

蜜饯腌制过程中重金属的迁移变化

Migration and change of heavy metal during the pickling of candied fruits

李文祥¹ 周颂航¹ 王 灿¹ 龙 强²

LI Wen-xiang¹ ZHOU Song-hang¹ WANG Can¹ LONG Qiang²

刘 杨² 林文华² 曹小彦²

LIU Yang² LIN Wen-hua² CAO Xiao-yan²

(1. 湖南省食品安全审评认证中心, 湖南 长沙 410013; 2. 广电计量检测〔湖南〕有限公司, 湖南 长沙 410205)

(1. Hunan Review and Accreditation Centre of Food Safety, Changsha, Hunan 410013, China;

2. Hunan GRG Metrology & Test Co., Ltd., Changsha, Hunan 410205, China)

摘要:在测定蜜饯原料重金属残留的基础上,对其腌制过程中重金属含量动态变化进行监测,分析重金属元素在蜜饯腌制过程中的迁移行为。结果表明,原料中常见重金属元素铅、镉、铬、汞、砷的含量分别为 0.151 0, 0.024 1, 0.110 0, 0.000 0, 0.013 2 mg/kg;腌制时,残留的重金属元素会向腌制液中迁移,且不同重金属元素的迁移量和迁移行为存在明显差异。腌制结束后,铅、镉、铬、汞、砷的含量分别下降至 0.077 30, 0.018 30, 0.037 90, 0.004 81 mg/kg。在蜜饯重金属风险控制和评估时,应充分考虑腌制因素带来的不同影响。

关键词:蜜饯;腌制;重金属;迁移

Abstract: In this study, based on the determination of heavy metal residues in raw materials, the migration behavior of heavy metal in candied fruits was preliminary analyzed by monitoring dynamic changes of heavy metal content during pickling. The results showed that the contents of Plumbum, Cadmium, Chromium, Mercury and Arsenic in raw materials were 0.151 0, 0.024 1, 0.110 0, 0.000 0, 0.013 2 mg/kg, respectively; During the pickling process, residual heavy metal elements could migrate into the pickling solution, and significant differences were found in migration and relative behavior for different heavy metal elements. The contents of Plumbum, Cadmium, Cadmium and Arsenic were respectively decreased to 0.077 30, 0.018 30, 0.037 90 and 0.004 81 mg/kg, at the end of the pickling. Therefore, in the risk control and assessment of heavy metals in candied fruit, the different effects of curing factors should be fully considered.

基金项目:湖南省食品药品安全科技项目(编号:湘食药科 R201711)

作者简介:李文祥,男,本科。

通信作者:曹小彦(1973—),女,广电计量检测(湖南)有限公司研究员级高级工程师,硕士。E-mail: caoxy@grgtest.com

收稿日期:2018-07-25

Keywords: candied fruit; pickling; heavy metals; migration

蜜饯即果蔬经分级、清洗、修整、盐腌等原料前处理以及糖制、烘晒、包装等工序加工而成的制品^{[1]113-118}。作为一种经典、特色传统食品,其以色味俱佳的特点而深受人们的喜爱。不过,一些潜在的质量问题却引起了人们对其食用安全性的担忧和顾虑。特别是近些年来,国内外一些果蔬^[2-5]或其制品^[6-8]中重金属元素污染情况的出现,使得人们不得不对蜜饯这种果蔬加工制品中重金属元素残留的潜在风险给予高度的关注。其中,铅、镉、铬、汞、砷元素是最为人们所熟知的 5 种重金属元素^[9-11]。由于显著的生物毒性,这些重金属元素的污染可对人体造成巨大的危害^[12-14]。因此,有必要对蜜饯中可能存在的重金属污染进行科学、有效的风险控制和评估。当前,在风险控制和评估方面,已有一些研究对蜜饯中的金属元素污染的风险问题进行了初步探讨。如陈美春等^[15]通过抽样检测对杭州地区部分市售蜜饯的铝污染水平进行了风险评估,发现蜜饯铝的检出率较高,其风险问题不容忽视;陈瑞敏等^[16]对广东、福建、湖南、浙江四省的蜜饯产品进行了随机抽样检测,并对可能造成蜜饯中铝含量较高的原因进行了探讨。不过,这些研究并未涉及重金属元素污染的情况,且未考虑到蜜饯在加工过程中金属元素污染物的迁移问题。而相关研究表明,重金属元素在食品加工过程中存在从接触材料迁移至食品体系^[17-19]与从食品内部向外迁移^[20-22]两种行为。因此,在蜜饯风险控制和评估时,应充分考虑重金属元素在其加工过程中的迁移行为。

由于蜜饯原料的季节依赖性以及生产需要,在加工过程会采用腌制来制作盐坯(果坯)作为半成品保存方式来延长加工期限^{[1]115}。因此,腌制实际上是蜜饯加工过程中周期最长的加工关键环节,也是最可能对重金属元素迁移产生深远

影响的环节。基于此,本研究拟着重探讨蜜饯腌制过程中 5 种常见重金属铅、镉、铬、汞、砷的迁移行为,以期为蜜饯重金属污染的风险控制和评估提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

- 生姜:遵义大白姜,购于贵州遵义;
- 生姜蜜饯:不同腌制期,由蜜饯生产企业提供;
- 铅、镉、铬、汞、砷单元元素标准品:1 000 $\mu\text{g/L}$,国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院;
- 铅、镉、铬、汞、砷相应的内标元素钪、锆、铟、铯标准品:1 000 $\mu\text{g/L}$,国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院;
- 硝酸、过氧化氢、氢氧化钾、硼氢化钾:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;
- 超纯水:实验室自制。

1.1.2 主要仪器设备

- 全能型微波化学工作平台:TOPEX 型,上海屹尧仪器科技发展有限公司;
- 电热鼓风干燥箱:DHG-9241A 型,上海一恒科学仪器有限公司;
- 电感耦合等离子体质谱仪(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS): iCAPQ 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;
- 原子荧光光度计:AFS-8230 型,北京吉天仪器有限公司;
- 超纯水制备系统:Milli-Q Direct 型,美国 Millipore 公司。

超纯水制备系统:Milli-Q Direct 型,美国 Millipore 公司。

1.2 方法

1.2.1 试验方案 探讨腌制过程中蜜饯残留重金属元素的迁移行为,即重金属元素随时间变化的情况,具体方案为:

- (1) 腌制前,对原料生姜以及腌制液(20%食盐+0.2%柠檬酸)中重金属元素含量进行测定,以确定其初始含量水平。
- (2) 采用腌制液(20%食盐+0.2%柠檬酸)对原料生姜进行盐水腌制,即将清洗干净、挑选好的原料生姜直接浸泡于腌制液中,制成生姜蜜饯盐水坯保存备用。
- (3) 对腌制保存过程中的蜜饯生姜以及腌制液定期取样(时间节点为腌制 1,2,3,4,5 个月时),以监测其重金属元素含量变化。腌制保存 1 个月时,进行首次取样。取样前,先对腌制体系进行适当的搅拌,确保所取试样的代表性。此外,采用玻璃器皿进行试样的采集和储存,以避免外界因素可能带来的干扰。每次试验 3 个平行。

1.2.2 重金属元素含量的测定 按 GB 5009.268—2016 执行。

2 结果与分析

2.1 蜜饯原料及腌制原液中重金属元素的初始含量水平

在腌制前,对原料及腌制液中常见重金属污染物铅、镉、铬、汞、砷的残留水平进行测定,结果如图 1 所示。

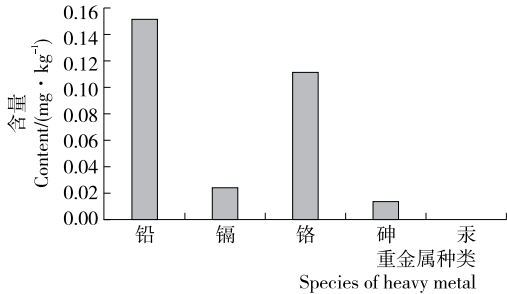


图 1 蜜饯原料中常见重金属元素的残留水平
Figure 1 Residues level of common heavy metals in raw materials of Candied fruit

由图 1 可知,本试验选用的生姜原料含有一定量的重金属元素。其中,铅、镉、铬、砷等均有检出,含量分别达到 0.151 0,0.024 1,0.110 0,0.013 2 mg/kg。而汞的含量因未达到方法检出限,在本次测定中未检出。另外,对腌制原液中重金属元素的含量进行测定,以确定其含量水平。结果显示,腌制原液中并未有重金属元素检出。因此,在后续迁移分析中,将腌制原液重金属元素含量的初始值视为 0.000 0 mg/kg。

2.2 腌制过程中重金属元素的迁移

腌制过程中,对不同时间节点的蜜饯及腌制液取样分析,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,在腌制过程中,蜜饯残留重金属元素的含量有所下降,并在达到某一个数值后基本保持稳定。与此同时,腌制液中的相应元素含量逐步上升,并达到某一稳定峰值。由此发现,蜜饯中的重金属元素在腌制过程中发生了一定程度的迁移,且从蜜饯内部向外部腌制环境中迁移,使其残留量有所下降。而类似的研究也证明,在一定的浸泡过程中,食品内部的重金属元素可向外迁移,降低其残留量。如,刘晶等^[20]研究表明,浸泡过程可使大米的部分重金属元素迁移到浸泡液中,减少大米中的重金属元素含量。事实上,蜜饯腌制是一个动态变化的浸泡过程,既有盐分的渗透,又有可溶性物质的大量流出^{[1]115}。因此,在腌制过程中,蜜饯中残留的重金属元素可随可溶性物质的流出而从蜜饯内部向腌制液中迁移,并在达到动态平衡后含量不再变化。然而,对于不同的元素,其含量变化曲线明显不同,故其迁移变化也存在着较明显的差异。

重金属元素铅在腌制后的第 1 个月内,含量变化不明显,说明此时向腌制液中的迁移较为缓慢。与之对应,腌制液中的铅含量上升较为缓慢。而在第 2 个月内,蜜饯中铅元素迁移速度较快,含量变化明显。由于蜜饯中铅元素的快速转移,腌制液中的铅也随之明显上升。在后续的 3 个月里,迁移逐步放缓,蜜饯以及腌制液中的铅含量均趋于平衡。

重金属镉的含量在蜜饯以及腌制液中的整体变化幅度较小,且在腌制完成后的 1 个月内含量基本趋于平衡。从某种意义上说,镉元素在蜜饯腌制过程中的迁移量较小。这种迁移特点在一定程度上与其在原料蜜饯中含量不高有关。

铬、砷的含量变化曲线较为类似,不同于铅元素的先慢后快以及镉元素小范围浮动,镉和砷元素在蜜饯腌制初期,

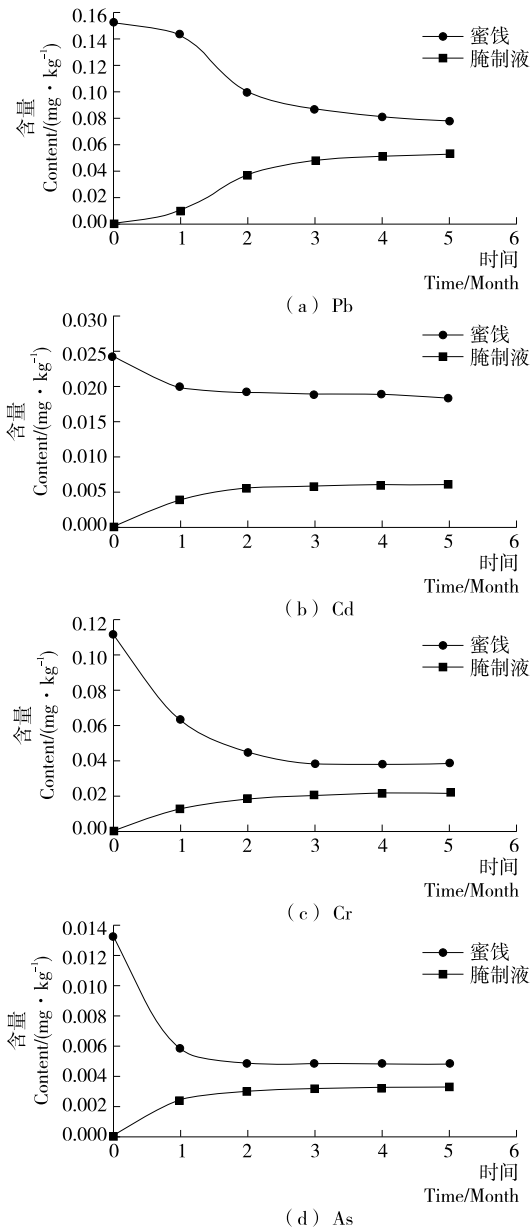


图 2 腌制过程中蜜饯及其腌制液中 4 种重金元素的含量变化

Figure 2 The content change of 4 kinds of heavy metal elements in Candied fruit and it's salted solution during pickling

在蜜饯中的含量均快速下降,对应的腌制液中的含量随之上升,并在一定的时间内趋于平衡。因此,铬、砷元素在蜜饯腌制过程中迁移行为相似。但砷的迁移速度更快,在腌制后的 1 个月内基本上趋于平衡,而铬基本上在第 3 个月内才趋于平衡。

在腌制过程中,重金属元素迁移行为的差异与其在蜜饯中的存在状态密切相关。通常,重金属元素在食品中的存在形态多样,如游离态、共价态以及络合态或螯合态^[23-24]等多种形式。如 He 等^[25]研究揭示稻米中的 Cd,Pb,Cu,As 可与蛋白质结合,形成蛋白质结合态,并成为这些重金属元素主要存在状态。一般处于可溶性状态的重金属元素更容易从食品内

部向浸泡液中流出。在腌制过程,部分可溶物会从食品内部随水分流出,而处于可溶状态的元素便可部分流出蜜饯,迁移到外部腌制环境中。另外,与可溶物结合的重金属元素亦可从食品内部迁移至外部环境中,促进这些元素向外迁移。

但是,对于不同的重金属元素,其结合状态差异可能较大。且在不同条件下,其状态亦可发生转变,形成可溶性状态抑或不可溶状态,从而造成迁移行为的差异。本试验中,重金属铅在腌制前期迁移速度较慢可能与其可溶性状态比例较低有关,而随着腌制时间的进一步延长,部分难溶性铅转变为可溶性铅,促进蜜饯中铅元素的进一步转移。而其他 3 种元素,在腌制前期,可溶性状态元素的比例相对较高,且在后续过程中未发生状态的转换。因此,不像重金属铅一样,先慢后快,而是直接“一步迁移”。

3 结论

本试验所选取的生姜原料中检出了铅、镉、铬及砷 4 种常见的危害性较大的元素。在对腌制过程中含量动态变化的监测与分析发现,其所残留的重金属元素可向腌制液中迁移,从而在一定程度上减少了蜜饯残留重金属元素的含量。不过,本研究由于时间不长,仅以生姜蜜饯作为代表进行相关研究,且长时间的动态试验需要更深更系统的研究。因此,今后还应进一步考察其他类型蜜饯产品中重金属元素的迁移行为,丰富蜜饯重金属残留风险评估的数据资料和理论依据。

参考文献

[1] 尹明安. 果品蔬菜加工工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.

[2] AKAN J C, KOLO B G, YIKALA B S, et al. Determination of some heavy metals in vegetable samples from biu local government area, borno state, north eastern nigeria[J]. International Journal of Environmental Monitoring and Analysis, 2013, 1(2): 40-46.

[3] 袁列江, 杨梦昕, 李萌立, 等. 湘江长沙段叶菜类蔬菜重金属富集规律及污染评价[J]. 食品与机械, 2015, 31(1): 59-63.

[4] 秦隆兵, 李祖祥, 杨玉荣, 等. 三峡库区根茎类蔬菜中重金属含量分析及评价[J]. 食品与机械, 2015, 31(3): 70-73.

[5] 郝变青, 马利平, 秦曙, 等. 苹果、梨、桃和枣 4 种水果 5 种重金属含量检测与分析[J]. 山西农业科学, 2015, 43(3): 329-332, 336.

[6] ADRIANA D, DANA A M. Analysis of mineral and heavy metal content of some commercial fruit juices by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. The Scientific World Journal, 2013, DOI: org/10.1155/2013/215423.

[7] PAVEL D, ELENA S, JAROMÍR P, et al. Determination of tin, chromium, cadmium and lead in canned fruits from the czech market [J]. Potravinarstvo Slovak Journal of Food Sciences, 2017, 11: 564-570.

[8] AYUB E F, NABI S, MOJTABA M, et al. Determination of heavy metal content of processed fruit products from Tehran's market using ICP-OES: A risk assessment study[J]. Food and Chemical Toxicology, 2018, 115: 436-446.

食品安全管理相关的职位,对整个食品行业负责安全质量管理人员产生足够的震慑作用。

3.3 科学规划食品安全规制加大打击力度

通过科学规划食品安全规制,加大对食品安全违法行为的打击力度,能够有效增加食品安全违法行为受法律惩罚的概率,从而导致违法行为成本的整体增加,是有效降低食品安全事件发生频率的重要手段。

针对当前食品安全监管过度依赖行政监管部门自身能力,以及刑事规制范围不足的问题,有必要采取以下两方面更为符合食品安全规制科学规律的有效措施。一方面,修改《食品安全法》对于食品安全监管相关行政单位职责的规定,除了指出相关行政监管部门应当承担的具体职责外,还从法律规定上采用总括和部分列举的方式,直接要求其必须重点监管违法成本较低,从而容易导致食品安全事故发生的行为,如违法使用食品添加剂,使用过期食品原材料等。另一方面,适当扩大当前刑法对食品安全规制的范围,实现刑法规制对所有可能严重危害食品安全违法行为的全覆盖。考虑到食品原材料对食品安全的重要作用,有必要将食品原材料的生产销售纳入食品安全刑法规制的范畴,增设生产销售不符合安全标准和有毒有害食品原材料罪;考虑到运输和储存不符合安全标准以及有毒有害食品及其原材料对食品安全的危害性,建议将运输和储存不符合安全标准和有毒有害食品罪从生产销售不符合安全标准和有毒有害食品罪中独立出来^[10],再加上运输和储存不符合安全标准和有毒有害食品原材料的行为,增设运输和储存不符合安全标准和有毒有害食品及原材料罪。

4 结语

现代社会食品安全事件的频繁产生,根本原因在于工业文明导致的食品商品化程度的不断加深。因此,要对食品安

全事件进行有效的法律规制,从经济学的角度,必须充分考虑食品本身的商品性质,对可能导致食品安全事件发生的相关主体尤其是食品企业进行有效的利益诱导,即通过相关食品安全的法律规制使整体上的食品安全违法成本大于食品安全违法收益。因此,有必要针对当前食品安全法律规制中存在的不符合这一法经济学原理的问题,采取必要的应对措施,实现对食品安全事件的有效控制。

参考文献

[1] 谢敏, 于永达. 对中国食品安全问题的分析[J]. 上海经济研究, 2002(1): 39-45.

[2] 赖金天. 食品安全、监管有界性与制度安排[J]. 经济研究, 2016(4): 174-187.

[3] 熊丝语. 恐怖主义犯罪的解读: 以法经济学为分析视角[C]// 湖北省法学会法经济学研究会 2016 年学术年会论文集. 武汉: [出版者不详], 2016: 12-13.

[4] 李佳洁, 王宁, 王志刚, 等. 英国对食品安全责任主体法律责任立法的借鉴研究[J]. 食品科学, 2014, 35(9): 291-295.

[5] 孙平. 农业龙头企业食品安全生产影响因素研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006: 18.

[6] 姜若雪, 王灿发. “三农”新闻舆论中的刻板印象问题探讨: 以“三鹿奶粉事件”后的国产奶粉为例[J]. 新闻爱好者, 2017(10): 22-25.

[7] 黄蕙. 月饼“劫”后记[J]. 瞭望, 2001(41): 41-41.

[8] 鲁津, 栗雨楠. 形象修复理论在企业危机传播中的应用: 以“双汇瘦肉精”事件为例[J]. 现代传播: 中国传媒大学学报, 2011(9): 49-53.

[9] 龚强, 张一林, 余建宇. 激励、信息与食品安全规制[J]. 经济研究, 2013(3): 135-147.

[10] 刘鹏, 冯卫国. 食品安全犯罪刑法规制: 法律归属与要件扩容[J]. 东南学术, 2014(5): 152-157.

(上接第 62 页)

[9] 骆新峥. 食品中常见的重金属污染及检测技术研究进展[J]. 质量技术监督研究, 2010(6): 39-43, 49.

[10] 于寒松, 隋佳辰, 代佳宇, 等. 核酸适配体技术在食品重金属检测中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(15): 228-233.

[11] 傅亚平, 吴卫国. 食品中重金属检测与脱除技术研究进展[J]. 食品与机械, 2015, 31(2): 252-256.

[12] 刘道银. 中国食品中重金属危害现状 & 检测技术研究[J]. 中国农学通报, 2016, 32(19): 194-198.

[13] 隋佳辰, 于寒松, 代佳宇, 等. 生物传感器检测食品中重金属砷的研究进展[J]. 食品科学, 2016, 37(7): 233-238.

[14] 叶萌祺, 杜宗军, 陈冠军. 食品中重金属去除技术研究进展[J]. 现代食品科技, 2017, 33(10): 308-318, 307.

[15] 陈美春, 孙亮, 林舒忆. 蜜饯食品中铅污染水平的风险评估[J]. 中国食物与营养, 2010(10): 13-15.

[16] 陈瑞敏, 袁洁, 温力力, 等. 蜜饯中铝残留量的检测及结果分析[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(6): 149-152.

[17] 彭湘莲, 李忠海, 王利兵, 等. 4 种纸塑包装容器中重金属镉的迁移规律研究[J]. 中国食品学报, 2012, 12(9): 73-77.

[18] 付善良, 贺鹏, 丁利, 等. 微波条件下陶瓷食品接触材料中有害重金属迁移行为的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(4): 988-992.

[19] 梅炼, 邓金伟, 谢永萍, 等. 接触食品的铝及铝合金制品中有害金属迁移规律的研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2016, 28(3): 287-290.

[20] 刘晶, 任佳丽, 林亲录, 等. 大米浸泡过程中重金属迁移规律研究[J]. 食品与机械, 2013, 29(5): 66-67, 79.

[21] 陆金鑫, 程国强, 时超, 等. 稻谷水热加工过程中镉迁移规律研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 7(6): 2 216-2 220.

[22] 符海琼, 李昌模, 黄晓涛, 等. 米糠油精炼过程中重金属迁移规律的研究[J]. 中国粮油, 2016, 41(10): 76-79.

[23] 杨居荣, 查燕. 食品中重金属的存在形态及其与毒性的关系[J]. 应用生态学报, 1999, 10(6): 766-770.

[24] 方勇, 杨文建, 陈悦, 等. 重金属铅的化学形态及其食品安全[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(6): 123-128.

[25] HE Meng-chang, YANG Ju-rong, CHA Yan. Distribution, removal and chemical forms of heavy metals in polluted rice seed[J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 2000, 76(3): 137-145.