

海带、紫菜中铝污染水平的风险分析

战忠臣*, 王文玉, 张桂香

(白山市疾病预防控制中心, 白山 134300)

摘要: **目的** 了解白山地区海带(*Laminaria Jjaponica Aresch*)、紫菜(*Porphyra haitanensis*)中铝污染情况, 为开展铝元素食品安全风险评估工作提供技术数据。 **方法** 采用干法消解、铬天青 S 分光光度法对海带、紫菜进行铝元素分析测试, 并进行方法确认。 **结果** 海带、紫菜中铝含量水平均较高, 其中紫菜铝含量在 176.0~396.0 mg/kg, 海带铝含量在 388.6~623.4 mg/kg, 均在 100 mg/kg 以上。 **结论** 参照 GB2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中面制品、豆制品、焙烤食品中铝限量标准(≤ 100 mg/kg), 所检的海带、紫菜中铝含量均超标, 将产生铝摄入风险, 尤其是海带、紫菜作为幼儿辅助食品风险更大。

关键词: 海带; 紫菜; 铝元素; 污染; 风险

Risk analysis of aluminium contamination in kelp and laver

ZHAN Zhong-Chen*, WANG Wen-Yu, ZHANG Gui-Xiang

(Baishan Center for Disease Prevention and Control, Baishan 134300, China)

ABSTRACT: Objective To realize the aluminium pollution of kelp (*Laminaria Jjaponica Aresch*) and laver (*Porphyra haitanensis*) in Baishan region, so as to provide technical data for the development of food safety risk assessment of aluminium element. **Methods** The aluminium element of kelp and laver was analyzed by chromazurine S spectrophotometry with dry digestion, and then the method was validated. **Results** The content of aluminium in kelp and laver was high, which was 176~396.0 mg/kg and 388.6~623.4 mg/kg in kelp and laver, respectively. **Conclusion** According to the aluminium limited standard (≤ 100 mg/kg) of flour products, bean products, baking food in GB2760-2014 *National food safety standards of using food additives*, the aluminium content of kelp and laver detected is exceeded, that will produce aluminium intake risk, especially used in the children supplementary food.

KEY WORDS: kelp; laver; aluminum element; pollution; risk

1 引言

海带是一种在低温海水中生长的大型海生褐藻植物, 属海藻类植物, 全球约有 45 种海带, 我国产的只有 1 种, 即真海带(*Laminaria Japonica Aresch*)^[1]。紫菜为藻类植物, 有坛紫菜(*Porphyra haitanensis* T.J.

chang et B.F. Zheng)、条斑紫菜(*Porphyra yezoensis* Ueda)、同紫菜(*P. suborbiculata* Kjellm.)、甘紫菜(*P. tenera* Kjellm.) 等多种野生紫菜的藻体。海藻内含有大量有益于人类健康的药用活性成分, 包括多糖、不饱和脂肪酸、蛋白质、氨基酸、多肽、牛磺酸、多萜、甾类和酶等^[2], 是一种营养价值很高的海洋蔬菜, 同

*通讯作者: 战忠臣, 副主任技师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 359668799@qq.com

*Corresponding author: ZHAN Zhong-Chen, Associate Chief Technician, Baishan City Center for Disease Control and Prevention, No. 21 Xinhua Road, Hunjiang District, Baishan 134300, China. E-mail: 359668799@qq.com

时具有一定的药用价值,具有降血脂、降血糖、调节免疫和抗氧化等多种生物功能^[3]。中国疾病预防控制中心监测显示:中国居民日常膳食中铝的含量较高,已经成为威胁健康的隐患^[4]。近年来食品中铝的危害问题越来越受到人们的关注,油炸食品、膨化食品中铝超标问题已被大众所熟知,但海带、紫菜中铝污染问题尚未引起人们重视,有关海带、紫菜等海生植物中铝污染水平的报道还很少。铝是人体内的一种微量元素,如长期过量摄入会损害大脑,对神经系统有毒性作用,导致痴呆、骨痛、非缺铁性贫血、骨软化、骨质疏松等多种疾病^[5],尤其对身体抵抗力较弱的老人、儿童和孕妇的危害更大^[6]。GB2762-2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中未设置铝的限量规定,只在GB2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中明确了面制品、豆制品、焙烤食品、腌制水产品(仅限海蜇)中含铝食品添加剂使用范围、用量和残留量,而原生态鲜、干海带、紫菜中铝的限量未做规定。为此,本文对白山地区市面销售的海带、紫菜进行了抽样检测,以了解海带、紫菜中铝污染水平,为白山市的食品安全风险评估工作提供技术数据。

2 材料与方法

2.1 样品来源

随机抽取白山地区(浑江区、临江市、抚松县)超市、便利店、零售摊床销售的12份预包装海带、紫菜干制品进行检测。

2.2 仪器

BT224S 电子天平(感量 0.1mg,德国赛多利斯);TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);KSL-1200X 箱式高温烧灼炉(中国科学院安徽光机所)。

2.3 试剂

铝标准物质(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)[标准号 GBW(E)080219](中国计量科学研究院);铬天青 S(IND,国药集团化学试剂有限公司);乳化剂 OP(化学纯,国药集团化学试剂有限公司);CPB(化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司);无水乙二醇(分析纯,天津福晨化学试剂厂);盐酸(优级纯,北京化工厂);对硝基酚(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);抗坏血酸(分析纯,上海安谱实验科技股份有限公司)。

铝标准溶液(1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$):吸取铝标准物质

(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)1.00mL置于100mL容量瓶中用纯水稀释至刻度;

铬天青 S 溶液(1 g/L):称取 0.10 g 铬天青 S 溶于 100 mL 乙醇溶液(1:1, V:V)中,混匀;

OP 溶液(3:100, V:V):吸取 3.0 mL 乳化剂 OP 溶于 100 mL 纯水中;

CPB 溶液(3 g/L):称取 0.3 g CPB 溶于 15 mL 无水乙醇中,加纯水稀释至 100mL;

乙二醇-盐酸缓冲液(pH 6.7~7.0):取无水乙二醇 100 mL,沿玻棒缓缓加入 200 mL 纯水中,冷却后再沿玻棒缓缓加入 190 mL 盐酸,混匀,酸度计调节至 pH 6.7~7.0;

对硝基酚乙醇溶液(1.0 g/L):称取 0.10 g 对硝基酚,溶于 100 mL 无水乙醇中;抗坏血酸溶液(10 g/L):称取 1.0 g 抗坏血酸,用纯水溶解并定容至 100 mL,临用现配。

2.4 实验方法

2.4.1 样品消解

分别将预包装中海带、紫菜干制品去掉根部粉碎(含整支叶片),过 100 目筛混匀,四分法取样 0.5~3.0 g 于坩埚中小火碳化后,置烧灼炉中 550 $^{\circ}\text{C}$ 灰化 3 h^[7],冷却后取出,用 1%硫酸洗入 50.00 mL 容量瓶中,定容至刻度,混匀,供测定用,同时做试剂空白试验。

2.4.2 测定方法

吸取铝标准使用液(1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$)0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 mL 于 25.00 mL 比色管中,依次向各管中加入 1%硫酸 1.00 mL,加纯水至 10.00 mL,混匀;各吸取样品消化液及试剂空白液 1.00 mL 置于 25.00 mL 比色管中,加纯水至 10.00 mL。向上述各管中滴加 1 滴对硝基酚乙醇溶液,混匀后滴加氨水溶液(1:6, V:V)至浅黄色,多加 1 滴,向各管中加入 10 g/L 抗坏血酸 1.00 mL,混匀,加入 1 g/L 铬天青 S 溶液 1.50 mL,混匀,加入 OP 溶液 0.50 mL,CPB 溶液 1.00 mL,缓冲液 1.50 mL,纯水稀释至刻度,混匀,放置 40 min,用紫外可见分光光度计于 620 nm 波长处,用 1 cm 比色皿,以空白管为参比测定吸光度值,并绘制标准曲线比较定量。

3 结果与分析

3.1 方法学考察

3.1.1 线性范围

实验证明,铝在 0.00~4.00 mg/L 范围内具有良好

的线性, 标准方程为 $Y = 0.1796X + 0.0156$, 相关系数 $r = 0.9993$ (见图 1)。

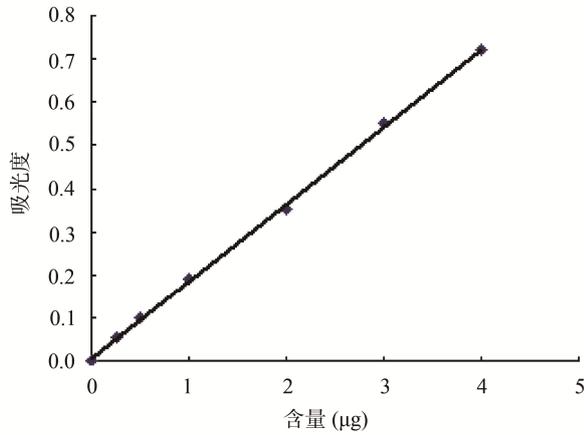


图 1 Al^{3+} 标准曲线

Fig. 1 Standard curve of Al^{3+}

3.1.2 精密度试验

测定含铝 1.50 mg/L 的溶液, 平行测定 7 次, 计算其精密度为 1.47% (表 1)。

3.1.3 方法回收率

分别准确称取 BS0423 号样品 (本底测定值 296.0 mg/kg) 0.5316、0.5802、0.4822 g 做加标回收试验, 依次加入铝含量为 30.00、100.00、250.00 μg , 消解后定容至 100.00 mL, 进行测定, 其回收率分别为 88.8%、103.7%、108.1% (表 2)。

3.1.4 检出限

根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 对检出限的规定: 对各种光学分析方法, 可测量的最小分析信号 X_L , 以下式确定:

$$X_L = A + KS_b^{[8]}$$

式中: A -空白多次测得信号的平均值; S_b -空白多次测得信号的标准偏差; K -根据一定置信水平确定的系数, IUPAC 建议对光谱化学分析法取 $K=3$ 。

与 $X_L - A$ (即 KS_b) 相应的浓度或量即为检出限:

$$LOD = (X_L - A) / k_1 = KS_b / k_1$$

式中: LOD -方法的检出限; k_1 -方法的灵敏度 (即标准曲线的斜率)。

对试剂空白液进行了 11 次平行测定, 经统计计算, 其检出限 (LOD) 为 0.07 μg , 按样品最大取样量 3.0000 g 计算, 海产品中铝的检出限为 1.1 mg/kg。

3.2 样品检测结果

对 12 份白山地区市面销售的海带、紫菜样品进行抽样检测, 每个样品平行测定两次, 结果见表 3。由检测结果可知, 紫菜中铝含量在 176.0~396.0 mg/kg, 海带中铝含量在 388.6~623.4 mg/kg, 均在 100 mg/kg 以上, 按 GB2760-2014 《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中面制品、豆制品、焙烤食品中铝限量标准 (100 mg/kg) 评价, 所检测的海带、紫菜中铝含量均超标, 说明白山地区市面销售的预包装的真海带、坛紫菜产品中铝的污染极为严重。

表 1 Al^{3+} 精密度试验结果 ($n=7$)
Table 1 Precision test results of Al^{3+} ($n=7$)

次数	1	2	3	4	5	6	7
铝含量 (μg)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
吸光度值	0.249	0.251	0.243	0.252	0.242	0.250	0.244
测定含量 (μg)	1.50	1.50	1.46	1.52	1.46	1.50	1.47
S				0.022			
RSD%				1.47			

表 2 Al^{3+} 回收率试验结果 ($n=3$)
Table 2 Results of recoveries for Al^{3+} ($n=3$)

样品取样量 (g)	实际本底含量 (μg)	加标值 (μg)	测得值 (μg)	回收率 (%)
0.5316	157.35	30.00	183.99	88.8
0.5802	168.26	100.00	271.96	103.7
0.4822	142.73	250.00	412.98	108.1

表 3 样品检测结果($n=2$)
Table 3 Testing results of samples ($n=2$)

样品名称	采样地点	产地	检测结果/(mg/kg)
纯紫菜	松江河	福建省泉州市	331.0
紫菜	松江河	福建省泉州市	176.0
紫菜	抚松	福建省晋江市	296.0
野生紫菜	抚松	福建省晋江市	210.0
紫菜	浑江	温州市	394.0
野生紫菜	浑江	苍南县	387.0
海带	松江河	大连市	603.9
海带	松江河	福建	498.5
海带	临江	霞浦	623.4
海带	临江	青岛	388.6
海带	浑江	大连	419.7
海带丝	浑江	福建	526.9

3.3 铝污染水平分析

3.3.1 海带、紫菜中铝的总体情况分析

由表 3 可知, 海带、紫菜中铝含量均较高, 其中紫菜中铝含量在 176.0~396.0 mg/kg, 海带中铝含量在 388.6~623.4 mg/kg, 均在 100 mg/kg 以上, 而 GB2762-2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》未对海藻类产品制定允许限值, 中华人民共和国卫生部“食品污染物限量(GB2762-2012)问答: 十一、关于硒、铝、氟限量”表述为“GB2760《食品添加剂使用标准》已明确规定了面制品中含铝食品添加剂的使用范围、用量和残留量, 因此新的 GB2762 不再重复设置铝限量规定^[9]”, 如按 GB2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中面制品、豆制品、焙烤食品中铝限量标准(≤ 100 mg/kg)参照执行, 所检的海带、紫菜中铝含量均超标。海带、紫菜中的铝是养殖、生长过程、原料采集过程中富集的, 还是加工过程中违法添加的现在不得而知^[10], 但应引起国家食品安全风险监测部门的高度关注, 评估其风险, 预防其危害。

3.3.2 铝的健康风险评价

食品中铝的安全性在国际上受到高度重视, 2008 年欧洲食品安全局(EFSA)将铝每周耐受摄入量(TWI)设定为 1.0 mg/kg(按体质量计)^[11]; 2011 年, 联合国粮农组织和世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会(JECFA, 简称委员会)在第 74 次会议上制定了铝的

PTWI 为 2.0 mg/kg(按体质量计)^[12]。成人体重按 60 kg 计算, 儿童体重按 30 kg 计算, 每日容许摄入量为 18 mg。由于国人的饮食习惯一般的海带、紫菜均为拌食或汤食, 实际用量并不大, 假定每周进食 10 g 海带(紫菜), 海带的每日摄入总量为 0.0092~0.0148 mg/kg, 紫菜的每日摄入总量为 0.0042~0.0094 mg/kg, 成人每天摄入铝的量低于联合国粮农组织、世界卫生组织提出铝的暂定每周容许摄入量, 成年人不产生铝摄入污染的风险, 儿童则接近于每日容许摄入量。研究表明铝在人体的半衰期为 550 d^[13], 人摄入铝后仅有 10%~15%能排到体外^[14], 居民每人每日摄入的铝低于 FAO/WHO 推荐的每人每日铝的允许摄入量, 铝的平均暴露量是安全的, 但长期食用此类超标食品不利于饮食者身体健康, 特别是对儿童、孕妇和老人危害更大, 值得关注。

4 讨论

铝元素在生物体尤其是在海带、紫菜中的存在形式的研究需要跟进。有研究表明, 海藻中总铝含量差异很大, 含量在 53.2~2714.6 mg/kg, 其中坛紫菜中总铝含量最高^[15], 这与本文检测结果较为相符。另一方面, 铝的毒性与其存在的形态有一定的关联性, 不同形态铝的毒性相差甚远^[16], 无机铝的毒性大于有机铝, 游离三价铝离子的毒性大于羟基铝、氟化铝^[17], 不稳定的自由铝和单核羟基铝毒性最大, 铝与氟形成的配合物次之, 铝与有机物形成的配合物则无毒。所以, 在测定铝含量、评价其毒性时, 分析形态分布比测定总量更具科学性。因而, 在以后的食品安全风险监测海带、紫菜铝含量的检测中, 需要建立检测多种形态的有机铝和无机铝的标准方法, 确定藻体内铝产生毒性的形态, 并加以风险评估, 限定其在海带、紫菜等水产品中的标准。

参考文献

- [1] 杜佳垠. 海带常见种类分布与增养殖前景[J]. 渔业经济研究, 2006, 1(1): 19-24.
Du JY. Common species distribution of kelp and the prospect of increasing breeding [J]. Fish Econ Res, 2006, 1(1): 19-24.
- [2] 阮积惠. 海藻主要药用成分的研究和展望[J]. 海洋学研究, 2001, 19(2): 1-7.
Ruan JH. Study and prospect of main medicinal components of marine algae [J]. Oceanographic Res, 2001, 19(2): 1-7.
- [3] 张优琴. 海带药理作用的研究概况[J]. 中华航海医学与高气

- 压医学杂志, 2014, 21(04): 283-284.
Zhang YQ. Study on the pharmacological action of kelp [J]. Chin J Naut Med High Press Med, 2014, 21(04): 283-284.
- [4] 王子云, 詹秀环. 铝的污染与危害[J]. 周口师范学院学报, 2004, 21(2): 65-67.
Wang ZY, Zhan XH. Pollution and harm of aluminium [J]. J Zhoukou Normal Univ, 2004, 21(2): 65-67.
- [5] 陈美春, 孙亮, 林舒忆. 蜜饯食品中铝污染水平的风险评估[J]. 中国食物与营养, 2010, 133(10): 13-15.
Chen MC, Sun L, Lin SY. Risk assessment of pollution level of aluminium in glace fruit [J]. Food Nutr China, 2010, 133(10): 13-15.
- [6] 陈昌, 宋颖华, 高晓强. 干法消解与湿法消解测定紫菜中铝的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2010, 27(3): 119-120.
Chen C, Song YH, Gao XQ. Determination of aluminium in seaweed by dry digestion and wet digestion [J]. J Food Saf Qual, 2010, 27(3): 119-120.
- [7] 王忠厚, 马成龙. 与检出限有关的几个概念[J]. 光谱学与光谱分析, 1988, 1(5): 79-80.
Wang ZH, Ma CL. Several concepts related to the detection limit [J]. Spectrosc Spect Anal, 1988, 1(05): 79-80.
- [8] 中华人民共和国卫生部. 食品污染物限量(GB2762-2012)问答: 十一、关于硒、铝、氟限量[Z]. 2013-01-29.
The People's Republic of China Ministry of Health. Food contamination limits(GB2762-2012)questions and answers: Eleven, About the limit of selenium, aluminium and fluoride [Z]. 2013-01-29.
- [9] 杨文友, 张玉萍, 王汝毅, 等. 铝毒害及代谢和食品污染与安全研究[J]. 中国国境卫生检疫杂志, 2007, 30(5): 319-327.
Yang WY, Zhang YP, Wang RY, *et al.* Aluminium toxicity and metabolism, residue in foodstuff and safe evaluation (review) [J]. Chin Frontier Health Quarant, 2007, 30(5): 319-327.
- [10] EFSA. Scientific opinion of the panel on Food additives. Flavourings processing aids and food contact materials on a request from European Commission on safety of aluminium from dietary intake [J]. EFSAJ, 2008, 754: 1-34.
- [11] The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Evaluation of certain food additives and contaminants: seventy-fourth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives [R]. Geneva: WHO, 2011: 7-18.
- [12] 张向明, 魏巧爱, 王硕, 等. 北京市两类面制食品中铝含量监测结果分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(5): 585-586.
Zhang XM, Wei QA, Wang S. *et al.* Beijing city flour monitoring and analysis of aluminium content in food [J]. Chin J Health Lab Technol, 2006, 16(5): 585-586.
- [13] 蒲云霞, 徐晓枫, 苏军, 等. 2010年-2012年内蒙古地区膨化食品与面制品中铝污染调查与风险评估[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(16): 3281-3283.
Pu YX, Xu XF, Su J, *et al.* Investigation and risk evaluation of pollution level of aluminium in flour products and puffed foods in Inner Mongolia during 2010-2012[J]. Chin J Health Lab Technol, 2013, 23(16): 3281-3283.
- [14] 尚德荣, 赵艳芳, 宁劲松, 等. 海藻中铝的化学形态分析[J]. 水产学报, 2011, 35(4): 62-65.
Shang DR, Zhao YF, Ning JS. *et al.* Chemical speciation analysis of aluminium in algae [J]. Fish J, 2011, 35(4): 62-65.
- [15] 尚德荣, 宋烽, 许玉艳, 等. 食品中铝的风险评估研究进展[J]. 中国渔业质量与标准, 2013(1): 6-13.
Shang DY, Song Y, Xu YY, *et al.* Research progress on risk assessment of aluminium in food [J]. Chin Fish Qual Stand, 2013(1): 6-13.
- [16] 王祺. 海藻中铝的形态分析及其食用安全性评价[D]. 福州: 福建农林大学, 2012.
Wang Q. Speciation analysis of aluminium in seaweed and evaluation of its edible safety [D]. Fuzhou: Fujian University of Agriculture and Forestry, 2012.
- [17] 石建军. 食品中铝的测定及食源铝污染的初步研究[D]. 重庆: 西南大学, 2010.
Shi JJ. Determination of aluminium in food and preliminary study on aluminium contamination of food source [D]. Chongqing: Southwestern University, 2010.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



战忠臣, 副主任技师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 359668799@qq.com