

河源地区米粉原料中铝本底值的研究

曾秀珊*, 曾石峭, 成 莲, 李 炜, 林 政

(河源市食品检验所, 河源 517000)

摘 要: **目的** 分析河源地区 5 个产粮区的大米、市售常见品牌中 6 种玉米淀粉和河源 2 家城市自来水中铝元素的含量情况。**方法** 对河源 5 个主要产粮区的共计 200 批次大米进行采样, 对市售玉米淀粉随机抽取 6 个品牌共 60 批次样品, 以及对河源两家饮用供水系统连续 30 d 取水样各 30 次, 采用 GB 5009.182-2017《食品安全国家标准食品中铝的测定》分别对大米、玉米淀粉和饮用水中铝元素进行测定。**结果** 以欧盟确定的面制品中铝限量标准为参考, 所抽的 200 批大米中, 不合格样品有 4 批, 总体不合格率为 2.0%; 所抽市售玉米淀粉铝 60 批, 不合格样品有 3 批, 总体不合格率为 5.0%; 东江河东源段供水系统中测定铝含量介于 0.053~0.071 mg/L, 平均含量为 0.066 mg/L; 新丰江供水系统中测定铝含量介于 0.042~0.064 mg/L, 平均含量为 0.058 mg/L。估算出河源米粉原料带入的铝含量最高值为 14.15 mg/kg。**结论** 原料中铝检出情况证明河源米粉在不添加含铝添加剂的情况下也可能存在铝的残留, 应引起相关部门的注意。同时建议尽快制定米粉制品中形态铝标准方法和米粉制品中铝元素限量标准。

关键词: 米粉; 原料; 铝本底值

Study on the background value of aluminum in rice flour raw materials in Heyuan area

ZENG Xiu-Shan*, ZENG Shi-Qiao, CHENG Lian, LI Wei, LIN Zheng

(Heyuan Food Inspection Institute, Heyuan 517000, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the aluminum content of rice in 5 kinds of grain-producing areas in Heyuan area, 6 kinds of corn starch in common brands, and the tap water from two water company in the cities of Heyuan. **Methods** A total of 200 batches of rice were sampled from 5 main grain-producing areas in Heyuan, 60 batches of samples were randomly selected from 6 brands of commercially available corn starch, and water samples were taken from 30 drinking water systems in Heyuan for 30 consecutive days. Second, GB 5009.182-2017 *National food safety standard-Determination of aluminum in food* was used to determine aluminum content in rice, corn starch and drinking water. **Results** With European Union flour chinalco limited standard for reference, 4 of the 200 batches of rice samples were unqualified samples and the overall disqualification rate was 2.0%; 3 of 60 batches of commercially available corn starch were unqualified samples, with an overall failure rate of 5.0%. The aluminum content measured in the water supply system of the Dongyuan section of the Dongjiang river ranged from 0.053 to 0.071 mg/L with an average content of 0.066 mg/L. The aluminum content measured in the Xinfengjiang water

基金项目: 河源市食品检验所 2019 年科技项目

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Heyuan Food Inspection Institute in 2019

*通讯作者: 曾秀珊, 中级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 1621748870@qq.com

*Corresponding author: ZENG Xiu-Shan, Intermediate Engineer, Food and Drug Inspection Center, Gaoxin 4th Road, Heyuan High-tech Zone, Heyuan 517000, China. E-mail: 1621748870@qq.com

supply system was between 0.042-0.064 mg/L, with an average content of 0.058 mg/L. It was estimated that the highest aluminum content brought by Heyuan rice flour raw material is 14.15 mg/kg. **Conclusion** The detection of aluminum in raw materials proves that there may be aluminum residues in Heyuan rice flour without the addition of aluminum-containing additives, which should attract the attention of relevant departments. At the same time, it is recommended that the standard method of form aluminum in rice flour products and the aluminum element limit standard in rice flour products be formulated as soon as possible.

KEY WORDS: rice flour; raw materials; aluminum background value

1 引言

河源米粉是本地的主要粮食加工品,各种烹饪方式的米粉也是本地大街小巷常见美食。2003年12月,国家质检总局2003年第120号公告批准河源米粉为国家质检总局地理标志保护产品。由于近来发生河源米粉铝残留投诉个案,引起人们对食品中铝含量的注意。

根据GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[1]和“国家卫生计生委公告2015年第1号文”(2015年1月23日发布)规定,明矾(硫酸铝钾或硫酸铝铵)使用范围为豆类制品、面糊、油炸面制品、虾味片、培烤食品和腌制水产品,以及以淀粉为原料的粉丝、粉条,其他类别的食品还是受限。据DB 44/T185-2017《地理标志产品河源米粉》^[2]中描述,河源米粉选用本地区优质大米为主要原料(大米不小于70%,玉米淀粉不大于30%),选用本地优质水源按传统工艺加工而成,也就说河源米粉是大米为主淀粉为辅的米粉-淀粉混合制品,不适合以上规定。众所周知,近年来随着工业的发展和环境的污染,自然环境中生长的大米、玉米和饮用水都存在一定的铝残留。本研究选取河源米粉的原料大米、玉米淀粉和饮用水为研究对象,按GB 5009.182-2017《食品安全国家标准 食品中铝的测定》^[3],讨论河源米粉制品中铝元素标准限量值的合理范围,为河源米粉生产加工在原料控制方面提供有效的指导和防范措施,希望有关部门尽快制定出来米粉中铝元素的限量标准,为河源米粉风险评估和安全监测提供技术参考。

2 材料与方法

2.1 样品来源

大米样品的采集购自河源地区5个主要产粮区共100家水稻种植户,覆盖全市主要产粮乡镇,每家采样2批次,共计200批次大米,其中东源、连平、和平、龙川、紫金各40批。玉米淀粉为售玉米淀粉随机抽取6个品牌每一品牌10批次共60批次样品。水样采自本地新丰江河段和东江河源河段的城市自来水,连续30d随机采集2个城市供水系统水样各30次。

2.2 仪器与试剂

ETHOS UP微波消解仪(意大利莱伯泰科有限公司); iCE3500型原子吸收光谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司)。

铝标准溶液(浓度1000 mg/L,国家标准物质中心); 硝酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司); 实验用水为超纯水。实验所用玻璃容器和塑料容器均用20%硝酸浸泡24 h以上,用去离子水重复冲洗3次以上后晾干待用。

2.3 实验方法

2.3.1 仪器条件

采用GB 5009.182-2017《食品安全国家标准 食品中铝的测定》中第四法石墨炉原子吸收分光光谱法分析大米、玉米淀粉和饮用水的铝含量。大米样品须经高速粉碎,分别将大米、玉米淀粉按7:3(m:m)比例制样并充分混匀,称适量放入聚四氟乙烯消解罐中进行微波消解。消解完成后在赶酸炉中将溶液赶酸至近干,待冷却后转移消解液于25 mL容量瓶中,定容后摇匀注入石墨炉原子吸收分光光谱仪进行检测,每个样品做3次平行实验,同时做空白。GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[4]发布以来,包装饮用水、矿泉水等金属污染物限量指标的检测标准更新为GB 5009系列检测标准,水中铝的检测采用GB 5009.182-2017《食品安全国家标准 食品中铝的测定》中第四法石墨炉原子吸收分光光谱法更为方便。选用具热解性能的涂层石墨管。石墨炉原子吸收分光光谱仪主要参数条件见表1。

表1 石墨炉原子吸收分光光谱仪主要参数条件
Table 1 Main parameters of graphite furnace atomic absorption spectrometer

参数名称	参数
灯电流/mA	15
波长/nm	257.4
狭缝宽度/nm	0.5
干燥温度/°C	110
灰化温度/°C	1300
原子化温度/°C	2600

2.3.2 标准曲线的绘制

分别配制浓度为 5.0、10.0、30.0、70.0、100 $\mu\text{g/L}$ 的铝标准溶液并依次进样,以峰高计算,得出线性回归方程为 $Y=0.00156X+0.0062$,线性相关系数 r 为 0.9995,说明该方法在 0~100 $\mu\text{g/L}$ 的测试范围内具有良好的线性关系,检出限为 0.3 mg/kg ,铝的标准曲线见图 1。

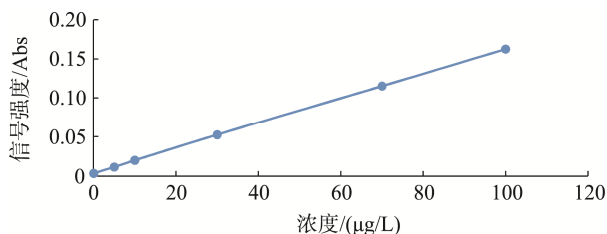


图 1 铝的标准曲线

Fig.1 Standard curve of aluminum

3 结果与分析

3.1 大米、玉米淀粉铝含量检测情况

国家并没有制定粮食中铝含量的限量标准。早在 1989 年,联合国粮食及农业组织(Food and Agriculture Organization, FAO)和世界卫生组织(World Health Organization, WHO)就正式把铝确定为食品污染物,欧盟确定了面制品中铝限量的临时执行标准为 10 mg/kg 。原料大米、玉米淀粉中的铝限量值也可以作为参考。实验所采集 200 批大米样品中,东源、连平、和平、龙川、紫金各 40 批,进行铝含量测定,检验结果见表 2,检测结果超限情况见表 3。经检测发现,东源、连平、龙川、紫金的大米中均检出 1 批铝含量超过限值 10 mg/kg ,60 批玉米淀粉中有 3 批铝含量超过限值 10 mg/kg 。

3.2 饮用水铝含量检测情况

GB 5749-2006 《生活饮用水卫生标准》中规定,铝指标限值为 0.2 mg/L ^[5]。经检测水样无超过常规指标限值情况,合格率为 100%,检验结果见表 4。

3.3 原料带入的最高铝含量检测

目前也无米粉制品铝含量的限量标准,GB 5009.182-2017《食品安全国家标准 食品中铝的测定》第一法适用于检测含铝食品添加剂的食品中的铝,定量限为 25 mg/kg ^[3]。当食品中铝含量超出 25 mg/kg 可视为检出含铝添加剂。河源米粉则可以 25 mg/kg 作为铝含量限量值。河源米粉的地方标准 DB 44/T185-2017 中所述原料的配比方式是 大米 $\geq 70\%$,玉米淀粉 $\leq 30\%$,选用本地区优质水源加工生产^[2]。按照大米与玉米淀粉的配比 7:3($m:m$),把含铝量最高的大米样品和玉米淀粉样品充分混匀,称取适量混合样品 10 个,采用 GB 5009.182-2017《食品安全国家标准 食品中铝的测定》中第四法石墨炉原子吸收分光光谱法分析,获取米粉从原料带入的最高铝含量,判断河源米粉原料铝含量是否超出限量值 25 mg/kg 的风险。混料最高铝含量检测结果见表 5。

表 2 样品铝含量检验结果汇总表

样品种类	样品数量/批	含量范围/(mg/kg)	铝含量平均值/(mg/kg)
东源大米	40	1.89~13.32	6.98
连平大米	40	0.96~12.85	7.02
和平大米	40	1.56~9.15	6.01
龙川大米	40	1.1~12.24	6.86
紫金大米	40	1.06~13.15	7.13
玉米淀粉	60	3.88~15.66	8.68

表 3 检测结果超限情况

Table 3 Out-of-limit detection results

样品种类	样品数量/批	铝含量 < 10 mg/kg /批	铝含量 > 10 mg/kg /批	不合格率/%	总不合格率/%
东源大米	40	39	1	2.50	
连平大米	40	39	1	2.50	
和平大米	40	40	0	0	2.0
龙川大米	40	39	1	2.50	
紫金大米	40	39	1	2.50	
玉米淀粉	60	54	3	5.0	5.0

表 4 水样中铝含量检验结果汇总表

Table 4 Summary of test results of aluminum content in water samples

水样来源	样品数量/批	含量范围/(mg/L)	铝含量平均值/(mg/L)	指标限值/(mg/L)	总合格率/%
东源供水系统	30	0.053~0.071	0.066	0.2	100
新丰江供水系统	30	0.042~0.064	0.058		

表5 混料最高铝含量检测结果
Table 5 Test results of aluminum content in mixed raw materials

序号	铝含量/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	限量值/(mg/kg)	是否超限
1	14.04			
2	14.06			
3	13.92			
4	14.10			
5	14.15			
6	13.98	14.04	25	否
7	13.99			
8	14.02			
9	14.13			
10	14.01			

3.4 铝检测结果分析

3.4.1 大米、玉米淀粉铝检测结果分析

大米中的铝元素含量较低, 介于 0.96 ~ 13.32 mg/kg 之间。有研究表明: 农作物生长过程中, 土壤中的可溶性铝除少数富集在植物外, 植物吸收的铝大部分积累在根部, 损害植物生长发育, 其田间损害表现为影响植物根系生长后间接影响作物对养分吸收, 导致作物籽粒的产量、质量的下降。累积在果实和籽粒的铝更少, 主要注意铝毒对作物的生长损害, 所以认为土壤中铝污染对大米籽粒铝含量的影响很小^[6-8]。所以可以放心食用和加工使用河源大米。玉米淀粉中铝含量较高, 介于 3.88~15.66 mg/kg 之间。玉米除了种植过程中吸收到活性铝外, 玉米淀粉生产加工的含铝工具、包装材料等也可引入铝元素的污染。2015年1月23日发布的“国家卫生计生委公告2015年第1号文”中, 放宽粉丝、粉条中铝残留限值, 可能会对淀粉原料中的铝含量管控有所放松, 所以在采购玉米淀粉时应提高警惕。

3.4.2 饮用水铝检测结果分析

河源自来水样中铝元素含量分别介于 0.053 ~ 0.071 mg/L 和 0.042 ~ 0.064 mg/L 之间, 远远低于生活饮用水常规指标限值 0.2 mg/L^[5], 更低于在 GB 5009.182-2017 石墨炉原子吸收分光光谱法(适合非含铝食品添加剂的食品中铝的检测)的定量限 0.8 mg/kg^[3], 认为加工用水对成品米粉铝含量贡献甚微。

3.4.3 原料带入米粉的铝含量分析

各种原料制作成品后, 前后水分差别会影响混合后各种指标占比, 故还要考虑配料前后的水分差别。地方标准 DB 44/T185-2017 中河源米粉的水分要求标准为 ≤ 14.5%, GB/T 1354-2018《大米》^[9]中水分要求籼米 ≤ 14.5%, 粳米 ≤ 15.5%, GB/T 8885-1988《食用玉米淀粉》^[10]中

水分要求 ≤ 14.0%。各种原料水分含量要求相差不大。按标准中河源米粉原料大米与玉米淀粉的配比方式 7:3^[2](m:m)进行投料, 同等重量的原料几乎能生产出同等重量的成品, 以上实验获取米粉原料最高铝检测结果值可以作为河源米粉原料带入的铝含量最高值 14.15 mg/kg。此次实验检测是针对总铝进行的, 在没有铝形态测定的情况下无法判定样品中所含的是非活性铝还是活性铝^[11-13]。有研究表明: 人体肠壁对元素屏障作用并不能完全, 毒性高的活性铝能入侵人体产生毒害作用, 铝的毒性与浓度、形态、环境的 pH 等多种因素有关联。而形态稳定的非活性铝对人体毒害作用小, 单纯以总铝的含量高低来评价河源米粉中铝的食用安全, 具有一定的局限性^[14,15]。

4 结论与讨论

本地区抽查的大米和玉米淀粉小部分铝检出量高于欧盟确定了面制品中铝限量的临时执行标准限值 10 mg/kg, 除了可能与种植土壤和水环境有关, 玉米淀粉还有可能是加工环节带入, 应引起注意, 同时也不能忽视铝存在形态问题。此次研究估算出河源米粉原料带入的铝含量最高值为 14.15 mg/kg, 低于 GB 5009.182-2017《食品安全国家标准 食品中铝的测定》第一法含铝食品添加剂的食品中的铝定量限 25 mg/kg^[3]。本研究得出河源米粉制品中铝元素标准限值的合理范围为: 铝(以 Al 计) < 25 mg/kg。目前没有铝形态检测方法和相关的铝限量标准, 虽然从原料检出铝的情况可以看出河源米粉制品在不添加含铝添加剂的情况下也可能存在铝的残留, 但不能做出判定。建议尽快制定米粉制品中铝形态分析方法和铝元素限量标准。希望在以后工作中进一步探究河源米粉制品中铝含量的情况。

参考文献

- [1] 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 use of food additives [S].
- [2] DB 44/T185-2017 地理标志产品河源米粉[S]. DB 44/T185-2017 Geographical indication product-Heyuan rice flour [S].
- [3] 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].
- [4] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S]. GB 2762-2017 National food safety standard-Limits of contaminants in foods [S].
- [5] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S]. GB 5749-2006 Sanitary standards for drinking water [S].
- [6] 王斌, 张慧玲, 朱晓芳, 等. 水稻品种间铝耐性差异的探究[J]. 土壤学报, 2017, 54(4): 958-966. Wang B, Zhang HL, Zhu XF, et al. Study on the difference of aluminum tolerance among rice varieties [J]. Acta Pedol Sin, 2017, 54(4): 958-966.
- [7] 吴道铭, 傅友强, 于智卫, 等. 我国南方红壤酸化和铝毒现状及防治[J]. 土壤, 2013, 45(4): 577-584.

- Wu DM, Fu YQ, Yu ZW, *et al.* Status and control of acidification and aluminum poisoning of red soil in southern China [J]. *Soil*, 2013, 45(4): 577–584.
- [8] 刘志华. 水稻土酸化原因与改良对策[J]. *福建农业*, 2011, (7): 8–9.
- Liu ZH. Causes of paddy soil acidification and improvement countermeasures [J]. *Fujian Agric*, 2011, (7): 8–9.
- [9] GB/T 1354-2018 大米[S].
GB/T 1354-2018 Rice [S].
- [10] GB/T 8885-1988 食用玉米淀粉[S].
GB/T 8885-1988 Edible corn starch [S].
- [11] 张遵, 方悦. 西安市面制品中铝含量监测及研究分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(11): 2873–2876.
- Zhang L, Fang Y. Monitoring and research analysis of aluminum content in noodle products in Xi'an [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(11): 2873–2876.
- [12] 朱云, 邵彪, 陈丹丹, 等. 南通地区干条斑紫菜中砷、铝、铅、镉的污染情况研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(8): 1950–1954.
- Zhu Y, Shao B, Chen DD, *et al.* Research on the pollution of arsenic, aluminum, lead and cadmium in porphyra yezoensis in Nantong [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(8): 1950–1954.
- [13] 王文东, 杨宏伟, 将晶, 等. 天然水体中铝形态分析方法研究进展[J]. *净水技术*, 2009, 28(6): 8–12, 29.
- Wang WD, Yang HW, Jiang J, *et al.* Research progress on analysis methods of aluminum species in natural waters [J]. *Water Purific Technol*, 2009, 28(6): 8–12, 29.
- [14] 杨文友, 张玉萍, 王汝毅. 铝害与动植物源性食品安全[J]. *中国国境卫生检疫杂志*, 2007, 30(1): 319–327.
- Yang WY, Zhang YP, Wang RY. Aluminum damage and food safety of animal and plant origin [J]. *China J Front Health Quarant*, 2007, 30(1): 319–327.
- [15] 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 of aluminum content in food and its harm [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(1): 14–19.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



曾秀珊, 中级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 1621748870@qq.com