

水产品中重金属检测方法研究进展

钮冰¹, 钟海林^{1,2}, 赵超敏^{2*}, 张润何², 樊祥², 蔡文萱², 吴池莹², 许晓薇², 邓晓军²

(1. 上海大学生命科学学院, 上海 200444) (2. 上海海关动植物与食品检验检疫技术中心, 上海 200135)

摘要: 重金属在水产品中浓集能力强, 可多种途径进入体内, 当人体摄入的重金属超过一定量时, 将会对机体产生各种危害, 因此受到越来越多的国内外学者的关注, 水产品中重金属的含量逐渐成为限制水产品食用安全的重要因素之一, 但水产品中富集的重金属含量比较低, 对其快速准确地测定有一定的难度。该文主要综述了水产品中重金属检测技术及样品前处理方法, 介绍了世界各国和组织对水产品重金属限量的规定, 重点介绍了样品前处理方法中常用的干灰化法、湿法消解、微波辅助提取、超声辅助提取法、离子交换预富集, 及检测技术中电感耦合等离子体质谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、液相色谱-电感耦合等离子体质谱法、液相色谱-原子荧光光谱法的原理、优缺点及应用现状, 并对重金属的检测及其发展进行了总结与展望。

关键词: 水产品; 重金属; 样品前处理; 检测技术

文章编号: 1673-9078(2022)04-307-315

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.4.0687

Research Progress on Detection Methods of Heavy Metals in Aquatic Products

NIU Bing¹, ZHONG Hailin^{1,2}, ZHAO Chaomin^{2*}, ZHANG Runhe², FAN Xiang², CAI Wenxuan², WU Chiyong², XU Xiaowei², DENG Xiaojun²

(1. School of Life Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(2. Technical Center for Animal Plant and Food Inspection and Quarantine, Shanghai Customs, Shanghai 200135, China)

Abstract: Heavy metals are concentrated in aquatic products and can enter the body in various ways. When the body's intake of heavy metals exceeds a certain amount, it will cause various hazards to the body. Therefore, more and more scholars pay attention to the fact that the content of heavy metals in aquatic products has gradually become one of the important reasons for limiting the safety of aquatic products, but the content of heavy metals enriched in aquatic products is relatively low, and it is difficult to determine them quickly and accurately. This article mainly reviews the heavy metal detection technology and sample pretreatment methods in aquatic products. It introduces the regulations of various countries and organizations on the heavy metal limit of aquatic products, and focuses on the dry ashing method and sample pretreatment methods commonly used in sample pretreatment methods. Wet digestion, microwave-assisted extraction, ultrasonic-assisted extraction, ion exchange preconcentration, and inductively coupled plasma mass spectrometry, atomic absorption spectrometry, atomic fluorescence spectrometry, liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry in detection technology, as well as the principles, advantages and disadvantages of detection methods, and the detection and development of heavy metals are summarized and prospected.

Key words: aquatic products; heavy metal; sample pretreatment; detection technology

引文格式:

钮冰, 钟海林, 赵超敏, 等. 水产品中重金属检测方法研究进展[J]. 现代食品科技, 2022, 38(4): 307-315

NIU Bing, ZHONG Hailin, ZHAO Chaomin, et al. Research progress on detection methods of heavy metals in aquatic products [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(4): 307-315

收稿日期: 2021-07-05

基金项目: 上海市科技创新行动计划项目 (20392001700); 上海海关科研项目 (SHK006-2020); 上海市科委项目 (20DZ2291900)

作者简介: 钮冰 (1977-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品安全, E-mail: bingniu@shu.edu.cn; 共同第一作者: 钟海林 (1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品工程, E-mail: 2505990462@qq.com

通讯作者: 赵超敏 (1979-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 食品掺假溯源, E-mail: chaomin829@163.com

水产品包括海洋、江河、湖泊中生产的动植物及以新鲜水产品为原料经过综合加工利用而制成的加工产品^[1]。水产品中优质蛋白含量高,脂肪含量低、且多为不饱和脂肪酸,也是补充维生素和矿物质等营养物质的良好来源。与普通畜禽肉相比,鱼类水产品中的肌纤维非常短,且其水分含量更高,肉质更细腻,其营养成分更易被人体消化吸收^[2]。因此,水产品也成为了越来越受到人们喜爱的一类食品。现今,各种重金属伴随着现代工业的发展不断地流入河流、湖泊和海洋,导致水质问题日益严重,而重金属又可通过食物链的富集作用沉淀在人体内,并且在一定的条件下可转变成具有更大毒性的金属有机物,过量摄入不可避免地会威胁到人们的健康。

密度大于 4.5 g/cm^3 的元素被称为重金属,且与重金属的性质相似的非金属砷和硒也被归为重金属,例如:铅、镉、铬、砷等。产品中重金属污染来源广泛,国际癌症研究组织将重金属镉列为 I 类致癌物^[3],其主要

来源于矿产工业废水的排放、废弃的电池和含镉的农药与化肥等。水产品中重金属铅的主要来源是水产饲料及水生植物从土壤中吸收的铅离子,据张秀成等人^[4]的研究报道水产饲料金属污染物中主要有镉、铜、铅、汞、铬等重金属元素,大量使用含有重金属的饲料将会致使水产品体内富集较多的重金属。

重金属对生物体具有一定的毒副作用,当人体摄入超过一定量的重金属时,将会对机体产生各种危害,如损伤成人、儿童的各类脏器,影响胚胎正常发育,造成生殖障碍等^[5,6]。最近的研究一致表明,长期暴露于低浓度汞中,可能导致心血管毒性,生殖和发育毒性,神经毒性,肾毒性,免疫毒性和致癌性^[7]。长期低剂量的接触砷,会致使人体慢性中毒、腐蚀消化道,甚至导致癌症的产生^[8]。

水产品中重金属含量的控制倍受世界各国和组织的关注及重视,中国^[9]、美国^[10]、欧盟^[11]、澳新^[12]、CAC^[13]等对此都制定了相关的技术法规与标准。

表1 世界各国和组织水产品重金属限量的比较

Table 1 Comparison of heavy metal limits in aquatic products of countries and organizations in the world

国家/组织	镉		铅		汞		砷	
	产品名称	限量值/(mg/kg)	产品名称	限量值/(mg/kg)	产品名称	限量值/(mg/kg)	产品名称	限量值/(mg/kg)
中国	鱼类	0.1	鲜、冻水产品	1.0	水产动物	0.5	水产动物	0.5
	甲壳类	0.2	鱼类	0.5	肉食性鱼类	1.0	鱼类	0.1
	双壳类	2.0	双壳类	1.5				
	鱼类罐头	0.2	水产制品	1.0				
	凤尾鱼	0.3	海蜇制品	2.0				
	其他鱼类	0.1						
美国	甲壳类	3.0	甲壳类	1.5	鱼类	1.0	甲壳类	76
	双壳类	4.0	双壳类	1.7			贝壳类	86
欧盟	双壳贝类	1.0	双壳软体类	1.5	旗鱼、金枪鱼	1.0	水产品	1.0
	甲壳类	0.5	头足类	1.0	水产品	0.5		
	沙丁鱼	0.25	甲壳类	0.5				
	炸弹鱼	0.15	鱼类	0.3				
	金枪鱼	0.1						
	鱼类	0.05						
澳新	软体动物	2.0	软体动物	2.0	鲭鱼、尖嘴鱼	1.0	鱼类、甲壳类	2.0
			鱼类	1.0	甲壳类、软体动物	0.5	软体动物	1.0
CAC	双壳类	2.0	水产品	0.3	肉食性鱼	1.0		
					鱼类	0.5		

1 样品前处理方法

1.1 干灰化法

干灰化法是利用高温灼烧的方式分解试样中的有

机物,将未能被高温分解的残渣溶解于稀酸中,使被检测的元素形成可作为后续测定的可溶态。铬、砷等重金属元素的含量均可使用该方法进行检测,且操作简单可进行较大样品量的处理。但此法消耗的时间长,在高温下汞、铅、镉等金属元素易挥发损失影响实验

的回收率^[14]。邹燕娣等^[15]、陈新焕等^[16]人在优化灰化温度、时间等条件后分别对样品中的砷和铅进行了检测,取得了比较理想的结果。其中,邹燕娣等^[15]的实验结果中,其加标回收率达到100%~106%。

1.2 湿法消解

湿法消解是使用强氧化剂、无机强酸将待测品中的有机物氧化分解成可测定的形态存在于溶液中,浓硝酸、高锰酸钾等是常用的无机强酸和强氧化剂,在日常操作中常用两种及以上强氧化剂或强酸的联合酸体系^[17],使有机物的消解能快速且平稳地进行。湿消解法能克服干灰化法挥发性元素损失的问题,设备简单,可实现较大样品量的处理,应用广泛;但该方法具有消解时间长,使用的无机强酸和强氧化剂易造成环境污染和产生危险的缺点。Isabel Rucandio等^[18]建立了浓硝酸、高锰酸钾、重铬酸钾混合体系的消解方法,对海藻中的汞提取分析,取得了良好的效果。李文廷等^[19]对海鱼粉中的总汞和总砷采用浓硝酸、高氯酸和硫酸联合酸体系的冷热消解结合的提取方法,该方法的回收率为93.33%~96.62%。

1.3 微波辅助提取

微波消解主要是利用微波直接深入到试样的内部作用于物质分子使之运动产生“内加热”的热效应,促使加热更迅速、更均匀而使得试样快速分解,是近年广泛地应用于分析检测中的样品前处理方法^[20]。微波消解法具有样品分解完全且速度快,重金属元素无挥发损失,酸消耗量少,操作简便等优点,且加热速度快,比常规加热法快10倍以上。但成本投入较大,处理的样品量较少,只能检测均匀性较高的样品。此外,微波氧燃烧作为一种新型的微波辅助提取的新技术^[21]对含油脂高的样品、基体复杂的样品消化效率高,背景干扰少,但该法多应用于卤族元素的检测^[22],重金属检测中鲜有报道。Yoda等^[23]对牡蛎样品采用硝

酸和双氧水的混合体系进行微波消解只需要2~4 h,与传统的湿法消解法比较可明显地缩短前处理时间以及增加提取效率。Saucedo-Velez等^[24]通过优化微波消解的条件测定家畜饲料中的有机砷,对样品的加标回收率在95.2%~97%之间,检测限为0.13 mg/L。Maciel等^[25]建立了微波诱导燃烧法消解鳀鱼,然后用电感耦合等离子体质谱测定重金属的含量,加标回收率可达94%±7%。

1.4 超声辅助提取法

超声辅助提取技术^[26,27]就是通过超声波产生热效应、空穴效应和机械效应等多级效应增加溶剂穿透力,从而达到快速提取待测物。因此该方法相较于微波消解可明显地缩短提取时间以及增加提取率,是一种新型的重金属检测的前处理方法,主要适用于提取低温加工的食品。Krishna等^[28]使用超声波辅助提取,并用四甲基氢氧化铵的稀溶液对鱼和植物组织中的汞进行形态分析。超声处理后,离心获得的上清液直接通过冷蒸汽原子吸收光谱法(CVAAS)进行测定,在95%的置信水平下,分析结果与无机汞、甲基汞和总汞的标准参考值一致,无机汞的检出限为0.014 mg/kg,标准添加回收率为95%~102%。

1.5 离子交换预富集

离子交换是在固体离子交换剂存在的时,溶液中的离子与交换剂中的离子进行交换,最终溶液中的离子进入到交换剂之中达到分离的目的^[29]。陈一铭等^[30]利用强酸性的大孔阳离子交换树脂去除鲑鱼肝脏组织匀浆液中的镉离子,结果表明镉离子吸附率在一段时间范围内随吸附交换时间的增加而升高,吸附达平衡状态时,离子吸附率为94.34%。刘世辉等^[31]利用离子交换树脂对降水中的镉等金属元素进行富集,具有良好的检测结果,其检出限接近ppb级。

表2 样品前处理方法的比较

Table 2 Comparison of sample preparation methods

前处理方法	优点	不足之处	参考文献
干灰化法	操作简单、可进行较大样品量的处理	耗时长、不适用于高温易挥发元素	[14]
湿法消解	操作简便、可一次性处理大量样品、适用痕量分析	消解时间长、试剂用量大、产生有害气体	[17]
微波辅助提取	样品分解速度快、分解完全,重金属元素挥发损失小,试剂消耗量少,操作简便	成本投入较大,处理的样品量较少,只能检测均匀性较高的样品	[20]
超声辅助提取法	效率高、提取时间短、提取适用性广、节约溶剂、提取料液杂质少	受超声波衰减因素制约、难以保证超声波器件的安全性	[26-28]
离子交换预富集	选择性好、具有再生能力、装置简单	周期较长、有机物会污染离子交换树脂	[29]

2 重金属检测方法

2.1 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)

电感耦合等离子体质谱法是将电感耦合等离子体与质谱联用,利用 ICP 使试样去溶剂化、汽化、解离、原子化、电离,再将待测离子送入真空质谱系统进行测定。既可以按照荷质比进行半定量分析,也可以按照特定荷质比的离子数目进行定量分析。利用该方法可以实现多元素的快速分析,具有线性范围宽、检出限低、速度快等特点^[32]。但该方法运行成本高,电感耦合等离子体的高温会引起诸多的化学反应,从而使分子离子的强度过高,致使测量结果受到干扰^[33]。

Griboff^[34]的研究中建立了 ICP-MS 法测定鱼类样品中砷元素,检测限为 8 $\mu\text{g}/\text{kg}$,标准添加回收率为 88.9%。利用此方法检测富营养化水库中银环鱼的砷含量,可评估食用该水库的鱼类是否存在健康风险。Guérin^[35]经硝酸和过氧化氢消化提取后对 159 种鱼和其他海产品进行电感耦合等离子体质谱检测,此方法对铅、铬的 LOQ 值分别为 5、20 $\mu\text{g}/\text{kg}$,LOD 值分别为 83%和 87%。

李爱阳等^[36]通过将 O_2 作为反应气通入八级杆碰撞反应池 (ORS) 中消除质谱干扰,而建立了电感耦合等离子体串联质谱法准确测定水产品中多种重金属元素,结果发现淡水产品中重金属的含量在整体水平上低于海水产品,其中以草鱼最为突出。

2.2 原子吸收光谱法 (AAS)

原子吸收光谱是近年来最常用的重金属检测方法,在食品重金属含量的检测中被广泛应用。原子吸收光谱分析是原子蒸气中被测元素的基态原子受特征波长的辐射产生共振吸收,其基态原子含量与吸光度成正比,以此测定试样中该元素含量的一种仪器分析方法。相较于其他传统方法具有更高的灵敏度、更高的准确度等优点^[37]。

Lavilla^[38]采用塞曼 (砷、硒) 或氘 (镍、钒) 背景校正的电热原子吸收光谱法,以超声波辅助提取技术检测。在优化条件下,干组织中砷、硒、镍和钒的检出限分别为 0.6、0.3、0.2 和 0.4 mg/kg ,相对标准偏差在 3%~10%范围内。

李万杰等^[39]的研究中建立的硝酸和高氯酸微波消解技术,并用石墨炉原子吸收光谱法检测贻贝、鱼等海产品中重金属含量。检测结果表明,该方法对样品中重金属镉、铅的检测限均都小于 0.08 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。任兰等^[40]采用硝酸和过氧化氢进行微波消解样品,基体改

进剂选用磷酸二氢铵和抗坏血酸,然后用优化后的石墨炉原子吸收光谱法对重金属进行检测。此方法对来自白鱼和河蚌中重金属镉、铅的检测限分别为 0.01、0.05 $\mu\text{g}/\text{g}$,其相对标准偏差在实际样品的检测结果当中分别为 11.9%和 8.1%,加入标准品的回收率为 91.8%和 84.5%。然后对牡蛎的标准参考样进行检测,结果发现测定值在标准值可接受的范围之内。

2.3 原子荧光光谱法 (AFS)

原子荧光光谱法是原子蒸气在激发态回到基态时产生荧光发射强度,不同元素具有各自的特征原子荧光光谱,一定条件下,可根据原子荧光强度和单位体积该元素基态原子数成正比来测量待测元素含量的方法。具有选择性好、谱线简单、操作简单等明显优势。Rodolfo^[41]用冷原子荧光光谱法测定四种不同消化处理后的海藻中汞含量,检测结果表明,高温石墨加热回流的敞口容器消解系统是最佳选择,该消化方式的汞提取率为 83%~103%,相对标准偏差<10%。此外,原子荧光光谱法可与电化学冷蒸汽发生器等方法结合使用,Zu^[42]等将原子荧光光谱法与电化学流动池相结合检测重金属元素汞的含量,甲基汞的检测限被优化到了 1.88×10^{-3} ng/mL ,相对标准偏差为 2.0%。然后对市售的海产品进行检测,结果表明海产品中甲基汞含量在 3.7~45.8 ng/g 范围内,加标回收率为 $105\% \pm 8\%$,相对标准差<5%。

2.4 X 射线荧光光谱法 (XRF)

X 射线荧光光谱法是使用 X 射线源产生能量光子激发出特征波长的荧光,不同种元素具有各自特定的 X 射线荧光波长,且元素的荧光 X 射线强度与样品中该元素的浓度成正比,从而对样品中的重金属进行定量和定性分析。此法具有分析速度快,前处理简单,分析元素范围广,谱线简单,不需破坏样品等优点^[43]。

Sosa 等^[44]应用 XRF 法测定马铃薯块茎样品中的铁和锌,通过校准以及外部和独立的验证表现出较高的测定系数且具有较低的标准误差,表明可以通过 X 射线荧光光谱法高精度地估计铁和锌。李梅^[45]研究表明 X 射线荧光光谱法经过软件处理自动计算样品中镉的含量,能在 20 min 内完成精确定量,检出限为 34 $\mu\text{g}/\text{kg}$,实物标样标准偏差为 1.6×10^{-2} 。

2.5 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法 (LC-ICP-MS)

液相色谱-电感耦合等离子体质谱法^[46,47]原理是样品溶液经过前处理,通过雾化器雾化后送入高温等

离子体中,干燥、原子化、电离,元素离子经接口室进入质谱仪,检测器对相应元素离子做出响应,经软件处理,响应强度和组成峰面积与相应组离子浓度成正比关系进行定性定量分析。该方法具有低的检出限,谱线简单、较小的干扰,所需样品量少等优点,与液相色谱联用时还可进行形态分析^[48,49]。

Li 等^[50]建立了微波辅助萃取-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法对贝类中砷和汞进行检测,三价砷、五价砷、甲基汞的检出限分别为 52、100.3 和 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。将此方法应用于连云港和烟台贝类中砷和汞的健康风险评价,测得新鲜贝类中的砷和甲基汞浓度分别为 0.10~1.69 mg/kg 和 0.46~6.38 mg/kg 。

Zmozinski^[51]通过阴、阳离子交换液相色谱-电感耦合等离子体质谱法进行砷的形态分析,检测限在 0.02~0.71 mg/kg 之间,无机砷的回收率为 103% \pm 3%,所提出的方法为未来的风险评估分析提供了可靠的无机砷数据。Yao 等^[52]通过使用反相 C8 柱,建立了一种简单、快速的液相色谱和气动雾化电感耦合等离子体质谱联用技术对鱼油中汞的形态进行分析,汞化合物的检出限为 0.5~1.0 ng/g ,加标准添加回收率在 93%~107%之间。

Zhao 等^[53]建立的方法中,以蛋白酶辅助萃取,在阴离子交换色谱柱上用梯度洗脱进行分离,建立了酶辅助萃取-液相色谱-电感耦合等离子体质谱法的检测技术,该方法在鱼类样品中对砷的检测限为 0.11~0.59 $\mu\text{g}/\text{kg}$,加标回收率为 91%~106%。

2.6 液相色谱-原子荧光光谱法 (LC-AFS)

液相色谱-原子荧光光谱法的原理是利用液相色

谱的输液泵将样品注入色谱柱,按不同形态、价态元素进行分离后经消解生成气态组分,气态分子进入原子化器进行原子化,由原子荧光检测器测出不同形态、价态组分的荧光强度值^[54]。该方法具有分析成本低且灵敏度较高,操作方便,转换灵活,稳定性高、重现性好等优点^[55]。

Xie 等^[56]使用阴离子交换柱,建立了高效离子交换色谱-氢化物发生-原子荧光光谱法测定海产品中硒的形态,在检出限 80 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内具有比较好的效果 ($R^2 > 0.999$),该方法的重复性(以相对标准偏差表示)小于 5.0% ($n=10$),实际海产品样品中三种分析物(硒代半胱氨酸、硒代蛋氨酸和亚硒酸盐硒)的加标试验平均回收率为 87.3%~103.0%。

Grijalba^[57]采用反相高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱法分离与测定食品中硒,使用 C8 柱在 12 min 内实现完全分离并分析了不同离子液体作为流动相改性剂对亚硒酸盐、硒酸盐。与使用反相高效液相色谱电感耦合等离子体质谱等灵敏检测器相结合的方法相比,所提出的方法获得的检测限相当甚至更好,硒元素的检测限为 1.41 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。该方法已成功应用于葡萄酒、啤酒、酵母和牡蛎等复杂样品中硒的形态分析。

水产品中质量是否安全的重要指标之一是砷的含量,在孟春英^[58]的研究中,建立了高效液相色谱-原子荧光光谱法的检测技术,所建立的方法在线性范围 0~100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间,对 As(III)和 As(V)具有较好的检测效果 ($R^2 \geq 0.999$),检测限达到 0.02 mg/kg ,其相对标准差均在 3%以下。采用该方法检测的 324 份水产品,绝大部分的产品中只检测到了三价砷的存在,其中有相当一部分的贝类产品中砷含量超过了国家标准。

表 3 重金属检测方法的比较

Table 3 Comparison of heavy metal detection methods

检测方法	优点	缺点	参考文献
电感耦合等离子体质谱法	可实现多元素的快速分析、线性范围宽、检出限低、速度快	运行成本高、样品介质的影响大、高温会引起诸多的化学反应致使结果受到干扰	[32,33]
原子吸收光谱法	光谱干扰小、选择性强、测定快速简便、灵敏度高、精密度高、分析范围广	不能多元素同时分析、标准曲线的线性范围窄、复杂样品的精密度下降、不能测定共振线处于真空紫外区域的元素	[37]
原子荧光光谱法	谱线简单、干扰少、灵敏度高、分析标准曲线线性范围宽	测定的元素种类较少、不适用复杂基体样品和高含量样品	[41,42]
X 射线荧光光谱法	分析速度快、前处理简单、分析元素范围广、谱线简单、不需破坏样品	设备结构复杂、费用高	[43]
液相色谱-电感耦合等离子体质谱法	检出限低、所需样品量少、稳定性强、可进行形态分析	运行成本高	[46-49]
液相色谱-原子荧光光谱法	分析成本低且灵敏度较高、稳定性高、重现性好、样品消耗量小、转换灵活	可分析的元素种类有限	[54,55]

2.7 其他方法

此外对于水产品中重金属含量的检测还有比色法、核酸适配体、阳极溶出伏安法、光寻址电位传感器等快速检测方法。Zhang 等^[59]用一种基于光寻址电位传感器的快速大范围测定鱼组织中镉、铅、铜和汞的方法,当每个目标元素的测量范围在 0.1~1000.0 mg/L 时,响应时间小于 10 s。

3 结论与展望

3.1 随着对重金属危害性研究的深入,且重金属具有很强生物富集性,人们对食物中重金属含量也越发关注。在重金属检测的过程中影响水产品重金属检测准确性的一个重要因素是样品的前处理,传统的干灰化法虽能大批量处理样品,但耗时长、不适用于易加热挥发的重金属元素;湿法消解设备简单,能克服干灰化法挥发性元素的损失,但该方法消耗大量的无极强酸或强氧化剂易造成环境污染;目前,国际通用的方法是采用微波消解,只需添加少量强酸或强氧化剂进行;此外,超声辅助提取具有更强的试样穿透力,但该方法在重金属检测的前处理中报道的较少。样品消解过程中强酸和强氧化剂的种类与用量的恰当选择对测定结果具有重要的影响,因此,以后的发展方向是通过建立多种消解方式的结合以及采用合适的强酸、强氧化剂种类和用量以提高测定的准确度,还有如何提高痕量重金属在前处理中的提取率和准确性亦是新的重点。

3.2 当前,人类主要摄入重金属的方式是食用了容易富集重金属的水产品,因此建立起简便、高效的检测方法十分必要。目前在水产品中重金属含量分析检测的较成熟方法是电感耦合等离子体质谱等单一仪器的检测,但该类方法检测成本高、受背景干扰大。液相色谱与原子荧光光谱联用的方式具有分析成本低且灵敏度较高、操作方便等优点,因此联用技术将成为今后的发展方向,包括建立更适宜的前处理技术与检测方法联合使用、通过各检测技术之间的联用互补各自的不足以提高检测的灵敏度及效率。另外,对水产品中重金属含量的检测方法加以完善并用统计学的方法对结果进行分析具有重要意义。

参考文献

- [1] 吴嘉文,漆亚乔,苏燕瑜.水产品中重金属的污染现状及其检测技术的研究[J].农产品加工,2019,16:57-62
WU Jiawen, QI Yaqiao, SU Yanyu. Research on pollution status and detection technology of heavy metals in aquatic

- products [J]. Farm Products Processing, 2019, 16: 57-62
- [2] 陈鸿飞,朱文,胡雪静,等.水产品检测方法及标准物质现状分析[J].中国标准化,2020,10:212-217
CHEN Hongfei, ZHU Wen, HU Xuejing, et al. Analysis on aquatic product detection methods and reference materials [J]. China Standardization, 2020, 10: 212-217
- [3] Tommaso Filippini, Duarte Torres, Carla Lopes, et al. Cadmium exposure and risk of breast cancer: a dose-response meta-analysis of cohort studies [J]. Environment International, 2020, 142: 105879
- [4] 张秀成,熊芳园,李长举,等.浅谈水产饲料中的重金属污染[J].当代水产,2015,10:94-95
ZHANG Xiucheng, XIONG Fangyuan, LI Changju, et al. Discussion the heavy metal pollution in aquatic feed [J]. Fisheries, 2015, 10: 94-95
- [5] 张罗娟,张淼,袁信,等.我国水产品体内重金属含量的研究现状[J].食品研究与开发,2017,38(21):212-215
ZHANG Luojuan, ZHANG Miao, YUAN Xin, et al. Research status of heavy metals in aquatic products in China [J]. Food Research and Development, 2017, 38(21): 212-215
- [6] 杨雅茹,钟瑶,李帅东,等.水产品中重金属对人体的危害研究进展[J].农业技术与装备,2020,10:55-56
YANG Yaru, ZHONG Yao, LI Shuaidong, et al. Research progress on the harm of heavy metals to human body in aquatic products [J]. Agricultural Technology & Equipment, 2020, 10: 55-56
- [7] Byeong-Jin Ye, Byoung-Gwon Kim, Man-Joong Jeon, et al. Evaluation of mercury exposure level, clinical diagnosis and treatment for mercury intoxication [J]. Annals of Occupational and Environmental Medicine, 2016, 28: 1-8
- [8] T Llorente-Mirandes, R Rubio, F J Lopez-Sanchez. Inorganic arsenic determination in food: a review of analytical proposals and quality assessment over the last six years [J]. Applied Spectroscopy, 2017, 71: 25-69
- [9] 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.GB 2762-2017.食品安全国家标准食品中污染物限量[S]
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, China Food and Drug Administration. GB 2762-2017. National Food Safety Standard Limits of Contaminants in Food [S]
- [10] Food and Drug Administration. Fish and Fishery Products Hazards and Controls Guidance: Fourth Edition [EB/OL]
- [11] Commission of the European Communities. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs: (EC)

- No 1881/2006 [EB/OL]
- [12] Australian Government. Australia New Zealand Food Standards Code - Schedule 19 - Maximum levels of contaminants and natural toxicants: F2017C00333 [S/OL]
- [13] FAO/WHO. General standard for contaminants and toxins in food and feed: CXS 193 - 1995[S/OL]
- [14] I O Akinyele, O S Shokunbi. Comparative analysis of dry ashing and wet digestion methods for the determination of trace and heavy metals in food samples [J]. Food Chemistry, 2015, 173: 682-684
- [15] 邹燕娣,周青燕,周双全,等.干灰化-氢化物发生原子荧光光谱检测植物油中砷含量的方法改进[J].中国油脂,2021,46(2):143-146
ZOU Yandi, ZHOU Qingyan, ZHOU Shuangquan, et al. Method improvement for determination of arsenic in vegetable oil by dry ashing-hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. China Oils and Fats, 2021, 46(2): 143-146
- [16] 陈新焕,肖家勇,易征璇,等.干灰化法前处理测定茶叶中铅的影响因素[J].光谱实验室,2012,29(5):2685-2688
CHEN Xinhuan, XIAO Jiayong, YI Zhengxuan, et al. Effect factors of determination of lead in tea with dry ashing method [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012, 29(5): 2685-2688
- [17] 姜新,吉钟山,吉文亮,等.湿法消解-氢化物发生-原子荧光法测定海产品中的总锡[J].中国卫生检验杂志,2016,26(2): 178-180
JIANG Xin, JI Zhongshan, JI Wenliang, et al. Determination of total tin in seafood by wet digestion - hydride generation - atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2016, 26(2): 178-180
- [18] Rodolfo Fernández-Martínez, Isabel Rucandio, Isabel Gómez-Pinilla, et al. Evaluation of different digestion systems for determination of trace mercury in seaweeds by cold vapour atomic fluorescence spectrometry [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2015, 38: 7-12
- [19] 李文廷,欧利华,洪雪花,等.湿法消解-原子荧光光谱法同时检测海产品中的总砷与总汞[J].食品安全质量检测学报, 2017,8(10):3800-3804
LI Wenting, OU Lihua, HONG Xuehua, et al. Simultaneous determination of total arsenic and total mercury in seafood by wet digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(10): 3800-3804
- [20] 袁嫣昊,胡曙光,苏祖俭,等.食品中重金属检测快速前处理技术研究进展[J].食品安全质量检测学报,2019,10(14): 4483-4491
YUAN Yanhao, HU Shuguang, SU Zujian, et al. Research progress on rapid pretreatment of heavy metals detection in food [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(14): 4483-4491
- [21] 张艾蕊,王海,王海峰,等.微波氧燃烧样品前处理法在元素分析中的应用[J].分析测试学报,2016,35(12):1654-1660
ZHANG Airui, WANG Hai, WANG Haifeng, et al. Application of microwave-induced combustion as sample pretreatment method in elemental analysis [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(12): 1654-1660
- [22] Sabrina Vieira da Silva, Rochele Sogari Picoloto, Erico Marlon Moraes Flores, et al. Evaluation of bromine and iodine content of milk whey proteins combining digestion by microwave induced combustion and ICP-MS determination [J]. Food Chemistry, 2016, 90: 364-367
- [23] Tsuyoshi Yoda, Satoko Ichinohe, Yukihito Yokosawa. Rapid analysis of minerals in oysters using microwave decomposition and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Aquaculture Reports, 2021, 19: 1-6
- [24] A A Saucedo-Velez, L Hinojosa-Reyes, M Villanueva-Rodríguez, et al. Speciation analysis of organoarsenic compounds in livestock feed by microwave-assisted extraction and high performance liquid chromatography coupled to atomic fluorescence spectrometry [J]. Food Chemistry, 2017, 232: 493-500
- [25] Juliana V Maciel, Camila L Knorr, Erico M M Flores, et al. Feasibility of microwave induced combustion for trace element determination in *Engraulis anchoita* by ICP-MS [J]. Food Chemistry, 2014, 145: 927-931
- [26] Li-ming Qin, Xin-an Yang, Di Leng, et al. Dual-frequency ultrasound assisted-enzyme digestion coupled with atomic fluorescence spectrometry as a green and efficient tool for cadmium detection in rice flour samples [J]. Talanta, 2018, 188: 308-315
- [27] 周雷,罗勇,黄朝耿,等.超声辅助酸提取-ICP-MS 快速测定水产品中多种重金属[J].食品科技,2020,45(8):292-297
ZHOU Lei, LUO Yong, HUANG Chaogeng, et al. Rapid detection of multi-elements in aquatic products using ultrasonic-assisted acid extraction by ICP-MS method [J]. Food Science and Technology, 2020, 45(8): 292-297
- [28] M V Balarama Krishna, D Karunasagar. Robust ultrasound assisted extraction approach using dilute TMAH solutions for the speciation of mercury in fish and plant materials by cold

- vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS) [J]. *Analysis Methods*, 2015, 7: 1997-2005
- [29] 居红芳. 离子交换预富集-火焰原子吸收光谱法测定地下水中重金属[J]. *理化检验-化学分册*, 2004, 40(10): 661-663
- JU Hongfang. FAAS determination of heavy metal ions in ground water after preconcentration by ion-exchange [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2004, 40(10): 661-663
- [30] 陈一铭, 谢美琪, 卢航, 等. 离子交换装置试制及脱除鲑鱼肝脏镉离子的研究[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(16): 315-317, 319
- CHEN Yiming, XIE Meiqi, LU Hang, et al. Development of an ions exchange device and removal of cadmium ions in squid liver [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(16): 315-317, 319
- [31] 刘世辉, 陈新利. 离子交换预富集-火焰原子吸收法测定降水中铜、锌、镉、铁、锰等重金属[J]. *干旱环境监测*, 2016, 40(2): 88-90
- LIU Shihui, CHEN Xinli. Determination of heavy metal ion such as Cu, Zn, Fe, Cr, Mn in precipitation by ion exchange - FAAS method [J]. *Arid Environmental Monitoring*, 2016, 40(2): 88-90
- [32] Jasmina Djedjibegovica, Thorjorn Larssenb, Armin Skrbova, et al. Contents of cadmium, copper, mercury and lead in fish from the Neretva river (Bosnia and Herzegovina) determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP~MS) [J]. *Food Chemistry*, 2012, 131: 469-476
- [33] 邓华阳, 吴燕梅, 陈孟君. 电感耦合等离子体质谱法测定水产品中多种重金属的残留量[J]. *惠州学院学报*, 2019, 39(3): 72-75
- DENG Huayang, WU Yanmei, CHEN Mengjun. Determination about multiple heavy metal residues in aquatic products by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Huizhou University*, 2019, 39(3): 72-75
- [34] Julieta Griboff, Daniel A Wunderlin, Magdalena V Monferran. Metals, as and se determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) in edible fish collected from three eutrophic reservoirs. Their consumption represents a risk for human health [J]. *Microchemical Journal*, 2017, 130: 236-244
- [35] Thierry Guérin, Rachida Chekri, Christelle Vastel, et al. Determination of 20 trace elements in fish and other seafood from the French market [J]. *Food Chemistry*, 2011, 127: 934-942
- [36] 李爱阳, 伍素云, 刘宁, 等. 电感耦合等离子体串联质谱测定水产品中的痕量重金属元素[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(9): 260-264
- LI Aiyang, WU Suyun, LIU Ning, et al. Determination of trace heavy metal elements in aquatic product by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(9): 260-264
- [37] 曹珺, 赵丽娇, 钟儒刚. 原子吸收光谱法测定食品中重金属含量的研究进展[J]. *食品科学*, 2012, 33(7): 304-309
- CAO Jun, ZHAO Lijiao, ZHONG Rugang. Progress in determination of heavy metals in foods by atomic absorption spectrometry [J]. *Food Science*, 2012, 33(7): 304-309
- [38] Isela Lavilla, Pilar Vilas, Carlos Bendicho. Fast determination of arsenic, selenium, nickel and vanadium in fish and shellfish by electrothermal atomic absorption spectrometry following ultrasound-assisted extraction [J]. *Food Chemistry*, 2008, 106: 403-409
- [39] 李万杰, 马春, 张新欣, 等. 微波消解-石墨炉原子吸收法检测海产品中痕量重金属[J]. *大连工业大学学报*, 2015, 34(2): 111-113
- LI Wanjie, MA Chun, ZHANG Xinxin, et al. Determination of trace heavy metal in marine products by microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Journal of Dalian Polytechnic University*, 2015, 34(2): 111-113
- [40] 任兰, 叶瑾. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定鱼肉和河蚌中的重金属[J]. *化学分析计量*, 2016, 25(3): 65-68
- REN Lan, YE Jin. Determination of heavy metals in fish and mussels by microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2016, 25(3): 65-68
- [41] Rodolfo Fernández-Martínez, Isabel Rucandio, Isabel Gomez-Pinilla, et al. Evaluation of different digestion systems for determination of trace mercury in seaweeds by cold vapour atomic fluorescence spectrometry [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2015, 38: 7-12
- [42] Wenchuan Zu, Zhenghao Wang. Ultra-trace determination of methylmercury in seafood by atomic fluorescence spectrometry coupled with electrochemical cold vapor generation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 467-473
- [43] Meseret Kindie, Melkamu Andargie, Woldegeorgis Hilluf, et al. Assessment on level of selected heavy metals in Nile tilapia and barbus fish species and water samples from the southern parts of lake Tana, Ethiopia [J]. *Scientific African*, 2020, 9: 1-11

- [44] Paola Sosa, Georgia Guild, Gabriela Burgos, et al. Potential and application of X-ray fluorescence spectrometry to estimate iron and zinc concentration in potato tubers [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2018, 70: 22-27
- [45] 李梅. X射线荧光光谱法快速测定稻谷中的镉[J]. *粮食储藏*, 2016,45(1):46-48
LI Mei. Rapid determination of cadmium in rice by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Grain Storage*, 2016, 45(1): 46-48
- [46] Antonín Kaňka, Martyna Sadowska, Jaroslav Kvičala, et al. Simultaneous determination of oxo- and thio-arsenic species using HPLC-ICP-MS [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2020, 92: 103562
- [47] Danyu Zhang, Shiwei Yang, Qingfang Ma, et al. Simultaneous multi-elemental speciation of As, Hg and Pb by inductively coupled plasma mass spectrometry interfaced with high-performance liquid chromatography [J]. *Food Chemistry*, 2020, 313: 126119
- [48] Xiaoyu Jia, Junyi Zhao, Hongyun Ren, et al. Zwitterion-functionalized polymer microspheres-based solid phase extraction method on-line combined with HPLC-ICP-MS for mercury speciation [J]. *Talanta*, 2019, 196: 592-599
- [49] Siqi Zhu, Beibei Chen, Man He, et al. Speciation of mercury in water and fish samples by HPLC-ICP-MS after magnetic solid phase extraction [J]. *Talanta*, 2017, 171: 213-219
- [50] Peng Li, Yushi Pan, Yong Fang, et al. Concentrations and health risks of inorganic arsenic and methylmercury in shellfish from typical coastal cities in China: a simultaneous analytical method study [J]. *Food Chemistry*, 2019, 278: 587-592
- [51] Ariane V Zmozinski, Toni Llorente-Mirandes, José F López-Sánchez, et al. Establishment of a method for determination of arsenic species in seafood by LC-ICP-MS [J]. *Food Chemistry*, 2015, 173: 1073-1082
- [52] Cheng-Hung Yao, Shih-Jen Jiang, A C Sahayam, et al. Speciation of mercury in fish oils using liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2017, 133: 556-560
- [53] Fa Zhao, Yanming Liu, Xiqi Zhang, et al. Enzyme-assisted extraction and liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of arsenic species in fish [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1573: 48-58
- [54] Richard Schaeffer, Csilla Soeroes, Ildiko Ipolyi, et al. Determination of arsenic species in seafood samples from the Aegean Sea by liquid chromatography-(photo-oxidation)-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 547: 109-118
- [55] 杨艳,陈宏靖,林宏琳,等. 高效液相色谱-氢化物发生原子荧光光谱联用测定市售海产品中砷形态学研究[J]. *中国预防医学杂志*, 2017,18(4):258-262
YANG Yan, CHEN Hongjing, LIN Honglin, et al. Arsenic identification in seafood by HPLC-HGAFS in Fuzhou [J]. *Chinese Preventive Medicine*, 2017, 18(4): 258-262
- [56] Xiaoxue Xie, Chuchu Feng, Mingde Ye, et al. Speciation determination of selenium in seafood by high-performance ion-exchange chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Food Anal Methods*, 2015, 8: 1739-1745
- [57] Alexander Castro Grijalba, Emiliano F Fiorentini, Rodolfo G Wuilloud. Ionic liquid-assisted separation and determination of selenium species in food and beverage samples by liquid chromatography coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1491: 117-125
- [58] 孟春英,张小军,黄丽英,等. 高效液相色谱-原子荧光法测定水产品中无机砷含量[J]. *浙江海洋大学学报(自然科学版)*, 2019,38(4):368-374
MENG Chunying, ZHANG Xiaojun, HUANG Liying, et al. Determination of morphology and content of inorganic arsenic in aquatic products by the method of HPLC-AFS [J]. *Journal of Zhejiang Ocean University (Natural Science)*, 2019, 38(4): 368-374
- [59] Wen Zhang, Yiwei Xu, Haroon E Tahira, et al. Rapid and wide-range determination of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Hg(II) in fish tissues using light addressable potentiometric sensor [J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 541-547