

水产制品中铝的残留量的调查分析

何伟¹, 韩明铭², 王莹^{1*}

(1. 吉林省食品检验所, 长春 130103; 2. 吉林省水产科学研究院, 长春 130000)

摘要: **目的** 分析产地、单价、原料类别、加工工艺等因素对水产制品中铝的残留量的影响。**方法** 使用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)对 92 批水产制品中铝的残留量进行检测, 从产地、单价、原料类别、加工工艺等角度对检测结果进行比较分析。**结果** 各省份间水产制品中铝的残留量差异不大, 其中福建省所产水产制品平均值和中值最高, 辽宁省最低; 铝的残留量随着销售价格提高有减少的趋势, 但其相关性不显著; 以海水贝类为原材料的干制水产品中铝的残留量明显高于其他类产品。**结论** 水产干制品中铝的残留量较高, 这一情况应引起关注。

关键词: 水产制品; 铝的残留量; 调查分析

Investigation and analysis of aluminum residues in aquatic products

HE Wei¹, HAN Ming-Ming², WANG Ying^{1*}

(1. Jilin Institute for Food Control, Changchun 130103, China; 2. Jilin Academy of Fishery Sciences, Changchun 13000, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the influence of factors such as origin, unit price, raw material category and processing technology on the residual amount of aluminum in aquatic products. **Methods** The residual amount of aluminum in 92 batches of aquatic products was detected by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results were compared and analyzed from the perspectives of origin, unit price, raw material category and processing technology. **Results** There was no significant difference in the residual amount of aluminum in aquatic products between provinces, among which the average and median value of aquatic products produced in Fujian province was the highest, and the lowest in Liaoning province. The residual amount of aluminum had a decreasing trend with the increase of sales price, but its correlation was not significant. The residual amount of aluminum in dried aquatic products using seawater shellfish as raw materials was significantly higher than other products. **Conclusion** The high residual amount of aluminum in dried aquatic products should be of concern.

KEY WORDS: aquatic products; aluminum residual; investigation and analysis

1 引言

铝作为一种人体非必需微量元素广泛存在于自然界中, 其丰度仅次于氧、硅, 位居第 3 位^[1]。铝在自然界中大

多以氧化物、氢氧化物和含氧的铝硅酸盐等稳定的化合物存在, 多不溶于水, 所以在大多数水产动物体内铝的含量并不高, 而水产制品中铝残留量的超标, 往往是在加工过程中由人为原因造成的。近年来的研究表明, 铝对人体的

*通讯作者: 王莹, 高级工程师, 主要研究方向为食品、保健品、化妆品中元素检测。E-mail: wangyingabao@163.com

*Corresponding author: WANG Ying, Senior Engineer, Technical Center of Shandong Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Center for element determination of foods, health foods and cosmetics, Jilin Institute For Food Control, No.2699, Yiju Road, High-Tech Zone, Changchun, Jilin 130103, China. E-mail: wangyingabao@163.com

毒害是多方面的。铝对脑神经有毒害作用, 会引发神经退行性疾病, 导致老年性痴呆症^[2-6], 铝还会抑制骨细胞增殖、分化与矿化, 引起骨质疏松^[7], 同时铝对人体还可能存在血液毒性和生殖毒性^[8-10]。水产制品作为人们日常消费的重要零辅食, 其铝残留量的情况不容忽视。GB 2760-2014《食品安全国家标准食品添加剂使用标准》^[11]中规定, 水产制品大类里, 只有以海蜇为原料的腌制水产品, 允许使用硫酸铝钾(钾明矾)和硫酸铝铵(铵明矾), 且铝的残留量不得超过 500 mg/kg(以即食海蜇中 Al 计), 与 GB 2760-2011^[12]相比, 新标准缩小了含铝添加剂的使用范围。而目前, 针对水产制品铝的残留量的研究报道较少, 且研究对象主要集中在藻类加工品和海蜇制品, 未见对较为详细的对以鱼类、头足类、贝类等为主要原料的动物性水产制品的研究报道。

本研究对 92 批以鱼类、头足类、贝类等为主要原料的动物性熟制水产制品或预制干制水产制品中铝的残留量进行了分析, 讨论了产地、单价、原料类别、加工工艺等因素对水产制品中铝的残留量的影响, 以期对水产制品生产过程的调查与监控提供参考。

2 材料与方 法

2.1 样品来源

采取简单随机抽样方法, 站在消费者的角度, 通过主流网络平台, 超市等渠道购入了 92 批次水产品, 包括 84 批次熟制动物性水产制品和 8 批次预制品动物性水产干制品, 样品产地包含广东、辽宁、山东、浙江、福建、海南、湖南、江西、云南, 原材料以鱼类、头足类(鱿鱼)、贝类为主。

2.2 仪器与试剂

试剂: 浓 HNO₃(优级纯, 德国默克公司); H₂O₂、HF(优级纯, 国药集团试剂有限公司); 实验用水为超纯水。

主要仪器: Agilent 7700X 型电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司); Mars 6 微波消解仪(美国 CEM 公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司)。

2.3 实验方法

采用 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准食品中多元素的测定》^[13] [第一法电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)], 检验结果均以干样品中的 Al 计, 其检出限为 0.5 mg/kg, 定量限为 2 mg/kg。

3 结果与分析

3.1 不同产地水产制品中铝的残留量情况

在所检测的 84 批次熟制动物性水产制品样品中, 本研究选取生产企业超过 3 家, 且采样数量大于 3 批次的省份, 去除采样数量较少, 生产企业重复率过高的省份, 保留了 5 个省份, 共 76 个批次样品进行综合比较。其中, 铝的残留量的最大值出现在福建省, 为 51.3 mg/kg, 其次是湖南省, 为 45.4 mg/kg; 最低的是浙江省, 为 13.3 mg/kg。平均值最高的是福建省, 为 10.54 mg/kg, 最低的为辽宁省, 为 4.08 mg/kg。而中值最大的也是福建省, 为 5.81 mg/kg, 最小的为辽宁省, 为 2.83 mg/kg。具体铝的残留量最大值、平均值与中值情况见表 1。

3.2 不同价格熟制动物性水产制品中铝的残留量情况

本研究调查了 83 批次熟制动物性水产制品铝的残留量与价格的关系, 去掉了一批未标识重量的样品。用样品单价除以净含量, 折算成每千克水产制品的价格, 然后以 50 元差价为区间进行比较。可以看出, 铝的残留量的最大平均值, 出现在 150~200 元/kg 的区间, 为 9.67 mg/kg; 中值的最大值 6.27 mg/kg 也出现在该区间。铝的残留量的最大值出现在 50~100 元/kg 区间, 为 51.3 mg/kg, 具体结果见表 2。

表 1 不同产地水产制品中铝的残留量情况
Table 1 Residual aluminum quantities in aquatic products by place of origin

产地	福建	湖南	辽宁	山东	浙江
样品批次/个	9	20	20	12	15
最大值/(mg/kg)	51.3	45.4	25.6	27.2	13.3
平均值/(mg/kg)	10.54	9.40	4.08	5.65	4.29
中值/(mg/kg)	5.81	5.40	2.83	3.4	3.72

表 2 不同售价水产制品中铝的残留量情况
Table 2 Residual aluminum quantities in aquatic products by price

售价区间/(元/kg)	0~50(含 50)	50~100(含 100)	100~150(含 150)	150~200(含 200)	200~250(含 250)	250~300(含 300)
样品批次/个	3	28	31	10	6	5
最大值/(mg/kg)	7.64	51.3	12.7	27.3	25.6	6.78
平均值/(mg/kg)	5.64	9.58	4.79	9.67	8.03	2.63
中值/(mg/kg)	5.61	3.85	5.2	6.27	5.75	2.45

同时, 本研究将 83 批次熟制动物性水产制品的折算后的单价与铝的残留量一一对应, 制成图 1。从图 1 中可以看出, 随着每千克熟制动物性水产制品单价的提高, 铝的残留量有减少的趋势, 但从趋势线拟合程度的指标(r^2)上看, 其相关性并不高, 说明售价与熟制动物性水产制品中铝的残留量并无线性关系。

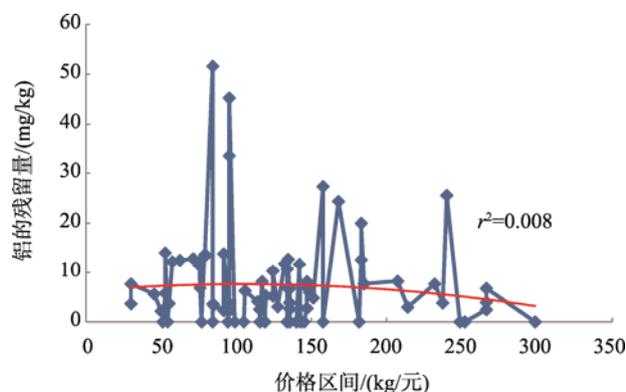


图 1 水产制品销售价格与铝的残留量相关性

Fig. 1 Correlation between price and aluminum residual quantity

3.3 不同加工类别水产制品中铝的残留量的情况

调查了 92 批次的水产制品, 主要比较了以贝类、鱼、甲壳动物为原料的干制水产品与熟制动物性水产制品的铝的残留量的差异, 另外, 熟制动物性水产制品又包含风味熟制水产品、即食熟制水产干制品和即食熟制鱼糜制品三个类别。本研究又选取了风味熟制水产品中的烤鱼片类和预制熟制水产干制品中以鱼类为原料的产品一同进行了比较(结果见表 3)。可以看出, 干制水产品的铝的残留量最大值、平均值和中值明显高于其他加工类别, 分别为 868.7、142.03 和 34.45 mg/kg, 其值明显高于烤鱼片类和鱼类熟制水产干制品。

3.4 不同原料类别水产制品中铝的残留量情况

在加工原料方面, 选取了样品数量较多, 代表性较强的 4 类水产品进行了比较。从表 4 中可以看出, 调查的 88 批次水产制品中, 以海水贝类为原料的水产制品铝的残留量最大值、平均值和中值都明显高于其他类别。而淡水鱼、海水鱼、鱿鱼的铝的残留量的平均值与中值比较接近, 远低于海水贝类。

表 3 不同加工类别水产制品铝的残留量情况

Table 3 Residual aluminum quantities in aquatic products by processing technique

加工类别	干制水产品	熟制动物性水产制品	烤鱼片	即食熟制水产干制品(鱼类)
样品批次/个	8	84	12	5
最大值/(mg/kg)	868.7	51.3	14.2	12.5
平均值/(mg/kg)	142.03	7.10	3.67	5.13
中值/(mg/kg)	34.45	4.28	3.02	3.94

表 4 不同原料类别水产制品铝的残留量情况

Table 4 Residual aluminum quantities in aquatic products by raw material

原料类别	淡水鱼	海水鱼	鱿鱼	贝类(海水)
样品批次/个	20	48	15	5
最大值/(mg/kg)	45.4	51.3	13.8	868.7
平均值/(mg/kg)	8.89	6.56	5.17	219.12
中值/(mg/kg)	4.66	4.16	3.98	90.4

4 讨论

随着医学的发展, 铝的慢性毒性也进一步展现, 人们发现铝对肝肾的影响和损坏最为明显, 铝毒的概念也由此而生^[14]。此后, 铝对人体的其他毒性也被逐步发现。WHO/FAO 食品添加剂联合专家委员会(JECFA)将铝确定

为食品污染物加以限制, 设定食品中铝的暂定每周可耐受摄入量(PTWI) 为 7 mg/(kg·bw)^[15]。随后, JECFA 多次对铝进行评估, 2011 年在第 74 次会议上, 将 PTWI 修改为 2mg/(kg·bw)^[16]。如按 60 kg 体重折算, 每周摄入量不能超过 120 mg。另据报道, 虽然我国全人群平均膳食铝摄入量低于该值, 但在高食物消费量人群及 60%北方地区居民人群中膳食铝摄入量已经超过了该值。另外, 低年龄组摄入量也超过了 PTWI 值。对于上述地区和人群, 铝摄入量过高已经成为一个不容忽视的问题。

在 2015 年 5 月 24 日实施的 GB 2760-2014《食品安全国家标准食品添加剂使用标准》^[11]中, 删除了前一版(GB 2760-2011)^[12]中, “硫酸铝钾(钾明矾)和硫酸铝铵(铵明矾)在水产品及其制品中可适量使用, 铝的残留量不得超过 100 mg/kg(干样品, 以 Al 计)”的规定。这意味着按照新标准, 自 2015 年 5 月 24 日起, 明矾仅可用于腌制水产品中海蜇的生产。这说明我国已经开始加大对食品中铝含量

的控制。

本研究发现,73%的样品检出了铝的残留,但其中90%熟制动物性水产制品,铝的残留量小于14.0 mg/kg,75%的熟制动物性水产制品,铝的残留量小于10.0 mg/kg,50%的熟制动物性水产制品,铝的残留量小于5.0 mg/kg。对这一情况,我们进行了分析,由于没有权威的动物体内铝的含量的资料,我们收集和汇总了一些关于水产动物体内铝的含量的检测结果,并进行了分析和整理^[17-20]。发现鱼体内铝含量的检测值为0.08~0.47 mg/kg,结合鱼类的水分含量(75%~80%)^[21],将其折算成干样品后,鱼类铝的含量的检测值为0.32~2.35 mg/kg,这一情况很可能是由于铝在鱼类体内自然富集而造成的。在以鱼类为原料的熟制动物性水产品中,有32.4%的铝的残留量在这一范围内,而超出这一范围的样品,大部分(86%)铝的残留量也较低,为2.46~14.0 mg/kg,这可能是在加工过程中由其他辅料带入了铝而造成的,二者都可视为本底值的一部分。另外,有二批次以鱼类为原料的熟制动物性水产品,铝的残留量分别达到了45.3、51.6 mg/kg,明显高于整体水平(7.24 mg/kg),这可能是在加工过程中没有合理使用含铝添加剂造成的,这2个样品均是油炸工艺加工的风味鱼制品,铝的残留量较高可能是由于在生产时使用了添加了明矾的裹粉或煎炸粉^[11]。以鱿鱼为原料的熟制水产制品,整体情况良好,虽然73.3%的样品检出铝,但其检出值普遍较低,可以认为是本底值。关于贝类动物体内铝含量研究极少,我们对贺萍和谢承恩等人的检验结果进行了比对和整理^[19,20],得到了几种贝类动物体内铝含量的大致范围(9.3~17.2 mg/kg),再结合各种贝类的水分含量(73.0%~87.7%)^[21],估算出贝类动物体内铝的含量范围,折算成干样品后,为45~130 mg/kg之间。在以贝类为原料的预制水产干制品中,除一个批次外,均在这一范围内。贝类对多种污染物具有较强的富集作用,易受到不良环境的影响而被污染^[22,23],造成其体内铝含量较高的原因可能是水体环境的污染,也可能是由于其滤食的藻类等生物体内铝含量较高^[24,25]。但铝的残留量达到868.7 mg/kg的样品(贻贝干),其中的铝很可能是在其加工中违规使用了含铝的化学物质,如具有强脱水作用和蛋白质的凝固作用的明矾^[14]。此外,由于关于贝类动物体内铝含量的研究极少,对于铝含量范围无法细化,因此,以贝类为原料的预制水产干制品中铝的残留量即使在上述范围内(45~130 mg/kg),尤其是接近上限的,也不能排除其违规使用明矾等添加剂的可能性。在产地方面,各省份间水产制品铝的残留量差异不大,其中,辽宁省生产的熟制动物性水产制品的铝的残留量较低,这可能与该地区水产动物本底值较低,以及加工企业生产中铝的带入量较低有关。在熟制动物性水产制品价格与铝的残留量的关系方面,我们可以看出二者并无显著的相关性,各价格区间铝的残留量差异不大,这也从一定程度上说明了,不同价格的原料

材料在铝的本底上并无显著的差异,不同成本的加工工艺对铝的带入上也无显著地不同。

5 结论

通过统计分析发现,铝广泛存在于水产制品中,造成这一情况的原因,除水产原料本身的本底外,还可能是水产制品在加工、包装和储存等过程中的由其他原料带入或使用了含铝的食品添加剂造成的。分析结果显示,各省份间水产制品铝的残留量差异不大,福建省生产的水产制品铝残留量的平均值和中值均为最高,辽宁省最低;随着销售价格的提高,铝残留量有减少的趋势,但其相关性不显著;以海水贝类为原材料的干制水产品的铝的残留量虽然普遍较高,这与其生长环境有很大关系,其中个别样品检出了很高的铝的残留量,可能涉及含铝添加剂的滥用,这一结果应当引起相关部门的重视。应加大对水产制品尤其是水产干制品生产过程的调查与监控,鼓励食品企业使用不含铝或低铝的食品添加剂,严惩违规滥用含铝添加剂的企业,同时加强宣传教育,引导广大群众健康消费。

参考文献

- [1] 孙梅, 陈树榆. 石墨炉原子吸收光谱法测定大白鼠脑组织中痕量铝[J]. 理化检验: 化学分册, 2007, 43(12): 1070-1072.
Sun M, Chen SY. Determination of trace amounts of aluminum in rat brain by GFAAS [J]. Phys Test Chem Anal B, 2007, 43(12): 1070-1072.
- [2] Diane BA, Kisilevsky R. A method based on ICP-MS for the analysis of Alzheimer's amyloid plaques [J]. Anal Chem, 1998, 70(5): 1026-1029.
- [3] Xu L, Zhang W, Liu X, *et al.* Circulatory levels of toxic metals (aluminum, cadmium, mercury, lead) in patients with Alzheimer's disease: A quantitative meta-analysis and systematic review [J]. J Alzheimers Dis, 2018, 62(1): 361-372.
- [4] House E, Collingwood J, Khan A, *et al.* Aluminium, iron, zinc and copper influence the in vitro formation of amyloid fibrils of Aβ42 in a manner which may have consequences for metal chelation therapy in Alzheimer's disease [J]. J Alzheimers Dis, 2004, 6(3): 291-301.
- [5] Good PF, Perl DP, Bierer LM, *et al.* Selective accumulation of aluminum and iron in the neurofibrillary tangles of Alzheimer's disease: A laser microprobe (LAMMA) study [J]. Ann Neurol, 2010, 31(3): 286-292.
- [6] Oshima E, Ishihara T, Yokota O, *et al.* Accelerated tau aggregation, apoptosis and neurological dysfunction caused by chronic oral administration of aluminum in a mouse model of tauopathies [J]. Brain Pathol, 2013, 23(6): 633-644.
- [7] 韩彦飞. 三氯化铝对体外培养大鼠成骨细胞的毒性作用[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2013.
Han YF. Toxicity of AlCl₃ on osteoblast of rats cultured *in vitro* [D]. Haerbin: Northeast Agricultural University, 2013.
- [8] 杨晓娟, 原宇宙, 牛侨. 铝电工人血铝水平与 APP 基因甲基化的关系[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2016, 34(4): 255-258.
Yang XJ, Yuan YZ, Niu Q. Association between serum aluminium level and methylation of amyloid precursor protein gene in workers engaged in aluminium electrolysis [J]. Chin J Ind Hyg Occup Dis, 2016, 34(4):

- 255-258.
- [9] Neiva TJ, Fries DM, Monteiro HP, *et al.* Aluminum induces lipid peroxidation and aggregation of human blood platelets [J]. *Brazilian J Med Biolog Res*, 1997, 30(5): 599-604.
- [10] 王程强, 陈筠, 欧超燕, 等. 铝对大鼠睾丸支持细胞雄激素结合蛋白 mRNA 表达的影响[J]. *武汉大学学报(医学版)*, 2015, 36(4): 517-519.
Wang CQ, Chen J, Ou CY, *et al.* Effects of aluminum chloride on expression of androgen binding protein mRNA in sertoli cells of rat [J]. *Med J Wuhan Univ*, 2015, 36(4): 517-519.
- [11] 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-Uses of food additives [S].
- [12] GB 2760-2011 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].
GB 2760-2011 National food safety standard-Uses of food additives [S].
- [13] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
GB 5009.268-2016 National food safety standard-Determination of multi-elements in foods [S].
- [14] 张双灵, 周德庆. 水产品中铝的安全性监测与预警研究[J]. *食品科学*, 2004, 25(11): 240-244.
Zhang SL, Zhou DQ. Safety supervision and early warning of aluminum in aquatic products [J]. *Food Sci*, 2004, 25(11): 240-244.
- [15] The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series No.776 Evaluation of certain food additives and contaminants [M]. Geneva: WHO, 1989.
- [16] The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series No.966. Evaluation of certain food additives and contaminants [M]. Geneva: WHO, 2011.
- [17] 黄永兰, 郭迪. 扬州市售鱼体内铅、镉、铝含量特征及其暴露风险分析[J]. *食品工业*, 2017, 38(11): 177-180.
Huang YL, Guo D. Concentration and exposure risk analysis of lead, cadmium and aluminum in fish in the markets of Yangzhou [J]. *Food Ind*, 2017, 38(11): 177-180.
- [18] 尤其俊, 黄永兰, 谢又蕤. 石墨炉原子吸收法测定市售鱼体内铅、镉、铝重金属[J]. *山西工业*, 2018, (5): 60-62.
You QJ, Huan YL, Xie YR. Determination of Pb, Cd and Al in fish in the markets using graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Shanxi Ind*, 2018, (5): 60-62.
- [19] 谢承恩, 刘虹, 何洁颖. 水产品中铝的检测方法研究[J]. *医学信息*, 2010, 23(5): 1244-1245.
Xie CE, Liu H, He JY. Detection of aluminum in aquatic products XIE [J]. *Med Inf*, 2010, 23(5): 1244-1245.
- [20] 贺萍, 许卉. 海洋生物中痕量铝的催化光度分析[J]. *海洋环境科学*, 2004, 23(1): 67-69.
He P, Xu H. Catalytic spectrophotometric determination of trace aluminum in marine bio-materials [J]. *Marine Environ Sci*, 2004, 23(1): 67-69.
- [21] 杨月欣, 王光亚, 潘兴昌. 中国食物成分表(第2版)[M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2009.
Yang YX, Wang GY, Pan XC. *China Food Composition (2nd Edition)* [M]. Beijing: Beijing Medical University Press, 2009.
- [22] 陈瑜, 金雷, 朱敬萍, 等. 双壳贝类微生物富集能力及环境水体对其影响分析[J]. *山东化工*, 2016, 45(17): 13-15.
Chen Y, Jin L, Zhu JP, *et al.* Microorganism enrichment capacity and aquaculture water of bivalve shellfish [J]. *Shandong Ind*, 2016, 45(17): 13-15.
- [23] 章誉兴, 唐启航, 李希磊, 等. 贝类体内重金属的富集和消除[J]. *河北渔业*, 2018, 297(9): 52-54.
Zhang YX, Tang QH, Li XL, *et al.* The accumulation and elimination of the heavy metals in shellfish [J]. *Hebei Fish*, 2018, 297(9): 52-54.
- [24] 包永波, 尤仲杰. 海洋滤食性贝类摄食率影响因子研究现状[J]. *海洋水产研究*, 2006, 27(1): 76-79.
Bao YB, You ZJ. The present researching status of ingestion rate's influence factors of marine suspension-feeding shellfish [J]. *Marine Fish Res*, 2006, 27(1): 76-79.
- [25] 王丹红, 蔡春平, 陈祥明, 等. 福建省藻类中铝含量的调查与分析[J]. *中国卫生检验杂志*, 2014, 24(18): 2705-2707.
Wang DH, Cai CP, Chen XM, *et al.* Survey and analysis of the aluminum content in algae in Fujian province [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2014, 24(18): 2705-2707.

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介



何伟, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: hewei1777@163.com

王莹, 高级工程师, 主要研究方向为食品、保健品、化妆品中元素检测。

E-mail: wangyingabao@163.com