

方正杰, 吴路明, 孙滕, 等. 竹木筷中过氧化氢在食品模拟物中迁移量的测定及其迁移规律的研究 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(18): 57-63. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021010084

FANG Zhengjie, WU Luming, SUN Teng, et al. Determination of Hydrogen Peroxide Migration Amount from Bamboo and Wooden Chopsticks to Food Simulants and Its Migration Law[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(18): 57-63. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021010084

· 研究与探讨 ·

竹木筷中过氧化氢在食品模拟物中迁移量的测定及其迁移规律的研究

方正杰, 吴路明, 孙滕, 孟东*

(徐州市质量技术监督综合检验检测中心, 江苏徐州 221000)

摘要:目的: 建立过氧化氢在不同食品模拟物中的测定方法, 研究竹木筷中过氧化氢在不同食品模拟物中的迁移量及其迁移规律。方法: 应用分光光度法测定过氧化氢, 以不同食品模拟物(水基非酸性食品模拟物、水基酸性食品模拟物、酒精类食品模拟物、油基食品模拟物)中过氧化氢的质量对吸光度建立标准曲线, 以相关系数、准确度和精密度为考察指标进行方法学验证; 以食品模拟物的种类、迁移时间、迁移次数和迁移温度为考察因素, 初步探索竹木筷中过氧化氢在食物模拟物中的迁移规律。结果: 不同食品模拟物中过氧化氢建立的标准曲线相关系数均大于 0.999, 加标回收率范围 84%~113%, 加标平行样品间相对偏差(RSD)均小于 10%。相同条件下, 竹木筷中过氧化氢在油基模拟物中的迁移量最小; 竹木筷中过氧化氢迁移存在一段快速迁移释放过程, 而后转换为长时间缓慢迁移释放; 过氧化氢的迁移为长时间反复迁移过程, 试验至第 8 次仍有过氧化氢的迁移; 随着温度的升高, 过氧化氢迁移量会显著增加。结论: 分光光度法测定竹木筷中过氧化氢在食品模拟物中迁移量准确可靠; 市场部分竹木筷在不同食品模拟物中存在不同程度的过氧化氢迁移检出; 其迁移规律为长时间, 反复迁移的过程, 增加温度可显著提高迁移速度; 100 °C 煮沸处理可有效降低竹木筷中的过氧化氢的再迁移量。

关键词: 竹木筷, 过氧化氢, 食品模拟物, 迁移规律

中图分类号: TS201.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2021)18-0057-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021010084



本文网刊:

Determination of Hydrogen Peroxide Migration Amount from Bamboo and Wooden Chopsticks to Food Simulants and Its Migration Law

FANG Zhengjie, WU Luming, SUN Teng, MENG Dong*

(Xuzhou Comprehensive Center for Inspection and Testing of Quality and Technical Supervision, Xuzhou 221000, China)

Abstract: Objective: Established a measurement method of hydrogen peroxide in different food simulants, studied the migration amount of hydrogen peroxide from bamboo and wooden chopsticks to different food simulants and its migration laws. Method: Used spectrophotometer to determine hydrogen peroxide, established a standard curve of hydrogen peroxide mass in different food simulants (water-based non-acid food simulators, water-based acid food simulators, alcohol food simulators, oil-based food simulators) and absorbance, used correlation coefficient, accuracy and precision as inspection indicators to verify the methodology, taking the type of the food simulants, time, frequency and temperature as investigating factors, the migration rule of hydrogen peroxide from bamboo and wooden chopsticks to the food simulants was initially explored. Result: The correlation coefficient of the obtained standard curve was greater than 0.999, the recovery rate of standard addition was 84%~113%, the maximum relative deviation (RSD) between spiked parallel samples were all less than 10%. The migration amount of hydrogen peroxide from bamboo and wood chopsticks to the oil-based simulant was

收稿日期: 2021-01-13

基金项目: 江苏省质量技术监督局科技项目(KJ168376)。

作者简介: 方正杰(1986-),男,硕士,工程师,研究方向:食品相关类产品、轻工类产品的检验检测方法和技术,E-mail: 425047769@qq.com。

* 通信作者: 孟东(1968-),男,本科,高级工程师,研究方向:食品及食品相关类产品的检验检测方法和技术,E-mail: 949400966@qq.com。

smallest under the same conditions, the migration of hydrogen peroxide from bamboo and wooden chopsticks had a short rapid release process, and then converted to a long-term slow migration release, the migration was a long time repeated process, and there was still migration detected at the 8th time, as the temperature increased, the amount of migration increased significantly. Conclusion: Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide amount in different food simulants was accurate and reliable, hydrogen peroxide migration were detected in different food simulants of some bamboo and wood chopsticks by this method, its migration law was a long time and repeated process, the migration rate could be significantly increased by increased the temperature, the remigration amount of hydrogen peroxide in bamboo and wood chopsticks could effectively lowered by boiled in water at 100 °C.

Key words: bamboo and wooden chopsticks; hydrogen peroxide; food simulants; migration law

筷子作为中餐餐具的典型代表,与老百姓的一日三餐息息相关。作为食品接触材料,筷子的质量直接关系到老百姓的身体健康。随着时代的进步,筷子已不仅仅是作为餐具,还要满足美观、时尚、个性化等多样化的消费需求,这促使筷子生产工艺也从简单的切削向漂白、防霉防腐处理、涂饰等现代化生产工艺过渡^[1-3]。受生长条件、采伐季节、竹龄等影响,竹木表面和内部颜色差异较大,若选用均色的竹木材作为筷子生产原料则会使生产效率及加工利用率较低、生产成本较高,因此,进行适当的漂白可提高竹木利用率并增强其观赏性^[2]。目前,竹材漂白常见的漂白剂有硫磺、双氧水等^[3-4]。目前在我国,适用于筷子的产品质量标准有 GB/T 24398-2009《植物纤维一次性筷子》^[5]、GB/T 19790.1-2005《一次性筷子第1部分:木筷》^[6]、GB/T 19790.2-2005《一次性筷子第2部分:竹筷》^[7],对可重复使用的竹木筷没有相应的标准要求。另外,GB/T 19790.1-2005、GB/T 19790.2-2005 仅对二氧化硫浸出量(以 SO₂ 计)做出了限量规定,导致其他漂白剂,如过氧化氢有被滥用的趋势^[8]。

过氧化氢为无色透明液体,是一种强氧化剂,是世界卫生组织公布的致癌物之一,会刺激甚至会严重损伤人体肺部,可导致人体 DNA 损伤、或加重白内障等眼部疾病、胃肠道损伤等,长期或过量摄入会严重威胁人体健康^[9-11]。因此,本文拟探索竹木筷中过氧化氢在不同食品模拟物中的迁移量及其迁移规律,以期将来筷子产品标准的制修订提供技术支持。目前,过氧化氢的检测方法有试纸法^[12-13]、碘量法^[14]、分光光度法^[15-18]、荧光分光光度法^[19]、电化学法^[20-22]、荧光探针法^[23-24]、高效液相色谱法^[25-26],其中,分光光度法具有操作简单,抗干扰强,成本低,检测限低,灵敏度高,稳定性好等优点^[15-18],因此本文选用了分光光度法测定竹木筷中过氧化氢在食品模拟物中的迁移量。方法利用迁移液中过氧化氢在酸性条件下与钛离子生成稳定橙色络合物,其在 430 nm 处的吸收度与迁移液中过氧化氢浓度成正比的原理,进行定量检测。方法避免了不同食品模拟物中可能存在的氧化还原类物质对测定干扰的问题,准确可靠,应用该方法对竹木筷中过氧化氢在不同条件下的迁移规律做了初步探索和研究。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

竹木筷 共 8 款,其中,可重复使用竹木筷 4 款,编号为 1~4 号;一次性竹筷 4 款,编号为 5~8 号,8 款筷子均为市场上随机采购,所选样品均标注为天然无涂层处理表面均无涂层;高锰酸钾 分析纯,上海苏懿化学试剂有限公司;过氧化氢 30%~32% 德国 CNW;二氧化钛 优级纯,ACROS;硫酸铵、浓硫酸 优级纯,永华化学科技(江苏)有限公司;钛溶液(1.00 g 二氧化钛、4.00 g 硫酸铵于 250 mL 锥形瓶,加入 100 mL 浓硫酸,置于 150 °C 条件下恒温 15~16 h,冷却后以 400 mL 水稀释,最后用滤纸过滤,清液备用);三氯甲烷 优级纯,上海凌峰化学试剂有限公司;冰乙酸 优级纯,国药集团化学试剂有限公司;三氯甲烷-冰乙酸混合液(体积比 40/60,量取 40 mL 三氯甲烷,加 60 mL 冰乙酸,混匀)。

FA224 型电子天平 上海舜宇恒平科学仪器有限公司;HH-6 型数显电子恒温水浴锅 常州国华电器有限公司;UV-6100 型紫外可见分光光度计 上海元析仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 食品模拟物的选择 选择超纯水作为水基非酸性食品模拟物;选择 4% 乙酸作为水基酸性食品模拟物,选择 50% 乙醇作为酒精类食品模拟物,选择橄榄油作为油基食品模拟物^[27]。

1.2.2 实际样品检测

1.2.2.1 标准溶液的配制 过氧化氢标准储备液:吸取 30% 过氧化氢 1 mL 于 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,混匀。吸取 20.00 mL 过氧化氢储备液于 250 mL 锥形瓶中,加入 10% 硫酸溶液 25 mL,用高锰酸钾标准溶液(0.100 mol/L)滴定至微红色。

过氧化氢标准储备液的浓度,按公式(1)计算:

$$C = \frac{17.01 \times f \times V_1}{20.00} \quad \text{式(1)}$$

式中:C 表示过氧化氢储备液浓度,单位 mg/mL;17.01 表示每毫升高锰酸钾($c=1/5 \text{ KMnO}_4=0.100 \text{ mol/L}$)标准溶液相当于过氧化氢的质量,单位 mg/mL;f-高锰酸钾标准溶液的浓度系数,为实际高锰酸钾标准溶液的浓度与理论浓度值 0.100 mol/L 的比值;

V_1 表示滴定所用高锰酸钾标准溶液的体积, 单位 mL。

过氧化氢标准使用液: 定量移取上述标定的过氧化氢标准储备液, 分别用不同的食品模拟物(纯水、4% 乙酸、50% 乙醇)稀释配制成 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的过氧化氢标准使用液。

1.2.2.2 标曲的制作 标准曲线 1: 吸取 0.00、0.25、0.50、1.00、2.50、5.00、7.50、10.0 mL 过氧化氢标准使用液(相当于 0、5、10、20、50、100、150、200 μg 过氧化氢), 分别置于 25 mL 带塞比色管中, 各加入钛溶液 5.0 mL, 分别用相应的食品模拟物(纯水、4% 乙酸、50% 乙醇)定容至 25 mL, 摇匀, 放置 10 min。用 5 cm 比色皿, 以空白管调节零点, 于波长 430 nm 处测定吸光度。以标准系列的过氧化氢质量(μg)对吸光度绘制标准曲线。不同介质(纯水、4% 乙酸、50% 乙醇)的该标准曲线分别适用水基非酸性食品模拟物、水基酸性食品模拟物、酒精类食品模拟物中过氧化氢含量的测定。

标准曲线 2: 吸取 10.00 mL 油基模拟物(橄榄油)于 50 mL 带塞比色管中, 加入 20 mL 三氯甲烷-冰乙酸混合液, 轻轻振摇使样品完全溶解, 分别吸取 0.00、0.25、0.50、1.00、2.50、5.00、7.50、10.0 mL 过氧化氢标准使用液(纯水稀释), 准确加入钛溶液 5.0 mL, 用纯水定容至 50 mL, 放置 10 min。取上层水相, 用 5 cm 比色皿, 以空白管调节零点, 于波长 430 nm 处测定吸光度。以标准系列的过氧化氢质量(μg)对吸光度绘制标准曲线。该标准曲线适用于油基食品模拟物中过氧化氢含量的测定。

1.2.2.3 方法准确度、精密度实验 根据标准 GB 5009.156-2016《食品安全国家标准食品接触材料及制品迁移实验预处理方法通则》^[28] 附录 D 方法测量并计算所选样品表面积, 按照 6 dm^2/L 加入已达到实验温度的食品模拟物, 并使样品全部浸没食品模拟物中; 迁移条件: 迁移温度 70 $^{\circ}\text{C}$ 、迁移时间 2 h。

取 1 号样品 9 份, 三个样品一组, 分为三组, 三组分别按低、中、高加入过氧化氢标准溶液(200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 过氧化氢标准溶液分别加入 0.1、0.4、0.8 mL), 同 1.2.2.2 操作, 加入水基非酸性食品模拟物进行迁移实验, 最终测定迁移液中过氧化氢含量, 并计算加标回收率和加标平行样品间的最大相对偏差; 另取 2 号样品 9 份, 同上述操作, 加入 4% 乙酸溶液进行迁移实验, 测定样品在水基酸性食品模拟物中的加标回收率和精密度; 另取 3 号样品 9 份, 同上述操作, 加入 50% 乙醇进行迁移实验, 测定样品在酒精类食品模拟物中的加标回收率和精密度; 另取 4 号样品 9 份, 同上述操作, 加入橄榄油进行迁移实验, 测定样品在油基食品模拟物的加标回收率和精密度。

1.2.2.4 实际样品迁移量测试 将 1~8 号样品分别浸入 4 种食品模拟物中, 在迁移温度 70 $^{\circ}\text{C}$ 、迁移时间 2 h 下, 检测过氧化氢迁移量。

1.2.3 过氧化氢迁移规律的研究

1.2.3.1 不同介质中迁移量实验 取 1 号、2 号、3 号、4 号样品各 12 份, 每个编号样品均按三个样品一组, 各分为四组, 四组样品分别加入超纯水、4% 乙酸溶液、50% 乙醇溶液、橄榄油, 按实验方法进行迁移实验(40 $^{\circ}\text{C}$ 、2 h), 并分别测定迁移液中过氧化氢含量。

1.2.3.2 时间-迁移量实验 取 1 号、2 号、3 号、4 号样品各 3 份, 按样品编号分为四组, 四组样品均加入超纯水, 通过控温水浴锅稳定迁移温度 40 $^{\circ}\text{C}$, 进行持续迁移实验, 在 1、2、4、6、12、24、48 h 分别取 10 mL 迁移液用于测定过氧化氢含量, 同时用超纯水补齐迁移体积。

1.2.3.3 多次迁移实验 取 1 号、2 号、3 号、4 号样品各 3 份, 按样品编号分为四组, 四组样品均加入超纯水, 通过控温水浴锅稳定迁移温度 40 $^{\circ}\text{C}$, 进行多次迁移实验, 每隔 2 h 将迁移液全部转移并测定过氧化氢含量, 同时用超纯水清洗样品, 按迁移体积重新加入超纯水再次迁移。

1.2.3.4 温度-迁移量实验 取 1 号、2 号、3 号、4 号样品各 15 份, 每个编号样品均按三个样品一组, 各分为五组, 五组样品均加入超纯水作为迁移液, 用控温水浴锅分别控温至 20、40、60、80、100 $^{\circ}\text{C}$ 进行迁移实验 2 h, 并分别测定迁移液中过氧化氢含量。

1.2.3.5 沸水浴验证实验 取 1 号、2 号、3 号、4 号样品各 6 份, 每个编号样品均按三个样品一组, 各分为两组, 其中一组直接加入超纯水, 直接进行迁移实验(40 $^{\circ}\text{C}$ 、2 h); 另一组样品于沸水浴中处理 2 h 后, 加入超纯水, 于相同条件下(40 $^{\circ}\text{C}$ 、2 h)进行迁移实验; 分别测定迁移液中过氧化氢含量。

1.2.4 过氧化氢迁移量的计算 非油基食品模拟物: 迁移实验结束, 立即吸取 10.00 mL 迁移液于 25 mL 带塞比色管中, 各加入钛溶液 5.0 mL, 用水定容至 25 mL, 摇匀, 放置 10 min。用 5 cm 比色管调节零点, 于波长 430 nm 处测吸光度, 同时做试剂空白实验。

油基食品模拟物: 吸取 10.00 mL 油基迁移物于 50 mL 带塞比色管中, 加入 20 mL 三氯甲烷-冰乙酸混合液, 轻轻振摇使样品完全溶解, 准确加入钛溶液 5.0 mL, 用纯水定容至 50 mL, 摇匀, 放置 10 min, 取上层水相, 用 5 cm 比色皿调节零点, 于波长 430 nm 处测吸光度, 同时用空白的油基(橄榄油)做试剂空白实验。

结果计算: 迁移液中过氧化氢的含量, 按公式(2)计算:

$$X = \frac{x_1 - x_0}{V} \quad \text{式 (2)}$$

式中: X 表示迁移液中过氧化氢含量, 单位 $\mu\text{g}/\text{mL}$; x_1 表示试样测定液中过氧化氢的质量, 单位 μg ; x_0 表示试剂空白中过氧化氢的质量, 单位 μg ; V 表示试样处理液总体积, 单位 mL。

1.3 数据处理

本文平行及重复实验数据的表示形式为 Mean±SD, 数据统计分析采用 Excel 2010 办公软件; 绘图采用 Origin8.0 软件处理。

2 结果与分析

2.1 方法学验证

2.1.1 标准曲线与检出限 如前所述, 配制过氧化氢在不同食品模拟物中的标准曲线, 以标准系列中过氧化氢质量(μg)对吸光度绘制标准曲线, 过氧化氢含量在 0~200 μg 范围内呈线性关系, R^2 均大于 0.999, 线性关系良好。以扣除空白值后与 0.01 吸光度对应的含量值作为方法检出限, 各食品模拟物中过氧化氢的检出限见表 1。

2.1.2 方法准确度、精密度测试 通过测试样品的加标回收率和加标平行样品间的相对偏差(RSD)分别验证方法的准确度和精密度, 结果见表 2。由表 2 可知, 各食品模拟物中的加标回收率在 84%~113% 之间, 加标平行样品间相对偏差 $RSD \leq 10\%$, 表明该方法准确可靠, 适用于过氧化氢在四种食品模拟物中

迁移量的测定。

2.2 实际样品测试

采用本研究方法检测了市场随机购买的八种不同品牌竹木筷, 检测结果见表 3。编号为 1~4 号样品为可重复使用竹木筷, 其不同食品模拟物中过氧化氢均有不同程度的检出; 编号为 5~8 号样品为一次性竹木筷, 其中 2 款产品中存在不同程度的过氧化氢检出。

由不同产品中过氧化氢的检出结果推断, 目前竹木筷的生产过程中存在使用过氧化氢进行漂白现象; 两种类型的不同产品中过氧化氢的迁移量无明显相关性, 推断竹木筷中过氧化氢迁移量与产品类型无直接相关; 本研究所选 8 款产品中, 可重复使用竹木筷中过氧化氢的检出率较高, 且可重复使用竹木筷的使用时间长、接触环境多样, 其中的过氧化氢更易在不同使用环境下发生迁移, 因此, 后续试验选用了 1~4 号样品研究竹木筷中过氧化氢的迁移规律。

2.3 迁移规律的研究

2.3.1 不同介质中的迁移量实验 因筷子预期接触

表 1 不同食品模拟物中过氧化氢的标准曲线与检出限

Table 1 Standard curves and detection limits of hydrogen peroxide in different food simulants

食品模拟物	线性方程	决定系数 R^2	方法检出限(μg)
水基非酸性食品模拟物(超纯水)	$y=0.0206x+0.0022$	0.9992	0.49
水基酸性食品模拟物(4%乙酸)	$y=0.0229x+0.0031$	0.9993	0.44
酒精类食品模拟物(50%乙醇)	$y=0.0297x+0.0044$	0.9993	0.34
油基食品模拟物(橄榄油)	$y=0.0195x+0.0025$	0.9991	0.52

表 2 方法回收率及测试精密度

Table 2 Recovery rate and test precision of the method

食品模拟物	加标量(μg)	回收量(μg)	加标回收率(%)	RSD(%)
水基非酸性食品模拟物(超纯水)	20.0	17.2±1.6	86±8	9
	80.0	75.4±5.4	94±7	7
	160	141±7.2	88±5	5
水基酸性食品模拟物(4%乙酸)	20.0	16.8±1.4	84±7	8
	80.0	71.7±3.2	90±4	5
	160	148±9.3	92±6	6
酒精类食品模拟物(50%乙醇)	20.0	17.9±1.4	90±7	8
	80.0	75.6±3.1	94±4	4
	160	151±7.0	94±4	5
油基食品模拟物(橄榄油)	20.0	22.7±2.2	113±11	10
	80.0	77.2±6.0	96±8	8
	160	147±10	92±6	7

表 3 实际样品测试结果

Table 3 Test results of actual sample

食品模拟物	样品测定结果($\mu\text{g/mL}$)							
	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号	8号
水基非酸性食品模拟物(超纯水)	3.57±0.18	2.85±0.25	7.34±0.29	1.43±0.13	ND	3.28±0.17	ND	1.07±0.05
水基酸性食品模拟物(4%乙酸)	3.76±0.14	2.71±0.22	7.84±0.27	1.28±0.12	ND	3.41±0.15	ND	1.12±0.11
酒精类食品模拟物(50%乙醇)	3.41±0.10	2.94±0.21	7.57±0.18	1.37±0.12	ND	3.55±0.11	ND	1.33±0.12
油基食品模拟物(橄榄油)	0.67±0.12	0.54±0.09	1.07±0.11	ND	ND	0.57±0.10	ND	ND

注: “ND”代表未检出。

的食品种类繁多, 因而研究其不同介质中过氧化氢的迁移规律非常必要, 实验测试了 1~4 号样品在不同介质中过氧化氢的迁移量, 结果统计见图 1。实验结果, 1~4 号样品中过氧化氢在水基非酸性食品模拟物、水基酸性食品模拟物、酒精类食品模拟物中的迁移量范围分别为 3.41~3.76、2.71~2.94、7.34~7.84 和 1.28~1.43 mg/L, 同一样品结果间无显著性差异; 而样品在油基模拟物中的迁移量仅为其他基体模拟物的 14%~21%, 迁移量显著较小, 这可能与过氧化氢的水溶属性有关; 不同编号样品在同一介质中的迁移量大小规律一致, 分析原因为不同介质中过氧化氢的迁移量均与样品本身的过氧化氢残留量相关。

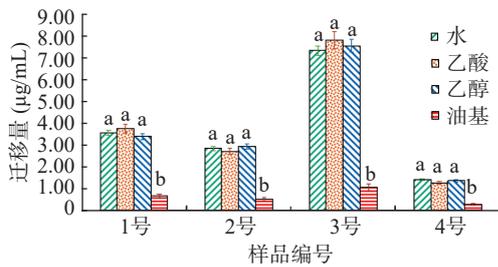


图 1 过氧化氢-不同食品模拟物的迁移对比图
Fig.1 Comparison of hydrogen peroxide migration in different food simulants

注: 不同小写字母表示同款竹筷不同介质中过氧化氢迁移量差异显著($P < 0.05$); 图 3、图 5 同。

2.3.2 时间-迁移量实验 由本研究 2.3.1 章节可知, 同一样品在水基非酸性、水基酸性、酒精类食品模拟物中的迁移量无显著性差异, 且在油基模拟物中的迁移量显著较小($P < 0.05$), 因而本试验选用竹木筷预期接触最多的水基非酸性食品模拟物进行研究; 同时考虑到过氧化氢高温会有不同程度的分解, 接触条件设置为 40 °C, 避免因过氧化氢分解造成对迁移规律研究的影响。

实验测试了样品在稳定迁移条件下(超纯水、40 °C) 时间-过氧化氢的迁移曲线, 结果统计见图 2。

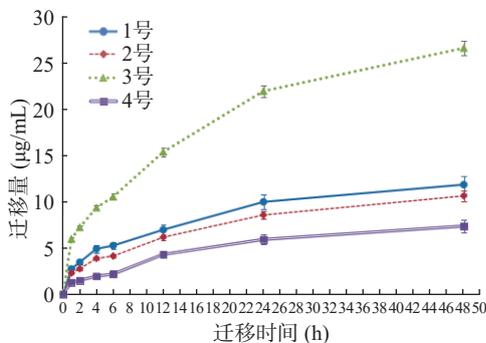


图 2 时间-过氧化氢迁移曲线
Fig.2 Migration curves of hydrogen peroxide-time

实验结果, 水基模拟物中, 不同编号样品中过氧化氢的时间释放曲线类似, 前 4 h 为快速迁移释放过程, 其释放量接近 48 h 释放量的 40%, 而后转换为长时间缓慢的迁移释放过程, 迁移试验至 48 h, 仍有少

量过氧化氢的持续迁移释放。分析原因为, 竹木筷使用过氧化氢漂白大多采用浸泡工艺, 过氧化氢通过渗透在竹木筷的不同深度均有残留, 表层残留的过氧化氢更易迁移释放, 其释放速度较快, 表现为快速迁移释放过程, 而深层过氧化氢的迁移释放则需充分浸泡, 且迁移过程需通过竹木的密质纤维结构, 释放速度较慢, 为缓慢迁移释放过程。

2.3.3 多次迁移实验 除一次性竹木筷外, 其他类竹木筷在实际生活中大多为重复使用, 因而实验通过测试样品在稳定迁移条件下(超纯水、40 °C、2 h)的多次迁移, 研究竹木筷中过氧化氢随迁移次数增加(重复使用)的迁移规律; 测试统计结果见图 3。

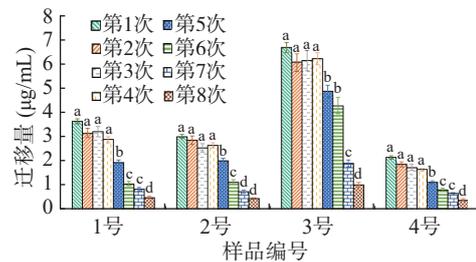


图 3 过氧化氢-迁移次数曲线
Fig.3 Migration curves of hydrogen peroxide-migration times

如图 3 可知, 竹木筷中过氧化氢的迁移为长时间反复迁移过程, 其中前 4 次的迁移量较大, 结果无显著性差异, 而后会逐渐降低, 第 8 次迁移实验仍有过氧化氢的迁移释放。竹木筷使用过氧化氢溶液进行浸泡漂白过程中, 过氧化氢通过渗透在竹木筷的不同深度均有残留, 不同深度残留的过氧化氢在使用过程中会不断迁移释放, 多次迁移释放的过氧化氢可被人体不断摄入, 造成健康危害; 实际生活中, 对竹木筷的简单清洗和浸泡并不能降低其中过氧化氢的单次迁移量。

2.3.4 温度-迁移量实验 通过改变迁移温度, 测试样品在超纯水中的过氧化氢迁移量的变化, 研究竹木筷中过氧化氢随温度变化的迁移规律; 测试统计结果见图 4。实验结果, 竹木筷中过氧化氢在不同温度下迁移量存在显著差异($P < 0.05$), 随着温度的升高, 迁移量显著增加($P < 0.05$), 20 °C 条件下, 1~4 号样品迁移量范围在 0.43~2.76 mg/L, 温度升高至 80 °C 条件下, 迁移量显著增加至 11.5~27.5 mg/L($P < 0.05$), 迁

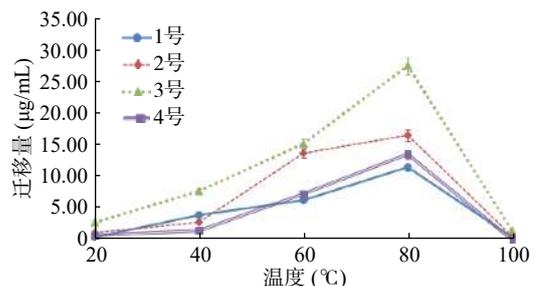


图 4 温度-过氧化氢迁移曲线
Fig.4 Migration curves of hydrogen peroxide-temperature

移速度最大增加了数十倍; 100 ℃ 条件下迁移量测定结果显著降低, 分析原因为过氧化氢高温不稳定, 迁移释放的过氧化氢在高温条件下快速分解。

2.3.5 沸水浴验证实验 温度-迁移量实验给予了竹木筷实际使用过程中一个很好的先处理思路, 实验通过将样品于沸水浴中处理 2 h 后, 测定其再迁移量, 进行进一步验证; 测试统计结果见图 5。如图 5 可知, 不同编号样品经沸水浴处理后的过氧化氢再迁移量均显著降低 ($P < 0.05$), 仅为原样品迁移量的 10%~20%; 沸水浴可促使竹木筷中过氧化氢的快速迁移和分解, 进而显著降低过氧化氢的再迁移量 ($P < 0.05$)。沸水浴实验给予了该类产品在生活使用中一个很好的先处理方式, 竹木筷在实际使用前可通过沸水煮沸一段时间, 大大降低其中过氧化氢的再迁移量, 从而降低过氧化氢摄入造成人体健康的不利影响。

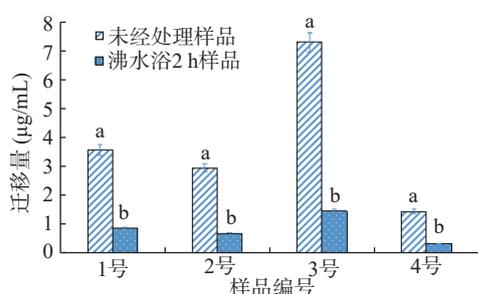


图5 沸水浴 2 h 处理样品中过氧化氢迁移对比图

Fig.5 Comparison of hydrogen peroxide migration in samples treated with boiling water for 2 h

3 结论

本研究根据过氧化氢在酸性条件下与钛离子生成稳定橙色络合物的特性, 使用分光光度法测定竹木筷中过氧化氢在水基非酸性食品模拟物、水基酸性食品模拟物、酒精类食品模拟物、油基类食品模拟物中的迁移量。与常规的碘量法相比, 该方法避免了测定过程中可能存在的氧化还原类物质干扰的问题, 同时克服了油基类食品模拟物中过氧化值对过氧化氢测定的影响, 方法准确可靠。

经实验测定, 发现市场上部分竹木筷中, 确实含有残留的过氧化氢, 且在不同的食品模拟物中存在不同程度的迁移, 竹木筷中过氧化氢在水基非酸性食品模拟物、水基酸性食品模拟物、酒精类食品模拟物中的迁移量明显高于油基模拟物中的迁移量; 竹木筷中过氧化氢迁移呈现短期快速迁移释放的过程, 而后转换为长期缓慢的迁移释放, 具有长期反复迁移的特点; 增加接触温度能显著提高筷子中的过氧化氢迁移速度; 筷子经沸水煮沸处理后, 能明显降低其中过氧化氢的再迁移量; 在生活使用过程中, 竹木筷在实际使用前通过沸水煮沸一段时间, 可降低过氧化氢摄入造成人体健康的不利影响。

参考文献

[1] 禄春强, 孙衍, 沈霞. 筷子安全危害源分析[J]. 食品安全质

量检测学报, 2019, 10(12): 3679-3682. [Lu C Q, Sun Y, Shen X. Hazard analysis of chopstick safety[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2019, 10(12): 3679-3682.]

[2] 杨永前, 张雪仑, 何凤等. 慈竹竹片漂白机理及其工艺研究[J]. 农村科学实验, 2020, 8: 100-103. [Yang Y Q, Zhang X L, He F, et al. Study on bleaching mechanism and technology of Neosinocalamus[J]. Rural Scientific Experiment, 2020, 8: 100-103.]

[3] 方正杰, 石丽珠, 吴路明. 筷子中有害物质分析及检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(18): 6494-6503. [Fang Z J, Shi L Z, Wu L M. Research progress on analysis and detection methods of harmful substances in chopsticks[J]. Journal of food safety and quality inspection, 2020, 11(18): 6494-6503.]

[4] 鲍敏振, 陈玉和, 李能, 等. 竹材防腐技术的研究现状及发展趋势[J]. 西北林学院学报, 2019, 34(6): 197-201, 239. [Bao M Z, Chen Y H, Li N, et al. Research Status and development trend of bamboo anticorrosion technology[J]. Journal of Northwest Forestry College, 2019, 34(6): 197-201, 239.]

[5] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 24398-2009 植物纤维一次性筷子[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009. [Standardization Administration of China. GB/T 24398-2009 Fiber plants disposable chopsticks[S]. Beijing: China Standards Press, 2009.]

[6] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 19790.1-2005 一次性筷子第1部分: 木筷[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005. [Standardization Administration of China. GB/T 19790.1-2005 Disposable chopsticks-part 1: Wooden Chopsticks[S]. Beijing: China Standards Press, 2005.]

[7] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 19790.2-2005 一次性筷子第2部分: 竹筷[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005. [Standardization Administration of China. GB/T 19790.2-2005 Disposable Chopsticks Part 2: Bamboo Chopsticks[S]. Beijing: China Standards Press, 2005.]

[8] 潘争光, 陈丰云, 贺磊, 等. 一次性竹木筷产品质量安全风险分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(24): 6390-6394. [Pan Z G, Chen F Y, He L, et al. Risk analysis on quality and safety of disposable bamboo and wooden chopsticks[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2018, 9(24): 6390-6394.]

[9] 丁宇, 杨磊, 王晨光, 等. 食品级过氧化氢在细胞水平的毒理学研究[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(23): 198-201. [Ding Y, Yang L, Wang C G, et al. Toxicological study of food grade hydrogen peroxide at the cellular level[J]. Food Research and Development, 2017, 38(23): 198-201.]

[10] 江国虹, 杨溢, 白世基, 等. 一起过氧化氢污染学生奶事件的调查报告[J]. 中华预防医学杂志, 2003, 37(5): 391. [Jiang G H, Yang Y, Bai S J, et al. Investigation report on an incident of hydrogen peroxide pollution in student milk[J]. Chinese Journal of Preventive Medicine. 2003, 37(5): 391.]

[11] 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): 64, 45. [Shi J, Wang J M, Meng Y J, et al. Food grade hydrogen peroxide and its application in food industry[J]. Chinese Food Additives, 2009(4): 64, 45.]

[12] 程楠, 董凯, 何景, 等. 食品中过氧化氢残留快速检测试纸的研制与应用[J]. 农业生物技术学报, 2013, 21(12): 1403-1412.

- [Cheng N, Dong K, He J, et al. Development and application of test paper for rapid determination of hydrogen peroxide residue in food[J]. *Journal of Agricultural Biotechnology*, 2013, 21(12): 1403-1412.]
- [13] 王志琴, 王军, 薛正芬, 等. 牛奶掺过氧化氢快速检测试纸研制[J]. *草食家畜*, 2010(3): 26-28. [Wang Z Q, Wang J, Xue Z F, et al. Development of test paper for rapid detection of milk adulterated with hydrogen peroxide[J]. *Herbivorous Livestock*, 2010(3): 26-28.]
- [14] 李梦瑶, 翟晨, 何景, 等. 食品中过氧化氢快速定量检测的研究及应用[J]. *现代食品*, 2019(12): 158-163. [Li M Y, Zhai C, He J, et al. Study and application of rapid quantitative determination of hydrogen peroxide in food[J]. *Modern Food*, 2019(12): 158-163.]
- [15] Zhou Biyan, Wang Jihua, Guo Zhenfei, et al. A simple colorimetric method for determination of hydrogen peroxide in plant tissues[J]. *Plant Growth Regulation*, 2006, 49(29): 113-118.
- [16] 金露, 汪倩, 虞选柯, 等. 固体试剂比色法测定食品中过氧化氢的研究[J]. *食品研究与开发*, 2014, 35(4): 75-78. [Jin L, Wang Q, Yu X K, et al. Study on determination of hydrogen peroxide in food by solid reagent colorimetry[J]. *Food Research and Development*, 2014, 35(4): 75-78.]
- [17] 覃大元, 刘兴举, 李波. 食品中双氧水残留含量的快速测定[J]. *食品安全导刊*, 2013(5): 31-32. [Tan D Y, Liu X J, Li B. Rapid determination of hydrogen peroxide residue in food[J]. *Food Safety Guide*, 2013(5): 31-32.]
- [18] 韩莉, 陶蕊, 张义明, 等. 两种过氧化氢检测方法的对比研究[J]. *现代化工*, 2014, 34(4): 165-167. [Han L, Tao H, Zhang Y M, et al. Comparison of two methods for determination of hydrogen peroxide[J]. *Modern Chemical Industry*, 2014, 34(4): 165-167.]
- [19] 方馨, 吴秀明, 王光丽. 基于石墨相氮化碳的荧光法检测过氧化氢[J]. *分析实验室*, 2016, 35(4): 402-405. [Fang Q, Wu X M, Wang G L. Determination of hydrogen peroxide by fluorescence method based on graphite phase carbon nitride[J]. *Analytical Laboratory*, 2016, 35(4): 402-405.]
- [20] 程川川, 马保凯, 程永发, 等. 辣根过氧化物酶-金属有机骨架纳米纤维复合物生物传感器的制备及其用于食品中过氧化氢残留检测的研究[J]. *食品工业科技*, 2020, 48(8): 199-204. [Cheng C C, Ma B K, Cheng Y F, et al. Preparation of Horseradish Peroxidase Nanofiber biosensor and its application in the determination of hydrogen peroxide residues in food[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 48(8): 199-204.]
- [21] 陈林林, 范天娇, 李伟. 功能化纳米金修饰电极检测食品中 H_2O_2 的残留量[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(20): 212-217. [Chen L L, Fan T J, Li W. Determination of H_2O_2 residue in food by functionalized gold nanoparticles modified electrode[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(20): 212-217.]
- [22] 徐军军, 吴甜甜, 席慧婷, 等. 一种新型过氧化氢传感器的构建及其在牛奶中的应用[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(22): 253-259. [Xu J J, Wu T T, Xi H T, et al. Construction of a novel hydrogen peroxide sensor and its application in milk[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(22): 253-259.]
- [23] 董哲, 邢天华. 铜纳米粒子的制备及在食品中 H_2O_2 残留量的测定[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(8): 290-293. [Dong Z, Xin T H. Preparation of copper nanoparticles and determination of H_2O_2 residue in food[J]. *New Materials for Chemical Industry*, 2020, 48(8): 290-293.]
- [24] Yun Long Zeng, Ya Jing Wang, Zhong Hua Su, et al. Determination of hydrogen peroxide residue in food using CdS quantum dots as fluorescence probes[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 455(1528): 1189-1194.
- [25] Anastasia S, Anna D, Sergey V, et al. Method for determination of hydrogen peroxide in adulterated milk using high performance liquid chromatography[J]. *Food Chemistry*, 2019, 283(15): 431-436.
- [26] Tarvin M, Mccord B, Mount K, et al. Analysis of hydrogen peroxide field samples by HPLC/FD and HPLC/ED in DC mode[J]. *Forensic Sci Int*, 2011, 209(1): 166-172.
- [27] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 31604.1-2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移实验通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015. [National Health and Family Planning Commission. GB 31604.1-2015 National Standards for Food Safety General Rules for migration testing of food contact materials and products[S]. Beijing: China Standards Press, 2015.]
- [28] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.156-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移实验预处理方法通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [National Health and Family Planning Commission. GB 5009.156-2016 National Standards for Food Safety General Rules for pretreatment methods of migration test of food contact materials and products[S]. Beijing: China Standards Press, 2016.]