

实验技术与方法

动能歧视碰撞模式-电感耦合等离子体质谱法同时测定扇贝
不同组织内的 29 种元素

张小燕,李毅,林彩琴,郑三燕,林少美
(温州市疾病预防控制中心(温州市卫生监督所),浙江 温州 325000)

摘要:目的 建立动能歧视碰撞模式-电感耦合等离子体质谱法(KED-ICP-MS)同时测定扇贝不同组织内 29 种元素含量的方法。方法 样品采用硝酸-过氧化氢作为消解液,经微波消解后以纯水定容,在优化好的实验条件下,采用外标法,选用 KED-ICP-MS 技术测定扇贝体内贝柱、裙边、鳃、生殖腺和内脏中的铅、镉、汞、砷、铬、铝、锰、铜、钡、钒、硒、锑、镍、锡、锂、硼、锌、钾、钠、钙、镁、铁、钛、银、铈、钼、钴、铷、铉 29 种元素的含量,并对各元素在不同组织内的分布情况进行分析。选用铍、钪、锆、铪、铟、铊和铋为内标元素来校正检测过程中产生的仪器信号的漂移和样品的基质效应。结果 本研究所测的 29 种元素在相应浓度范围内线性关系良好,其相关系数均>0.999,方法的检出限为 0.000 05~0.86 mg/kg,精密密度为 0.1%~18.9%,加标回收率为 82.5%~120%,龙虾肝胰腺标准物质(TORT-3)和绿茶标准物质(GBW 10052)各元素的检测结果与参考值相符。经研究发现,扇贝体内锂、铝、钛、钒、铬、锰、铁、钴、铜、硒、钼、铬、锑、钡、铉和镁的含量依次为贝柱<裙边<鳃<生殖腺<内脏;锌、铈、银、汞和钙的含量依次为贝柱<裙边<生殖腺<鳃<内脏;钾、铷的含量依次为鳃<裙边<内脏<生殖腺<贝柱。结论 本方法简便、快速、精密密度好、灵敏度高、准确度高,各项指标均满足检测要求,适用于扇贝等食品中 29 种元素的测定。

关键词:动能歧视模式-电感耦合等离子体质谱法;扇贝;组织;元素;微波消解

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2025)07-0605-10
DOI:10.13590/j.cjfh.2025.07.002

Simultaneous determination of 29 kinds of elements in different tissues of scallops by
KED-ICP-MS

ZHANG Xiaoyan, LI Yi, LIN Caiqin, ZHENG Sanyan, LIN Shaomei
(1. Wenzhou Center for Disease Control and Prevention (Wenzhou Health Supervision Institute),
Zhejiang Wenzhou 325000, China)

Abstract: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 29 kinds of elements in different tissues of scallops by KED-ICP-MS. **Methods** After microwave digestion with nitric acid and hydrogen peroxide, samples were quantified with pure water. The 29 elements, including Pb, Cd, Hg, As, Cr, Al, Mn, Cu, Ba, V, Se, Sb, Ni, Sn, Li, B, Zn, K, Na, Ca, Mg, Fe, Ti, Ag, Sr, Mo, Co, Rb and Tl in difference parts of scallops, were determined by KED-ICP-MS with the external standard method for quantification, and analyzed the distribution of elements in different tissues. Be, Sc, Ge, Rh, In, Re and Bi were chosen as internal standard elements to correct the drift of instrument signal and the matrix effects of samples. **Results** The linear correlative coefficients of 29 elements were higher than 0.999. The detection limits varied from 0.000 05 to 0.86 mg/kg, and the relative standard deviations were within 0.1%~18.9%, and the recovery rates were from 82.5% to 120%. The detection results of Lobster Hepatopancreas Certified Reference Material (TORT-3) and green tea (GBW 10052) were in accordance with the reference values. In this research, it has been found that the content distribution of Li、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Se、Mo、Cd、Sb、Ba、Tl and Mg in scallops is as follows: closure muscle < scallop skirt < gill < gonad < viscera; the content of Zn、Sr、Ag、Hg and Ca is as follows: closure muscle < scallop skirt < gonad < gill < viscera; K and Rb are in the order of gill < scallop skirt < viscera < gonad < closure muscle. **Conclusion** The method is simple, rapid, specific, sensitive and accurate, and can be used for the determination

收稿日期:2025-02-08
基金项目:温州市科技计划项目(Y2023031、Y20160484、Y20220299)
作者简介:张小燕 女 技师 研究方向为食品中化学污染物监测与分析 E-mail: 3056018012@qq.com
通信作者:林少美 女 主任技师 研究方向为理化检验工作 E-mail: lxm0929@163.com

of 29 elements in different tissues of food such as scallops.

Key words: KED-ICP-MS; scallops; tissues; elements; microwave digestion

扇贝是珍珠贝目海扇蛤科的双壳类软体动物,主要生活在浅海水域中,在海洋生态系统中起着重要的作用^[1-3],其滤食性的生活方式对水质起到一定的净化作用,且自身是众多海洋生物的食物,维持着生物链的稳定。扇贝是世界上需求量最大的双壳类动物之一,主要消耗量来自野生和人工养殖^[4]。长期以来,扇贝是我国贝类养殖的三大品种之一^[5],其养殖区域主要在黄渤海海域和东南沿海,其品种主要有虾夷扇贝、栉孔扇贝和海湾扇贝等。扇贝肉质鲜嫩,含有丰富的优质蛋白质、氨基酸等营养物质,以及钙、铁、镁、钾、钠、锌、硒、锰、铜等多种对人体有益的常量和微量元素^[4,6-7],广受消费者的青睐。但随着现代工农业的发展,大量工业废水和生活污水不断地向附近河流中排放,最终流入近海海域,使得近海环境污染日益严重,生态系统遭到破坏。重金属等环境污染物广泛分布于海水、海洋沉积物、海洋悬浮物中,通过离子交换或摄食等途径进入海洋生物体内^[8]。扇贝等双壳类动物依靠滤食方式进食,因其自身代谢功能有缺陷,砷、镉等重金属元素在其体内代谢缓慢,最终在体内有较高的蓄积量^[9],被认为是潜在的镉蓄积器^[10]。扇贝等海产品是人们摄入重金属污染物的途径之一,因此对其体内重金属含量的检测及分布情况研究应引起重视。许培振和丁筑红^[11]研究了扇贝体内铁、镁、钙和汞等的分布情况,发现铁、钙、镁和汞在组织内含量分布为:内脏>裙边>贝柱。吴立冬等^[12]对虾夷扇贝中的镉含量进行了研究,发现镉的含量顺序依次为内脏>鳃>裙边>贝柱。除此之外,另有多位专家学者对此进行了研究^[13-15]。然而,这些研究涉及的元素种类相对较少。

目前,元素检测的方法主要有原子荧光光谱法(Atomic fluorescence spectrometry, AFS)^[16]、原子吸收光谱法(Atomic absorption spectrometry, AAS)^[12]、电感耦合等离子体发射光谱法(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)^[4,11]和电感耦合等离子体质谱法(Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)等。AFS和AAS虽然可以满足部分检测条件,但能同时检测的元素数量不多,耗时较久^[17]。ICP-AES实现了多种元素同时检测的优点,但是部分元素的检出限相对较高,难以满足痕量分析的要求。ICP-MS具有灵敏度高、线性范围宽、检出限低、多元素同时检测的优点,被广泛应用于不同基质样品中元素的检测,涉及食品、食品添

加剂、食品包装材料、水质、环境样品等^[18]。ICP-MS在检测样品时同样存在干扰,其非质谱干扰可以通过稀释样品、基体匹配、内标校正等方式来消除,质谱干扰可以采用碰撞反应池技术、干扰方程校正和冷等离子体技术等来消除^[19]。动能歧视(Kinetic energy discrimination, KED)效应是碰撞反应池技术的一种工作模式,是指通过向碰撞池中引入惰性气体,使之与池内的离子发生碰撞,在碰撞池后设置一个合适的能量壁垒,利用干扰离子与目标离子动能损失的差异,达到目标离子与干扰离子的分离^[20]。由于提取透镜的作用,相同质量数的目标离子和多原子干扰离子可以相近的动能进入碰撞室,在质量数相等的条件下,多原子离子比目标离子的横截面积要大一些,在碰撞室中多原子离子遇到的碰撞次数会相对较多,其损失的动能也相对较大,在碰撞池后设置一个合理的偏置电压,可以阻止多原子干扰离子进入质量分析器,从而达到与目标离子分离消除干扰的目的。同一离子束中不同质量数的离子的动能存在差异,在与惰性气体碰撞后会发峰展宽现象,分辨率下降,导致背景噪声增加,信噪比降低。通过缩短碰撞池长度或优化透镜电压等方式可以降低峰展宽,提高信噪比。总之,通过与惰性气体碰撞并联合动能歧视效应,可以消除多原子离子对目标离子的干扰;优化透镜电压可以提升离子束准直性,使因碰撞散射的离子得以聚焦,从而使低质量数区域元素产生的干扰可以被降低或消除。

在此技术基础上,本研究建立了微波消解-KED-ICP-MS法同时检测扇贝中铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)、铬(Cr)、铝(Al)、锰(Mn)、铜(Cu)、钡(Ba)、钒(V)、硒(Se)、锑(Sb)、镍(Ni)、锡(Sn)、锂(Li)、硼(B)、锌(Zn)、钾(K)、钠(Na)、钙(Ca)、镁(Mg)、铁(Fe)、钛(Ti)、银(Ag)、锶(Sr)、钼(Mo)、钴(Co)、铷(Ru)和铊(Tl)29种元素含量的方法。该方法采用氦气为碰撞气,在KED检测模式下进行测定,可以有效地消除样品基体中多原子离子带来的干扰,同时讨论了溶液酸度对测定结果的影响,并用混合内标溶液对样品基体干扰和仪器信号的漂移进行了校正。在完成对扇贝体内元素含量的检测后,还对其在扇贝组织内的分布情况进行了分析,为科学评价扇贝中重金属的食用风险分析提供一定的参考依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集和预处理

随机选取温州市区的两个农贸市场,选择虾夷扇贝为研究对象,按照散装食品采样方法共采集 50 份样品进行分析。将扇贝去除外壳用纯水冲去表面泥沙后,将其分为贝柱、裙边、鳃、生殖腺和内脏 5 个部分,分别匀浆后,储于塑料瓶中,密封冷冻保存备用。

1.2 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪(型号 iCAP RQ,美国 Thermo Fisher 公司),微波消解仪(型号 MAR,美国 CEM 公司),超纯水处理器(型号 Milli-Q Gradient A10,美国 MILLIPORE 公司),刀式研磨仪(型号 GM200,德国 Retsch 公司)。

B、Al、Mn、Fe、Cu、Zn、Sr、Rb、Ba 多元素混合标准溶液,NCS185594(230209A5),1 000 mg/L,Li、Ti、V、Cr、Co、Ni、As、Se、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb 多元素混合标准溶液,NCS185595(230209A5),1 000 mg/L,Na、Mg、K、Ca 多元素标准溶液,NCS148075(221116C8),1 000 mg/L,以上标准溶液均由钢研纳克检测技术股份有限公司提供;汞标准溶液,GBW 08617(22032),1 000 mg/L,由中国计量科学研究院提供;金标准溶液 GBW 08650,100 $\mu\text{g/g}$,由中国计量科学研究院提供;Be、Ge、In、Rh、Re、Bi 和 Sc 标准溶液,以上标准浓度均为 1 000 mg/L,由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供,用来配制内标溶液。

多元素调谐溶液 iCAP Q/RQ TUNE solution (包含 Li、Co、In、Ce、Ba、Bi、U),1.0 $\mu\text{g/L}$,由美国 ThermoFisher 公司提供。

龙虾肝胰腺标准物质 TORT-3,由加拿大国家研究委员会 NRC 提供;绿茶成分分析标准物质 GBW 10052,由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所提供。

硝酸(UP 级,中国苏州晶锐化学有限公司);过氧化氢(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);实验用水,电阻率为 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水。

1.3 方法

1.3.1 样品处理

称取 0.5 g 匀浆后的样品于微波消解罐中,加入 4.0 mL 硝酸、1.0 mL 过氧化氢,安装好消解罐,静置 2 h 后,转移到微波消解仪中,按程序处理样品。微波消解程序如下:80 $^{\circ}\text{C}$,升温 5 min,保持 5 min;120 $^{\circ}\text{C}$,升温 3 min,保持 5 min;150 $^{\circ}\text{C}$,升温 3 min,保持 5 min;180 $^{\circ}\text{C}$,升温 3 min,保持 20 min;微波功率为 1 600 W。样品消解完全并冷却至室温后,漩涡去除氮氧化物棕色烟雾,将样品转移到 50 mL 塑料离心管中,加水定容至 50.0 mL,混匀备用。同时

做试剂空白。

1.3.2 标准系列溶液的配制

用 3% 硝酸溶液将上述多元素标准储备溶液逐级稀释,配制成 Li、Ti、V、Cr、Co、Ni、As、Se、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Tl、Pb 浓度为 0,1.0,3.0,5.0,10.0,30.0,50.0,100,200 $\mu\text{g/L}$;B、Al、Mn、Fe、Cu、Zn、Rb、Sr、Ba 浓度为 0,10.0,30.0,50.0,100.0,300.0,500.0,1 000,2 000 $\mu\text{g/L}$;Na、Mg、K、Ca 浓度为 0,100,300,500,1 000,3 000,5 000,10 000,20 000 $\mu\text{g/L}$;Hg 浓度为 0,0.2,0.5,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准系列。混合标准系列溶液中加入金标准溶液,使其含量为 100 $\mu\text{g/L}$ 。

1.3.3 ICP-MS 工作参数

在 KED 模式下,用 1 $\mu\text{g/L}$ 调谐溶液对仪器参数进行优化,使仪器的灵敏度、稳定性、氧化物产率和双电荷离子产率等指标满足检测要求。优化后的工作参数:入射功率 1 550 W,雾化气流速:1.12 L/min,辅助气流速为 0.80 L/min,冷却气流速:14.0 L/min,碰撞气为氦气,流速为 5.20 mL/min,偏置电压为 -18 V,采样深度为 5 mm;采样锥和截取锥均为镍锥;数据采集时间为 50 s;采用全定量方式测定数据;通过 T 型三通在线加入内标溶液,选择 Be、Sc、Ge、Rh、In、Re、Bi 为内标元素,Be、Ge、Sc 浓度为 200 $\mu\text{g/L}$,In 浓度为 10 $\mu\text{g/L}$,Rh、Bi、Re 浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 溶液酸度的影响

Li、B、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Sr、Mo、Cd、Sb、Pb、Ag、Sn、Ba、Tl 浓度均为 10.0 $\mu\text{g/L}$,Na、Mg、K、Ca 浓度均为 100 $\mu\text{g/L}$,Hg 浓度为 3.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液,分别配制在浓度为 0%~10% 的硝酸溶液中,以 0% 硝酸溶液中各元素的信号值为 100%,10 个不同浓度硝酸溶液中各元素的信号值按此折算,根据元素信号的变化值和硝酸的浓度绘制曲线图,研究酸度对各元素信号的影响。由图 1 可知,在 0%~10% 的硝酸介质中,各元素的信号响应值受酸度影响存在较大差异,随着酸度增加图 1(a)、(b)中的元素信号受到抑制,图 1(c)、图 1(d)中的元素信号得到增强,但当硝酸浓度超过 8%,这 29 种元素的信号都呈现下降趋势。由图 1(a)、(b)中可知,Zn、As、Se、Cd、B、Al、Ca、Ni、Cu、Sb、Hg 这 11 种元素的信号值,随着硝酸浓度的逐步增加而逐渐降低,但降幅不同。当硝酸浓度为 8% 时,B、Al、Ca、Ni、Cu、Sb、Hg 这 7 种元素的降幅在 15% 以内,As、Cd 的降幅约为 25%,Zn、Se 受酸度影响最大,降幅达 50% 以上。图 1(c)中的 Li、Na

等12种元素信号增强幅度都在5%以内,信号随酸度的变化波动不大。图1(d)中的Fe、Ag、Mo、Tl、Sn的信号随着酸的加入信号大幅增强,增幅为10%~40%,Sn的增幅最大,当硝酸浓度大于1%后,各元素信号随酸浓度的增加变化不大。当硝酸浓度控制在5%以内时,除了Zn、Se、Mo、Tl外,溶液中其余元素信号变化幅度均<20%。本方法称取约0.5 g样品加入4.0 mL硝酸和1.0 mL过氧化氢,微波消解后用纯水定容至50 mL测定。样品消解过程中,

有机物被硝酸氧化,生成二氧化碳、水和氮氧化物,生成的氮氧化物旋涡去除,以免其复溶于水生成硝酸。在此过程中,硝酸的浓度是下降的,因此样品溶液中硝酸的浓度要远<8%。考虑锥的使用寿命,以及让标准溶液的酸度与实际样品测试液的相匹配,本实验选用3%硝酸溶液来配制标准系列。黄子敬等^[21]采用ICPMS测定动植物源食品中的11种金属元素时,选用4%硝酸为介质来配制标准系列,与本研究的结果相接近。

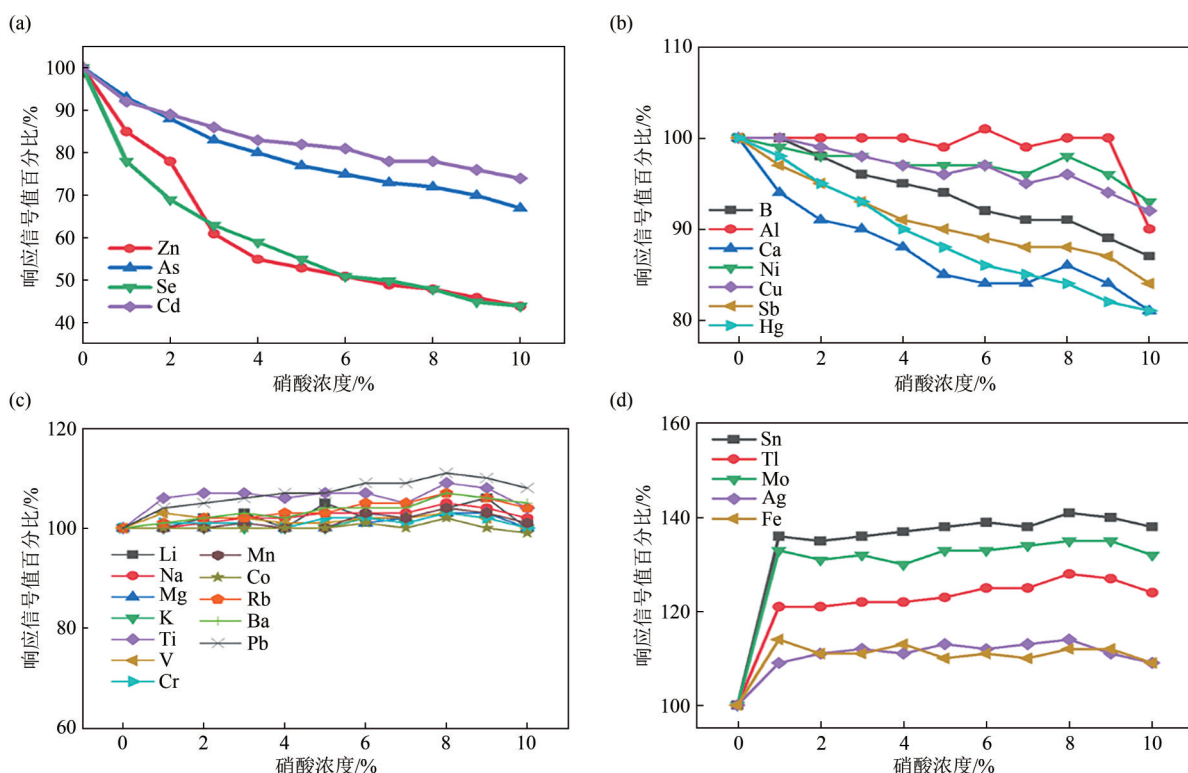


图1 不同硝酸浓度对待测元素信号的影响

Figure 1 The influence of the tested elements signals in different concentrations of nitric acid

2.2 实验中存在的干扰及消除

ICP-MS检测样品中存在的干扰主要有质谱干扰和非质谱干扰。质谱干扰主要由同量异位素、多原子离子、双电荷离子和难熔氧化物等引起;非质谱干扰主要是由样品基体带来的,主要包括基质效应、空间电荷效应和物理干扰等。这些干扰均可通过仪器参数的优化、样品前处理技术及内标校正技术等来消除。

2.2.1 仪器参数的优化

为避免同量异位素干扰,本方法选择丰度大且不受同量异位素干扰的同位素作为测试元素^[22],详见表3。在ICPMS技术发展过程中,曾采用冷等离子体技术、屏蔽矩技术来降低背景、减少ArH、Ar、C₂和ArC等离子对Na、K、Ca、Fe等元素检测的干扰,这些技术适用于低、中质量数元素和易电离元素的

测定。本方法待检测的元素有29种,除了Na、Al、V、Mn、Co、As等只有一种稳定同位素的元素外,还包括受Ar与基体中H、O、N、C等组成多原子离子干扰的Cr、Fe、As、Se等元素,和原子序数大于56(Ba)的重质量元素。本方法拟采用KED-ICP-MS技术,实现这29种元素的同时测定。在STD模式的基础上,选用1 μg/L Li、Co、In、Ce、Ba、Bi、U调谐溶液对碰撞气He气的流速和KED参数进行优化。He气流量为3.85~6.30 mL/min,变化步长0.35 mL/min;KED参数:Quad Entry Len电压为-70~0 V,变化步长为10 V;CCT Mass to Dac Off为-500~500,变化步长为100;Focus Lens电压为-35 V~0 V,变化步长为5 V;D1 Lens电压为-400~-250 V,变化步长为20 V。优化后的参数详见表1。从表中参数可知,从STD模式到KED模式,影响离子传输的离子透镜电压、离

子进入和离开碰撞池时的电压都发生了很大的变化。优化后,碰撞气氦气的流速为 5.2 mL/min,偏置电压 Pole Bias 为-18 V。碰撞池 Qcell 前面的透镜(Quad Entry Lens 和 Focus Lens)和 Qcell 后面的透镜(CCT Exit Lens)的电压都发生了较大的变化,其主要是用来优化发生碰撞后的离子聚焦效果的。DA 透镜组件包括 Focus、DA、D1 和 D2,除了聚焦离子以外,也有离轴作用,确保在锥口和四极杆之间没有直线传递,因而减少背景计数值。

表 1 STD 模式和 KED 模式下的仪器参数
Table 1 The instrument parameters in the STD mode and KED mode

仪器参数	STD	KED	仪器参数	STD	KED
CCT Bias[V]	-2.0	-21	Quad Entry Lens[V]	-20	-50
CCT Exit Lens[V]	-200	-40	Pole Bias[V]	-1	-18
Focus Lens[V]	22.0	-9.5	CCT1 Flow[mL/min]	0	4.58
D1 Lens[V]	-200	-348	CCT Mass to Dac Factor	130	60
D2 Lens[V]	-80	-158	CCT Mass to Dac Offset	-200	80

在 KED 模式下,离子通过截取锥后经离子透镜提取聚焦,进入碰撞反应池,与被引入的碰撞气氦气发生碰撞,一部分多原子离子会发生裂解,从而消除对同质量的元素的干扰,比如 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 被裂解为 ^{35}Cl 和 ^{16}O ,消除了其对 ^{51}V 的干扰^[23];另一部分多原子离子与氦气发生碰撞后并不发生裂解,而是因其横截面积比待测元素的大,与氦气发生碰撞的

频次比待测元素多而损失较多的动能,通过在碰撞池后设置一个较高的偏置电压,使之形成电势差,动能较低的干扰离子无法通过分析器,而碰撞次数少动能高的待测离子则可通过这个能量壁垒,并传输到检测器,从而达到与多原子干扰离子分离的目的。比如 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 对 ^{75}As 的干扰等^[24]。在 KED 模式下,不仅干扰离子会因碰撞和动能歧视效应被消除,待测元素也会因与氦气发生碰撞,导致离子散射增大,灵敏度呈较大幅度下降。本方法的碰撞池采用的是 flatapole 四极杆设计,通过改变射频电压分布来实现更高效的离子聚焦,同时与低质量数切断技术相结合,提高低质量数元素灵敏度的同时,消除等离子体的背景噪声,从而实现在 KED 模式下,轻、中、重质量数元素的同时检测。这些参数均可通过仪器的自动调谐来实现。从表 2 可知,KED 模式下,1 $\mu\text{g/L}$ 的 Li、Co、In、Ce、Ba、Bi、U 的灵敏度较 STD 低,特别是 Li,其灵敏度是 STD 模式下约 1/20,多原子离子 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 的信号值变为原来的约 1/30。通过降低 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 背景、提高 $^{59}\text{Co}/^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 比值,可消除多原子离子对待测元素的干扰。这使得在同一种测定模式下检测 K、Na、Ca、Mg 等高含量元素成为可能。KED 模式下, $^{59}\text{Co}/^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 的比值需>18, Li、Co、In、Ce、Ba、Bi、U 的灵敏度, $^{137}\text{Ba}^{++}/^{137}\text{Ba}$ 产率和 $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{140}\text{Ce}$ 产率均能满足各元素检测工作的开展。

表 2 STD 模式和 KED 模式下 1 $\mu\text{g/L}$ 调谐液中各元素的信号值
Table 2 The signal values of elements in 1 $\mu\text{g/L}$ tuning solution in the STD mode and KED mode

调谐元素	STD	KED	调谐元素	STD	KED
$^7\text{Li}(\text{cps})$	115 700	633	$^{137}\text{Ba}^{++}(\text{cps})$	1 963	820
$^{59}\text{Co}(\text{cps})$	224 814	80 258	$^{137}\text{Ba}(\text{cps})$	55 999	16 618
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}(\text{cps})$	7 458 279	2336	$^{137}\text{Ba}^{++}/^{137}\text{Ba}(\%)$	1.91	2.52
$^{59}\text{Co}/^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$	0.030	34.33	$^{140}\text{Ce}(\text{cps})$	386 175	228 846
$^{115}\text{In}(\text{cps})$	500 468	128 592	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}(\text{cps})$	7 028	2 350
$^{209}\text{Bi}(\text{cps})$	678 425	604 226	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{140}\text{Ce}(\%)$	1.82	1.03
$^{238}\text{U}(\text{cps})$	1 017 267	898 362			

2.2.2 内标元素的选择

扇贝样品生活在海水中,其基体相对复杂,样品本底盐分含量高、有机物含量高、共存元素含量高^[21],使得样品溶液和标准溶液在黏度、电离平衡、传输效率等方面存在一定的差异,导致检测结果可能产生偏差^[25]。降低样品溶液的总溶固量(Total dissolved solids, TDS)和采用内标校正均能降低基体带来的干扰。为兼顾方法的灵敏度和样品基体的影响,一般将 TDS 控制在 1% 以内。本方法取样 0.5 g,样品消解后定容到 50 mL,测试液中 TDS<1%。内标校正不仅能显著补偿基本干扰,而且能有效地校正仪器信号的漂移^[26]。为了使内标校正效果最优化,内标元素的选择一般遵循以下原则:样品基体中不含内标元素,内标元素与待测元素间不

存在质谱干扰,与待测元素的质量数尽可能地接近,与待测元素有相近的第一电离能,以确保两者在相同条件下的表现基本一致。本方法要检测的 29 种元素,质量数从 7 到 208,覆盖了整个质量轴上的轻、中、重 3 个质量数范围内的元素,因此,在选择内标元素时也要考虑质量数上的匹配。本研究选择 Be、Sc、Ge、In、Rh、Re 和 Bi 作为内标元素,除 Li、Ca、Ag、Tl 和 Pb 采用单个同位素来校正外,其余待测元素均同时选择两个内标元素进行校正,具体情况详见表 3。内标元素的信号响应要待测元素的相匹配,高浓度待测元素选择高信号内标,低浓度则反之。一般来说,建议内标元素的 icps>100 000。本研究测试过程中,内标元素的浓度分别为:Be 200 $\mu\text{g/L}$ 、Sc 200 $\mu\text{g/L}$ 、Ge 200 $\mu\text{g/L}$ 、In 10 $\mu\text{g/L}$ 、Rh

5 μg/L、Re 5 μg/L、Bi 5 μg/L,以三通的方式在线加入内标。

2.3 分析性能指标测试

2.3.1 工作曲线的线性关系、方法的检出限与定量限

在优化好的仪器条件下,选用 KED-ICP-MS 技术测定混合元素标准系列溶液,并绘制校准曲线。所测元素在相应浓度范围内线性关系良好,其相关系数均>0.999。将空白溶液重复测定 11 次,计算

各元素信号值的标准偏差,3 倍标准差所对应的浓度即为各元素的检出浓度,10 倍标准差所对应的浓度即为各元素的定量浓度。以取样量 0.5 g 定容体积 50 mL 计,29 种元素的方法检出限为 0.000 05~0.86 mg/kg,定量限为 0.000 15~2.6 mg/kg,其中铈的检出限、定量限最低,分别为 0.000 05 mg/kg 和 0.000 15 mg/kg;钙的检出限、定量限最高,分别为 0.86 mg/kg 和 2.6 mg/kg,但均能满足检测的要求,其余元素的结果详见表 3。

表3 各元素的同位素、内标元素、线性回归方程、浓度范围、相关系数、检出限及定量限

Table 3 Isotope, internal standard element, linear regression equation, concentration range, correlation coefficient, detection limit, and quantification limit of each element							
元素	同位素	内标元素	线性方程	浓度范围/(μg/L)	相关系数	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
锂	⁷ Li	⁹ Be	y=288.3x-112.6	0.1~200	0.999 6	0.002 9	0.008 7
硼	¹¹ B	⁹ Be/ ⁴⁵ Sc	y=111.3x+285.9	1.0~2 000	0.999 9	0.055	0.11
钠	²³ Na	⁹ Be/ ⁴⁵ Sc	y=2 889.6x+111 750.8	18~20 000	1.000 0	0.60	1.8
镁	²⁴ Mg	⁹ Be/ ⁴⁵ Sc	y=1 227.2x-56 965.5	3.0~20 000	0.999 9	0.097	0.29
铝	²⁷ Al	⁹ Be/ ⁴⁵ Sc	y=341.9x+6 669.9	10~2 000	0.999 9	0.42	1.3
钾	³⁹ K	⁹ Be/ ⁴⁵ Sc	y=952.3x-45 451.6	3.0~20 000	0.999 9	0.11	0.33
钙	⁴³ Ca	⁴⁵ Sc	y=6.297x+723.4	26~20 000	0.999 9	0.86	2.6
钛	⁴⁸ Ti	⁴⁵ Sc/ ⁷² Ge	y=4 294.3x+143.2	0.6~200	0.999 8	0.019	0.057
钒	⁵¹ V	⁴⁵ Sc/ ⁷² Ge	y=10 653.1x-5 222.0	0.01~200	0.999 5	0.000 3	0.000 9
铬	⁵² Cr	⁴⁵ Sc/ ⁷² Ge	y=34 299.6x-43.4	0.01~200	0.999 7	0.000 2	0.000 6
锰	⁵⁵ Mn	⁴⁵ Sc/ ⁷² Ge	y=8 423.0x-74 941.1	0.03~2 000	0.999 5	0.001 0	0.003 0
铁	⁵⁶ Fe	⁴⁵ Sc/ ⁷² Ge	y=16 676.3x-129 296.8	3.0~2 000	0.999 4	0.099	0.30
钴	⁵⁹ Co	⁴⁵ Sc/ ⁷² Ge	y=26 069.3x+2 275.7	0.01~200	0.999 8	0.000 2	0.000 6
镍	⁶⁰ Ni	⁴⁵ Sc/ ⁷² Ge	y=6 837.7x+1 337.7	0.1~200	1.000 0	0.003 4	0.010
铜	⁶³ Cu	⁴⁵ Sc/ ⁷² Ge	y=20 743.7x-7 718.5	0.2~2 000	1.000 0	0.007 3	0.020
锌	⁶⁶ Zn	⁴⁵ Sc/ ⁷² Ge	y=3 396.5x+8 505.3	0.5~2 000	1.000 0	0.017	0.051
砷	⁷⁵ As	⁷² Ge/ ¹⁰³ Rh	y=2 282.3x+48.26	0.05~200	0.999 7	0.001 7	0.005 1
硒	⁷⁸ Se	⁷² Ge/ ¹⁰³ Rh	y=234.0x-32.38	0.1~200	0.999 9	0.002 2	0.006 6
铷	⁸⁵ Rb	⁷² Ge/ ¹⁰³ Rh	y=13 937.5x-124 718.3	0.1~2 000	0.999 5	0.002 2	0.006 6
锶	⁸⁸ Sr	⁷² Ge/ ¹⁰³ Rh	y=19 171.6x-155 289.9	0.01~2 000	0.999 5	0.000 1	0.000 3
钼	⁹⁸ Mo	⁷² Ge/ ¹⁰³ Rh	y=33 159.9x-3 368.9	0.01~200	0.999 8	0.000 2	0.000 6
银	¹⁰⁷ Ag	¹⁰³ Rh	y=28 889.9x+4 331.0	0.2~200	1.000 0	0.005 7	0.017
镉	¹¹¹ Cd	¹⁰³ Rh/ ¹¹⁵ In	y=12 867.1x+2 549.5	0.01~200	1.000 0	0.000 1	0.000 3
锡	¹²⁰ Sn	¹⁰³ Rh/ ¹¹⁵ In	y=35 825.6x+6 060.5	0.1~200	0.999 9	0.001 0	0.003 0
锑	¹²¹ Sb	¹⁰³ Rh/ ¹¹⁵ In	y=24 656.6x+2 467.9	0.01~200	0.999 9	0.000 1	0.000 3
钡	¹³⁷ Ba	¹⁰³ Rh/ ¹¹⁵ In	y=10 953.7x-31 834.0	0.01~2 000	0.999 9	0.000 2	0.000 6
汞	²⁰² Hg	¹⁸⁵ Re/ ²⁰⁹ Bi	y=21 623.7x+354.1	0.01~3.0	0.999 5	0.000 3	0.000 9
铊	²⁰⁵ Tl	¹⁸⁵ Re	y=17 349.5x+654.3	0.002~200	0.999 9	0.000 05	0.000 15
铋	²⁰⁸ Pb	¹⁸⁵ Re	y=148 916.7x+29 478.0	0.05~200	0.999 7	0.001 0	0.003 0

2.3.2 方法精密度和准确度

选取一份扇贝样品,分别对其体内的贝柱和生殖腺进行精密度和准确度试验。按所选方法对样品进行 6 次平行测定,求得各元素的相对标准偏差。另对贝柱和生殖腺进行加标回收实验,加标浓度见表 4。由表 4 可知,贝柱中 29 种元素 6 次测试的精密度为 0.9%~18.9%,各元素的加标回收率为 86.1%~120%;生殖腺中 29 种元素 6 次平行测试的相对标准偏差为 0.1%~18.0%,各元素的加标回收率为 82.5%~119%。

为了进一步验证方法的准确性,本方法分别对龙虾肝胰腺标准物质 TORT-3 和绿茶成分分析标准物质 GBW 10052 进行了测试,检测结果列于表 5 中。

由表 5 可知,各待测元素的测定结果在标准物质证书值的允许范围内。综上,本方法的精密度、加标回收率以及质控样品的结果均能满足 GB 5009.268—2016 的要求^[27],可以应用于实际样品的检测。

2.4 扇贝组织中元素含量分析

采用此方法对 50 份扇贝样品中的贝柱、裙边、鳃、生殖腺、内脏 5 组织分别进行了检测,检测结果列于表 6 中。由表 6 可知,29 种元素含量在扇贝体内因组织不同而不同,内脏中的元素含量高于其他组织,贝柱、裙边、鳃和生殖腺中各元素的含量也存在较大差异。从元素平均含量来看,除了 K、Rb 和 Sn 外,其余 26 种元素在内脏中含量最高,K、Rb 在贝柱中含量最高,Sn 在生殖腺中含量最高;Ca、Ni、Zn、

表 4 方法的精密度和加标回收实验结果($n=6$)
Table 4 The precision and recovery of test results ($n=6$)

元素	贝柱					生殖腺				
	本底值/(mg/kg)	精密度/%	加标量/ (mg/kg)	测定值/ (mg/kg)	回收率/%	本底值/(mg/kg)	精密度/%	加标量/ (mg/kg)	测定值/ (mg/kg)	回收率/%
Li	0.286	5.6	0.851	1.25	113	0.543	2.1	1.60	2.37	114
B	4.73	6.7	8.51	13.8	107	4.73	6.7	16.0	20.3	97.3
Al	1.14	13.4	8.51	11.3	119	14.7	6.9	16.0	30.3	97.5
Ti	0.057 1	18.9	0.851	0.877	96.3	0.616	14.5	1.60	2.04	89.0
V	0.023 0	12.8	0.851	0.772	88.0	0.079 6	9.4	1.60	1.46	86.3
Cr	0.012 0	12.6	0.851	0.749	86.6	0.058 0	12.1	1.60	1.43	85.8
Mn	1.32	5.1	8.51	9.42	95.2	2.83	4.2	16.0	19.1	102
Fe	4.50	4.2	8.51	13.1	101	25.2	4.8	16.0	38.4	82.5
Co	0.010 0	5.0	0.851	0.810	94.0	0.030 0	4.9	1.60	1.69	104
Ni	0.192	4.4	0.851	0.963	90.6	0.514	4.2	1.60	2.01	93.5
Cu	0.591	6.2	8.51	9.32	103	1.68	10.6	16.0	19.0	108
Zn	12.6	9.4	8.51	20.3	90.5	19.2	9.1	16.0	33.6	90.0
As	1.28	6.4	0.851	2.09	95.2	1.65	6.1	1.60	3.06	88.1
Se	0.337	6.4	0.851	1.07	86.1	0.558	10.4	1.60	1.89	83.2
Rb	1.04	6.5	8.51	10.3	109	0.773	1.7	16.0	18.3	110
Sr	1.39	2.5	8.51	10.1	102	2.71	5.6	16.0	20.5	111
Mo	0.011 0	8.6	0.851	0.808	93.7	0.034 0	2.0	1.60	1.57	96.0
Ag	0.279	15.4	0.851	1.30	120	0.396	13.0	1.60	2.08	105
Cd	1.16	7.9	0.851	1.93	90.5	3.03	13.4	1.60	4.37	83.8
Sn	0.005 67	18.2	0.851	0.853	99.6	ND	—	1.60	1.67	104
Sb	ND	—	0.851	0.777	91.3	0.003 00	0.1	1.60	1.52	94.8
Ba	0.132	3.9	8.51	9.42	109	0.583	14.6	16.0	18.5	112
Hg	0.006 73	2.6	0.017 0	0.022 5	92.8	0.004 00	18.0	0.030 9	0.032 0	87.8
Tl	0.001 44	7.1	0.851	1.01	119	0.002 23	2.3	1.60	1.90	119
Pb	0.014 5	0.9	0.851	0.983	114	0.043 0	7.2	1.60	1.92	117
Na	1 968	4.7	154	2 125	102	3 363	2.7	160	3 512	93.1
Mg	433	2.5	154	569	88.3	490	7.9	160	642	95.0
K	3 015	7.1	154	3 193	116	1 970	4.3	160	2 119	93.1
Ca	67.1	0.9	154	219	98.6	107	7.2	160	261	96.2

注:ND表示未检出

表 5 龙虾肝胰腺标准物质和绿茶标准物质各元素的测定结果/(mg/kg)

Table 5 Analytical results of certified reference material of lobster hepatopancreas and green tea/(mg/kg)									
元素	龙虾肝胰腺 TORT-3		绿茶 GBW10052		元素	龙虾肝胰腺 TORT-3		绿茶 GBW10052	
	检测值	证书值	检测值	证书值		检测值	证书值	检测值	证书值
Li	0.329	—	0.185	0.20±0.03	Sr	35.4	36.5±1.6	13.1	14.0±1.3
B	3.31	—	11.2	11±2	Mo	3.39	3.44±0.12	0.047 3	0.053±0.012
Al	11.8	—	1 067	1 200±200	Ag	32.2	—	0.007 51	0.008±0.002
Ti	1.33	—	8.79	11	Cd	43.2	42.3±1.8	0.198	0.200±0.020
V	9.12	9.1±0.4	0.239	0.26±0.03	Sn	0.027 4	0.029	0.087 6	0.11±0.02
Cr	1.78	1.95±0.24	0.548	0.6±0.1	Sb	0.050 8	—	0.048 3	0.055±0.007
Mn	16.6	15.6±1.0	1 162	1 170±40	Ba	0.380	—	31.2	32±3
Fe	181	179±8	149	161±18	Hg	0.279	0.292±0.022	0.006 76	0.007 3±0.000 7
Co	1.07	1.06	0.213	0.23±0.02	Tl	0.012 0	—	0.057 3	0.057±0.011
Ni	5.12	5.30±0.24	4.52	4.4±0.3	Pb	0.231	0.225±0.018	1.56	1.6±0.2
Cu	515	497±22	13.2	13.2±0.9	Na	21 660	—	14.9	15±4
Zn	139	136±6	25.0	26±3	Mg	1 202	—	1 504	1 500±50
As	57.6	59.5±3.8	0.145	0.16±0.02	K	16 140	—	13 003	13 100±500
Se	9.92	10.9±1.0	0.085 4	0.09±0.03	Ca	1 318	—	3 373	3 200~3 700
Rb	4.41	—	81.3	81±6					

注:“—”龙虾肝胰腺标准物质证书上未提供检测值

Sr、Ag 和 Hg 在鳃中的含量仅次于内脏,B 在贝柱中的含量仅次于内脏,其余 22 种元素在生殖腺的含量仅次于内脏;B、K、Rb 和 Sn 在鳃中的含量最低,Zn、As、Hg 和 Pb 在裙边里的含量最低,其余 21 种元素在贝柱中的含量是 5 个组织中最底的;Sn、Tl 在贝柱、裙边、鳃和生殖腺中大部分均未检出,Sb 在贝柱、裙边中大部分未检出。从整体分布特点来看,Li、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Se、Mo、Cd、Sb、Ba、Tl 和 Mg 这 16 种元素的含量依次为贝柱<裙边<鳃<生殖腺<内脏;Zn、Sr、Ag、Hg 和 Ca 的含量依次为贝柱<裙边<生殖腺<鳃<内脏;K、Rb 的含量依次为鳃<裙边<内脏<生殖腺<贝柱;As 的含量分布特点为裙边<鳃<贝

表6 扇贝体内不同组织中29种元素的含量/(mg/kg)
Table 6 The content of 29 kinds elements in different tissues of scallops/(mg/kg)

元素	贝柱			裙边			鳃			生殖腺			内脏		
	含量范围	平均值	含量范围	含量范围	平均值	含量范围	含量范围	平均值	含量范围	平均值	含量范围	平均值	含量范围	平均值	含量范围
Li	0.018 0~0.317	0.018 0	0.104~0.303	0.023 0~0.442	0.115	0.023 0~0.442	0.145	0.044 9~1.35	0.362	0.097 6~1.36	0.462				
B	2.63~6.86	4.34	0.728~3.55	0.403~3.51	2.19	0.403~3.51	1.70	1.51~5.91	3.81	2.84~10.6	6.16				
Al	0.038 6~21.2	2.32	0.324~55.9	2.81~137	10.9	2.81~137	46.5	ND~816	81.8	7.45~521	190				
Ti	0.087 6~1.59	0.232	0.116~2.67	0.313~6.42	0.725	0.313~6.42	2.18	0.092 2~30.7	4.19	0.499~15.6	5.67				
V	0.005 78~0.119	0.028 6	0.012 8~0.145	0.030 0~1.53	0.056 0	0.030 0~1.53	0.321	0.024 1~3.77	0.571	0.609~12.0	2.36				
Cr	ND~0.048 5	0.010 6	ND~0.225	0.013 8~0.311	0.066 2	0.013 8~0.311	0.122	0.015 4~1.39	0.257	0.076 8~1.67	0.585				
Mn	0.430~20.8	4.62	0.928~22.4	2.14~227	4.68	2.14~227	35.4	0.923~708	75.5	1.77~645	115				
Fe	1.59~11.3	4.51	2.85~66.3	5.89~283	17.2	5.89~283	79.8	9.54~1 028	152	65.2~625	260				
Co	0.004 22~0.096 1	0.020 7	0.010 0~0.068 7	0.035 0~0.518	0.031 8	0.035 0~0.518	0.141	0.021 7~1.46	0.217	0.092 0~1.69	0.413				
Ni	0.013 1~0.612	0.171	0.014 7~1.19	0.092 1~4.14	0.433	0.092 1~4.14	1.12	0.038 4~1.38	0.586	0.271~2.79	1.34				
Cu	0.155~1.12	0.367	0.192~2.23	0.381~1.84	0.510	0.381~1.84	0.907	0.774~8.31	2.12	2.11~19.7	10.0				
Zn	9.19~19.5	13.0	4.78~22.3	9.61~73.4	11.3	9.61~73.4	30.7	9.12~115	25.6	15.8~111	35.8				
As	0.341~2.18	0.964	0.277~0.945	0.293~1.49	0.605	0.293~1.49	0.767	0.947~2.23	1.61	2.06~5.22	3.38				
Se	0.160~0.384	0.265	0.124~0.557	0.118~0.636	0.294	0.118~0.636	0.347	0.311~1.21	0.632	0.881~4.25	2.17				
Rb	0.991~1.65	1.26	0.233~0.684	0.119~0.905	0.438	0.119~0.905	0.369	0.482~2.26	1.08	0.415~1.80	0.959				
Sr	0.725~6.67	1.60	0.899~7.32	0.925~18.7	3.21	0.925~18.7	5.80	1.47~20.1	5.40	3.95~28.9	9.49				
Mo	ND~0.068 7	0.011 2	0.001 36~0.070 3	0.010 2~0.221	0.022 6	0.010 2~0.221	0.038 5	0.021 2~0.545	0.080 7	0.256~1.01	0.408				
Ag	ND~0.504	0.080 0	0.008 85~0.677	0.019 4~3.48	0.125	0.019 4~3.48	0.722	0.035 8~3.03	0.688	0.852~8.04	4.55				
Cd	0.071 3~2.62	0.906	0.361~4.73	0.414~4.83	1.11	0.414~4.83	1.89	0.265~9.30	2.26	1.10~69.7	23.8				
Sn	ND~0.066 3	0.004 94	ND~0.081 9	ND~0.013 5	0.003 69	ND~0.013 5	0.001 90	ND~0.451	0.023 3	0.001 39~0.034 6	0.014 6				
Sb	ND~0.004 06	0.001 33	ND~0.003 65	0.000 7~0.006 13	0.001 56	0.000 7~0.006 13	0.002 42	0.000 450~0.015 7	0.005 38	0.024 8~0.081 2	0.053 4				
Ba	ND~0.564	0.134	0.050 5~2.96	0.063 7~6.21	0.338	0.063 7~6.21	0.853	0.072 2~12.8	2.01	0.739~56.0	10.5				
Hg	ND~0.008 29	0.004 74	0.000 408~0.008 75	0.002 47~0.024 8	0.003 12	0.002 47~0.024 8	0.010 1	0.001 40~0.013 4	0.005 10	0.009 60~0.059 0	0.023 4				
Tl	ND	ND	ND~0.001 08	ND~0.002 25	0.000 294	ND~0.002 25	0.000 858	ND~0.008 88	0.002 39	0.000 335~0.011 9	0.005 11				
Pb	0.004 74~0.327	0.032 0	0.002 53~0.085 0	0.023 2~0.620	0.023 9	0.023 2~0.620	0.198	0.010 3~1.61	0.324	0.133~1.28	0.477				
K	2 727~4 062	3 343	697~2 051	203~1 566	1 184	203~1 566	695	844~4 010	2 251	1 012~2 787	1 995				
Na	761~3 189	1 681	319~4 252	345~5 889	2 061	345~5 889	1 855	1 569~5 994	3 608	2 168~5 899	3 609				
Mg	266~607	399	134~634	99.1~1 039	430	99.1~1 039	493	337~1 462	679	366~1 252	737				
Ca	28.8~440	73.6	32.5~485	34.8~1 483	170	34.8~1 483	388	53.2~1 363	270	117~2 090	498				

注:ND表示未检出

柱<生殖腺<内脏。依据 GB 2762—2022^[28]里规定的限量值判断,扇贝各组织中的 Cr、Pb 的含量均未超标,均低于 2.0 mg/kg(Cr)和 1.5 mg/kg(Pb);总 Hg 的含量均低于 0.5 mg/kg(甲基汞限量值);84% 贝柱、82% 裙边和 85% 鳃中总 As 含量超过 0.5 mg/kg(无机砷限量值),生殖腺和内脏中总 As 含量均超过 0.5 mg/kg,需要进一步检测扇贝中无机砷的含量来判断其是否超标。GB 2762—2022 中规定,双壳贝类去除内脏后,其 Cd 的含量 \leq 2.0 mg/kg,此次检测的扇贝样品中有 6 份贝柱、6 份裙边、12 份鳃和 31 份生殖腺中的 Cd 含量超过 2.0 mg/kg,其最高值分别为 2.62、4.73、4.83 mg/kg 和 38.3 mg/kg;内脏中 Cd 含量很高,范围为 1.10~69.7 mg/kg,均值为 23.8 mg/kg,远大于 2.0 mg/kg。以上结果表明,扇贝各组织对元素的蓄积是有明显选择性的。内脏里最多,生殖腺、鳃次之,贝柱里相对最少。

3 结论

本研究建立了基于 KED-ICP-MS 法同时测定扇贝不同组织内 Ca、Fe、Al、Mn、Ni、Ag、Ti、Ba、V、Cr 等 29 种元素的方法。对溶液的酸度进行了优化,酸度选择控制在 3% 左右,采用 KED 模式和内标校正来消除测试过程中存在的干扰,并对方法的各个参数进行了验证,实现了样品中含量从 ppt 级到 ppm 级元素同时检测的构想。本方法操作快速准确,可用于大批量样品的分析检测。

本研究结果表明,不同元素在扇贝体内的浓度从高到低依次为 Na、K、Mg、Ca>Fe、Mn、Al、Zn>Cd>Sr、B、Cu、Ba、Ti>As、Ag、Rb、Se、Ni、V>Li、Cr、Pb、Co、Mo>Sn、Sb、Hg、Tl,这不仅跟扇贝自身对各元素的富集能力相关,还与不同海域环境的污染状况、季节、海水温度等因素相关^[29]。各元素含量在扇贝体内因组织不同而存在较大差异,除 K、Rb、Zn、B 等个别元素外,大部分元素在贝柱(闭合肌)、裙边中的含量较低,生殖腺、内脏中的含量较高,这与 BUSTAMANTE 等^[6]研究的结果相一致。许培振和丁筑红^[11]对扇贝体内部分金属元素的含量进行了研究,发现在 Mg、Ca 和 Fe 在组织中的含量为:内脏>裙边>闭合肌(贝柱)。吴立冬等^[12]研究了虾夷扇贝不同部位中镉的含量,发现在不同组织中镉含量顺序为内脏>鳃>扇贝边(裙边)>扇贝丁(贝柱)。赵艳芳等^[13]发现,镉在海湾扇贝各组织中富集次序为:内脏>鳃>肌肉(贝柱)。这些研究结果与本研究的相一致。据文献报道^[12-14],扇贝对镉等重金属元素富集能力很强,主要是因为扇贝内脏(肝脏和肾脏等)中含有大量的金属硫基蛋白,镉容易与含硫基的蛋白质分子结

合,生成镉-蛋白质复合物,扇贝体内的重金属又能诱导内脏中金属硫蛋白的合成,因此,镉在内脏中的富集量是其他组织中的 10~20 倍,甚至更高。

由于重金属被人体吸收后,代谢非常缓慢^[29-30]。从食用安全方面考虑,食用贝柱部分比食用整个扇贝肉更安全,建议食用扇贝时,摘除鳃和内脏部分。同时应该加强监督和管理,重视对扇贝等海产品重金属污染的控制。

参考文献

- [1] VAUGHN C C, HOELLEIN T J, Bivalve impacts in freshwater and marine ecosystems[J]. Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics, 2018, 49(1): 183-208.
- [2] KENNY N J, MCCARTHY S A, Williams S T, et al. The generic genome of the scallop *Pecten maximus* [J]. GigaScience, 2020, 9(5): 1-13.
- [3] WANG F, ZHOU Y, WANG P M, et al. Potential role of scallops *Argopecten irradians* in deposition of particulate nutrient and trace elements in a eutrophic estuary, northern China[J]. Aquaculture Environment Interactions, 2018, 10: 135-147.
- [4] BERIL N, ÇANKIRILIGIL E C, GUL G, et al. Mineral content of smooth scallop (*Flexopecten glaber*) caught Canakkale, Turkey and evaluation in terms of food safety [J]. Journal Of Trace Elements In Medicine and Biology, 2017, 42: 97-102.
- [5] 农业农村部渔业渔政管理局,全国水产技术推广总站,中国水产学会 编制. 中国渔业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社出版, 2024: 23.
The Bureau of Fisheries and Fishery Administration, Ministry of Agriculture National Aquatic Products Technology Extension Station, and the Chinese Society of Fisheries. 2024 China Fisheries Statistical Yearbook[M]. Beijing: Published by China Agriculture Press, 2024:23.
- [6] BUSTAMANTE P, MIRAMAND P, et al. Subcellular and body distributions of 17 trace elements in the variegated scallop *Chlamys varia* from the French coast of the Bay of Biscay[J]. Science of the Total Environment, 2005, 337: 59-73.
- [7] MOEISON L, BENNION M, GILL S, GRAHAM C T, et al. Spatio-temporal trace element fingerprinting of king scallops (*Pecten maximus*) reveals harvesting period and location [J]. Science of the Total Environment, 2019(697): 1-9.
- [8] HE W Y, AI K L, REN X Y, et al. Inorganic layered ion-exchangers for decontamination of toxic metal ions in aquatic systems[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(37): 19593-19606.
- [9] HSU D J, LEE C W, TSAI W C, et al. Essential and toxic metals in animal bone broths[J]. Food & Nutrition Research, 2017, 61(1): 1347478.
- [10] PAN, K, WANG W X, et al. Validation of biokinetic model of metals in the scallop *Chlamys nobilis* in complex field environments [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42: 6285-6290.
- [11] 许培振, 丁筑红. 扇贝体内部分金属元素含量分析[J]. 食品工业, 2016, 37(6): 184-186.
XU P Z, DING Z H, Analysis of Some Metal Elements in

- Scallop[J]. Food Industry, 2016, 37(6): 184-186.
- [12] 吴立冬, 刘欢, 李晋成, 等. 火焰原子吸收法检测虾夷扇贝不同部位中重金属镉[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(10): 3313-3317.
- WU L D, LIU H, LI J C, et al. Detection of cadmium using flame atomic absorption spectroscopy in different parts of *Patinopecten yessoensis* [J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2014, 5(10): 3313-3317.
- [13] 赵艳芳, 段元慧, 尚德荣, 等. 我国几种重要经济贝类中砷的含量及其形态特征转化规律[J]. 水产学报, 2013, 37(5): 735-741.
- ZHAO Y F, DUAN Y H, SHANG D R, et al. The content of arsenic and the transformation law of its morphological characteristics in several important economic shellfish in China[J]. Acta Fisheries Sinica, 2013, 37(5): 735-741.
- [14] 马元庆, 秦华伟, 李磊, 等. 海湾扇贝体内重金属含量研究[J]. 海洋湖沼通报, 2010(1): 47-51.
- MA Y Q, QING H W, LI L, et al. Study on Heavy Metal Contents in Bay Scallops[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2010(1): 47-51.
- [15] 庞艳, 隋凯, 王秋艳, 等. 大连近岸海域双壳贝类重金属污染调查与评价[J]. 海洋环境科学, 2012, 31(3): 410-413.
- PANG Y, SUI K, WANG Q Y, et al. Investigation and Evaluation of Heavy Metal Pollution of Bivalve Shellfish in the Coastal waters of Dalian[J]. Marine Environmental Science, 2012, 31(3): 410-413.
- [16] 王小静, 杨丽君, 陈颖, 等. 海洋软体动物干制品中总砷条件优化的湿法消解原子荧光光谱测定法[J]. 职业与健康, 2018, 34(10): 1321-1324.
- WANG X J, YANG L J, CHEN Y, et al. Determination of Total Arsenic in Dry Products of Marine Mollusks by wet digestion Atomic Fluorescence Spectrometry under optimized Conditions [J]. Occupational and health, 2018, 34(10): 1321-1324.
- [17] 林少美, 郑三燕, 李瑞芬, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定梭子蟹中的10种元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(12): 1919-1921.
- LIN S M, ZHENG S Y, LI R F, et al. Determination of 10 Elements in portunus trituberculatus by microwave digestion and ICP-MS[J]. Chinese Journal of Sanitary Inspection, 2015, 25(12): 1919-1921.
- [18] 张扬, 吕建菁. ICP-MS法测定食品、食品添加剂及食品包装材料中重金属元素的研究进展[J]. 中国酿造, 2020, 39(8): 22-25.
- ZHANG Y, LYU J J. Advances in the determination of heavy metal elements in food, food additives and food packaging materials by ICP-MS[J]. China Brewing, 2020, 39(8): 22-25.
- [19] 刘柳, 刘喆, 杨一兵, 等. KED-ICP-MS法测定尿样中21种无机元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(4): 1262-1266.
- LIU L, LIU Z, YANG Y B, et al. Determination of 21 inorganic elements in urine by KED-ICP-MS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(4): 1262-1266.
- [20] 李冰, 陆文伟. ATC 017 电感耦合等离子体质谱分析技术[M]. 北京: 中国质检出版社, 中国标准出版社, 2017: 85-87.
- LI B, LU W W. ATC 017 inductively coupled plasma mass spectrometry analysis technology [M]. Beijing: China Quality Supervision Press, China Standard Press, 2017: 85-87.
- [21] 黄子敬, 陈孟君, 邓华阳, 等. 微波消解-ICP-MS混合模式测定动植物源食品中11种金属元素[J]. 分析试验室, 2017, 36(1): 24-28.
- HUANG Z J, CHEN M J, DENG H Y, et al. Determination of 11 trace elements in animal and plant origin food by microwave digestion with ICP-MS in mixed mode[J]. Analysis laboratory, 2017, 36(1): 24-28.
- [22] 高舸, 张钦龙, 杨元, 等. ICP-MS法测定饮用水和食品中十种重金属元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(11): 2429-2432.
- GAO G, ZHANG Q L, YANG Y, et al. Determination of 10 heavy metal elements in water and food by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Health Inspection, 2013, 23(11): 2429-2432.
- [23] 龚子珊. 电感耦合等离子体质谱生物样品基质效应和分析方法的研究[D]. 天津: 天津大学, 2020.
- GONG Z S. Research on matrix effect and analytical method of biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [D]. Tianjin: Tianjin University, 2020.
- [24] 孙玲玲, 宋金明, 刘瑶, 等. 四极杆碰撞反应池 ICP-MS 同时测定贻贝中的 Mo 等 12 种重金属[J]. 海洋环境科学, 2020, 39(3): 444-459.
- SUN L L, SONG J M, LIU Y, et al. Simultaneous determination of molybdenum and other heavy metals in *Mytilus edulis* by inductively coupled plasma mass spectrometry with quadrupole collision cell technology [J]. Marine environmental science, 2020, 33(3): 444-459.
- [25] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 113-120.
- WANG X R. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 113-120.
- [26] 乔庆东, 朱雅旭, 庄景新, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定生活饮用水中的多种元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(7): 943-944, 947.
- QIAO Q D, ZHU Y X, ZHUANG J X, et al. Simultaneous determination of multiple elements in drinking water by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Hygiene Inspection, 2015, 25(7): 943-944, 947.
- [27] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中多元素的测定: GB 5009.268—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, State Food and Drug Administration. National standard for food safety - determination of multiple elements in food: GB 5009.268—2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [28] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- National Health Commission of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. National standard for food safety-Limits of contaminants in food: GB 2762—2022 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2022.
- [29] FU Z S, XI S H. The effects of heavy metals on human metabolism [J]. Toxicology Mechanisms and Methods, 2019: 1537-6524.
- [30] GABRIEL N N, PHILIP S R. Cadmium uptake and accumulation by the decapod crustacean *Penaeus indicus* [J]. Marine Environmental Research, 2005, 60: 339-354.