

微波消解-原子吸收法测定不同条件下返青箬叶中铜离子的迁移情况

陈召桂*, 朱玲琳, 张 路

(浙江五芳斋实业股份有限公司, 嘉兴 314031)

摘要: 目的 探究返青箬叶中的铜离子向不同米处理方法包裹制成的粽子的迁移情况。**方法** 采用的箬叶样品经5%的硫酸铜溶液浸泡处理后制成返青箬叶, 包裹经8种不同方法处理的粳糯米后经烧煮、冷却、抽真空、速冻等加工工艺, 再由微波消解-原子吸收法测定粽子中的铜离子含量。**结果** 未经硫酸铜浸泡的箬叶包制的白米粽中铜离子含量为1.17 mg/kg, 此组为对照组, 且该组中铜离子的含量作为本次实验铜离子含量的本底值; 8组实验组中, 高盐10%组的粽子铜离子含量最高, 为20.63 mg/kg; pH 9组的粽子铜离子含量最低为1.69 mg/kg。**结论** 在高盐条件下, 返青箬叶中的铜离子不适合与高盐食品直接接触, 铜离子会向食品中大量迁移, 可能造成铜离子摄入过量。

关键词: 铜离子; 迁移; 箬叶; 粽子

Determination of copper ion migration in regreen *Indocalamus* leaves under different conditions by microwave digestion and atomic absorption spectrometry

CHEN Zhao-Gui*, ZHU Ling-Lin, ZHANG Lu

(Zhejiang Wufangzhai Industry Co., Ltd., Jiaxing 314031, China)

ABSTRACT: Objective To explore the migration of copper ions in the regreen *Indocalamus* leaves to the different rice treatment methods. **Methods** The samples of *Indocalamus* leaves were soaked in 5% copper sulfate solution to make regreen *Indocalamus* leaves. The wrapped *Japonica Glutinous* rice was treated in 8 different ways and then processed by boiling, cooling, vacuum extraction and quick freezing. Ultimately, the copper ion in zong-zi was determined by microwave digestion and atomic absorption spectrometry (AAS). **Results** The content of copper ion in zong-zi of white rice wrapped by *Indocalamus* leaves without copper sulphate immersion was 1.17 mg/kg as the control group, which was used as the background value of copper ion content in this experiment. The content of copper ion in zong-zi in 10% high-salty group was the highest in 8 experimental groups, which was 20.63 mg/kg. The content of copper ion in zong-zi in pH 9 group was the lowest, which was 1.69 mg/kg. **Conclusion** Copper ions in the regreen *Indocalamus* leaves are not suitable for directly contact with high-salty food under high salt conditions, and the copper ions can migrate to high-salty food in large quantities, which may lead to excessive intake of copper ions.

KEY WORDS: copper ion; migration; *Indocalamus* leaf; zong-zi

*通讯作者: 陈召桂, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。Email: zhaoguochen0421@126.com

*Corresponding author: CHEN Zhao-Gui, Master, Senior Engineer, Zhejiang Wu Fang Zhai Industry Co., Ltd. No.2946, West Zhongshan Road, Xiuzhou District, Jiaxing 314031, China. Email: zhaoguochen0421@126.com

1 引言

粽子已是我国几千年来的一种传统习俗节令食品。粽叶是制作粽子必不可少的材料,最常见的是箬叶。箬叶为禾本科(Graminales)竹亚科(Bambusoideae)箬竹属(*Indocalmus*)植物叶的总称,现在不仅能用于包裹粽子,还可用于包装其他食品,甚至作为餐桌上的装饰及食物的陪衬^[1]。一般情况下,箬叶的采摘时间在每年的6月~10月,而箬叶的使用基本在端午节前,因此通常情况下都是使用前一年采摘的箬叶。目前来说,箬叶的保存方式是烘干保存、冰鲜冷冻保存以及化学处理保存3种。前2种保存的箬叶,粽子经高温蒸煮后,会失去天然的鲜绿色,变为浅黄色;而化学处理方法是箬叶经硫酸铜或氯化铜等浸泡后,大量铜离子与箬叶中的叶绿素反应生成绿色的叶绿素-铜金属络合物,使已失去原色泽的箬叶得以恢复鲜绿色,深受部分消费者的喜爱^[2,3]。但是这种处理方式,很可能导致箬叶中吸附的铜含量较高,在与食品接触后迁移到食品中,引起食用者铜中毒。因此,本研究通过模拟处理的返青箬叶在不同条件下(高油、高盐、高糖、pH)和不同工艺下(二次加热和冷冻),返青箬叶包裹的粽子中铜离子迁移变化,结果由微波消解-原子吸收法测定^[4,5]并与正常条件下进行比较,为规范返青箬叶在食品加工中的使用范围提供了依据。

2 材料与方法

2.1 实验仪器

240DUO 安捷伦原子吸收分光光度计(美国安捷伦科技有限公司);PyNN120158 微波消解仪(美国培安公司)。

2.2 材料与试剂

Cu 微量元素标准溶液(100 mL/L, 环保部标准样品研究所);硝酸(CMOS, 沃凯国药集团化学试剂有限公司);无水硫酸铜(分析纯, 安徽三元铜业科技有限公司);实验用水为超纯水;箬叶产地为安徽省;米为粳糯米,产地为黑龙江省五常市。

2.3 分析方法

采用 GB 5009.13-2017《食品安全国家标准 食品中铜的测定》^[6]第一法石墨炉原子吸收光谱法。

2.4 样品处理

铜离子标准溶液箬叶,将箬叶浸入5%硫酸铜溶液中,浸泡24 h后取出,用水反复清洗干净,抽取50张放入70℃烘箱中烘干。粳糯米,用水浸泡过夜,分成8组实验组,每组又分为真空、速冻、新鲜3种包装形式(见表1),共计24组。8种处理方法见表2,另设置对照组,即箬叶不

经硫酸铜浸泡,使用纯水浸泡的粳糯米进行包裹。

表 1 包装形式
Table 1 Packaged form

包装形式	包装方法
真空粽	经包裹烧煮冷却后装入高温蒸煮袋内,抽真空后再进行高温高压灭菌
速冻粽	经包裹烧煮冷却后经过-30℃速冻隧道,冷冻保存
新鲜粽	经包裹烧煮冷却后25℃以下保存

表 2 处理方法
Table 2 Processed from

组别	米处理方法
高糖 20%	700 g 米与 140 g 食用白糖混合均匀
高油 5%	700 g 米与 35 g 食用菜籽油混合均匀
高油 10%	700 g 米与 70 g 食用菜籽油混合均匀
高油 20%	700 g 米与 140 g 食用菜籽油混合均匀
高盐 10%	700 g 米与 70 g 食用盐混合均匀
pH 6	700 g 米与新鲜番茄汁混合均匀,调节 pH 至 6.0
pH 9	700 g 米与小苏打混合均匀,调节 pH 至 9.0
白米组	除泡水外无处理

3 结果与分析

本实验采用的定量方法为 GB 5009.13-2017《食品安全国家标准 食品中铜的测定》^[6]第一法石墨炉原子吸收光谱法,标准曲线的相关系数 $r^2=0.9997$,实验结果置信度高。实验结果见表3及图1。

3.1 箬叶在硫酸铜浸泡处理后的风味对照

对照组箬叶未经硫酸铜浸泡,经煮制后,箬叶颜色呈黄绿色,整体颜色偏暗,带有箬叶香气;实验组7组粽子,箬叶呈鲜绿色,颜色清亮,箬叶香气较对照组偏淡。

3.2 包装形式对返青箬叶中铜离子迁移量的影响

对照组与白米组粽子的铜离子含量接近,对照组为1.04~1.50 mg/kg,平均值1.17 mg/kg,此为本次实验粽子中铜离子含量的本底值;白米组为0.98~1.31 mg/kg,平均值1.16 mg/kg。新鲜粽、速冻粽、真空粽3种包装形式差异不明显。箬叶经硫酸铜浸泡,清洗烘干,包制白米的粽子箬叶中的铜离子的含量与本底值接近,迁移量小。新鲜粽的铜离子含量平均值为11.33 mg/kg,真空粽的铜离子含量平均值为9.38 mg/kg,速冻粽的铜离子含量平均值为7.76 mg/kg。新鲜粽、速冻粽、真空粽3种包装形式中,新鲜粽的铜离子迁移量在实验组中均比速冻粽与真空粽大。

表 3 不同处理方法粽子中的铜离子含量(mg/kg)
Table 3 Content of copper ion in zong-zi with different treatment methods (mg/kg)

实验组别	新鲜	平均值	真空	平均值	速冻	平均值
对照	1.10		1.23		1.23	
	1.04	1.07	1.50	1.26	1.23	1.18
	1.06		1.05		1.08	
白米	1.00		1.25		1.16	
	1.35	1.12	1.08	1.21	0.98	1.15
	1.01		1.31		1.30	
10%盐	19.50		21.00		19.00	
	18.80	20.73	14.50	18.70	23.40	19.17
	22.80		20.60		15.10	
20%糖	10.80		4.54		5.50	
	10.88	10.42	3.84	4.54	10.40	7.81
	9.57		5.25		7.52	
5%油	10.60		4.93		4.54	
	8.84	10.75	5.22	5.54	3.93	5.34
	12.80		6.46		7.54	
10%油	5.38		7.68		4.60	
	13.70	10.99	6.50	7.06	6.33	5.79
	13.90		7.00		6.44	
20%油	11.5		8.33		6.6	
	15.6	11.73	9.36	9.46	7.08	6.87
	8.08		10.7		6.94	
pH 9	1.18		1.1		1.4	
	1.31	1.20	1.51	1.40	0.99	1.12
	1.12		1.58		0.98	
pH 6	9.59		12.08		5.1	
	8.12	9.21	15.1	11.44	5.92	4.89
	9.91		10.8		3.66	

3.3 米处理方法的不同对铜离子迁移量的影响

对照组与 8 组实验组中, 10%高盐组的粽子铜含量最高, 为 10.50~23.40 mg/kg, 平均值为 20.63 mg/kg, 约为本底值的 20 倍。pH 9 组的粽子铜含量最低, 为 0.98~1.51 mg/kg, 平均值为 1.69 mg/kg, 接近粽子中铜离子含量的本底值。

4 结论与讨论

本次实验采用微波消解-原子吸收法测定粽子中铜离子的含量。发现硫酸铜浸泡箬叶后, 箬叶颜色鲜亮, 但是箬叶香气较浅, 缺少粽子本身应具有的风味和滋味^[7]。硫酸铜浸泡处理后的箬叶, 包裹未经处理的梗糯米后, 经烧煮、冷却、速冻、高温高压灭菌不会对箬叶中的铜离子迁移量造成影响, 且箬叶中的铜离子不会向未经处理的梗糯米迁移。

8 组实验组中, 新鲜粽的铜离子迁移量均比速冻粽与真空粽大。速冻粽与真空粽是在新鲜粽的基础上, 对新鲜粽经过-30 °C速冻隧道速冻或抽真空再进行高温高压灭菌而制成。由于粽子经过速冻再解冻煮制或在高温高压灭菌的过程中, 粽子中的铜离子含量会因粽子的水分与油脂的散失而降低^[8,9], 因此得出, 返青箬叶中的铜离子向粽子的迁移量会较新鲜粽降低。实验组中, 高盐组的铜离子迁移量最大, 此次使用的盐为 NaCl 食用盐, NaCl 中的 Cl⁻对箬叶中的铜离子活化迁移有利; pH 6 与 pH 9 组对比, 弱酸性 pH 6 组迁移量更大^[10-12]; 高油组 3 组铜离子的迁移量无显著差异, 因此得出, 油脂对铜离子迁移有利, 但铜离子迁移量与油脂含量的相关性需更深入的实验才可得。

中国华南及华东地区食用较多的咸粽, 在制作过程中为获得风味会使用酱油、盐与猪板油, 若使用返青箬叶包裹会使箬叶中的铜离子大量迁移至粽子中。食用较多的

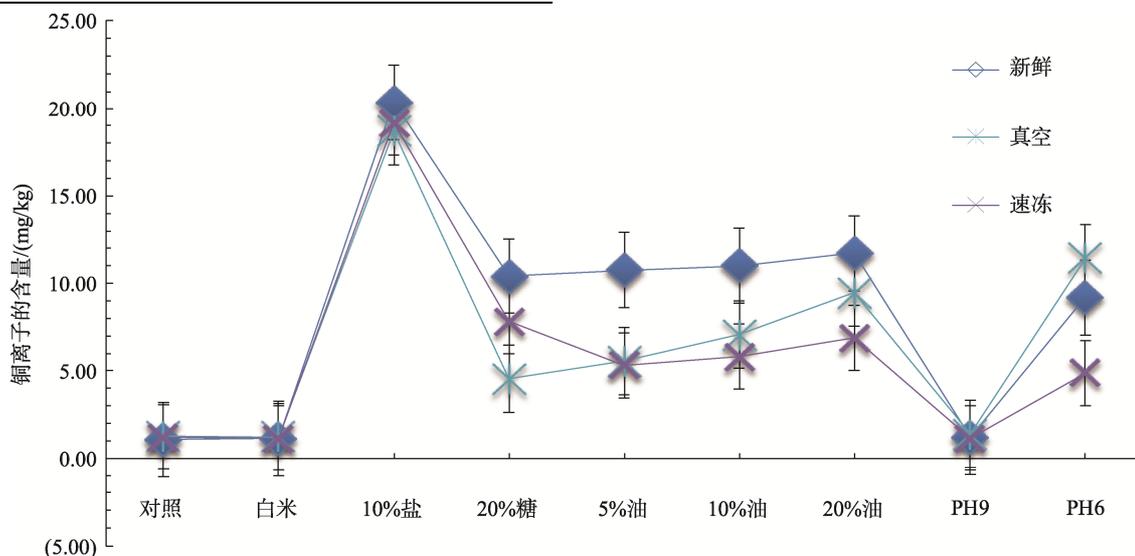


图 1 粽子中铜离子的含量(n=3)

Fig.1 Content of copper ion in zong-zi (n=3)

碱水粽、白米甜粽使用返青箬叶包裹后箬叶中的铜离子迁移量较为可控。但是硫酸铜可分为工业硫酸铜、试剂硫酸铜和食用硫酸铜，食品加工过程中硫酸铜的使用应符合 GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[13]中规定的在葡萄酒的加工工艺、皮蛋的加工工艺和发酵工艺中，用作澄清剂、螯合剂、发酵用营养物质。硫酸铜若用于食品用箬叶加工，属于超范围使用食品添加剂。虽然 GB 15199-1994《食品中铜限量卫生标准》^[14]已废止，且暂未发布新的限量标准，但并不意味着铜可以无限量摄入，而是该标准中铜的限量已不适用于现代食品消费环境与食品加工产业，铜的过量摄入可引起铜中毒，危害人体的肝脏、肾脏、大脑等器官^[15]。综上所述，根据国家相关标准的要求，经硫酸铜处理过的返青箬叶不可用于食品生产加工中，更不适合与高盐食品直接接触，会造成铜离子向食品中大量迁移，可能造成铜离子摄入过量。

参考文献

- [1] 李静, 蔡征昊, 周仕林, 等. 不同粽叶对油脂的吸附性能研究[J]. 实验室科学, 2016, 19(6): 8-11.
Li J, Cai ZH, Zhou SL, et al. Study on the oil adsorption properties of different *Indocalamus* leaves [J]. Lab Sci, 2016, 19(6): 8-11.
- [2] Ni QX, Xu GZ, Wang ZQ, et al. Seasonal variations of the antioxidant composition in ground bamboo *Sasa argenteostriatus* leaves [J]. Int J Mol Sci, 2012, 13(2): 2249-2262.
- [3] 石艳, 章发盛. 硫酸铜浸泡箬叶包裹粽子实验中铜离子迁移分析[J]. 食品安全导刊, 2017, (19): 68-70.
Shi Y, Zhang FS. Analysis of copper ion migration in *Indocalamus* leaves with cupric sulphate in experiment [J]. China Food Saf Magaz, 2017, (19): 68-70.
- [4] 王丽, 符德欢, 李学芳, 等. 微波消解 AAS、AFS 法测定不同产地红花中 As、Hg、Pb、Cd、Cu 含量[J]. 中国民族民间医药, 2017, 26(15): 18-23.
Wang L, Fu DH, Li XF, et al. Determination of As, Hg, Pb, Cd, Cu and in *Carthamus tinctorius* from different habitats by microwave digestion or AAS and AFS [J]. Chin J Ethnomed Ethnopharm, 2017, 26(15): 18-23.
- [5] 方邢有, 路东琪, 马青, 等. 食品接触材料高分子材料中钡、钴、铜、铁、锂、锰和锌的迁移量测定[J]. 包装工程, 2012, (19): 127-129.
Fang XY, Lu DQ, Ma Q, et al. Determination of barium, cobalt, iron, lithium, manganese, and zinc migration quantity in food contact polymer [J]. Packaging Eng, 2012, (19): 127-129.
- [6] GB 5009.13-2017 食品安全国家标准 食品中铜的测定[S].
GB 5009.13-2017 National food safety standard-Determination of copper in foods [S].
- [7] 余爱农, 王发松, 杨春海, 等. 箬叶香气成分的研究[J]. 精细化工, 2002, 19 (4): 201-203.
Yu AN, Wang FS, Yang CH, et al. Study on aroma components of *Indocalamus* leaves [J]. Fine Chem, 2002, 19(4): 201-203.
- [8] 陈玲, 杜先锋, 赵昊, 等. 冷冻预处理对黑蒜水分迁移和质构的影响[J]. 安徽农业大学学报, 2018, 45(6): 983-987.
Chen L, Du XF, Zhao H, et al. Effects of freezing pretreatment on water migration and texture of black garlic [J]. J Anhui Agric Univ, 2018, 45(6): 983-987.
- [9] 李梦琪, 孙思远, 刘敏, 等. 加热温度和时间对真空低温烹饪鸡胸肉脂肪与蛋白质氧化的影响[J]. 肉类研究, 2018, 32(10): 6-11.
Li MQ, Sun SY, Liu M, et al. Effect of different temperature-time combinations on lipid and protein oxidation of sous-vide cooked chicken breast [J]. Meat Res, 2018, 32(10): 6-11.
- [10] 任彩霞, 汤庆峰, 马黎春, 等. 卤水盐度对铜活化-迁移影响的模拟实验[J]. 矿床地质, 2012, 31(261): 515-516.
Ren CX, Tang QF, Ma LC, et al. Simulated experiment on effect of brine salinity on activation-migration of copper [J]. Miner Deposits, 2012, 31(261): 515-516.
- [11] 任彩霞, 马黎春, 汤庆峰, 等. 低温常压条件下 NaCl-H₂O 体系对铜活化迁移的影响因素II: pH 值和盐度[J]. 矿床地质, 2015, 34(3): 581-588.
Ren CX, Ma LC, Tang QF, et al. Influence factors II: pH and salinity on copper activation migration in NaCl-H₂O system under condition of atmospheric pressure and low temperature [J]. Miner Deposits, 2015, 34(3): 581-588.
- [12] 姜紫薇, 胡长鹰, 石玉杰, 等. 纳米铜/聚丙烯复合膜中铜向食品模拟物的迁移及其对膜性能的影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(5): 68-74.
Jiang ZW, Hu CY, Shi YJ, et al. Migration of copper from nano-copper/polypropylene composite films and its effects on properties of films [J]. Food Ferment Ind, 2019, 45(5): 68-74.
- [13] GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].
GB 2760-2014 National food safety standard-Standard for uses of food additives [S].
- [14] GB 15199-1994 食品中铜限量卫生标准[S].
GB 15199-1994 Tolerance limit of copper in foods [S].
- [15] Gaetke LM, Chow-Johnson HS, Chow CK. Copper: Toxicological relevance and mechanisms [J]. Arch Toxicol, 2014, 88(11): 1929-1938.

(责任编辑: 苏笑芳)

作者简介



陈召桂, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: zhaoguichen0421@126.com