

三疣梭子蟹经过蒸煮和模拟消化后镉的变化

冯瑞雪¹, 林洪¹, 隋建新¹, 刘天红², 田姣姣¹, 刘蓓¹, 韩香凝¹, 曹立民^{1*}

(1. 中国海洋大学, 食品科学与工程学院, 青岛 266003; 2. 山东省海洋科学研究院, 青岛 266100)

摘要: **目的** 以三疣梭子蟹可食用部位为研究对象, 探究其经过蒸煮和模拟消化后各部位镉的变化规律。**方法** 对生鲜样本、蒸煮样本和模拟消化后样本中的总镉含量进行检测, 同时优化以高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法 (high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometer, HPLC-ICP-MS) 检测离子态镉 (Cd^{2+}) 的方法, 并对三疣梭子蟹可食部位 Tris-HCl 提取液及模拟消化液中 Cd^{2+} 含量进行检测。**结果** 当流动相条件为 70 mmol/L 草酸和 133 mmol/L LiOH, pH=5.2 时, 分离效果最佳。该方法线性良好, 相关系数 $r=0.999$, 回收率高于 77.96%, 相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 为 2.55%~10.28%。三疣梭子蟹经蒸煮及模拟人体消化过程后, 各可食用部位的总镉含量降低; Cd^{2+} 含量较高的蟹膏、蟹黄部位在经过蒸煮及模拟消化后其含量下降, 而肌肉中有所上升。**结论** 三疣梭子蟹经过蒸煮后各部位中重金属镉可能发生流失或存在迁移转化, 且进入人体消化过程时, 不能完全溶出并被人体充分消化吸收。**关键词:** 三疣梭子蟹; 蒸煮; 模拟消化; 镉; 离子态镉

Changes of cadmium in *Portunus trituberculatus* after cooking and simulated digestion

FENG Rui-Xue¹, LIN Hong¹, SUI Jian-Xin¹, LIU Tian-Hong², TIAN Jiao-Jiao¹,
LIU Bei¹, HAN Xiang-Ning¹, CAO Li-Min^{1*}

(1. College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China;
2. Marine Science Research Institute of Shandong Province, Qingdao 266100, China)

ABSTRACT: Objective To explore the change law of cadmium in different parts of *Portunus trituberculatus* after cooking and simulated digestion, taking the edible parts of *Portunus trituberculatus* as the research object. **Methods** The total cadmium content in fresh, cooked and simulated digested samples was detected, while the method for the detection of ionic cadmium (Cd^{2+}) by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) was optimized, as well as the Tris-HCl extract from the edible part of *Portunus trituberculatus* and the Cd^{2+} content in the simulated digested solution. **Results** The optimum mobile phase conditions were 70 mmol/L oxalic acid and 133 mmol/L LiOH, pH=5.2. The linearity was good with correlation coefficient $r=0.999$, and the recovery was above 77.96%. The relative standard deviations (RSD) were 2.55%~10.28%. After the *Portunus trituberculatus* was steamed and simulated the human digestive process, the total cadmium content in each edible part was decreased. The fractions of crab paste and crab roe with higher Cd^{2+} content were decreased but increased in muscle after cooking and simulated digestion. **Conclusion** After cooking, heavy

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC1600702)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2017YFC1600702)

*通信作者: 曹立民, 博士, 教授, 主要研究方向为水产品质量安全。E-mail: caolimin@ouc.edu.cn

*Corresponding author: CAO Li-Min, Ph.D., Professor, Ocean University of China, No.5, Yushan Road, Shinan District, Qingdao 266003, China. E-mail: caolimin@ouc.edu.cn

metal cadmium in various parts of *Portunus trituberculatus* may lose or migrate and transform, and when it enters the human digestion process, it cannot be completely dissolved and fully digested and absorbed by human body.

KEY WORDS: *Portunus trituberculatus*; cooking; simulated digestion; cadmium; cadmium ion

0 引言

镉(Cd)是一种生物体非必需的有毒重金属,被美国毒物管理委员会列为第 6 位危及人类健康的有毒物质^[1],其生物半衰期长,难以代谢,极易在生物体内富集,且可沿食物链实现转移蓄积^[2-3]。镉通过食物链间接进入人体后,会引起慢性疾病、骨骼损伤和肺损伤等疾病^[4-5]。甲壳类水产品因风味鲜美深受消费者喜爱,但在对国内外沿海水域经济水产品的重金属污染情况调查中发现,甲壳类中镉含量明显高于鱼类。由于甲壳类水产品对重金属较强的蓄积能力^[6-7],其镉超标问题尤为突出^[8-10],已成为限制其食用的重要原因之一。三疣梭子蟹(*Portunus trituberculatus*)生长快速、利润丰厚,是我国典型的养殖海产品之一^[11],性腺和肝胰腺作为其解毒部位,其中的镉含量明显超出 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中针对甲壳类水产品中镉含量低于 0.5 mg/kg 的限量要求。因此三疣梭子蟹中镉等重金属所引发的潜在危害不容忽视^[8,12]。

镉在环境和生物体内存在形态不同,环境中多以无机离子态(Cd^{2+})存在,但在生物体内,不仅以 Cd^{2+} 的形态存在,也可与氨基酸、金属硫蛋白、多肽等配体复合,以有机镉的形态存在^[13]。有研究表明,重金属的毒性会受到其存在形态及生物体种属的影响^[14],离子态镉的毒性高于有机态镉的毒性^[15],因此,评估水产品中镉的毒性若仅以镉的总量作为指标并不准确。对于食品中镉的检测,现行方法是根据 GB 5009.15—2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》,将水产品消解后对镉的总量进行检测。目前关于水产品中镉形态的研究较少,针对离子态镉的形态研究,仅有赵艳芳等^[16]建立了高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱技术(high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometer, HPLC-ICP-MS)测定贝类中无机镉离子(Cd^{2+})的方法,并分析了我国几种常见海产贝类中 Cd^{2+} 的含量,同时利用该技术检测了虾蛄中 Cd^{2+} 的含量,发现虾蛄中毒性最高的 Cd^{2+} 占总镉百分比普遍低于 20%^[17]。以三疣梭子蟹为研究对象,目前仅有针对其有机镉形态的相关研究^[12-13],均未对毒性较大的离子态镉进行分析。因此,实现对三疣梭子蟹中毒性较大的离子态镉的检测分析,对准确评估其食用安全性有重要指导意义。

有研究表明,经过加工的水产品中重金属含量、形态及分布会发生不同程度的变化^[18-21],产生毒性更强的新的

化合物或降低原本的毒性。例如, MARTIN 等^[19]探究了面包蟹在加工流通过程中冷冻、解冻及蒸煮对镉分布迁移的影响规律,结果表明冷冻、解冻及蒸煮烹饪都会使镉在面包蟹可食用部位中重新分布,肝胰腺中的镉会迁移到蟹钳当中,造成蟹肉中镉含量超标。此外,蒸煮过程中的水分流失也会导致各部位镉浓度和含量的变化。SAMIR 等^[20]探究了煮沸和烧烤的烹饪条件对螃蟹(*Petuncia pelagicus*)和虾(*Metapenaeus monoceros*)中重金属含量变化的影响,发现通过煮沸或烧烤来烹饪甲壳类动物时,其中的重金属含量显著减少。此外,研究表明^[22-23]目前对重金属镉的风险评估均以总量为参考指标,没有考虑其实际的生物有效性。但食物在进入胃肠道后,其吸附的污染物可能仅有部分才能被人体消化吸收,故现行的风险评估方式显然高估重金属镉的生物有效性及毒性。因此,研究梭子蟹中镉在日常加工和经生物体胃肠模拟消化作用下的变化及生物有效性,对评估其食用安全性具有积极意义。本研究以三疣梭子蟹各可食用部位为研究对象,探究了其经过日常蒸煮加工及模拟消化后镉含量的变化;同时在镉形态分析的前期基础上^[16,24],进一步研究建立了三疣梭子蟹中 Cd^{2+} 的分离检测方法,并对其各可食用部位的 Tris-HCl 提取液及模拟消化液中 Cd^{2+} 的含量进行了分析,为准确评价镉的人体健康风险提供科学依据,为肠道内镉的形态转化机制提供研究基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

镉标准溶液[GBW(E)081581, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心]; 0.22 μm 滤膜(醋酸纤维素, 迈博瑞生物膜技术有限公司); 0.45 μm 一次性针头过滤器[聚醚砜(polyether sulfone, PES), 天津市津腾实验设备有限公司]; 三羟甲基氨基甲烷(优级纯, 北京索莱宝科技有限公司); 氯化钠(分析纯)、硝酸、高氯酸(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 无水氢氧化锂[LiOH, 纯度 99.995% (metals basis), 美国 AlfaAesar 公司]; 草酸二水合物[纯度 $\geq 99.998\%$ (metals basis), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司]; 实验用水均为超纯水; 实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1:4, V:V)浸泡 24 h 以上,并用超纯水冲洗干净。

AA-6800 原子吸收分光光度计(岛津仪器设备有限公司); 1260 液相色谱仪、8800 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司); 3k15 台式高速冷冻离心机、1-14K 高速离心机(德国 Sigma 公司); EHD-24 电热消解仪(北京东航科仪

仪器有限公司); UNIQUE-R20Milli-Q 去离子水系统(美国 Millipore 公司); KQ-400DM 静音超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

1.2 仪器工作条件参数

原子吸收分光光度计: 波长: 228.8 nm, 狭缝: 1.0 nm, 乙炔空气流量: 1.8 mL/min, 灯电流: 8 mA, 背景校正: 氘灯。

液相色谱仪: 分析柱: Dionex™IonPac™CS5A 阳离子色谱柱(4 mm×250 mm, 5 μm), 保护柱: IonPac™CG5A (4 mm×50 mm, 5 μm), 柱温: 30 °C, 进样体积: 20 μL, 配有自动进样器。

电感耦合等离子体质谱仪: 射频功率: 1550 W, 射频电压: 1.80 V; 等离子体气流速: 15 L/min, 辅助气流速: 0.9 L/min, 雾化气流速: 1.01 L/min, 透镜电压: 10.2 V, 采样时间: 6 min。配有动态反应池、进样系统、等离子体系统、四极杆、真空系统、检测器、气路控制系统等。通过软件控制高效液相色谱、自动进样器与电感耦合等离子体质谱仪联用, 采用面积归一化法计算分析。

1.3 样本采集及处理

三疣梭子蟹, 购于青岛市西海岸新区, 随机分成 2 组, 一组去除蟹壳, 取其肌肉、蟹黄(雌蟹性腺和肝胰腺)、蟹膏(雄蟹性腺和肝胰腺)等可食部位; 另一组蒸煮 15 min 后去除蟹壳, 取其肌肉、蟹黄、蟹膏等可食部位。采集的样本分别经过匀浆处理, 分装后-40 °C冻存备用。

1.4 三疣梭子蟹各部位总镉含量分析

参照 GB 5009.15—2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》中湿式消解法, 使用电热消解仪消化样本, 采用火焰原子吸收法测定镉含量。用 1%硝酸溶液梯度稀释镉标准溶液, 配制 0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/L 系列标准溶液, 每个部位平行 3 次, 同时做试剂空白, 实验最终结果均以单位质量样本中的镉含量计量。待测试样中的镉含量按照公式(1)计算:

$$X = \frac{C \times V \times 1000}{m \times 1000} \quad (1)$$

式(1)中: X 为待测试样中镉含量(mg/kg), C 为消化液定容后镉浓度(mg/L), V 为消化液定容体积(mL), m 为称取待测试样质量(g)。

1.5 三疣梭子蟹各部位 Cd^{2+} 含量分析

称取三疣梭子蟹去壳匀浆后的各可食用部位 2.0 g 于 50 mL 离心管中, 加入一定体积(15 mL/g)的 Tris-HCl 浸提液, 在 240 W 功率下超声提取 40 min, 然后 4 °C 离心(9500 r/min, 10 min)得上清液, 取 1 mL 在室温下 12500 r/min 离心 5 min, 取其上清移入进样瓶中, 备用待测。使用浸提液将镉标准溶液梯度稀释至 10、20、50、100、150、200 ng/mL, 每个

部位重复分析 3 次, 结果以平均值±S.D.表示, 实验最终结果均以单位质量样本中的离子态镉含量计量。

1.6 各部位模拟消化液中 Cd^{2+} 含量分析

参考欧洲标准化体外模拟消化法(unified BARGE method, UBM)^[25], 制备胃肠模拟过程中所需的口腔模拟液、胃模拟液、十二指肠模拟液及胆汁模拟液 4 种消化液。分别取三疣梭子蟹经蒸煮匀浆处理的肌肉、蟹黄、蟹膏等部位样本各 0.5 g 于 50 mL 离心管中, 加入 7.5 mL 口腔模拟液, 静置 5 min 后, 加入 11.5 mL 胃模拟液, 摇匀后放置于 37 °C 转速为 100 r/min 的摇床中, 振荡 1 h 后取出, 加入 22.5 mL 十二指肠模拟液及 7.5 mL 胆汁模拟液, 摇匀后继续放置于相同条件下的摇床中振荡 4 h, 取出后于冰水浴中放置 10~15 min 停止酶反应。随后在 9500 r/min、4 °C 条件下离心 10 min, 取上清液即得胃肠模拟消化提取液。提取液在室温下高速离心(12500 r/min, 5 min)后, 取上清液移入进样瓶中, 备用待测, 每个部位重复分析 3 次, 结果以平均值±S.D.表示, 实验最终结果均以单位质量蒸煮样本中的离子态镉含量计量。

1.7 生物可给性的定义与计算

生物可给性(bioaccessibility)是指在胃肠消化过程中, 营养素或污染物从食物基质中释放溶出并可以被人体吸收的百分比^[23], 通常利用体外胃肠模型模拟人体消化, 计算可溶出营养素或污染物的比例, 以更加准确地评估食品中有害因子的危害性。

胃肠模拟消化试样中镉的生物可给性按照公式(2)计算:

$$\text{生物可给性}(\%) = (C_{IV} \times V_{IV}) / (T_S \times M_S) \quad (2)$$

式(2)中: C_{IV} 为胃肠模拟消化阶段消化液中重金属浓度(mg/L), V_{IV} 为消化液体积(L), T_S 为梭子蟹试样中重金属浓度(mg/kg), M_S 为梭子蟹试样质量(kg)。

1.8 数据统计分析

数据采用 IBM SPSS Statistics 22.0 数理统计软件进行统计处理, 单因素方差分析中 $P < 0.05$ 表示显著性差异, $P < 0.01$ 表示极显著性差异; 采用 Origin 2018 绘制图。

2 结果与分析

2.1 梭子蟹经过蒸煮及模拟消化后总镉含量的变化

既往研究^[20-21]表明水产品经过加工处理后其中的重金属含量会减少。因此, 本研究对同一批次三疣梭子蟹生鲜样本和蒸煮加工后样本中的总镉含量进行了对比分析(如图 1)。结合梭子蟹各可食部位重量和镉含量换算, 结果表明梭子蟹可食部位镉含量为: 雄蟹 1.333 mg/kg、雌蟹 1.749 mg/kg, 超过 GB 2762—2017 中关于甲壳类生物体内镉含量≤0.5 mg/kg 的限量标准。此外, 三疣梭子蟹肌肉、

蟹膏、蟹黄中的总镉含量分别为 0.135、4.513 和 3.813 mg/kg, 经过蒸煮后变化为 0.104、1.901 及 1.414 mg/kg, 均呈下降趋势; 同时, 对蒸煮过程中的流出液进行检测, 发现镉含量达 0.214 mg/L, 这与 SAMIR 等^[20]报道的经煮沸后蟹肉和虾肉中的镉含量变化趋势一致; 本研究认为梭子蟹经过蒸煮加工后其中的重金属镉总含量随着汁液的流失而减少, 此过程中虽由于水分流失的浓缩效应使镉浓度有所提升, 但更多的镉会随着汁液流失, 使其总镉含量下降。此外, 通过检测胃肠模拟消化液中的总镉含量, 发现各部位总镉含量较蒸煮后样本均有所下降, 根据式(2)计算出肌肉、蟹膏、蟹黄中总镉的生物可给性分别为 91.85%、25.86%及 23.30%。说明蒸煮加工后再经过人体消化过程时, 三疣梭子蟹各部位的重金属镉并不能被人体充分吸收, 这为后续评估重金属风险和毒性提供了参考依据, 启示了三疣梭子蟹食用安全性的准确评估必须考虑其中镉经蒸煮加工和模拟消化过程后的变化。

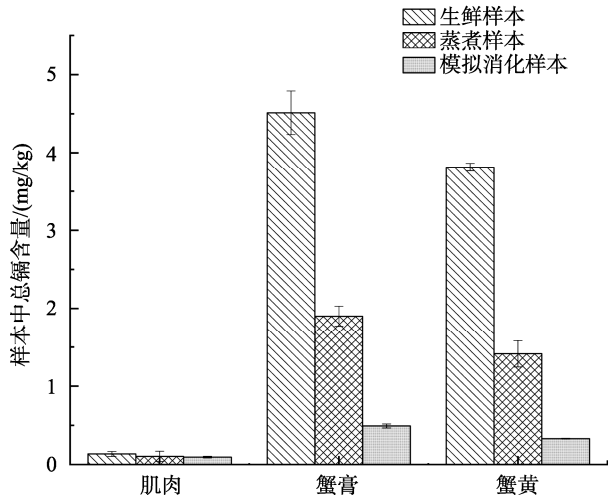


图 1 梭子蟹蒸煮及模拟消化后总镉含量变化(n=3)
Fig.1 Changes of total cadmium content in *Portunus trituberculatus* after cooking and simulated digestion (n=3)

2.2 三疣梭子蟹样品前处理优化及 Cd²⁺的分离检测

已有研究表明离子态镉的毒性高于有机态镉^[15], 因此实现离子态镉的准确检测, 对实现其食用安全性的科学评估有重要作用。重金属离子 Cd²⁺对阳离子交换色谱柱具有较强的亲和力, 洗脱时需要在流动相中加入络合剂, 使金属离子变成配合物才可被洗脱下来。一些弱的有机酸如草酸、柠檬酸、酒石酸等在解离的情况下可与金属离子形成阳离子或中性配合物, 因此通过改变流动相 pH 来促进有机酸的解离。LiOH 中的 Li⁺对阳离子色谱交换柱固定相的亲和力低, 且 OH⁻的存在能有效促进有机酸的解离, 因此采用 LiOH 来提高流动相 pH^[16]。根据上述原理, 本研究利用阳离子色谱交换柱的分离原理, 在线耦合 ICP-MS 技术即 HPLC-ICP-MS, 在赵

艳芳等^[16]和田姣姣^[24]的研究基础上进一步优化了三疣梭子蟹中离子态镉的最佳分离检测条件(表 1), 即当流动相组成为 70 mmol/L 草酸和 133 mmol/L LiOH, pH 为 5.2 时, 实现的分离效果最佳。

表 1 HPLC-ICP-MS 流动相条件优化的对比
Table 1 Optimization and comparison of mobile phase conditions of HPLC-ICP-MS

草酸浓度/(mmol/L)	流动相 pH	参考依据
50	4.8	赵艳芳等 ^[16]
50、60*	4.8、4.9、5.0、5.1*	田姣姣 ^[24]
60、70*、75	5.1、5.2*、5.3	本文

注: *最佳条件。

将 Cd²⁺标准溶液逐级稀释成 10、20、50、100、150、200 ng/mL 的系列标准工作液, 在此分离条件下, 采用 HPLC-ICP-MS 对梭子蟹各可食用部位的 Cd²⁺进行分析(图 2、3)。此时 Cd²⁺的分离效果良好, 无杂峰干扰, 满足对样品中 Cd²⁺的分离要求。以浓度为横坐标(X), 脉冲强度积分为纵坐标(Y), 通过线性拟合得到 Cd²⁺的标准曲线方程式及相关系数。线性方程式为 $Y=113.97X+274.16$, 线性范围 0~200 ng/mL, 相关系数 $r=0.999$, 以基线噪音的 3 倍(S/N=3)和 10 倍(S/N=10)对应的浓度作为检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantitation, LOQ), 100 ng/mL Cd²⁺标准溶液重复进样 6 次, 计算相对标准偏差(relative standard deviation, RSD), 最终得到方法 LOD 为 2.47 ng/mL, LOQ 为 8.23 ng/mL, RSD 为 6.14%。

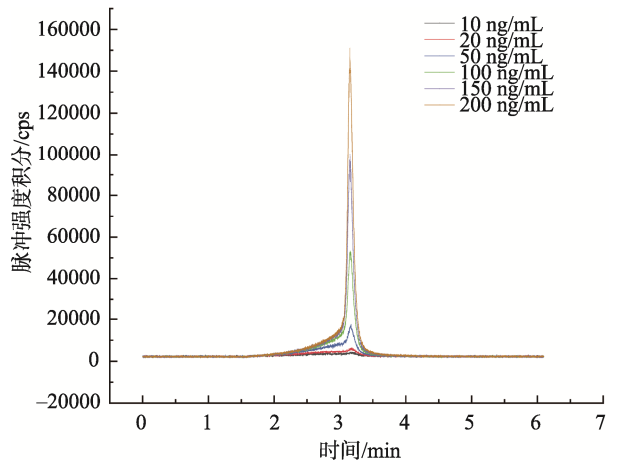


图 2 HPLC-ICP-MS 分析 Cd²⁺标准系列溶液谱图
Fig.2 Chromatograms of Cd²⁺ standard solutions by HPLC-ICP-MS

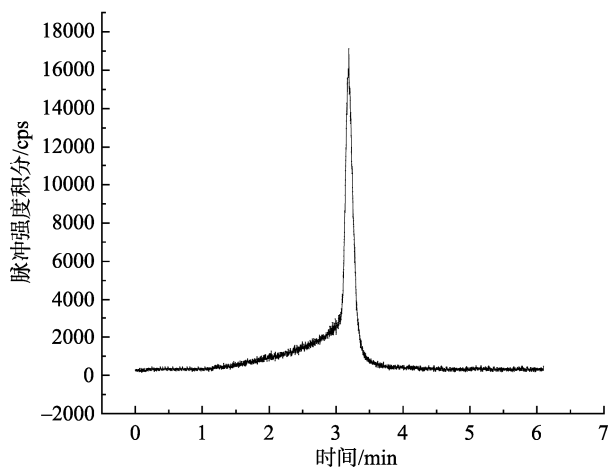


图 3 蟹膏部位 Tris-HCl 提取液中 Cd²⁺分离色谱图
Fig.3 Chromatogram of Cd²⁺ separation in Tris-HCl extract from crab extract

为了保证离子态镉(Cd²⁺)在检测时的准确性,本研究对样本在上机前的过滤和高速离心操作进行了验证分析。从表 2 中可以看出,超纯水经过滤后再加标时,回收率可达到 98.74%,而当加标后再过滤时则不能检出 Cd²⁺。说明样品上机前若经过过滤处理,则 Cd²⁺可能以某种方式被截留或吸附在滤器上,从而使所得的实验结果存在偏差。而

超纯水在经过高速离心处理(12500 r/min, 5 min)前后分别向其中加标时,回收率分别为 76.67%及 77.37%,二者间不存在显著性差异($P=0.921>0.05$),表明样品上机前若经过高速离心处理,这一操作本身不会对溶液中的 Cd²⁺含量造成影响,所得检测结果较为准确,因此考虑在后续针对三疣梭子蟹各部位 Cd²⁺的检测时,在上机前采用高速离心处理的方式以满足上机要求和检测准确性。

同时,为考察方法的准确度和重现性,以三疣梭子蟹生鲜样本各可食用部位的 Tris-HCl 提取液为实验对象,对实验方法进行加标回收率和精密度测定。实验结果如表 3 所示,可以看出样本中 Cd²⁺加标回收率大于 77.96%,RSD 为 2.55%~10.28%,表明方法能较好地满足样品检测的准确度要求。使用模拟消化液对其准确性进行验证时,同样可实现样本的准确检测。

2.3 梭子蟹经过蒸煮及模拟消化后离子态镉的变化

经过加工的水产品中重金属含量及形态会发生不同程度的变化^[18-21],而人体消化液 pH 最低可至 1.4 左右^[25],可能会导致有机镉的解离或离子镉产生新的变化反应,因此蒸煮加工及胃肠消化过程对 Cd²⁺含量变化有较大影响。本研究通过对胃肠模拟消化液中 Cd²⁺的含量测定,探究了离子态镉的变化规律和生物有效性,结果如图 4 所示。

表 2 前处理过程中过滤和离心处理对 Cd ²⁺ 检测的影响(n=4) Table 2 Effects of filtration and centrifugation on Cd ²⁺ detection during pretreatment (n=4)				
样本及 Cd ²⁺ 本底值/(ng/mL)	Cd ²⁺ 加标量/(ng/mL)	前处理操作	Cd ²⁺ 回收率/%	RSD/%
超纯水(2.43±0.05)	10	过滤后加标	98.74±3.46	3.51
		过滤前加标	-	-
		离心后加标	77.37±2.38	3.08
		离心前加标	76.67±1.15	1.50

注: -代表未检出。

表 3 三疣梭子蟹各部位 Tris-HCl 提取液中 Cd ²⁺ 加标回收率(n=3) Table 3 Standard addition recoveries of Cd ²⁺ in Tris-HCl extracts of edible parts of <i>Portunus trituberculatus</i> (n=3)			
样本及 Cd ²⁺ 本底值/(ng/mL)	Cd ²⁺ 添加量/(ng/mL)	Cd ²⁺ 回收率/%	RSD/%
肌肉(8.09±0.75)	10	81.84±6.06	7.40
	20	77.96±6.76	8.68
蟹膏(126.60±4.63)	100	93.00±5.09	5.47
	200	88.74±9.12	10.28
蟹黄(141.50±2.31)	100	85.10±2.17	2.55
	200	79.45±5.20	6.55

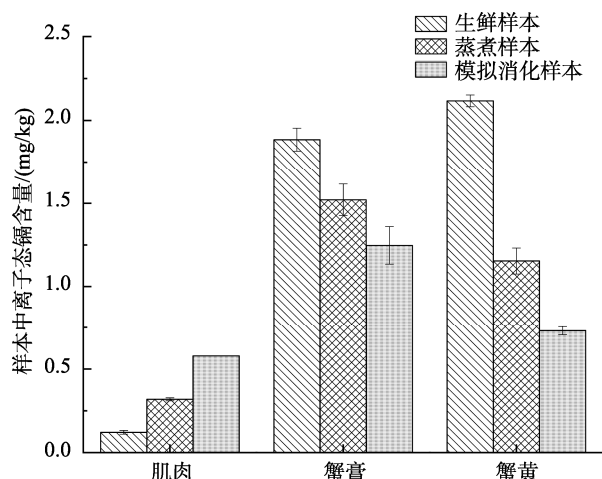


图 4 梭子蟹蒸煮及模拟消化后不同部位 Cd^{2+} 含量变化 ($n=3$)

Fig.4 Changes of Cd^{2+} content in different parts of *Portunus trituberculatus* after cooking and simulated digestion ($n=3$)

对同一批次样本, 将生鲜样本和蒸煮样本中的 Cd^{2+} 含量进行对比, 发现三疣梭子蟹的肌肉、蟹膏、蟹黄部位 Cd^{2+} 含量分别为 0.121、1.885 和 2.117 mg/kg, 经过蒸煮后含量变化为 0.319、1.521 及 1.153 mg/kg。这表明蒸煮后肌肉样本中 Cd^{2+} 含量有所升高, 而蟹膏、蟹黄部位 Cd^{2+} 含量明显下降 ($P<0.05$), 结合 MARTIN 等^[19]的研究分析, 可能是由于在蒸煮过程中的水分流失导致各部位镉的浓度和含量发生了变化。 Cd^{2+} 含量在肌肉部位上升而在蟹膏、蟹黄部位下降, 本研究认为是由于在蒸煮过程中存在以下几种变化: ①因汁液流失导致各部位中 Cd^{2+} 的流失使其含量下降; ②各部位因水分流失产生了浓缩效应, 达到局部 Cd^{2+} 含量上升的情况; ③随着水分的流失转移, Cd^{2+} 可能从蟹膏、蟹黄等含量较高的部位向含量较低的肌肉中发生迁移。在以上几种潜在变化规律共同作用下, 肌肉中因浓缩效应和从内脏等高镉部位的转移引起的变化高于汁液流失带来的损失, 使得最终离子态镉的质量浓度上升, 而内脏中可能因汁液流失和转移引起的损失占据主导, 最终使其离子态镉减少且与肌肉中呈相反趋势。

此外, 三疣梭子蟹蒸煮样本经过模拟消化过程后肌肉、蟹膏、蟹黄部位 Cd^{2+} 含量分别为 0.579、1.247 和 0.731 mg/kg, 与蒸煮样本中含量对比, 发现除肌肉外蟹膏、蟹黄部位 Cd^{2+} 含量均有所下降, 根据式(2)计算其生物可给性分别为 181.46%、80.01% 及 63.39%。这可能是由于肌肉和蟹膏(黄)部位中自身化学组成存在差异, 肌肉中的蛋白含量高于内脏部位^[12], 因此在模拟消化过程中随着 pH 等条件的改变, 肌肉中与蛋白等大分子结合的复合态镉发生解离, 转化为 Cd^{2+} 使其含量上升。而蟹膏、蟹黄部位中油脂等化学组分含量较高^[26], 可能在模拟消化中与 Cd^{2+} 发生反应, 使其不能完全被人体消化吸收。因此在评估梭子蟹各部位 Cd^{2+} 的风险时, 若仅以样本中原有的 Cd^{2+} 含量为参考, 不能科学

准确地评估其食用风险, 应当全面结合梭子蟹的加工过程及在人体胃肠消化过程中镉的变化规律。

3 结 论

本研究建立了使用 HPLC-ICP-MS 分析三疣梭子蟹各可食用部位中无机态离子镉(Cd^{2+})的方法, 同时对前处理方法进行了优化, 即在上机前对样本进行高速离心处理。本方法准确度高、灵敏度高、重现性好, 适用于梭子蟹中 Cd^{2+} 的分析。通过对比生鲜样本、蒸煮样本及经过模拟消化后各部位中总镉及 Cd^{2+} 的含量, 发现经过蒸煮加工及模拟消化后, 各可食用部位的总镉含量均发生不同程度的下降, 而离子态镉的变化规律却不尽相同, 其中肌肉中 Cd^{2+} 含量上升, 蟹膏、蟹黄中 Cd^{2+} 含量下降。本研究认为在蒸煮过程中, 可能因汁液流失、浓缩效应或在不同部位间存在的迁移转化使样本中 Cd^{2+} 含量发生变化, 由此, 三疣梭子蟹中重金属 Cd^{2+} 对人体可能存在的潜在危害也相应改变。结合梭子蟹各可食部位重量和镉含量分析, 发现三疣梭子蟹可食部位镉含量整体变化呈下降趋势。综上, 本研究建议在评估梭子蟹的食用安全性时, 应全面结合加工过程及在人体胃肠消化过程中镉的含量、形态及分布的变化规律, 从而实现更准确的风险评估和安全性指导。

参考文献

- [1] 张露菁, 范文涵, 彭少杰. 甲壳类水产品中重金属镉的风险评估[J]. 食品工业, 2019, 40(6): 186-189.
ZHANG LJ, FAN WH, PENG SJ. Risk assessment of cadmium exposure level from crustacean aquatic products [J]. Food Ind, 2019, 40(6): 186-189.
- [2] 葛虹. 渔用配合饲料重金属的毒残危害及安全限量[J]. 渔业致富指南, 2004, (7): 15-18.
GE H. Toxic residual hazards and safety limits of heavy metals in fishery compound feeds [J]. Fish Guide Rich, 2004, (7): 15-18.
- [3] 肖丽丽, 袁晶, 陈卫红. 镉暴露与代谢相关疾病的研究进展[J]. 环境与职业医学, 2019, 36(11): 1066-1070.
XIAO LL, YUAN J, CHEN WH. Research progress on cadmium exposure and metabolic diseases [J]. J Environ Occup Med, 2019, 36(11): 1066-1070.
- [4] ANTONIADIS V, SHAHEEN SM, LEVIZOU E, et al. A critical prospective analysis of the potential toxicity of trace element regulation limits in soils worldwide: Are they protective concerning health risk assessment?-A review [J]. Environ Int, 2019, 127: 819-847.
- [5] JEAN J, SIROT V, HULIN M, et al. Dietary exposure to cadmium and health risk assessment in children-results of the French infant total diet study [J]. Food Chem Toxicol, 2018, 115: 358-364.
- [6] HU SG, SU ZJ, JIANG J, et al. Lead, cadmium pollution of seafood and human health risk assessment in the coastline of the southern China [J]. Stoch Environ Res Risk Assess, 2016, 30(5): 1379-1386.
- [7] DA ARAÚJO CFS, LOPES MV, VASQUEZ MR, et al. Cadmium and lead in seafood from the Aratu Bay, Brazil and the human health risk

- assessment [J]. Environ Monit Assess, 2016, 188(4): 1–2.
- [8] 陈海燕, 王立, 柴鹏飞, 等. 野生梭子蟹和养殖梭子蟹镉含量比较[J]. 预防医学, 2021, 33(2): 192–193.
- CHEN HY, WANG L, CHAI PF, *et al.* Comparison of cadmium content between wild and cultured *Portunus trituberculatus* [J]. Prev Med, 2021, 33(2): 192–193.
- [9] MAULVAULT AL, CARDOSO C, NUNES ML, *et al.* Risk-benefit assessment of cooked seafood: Black scabbard fish (*Aphanopus carbo*) and edible crab (*Cancer Pagurus*) as case studies [J]. Food Control, 2013, 32(2): 518–524.
- [10] 丁洪流, 代非, 张素芳, 等. 苏州市售动物性水产品兽药残留和重金属含量调研分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(8): 2174–2180.
- DING HL, DAI F, ZHANG SF, *et al.* Investigation and analysis of veterinary drug residues and heavy metals in animal aquatic products in Suzhou [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(8): 2174–2180.
- [11] YAMAUCHI MM, MIYA MU, NISHIDA M. Complete mitochondrial DNA sequence of the swimming crab. *Portunus trituberculatus* (Crustacea: Decapoda: Brachyura) [J]. Gene, 2003, 311: 129–135.
- [12] 田姣姣, 林洪, 刘天红, 等. 三疣梭子蟹可食用部位镉组分的逐级提取及分子质量分布特征[J]. 食品工业科技, 2020, 41(12): 221–226.
- TIAN JJ, LIN H, LIU TH, *et al.* Sequential extraction of cadmium in edible parts of *Portunus trituberculatus* and the molecular weight distribution [J]. Sci Technol Food Ind, 2020, 41(12): 221–226.
- [13] 赵艳芳, 尚德荣, 宁劲松, 等. 三疣梭子蟹和虾蛄中镉的化学形态分析[J]. 现代食品科技, 2017, 33(5): 259–264.
- ZHAO YF, SHANG DR, NING JS, *et al.* Chemical speciation analysis of cadmium in *Portunus trituberculatus* and *Oratosquilla oratoria* [J]. Mod Food Sci Technol, 2017, 33(5): 259–264.
- [14] 赵红霞, 周萌, 詹勇, 等. 重金属对水生动物毒性的研究进展[J]. 中国兽医杂志, 2004, 40(4): 39–41.
- ZHAO HX, ZHOU M, ZHAN Y, *et al.* Research progress on toxicity of heavy metals to aquatic animals [J]. Chin J Vet Med, 2004, 40(4): 39–41.
- [15] 林忠宁, 董胜璋, 林育纯, 等. 有机镉染毒对小鼠免疫球蛋白及其亚类水平的影响[J]. 卫生研究, 2002, 31(6): 408–409.
- LIN ZN, DONG SZ, LIN YC, *et al.* Study on immunoglobulins and isotypes level in organic cadmium administered mice [J]. J Hyg Res, 2002, 31(6): 408–409.
- [16] 赵艳芳, 宁劲松, 尚德荣, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定海水贝类中无机离子镉[J]. 分析化学, 2016, 44(8): 1277–1280.
- ZHAO YF, NING JS, SHANG DR, *et al.* Determination of inorganic cadmium ions in marine bivalves by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2016, 44(8): 1277–1280.
- [17] 赵艳芳, 康绪明, 宁劲松, 等. 虾蛄可食组织中镉和砷的形态及分布特征[J]. 食品科学, 2020, 41(8): 282–287.
- ZHAO YF, KANG XM, NING JS, *et al.* Speciation and distribution characteristics of cadmium and arsenic in the edible tissues of *Oratosquilla oratoria* [J]. Food Sci, 2020, 41(8): 282–287.
- [18] 梅光明, 常家琪, 朱羽庄, 等. 热蒸煮及模拟胃肠消化处理对海产品中砷形态物转化的影响研究[J]. 浙江海洋大学学报(自然科学版), 2019, 38(6): 523–529.
- MEI GM, CHANG JQ, ZHU YZ, *et al.* Effect of heat cooking and simulated gastrointestinal digestion on the transformation of arsenic morphology in seafood [J]. Zhejiang Ocean Univ (Nat Sci Ed), 2019, 38(6): 523–529.
- [19] MARTIN W, EIRIN V, ARNE D, *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.
- [20] SAMIR MA, HANAN AZ, MOHAMMED ME, *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]. J Food Compos Anal, 2020, 93. DOI: 10.1016/j.jfca.2020.103606
- [21] MARYAM G, HAMID E, MOHAMMAD HG, *et al.* Effect of canned tuna fish processing steps on lead and cadmium contents of Iranian tuna fish [J]. Food Chem, 2010, 118(3): 525–528.
- [22] 马津津, 闫钰, 于瑞莲, 等. 砷形态提取及其在消化道中生物可给性研究[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(11): 137–147.
- MA JJ, YAN Y, YU RL, *et al.* Research on the extraction of arsenic speciation and its bioaccessibility in gastrointestinal tract [J]. Environ Sci Technol, 2020, 43(11): 137–147.
- [23] 汪鹏程. 不同食品基质中镉的生物可及性和体内生物利用率研究[D]. 湖北: 武汉轻工大学, 2019.
- WANG PC. Study on the bioaccessibility in vitro and bioavailability in vitro and in vitro of cadmium from various food [D]. Hubei: Wuhan Polytechnic University, 2019.
- [24] 田姣姣. 三疣梭子蟹不同部位镉赋存形态的分析与表征[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2019.
- TIAN JJ. Analysis and characterization of cadmium speciation in different tissues of *Portunus trituberculatus* [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2019.
- [25] WRAGG J, CAVE M, TAYLOR M, *et al.* An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil [J]. Sci Total Environ, 2011, 409(19): 4016–4030.
- [26] 曹振杰, 付春鹏, 周嗣泉, 等. 中华绒螯蟹“蟹黄”与“蟹膏”的营养成分比较分析[J]. 水产科学, 2017, 36(2): 178–182.
- CAO ZJ, FU CP, ZHOU SQ, *et al.* Comparison of nutritional components in gonads of male and female Chinese mitten crab *Eriocheir sinensis* [J]. Fish Sci, 2017, 36(2): 178–182.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



冯瑞雪, 硕士, 主要研究方向为食品安全与质量控制。
E-mail: 17854201981@163.com



曹立民, 博士, 教授, 主要研究方向为水产品质量安全。
E-mail: caolimin@ouc.edu.cn