

马铃薯粉条生产过程铝残留量影响因素

Study on the influencing factors of aluminum residues in the production of potato noodles

杨蒲晨¹ 郭素萍¹ 张 兰¹ 花 锦²

YANG Pu-chen¹ GUO Shu-ping¹ ZHANG Lan¹ HUA Jin²

任宏彬¹ 杨晓伟¹ 贾晓婷¹

REN Hong-bin¹ YANG Xiao-wei¹ JIA Xiao-ting¹

(1. 大同海关, 山西 大同 037006; 2. 太原海关, 山西 太原 030024)

(1. Datong customs, Datong, Shanxi 037006, China; 2. Taiyuan customs, Taiyuan, Shanxi 030024, China)

摘要:分析马铃薯粉条制作过程中各种可能的铝残留量引入因素,重点考虑(除人为添加含铝添加剂外)铝含量的基础水平,如马铃薯淀粉中铝本底值、制作过程所加水铝含量、制作过程中接触铝制材料等引入的铝残留。研究表明,大多数马铃薯淀粉天然本底铝含量 $< 20 \text{ mg/kg}$,马铃薯粉条加工用水铝含量在 $0.015 \sim 0.405 \text{ mg/kg}$,传统工艺中马铃薯淀粉所加钾明矾引入的铝残留量至少为 285 mg/kg ,实际生产过程使用的含铝添加剂以不超过 2.6 g/kg 为宜。

关键词:马铃薯粉条;铝残留量;影响因素

Abstract: The possible factors of aluminum residue in the manufacturing process of potato noodles were analyzed, and the basic level of aluminum content in the noodles as analyzed, including the background value of aluminum in potato starch, water, and the contact pollution during the manufacturing process. The results showed that, aluminum content in natural background of most potato starch was less than 20 mg/kg , and that in the water ranged from 0.015 to 0.405 mg/kg . The aluminum residue in potato starch added with alum in traditional process was at least 285 mg/kg . Therefore, aluminum-containing additives used in the actual production process should not exceed 2.6 g/kg .

Keywords: potato noodle; aluminum residues; influencing factors

马铃薯粉条制品作为中国的日常食品,颇受消费者

喜爱,但在传统的制作方法和工艺中普遍添加含铝添加剂作为膨松剂、稳定剂,最典型的就添加一定量的钾明矾,即 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,这是一种含有结晶水的硫酸钾和硫酸铝的复盐,其中含有铝,致使铝残留量较高。铝是人体非必需元素,在毒理学上属于低毒性元素,长时间过量的铝暴露会对人体产生慢性毒害^[1],有部分研究提示过量摄入铝与老年性痴呆的发生存在一定相关性^[2],而淀粉制品中铝的检出率高达 85% ^[3]。近年来,食品安全监管机构查获了大量的铝超标马铃薯粉条,对餐饮、流通、生产环节的马铃薯粉条都加大了监管力度。面对这种情况,食品企业感到茫然,马铃薯粉条制品生产单位不知道如何使用含铝添加剂,餐饮单位不知道如何选择安全的马铃薯粉条。以山西省大同市为例,有的餐饮单位为了避免所用马铃薯粉条及其产品中铝含量超标,索性不使用马铃薯粉条等产品,对相关产业造成了一定的影响。

国家卫生和计划生育委员会于2015年1月发布第1号公告,允许粉丝、粉条中使用硫酸铝钾、硫酸铝铵,但铝的残留量不得超过 200 mg/kg (干样品,以Al计)。相关领域的研究人员发现粉条制作过程中淀粉本底含有一定的铝,对淀粉本底进行了一些较为深入的研究,但未考虑马铃薯粉条制作过程中其他方面的铝引入因素。本研究较为全面地考虑了马铃薯粉条制作过程中铝引入的各种可能因素。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

马铃薯淀粉:随机抽取山西省大同市大型超市、小型超市、小摊贩销售的30份马铃薯淀粉样品,每份样质量 $\geq 500 \text{ g}$;

基金项目:山西省重点研发计划项目(编号:201803D312);海关总署科研计划项目(编号:2017IK097)

作者简介:杨蒲晨,男,大同海关工程师。

通信作者:花锦(1986—),女,太原海关工程师,硕士。

E-mail: 13835149925@163.com

收稿日期:2018-12-25

马铃薯粉条加工用水:对山西省大同市食品加工企业、农贸市场旁小作坊和城市居民小区生活用水、农村生活用水进行采样 87 份,每份样品体积 $\geq 1\ 000$ mL;

钾明矾(硫酸铝钾):亳州市大西北药业有限公司;

硝酸、高氯酸:优级纯,国药集团化学试剂有限公司;

乙二胺四乙酸二钠:分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

电子天平:LE244S 型,德国赛多利斯公司;

微波消解仪:Mars 6 型,美国 CEM 公司;

电感耦合等离子体发射光谱仪:Prodigy 型,美国利曼公司。

1.3 方法

1.3.1 马铃薯淀粉中铝含量测定 根据 GB 5009.182—2017《食品安全国家标准 食品中铝的测定》,修改如下:称取 105 ℃烘干后的样品 0.5 g(精确至 0.001 g)于微波消解内罐中,加入 10 mL 硝酸,加盖放置过夜,旋紧罐盖,按照微波消解仪标准操作步骤进行消解。冷却后取出,缓慢打开罐盖排气,用少量水冲洗内盖,将消解罐放在控温电热板上,于 100 ℃加热 30 min,用水定容至 25 mL,混匀备用,同时做空白试验^[4]。

通过电感耦合等离子体发射光谱仪进行样液中铝含量测定,操作参数为:辅助气流量 34.2 L/min,冷却气流量 0.12 L/min,雾化气流量 19.0 L/min,泵转速 1.4 r/min,功率 1 100 W,清洗时间 30 s,进样时间 40 s,积分时间 10 s,工作气体为纯度 $>99.99\%$ 的氩气。分析谱线 396.15 nm,每份样液重复测定 3 次。

1.3.2 马铃薯粉条加工用水中铝含量测定 根据 GB/T 5750.6—2006《生活饮用水标准检验方法金属指标》,修改如下:取适量水样用硝酸溶液(1+99)进行酸化,然后直接进样。

通过电感耦合等离子体发射光谱仪进行样液中铝含量测定,操作参数为:辅助气流量 34.0 L/min,冷却气流量 0.12 L/min,雾化气流量 19.0 L/min,泵转速 1.4 r/min,功率 1 200 W,清洗时间 30 s,进样时间 30 s,积分时间 10 s,工作气体为纯度 $>99.99\%$ 的氩气。分析谱线 308.22 nm,每份样液重复测定 3 次。

1.3.3 钾明矾中铝含量测定 采用 EDTA 反滴定法^[5]。称取钾明矾试样 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 1.00 g 于小烧杯中,加热使其完全溶解,待冷却后将溶液定量转移至 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀备用。用移液管移取 20.00 mL 钾明矾试样标准溶液置于 250 mL 的锥形瓶中,用滴定管准确加入 EDTA 标准溶液 50.00 mL,加入 10 mL pH 3.5 的缓冲溶液,沸水浴 10 min,然后放置冷却至室温。在锥形瓶中加入六亚甲基四胺 10 mL,二甲酚橙指示剂 2~3 滴,用 Zn^{2+} 标准溶液反滴定至溶液由

黄色变为橙色,并持续 30 s 不褪色即为终点。平行测定 3 次。

1.3.4 数据处理与统计分析

(1) 马铃薯淀粉中铝含量以检出限 0.5 mg/kg 为限,统计 30 份马铃薯淀粉样品的平均值和中位值。

(2) 马铃薯粉条加工用水铝含量以检出限 0.008 mg/kg 为限,分别统计 30 份食品加工企业用水、27 份农贸市场旁小作坊和城市居民小区生活用水、30 份农村生活用水样品的平均值和中位值。

(3) 钾明矾中铝含量根据所消耗的 Zn^{2+} 标准溶液的体积,计算所测明矾中铝的含量。

2 影响因素分析

2.1 原料马铃薯淀粉天然本底

由表 1 可见,不同采样点的马铃薯淀粉样品铝检出率为 93.3%^[6],铝含量范围为 ND~47.35 mg/kg,平均值为 12.38 mg/kg,中位数为 9.92 mg/kg,中位数略低于平均值。大型超市销售的马铃薯淀粉样品铝检出率为 90%,铝含量范围为 ND~19.64 mg/kg,平均值为 12.01 mg/kg,中位数为 9.92 mg/kg;小型超市销售的马铃薯淀粉样品铝检出率为 90%,铝含量范围为 ND~37.96 mg/kg,平均值为 14.52 mg/kg,中位数为 11.99 mg/kg;小摊贩销售的马铃薯淀粉样品铝检出率为 100%,铝含量范围为 0.97~47.35 mg/kg,平均值为 13.10 mg/kg,中位数为 10.14 mg/kg,中位数均略低于平均值。

解魁等^[7]调查检测的 22 份淀粉样品中,平均值为 25.73 mg/kg,中位数为 18.80 mg/kg;孙峰等^[8]调查检测的 6 份淀粉样品中,铝含量在 0.63~14.52 mg/kg。基于本次抽检结果结合已有文献中的数据可以得知:① 铝在自然界广泛存在,大多数马铃薯淀粉中天然本底铝含量 <20 mg/kg;② 个别马铃薯淀粉因污染而铝含量偏离正常值;③ 原料马铃薯淀粉中铝本底含量处于较低水平,表明马铃薯原料淀粉富集铝程度一般。

2.2 粉条加工用水铝含量

马铃薯粉条在食品加工企业、城市小作坊、农村个体经营户中均有生产,如表 2,3 种区域所采集水样中铝检出率为 100%,食品加工企业用水中铝含量范围为 0.038~0.325 mg/kg,平均值为 0.158 mg/kg,中位数为 0.144 mg/kg;城市生活饮用水中铝含量范围为 0.046~0.319 mg/kg,平均值为 0.151 mg/kg,中位数为 0.163 mg/kg;农村生活用水中铝含量范围为 0.015~0.405 mg/kg,平均值为 0.195 mg/kg,中位数为 0.198 mg/kg。以上数据基本上能够反映大同市饮用水中铝含量的范围(GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》中铝含量的限值为 0.2 mg/kg)。同时,表明农村生活用

表 1 不同采样点的马铃薯淀粉样品铝含量

Table 1 Aluminum content in potato starch samples from different sampling points
mg/kg

地点	铝含量	地点	铝含量	地点	铝含量
大型超市 1	12.14	小型超市 1	5.38	小摊贩 1	2.67
大型超市 2	10.32	小型超市 2	27.15	小摊贩 2	0.97
大型超市 3	9.52	小型超市 3	<0.50	小摊贩 3	47.35
大型超市 4	6.29	小型超市 4	8.24	小摊贩 4	15.92
大型超市 5	19.64	小型超市 5	14.64	小摊贩 5	8.68
大型超市 6	10.69	小型超市 6	14.88	小摊贩 6	1.87
大型超市 7	9.32	小型超市 7	20.42	小摊贩 7	18.49
大型超市 8	10.69	小型超市 8	37.96	小摊贩 8	11.59
大型超市 9	3.59	小型超市 9	9.34	小摊贩 9	16.52
大型超市 10	13.56	小型超市 10	7.20	小摊贩 10	6.95
平均值	12.01	平均值	14.52	平均值	13.10

表 2 食品加工企业、城市生活饮用、农村生活用水铝含量

Table 2 Aluminum content in food processing enterprises, urban drinking water and rural domestic water
mg/kg

地点	铝含量	地点	铝含量	地点	铝含量
食品企业 1	0.038	农村个体户 1	0.015	城市小作坊 1	0.046
食品企业 2	0.071	农村个体户 2	0.043	城市小作坊 2	0.059
食品企业 3	0.098	农村个体户 3	0.172	城市小作坊 3	0.173
食品企业 4	0.238	农村个体户 4	0.233	城市小作坊 4	0.174
食品企业 5	0.136	农村个体户 5	0.181	城市小作坊 5	0.178
食品企业 6	0.176	农村个体户 6	0.268	城市小作坊 6	0.061
食品企业 7	0.312	农村个体户 7	0.237	城市小作坊 7	0.176
食品企业 8	0.183	农村个体户 8	0.122	城市小作坊 8	0.085
食品企业 9	0.162	农村个体户 9	0.089	城市小作坊 9	0.059
食品企业 10	0.142	农村个体户 10	0.243	城市小作坊 10	0.138
食品企业 11	0.118	农村个体户 11	0.135	城市小作坊 11	0.163
食品企业 12	0.126	农村个体户 12	0.177	城市小作坊 12	0.176
食品企业 13	0.145	农村个体户 13	0.094	城市小作坊 13	0.111
食品企业 14	0.126	农村个体户 14	0.345	城市小作坊 14	0.076
食品企业 15	0.144	农村个体户 15	0.255	城市小作坊 15	0.235
食品企业 16	0.126	农村个体户 16	0.226	城市小作坊 16	0.190
食品企业 17	0.192	农村个体户 17	0.242	城市小作坊 17	0.263
食品企业 18	0.243	农村个体户 18	0.157	城市小作坊 18	0.095
食品企业 19	0.088	农村个体户 19	0.384	城市小作坊 19	0.057
食品企业 20	0.124	农村个体户 20	0.183	城市小作坊 20	0.266
食品企业 21	0.039	农村个体户 21	0.405	城市小作坊 21	0.319
食品企业 22	0.175	农村个体户 22	0.054	城市小作坊 22	0.134
食品企业 23	0.325	农村个体户 23	0.202	城市小作坊 23	0.183
食品企业 24	0.267	农村个体户 24	0.116	城市小作坊 24	0.105
食品企业 25	0.193	农村个体户 25	0.227	城市小作坊 25	0.149
食品企业 26	0.158	农村个体户 26	0.194	城市小作坊 26	0.171
食品企业 27	0.177	农村个体户 27	0.229	城市小作坊 27	0.247
食品企业 28	0.114	农村个体户 28	0.216		
食品企业 29	0.229	农村个体户 29	0.189		
食品企业 30	0.062	农村个体户 30	0.224		
平均值	0.158	平均值	0.195	平均值	0.151

水净化程度低,个别饮用水中铝含量偏高。赵虹等^[9]调查的湖北省沙市的生活饮用水中铝含量在 0.013~0.366 mg/kg,崔福义等^[10]调查的全国多个省所属城市饮用水中铝含量在 0.02~0.66 mg/kg,基本上能反映全国范围的饮用水中铝含量水平。

在马铃薯粉条制作过程中,水与马铃薯淀粉经混合、水煮、晾晒处理后^[11],水中铝含量浓缩 2~10 倍,水中铝含量水平按 0.02~0.66 mg/kg 计算,制作马铃薯粉条过程中饮用水引入的铝含量在 0.04~6.60 mg/kg。

2.3 含铝添加剂铝引入量

国家卫生和计划生育委员会于 2015 年 1 月发布的第一号公告,粉条中允许使用硫酸铝钾、硫酸铝铵,但铝的残留量需 ≤ 200 mg/kg(干样品,以 Al 计)。对钾明矾采用 EDTA 反滴定法进行测定,钾明矾中铝含量为 5.70%,根据 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 化学式中铝元素比例,钾明矾中铝的理论含量为 5.69%,试验所得结果与理论值较为接近。传统工艺中 1 kg 马铃薯淀粉明矾加入量在 5 g 以上,以硫酸铝钾计,单明矾一项引入的铝残留量至少为 285 mg/kg;以硫酸铝铵(铵明矾中铝的理论含量为 5.96%)计,引入的铝残留量至少为 298 mg/kg,可见传统工艺马铃薯粉条中铝污染非常严重。

2.4 加工过程中使用接触铝制材料

马铃薯粉条加工过程使用铝壶烧水,可使饮用水中铝含量明显增加,据赵虹等^[9]调查,用铝壶烧后的饮用水其铝含量范围在 0.216~4.631 mg/kg。使用铝制输水管道、储存水用铝制容器、淀粉和水混匀过程中使用铝盆等也都会引入铝,这些情况铝引入量无法定量评估,马铃薯粉条加工过程中应尽量避免使用铝制容器和铝制管道等铝制材料。

2.5 加工过程中加入的其他添加剂

马铃薯粉条制品中常见的其他食品添加剂主要有可溶性大豆多糖、硅酸钙、二氧化硫、焦亚硫酸钾、焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、低亚硫酸钠、聚丙烯酸钠、脱氢乙酸等,这些食品添加剂均无铝含量引入。另外,硅酸钠自 2014 年 7 月 1 日开始不能再用于食品加工和生产(国家卫生计生委等 5 部门关于调整含铝食品添加剂使用规定的公告 2014 年第 8 号)。

3 结论

马铃薯淀粉中天然本底铝含量以 20 mg/kg 计,制作马铃薯粉条过程中所用水引入的铝含量以 6.60 mg/kg 计,以上 2 项因素加起来铝引入量不会超过 50 mg/kg(以干样品计,检测过程应除去水分,干马铃薯粉条中水分含量一般在 10%~20%)。根据国家卫生和计划生育委员会于 2015 年 1 月发布的第一号公告,铝的残留量不得超过 200 mg/kg(干样品,以 Al 计),在不考虑 2.4 中所述影

响因素的情况下,明矾引入的铝残留量不得超过 150 mg/kg,实际使用的含铝添加剂以不超过 2.6 g/kg 为宜。这样既保护了地方食品传统工艺、口味,也不超出国家有关规定。

上述结论表明,含铝添加剂虽然是马铃薯粉条铝残留量的主要引入因素,但并不是唯一的引入因素,马铃薯淀粉、制作过程中加入水、使用接触铝制材料等因素也会引入铝残留。制作马铃薯粉条过程中,① 有条件的生产单位尽量选择大型超市销售和铝污染少的淀粉;② 生产用水选择净化程度高的饮用水;③ 应适量合理使用明矾,可以起到保护马铃薯粉条制作传统工艺的作用;④ 尽量避免使用接触铝制材料;⑤ 禁止使用其他国家明令禁止的含铝添加剂;⑥ 通过马铃薯粉条延伸考虑其他淀粉制品,本研究中影响因素在各种淀粉制品生产过程中均存在,可供参考。

参考文献

- [1] 解魁,李永利,张丁,等.郑州市淀粉制品中铝残留量调查[J].中国食品卫生,2016,28(4):506-510.
- [2] 武志富,何涌.铝的毒性研究进展[J].微量元素与健康研究,2018,35(5):62-64.
- [3] 马艳秋,杨正慧,韩凤霞,等.淀粉制品中铝含量的测定[J].现代食品,2015,19(15):60-63.
- [4] 邵白,孔维恒,冯烁.中国、欧盟、日本小麦粉制品中铝含量分析[J].检验检疫学刊,2018,28(6):1-4.
- [5] 张红杰,郭知明.返滴定法测定未知物中的铝含量测量不确定度的评定[J].科技与创新,2018,3(17):134-135,138.
- [6] 郭文静,巩飏,杨如璞.2013—2017 年开封市食品中铝含量监测结果分析[J].华南预防医学,2018,44(5):492-494.
- [7] 解魁,张正尧,张丁,等.原料淀粉中铝残留量的调查分析[J].中国食品卫生,2015,27(6):649-652.
- [8] 孙峰,葛冬梅,王震,等.淀粉及其制品中铝残留水平的潜在风险评估[J].食品科技,2013,38(8):298-300.
- [9] 赵虹,丁红.沙市生活饮用水中铝含量的调查分析[J].预防医学情报,1993,38(3):170-171.
- [10] 崔福义,胡明成,张燕,等.我国部分城市饮用水中铝含量调查[J].中国给水排水,2002,18(1):5-8.
- [11] 杨续金,郝苗苗.无明矾马铃薯粉条制作工艺[J].农产品加工,2002,12(7):70-73.