

改进的国标方法测定炒货类食品的可食部分与果壳中铝元素含量及其食用风险性探讨

王莹*, 王伟, 史艳宇, 石金娥, 李媛媛

(吉林省食品检验所, 长春 130103)

摘要: 目的 研究炒货食品可食部分与果壳中铝元素含量对人体摄入铝水平的影响, 评估人体的食品安全风险暴露水平。**方法** 采用 $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2+\text{HF}$ 的酸消解体系进行微波消解前处理, 运用电感耦合等离子体质谱法对炒货食品中可食部分与果壳的铝元素进行检测。通过对比每个样品的 2 部分数据, 得出风险评估结果。**结果** 本方法在铝浓度为 0~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好($r=0.9998$), 国家标准物质小麦、辽宁大米、茶叶的检测值都位于定值区间内, 实际样品 6 次测定的相对标准偏差为 3.45%, 检出限为 0.1 mg/kg , 定量限为 0.3 mg/kg 。瓜子、花生、榛子样品的果壳部分铝含量高于可食部分, 松子的果壳部分铝含量要低于可食部分, 开心果的检测结果未发现明显规律性。**结论** 为避免铝暴露量过高的风险, 在炒货食用方式上, 应注意减少与果壳的过多接触。

关键词: 炒货; 可食部分; 果壳; 铝; 食用风险性

Determination of aluminum content in edible parts and shell of roasted seeds and nuts by improved national standard method and discussion on its edible risk

WANG Ying*, WANG Wei, SHI Yan-Yu, SHI Jin-E, LI Yuan-Yuan

(Jilin Institute for Food Control, Changchun 130103, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the effect of content of aluminum in edible part and shell of roasted seeds and nuts on the level of aluminum in the human body, and to evaluate the level of food safety risk exposure of the human body. **Methods** The acid digestion system of $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2+\text{HF}$ was used for microwave digestion pretreatment, and the aluminum elements of edible parts and shells in roasted seeds and nuts were detected by inductively coupled plasma mass spectrometry. The risk assessment results were obtained by comparing the two parts of each sample. **Results** The method had a good linearity in the range of 0-100 $\mu\text{g/L}$ of aluminum ($r=0.9998$), and the detection values of national standard materials of wheat, Liaoning rice and tea were all within the fixed interval. The relative standard deviation of the actual samples measured for 6 times was 3.45%, the limit of detection was 0.1 mg/kg , and the limit quantitation was 0.3 mg/kg . The content of aluminum in the fruit shell of melon seeds, peanuts and hazelnuts were higher than those in the edible part. The aluminum content in the shell of pine nuts was lower than that in the edible part. No obvious regularity was found in the test results of pistachio. **Conclusion** In order to avoid the risk of excessive exposure to aluminum, attention should be paid to reducing excessive contact with the shell in

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

*Corresponding author: WANG Ying, Master, Senior Engineer, Jilin Institute for Food Control, Changchun 130103, China. E-mail: wangyingabao@163.com

the way of roasted seeds and nuts.

KEY WORDS: roasted seeds and nuts; edible parts; shell; aluminum; edible risk

1 引言

铝元素属于低毒的微量元素,但其进入人体细胞后可与多种蛋白质、酶、三磷酸腺苷等生物活性物质结合,在人体内蓄积并产生慢性毒性,干扰细胞和器官的正常代谢,扰乱中枢神经。马森等^[1-6]综述了铝对神经、肝、肾、骨骼、血液、细胞等系统潜在的毒性作用。梁峰^[7]阐述了铝分别与肾病、高血压、高血糖、糖尿病、早发性痴呆、透析性脑病综合征、胚胎发育、中枢神经系统之间的关系,认为铝毒性对人体健康具有潜在的危害,应有足够的认识并值得进一步研究,对控制致癌、致突变物的污染、保护环境及人类健康具有重要意义^[8]。我国现行的 GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[9]允许作为膨松剂使用的硫酸铝铵(又名铵明矾)和硫酸铝钾(又名钾明矾),其使用范围不包括炒货类食品。

但在日常检测中,常能在炒货制品中检出较高的铝含量,究其原因可能如下:(1)添加剂滥用,炒制过程加入明矾可以吸水,使炒货不易受潮和松软,口感会显得香脆;(2)生长过程引入,因铝为地壳中含量最多的金属元素,不可避免会进入植物体内,带入其果实。何艳红等^[10]、张华等^[11]采用国标方法^[12]测定坚果和炒货中的铝,但只关注了可食部分,对其皮壳中铝含量未做考虑,而对食用时需要手剥或嗑食去壳的炒货来说,这种食用方式也会导致果壳中所含的铝元素的摄入;而且在检测过程中未考虑植物样品中难消解的铝化合物的存在,消解体系中未加入氢氟酸,会使检测结果有偏低的可能。

本研究针对炒货样品油脂含量高难消解的特点,对国标方法进行优化,并对其进行验证。采用该方法测定市售的炒货样品,发现部分类别的炒货样品的可食部分与果壳中铝元素含量有较大差别,对人体摄入铝的水平影响不同,检测其不同的铝含量可以为研究炒货制品铝含量对人体的食品安全风险暴露评估提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 仪器、试剂与材料

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)。

浓 HNO₃(优级纯,默克试剂公司); H₂O₂、HF(优级纯,国药集团化学试剂有限公司); 铝元素储备溶液、Sc 标准溶液(1000 μg/mL, 国家钢铁材料测试中心); Li、Y、Ce、Tl、

Co 的混合标准溶液(1.0 μg/L, 美国安捷伦公司); 实验用水为超纯水。

样品为随机购买的批发市场和大型超市内出售的瓜子、花生、榛子、开心果、松子等 5 类共 53 个带壳炒货。

2.2 标准溶液

标准溶液: 将 1000 μg/mL 铝元素储备溶液用 $\sigma=5\%$ (体积分数,下同)的 HNO₃ 逐级稀释而成。

内标溶液: 1000 μg/mL Sc 标准溶液,使用时用 $\sigma=5\%$ 的 HNO₃ 逐级稀释至 200 μg/L。

质谱调谐液: 1.0 μg/L Li、Y、Ce、Tl、Co 的混合标准溶液。

2.3 实验样品

炒货样品,去除杂质及灰尘后,将果壳和可食部分分开,粉碎后过 200 目筛,放入烘箱中,85 °C 干燥 4 h,装入干净的密封袋中储于干燥器中备用。

2.4 实验方法

本研究采用国家标准 GB 5009.182-2017《食品安全国家标准 食品中铝的测定》^[12]第二法电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)(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)对收集的样品进行测定,并对部分检测条件进行了量化和改进。

2.4.1 仪器参数的优化

用质谱调谐液对仪器条件进行优化,使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到测定要求,仪器参数列于表 1。

2.4.2 样品处理

(1)可食部分

精确称取 0.4 g 左右样品置于消解罐中,加入 7.0 mL HNO₃、2.0 mL H₂O₂、1.0 mL HF,静置 1 h 后按表 2 设定程序进行微波消解,冷却之后开盖赶酸后定容至 50 mL,待测,同时制备样品空白。

(2)果壳

精确称取 0.4 g 左右样品置于消解罐中,加入 7.0 mL HNO₃、1.0 mL H₂O₂、1.0 mL HF,余者依(1)处理。

2.4.3 测定

在优化的仪器条件下编辑测定方法,引入在线内标并观测内标校正元素灵敏度,依次引入试剂空白、标准溶液、样品空白、样品溶液。编辑校准文件,选择 ⁴⁵Sc 为内标校正 ²⁷Al 元素,并根据校准方程计算样品中各元素浓度。超出校准方程范围的样品进行适当稀释后再行测定。

表1 仪器工作参数
Table 1 Instrument parameters

项目	工作参数	项目	工作参数
RF 发射功率	1300 W	采样模式	全定量
雾化器	Micromist	扫描方式	跳峰
雾化室温度	2 °C	每点停留时间	0.1 s
炬管(石英一体化)	2.5 mm 中心通道	测量点/峰	7 点
采样锥/截取锥	1.0/0.4 mm 镍锥	重复次数	3 次
蠕动泵转速	0.1 r/s	元素积分时间	0.3 s
分析室真空度	0.0267 Pa	质谱计数模式	脉冲/模拟(P/A)
冷却气(氩气)流量	12 L/min	质量分辨率	0.65 ~ 0.8 u
载气(氩气)流量	1.19 L/min	氧化物	<0.5%
采样深度	8.0 mm	双电荷	<2%
检测模式	碰撞	氦气流量	3.5 mL/min

表2 微波消解程序
Table 2 Program of microwave digestion

步骤	温度 θ/°C	升温时间 t/min	保持时间 t/min
1	110	7	5
2	150	5	8
3	180	4	30

3 结果与讨论

3.1 前处理条件优化

3.1.1 取样量

标准中对微波消解法的取样量描述为0.2~0.5 g, 较为宽泛, 通常在能够消解完全且产生的压力在消解罐承受范围内的前提下, 取样原则是尽量大些, 既可以多称量样品获得更好的均匀性, 也可以得到尽量大的检测浓度使检测难度降低、准确度提高。但本研究涉及的炒货样品的可食部分和果壳有其特殊性。可食部分的油脂含量较高^[14,15], 消解难度大, 取样量大时, 易消解不完全, 有部分含碳有机物溶解在消解液中, 使采样锥口积碳; 果壳中因含有不易消解的硅酸盐类物质, 取样量大时更不易消解完全。经反复实验, 最终确定取样量为0.4 g 时达到最优, 在消解完全的同时达到最大取样量。

3.1.2 微波消解酸体系

标准中对微波消解法消解体系描述为加入 5~10 mL HNO₃, 但在实践中发现, 对于炒货产品这种高脂肪含量或者含硅酸盐的样品, 仅加入硝酸进行微波消解是远远不

够的。通过文献^[16]和方法验证, 最终确定含油脂高的可食部分消解酸体系为 7.0 mL HNO₃+2.0 mL H₂O₂+1.0 mL HF, 利用 H₂O₂ 的协同消解作用, 含硅酸盐的果壳部分消解酸体系为 7.0 mL HNO₃+1.0 mL H₂O₂+1.0 mL HF, 利用 HF 与硅酸盐的化学反应使微波消解达到完全。

3.2 干扰及消除

ICP-MS 测定铝元素的干扰主要分为质谱干扰和非质谱干扰。对铝元素的测定来说, 质谱干扰中的多原子干扰¹¹B¹⁶O 的质量数恰好与²⁷Al 相同, 是主要的需要去除的干扰。非质谱干扰主要来自样品基体, 通常使用基体匹配的标准物质、稀释样品、基体分离等手段消除^[17,18]。本实验通过使用碰撞池技术去除质谱干扰和内标校正技术去除非质谱干扰, 并优化仪器条件等措施降低干扰。

实验中采用氦气为碰撞气体, 仪器厂商推荐碰撞气一般不超过 5.0 mL/min, 因此在 2.0~5.0 mL/min 范围内, 分别选择 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 mL/min 的氦气流量测定 1 μg/L Ce 调谐溶液, 观察 CeO⁺/Ce⁺ 即 156/140 的比值。结果表明随着氦气流量的增加, 该比值逐渐降低, 当氦气流量达到 3.5 mL/min 后, 该比值可降至 0.5% 以下, 继续增加氦气流量, 待测元素的灵敏度降低过多, 因此确定氦气的碰撞气流量为 3.5 mL/min 为最优。

3.3 校准方程

优化仪器条件时进行 P/A 调谐, 使脉冲和模拟两种采集模式的数据点可以进行线性拟合。铝的标准系列溶液浓度分别为 0、20、40、60、80、100 μg/L, 校准方程及相关系数见表 3。铝元素的校准方程线性良好。

表 3 元素校准方程及相关系数

Table 3 Linear regression equation and correlation coefficient

元素同位素	校准方程	相关系数
^{27}Al	$Y=2.106\times 10^{-3}X+1.214\times 10^{-2}$	0.9998

3.4 方法精密度

测定同一样品中的铝含量, 平行测定 6 次, 考察方法精密度, 表 4 结果表明, 测定值的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD, $n=6$)为 3.45%。

3.5 方法检出限

制备 11 组样品空白, 测定其计数率, 计算铝元素的计数率标准偏差(δ), 3δ 所对应的浓度即为方法检出限, 10δ 所对应的浓度即为方法定量限。按照称取 0.4 g 样品, 消化后定容至 50 mL, 计算本方法的微波消解前处理检出限为 0.1 mg/kg, 定量限为 0.3 mg/kg。

3.6 加标回收实验方法准确度

为考察方法的准确度, 采用 2.4.2 (1)的消解方式对 3 个浓度水平的国家标准物质进行消解后用电感耦合等离子质谱测定。

由表 5 可知, 采用优化的测定方式, 实际的测定结果都能位于标准物质的定值区间内, 表明该方法准确可靠。

3.7 可食部分与果壳中铝含量测定与结果讨论

按照优化好的条件分别测定随机从农贸市场购买的 5 大类 53 个炒货样品的可食部分和果壳部分, 检测结果见表 6。

从表 6 可以看出炒货样品的可食部分检测值为 1.4~47.2 mg/kg, 除松子的测定中位值达到 31.6 mg/kg 外, 其他种类的测定中位值均低于 10 mg/kg, 食用风险不高; 果壳部分检测值为 0.2~578 mg/kg, 除花生的测定中位值为 67.8 mg/kg、瓜子的测定中位值为 45.3 mg/kg 外, 其他种类的测定中位值均低于 25 mg/kg。

为更直观比较可食部分与果壳中铝元素含量不同, 将每个样品的 2 组测定值作图, 见图 1。1~13 号样品为瓜子, 14~25 号样品为花生, 26~35 号样品为开心果, 36~43 号样品为松子, 44~53 号样品为榛子。

从图 1 可以明显的看出瓜子、花生、榛子样品的果壳部分铝含量明显高于可食部分(只有 1 个瓜子样品、1 个榛子样品是相反情况), 瓜子壳中铝含量为可食部分的 1.5~39.0 倍, 榛子壳中铝含量为可食部分的 1.9~10.8 倍, 尤其是花生壳中铝含量可达可食部分含量的 3.9~339.7 倍; 松子的果壳部分铝含量要低于可食部分(只有 1 个样品是相反情况), 松子壳中铝含量为可食部分含量的 0.55~0.80; 开心果的检测结果未发现明显规律性。

表 4 方法精密度

Table 4 Precision of the method

测定元素	分次测定值/(mg/kg)						平均值/(mg/kg)	相对标准偏差 RSD/%
Al	6.68	7.24	7.06	7.32	7.19	6.87	7.06	3.45

表 5 国家标准物质测定($n=3$)Table 5 Detection values of national standard substances ($n=3$)

名称	标准物质编号	标准物质定值/(mg/kg)	检测平均值/(mg/kg)	RSD/%
小麦	GBW 10011	104±10	95.3	4.86%
辽宁大米	GBW 10043	450±70	396	4.01%
茶叶	GBW 10016	940±90	869	4.31%

表 6 炒货食品可食部分和果壳部分铝测定值统计表(mg/kg)

Table 6 Statistics of aluminum in edible parts and shucks of roasted seeds and nuts (mg/kg)

样品类别	样品数量	可食部分			果壳部分		
		最低值	最高值	中位值	最低值	最高值	中位值
瓜子	13	1.4	7.2	3.3	3.2	102	45.3
花生	12	1.7	12.3	6.8	28.5	578	67.8
开心果	10	5.2	16.8	6.9	0.3	34.1	11.4
松子	8	8.2	47.2	31.6	5.0	43.0	21.0
榛子	10	1.6	7.5	4.4	0.2	40.7	13.9

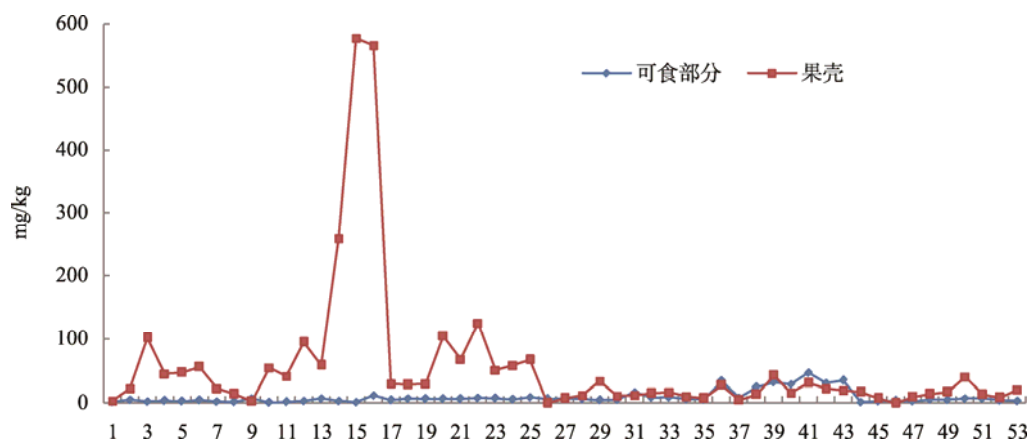


图1 炒货食品中可食部分与果壳中铝含量比较

Fig.1 Comparison of aluminum contents between edible parts and shucks

从瓜子与花生较高的果壳中铝含量来看,不能排除有不得添加于炒货食品的含铝食品添加剂的滥用。该2类炒货又是最为普遍食用的坚果,为减少铝元素的摄入,应尽量避免以嘴直接嗑食而导致人的唾液直接接触果壳的情况出现。

4 结论

本文采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定了5大类53个炒货样品的可食部分及果壳部分中的铝元素含量。实验方法在0~100 $\mu\text{g/L}$ 的范围内线性良好,相关系数为0.9998,相对标准偏差为3.45%,定量限为0.3 mg/kg,瓜子、花生、榛子类炒货果壳部分的铝含量明显高于可食部分。结果表明:该法测定炒货的可食部分及果壳部分的铝元素准确,并且具有良好的精密度,可获得满意结果。为避免铝暴露量过高的风险,在炒货食用方式上,应注意减少与果壳的过多接触,尤其是唾液的直接接触。

参考文献

- 马森. 铝的生物毒性作用及食品卫生[J]. 南平师专学报, 2004, 23(4): 9-12.
Ma S. Biological toxicity and hygienical status in food on aluminum [J]. J Nanping Teacher's Coll, 2004, 23(4): 9-12.
- 吴时敏. 煎炸用油和油炸食品的质量安全问题及对策[J]. 食品科学技术学报, 2015, 33(1): 6-12.
Wu SM. Quality and safety issues and countermeasures for frying oils and fried foods [J]. J Food Sci Technol, 2015, 33(1): 6-12.
- 王玉明, 薛利新. 甘肃农村不同年龄段人群主要食物中铝的暴露量研究[J]. 疾病预防控制中心通报, 2014, 29(1): 44-46.
Wang YM, Xue LX. Exposure of aluminum in the main foods of different age groups in rural areas of Gansu [J]. Bull Dis Control Prev, 2014, 29(1): 44-46.
- 陈建军, 杨双喜, 杨庆荣, 等. 铝对人类健康的影响及相关食品安全问题研究进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(7): 1326-1329.
Chen JJ, Yang SX, Yang QR, et al. Research progress on the effects of aluminum on human health and related food safety [J]. Chin J Health Lab Technol, 2007, 17(7): 1326-1329.
- 张本忠, 高小玲, 吴德生. 铝对大鼠胚胎生长发育毒性的体外实验研究[J]. 中国公共卫生, 2002, 18(12): 1431
Zhang BZ, Gao XL, Wu DS. Experimental study on effect of aluminum on rat's embryonic development *in vitro* [J]. China Public Health, 2002, 18(12): 1431-1432.
- Kumar V, Gill KD. Oxidative stress and mitochondrial dysfunction in aluminium neurotoxicity and its amelioration: A review [J]. Neurotoxicology, 2014, (41): 154-166.
- 梁峰. 铝与人类疾病研究现状[J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23(1): 64-66.
Liang F. Current status of aluminum and human diseases [J]. Stud Trace Elem Health, 2006, 23(1): 64-66.
- 李青, 刘思洁, 方赤光. 食品中铝含量及其危害研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(1): 14-19.
Li Q, Liu SJ, Fang CG. Research progress on the content and harm of aluminum in food [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(1): 14-19.
- 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-Standard for uses of food additives [S].
- 何艳红, 吴庆洁, 邓吉圣, 等. ICP-MS 法测定坚果中铝、砷的含量[J]. 广东化工, 2018, 45(3): 177-178, 190.
He YH, Wu QJ, Deng JS, et al. Residues determination of seven heavy metal elements in disposable cups by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Guangdong Chem Ind, 2018, 45(3): 177-178, 190.
- 张华, 孟云彩. 坚果及炒货食品中铝的检测方法研究[J]. 现代仪器与医疗, 2013, 19(3): 65-67, 64.
Zhang H, Meng YC. Study on the determination of aluminium in roasted seeds and nuts [J]. Mod Instru Med Treat, 2013, 19(3): 65-67, 64.
- GB 5009.182-2017 食品安全国家标准 食品中铝的测定[S].
GB 5009.182-2017 National food safety standard-Determination of aluminum in food [S].
- 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 multielements in food [S].

- [14] 王芳. 坚果中脂肪含量及脂肪酸组成分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(15): 4105-4111.
Wang F. Analysis of fat content and fatty acid composition in nut [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(15): 4105-4111.
- [15] 魏丽萍, 呼杰, 邓公甫, 等. 西藏华山松籽仁脂肪酸及微量元素测定[J]. 食品工业, 2018, 39(9): 309-312.
Wei LP, Hu J, Deng GF, *et al.* Study on fatty acid and trace elements of pinus armandii in tibet [J]. Food Ind, 2018, 39(9): 309-312.
- [16] 刘宏伟, 朱乾华, 谢华林. 南瓜子中微量元素的组成研究[J]. 食品科技, 2012, 37(11): 67-69, 75.
Liu HW, Zhu QH, Xie HL. Study on the composition of trace elements in pumpkin seeds [J]. Food Sci Technol, 2012, 37(11): 67-69, 75.
- [17] 黄子敬, 陈孟君, 邓华阳, 等. 微波消解—ICP-MS 混合模式测定动植物源食品中 11 种金属元素[J]. 分析试验室, 2017, 36(1): 24-28.
Huang ZJ, Chen MJ, Deng HY, *et al.* Determination of 11 trace elements in animal and plant origin food by microwave digestion with ICP-MS in mixed mode [J]. Chin J Anal Lab, 2017, 36(1): 24-28.
- [18] 赵小学, 张霖琳, 张建平, 等. ICP-MS 在环境分析中的质谱干扰及其消除[J]. 中国环境监测, 2014, 30(3): 101-106.
Zhao XX, Zhang LL, Zhang JP, *et al.* Spectral Interference and elimination of environmental analysis with ICP-MS [J]. Environ Monit China, 2014, 30(3): 101-106.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



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

“现代分析仪器在食品检测中的应用”专题征稿函

食品不仅是维持人体生命活动所必需的各种营养物质和能量的最主要来源, 而且以其色、香、味、质地及口感给人们以愉悦的感官享受。随着食品工业和食品科学技术的不断发展, 民众对食品品质和卫生要求也越来越高。因此, 对食品质量的控制与安全保障尤为重要, 而这在很大程度上依赖于先进的分析检测技术。现代仪器分析技术在生命科学、环境科学、材料科学等领域发挥着越来越重要的作用, 在食品科学和食品安全领域同样有着不可替代的重要作用。

鉴于此, 本刊特别策划了“现代分析仪器在食品检测中的应用”专题, 主要围绕气相色谱、液相色谱、离子色谱、质谱、原子光谱、红外光谱、拉曼光谱、表面等离子共振等现代分析仪器在食品检测与质量安全控制领域的应用, 阐述现代仪器的原理、特点、适用范围、优势与局限性, 展示这些仪器技术在食品安全检测中的应用实例, 本专题计划在 2019 年 5 月出版。

鉴于您在该领域的成就, 学报主编吴永宁研究员及学报编辑部特别邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述及研究论文均可, 请在 2019 年 3 月 31 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

同时, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。

感谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com(注明专题文章)

E-mail: jfoodsqa@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部