

市售干海参中非法添加的蔗糖和无机成分的X射线衍射质量控制

路大勇^{1,2}, 项太平¹

(1. 吉林化工学院材料科学与工程学院, 吉林吉林 132022)

(2. 吉林省高校特种功能材料重点实验室, 吉林吉林 132022)

摘要: 粉末 X 射线衍射 (PXRD) 是一种简单快捷的无损检测技术, 该技术罕有海参及其非法添加剂的检测应用。本研究建立一种干海参中非法添加糖分的 PXRD 鉴定方法。对随机采购的 8 种市售干海参刺参 (呈甄干海参、棒捶岛干海参、辽刺参、精品海参、俄罗斯海参、野生海参、财神岛干海参、长生岛干海参), 获得 PXRD 谱及特征标记峰。运用有机分子晶体的 PXRD 谱模拟方法, 鉴定糖分来源及其含量。结果表明: 海参体壁没有任何种类的有机分子晶体, 海参沙嘴主要成分为具有菱方结构的碳酸镁钙 ($\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{CO}_3$), 人为掺入的蔗糖能够在干海参中结晶, 形成能被 PXRD 技术探测的系列衍射峰。辽刺参中掺有糖分, 被鉴定为蔗糖, 其含量达 4.45 g/100 g; 呈甄干海参、棒捶岛干海参、辽刺参、精品海参、俄罗斯海参、野生海参、财神岛干海参、长生岛干海参中盐分含量分别为: 3.62 g/100 g、4.40 g/100 g、3.55 g/100 g、2.87 g/100 g、1.60 g/100 g、15.56 g/100 g、2.35 g/100 g、3.90 g/100 g; 呈甄干海参、棒捶岛干海参、精品海参、俄罗斯海参、野生海参、财神岛干海参、长生岛干海参中含沙量分别为: 2.12 g/100 g、0.62 g/100 g、0.14 g/100 g、0.22 g/100 g、0.38 g/100 g、0.85 g/100 g、0.90 g/100 g。因此, PXRD 技术适合于市售干海参糖分和盐分的质量控制。

关键词: 干海参; 食品安全; 粉末 X 射线衍射; 盐分; 蔗糖; 碳酸镁钙

文章编号: 1673-9078(2021)05-262-270

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.5.0906

X-ray Diffraction Quality Control of the Illegally Added Sucrose and Inorganic Components in Commercial Dried Sea Cucumber

LU Da-yong^{1,2}, XIANG Tai-ping¹

(1.College of Materials Science and Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

(2.Key Laboratory for Special Functional Materials in Jilin Provincial Universities, Jilin 132022, China)

Abstract: Powder X-ray diffraction (PXRD) is a simple and rapid non-destructive test technique, which has rarely been applied to the detection of sea cucumber and its illegal additives. In this work, a PXRD identification method was set up for detecting illegally-added sugar in dried sea cucumber. Eight kinds of commercial dried sea cucumbers (Cheng Zhen dried Sea cucumber, Bangchui Island dried sea cucumber, Liao sea cucumber, high-quality sea cucumber, Russian sea cucumber, wild sea cucumber, Caishen Island dried sea cucumber and Changsheng Island dried sea cucumber) were purchased randomly, and their PXRD patterns and characteristic mark peaks were obtained. The PXRD spectrum simulation of organic molecular crystals was applied to identify the origin and content of the sugar in the sea cucumbers. The results indicated that there were no organic molecular crystals existed in the body walls of sea cucumber, and the main component of sea cucumber sand mouth was magnesium calcium carbonate ($\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{CO}_3$) with a rhombohedral structure. The artificially incorporated sucrose could crystallize

引文格式:

路大勇, 项太平. 市售干海参中非法添加的蔗糖和无机成分的 X 射线衍射质量控制[J]. 现代食品科技, 2021, 37(5): 262-270, 337

LU Da-yong, XIANG Tai-ping. X-ray diffraction quality control of the illegally added sucrose and inorganic components in commercial dried sea cucumber [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(5): 262-270, 337

收稿日期: 2020-09-28

基金项目: 长白山学者特聘教授支持计划 (2015047); 吉林省中医药科技委托重点项目 (2020037)

作者简介: 路大勇 (1967-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 高介电陶瓷材料、变温测试技术、晶体药物及中药质量控制、无机-有机复合材料、胆结石精准鉴定与医疗

in dried sea cucumber, thereby forming a series of diffraction peaks that were detected by PXRD technique. Sucrose was illegally added to Liao sea cucumber at a content of 4.45 g/100 g. The salt contents of Cheng Zhen dried Sea cucumber, Bangchui Island dried sea cucumber, Liao sea cucumber, high-quality sea cucumber, Russian sea cucumber, wild sea cucumber, Caishen Island dried sea cucumber and Changsheng Island dried sea cucumber were 3.62 g/100 g, 4.40 g/100 g, 3.55 g/100 g, 2.87 g/100 g, 1.60 g/100 g, 15.56 g/100 g, 2.35 g/100 g and 3.90 g/100 g, respectively. The sand contents of Cheng Zhen dried sea cucumber, Bangchui Island dried sea cucumber, high-quality sea cucumber, Russian sea cucumber, wild sea cucumber, Caishen Island dried sea cucumber and Changsheng Island dried sea cucumber were 2.12 g/100 g, 0.62 g/100 g, 0.14 g/100 g, 0.22 g/100 g, 0.38 g/100 g, 0.85 g/100 g and 0.90 g/100 g, respectively. Thus, the PXRD technique is suitable for quality control of sugars and salt in commercial dried sea cucumber.

Key words: dried sea cucumber; food safety; powder X-ray diffraction; salt; sucrose; magnesium calcium carbonate

海参隶属于棘皮动物门 (*Echinodermata*) 海参纲 (*Holothrioider*), 是一种传统的名贵海产品, 被誉为“八珍之首”。在全球范围内, 现已发现 1500 余种, 可食用的仅约 60 种, 中国是海参的最大消费市场^[1,2]。我国海域约有 140 种, 可食海参约 20 种, 分为刺参科、海参科、瓜参科、芋参科 4 个科, 分布在温带区和热带区^[3], 其中产于渤海海域的辽刺参被公认为具有最高的营养价值, 其品质誉满全球, 倍受消费者青睐^[4]。海参具有高蛋白、低脂肪等优点而成为珍贵的食品。同时, 海参含有多种重要的化学成分, 主要包括海参多糖、海参皂苷、海参胶原蛋白、海参多肽及脂类物质等^[5,6], 这些成分可增强记忆力、延缓衰老、抗肿瘤^[7]、抗氧化^[8]、抗病毒^[9]、抗凝血^[10]及免疫调节^[5,11]等诸多生物活性, 因而海参又是上等的滋补品和名贵药材。

海参具有“自溶 (*Autolysis*)”现象^[12], 加之长期储存的需要, 海参产品往往加工成干海参, 成为市售海参制品的主要流通形式, 在海参产品中干海参占比约 80%。目前, 国内外的科学研究侧重于海参的生物活性成分和药理作用^[6-11], 然而对消费者而言, 一些加工企业受经济利益驱动存在往海参中掺入过量糖分、盐分和添加剂等恶意掺假行为, 广大消费者更关心干海参的质量与价格相匹配。为了打击不规范企业的掺假行为, 维护广大消费者的利益, 2009~2019 年期间, 国家陆续出台了 SC/T 3206-2009《干海参》、SC/T 3215-2014《盐渍海参》、GB 31602-2015《食品安全国家标准 干海参》、GB/T 34747-2017《干海参等级规格》4 个国家标准, 对干海参的质量安全进行规范^[6]。主要采用形态学、理化方法 (光谱、核磁共振、色谱、质谱技术) 和分子生物学的海参鉴别技术, 对海参形态、所含的化学物质等方面进行鉴别^[6]。

在海参掺假行为中, 恶意添加糖类物质的掺糖干海参经过高温反复熬制, 所形成的焦糖化作用严重降低海参的功效、品质和保质期, 长期食用危害消费者的健康安全^[6]。海参中糖类物质的检测, 主要有总糖

(包括葡萄糖、果糖、戊糖、乳糖)、蔗糖、还原糖 (包括单糖 (醛糖、酮糖)、双糖) 3 类^[13]。SC/T 3206-2009《干海参》设立了水溶性还原糖的限量和检验依据^[6], 但只能测定干海参与掺入的还原性糖类, 却无法有效检测所有外掺的糖类物质。而 GB 31602-2015《食品安全国家标准 干海参》规定了水溶性总糖的检验技术指标^[6], 并以 GB 5009.7-2016《食品安全国家标准食品中还原糖的测定》^[14]和 GB 5009.8-2016《食品安全国家标准食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖的测定》^[15]为依据, 基本适用于干海参中外掺糖类总量的控制。然而, 这些标准中的水溶性还原糖测定方法有几个不利因素: (1) 糖类物质提取和滴定的样品前处理过程耗时长、操作复杂; (2) 不良加工企业为达增重目的, 掺杂不同类型多糖, 糖类成分难以鉴定; (3) 掺糖干海参一般在海参加工过程中加入白砂糖糖浆 (蔗糖), 而蔗糖水解后演变为还原糖。因此, 仅检测水溶性还原糖无法全面发现具体的掺假行为, 这些标准仍无法避免生产企业有意避开标准指标, 有效遏制海参质量安全隐患。因此, 目前仍缺乏对干海参中糖类物质简单快捷、一目了然的直接检测方法。

粉末 X 射线衍射 (Powder X-ray diffraction, PXRD) 是一种在材料科学领域广泛应用、简单快捷、针对晶体的无损检测技术^[16], 涉及海参与其非法添加剂的检测应用罕有报道。近年来, 我们采用 PXRD 技术对植物类中药材当归饮片中的蔗糖及其分布^[16]以及 12 种药用甜味剂^[17]进行了鉴定, 为干海参中人为掺入的蔗糖或其他糖类物质检测提供了前期基础和研究依据。即使不良加工企业在海参加工过程中加入白砂糖糖浆, 但在干海参中可结晶成有机分子晶体, 能够呈现明显的 PXRD 系列峰, 特别适用于 PXRD 检测。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 材料与试剂

干海参在市面上随机购买。干海参样品具体信息：呈甄干海参（S1），2019年10月24日购于吉林晓芹海参专卖店，产地大连，产于大连晓芹食品有限公司；棒槌岛辽参（S2），2019年10月24日购于吉林市棒槌岛海参经营店，产地大连，产于大连棒槌岛海产股份公司；辽刺参（S3），2018年10月17日采购；精品海参（S4），2020年4月10日采购；俄罗斯海参（S5），2020年4月16日购于长春市辽俄海参行，产地俄罗斯；野生海参（S6），2019年5月22日购于珲春华阳进出口公司，产地北朝鲜；财神岛干海参（S7），2020年11月9日购于吉林市财神岛海参专卖店，产地大连财神岛集团有限公司；长生岛干海参（S8），2020年11月9日购于吉林市长生岛海参专卖店，产地大连长生湾商贸有限公司长兴岛分公司。

用于PXRD鉴定和量化评价所用的化学试剂：氯化钠（S9），分子式NaCl，食用，产于吉盐集团吉林有限公司，食用级；蔗糖（S10），分子式C₁₂H₂₂O₁₁，食用，产于青岛市汇丰源食品有限公司，纯度食用级；明矾（S11），分子式KAl(SO₄)₂·12H₂O，食用，产于安国市旭芳中药材经营有限公司，食用级；氢氧化钠（S12），分子式NaOH，化学试剂，产于国药集团化学试剂有限公司，分析纯（AR）；无水碳酸钾（S13），分子式K₂CO₃，化学试剂，产于国药集团化学试剂有限公司，优级纯（GR）；氯化钠（S14），分子式NaCl，药用，天津市瑞金特化学品有限公司，纯度药用级；氯化钠（S15），分子式NaCl，化学试剂，国药集团化学试剂有限公司，纯度分析纯。

1.1.2 主要仪器设备

DX-2700型X射线衍射仪，丹东浩元仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 PXRD 测试条件

测试温度：25℃；X射线管：Cu Kα 辐射；管电压：35 kV；管电流：30 mA；2θ 扫描范围：5°~70°；步长：0.02°；扫描速度：0.4°/min。

1.2.2 样品制备

每组干海参样品中随机取出4只海参；S1、S2、S3号干海参样品中随机再抽取4只海参，水发24 h后，再在烘箱内60℃温度下烘干2 d，分为保留沙嘴和除去沙嘴两部分。每只样品依次用粉碎机粉碎，过100目筛，制成细粉，分别取2 g，并为每只设5个平行对比实验。

以上所有细粉均存放于电子防潮柜内，储存温度设定为18℃，湿度1%。

1.2.3 干海参中蔗糖的PXRD 定量分析方法

采用MS Modeling 软件除去PXRD 原始数据的Cu Kα₂ 贡献，再对数据进行光滑处理，除去非晶衍射背底；所获得的数据为单色线Cu Kα₁ (λ=1.540562 Å) 下晶体的PXRD 衍射峰。以蔗糖（S10）作为标准样品（对照品），蔗糖相对含量由以下公式决定：

$$\text{含量} I / \% = \frac{I}{I_0} \times 100\%$$

式中：I 和 I₀ 分别为干海参样品和蔗糖（S10）在2θ=24.82°附近的主峰强度。

1.2.4 干海参中盐分的PXRD 定量分析方法

干海参中的盐分仍采用上述相对含量计算公式，但式中 I 和 I₀ 分别为干海参样品和氯化钠（S9）在2θ=31.82°附近的主峰强度，均为由MS Modeling 软件除去非晶衍射背底以及Cu Kα₂ 的贡献后的峰强度。

1.2.5 干海参中其他晶态成分的PXRD 辅助鉴定

采用国际衍射数据中心（International Center for Diffraction Data, ICDD）的纯化合物X射线衍射数据库，使用Sma4win 软件对蔗糖（PDF 24-1977）、Mg_{0.1}Ca_{0.9}CO₃（PDF 71-1663）和SiO₂（PDF 86-2237）的粉末衍射文件进行PXRD 谱模拟，用于海参中糖分和沙嘴成分的鉴定。

1.2.6 数据处理与分析

MS Modeling 软件用于数据处理；Sma4win 软件用于粉末衍射PXRD 谱图模拟。

2 结果与讨论

2.1 干海参的PXRD 结果

通过对每一品种干海参样品的PXRD 谱图分析，发现它们的出峰位置和强度极其相似，每组平行实验抽取其中任意数据进行成份分析。

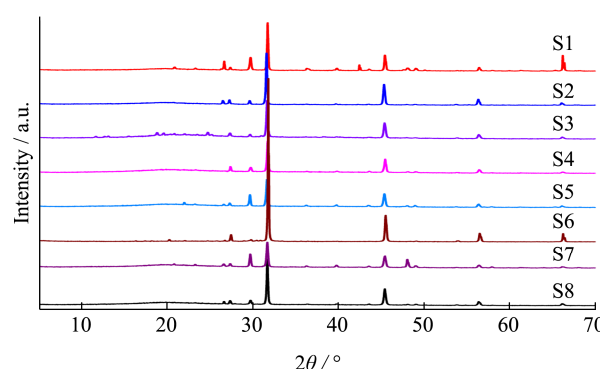


图1 8种干海参的PXRD谱

Fig.1 PXRD patterns of eight kinds of dried sea cucumbers

图1显示8种干海参的室温PXRD谱。每种干海参的PXRD谱是其所含各种成分的衍射图谱叠加后所

形成的衍射图谱,具有两个特征:(1)所有干海参在 20° 附近显示强度较弱但较宽的弥散型衍射峰,主要起源于海参中非晶态的胶原蛋白成分。这是由于干海参的蛋白质含量在40%~60%、甚至更高,为海参的主要有机成分^[6,7];蛋白质没有特定间距的晶面存在,但其原子间距(C-C、C-O或C-H键)分布在一定的尺寸区间,依据布拉格方程 $2d\sin\theta=\lambda$,显示一定的短程有序,在 20° 附近形成弥散峰;(2)每种干海参均有一些高强度衍射尖峰叠加在弥散型衍射峰上,这些高强度衍射峰来源于晶体衍射,包括无机晶体和有机分子晶体^[16-18]。

2.1.1 海参沙嘴无机晶态成分的PXRD鉴定

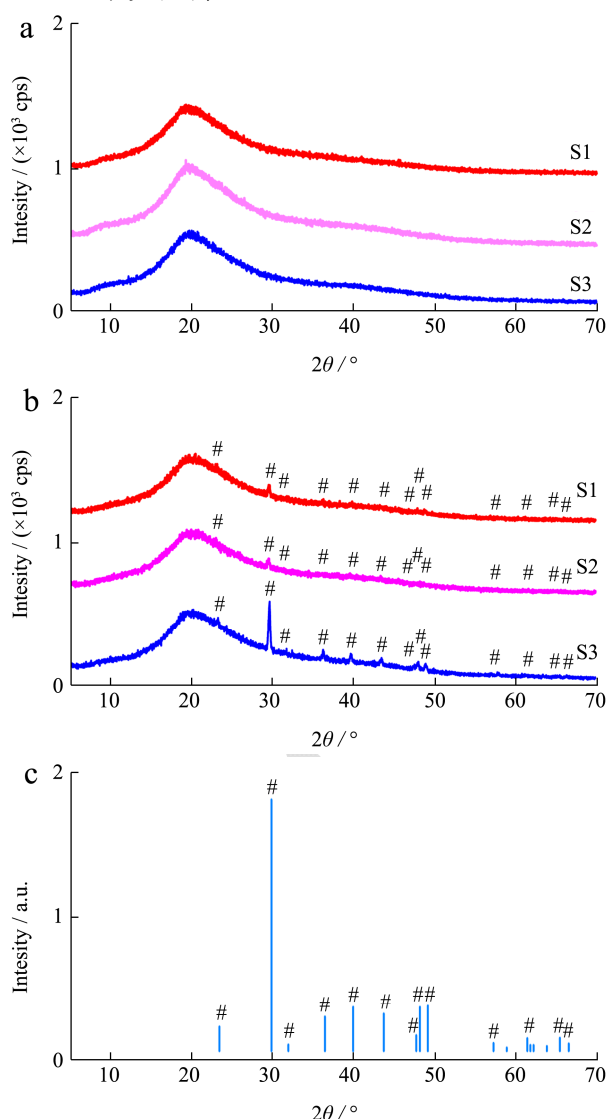


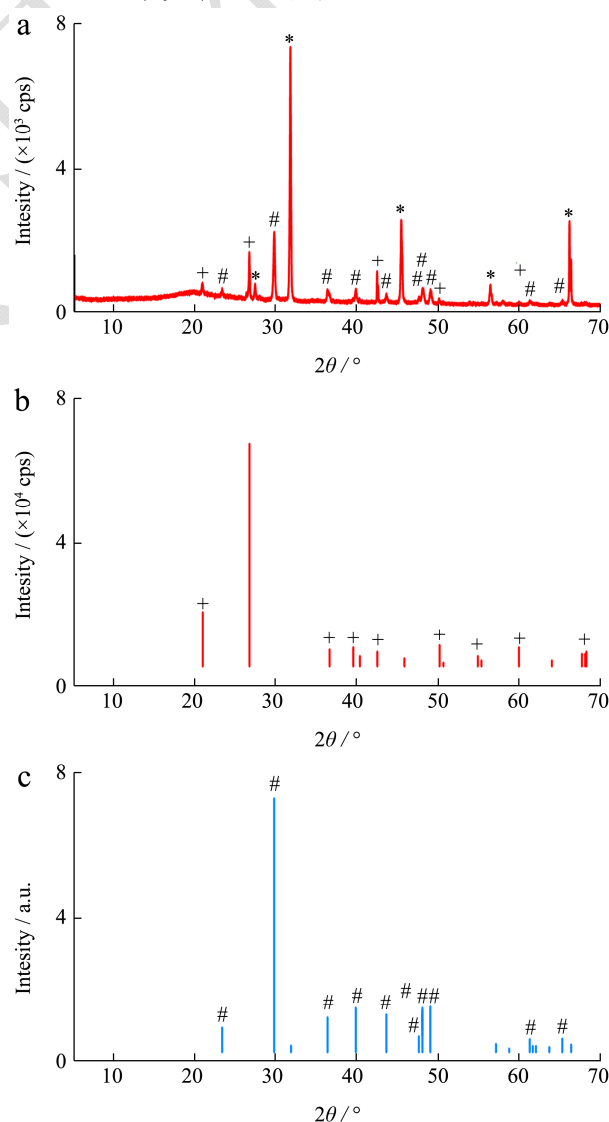
图2 (a) 除沙嘴和 (b) 含沙嘴 S1、S2、S3 号样品水发后海参体壁的 PXRD 谱; (c) $Mg_{0.1}Ca_{0.9}CO_3$ 的模拟 PXRD 谱(PDF 71-1663)

Fig.2 PXRD patterns of body walls in water-steeped sea cucumber: (a) including sand mouth and (b) removing sand mouth; (c) the simulated PXRD pattern of $Mg_{0.1}Ca_{0.9}CO_3$ (PDF 71-1663)

干海参在食用时必须经过水发的环节。干海参中无论掺入过量糖分还是过量盐分,水发时糖分和盐分都溶于水,消费者无法估量自己以海参价格购买的糖或盐的量,这就是不良企业恶意掺假的主要原因。图2显示S1、S2、S3样品水发后除沙嘴和含沙嘴海参体壁的PXRD谱。除沙嘴部分仅仅在 20° 附近显示非晶态的弥散峰,没有晶体衍射峰的存在(图2a),揭示两个结果:(1)干海参自身不存在糖分和盐分;(2)除沙嘴外,海参全部由非晶态的有机成分组成,无PXRD现象。

含沙嘴海参体壁显示系列的晶体弥散峰,显然来源于非水溶性的海参沙嘴(图2b)。通过ICDD的纯化合物PXRD谱模拟(图2c),海参沙嘴被鉴定为具有菱方结构的 $Mg_{0.1}Ca_{0.9}CO_3$ (PDF 71-1663)成分,与生物体内常常具有正交结构的 $CaCO_3$ 文石相不同^[19]。海参沙嘴与六方相二氧化硅(SiO_2)(PDF 86-2237)的PXRD谱截然不同^[18],即不是沙形成的。

2.1.2 干海参中盐分和沙的PXRD鉴定



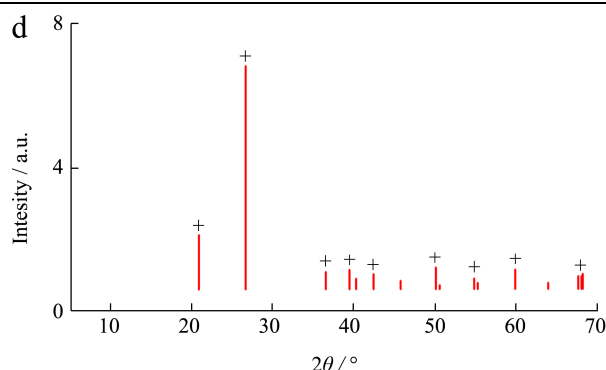


图3 (a) S1 和 (b) S9 的 PXRD 谱, (c) 菱方 $\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{CO}_3$ 和 (d) 六方 SiO_2 的模拟 PXRD 谱

Fig.3 PXRD patterns of (a) S1 and (b) S9; simulated PXRD patterns of rhombodral (c) $\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{CO}_3$ and (d) hexagonal SiO_2

图3显示S1样品和S9(NaCl)的PXRD谱,以及菱方 $\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{CO}_3$ (PDF 71-1663) 和六方 SiO_2 (PDF 86-2237) 的模拟PXRD谱。S1的PXRD谱由3个系列衍射峰构成:(1)高强度的NaCl衍射峰(图3b),揭示相当量的盐分存在于干海参中;(2) $\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{CO}_3$ 沙嘴成分(图3c);(3)六方 SiO_2 衍射峰(图3d),意味着少量海沙存在于S1干海参中。在S2、S4、S5、S6、S7、S8样品中也发现少量 SiO_2 的存在。

2.1.3 掺糖干海参中蔗糖的PXRD鉴定

图4a显示S3样品的PXRD谱。除NaCl的系列

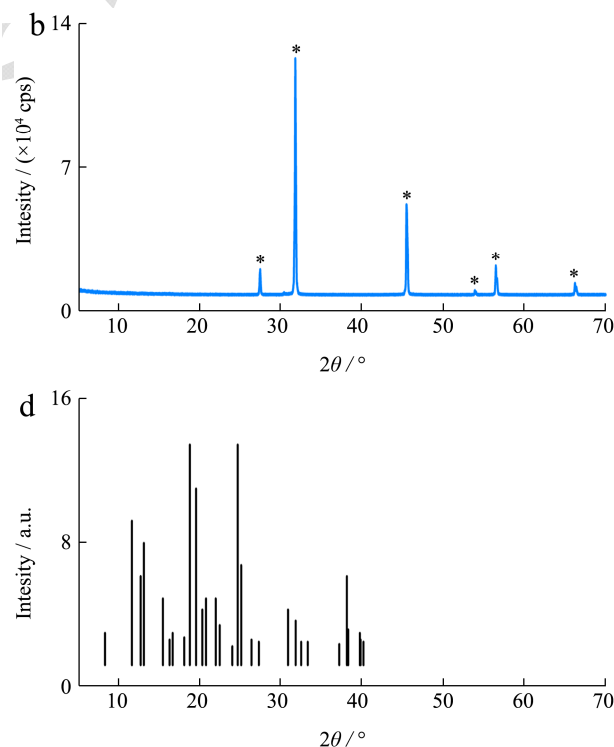
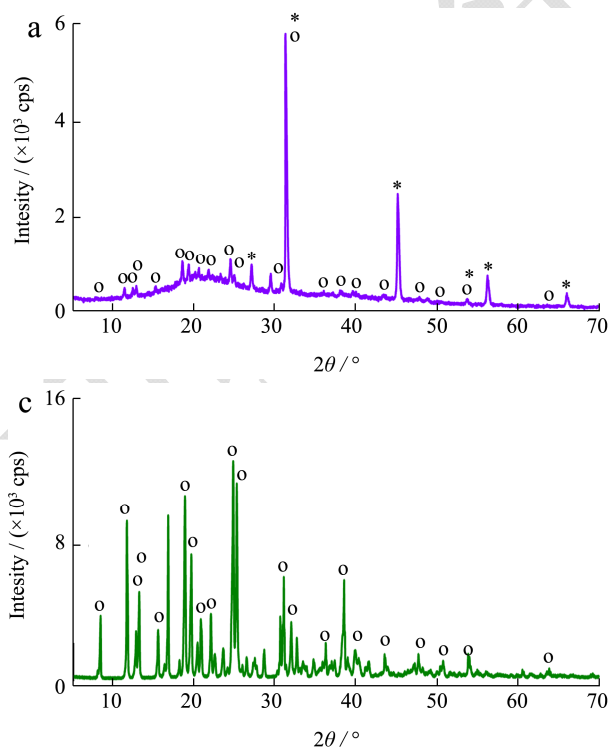


图4 (a) S3、(b) S9 和 (c) S10 的 PXRD 谱, (d) 蔗糖的模拟 PXRD 谱 (PDF 24-1977)

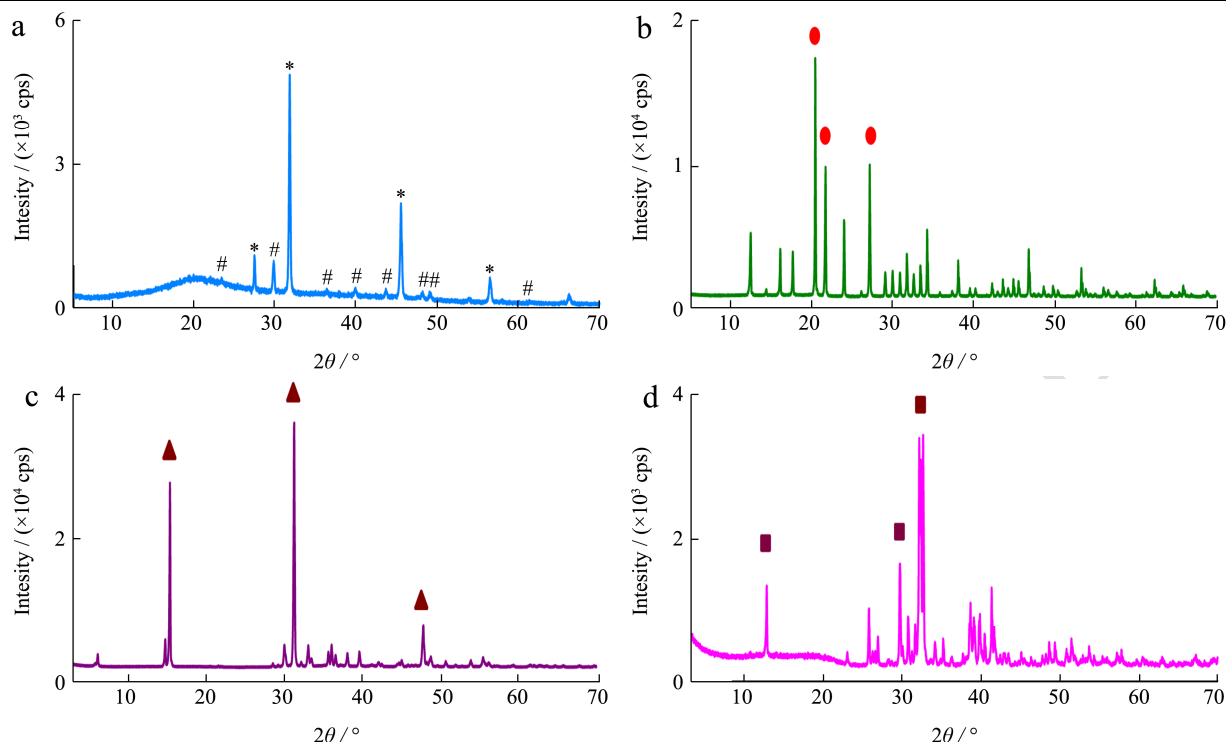
Fig.4 PXRD patterns of (a) S3, (b) S9, and (c) S10; (d) simulated PXRD pattern of sucrose (PDF 24-1977)

衍射峰(图4b)外,S3样品还存在另一系列弱衍射峰。借助蔗糖的PXRD谱(图4c)和模拟PXRD谱(PDF 24-1977)(图4d),证实这一系列弱衍射峰来源于蔗糖,揭示S3样品为掺入蔗糖的干海参。其他7个干海参样品均未检测掺糖现象。

2.1.4 干海参中明矾、火碱和碳酸钾的PXRD检测

基于以下三个原因,一些海参加工企业在干海参中常采用3种添加剂,导致安全隐患或侵害消费者利益:(1)采用过量明矾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)来沉淀海参中的藻类泥沙,如果后续工序未冲洗干净,容易导致铝残留在海参产品中,长期服用易引起多种疾病^[20];(2)为了海参快发多发以及防腐的需要,采用火碱(NaOH)化学药剂发干海参,造成严重的食品安全问题;(3)由于海参紧缺且价格昂贵,在海参中添加草木灰(主要成分为 K_2CO_3)以增加重量,严重地损害了消费者的利益。

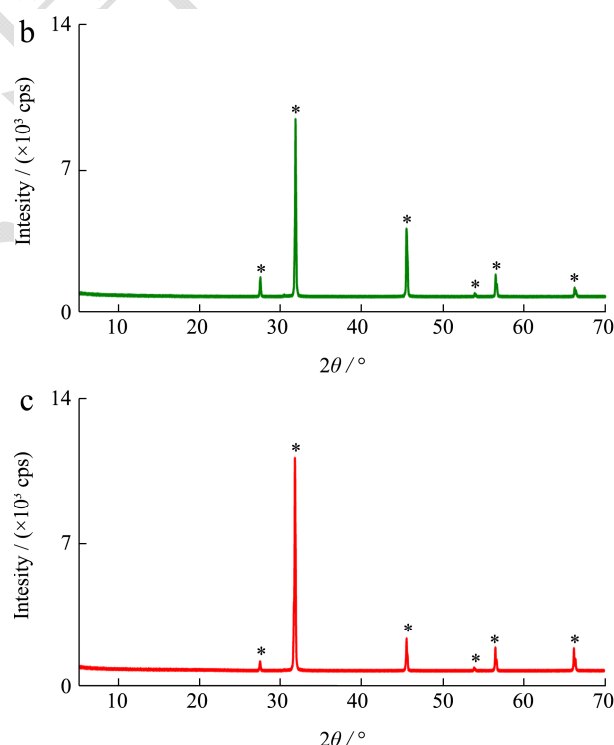
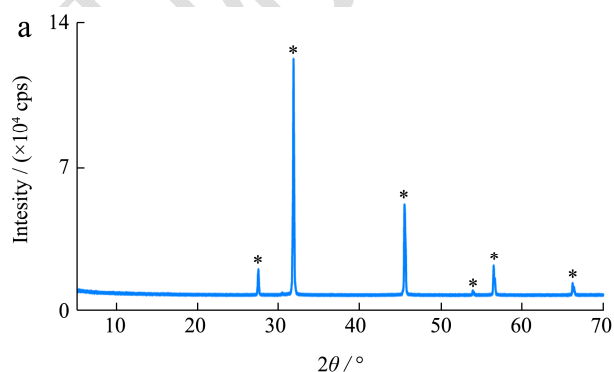
图5显示S4俄罗斯海参、明矾、火碱和碳酸钾的PXRD谱。火碱在测试过程中极易水解,其PXRD峰已与原样品发生变化,但仍可反映火碱的掺入情况。从图5观察到:明矾、火碱和碳酸钾的PXRD三主峰并未出现在S4样品中,表明没有这3种添加剂掺入S4样品中。其他7个干海参样品的PXRD实验也未发现这3种添加剂。

图5 (a) S4、(b) S11、(c) S12 和 (d) S13 的 *PXRD* 谱Fig.5 *PXRD* patterns of (a) S4, (b) S11, (c) S12 and S13

2.1.5 盐分和糖分 *PXRD* 量化评价的标准样选择

图6显示三种氯化钠 S9、S14 和 S15 的 *PXRD* 谱。由于药用 (S14) 和化学试剂 (S15) 的 NaCl 一般采用细粉形貌, 结晶程度降低, 因而 *PXRD* 强度减弱 (图6b 和图6c)。干海参无论掺入哪种形式的 NaCl, 在制备过程中经过煮制和盐渍工序后, 都结晶于正常的食盐形式, 显示高强度的 NaCl 衍射峰 (图6a), 衍射强度大约为药用和化学试剂 NaCl 的 10 倍 (图6b 和图6c)。因此, 盐分 *PXRD* 量化评价的对照品采用食盐 (S9)。

类似的, 蔗糖 *PXRD* 量化评价的对照品也采用家庭常用的蔗糖 (S10)。对掺入过量糖分和盐分的不良企业来说, 食盐和蔗糖也是最划算的。

图6 (a) S9、(b) S14 和 (c) S15 的 *PXRD* 谱Fig.6 *PXRD* patterns of (a) S9, (b) S14, and (c) S15

2.1.6 干海参中盐分、糖分和 SiO₂ 含量的 *PXRD* 检测结果

表3给出由 *PXRD* 法确定的 8 种市售干海参中盐

分、蔗糖以及 SiO_2 含量。前面的 *PXRD* 实验 (图 3) 已经证实仅仅 S3 样品为掺入蔗糖的干海参, 掺糖量达 4.40 g/100 g。

SC/T 3206-2009《干海参》标准规定特级和一级干海参盐分含量应分别不大于 12% 和 20%^[6]。S1、S2、

S3、S4、S5、S7、S8 七个样品 (1.60~4.40 g/100 g) 均满足特级干海参盐分指标; 而产于北朝鲜的 S6 野生海参 (15.56 g/100 g) 仅满足一级干海参盐分指标。仅仅 S3 号样品不含沙 (SiO_2), 其他 7 种样品均含少量 SiO_2 (0.14~2.12 g/100 g)。

表 3 由 *PXRD* 法确定的干海参中盐分、蔗糖和沙含量

Table 3 Contents of salt, sucrose, and sand in dried sea cucumbers determined by the *PXRD* method

样品名称	[NaCl]/(g/100 g)	[C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁]/(g/100 g)	[SiO ₂]/(g/100 g)
呈甄干海参 (S1)	3.62±0.87	0	2.12±0.69
棒槌岛辽参 (S2)	4.40±0.60	0	0.62±0.40
辽刺参 (S3)	3.55±0.15	4.45±0.05	0
精品海参 (S4)	2.87±0.04	0	0.14±0.08
俄罗斯海参 (S5)	1.60±0.47	0	0.22±0.15
野生海参 (S6)	15.56±3.18	0	0.38±0.23
财神岛辽参 (S7)	2.35±0.11	0	0.85±0.17
长生岛辽参 (S8)	3.90±0.58	0	0.90±0.26

2.2 讨论

2.2.1 干海参含砂量的 *PXRD* 初探

干海参是以刺参等海参为原料, 经去内脏、煮制、盐渍 (或不去盐)、脱盐 (或不脱盐)、干燥等工序制成的产品; 或以盐渍海参为原料, 经脱盐 (或不脱盐)、干燥等工序制成的产品^[6]。干海参的含砂量主要指干海参所含砂、石、土等无机杂质的质量, 其来源包括未清洗干净的泥沙杂质和干海参嘴部的石灰质 (俗称沙嘴) 部分^[7]。干海参加工过程的去内脏和煮制环节一般能够清除大部分泥土杂质, 主要残留砂石部分, 与海参加工处理时肠内砂石会有少量遗漏入海参体内有关。因此, 干海参含砂量可以由沙嘴成分 $\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{CO}_3$ 和沙 (SiO_2) 的 *PXRD* 量化方法分别进行计算和求和, 正如我们在图 2 和图 3 的 *PXRD* 实验所证实。本项工作未对含沙量进行测定, 主要原因是暂时难以确定 $\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{CO}_3$ 对照品, 有待进一步探索。

GB/T 34747-2017《干海参等级规格》规定特级和一级干海参的含砂量不大于 2%、二级和三级不大于 3%^[6]。显然 S1 样品仅 SiO_2 含量 (2.12 g/100 g) 就超出二级规格; 如果不考虑沙嘴, 其他 7 种干海参均满足特级和一级含砂量规格。

2.2.2 海参自有成分的 *PXRD* 分析

PXRD 技术一般可以检测含量大于 1% 的有机分子晶体^[16,18]; 对于具有高 *PXRD* 强度的无机晶体, 探限可达 0.30%, 正如食盐和 SiO_2 (图 4 和 6, 表 3)。干海参可食部分占 93%。100 g 干海参的主要成分为: 水 18.90 g、蛋白质 50.20 g、脂肪 4.80 g、碳水化合物

4.50 g。干海参水发后 *PXRD* 实验 (图 2) 证实: 除沙嘴外, 海参全部由非晶态的有机成分组成, *PXRD* 图谱表现为弱而宽的弥散峰。对于干海参体内的海参多糖、海参皂苷、海参多肽及脂类等生物活性成分^[5,6], 因含量较少且非晶态特征, 没有 *PXRD* 现象。干海参的自有晶态成分仅仅为沙嘴部分 (图 3)。因此, *PXRD* 技术适合于干海参中糖分、盐分和 SiO_2 的检测。

2.2.3 掺糖干海参中的糖类成分

我们调查了具有晶态结构的 11 种甜味剂的 *PXRD*, 发现甜味剂的甜度与 *PXRD* 强度存在关联性^[17]。对于 4 种高倍甜味剂 (甜度 200~700): 三氯蔗糖、安赛蜜、阿司帕坦和糖精钠, *PXRD* 相对较弱, 但因它们的高甜度很容易发觉, 不适于干海参的添加; 6 种低倍甜味剂: 蔗糖、无水乳糖、葡萄糖、甘露醇、一水乳糖和木糖醇 (甜度 0.40~1), *PXRD* 相对较强, 适合于掺糖干海参制作; 1 种中倍甜味剂 (甜度 30~80): 甜蜜素, 衍射最强, 很容易由 *PXRD* 技术检测。因此, 无论采用哪种甜味剂, *PXRD* 技术均能检测出某种甜味剂所对应的特征系列 *PXRD* 峰。

不良加工厂家通常选择蔗糖制作掺糖干海参, 基于以下两个原因: (1) 蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 的高溶解度 (在 25 °C 时约 273 g/100 g) 适合于干海参制作过程中任意比例的掺糖行为, 但随掺糖浓度的添加, 很容易被消费者味觉识别, 正如 S3 样品的掺糖量仅为 4.45 g/100 g (图 3, 表 3); (2) 除蔗糖外, 出于经济和食品安全方面的考虑, 以上的 10 种晶态甜味剂难以在食品领域未广泛使用。

2.2.4 干海参中的盐分

图 7 为 S1 和 S6 样品的图片。晓芹干海参 (S1)

表面有白霜,色泽较均匀,S2、S3、S4、S5、S7、S8 六个样品与 S1 类似;这 7 种海参为淡干海参,含盐量极低(1.60~4.40 g/100 g);而产于北朝鲜的野生海参(S6)外表附着一层白色盐沫,看不到清晰的表皮和小足,是盐干海参,含盐量较高(15.56 g/100 g)。总所周知,食盐(NaCl)在 20 °C 时的溶解度为 36 g/100 g,但很难在干海参体内大量存在,往往在干海参表皮结晶。总体上,海参加工企业越来越追求品牌价值,不在含盐量上做文章。



图 7 S1 和 S6 的样品图片

Fig.7 Pictures of S1 and S6

3 结论

采用 PXRD 技术对随机采购的 8 种市售干海参进行质量控制初探,以蔗糖在 $2\theta=24.82^\circ$ 和氯化钠在 $2\theta=31.82^\circ$ 附近的 PXRD 主峰强度确定干海参中的掺糖量和掺盐量。PXRD 实验证实:在一种三无产品辽刺参中发现恶意添加蔗糖的海参掺假行为,掺糖量为 4.45 g/100 g。7 种海参为淡干海参,含盐量极低(1.60~4.40 g/100 g);而产于北朝鲜的野生海参是盐干海参,含盐量较高(15.56 g/100 g)。海参体壁没有任何种类的有机分子晶体,仅存在非晶态的有机成分;海参沙嘴被鉴定为具有菱方结构的 $\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{CO}_3$ 成分;7 种干海参含有少量 SiO_2 (0.14~2.12 g/100 g);所有干海参没有添加明矾、火碱和碳酸钾。PXRD 技术适合于市售干海参糖分和盐分的质量控制。与国内外报道对比,本项工作建立了一种对干海参中非法添加的糖类、盐类成分鉴定和含量评价的一种新型检测分析方法。同时对海参沙嘴和具有结晶性质的无机盐分、草木灰(主要成分碳酸钾)等进行 PXRD 检测。

参考文献

- [1] Robinson G, Lovatelli A. Global sea cucumber fisheries and aquaculture FAO's inputs over the past few years [J]. FAO Aquaculture Newsletter, 2015, 53: 55-57
- [2] 刘淇,曹荣,郭莹莹,等.海参加工过程中蒸煮工艺对产品品质的影响[J].现代食品科技,2015,31(12):313-317
LIU Qi, CAO Rong, GUO Ying-ying, et al. The influence of cooking technology on product quality during the overseas work [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(12): 313-317
- [3] 朱兰兰,吴晶,周德庆.海参的加工利用与品质评价研究进展[J].农产品加工,2015,398:60-63
ZHU Lan-lan, WU Jing, ZHOU De-qing. Research progress on processing utilization and quality evaluation of sea cucumber [J]. Processing of Agricultural Products, 2015, 398: 60-63
- [4] ZHAO Xin-da, LIU Yu, LI Ying, et al. Authentication of the sea cucumber (*Apostichopus japonicus*) using amino acids carbon stable isotope fingerprinting [J]. Food Control, 2018, 91: 128-137
- [5] 王志远.不同烹饪方式对海参体壁营养成分变化的对比分析[J].现代食品科技,2020,36(2):108-113
WANG Zhi-yuan. Comparative analysis of different cooking methods on changes of sea cucumber body wall nutrients [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(2): 108-113
- [6] 朱文嘉,王联珠,郭莹莹,等.干海参等级规格国家标准解读[J].食品安全质量检测学报,2018,9(8):1759-1763
ZHU Wen-jia, WANG Lian-zhu, GU Ying-ying, et al. Interpretation of national standard for grade specification of dried sea cucumber [J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2018, 9(8): 1759-1763
- [7] Thinh P D, Ly B M, Usoltseva R V, et al. A novel sulfated fucan from Vietnamese sea cucumber *Stichopus variegatus*: isolation, structure and anticancer activity *in vitro* [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 117: 1101-109
- [8] CUI Yan-ting, HOU Zhu-mei, REN Yi-chao, et al. Effects of aerial exposure on oxidative stress, antioxidant and non-specific immune responses of juvenile sea cucumber *Apostichopus japonicus* under low temperature [J]. Fish & Shellfish Immunology, 2020, 101: 58-65
- [9] LIU Bingnan, ZHOU Wenming, WANG Han, et al. *Bacillus baekryungensis* MS1 regulates the growth, non-specific immune parameters and gut microbiota of the sea cucumber *Apostichopus japonicus* [J]. Fish & Shellfish Immunology, 2020, 102: 133-139
- [10] Mansour M B, Balti R, Yacoubi L, et al. Primary structure and anticoagulant activity of fucoidan from the sea cucumber *Holothuria polii* [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 121: 1145-1153
- [11] ZHAN Yao-yao, LIU Li, ZHAO Tan-jun, et al. MicroRNAs involved in innate immunity regulation in the sea cucumber: a review [J]. Fish & Shellfish Immunology, 2019, 95: 297-304
- [12] LIU Zi-qiang, ZHOU Da-yong, LIU Yu-xin, et al. Inhibitory

- effect of natural metal ion chelators on the autolysis of sea cucumber (*Stichopus japonicus*) and its mechanism [J]. Food Research International, 2020, 133: 109205
- [13] 泮秋立,车明秀,李思龙,等.干海参外源性糖类标准检测方法研究现状[J].食品安全质量检测学报,2019,10(16): 5282-5287
- PAN Qiu-li, CHE Ming-xiu, LI Si-long, et al. Research status of standard methods for determination of exogenous sugars in dried sea cucumbers [J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2019, 10(16): 5282-5287
- [14] GB 5009.7-2016,食品安全国家标准食品中还原糖的测定[S]
- GB 5009.7-2016, Determination of Reducing Sugar in Food According to National Food Safety Standards [S]
- [15] GB 5009.8-2016,食品安全国家标准食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖的测定[S]
- GB 5009.8-2016, Determination of Fructose, Glucose, Sucrose, Maltose and Lactose in National Food Standard [S]
- [16] 路大勇,赵业卓.当归饮片中蔗糖分布的X射线衍射鉴定及中药材鉴定探讨[J].中药材,2017,40(8):1784-1788
- LU Da-yong, ZHAO Ye-zhuo. Identification of sucrose distribution in *Angelica* decoction slices by X-ray diffraction and identification of Chinese medicinal materials [J]. Traditional Chinese Medicine, 2017, 40(8): 1784-1788
- [17] 路大勇,赵业卓,王阳,等.药用甜味剂的X射线衍射及贞芪扶正颗粒糖分的鉴定[J].中国医药工业杂志,2018,49(3): 375-380
- LU Da-yong, ZHAO Ye-zhuo, WANG Yang, et al. X-ray diffraction of medicinal sweetener and identification of Zhenqi Fuzheng granule sugar [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Industry, 2018, 49(3): 375-380
- [18] 路大勇,王阳,周文.西藏冬虫夏草的X射线衍射鉴定及质量控制探讨[J].中药材,2017,40(12):2783-2787
- LU Da-yong, WANG Yang, ZHOU Wen. X-ray diffraction identification and quality control of cordyceps sinensis in Xizang province [J]. Traditional Chinese Medicine, 2017, 40(12): 2783-2787
- [19] LU Da-yong, GAO Xiang-lu, CHI Yu, et al. Preliminary study on the correlation between the trace Mn^{2+} and the calcite polymorph in gallstones containing calcium carbonate from the northeast China via electron spin resonance [J]. Trace Elem Med Bio, 2020, 60: 126494
- [20] 姜于,刘艳,吴赞,等.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定海参中铝的残留量[J].食品安全质量检测学报,2015,6(9):3393-3399
- JIANG Yu, LIU Yan, WU Zan, et al. Microwave digestion-Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry was used to determine the residual aluminium in sea cucumber [J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2015, 6(9): 3393-3399

(上接第 337 页)

- [33] Svihus C B, Uhlenb A K, Harstad O M. Effect of starch granule structure, associated components and processing on nutritive value of cereal starch: a review [J]. Animal Feed Science and Technology, 2005, 122(3): 303-320
- [34] Debet M R, Gidley M J. Why do gelatinized starch granules not dissolve completely Roles for amylose, protein, and lipid in granule “ghost” integrity [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(12): 4752-4760
- [35] Blennow A, Bay-Smidt A M, Olsen C E, et al. The distribution of covalently bound phosphate in the starch granule in relation to starch crystallinity [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2000, 27(3): 211-218
- [36] Liu X I, Mu T H, Sun H N, et al. Influence of potato flour on dough rheological properties and quality of steamed bread [J]. Journal of Integrative Agriculture, 2016, 15(11): 2666-2676
- [37] Liu X, Mu T, Yamul K D, et al. Evaluation of different hydrocolloids to improve dough rheological properties and bread quality of potato-wheat flour [J]. Journal Food Science Technology, 2017, 54(6): 1597-1607
- [38] Curti E, Carini E, Diantom A, et al. The use of potato fibre to improve bread physico-chemical properties during storage [J]. Food Chemistry, 2016, 195: 64-70
- [39] Xu F, Hu H, Dai X, et al. Nutritional compositions of various potato noodles: comparative analysis [J]. International Journal of Agricultural and Biological Engineering, 2017, 10(1): 218-225
- [40] Srichuwong S, Sunarti T C, Sunarti T, et al. Starches from different botanical sources II: contribution of starch structure to swelling and pasting properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 62(1): 25-34