

调查研究

海蜇中铝限量标准探讨及安全食用建议

叶湖, 陈英, 赵晓峰, 陆俊, 纪丽君

(苏州市产品质量监督检验所, 江苏 苏州 215140)

摘要:目的 探讨海蜇产品铝含量超标情况和安全风险, 研究降低海蜇产品铝含量的食用方法。方法 依据 SC/T 3210—2001 和 GB/T 23374—2009 标准, 分别检测 51 个批次海蜇产品中明矾含量和铝含量; 采用水浸泡法和弱酸浸泡法除铝, 通过正交试验进行条件优化。结果 由于标准的不同, 检测结果显示明矾含量合格率 100%, 而铝含量合格率 0%。正交试验结果显示, 以 500 ml 1% 醋酸溶液浸泡 20 g 海蜇的比例浸泡 6 h, 可将铝残留量(湿基)降至 57 mg/kg。结论 为保证食品安全, 应加快标准修订, 实现生产标准和卫生标准的无缝衔接; 对于生产者, 建议在即食海蜇生产中增加弱酸浸泡工序; 对于消费者, 建议食用非即食海蜇前将清水浸泡的传统方法改为食醋浸泡以降低铝的风险。

关键词:海蜇; 铝; 明矾; 浸泡; 食品安全; 限量标准; 食品添加剂

中图分类号: R155; O614.31; O657.6 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2013)03-0268-04

Discussion of standard limit of aluminium for jellyfish products and safety guidelines

Ye Hu, Chen Ying, Zhao Xiaofeng, Lu Jun, Ji Lijun

(Suzhou Institute of Supervision and Inspection on Product Quality, Jiangsu Suzhou 215140, China)

Abstract: Objective To investigate the risk of excessive aluminum residue in jellyfish and research the way to deduce the content of aluminum in jellyfish products. **Methods** The content of alum and aluminum in 51 batches of jellyfish products were determined according to SC/T 3210 - 2001 and GB/T 23374 - 2009, respectively. The methods for aluminum reduction in jellyfish were studied by soaking the jellyfish in water or weak acid. The soaking conditions were optimized by orthogonal test consisting of three factors at three different levels. **Results** The results showed that the content of alum in all samples were qualified, while the unqualified rate of aluminum was 100%. The results of orthogonal test showed that the aluminum residues (wet weight) could be reduced to 57 mg/kg by soaking 20 g jellyfish products in 500 ml 1% acetic acid solution for 6 hours. **Conclusion** The standards should be revised to keep accordance to ensure food safety. Weak acid soaking was proposed for ready-to-eat jellyfish processing, while vinegar soaking was more effective to reduce the health risk of excessive aluminum for non-ready-to-eat jellyfish.

Key words: Jellyfish; aluminum; alum; soak; food safety; limit standards; food additive

铝具有神经毒性^[1]和生殖毒性^[2-4]。其对人体产生的毒性作用是缓慢、不易被觉察的, 然而造成的后果却是严重、不可恢复的^[2]。2006年, AO/WHO/JECFA(联合国粮食及农业组织世界卫生组织联合食品添加剂专家委员会)把铝的暂定每周可耐受摄入量(provisional tolerable weekly intake, PTWI)定为 1 mg/kg BW^[4-6]。

除药源性铝外, 人体中铝的主要来源是食物性铝和铝制炊具溶出的铝^[7]。含铝食品添加剂是食品中铝的主要来源之一, 我国生产和使用的含铝食

品添加剂主要是钾明矾(十二水合硫酸铝钾)和铵明矾(十二水合硫酸铝铵)^[5]。海蜇在生产过程中需要通过“三矾二盐”的加工工序脱去其中的水和毒性粘蛋白, 我国农业部在 SC/T 3210—2001《盐渍海蜇皮和盐渍海蜇头》^[8]中规定明矾的含量应在产品重量的 1.2% ~ 2.2% 范围内。卫生部在 GB 2760—2011《食品添加剂使用卫生标准》^[9]中规定可按生产需要适量使用明矾, 水产品及其制品中铝残留量应 ≤ 100 mg/kg(干样品, 以 Al 计)。

检测食品中铝的国标方法依据为 GB/T 5009.182—2003《面制品中铝的测定》^[10]和 GB/T 23374—2009《食品中铝的测定 电感耦合等离子体质谱法》^[11], 前者采用分光光度法。面制品中铝的残留量一般均 ≤ 100 mg/kg^[12-14], 处理后溶液加入显色剂后反应较好, 颜色梯度明显; 而海蜇中铝的

收稿日期: 2013-02-21

作者简介: 叶湖 男 工程师 研究方向为食品分析与检测

E-mail: xiaovalya@163.com

通信作者: 陈英 女 高级工程师 研究方向为食品分析与检测

E-mail: suzhouchenying@163.com

残留量大,显色剂显色后溶液颜色很深,颜色梯度不明显,并且高浓度和低浓度的重现性比较差。所以分光光度法很难满足目前大批量海蜇中铝的检测需要,而电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)更加适用^[15]。

本研究对江苏省范围内海蜇产品中的铝残留量进行了风险分析,研究了海蜇中铝超标的原因,力争从国标修订和如何安全食用海蜇产品两个角度提出合理化建议。

1 材料与方法

1.1 样品采集

对江苏省主要海蜇产地(包括盐城、南通等地)的企业成品库、商场、超市走访抽样检验,包括即食海蜇和非即食海蜇两种。对32家企业共计完成抽样检验51个批次(包括即食海蜇10个批次),其中生产加工环节12个批次,流通环节39个批次,流通环节所占比重为76.47%。

1.2 方法

1.2.1 明矾与铝的含量检测

根据SC/T 3210—2001^[8]规定检测明矾的含量;根据GB/T 23374—2009^[11]测定食品中铝的残留量,并依据GB 2760—2011《食品添加剂使用卫生标准》^[9]中铝限量标准进行评价。

安捷伦ICP-MS 7700X型等离子体质谱仪的工作条件如下:高频射发功率1 300 W,采样深度7.50 mm,载气流速1.20 L/min,等离子体氦气流量16.0 ml/min,雾化温度2 ℃,扫描方式为跳峰,重复扫描30次,样品重复测定3次。

1.2.2 自来水浸泡

模拟家庭中对非即食海蜇产品的处理方式,以自来水浸泡海蜇样品(样品中原始铝含量为491 mg/kg),观察除铝效果。浸泡条件主要考虑三个因素:浸泡时间、浸泡比例和海蜇宽度,各因素均取三水平。浸泡时间分别采用4、24和72 h,浸泡比例分别采用250、500和1 000 ml/10 g,海蜇宽度分别采用5、2和1 cm。不考察因素间的交互作用,故宜选用 $L_9(3^4)$ 正交表。

1.2.3 弱酸浸泡

以弱酸溶液(稀冰醋酸溶液)浸泡海蜇样品(样品中原始铝含量为355 mg/kg),观察除铝效果。以酸浓度(W)、浸泡时间(t)和浸泡比例(P)作为试验因素,酸浓度采用0.1%、0.5%和1%,浸泡时间采用2、4和6 h,浸泡比例采用250、500和1 000 ml/20 g,同样选用 $L_9(3^4)$ 正交表。

2 结果与分析

2.1 抽检结果与风险评价

本次共计检验批次为51批,明矾项目合格率100%,全部满足SC/T 3210—2001^[8]中规定的1.2%~2.2%明矾限量范围,见图1。

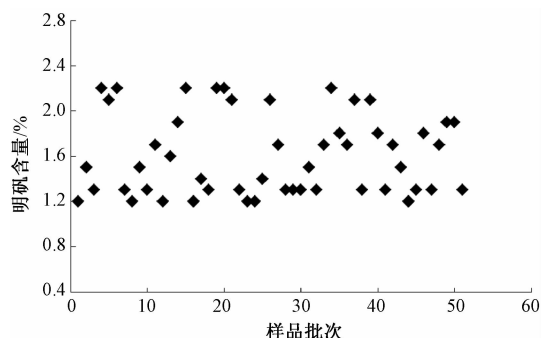


图1 51个批次海蜇产品中明矾含量

Figure 1 The alum content of 51 batches of jellyfish

51批海蜇中的铝残留量全部超标,远大于GB 2760—2011^[9]中规定的铝残留量(干样品,以Al计) ≤ 100 mg/kg的限量值,不合格率为100%。由于海蜇含水率高,试样经干燥处理后本体萎缩严重,致使铝残留量极高,本试验检测结果以湿基计算,见表1。相对于非即食海蜇,即食海蜇一般增加了浸泡、冲洗等工序,但是从试验数据分析,即食海蜇与非即食海蜇的铝残留量没有太大差别。

表1 51个批次海蜇产品中铝残留量(湿基,以Al计)

Table 1 The residue of aluminum in the 51 batches of jellyfish

| 类别 | 铝残留量区间 (mg/kg) | 平均值 (mg/kg) |
|-------|-------------------|----------------|
| 即食海蜇 | 520 ~ 1 498 | 904.3 |
| 非即食海蜇 | 491 ~ 1 735 | 1 035.8 |

2.2 标准存在的问题和修订建议

通过对全省范围内海蜇产品的抽检,发现确实存在严重的铝残留量超标情况。此前,也有某些地区的调查研究表明,海蜇产品中存在铝残留量超标的情况^[16-17]。我国农业部从海蜇加工工艺及污染物限量的角度制定SC/T 3210—2001^[8],规定明矾的含量应在1.2%~2.2%范围内,已知硫酸铝钾的分子式为 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$,根据相对原子质量推算出铝的含量应在683.5~1 253.2 mg/kg范围内。而卫生部从人体健康危害的角度出发制定的GB 2760—2011^[9]规定,水产品及其制品(包括鱼类、甲壳类、贝类、软体类、棘皮类等水产品及其加工制品)中明矾的最大使用量为按生产需要适量使用,要求铝残留量应 ≤ 100 mg/kg(干样品,以Al计),两者之间存在衔接断层的问题。

基于海蜇产品本身的特性,目前尚未找到硫酸铝钾的替代物,因此在生产中需要添加一定量的明

矾(即硫酸铝钾),而生产中的适量添加却难以保证终产品中铝残留量 ≤ 100 mg/kg,更不易保证干样品中的铝残留量符合标准。研究认为 GB 2760—2011^[9]对海蜇(水母类水产加工及其制品)中铝残留量 ≤ 100 mg/kg(干样品,以 Al 计)的规定欠妥,应既考虑海蜇产品的消费习惯及铝的危害程度,又考虑生产需要,根据两个方面重新规定其限量较为适宜。

2.3 水的浸泡除矾效果

即食类海蜇的加工过程中,以水浸泡(清洗)是去除明矾、降低铝残留量的唯一途径。对于非即食类海蜇,消费者为了除去海蜇的咸涩口味,食用前一般会采用清水长时间浸泡(1~2 d)或切条浸泡(4~8 h)的方法除去海蜇中大量的沙子与盐矾。

在4、24和72 h三种浸泡时间下分别做3次试验,铝含量检测结果平均值分别为422、419、384 mg/kg,不难看出,铝含量随着浸泡时间的延长而逐步减小,但效果甚微。浸泡比例为500 ml/10 g、海蜇切条宽度为2 cm,浸泡72 h,是本试验的最优水平组合。在此条件下,海蜇中铝含量从491 mg/kg降至300 mg/kg左右。结果显示,无法将海蜇中铝残留量明显降低,确定主次因素已无意义,故对试验结果不再做详细的数据分析。

通过模拟自来水浸泡海蜇的条件,发现水浸泡对降低海蜇中残留铝的效果有限,验证了日常消费中自来水浸泡法无法有效除铝,食用海蜇存在风险。

2.4 弱酸的浸泡除矾效果

以弱酸溶液(稀冰醋酸溶液)浸泡海蜇,发现弱酸浸泡对降低海蜇的铝残留量效果明显,见表2。1%、6 h、500 ml/20 g分别为W、t、P因素的优水平,三因素优水平组合 $W_3t_3P_2$ 为本试验的最优水平组合,即以1%醋酸溶液按500 ml/20 g的比例浸泡海蜇样品6 h,能够将样品中铝残留量(湿基)由355 mg/kg降至57 mg/kg。

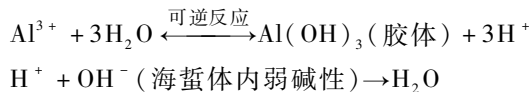
表2 弱酸浸泡条件正交试验方法及结果

Table 2 The orthogonal test method and result for soaking with weak acid solution

| 试验号 | 酸浓度 W (%) | 浸泡时间 t (h) | 浸泡比例 P (ml/20 g) | 铝含量 (mg/kg) |
|-------|-----------|------------|------------------|-------------|
| 1 | 0.1 | 2 | 250 | 362 |
| 2 | 0.1 | 4 | 500 | 277 |
| 3 | 0.1 | 6 | 1 000 | 325 |
| 4 | 0.5 | 2 | 500 | 188 |
| 5 | 0.5 | 4 | 1 000 | 129 |
| 6 | 0.5 | 6 | 250 | 82 |
| 7 | 1 | 2 | 1 000 | 143 |
| 8 | 1 | 4 | 250 | 102 |
| 9 | 1 | 6 | 500 | 57 |
| k_1 | 321 | 231 | 182 | |
| k_2 | 133 | 169 | 174 | |
| k_3 | 101 | 154 | 199 | |
| 极差 R | 220 | 77 | 25 | |

根据表2中各项数据,在酸浓度(W)的3个水平(0.1%、0.5%、1%)下,各做3次试验,其试验结果的平均值为: $k_1(W) = (362 + 277 + 325)/3 = 321$; $k_2(W) = 133$; $k_3(W) = 101$ 。根据正交试验的意义, $k_1(W)$ 、 $k_2(W)$ 、 $k_3(W)$ 是去除了浸泡时间(t)和浸泡比例(P)的效应,只留下酸浓度(W)的效应和随机误差,而由 $k_1(W) > k_2(W) > k_3(W)$ 不难看出,铝含量随着酸浓度的提高而快速减小,且效果良好。因为极差R的大小为 $R_w > R_t > R_p$,所以因素对试验指标影响的主次顺序是W、t、P,即酸浓度影响最大,其次是浸泡时间,而浸泡比例的影响较小。酸浓度对除铝效果影响很大,如用2.5%的冰醋酸浸泡海蜇24 h,海蜇中的铝可以除尽,但海蜇感官上失去松脆性。

通过分析硫酸铝钾的脱水机理,我们认为在弱酸环境下铝离子从海蜇中析出的原因,可能是铝离子先由离子交换进入弱碱环境下的海蜇体内,并转化成氢氧化铝胶体:



在中性或弱碱媒介(自来水)浸泡下,氢氧化铝胶体无法从海蜇中析出;在弱酸媒介(稀冰醋酸)浸泡下, H^+ 进入海蜇体内,改变其弱碱环境,使可逆反应朝着铝离子方向进行,从而使得氢氧化铝重新生成铝离子,由海蜇体内析出,这一设想在试验中得到证实。

弱酸浸泡试验说明了生产者可以增加弱酸浸泡工序以解决即食海蜇产品中铝含量超标的问题,或者在不改变加工工艺的前提下,消费者可在食用前通过添加食醋(冰醋酸的含量约在5%左右)降低海蜇制品中铝残留量。

3 小结

SC/T 3210—2001和GB 2760—2011是分别从生产加工及污染物限量和对人体健康危害的不同角度考虑制定的,两个标准之间存在衔接问题。大量海蜇产品符合前者规定,而达不到后者的限量标准。我国标准的制修订应统筹兼顾,并实现各类标准“从田园到餐桌”的无缝衔接。此外,以“干物质计”测定铝残留量在实际检测中并不适合含水率较高的海蜇制品。

即食类海蜇的加工工艺和非即食类海蜇消费习惯中所采用的清水浸泡法并不能有效降低铝残留量。本研究从理论和实验两方面证明了弱酸浸泡可以大大降低铝残留量,生产者可以增加弱酸浸泡工序以解决即食海蜇产品中铝含量超标的问题,