

南极磷虾中氟与矿质元素的分布特征及其相关性分析

沈晓盛¹, 李彦霖², 张海燕¹, 黄宣运¹, 冯春雷¹, 蔡友琼¹

(1. 中国水产科学研究院东海水产研究所, 上海 200090)

(2. 乌鲁木齐市农产品质量安全检测中心, 新疆乌鲁木齐 830000)

摘要: 应用离子色谱和原子吸收仪测定了南极磷虾各组织中氟和 11 种矿质元素的含量, 并对其进行相关性分析。结果显示, 南极磷虾中氟含量为 2095.17 ± 8.63 mg/kg, 组织分布为: 外壳>尾足>头胸>肌肉; Mg、Ca、P 的含量分别为 6771.54 ± 30.22 mg/kg, 4398.75 ± 25.72 mg/kg, 4692.11 ± 25.1 mg/kg, 且组织分布相同; K 和 Na 含量分别为 7310.59 ± 35.62 mg/kg 和 9098.50 ± 53.41 mg/kg, 但组织分布不同; 6 种微量元素含量依次为 Cu>Zn>Se>Fe>Mn>Cr, 其含量分别为 43.59 ± 2.31 mg/kg, 36.23 ± 2.35 mg/kg, 3.89 ± 0.21 mg/kg, 3.51 ± 0.13 mg/kg, 2.49 ± 0.23 mg/kg 和 0.25 ± 0.02 mg/kg。其中只有 Cu 和 Mn 的组织分布相同; 此外, Se 含量 (3.89 ± 0.21 mg/kg) 比一般海虾中高出 2~4 倍。相关性分析表明, 氟仅与 Mg、Ca、P、Mn、Se 呈现明显的正相关, 相关系数(R^2)分别是 0.5675、0.7024、0.7088、0.5792 和 0.6091, 说明南极磷虾中氟的赋存形态与这五种元素息息相关。另外, 南极磷虾也是一种提供 Se 及矿质元素补充的良好食物来源。

关键词: 南极磷虾; 氟; 矿质元素; 分布特征; 相关性分析

文章编号: 1673-9078(2013)9-2279-2282

Distribution and Relationship of Fluoride and Mineral Elements in Antarctic Krill

SHEN Xiao-sheng¹, LI Yan-lin², ZHANG Hai-yan¹, HUANG Xuan-yun¹, FENG Chun-lei¹, CAI You-qiong¹

(1. East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Fisheries Academy of Fishery Science, Shanghai 200090, China)

(2. The Quality and Safety of Agricultural Products Testing Center in Wulumuqi, Wulumuqi 830000, China)

Abstract: The contents of fluoride and 11 kinds of mineral elements in antarctic krill were determined by ion chromatography and atomic absorption spectrometer respectively. The results showed that the fluoride content in antarctic krill was 2095.17 ± 8.63 mg/kg. In the tissues, the distribution of fluoride was as follow as: shell > tail foot > head chest > muscle. The contents of Mg, Ca and P in Antarctic krill were 6771.54 ± 30.22 mg/kg, 4398.75 ± 25.72 mg/kg and 4692.11 ± 25.1 mg/kg, respectively, which was similar to that distributed in tissue. The contents of K and Na in Antarctic krill were 7310.59 ± 35.62 mg/kg and 9098.50 ± 53.41 mg/kg, respectively, which was different from that distributed in tissue. The contents of 6 kinds of trace elements in Antarctic krill were Cu (43.59 ± 2.31 mg/kg) > Zn (36.23 ± 2.35 mg/kg) > Se (3.89 ± 0.21 mg/kg) > Fe (3.51 ± 0.13 mg/kg) > Mn (2.49 ± 0.23 mg/kg) > Cr (0.25 ± 0.02 mg/kg). Among these reace elements, Cu and Mn showed similar tissue distributions to each other, and the content of Se in Antarctic krill was 2-4 times higher than that in common domestic shrimps. The correlation analysis indicated that fluoride content had a positive correlation with Mg, Ca, P, Mn and Se contents with the correlation coefficients (R^2) being of 0.5675, 0.7024, 0.7088, 0.5792 and 0.6091, respectively. No obvious relationship with other mineral elements was found. The antarctic krill also could be used as a good food source of selenium and mineral elements.

Key words: antarctic krill; fluoride; mineral elements; distribution characteristics; correlation analysis

南极磷虾 (*Euphausia superba*) 是一种海洋大型

收稿日期: 2013-05-18

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费项目 (2011M13); 南极海洋生物资源开发利用 (2010-2012); 公益性行业 (农业) 科研专项 (201203018); 南北极环境综合考察与评估专项 (CHINARE 2012-01-06)

作者简介: 沈晓盛, 男, 副研究员, 研究方向: 水产品质量安全与控制技术研究

通讯作者: 蔡友琼, 男, 研究员, 研究方向: 水产品质量与安全研究

浮游甲壳动物。其资源蕴藏量大且营养丰富, 含有 7 种人体必需氨基酸, 含量约占蛋白总量的一半, 同时富含以 EPA 和 DHA 为代表的 Omega-3s 成份及其他微量元素, 因此南极磷虾被作为人类开发动物性蛋白需求的理想资源。据估计, 南极磷虾现存量在 6.5~10 亿吨之间, 每年的可捕获量高达 1 亿吨。这对于人口膨胀、食物短缺的当今世界, 南极磷虾资源有着广阔的应用前景。人们对南极磷虾的商业捕捞起于 20 世纪

60年代,前苏联是最早的捕捞国家,之后是日本、波兰、德国等十几个国家。我国于20世纪80年代中期开始对南极磷虾进行调查和研究,于2009年开始进行大规模的商业捕捞。

然而,人们很早就发现南极磷虾中氟含量异常高,测定发现整虾氟含量为2400 mg/kg,头胸甲壳更是高达4260 mg/kg。氟虽是人体必需的一种微量元素之一,但过高或过低均会对健康不利。到目前为止,南极磷虾中高氟残留问题依旧是阻碍南极磷虾资源开发利用的前进绊脚石,尽管已有一些南极磷虾脱氟研究的相关报道^[1-2],但效果还不十分明显且尚未形成产业化。关于氟在南极磷虾中的赋存形态以及组织分布情况如何,是否与组织中的矿质元素分布有关,至今还是一个疑问。以往人们对南极磷虾中的氟和矿质元素研究主要集中在整虾的分析中^[3-5],而对于其组织分布研究甚少。本文通过对南极磷虾各组织中的氟和11种矿质元素含量的测定,分析氟和矿质元素在各组织中的分布特征及其相关性,以期南极磷虾中氟的赋存形态分析和南极磷虾资源的开发利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

南极磷虾于2012年5月采自南极地区,采捕上岸后,立即放入-20℃冰箱冷冻保存运回实验室。

1.2 仪器与试剂

850 Professional IC 离子色谱,瑞士万通公司; HETO PowerDry LL 1500 冷冻干燥机,美国 Thermo 公司; 连续光源原子吸收分光光度计,德国耶拿公司; 水为 Milli-Q 除氟超纯水; 盐酸、硝酸、过氧化氢均为分析纯,上海国药; 氟标准溶液(1001±3 μg/mL)(美国 INORGANIC 公司批号为 E2-F01058); 矿质元素标准品(上海,中国计量科学研究院); IC-Ag10 净化柱(上海,安普公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 南极磷虾的制备

南极磷虾运回实验室后,在流水条件下进行解动,并将南极磷虾各个组织(头胸、尾足、肌肉、及壳)进行分离,在-106℃下进行冷冻干燥,制成粉末样品常温保存,待测定。

1.3.2 氟的测定

采用离子色谱法测定氟含量,测定方法具体为:称取0.1~0.5 g 磷虾样品,用8 mL 盐酸去离子水(体积比为1+11)进行消解1 h后,用去离子水定容至100 mL,混匀,离心(4000 r/min),取上清液先后过0.22 μm 的水相膜和 Ag⁺柱后,上机测定。

1.3.3 微量元素的测定

按照国标生物体中微量元素的测定方法,采用连续光源原子吸收分光光度计法测定微量元素,测定方法具体为:称取0.500 g 样品,加入8 mL 硝酸,放置12 h,加入1 mL 过氧化氢,反应30 min后,在设定好的微波消解程序下进行微波消解,微波消解后140℃电热板赶酸至0.5 mL左右,冷却至室温定容至5 mL 测定。

1.3.4 常量元素的测定

按照国标生物体中常量元素的测定方法,采用连续光源原子吸收分光光度计法测定常量元素,测定方法具体为:称取0.200 g 样品,加入4 mL 硝酸,放置12 h,加入1 mL 过氧化氢,反应30 min后,在设定好的微波消解程序(如表1)下进行微波消解,微波消解后冷却至室温,定容至50 mL 测定。

表1 微波消解程序

Table 1 The Program of Microwave Digestion

时间/min	温度/℃
20	升温至160
35	保持160
60	降温至20

2 结果与讨论

2.1 南极磷虾不同组织中氟含量分布

表2 南极磷虾各组织中氟的含量(mg/kg)

Table 2 The content of flouride in different tissues of antarctic krill

	整虾	尾足	头胸	肌肉	外壳
氟	2095.17±8.63	3357.42±32.4	3088.54±78.1	348.12±5.92	4133.53±56.31

南极磷虾各组织中氟含量如从表2所示,虾整体的氟含量为:2095.17±8.63 mg/kg,其中,外壳氟含量为:4133.53±56.31 mg/kg,尾足氟含量为:3357.42±32.4 mg/kg,头胸氟含量为:3088.54±78.1 mg/kg,肌肉氟

含量为:348.12±5.92 mg/kg。南极磷虾中虾外壳的氟含量最高,肌肉中氟含量最低。这与国家海洋局第二海洋研究所潘建明等^[6]在南大洋磷虾赋氟机制研究中报道的磷虾组织中氟分布趋势基本一致。氟是人体健

康所必须的一种微量元素,但是过多或者过少的摄入均会对健康不利,因此,对于食品中的氟,世界卫生组织在 1984 年提出的成人安全摄氟量每人为 2~4 mg/d^[7];美国环保局在 1985 年提出了儿童每人为 5 mg/d,成人每人为 4 mg/d 的安全摄氟量建议;我国规定成人氟允许摄入量为 3.5 mg/d^[8],人体所能允许摄入的最大安全限量为 100 mg/kg。从南极磷虾中氟含

量测定结果来看,如果将南极磷虾作为食品直接食用,极可能会导致人体氟摄入量过高。

2.2 南极磷虾中不同组织中的常量元素含量

分布

表 3 南极磷虾各组织中常量元素的含量 (mg/kg)

Table 3 The content of major elements in different tissues of antarctic krill

样品	K	Na	Mg	Ca	P
整虾	7310.59±35.62	9098.50±53.41	6771.54±30.22	4398.75±25.72	4692.11±25.1
尾足	10470.01±42.13	8022.00±46.32	12230.00±50.29	8940.26±35.64	8931.58±40.2
头胸	4287.50±19.84	10982.50±58.18	4692.86±24.58	4328.47±26.18	4436.84±36.2
肌肉	5932.04±20.36	9318.00±46.13	2200.98±12.54	740.20±16.83	757.14±20.13
外壳	4692.11±16.81	10457.14±63.42	8931.58±40.17	6436.84±36.24	6437.52±26.51

南极磷虾中各组织中常量元素含量如表 3 所示,常量元素在南极磷虾中的含量分布存在明显差异,整虾中 K 的含量为: 7310.59±35.62 mg/kg,其中尾足含量最高 10470.00±42.13 mg/kg,比头胸、肌肉和外壳中的含量高 1 倍多,而头胸、肌肉和外壳中的含量相差不大,其值在 4287.50±19.84~5932.04±20.36 mg/kg 之间;整虾中 Na 的含量为: 9098.50±53.41 mg/kg,各组织间含量分布不明显,其值在 8022.00±46.32~10457.14±63.42 mg/kg 之间;整虾中

Mg、Ca、P 的含量分别为: 6771.54±30.22 mg/kg, 4398.75±25.72 mg/kg, 4692.11±25.1 mg/kg,各组织间含量均存在明显差异,分布趋势均为:尾足>外壳>头胸>肌肉;可以推测 Mg、Ca、P 三种元素在南极磷虾中的赋存形态存在一定的关系。

2.3 南极磷虾中不同组织中的微量元素含量

分布

表 4 南极磷虾各组织中微量元素的含量 (mg/kg)

Table 4 The content of trace elements in different tissues of antarctic krill

样品	Cu	Mn	Cr	Zn	Fe	Se
整虾	43.59±2.31	2.49±0.23	0.25±0.02	36.23±2.35	3.51±0.13	3.89±0.21
尾足	27.37±1.82	2.66±0.14	0.33±0.01	35.31±1.54	4.42±0.36	3.59±0.12
头胸	91.92±4.33	2.75±0.17	0.12±0.03	44.23±2.63	3.11±0.12	3.96±0.41
肌肉	22.69±2.65	0.66±0.11	0.27±0.04	36.91±3.12	7.10±0.45	2.93±0.22
外壳	25.13±1.94	1.84±0.12	0.05±0.01	31.52±1.25	1.96±0.01	3.55±0.13

南极磷虾中各组织中微量元素含量如表 4 所示,微量元素在南极磷虾中各组织的分布不明显。整虾中 Cu 含量为 43.59±2.31 mg/kg,组织分布为:头胸>尾足>外壳>肌肉;整虾中 Mn 的含量为 2.49±0.23 mg/kg,组织分布为:头胸>尾足>外壳>肌肉;整虾中 Cr 的含量为 0.25±0.02 mg/kg,组织分布为:尾足>肌肉>头胸>外壳;整虾中 Zn 的含量为 36.23±2.35 mg/kg,组织分布为:头胸>肌肉>尾足>外壳;整虾中 Fe 的含量为 3.51±0.13mg/kg,组织分布为:肌肉>尾足>头胸>外壳;整虾中 Se 的含量为 3.89±0.21 mg/kg,组织分布为:肌肉>外壳>头胸>尾足。由此可见,南极磷虾各组织中的 6 种微量元素含量分布趋势均存在差异。值得一提的是,与以往资料报道相比,南极磷虾中 Se

的含量比一般的海虾含量高,一般海虾中 Se 的含量为 1.08±0.13 mg/kg 左右^[5]。Se 作为人和动物体健康所必要的微量元素之一,对增强人体免疫功能,防癌和抗衰老等方面具有十分重要的作用^[9-11]。因此,南极磷虾可作为一种补 Se 的良好食品来源和 Se 添加剂制作原材料。

2.4 南极磷虾中氟含量与矿质分布的相关性

分析

南极磷虾各组织中氟含量与矿质元素含量的相关性分析结果如表 4 所示,从表中可以看出,南极磷虾中氟除了 Cr、Zn、Fe 含量分布呈负相关外,与其它

矿质元素均呈现正相关性。与矿质元素 Mg、Ca、P、Mn、Se 的含量分布呈现明显的正相关, 相关系数分别是 0.5675、0.7024、0.7088、0.5792、0.6091。说明南极磷虾中氟的赋存形态与 Mg、Ca、P、Mn、Se 存在一定的关系。张海生等人^[12]在研究南极磷虾中富氟机理时也发现, 南极磷虾中氟的分布与 Mg、Ca、P 存在一定的关系, 推测氟在南极磷虾中的无机存在方式可能是某种钙盐或镁盐, 而对于南极磷虾中氟在这种存在方式下的具体含量以及分布特征将有待于进一步的深入研究。但这个实验结果对南极磷虾中氟的形态分析以及安全性评价等研究方面具有十分重要的意义。

表 5 南极磷虾中氟与矿质元素含量分布的相关性

Table 5 The correlation coefficient between flouride and mineral elements of Antarctic krill

矿质元素	相关性线性方程	相关系数(R ²)
K	y=0.0213x+2596.8	0.0013
Na	y=0.2664x+149.62	0.0450
Mg	y=0.2792x+773.5	0.5675
Ca	y=0.3983x+696.01	0.7024
P	y=0.4023x+663.82	0.7088
Cu	y=9.2282x+2346.4	0.0351
Mn	y=1295.7x+169.67	0.5792
Cr	y=-6425.4x+3968.8	0.2552
Zn	y=-69.804x+5314.1	0.0508
Fe	y=-703.18x+5648.3	0.8873
Se	y=3015.7x-7845.5	0.6091

3 结论

本文详细分析了南极磷虾各组织中氟和 11 中矿质元素的含量。结果表明, 1) 南极磷虾整虾中的氟含量为 2095.17±8.63 mg/kg, 组织分布为: 外壳>尾足>头胸>肌肉; 2) 南极磷虾中含有丰富的矿质元素, 其中 Se 含量是一般海虾中含量的 2~4 倍, 可作为一种补 Se 的良好食品来源以及 Se 添加剂制作原材料。3) 南极磷虾各组织中的氟含量分布与各组织中的 Mg、Ca、P、Mn、Se 含量分布存在明显的正相关, 说明氟在南极磷虾中的赋存形态与 Mg、Ca、P、Mn、Se 三种矿质元素密切相关。

参考文献

[1] Cheng Liang Xie, Han Soo Kim, Kil Bo Shim, et al. Organic
[11] Maleki N, Safavi A, Doroodmand M M. Determination of Selenium in Water and Soil by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry Using Solid Reagents [J]. Talanta,

Acid Extraction of Fluoride from Antarctic Krill *Euphausia superba* [J]. Fish Aquat Sci, 2012,15(3):203-207
[2] 吕传萍,李学英,杨宪时,等.生石灰降解南极磷虾酶解液中氟含量的研究[J].食品工业科技,2012,33(12):106-110
Lv C P, Li X Y, Yang X S, et al. Study on Eemoval Efficiency of Fluoride from Antarctic Krill Hydrolyzate Using Quick Lime [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(12): 106-110
[3] 赵晓君,朱兰兰,苏婧怡,等.南极磷虾粉中氟形态及其分析技术[J].南方农业学报,2012,43(9):1386-1390
Zhao X J, Zhu L L, Su J Y, et al. Fluorine form in Antarctic Krill Powder and Its Analytical Technology [J]. Journal of Southern Agriculture, 2012,43(9): 1386-1390
[4] 黄艳青,高露娇,陆建学,等.饲料中添加南极大磷虾粉对点带石斑鱼幼鱼生长与肌肉营养成分的影响[J].海洋渔业,2010, 32(4): 440-446
Huang Y Q, Gao L J, Lu J X, et al. Nutritional Evaluation of Enzymatic Hydrolysates by Papain from Antarctic Krill [J]. Marine Fisheries, 2010,32(4): 440-446
[5] 朱元元,尹雪斌,周守标.南极磷虾硒及矿质营养的初步研究[J].极地研究,2010,22(2):135-140
Zhu Y Y, Yi X B, Zhou S B. A Preliminary Study of Selenium and Mineral Elements in Antarctic Krill [J]. Chinese Journal of Polar Research, 2010, 22(2): 135-140
[6] 潘建明,张海生,刘小涯.南大洋磷虾富氟机制[J].海洋学报,2000,22(2):58-64
Pan J M, Zhang H S, Liu X Y. The Fluorine Enrichment Mechanics of Antarctic krill [J]. Acte Oceanologica Sinica, 2000, 22(2): 58-64
[7] WHO. Fluorides and Human Health [M]. Geneva, 1984
[8] 阮建云,杨亚军,马立锋.茶叶氟研究进展:累积特性、含量及安全性评价[J].茶叶科学,2007,27(1):1-7
Ruan J Y, Yang Y J, Ma L F. Recent Progress in the Research on Fluoride in Tea: Accumulation Characteristics by Plants and Concentrations in Products with Regarding to the Impact on Human Health [J]. Journal of Tea Science, 2007, 27(1): 1-7
[9] Schwarz K, Fohz C M. Selenium as an integral part of Factor 3 against dietmy necrotic liver degeneration [J]. J Am ChemSoci, 1957, 79(2): 3292
[10] Rotruck J T, Pope A L, Ganther H E, et al. Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxidase [J]. Science, 1973, 179: 588-590
2005, 66(5): 858-862
[12] 张海生,潘建明,刘小涯.南极磷虾富氟异常的原因及机理[J].海洋学报,1994,16(4):120-125

Zhang H S, Pan J M, Liu X Y. The Fluorine Enrichment
Mechanics and Reason of Antarctic Krill [J]. Acte

Oceanologica Sinica, 1994, 16(4): 120-125

现代食品科技