

# 哈尔滨市水产养殖基地鱼类微量元素的测定与研究

高一娜,姜 淼,李环宇,王玉梅

(哈尔滨市农产品质量安全检验检测中心,黑龙江 哈尔滨 150070)

**摘要:**为保障农产品安全和居民健康饮食,采用湿法消解处理,并用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定哈尔滨市水产养殖基地鱼类中 7 种微量元素(Cr、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb)的含量。结果表明:哈市水产养殖基地中养殖的鱼类品种相对单一;各微量元素总平均浓度范围为 0.002 37~6.747  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,7 种所研究微量元素在鱼体中浓度顺序为:Zn>Cr>Cu>As>Pb>Hg>Cd。在不同食性的鱼类中 As 元素浓度为:肉食性鱼>滤食性鱼>杂食性鱼>草食性鱼。总体来说,样品中必须及非必需微量元素含量均相对较低,大家可以放心食用。

**关键词:**鱼类;水产养殖基地;微量元素;电感耦合等离子体质谱

**中图分类号:**Q581 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-2767(2016)07-0068-04 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2016.07.0068

随着近些年来社会经济的高速发展,工业、农业和人们生活产生的垃圾等均对环境造成了非常大的危害,并逐渐开始影响人们的身体健康,其中微量元素导致的环境污染就是一个重要方面,因而不可避免的引起了大家的关注<sup>[1]</sup>。目前微量元素较受关注的主要是生物体中的微量元素和非生物体中(如岩石中)的微量元素两类。现在主要研究的是生物内的微量元素。20 世纪 90 年代 FAO、IAEA、WHO 三个国际组织的专家委员会重新界定了必需微量元素的定义,并按其生物学作用分为三类:一是人体必需微量元素,如锌、硒、铜、铬和铁等;二是人体可能必需的元素,如锰、硼、钒和镍等;三是铅、镉、汞和砷等具有潜在的毒

性,但在低剂量时,可能对人体是有益的元素。由于微量元素的不可降解性和蓄积性,甚至人体长期摄入微量甚至痕量的非必需微量元素,也可能损害健康<sup>[2-3]</sup>。而对于那些必需微量元素,超限量的摄入当然也会引发健康问题。

人们身体内部摄入的元素污染物的主要来源之一是饮食,饮食中又以脂肪和蛋白质含量均较丰富的鱼类及肉类更易富集元素污染物<sup>[4-6]</sup>。其中铅、镉、砷、汞和铬等重金属元素对人体健康危害最为突出<sup>[7]</sup>,这一点从国家规定的各类农产品限量标准中有明确体现。又比如 20 世纪五六十年代,日本九水俣湾几千居民因误食甲基汞含量超标的水产品,而导致患上神经系统疾病。因而在人口密集、工业污染严重的城市,研究测定鱼类中微量元素的污染状况,对分析人体的微量元素污染风险具有重要意义。同时研究结果可进一步对本地水产养殖具有指导意义,并为当地农产品安全和居民健康饮食提供科学参考。

收稿日期:2016-05-26  
第一作者简介:高一娜(1985-),女,黑龙江省哈尔滨市人,硕士,农艺师,从事农产品检测工作。E-mail: 445499520@qq.com。

## Investigation on Insects in Kuitun of Xinjiang

YANG Jin-hong

(Department of Landscape and Horticulture, Xinjiang Career Technical College, Kuitun, Xinjiang 833200)

**Abstract:** In order to clear the insect species of Kuitun city, through the combined method of field survey, literature review and expert inquiry, the insect species of garden plants in Kuitun city were investigated, analyzed and listed. The results showed that the insect species of garden plants in Kuitun amount had 144 species of 75 families of 10 orders. 18.0 % of the total survey insects were beneficial insects and harmful insects took up 50.0 %. Resources insects were 4.9 %. The survey could provide a reference for the management of Kuitun city.

**Keywords:** Kuitun city; insects; species

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

1.1.1 主要仪器 本试验采用电感耦合等离子体质谱分析仪(美国 Agilent,7700e),试验开始前使用调谐液(含 Li、Y、Ce 和 Tl 各元素均为 1 ng·mL<sup>-1</sup>)优化仪器参数的(见表 1)。电热消解仪(莱伯泰科,BigiBlock ED54)。

表 1 ICP-MS 的仪器条件与工作参数

Table 1 Instrumental conditions and work parameters of ICP-MS

项目	参数	项目	参数
Project	Parameter	Project	Parameter
采样锥直径	0.8 mm	分析模式	定量
Sampling cone diameter		Analysis model	
截取锥直径	0.4 mm	每质量数采集数据点	3
Skimmer cone diameter		The number of data points for each quality	
等离子体气	15 L·min <sup>-1</sup>	数据采集模式	跳峰
Plasma gas		Acquisition mode	
辅助气	1 L·min <sup>-1</sup>	重复采集数据次数	3
Aux gas		The number of repeated data	
载气	1 L·min <sup>-1</sup>	积分时间	0.30 s
Carrier gas		Integral time	

1.1.2 材料与试剂 Cr、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb

表 2 线性方程和元素检出限

Table 2 The linear equations and detection limits of elements

元素	线性范围/(ng·mL <sup>-1</sup> )	线性方程	线性相关系数	元素检出限/(ng·mL <sup>-1</sup> )
Elements	Linear range	Linear equations	Linear correlation coefficient	Detection limits of elements
Cr	1~30	Y=0.0763 X+0.4778	R=1.0000	0.4682
Cu	1~30	Y=0.1346 X+0.0849	R=0.9996	0.02566
Zn	1~30	Y=0.0070 X+5.7861 E-004	R=0.9999	0.01862
As	1~30	Y=0.0178 X+0.0038	R=0.9999	0.007519
Cd	1~30	Y=0.0035 X+1.2781E-005	R=0.9999	0.005757
Hg	1~2	Y=0.0037 X+1.5519E-005	R=0.9998	0.003846
Pb	1~30	Y=0.0322 X+0.0027	R=0.9999	0.00485

### 2.2 样品中微量元素的测定

表 3 中详细列出了本次检测的鱼类样品名称、属性及采样量,由于每个养殖场每种鱼类只采集一个样本,可以看出作为内陆城市,哈市水产养殖基地中养殖的鱼类均为淡水鱼,且品种相对单一,主要集中于鲤鱼、鲫鱼、草鱼、鲢鱼和鳊鱼,其中 23 个水产基地中养殖鱼类品种数量由多到少分别为鲤鱼>鲫鱼>鲢鱼>草鱼>鳊鱼,另外只

混合标准溶液(7 种元素浓度均为 10 mg·mL<sup>-1</sup>, Agilent 公司)。内标液(100 mg·mL<sup>-1</sup>, Agilent 公司)包含 Sc、Ge、In 和 Bi 等 4 种元素。硝酸(高纯试剂,科密欧公司),试验所用去离子水由 Milli-Q 公司纯水仪制备,样本来自哈尔滨市阿城、双城呼兰和道外等 8 个区 23 个水产养殖基地。

### 1.2 方法

将样品鱼处死后,取鱼脊背中段肉用匀浆机匀浆制得鱼糜,准确称取鱼糜试样各 0.5 g(准确到 0.000 2)置于 50 mL 消解管中,分别加入 8 mL 硝酸,1 mL 高氯酸和 0.5 mL30%过氧化氢溶液静置过夜,再将样品放入电热消解仪升温至 120 ℃处理 2 h,然后将电热消解仪升温至 150 ℃持续消解,直至消解液澄清透明,赶酸至冒白烟,将剩余的 1~2 mL 消解液转入 50 mL 容量瓶中,定容摇匀。用同样步骤做样品空白试验,每个样品均做 3 次平行,结果取平均值。采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定鱼类中 7 种微量元素含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

使用 ICP-MS 对配制好的混合标准溶液进行测定,可得出这 7 种元素的线性方程和检出限(见表 2)。

有少数几种特殊品种鱼类均只有 1 个水产基地养殖。

所研究鱼样中 7 种微量元素总平均浓度 0.002 37~6.747 00 μg·g<sup>-1</sup>,可以看出哈市水产养殖基地中鱼类微量元素含量较低(见表 4)。鲫鱼的微量元素平均浓度最高,鲢鱼和鲤鱼分列第二、第三,鳊鱼的微量元素平均浓度最低。各类型鱼中本试验研究的微量元素浓度大小为:Zn>

Cr>Cu>As>Pb>Hg>Cd。总体来说,人体必需微量元素(本试验中为 Cr、Cu 和 Zn)高于人体非必需的微量元素(本试验中为 As、Cd、Hg 和 Pb)。

表 3 样品名称及属性

Table 3 Sample name and attribute		
种类 Species	食性 Feeding habits	采样量/个 Sampling amount
鲤鱼 <i>Cyprinus carpio</i>	杂食性	19
鲫鱼 <i>Carassius auratus</i>	杂食性	14
草鱼 <i>Ctenopharyngodon idellus</i>	草食性	7
鲢鱼 <i>Hypophthalmichthys molitrix</i>	滤食性	9
鳙鱼 <i>Aristichthys nobilis</i>	滤食性	5
黄颡鱼 <i>Pelteobagrus fulvidraco</i>	杂食性	1
鳊鱼 <i>Siniperca chuatsi</i>	肉食性	1
乌鳢 <i>Ophiocephalus argus</i> Cantor	肉食性	1
虹鳟 <i>Oncorhynchus mykiss</i>	肉食性	1
金鳟 <i>Oncorhynchus mykiss</i>	肉食性	1
鲟鱼 <i>Acipenser sinensis</i>	肉食性	1

2.3 不同食性鱼类的微量元素含量

根据试验用鱼的的食性可将其分成草食性、杂食性、滤食性和肉食性四类。其中 Cr 和 Cu 元素浓度在 4 种食性鱼类中几乎差异较小,而另外一种必需微量元素 Zn 的平均浓度在 4 种分类食性鱼中差别较显著,如图 1,锌元素在草食性鱼中

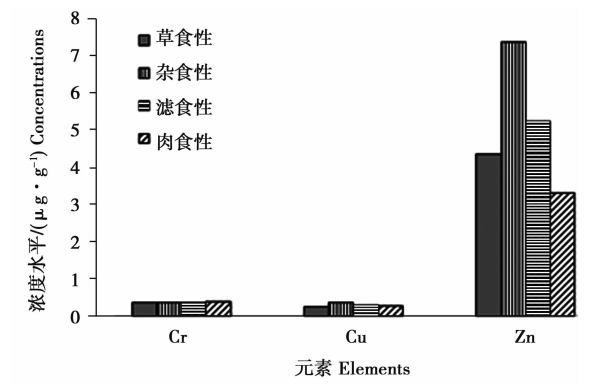


图 1 不同食性鱼必需微量元素(Cr、Cu、Zn)平均浓度  
Fig.1 Essential trace elements(Cr,Cu,Zn) concentrations in different types of food

表 4 鱼中的微量元素含量

Table 4 The concentration of trace elements in fish samples								
种类 Species	微量元素含量/(μg·g <sup>-1</sup> ) Trace elements content							平均值 Average
	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb	
鲤鱼	0.393	0.37	6.319	0.0425	0.00062	0.0084	0.0106	1.021
鲫鱼	0.381	0.441	11.1	0.0885	0.00356	0.0127	0.0429	1.724
草鱼	0.359	0.233	4.341	0.0425	0.00068	0.00765	0.0107	0.714
鲢鱼	0.382	0.32	6.728	0.0739	0.00311	0.0133	0.0234	1.078
鳙鱼	0.338	0.265	3.743	0.0779	0.00092	0.235	0.00749	0.667
黄颡鱼	0.309	0.226	4.65	0.0115	MDL	0.0274	0.00363	0.871
鳊鱼	0.331	0.081	3.034	0.0134	0.0005	0.136	0.00773	0.515
乌鳢	0.351	0.127	3.604	0.228	0.00592	0.0095	0.00128	0.618
虹鳟	0.513	0.392	3.277	0.530	MDL	0.0048	0.00815	0.787
金鳟	0.312	0.356	3.329	0.432	MDL	0.00415	0.00383	0.739
鲟鱼	0.408	0.318	3.305	0.69	MDL	0.00463	MDL	0.945
总平均值 Overall average	0.377	0.341	6.747	0.0866	0.00237	0.0125	0.0189	
范围 Range	0.222~0.866	0.081~0.627	3.034~21.588	0.0041~0.69	MDL~0.0144	0.00085~0.136	MDL~0.162	

MDL:方法检测限。

含量为 4.34 μg·g<sup>-1</sup>,杂食性鱼中含量为 7.36 μg·g<sup>-1</sup>,滤食性鱼中含量为 5.24 μg·g<sup>-1</sup>,肉食性鱼中含量为 3.31 μg·g<sup>-1</sup>。其中杂食性鱼与草食性鱼中微量元素含量的差异可能是由于其食性差别引起的,当然也不排除水产养殖基地的环境及饲料等投入品对该试验结果的影响。

根据图 2 所示,在不同食性的鱼类中人体非必须微量元素 As 的含量顺序为:肉食性

鱼(0.379 μg·g<sup>-1</sup>)>滤食性鱼(0.075 9 μg·g<sup>-1</sup>)>杂食性鱼(0.047 5 μg·g<sup>-1</sup>)>草食性鱼(0.042 5 μg·g<sup>-1</sup>)。该顺序从一个侧面反映了 As 在该鱼类食物链中有生物放大趋势。Hg 元素的研究结果与其类似,Hg 含量也是随着食物链升高,即草食性鱼(0.007 65 μg·g<sup>-1</sup>)<杂食性鱼(0.016 2 μg·g<sup>-1</sup>)<肉食性鱼(0.031 8 μg·g<sup>-1</sup>)。但是值得研究的是滤食性鱼(0.124 μg·g<sup>-1</sup>)远高于其余三类食性鱼,这

可能由于 Hg 在食物链中营养转移行为主要取决于甲基汞(MeHg),而甲基汞主要是通过浮游生物进入生物圈,那么以浮游生物为食的滤食性鱼含 Hg 量高就可以解释了。对其它两种人体非必需微量元素 Cd、Pb 而言,数据分析结果显示其浓度均较低,差异不明显。这样结果可能是由于各种不同食性的鱼类所特有的饮食习惯、生态需求及代谢能力等因素造成的。

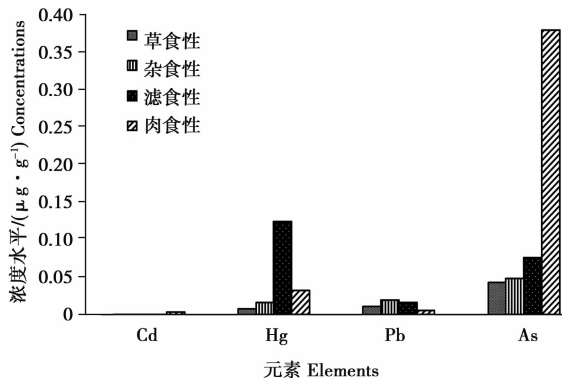


图2 不同食性鱼非必需微量元素(Cd、Hg、Pb、As)平均浓度  
Fig. 2 Non essential trace elements(Cd, Hg, Pb, As) concentrations in different types of food

### 3 结论

采用湿法消解、ICP-MS 法测定了哈尔滨市 23 家水产养殖基地中 11 种淡水鱼的 7 种重金属元素(Cr、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb),得到以下结论:

(1)哈市水产养殖基地中养殖的鱼类品种相对单一,监测的水产基地中养殖鱼类品种数量由多到少分别为鲤鱼(19)>鲫鱼(14)>鲢鱼(9)>草鱼(7)>鳊鱼(5);

(2)样本鱼中必需微量元素普遍高于非必需

微量元素,7 种所研究微量元素在鱼体中浓度顺序大体排列:Zn>Cr>Cu>As>Pb>Hg>Cd。总体来说,哈市水产养殖基地中鱼类微量元素含量较低,大家可以放心食用。

(3)不同食性的鱼类中人体非必须微量元素 As 的含量顺序为:肉食性鱼>滤食性鱼>杂食性鱼>草食性鱼。Hg 元素也呈相似规律,但是滤食性鱼远高于其余三类食性鱼,这可能由于 Hg 在食物链中营养转移行为主要取决于甲基汞,而甲基汞主要是通过浮游生物进入生物圈,直接导致了以浮游生物为食的滤食性鱼含 Hg 量稍高。Cd、Pb、Cr 和 Cu 元素浓度在 4 种食性鱼类中差异较小。这样结果可能是由于各种不同食性的鱼类所特有的饮食习惯、生态需求及代谢能力等因素造成的。

### 参考文献:

- [1] Cui B, Zhang Q, Zhang K, et al. Analyzing trophic transfer of heavy metals for food webs in the newly-formed wetlands of the Yellow River Delta, China[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(5): 1297-1306.
- [2] 赵莉,牟书勇,李建辉.乌鲁木齐十种市售蔬菜微量元素测定与分析[J].北方园艺, 2008(3): 27-29.
- [3] 任广涛. ICP-MS 测定茶叶水中矿物质元素含量并研究其浸出特点[J]. 吉林蔬菜, 2015(10): 29-31.
- [4] Mathews T, Fisher N S. Dominance of dietary intake of metals in marine elasmobranch and teleost fish[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(18): 5156-5161.
- [5] Ashraf W. Levels of selected heavy metals in tuna fish[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2006, 31(1A): 89-92.
- [6] Chan H M, Trifonopoulos M, Ing A, et al. Consumption of freshwater fish in Kahnawake: Risks and benefits[J]. Environmental Research, 1999, 80(2): S213-S222.
- [7] Rubio C, Hardisson A, Reguera J I, et al. Cadmium dietary intake in the Canary Islands, Spain[J]. Environmental Research, 2006, 100(1): 123-129.

## Determination and Research of Trace Elements of Fish in Harbin Aquaculture Base

GAO Yi-na, JIANG Miao, LI Huan-yu, WANG Yu-mei

(Harbin Determination Institute for Quality and Safety of Agriculture, Harbin, Heilongjiang 150070)

**Abstract:** Processing the samples with wet digestion, and seven kinds of trace elements(Cr, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb) in Harbin Aquaculture Base fish food were measured with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The experiment proved that Harbin Aquaculture Base fish were relatively single variety. The study of trace element concentrations in fish followed the order of Zn>Cr>Cu>As>Pb>Hg>Cd. In different types of food of fish, Arsenic element concentrations followed the order of carnivorous fish>filter feeding>omnivorous fish>herbivorous fish. Overall which, the contents of essential trace elements and non essential trace elements in the samples were relatively low which rest assured to eat.

**Keywords:** fish; aquaculture base; trace element; ICP-MS