

2015年吉林省地方特色食品辣白菜中常用添加剂和硝酸盐含量监测结果分析

卢清花^{1*}, 刘思洁²

(1. 延边朝鲜族自治州疾病预防控制中心, 延吉 133001; 2. 吉林省疾病预防控制中心, 长春 130062)

摘要: **目的** 分析了解 2015 年吉林省特色食品朝鲜族辣白菜中常用添加剂使用情况和硝酸盐含量。**方法** 分别在延边州、吉林市、长春市、通化市和白城市的超市、农贸市场采集 100 份辣白菜样品, 采用 GB5009.33-2012《食品安全国家标准 食品中硝酸盐和亚硝酸盐的测定》的分光光度法测定亚硝酸盐, 离子色谱法测定硝酸盐; 采用 GB/T5009.29-2003《食品中山梨酸、苯甲酸的测定》第二法高效液相色谱法测定苯甲酸、山梨酸; 采用 GB/T5009.28-2003《食品中糖精钠的测定》第一法高效液相色谱法测定糖精钠的含量。根据 GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂食用标准》、DB22/T 1758-2012《朝鲜族辣白菜》对检测结果进行分析评价。**结果** 朝鲜族辣白菜中苯甲酸、山梨酸、糖精钠和亚硝酸盐都有不同程度的检出, 检出率分别为 34%、19%、5%和 81%, 其中各有 1 份样品苯甲酸、山梨酸含量超标, 有 2 份样品中亚硝酸盐含量超标。所有样品中均检出硝酸盐, 检出含量范围为 114~3010 mg/kg。**结论** 应重点监测定型包装的辣白菜中食品添加剂的使用情况, 同时为了降低硝酸盐和亚硝酸盐的摄入, 建议应避免腌渍初期食用辣白菜。

关键词: 辣白菜; 食品添加剂; 硝酸盐; 亚硝酸盐

Monitoring results of the content of common additives and nitrate in Jilin provincial specialty food spicy cabbage in 2015

LU Qing-Hua^{1*}, LIU Si-Jie²

(1. Yanbian Korean Autonomous Prefecture Center for Disease Control and Prevention, Yanji 133001, China;
2. Jilin Provincial Center for Disease Control and Prevention, Changchun 130062, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the content of common additives and nitrate in Jinlin provincial specialty food spicy cabbage in 2015. **Methods** One hundred samples of spicy cabbage were collected from supermarkets and farmer's markets in Yanbian Korean autonomous prefecture, Jilin city, Changchun city, Tonghua city and Baicheng city. According to GB5009.33-2012, nitrite and nitrate was detected by spectrophotometry and ion chromatography, respectively. Benzoic acid and sorbic acid was detected by high performance liquid chromatography (HPLC) according to GB/T5009.29-2003 and sodium saccharin was detected by high performance liquid chromatography according to GB/T5009.28-2003. The test results were analyzed according to GB 2760-2760 and DB22/T 1758-2012. **Results** Benzoic acid, sorbic acid, saccharin sodium and nitrites could be detected in spicy cabbage at different degree, and the detection rate were 34%, 19%, 5% and 81%, respectively. Benzoic acid and sorbic acid content exceeded standard in 1 samples and

*通讯作者: 卢清花, 主任技师, 主要研究方向为理化检验。E-mail: 1131750102@qq.com

*Corresponding author: LU Qing-Hua, Chief Technician, the Physical and Chemical Laboratory of Yanbian Korean Autonomous Prefecture Center for Disease Control and Prevention, No.3699 Tianchi Road, Yanji 133001, China. E-mail: 1131750102@qq.com

nitrite exceeded standard in 2 samples. Nitrate was detected in all samples and the range of content was 114~3010 mg/kg. **Conclusion** We should focus on monitoring the stereotyped packaging at the use of food additives in the spicy cabbage, and avoid eating spicy cabbage at the beginning of the curing.

KEY WORDS: spicy cabbage; food additives; nitrate; nitrite

1 引言

朝鲜族辣白菜是朝鲜族世代相传的一种佐餐食品,它具有解腻解酒、助消化、增食欲之功效,以其口感辣脆清甜、色泽鲜丽而广受欢迎,是老百姓餐桌上不可或缺的一道小菜^[1]。延边是中国朝鲜族聚居地区,朝鲜族传统风味食品不胜枚举,延边辣白菜更是堪称“宝中之最”,目前已列为中国地理标志保护产品^[2]。到2011年该州内有24家企业获得了食品生产许可证,辣白菜生产已逐步实现现代化、自动化、规模化,产品发展到了100余个品种,行销全中国、远销韩、日。但市场上仍存在部分辣白菜无证销售,以满足口感为目的过度使用食品添加剂导致的安全问题值得关注。为了解吉林省朝鲜族辣白菜中食品添加剂的使用现状和产品中硝酸盐、亚硝酸盐的含量,吉林省延边州疾病预防控制中心根据《2015年吉林省食品安全风险监测计划》对全省部分市售辣白菜进行了抽检,掌握吉林省市售辣白菜中食品添加剂的使用情况和产品中硝酸盐、亚硝酸盐的含量,为今后开展风险评估、制定地方标准、跟踪评价企业标准提供数据资料。

2 材料与amp;方法

2.1 样品

根据吉林省食品安全风险监测的要求,采用多级分层抽样的方法,对延边州、吉林市、长春市、白城市和通化市等地区大型超市、农贸市场和食品店中销售的辣白菜进行抽检,共抽取样品100份。辣白菜的品牌和包装类型:52份为散装、48份为定型包装,包括17种品牌,分别为延边地区:金刚山、可利亚、百年房草、延盛、江东、信誉、高丽山、朴大姐、三盛、贞姬;长春地区:一品顺、汉江、真子、大田成品;吉林地区:老韩、百城百财源、馨金香子等。由于经费不足、交通不便等原因,以朝鲜族聚居的延边州地区为主要采样点,占总数的51%,吉、长两地为辅,占总数的38%,通化、白城两个地区仅为11%。

2.2 仪器与试剂

2.2.1 仪器设备

液相色谱系统(LC1260,美国安捷伦公司);紫外可见双波长检测器(美国安捷伦公司);C₁₈色谱柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm, 美国安捷伦公司);硝酸盐检测离子色谱仪(IC5000, Dionex, 美国赛默飞世尔公司);IonPac AS14 分析柱(美国赛默飞世尔公司);亚硝酸盐检测主要分光光度计(UV2450, 岛津公司)。

2.2.2 试剂

甲醇(色谱纯,德国默克公司);乙酸铵、乙酸锌、亚铁氰化钾、硼砂、对氨基苯磺、盐酸萘乙二胺(分析纯,国药集团)。

实验室用水为超纯水:电阻率>18 MΩ·cm。

2.2.3 标准溶液

苯甲酸溶液标准物质 GBW(E)100006 (1.00 mg/mL)、山梨酸溶液标准物质 GBW(E)100007 (1.00 mg/mL)、食品甜味剂糖精钠溶液标准物质 GBW(E)100008 (1.00 mg/mL)、硝酸盐溶液标准物质 GBW(E)100008 (1.00 mg/mL)、亚硝酸盐溶液标准物质(E)100008 (1.00 mg/mL),纯度 99%,均购于中国计量科学院研究院。

2.3 实验方法

参照 GB5009.33-2012《食品安全国家标准 食品中硝酸盐和亚硝酸盐的测定》^[3],分光光度法测定亚硝酸盐,离子色谱法测定硝酸盐;采用 GB/T5009.29-2003《食品中山梨酸、苯甲酸的测定》^[4]第二法高效液相色谱法测定苯甲酸、山梨酸;采用 GB/T5009.28-2003《食品中糖精钠的测定》^[5]第一法高效液相色谱法测定糖精钠含量。

2.3.1 苯甲酸、山梨酸、糖精钠的测定

样品中苯甲酸、山梨酸、糖精钠经提取后,液相色谱测定,根据保留时间及特征光谱定性,外标法定量。流动相:甲醇:乙酸铵=5.95(V:V),保留时间分别为4.915、7.061、7.526 min。

2.3.2 硝酸盐的测定

试样经沉淀蛋白质、除去脂肪后,进行提取和

净化, 以氢氧化钾溶液为淋洗液, 阴离子交换柱分离, 电导检测器检测。以保留时间定性, 外标法定量, 其保留时间为 5.47 min。如果氯离子浓度大于 100 mg/L, 则需要依次通过针头滤器、C₁₈ 柱、Ag 柱和 Na 柱。

2.3.3 亚硝酸盐的分光光度法测定

试样经沉淀蛋白质、除去脂肪后, 在弱酸条件下亚硝酸盐与对氨基苯磺酸重氮化后, 再与盐酸萘乙二胺偶合形成紫红色染料, 外标法测得亚硝酸盐含量。

2.4 评价标准

按照 GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂食用标准》^[6]对苯甲酸、山梨酸和糖精钠进行评价, 限量值分别是苯甲酸 1.0 g/kg, 山梨酸 1.0 g/kg, 糖精钠 0.15 g/kg, 按照 DB 22/T 1758-2012《吉林省地方标准 朝鲜族辣白菜》^[7]对亚硝酸盐进行评价, 辣白菜中亚硝酸盐(以亚硝酸钠计)应 0.01 g/kg。

3 结果与分析

3.1 辣白菜中 3 种食品添加剂含量检测结果

苯甲酸是国内食品中最常用的防腐剂, 作为防

腐剂其价格合理, 抑制食品中微生物的生长和繁殖的效果好, 因此国内食品厂家大多数选择苯甲酸作为食品防腐剂, 不仅能降低成本, 而且达到防腐的目的。长期食用超限量苯甲酸的食品, 对人体存在毒副作用^[8,9]。本研究对辣白菜制作过程中常用的食品添加剂苯甲酸、山梨酸、糖精钠进行检测, 结果见表 1。

从表 1 可知, 苯甲酸、山梨酸和糖精钠都有不同程度的检出, 其中各有 1 份样品苯甲酸和山梨酸超标, 含量分别为 1.2 g/kg 和 1.5 g/kg, 均超过 GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂食用标准》规定的 1.0 g/kg, 且都为定型包装产品。

3.2 辣白菜样品中硝酸盐检测结果

100 份样品中全部检出硝酸盐, 含量范围分别为 121~3010 mg/kg、114~2333 mg/kg, 平均值分别为 803.4 mg/kg 和 796.8 mg/kg, 可见两种包装辣白菜中硝酸盐含量没有明显区别, 提示硝酸盐的主要来源是大白菜^[10]。

3.3 辣白菜样品中亚硝酸盐检测结果

表 2 表明, 在检测的 100 份样品中有 81 份样品检测出亚硝酸盐, 检出率达 81%, 有 2 份样品亚硝酸盐含量超过标准。

表 1 辣白菜中 3 种食品添加剂含量检测结果

Table 1 Testing results of 3 kinds of food additives in spicy cabbage

检测项目	检出限/(mg/kg)	检出样品数	检出率/%	超标样品数/份	超标率/%
苯甲酸	0.001	34	34	1	1
山梨酸	0.001	19	19	1	1
糖精钠	0.001	5	5	0	0

表 2 不同地区采样点样品中亚硝酸盐检测结果

Table 2 Nitrite test results of samples from different sampling points

地区	样品数/份	检出样品数/份	检出率%	超标样品数/份	超标率%
延边州地区	51	43	84.3	1	2.0
吉林市地区	20	17	85.0	1	5.0
长春市地区	18	12	66.7	0	0
通化市地区	7	7	100.0	0	0
白城市地区	4	2	50.0	0	0
合计	100	81	81.0	2	2.0

4 讨论

本次检测的辣白菜,来自延边州、吉林市、长春市、通化市和白城市地区的城乡各地,采样地点包括超市、农贸市场和食品店,基本涵盖了吉林省市售辣白菜的品牌,共计17种;包括散装和定型包装两种包装类型。

苯甲酸、山梨酸、糖精钠3种添加剂检出率达58%,表明这些添加剂普遍应用于辣白菜的制作过程中,定型包装的辣白菜产品中苯甲酸、山梨酸也有超过国家标准的情况,在市场监管过程中应监管这类产品添加剂用量,并重点监管定型包装产品,确保其符合国家标准的要求。

散装和定型包装辣白菜中检出的硝酸盐含量没有明显区别,提示硝酸盐的主要来源是大白菜及其他辅料^[10,11]。采集的100份样品中均检测出硝酸盐,这是因为大白菜本身含有一定量的硝酸盐,且随着储存时间的延长,硝酸盐的含量也会随之增加。如果食用过多的硝酸盐会在人体肠道内细菌的作用下转化为亚硝酸盐,亚硝酸盐是一种有毒物质,易引起食物中毒^[10,12],因此减少硝酸盐的摄入量是避免亚硝酸盐在体内生成的一种主要途径。虽然目前还没有对辣白菜中硝酸盐的限量值作出规定,但辣白菜样品中硝酸盐的检出率很高,应引起有关部门的高度重视,加大对辣白菜中硝酸盐的监测。

在检测的100份样品中虽有81份样品检测出亚硝酸盐,检出率达81%,根据DB22/T 1758-2012《朝鲜族辣白菜》^[7]中规定辣白菜中亚硝酸盐(以 NaNO_2 计)含量不得超过10 mg/kg判断,仅有2份样品亚硝酸盐含量超过标准,说明辣白菜腌制成熟时硝酸盐含量很低,即使在体内发生还原作用,生成的亚硝酸盐量也是在安全范围,不会对人产生毒性^[13]。辣白菜在腌制过程中会将硝酸盐还原成亚硝酸盐^[14],其生成量在发酵初期达到高峰——“亚硝峰”,“亚硝峰”出现不久就会很快下降,腌制后期的亚硝酸盐含量远远小于标准规定的量,因此,建议大家应避免腌渍初期食用辣白菜^[15]。

参考文献

- [1] 金清. 朝鲜族传统发酵食品的营养功能[J]. 延边大学农学报, 2004, 26(3): 208-212.
Jin Q. Korean traditional fermented food nutritional function [J].
- [2] DB22/T 1757-2012 地理标志产品 延边辣白菜(延边朝鲜族辣白菜)[S].
DB22/T 1757-2012 Product of geographical indications-Yanbian spicy cabbage (Yanbian Korean spicy cabbage) [S].
- [3] GB 5009.33-2010 食品安全国家标准 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定[S].
GB 5009.33-2010 National standards for food safety-Determination of nitrite and nitrate in foods [S].
- [4] GB/T 5009.29-2003 食品中山梨酸、苯甲酸的测定[S].
GB/T 5009.29-2003 Determination of sorbic acid and benzoic acid in foods [S].
- [5] GB/T 5009.28-2003 食品中糖精钠的测定[S].
GB/T 5009.28-2003 Determination of sacchar in sodium in foods [S].
- [6] GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂食用标准[S].
GB 2760-2014 National standards for food safety-Food standards of food additives [S].
- [7] DB22/T 1758-2012 朝鲜族辣白菜[S].
DB22/T 1758-2012 Korean spicy cabbage [S].
- [8] 申蓉. 高效液相色谱法测定酱菜中苯甲酸的仪器比对分析[J]. 食品安全导刊, 2015, 2: 85-87.
Shen R. Determination of benzoic acid in pickles comparative analysis instrument by high performance liquid chromatography [J]. J China Food Saf, 2015, 2: 85-87.
- [9] 谢晓辉, 马芳, 黄慧敏. 浅谈防腐剂苯甲酸的测定[J]. 商品与质量, 2013, 3: 249.
Xie XH, Ma F, Huang HM. Introduction to preservative the determination of benzoic acid [J]. J Goods Qual, 2013, 3: 249.
- [10] 陈有容, 杨凤琼. 降低腌制蔬菜亚硝酸盐含量方法的研究进展[J]. 上海水产大学学报, 2004, 13(1): 67-71.
Chen YR, Yang FQ. Research progress of reduction methods of nitrite content in pickled vegetables [J]. J Shanghai Fish Univ, 2004, 13(1): 67-71.
- [11] 陈义伦, 许苗苗, 尚艳艳. 泡菜产品保藏过程中亚硝酸盐含量的变化及控制[J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(1): 79-81.
Chen YL, Xu MM, Shang YY. Pickled products preservation process the change of nitrite content and control [J]. J Food Ferment Ind, 2009, 35(1): 79-81.
- [12] 周光燕, 张小平, 钟凯, 等. 乳酸菌对泡菜发酵过程中亚硝酸盐含量变化及泡菜品质的影响研究[J]. 西南农业学报, 2006, 19(2): 290-293.
Zhou GY, Zhang XP, Zhong K, et al. Study on the effects of lactic acid bacteria on the fermentation process of pickles, the change of the content of acid salt and the quality of pickles [J]. J Xinan Agric Sci, 2006, 19(2): 290-293.

[13] 李文婷, 车振明. 泡菜中亚硝酸盐安全性研究新进展[J]. 中国调味品, 2011, 36(7): 1-17.

Li WT, Che ZM. Progress of nitrite safety in pickle [J]. J China Cond, 2011, 36(7): 1-17.

[14] 段翰英, 李远志, 蒋善有, 等. 泡菜的亚硝酸盐积累问题研究[J]. 食品研究与开发, 2001, 12(6): 16-17.

Duan HY, Li ZY, Jiang SY, *et al.* Research on nitrite accumulation in pickles [J]. Food Res Devel, 2001, 12(6): 16-17.

[15] 张榕欣. 泡菜中亚硝酸盐含量影响因素及安全食用期[J]. 广东化工, 2009, 36(5): 134-136.

Zhang RX. The influence factors and safe consumption of nitrite

in pickles [J]. J Guangdong Chem Ind, 2009, 36(5): 134-136.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



卢清花, 主任技师, 主要从事理化检验及管理工作。

E-mail: 1131750102@qq.com

补充说明

本刊 2015 年第 6 卷第 12 期(2015, 6(12): 4857-4864) 孙晓杰等作者“离子液体在萃取分析领域的研究进展”一文中做如下更改:

原基金项目:

基金项目:国家自然科学基金项目(21207162)、黄海水产研究所级基本科研业务费项目 (20603022013013)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (20775056) and Special Scientific Research Funds for Central Non-profit Institutes, Yellow Sea Fisheries Research Institute (20603022013013)

修改后基金项目:

基金项目:国家自然科学基金项目(21207162)、黄海水产研究所级基本科研业务费项目 (20603022013013)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(21207162)and Special Scientific Research Funds for Central Non-profit Institutes, Yellow Sea Fisheries Research Institute (20603022013013)

《食品安全质量检测学报》编辑部