

无铅皮蛋中重金属元素的分析及卫生学评价

湖北省卫生防疫站 李林富

摘要 近几年有关部门在皮蛋生产中研制成功了用低毒或无毒的物质取代传统工艺中氧化铅的作用的方法。本文对这些无铅新工艺生产的皮蛋中重金属元素含量进行了分析及评价。这次共检测了39份无铅皮蛋, 6份鲜鸭蛋及8份料液样。39皮蛋样的铅含量平均为0.6 ppm, 有87%的样<1ppm。6份铜皮蛋的铜含量平均值4.0ppm, 81%样品<5ppm, 锌皮蛋的铜含量均数为1.8ppm。铜皮蛋和锌皮蛋的锌含量相近, 两者均数为10.1, 11.7ppm。鲜鸭蛋的锌为10.7ppm, 说明皮蛋中锌主要来源于鲜鸭蛋。

本调查证实了无铅皮蛋具有传统皮蛋特色。皮蛋在pH9.7—11.3范围内、细菌总数与pH值无明显关系。并表明皮蛋的卫生质量与存放时间, 鲜鸭蛋的质量有关, 而温度对其影响不明显。

本文建议皮蛋的重金属卫生标准应订为: 铅<1ppm、铜<5ppm、锌10—12ppm。

关键词: 无铅皮蛋 重金属 卫生质量

皮蛋生产的传统工艺需加氧化铅, 又名密陀僧以改良品质。但铅是一种毒性较强,

易在体内蓄积的元素。为了降低皮蛋中铅含量, 近年来生产部门在不影响皮蛋风味质量

按此标准衡量, 十省市抽样调查的结果有80.93%的样品可达到标准。B. 羰基价指标与煎炸时间的延长呈显著正相关。羰基价反映油脂酸败产生酮和酸的含量, 可作为反映煎炸油劣变的灵敏指标。国外标准为40 meg/kg, 参考十省市抽样检测结果, 拟订在≤50为宜。按此标准衡量, 十省市调查结果可有85.1%的样品达到标准。C. 过氧化值随煎炸时间的延长而呈不规则的下降, 该指标仅是油脂新鲜程度的灵敏指标, 而不能作为煎炸油劣变程度的灵敏指标。TBA的变化无规律性, 是因为该指标测定油脂中不饱和脂肪酸发生热氧化所产生的丙二醛, 本身不是酸败劣变的最终产物。该指标不稳定, 不能作为煎炸油的灵敏指标。D. 发烟点, 据胡嘉鹏^[1]和狩野利夫^[4]报道, 油炸用油持续地受到高温后, 产生大量油烟, 其成份多为油脂中的挥发成分与挥发性分解产物。同时发烟点下降。利用这一点可作为判断煎炸油

的指标, 本实验因限于实验条件未能连续测量, 因此本文对发烟点不作讨论。影响煎炸油劣变的因素是复杂的, 目前我国多采用在煎炸过程中添加新油以达到控制煎炸油质量的加工方法。但不能从根本上改变我国的煎炸食品的卫生状况。而应该采用精制而适合于煎炸食品的油脂, 如以氢化植物油作为煎炸油。

参 考 文 献

1. 胡嘉鹏, 食品油炸的用料。食品科学 1984, 2:14—17。
2. 辛哲华, 莫述诚食品加热时某些化学成份的变化食品科学1988, 7:2—6。
3. Crnjar E D et al. J. Agric Food Chem. 1981 29:39。
4. 狩野利夫他, 油炸“油”使用実態調査(2つ)について 食品卫生研究 1981, 31:147—154
5. 中华人民共和国国家标准《食品卫生检验方法》理化部分 143—144。

的情况下,积极研究了用毒性低或无毒的物质(铜、锌、中草药等)来替代铅生产皮蛋的新工艺。对用这些新工艺加工的皮蛋中的金属元素的含量及卫生质量如何、目前国内外还未见报导。我们对用加铜及加锌生产的皮蛋中的重金属元素作了分析及卫生学评价。

1 材料与方 法

1.1 样品收集

从商业和外贸部门了解本省加工无铅皮蛋的厂,按随机抽样原则设计采样方案,请各生产厂家按要求采样。每个厂采4份皮蛋样(每份10枚),1份鲜鸭蛋样(每份5枚),1份料液,填好采样记录单、连同料液配方及工艺流程一并送我站。同时有选择地到6个禽蛋厂作现场调查、采样。共采到14个禽蛋厂家的40份皮蛋,6份鲜鸭蛋和8份料液样。

1.2 检验方 法

1.2.1 化学检验:皮蛋或鲜鸭蛋每份取3枚,去壳,置高速捣碎机内,加1/2重量的水捣成匀浆。料液静止后取上清液作如下检验。

1.2.1.1 铅、铜:用石墨炉原子吸收光谱法(美国PE-2380) [1]。

1.2.1.2 锌:火焰原子吸收光谱法 [1]。

1.2.1.3 PH值:电位法 [1]。

1.2.2 微生物检验:皮蛋去壳,用减量法均匀称取25克样,按1:10稀释,作细菌总数,

大肠菌群和沙门氏菌检验 [2]。

2 结果与分析

2.1 工艺及料液

本次共收集到6份工艺流程及6份料液配方,其工艺流程(基本类同)大致如下:

料液配制→验料\ 灌料→浸泡→出缸→包装
定蛋→照蛋→敲蛋

6份配方均未使用氧化铅,其他原料如纯碱、石灰、食盐及水基本相同,只是用量有差别,但都加了金属化合物。可分为两类:一类是加铜的,包括加Cu(OH)₂或CuSO₄,故称铜工艺(铜皮蛋)。一类是加氧化锌的锌工艺(锌皮蛋)。采取铜工艺加工的周期稍长,冬季为40天,夏季为25天。锌工艺较短,冬季为30天,夏季为15天。

2.2 感官性状

受检的无铅皮蛋外壳完好,蛋白多呈茶褐色或墨绿色,无猫眼,有大小不一的松花蛋黄,层次较清晰,内心呈稠状,少数因存放时间太长而呈凝固状态,弹性减弱。清凉爽口,其色、香、味都具有传统皮蛋的特色。锌皮蛋外壳呈白色,铜皮蛋外壳呈灰白色,在壳内外可见许多绿色斑点。

2.3 皮蛋、料液及鲜鸭蛋中金属元素的分析

皮蛋、料液及鲜鸭蛋中金属元素分析

项 目	样 品 数	铅 ppm			铜 ppm			锌 ppm		
		x	s	范 围	x	s	范 围	x	s	范 围
铜皮蛋	26	0.70	0.35	0.20—1.70	4.00	1.90	0.70—9.80	10.10	3.40	2.80—15.90
铜料液	5	0.04		0.0—0.20	280.30		83.20—611.70	0.74		0.00—1.80
锌皮蛋	13	0.40	0.47	0.0—1.10	1.80	1.20	0.00—4.20	11.70	3.90	4.90—17.60
锌料液	3	0.00		0.00	1.40		1.13—1.90	619.20		565.00—682.0
鲜鸭蛋	6	0.02	0.03	0.0—0.07	3.90	0.28	3.60—4.30	10.70	2.50	7.30—14.70

2.3.1 铅含量分析:从表中可见两种皮蛋中铅含量高于鲜鸭蛋,说明不加铅生产的皮蛋仍可受到铅的污染,39份皮蛋样的铅平均含量为0.6ppm,其中87%样低于1ppm,只有

5份样高于1ppm。其原因可能是以前生产过铅皮蛋,其加工场所及工具受到铅污染,未彻底清洗而使无铅皮蛋受到污染。我们认为在无铅皮蛋生产中,控制铅的污染是完全办

得到的。现行皮蛋的卫生标准中铅的限量应予降低。

2.3.2 铜含量分析:鲜鸭蛋的铜含量与美国的肉类食品相等^[3],并与铜皮蛋中铜含量相近,但明显高于锌工艺和铅工艺生产的皮蛋。

两种皮蛋中铜含量比较,锌皮蛋中铜含量低于铜皮蛋,经统计处理 $t = 3.82, t_{0.001}(37) = 3.32, t > 0.001(37), P < 0.001$,两均数有显著性差异。铜皮蛋样中有81%低于5ppm。如在生产中适当调整料液配方,加强管理,皮蛋中的铜是可以达到 $< 5\text{ppm}$ 。故建议皮蛋中铜的限量应 $< 5\text{ppm}$ 。

2.3.3 锌含量分析:本次测定鲜鸭蛋中锌含量为10.7ppm,表明蛋类本身锌含量较高。两种工艺加工的皮蛋中锌含量无显著性差异($P > 0.05$)。锌皮蛋中锌含量略高于鲜鸭蛋,说明皮蛋中的锌主要来源于鲜蛋,且含量比较稳定,并不因料液中含有过高的锌而显著升高。我们认为推广锌工艺加工皮蛋,可明显降低皮蛋中有害金属含量。

2.3.4 料液中铜、锌量分析:本次测定料液中金属元素的含量均为游离形式。铜料液中铜含量高,变化范围大,由83—612ppm。锌料液中锌含量高,变化范围小。同时验证了料液与皮蛋中铜含量呈比例关系。而料液与皮蛋的锌含量不成比例关系,其原因有待进一步调查分析。

2.4 皮蛋的卫生质量分析

受检皮蛋的微生物及pH值指示均符合皮蛋国家卫生标准,细菌总数最高值45个/克,大肠菌群(100克MPN)均低于30,沙门氏菌未检出,pH值在9.7—11.3范围,平均为10.2。

2.4.1 细菌数与pH值的相关分析 相关系

数 $r = -0.23 P > 0.05$ 。故当皮蛋pH值在9.7—11.3范围内,其细菌总数与PH值都比较

加工季节存放时间对皮蛋质量的影响

样品数 (份)	加工季节 (月份)	存放时间 (天数)	细菌总数 (个/克)	pH值 (x)
4	9	30	4.5	10.84
10	8	90	10.7	10.51
11	7	120	12.6	10.12
9	6	150	6.6	10.28
5	5	180	7.5	10.12

稳定,无明显关系。在7、8月份生产皮蛋其细菌总数高,pH值低。这两个月正是高温季节,其鲜鸭蛋的细菌总数每克可高达5000个。因而认为夏季生产的皮蛋质量可能与鲜蛋质量有密切关系。

2.4.2 除7、8两个月外,其他时间加工的皮蛋,其质量随着存放时间延长而下降。pH值平均每月下降0.2左右,与资料报导:包泥皮蛋存放2个月其pH值平均每月下降0.22近似。而保存皮蛋的气温对其影响不大。

2.4.3 受检的无铅皮蛋存放时间最长的达480天,一般都在120天左右,大都经过一个夏天,其卫生质量比较稳定。

(参加本试验工作的有谢茂慧、陈明宛如昆、刘荣惠、刘晓燕)

参 考 文 献

(1). 卫生部《食品卫生检验方法》(理化部分)上、下1984, 90, 162。
 (2) 卫生部《食品卫生检验方法》(微生物学部分)1985, 7
 (3) 陈广源译·微量元素·微量元素研究学会(贵阳市)1985, 64