

鱼体中汞残留量检测的样品前处理工艺优化

曾卿春^{1,2}, 张崧¹, 吴秀清², 张龙翼¹, 柯欢¹, 郭添荣^{1,3}, 母运龙¹, 李慧¹

(1. 成都大学肉类加工四川省重点实验室, 四川成都 610106) (2. 资阳市食品药品检验检测中心, 四川资阳 641300) (3. 成都市食品药品检验研究院, 四川成都 610000)

摘要: 为了提高鱼体中重金属汞残留量检测的准确性, 减少因为样品前处理工艺不当引起的样品中汞的损失, 本研究以外加汞标液的方式, 对鱼肉样品进行预处理, 然后分析样品前处理过程中的赶酸温度、消解温度、双氧水助消解量、硼氢化钾浓度, 对样品中汞的回收率影响。在此基础上, 采用响应面法, 对鱼肉样品的前处理工艺进行了优化。显著性分析结果显示, 所构建的汞的回收率与各影响因素间的拟合模型具有显著性 ($p < 0.05$), 所得汞的回收率与各影响因素间具有较好的相关性 ($R^2 = 95.33$)。在对所得拟合模型的可靠性进行验证基础上, 以汞的回收率最高为优化目标, 对样品前处理工艺进行优化的结果显示, 在赶酸温度 $88\text{ }^\circ\text{C}$ 、消解温度 $171\text{ }^\circ\text{C}$ 、双氧水用量 1.2 mL 、还原剂硼氢化钾浓度 13 g/L 时, 鱼体中重金属汞的回收率最高, 其回收率可达 98.90% 。总之, 所得优化工艺对鱼肉样品前处理具有实际指导意义。

关键词: 鱼体; 汞; 前处理条件; 工艺优化

文章编号: 1673-9078(2020)05-288-294

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.5.038

Optimization of Sample Pretreatment Process for the Detection of Mercury Residues in Fish

ZENG Qing-chun^{1,2}, ZHANG Yin¹, WU XIU-Qin², ZHANG Long-Yi¹, KE Huan¹, GUO Tian-Rong^{1,3}, MU Yun-Long¹, LI Hui¹

(1. Key Laboratory for Meat Processing of Sichuan Province, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

(2. Ziyang food and drug inspection and Testing Center, Ziyang 641300, China)

(3. Chengdu Institute of Food and Drug Inspection, Chengdu 610000, China)

Abstract: To improve the accuracy of detection for heavy metal mercury in fish and reduce the loss of mercury in the sample caused by improper sample preparation, the fish sample was pretreated by adding a mercury standard solution, and then the effects of acid removal temperature, digestion temperature, amount of hydrogen peroxide to assist digestion, and concentration of potassium borohydride on the recovery rate of mercury was investigated in the sample. On this basis, the response surface method was used to optimize the pretreatment process for fish samples. The results of significance analysis showed that the fitted model for the recovery rate and influencing factors was significant ($p < 0.05$), with a good correlation ($R^2 = 95.33$). Based on the verification of the reliability of the fitted model, the highest recovery rate of mercury was taken as the target for the optimization of sample pretreatment process. The results showed that the recovery rate of mercury in fish was the highest (98.9%), when the acid removal temperature, digestion temperature, hydrogen peroxide dose, and reducing agent potassium borohydride concentration were $88\text{ }^\circ\text{C}$, $171\text{ }^\circ\text{C}$, 1.2 mL , and 13 g/L , respectively. In summary, the optimized process for pretreating fish samples has significance for guiding practice.

Key words: fish body; mercury; pretreatment conditions; process optimization

引文格式:

曾卿春, 张崧, 吴秀清, 等. 鱼体中汞残留量检测的样品前处理工艺优化[J]. 现代食品科技, 2020, 36(5): 288-294

ZENG Qing-chun, ZHANG Yin, WU XIU-Qin, et al. Optimization of sample pretreatment process for the detection of mercury residues in fish [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(5): 288-294

收稿日期: 2019-11-24

基金项目: 四川省科技计划重点研发项目 (2018NZ0007); 国家现代农业产业技术体系四川创新团队项目 (2019-YFYF-00023-SN)

作者简介: 曾卿春(1994-), 男, 研究生, 研究方向: 农产品加工与保藏

通讯作者: 张崧(1981-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 农产品加工与保藏

鱼肉中含有丰富的蛋白质,钙、磷、铁等矿物质,以及少量不饱和脂肪酸,是人类摄取动物性营养是鱼的重要来源之一^[1,2]。由于我国的工业“三废”不达标排放现象时有发生,所以容易引起水资源污染。水是鱼类赖以生存的第一环境,如果水资源受到污染,就会引起一些污染物在鱼体中蓄积。人类在食用这种鱼肉后,就会使残留在鱼体中的污染物在人体内蓄积,进而对人体健康构成严重威胁^[3,4]。可以在鱼体内蓄积的污染物以重金属最为常见。以汞为例,它可以通过人类食用鱼肉而在人体内积累,进而造成对人的中枢神经系统的永久损伤^[5-7]。震惊世界的“水俣病”,就是因为汞在人体的蓄积而引起^[8-10]。因此,实现对鱼体中的有害物质汞残留量的准确检测,是确保鱼类食品安全的重要屏障。

国标 GB 5009.17-2014 规定了食品中总汞和甲基汞的测定方法。由于该标准适用范围过广,在测定水产品中的汞残留量时,存在一定的不足。为此,国内的科研人员对该方法进行了改进。张孝连等^[11]通过优化回收率与测定结果的精密度,节约了水产品中甲基汞的检测时间和成本,提高了灵敏度。刘奇等^[12]通过对甲基汞气相色谱法前处理过程进行优化,提高了提取和净化效率。李继源^[13]以 HPLC-AFS 为检测方法,比较了超声波辅助提取和提取液提取两种方法对鱼类中汞残留量测定结果的影响,得出了采用提取液提取相对超声波辅助提取更为可靠的结论。但近年来,国内外有关鱼肉样品前处理工艺对汞残留量测定结果影响的研究较少。为此,本文以在鱼肉中加入汞标准液的方式,对样品前处理工艺进行了优化,以期为准确定鱼肉中的汞残留量提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

1.1.1 实验设备

HTY-HOM0761 型匀浆机,浙江泰林生物技术股份有限公司;XS205 型电子天平, METTLER TOLEDO; MAR6 CLASSIC 型微波消解仪, CEM; EHD-24 型赶酸仪,北京东航科仪仪器有限公司; AFS-9561 型原子荧光光度计,海光仪器。

1.1.2 实验材料

65%硝酸(分析纯), EMSURE; 30%过氧化氢(分析纯 AR), 成都科隆化学品有限公司; 硼氢化钾(优级纯 GR), 成都科隆化学品有限公司; 汞标液(GS B04-1729-2004 184053-3), 国家有色金属及电子材料分析测试中心。

1.2 实验方法

1.2.1 鱼肉样品的制备

取在超市购买的同批鱼肉可食部分,放入均质机中充分搅拌均匀,装入自封袋中贴好标签,放于冰柜中-2℃冷冻保存备用。

1.2.2 重金属汞前处理单因素实验

1.2.2.1 赶酸温度对重金属汞回收率的影响

取鱼肉样品 0.4 g 左右,置于消解罐内部,加入 0.25 mL 浓度为 1000 μg/L 的汞标准溶液、5.0 mL 硝酸和 2.0 mL 过氧化氢(30%) 在微波消解仪内进行消解。消解温度为第一梯步 80℃、第二梯步 120℃、第三梯步 160℃。消解结束后,冷却至室温,分别在 60℃、70℃、80℃、90℃、100℃ 在赶酸仪上赶去棕色气体。用去离子水将待测液转移至 50 mL 容量瓶中定容。摇匀静置 30 min 后选取硼氢化钾浓度为 5 g/L 作为还原剂测定试样,考察加标回收率汞含量的变化。同时做空白试验和测定试样本底含量。

1.2.2.2 消解温度对重金属汞回收率的影响

取鱼肉 0.4 g 左右置于消解罐内部,加入 5.0 mL 硝酸和 2.0 mL 过氧化氢(30%) 在微波消解仪内进行消解,消解温度按照下表 1 中 A、B、C、D、E 进行变化。消解结束后,冷却至室温,以 1.2.2.1 中确定最佳温度赶去棕色气体。用去离子水将待测液转移至 50 mL 容量瓶中定容。摇匀静置 30 min 后选取硼氢化钾浓度为 5 g/L 测定试样,考察加标回收率汞含量的变化。同时做空白试验和测定试样本底含量。

表 1 消解温度

Table 1 Digestion temperature

| 消解温度/℃ | A | B | C | D | E |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 第一梯步 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| 第二梯步 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| 第三梯步 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 |

1.2.2.3 双氧水助消解用量对重金属汞回收率的影响

取鱼肉 0.4 g 左右置于消解罐内部,分别加入硝酸和双氧水的量为 6.0+1.0 mL、5.0+2.0 mL、4.0+3.0 mL 在微波消解仪内进行消解,消解温度按照第一梯步 80℃,第二梯步为 120℃,第三梯步为 1.2.2.2 中确定的最佳消解温度。消解结束后,冷却至室温,置于赶酸仪上 X₁ 赶去棕色气体。用去离子水将待测液转移至 50 mL 容量瓶中定容。摇匀静置 30 min 后选取硼氢化钾浓度为 5 g/L 测定试样,考察加标回收率汞含量的变化。同时做空白试验和测定试样本底含量。

1.2.2.4 硼氢化钾浓度对重金属汞回收率的影响

取鱼肉 0.4 g 左右置于消解罐内部,分别加入硝酸

和双氧水(1.2.2.3中确定的最佳添加量),在微波消解仪内进行消解,消解温度为第一梯步80℃,第二梯步为120℃,第三梯步为1.2.2.2中确定的最佳消解温度。消解结束后,冷却至室温,置于赶酸仪上,在1.2.2.1中确定最佳温度下,赶走棕色气体。用去离子水将待

测液转移至50 mL容量瓶中定容。摇匀静置30 min后分别选取硼氢化钾浓度为3 g/L、5 g/L、10 g/L、15 g/L、20 g/L测定试样,考察加标回收率汞含量的变化。同时做空白试验和测定试样本底含量。

1.2.3 优化实验

表2 优化实验因素及水平

Table 2 Factors and levels of optimization experiments

| 水平 | 因素 | | | |
|-------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| | X ₁ (赶酸温度/℃) | X ₂ (消解温度/℃) | X ₃ (双氧水助消解用量/mL) | X ₄ [原剂硼氢化钾浓度/(g/L)] |
| -1.68 | 71.6 | 163.3 | 1.2 | 6.6 |
| -1 | 75 | 165 | 1.5 | 8 |
| 0 | 80 | 167.5 | 2 | 10 |
| 1 | 85 | 170 | 2.5 | 12 |
| 1.68 | 88.4 | 171.7 | 2.8 | 13.4 |

在单因素实验基础上,以重金属汞回收率为响应值,选取赶酸温度、消解温度、双氧水助消解用量、硼氢化钾浓度为影响因子,采用4因素5水平,5中心的中心旋转设计响应面法,对重金属汞前处理方法进行优化。各实验因素及水平见表2。

1.2.4 数据分析

利用EXCEL 2016对数据进行统计分析,并绘图。利用SAS 9.0进行响应面实验方案设计,并对实验结果进行拟合优化。

2 结果与讨论

2.1 赶酸温度对重金属汞回收率的影响

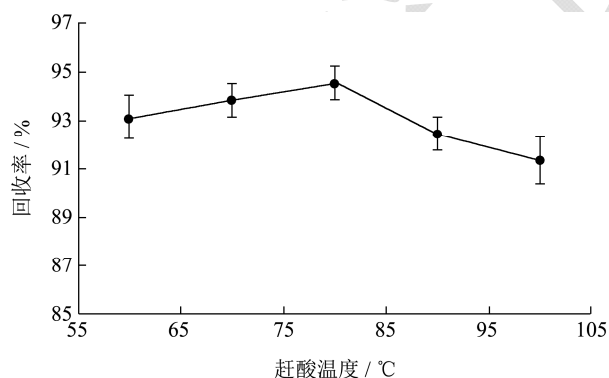


图1 赶酸温度对重金属汞回收率的影响

Fig.1 Effect of acid removal temperature on the recovery of heavy metal mercury

汞挥发性强,并且随着温度的升高挥发得越快。选择合适的赶酸温度和消解温度有利于减少前处理过程中汞含量的损失和提高检测效率。为了确定鱼体中重金属汞的最佳赶酸温度,选择赶酸温度范围为60~100℃,所得不同赶酸温度下汞的回收率见图1。由图可知,随着赶酸温度的升高,重金属汞的检测回

收率呈先升高后降低的趋势。当赶酸温度在75~85℃范围内时,鱼体中重金属汞的检测回收率出现最高值。因此,以赶酸温度75~85℃为限值,对鱼肉样品前处理工艺进行优化。

鱼体中重金属检测过程受赶酸温度的影响较大。在赶酸过程中赶酸温度太低会造成赶酸不彻底,遗留的硝酸具有氧化性,会造成后期汞元素还原困难^[14]。因此,随着赶酸温度的升高,回收率出现了逐渐增加的趋势。而后随着温度的增加,回收率逐渐下降,可能是由于温度过高将会加速汞元素的挥发,直接影响最后的加标回收率^[15]。

2.2 消解温度对重金属汞回收率的影响

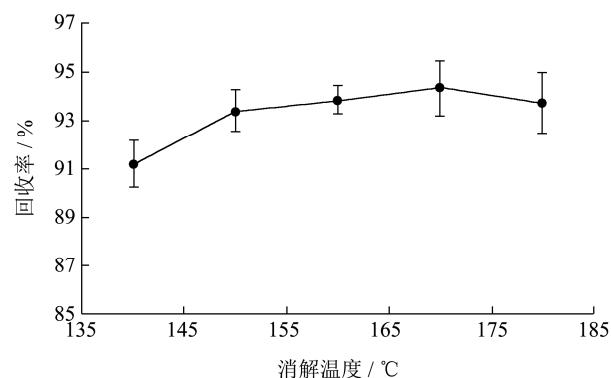


图2 消解温度对重金属汞回收率的影响

Fig.2 Effect of digestion temperature on recovery of heavy metal mercury

为了确定鱼体中重金属汞的最佳消解温度,在固定赶酸温度条件下,选择消解温度范围140~180℃进行单因素实验,所得结果见图2。由图可知,随着消解温度的升高,鱼体中重金属汞的检测回收率呈先升高后降低的趋势。当消解温度在165~170℃范围时,鱼体中重金属汞的检测回收率出现最高值。因此,选

择消解温度 165~170 °C 为限值, 对鱼肉样品前处理工艺进行优化。

鱼体中重金属汞检测过程同时也受消解温度的影响。在消解过程中消解温度过低容易导致消解不完全, 发生碳化, 汞元素附着在颗粒残渣上面, 使检测结果偏低。因此, 随着消解温度的提高, 消解液逐渐变得澄清透明, 回收率也逐渐增加。而后随着温度的升高, 回收率开始降低, 可能是因为温度过高导致汞元素的逸出引起的含量降低, 回收率下降。

2.3 双氧水用量对重金属汞回收率的影响

在固定赶酸温度、消解温度条件下, 分别取双氧水的量为 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL 对样品进行消解, 对最后汞的回收率进行分析, 所得结果见图 3。由图 3 可知, 随着加入双氧水的量的增加, 重金属汞检测的回收率呈先增加再减少的趋势, 当加入双氧水的量为 1.5~2.5 mL 时, 鱼体中重金属汞的检测回收率出现最高值。因此, 以双氧水的量 1.5~2.5 mL 为限值, 对鱼肉样品前处理工艺进行优化。

双氧水加入量对鱼体中重金属汞的检测也有一定的影响。双氧水具有强氧化性, 与硝酸混合可以加速有机物氧化, 产物是水因而避免杂质参与^[16]。双氧水加入量过少容易导致鱼肉基质消解不完全, 影响鱼肉中的汞的提取效率和回收率; 而随着双氧水加入量的增加, 消解效果越来越好, 回收率也相应的变高; 当加入双氧水的量过多, 则会加剧反应, 使反应过于剧烈, 可能导致汞元素的损失, 从而使回收率降低。

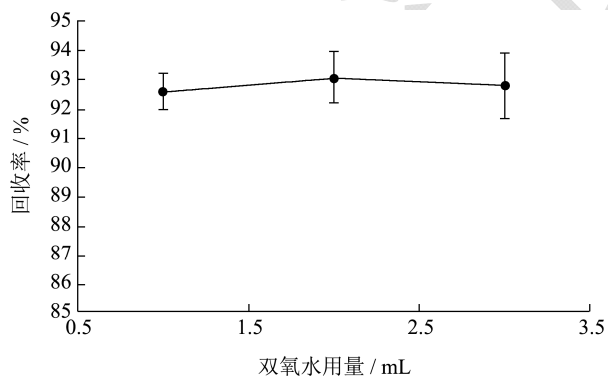


图 3 双氧水助消解用量对重金属汞回收率的影响

Fig.3 Effect of the amount of hydrogen peroxide assisted digestion on the recovery of heavy metal mercury

2.4 硼氢化钾浓度对重金属汞回收率的影响

为将试样消化液中的汞全部还原成原子态汞, 又不至于硼氢化钾浓度过高带来负影响和不必要的试剂浪费, 在固定赶酸温度、消解温度和双氧水用量条件下, 分别选取硼氢化钾浓度为 3 g/L、5 g/L、10 g/L、15 g/L、20 g/L 测定试样, 所得结果见图 4。由图 4 可知, 随着硼氢化钾浓度的增加, 鱼体中重金属汞的检测回收率呈先显著增加后趋于平缓的趋势, 当硼氢化钾浓度为 8~12 g/L 时, 鱼体中重金属汞的回收率有最高值。因此, 以硼氢化钾浓度 8~12 g/L 为限值, 对鱼肉样品前处理工艺进行优化。

还原剂硼氢化钾浓度直接影响汞元素的还原效果。实验过程中, 低浓度的硼氢化钾不能有效防止硼氢化钾的分解, 导致试样中的汞不能全部还原成原子态汞; 随着硼氢化钾浓度的增加, 试样中的汞越来越多的被还原, 在硼氢化钾浓度为 10 g/L 左右时达到一个最高值; 而后随着硼氢化钾浓度的升高, 汞含量不再增加, 可能是因为试样中的汞已经被全部还原, 同时过高的浓度会影响氧化还原反应的总体酸度, 二者都在一定程度上使汞的加标回收率趋于平缓, 因此, 回收率不再增加。

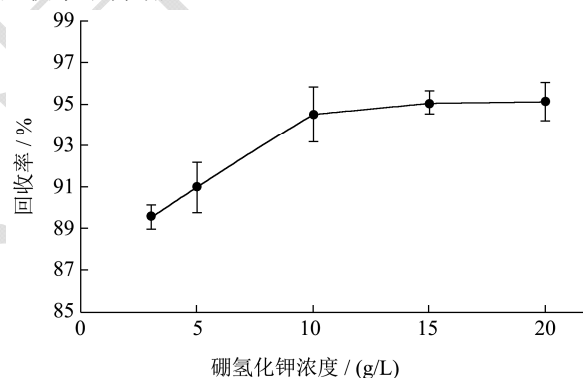


图 4 硼氢化钾浓度对对重金属汞回收率的影响

Fig.4 Effect of potassium borohydride concentration on recovery of heavy metal mercury

2.5 鱼体中重金属汞前处理工艺优化

2.5.1 实验方案及优化结果

根据单因素实验结果, 选择赶酸温度 75~85 °C、消解温度第三梯步 165~170 °C、双氧水助消解用量 1.5~2.5 mL、硼氢化钾浓度 8~12 g/L 分别作为限值, 以重金属汞的回收率作为响应值, 对鱼肉中重金属汞的前处理工艺条件进行优化。优化实验方案及实验结果见表 3。

表3 优化方案及结果

Table 3 Optimized scheme and results

| 组号 | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | 回收率/(%) _{实测值} | 回收率/(%) _{预测值} | 相对误差/% |
|----|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|------------------------|--------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 91.30±1.0 | 91.18 | -0.13 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | 1 | 92.90±1.2 | 92.76 | -0.15 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | -1 | 90.80±0.9 | 90.68 | -0.13 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | 91.40±0.7 | 91.26 | -0.16 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | -1 | 91.70±1.6 | 91.58 | -0.13 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | 92.50±1.1 | 92.36 | -0.15 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 1 | 92.00±0.8 | 91.88 | -0.13 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 92.60±0.7 | 92.46 | -0.16 |
| 9 | -1.68 | 0 | 0 | 0 | 91.20±1.1 | 91.32 | 0.14 |
| 10 | 1.68 | 0 | 0 | 0 | 92.60±1.1 | 92.79 | 0.21 |
| 11 | 0 | -1.68 | 0 | 0 | 92.30±0.9 | 92.46 | 0.17 |
| 12 | 0 | 1.68 | 0 | 0 | 92.00±0.9 | 92.16 | 0.17 |
| 13 | 0 | 0 | -1.68 | 0 | 92.40±1.0 | 92.52 | 0.13 |
| 14 | 0 | 0 | 1.68 | 0 | 92.20±1.2 | 92.33 | 0.14 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | -1.68 | 88.10±1.5 | 88.20 | 0.11 |
| 16 | 0 | 0 | 0 | 1.68 | 92.90±0.7 | 93.05 | 0.16 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 92.40±0.7 | 92.11 | -0.31 |
| 18 | 0 | 0 | 0 | 0 | 92.00±0.9 | 92.11 | 0.12 |
| 19 | 0 | 0 | 0 | 0 | 92.60±0.5 | 92.11 | -0.53 |
| 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 91.60±1.2 | 92.11 | 0.56 |
| 21 | 0 | 0 | 0 | 0 | 92.40±1.1 | 92.11 | -0.31 |

注：表中 X₁ 代表赶酸温度，℃；X₂ 代表消解温度，℃；X₃ 代表双氧水用量，mL；X₄。

2.5.2 拟合显著性分析

表4 拟合显著性分析

Table 4 Fitting Significance Analysis

| 项量 | 自由度 | 均方差 | F 值 | P 值 | 项量 | 自由度 | 均方差 | F 值 | P 值 |
|-------------------------------|-----|----------|----------|--------|-------------------------------|-----|----------|----------|--------|
| X1 | 1 | 2.596219 | 15.35781 | 0.0078 | X ₂ X ₄ | 1 | 0.428171 | 2.532823 | 0.1626 |
| X2 | 1 | 0.045 | 0.266197 | 0.6243 | X ₃ ² | 1 | 0.224936 | 1.330595 | 0.2926 |
| X3 | 1 | 0.02 | 0.118311 | 0.7426 | X ₃ X ₄ | 1 | 0.040688 | 0.240687 | 0.6411 |
| X4 | 1 | 11.52002 | 68.14612 | 0.0002 | X ₄ ² | 1 | 3.943733 | 23.32895 | 0.0029 |
| X ₁ ² | 1 | 0.005246 | 0.031032 | 0.866 | 主模型 | 14 | 1.480408 | 8.757277 | 0.0069 |
| X ₁ X ₂ | 1 | 0.18 | 1.064781 | 0.3419 | 一次项 | 4 | 2.815788 | 16.65665 | 0.0021 |
| X ₁ X ₃ | 1 | 0.08 | 0.473236 | 0.5172 | 二次项 | 4 | 1.111121 | 6.572778 | 0.0221 |
| X ₁ X ₄ | 1 | 0.08 | 0.473236 | 0.5172 | 交互项 | 6 | 0.836346 | 4.947361 | 0.0364 |
| X ₂ ² | 1 | 0.072501 | 0.428879 | 0.5368 | 失拟项 | 2 | 0.187147 | 1.169666 | 0.3981 |
| X ₂ X ₃ | 1 | 4.209215 | 24.8994 | 0.0025 | R ² | | | 0.953 | |

注：表中 X₁ 代表赶酸温度，℃；X₂ 代表消解温度，℃；X₃ 代表双氧水用量，mL；X₄ 代表硼氢化钾浓度 g/L。

对表3 所得实验结果进行显著性分析，所得分析结果见表4。

由表4 可知， $P_{X1}=0.0078<0.05$ ； $P_{X4}=0.0002<0.05$ 。因此，赶酸温度和消解温度对鱼肉样品中汞的回收率有显著影响。因此，在鱼

肉样品前处理时，这两个因素要重点关注。由 $P_{主模型}=0.0069<0.05$ ， $P_{失拟项}=0.3981>0.05$ ，加之 $R^2=0.9533$ 可知，所得各影响因素与汞回收率之间的拟合模型（式1）具有显著性。

$$\text{回收率}(\%) = 38.17264 + 2.197111X_1 - 1.724712X_2 +$$

$$153.251X_3-9.338236X_4-0.000749X_1^2-0.012X_1X_2-0.04X_1X_3+0.01X_1X_4+0.011144X_2^2-0.901641X_2X_3+0.071892X_2X_4+0.490744X_3^2-0.110809X_3X_4-0.128428X_4^2 \quad (式1)$$

2.5.3 拟合模型可靠性验证

为了进一步验证所得回收率拟合模型(式1)的可靠性,以确保优化结果的可靠性,对(式1)计算的回收率与实际测得的回收率进行比较,所得结果见表4。表4中相对误差值显示,实验测定的回收率[回收率(%)_{实测值}]与利用拟合模型计算的回收率[回收率(%)_{预测值}]的相对误差均小于1%。由此可知,建立的数学模型很好地反映了赶酸温度、消解温度、双氧水助消解用量、硼氢化钾浓度与重金属汞回收率之间的相互关系。因此,所得拟合模型具有一定的可靠性,可用于鱼体中重金属汞检测前处理工艺的优化。

2.5.4 样品前处理工艺优化

根据拟合模型(式1),以样品中汞回收率最大为目标,对鱼体中重金属汞检测过程的最优前处理条件进行优化,得出赶酸温度88.4℃、消解温度171.7℃、双氧水助消解用量1.2 mL、还原剂硼氢化钾浓度13.4 g/L时,鱼体中重金属汞的回收率最高,其值为98.9%。以赶酸温度、消解温度、双氧水助消解用量、还原剂硼氢化钾浓度的最优工艺参数为基准,所得各因素对汞回收率影响的响应面见图5。

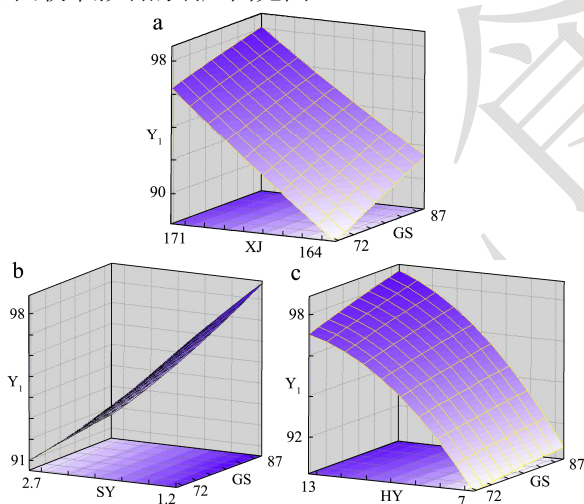


图5 鱼体中重金属汞前处理工艺优化响应图

Fig.5 Response diagram of pretreatment process for heavy metal mercury in fish

注:图中Y₁代表回收率,%;GS代表赶酸温度,℃;XJ代表消解温度,℃;SY代表双氧水用量,mL;HY代表硼氢化钾浓度g/L。

2.5.5 最优工艺验证

为了进一步验证所得鱼肉前处理最优工艺的可靠性,采用赶酸温度88.4℃、消解温度171.7℃、双氧水助消解用量1.2 mL、硼氢化钾浓度13.4 g/L为条件,

对鱼肉样品进行前处理,然后测定样品中汞的回收率,所得结果为95.38%。这与理论计算值98.9%相比,相对误差为-3.69%。因此,所得最优样品前处理工艺具有可靠性,可用于鱼肉样品的前处理。

3 结论

在分析赶酸温度、消解温度、双氧水助消解用量及硼氢化钾浓度对重金属汞的回收率的影响基础上,对鱼肉样品前处理工艺进行优化,结果发现,赶酸温度和硼氢化钾浓度对样品中汞的回收率有显著性影响($p < 0.05$),在样品前处理时应重点关注;对鱼肉样品消解工艺进行优化,得出当赶酸温度88.4℃、消解温度171.7℃、双氧水助消解用量1.2 mL、硼氢化钾浓度13.4 g/L时,鱼体中重金属汞的回收率最高,其回收率可达98.9%。总之,所得优化工艺对鱼肉样品前处理具有实际指导意义。

参考文献

- [1] 孙建华.海鱼与淡水鱼的营养味道区别[J].现代食品,2016,2:11-12
SUN Jian-hua. The difference of nutritive taste between marine fish and freshwater fish [J]. Modern Food, 2016, 2: 11-12
- [2] 胡芬.淡水鱼营养综合评价体系的建立[D].武汉:华中农业大学,2011
HU Fen. Establishment of a comprehensive evaluation system for freshwater fish nutrition [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2011
- [3] 索乾善.小浪底水库鱼体中汞及其它重金属的含量与健康风险评价[D].焦作:河南理工大学,2014
SUO Qian-shan. Mercury and other heavy metals in fishes from Xiaolangdi Reservoir and health risk assessment [D]. Jiaozuo: Henan University of Technology, 2014
- [4] Mendil D, Demirci Z, Tuzen M, et al. Seasonal investigation of trace element contents in commercially valuable fish species from the Black Sea, Turkey [J]. Food and Chemical Toxicology, 2010, 48(3): 865-870
- [5] Myers G J, Davidson P W, Cox C, et al. Prenatal methylmercury exposure from ocean fish consumption in the Seychelles child development study [J]. The Lancet, 2003, 361(9370): 1686-1692
- [6] 彭安.生命科学中的微量元素[J].环境科学,1993,1:79-80
PENG An. Trace elements in life science [J]. Environment Science, 1993(1): 79-80
- [7] Camara V, Tavares L, Filhote M, et al. A program for the

- control of indoor pollution by metallic mercury [J]. Environmental Research, 2000, 83(2): 110-116
- [8] Hylander L. D. Global mercury pollution and its expected decrease after a mercury trade ban [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2001, 125(1): 331-344
- [9] Bakir F, Dam S, Amin-Zaki L, et al. Methylmercury poisoning in Iraq [J]. Science, 1973, 181(96): 230-241
- [10] 张心余. 松花江汞与甲基汞的污染变迁[J]. 黑龙江水利科技, 2004, 2: 102-105
ZHANG Xin-yu. Pollution changes of mercury and methylmercury in Songhua River [J]. Heilongjiang Water Conservancy Technology, 2004, 2: 102-105
- [11] 张孝连. 水产品中甲基汞检测方法的优化方法[J]. 现代盐化工, 2018, 45(2): 91-93
ZHANG Xiao-lian. Optimization of the detection method of methylmercury in aquatic products [J]. Modern Salt Chemical Industry, 2018, 45(2): 91-93
- [12] 刘奇, 柯常亮, 陈洁文, 等. 水产品中甲基汞测定方法的优化[J]. 食品工业科技, 2016, 37(3): 299-302
LIU Qi, KE Chang-liang, CHEN Jie-wen, et al. Optimization of determination method of methylmercury in aquatic products [J]. Food Industry Technology, 2016, 37(3): 299-302
- [13] 李继源. 鱼类甲基汞检测方法优化及在校学生摄食鱼类汞风险评估研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2015
LI Ji-yuan. Study on the optimization of fish methylmercury detection method and the risk assessment of fish mercury ingestion by school students [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2015
- [14] 杨明明, 姚晨之, 严方, 等. 用微波消解法测定日用化学品中砷时存在的问题及克服方法[J]. 香料香精化妆品, 2012, 1: 39-41, 46
YANG Ming-ming, YAO Cheng-zhi, YAN Fang, et al. Problems in the determination of arsenic in daily chemicals by microwave digestion and the ways to overcome them [J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2012, 1: 39-41, 46
- [15] 段旭, 韩张雄, 白新悦, 等. 赶酸对微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定谷物中砷元素的影响[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(6): 5-8
DUAN Xu, HAN Zhang-xiong, BAI Xin-yue, et al. Effect of acid removal on the determination of arsenic in grain by microwave digestion hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(6): 5-8
- [16] 佟馨, 吴冬, 郝克非, 等. 微波消解石墨炉原子吸收法测定食用油中铬和镉[J]. 粮食与食品工业, 2015, 22(2): 100-103
TONG Xing, WU Dong, HAO Ke-fei, et al. Determination of chromium and cadmium in edible oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry with microwave digestion [J]. Food and Food Industry, 2015, 22(2): 100-103

(上接第 56 页)

- [18] 李敏, 刘磊, 郭玉蓉, 等. 马铃薯多酚氧化酶的特性研究[J]. 甘肃农业大学学报, 2005, 4(2): 189-192
LI Min, LIU Lei, GUO Yu-rong, et al. Properties of polyphenol oxidase extracted from potato [J]. Journal of Gansu Agricultural University, 2005, 4(2): 189-192
- [19] 郭宇婷, 潘永贵, 张正科, 等. 槟榔果仁多酚氧化酶分离纯化及其酶特性研究[J]. 食品科技, 2018, 43(11): 235-239, 245
GUO Yu-ting, PAN Yong-gui, ZHANG Zheng-ke, et al. Isolation, purification and characterization of polyphenol oxidase from areca nut kernel [J]. Food Science and Technology, 2018, 43(11): 235-239, 245
- [20] 伍梦瑶, 黄莹捷, 姚燕妮, 等. 勐库大叶种茶树多酚氧化酶粗酶的酶学性质[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2017, 43(5): 579-588
WU Meng-yao, HUANG Ying-jie, YAO Yan-ni, et al. Characterization of crude polyphenol oxidase isolated from *Camellia sinensis* var. *assamica* cv. Mengku [J]. Journal of Zhejiang University (Agric. & Life Sci.), 2017, 43(5): 579-588
- [21] 韩秋敏, 王璇. 紫薯多酚氧化酶的性质研究[J]. 食品工业, 2016, 37(2): 1-3
HAN Qiu-min, WANG Xuan. Study on characters of polyphenol oxidase from *Solanum tuberosum* [J]. Food Industry, 2016, 37(2): 1-3
- [22] 华颖, 沈国华, 刘大群. 白萝卜多酚氧化酶的酶学特性研究[J]. 现代食品科技, 2014, 30(1): 69-73
HUA Ying, SHEN Guo-hua, LIU Da-qun. Characterization of polyphenol oxidase extracted from white radish [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(1): 69-73
- [23] Liu W, Zou L, Liu J, et al. The effect of citric acid on the activity, thermodynamics and conformation of mushroom polyphenol oxidase [J]. Food Chemistry, 2013, 140: 289-295