

基于微波消解-电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)测定深海鱼肌肉中12种元素

倪明龙¹,邱志超²,李银花¹,黄秋妹^{1,*}

(1.广东食品药品职业学院,广东广州 510520;

2.广州检验检测认证集团有限公司,广东广州 511447)

摘要:为了建立同时测定深海鱼中硼(B)、铝(Al)、铬(Cr)、锰(Mn)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、锡(Sn)、镉(Cd)、汞(Hg)、硒(Se)、铅(Pb)12种元素含量的方法,采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 消解体系,样品经微波消解,然后利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定上述元素。在碰撞模式下(KED),以内标法改善基体效应及干扰。结果表明,各元素检出限低,线性关系良好,相关系数(r)在0.9991~1.0000(Hg为0.9921),检出限为0.00074~2.2 $\mu\text{g/kg}$,定量限为0.0025~7.1 $\mu\text{g/kg}$ 。用该方法对生物标准物质扇贝(GBW10024)进行测定,测定结果均在证书的不确定度范围以内,对带鱼样品进行加标回收率实验,加标回收率在81.8%~110.0%之间。通过对市场上销售的不同深海鱼进行检测分析发现,受检样品安全风险较低,4种必需微量元素含量高低顺序为 $\text{Zn} > \text{Se} > \text{Cu} > \text{Cr}$,其中Zn含量范围为3.72~22.1 mg/kg ,Se含量范围为0.162~0.391 mg/kg ,Cu含量范围为0.095~0.334 mg/kg ,Cr含量范围为0.003~0.054 mg/kg 。该方法准确可靠,灵敏度高,适合鱼肉中多元素含量的测定,为鱼肉的质量控制提供技术支持;带鱼、大黄花鱼富含微量元素Zn,小黄花鱼富含Se,是孕妇和乳母等特殊群体比较好的食物来源。

关键词:电感耦合等离子体质谱,微波消解,深海鱼,元素分析

Determination of 12 Elements in Deep-sea Fish Muscles by ICP-MS after Pretreatment of Microwave Digestion

NI Ming-long¹, QIU Zhi-chao², LI Yin-hua¹, HUANG Qiu-mei^{1,*}

(1.Guangdong Food and Drug Vocational College, Guangzhou 510520, China;

2.Guangjian Trusted Testing & Certification Group Co., Ltd., Guangzhou 511447, China)

Abstract: In order to establish the method for Simultaneous determination of 12 elements of boron (B), aluminum (Al), chromium (Cr), manganese (Mn), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), tin (Sn), cadmium (Cd), mercury (Hg), selenium (Se) and lead (Pb) in deep sea fish muscles, $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ was used to achieve the complete decomposition of the samples by microwave digestion, the elements were determined by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). The effects of the matrix were improved by internal standard method to reduce the interference with collision model (KED). Results showed that the detection limit of each element was low and the linear relationship was good, correlation coefficients (r) were at the range of 0.9991~1.0000 (Hg was 0.9921), the detection limit was 0.00074~2.2 $\mu\text{g/kg}$, the quantitation limit was 0.0025~7.1 $\mu\text{g/kg}$. The method was successfully applied to determine the biological standard elements in scallop (GBW10024). The results were all within the uncertainty range of the certificate. Additionally, the spiked recovery rates of *Trichiurus lepturus* sample were between 81.8%~110.0%. Different deep-sea fishes sold in the markets were tested with this method, indicating that every fish muscle was low safety risk, the order of content of 4 essential trace elements was $\text{Zn} > \text{Se} > \text{Cu} > \text{Cr}$, in which the content range of Zn was 3.72~22.1 mg/kg , Se was 0.162~0.391 mg/kg , Cu was 0.095~0.334 mg/kg , and Cr was 0.003~0.054 mg/kg . The method was accurate, sensitive and reliable, and suitable for the determination of multi-element concentration in fish muscles, providing technical support for quality control of fish processing; *Trichiurus lepturus* and *Pseudosciaena crocea* were rich in Zn, and *Pseudosciaena polyactis* was rich in Se, which were good food sources for pregnant women and nursing mothers.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); microwave digestion; deep-sea fish; element analysis

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2020)09-0244-06

收稿日期: 2019-08-16

作者简介: 倪明龙(1985-),女,硕士,实验师,工程师,研究方向:食品加工及安全检测, E-mail: nml@gdzy.edu.cn。

* 通讯作者: 黄秋妹(1982-),女,硕士,讲师,研究方向:药品食品检测, E-mail: 153733032@qq.com。

基金项目: 广东省医学科学技术研究基金(B2018171); 广东食品药品职业学院自然科学研究项目青年项目(2016YZ033)。

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2020.09.039
引文格式:倪明龙,邱志超,李银花,等.基于微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定深海鱼肌肉中12种元素[J].食品工业科技,2020,41(9):244-249.

我国海水鱼种类繁多,是人们膳食的重要组成部分,因其低脂肪、高蛋白、富含多种微量元素而被人们喜爱,其中,深海鱼是对水深超过200 m的鱼类的总称,深海鱼大多自然生长,深海污染少,生长周期长,具有很高营养价值^[1]。目前,由于大量工业废水等排入海洋,使海洋鱼类受到不同程度的污染,鱼体中的重金属含量也随之增加,沿食物链进入到人体内,进而对人体造成危害,因此有必要对深海鱼的污染情况进行深入探究。镉(Cd)、汞(Hg)、铅(Pb)等元素具有生物富集性、持久性、易迁移性,会对人体造成很大的危害^[2-4],铜(Cu)、硒(Se)、锌(Zn)、铬(Cr)等是维持正常生命活动的必需元素,但浓度超过一定阈值也会对人体造成危害^[5]。关于鱼类的元素研究主要集中在砷、镉等微量元素,并且关于淡水鱼的报道较多^[6-11],肌肉作为鱼体主要食用部分,其污染情况直接关系居民食用安全,因此建立一种可准确测定深海鱼中多种元素含量的方法具有重要意义,能够有效监控有害元素的污染情况。

目前元素的测定多采用化学分光光度法、原子荧光光谱法^[12-13](atomic fluorescence spectrometry, AFS)、原子吸收分光光度法^[14](atomic absorption spectrophotometry, AAS)、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[15-16]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-OES)^[17]等,但是化学分光光度法、及AAS法和AFS法只能进行单一元素或者双元素逐个分析,分析速度慢,前处理过程比较麻烦;ICP-OES和ICP-MS是近年来兴起的一种快速微量元素测定方法^[18-21]。ICP-MS灵敏度高(检出限可达ppt级),线性范围宽(可同时测定多种且含量差异较大的元素)、抗干扰能力强(配合质谱,专属性强)、耗时短,精密度高,可以进行多个元素的快速分析(1~4 min/样品)^[22-23],越来越多的检验机构使用该方法进行元素检测。目前该方法在深海鱼类的元素检测方面已经见文献报道,Copat等^[24]采用ICP-MS法检测了大西洋鲑鱼、欧洲鲱等深海鱼中As、Cd、Pb等10种元素,刘芳芳等^[1]检测了黄鱼中Fe、Zn等8种元素,然而对于同时测定深海鱼B、Al、Mn、Cu、Ni、Zn、Cr、Hg、Pb、Cd、Se和Sn 12种元素的方法和含量比较研究只有较少报道。

本文以白鲳鱼(*Pampus argenteus*)、金鲳鱼(*Trachinotus ovatus*)、大黄花鱼(*Pseudosciaena crocea*)、午笋鱼(*Eleutheronema tetradactylum*)、小黄花鱼(*Pseudosciaena polyactis*)、带鱼(*Trichiurus lepturus*)为研究对象,采用微波消解-ICP-MS法同时测定深海鱼肌肉中B、Al、Mn、Cu、Ni、Zn、Cr、Hg、Pb、Cd、Se和Sn 12种微量元素,并进行一系列方法学验证,根据国家食品安全标准对食品中污染物的限量要求和居民膳食营养素参考摄入量进行评价,为日

常监测海水鱼中有害元素的污染情况提供科学手段,为居民日常选购深海鱼类、合理膳食提供参考意见。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

白鲳鱼(约150 g/条)、金鲳鱼(600 g/条)、大黄花鱼(约300 g/条)、午笋鱼(约500 g/条)小黄花鱼(约80 g/条)、带鱼(约850 g/条)各10条 2018年10月购于广州南沙水产市场;硝酸 MOS 纯(≥65.0%),德国Meker公司;双氧水 BV-Ⅲ级,北京化学试剂研究所;超纯水 电阻率≥18.2(MΩ·cm),自制;Sc(45)、Ge(72)、In(115)、Bi(209)内标液(各50 ppb) 国家有色金属及电子材料分析测试中心;B、Al、Mn、Cu 单元素标准溶液 国家钢铁材料测试中心;Cr、Ni、Zn、Se、Cd、Sn、Hg、Pb 单元素标准溶液 国家有色金属及电子材料分析测试中心;所有单元素标准溶液浓度均为1000 mg/L;生物标准物质扇贝(GBW10024) 中国物理地球化学勘查研究所。

Agilent 电感耦合等离子体质谱仪 7900 美国Agilent Technologies 公司;Milestone ETHOS UP 微波消解仪 意大利Milestone 公司;Mettler MS204S 电子分析天平 德国梅特勒公司;Milli-Q 超纯水机 美国密理博公司;大龙 DRAGON 移液枪 10~100 和 100~1000 μL 各一支及枪头若干 北京大龙兴创实验仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理 采购回来的鱼放置在-18℃冰箱冻藏以备使用。在常温下解冻,先称量体重和测量体长,然后解剖,去掉内脏、鱼鳃、鱼鳞等,取全部可食肌肉去皮后进行样品测定。鱼肉切分后,均匀打碎。置于消解管中称取1 g,精确至小数点后0.0001 g,加入硝酸5 mL,双氧水2 mL,水1 mL,采用微波消解处理样品。微波消解升温曲线如表1所示。样品消解完后取出消解管,放入控温消解器中100℃赶酸至近干,取下冷却,转移到容量瓶中,用超纯水定容至50 mL,待分析。

表1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure			
步骤	控制温度(℃)	升温时间(min)	恒温时间(min)
1	120	5	5
2	150	5	10
3	190	5	20

1.2.2 仪器的工作条件 仪器开机稳定后,用质谱调谐液进行调谐,得到最佳的灵敏度,最低的氧化物、双电荷干扰以及较好的分辨率。把样品管依次插入空白溶液、供试品溶液中,内标管插入内标溶液中,调用仪器内置的半定量扫描方法,进行半定量扫

表2 各元素内标元素、标准曲线系列浓度

Table 2 Internal standard elements, standard curve concentration

名称	质量数	内标名称	内标质量数	标准曲线系列浓度($\mu\text{g/L}$)					
				1	2	3	4	5	6
B	11	Sc	45	0.00	10.0	20.0	50.0	100	200
Al	27	Sc	45	0.00	50.0	100	200	500	1000
Cr	52	Sc	45	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0
Mn	55	Sc	45	0.00	5.00	10.0	25.0	50.0	100
Ni	60	Ge	72	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0
Cu	63	Ge	72	0.00	5.00	10.0	25.0	50.0	100
Zn	66	Ge	72	0.00	20.0	40.0	100	200	400
Se	78	Ge	72	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0
Cd	111	In	115	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0
Sn	118	In	115	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0
Hg	202	Bi	209	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
Pb	208	Bi	209	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0

描,选择合适的内标元素,制定合理的标准曲线范围及确定样品的稀释倍数。运行工作参数为:等离子体气(氩气)流速 15.0 L/min;射频功率 1550 W;载气(氩气)流速 1.0 L/min;雾化室温度 2 ℃;采样锥孔径 1.0 mm;截取锥孔径 0.4 mm;进液速度 0.40 r/s;进液时间 20 s;稳定时间 20 s,重复次数 3 次。

1.2.3 标准溶液的制备及标准曲线制作 以 2% HNO_3 溶液做介质,将不同元素的单元素标准溶液进行逐级浓度稀释,制备成混合标准储备溶液,最后配制成含待测物质标准系列浓度如表 2。

1.3 数据分析

实验中所需数据以 Excel 2010 软件统计并计算,结果用平均值 $\pm$ 标准差表示。

2 结果与分析

2.1 干扰及消除方法的选择

对于 ICP-MS 而言,干扰分为质谱干扰和非质谱干扰。质谱干扰即不能分辨的相同质量的干扰,主要有同量异位素、多原子、双电荷离子等。质谱干扰的解决办法主要有:选择无干扰同位素(如 ^{137}Ba 代替 ^{138}Ba)、最佳化仪器条件,消除基体,干扰校对方程等^[25]。非质谱干扰主要源于样品基体,如溶解性固体、高质量元素和易电离元素。克服基体效应的最有效的方法是稀释样品、内标校正、标准加入、基体消除等。本实验采用的是最佳化仪器条件、通过氦气碰撞,选择待测元素合适的同位素来避免多原子离子干扰。为减少仪器信号漂移和基体干扰的影响程度,本实验采用内标法定量,根据各待测元素的质量数、相对丰度及同位素所产生的的多原子离子干扰情况,选用加入混合内标元素 Sc(45)、Ge(72)、In(115)、Bi(209)作为待测元素的内标元素(浓度),改善各待测元素的准确性和稳定性(见表 2)。

2.2 微波消解液的选择

比较了 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 消解体系(5 mL HNO_3 , 3 mL H_2O)、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (5 mL HNO_3 , 2 mL H_2O_2 , 1 mL H_2O)的消解效果,以消解后溶液的澄清度为指标。鱼肉基体复杂,加入适量的 H_2O_2 效果更好,因

为加入后消解液颜色较浅,保证消解更完全,最终选择 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 来进行样品的消解,该体系氧化性较强,加速样品的消解,同时加入过氧化氢能降低氮气的释放,也不会产生多原子离子干扰^[26]。消解后溶液颜色对比见图 1(A 为 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 消解体系, B 为 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 消解体系),肉眼判断,加入 H_2O_2 后颜色变浅,消解更彻底。

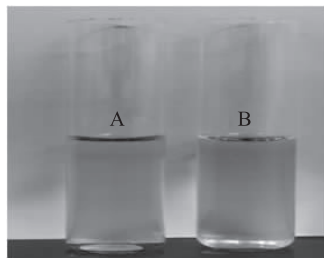


图1 消解后溶液颜色对比

Fig.1 Color contrast of solutions after digestion

2.3 线性参数和检出限

按照 1.2.3 所述系列标准溶液,按上述实验条件进行测定,仪器自动绘制标准曲线,以元素溶液浓度为横坐标,待测元素的响应值(离子计数 CPS)与对应的内标元素响应值为纵坐标,拟合后得到线性回归方程。各元素的标准曲线方程、线性范围、相关系数见表 3,本实验选择的标准工作曲线符合 ICP-MS 的动态检测范围,覆盖样品测定的浓度,所有元素的线性方程相关系数 r 在 0.9991~1.0000(Hg 为 0.9921)。用样品空白溶液连续进样 20 次,以测量值标准偏差(δ)的 3 倍所对应的浓度值为检出限,10 倍所对应的浓度值为定量限^[27-28],通过计算,方法的检出限在 0.00074~2.2 $\mu\text{g/kg}$,定量限在 0.0025~7.1 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.4 标准物质的测定

为验证本试验方法的准确性和可靠性,在选择的实验步骤和操作条件下对标准物质进行了测定。取标准物质扇贝约 1 g,用万分之一天平称量^[28],按照前述 1.2 方法,平行制备 3 份,测定。标准物质的标准值和测定值见表 4,结果表明标准物质扇贝中

表3 线性参数、检出限和定量限
Table 3 Linearity parameters, detection limits and quantitation limits

元素	检出限(μg/kg)	定量限(μg/kg)	线性范围(μg/L)	相关系数	回归方程
¹¹ B	2.2	7.1	0.00~200	1.0000	Y = 0.00239X + 0.03029
²⁷ Al	0.25	0.85	0.00~100	0.9998	Y = 0.02070X + 0.1214
⁵² Cr	0.012	0.040	0.00~20.0	0.9999	Y = 1.0236X + 0.2191
⁵⁵ Mn	0.015	0.050	0.00~100	1.0000	Y = 0.6131X + 0.2525
⁶⁰ Ni	0.011	0.037	0.00~20.0	0.9991	Y = 0.5803X + 0.5729
⁶³ Cu	0.0060	0.020	0.00~100	0.9998	Y = 1.6205X - 0.5825
⁶⁶ Zn	0.045	0.15	0.00~400	1.0000	Y = 0.2394X + 0.1458
⁷⁸ Se	0.13	0.44	0.00~20.0	0.9997	Y = 0.00992X + 0.00219
¹¹¹ Cd	0.00079	0.0027	0.00~20.0	1.0000	Y = 0.03886X + 0.00169
¹¹⁸ Sn	0.011	0.037	0.00~20.0	1.0000	Y = 0.08422X + 0.01766
²⁰² Hg	0.00074	0.0025	0.00~2.00	0.9921	Y = 0.06899X + 0.00135
²⁰⁸ Pb	0.0034	0.010	0.00~20.0	1.0000	Y = 0.01802X + 0.00287

B、Al、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Se、Cd、Hg 元素的测定值均在标准值规定的范围内,证明该试验方法准确可靠(n = 3)。

表4 扇贝的标准值与测定值(n = 3)
Table 4 Analytical results of scallop(n = 3)

No.	元素	标准值	测定值	单位 (mg/kg)
1	¹¹ B	12.00 ± 1	11.50 ± 0.25	10 ⁻⁶
2	²⁷ Al	0.0156 ± 0.0027	0.0130 ± 0.00025	10 ⁻²
3	⁵² Cr	0.28 ± 0.07	0.23 ± 0.0071	10 ⁻⁶
4	⁵⁵ Mn	19.2 ± 1.2	18.5 ± 0.3	10 ⁻⁶
5	⁶⁰ Ni	0.29 ± 0.08	0.23 ± 0.004	10 ⁻⁶
6	⁶³ Cu	1.34 ± 0.18	1.24 ± 0.029	10 ⁻⁶
7	⁶⁶ Zn	75.00 ± 3	77.00 ± 1.23	10 ⁻⁶
8	⁷⁸ Se	1.5 ± 0.3	1.6 ± 0.07	10 ⁻⁶
9	¹¹¹ Cd	1.06 ± 0.10	1.15 ± 0.014	10 ⁻⁹
10	¹¹⁸ Sn	0.13	0.15 ± 0.003	10 ⁻⁶
11	²⁰² Hg	40 ± 7	42 ± 2	10 ⁻⁹
12	²⁰⁸ Pb	0.12	0.10 ± ± 0.004	10 ⁻⁶

2.5 样品的加标回收率

为了考察方法的准确度,在已知含量的实际样品中分别加入不同浓度的待测元素的标准溶液做三次平行试验。取带鱼的肌肉约 1.0 g,精密称定,按照表 5 设计的三个水平加标,平行制备样品 3 份,测定结果见表 5。加标回收率为 81.8%~110.0%,RSD 为 3.2%~9.1%,表明该方法的重复性及准确性较好。

2.6 样品的实际测定

应用本实验方法检测从市场购买的 6 种海鱼,分别是带鱼、白鲳、金鲳、大黄花鱼、小黄花鱼、午笋鱼。按照 1.2 所述方法进行前处理并进行测定,测定结果如表 6。

根据 GB 2762-2017《食品中污染物限量》^[29]规定,Cr、Cd、Pb 三种有害元素的限量标准分别是 Cr ≤ 2.0 mg/kg、Cd ≤ 0.1 mg/kg、Pb ≤ 0.5 mg/kg。由表 6 可以看出,6 种海鱼肌肉中 Cr、Cd、Pb 元素均检出,但是远低于国家标准规定的限量;通过测定结果可以

看出,鱼的种类不同,元素的含量有明显差异。该实验条件下测定的是总汞含量,由于水产品本身的生物富集效应,检测毒性比较大的甲基汞来反映水产品的受污染水平。根据国标要求,对于制定甲基汞限量的食品可先测定其总汞,总汞水平超过限量值时,需要再测定甲基汞,通过测定总汞结果,所有样品远低于国家标准规定的限量(甲基汞 ≤ 0.5 mg/kg)。Zn、Se、Cu、Cr 是人体所需的必需微量元素,本次检测的 6 种深海鱼含量从高到低是 Zn > Se > Cu > Cr,其中 Zn 含量范围(3.72~22.1 mg/kg)、Se 含量范围(0.162~0.391 mg/kg)、Cu 含量范围(0.095~0.334 mg/kg)、Cr 含量范围(0.003~0.054 mg/kg)。参照中国居民膳食营养素参考摄入量 WA/T578.3-2017^[30],针对营养素需求最多的孕妇和乳母群体,Zn 推荐摄入量(RNI)分别为 9.5、12 mg/d,Se 推荐摄入量(RNI)分别为 65、78 μg/d,带鱼、大黄花鱼肌肉中 Zn 含量高达 22.1、21.7 mg/kg,小黄花鱼肌肉中 Se 含量高达 0.391 mg/kg。硒在人体内无法合成,要满足人体对硒的需求,需要依靠外界获取,而人体硒的主要来源是食物^[31],以上数据可以看出受检鱼类中含有比较丰富的微量元素 Zn、Se,是孕妇和乳母等特殊群体比较好的食物来源。B、Ni、Mn 是人体可能必需的微量元素,Al、Sn 具有潜在毒性,但在低剂量时,对人体可能是有益的微量元素,GB2762-2017 对油脂及其制品的 Ni、罐头食品中溶出 Sn 进行限量规定,因此自然条件下鱼类对 Al、Ni 和 Sn 的富集可作为风险监测的项目。Sn 元素大部分未检出,小黄花鱼 0.001 mg/kg,说明 6 种海鱼这种元素的风险非常低。Mn 可以促进骨骼的生长发育,保护细胞中细粒体的完整,保持正常的脑功能,维持正常的糖代谢和脂肪代谢,并可改善肌体的造血功能^[32],受检的 6 种海鱼中,Mn 平均含量有差异,其中带鱼含量最高,为 13.3 mg/kg,白鲳次之,为 4.47 mg/kg。6 种海鱼肌肉中,白鲳鱼 B 元素含量最高为 0.428 mg/kg,远远低于植物性食物^[33]。

3 结论

本文建立了微波消解-ICP-MS 法同时测定 6 种

表5 加标回收率与精密度(n=3)
Table 5 Results of the recovery and precision(n=3)

元素	样品本底值 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后测定值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)	元素	样品本底值 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后测定值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)
¹¹ B	0.205	0.01	0.229	106.5	3.6	⁶⁶ Zn	22.1	0.10	23.6	106.3	4.2
		3.00	3.33	103.9	3.5			5.00	29.3	108.1	4.6
		6.00	6.71	108.2	3.2			15.0	40.7	109.7	3.1
²⁷ Al	0.575	1.00	1.61	102.3	4.2	⁷⁸ Se	0.216	0.058	0.295	107.7	5.1
		10.0	11.2	105.9	4.1			0.48	0.744	106.9	4.6
		30.0	32.3	105.6	3.7			0.68	0.946	105.6	4.1
⁵² Cr	0.015	0.01	0.021	84.0	5.6	¹¹¹ Cd	0.007	0.01	0.018	105.9	8.1
		0.48	0.45	90.9	4.6			0.10	0.114	106.5	8.5
		0.68	0.63	90.7	4.2			0.68	0.730	106.3	7.3
⁵⁵ Mn	13.3	0.01	11.1	83.4	4.1	¹¹⁸ Sn	ND	0.01	0.011	110.0	3.8
		0.50	12.0	87.0	3.2			0.48	0.509	106.0	3.6
		5.0	16.9	92.3	3.8			0.68	0.716	105.3	3.2
⁶⁰ Ni	ND	0.01	0.008	84.7	8.9	²⁰² Hg	0.001	0.010	0.009	81.8	9.1
		0.48	0.44	91.7	7.6			0.040	0.036	87.8	9.0
		0.68	0.63	92.6	7.2			0.060	0.054	88.5	8.6
⁶³ Cu	0.095	0.010	0.093	88.6	7.9	²⁰⁸ Pb	0.064	0.010	0.081	109.5	6.2
		0.500	0.57	95.8	7.2			0.480	0.582	107.0	5.9
		3.00	2.90	93.7	4.5			0.680	0.786	105.6	5.1

注:ND 表示未检出。

表6 6种海鱼样品各元素含量(n=3)
Table 6 Contents of elements in 5 deep-sea fish samples(n=3)

No.	带鱼	白鲟	金鲟	大黄花鱼	小黄花鱼	午笋鱼
¹¹ B	0.205 ± 0.028	0.428 ± 0.019	0.046 ± 0.004	ND	0.186 ± 0.003	ND
²⁷ Al	0.575 ± 0.068	0.805 ± 0.013	0.352 ± 0.162	0.566 ± 0.205	0.487 ± 0.025	0.047 ± 0.008
⁵² Cr	0.015 ± 0.003	0.054 ± 0.003	0.011 ± 0.001	0.016 ± 0.004	0.038 ± 0.003	0.003 ± 0.000
⁵⁵ Mn	13.3 ± 1.20	4.47 ± 0.160	0.043 ± 0.002	0.782 ± 0.082	0.086 ± 0.008	0.019 ± 0.004
⁶⁰ Ni	ND	0.012 ± 0.001	0.006 ± 0.000	0.001 ± 0.000	0.016 ± 0.001	ND
⁶³ Cu	0.095 ± 0.015	0.167 ± 0.004	0.096 ± 0.005	0.286 ± 0.014	0.334 ± 0.017	0.125 ± 0.004
⁶⁶ Zn	22.1 ± 1.77	11.0 ± 0.380	5.62 ± 0.215	21.7 ± 1.008	3.77 ± 0.173	3.72 ± 0.217
⁷⁸ Se	0.216 ± 0.058	0.256 ± 0.002	0.176 ± 0.010	0.162 ± 0.017	0.391 ± 0.026	0.241 ± 0.008
¹¹¹ Cd	0.007 ± 0.001	0.004 ± 0.000	0.001 ± 0.000	0.001 ± 0.000	0.003 ± 0.000	0.001 ± 0.000
¹¹⁸ Sn	ND	ND	ND	ND	0.001 ± 0.000	ND
²⁰² Hg	0.001 ± 0.000	0.024 ± 0.001	0.003 ± 0.000	0.001 ± 0.000	0.015 ± 0.000	0.022 ± 0.003
²⁰⁸ Pb	0.064 ± 0.012	0.006 ± 0.000	ND	0.015 ± 0.001	ND	0.002 ± 0.001

注:单位(mg/kg),ND 表示未检出。

深海鱼肌肉中 B、Al、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Sn、Cd、Hg、Se、Pb 共 12 种元素的分析方法,对测定过程中的条件进行了优化,并进行了方法的检出限和加标回收率实验,结果表明:各元素检出限低,线性关系良好,相关系数(r)在 0.9991~1.0000 (Hg 为 0.9921),检出限为 0.00074~2.2 μg/kg,加标回收率在 81.8%~110.0% 之间,说明该方法准确可靠,灵敏度高,适合鱼肉中多元素含量的测定。通过对市场上 6 种海鱼的肌肉进行检测,发现 Cd、Cr、Pb、Hg 四种元素远远低于国家标准规定的限量,说明实验受检样品安全风险较低,4 种必需微量元素中,Zn > Se > Cu > Cr,其中 Zn 含量范围(3.72~22.1 mg/kg)、Se 含量范围(0.162~0.391 mg/kg)、Cu 含量范围(0.095~0.334 mg/kg)、Cr

含量范围(0.003~0.054 mg/kg),带鱼、大黄花鱼富含 Zn,小黄花鱼富含 Se 等人体必需微量元素,是乳母、孕妇等特殊群体良好的膳食选择。其他居民消费量比较大的海鱼品种本文没有纳入检测范围,有必要在后续工作中进一步进行检测研究。

参考文献

[1]刘芳芳,杨少玲,林婉玲,等.7 种海水鱼背部肌肉营养成分分析及矿物元素分布与健康评价[J].水产学报,2019,43(11):2413-2423.
[2]Iavicoli I,Carelli G,Stanek III E J,et al.Effects of per os lead acetate administration on mouse hepatocyte survival[J].Toxicology Letters,2002,159(1/2):143-149.

- [3] Ral V, Vajpayee P, Singh S N, et al. Effect of chromium accumulation on photosynthetic pigments, oxidative stress defense system, nitrate reduction, proline level and eugenol content of *Ocimum tenuiflorum* L [J]. Plant Science, 2004, 167 (5): 1159-1169.
- [4] 王营, 陈苗苗, 谭婷婷, 等. 海产品中的砷及其代谢机制的研究进展[J]. 现代食品科技, 2014, 30(11): 256-265.
- [5] Demirel S, Tuzen M, Saracoglu S, et al. Evaluation of various digestion procedures for trace element contents of some food materials [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152 (3): 1020-1026.
- [6] 秦鹤. 舟甬附近海域沉积物与大黄鱼、鲈鱼组织中的重金属研究[D]. 舟山: 浙江海洋大学, 2017: 30-33.
- [7] 赵馨, 王珊, 马兰, 等. 中国部分海域的海鱼中铅和镉污染分析[J]. 卫生研究, 2016, 45(3): 474-476.
- [8] 王晓东, 蔡波, 孙宏飞. 深海鱼体中砷含量的测定与健康风险评价[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(9): 5253-5254, 5307.
- [9] Liang Liang Yin, Qing Tian Xian, Zhang Shao Xiang, et al. Determination of trace elements in edible nuts in the Beijing market by ICP-MS[J]. Biomedical and Environmental Sciences, 2015, 28(6): 449-454.
- [10] 韩丹丹. 海产鱼优先监控重金属和 POPs 的筛选及评价[D]. 上海: 上海海洋大学, 2017.
- [11] Teta C, Ncube M, Naik Y S, et al. Heavy metal contamination of water and fish in peri-urban dams around Bulawayo, Zimbabwe [J]. African Journal of Aquatic Science, 2017, 42(4): 351-358.
- [12] 周晓雅, 孔佳, 李煜, 等. 高效液相色谱-原子荧光光谱联用法测定海鱼中甲基汞[J]. 食品工业, 2019, 40(3): 303-305.
- [13] 崔颖, 倪松, 张海滨, 等. 原子荧光光谱法测定海产品中锡的不确定度评定[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(13): 186-189.
- [14] 杨红本, 杨凡, 胡赠彬, 等. 食品中无机元素分析方法研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(10): 3935-3943.
- [15] 于桂芳, 仲海洁, 胡军华, 等. 微波消解 ICP-MS 同时测定玛咖中 27 种元素[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(23): 4545-4551.
- [16] 欧朝接, 吴琼婧, 韦东, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定稻谷中铬、镍、铜、砷、镉、铅的含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 5-8.
- [17] Pohl P, Szymczycha-Madeja A, Welna M. Simple ICP-OES based method for determination of selected elements in brewed ground and soluble coffees prior to evaluation of their intake and chemical fractionation [J]. Food Chemistry, 2018, 263 (10): 171-179.
- [18] 严国, 梅光明, 常家琪, 等. 电感耦合等离子体质谱法分析海蟹中的砷元素分布特征[J]. 食品科学, 2019, 40(12): 332-339.
- [19] 李霞雪, 刘爱平, 陈亚, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定蔬菜中铬、镉、砷、铅、汞的含量[J]. 理化检测-化学分册, 2019, 55(1): 39-44.
- [20] 李珊, 何霜, 李吉龙, 等. ICP-OES/ICP-MS 测定 15 种鱼肉松中的 30 种矿物质元素含量[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(18): 150-154.
- [21] 鹿保鑫, 马楠, 王霞, 等. 基于电感耦合等离子体质谱仪分析矿物元素含量的大豆产地溯源[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 288-294.
- [22] Liu Ping, Zhou Yi Qi, Zang Li Jie. Investigation of heavy metal contamination in four kinds of fishes from the different farmer markets in Beijing [J]. Huan jing Kexue, 2011, 32(7): 2062-2068.
- [23] Todorov Todor I, Tammy S, Abdalla A, et al. Comparison of ICP-MS and spectrophotometry methods for the analysis of Iodine in 2013 US FDA total diet study samples [J]. Food Analytical Methods, 2018, 11(11): 3211-3223.
- [24] Copat C, Grasso A, Fiore M, et al. Trace elements in seafood from the Mediterranean sea: An exposure risk assessment [J]. Food and Chemical Toxicology, 2018, 115(115): 13-19.
- [25] 陈雪云, 刘丽萍. ICP-MS 测定水中 16 种元素[J]. 世界科技研究与开展, 2008, 30(2): 143-146.
- [26] 马往校, 聂刚, 孙新涛, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定猪苓中的微量及重金属元素[J]. 内蒙古农业大学学报: 自然科学版, 2017, 38(5): 30-34.
- [27] 聂西度, 符靓, 唐莉娟, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定黑小麦中多种元素[J]. 食品科学, 2015, 36(12): 125-128.
- [28] 洪波, 王冬武, 伍远安, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定背瘤丽蚌和鳙鱼体内 8 种微量元素[J]. 现代食品科技, 2013, 29(5): 1163-1165.
- [29] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [30] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会 WS/T578.3-2017 中国居民膳食营养素参考摄入量 第 3 部分: 微量元素[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [31] 张勇胜, 李仁兰, 刘妍, 等. 硒对人体健康作用的研究进展[J]. 内科, 2018, 13(4): 623-625, 662.
- [32] 金珍, 马泓冰. 火焰原子吸收法同时测定柑桔类水果中 Cu Fe Mn Zn 微量元素[J]. 微量元素与健康研究, 2016, 33(6): 43-44.
- [33] 谢伟, 徐国茂, 叶琴. 微量元素硼与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2010, 27(1): 65-66.

北大核心期刊, 轻工优秀期刊
订阅热线: 010-87244116 QQ: 1787000719