

不同状态下海参中的铝含量测定及安全分析

泮秋立, 毕会芳, 孙潇慧, 车明秀, 胡明燕, 王 骏*

(山东省食品药品检验研究院, 济南 250101)

摘要: 目的 建立微波消解-电感耦合等离子体质谱测定海参中铝含量的方法, 并比较评价不同状态下海参中的铝含量。**方法** 选取不同地市的30个干海参样品和15个即食海参样品, 经微波消解后, 采用电感耦合等离子体质谱进行测定。**结果** 铝在0~2.0 mg/L质量浓度内的线性关系良好, 相关系数为0.9998, 该方法检出限为0.5 mg/kg, 加标回收率为96%~102%, 相对标准偏差为1.18%~1.77%。测定的30个干海参直接粉碎后的样本中铝含量在100 mg/kg以上的占73.3%, 测定干海参复水后的样本中铝含量均在100 mg/kg以下, 15个即食海参样本中铝含量也均在100 mg/kg以下。**结论** 本方法准确度高、精密度好, 适用于不同状态下海参中铝含量的测定。从海参不同样品处理铝含量检测结果来看, 干海参泡水后达到可食用状态时, 铝的含量会远远低于干海参泡水前的铝含量, 随机选取的即食海参中铝的含量均很低, 检测消费者食用状态下海参的铝含量情况, 更能对干海参的食用安全进行科学、合理的评价。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子质谱; 干海参; 即食海参; 铝

Determination and safety analysis of aluminum content in sea cucumbers under different conditions

PAN Qiu-Li, BI Hui-Fang, SUN Xiao-Hui, CHE Ming-Xiu, HU Ming-Yan, WANG Jun*

(Shandong Institute for Food and Drug Control, Jinan 250101, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of aluminum in sea cucumber by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS), and to compare and evaluate the aluminium content in sea cucumber under different conditions. **Methods** Totally 30 dry sea cucumber samples and 15 instant sea cucumber samples from different cities were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after microwave digestion. **Results** Aluminum had a good linear relationship within the mass concentration of 0~2.0 mg/L, and the correlation coefficient was 0.9998. The limit of detection was 0.5 mg/kg, the recoveries of standard addition were 96%~102%, and the relative standard deviations were 1.18%~1.77%. Among the 30 dried sea cucumbers directly crushed, 73.3% of them contained aluminum above 100 mg/kg. The aluminum content in the dried sea cucumber samples after rehydration was all below 100 mg/kg, and the aluminum content in 15 instant sea cucumber samples was also below 100 mg/kg. **Conclusion** The method has high accuracy and precision, and is suitable for the determination of aluminium content in sea cucumber under different conditions. From the results of testing the aluminum content of different samples of sea cucumbers, when the dried sea cucumber reaches an edible state after soaking in water, the aluminum content will be much lower than the aluminum content of the dried sea cucumber before soaking. The aluminum content of the randomly selected instant sea cucumbers is very low, and the detection of the aluminum content of the sea cucumbers in the consumer's eating state can more

*通信作者: 王骏, 研究员, 主要研究方向为食品检测、相关标准制定。E-mail: sdzjyw@163.com

*Corresponding author: WANG Jun, Professor, Shandong Institute for Food and Drug Control, Jinan 250101, China. E-mail: sdzjyw@163.com

scientifically and reasonably evaluate the edible safety of dried sea cucumbers.

KEY WORDS: microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; dried sea cucumber; instant sea cucumber; aluminium

0 引言

海参属于棘皮动物门、海参纲,具有很高的营养价值和药用价值^[1-4]。然而鲜海参体内含有自溶酶,不易保存,多被加工成制品流通在市场,常见的海参制品有干海参、即食海参和盐渍海参等,其中干海参是最主要的海参加工品^[5-8]。铝是广泛存在于自然界的一种元素,近年来,有研究表明,食用铝含量高的食品,会损害人的中枢神经系统,诱发老年痴呆,引起骨质疏松,导致贫血,妨碍人体生长发育^[9-12]。

海参中铝产生的原因主要分为2种,(1)自然带入,比如海参生长水域受到污染,使海参体内有铝的存在。或者是在干海参加工过程中带入铝,干海参最传统的加工形式是盐干海参,盐干海参的工艺要点是将海参用盐水煮制、浸泡、裹盐、拌灰等,在其加工过程中,不但会使海参的盐分增高,同时可能会混入铝元素,从而使成品中铝含量过高。(2)非法添加,食品中的铝多是以食品添加剂的形式带入的^[13-14],有些不法商贩为使海参看起来更有弹性,添加明矾,使过量的铝残留在海参体内,导致铝含量过高。

目前国标中测定食品中的铝含量的方法为 GB 5009.182—2017《食品安全国家标准 食品中铝的测定》^[15],主要包括分光光度法、电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、石墨炉原子吸收光谱法4种。分光光度法与石墨炉原子吸收光谱法测定铝时,回收率不稳定。原子吸收光谱法测定铝时要求原子化温度极高,石墨管极易耗损,随测试次数增多,吸光值差值逐渐加大,不适宜测试批量样品。电感耦合等离子体质谱法操作简便,消解后可以直接测定,且方法的重现性好。本研究优化了国标中电感耦合等离子体质谱法的实验条件,具有前处理简单、准确度高、精密度好等特点。并应用于市场上海参不同状态下铝含量的测定,为海参食用安全性分析提供依据。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

AL204 电子天平(瑞士 METTLER TOLEDO 公司); 7900 电感耦合等离子质谱仪(美国 Agilent 公司); Mars5 微波消解仪(美国 CEM 公司)。

30 种来自不同企业的干海参和随机在市场购买的 15 种即食海参。

硝酸、双氧水(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);实验用水为超纯水(美国密理博公司);内标溶液:钪(Sc)溶液(100 mg/L,美国 Agilent 公司),使用前用 5% 的硝酸稀释为 0.5 mg/L;铝(Al)标准溶液(1000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心);未标注的试剂均为国药集团化学试剂有限公司生产的优级纯试剂。

1.2 仪器工作条件

分析元素质量数: ²⁷Al; 内标元素: ⁴⁵Sc; 调谐模式: 氦模式; 等离子体流速: 15.0 L/min; 载气流速: 1.17 L/min; 射频功率 1300 W; 雾化室温度: 2 °C; 积分时间: 0.3 s。

1.3 样品处理

1.3.1 干海参样品前处理

(1)直接粉碎

取 3 只干海参,放入高速粉碎机粉碎(25000 r/min, 10~15 s/次),多次粉碎,至试样全部通过 830 μm(20 目)筛,处理后的试样密封、备用。

(2)复水后再粉碎

1)预浸泡

取 2 只干海参,称重约 10 g,置于 1000 mL 烧杯中,倒入水(水量约为海参质量的 50 倍,并浸没参体),再盖上表面皿,室温浸泡 24 h。

2)清洗

在浸泡液中剖开海参体,清洗海参体附着的泥砂,去除嘴部石灰质后,切成宽约 5 mm 条状;将海参体、泥砂及嘴部石灰质均保留在原浸泡液中。

3)水煮

将经 2)处理的试样及浸泡液于原烧杯中,盖上表面皿,大火煮沸,然后调至小火,保持沸腾继续煮 30 min,晾至室温后,置于 0~10 °C 冰箱中,放置 20 h。煮沸及浸泡过程中保持水量浸没参体。

4)试样

取出海参放入烧杯中,加入 600 mL 水,按 3)的方法再水煮一次、将在冰箱放置后的海参取出,用滤纸吸去表面水分,绞碎备用。

1.3.2 即食海参前处理

用滤纸吸去表面水分,绞碎备用。

1.3.3 样品溶液制备

准确称取 0.2~0.5 g(精确至 0.0001 g)样品于消解内罐中,加入 7 mL 硝酸和 1 mL 双氧水,盖上内盖,旋紧外盖,具体消解参数见表 1。样品消解完全冷却后取出,缓慢打

开罐盖排气,将消解罐放在控温电热板上于 140 °C加热 30 min 进行赶酸,冷却后转移至 50 mL 容量瓶中,加水定容,混匀备用,同时做空白试验。

表 1 微波消解参数
Table 1 Microwave digestion procedure

升温时间/min	消解温度/°C	保持时间/min
10	室温~130	5
10	130~190	30

1.3.4 标准曲线制备

准确吸取 10.00 mL 铝标准溶液(1000 mg/L)于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(5%)定容至刻度,混匀。逐级稀释得到铝浓度为 0.00、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、2.00 mg/L 的工作曲线溶液。

1.3.5 样品测定

取上述溶液,按照设定的仪器参数,进行工作曲线系列及空白液、试样液、加标液的测定。由标准曲线得出样品溶液中铝的浓度,测定次数 3 次。

2 结果与分析

2.1 前处理条件的选择

酸度对实验结果有较大影响,酸含量越大,空白中元素的含量越高,但酸含量太少会使消解不完全。鉴于硝酸比较容易纯化,双氧水具有强氧化性,通过比较酸和双氧水不同比例的体系实验,本实验选取 7 mL 硝酸和 1 mL 双氧水的消解比例,此外,调整了国标中的微波消解参数及赶酸温度,消解更彻底且元素稳定性更高。

2.2 标准曲线及线性范围

以元素的响应值与内标响应值的比值对浓度回归,分别以铝的质量浓度(X, mg/L)为横坐标,以铝的响应值与内标响应值的比值(Y)为纵坐标,绘制标准曲线。铝元素的回归方程为 $Y=1.9651X+0.0109$, 相关系数 $r^2=0.9998$, 铝质量浓度在 0~2.0 mg/L 内的线性关系良好。

2.3 方法检出限及定量限

取 11 份微波消解的空白溶液测定,方法检出限为 3 倍空白溶液的标准偏差,测定结果计算为 0.5 mg/kg,定量限为 2 mg/kg。

2.4 精密度实验

分别称取干海参 G2 复水前后的试样和即食海参 J3 试样各 6 份,微波消解后,测定试样中铝含量,数据见表 2。相对标准偏差均小于 3%,精密度实验结果满意。

2.5 加标回收实验

准确称取已知含量 G2 编号的干海参样品 0.4 g, 分别加入 50、100、200 μg 的铝,每个添加水平做 3 个平行,按照本研究中的方法进行测定,计算回收率及相对标准偏差,结果见表 3。加标回收率在 96%~102%之间,相对标准偏差为 1.18%~1.77%,符合加标回收率实验要求。

2.6 干海参水发前后铝的测定结果

新版 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[16]中虽然没有列出海参中铝残留量的限量,但在废止的 GB 2760—2011《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中规定海参中铝的限量为 ≤100 mg/kg,本研究参照 GB 2760—2011《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[17]对海参中铝的残留量限定指标进行分析。

表 2 精密度实验结果
Table 2 Precision test results

样品/(mg/kg)	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	相对标准偏差/%
G2 干样品	257	259	252	262	254	253	256	1.51
G2 复水后	24.2	24.5	25.3	24.4	25.1	24.9	24.7	1.75
即食海参 J3	17.7	18.3	17.9	18.0	17.8	18.2	18.0	1.29

表 3 不同前处理方法样品的加标回收率(n=3)
Table 3 Recoveries of samples with different pretreatment methods(n=3)

已知量/μg	添加量/μg	测定量/μg	回收率/%	相对标准偏差/%
102.4	50	150.7	96.6	1.42
102.4	100	204.2	101.8	1.18
102.4	200	298.7	98.2	1.77

按照本研究中的方法对 30 种不同地市的干海参(海参编号为 G1~G30)中铝含量进行测定, 结果见表 4。可以看出经过直接粉碎后测定的海参中均检出铝, 且含量较高, 其中 100 mg/kg 以上的样品占 73.3%; 经过复水后再粉碎测定的海参中的铝含量明显降低, 均在 100 mg/kg 以下。通过对干海参水发前后铝含量的对比, 表明干海参水发后达到可食用状态时, 铝的含量会远远低于干海参中的含量。

表 4 干海参不同前处理后铝含量测定结果
Table 4 Determination of aluminum content in dry sea cucumber after different pretreatments

样品编号	直接粉碎测定/(mg/kg)	复水后粉碎测定/(mg/kg)
G1	636	6.91
G2	256	24.7
G3	144	13.8
G4	112	9.02
G5	59.4	< 2
G6	85.6	< 2
G7	160	6.45
G8	147	15.8
G9	176	5.04
G10	215	9.62
G11	157	14.3
G12	69.2	< 2
G14	307	4.78
G15	130	2.86
G16	68.8	< 2
G17	225	10.4
G18	185	7.01
G19	154	2.93
G20	177	5.31
G21	164	3.67
G22	102	2.53
G23	183	6.88
G24	209	10.5
G25	76.2	< 2
G26	411	17.3
G27	194	7.53
G28	80.7	4.16
G29	72.8	2.97
G30	285	9.34

2.7 即食海参中铝含量测定结果

为进一步分析食用状态下的其他种类海参中铝含量是否超标, 随机从市面上选取 15 种即食海参, 按照本研究中的方法对其铝含量进行测定(海参编号为 J1~J15), 结果见表 5。可以看出, 15 种即食海参中的铝含量均在 100 mg/kg 以下。

表 5 即食海参铝含量测定结果
Table 5 Determination of aluminum content in instant sea cucumber

样品编号	测定结果/(mg/kg)
J1	9.93
J2	3.43
J3	18.0
J4	2.62
J5	< 2
J6	7.88
J7	11.9
J8	8.56
J9	< 2
J10	14.2
J11	13.5
J12	8.98
J13	5.67
J14	16.3
J15	< 2

3 结 论

建立的微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定海参中铝含量的方法, 与国标方法相比具有准确度高、精密度高、分析速度较快等优点, 能够满足海参中铝测定要求。从实际样品的检出结果可以看出, 目前市售干海参有铝残留。由于干海参产品是不能直接食用的, 需要经过清洗、浸泡、水煮等多个步骤复水发制后才能达到可食用状态, 因此仅检测干海参产品中的铝, 不能代表消费者所食用的、经过复水发制后海参的铝含量状况, 应采用更科学的方法, 对干海参中的铝含量进行评价。通过本研究的方法对干海参水发前后铝的对比测定, 干海参水发后达到可食用状态时, 铝的含量会远远低于干海参中的含量, 且均在 100 mg/kg 以下。同时通过检测消费者食用状态下的其他种类海参中铝的含量, 可以看出即食海参中的铝含量也均在 100 mg/kg 以下。可见在干海参水发过程中, 部分铝会随发制过程而减少。但铝的危害性仍不容忽视, 且有不

商贩利用明矾等添加剂膨化海参,使其增重好看,因此对海参中铝进行风险监测十分必要。建议测定复水后可食用状态下海参的铝含量指标,进行更科学合理的评价。

参考文献

- [1] 颜月月,何姗,李玲芝. 海参加工技术研究进展[J]. 现代食品, 2019, (1): 8-11, 16.
YAN YY, HE S, LI LZ. Advances in the study of sea participation technology [J]. Mod Food, 2019, (1): 8-11, 16.
- [2] 金情,滕瑶,胡晓群,等. 海参多糖抗肿瘤作用机制的研究进展[J]. 浙江医学, 2019, 41(3): 300-303.
JIN Q, TENG Y, HU XQ, *et al.* Advances in research on anti-tumor mechanism of sea cucumber polysaccharide [J]. Zhejiang Med J, 2019, 41(3): 300-303.
- [3] OFFRET C, JÉGOU C, MOUNIER J, *et al.* New insights into the haemo-and coelo-microbiota with antimicrobial activities from echinodermata and mollusca [J]. J Appl Microbiol, 2019, (4): 126.
- [4] HAN XQ, ZHANG LY, DING L, *et al.* Synergistic effect of sea cucumber saponins and EPA-enriched phospholipids on insulin resistance in high-fat diet-induced obese mice [J]. Food Funct, 2019, 10(7): 3955-3964.
- [5] 王婧媛,王联珠,孙晓杰,等. 海参加工工艺、营养成分及活性物质研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(11): 2749-2755.
WANG JY, WANG LZ, SUN XJ, *et al.* Research progress on processing technology, nutritive components and active substances of sea cucumber [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(11): 2749-2755.
- [6] 郑龙华,武瑞娜. 海参不同加工方法及其营养成分影响的比较[J]. 农技服务, 2014, 31(6): 202.
ZHENG LH, WU RN. Comparison of different processing methods of sea cucumber and their effects on nutritional components [J]. Agric Technol Serv, 2014, 31(6): 202.
- [7] 唐家林,吴成业,刘淑集,等. 即食海参加工工艺的研究[J]. 福建水产, 2012, 34(1): 31-35.
TANG JL, WU CY, LIU SJ, *et al.* Researches on instant sea cucumber processing technology [J]. J Fujian Fisher, 2012, 34(1): 31-35.
- [8] 刘淇,曹荣,王联珠,等. 干海参水发工艺的研究[J]. 农产品加工, 2010, (11): 46-48.
LIU Q, CAO R, WANG LZ, *et al.* Effect of soaking parameters on dried sea cucumber processing [J]. Farm Prod Proc, 2010, (11): 46-48.
- [9] WEI X, WEI H, YANG D, *et al.* Effect of aluminum exposure on glucose metabolism and its mechanism in rats [J]. Biol Trace Elem Res, 2018, 186(2): 450-456.
- [10] KRAMER MF, HEATH MD. Aluminium in allergen-specific subcutaneous immunotherapy—a German perspective [J]. Vaccine, 2014, 32(33): 4140-4148.
- [11] LIUKKONEN L, HELENA, PIEPPONEN S. Leaching of aluminium from aluminium dishes and packages [J]. Food Addit Contam, 1992, 9(3): 213-223.
- [12] 杨春芳,伍慧方. 铝的毒性和来源研究进展[J]. 轻工科技, 2019, 35(1): 104-107.
YANG CF, WU HF. Research progress on toxicity and source of aluminum [J]. Light Ind Sci Tech, 2019, 35(1): 104-107.
- [13] 陈建文,李慧,王红玲. 日照市2011~2012年市售食品中铝含量的调查分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(2): 540-543.
CHEN JW, LI H, WANG HL. Investigation and analysis of aluminum content in commercial foods in Rizhao city during 2011-2012 [J]. J Food Saf Qual, 2013, 4(2): 540-543.
- [14] 国家食品安全风险评估专家委员会. 中国居民膳食铝暴露风险评估报告[R]. 2014.
China national center for food safety risk assessment. Risk assessment of dietary exposure to aluminum in Chinese population [R]. 2014.
- [15] 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 standards-Determination of aluminum in food [S].
- [16] 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 the use of food additives [S].
- [17] GB 2760—2011 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].
GB 2760—2011 National food safety standard-Standard for the use of food additives [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



泮秋立, 主要研究方向为食品检测。
E-mail: kekepql2008@163.com

王 骏, 研究员, 主要研究方向为食品检测、相关标准制定。
E-mail: sdzjywj@163.com