

海藻中铝的化学形态分析

尚德荣^{1,2,3}, 赵艳芳^{1,2}, 宁劲松^{1,2}, 李晓川^{3*},
翟毓秀^{1,2}, 舒本胜⁴, 盛晓风^{1,2}, 郭莹莹^{1,2}

(1. 中国水产科学研究院黄海水产研究所,农业部海洋渔业资源可持续利用重点开放实验室,山东 青岛 266071;

2. 国家水产品质量监督检验中心,山东 青岛 266071;

3. 中国海藻工业协会,北京 100125;

4. 大连海洋大学食品科学学院,辽宁 大连 116023)

摘要:首次对我国主要养殖海藻中的总铝含量进行调查,结果显示海藻中总铝含量差异很大,含量在 53.2 ~ 2714.6 mg/kg,其中坛紫菜中总铝含量最高。利用连续平衡静态浸提法研究了海带和紫菜中铝的化学形态。研究表明,海藻中铝存在多种形态,主要以稳定的、不易被生物体吸收的有机铝(Al_{ONL})形态存在,占总铝的 82.0% ~ 87.6%,而毒性较高的无机态铝含量很低,占 3.75% ~ 4.94%。本实验进一步证明,以总铝含量作为评价海藻铝食用安全的评价标准具有一定局限性,亟需针对不同形态铝建立不同限量标准,对海藻及其制品进行科学的食用安全评价,以保障海藻产业顺利发展。

关键词:海藻;铝;形态

中图分类号:Q 946; S 917

文献标识码:A

近年来,关于食品中金属铝对人类产生危害的可能性研究工作不断加深,认为食品中铝对人体健康有明显的危害性,世界卫生组织(WHO)已提出相关毒性值。我国卫生部及时在食品添加剂标准 GB 2760^[1]《食品添加剂使用卫生标准》的2007年修订版中补充规定水产品及其制品中铝的残留量 ≤ 100 mg/kg(以铝计,干重)。国家质监总局也修改了食品加工 QS 认证的规定。自2007年起,我国水产品加工企业在申报质监局的 QS 认证时均被要求进行产品中的铝含量检验,辽宁、山东、福建省的某些企业的紫菜食品、海带浓缩汁等产品在质检或工商抽查后判定铝超标(水产品及其制品中铝的残留量 ≤ 100 mg/kg),使得海藻食品加工企业蒙受巨大损失。

本课题组率先对我国主要经济海藻养殖区域进行了铝本底含量的抽样检测,结果发现,海藻中总铝的本底含量较高。坛紫菜铝含量在 118.0 ~

2 714.6 mg/kg(以干基计);条斑紫菜中铝含量为 53.2 ~ 309.2 mg/kg;淡干海带中铝含量为 339.3 ~ 1 246.1 mg/kg;干燥裙带菜中铝含量为 98.4 ~ 367.3 mg/kg。

自然环境和生物体系中铝有着多种形态,不同形态铝的毒性相差甚远^[2],而水产品中的铝并非是指国标食品添加剂 GB 2760 中所指的硫酸钾铝或硫酸铝胺的三价铝——“此铝非彼铝”。目前,有关食品中铝的检测方法均是采用强氧化剂将各种形态的铝转化成三价铝离子,测定结果实际是样品中铝的总量^[3],至于对其体形态铝的检测方法研究很少。国际食品法典委员会(CAC)和世界粮农组织(FAO)也均未有铝形态的检测方法。由于海藻具有较强的富集金属离子的特性,因此,评价海藻质量安全仅用总铝含量作为评价指标是不科学的。另外据统计,至今尚未有因食用海藻引发铝中毒的报道,并

收稿日期:2010-12-16

修回日期:2011-01-23

资助项目:国家科技支撑计划(2009BADB7B00);农业行业标准(2011YY037)

通讯作者:李晓川, Tel:0532-85826579, E-mail:lixc@ysfri.ac.cn

且关于海藻在食用过程中经过洗涤、烹调等过程,体内的铝的形态及含量是否已经发生变化,也尚未有研究结论。

对海藻中金属形态分析方法的建立是科学评价海藻食用安全的重要基础^[4-6],本文首次对海带和紫菜中的铝进行化学形态分析,以期对海藻产业的发展有关部门制定政策提供科学依据和重要参考。

1 材料与方法

1.1 仪器及试剂

Optima 5300DV 全谱直读等离子体发射光谱仪(ICP,美国PE公司);MDS2000 密闭微波消解系统(美国CEM);LD5-10 离心机(北京雷勃尔离心机有限公司);Sha-B 水浴恒温振荡器(金坛市精达仪器制造厂);X42 自动消化装置(上海晟声自动化分析仪器有限公司);铝标准溶液(国家标准物质中心购得)。

所用试剂均为分析纯以上级。

1.2 活性铝的浸提方法

浸提过程采用连续静态提取法^[6]。提取剂及提取顺序分别为亚沸重蒸水(Distilled water)、1 mol/L 氯化钾(KCl)溶液、1 mol/L 醋酸铵(NH₄Ac)溶液、0.2 mol/L 柠檬酸三胺[(NH₄)₃C₂H₅O₇]溶液、1 mol/L 盐酸(HCl)溶液、0.5 mol/L 氢氧化钠(NaOH)溶液。具体操作如下:取1.000 g 样品(过40目筛)于50 mL 塑料离心管中,加入20.0 mL 浸提液,常温下振荡1 h,4 000 r/min 离心15 min,倾出上层清液,洗涤残渣,合并上清液及洗涤液蒸干,用H₂SO₄-HNO₃消化处理后测定铝含量,残渣用于下一步浸提。每一样品均做5

次平行。

1.3 总铝的测定

称取0.500 0 g(精确至0.000 1)海藻样品,加浓硝酸和过氧化氢(H₂O₂),微波消解仪消化,待消化彻底后,用超纯水定容至50 mL,ICP法测定总铝含量。

1.4 分析及仪器的选择

结合海藻中铝的含量的实际情况,实验采用全谱直读等离子体发射光谱仪(ICP)为主要检测手段,电化学工作站的线性伏安法做为参考进行铝的测定。

全谱直读等离子体发射光谱仪仪器条件:功率1 300 W,等离子气流量15 L/min,载气流量0.8 L/min,辅助气流量0.2 L/min,雾化气流量0.8 L/min,泵流量1.5 mL/min,轴向观测距离15 mm,自动积分时间10 s。

2 结果和讨论

2.1 浸提液的选取

用中性盐KCl提取的铝主要是Al³⁺(自由态铝)^[7-8];用NH₄Ac提取的除Al³⁺外,还包含单聚体羟基铝如Al(OH)²⁺、Al(OH)₂⁺、小分子有机铝;由HCl可提取酸溶无机铝,即Al³⁺、Al(OH)²⁺、Al(OH)₂⁺及可溶性胶体Al(OH)₃;用NaOH可提取出所有能形成Al(OH)₄⁻及部分有机铝。由于柠檬酸铝是生物体内常见的形态,易被小肠吸收,且一些氨基酸与铝形成的络合物的稳定常数和柠檬酸铝较接近^[9],所以来用柠檬酸三胺提取一部分活性铝。不同浸提液溶出的铝形态及其主要的形态见表1。

表1 不同浸提液溶出的主要铝形态
Tab.1 Major aluminium speciation extracted by various extractions

提取剂 extraction solution	铝提取形态 species extracted	主要铝提取形态 major species estimated
KCl	Al ³⁺	Al ³⁺
distilled H ₂ O	Al ³⁺ Al(OH) ²⁺ Al(OH) ₂ ⁺ Al(OH) ₄ ⁻ AlF Al _{os}	Al(OH) ²⁺ , Al(OH) ₂ ⁺ Al(OH) ₄ ⁻ , AlF, Al _{os}
NH ₄ Ac	Al ³⁺ Al(OH) ²⁺ Al(OH) ₂ ⁺ Al(OH) ₄ ⁻ AlF Al _{os} Al _{osm}	Al _{osm}
(NH ₄) ₃ C ₂ H ₅ O ₇	Al ³⁺ Al(OH) ²⁺ Al(OH) ₂ ⁺ Al(OH) ₄ ⁻ AlF Al _{os} Al _{osm} Al _{OL1}	Al _{OL1}
HCl	Al ³⁺ Al(OH) ²⁺ Al(OH) ₂ ⁺ Al(OH) ₃ Al(OH) ₄ ⁻ AlF	Al(OH) ₃
NaOH	Al ³⁺ Al(OH) ²⁺ Al(OH) ₂ ⁺ Al(OH) ₃ Al(OH) ₄ ⁻ AlF Al _{os} Al _{osm} Al _{OL1} Al _{OL2}	Al _{OL2}

表 1 中, AlF 包括 AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlF_3 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} ; Al_{os} 为水溶性有机铝, Al_{osm} 为小分子有机铝, Al_{OL} 为不稳定有机铝, Al_{OL1} 、 Al_{OL2} 分别为两种不稳定有机铝。 Al_{os} 是极少的, 可忽略不计; 无机态铝 = 水溶态铝 + HCl 提取态铝; 总铝 = 无机态铝 + 有机态铝; 总铝 - 活性铝 = 稳定态有机铝 (non-labile Al_0 简写 Al_{ONL})。

2.2 浸提条件的选择

各浸提液对活性铝的溶出能力大小顺序是: 水 (KCl) < NH_4Ac < $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ < HCl < NaOH。震荡浸提时间 1 h 和 1 d 内溶出活性铝量变化不大, 因此都选择振荡 1 h。实验结果见表 2, 从表 2 可见不同的藻类对铝的吸收、蓄积是不同的, 因此总铝含量存在较大差异, 且不同提取剂提取的铝形态含量也不同。

4 种海藻中不同形态铝占总铝含量的百分比列于表 3, 从表中可见, 海藻中的铝主要以稳定的、不易被生物体吸收的有机铝 (Al_{ONL}) 形态存在 (82.0% ~ 87.6%), 而易被生物体吸收而产生毒性地自由态铝 (Al^{3+}) 即水溶态铝含量很低, 占 0.82% ~ 1.72%, 小分子有机铝 (Al_{osm}) 含量在 1.44% ~ 2.44% 及柠檬酸溶出的不稳定有机铝 (Al_{OL1}) 含量在 1.17% ~ 2.92% 含量均较低, 无机铝主要以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (2.93% ~ 3.22%) 形态和 Al^{3+} (自由态铝) 即水溶态铝 (0.82% ~ 1.72%) 形态存在, 与其总铝含量相比相差甚远。因此, 仅以总铝含量来判断藻类产品是否合格依据不足, 亟需针对不同形态铝建立不同限量标准, 对海藻及其制品进行科学的食用安全评价, 为监控和保障海藻及其制品的质量安全提供技术支撑。

表 2 海藻样品中铝形态的测定结果
Tab. 2 Determination of aluminum (Al) species in seaweed $n = 5, \text{mg/kg}$

样品 sample	产地 origin	含量 content					
		总铝量 total amount	KCl	NH_4Ac	$(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	HCl	NaOH
干海带 dried kelp	福建霞浦 Xiapu Fujian	1 396 ± 26	24 ± 1.2	34 ± 1.7	36 ± 2.2	45 ± 2.4	112 ± 5.2
干海带 dried kelp	山东荣成 Rongcheng Shandong	616 ± 12	8.4 ± 0.7	13 ± 0.8	18 ± 1.0	19 ± 1.0	42 ± 1.5
干紫菜 dried laver	浙江苍南 Cangnan Zhejiang	1 342 ± 25	16 ± 1.0	24 ± 1.3	21 ± 1.1	41 ± 2.2	119 ± 5.5
干紫菜 dried laver	福建莆田 Putian Fujian	2 560 ± 42	21 ± 1.0	37 ± 1.8	30 ± 1.8	75 ± 3.6	154 ± 6.2

表 3 不同形态铝占总铝的百分比
Tab. 3 Percentage of different Al species %

样品 sample	产地 origin	Al^{3+}	Al_{osm}	Al_{OL1}	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Al_{OL2}	Al_{OL}	Al_{ONL}
干海带 dried kelp	福建霞浦 Xiapu Fujian	1.72	2.44	2.58	3.22	8.02	13.04	82.0
干海带 dried kelp	山东荣成 Rongcheng Shandong	1.36	2.11	2.92	3.08	6.82	11.85	83.7
干紫菜 dried laver	浙江苍南 Cangnan Zhejiang	1.19	1.79	1.56	3.06	8.87	12.22	83.5
干紫菜 dried laver	福建莆田 Putian Fujian	0.82	1.44	1.17	2.93	6.02	8.63	87.6

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家标准. GB 2706-2007 食品添加剂使用卫生标准[S]. 2007.
- [2] 杨小弟, 章福平, 王先龙, 等. 环境与生物体系中铝形态分析技术的新进展[J]. 分析化学, 2003, 31(9): 1131-1138.
- [3] 中华人民共和国国家标准. GB/T 23374-2009 食品中铝的测定·电感耦合等离子体质谱法[S]. 2009.
- [4] 国家自然科学基金委员会. 国家自然科学基金发展战略—环境化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 72.

- [5] 彭安,王文华. 环境生物无机化学[M]. 北京:北京大学出版社,1992:100.
- [6] 赵艳芳,宁劲松,翟毓秀,等. 镉在海藻中的化学形态[J]. 水产学报,2011,35(3):405-409.
- [7] 庞淑薇,康德梦,王玉保,等. 化学浸提法研究土壤中活性铝的溶出及形态分布[J]. 环境化学,1986,5(3):68-76.
- [8] 孙建民,苑忠格,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.
- [9] 王夔,徐辉碧,唐任寰,等. 生命科学中的微量元素[M]. 北京:中国计量出版社,1991:86.

Speciation analysis of aluminium in seaweed

SHANG De-rong^{1,2,3}, ZHAO Yan-fang^{1,2}, NING Jin-song^{1,2}, LI Xiao-chuan^{3*},
ZHAI Yu-xiu^{1,2}, SHU Ben-sheng⁴, SHENG Xiao-feng^{1,2}, GUO Ying-ying^{1,2}

(1. Key Laboratory for Sustainable Utilization of Marine Fisheries Resources, Ministry of Agriculture, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China;

2. National Center for Quality Supervision and Test of Aquatic Products, Qingdao 266071, China;

3. China Seaweed Industrial Association, Beijing 100125, China;

4. College of Food Science, Ocean University of Dalian, Dalian 116023, China)

Abstract: The aluminum content in seaweed was first researched in out country. The results showed that the aluminum content ranged from 53.2 mg/kg to 2 714.6 mg/kg, especially for laver which had highest average value. The speciation analysis of aluminum was first conducted in seaweed using sequential chemical extraction. There were several forms of aluminum in seaweed and the main speciation was organic aluminum which was stable and not easy to be absorbed by organism. It accounted for 82.5% - 87.6% of the total aluminum. The inorganic aluminum which had higher toxicity accounted for only 3.75% - 4.94% of the total amount. The present research further proved that it was not enough to use total aluminum as the standard to evaluate the safety of the seaweed, and it was urgent to establish different limitation standards according to different aluminum speciation in order to accurately evaluate the safety of the seaweed and guarantee the healthy development of the seaweed industry.

Key words: seaweed; aluminium; speciation

Corresponding author: LI Xiao-chuan. E-mail: lixc@ysfri.ac.cn