

李静, 张梦圆, 彭方军, 等. 加工方式对小龙虾尾及加工液中重金属含量的影响 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(21): 182–189. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022090158

LI Jing, ZHANG Mengyuan, PENG Fangjun, et al. Effects of Cooking Methods on Heavy Metal Levels in Crayfish Tail and Cooking Juice[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(21): 182–189. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022090158

· 食品安全 ·

加工方式对小龙虾尾及加工液中 重金属含量的影响

李 静¹, 张梦圆¹, 彭方军¹, 杜红英^{1,2,*}

(1. 华中农业大学食品科技学院, 湖北武汉 430070;

2. 国家大宗淡水鱼加工技术研发分中心(武汉), 湖北武汉 430070)

摘 要: 本文研究了不同加工方式下小龙虾加工液(汤汁)中重金属积累, 及其对可食部位(虾尾)重金属水平的影响。在水煮、油炸及调味三种加工方式下, 采用电感耦合等离子光谱仪(ICP-OES)检测虾尾及不同阶段小龙虾加工液中 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni 及 Pb 九种重金属的水平。利用单因子污染指数判断虾尾重金属污染程度, 通过相关性分析探究加工液中重金属积累对虾尾的影响。结果表明: 小龙虾水煮液中观察到了高浓度的 Mn 和 Cu 元素, 油炸小龙虾后加工液中有毒元素 As 和 Cr 的浓度分别增加了 88.8% 和 80.7%, 小龙虾调味液中 Mn 浓度与空白相比增加了约 5.4 倍, 随着加工复杂程度的深入, 加工液中大多数重金属水平都会随加工工序逐渐积累。相关性分析表明, 加工液中重金属与虾尾中某些重金属浓度显著正相关 ($P < 0.05$), 在水煮及调味加工过程中虾尾易受 Mn 的污染。

关键词: 小龙虾, 加工方式, 重金属污染, 加工液, ICP-OES

中图分类号: TS254.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)21-0182-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022090158



本文网刊:

Effects of Cooking Methods on Heavy Metal Levels in Crayfish Tail and Cooking Juice

LI Jing¹, ZHANG Mengyuan¹, PENG Fangjun¹, DU Hongying^{1,2,*}

(1. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2. National R & D Branch Center for Conventional Freshwater Fish Processing (Wuhan), Wuhan 430070, China)

Abstract: In order to explore the accumulation of heavy metals in crayfish cooking juice and its effect on the level of heavy metals in edible parts (crayfish tail) under different cooking methods. The levels of nine heavy metals As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, and Pb in crayfish tails and cooking juice at different stages were detected by inductively coupled plasma spectrometer (ICP-OES) under three different cooking methods: Boiling, frying and seasoning. The single factor pollution index was used to judge the heavy metal pollution degree of crayfish tails, and the influence of heavy metal accumulation in cooking juice on crayfish tails was explored by correlation analysis. The results showed that high concentrations of Mn and Cu were observed in the crayfish boiling juice, the concentrations of toxic elements As and Cr increased by 88.8% and 80.7% in the crayfish frying oil, respectively. Furthermore, the concentration of Mn in the crayfish seasoning sauce increased by about 5.4 times compared with the control. With the increase of complexity of cooking method, the level of most heavy metals in the cooking juice would accumulate gradually with the processing process. The correlation analysis revealed that there was a significant positive correlation between heavy metals in the cooking juice and certain metals in

收稿日期: 2022-09-19

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1606003)。

作者简介: 李静(1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 水产品加工, E-mail: lijing719666@163.com。

* 通信作者: 杜红英(1978-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 水产品加工、贮藏及生物大分子互作, E-mail: hydu@mail.hzau.edu.cn。

crayfish tails ($P<0.05$), and crayfish tails were susceptible to Mn contamination during the boiling and seasoning cooking process.

Key words: crayfish; cooking methods; heavy metals contamination; cooking juice; ICP-OES

小龙虾(*Procambarus clarkii*)即克氏原螯虾,是一种栖息在淡水水域中的甲壳类动物,原产于南美,20 世纪初引入我国^[1],由于其味道鲜美且含有丰富的营养成分^[2],逐渐成为我国最受欢迎的水产品之一。目前小龙虾的销售主要以加工成品为主,其在加工过程中会产生大量汤汁(即加工液),小龙虾加工液形成是一个动态的变化,除了水、油及调味品等物质外,小龙虾自身的成分(如蛋白质、脂肪等)也会在脱水过程中溶解在加工液中,因此成分较为复杂。随着我国小龙虾产业加工量不断提高,小龙虾的经济效益和良好发展趋势受到了越来越多的关注,除产品本身外,如何提高小龙虾加工液的产品附加值也成了产业发展的新趋势。目前,对小龙虾加工液的研究多集中在其营养价值及风味^[3-4],但有关加工液中有害物质,如重金属的研究却寥寥无几。部分研究证实了加工液中重金属积累的现象,如 Houlbreque 等^[5]在烹饪贻贝后的加工液中观察到了较高浓度的 Cd 元素,煮沸过的螃蟹汤汁中 Hg 和 Pb 浓度有所上升^[6]。因此研究小龙虾加工液中重金属的水平不仅与其能否高值化利用相关,重金属浓度过高时甚至存在污染虾尾的可能,对消费者造成潜在风险。

重金属主要指密度超过 5 g/m^3 且其毒性对人类健康影响较大的金属^[7]。即使在非常低的剂量下,汞、镉、铬和铅等有毒金属也会造成神经毒性和肾毒性,甚至诱发癌症^[8]。铜、锌、镍、锰等人体必需的微量元素如果过量,也可能会对人體造成伤害^[9]。研究表明,小龙虾在加工过程中所使用的加工器具及调味品都可能会成为加工液潜在的重金属污染来源。其中,不锈钢炊具广泛应用于食品加工中,尽管容器都覆盖着表面涂层,以减少容器向食品中转移重金属,但金属离子仍可能会浸出到食品体系中^[10];香料/调味品也可能在加工过程中成为金属的载体^[11]。然而,作为代谢器官,小龙虾的肝胰腺及外骨骼更容易富集重金属^[12],如砷^[13]等,这部分器官中的重金属在加工过程是否会随汁液溶解释放的研究目前还鲜少报道。

因此,本文旨在分析在水煮、油炸及调味三种加工方式下,小龙虾加工液中 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni 及 Pb 九种重金属的积累及其主要污染来源,探究加工液中重金属水平对小龙虾尾的影响,以为小龙虾安全加工及加工液的高值化利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

小龙虾(*Procambarus clarkii*) 于 2021 年 7 月购自华中农业大学市场,平均养殖周期约为 2 个月,个体重量为 $25.7\sim 40.2\text{ g}$,平均重量 $35.5\pm 3.7\text{ g}$;长度

为 $8.4\sim 11.7\text{ cm}$,平均长度 $9.8\pm 1.5\text{ cm}$ 。经超纯水清洗后密封在聚乙烯袋中并做好标记,置于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冻藏;低芥酸菜籽油 上海佳格食品有限公司;生姜、花椒、干辣椒 武汉中百仓储超市;啤酒 华润雪花啤酒有限公司;豆瓣酱 四川天味食品有限公司;硝酸、过氧化氢 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;所有试剂均为分析纯。

304 不锈钢二层蒸煮锅及 32 cm 精铁炒锅 广州美厨智能家居科技股份有限公司;BSA224S 分析天平 赛多利斯科学仪器有限公司;DNP-9022A 电热恒温干燥箱 上海索普仪器有限公司;FBKH-50 mL 高压反应釜、KH-50 mL 聚四氟乙烯消解罐 西安常仪仪器设备有限公司;QJ1 粉碎机 中山优益电器实业有限公司;RE-100 L 旋转蒸发仪 郑州长征仪器制造有限公司;Varian(720-ES)电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES) 安捷伦科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 小龙虾加工及加工液的制备 随机挑选 96 只小龙虾,样本被均分为四组,除作为空白组的生样品外其余三组样本采用不同的加工方式烹制,所有操作均在符合 GB 29601-2013《不锈钢器皿》的容器中进行,制备方式如下:a.水煮加工:小龙虾于盛有沸水(W:V, 1:2)的蒸煮锅中煮制 15 min,而后收集加工产生的小龙虾水煮液,并设蒸馏水及煮沸 15 min 后的空白沸水为对照;b.油炸加工:小龙虾于盛有 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 菜籽油(W:W, 2:1)中油炸 5 min 后收集油炸液,并设生油及油炸 5 min 后的空白熟油为对照;c.调味加工:小龙虾于菜籽油(W:W, 2:1)中油炸 5 min 后弃去煎炸液,加入调味品(生姜 5 g、花椒 3 g、干辣椒 5 g 和蚕豆酱 150 g)翻炒混匀,与 660 mL 啤酒共同煮沸 15 min,收集加工后的小龙虾调味液;保持相同的油料比,加工方式不变,在不添加小龙虾的条件下制备空白调味液为对照。

1.2.2 小龙虾的消化 加工结束后,用塑料镊子从小龙虾壳中取出可食用部分(小龙虾尾),在 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒重,并利用粉碎机进行均质。将均质后的样品直接密封保存在干净的自封袋中并做好标记,空白组处理方式同上。

参考 Xiong 等^[14]的方法并稍作修改。准确称取均质后的小龙虾尾干样品(0.5 g)置于 50 mL 聚四氟乙烯消解罐中,加入 5 mL HNO_3 (65%)和 1 mL H_2O_2 (30%)。将消解罐置于高压釜中消解 10 h,并对消化阶段的加热方式进行优化,分 4 个阶段阶梯式加热:第一阶段低温 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 h,第二阶段 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 h,第三阶段 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 h,第四阶段 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 7 h。加热结

束后将样品置于电热板上进行赶酸,待样品冷却至室温后转移到 25 mL 聚四氟乙烯容量瓶中,用 HNO_3 (1%)定容。

1.2.3 加工液的消化

1.2.3.1 水煮加工液的消化 蒸馏水及沸水的消解参考 Dey 等^[15]的方法,准确量取 200 mL 水样于 250 mL 的锥形瓶中,加入 2 mL 65% HNO_3 酸化,在电热板上加热浓缩至 25 mL 以下,用 HNO_3 (1%)定容至 25 mL。

200 mL 小龙虾水煮液先于旋转蒸发瓶中旋转浓缩至 20 mL(称量前后体积计算浓缩倍数),取浓缩后的液体试样 5 mL 于聚四氟乙烯消解内罐中,旋紧高压反应釜,于 120 °C 消解 5 h 后置于电热板上进行赶酸,样品冷却至室温后转移至 25 mL 容量瓶中,用 HNO_3 (1%)定容。

1.2.3.2 含油脂成分的加工液消解(油炸加工液和调味加工液) 含油脂成分的样品脂肪含量较高,消解较为特殊。消解方法参考倪张林等^[16]的研究并稍作修改,采用硝酸—过氧化氢体系进行湿法消解。准确称取 0.5 g 的样品于锥形瓶中,加入 15 mL 浓硝酸及 2 mL 过氧化氢(30%),于通风橱中静置 24 h,次日于电热板上加热,当瓶内硝酸剩余 5 mL 左右时,取下锥形瓶冷却,加入适当硝酸继续加热,期间视反应情况补加适量过氧化氢催化,直至消解液清亮为止。然后赶酸至近干,冷却后,用 HNO_3 (1%)少量多次洗涤定容至 25 mL。

1.2.4 重金属含量的测定 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb 九种重金属含量的测定参考 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》,利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定消化后样品中的重金属含量。质量控制(QA/QC)体系包括空白、8 个平行样品与 3 次重复测定,以及符合国家标准 GSB 04-1767-2004 的认证标准物质。ICP-OES 的可重复性测量值通常 $\geq 97\%$ 。对重金属标准品进行加标和消解以检查回收率,空白样品不加标,以控制制备方法的可靠性。

1.2.5 单因子污染指数 通过单因子污染指数法分析和评估加工前后小龙虾尾中重金属污染程度。

单因子污染指数 P_i 计算公式如下^[17]:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i}$$

式中, P_i 为单因子污染指数; C_i 为虾尾中某种重金属含量(mg/kg); S_i 为某种重金属的允许限量(mg/kg,参考 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》甲壳类水产品重金属限量标准),如表 1 所示。

单因子污染指数评价标准如下: $P_i < 0.2$ 时,该样品中重金属的含量为正常背景水平,当 $0.2 \leq P_i < 0.6$,该样品即为轻度污染水平;当 $0.6 \leq P_i < 1.0$,该样品为

表 1 GB 2762-2017 甲壳类水产品重金属允许限量标准

Table 1 Limit standards of crustacean aquatic products heavy metal in GB 2762-2017

重金属	As	Cd	Cr	Hg	Pb
标准(mg/kg)	0.5	0.5	2	0.5	0.5

中度污染水平;当 $P_i \geq 1.0$ 则该样品为重度污染水平,即该测定样品对人体有潜在的危害。

1.3 数据处理

本文采用 Excel 2010 及 SPSS 23.0 进行数据分析,Prism9.0 进行作图。所有试验数据为 5 个平行试验的平均值,用平均值 $\pm$ 标准差表示。Pearson 相关系数用于分析变量的相关性,单因素方差分析检验不同样品间的差异,进行 LSD 多重比较。在 95% 置信水平下, $P < 0.05$ 代表具有显著性差异; $P > 0.05$ 代表差异不显著。

2 结果与分析

2.1 不同加工方式对小龙虾尾中重金属的影响

2.1.1 不同加工方式对虾尾中重金属含量的影响 不同加工方式下小龙虾尾中重金属水平的测定结果如图 1 所示。加工后虾尾中重金属 Cu、Cd 和 Ni 的浓度较生样品显著增加($P < 0.05$),不同加工方式(水煮、油炸、调味)间重金属浓度也存在明显差异。以干重计,水煮样品中平均 Cd(0.06 ± 0.03 mg/kg)含量与生样品相比增加了 50.00%,油炸虾尾中 Cu(41.30 ± 6.07 mg/kg)含量与生样品相比增加了 40.86%,Ni (2.00 ± 0.65 mg/kg)浓度大约是生样本的 3 倍。这与之前的研究结果一致, Bao 等^[18]发现,螃蟹在蒸制、煮制、油炸三种加工方式下,其蟹肉与原始样品相比,铜含量都增加了 20%~30%。贻贝在 105 °C 条件下蒸 15 min,铜浓度升高了 36%~38%^[19]。Wiech 等^[20]发现煮沸整只新鲜螃蟹后其爪肉 Cd 浓度比生爪肉高约 10 倍。一般认为水产品在烹饪后重金属浓度增加的主导因素是烹制过程中水分、碳水化合物及蛋白质等物质的流失^[6],这些变化具有“浓缩”效应,降低了样品的实际干重,导致每单位重量的样品重金属浓度增加^[21]。

调味样品中 Cd(0.28 ± 0.05 mg/kg)及 Mn(30.96 ± 3.80 mg/kg)的浓度显著高于未调味生样品($P < 0.05$)。调味品可能是部分重金属的载体,在加工时污染小龙虾腹肌。类似的, Kosker 等^[11]对土耳其销售的加工即食贻贝中金属含量进行的一项调查显示,酿贻贝中 Cr、As 和 Cd 的水平含量要高于生贻贝,作者认为酿贻贝中高含量的 Cr 来自大米和香料。

上述结果表明,加工前后虾尾中重金属水平变化可能取决于金属类型、加工方式及加工中的外来添加物等因素,这与 Rodriguez 等^[22]的观点类似。

2.1.2 不同加工方式下虾尾中重金属污染水平评价

尽管在水煮、油炸及调味三种加工方式下虾尾中部分重金属浓度升高或降低,但所有样品的重金属水

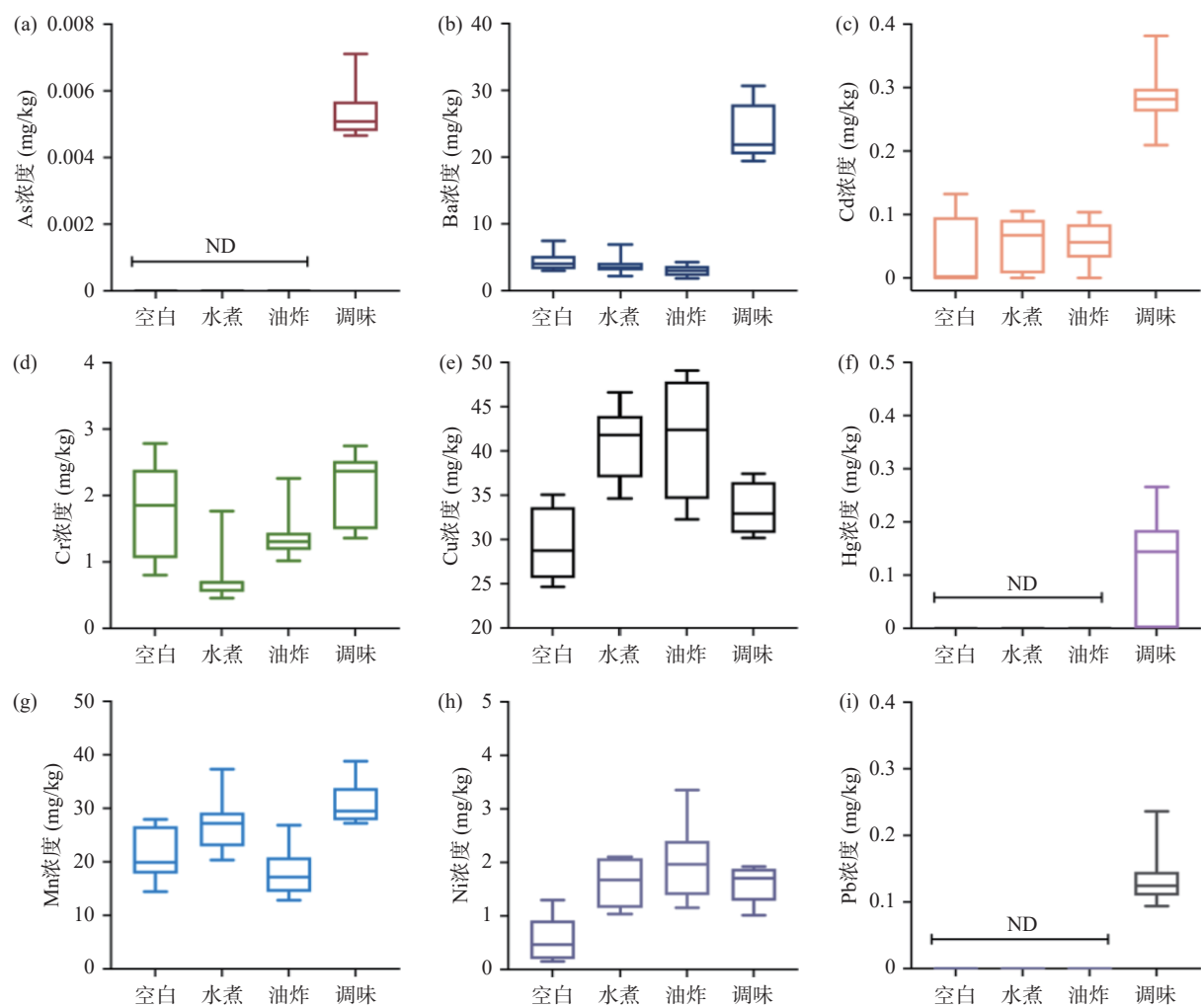


图 1 不同加工条件下小龙虾尾中九种重金属浓度箱线图(干重)

Fig.1 Box-plots of nine heavy metals levels in crayfish tail under different cooking methods (dry weight)

注: ND 表示未检出。

平均未超过国家标准(GB 2762-2017)对甲壳类水产品中 As、Cd、Cr、Hg、Pb 五种重金属污染物的最高限量。因此,选择利用单因子污染指数法进一步分析和评估加工前后小龙虾尾中的重金属污染程度。由于 GB 2762-2017 规定的重金属限量标准为鲜、冻状态的甲壳类水产品,因此利用水分含量计算重金属浓度在干重与湿重之间的转换比值^[2]。不同加工方式下虾尾重金属单因子污染评价见表 2。

表 2 不同加工方式下虾尾重金属单因子污染评价
Table 2 Pollution index of heavy metals in crayfish tail under different cooking methods

指标	空白	水煮	油炸	调味
水分含量(%)	79.76	74.03	73.47	65.42
P _{As}	/	/	/	0.042
P _{Cd}	0.015	0.023	0.023	0.116
P _{Cr}	0.184	0.078	0.141	0.218
P _{Hg}	/	/	/	0.046
P _{Pb}	/	/	/	0.056

注: 粗体表明样品存在污染。

三种加工方式下虾尾中 Cd 污染指数较生样品均明显升高,调味虾尾中五种重金属的污染指数

P_i 均高于水煮、油炸两种简单加工,其中 Cr 存在轻度污染现象。P_i 表明,随着加工复杂程度的深入,虾尾更容易受到外界的重金属污染。一般来说简单加工食品受重金属污染的风险要低于复杂加工食品^[23]。

因此,为探究除小龙虾自身发生的物理/化学变化外,影响虾尾中重金属浓度变化的因素,有必要进一步检测不同加工方式下加工液中重金属的浓度,研究加工器具、调味品等重金属含量较高的物质是否会导致加工液重金属浓度升高,间接污染虾尾。

2.2 水煮加工液中重金属含量变化

对水煮加工条件下蒸馏水、沸水及小龙虾水煮液三种加工液中 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni 和 Pb 九种重金属水平进行检测,结果如图 2 所示。

蒸馏水及沸水在体积浓缩近十倍后,检测到了痕量重金属元素。蒸馏水中所检测到的九种重金属浓度均远低于 GB 5749-2002《生活饮用水卫生标准》,表明加工用水带来的重金属风险可忽略不计。与蒸馏水相比,沸水中 Ba、Mn、Pb 三种重金属浓度显著提高($P<0.05$),但均未超过国标限量值。沸水中重金属浓度增高可能是由于不锈钢中重金属的溶出,Chiavari 等^[24]对不锈钢中 Cr、Ni 和 Mn 三种重金属

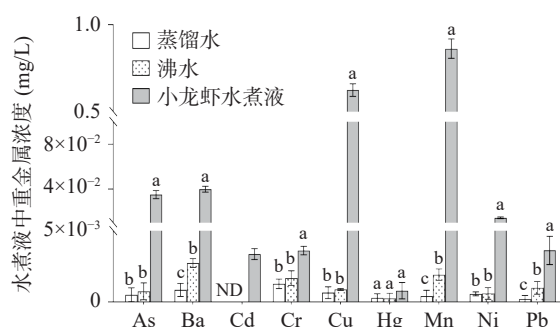


图2 不同阶段下水煮加工液中重金属的浓度

Fig.2 Concentration of heavy metals in boiling processing liquid at different stages

注: 不同字母 a、b、c 表示组内存在显著性差异, $P<0.05$; ND: 未检出; 图 3、图 4 同。

释放量的研究显示, 不锈钢最外层表面氧化物中含有大量 Mn 元素, 相比于其他元素, 在钢制材料中 Mn 优先于 Ni、Cr 溶解, 且 XPS 信号表明 Mn 是从最外层开始溶解。Pb 元素在水煮加工时也有少量溶出, 这与卢莉璟等^[25]的研究结果类似, 在加热煮沸、高压蒸汽灭菌下短时处理时, 不锈钢中 Pb 元素表现出了前期快速迁移的趋势。Ba 在不锈钢中的研究较少, 但在本研究中观察到了显著上升的现象(尽管浓度仍远低于国标中的限量标准), 猜测可能是不锈钢受到了 Ba 的污染, 或是加工器具在烹饪其他食品时留下了污染。尽管 Cr、Cd 及 Ni 是不锈钢材质中的主要重金属, 但煮沸这一过程没有发现明显从不锈钢中溶解的现象。这可能是由于本实验中的水煮这一工序的加工时间较短, 而不锈钢中观察到 Cr 的迁移情况大多数发生在长时间的加工条件下^[26-27], 因而水煮加工不会产生过多 Cr 迁移的现象。此外, 加工液的 pH 也是重要因素, 根据 Koo 等^[27]的研究, 不锈钢中有毒金属的释放高度依赖于体系的 pH, 重金属在酸性介质中的释放量远高于以水或脂肪(如: 植物油等)为烹饪介质的加工体系。综上, 水煮加工条件下, 加工用水及加工器具对小龙虾加工带来的重金属风险较小。

与沸水相比, 小龙虾水煮液中观察到 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni 及 Pb 浓度显著升高($P<0.05$), 且观察到了高浓度的 Cu (0.62 ± 0.03 mg/L) 和 Mn (0.86 ± 0.05 mg/L)。这与之前的研究结果一致, Abd-Elghany 等^[6]在煮沸螃蟹后观察到样品中重金属残留物的减少, 并在其汤汁样品中观察到相应重金属的增加。由于蒸馏水及沸水中重金属含量较低, 表明加工用水及锅具对加工液重金属污染影响较少, 同时虾尾处于相对封闭的虾壳内, 因此小龙虾水煮液中重金属的主要污染源可能是小龙虾重金属含量较高的肝胰腺及外骨骼。肝胰腺是小龙虾的解毒器官, 能够作为短暂的金属储存器^[28], 小龙虾肝胰腺及外骨骼中 As^[13]、Cu^[29]等元素的积累普遍高于虾肉组织。同时, 肝胰腺构造较为特殊, 其主要由疏水性脂肪组织和蛋白质构成^[18], 因此肝胰腺中高浓度的重金属极易

伴随脂肪、蛋白质等物质溶解于水煮液中, 造成加工液重金属污染。Bao 等^[18]发现在水煮螃蟹肝胰腺后, 肝胰腺中镉和砷浓度下降了 50%~60%, 表明存在肝胰腺中部分重金属溶解在加工液中的现象。

2.3 油炸加工液中重金属含量变化

对油炸加工条件下生油、熟油及小龙虾油炸液三种加工液中 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni 和 Pb 九种重金属水平进行检测, 结果如图 3 所示。

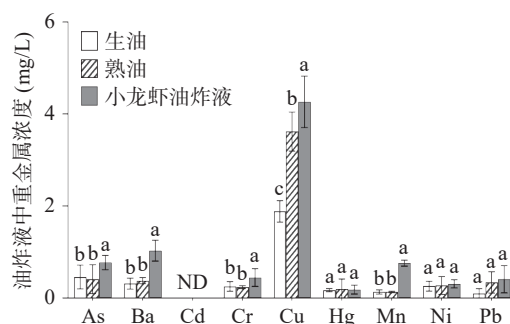


图3 不同阶段下油炸加工液中重金属的浓度

Fig.3 Concentration of heavy metals in frying processing liquid at different stages

熟油中 Cu 元素含量相比于生油增加了 92.2%, 其余重金属水平无明显差异($P>0.05$)。加工器具可能造成了二者 Cu 元素浓度的差异, 尽管油炸加工时间较短, 但加工体系温度较高, 且油作为加热介质时其导热性要高于水, 使得不锈钢中金属分子的活化能变大, 分子更容易发生迁移^[30], 且温度越高迁移速率越快。

小龙虾油炸液中, As、Ba、Cr、Cu、Mn 的浓度相比于熟油显著上升($P<0.05$), 小龙虾油炸液中 As 浓度增加了 88.8%, Cr 浓度(0.24 ± 0.03 mg/L)增加了 80.7%, Mn 浓度(0.76 ± 0.059 mg/L)相较于熟油增加了 4.75 倍, Cu 浓度(4.26 ± 0.79 mg/L)增长了 17.7%, 与水煮液中部分重金属变化趋势相似。表明在食品加工过程中, 烹饪体系中存在重金属的迁移现象^[31]。

2.4 调味加工液中重金属含量变化

对空白调味液及小龙虾调味液中重金属 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni 和 Pb 的含量进行了测定, 结果如图 4 所示。

与空白相比, 小龙虾调味液体系中 Mn 元素浓度升高了约 5.4 倍, Cu 元素浓度升高了 45.02%, 而 Cr 含量却降低了 46.34%。重金属浓度的变化表明小龙虾的调味加工是一个动态变化过程, 伴随部分重金属向调味液体系溶解的同时, 可能存在小龙虾自身也吸收了部分调味液中重金属的现象。

此外, 小龙虾调味液中重金属浓度普遍高于其水煮液及油炸液, 这可能是由于调味品本身就具有较高的重金属含量, 在调味液中检测到了较高浓度的砷, 超过了国家标准 GB 2762-2017《食品中污染物限量》有关调味品中总 As ≤ 0.5 mg/kg 的限量标准, 表

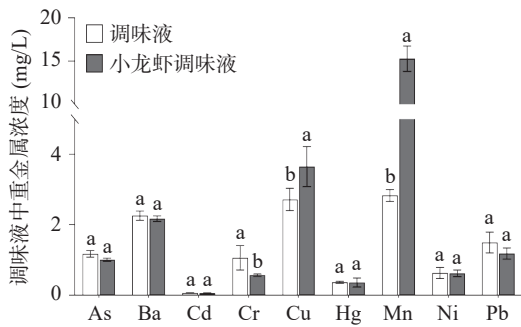


图 4 不同阶段下调味加工液中重金属的浓度

Fig.4 Concentration of heavy metals in seasoning processing liquid at different stages

明调味品在加工过程中存在污染小龙虾尾的风险。类似的, Wei 等^[23]对北京市售的不同类别食品中重金属的含量进行了系统研究, 结果表明在谷物、肉类等类别的食品中, 调味品(如食用油、盐、酱油、醋、辣椒、胡椒)中 Mn(54.65 mg/kg)、Cd(0.4 mg/kg)含量最高。Reinholds 等^[32]调查了商业调味品中有毒重金属 Cd、Pb、As、Cr 的含量, 约 68% 的样品中 Cr 含量超出了 WHO 限值(2.0 μg/g)。

2.5 加工液与虾尾间重金属含量的相关性分析

表 3 为小龙虾加工液中重金属与虾尾中重金属含量的相关性分析, 进一步分析加工液中重金属是否会污染虾尾。水煮加工条件下, 虾尾中 Mn 元素与加工液中 Mn 元素 ($r=0.987$) 存在极显著正相关 ($P<0.01$), 表明加工液中重金属与虾尾中重金属存在

关联, 且这部分重金属主要来自小龙虾肝胰腺(及外骨骼)。肝胰腺中高浓度的重金属极易伴随脂肪、蛋白质等物质溶解于水煮液中, 这部分重金属又可能会被虾尾吸收。尽管不锈钢器具是一类由 Cd、Cu、Ni 等重金属组成的合金^[33], 但由于小龙虾加工时间较短且加工体系 pH 趋于中性, 合金表面重金属溶出水平较低(如图 2、图 3), 因此加工器具对虾尾的污染较小。

调味加工下, Ba 与 Cu($r=0.967$)存在极显著正相关 ($P<0.01$), Cu 与 Cu($r=0.908$)、Mn 与 Cu($r=0.906$)、Hg 与 Hg($r=0.920$)、Mn 与 Mn($r=0.934$)、Ba 与 Mn($r=0.907$)存在显著正相关($P<0.05$)。除肝胰腺(及外骨骼)及烹饪用具外, 调味品也是调味加工中重金属的重要来源。比如加工过程中使用的辣椒、蚕豆(豆瓣酱的原料)等具有从土壤中吸收和富集微量金属的潜力^[34], 且辣椒更容易积累 Cd^[35], Mn 在自然中的浓度相对较高, 是天然存在的^[14], 因此极易富集在调味作物中。Cu、Ba 及 Mn 等元素间的显著相关性暗示了重金属在烹饪过程中的密切关联。同样, 在水果产品的加工过程中也观察到了重金属间的强关联性^[36], 这可能是由于食品加工过程中污染源的相似性。

综上, 相关性分析表明加工液中重金属存在污染虾尾的现象, 重金属污染源能够通过污染加工液的方式, 间接污染小龙虾制品。在水煮及调味加工中都观察到了 Mn 元素间的显著正相关。

表 3 小龙虾加工液中重金属与虾尾重金属浓度的相关性分析

Table 3 Correlation coefficient of heavy metal concentration in abdominal muscle and in processing liquid

重金属元素	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb
水煮加工(水煮加工液与虾尾)									
Ba	—	0.331	0.855	0.543	0.426	—	-0.703	0.561	—
Cd	—	0.281	-0.041	0.741	0.300	—	0.147	0.270	—
Cr	—	0.668	0.535	0.697	0.775	—	-0.293	0.686	—
Cu	—	0.169	0.768	0.58	0.275	—	-0.608	0.420	—
Mn	—	-0.554	-0.897*	-0.157	-0.495	—	0.987**	-0.749	—
Ni	—	0.531	-0.237	0.122	0.498	—	0.271	0.303	—
油炸加工(油炸加工液与虾尾)									
Ba	—	-0.389	—	-0.287	-0.834	—	-0.898	-0.063	—
Cr	—	0.161	—	-0.145	-0.677	—	-0.243	-0.673	—
Cu	—	-0.357	—	-0.057	0.372	—	-0.133	0.596	—
Mn	—	-0.530	—	-0.163	-0.220	—	-0.557	0.370	—
Ni	—	0.334	—	0.068	-0.678	—	-0.237	-0.426	—
调味加工(调味加工液与虾尾)									
As	0.209	-0.320	0.862	0.248	-0.389	0.386	-0.196	-0.011	0.651
Ba	-0.635	0.165	-0.229	0.051	0.967**	-0.292	0.907*	0.124	-0.887*
Cd	-0.484	0.692	-0.512	-0.728	0.535	0.237	0.473	0.411	-0.754
Cr	0.506	-0.713	0.173	0.585	-0.148	-0.256	-0.096	-0.622	0.345
Cu	-0.494	0.135	-0.402	-0.002	0.908*	-0.315	0.829	0.007	-0.885*
Hg	-0.192	0.527	0.516	-0.699	-0.198	0.920*	-0.024	0.578	0.186
Mn	-0.693	0.132	0.183	0.100	0.906*	-0.083	0.934*	0.241	-0.706
Ni	-0.065	0.031	-0.223	0.154	-0.063	-0.347	-0.172	0.030	-0.024
Pb	-0.386	-0.264	0.212	0.516	0.668	-0.379	0.674	-0.086	-0.409

注: **, $P<0.01$, 极显著相关; *, $P<0.05$, 显著相关。

3 结论

本文研究了小龙虾在水煮、油炸及调味三种加工方式下虾尾及加工液中 9 种重金属的积累,并利用相关性分析探究加工液中重金属污染对虾尾的影响。结果表明随着加工复杂程度的深入,加工液中大多数重金属水平都会随加工工序逐渐积累,水煮、油炸两种加工方式下,烹饪器具及加工用水(油)对加工液中重金属积累的影响较小,仅在油炸加工下观察到熟油中 Cu 浓度与生油相比呈现高增长;调味加工下,调味品是加工液中 As 元素的主要来源。在加工小龙虾后,加工液重金属变化较为显著,小龙虾水煮液中观察到了高浓度的 Mn 和 Cu 元素,油炸小龙虾后加工液中有毒元素 As 和 Cr 的浓度分别增加了 88.8% 和 80.7%,小龙虾调味液中 Mn 浓度与空白相比增加了约 5.4 倍。单因子污染指数及相关性分析表明随着加工复杂程度的深入,虾尾更容易受到外界的重金属污染。综上,本研究对小龙虾的加工及健康饮食等方面的研究提供了思路,为副产物加工液的高值化利用提供了理论基础。但本文未探究小龙虾肝胰腺在不同加工方式下重金属浓度的变化,肝胰腺是否为加工液主要的污染源还需进一步研究。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] 陈旭妍. 湖北省小龙虾产业可持续发展研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2019. [CHEN X Y. Study on sustainable development of crayfish industry in Hubei Province[D]. Wuhan: Central China Normal University, 2019.]
- [2] TAN Y F, PENG B, WU Y L, et al. Human health risk assessment of toxic heavy metal and metalloid intake via consumption of red swamp crayfish (*Procambarus clarkii*) from rice-crayfish co-culture fields in China[J]. *Food Control*, 2021, 128: 108181.
- [3] 徐文思, 胡诗雨, 邓娟丽, 等. 小龙虾加工水煮液营养成分与风味物质分析[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(14): 279-286. [XU W S, HU S Y, DENG J L, et al. Analysis of nutrient and flavor compounds in boiled crayfish waste water[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(14): 279-286.]
- [4] 杨祺福, 徐文思, 胡思思, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 的小龙虾加工水煮液中挥发性风味成分萃取条件优化[J]. *食品与机械*, 2022, 38(2): 57-63. [YANG Q F, XU W S, HU S S, et al. Optimization of extraction conditions for volatile flavor compounds in crayfish boiled liquid based on HS-SPME-GC-MS[J]. *Food Machinery*, 2022, 38(2): 57-63.]
- [5] HOULBREQUE F, HERVE-FERNANDEZ P, TEYSSIE J L, et al. Cooking makes cadmium contained in Chilean mussels less bioaccessible to humans[J]. *Food Chemistry*, 2011, 126(3): 917-921.
- [6] ABD-ELGHANY S M, ZAHER H A, ELGAZZAR M M, et al. Effect of boiling and grilling on some heavy metal residues in crabs and shrimps from the Mediterranean Coast at Damietta region with their probabilistic health risk assessment[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2020, 93: 103606.
- [7] 邵阳阳, 董燕婕, 范丽霞, 等. 基于纳米材料的电化学适配体传感器在食品重金属检测中的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(19): 418-428. [SHAO Y Y, DONG Y J, FAN L X, et al. Review on nanomaterial-based electrochemical aptasensors for heavy metal detection in food[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(19): 418-428.]
- [8] IKEM A, AYODEJI O J, WETZEL J. Human health risk assessment of selected metal(loid)s via crayfish (*Faxonius virilis*; *Procambarus acutus acutus*) consumption in Missouri[J]. *Heliyon*, 2021, 7(6): e07194.
- [9] ZHOU M Y, WU Q Q, WU H, et al. Enrichment of trace elements in red swamp crayfish: Influences of region and production method, and human health risk assessment[J]. *Aquaculture*, 2021, 535: 736366.
- [10] DALIPI R, BORGESE L, CASAROLI A, et al. Study of metal release from stainless steels in simulated food contact by means of total reflection X-ray fluorescence[J]. *Journal of Food Engineering*, 2016, 173: 85-91.
- [11] KOSKER A R, GUNDOGDU S, AYAS D, et al. Metal levels of processed ready-to-eat stuffed mussels sold in Turkey: Health risk estimation[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022, 106: 104326.
- [12] GORETTI E, PALLOTTINI M, RICCIARINI M I, et al. Heavy metals bioaccumulation in selected tissues of red swamp crayfish: An easy tool for monitoring environmental contamination levels[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 559: 339-346.
- [13] GEDIK K, KONGCHUM M, DELAUNE R D, et al. Distribution of arsenic and other metals in crayfish tissues (*Procambarus clarkii*) under different production practices[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 574: 322-331.
- [14] XIONG B, XU T, LI R P, et al. Heavy metal accumulation and health risk assessment of crayfish collected from cultivated and uncultivated ponds in the middle reach of Yangtze River[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 739: 139963.
- [15] DEY M, AKTER A, ISLAM S, et al. Assessment of contamination level, pollution risk and source apportionment of heavy metals in the Halda River water, Bangladesh[J]. *Heliyon*, 2021, 7(12): e08625.
- [16] 倪张林, 汤富彬, 屈明华. 不同前处理方法测定植物油中重金属的研究[J]. *中国油脂*, 2012, 37(7): 85-87. [NI Z L, TANG F B, QU M H. Determination of heavy metals content in vegetable oils with different preprocessing methods[J]. *China Oils and Fats*, 2012, 37(7): 85-87.]
- [17] ADEBIYI F M, ORE O T, OGUNJIMI I O. Evaluation of human health risk assessment of potential toxic metals in commonly consumed crayfish (*Palaemon hastatus*) in Nigeria[J]. *Heliyon*, 2020, 6(1): e03092.
- [18] BAO C, CAI Q, YING X Y, et al. Health risk assessment of arsenic and some heavy metals in the edible crab (*Portunus trituberculatus*) collected from Hangzhou Bay, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 173: 113007.
- [19] BARBOSA V, MAULVAULT A L, ALVES R D, et al. Effects of steaming on contaminants of emerging concern levels in seafood[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2018, 118: 490-504.
- [20] WIECH M, VIK E, DUINKER A, et al. Effects of cooking and freezing practices on the distribution of cadmium in different tissues of the brown crab (*Cancer pagurus*) [J]. *Food Control*, 2017, 75: 14-20.

- [21] 宋佳芳,柯可,李高平,等. 2 种加工方式对牡蛎中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 元素生物利用度影响[J]. 食品工业, 2019, 40(3): 100–103. [SONG J F, KE K, LI G P, et al. Effect of 2 kinds of cooking methods on bioaccessibility Cu and Zn in oyster (*Ostreagigas thunberg*) [J]. The Food Industry, 2019, 40(3): 100–103.]
- [22] RODRIGUEZ E J, MORALES M C, PAREJA C J, et al. Food safety risk assessment of metal pollution in crayfish from two historical mining areas: Accounting for bioavailability and cooking extractability[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 185(C): 109682.
- [23] WEI J X, CEN K. Assessment of human health risk based on characteristics of potential toxic elements (PTEs) contents in foods sold in Beijing, China[J]. Science of the Total Environment, 2020, 703: 134747.
- [24] CHIAVARI C, BERNARDI E, BALIJEPALLI S K, et al. Influence of low-temperature carburising on metal release from AISI316L austenitic stainless steel in acetic acid[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 137: 7–15.
- [25] 卢莉璟,董玉杰,徐莉,等. 食品接触用不锈钢材料中镍、铅元素的迁移规律[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(5): 150–156. [LU L J, DONG Y J, XU L, et al. Migration law of nickel and lead from food-contact stainless steel to food[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(5): 150–156.]
- [26] KAMERUD K L, HOBBIE K A, ANDERSON K A. Stainless steel leaches nickel and chromium into foods during cooking [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(39): 9495–9501.
- [27] KOO Y J, PACK E C, LEE Y J, et al. Determination of toxic metal release from metallic kitchen utensils and their health risks[J]. Food and Chemical Toxicology, 2020, 145: 111651.
- [28] ANTON A, SERRANO T, ANGULO E, et al. The use of two species of crayfish as environmental quality sentinels: The relationship between heavy metal content, cell and tissue biomarkers and physico-chemical characteristics of the environment[J]. Science of the Total Environment, 2000, 247(2): 239–251.
- [29] ZHAO D, ZHANG X, LIU D, et al. Cu accumulation, detoxification and tolerance in the red swamp crayfish *Procambarus clarkii*[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 175: 201–207.
- [30] 董玉杰,卢莉璟,徐莉,等. 食品接触用不锈钢材料中铬元素迁移规律[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(13): 254–260, 276. [DONG Y J, LU L J, XU L, et al. Migration regularity of Cr from food-contact stainless steel[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(13): 254–260, 276.]
- [31] LEE J G, HWANG J Y, LEE H, et al. Effects of food processing methods on migration of heavy metals to food[J]. Applied Biological Chemistry, 2019, 62(1): 64.
- [32] REINHOLDS I, PUGAJEVA I, BAVRINS K, et al. Mycotoxins, pesticides and toxic metals in commercial spices and herbs [J]. Food Additives and Contaminants. Part B, Surveillance, 2017, 10(1): 5–14.
- [33] ZAFFORA A, DI-FRANCO F, SANTAMARIA M. Corrosion of stainless steel in food and pharmaceutical industry[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2021, 29: 100760.
- [34] KHAN Z I, AHMAD K, SIDDIQUE S, et al. Correction to: A study on the transfer of chromium from meadows to grazing livestock: An assessment of health risk[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(33): 42193–42193.
- [35] UGULU I, AKHTER P, KHAN Z I, et al. Trace metal accumulation in pepper (*Capsicum annuum* L.) grown using organic fertilizers and health risk assessment from consumption[J]. Food Research International, 2021, 140: 109992.
- [36] ABBASI H, SNAH M H, MOHIUDDIN M, et al. Quantification of heavy metals and health risk assessment in processed fruits products[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13(12): 8965–8978.