

海地瓜中重金属快速脱除方法的研究

陈 博, 娄永江*, 樊 琳, 陈小芳

(宁波大学 海洋学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 为缩短柠檬酸法脱除海地瓜体壁重金属的处理时间,采用柠檬酸浸泡结合穿刺,真空和分段处理的方法来脱除海地瓜中的有害重金属。实验结果表明,穿刺结合分段浸泡处理可以快速脱除海地瓜体壁中的重金属,当浸泡时间到达 12 h 时,Pb 脱除率达 88.71%,As 脱除率达 90.69%,重金属 Pb,As,Cr,Cd 含量均达 GB 2762 食品安全国家标准中对食品污染物的限量要求;真空结合分段浸泡处理也可以快速脱除重金属,当浸泡时间到达 12 h 时,Pb 脱除率达 86.93%,As 脱除率达 86.13%,各重金属含量也达到相关标准要求。

关键词: 海地瓜;重金属;柠檬酸

中图分类号: TS 254.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2016)07—0765—05

Quick Removal of Heavy Metals from *Acaudina molpadioides*

CHEN Bo, LOU Yongjiang*, FAN Lin, CHEN Xiaofang

(School of Marine Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The study aimed to combine the citric acid soaking with puncture, vacuum pumping and sub-immersion to shorten the time for the removing of heavy metals from *Acaudina molpadioides*. Results showed that the combination of puncture and sub immersion resulted in a quick removal of heavy metals with removal rates of 88.71% and 90.69% for Pb and As and the contents of Pb, As, Cr and Cd meeting the limit requirements in GB 2762 at the immersion up to 12 h. The combination of vacuum and sub immersion could also quickly removed heavy metals and when the immersion time reached 12 h, the removal rates of Pb and As were 86.93% and 86.13%, respectively, and the contents of heavy metals were also within the limits.

Keyword: *Acaudina molpadioides*, heavy metals, citric acid

海地瓜 (*Acaudina molpadioides*), 俗称香参, 主要生长在中国东海海域从潮间带到水深 80 m 的海底软泥中, 其资源储量丰富, 营养价值可与辽参媲美^[1]。但长期在海底污泥中生存及以受污染严重的藻类为食, 其体表重金属严重超标, 故在民间仅视为低值海参, 其资源尚未得到充分开发。目前海地

瓜重金属的脱除方法有磨皮法^[2]、EDTA 吸附法^[3]、木瓜蛋白酶水解法^[2]等, 但不是脱除效率低就是生产成本高。单恩莉等^[3]将酶法与柠檬酸法结合, 重金属脱除效果较好, 但是此法处理周期长, 加工条件难以控制。所以, 寻找一种高效, 低廉, 快速的重金属脱除方法, 同时保障海地瓜食用安全, 对海地瓜产

收稿日期: 2014-12-23

基金项目: 国家海洋局海洋公益性行业科技专项(2013418013)。

* 通信作者: 娄永江(1965—), 男, 浙江绍兴人, 农学硕士, 教授, 主要从事水产品加工研究。E-mail: louyongjiang@nbu.edu.cn

业的进一步发展具有巨大意义。

柠檬酸具有很强的金属螯合能力^[4],单恩莉等^[3]报告采用质量分数 1%柠檬酸可有效脱除海地瓜体壁中的重金属,且生产条件易于控制,成本低,但处理时间需 48 h 以上。作者对柠檬酸法进行了优化研究,为海地瓜产业化打下基础。

1 材料与方法

1.1 主要材料

东海海地瓜:鲜活海地瓜(条长 20~25 cm,条重 1 000~1 500 g),剖开腹部,取出内脏,清洗干净,沥水 5 min,在-28 ℃下速冻至中心温度-15 ℃,镀冰衣后于-18 ℃冰箱中保存备用。

1.2 主要仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪:2100DV, Perkin Elmer 公司产品;微波消解仪:GEM-MARS, GEM corporation 公司产品;超声波清洗仪:KQ-100DB 型,昆山市超声仪器有限公司产品。

1.3 试验方法

1.3.1 pH 的配制 将 25 g 的无水柠檬酸加入到 1 L 蒸馏水中,充分搅匀后,其 pH 值接近 2。用 pH 计测量后,根据测量结果,加水或柠檬酸进行微调,直至配制成 pH=2 的柠檬酸溶液。再取若干 pH=2 的柠檬酸溶液,加水调 pH 至 3,4,5,6。

1.3.2 海地瓜重金属脱除 流动水解冻预处理后的海地瓜,分别用 pH 2,3,4,5,6,7 的柠檬酸溶液在液料质量体积比 1 g:1 mL 条件下处理海地瓜 6 h 及将海地瓜浸没于 pH=2 的柠檬酸,液料质量体积比 1 g:1 mL 条件下处理 1~48 h,取出,沥干,测定其重金属含量。

1.3.3 海地瓜穿刺处理 流动水解冻预处理后的海地瓜,用直径 0.5 mm 的钢针穿刺海地瓜体壁,其穿刺密度为 150 000~250 000 针/m²,接着按质量体积比 1 g:1 mL 浸泡在 pH=2.0 的食品级柠檬酸溶液中 10 h。

1.3.4 海地瓜真空处理 将海地瓜按料液质量体积比 1 g:1 mL 浸泡在 pH=2.0 的食品级柠檬酸溶液中,置于真空干燥箱中,设定真空度为 0.05 MPa,浸泡 10 h,测定 1~10 h 内其重金属含量。

1.3.5 海地瓜分段浸泡处理 将海地瓜按料液质量体积比 1 g:1 mL 浸泡在 pH=2.0 的食品级柠檬酸溶液中,每隔 6 h 更换柠檬酸溶液,前后更换 3 次。

将海地瓜用针头穿刺处理,再按料液质量体积比 1 g:1 mL 浸泡在 pH=2.0 的食品级柠檬酸溶液中,每隔 3 h 更换柠檬酸溶液,前后更换 3 次。将海地瓜按料液质量体积比 1 g:1 mL 浸泡在 pH=2.0 的食品级柠檬酸溶液中,置于真空干燥箱中,设定真空度为 0.05 MPa,每隔 4 h 更换柠檬酸溶液,前后更换 2 次。

1.3.6 重金属检测 将处理后的海地瓜切碎,于 101~105 ℃烘箱内烘至恒重,取 0.2 g 放入微波消解管中,加入 6 mL 浓硝酸,用微波消解仪消解 45 min,微波消解程序见表 1。消解过后,冷却并定容至 25 mL,放置过夜,过滤得滤液。滤液通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)检测其中的重金属含量。

表 1 微波消解程序

Table 1 Procedure of microwave digestion

程序	温度/℃	时间/min	升温时间/min
步骤 1	145	5	5
步骤 2	170	10	5
步骤 3	190	15	5

2 结果与讨论

2.1 柠檬酸脱除海地瓜中重金属的效果

由表 2 可知,海地瓜体壁中 Pb 和 As 含量严重超标,Cr 含量在正常范围内但也仍偏高。海地瓜常年生长在海底淤泥中,其体表会分泌一种富含氨基酸和胶原蛋白的粘液,这种粘液与海底淤泥中泥沙牢固的结合,形成了一层含有有害重金属的硬质污垢层,导致其重金属含量严重超标^[2]。

比较可见,柠檬酸对海地瓜重金属的有良好的脱除效果。Cr、As、Pb、Cd 的脱除率分别为 52.76%、63.27%、64.33%、95%以上。其中,Cr、Cd、Pb 已达我国食品中主要的重金属限量标准,而 As 含量仍严重超标。可见,柠檬酸具有较好的螯合重金属的作用,是一种优良的重金属脱除剂。但经简单处理后的海地瓜 Cr、As、Pb 仍超标。柠檬酸法脱除海地瓜中重金属的效果有待进一步研究。

2.2 不同 pH 和处理时间下柠檬酸对重金属脱除的影响

在处理时间 6 h 时,比较不同 pH 对海地瓜重金属的脱除效果,结果见图 1,在 pH>4 时,海地瓜中 Pb、As、Cr 含量变化不大,当 pH<4 时,重金属含量逐渐减少,可见,pH 越低越利于重金属的脱除。

表2 柠檬酸脱除海地瓜中重金属效果比较($n=5, x \pm s$)

Table 2 Effects of citric acid methods on the removal of heavy metals from *Acaudina molpadioides* ($n=5, x \pm s$) mg/kg

重金属	鲜海地瓜	柠檬酸处理	GB2762	NY5328	NY/T1514	GB2733
铅	2.193 2 $\pm$ 0.044 2	0.782 1 $\pm$ 0.066 1	≤ 1.0	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5
砷	3.498 1 $\pm$ 0.062 1	1.284 8 $\pm$ 0.082 2	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5
铬	1.119 6 $\pm$ 0.022 3	0.528 9 $\pm$ 0.032 9	≤ 2.0	ND	ND	ND
镉	0.024 1 $\pm$ 0.009 3	—	≤ 2.0	≤ 0.5	≤ 0.5	ND

注:柠檬酸 pH=2.0,处理时间 12 h,—未检出,ND 为无规定,重金属质量分数按鲜质量记

因为,当 pH=2 时,柠檬酸对 Pb,As,Cr 的螯合值 K 相对较高,此时柠檬酸可以螯合更多的重金属离子,为此选择 pH=2 的柠檬酸作为脱除剂。

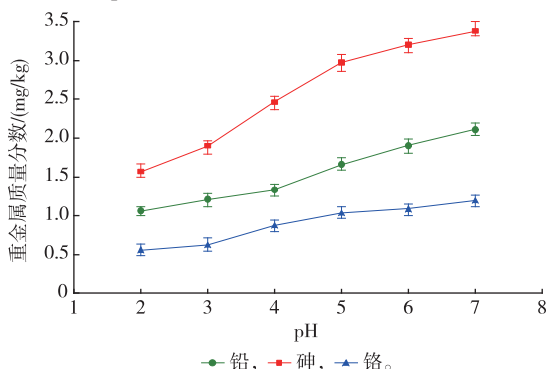


图1 不同 pH 对海地瓜重金属脱除效果比较(时间 6 h)

Fig. 1 Effects of pH values on the removal of heavy metals(6 h)

在 pH=2 时,比较不同处理时间对海地瓜重金属的脱除效果,结果见图 2,在 1~6 h,3 种重金属含量相对快速地下降,6 h 之后,下降趋势趋于平缓,但仍有脱除效果。可见,处理时间越长,海地瓜体壁重金属脱除效果越好。单恩莉等^[3]研究发现,重金属不仅存在于海地瓜表皮,在体壁内部还有大量 Pb,As 存在。并且海地瓜体壁结构十分致密,处理 6 h 后,柠檬酸便难以渗透进海地瓜体壁内,在体壁内部只有少量柠檬酸与重金属螯合,所以重金属含量的下降趋势趋于平缓。当柠檬酸浸泡时间多于 48 h 时,海地瓜体壁中 Pb,As 轻微超标,而 Cr 可以达中国食品中主要重金属的限量标准,故仅就 Pb,As 做进一步研究。

2.3 穿刺,真空及重复浸泡方法比较

由上图 3,4 可见,海地瓜中重金属 As,Pb 在穿刺处理 3 h 内含量下降最快,3 h 后下降幅度趋缓;在真空处理下,3 h 内,海地瓜重金属 As,Pb 含量下降慢于穿刺处理,4 h 后下降幅度趋缓;在普通处理下,3 h 内,海地瓜重金属 As,Pb 含量下降最慢,于 6

h 后下降幅度才趋缓。在处理 6 h 后,3 种处理方法的重金属脱除率大致相同。可见穿刺处理在 3 h 内优于其他两种方法,可能是由于穿刺处理增大了柠檬酸与海地瓜的接触面积,加速柠檬酸的渗透,但是海地瓜肌肉具有很强的弹性,在处理一段时间后柠檬酸的渗透又趋于缓慢,仅和酸液接触的部分与柠檬酸螯合。在长时间处理下,3 种方法的效果差别不大,它们都无法快速有效的脱除海地瓜体壁内的重金属。

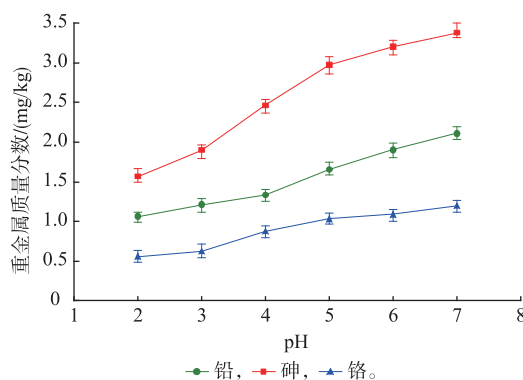


图2 不同处理时间对海地瓜重金属脱除效果比较(pH=2)

Fig. 2 Effect of processing time on the removal of heavy metals(pH=2)

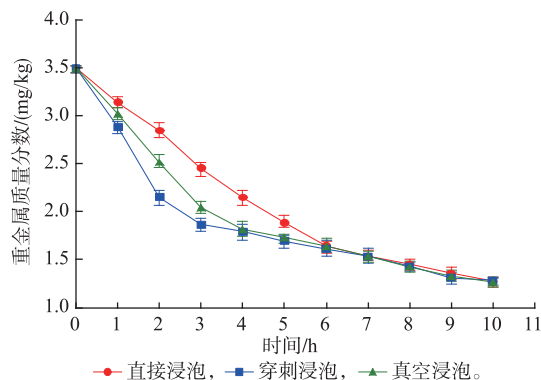


图3 柠檬酸浸泡方法对海地瓜重金属 As 的脱除效果

Fig. 3 Effects of three citric acid soaking methods on the removal of As

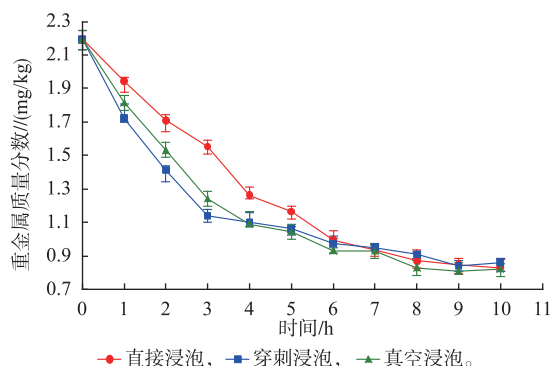


图4 柠檬酸处理方法对海地瓜重金属 Pb 的脱除效果

Fig. 4 Effects of three citric acid soaking methods on the removal of Pb

2.4 分段浸泡处理

分段浸泡处理通过频繁更换柠檬酸液,一方面加快了海地瓜体壁致密结构在酸性条件下的降解,加速了柠檬酸的渗透,另一方面它也使金属离子与柠檬酸整合的电离平衡点向生成物方向移动,从而提高了海地瓜体壁重金属脱除的效率。

如图5,海地瓜在每6 h换一次柠檬酸浸泡液条件下,重金属 As、Pb 含量迅速下降,在24 h后达到我国主要的食品污染物限量标准,重金属脱除率分别达88.82%和89.15%,但此法处理时间偏长。

将海地瓜进行穿刺处理,用柠檬酸浸泡,每3 h换一次柠檬酸浸泡液,由图6可知,海地瓜中重金属 As、Pb 在穿刺与分段浸泡结合处理下,重金属 As、Pb 含量迅速下降,海地瓜 As、Pb 含量在12 h后达到我国主要的食品污染物限量标准,重金属脱除率分别为90.69%,88.71%。

将海地瓜进行真空处理,用柠檬酸浸泡,每4 h换一次柠檬酸浸泡液,由图7可知,海地瓜中重金属 As、Pb 在真空结合分段浸泡条件下,重金属 As、Pb 含量也迅速下降,海地瓜 As、Pb 含量在12 h后达到我国主要的食品污染物限量标准,重金属脱除率分别为86.13%,86.93%。

可见,分段浸泡可以更好的脱除海地瓜中重金属,可以达到快速脱除海地瓜体壁中重金属的作用。其中穿刺结合重复浸泡效果最好,真空结合重复浸泡其次。它们都可以在12 h内脱除重金属至相关标准,保证海地瓜的食用品质和安全。

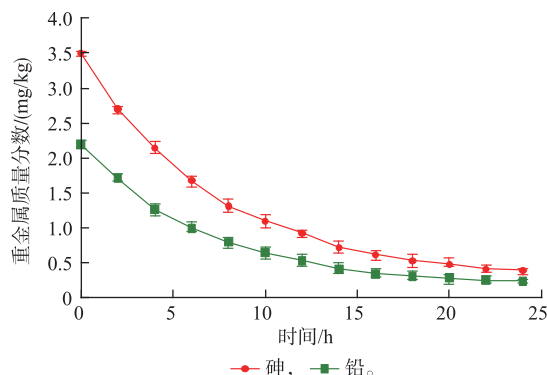


图5 海地瓜分段浸泡处理效果比较

Fig. 5 Effect of sub immersion on the removal of heavy metals

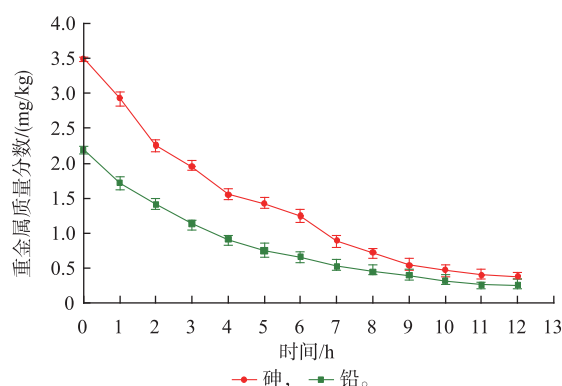


图6 穿刺浸泡海地瓜分段浸泡处理效果比较

Fig. 6 Effect of puncture combined with sub immersion on the removal of heavy metals

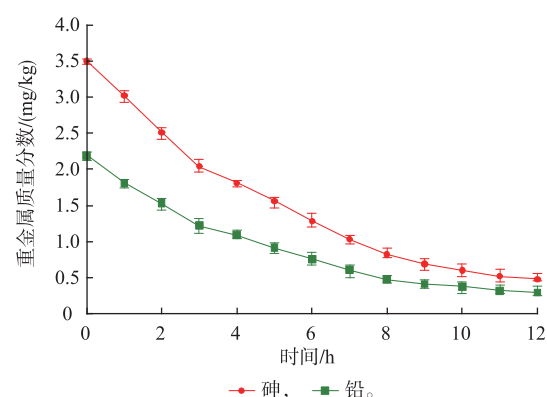


图7 真空浸泡海地瓜分段浸泡处理效果比较

Fig. 7 Effects of vacuum pumping combined with sub immersion on the removal of heavy metals

3 结 语

海地瓜机体中多种重金属离子超标,且由于其体壁结构致密,普通方法难以脱除海地瓜体壁内的

重金属。柠檬酸能螯合多种重金属离子,可以很好地脱除 Pb,As,Cr,Cd 等有害重金属。作者选用柠檬酸作为重金属脱除剂,在柠檬酸溶液 pH 为 2.0 时,分析比较了常规浸泡处理,穿刺处理,真空处理 3 种方法,知穿刺处理优于真空处理和常规浸泡处理。穿刺结合分段浸泡处理可以快速脱除海地瓜体壁中重金属,当浸泡时间到达 12 h 时,Pb 脱除率达 88.71%,As 脱除率达 90.69%,重金属 Pb,As,Cr,Cd

含量均达到我国主要的食品污染物限量标准。真空结合分段浸泡处理也可以快速脱除海地瓜体壁中重金属,当浸泡时间到达 12 h 时,Pb 脱除率达 86.93%,As 脱除率达 86.13%,各重金属含量也可以达到相关标准要求。采用柠檬酸脱除重金属的方法,简便,高效,可以在食品加工工艺研究中进一步推广。

参考文献:

- [1] 伏伟华,吴凤梧,戚宝凤,等. 海地瓜与海参营养成分的比较[J]. 中国海洋药物,1991(2):39-41.
FU Weihua, WU Fengwu, QI Baofeng, et al. The comparison of the nutritional components of hai digua and hai shen[J]. **Chinese Journal of Marine Drugs**, 1991(2):39-41. (in Chinese)
- [2] 苏来金,徐仰丽,徐凤鑫,等. 白肛海地瓜重金属分布规律及去除方法探讨[J]. 食品研究与开发,2012,33(3):126-129.
SU Laijin, XU Yangli, XU Fengxin, et al. Preliminary studies on distribution and removal method of heavy metals in *Acaudina leucoprocta*[J]. **Food Research and Development**, 2012, 33(3):126-129. (in Chinese)
- [3] 单恩莉,林赛君,薛亚平,等. 东海乌参重金属脱除工艺的研究[J]. 食品工业科技,2013,16(34):239-244.
SHAN Enli, LIN Saijun, XUE Yaping, et al. Study on technology of removing heavy metals from east sea cucumber (*Acaudina leucoprocta*) [J]. **Science and Technology of Food Industry**, 2013, 16(34):239-244. (in Chinese)
- [4] 徐彩云,苏秀榕,李妍妍,等. 海地瓜的营养成分及其降血脂功能[J]. 营养学报,2009(4):384-387.
XU Caiyun, SU Xiurong, LI Yanyan, et al. The nutrients constituents of *Acaudina leucoprocta* and its hypolipidemic effect[J]. **Acta Nutrimenta Sinica**, 2009(4):384-387. (in Chinese)
- [5] 苏秀榕,娄永江,常亚青,等. 海参的营养成分及海参多糖的抗肿瘤活性的研究[J]. 营养学报,2003,25(2):181-182.
SU Xiurong, LOU Yongjiang, CHANG Yaqing, et al. Study on the nutritional components and the antineoplastic activity of polysaccharides of sea cucumber[J]. **Acta Nutrimenta Sinica**, 2003, 25(2):181-182. (in Chinese)
- [6] 娄永江,丁仲仲,赵一霖,等. 微波消解-ICP-AES 法测定坛紫菜中重金属及近年坛紫菜金属污染调查[J]. 食品与生物技术学报,2014,33(9):981-986.
LOU Yongjiang, DING Zhongzhong, ZHAO Yilin, et al. Determination of porphyra haitanensis by microwave digestion-ICP-AES method and investigation their contaminations [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2014, 33(9):981-986. (in Chinese)
- [7] 王洪涛,付学军,申京宇,等. 海参多肽、多糖综合提取工艺条件的优化[J]. 食品与生物技术学报,2006,25(6):83-86.
WANG Hongtao, FU Xuejun, SHEN Jingyu, et al. Optimization of technology for synthetic extraction of polypeptide and polysaccharide of sea cucumber[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2006, 25(6):83-86. (in Chinese)
- [8] 张道来,周明,陈军辉,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定市售海参中 5 种有毒元素[J]. 微量元素与健康研究,2009,26(6):41-43,52.
ZHANG Daolai, ZHOU Ming, CHEN Junhui, et al. Determination of five poisonous elements in holothurian sold on the market by microwave digestion with ICP-MS[J]. **Studies of Trace Elements and Health**, 2009, 26(6):41-43, 52. (in Chinese)
- [9] 陈青,徐志斌,励建荣. 东海海参木瓜蛋白酶法脱皮工艺研究[J]. 中国食品学报,2010,10(4):81-87.
CHEN Qing, XU Zhibin, LI Jianrong. Study on the technology of sea cucumber peeling by papain method [J]. **Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology**, 2010, 10(4):81-87. (in Chinese)
- [10] 汪楠楠. 柠檬酸和 EDTA 对铜污染土壤中吊兰生长的影响[D]. 芜湖:安徽师范大学,2012.