

水产品中亚硫酸盐的安全性及残留状况检测

张双灵¹, 赵奎浩¹, 周德庆², 李颖¹

(1.莱阳农学院食品科学与工程学院, 山东 青岛 266109) (2.国家水产品质量监督检验中心, 山东 青岛 266071)

摘要: 对水产加工品中亚硫酸盐的安全性和残留状况进行了研究。结果表明: 亚硫酸盐在鱼, 虾, 蟹制品中应用广泛; 在不同的水产品加工中, 亚硫酸盐的作用不同; 制品中亚硫酸盐的残留量因加工方式和添加量而异。综合检测结果表明, 亚硫酸盐污染已经成为水产加工品的主要污染因素之一。

关键词: 亚硫酸盐; 水产加工品; 安全性; 残留量

中图分类号: TS207.3; **文献标识码:** A; **文章编号:** 1673-9078(2007)03-0060-03

Safety Research and Residue Determination of Sulphites in Aquatic Products

ZHANG Shuang-ling¹, ZHAO Kui-hao¹, ZHOU De-qing², LI Ying¹

(1.College of Food Science & Engineering, Laiyang Agricultural College, Qingdao 266109, China)

(2.National Center for Quality Supervision & Test of Aquatic Products, Qingdao 266071, China)

Abstract: Safety and residues of sulphites in aquatic products are researched. The results show that sulphites have been widely used in the products of fish, prawn and crab and have different functions in different products. The residues of sulphites in products differ owing to the different processing method and adding amounts. All these demonstrate that sulphites have become one of major contaminations in aquatic products.

Key words: sulphites; aquatic products; safety; residue

亚硫酸盐(SO_2)是食品工业广泛使用的漂白剂、防腐剂和抗氧化剂^[1,2], 通常是指二氧化硫及能够产生二氧化硫的无机性亚硫酸盐的统称^[3], 包括二氧化硫(SO_2)、硫磺、亚硫酸(H_2SO_3)、亚硫酸盐(如 Na_2SO_3)、亚硫酸氢盐(如 NaHSO_3)、焦亚硫酸盐(如 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)、低亚硫酸盐(如 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)^[4,5]。亚硫酸盐类食品添加剂不像其它添加剂那样, 只具有单一的功能, 它通常是几种功能共同作用。随着水产加工品种的日益多样化, 亚硫酸盐被应用在多种水产品加工过程中^[6]。然而由于水产品“鲜食为主, 加工为辅”的特点, 关于水产品加工过程中添加剂的研究文章鲜见。本文针对这一现象, 对水产品中应用亚硫酸盐进行了研究, 力图阐明该领域亚硫酸盐的安全及残留状况。

1 亚硫酸盐在水产品加工过程中的应用及其作用

收稿日期: 2006-10-23

作者简介: 张双灵, 博士研究生, 讲师, 主要从事农(水)产品质量安全检测与控制技术研究。

亚硫酸盐在食品加工中的作用很多, 可以作为防止食品褐变的抑制剂^[3,7,8], 防腐保鲜剂^[9,10], 漂白剂^[1], 应用在酿酒工业(如啤酒、葡萄酒的酿造)中, 应用在淀粉类食品加工中^[11]等等。由于亚硫酸盐应用广泛, 随着水产加工工艺水平的提高和品种的多样化, 亚硫酸盐应用在了许多水产品的加工过程中, 成品中的残留量不一。

虾类制品(海捕鲜虾, 冻虾仁, 速冻小虾, 冻对虾, 烤虾等)是亚硫酸盐的一大应用领域。此类制品中, 亚硫酸盐能有效防止虾体在冷冻(藏)贮存和加工过程中的褐变, 防腐保鲜, 保护制品的品质和色泽, 延长制品的保质期。鱼类制品是亚硫酸盐的另一重要应用领域, 鱼糜, 烤鱼片, 鱿鱼丝, 红烧鱼柳, 蜜炼金丝鱼是亚硫酸盐应用较多的鱼类制品。此类制品中, 亚硫酸盐的主要作用是防腐漂白。蟹类制品如生蟹肉也是亚硫酸盐应用较多的水产加工品之一。此类制品中, 亚硫酸盐的主要作用是防腐保鲜。由此可见, 亚硫酸盐在水产品的贮藏和加工过程中应用十分广泛。

2 水产品中亚硫酸盐的食品安全性与限量

2.1 亚硫酸盐的食品安全性

水产品中使用亚硫酸盐日益广泛,其安全性日益受到人们重视。早期的资料研究显示亚硫酸盐是无害的^[12-14]。然而,随着研究的逐步深入,亚硫酸盐的毒性日益受到人们的关注。(1)大量使用亚硫酸盐类食品添加剂会破坏食品的营养素^[1]。亚硫酸盐能与氨基酸、蛋白质等反应生成双硫键化合物;能与多种维生素如 B₁、B₁₂、C、K 结合,特别是与 B₁ 的反应为不可逆亲核反应,结果使维生素 B₁ 裂解为其它产物而损失,由此, FDA 规定亚硫酸盐不得用于作为维生素 B₁ 源的食品^[15],我国规定生产 A 级绿色食品不得使用硫磺漂白剂^[16];亚硫酸盐能够使细胞产生变异;亚硫酸盐会诱导不饱和和脂肪酸的氧化。(2)人类食用过量的亚硫酸盐会导致头痛、恶心、晕眩、气喘等过敏反应^[17]。哮喘者对亚硫酸盐更是格外敏感,因其肺部不具有代谢亚硫酸盐的能力^[1]。(3)动物长期食用含亚硫酸盐的饲料会出现神经炎、骨髓萎缩等症状并对成长有障碍。人们研究发现,大白鼠经 1-2 年服用含 0.1% 的亚硫酸盐饲料后,出现神经炎、骨髓萎缩症状,生长发育缓慢。二氧化硫的吸入可引起小鼠肺、脑、肝、心、脾、肾六种组织及生殖系统的氧化损伤作用^[18-20]。

2.2 水产品中亚硫酸盐的限量标准

2.2.1 国外标准规范

由于亚硫酸盐的毒性,英美等发达国家纷纷出台各种法规标准来限制亚硫酸盐的使用。鉴于亚硫酸盐在啤酒中的使用,世界上许多国家对啤酒中的二氧化硫残留限量也做出了规定^[21]。联合国粮农组织推荐使用焦亚硫酸钠为海捕虾及其制品的防腐保鲜剂^[22],其残留限量为 100 mg/kg (以 SO₂ 计),美国 FDA 采用联合国粮农组织推荐作为质量安全标准;欧盟对虾制品中焦亚硫酸钠残留没有做出规定要求。食品业权威机构国际食品法典委员会(CAC)对冷冻虾中使用二氧化硫做出的限量规定^[23]为:在速冻小虾或对虾、速冻龙虾中,亚硫酸盐可以作为保鲜剂加入,残留限量分别为:以 SO₂ 计,在生品可食性部分≤100 mg/kg,熟产品的可食性部分≤30 mg/kg,在其他水产品中没有明确涉及。

2.2.2 我国标准规定

目前,我国已经对糖类、蜜饯、竹笋、蘑菇及蘑菇罐头等食品中使用二氧化硫做出了限量规定^[2,24]。海捕虾方面,我国浙江是海捕虾生产出口大省,为适应国际贸易中对产品质量安全要求的不断提高,规范海捕虾生产中防腐保鲜剂的使用,2003 年 8 月制订了海捕虾质量地方标准,规定海捕虾及制品中焦亚硫酸

钠(以 SO₂ 计)残留限量为 100 mg/kg^[22]。对其他水产品,目前我国食品卫生法规中对亚硫酸盐残留量还没有具体规定,在质量监督抽查中通常参考 CAC 的标准,即生制品可食性部分≤100 mg/kg (以 SO₂ 计),熟制品的可食性部分≤30 mg/kg (以 SO₂ 计)。

3 水产加工品中亚硫酸盐的残留状况

3.1 亚硫酸盐残留状况

由于亚硫酸盐在水产品加工中的大量应用,造成在成品中的残留量较高。2003 年 7 月至 2004 年 4 月,浙江省海洋与渔业局组织浙江省水产质量检测中心和农业部渔业环境及水产品质量中心(舟山)等检测机构对浙江省舟山、宁波、台州、温州、杭州、绍兴、嘉兴等地的水产品进行了质量安全抽检^[25],共抽检冻虾仁样品 70 个,有 20 个冻虾仁样品二氧化硫含量超标(二氧化硫含量≤100 mg/kg),亚硫酸盐超标率为 28.6%。2004 年 6 月舟山海洋渔业局对捕捞船、菜场、加工企业内部的原料市场进行了一次大规模抽检,主要检查了龙头鱼、海捕虾、带鱼、冻虾仁等 30 多个品种,检测结果表明:样品中二氧化硫超标严重^[26]。2004 年 12 月 13 日,国家质检总局发布了对烤鱼片(小包装)产品质量进行了国家监督抽查的结果。共抽查了辽宁、浙江、福建、山东 4 个省 49 家企业的 50 种产品^[27],17 种不合格产品中,有 5 种产品的不合格原因是亚硫酸盐超标,亚硫酸盐超标率为 10%,占不合格样品总量的 29.4%。其中含量最高的超过国家有关规定限量(二氧化硫含量≤30 mg/kg)的 27 倍。2005 年 9 月,北京市食品安全办发布消息^[28],北京下架的 36 个批次的不合格食品包括一部分鱿鱼丝、烤鱼片、蜜炼金丝鱼、红烧鱼柳产品,其被禁止销售的原因是亚硫酸盐残留量超标。由此可见,亚硫酸盐已经成为水产品污染的主要因素之一。

3.2 水产品中亚硫酸盐残留量检测

为了了解水产加工品中亚硫酸盐的残留状况,2005 年 1 月~2005 年 3 月,我们对从全国各地市场上出售的烤鱼片等 84 个样品进行了亚硫酸盐残留量检测,其中 61 份为烤鱼片,21 份为生蟹肉,2 份为金线鱼糜,检测方法为 GB/T5009.34。亚硫酸盐残留以 SO₂ 计,限量标准为 CAC 标准:生品≤100 mg/kg,熟品≤30 mg/kg。

在测量的 61 份烤鱼片中,有 3 份样品超标,亚硫酸盐的超标率为 5.0%,但另外有 4 个样品的残留量接近限量水平。亚硫酸盐最高含量为 76.7 mg/kg,超过最高限量的 2 倍;

生品的亚硫酸盐含量值得人们关注,所测的 21 份生蟹肉中,亚硫酸盐超标率达 66.7%,最高值为 613 mg/kg,超过最高限量值的 5 倍;

2 份金线鱼糜中的亚硫酸盐残留量较低,分别为 2 mg/kg 和 3 mg/kg。

4 结语

由于亚硫酸盐具有的诸多作用,目前,它已经广泛应用于水产品的贮存和加工过程中。因为水产品加工工艺的不同,成品中亚硫酸盐的残留量不等。从上述数据来看,我们有理由认为亚硫酸盐污染已经成为污染水产品的主要因素之一。因此,对水产品应用亚硫酸盐进行安全评价,提出水产品应用亚硫酸盐良好操作规范与限量标准,规范亚硫酸盐在水产加工中的使用,完善切实有效的检测方法已经成为摆在我们面前的紧要课题。

参考文献

- [1] 杨剑平.二氧化硫及亚硫酸盐在食品加工中的应用[J].山东罐头科技,1990,(2): 14-18
- [2] 李英.食品中亚硫酸盐的检测[J].湘潭师范学院学报,2001, 23 (1) : 16-24
- [3] 周玫.亚硫酸盐的安全性[J].食品研究与开发,1997,18(1): 59-60
- [4] 凌关庭.食品添加剂手册[M] 北京:化学工业出版社,1997
- [5] 史贤明.食品安全与卫生学[M].北京:中国农业出版社, 2002
- [6] 周德庆,张双灵.亚硫酸盐在食品加工中的作用及其应用 [J].食品科学,2004,(12):198-202
- [7] 宁正祥.食品生物化学[M],广州:华南理工出版社,2002
- [8] 黄邦彦.果蔬采后生理与贮藏保鲜[M],北京:中国农业出版社,1990
- [9] 葛毅强,陈颖.SO₂对葡萄采后呼吸强度及内源激素的影响 [J].园艺学报,1997,24(2): 120-124
- [10] 葛毅强,张维一.鲜食葡萄采后SO₂熏蒸及检测方法的评述 [J].食品科学,1997,18(4): 59-62
- [11] 王双河.饼干生产中亚硫酸盐与蓬松剂的合理应用[J].食品工业(上海),1996(4): 46-46
- [12] 周秀琴.食品中的亚硫酸盐及应用[J].宜宾科技,1989,(1): 15-18
- [13] A Armentia-Alvarez, A Fernandez-Casero, C Garcia-Moreno, MJ Pena-Egido. Residual levels of free and total sulphite in fresh and cooked burgers [J]. Food Addit Contam, Mar 1993; 10(2): 157-65.
- [14] JM van der Klei-van Moorsel, LM Smit, M. Brockstedt, C Jakobs, C Dorche, and M Duran. Infantile isolated sulphite oxidase deficiency: report of a case with negative sulphite test and normal sulphite excretion [J]. Eur J Pediatr, Jan 1991; 150(3): 196-7.
- [15] FDA 食品法规(2001版)[S].北京:中国轻工业出版社
- [16] NY/T 392-2000,绿色食品 食品添加剂使用准则[S]
- [17] M Reist, P Jenner, and B Halliwell. Sulphite enhances peroxynitrite-dependent alpha1-antiproteinase inactivation, A mechanism of lung injury by sulphur dioxide [J].FEBS Lett, Feb 1998; 423(2): 231-4.
- [18] 孟紫强.SO₂对雄性小鼠睾丸组织的氧化作用[J].环境与健康杂志,2003,20(2):79-80
- [19] J Wever. Appearance of sulphite and S-sulphonates in the plasma of rats after intraduodenal sulphite application[J], Food Chem. Toxicol, Oct 1985; 23(10): 895-898.
- [20] 孟紫强.SO₂对小鼠不同组织器官的氧化损伤作用[J].环境科学学报,2001,21(6):768-773
- [21] 刘雨潇.谈二氧化硫在啤酒中的作用与变化[J].啤酒科技, 2003, (5):60-64
- [22] 浙江省海洋与渔业局.2003年度水产品药物和有毒有害物质残留监控检测结果通报[R/OL].浙江政务网,2004-5-13.
- [23] CODEX ALIMENTARIUS.VOLUME 9A [S]. Fish and fish-ery products 2001.
- [24] GB2760—1996,食品添加剂使用卫生标准[S]
- [25] 浙江省水产流通与加工协会.浙江水产品安全质量大幅提高[J/OL].水产流通与加工,2004,(6):21
- [26] 舟山市质量技术监督局.舟山市水产品应对技术性贸易壁垒措施调研报告[R/OL].舟山质量网,2004-9-14.
- [27] 国际信用评估与监督协会.质检总局公布抽检结果 烤鱼片1/3不合格[Z/OL].国际信用监督网,2004-12-14
- [28] 松子.北京物美五食品不合格下架[N].京华时报,2005-9-15