

ICP-MS法分析不同地区牛的不同脏器 矿质元素含量差异

谭宇凡¹, 庄培瀚¹, 程文亿¹, 赵雯玮², 王梅^{1*}, 尹志娜^{1*}

(1. 广东药科大学公共卫生学院, 广东广州 510006) (2. 西藏自治区食品药品检验研究院, 西藏拉萨 850000)

摘要: 分析不同地区环境因素影响矿质元素在牛的不同部位富集状态的差异, 评价不同牛肉的营养价值。采用电感耦合等离子体质谱法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) 对采自西藏那曲牦牛、拉萨牦牛和广州市黄牛的不同脏器样品中的 10 种矿物元素进行测定, 通过含量差异的对比分析, 全面评估那曲特殊地理环境与拉萨和广州市样本的微量元素在牛体内的富集状态和水平。那曲地区、拉萨地区和广州地区的样本之间的差异显著。牛肚的 Ca 含量最高, 为 455.33~700.25 mg/kg。K 在肌肉中含量最高, 在 4 000.46~3 650.86 mg/kg 之间。那曲地区牦牛肉的 K 含量显著高于拉萨和广州的牛肉。Na 在牛肌肉中含量相对不高, 在 580~698 mg/kg 之间。广州地区的牛肌肉中 Na 含量显著高于藏区牦牛肉。肌肉, 心脏和肝脏中 Mg 含量显著高于肾脏、牛肚和牛肺。那曲地区牛肉 Fe 含量最高, 127.51 mg/kg。Zn 在牛肌肉中含量最高 170.56~185.56 mg/kg 之间。Cu 在肝脏中含量最高, 为 11.65~16.31 mg/kg。那曲地区的牛不同脏器中矿质元素普遍高于拉萨地区和广州地区。结果显示不同产地的牛机体中的部分常量和微量矿质元素差异显著, 可作为肉地域指纹分析溯源参考。

关键词: 牦牛肉; 电感耦合等离子体串联质谱法; 矿物元素

文章编号: 1673-9078(2024)12-351-360

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.12.0646

Mineral Element Contents in Different Organs of Cattle from Different Regions Evaluated using ICP-MS

TAN Yufan¹, ZHUANG Peihan¹, CHENG Wenyi¹, ZHAO Wenwei², WANG Mei^{1*}, YIN Zhina^{1*}

(1. College of Public Health, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China)

(2. Tibetan Food and Drug Inspection and Research Institute, Lhasa 850000, China)

Abstract: The effects of different environmental factors on enrichment of mineral elements in different organs of cattle were analyzed, and the nutritional value of different types of beef were evaluated. Using inductively coupled plasma mass spectrometry, ten mineral elements were analyzed in different organ samples of three species of cattle, namely yaks in Nagqu

引文格式:

谭宇凡, 庄培瀚, 程文亿, 等. ICP-MS法分析不同地区牛的不同脏器矿质元素含量差异[J]. 现代食品科技, 2024, 40(12):351-360.

TAN Yufan, ZHUANG Peihan, CHENG Wenyi, et al. Mineral element contents in different organs of cattle from different regions evaluated using ICP-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(12): 351-360.

收稿日期: 2024-05-10

基金项目: 西藏自治区科技计划项目 (XZ202001ZY0058G); 西藏自治区食品药品检验研究院科研项目 (XZSYJY-YJKYXM-2020-02); 广东省医学科研基金项目 (B2021312); 广东省教育厅创新强校项目 (2018GkQNCX047); 广东省教育厅“创新强校工程”项目 (2019GCZX012)

作者简介: 谭宇凡 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 环境和食品污染检验, E-mail: 17352927611@163.com

通讯作者: 尹志娜 (1983-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 食品营养与安全对人类健康影响, E-mail: yinzhina@gdpu.edu.cn; 共同通讯作者:

王梅 (1978-), 女, 硕士, 副研究员, 研究方向: 卫生检验, E-mail: wmei02@163.com

and Lhasa as well as yellow cattle in Guangzhou. The enrichment levels of trace elements in cattle were comprehensively evaluated by comparing the elemental contents in beef from Nagqu, Lhasa, and Guangzhou, each representing a unique geographical environment. Samples from Naqu, Lhasa, and Guangzhou showed significant differences. The highest calcium content was found in the tripe (455.33~700.25 mg/kg). The highest potassium content was detected in the muscle, ranging from 4 000.46 to 3 650.86 mg/kg. The potassium content of yak meat from the Nagqu region was significantly higher than that of the yak meat from Lhasa and Guangzhou. The sodium content in the muscle was relatively low, ranging from 580 to 698 mg/kg. The sodium content in the muscle of cattle in the Guangzhou area was significantly higher than that in yak meat from the Tibetan area. The magnesium contents in the muscle, heart, and liver were significantly higher than those in the kidney, tripe, and lung. Beef from the Naqu area showed the highest iron content (127.51 mg/kg). The maximum zinc content in the muscle was 170.56~185.56 mg/kg. The highest copper content was detected in the liver, ranging from 11.65 to 16.31 mg/kg. Overall, the mineral elements in different organs of cattle in the Naqu area were higher than those in cattle from the Lhasa and Guangzhou areas. Some major and trace mineral elements widely vary in beef from different origins, which can be used as an index for fingerprint and traceability analysis of meat.

Key words: yak meat; inductively coupled plasma series mass spectrometry; mineral element

随着经济的发展,我国居民对饮食健康高度关注。有研究指出,矿质元素的含量与人类健康显著相关性^[1,2]。牛肉除了是优质的蛋白食物来源,同时含有丰富的矿质元素,其居民需求量显著增加。据统计,2022年我国牛肉消费量高达884万t,在全球牛肉消费量中排名第二。同时,我国不同地区养殖牛种有所区别,其中四川甘肃等地区盛产牦牛,而其他地区主要是黄牛,也有少量水牛品种,但多应用于农耕。如广东省,主要养殖和食用黄牛。Hao等^[3]报道称不同产地牛肉的营养价值区显著,而相同产地用不同饲料喂养,对牛中微量元素富集水平也显示显著差异性。我国养殖场的喂养饲料组成相似,多由饲料公司配制,主要由各类谷物及其副产物,混合庄稼秸秆等复合物组成。而自然放牧的牛,主要食用和饮用自然环境中的草本和水源,影响因素主要有特殊地质中特殊元素的高本底含量,即因不同地质的植被矿质元素等富集水平具有显著区别,同时,特殊地域水源中的矿质元素本底含量也具有显著差异。西藏自治区地理位置特殊,无可集中饲养的大型牧场,牧民以中小规模自然放牧为主^[4]。如图1所示,各地区养殖牛主要投成分相似的配方饲料,活动量小,肉色较浅。而西藏具有天然无污染的自然环境优势,而且藏区有各类优质的药用植物,如虫草、天山雪莲、藏红花、贝母、川芎等。牦牛在生长过程中,为了适应恶劣的气候,会摄食多种天然植物,保存体力和营养^[5]。同时由于活动量大,那曲地区的牦牛肉相对纹理更粗糙,肉颜色更红^[6]。相较于那曲,拉萨平原较多,牛主

要以牧草为食,同时农户储存的干草为辅。而内地牛多以谷饲为主,辅助内地作物秸秆饲养,摄食较为单一。

西藏地区自然放牧的牦牛肉中除了具有更丰富的各类人体必需的重要微量元素,同时几乎不含谷饲牛肉中常被检出的各种有害残留,其营养价值曾享誉国际。随着西藏牦牛的闻名,曾经带动了西藏自治区经济飞速增长。牦牛肉需求量急剧增加。而不法分子则大肆利用各种不同产地、不同品种养殖牛肉,甚至是羊肉、马肉、鸭肉等做成各类品质不同的假藏区牦牛肉及其制品,销售给游客或者直接在各地进行分销。由于牦牛肉及其制品的泛滥,导致西藏本地的优质牦牛肉的价格一落千丈,直接造成西藏一大支柱产业经济收入受损惨重。为了打击假冒伪劣产品或者以次充好的现象,各种针对牦牛肉鉴别真假的方法被广泛研究,其中荧光定量聚合酶链式反应(Real-Time Fluorescence Quantitative Polymerase Chain Reaction, RTFQ PCR)检测牦牛肉的方法^[7]具有稳定性好,灵敏度高的优点,但是其设备使用流程相对复杂^[8,9],即对设备操作人员的素质要求较高,同时,单个样本的测定成本很高。而我国很多地区高素质人力资源相对不足,比如西藏地区,部分质量安全监管部门配套的高新设备处于闲置状态。环介导等温扩增法(Loop-Mediated Isothermal Amplification, LAMP)具有成本低廉,简单易实施的优点,但其源性干扰过多^[10],假阳性率较高^[11]。同时,RTFQ PCR和LAMP的方法只能鉴别是否为牦牛肉,不能追溯饲养方法和产区。有研

究指出,不同地域的地质中矿质元素不同,在动物植物体内富集水平差异显著,可以根据矿质元素元素差异建立牛肉溯源依据^[12-14],有学者对内蒙区域内羊肉的矿物元素指纹图谱进行了溯源研究^[15],测定了104只绵羊和24只山羊的元素,采用多元统计方法对不同来源、不同品种和不同饲养方式的元素数据进行了分析。结果表明,羊肉中Mg、Al、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、Rb、Sr、Ba等11种元素在不同区域间存在显著差异($P < 0.05$),线性判别分析(LDA)结果表明,原始分类准确率为95.2%,交叉分类准确率为0.05%。ICP-MS检测方法是目前检测矿质元素较为先进和灵敏的检测技术^[16],可同时进行多组分测定。本课题以ICP-MS法对西藏地区牦牛肉与非藏区牛肉中的矿质元素含量进行检测,为西藏散牧牦牛溯源数据库建立提供数据支撑,也为食品营养和安全指南制订提供数据参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 材料

拉萨牦牛肉及脏器样本(6个),采购于拉萨市当雄县集市;那曲牦牛肉及脏器样本(6个)那曲市强布村,广州牛肉及脏器样本(6个),采购于海

珠区赤岗街道新村集市。

1.1.2 试剂

100 $\mu\text{g/mL}$ 多元素标准溶液(GSB 04-1767-2004,含Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As),国家有色金属及电子材料分析测试中心;1 000 $\mu\text{g/mL}$ Hg标准溶液(GSB G 62069-90),国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院;100 $\mu\text{g/mL}$ Na等多元素标准溶液(GNM-M04039-2013,含Na、Mg、K、Ca),国家有色金属及电子材料分析测试中心;1 000 $\mu\text{g/mL}$ Se标准溶液(GSB G 62029-90),国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院;内标溶液:0.5 $\mu\text{g/mL}$,含Ge、In、Re。

1.2 仪器与设备

Agilent 7700x型电感耦合等离子体质谱仪,美国安捷伦科技;WX-8000微波消解仪,上海屹尧仪器科技发展有限公司;UP级浓硝酸,苏州晶瑞化学有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 ICP-MS仪器检出限和线性范围

重复测定20次空白溶液,根据得到的标准差,计算各元素的仪器检出限,计算方式为 $A=3\alpha/k$,式中, α 表示仪器标准差, k 表示标准曲线斜率。



图1 不同产地的牛摄食种类和肉品质

Fig.1 Feeding types and meat quality of cattle in different regions

以标准溶液为样品进行测定,以质量浓度为横坐标,以响应值为纵坐标,绘制金属元素的标准曲线。得到检出限、相关系数、线性范围的结果如表 1 所示。

表 1 各元素的仪器检出限、相关系数、线性范围

Table 1 Instrumental detection limits, correlation coefficients and linear ranges of each element

测定元素	回归方程	r	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	检出限/($\mu\text{g/L}$)
As	$Y=0.0154x+6.2933$	1.0000	0~200	0.0451
Ca	$Y=6.3066x+0.0350$	0.9998	0~10000	10.27
Cu	$Y=0.1394x+0.0823$	0.9999	0~200	0.0636
Fe	$Y=0.1244x+0.6094$	0.9998	0~200	0.7071
K	$Y=0.0128x+0.8265$	1.0000	0~10000	6.52
Mg	$Y=0.0114x+0.1833$	0.9999	0~10000	0.9676
Na	$Y=0.0232x+0.5193$	0.9999	0~10000	3.124
Ni	$Y=0.0533x+0.0274$	1.0000	0~200	0.0669
Se	$Y=0.0016x+0.0013$	0.9998	0~100	0.3807
Zn	$Y=0.0233x+0.1779$	0.9999	0~200	3.56

1.3.2 样品的制备

将牛的肌肉和 6 种不同脏器:牛心、牛肠、肝脏、肾脏、牛肚、牛肺编号后进行匀浆,装进样品袋备用。

1.3.3 内标的设置

在检测过程中,重金属元素所含有的同量异位素以及其多原子会存在谱线干扰;仪器检测重金属元素含量的过程中产生的电荷效应,会产生基体干扰,导致检测结果偏高或偏低^[17]。因此,通过在 ICP-MS 加内标 ^{72}Ge 的方式校正检测结果。

1.3.4 处理样品

此次处理样品,将采用微波消解法进行消解,获取样品消解液,其样品消解过程如下(程序如表 2 所示)。

表 2 微波消解程序

Table 2 Microwave digestion program

步骤	温度/ $^{\circ}\text{C}$	保温时间/min	最高压力/atm
1	120	3	10
2	150	3	20
3	180	3	25
4	210	25	30

- (1) 样品匀浆,采用电子天平,称量 0.5 g 样品;
- (2) 在聚四氟乙烯消解管中,加入 5 mL 硝酸,放置 30 min;

(3) 将聚四氟乙烯消解管放入微波消解仪进行消解,消解程序见表 2;

(4) 消解完成,取出消解管,120 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸,将消解液用水稀释定容至 25 mL。

空白溶液制备:除不加样品外,步骤同样品溶液的制备。

1.3.5 工作曲线的配制

混合标准工作溶液:各吸取一定体积的混合标准溶液于 50 mL 容量瓶中,采用 2% 硝酸稀释标准溶液至标准系列溶液,浓度如下:

标准溶液 1:

Ni、Cu、As: 0、0.5、1、5、10、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 。

Fe、Zn: 0、10、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 。

标准溶液 2:

Na、Mg、K、Ca: 0、100、500、1000、5000、10000 $\mu\text{g/L}$ 。

标准溶液 3:

Se: 0、1、5、10、50、100 $\mu\text{g/L}$ 。

1.3.6 确定 ICP-MS 工作参数

仪器等离子体点火后,稳定 20 min,设置 ICP-MS 参数,建立批处理方法,仪器参数见表 3。依次测试线性系列标准溶液、全流程空白溶液和样品溶液。

表 3 ICP-MS 参数

Table 3 Parameters of ICP-MS

ICP-MS 设置	
ICP	高频发生器输出功率: 1600 W, 等离子体气(氩气): 15.0 L/min, 辅助气(氩气): 1.0 L/min, 载气(氩气): 1.18 L/min, 采样深度: 1.76 mm
MS	扫描方式: 跳峰, 测量点/峰: 3 点, 扫描质量数: 见表 2
碰撞池	碰撞气: 氩气, 2.0 mL/min
进样方式	自动进样, 溶液提升速率: 25 rpm, 溶液提升时间: 30 s, 溶液稳定时间: 5 s, 内标元素通过三通管在线引入, 雾化器: MicroMist; 雾化室温度: 0 $^{\circ}\text{C}$

1.3.7 重金属含量计算

$$C_Y = \frac{k \times (c_1 - c_2) \times V}{m \times 1000} \quad (1)$$

式中:

C_Y ——样品中待测元素含量, mg/kg;

k ——稀释倍数, 当待测元素浓度超出线性时, 应重新稀释样品使其浓度在线性范围内;

c_1 ——空白: 全流程空白溶液中待测元素质量浓度, $\mu\text{g/L}$,

通过标准曲线仪器自动计算得到;

c_2 ——进样溶液中待测元素质量浓度, $\mu\text{g/L}$, 通过标准曲线仪器自动计算得到;

V ——样品消解后的定容体积, mL ;

m ——样品的取样量, g 。

1.4 统计学方法

将计量资料导入 SPSS 软件, 将不同种类金属含量结果分别进行比较均值, 单因素方差分析, 显著性水平为 0.05。

Duncan 方差分析结果两两比较结果, $P < 0.01$, 均为极显著水平。

2 结果与讨论

2.1 不同地区牛肉中4种宏量矿质元素含量以及在牛体内不同部位的富集状态

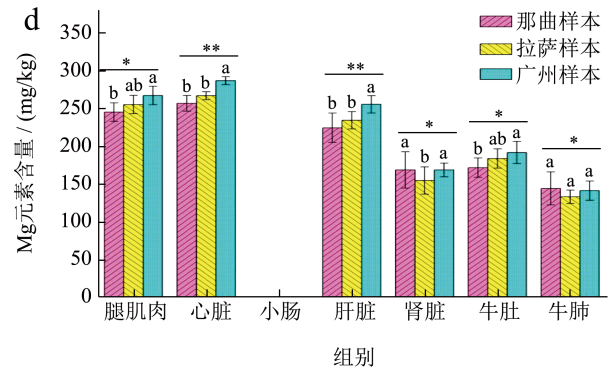
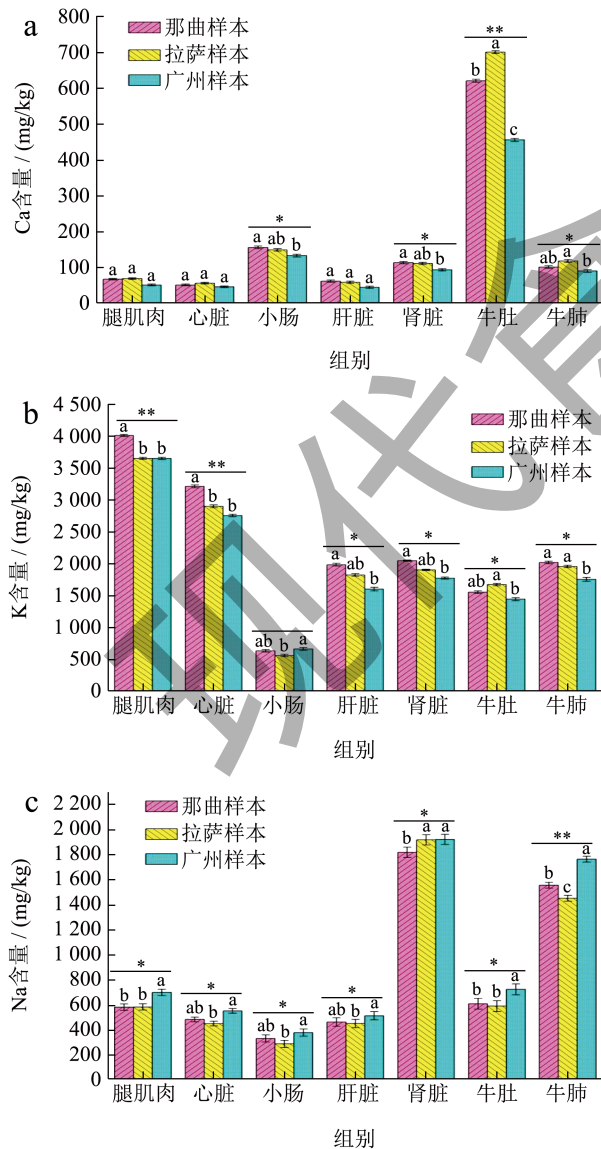


图 2 4 种常量矿质元素在不同地域、不同脏器种的分布
Fig.2 Distribution of 4 macromineral elements in different regions and different organ species

注: 不同的字母代表差异显著性, 其中 * 为差异显著, $P < 0.05$, ** 为差异极显著, $P < 0.01$ 。下同。

如图 2 所示, 常量矿质元素 K、Ca、Na、Mg 在不同样本不同部位的检出含量有所不同, 图 2a 可知: Ca 在牛不同的脏器中分布不同, 其中肌肉、心脏和肝脏中分布最少分别为 50.28~66.46、50.25~45.46 和 43.85~60.66 mg/kg 。对比宗万里等^[18]检测的牦牛肉中的 Ca 含量结果 124.26~179.09 mg/kg 和罗章等^[14]检测的 409.6 mg/kg 有所不同, 相差两倍和四倍之多。而与杨小俊等^[19]检测的类乌齐牦牛肉的 Ca 含量 57.21 mg/kg 结果相似。同时, 结果显示, 那曲地区、拉萨地区和广州地区的样本之间的差异不显著。牛肠、肾脏和牛肺中含量较前面三个脏器中有所增加, 分别为 32.27~155.62、92.46~112.18 和 89.27~117.44 mg/kg 。且不同地域样本之间有显著差异, 即藏区牦牛肉的 Ca 含量普遍高于广州地区牛肉。所有样本中, 牛肚的 Ca 含量最高, 不同样本产地含量差异极显著, 拉萨、那曲和广州的不同样本含量分别为 700.25、620、455.33 mg/kg 。拉萨地区的市场中贩卖的牦牛肉有可能是饲养的牦牛, 在饲料中可能强化了 Ca 元素, 而牦牛本身较黄牛和水牛更强健, 是造成其 Ca 含量比广州地区的普通黄牛的牛肚中 Ca 含量高的原因^[20]。从肌肉中 Ca 含量无差异可知, 各地区品种的牛混溶钙池中 Ca 元素的含量相对比较稳定, 西藏自然放牧充足的阳光照射和运动量是导致牦牛骨骼健壮的主要原因, 而不是混溶钙池高的 Ca 浓度所致。图 2b 可知: K 是测定的几种矿质元素含量最高的元素 (Ca 占机体总量最高, 但是主要分布在骨骼)。其中 K 在肌肉中含量最高, 在 4 000.46~3 650.86 mg/kg 之间。其次是心脏, 含量在 2 753.67~3 211.33 mg/kg 之间。K 对

维持人体正常渗透压具有重要的作用,并且参与体内能量转化,为机体提供动力的重要元素,在运动强度高的肌肉和心脏部位具有高的含量相对合理。再次是肝脏、肾脏、牛肚和牛肺中相对也具有较高的含量,在牛肠部分 K 含量最低,在 557.28~662.34 mg/kg 之间。从图中可知,那曲地区牦牛肉的 K 含量为 4 010.11 mg/kg,显著高于拉萨和广州的样本 3 650.23 mg/kg 和 3 589.15 mg/kg;心脏中的 K 含量分析结果显示,那曲样本中检测结果为 3 211.86 mg/kg,同样显著高于拉萨地区的样本 2 897.92 mg/kg 和广州样本中的 2 753.77 mg/kg。且除了小肠中检测结果显示西藏地区与广州样本中无显著差异外,其他部位的检出结果显示,西藏地区牛肉样本中 K 含量均显著高于广州地区牛肉样本。分析其原因可能是那曲地区地势特殊,除了具有更高的海拔之外,地理地形险峻陡峭,环境恶劣。牦牛需要更多的金属离子维持稳定的渗透压,保有生命活力^[21]。同时,那曲地区有大量的野生珍稀植物,如虫草,松茸,川芎等,能够提供牦牛优质的矿质元素。对比宗万里等^[18]检测的 K 含量高达 12 908.96~14 137.90 mg/kg,差异显著,可通过方法的确认并分析检测差异的原因。而杨小俊等^[19]检测结果为 2 840.37 mg/kg,罗章等^[14]检测结果为 3 484.5 mg/kg,和本实验所得结果相近。图 2c 可知:Na 在牛肌肉中含量相对不高,在 580~698 mg/kg 之间。广州地区的牛肌肉中 Na 含量为 620.42 mg/kg,显著高于藏区牦牛肉。与杨小俊等^[19]检测结果 394.49~679.52 mg/kg 较为相近,与宗万里等^[18]检测的 1 586.4~2 587.48 mg/kg 结果差异较大。国外报道中显示^[22]河南产地的牛肉 Na 含量在 1 533 mg/kg。但是样品预处理方法包括去脂去水。而新鲜牛肉的含水量在 60%~70%,经过粗换算为 600 mg/kg 鲜牛肉含量,与本文检测结果吻合。Na 作为维持体内渗透压的另外一种金属离子,除了通过食物摄入外,在食品加工领域中,将复合磷酸盐(焦磷酸钠、酸性焦磷酸钠、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠)添加到肉制品中,可以增加肉制品的保水性,使肉制品鲜嫩度提高。同时,也有不法分子利用其作为食品添加剂的特点,将复合磷酸钠盐直接注入新鲜肉制品,增加重量,涉嫌违规使用^[23]。基于此,推测添加剂的违规使用可能是造成广州样本中 Na 含量相对较高的原因之一;而藏区的牦牛自然放牧,自然宰杀,则 Na 含量相对较少。若肉中检测结果显示 Na 高含量,可作为判定非西藏

自然放牧鲜牛肉的依据之一。此外,通过图中结果可知,肾脏和肺部是 Na 富集量较多的脏器,含量分别为 1 817.32~1 920.83 mg/kg 和 1 450.54~1 763.97 mg/kg。

图 2d 可知:肌肉、心脏和肝脏中 Mg 含量 266.98~244.87、256.88~286.22 和 224.55~255.54 mg/kg,显著高于肾脏、牛肚和牛肺,分别为 154.25~168.65、171.32~191.45、133.21~144.78 mg/kg。杨小俊^[12]以 ICP-MS/MS 方法对猪肉和牛肉样本 162 份进行 15 种矿质元素检验,其中 Na、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、Se、Sr 的平均值分别为 311.68、269.15、2807.12、10.02、0.19、11.81、1.09、18.69、0.28、0.91 mg/kg,重金属 Pb、Cd、Cr、As、Hg 的平均值分别为 0.22、0.12、0.35、0.01、0.18 mg/kg。牛肉样本中的 15 种微量元素检测结果显示,Na 含量在 245.04~380.8 之间,低于本实验结论;K 元素含量最高是 4 067.66,与本实验结果吻合;Mg 元素最高含量为 678.99,显著高于本实验所得结果。Hao 等^[3]研究了不同饲料对不同部位的牛肌肉矿物质富集水平的影响。通过 12 种微量元素(Na、Mg、P、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、Se、Mo、Co)的测定结果可知以牧草为主的牛肌肉中微量元素普遍高于其他饲料,这一结果与本实验结果相近。

2.2 不同地区牛肉中 6 种微量矿质元素含量以及在牛体内不同部位的富集状态

无机盐除了常量矿质元素外,还有一部分机体需要量较少,但是和机体生命活力密切相关的元素,如 Fe、Cu、Se、Zn 等。本实验选择了几种微量元素进行检验,评价不同地域不同脏器中微量矿质元素存在状态和水平。如图 3 所示,微量矿质元素 Fe、Se、Zn、Cu、As、Ni 在不同样本不同部位的检出含量有所不同,图 3a 可知:Fe 在牛不同的脏器中分布不同,其中肌肉、牛肠和肺中分布最多分别为 98.25~127.51、115.21~135.87 和 100.33~118.37 mg/kg。同时,结果显示,那曲地区、拉萨地区和广州地区的样本之间的差异显著。除了牛肚,那曲地区的样本在各部位的 Fe 含量显著高于广州地区牛肉。心脏、肝脏和肾脏含量相对较低,分别为 50.84~64.57、50.34~65.87 和 66.37~96.78 mg/kg。且不同地域样本之间有显著差异,即藏区牦牛肉的 Fe 含量普遍高于广州地区牛肉,那曲地区 Fe 含量最高。藏区的牦牛生长环境恶劣,气压较低,需要大量的 Fe 元素形成氧合肌红蛋白运输机体需要的

氧,所以藏区的牦牛因肌红蛋白含量高。长期在山区高强度活动,是牦牛肉肌肉纹理粗糙,颜色红润的主要原因^[24,25]。同时高海拔的那曲地区河道中的水矿质元素含量比内地河道高,尤其是养殖牛,饮用的一般为自来水,矿质元素含量更低,这可能是内地牛肉 Fe 含量低的主要原因^[26]。吴雪莲^[27]对牦牛肉干中 Fe 的含量进行了测定,测定结果在 24.84~122.45 mg/kg 之间,不同产品差异显著。但考虑其选择的样本是不同口味的加工制品,有各类添加剂干扰样本,不能以此为牛肉产地溯源做数据参考。图 3b 可知:Se 是含量较低的一种微量矿质元素,不同地区牛肉含量有所不同,一般在 90.13~160.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,与 Hao 等^[3]40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 干燥脱脂后的检测结果相吻合。而肾脏中的 Se 含量显著高于其他部位,在 702.54~812.54 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,且那曲地区样本 Se 含量显著高于拉萨和广州地区样本,为 812.54 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。有研究表明肾脏中 Se 含量缺乏可造成肾脏细胞凋亡产生肾衰竭^[28]。由此可知,Se 元素对维护机体肾脏正常生命活力有重要作用,同时,动物肾脏也是补 Se 的优质食材。图 3c 可知:Zn 元素在牛肌肉中含量最高,在 170.56~185.56 mg/kg 之间。那曲地区和广州地区的样本 Zn 含量差异不显著,拉萨地区牛肉样本中的 Zn 含量略有升高。但是几乎所有脏器中 Zn 的含量普遍低于肌肉中的含量,可见通过摄食牛肉肌肉是获得 Zn 元素的最好途径。另外肝脏中的 Zn 含量也相对较高,在 52.88~88.43 mg/kg 之间;Zn 在小肠中含量最低,在 24.61~32.54 mg/kg 之间。由此推测 Zn 在牛肉中含量的高低主要与地区土壤中本底含量的高低有密切关系^[29]。图 3d 可知:Cu 元素在牛肌肉中含量较少,仅 0.40~0.54 mg/kg,在肝脏中含量最高,为 11.65~16.31 mg/kg,且那曲地区样本显著高于拉萨和广州地区样本。其次是肾脏和心脏分别为 2.71~4.89 mg/kg 和 2.87~3.57 mg/kg。与 Hao 等^[3]报道分析的结果相似,Mn (0.03~0.11 mg/kg)、Fe (9.0~33.5 mg/kg)、Cu (0.36~1.25 mg/kg)、Zn (22.6~69.9 mg/kg) 和 Se (0.17~1.63 mg/kg) 的浓度范围。对照 Pistón 等^[30]的检测结果 Cu (84.9~117.4 $\mu\text{g}/100\text{g}$), Fe (2 288~2 689 $\mu\text{g}/100\text{g}$), Mn (11.6~20.7 $\mu\text{g}/100\text{g}$), Ni (12.4~19.8 $\mu\text{g}/100\text{g}$), and Zn (4 100~7 471 $\mu\text{g}/100\text{g}$), 根据样本预处理换算,与本实验的结果吻合度较高。

有研究表明 Cu 元素在人体中能够促进血红蛋白的生成,维持人体正常血液浓度,适当的 Cu 元

素可以有效促进幼红细胞等其它红细胞的生成,使人体的红细胞数量处于正常范围之内,同时可保持人体的血液浓度处于正常范围之内,可以预防缺铁性贫血等其它贫血性疾病的发生。同时,Cu 元素可以促进人体骨质发育,在婴幼儿时期,Cu 元素可以适当促进骨骼发育,促进人体神经系统以及脑部发育,维持婴幼儿的正常生长发育,可避免因为营养或微量元素缺乏而导致婴幼儿出现佝偻病等其它疾病^[31]。

图 3e 可知:As 元素在牛体内的含量非常稀少,一般在 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下。一般 As 作为危险的有毒金属元素被食品安全监管部门严格控制其在各类食品中的含量^[32],但是随着人们对微量元素研究的深入,发现 As 元素可能与人体某些生命活动密切相关,可以预防和治疗特殊疾病,如部分中医药剂以砒霜为处方之一治疗白血病,效果显著^[33]。从图中可知,那曲地区样本 As 元素含量最高,其次是拉萨,最低的是广州样本。藏区样本 As 元素含量相对较高的原因分析主要有以下几种可能性:(1)藏区地质高本底^[34](2)藏区矿藏开发,重金属元素污染河道和土壤,导致动物因进食植物和水源造成机体内 As 元素含量较高。虽然其含量高于内地样本,但是所有样本检出值都在国家标准的限制之内,不属于超标样本。图 3f 可知:本实验在心脏、小肠、牛肺、牛肚中未检出 Ni 成分。Ni 元素主要分布在肌肉、肝脏和肾脏中,分别在 0.07~0.09、0.04~0.05 和 0.04~0.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内,且藏区地区样本 Ni 元素含量显著高于广州样本,其中那曲地区的样本 Ni 元素含量最高。有报道指出^[35],镍矿在西藏地区较为丰富,属于高本底镍的地区之一。Ni 和 As 均属于特殊的矿质元素,适宜微量存在于机体可发挥重要作用,甫一过量即会对机体产生不可逆危害。肉制品膳食获得 Ni 元素的讨论相对较少,研究表明^[36]Ni 元素可以维持人体生理构造:人体内的 Ni 元素能与 DNA 中的磷酸酯结合,可稳定 DNA 的双链结构,从而影响蛋白质合成、RNA 复制以及 DNA 稳定;Ni 元素是纤维蛋白溶酶的重要组成部分,可以刺激血液中红细胞的再生。适度补充 Ni 元素,可使体内红细胞、白细胞及血红蛋白的生成增多;Ni 元素对各种酶有活性化作用,因此有激活肽酶的作用,可以充当胰岛素的辅酶,增强胰岛素降低血糖,但过量 Ni 则会引起皮肤炎、消化道黏膜破溃、缺损,引起口腔炎、急性胃肠炎等问题。宗万里等^[18]以电感耦合等离子质谱法对 40 种矿质

元素进行定量检测，并建立了 OPLS-DA 模型，结果显示 Tl、As、Ag、Se、Cr、Rb、Ni、Mn、Sb、Co、Ce、Al、Y、Pr、Fe、La、Ga、Cd、V、Na、Er 贡献度较大，具有在中作为判别产地差异元素的潜力。由于本实验的数据量相对单薄，尚不能做成溯源模型，参考 OPLS-DA 模型，将本实验测定的结果进行拟合，可知 Fe、As、Ni 与拉萨达孜地区水平相近，说明 Fe、As、Ni 元素有可能成为溯源特异微量元素。Fernandes 等^[37]利用微量元素分析法对巴西牛肉样本进行溯源，测定的元素包括 Br、

Co、Cs、Fe、K、Na、Rb、Se 和 Zn 等化学元素。通过标准偏差和 Kruskal-Wallis 多重比较检验结果分析得出，Br 和 Se 的含量可以作为溯源依据。本实验中样本包括西藏地区的两个地域的样本和广州地区的样本。课题组依托西藏自治区食品药品检验研究院平台随村抽样，能够确保所采样本均为当地散牧牦牛，即确保本实验检测的结果能够代表当地散牧牦牛真实矿质元素水平。而选取的广州样本是集约饲料喂养的黄牛，在正规市场和超市购买的样本能够代表饲料养殖牛矿质元素富集的真实水平。

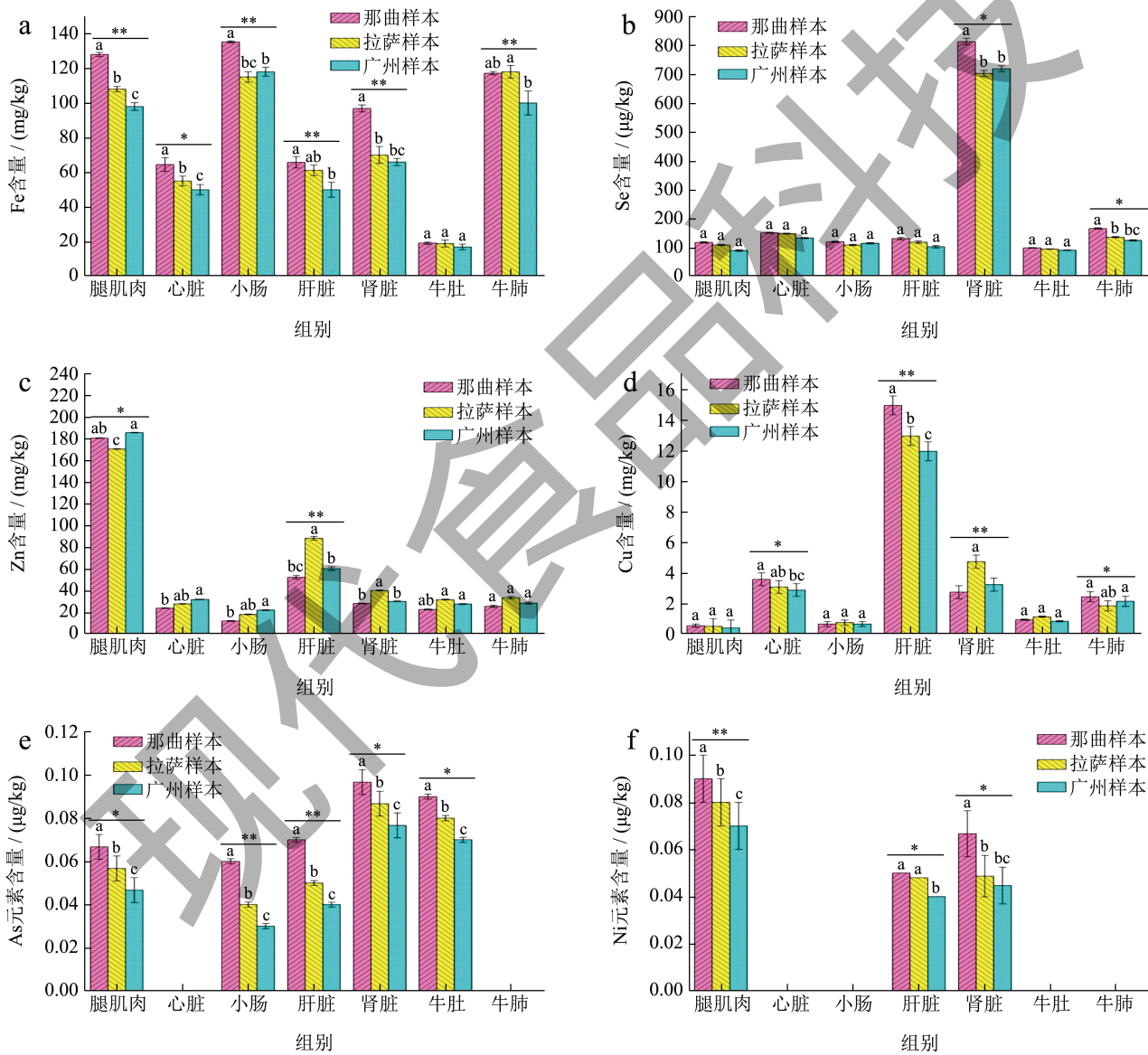


图 3 6 种微量矿质元素在不同地域、不同脏器种的分布

Fig.3 Distribution of 6 trace mineral elements in different regions and organs

3 结论

本研究通过电感耦合等离子质谱法对那曲、拉萨和广州三地不同产地的牛肉样本中 10 种矿质元素含量进行检验。通过不同产地和不同脏器中的含量状况,评价不同地域牛肉中微量元素水平,对肉制品进行营养评价。经过分析比较,那曲地区的牛肉样本 Fe、Se、Cu、Ni 等微量元素含量显著高于拉萨和广州地区。通过分析可知,那曲和拉萨地区牛肉微量元素显著高于广州样本的原因有:(1)地质高本底含量。如西藏地区地质中 Ni 含量高于广州地区,导致牛肉中的 Ni 含量显著高于广州样本。(2)天然放牧以稀有药用植物为食。西藏药用植物丰富,如冬虫夏草、贝母、三七、天麻、灵芝、红豆、鬼臼、八角连、软紫草、纤细雀梅藤、野百合等。(3)极度恶劣气候条件和高强度活动量,动物为适应环境而不断进化。(4)天然放牧环境,长时间强光照,部分维生素促进矿质元素富集。如光照促进维生素 D 的合成,进而增加 Ca 的吸收率。(5)动物饮用水来自高矿质元素含量的天然湖泊。由此可得,藏区牦牛肉的营养价值显著高于内地饲养的牛肉。本研究通过矿质元素含量的对比分析,确证了西藏牦牛肉的营养价值,推动当地的农副产品经济增长。同时,不同地区常量矿质元素 K、Na、Mg 含量差异显著,可为西藏牦牛肉微量元素指纹图谱的建立做数据支撑。

参考文献

- [1] ZHOU Q, XUE S, ZHANG L, et al. Trace elements and the thyroid [J]. *Front in Endocrinology*, 2022, 13: 904889.
- [2] CANNAS D, LOI E, SERRA M, et al. Relevance of essential trace elements in nutrition and drinking water for human health and autoimmune disease risk [J]. *Nutrients*, 2020, 12(7): 2074.
- [3] HAO L Z, YANG X, HUANG Y Y, et al. Using mineral elements to authenticate the geographical origin of Yak Meat [J]. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 2019, 25(1): 93-98.
- [4] JIN L, WANG Z, CHEN X. Spatial distribution characteristics and influencing factors of traditional villages on the Tibetan Plateau in China [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19(20): 4627.
- [5] JING X, DING L, ZHOU J, et al. The adaptive strategies of yaks to live in the Asian highlands [J]. *Animal Nutrition*, 2022, 9: 249-258.
- [6] GAO J, YANG D, SUN Z, et al. Changes in blood metabolic profiles reveal the dietary deficiencies of specific nutrients and physiological status of grazing Yaks during the cold season in Qinghai province of China [J]. *Metabolites*, 2022, 12(8): 738.
- [7] CHEN X, LU L, XIONG X, et al. Development of a real-time PCR assay for the identification and quantification of bovine ingredient in processed meat products [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 2052.
- [8] 张静,周倩,唐梦君,等.高分辨溶解曲线技术结合荧光实时PCR法同时检测鸡肉中4种食源性致病菌[J].*现代食品科技*,2021,37(6):296-303.
- [9] 唐修君,樊艳凤,贾晓旭,等.荧光PCR法检测畜禽肉中的鸡源性成分[J].*现代食品科技*,2018,34(7):230-234.
- [10] 王强,蔡一村,张扬,等.食品和饲料中鹅源性成分微滴式数字PCR检测与定量分析[J].*现代食品科技*,2018,34(10): 258-263.
- [11] KUMARI S, KUMAR R R, MENDIRATTA S K, et al. Development of loop-mediated isothermal method and comparison with conventional PCR assay for rapid on spot identification of tissue of cattle origin [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2021, 58(12): 4608-4615.
- [12] 杨小俊.西藏不同地区畜产品中矿质元素的含量测定及比较分析[J].*食品安全质量检测学报*,2021,12(12):5007-5015.
- [13] 项洋,郝力壮,柴沙驼.稳定性同位素及矿物元素指纹组合技术溯源不同产地牦牛肉研究[J].*青海畜牧兽医杂志*,2021,51(2):36-42.
- [14] 罗章,孙术国,杨林,等.西藏种萨牦牛肉营养成分分析[J].*食品研究与开发*,2015,36(23):5-9.
- [15] WANG Q, LIU H, ZHAO S, et al. Discrimination of mutton from different sources (regions, feeding patterns and species) by mineral elements in Inner Mongolia, China [J]. *Meat Science*, 2021, 174: 108415.
- [16] 王丙涛,赵旭,涂小珂,等.ICP-MS/MS检测食品中磷、硒、砷的含量[J].*现代食品科技*,2017,33(7):295-300.
- [17] 曾宣.ICP-MS法测定肉制品中残留重金属元素含量[J].*齐齐哈尔大学学报(自然科学版)*,2022,38(2):66-71.
- [18] 宗万里,刘海金,赵姗姗,等.基于矿物元素的西藏自治区牦牛肉产地溯源研究[J].*农产品质量与安全*,2022,5:12-20.
- [19] 杨小俊,张唐伟,次仁德吉,等.类乌齐牦牛肉矿质元素含量差异性分析[J].*食品工业科技*,2024,45(2):227-234.
- [20] LIU Y X, MA X M, XIONG L, et al. Effects of intensive fattening with total mixed rations on carcass characteristics, meat quality, and meat chemical composition of yak and mechanism based on serum and transcriptomic profiles [J]. *Frontiers in Veterinary Science*, 2020, 7: 599418.
- [21] CZERWONKA M, SZTERK A. The effect of meat cuts and thermal processing on selected mineral concentration in beef from Holstein-Friesian bulls [J]. *Meat Science*, 2015,

- 105: 75-80.
- [22] WHYTE H, CAMA-MONCUNILL R, DUNNE P G, et al. The potential of the mineral composition to discriminate between beef from different cattle diets and between individual muscles [J]. *Food Control*, 2024, 163: 110539.
- [23] SONG J, HU X, SHI M, et al. Effects of dietary fat, NaCl, and fructose on renal sodium and water transporter abundances and systemic blood pressure [J]. *American Journal of Physiology Renal Physiology*, 2004, 287(6): F1204-F1212.
- [24] DINIZ W J, COUTINHO L L, TIZIOTO P C, et al. Iron content affects lipogenic gene expression in the muscle of Nelore beef cattle [J]. *PLoS One*, 2016, 11(8): e0161160.
- [25] PIROTTE M, FILLET M, SEIDEL L, et al. Erythroferrone and hepcidin as mediators between erythropoiesis and iron metabolism during allogeneic hematopoietic stem cell transplant [J]. *American Journal of Hematology*, 2021, 96(10): 1275-1286.
- [26] THORNDYKE M P, GUIMARAES O, MEDRADO M, et al. The effects of long-term molybdenum exposure in drinking water on molybdenum metabolism and production performance of beef cattle consuming a high forage diet [J]. *Biological Trace Element Research*, 2023, 201(9): 4360-4373.
- [27] 吴雪莲. 电感耦合等离子体发射光谱法测定西藏牦牛肉中的微量元素[J]. *西藏农业科技*, 2017, 39(3): 29-33.
- [28] QIN Y, HUANG C, HUANG G, et al. Relative bioavailability of selenium in rice using a rat model and its application to human health risk assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2023, 338: 122675.
- [29] BAYANATI M, AL-TAWAHA A R, AL-TAEY D, et al. Interaction between zinc and selenium bio-fortification and toxic metals (loid) accumulation in food crops [J]. *Plant Science*, 2022, 13: 1001992.
- [30] PISTÓN M, SUÁREZ A, BÜHL V, et al. Influence of cooking processes on Cu, Fe, Mn, Ni, and Zn levels in beef cuts [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2020, 94: 103624.
- [31] LI D, GAO Z, LI Q, et al. Cuproptosis-a potential target for the treatment of osteoporosis [J]. *Front in Endocrinology*, 2023, 14: 1135181.
- [32] 李争显, 李伟, 刘林涛, 等. 常见金属元素对人体的作用及危害[J]. *中国材料进展*, 2020, 39(12): 934-944.
- [33] 龚霞, 邱效慧, 王琳, 等. 中药砒霜对多药耐药性白血病干细胞作用的研究[J]. *兰州大学学报(医学版)*, 2023, 49(12): 7-12.
- [34] 刘小莉, 高文华, 魏婷, 等. 青藏高原地表土壤重金属元素组成分布特征及其影响因素研究[J]. *中国环境科学*, 2024, 44(4): 2198-2207.
- [35] MO Y, ZHANG Y, ZHANG Y, et al. Nickel nanoparticle-induced cell transformation: involvement of DNA damage and DNA repair defect through HIF-1 α /miR-210/Rad52 pathway [J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2021, 19: 370.
- [36] GUO H, LIU H, WU H, et al. Nickel carcinogenesis mechanism: DNA damage [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(19): 4690.
- [37] FERNANDES E A D N, SARRIÉS G A, BACCHI M A, et al. Trace elements and machine learning for Brazilian beef traceability [J]. *Food Chemistry*, 2020, 333: 127462.