀释 Pb、As、Hg 标准储备液, 得到浓度为 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 mg/L 的标准溶液。用 TAS-986 型火焰原子吸收光谱仪测定所配标准溶液的吸光度值, 重复 5 次, 绘制标准曲线^[13,14]。

样品中重金属测定: 用标准曲线同样的测定条件测定用不同浓度的工业火碱处理过的鱿鱼、海参和鲜奶中的重金属含量, 如果所得吸光值不在线性范围, 适当冲稀或浓缩。同时进行加标回收实验^[14,15]。

3 结果和讨论

3.1 蛋白质变性

DSC 是目前常用的研究蛋白质变性的方法, 蛋白质的变性情况可由测试过程中蛋白质的变性温度、变性焓值的变化说明。蛋白质在热变性过程中, 吸收热量时由一个有序状态变为无序状态, 分子内相互作用被破坏, 多肽链展开。当达到蛋白质的变性温度时, 在热分析图谱上会出现一个吸热峰, 根据峰面积可以确定该蛋白质的变性焓。随被测蛋白质结构稳定性提高, 变性温度向高温方向移动。被测样品中未变性蛋白质含量越高, 变性焓越大。变性焓与试样蛋白质变性程度成反比。通过变性焓的测定, 可反映蛋白质的变性状况^[9,10]。

本研究用 DSC 测定了用不同浓度的工业火碱处理鱿鱼和海参后的变性温度和吸热焓值的变化, 结果如表 1 所示。

从表 1 中可以看出, 用工业火碱浸泡过的鱿鱼和海参的变性温度降低、变性焓减小, 说明工业火碱浸泡引起鱿鱼、海参的蛋白质变性, 这与其他关于蛋白质变性的研究^[2,3]结果相似。

3.2 重金属含量

本研究利用原子吸收光谱法测定工业火碱处理过的鱿鱼、海参和鲜奶等样品中的铅、砷、汞的含量, 所得结果如表 2 所示。

表 2 中的重金属含量都是扣除了未处理样品中的重金属, 因此, 可以认为, 尽管 3 种重金属含量相差较大, 但依然可以看出样品是否用工业火碱处理

过有明显区别。鲜奶处理过程中, 加入的工业火碱全部被消解测定, 因而重金属含量较高且与加入的工业火碱浓度较符合线性关系, 而鱿鱼、海参用工业火碱处理后, 过滤且弃去滤液, 样品中重金属含量与鱿鱼、海参对重金属的吸附能力密切相关, 因而出现较大差异且无线性关系。同样浓度梯度处理的不同样品所测得的 Pb 的含量, As、Hg 结果与 Pb 相似, 详见图 1。

表 1 不同处理的海参和鱿鱼的变性温度和变性焓
Table 1 Denaturation temperature and enthalpy of sea cucumbers, and squid in different process

工业火碱浓度 (%, w:w)	鱿鱼			海参		
	变性温度 1(℃)	变性温度 2(℃)	变性焓 (J/g)*	变性温度 1(℃)	变性温度 2(℃)	变性焓 (J/g)*
0	53.32	72.53	22.34	57.82	73.45	25.58
0.1	49.66	66.56	12.87	54.45	67.87	16.98
1.0	48.81	66.23	12.56	54.34	67.83	14.68
5.0	48.57	66.44	12.34	54.32	67.34	14.87
10.0	48.58	66.87	12.25	53.87	66.66	14.54
20.0	48.54	66.65	12.33	53.65	66.42	14.35
未处理样品	53.47	72.55	22.76	57.81	73.48	25.63

*变性焓是两次变性焓的加合

表 2 工业火碱处理后样品重金属含量和相对标准偏差
Table 2 Heavy metal content and the relative standard deviation (RSD) of samples after industrial sodium hydroxide treatment

样品	工业火碱浓度 (%, w:w)	铅		砷		汞	
		含量(mg/kg)	RSD(%)	含量(mg/kg)	RSD(%)	含量(mg/kg)	RSD(%)
鱿鱼	0.10	0.32	2.32	0.076	1.67	0.46	2.35
	1.0	1.56	1.45	0.24	1.58	3.52	2.21
	5.0	3.27	1.23	0.43	2.74	7.83	2.76
	10.0	4.65	3.54	0.57	1.34	8.22	2.55
	20.0	4.96	2.76	0.62	3.22	8.67	1.24
海参	0.10	0.65	3.33	0.13	4.33	0.078	1.35
	1.0	3.45	1.36	0.35	2.87	0.65	1.74
	5.0	10.03	2.23	0.86	2.43	1.34	2.43
	10.0	15.54	4.12	0.95	2.76	1.55	2.57
	20.0	17.78	2.67	0.98	1.35	1.57	1.32
鲜奶	0.10	0.853	2.78	0.065	2.53	0.34	2.76
	1.0	8.22	2.53	0.78	2.67	2.45	2.43
	5.0	40.34	2.86	3.78	4.22	11.65	1.75
	10.0	79.54	1.32	8.05	1.32	21.33	1.43
	20.0	161.34	2.46	14.66	2.67	43.56	1.78

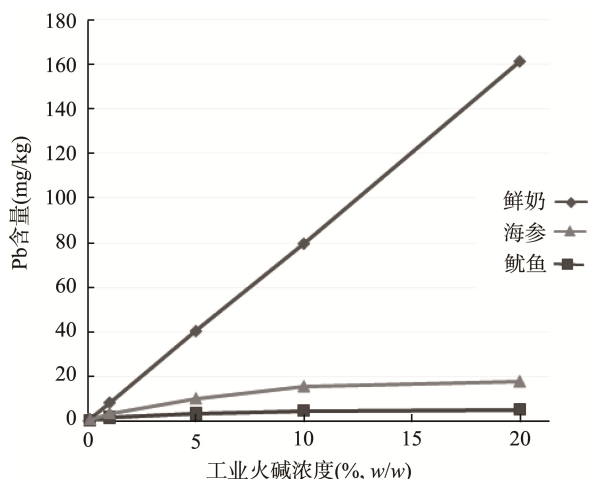


图1 不同样品中 Pb 的含量与工业火碱浓度的关系

Fig. 1 Relationship of content of Pb and industrial sodium hydroxide concentration in different samples

本研究在消解过程中还进行了加标回收率实验,回收率为 89.3%~104.5%, RSD 为 1.35%~3.48%,表 2 中 RSD≤4.33%,说明本方法准确可靠,可用于测定实际样品^[11-14]。

4 结 论

本研究结果表明,差示扫描量热法可用于测定鱿鱼和海参中添加工业火碱所引起的蛋白质的变化,原子吸收光谱法可用于测定鱿鱼、海参和鲜奶中由于添加工业火碱而引起的 Pb、As 和 Hg 含量的升高,两种方法均可用于这类食品在生产过程中违法添加工业火碱的辅助判定,为打击该类食品生产中非法添加工业火碱提供了检测技术手段。

参考文献

- [1] GB 209-2006 工业用氢氧化钠[S].
GB 209-2006 Sodium hydroxide for industrial use[S].
- [2] 周素梅, 金世合, 姚惠源. 挤压稳定性处理对米糠蛋白质影响的研究[J]. 食品科学, 2003, 24(5): 49-53.
Zhou SM, Jin SH, Yao HY. Effects of extrude-stabilization on the protein properties in rice bran[J]. Food Sci, 2003, 24(5): 49-53.
- [3] 宋春芳, 毛志怀, 王曙光, 等. 亚麻籽粉含水率对其蛋白质变性温度的影响[J]. 农业工程学报, 2008, 24(1): 300-302.
Song CF, Mao ZH, Wang SG, et al. Effects of moisture of flax-seed powder on denaturation temperature of protein [J]. Trans CSAE, 2008, 24(1): 300-302.
- [4] 董艳敏, 李小辉, 晏月明. 小麦贮藏蛋白分子结构及其研究技术进展[J]. 麦类作物学报, 2007, 27(6):1143-1149.
Dong YM, Li XH, Yan YM. Advances in the studies on the molecular structures of wheat storage proteins and related research technology [J]. J Triti Cro, 2007, 27(6):1143-1149.
- [5] 马汉军, 王霞, 周光宏, 等. 高压和热结合处理对牛肉蛋白质变性和脂肪氧化的影响[J]. 食品工业科技, 2004, 25(10): 63-69.
Ma HJ, Wang X, Zhou GH, et al. The effects of high pressure/thermal treatment on denaturation of proteins and oxidation of lipid in beef muscle [J]. Sci Tech Food Ind, 2004, 25(10): 63-69.
- [6] 田玲, 吴汉福, 邓红江, 等. 火焰原子吸收法测定红花龙胆中重金属元素含量[J]. 贵州农业科学, 2013, 41(8): 85-87.
Tian L, Wu HF, Deng HJ, et al. Contents of heavy metal elements in *Gentiana rhodantha* by flame atomic absorption spectrometry[J]. Guizhou Agri Sci, 2013, 41(8): 85-87.
- [7] 顾佳丽, 赵刚, 徐娜. 超声波提取-原子吸收光谱法测定油区土壤中重金属的含量[J]. 化学研究与应用, 2012, 24(11): 1705-1710.
Gu JL, Zhao G, Xue N. Determination of heavy metals in soil of oil field by ultrasound-assisted extraction-atomic absorption spectrometry[J]. Chem Res Appl, 2012, 24(11): 1705-1710.
- [8] Yoshikazu N, Tatsuro I, Nobutaka E, et al. Determination of vanadium in heavy oils by atomic absorption spectrometry using a graphite furnace coated with tungsten[J]. Anal Sci, 2004, 20(4): 739-742.
- [9] 卢婷, 刘金福, 刘伟, 等. 加热与超高压对缢蛏蛋白质变性及其酶解的影响 [J]. 食品研究与开发, 2012, 33(12): 8-12.
Lu T, Liu JF, Liu W, et al. The Effects of heating and ultra-high pressure processing on protein denaturation and enzymatic hydrolysis of *sinonovacula constricta lamarck* [J]. Food Res Dev, 2012, 33(12): 8-12.
- [10] 李永明, 徐子伟. 差式扫描量热法(DSC)测定豆粕产品质量初探[J]. 中国粮油学报, 2003, 18(5): 52-56.
Li YM, Xu ZW. Initial Study on Determining the quality of soybean meal with DSC [J]. J Chin Cer Oil Assoc, 2003, 18(5): 52-56.
- [11] Liu S, Fukuoka M, Sakai N. Dielectric properties of fish flesh at microwave frequency [J]. Food Sci Tech Res, 2012, 18(2): 157-166.
- [12] 曾琪, 陶果, 朱斌. 微波消解-火焰原子吸收法测定猪肝脏中的铅[J]. 化学研究与应用, 2011, 23(11): 1570-1573.
Zeng Q, Tao G, Zhu B. Microwave digestion-flame atomic ab-

sorption spectrometry for determination of lead in pork liver [J].

48(1): 1055-1059.

Chem Res Appl, 2011, 23(11): 1570-1573.

(责任编辑: 张宏梁)

- [13] 郭豫梅, 郭豫杰, 郭佳, 等. 火焰原子吸收光谱法测定野生石参中的微量元素[J]. 光谱实验室, 2010, 27(4): 1495-1497.

Guo YM, Guo YJ, Guo J, *et al.* Determination of trace elements in eremurus chinensis by flame atomic absorption spectrometry [J]. Chin J Spect Lab, 2010, 27(4): 1495-1497.

- [14] 邓朝晖, 罗充. 野生曼陀罗重金属含量及其安全性评价[J]. 贵州农业科学, 2012, 40(7): 195-197.

Deng ZH, Luo C. Contents of heavy metals in wild datura stramonium and its safety evaluation [J]. Guizhou Agr Sci, 2012, 40(7): 195-197.

- [15] Srinivasa RM, Shaik B, Sravan K, *et al.* Distribution, enrichment and accumulation of heavy metals in coastal sediments of alang-sosiya ship scrapping yard, India[J]. Mari Pollu Bull, 2004,

作者简介



罗义辉, 讲师, 主要研究方向为有害化学品快速检测研究。

E-mail: 383620115@qq.com



王国民, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。

Email: chqwg@163.com

“肉制品加工与贮藏”专题征稿

随着生活质量的提高和人们饮食需求的多样化发展, 作为主要蛋白质来源的肉制品的需求量将会越来越大, 到 2015 年, 我国肉类产量将达到 8500 万吨, 同时国内外对肉制品加工技术研究的也在不断深入, 区别于传统肉制品的新型肉制品的研发使得肉制品具有更好的风味、更高的营养价值。但是在肉制品的加工及贮藏过程中也存在着诸如有害物质的产生、致病菌的存在等食品安全问题。

鉴于此, 本刊特别策划了“肉制品加工与贮藏”专题, 由东北农业大学的孔保华教授担任专题主编。孔保华教授现任东北农业大学食品学院副院长, 同时兼任中国畜产品加工常务理事, 肉品加工分会副主任, 中国农学会农产品加工分会常务理事, 黑龙江省食品科学学会常务理事, 中国农业机械学会农副产品加工分会副理事长, 黑龙江省天然产物工程学会副理事长, 黑龙江省发酵工程学会理事, 全国屠宰加工标准化技术委员会委员, 国家农产品加工技术研发体系畜产品加工专业委员会常务理事, 主要从事肉品科学、水产品科学和技术的研究。本专题主要围绕肉制品加工关键技术、肉制品加工副产物综合利用、新型肉制品研究开发(低盐、低脂、功能性肉制品等)、加工过程中有害物质的产生规律、调控机理和检测技术、肉制品中致病微生物的检测及防控措施、加工高新技术的应用、肉制品的质量安全研究和风险评估等方面或您认为领域内的有意义的内容进行论述, 计划在 2014 年 11 月出版

本刊编辑部及孔保华教授特邀请各位专家为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: tougao@chinafoodj.com

《食品安全质量检测学报》编辑部