

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240228006

马口铁包装水果罐头中锡的浓度变化和形态分布研究

张珂*, 张钦龙, 骆春迎, 高舸

(成都市疾病预防控制中心, 成都 610041)

摘要: 目的 研究马口铁包装水果罐头中锡的浓度变化和形态分布。**方法** 采用电感耦合等离子体串联质谱法(inductively coupled plasma tandem mass spectrometry, ICP-MS/MS)测定马口铁包装水果罐头的锡含量, 并分析锡浓度随储存时间、加热次数的变化特点; 采用高效液相色谱电感耦合等离子体串联质谱法(high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma tandem mass spectrometry, HPLC-ICP-MS/MS)测定并分析罐头中锡的形态分布。**结果** 镀锡马口铁包装水果罐头中锡含量在生产日期 3 个月内为 27.17~183.81 mg/kg, 生产日期 12 个月时为 54.56~265.44 mg/kg, 锡浓度随储存时间、加热次数而明显增加, 溶出锡为无机形态, 以二价锡 Sn[II]为主, 未检测到锡的有机形态。**结论** 马口铁包装水果罐头中锡随储存时间和加热次数而大量增加, 但都以无机锡的形态存在, 因吸收利用率低, 毒性较低; 尽量选择靠近生产日期的产品, 且不要罐内加热食用。

关键词: 马口铁包装; 水果罐头; 镀锡; 锡形态

Concentration variation and morphological distribution of tin in tinplate packaged fruit cans

ZHANG Ke*, ZHANG Qin-Long, LUO Chun-Ying, GAO Ge

(Chengdu Center for Disease Control and Prevention, Chengdu 610041, China)

ABSTRACT: Objective To study the concentration changes and morphological distribution of tin in tinplate packaged fruit cans. **Methods** The tin content of tinplate packaged fruit cans was determined by inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS), and the characteristics of tin concentration changes with storage time and heating times were analyzed. High performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (HPLC-ICP-MS/MS) was used to determine and analyze the morphological distribution of tin in cans. **Results** The tin content of tinplate packaged fruit was 27.17–183.81 mg/kg within 3 months of the production date, and 54.56–265.44 mg/kg within 12 months of the production date. The tin concentration increased significantly with storage time and heating times. The dissolved tin was inorganic form, mainly divalent tin Sn[II], and no organic form was detected. **Conclusions** Tin in canned tinplate packaged fruits

基金项目: 四川省医学科研课题计划项目(S22027)、2022 年成都市医学科研课题项目(254 号)

Fund: Supported by the Sichuan Medical Research Program (S22027), and the 2022 Chengdu Medical Research Project (No. 254)

*通信作者: 张珂, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为无机元素形态分析。E-mail: 406400216@qq.com

*Corresponding author: ZHANG Ke, Master, Deputy Chief Technician, Chengdu Center for Disease Control and Prevention, Chengdu 610041, China. E-mail: 406400216@qq.com

increases with storage time and heating times, while it exists in the form of inorganic tin. Because of its low absorption and utilization rate, toxicity is relatively low. Try to choose products those are close to the production date and do not consume them heated in the can.

KEY WORDS: tinplate packaged; canned fruit; tin plating; form of tin

0 引言

锡(Sn)是一种具有潜在毒性且低剂量对人体有功用的微量元素,以无机和有机形态存在^[1]。有机锡易吸收且对机体危害大,会对神经、生殖、免疫等系统产生损害^[2~4],不过大多数食品中有机锡含量极低;早期研究认为高浓度无机锡仅会引起胃肠道刺激反应,但近年来有研究发现,孤独症^[5~6]、高血压^[7]等与体内锡含量升高相关。一般食物中锡含量较低,而接触镀锡容器的食品中锡含量较高^[8~9]。

镀锡板(也称马口铁)是在冷轧薄钢板表面镀一层薄金属锡,可保护钢板免于腐蚀和生锈,而溶出的锡被认为是低毒的,且无色无味不影响食物的风味和外观^[10]。随着制罐材料和技术的发展,超薄镀锡、镀铬板以及复膜铁工艺使得镀层锡溶出量明显降低^[11]。马口铁包装水果罐头为改善口感和外观,会添加一些有机酸、明胶等添加剂,而酸性环境会加速镀层锡的溶出^[12]。市面上的马口铁包装罐头的镀层工艺参差不齐,存在大量锡溶出的可能,特别是酸性水果罐头,在较长的储存时间和/或加热食用时,会有锡含量超出国家标准限量值的可能;此外,水果罐头中锡的存在形态影响着锡的吸收和毒性。因此,有必要掌握锡含量的浓度变化以及形态分布特征。

已有的研究多为食品中总锡或包装材料迁移的有机锡分析^[12~15]。有机锡分析采用的方法有气相色谱-质谱法^[16~19]、高效液相色谱-串联质谱法^[20]、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法^[21~22]等,其中气相色谱-质谱法应用相对较多,但该方法仅能分析有机锡形态。对总锡及其迁移量的分析多采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, ICP-OES)。FATHABAD 等^[14]、杨俊等^[15]和 JAMES 等^[12]分别采用 ICP-OES 法和 ICP-MS 法测定分析了果汁、水果罐头中的锡水平,发现锡含量均低于限量值,这些研究仅分析样品中某个时间点的锡含量。王剑飞等^[23]采用 ICP-OES 法模拟分析了锡茶罐中锡的迁移行为,发现影响锡迁移的主要因素有溶液酸度、迁移时间、金属杂质和迁移温度。BANAVI 等^[24]通过模拟分析镀锡铜锅的金属浸出现象,发现加热会引起锡等多数金属的浸出迁移。而罐头在食用前可能会通过热水浴等方式加热,这可能会增加锡的溶出。目前,以实际样品研究马口铁水果罐头镀层锡在不同的储存时间、加热温度等条件下溶出特征的报道

较少。

本研究拟采用电感耦合等离子体串联质谱(inductively coupled plasma tandem mass spectrometry, ICP-MS/MS)以及与高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)联用技术测定马口铁包装水果罐头中总锡和锡形态,分析溶出锡随储存时间和加热次数的变化特点和形态特征,以期为马口铁包装水果罐头中锡的监测提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

随机从市场购买 14 种马口铁包装水果罐头,包括黄桃、雪梨、杏、菠萝、橘子、苹果、龙眼、葡萄、山楂、椰子、杨梅、草莓、荔枝和枇杷,均在生产日期的 3 个月内,阴凉干燥保存。

乙酸、甲醇(色谱纯)、浓 HNO₃(优级纯)(美国 Fisher 公司);三乙胺(色谱纯)、二氯化锡(tin[II] chloride anhydrous, Sn[II], 99.99%纯品)(美国 Sigma 公司);GSB 04-1753-2004 单元素锡标准溶液(Sn[IV] 1000 mg/L, 国家标准物质中心);二甲基二氯化锡(dimethyltin dichloride, DMT, 98.0%纯品)、三甲基氯化锡(trimethyltin chloride, TMT, 96.6%纯品)、二丁基二氯化锡(dibutyltin dichloride, DBT, 95.0%纯品)、三丁基氯化锡(tributyltin chloride, TBT, 98.0%纯品)、苯基三氯化锡(phenyltin trichloride, MPhT, 95.0%纯品)(英国 LGC 公司)。

1.2 仪器与设备

Agilent 1260II HPLC-8900 ICP-MS/MS、ZORBAX Eclipse Plus C₁₈ 色谱柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm)(美国 Agilent 公司);S400-K 多参数测试仪(上海 METTLER 公司);AL204-IC 天平(万分之一,瑞士 METTLER 公司);Milli-Q Integral 5 纯水仪(美国 Millipore 公司);X4R Pro 离心机(美国赛默飞世尔科技公司);QSJ-B02X5 小熊切碎机(广东小熊电器有限公司);EH 35 电热板(北京莱伯泰科仪器有限公司);KQ-500DA 超声波清洗器(昆山市超声仪器公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 实验设计

本研究将分析 5 组样品,第 1 组为距生产日期 3 个月时的罐头,第 2 组为生产日期 12 个月时,第 3~5 组分别为生产日期 12 个月时进行 1、2、4 次 75°C 0.5 h 加热处理,所有样品开罐即测 pH,随后按 1.3.2~1.3.4 方法进行操作,并

对第2组样品进行锡形态分析。在样品处理的同时做加标回收实验;分析时每隔10个样品加做1个试剂空白和质控样品。

1.3.2 样品处理方法

取部分罐液和果肉用切碎机均质,准确称取0.5 g(精确到0.001 g)浆液于三角烧瓶中,加入5 mL浓HNO₃进行电热板220°C消解,消解完成后赶酸至1 mL左右,转移定容至100 mL进行总Sn测定,根据需要可用2%的HNO₃再次稀释。

准确称取上述浆液0.5 g(精确到0.001 g)于15 mL离心管中,加入10 mL 25%乙酸溶液-甲醇(4:6,V:V,下同)提取液,控温超声提取10 min,6000 r/min离心5 min,取1 mL左右过滤膜后进行Sn形态分析,根据需要可用流动相再次稀释。

1.3.3 标准溶液配制

实验前,准确称取适量标准品,用甲醇定容配制成1000 mg/L的储备液,-20°C冷冻保存。临用时用25%乙酸溶液-甲醇(4:6)逐级稀释配制成0、10、100、500、1000 μg/L的标准溶液。

1.3.4 仪器参数

ICP-MS条件:射频功率1550 W,雾化室温度2°C(总Sn)/-5°C(形态),载气流量0.65 L/min,补偿气0.10 L/min,质谱反应模式20%O₂,泵速0.1 rps(总Sn)/0.3 rps(形态),Pt采样锥和截取锥,有机加氧矩管,积分时间:0.3 s,采集时间:10 min,采集质量数Q₁¹¹⁸Sn-Q₃¹³⁴Sn,选择气为20%O₂,形态分析为时间分辨分析(time-resolved analysis,TRA)采集模式,其它条件自动调谐。

色谱条件:ZORBAX Eclipse Plus C₁₈反相色谱柱(150 mm×4.6 mm,5 μm),流动相A为甲醇,B为含1.0%三乙胺的25%乙酸溶液,流速为1.0 mL/min,进样量20 μL,柱温30°C,梯度洗脱:0.0~1.0 min,5% A;1.0~1.8 min,5%~80% A;1.8~6.0 min,80% A;6~6.5 min,80%~5% A;6.5~9.0 min,5% A。

1.4 数据处理

采用SPSS 27.0进行数据统计,数值资料采用Shapiro-Wilk进行正态性检验,符合正态分布,采用配对t检验比较1组和2组储存时间不同锡含量的变化,采用单因素重复测量方差分析比较加热0、1、2和4次的锡含量变化,采用单因素方差分析比较不同罐头中锡含量的差异,采用简单线性回归分析锡含量同加热次数和pH之间的线性关系, $P<0.05$ 差异有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 样品的基本特征

水果罐头的主要配料为水果的可食部分、饮用水和白砂糖,均含柠檬酸添加剂。此外,部分添加了维生素C、三

氯蔗糖、阿斯巴甜等,保质期均为24个月,存储条件要求阴凉干燥。碳水化合物占比4%~5%,来自3个生产厂家。

水果罐头生产时会使用一些食品添加剂来增加水果罐头的风味和口感,柠檬酸和维生素C是水果罐头中常用的添加剂。柠檬酸是典型的酸味剂,可保持或改进水果的风味^[25~26],适当剂量对人体无害,维生素C是作为抗氧化剂和营养强化剂添加到罐头中。它们维持着罐内的酸性环境,生产日期3个月时pH范围在3.26~4.31,其中pH最高为荔枝(4.31),最低为山楂(3.26)。

2.2 总锡分析

第一类水果罐头(黄桃、雪梨、杏、菠萝、橘子、苹果、龙眼和葡萄)总Sn含量较高(生产日期3个月时为27.17~183.81 mg/kg,见表1),对应的罐内壁有明显腐蚀斑块(见图1中1~8)。第二类罐头(山楂、椰子、杨梅、草莓、荔枝和枇杷)总Sn含量较低,浓度范围在0.01~0.53 mg/kg,对应的罐内壁光滑无腐蚀斑块(见图1中9~14)。两类罐头锡含量差别较大,已有的研究发现,水果中的锡含量较低,浓度<2 mg/kg^[12,27],第二类疑似非镀锡罐,锡主要来源于水果;下面将主要对第一类罐头进行分析。

GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中规定食品(仅采用镀锡薄板容器包装)中锡的限量值(以Sn计)为250 mg/kg,饮料类为150 mg/kg。本研究的镀锡马口铁包装水果罐头中锡含量在生产日期12个月时为54.56~265.44 mg/kg,其中杏罐头的测定结果已超出限量值(265.44 mg/kg,见表1第2组),虽然加热未引起其他样品超出限量值,但锡含量基本上逐次增加(见表1第3~5组)。

2.2.1 锡含量随储存时间的变化

第1组和2组代表储存3个月和12个月时的罐头,两组锡含量见表1。配对t检验分析,两组差异有统计学意义($t=6.03$, $P<0.05$),锡含量在储存3~12个月之间变化明显,证明储存时间是影响镀层锡显著溶出的因素。

2.2.2 锡含量随加热次数的变化

第2~5组分别代表储存12个月时整罐加热0、1、2和4次的罐头,4组锡含量见表1。采用单因素重复测量方差分析比较4组数据,整体差异有统计学意义($F_1=25.91$, $P_1<0.05$),除3组与4组、4与5组外,其他组间比较差异均有统计学意义。整罐加热会引起锡溶出增加,是引起锡显著变化的因素,加热1次就会使锡含量产生明显变化。

简单线性回归分析发现,除橘子外($F_2=5.08$, $P_2=0.11$),其他7种罐头的加热次数与锡含量的线性模型具有统计学意义($P_2<0.05$)。在一定的范围内,随着加热次数的增加,锡含量会跟着持续增加。

2.2.3 不同罐头锡含量差异比较

单因素方差分析发现,不同罐头中锡含量的总体差

异有统计学意义($F_3=19.04$, $P_3<0.05$), 组间比较后, 杏与其他 7 种水果、黄桃与梨和菠萝、橘子与梨和菠萝之间差异有统计学意义, 引起罐头锡含量差异的因素有多种。

研究发现, 氧化剂(如硝酸盐、铁盐)或去极化剂会增加锡的溶出速度, 罐内空气和溶解氧也是加速锡溶出的因素, 而糖、明胶可能降低锡的溶解速度^[28]。本研究发现, 整罐加热会加快氧化还原反应进程, 提高锡的溶出速度。为了减少锡的大量溶出, 应适当降低罐液酸度, 控制添加剂、防腐剂等的加入量^[12], 减少罐内氧含量, 避免高温储

藏和整罐加热。

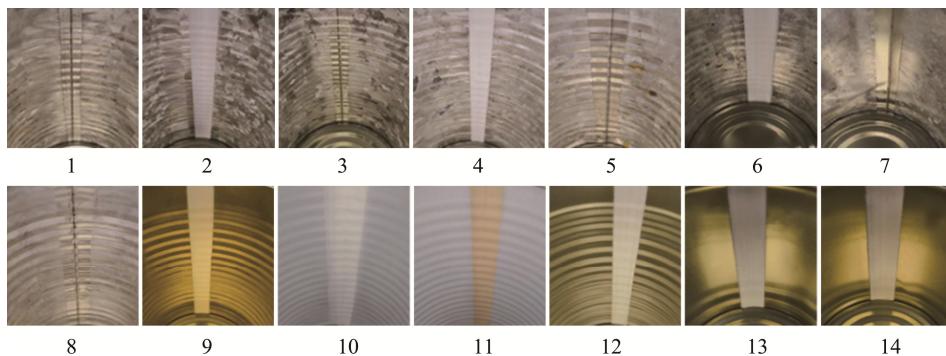
2.2.4 锡含量与罐 pH 的关系

水果罐头的酸度取决于柠檬酸、维生素 C 等添加剂的量, 受水果本身酸度影响较小。8 种罐头各组间 pH 波动较小(3.42~4.62, 见表 2), 经单因素重复测量方差分析, 各组差异无统计学意义($F_1=0.53$, $P_1=0.55$), 即储存或加热不会引起罐内 pH 明显改变。模拟研究^[23~24]发现, pH 为 7 时锡溶出量较低, 酸碱环境会促进锡的溶出, 在酸性环境(pH=4)下, 无论是加热烹饪还是冷藏储存, 锡都会大量溶出。

表 1 各类样品总锡测定结果(mg/kg)
Table 1 Results of total tin concentration of various samples(mg/kg)

	黄桃	梨	杏	菠萝	橘子	苹果	龙眼	葡萄
1 组	27.29 ^a	91.48 ^a	183.81	97.88 ^b	27.17 ^a	44.66 ^{b,c}	62.58 ^{a,c}	52.82 ^{a,c}
2 组	64.60	152.30	265.44	144.70	54.56	116.58	85.31	81.19
3 组*	77.39	171.00	277.58	161.71	52.66	139.61	86.09	90.32
4 组*#	72.88	188.86	290.79	176.37	52.38	149.64	99.46	107.83
5 组#	117.53	191.45	303.76	192.46	60.62	175.41	104.58	116.52
t, P					$t=6.03, P<0.05$			
F_1, P_1					$F_1=25.91, P_1<0.05$			
F_3, P_3					$F_3=19.04, P_3<0.05$			
F_2, P_2	18.01, 0.02	15.30, 0.03	11.26, 0.04	37.00, 0.01	5.08, 0.11	21.47, 0.02	29.20, 0.01	65.79, 0.01

注: t, P 为第 1 组和第 2 组配对 t 检验结果; F_1, P_1 为第 2~5 组单因素重复测量的方差分析结果; *, #相同符号标记组间差异无统计学意义; F_2 和 P_2 为加热次数与 Sn 含量的线性回归分析的统计结果; F_3, P_3 为不同种类罐头锡含量的单因素方差分析结果, a, b, c 相同符号标记的水果罐头之间的差异无统计学意义。



注: 1~8 为黄桃、雪梨、杏、菠萝、橘子、苹果、龙眼、葡萄,
9~14 为山楂、椰子、杨梅、草莓、荔枝和枇杷。

图 1 生产日期 12 个月时罐内壁图

Fig.1 Drawing of the inner wall of the tank within 12 months of the production date

表 2 各类样品的 pH
Table 2 pH values of various samples

	黄桃	梨	杏	菠萝	橘子	苹果	龙眼	葡萄
1 组	3.63	3.67	3.53	3.73	3.51	3.46	4.11	3.54
2 组	3.61	3.80	3.49	3.78	3.59	3.42	4.16	3.64
3 组	3.81	3.70	3.59	3.78	3.65	3.43	4.24	3.60
4 组	3.74	3.67	3.49	3.83	3.55	3.43	4.25	3.68
5 组	3.66	3.64	3.58	3.38	3.54	3.44	4.62	3.67
F_1, P_1					$F_1=0.53, P_1=0.55$			
F_2, P_2					$F_2=1.70, P_2=0.20$			

如图2所示, pH最低的为苹果罐头, 其锡含量并不是8种罐头中最高的, 锡含量最高的杏罐头中pH又与锡含量相对较低的橘子罐头中pH相当, 而pH最高的龙眼罐头中锡含量又明显高于pH较低的橘子罐头。对各种罐头锡含量与pH进行线性回归分析, 结果无统计学意义($F_2=1.70$, $P_2=0.20$), 两者之间没有线性相关性。pH在3.4~4.6之间的差异并不是引起各种罐头锡浓度差异的原因。

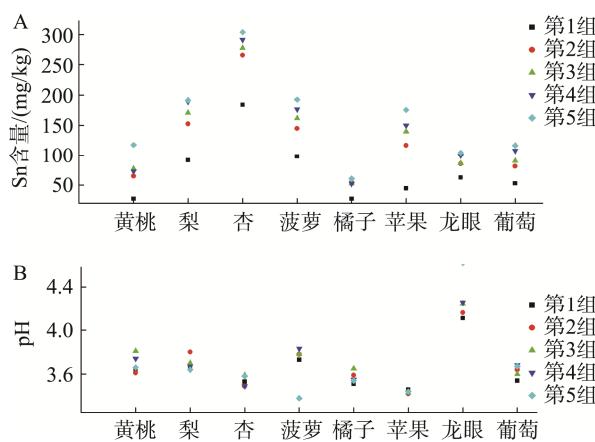


图2 各类样品的锡含量和pH

Fig.2 Tin concentration and pH of various samples

2.3 锡形态分析

本研究所采用的形态分析方法是在李湘等^[21]、冷桃花等^[22]研究的基础上进行改进, 在5种有机锡分析的基础上增加了两种无机锡(Sn[II]和Sn[IV])的分离分析。两种无机锡在乙酸/甲醇溶液中形成乙酸锡和乙酸亚锡而在色谱柱上的得以分离, 在溶液配制和样品提取时采用更高比例的乙酸(4:6)可增加两种无机锡的稳定性。

锡形态分析结果显示(如图3), 溶出的锡以无机形态

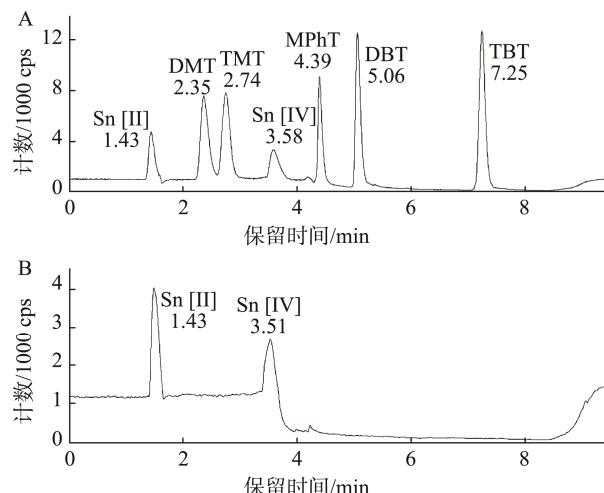


图3 Sn形态标准色谱(A: 50 μg/L 混标)和样品色谱(B)

Fig.3 Tin morphological standard chromatogram (A: 50 μg/L) and sample chromatogram (B)

存在, 主要为二价锡 Sn[II]形态(占70%以上), Sn[IV]占比较小, 未检测到有机形态。一方面, 溶出的无机锡与罐液中的有机酸形成可溶性配合物^[29], 以结合态的形式存在; 另一方面, 有机锡的 Sn-C 键的形成是在特定条件下进行的, 通常需要高温和特定的化学试剂(如烷基铝)^[28]。马口铁包装水果罐头仅在储存和加热条件下不易进行锡和碳链的反应。因此, 溶出的锡以无机形态存在, 既没有沉淀也没有发生反应转化。

3 讨论与结论

不同的包装方式对食品的口感、风味等感官品质和理化特性有着重要影响^[30]。马口铁镀锡一方面可减缓罐体的腐蚀, 延长保质期, 另一方面因镀层锡氧化溶出而使食物免于氧化破坏, 对保护罐头风味和水果外观有一定意义。溶入罐液的无机锡多与有机酸形成配合物或吸附于水果表面, 在食用时先后接触唾液、胃液和肠液, 其pH环境、络合和吸附程度不断改变。有研究发现, 罐头中的无机锡能被吸收的比例很小(约2.8% Sn[II]、0.64% Sn[IV])^[28], 摄入的锡多随粪便排出^[31], 吸收的锡会从血液转移至软组织和骨骼中, 主要通过尿液排出^[32]。由于极低的生物利用度, 摄入高浓度无机锡引起的急性中毒反应多为胃肠道刺激而非全身中毒。有动物实验发现, 中、短期大剂量摄入Sn可引起机体多种元素(如锌、硒)代谢异常、骨钙含量降低(骨锡沉积)、肝肾等多个器官组织酶代谢水平改变等^[33]。其致癌性、遗传毒性、生殖毒性等风险尚无确切证据。

天然食品中锡含量较低, 马口铁镀层锡会缓慢的溶出进入食品中, 随着生产工艺如超薄镀锡、复膜等的出现和改进, 锡的溶出量得到很好的控制。为了降低成本, 市场上仍存在一些食品采用普通镀锡罐包装, 在储存过程中会有大量无机锡溶出, 这在酸性水果罐头中尤为突出。本研究证实了马口铁水果罐头中锡浓度随储存时间和加热次数的增加而明显增加, 这与早期报道的酸性条件、高温会加快镀层锡溶出的结果相符; 此外, 形态分析结果提示溶出锡以无机形态分布, 毒性较低。然而, 因所选罐头中酸度波动较小, 未发现酸度与锡溶出的有效关系; 此外, 不同种类水果罐头中锡含量差异较大的原因尚不明确, 原因可能包括生产中引入的氧化剂、去极化剂、金属离子、溶解氧、明胶等可改变锡溶出的因素以及生产过程或碰撞产生的罐体缺陷等。本研究对马口铁包装水果罐头锡含量的监测有一定的参考价值, 而镀层锡溶出时其他元素尤其是重金属的溶出特征有待进一步研究。

参考文献

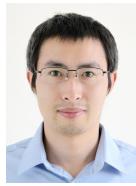
- [1] LEHMLER HJ, GADOGBE M, LIU B, et al. Environmental tin exposure in a nationally representative sample of U.S. adults and children: The national health and nutrition examination survey 2011-2014 [J]. Environ

- Pollut, 2018, 240: 599–606.
- [2] ZAPATA-RESTREPIO LM, HAUTON C, HUDSON MD, et al. Toxicity of tributyltin to the European flat oyster *Ostrea edulis*: Metabolomic responses indicate impacts to energy metabolism, biochemical composition and reproductive maturation [J]. PLoS One, 2023, 18(2): e0280777.
- [3] DAIGNEAULT BW, DE AGOSTINI LJD. Tributyltin chloride exposure to post-ejaculatory sperm reduces motility, mitochondrial function and subsequent embryo development [J]. Reprod Fertil Dev, 2022, 34(12): 833–843.
- [4] BARBOSA KL, DETTOGNI RS, DACOSTA CS, et al. Tributyltin and the female hypothalamic-pituitary-gonadal disruption [J]. Toxicol Sci, 2022, 186(2): 179–189.
- [5] ZHAO G, LIU SJ, GAN XY, et al. Analysis of whole blood and urine trace elements in children with autism spectrum disorders and autistic behaviors [J]. Biol Trace Elem Res, 2023, 201(2): 627–635.
- [6] AMADI CN, ORISH CN, FRAZZOLI C, et al. Association of autism with toxic metals: A systematic review of case-control studies [J]. Pharmacol Biochem Behav, 2022, 212: 173313.
- [7] RAHMAN HH, NIEMANN D, MUNSON-MCGEE SH. Environmental exposure to metals and the risk of high blood pressure: A cross-sectional study from NHANES 20152016 [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2022, 29(1): 531–542.
- [8] MANIA M, REBENIAK M, CHABROS E, et al. The content of lead, cadmium, arsenic, mercury and tin in fruit and their products based on monitoring studies-exposure assessment [J]. Roczn Panstw Zakl Hig, 2021, 72(4): 353–360.
- [9] FILIPPINI T, TANCREDI S, MALAGOLI C, et al. Aluminum and tin: Food contamination and dietary intake in an Italian population [J]. J Trace Elem Med Biol, 2019, 52: 293–301.
- [10] 史兵, 张祥昆. 食品接触用镀锡板如何满足进口国认证要求[J]. 质量与认证, 2022, (2): 84–85.
- SHI B, ZHANG XK. How does the food contact plate meet the certification requirements of the importing country [J]. China Qual Certif, 2022, 2: 84–85.
- [11] 章文灿. 食品制罐材料及制罐工艺的现代进展[J]. 食品工业科技, 2014, 35(7): 40–43.
- ZHANG WC. The modern progress of food canning materials and canning technology [J]. Sci Technol Food Ind, 2014, 35(7): 40–43.
- [12] JAMES VR, PANCHAL HJ, SHAH AP. Estimation of selected elemental impurities by inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS) in commercial and fresh fruit juices [J]. Environ Monit Assess, 2023, 195(11): 1390.
- [13] 顾颖, 洪锦清, 唐明. ICP-MS 法快速筛查婴童用品中有机锡的迁移量[J]. 广东化工, 2021, 48(13): 190–192.
- GU Y, HONG JQ, TANG M. Rapid screening for organotin migration in toy and juvenile products by ICP-MS [J]. Guangdong Chem Ind, 2021, 48(13): 190–192.
- [14] FATHABAD AE, SHARIATIFAR N, MOAZZEN 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 Chem Toxicol, 2018, 115: 436–446.
- [15] 杨俊, 李伟恒, 康丽榕, 等. 微波消解-ICP-OES 法测定水果罐头中的锡[J]. 食品工业, 2015, 36(9): 259–261.
- YANG J, LI WH, KANG LR, et al. Determination of tin in canned fruits by microwave digestion-ICP-MS [J]. Food Ind, 2015, 36(9): 259–261.
- [16] 钱冲, 张梅, 勾新磊, 等. 食品接触材料中 9 种有机锡的检测[J]. 食品科学技术学报, 2021, 39(4): 163–170.
- QIAN C, ZHANG M, GOU XL, et al. Determination of 9 organotins in food contact materials [J]. J Food Sci Technol, 2021, 39(4): 163–170.
- [17] 李煜, 徐辅明. 气相色谱-质谱联用法测定皮革和毛皮中有机锡化合物[J]. 中国标准化, 2021, 22: 249–252.
- LI Y, XU FM. Determination of organic tin compounds in leather and fur by gas chromatography -mass spectrometry [J]. China Stand, 2021, 22: 249–252.
- [18] 杨清华, 张卫兵, 尹丽君, 等. GC-MS 测定牛乳及含乳饮料中有机锡含量的分析研究[J]. 食品科技, 2021, 46(10): 306–310.
- YANG QH, ZHANG WB, YIN LJ, et al. Determination of 4 organotins in milk and dairy drinks by GC-MS [J]. Food Sci Technol, 2021, 46(10): 306–310.
- [19] 洪华, 阚晓丽, 张茜. 有机锂试剂衍生化-GC-MS 法检测木质食品包装材料中有机锡化合物[J]. 江苏科技信息, 2021, 9: 50–52.
- HONG H, KAN XL, ZHANG Q. Determination of organotin compounds in wood food packaging materials by organic lithium derivatization-GC-MS [J]. Jiangsu Sci Technol Inf, 2021, 9: 50–52.
- [20] 张彩凤. 超高效液相色谱-串联质谱法测定饮用水中 6 种有机锡[J]. 化学分析计量, 2021, 30(10): 33–36, 41.
- ZHANG CF. Determination of six organotins in drinking water by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chem Anal Meter, 2021, 30(10): 33–36, 41.
- [21] 李湘, 余晶晶, 李冰, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子质谱法分析海洋沉积物中有机锡的形态[J]. 分析化学, 2011, 39(9): 1400–1405.
- LI X, YU JJ, LI B, et al. Simultaneous determination of organotin compounds in marine sediments by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2011, 39(9): 1400–1405.
- [22] 冷桃花, 陈贵宇, 段文锋, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子质谱法分析水产品中有机锡的形态[J]. 分析化学, 2015, 43(4): 558–563.
- LENG TH, CHEN GY, DUAN WF, et al. Speciation analysis of organotins in aquatic products by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2015, 43(4): 558–563.
- [23] 王剑飞, 李春江, 刘胤璇. 锡茶罐中锡的迁移行为分析[J]. 理化检验-化学分册, 2021, 57(1): 15–19.
- WANG JF, LI CJ, LIU YX. Migration behavior of tin in tin tea pots [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2021, 57(1): 15–19.
- [24] BANAVI P, SADEGHI E, GARAVAND F, et al. Release behavior of metals from tin-lined copper cookware into food simulants during cooking and cold storage [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2020, 27(31): 38591–38601.
- [25] 康红霞, 张永星, 王艺璇, 等. 不同风味人参果软罐头及低糖罐液的研制[J]. 现代食品, 2022, 28(13): 72–75.
- KANG HX, ZHANG YX, WANG YX, et al. Development of soft canned ginseng fruits with different flavors and low sugar canned liquid [J]. Mod Food, 2022, 28(13): 72–75.
- [26] 李官丽, 罗杨合, 黄凤媚, 等. 即食马蹄软罐头关键加工工艺优化[J].

- 食品研究与开发, 2023, 44(16): 93–99.
- LI GL, LUO YH, HUANG FM, *et al.* Optimization of key processing conditions of ready-to-eat soft canned Chinese water chestnut [J]. Food Res Dev, 2023, 44(16): 93–99.
- [27] MANIA M, REBENIAK M, CHABROS E, *et al.* The content of lead, cadmium, arsenic, mercury and tin in fruit and their products based on monitoring studies-exposure assessment [J]. Roczn Panstw Zasl Hig, 2021, 72(4): 353–360.
- [28] BLUNDEN S, WALLACE T. Tin in canned food: A review and understanding of occurrence and effect [J]. Food Chem Toxicol, 2003, 41(12): 1651–1662.
- [29] WEBER G. Speciation of tin in lemon juice: An example of trace metal speciation in food [J]. Anal Chim Acta, 1987, 200(1):79–88.
- [30] 陈晓玲, 管维良, 侯东园, 等. 不同包装方式对苹果-蟠桃纸的感官品质和理化特性的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(9): 2956–2963.
- CHEN XL, GUAN WL, HOU DY, *et al.* Effects of different packaging methods on the sensory qualities and physical and chemical properties of apple-flat peach leather [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(9): 2956–2963.
- [31] GADOGBE M, BAO W, WELS BR, *et al.* Levels of tin and organotin compounds in human urine samples from Iowa, United States [J]. J Environ Sci Health A, 2019, 54(9): 884–890.
- [32] MARTINEZ-MORATA I, SOBEL M, TELLEZ-PLAZA M, *et al.* A state-of-the-science review on metal biomarkers [J]. Curr Environ Health Rep, 2023, 10(3): 215–249.
- [33] WINSHIP KA. Toxicity of tin and its compounds [J]. Adverse Drug React Acute Poison Rev, 1988, 7(1): 19–38.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)

作者简介



张 珂, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为无机元素形态分析。

E-mail: 406400216@qq.com