

盐渍海蜇加工过程中铝的变化规律研究

刘洋^{1,2}, 赵玲¹, 刘淇^{1*}, 曹荣¹, 魏玉西²

(1. 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071; 2. 青岛大学生命科学学院, 青岛 266071)

摘要: **目的** 以鲜海蜇为原料, 研究三矾工艺加工盐渍海蜇过程中铝的含量及其形态变化, 为盐渍海蜇中铝的控制与安全性评价提供依据。 **方法** 以溶液浸取法提取海蜇样品中不同形态的铝, 采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定各形态铝的含量。 **结果** 在加工过程中海蜇的总铝含量逐渐增加, 鲜海蜇、初矾、二矾、三矾海蜇中总铝含量分别为 12.10 mg/kg、99.80 mg/kg、440.04 mg/kg、701.49 mg/kg; 海蜇中铝的主要形态为无机态铝, 有机态铝的含量较低, 鲜海蜇、初矾、二矾、三矾海蜇中无机态铝占总铝的比例依次为 70.83%、79.41%、86.16%、93.10%; 无机态铝中大部分为沉淀态的 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 在海蜇样品中均占总铝含量的 50%以上。 **结论** 采用传统三矾工艺加工盐渍海蜇, 海蜇中铝的含量显著增加, 其中铝的形态主要为无机态。因此, 盐渍海蜇铝毒性的大小可直接用总铝含量来评价。

关键词: 盐渍海蜇; 明矾; 铝形态; 变化规律

Aluminum change regularity in the salted jellyfish processing

LIU Yang^{1,2}, ZHAO Ling¹, LIU Qi^{1*}, CAO Rong¹, WEI Yu-Xi²

(1. Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China;
2. School of Life Sciences, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: Objective The form and quantity change regularity of aluminum were detected in the step-wise jellyfish salting process with fresh jellyfish as raw material, so as to provide reference for the aluminum control and safety evaluation. **Methods** Different forms of aluminum in jellyfish specimens were extracted by the leaching method, and then the content of aluminum in specific form was analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Results** The total aluminum content increased gradually during salting process, which was reflected in the result of total aluminum in fresh jellyfish, primary alum jellyfish, second alum jellyfish and third alum jellyfish were 12.10 mg/kg, 99.80 mg/kg, 440.04 mg/kg and 701.49 mg/kg, respectively. Inorganic aluminum was the main aluminum form in jellyfish, and organic aluminum content was at a much lower level. In fresh jellyfish, primary alum jellyfish, second alum jellyfish and third alum jellyfish, inorganic aluminum proportions to total aluminum were 70.83%, 79.41%, 86.16% and 93.10%, respectively. Most of the inorganic aluminum existed as $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitate, whose proportion to total aluminum content was more than 50%. **Conclusion** The total aluminum content in jellyfish increased notably after the traditional step-wise salting process, and the aluminum mainly existed as inorganic form. Therefore the aluminum toxicity of salted jellyfish could be assessed by the total

基金项目: 中国水产科学研究院基本科研业务费资助项目(2015C07XK01)、国家科技支撑计划项目(2015BAD17B02)

Fund: Supported by Special Scientific Research Funds for Central Non-profit Institutes, Chinese Academy of Fishery Sciences (2015C07XK01) and the National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (2015BAD17B02)

*通讯作者: 刘淇, 研究员, 主要研究方向为水产品加工与综合利用。E-mail: liuqi@ysfri.ac.cn

*Corresponding author: LIU Qi, Researcher, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China. E-mail: liuqi@ysfri.ac.cn

aluminum content directly.

KEY WORDS: salted jellyfish; alumen; aluminum form; change regularity

1 引言

海蜇(*Rhopilema esculentum* Kishinouye)属于钵水母纲、根口水母目,是生活在海洋中的一种腔肠软体动物^[1]。近代研究表明海蜇中营养物质丰富,除了富含蛋白质、碳水化合物、钙、碘以及多种维生素外,还含有海蜇毒素、糖胺聚糖等多种生物活性物质,具有很高的食用价值和保健功效^[2,3]。

新捕获的海蜇含水量可达 95%以上,加之海蜇的收获时间又集中在气温较高的夏秋季,若不及时进行加工处理很容易腐烂变质。常用的海蜇加工处理方法为三矾加工^[4,5]。首先用强脱水剂明矾使海蜇快速脱水,然后用一定比例的盐、矾混合物腌渍海蜇,使海蜇体内的水分继续均匀地渗出,以达到防腐和改善产品品质的目的。经三矾加工后的海蜇保质期延长,肉质厚实均匀、韧性增大,但加工过程中加入了大量的明矾,导致盐渍海蜇中铝残留量大大增加。

铝具有神经毒性、生殖毒性、骨毒性、免疫毒性等,长期食用铝超标的食物会严重影响人的身体健康^[6,7]。近年来,相关研究表明铝的毒性与其形态密切相关,其中以活性形态的无机单核铝毒性最大,有机聚合铝的毒性则大大降低^[8]。本文以不同加工阶段的海蜇为研究对象,采用浸取法结合电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)检测技术,研究了盐渍海蜇加工过程中铝的变化规律,旨在为盐渍海蜇中铝的控制和安全性评价提供参考。

2 材料与方 法

2.1 试验材料与试剂

新鲜海蜇捕自青岛市崂山区王哥庄海域,置于冷藏箱中运回实验室处理。

明矾(食品级,上海化学试剂有限公司);食盐(食品级,山东岱岳制盐有限公司);氯化钾、醋酸铵、氢氧化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);盐酸(分析纯,莱阳经济技术开发区精细化工厂)。

2.2 仪器设备

7500ce 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司);QYC-2102C 全温培养摇床(上海新苗医疗器械制造有限公司);SHB- 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);Milli-Q 型纯水器(美国 Millipore 公司)。

2.3 试验方法

2.3.1 海蜇样品的制备

将新鲜海蜇的蜇头与伞体分离,洗净,本实验仅取伞

体作为实验材料。腌制过程:①初矾:以鲜海蜇为原料,加入蜇体重量 0.5%的明矾和适量海水,腌制 15 h,捞出、沥水 2.5 h 后得到初矾海蜇;②二矾:在初矾海蜇表面均匀撒布上蜇体重量 15%的盐矾混合物(盐矾质量比 100:4),腌制 5 d,捞出、沥水 4 h 后为二矾海蜇;③三矾:在二矾海蜇表面均匀撒布上蜇体重量 8%盐矾混合物(盐矾质量比 100:1.5),腌制 7 d,捞出、沥水 2 d 后即得到三矾海蜇。

2.3.2 样品预处理

分别称取鲜蜇及初矾、二矾、三矾海蜇约 500 g,用蒸馏水冲洗掉表面杂质及残留的盐矾,匀浆、冷藏备用,取样时搅拌均匀。

2.3.3 总铝的提取与检测

分别称取鲜海蜇、初矾、二矾、三矾海蜇约 5 g(精确到 0.01 g)于 250 mL 烧杯中,加 0.6 mol/L 高氯酸 50 mL,加热煮沸 6 min。冷却后用蒸馏水定容至 50 mL,过滤,取滤液采用电感耦合等离子体质谱仪测定铝含量。

2.3.4 不同形态铝的提取与检测

采用溶液浸提法^[9]提取海蜇中不同形态的铝,提取液为:超纯水、氯化钾溶液(0.5 mol/L)、醋酸铵溶液(1.0 mol/L)、氢氧化钠溶液(0.2 mol/L)、盐酸溶液(1.0 mol/L)。取鲜海蜇、初矾、二矾、三矾海蜇样品各 5 份,每份约 2 g(精确到 0.01 g)置于 250 mL 锥形瓶中,分别加入上述提取液 50 mL,37 °C 恒温振荡浸提 2 h。浸提液过 0.45 μm 滤膜,取滤液采用电感耦合等离子体质谱仪测定铝含量。

3 结果与讨论

3.1 海蜇加工过程中质量及总铝含量变化

海蜇加工过程中质量及总铝含量的变化如表 1 所示。从表 1 可以看出,加工过程中随着水分的渗出,海蜇重量明显下降,同时其总铝含量不断增加。而且铝的实际增加量远大于因海蜇自身重量减少而引起的相对增加量,可见海蜇中铝含量的增加主要是加工过程中使用明矾引入的。

表 1 加工过程中海蜇的质量及总铝含量变化
Table 1 Changes of mass and total aluminum content in the jellyfish processing

	鲜海蜇	初矾海蜇	二矾海蜇	三矾海蜇
质量(kg)	15.80	10.00	4.05	3.34
总铝含量(mg/kg)	12.10	99.80	440.04	701.49

3.2 不同浸取液溶出的铝形态分析

相关研究表明^[10-12],用中性盐提取的铝主要为可交换的铝离子(Al^{3+});以水为提取液可提取水溶性游离铝

(Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$)；用 NH_4Ac 提取的除可交换的铝离子外，还包括单核羟基铝($\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$)和小分子有机铝； HCl 可以提取沉淀态无机铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)； NaOH 可以提取所有能形成 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的无机铝及其他有机铝。不同浸提液溶出的铝的形态及含量分别见表 2 和表 3。各形态铝的含量可以通过差减法得到：可交换态铝= KCl 溶液提取铝；单核羟基铝= $\text{水溶液提取铝}-\text{KCl}$ 溶液提取铝；小分子有机铝= NH_4Ac 溶液提取铝- 水溶液提取铝 ；沉淀态无机铝= HCl 溶液提取铝- 水溶液提取铝 ；部分有机铝= NaOH 溶液提取铝- HCl 溶液提取铝。

3.3 海蜇加工过程中铝的变化规律

海蜇加工过程中不同形态铝的含量及其占总铝的比例见表 4、表 5。从表中可以看出，鲜海蜇中铝主要以无机态存在，有机态铝含量较少。在从初矾到三矾的加工过程中，无机态铝的含量和有机态铝的含量都是逐渐增加的，且无机态铝所占的比例逐渐增大，有机态铝所占的比例逐渐减小。海蜇中富含蛋白质、糖类等大分子有机物，在腌制过程中，渗入到海蜇中的部分铝与其体内的有机物质结合，形成有机态的铝。加工过程中有机态铝所占的比例逐渐减小，可能是因为随着明矾的渗入，铝与海蜇体内的有机分子结合逐渐达到饱和状态，后续渗入到海蜇中的铝只

能以无机态形式存在。无机态铝包括活性形态的 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和沉淀态的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。活性形态的铝易被人体吸收，毒性较大；沉淀态 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 进入人体后在胃肠道消化液的作用下易转化为 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 等活性形态，具有较大的潜在毒性。有机态的铝不易被生物体吸收，对人体的毒性小。对于有机态铝含量高的产品，如紫菜等，以总铝含量作为其食用安全的评价标准有一定局限性^[13]。盐渍海蜇中虽然也有部分有机态铝，但其所占比例很低，铝主要以无机态形式存在，因而，盐渍海蜇铝毒性的大小可以用总铝含量来评价。

目前市场上的盐渍海蜇中铝含量大多 1000 mg/kg 以上，含量高的达到 1500 mg/kg 以上，除了与其水分含量有关外，加工过程中过量使用明矾也是其铝含量过高的原因之一。GB 2760-2014《食品添加剂使用标准》^[14]中规定即食海蜇中铝的残留量不得超过 500 mg/kg，盐渍海蜇中盐矾含量很高，必须经过漂洗除去大部分盐矾后才能食用^[15,16]，如果食用前脱铝方法不得当，海蜇中铝残留量就极易超标。从上述实验结果中可以看出，盐渍海蜇中有大量沉淀态的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 不溶于水，传统的水浸泡法不能起到很好的脱铝效果；因此盐渍海蜇食用时应进行必要的脱铝处理，降低铝的残留量，满足国家标准的要求。

表 2 不同浸提液溶出的主要铝形态
Table 2 Major aluminum species extracted by various extracts

e	铝形态
KCl	Al^{3+}
H_2O	Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$
HCl	Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$
NH_4Ac	Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、小分子有机铝
NaOH	Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、部分有机铝

表 3 不同浸提液溶出的铝含量(mg/kg)
Table 3 The aluminum content extracted by various extracts (mg/kg)

	KCl	H_2O	HCl	NH_4Ac	NaOH
鲜蜇	0.32	1.52	2.18	4.04	9.48
初矾海蜇	19.03	27.73	79.25	47.43	81.06
二矾海蜇	96.91	138.63	389.38	184.13	393.55
三矾海蜇	178.18	253.45	638.49	311.46	646.78

表 4 海蜇中不同形态铝的含量(mg/kg)
Table 4 The content of different aluminum species (mg/kg)

	Al^{3+}	$\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	小分子有机铝	其他有机铝
鲜蜇	0.32	1.20	7.05	2.52	0.91
初矾海蜇	19.03	8.70	51.52	20.65	1.81
二矾海蜇	69.91	57.22	252	38.22	5.17
三矾海蜇	178.22	88.14	386.71	42.04	4.77

表5 海蜇中不同形态铝占总铝的比例(%)
Table 5 The percentage of different aluminum species(%)

	Al ³⁺	Al(OH) ²⁺ 、Al(OH) ₂ ⁺ 、Al(OH) ₄ ⁻	Al(OH) ₃	小分子有机铝	部分有机铝
鲜蜇	2.64	9.92	58.26	20.83	7.52
初矾海蜇	19.07	8.72	51.62	20.69	1.81
二矾海蜇	15.89	13.00	57.27	8.69	1.17
三矾海蜇	25.41	12.56	55.13	6.00	0.68

4 结论

本文以不同加工阶段的海蜇为研究对象,采用溶液浸提法结合电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)检测技术,研究了盐渍海蜇加工过程中铝的变化规律。结果表明,加工过程中海蜇总铝含量明显增加,盐渍海蜇中的铝主要是加工过程中使用明矾引入的,其中毒性小的有机态铝所占比例很低,毒性较大的无机态铝所占比例很高,盐渍海蜇铝毒性的毒性的可以用总铝含量来评价。无机态铝中沉淀态的Al(OH)₃占较高比例,沉淀态的Al(OH)₃不易溶于水,普通的水浸泡法不能有效脱除盐渍海蜇中残留的铝,因此盐渍海蜇中铝的脱除与质构保持工艺有待进一步研究。

参考文献

- [1] 洪惠馨. 水母和海蜇[J]. 生物学通报, 2002, 37(2): 13-16.
Hong HX. Medusa and jellyfish [J]. J Biol, 2002, 37(2): 13-16.
- [2] Hsieh YHP, Leong FM, Rudloe J. Jellyfish as food [J]. Hydrobiologia, 2001, 451(1): 11-17.
- [3] 杨永芳, 黄芳芳, 丁国芳. 水母的化学组成及生物活性的研究进展[J]. 浙江海洋学院学报, 2009, 28(1): 86-90.
Yang YF, Huang FF, Ding GF. Research progress on chemical compositions and bioactivities of jellyfish [J]. J Zhejiang Ocean Univ, 2009, 28(1): 86-90.
- [4] 张锡佳, 魏潇, 刘政海, 等. 海蜇的加工技术与方法[J]. 齐鲁渔业, 2007, 24(3): 46-47.
Zhang XJ, Wei X, Liu ZH, et al. Jellyfish processing technology and method [J]. Shandong Fish, 2007, 24(3): 46-47.
- [5] 徐鹏飞. 海蜇的加工与贮藏[J]. 科学种养, 2006(10): 51-52.
Xiu PF. Jellyfish processing and storage [J]. Sci Farm Mag, 2006(10): 51-52.
- [6] 王岩. 食品中铝元素测定的国标方法改进研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
Wang Y. Study on improvement of the national standard method for the determination of aluminum element in food [D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [7] Yokel RA, Florence RL. Aluminum bioavailability from tea infusion [J]. Food Chemical Toxicol, 2008, 46(12): 3659-3663.
- [8] 高宝平, 李婧芳, 武五爱, 等. 铝形态分析的研究进展[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(3): 371-376.
Gao BP, Li JF, Wu WA, et al. Recent progress of speciation analysis of aluminum [J]. Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal, 2011, 47(3): 371-376.
- [9] 王丹红, 蔡春平, 吴文晞, 等. 连续浸提法结合 ICP-OES 分析藻类中铝形态[J]. 福建分析测试, 2014, 23(4): 37-40.
Wang DH, Cai CP, Wu WX, et al. The Study on speciation of aluminum in algae samples with sequential extraction combined with ICP-OES [J]. Fujian Anal Test, 2014, 23(4): 37-40.
- [10] Liu Y, Xu R. The forms and distribution of aluminum adsorbed onto maize and soybean roots [J]. J Soils Sed, 2015, 15(3): 491-502.
- [11] 齐璐璐, 何计国, 姜微波. 炖肉中铝的存在形态分析[J]. 食品科技, 2006 (10): 95-97.
Qi LL, He JG, Jiang WB. Aluminum speciation analysis of stewed meat [J]. Food Sci Technol, 2006 (10): 95-97.
- [12] 孙建民, 苑志格, 石志红, 等. 化学浸提法研究中药茯苓中活性铝的形态分布[J]. 分析科学学报, 2008, 24(1): 111-113.
Sun JM, Yuan ZG, Shi ZH, et al. Studies on the distribution of active aluminum in Chinese herbals poria cocos wolf with different chemical extraction methods [J]. J Anal Sci, 2008, 24(1): 111-113.
- [13] 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): 539-542.
Shang DR, Zao YF, Ning JS, et al. Speciation analysis of aluminum in seaweed [J]. J Fish China, 2011, 35(4): 539-542.
- [14] 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 standards, standards of using food additives [S].
- [15] 王珊珊, 农绍庄. 即食海蜇丝的生产工艺[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(5): 69-71.
Wang SS, Nong SZ. The Productive of the instant jellyfish [J]. Food Res Dev, 2011, 32(5): 69-71.
- [16] 赵玉庭, 李佳蕙, 靳洋, 等. 盐渍海蜇脱铝研究及安全食用建议[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(10): 4003-4010.
Zhao YT, Li JH, Jin Y, et al. Research of salted jellyfish products dealumination and safety guidelines [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(10): 4003-4010.

(责任编辑: 金延秋)

作者简介



刘洋, 硕士研究生, 主要研究方向为水产品加工
E-mail: liuyang3711@163.com



刘淇, 研究员, 主要研究方向为水产品加工与综合利用。
E-mail: liuqi@ysfri.ac.cn