

陕西省产地水产品中重金属分布特征及食用安全评价

任惠丽, 田强兵, 杨元昊, 侯淑敏 (陕西省水产研究所, 陕西西安 710086)

摘要 [目的]探讨陕西省产地养殖鱼类重金属的含量水平、分布特征以及食用安全。[方法]以陕西省主要水产品养殖区的主要养殖品种为抽样监测对象,应用原子吸收和原子荧光分光光度法,分别测定陕西省陕南、关中、陕北7个地市随机采集的当地主要养殖水产品肌肉中锌(Zn)、铜(Cu)、汞(Hg)、砷(As)、镉(Cd)、铅(Pb)的含量。并依据食品中污染物限量国家标准和水产品中有毒有害物质限量标准分析重金属在陕西省养殖水产品中的分布特征和食用安全性。[结果]陕西省养殖水产品肌肉中重金属平均含量依次为 $Zn > Cu > Hg > Pb > As > Cd$; 其中 Zn 检出率最高,为 100%,As 检出率最低,为 39.3%; Zn、Cu、As、Hg 含量水平在不同食性养殖水产品中存在显著性差异,Pb 和 Cd 含量水平无显著差异;陕西省不同地区养殖水产品 As 和 Hg 含量水平存在显著性差异,Zn、Cu、Pb、Cd 含量水平无显著性差异。食用安全性评价表明,陕西省主要养殖水产品的重金属综合污染指数小于 1.0,无污染;综合污染指数关中地区(0.154) > 陕南地区(0.085) > 陕北地区(0.061)。[结论]研究可为渔业管理部门了解水产品质量安全状况,开展渔业环境及水产品质量安全监管提供参考依据。

关键词 水产品;重金属;分布特征;食用安全;陕西省
中图分类号 S859.84 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)12-0081-04

The Distribution Characteristics of Heavy Metal in Aquatic Products and Edible Safety Evaluation in Shaanxi Province

REN Hui-li, TIAN Qiang-bing, YANG yuan-hao et al (Shaanxi Fisheries Institute, Xi'an, Shaanxi 710086)

Abstract [Objective] To discuss heavy metal content, distribution characteristics and edible safety of aquatic products from Shaanxi Province. [Method] With main breeding varieties in Shaanxi Province as monitoring objects, the concentrations of Zn, Cu, Hg, As, Cd, Pb existing in muscle of local main cultured fishes in seven cities which belong to Southern Shaanxi, Guanzhong area and Northern Shaanxi were assayed with atomic absorption spectrometry(AAS) and atomic fluorescence spectrometry(AFS) respectively. At the same time, the distribution characteristics of heavy metal in cultured fishes and edible safety of these fishes in Shaanxi Province were analyzed according to GB2762—2012 and NY5073—2006. [Result] The results showed that concentrations of heavy metal in muscle of these fishes decreased in turn as $Zn > Cu > Hg > Pb > As > Cd$. The detectable rate of Zn was highest(100%) and As was lowest(39.3%). The concentrations of Zn, Cu, As, Hg in fishes with different feeding habits had significant difference, but Pb and Cd haven't. The concentrations of As and Hg in fishes of different regions in Shaanxi Province had significant difference, but Zn, Cu, Pb and Cd haven't. The edible safety evaluation indicated that the pollution index of heavy metals of main cultured fishes in Shaanxi Province was lower than 1.0, so there was no pollution. The comprehensive pollution index of Guanzhong region was the highest(0.154), the Southern Shaanxi was 0.085(0.085) and the Northern Shaanxi was the lowest(0.061). [Conclusion] The study can provide reference for fishery management departments to understand the quality and safety of aquatic products, carry out fishery environment and aquatic products quality and safety supervision.

Key words Aquatic products; Heavy metals; Distribution characteristics; Edible safety; Shaanxi Province

“舌尖上的安全”关乎每个人的健康,是老百姓关心的头等大事。国际公认的毒性最大的 Pb、Hg、Cr、As、Cd 等重金属^[1-2],已被列入我国 68 种环境优先控制污染物黑名单^[3]。研究证明,水生生物对环境污染物特别是重金属具有较强的富集作用^[4-6],通过水体的转移,大量的重金属被鱼类吸收并累积在体内,随着食物链的富集放大而在人体中不断累积,对人体的健康构成一定的威胁^[7],各国政府、科学工作者和消费者对此高度关注和重视。2011 年国务院正式批复了《重金属污染综合防治“十二五”规划》,2014 年农业部开始试点农产品产地土壤重金属污染综合防治工作,一些国际组织也将重金属污染纳入食品污染监测计划^[8],国内许多学者对我国不同区域淡水鱼中重金属残留开展了调查和研究^[9-11]。笔者以陕西省主要水产品养殖区的主要养殖品种为抽样监测对象,旨在探讨该地区养殖鱼类重金属的含量水平和分布特征,以期渔业管理部门了解水产品质量安全状况,开展渔业环境及水产品质量安全监管提供基础研究资料

和技术支持。

1 材料与方法

1.1 样品采集及制备 2014—2015 年笔者项目组在陕西省的陕南地区(汉中市、安康市)、关中地区(西安市、渭南市、宝鸡市、铜川市)和陕北地区(榆林市)主要养殖区随机抽取当地代表性养殖品种共计 274 份,用车载冰箱低温保存带回实验室后,用不锈钢刀去皮、去骨取其背部肌肉,切块、匀浆,用塑料袋装好密封编号,于 -18℃ 冰箱保存待测。抽取样品的种类和规格见表 1。

1.2 分析方法及质量控制 采用食品安全国家标准和无公害食品行业标准中规定的方法^[12-13]测定水产品中重金属。其中 Zn 用原子吸收光谱火焰法测定,Cu、Pb 和 Cd 用原子吸收光谱石墨炉法测定,Hg 和 As 用原子荧光法测定,该试验中 Cu、Zn、Pb、Cd、Hg 和 As 的检出限分别为 0.1、0.4、0.005、0.000 1、0.000 15 和 0.01 mg/kg。检测数据均为 1 kg 鲜水产品中的污染物残留质量。测定过程中,采用粉状盲样(黄鱼粉)及平行双样进行质量控制,其中平行双样的相对偏差均小于 15%,粉状盲样测定值均达到允许误差。

1.3 数据处理和评价方法 采用 Excel 2007、SPSS 11.0 进行数据的整理及统计分析,数据用平均值 ± 标准偏差表示。采用单因素方差分析及 q 检验法多重比较不同地区鱼体内

基金项目 陕西省水利科技计划项目(2013SLKJ-36);陕西省水利科技计划项目(2015SLKJ-22)。
作者简介 任惠丽(1965—),女,陕西蓝田人,高级工程师,从事渔业生态环境和水产品质量安全研究。
收稿日期 2017-02-28

Cu、Zn、Pb、Cd、As 和 Hg 平均含量的差异,数据均以 $P < 0.05$ 作为差异显著性的标准。

依据食品中污染物限量国家标准^[12]和水产品中有毒有害物质限量标准^[13]对抽检样品中 Cu、Pb、Cd、As 和 Hg 含量水平及食用安全进行评价。评价模式采用单因子评价法和综合质量指数法进行评价。

表 1 调查样品的种类和规格范围
Table 1 Types and specifications of samples

种类 Species	样本量 Sample size	体长范围 Body length range//cm	体重范围 Weight range//kg
乌鳢(<i>Ophiocephalus argus</i> Cantor)	6	32.0~54.0	0.57~1.71
俄罗斯鲟(<i>Acipenser gueldenstaedti</i>)	9	40.0~46.5	0.50~0.77
鳊鱼(<i>Aristichthys nobilis</i>)	13	33.0~47.0	0.86~2.18
虹鳟(<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	9	27.0~32.5	0.45~0.77
鲢鱼(<i>Hypophthalmichthys molitrix</i>)	18	34.0~50.0	0.93~2.73
草鱼(<i>Ctenopharyngodon idellus</i>)	62	270.0~63.0	0.61~4.82
罗非鱼(<i>Oreochromis</i> spp)	18	21.0~34.0	0.38~1.26
鲶鱼(<i>Silurus asotus</i>)	9	35.0~45.0	0.87~1.75
鲫鱼(<i>Carassius auratus</i>)	8	21.0~26.0	0.35~0.50
鲤鱼(<i>Cyprinus carpio</i>)	58	15.0~43.0	0.22~1.81
大鲵(<i>Andrias davidianus</i>)	64	38.0~66.0(全长)	0.51~2.23

单项质量指数法计算公式如下:

$$P_i = C_i / S_i$$

式中, P_i 为第 i 项污染因子的质量分指数; C_i 为第 i 项污染因子的检测数据; S_i 为第 i 项污染因子的评价标准值。对水产品中的重金属含量水平进行评价。一般认为, $P_i \leq 1.0$,符合生物质量,可以安全食用; $P_i > 1.0$ 生物质量超标,不能安全食用^[14]。

综合质量指数法采用内梅罗指数法^[15],计算公式如下:

$$P_{ij} = \sqrt{\frac{(\max P_{ij})^2 + (\text{ave} P_{ij})^2}{2}}$$

式中, $\max P_{ij}$ 为生物体质量指数最大值; $\text{ave} P_{ij}$ 为各质量指数的平均值。水产品重金属允许限量标准(S_i)列于表 2,综合污染指数分级标准见表 3。

表 2 水产品重金属允许限量标准(S_i)

Table 2 The maximum residue limits of heavy metals in aquatic product					
mg/kg(FW)					
标准 Standard	Cu	Hg	As	Cd	Pb
NY 5073—2006	50	0.50(肉食性 1.0)	0.10	0.10	0.50
GB 2762—2012	—	0.50(肉食性 1.0)	0.10	0.10	0.50

表 4 陕西省水产品重金属 Cu、Zn、Pb、Cd、As 和 Hg 含量统计

Table 4 The statistics of heavy metal content of Cu,Zn,Pb,Cd,As and Hg in aquatic products in Shaanxi Province

重金属 Heavy metal	检出限 Detection limit//mg/kg(FW)	含量范围 Content range mg/kg(FW)	平均值 Mean mg/kg(FW)	变异系数 Variation coefficient//%	检出率 Detection rate//%	超标率 Exceeding rate//%
Zn	0.4	2.49~25.15	8.11	45	100	—
Cu	0.1	<0.100~1.252	0.314	68	80.54	0
Hg	0.000 15	<0.000 15~0.364 30	0.030 4	143	89.45	0
As	0.01	<0.010 0~0.161 9	0.014 1	129	39.30	2.97
Cd	0.000 1	<0.000 1~0.031 5	0.000 993	308	64.98	0
Pb	0.005	<0.005~0.400	0.026	162	40.47	0

2.2 不同地区水产品肌肉重金属含量分析 从表 5 和图 1 可以看出,陕西省陕南、关中和陕北地区水产品肌肉中重金

属含量存在一定差异。Zn 和 Cu 整体平均含量水平较高,Hg 和 Pb 次之,As 偶有超标现象,Cd 含量最低。Zn 的平均含量表现为陕南地区 > 陕北地区 > 关中地区;Cu 的平均含量表现为关中地区 > 陕北地区 > 陕南地区,但均无显著差异。污染指标 Hg 分布特征明显,陕南地区 Hg 污染水平显著高于关中和陕北地区($P < 0.05$),污染水平表现为陕南地区 > 关中地区 > 陕北地区。As 含量变化较大,陕南和陕北地区均处

于较低含量水平,陕北地区 As 的平均含量为未检出,而关中地区有超标样品,关中地区含量水平显著高于陕南和陕北地区($P < 0.05$)。Cd 各地区均含量较低,Cd 的平均含量水平表现为陕北地区 > 陕南地区 > 关中地区,地区间无显著性差异。Pb 在陕西各地区平均含量仅次于 Hg, Pb 的平均含量水平为关中地区 > 陕南地区 > 陕北地区,地区间无显著性差异。

表 5 陕西省各地区水产品重金属 Cu、Zn、Pb、Cd、As 和 Hg 的平均含量和分析结果
Table 5 The average content and analysis result of Cu,Zn,Pb,Cd,As and Hg in Shaanxi regional aquatic products

地区 Region	Zn	Cu	Hg	As	Cd	Pb
陕南地区 Southern Shaanxi (<i>n</i> = 139)	8.96 ± 3.75	0.273 ± 0.221	0.052 27 ± 0.052 11 a	0.011 9 ± 0.017 3 b	0.00 54 ± 0.004 37	0.024 4 ± 0.040 6
关中地区 Guanzhong Region (<i>n</i> = 102)	7.44 ± 3.69	0.337 ± 0.198	0.023 21 ± 0.055 81 b	0.021 7 ± 0.023 4 a	0.001 20 ± 0.003 68	0.029 9 ± 0.048 9
陕北地区 Northern Shaanxi (<i>n</i> = 33)	7.94 ± 2.82	0.332 ± 0.142	0.015 71 ± 0.022 63 b	0.01L ± 0.007 0 b	0.000 24 ± 0.000 33	0.023 7 ± 0.027 9

注:表中数据为平均值 ± 标准偏差,*n* 为样本数;表中数据为未检出时以检出限 + L 表示,统计时以 1/2 检出限计算;同列数据未标注或含有相同字母代表差异性不显著
Note: Data are mean ± standard deviation, *n* is sample number; + L indicates not detected, 1/2 detection limit is used in statistics; in the same column, no superscript or superscript containing the same letters stand for no significant difference

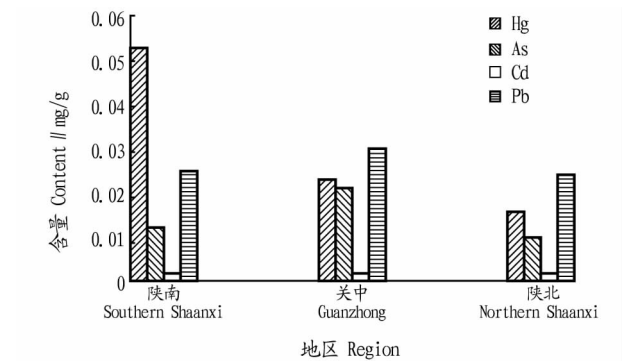


图 1 陕西省各地区水产品重金属平均污染水平
Fig. 1 The average pollution levels of heavy metal in Shaanxi regional fish

2.3 不同品种鱼类重金属残留量分析 以抽样品种较全的陕南地区鱼类样品为代表分析陕西省不同食性鱼类重金属残留情况。在陕南地区采集的样品中肉食性品种包括虹鳟、鲟鱼及两栖类大鲵,草食性品种包括草鱼,滤食性品种包括鳙鱼和鲢鱼,杂食性品种包括鲫鱼和鲤鱼。不同食性水产品中 Zn、Cu、As、Hg 含量差异性显著($P < 0.05$),而 Pb、Cd 含量差异性不显著(表 6)。Zn 表现为肉食性和杂食性品种显著高于草食性和滤食性品种;Cu 则表现为肉食性品种显著低于其他水产品。不同食性水产品的污染指标 Hg 存在明显差异,肉食性和滤食性品种显著高于杂食性和草食性品种。As 在滤食性水产品中富集作用显著高于其他水产品。

表 6 陕南地区不同食性水产品重金属的平均含量和分析结果
Table 6 The average content and analysis result of heavy metal Hg in different aquatic products of Southern Shaanxi

按食性分类 Classification according to feeding habits	Zn	Cu	Hg	As	Cd	Pb
草食性 Herbivory (<i>n</i> = 19)	5.89 ± 1.10 b	0.352 ± 0.145 a	0.016 7 ± 0.026 3 b	0.01L ± 0.010 4 b	0.001 22 ± 0.002 81	0.036 7 ± 0.062 4
杂食性 Omnivory (<i>n</i> = 20)	9.58 ± 3.46 a	0.456 ± 0.243 a	0.030 6 ± 0.050 8 b	0.01L ± 0.009 7 b	0.000 82 ± 0.001 18	0.031 3 ± 0.050 4
滤食性 Filter feeding (<i>n</i> = 25)	5.95 ± 1.01 b	0.420 ± 0.261 a	0.060 0 ± 0.051 7 a	0.022 5 ± 0.016 9 a	0.003 14 ± 0.005 00	0.039 6 ± 0.054 1
肉食性 Sarcophagy (<i>n</i> = 67)	10.7 ± 3.81 a	0.142 ± 0.111 b	0.066 4 ± 0.052 3 a	0.01L ± 0.019 4 b	0.001 51 ± 0.005 35	0.013 6 ± 0.012 3

注:表中数据为平均值 ± 标准偏差,*n* 为样本数;未检出时以检出限 + L 表示,统计时以 1/2 检出限计算;同列数据未标注或含有相同字母代表差异性不显著
Note: Data are mean ± standard deviation, *n* is sample number; + L indicates not detected, 1/2 detection limit is used in statistics; in the same column, no superscript or superscript containing the same letters stand for no significant difference

2.4 食用安全评价 通过对样品的调查分析,将各地区样品的平均污染分指数列于表 7。结果表明,陕西省陕南、关中

和陕北等主养区水产品中的 Cu、Pb、Cd、Hg 和 As 平均值均远低于我国水产品重金属质量相关限量标准,陕西省水产品

重金属综合污染指数 $P_i < 1.0$, 处于无污染水平, 可以安全食用。总体而言, 陕西省关中地区 ($P_i = 0.154$) 水产品重金属综合污染指数最高, 重金属的潜在污染风险相对较高; 其次为陕南地区; 陕北地区水产品重金属综合污染指数最低。各

重金属指标综合污染指数由高到底依次为: As ($P_i = 0.141$)、Pb ($P_i = 0.052$)、Hg ($P_i = 0.049$)、Cd ($P_i = 0.010$) 和 Cu ($P_i = 0.006$)。食用安全风险指标主要以毒性指标 As、Pb、Hg 为主要潜在污染风险指标。

表 7 各重金属因子平均污染指数 P_i 分布
Table 7 Average pollution index P_i of each heavy metal

地区 Region	P_{Hg}	P_{As}	P_{Cu}	P_{Cd}	P_{Pb}	$P_{综}$	污染程度 Pollution degree
陕南地区 Southern Shaanxi	0.073	0.120	0.005	0.017	0.049	0.085	无污染
关中地区 Guanzhong	0.046	0.217	0.007	0.012	0.060	0.154	无污染
陕北地区 Northern Shaanxi	0.029	0.087	0.007	0.002	0.047	0.061	无污染
平均值 Mean	0.049	0.141	0.006	0.010	0.052	0.100	无污染

3 讨论

Zn、Cu、Hg、As、Cd、Pb 是环境中常见的重金属污染物。Zn、Cu 作为人体所必需的微量营养元素, 在我国食品卫生标准 (GB 2762—2012) 中已取消其限量指标, 但在无公害食品水产品中有毒有害物质限量 (NY 5007—2006) 中规定了 Cu、Hg、As、Cd、Pb 限量要求。有报道指出, 食用过量重金属营养元素, 也会危害人类健康^[16]。所以该研究对水产品中 Zn、Cu、Hg、As、Cd、Pb 6 种重金属残留进行了监测分析。

该研究发现, Zn、Cu 含量高且地区间差异不显著, Zn、Cu 作为生物必需的微量元素, 已被吸收且含量较高; Cd 作为毒性元素, 鱼类对毒性元素表现为一定的抗性, 且毒性系数越大, 越不易被吸收, Cd 毒性系数大于 Hg 和 Pb 等, 因此鱼类对其吸收量最小, 含量低, 这与其他人的研究结果一致^[17]。同时, 在 6 种重金属中 Cd 的变异系数最大, 说明不同种鱼类对同种重金属的富集能力有很大差异。有研究证明, 不同水生生物对同一金属的富集往往存在差异, 影响鱼类对重金属富集能力的因素包括鱼类生活习性、鱼类食物来源、鱼类营养级水平等^[18-20]。该研究中水产品的 Hg 和 Pb 含量较高, 这在一定程度上可能与陕西省重金属分布环境有关, 陕西省的工业企业结构布局显示 Hg 的产生主要在陕南地区的安康、商洛等市, Pb 主要产生于关中地区的渭南市^[21], 进一步说明鱼类重金属富集与其栖息环境关系密切。

此次抽样中, 在某养殖场采集的样品中有个别样品 As 超标, 虽然超标率不高, 但超标程度较高, 超过标准值 1.52 倍, 其他鱼则检测正常。在同一养殖区, 由于生存环境不一样 (如底栖)、食性不同 (草食性、杂食性、肉食性)、鱼龄存在差异等, 重金属的累积程度会不同; 且重金属在鱼体内富集受个体差异等因素影响, 因此, 虽不能证明其对应的养殖环境明显受到的 As 污染, 但其污染源或污染机制有待进一步研究。

总体来看, 陕西省养殖水产品重金属平均含量水平远低于我国水产品重金属质量相关限量标准, 与我国东北三省^[10]、北京^[22]、江苏^[11]和珠江三角洲等地区^[23]水平进行对比, Zn 的平均含量普遍高于东北三省 (7.90 mg/kg)、北京 (7.66 mg/kg)、江苏 (6.73 mg/kg)、珠江三角洲网区 (6.10 mg/kg); Cu 的平均含量除略高于东北三省 (0.297 mg/kg) 外, 均远低于其他几个地区; Hg 的平均含量均高于东北三省

(0.014 mg/kg) 和珠江三角洲网区 (0.030 mg/kg); As、Cd 和 Pb 的平均含量均远低于其他几个地区养殖水产品平均含量。进一步表明, 重金属污染物的分布有一定的地区差异。

养殖水产品中的重金属污染问题是非常重要的食品安全问题, 与水产生态环境及投入品质量密切相关。一方面影响消费者的食用安全和身体健康, 另一方面不利于养殖行业的健康发展, 并间接反映出生态环境的污染问题。养殖水产品作为人们主要消费的水产品, 对其重金属污染和食用安全进行监测是极其重要的。

参考文献

[1] 王宏宾, 束文圣, 蓝崇钰. 重金属污染生态学研究现状与展望[J]. 生态学报, 2005, 25(3): 596-605.
[2] 桑爱云, 张黎明, 曹启民, 等. 土壤重金属污染的植物修复研究现状与发展前景[J]. 热带农业科学, 2006, 26(1): 75-79.
[3] 宋乾武, 代晋国. 水环境优先控制污染物及应急工程技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
[4] TÜRKMEN M, TÜRKMEN A, TEPE Y, et al. Determination of metals in fish species from Aegean and Mediterranean seas [J]. Food chemistry, 2009, 113(1): 233-237.
[5] 曾乐意, 闫玉莲, 谢小军. 长江朱杨江段几种鱼类体内重金属铅、镉和铬含量的研究[J]. 淡水渔业, 2012, 42(2): 61-65.
[6] 祝惠, 阎百兴, 张凤英. 松花江鱼体中重金属的富集及污染评价[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(5): 492-496.
[7] 蔡继略, 李凯, 郑向勇, 等. 水产养殖重金属污染现状及治理技术研究进展[J]. 水产科学, 2010, 29(12): 749-752.
[8] 聂雪梅, 李立, 高飞, 等. 国外动物源产品中重金属污染现状[J]. 中国动物检疫, 2012, 29(9): 12-14.
[9] 张永志, 王钢军. 浙江省主要城市市场中的水产品重金属含量调查研究[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(6): 56-58.
[10] 覃东立, 汤施展, 白淑艳, 等. 东北地区鲤、鲫、草鱼肌肉中重金属含量评价[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(2): 264-270.
[11] 刘洋, 付强, 高军, 等. 江苏盐城地区水产品重金属含量与安全评价[J]. 环境科学, 2013, 34(10): 4081-4089.
[12] 中华人民共和国卫生部. 食品中污染物限量: GB 2762—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
[13] 中华人民共和国农业部. 无公害食品 水产品中有毒有害物质限量: NY 5073—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
[14] 崔毅, 辛福言, 马绍赛, 等. 乳山湾贝类体中重金属含量及其评价研究[J]. 海洋水产研究, 1997, 18(2): 46-54.
[15] 纪焕红, 徐彻, 程祥圣, 等. 上海市售海产贝类食用安全质量评价及分级[J]. 海洋环境科学, 2009, 28(2): 193-197.
[16] 刘欢, 吴立冬, 李晋成, 等. 中国贝类产品重金属污染现状分析与评价[J]. 中国农学通报, 2013, 29(29): 75-81.
[17] MCGEER J C, BRIX K V, SKEAFF J M, et al. Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals: Implications for Hazard assessment of metals in the aquatic environment [J]. Environmental toxicology and chemistry, 2003, 22(5): 1017-1037.

色谱柱为 DB-35MS (30.00 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 毛细管柱; 进样口温度 250 °C; 载气为 He, 流量 1.0 mL/min; 柱前压 60 kPa; 程序升温: 50 °C (保持 1 min) 以 13 °C/min 的速率升至 250 °C (保持 10 min); 进样量 1.0 μL, 分流比 1:100; 传输线温度 250 °C; 离子化方式为 EI; 离子源温度 220 °C; 离子化能 70 eV; 四级杆温度为常温; 倍增器电压 1 800 V; 质量扫描范围 20~650 amu。采用 NIST98 谱库检索进行定性, 匹配度 ≥ 85%, 认为是可信的。用峰面积归一化法定量。

丁香精油中丁香酚所占比例 (R) = 精油样品的检测结果 (mg/mL) / 精油样品的浓度 (mg/mL); 丁香酚迁移率 = [卷烟样品的检测结果 (mg/mL) × 萃取液体积] / (卷烟样品中丁香精油的加入量 × R)。

2 结果与分析

根据该试验方法及计算公式, 得出烟用香精丁香酚在卷烟主流烟气中的迁移率为 8.23%。以下将对该试验的样品前处理条件、色谱条件等进行优化, 并分析其检出限、定量限、精密度及回收率。

2.1 样品前处理条件的优化

2.1.1 溶剂的选择。分别选择正己烷、二氯甲烷、乙醇、甲醇为溶剂, 按照试验方法, 以根据 GB/T 16450 标准的要求收集 4 支卷烟的玻璃纤维滤片为对象, 进行萃取。结果表明, 溶剂极性越强, 萃取量越大, 但甲醇萃取效果过强, 导致萃取液中物质过多, 影响谱图显示效果。结合实际情况及溶剂毒性, 最终选择乙醇为萃取剂。

2.1.2 主流烟气的捕集能力。烟气主要包括气相和粒相 2 部分。为保证试验中丁香酚被捕集完全, 该试验采用玻璃纤维滤片捕集烟气的粒相部分。在玻璃纤维滤片后串联 2 个盛有 30 mL 无水乙醇溶剂的吸收瓶, 用以吸收主流烟气气相部分的丁香酚。按照上述样品处理方法, 以及 GB/T 16450 标准的要求抽取 4 支卷烟, 然后对玻璃纤维滤片和吸收液分别进行丁香酚的检测分析。检测结果表明, 玻璃纤维滤片捕集的丁香酚释放量为 4.46 mg/支, 而第 1 级滤片中检测出丁香酚含量为总含量的 3.40%, 第 2 级滤片中未检测出丁香酚成分。这说明卷烟主流烟气中的丁香酚主要存在于粒相物中, 因此认为, 采用玻璃纤维滤片可以较为完全地收集卷烟主流烟气中的丁香酚。

2.2 色谱条件的优化

2.2.1 色谱柱的选择。分别选用 HP-5MS (30.00 m × 0.25 mm × 0.25 μm)、DB-5MS (30.00 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 毛细管色谱柱, 以卷烟样品为分析对象, 按照上述分析方法, 每

个样品平行测试 2 次。结果显示, 选用 DB-5MS 毛细管柱时, 样品峰型最好, 拖尾最不明显, 故该试验选用 DB-5MS 毛细管色谱柱进行后续试验。

2.2.2 程序升温条件的确定。在保持其他条件不变的前提下, 通过调整升温程序, 对卷烟样品溶液进行检测, 以考察待测物和内标物的出峰情况。最终确定的升温程序为: 初始温度 50 °C, 保持 1 min, 以升温速率 13 °C/min 升至 200 °C, 保持 10 min。该条件下卷烟样品溶液中待测物和内标物能完全分开, 并且尽量缩短升温时间。

2.3 工作曲线、检出限、定量限、精密度及回收率 将标准工作溶液进行气相色谱-质谱 (GC-MS) 分析, 求得线性回归方程及相关系数。目标物在 1~400 μg/mL 的范围内呈线性关系, 相关系数 $R^2 = 0.9998$ 。

以最低浓度样品为研究对象, 平行测定 6 次, 求其标准偏差, 以 3 倍标准偏差为检出限 (LOD), 以 10 倍标准偏差为定量限 (LOQ), 该方法的 LOD 和 LOQ 分别为 7.96×10^{-4} 和 2.65×10^{-3} mg/支。

以卷烟样品为分析对象, 进行精密度试验, 计算 6 次平行结果的相对标准偏差 (RSD) 为 0.34%, 在含有目标物的玻璃纤维滤片中加入低、中、高 3 个水平的标准溶液, 进行加标回收率试验, 低、中、高 3 个水平的加标回收率分别为 96.7%、99.8%、100.7%, 说明该方法回收率较高。

3 结论

该试验通过考察捕集方式、色谱条件对丁香酚精油检测的影响, 建立了通过内标法定量的方法, 测定主流烟气中丁香酚占烟丝中喷洒的丁香酚的质量百分比, 从而测定出丁香酚精油在主流烟气中的迁移率。运用该方法, 可以指导烟草香精香料配制过程中丁香酚的加注量, 以保证卷烟添加剂的安全使用。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[S]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] LAVOIE E J, SHIGEMATSU A, TUCCARONE P L, et al. Comparison of the steam-volatile components of commercial cigarette, pipe, and chewing tobaccos[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 1985, 33(5): 876-879.
- [3] 中华人民共和国卫生部. 食品添加剂使用标准: GB 2760—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [4] 段文录, 尹卫平. 小叶丁香挥发油化学成分的研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(28): 12075, 12084.
- [5] 卢化, 张义生, 黎强, 等. HS-SPME-GC-MS 分析不同产地丁香挥发性成分[J]. 中国医院药学杂志, 2015, 25(9): 812-817.
- [6] 廖惠云, 朱龙杰, 庄亚东, 等. 气相色谱-质谱联用法测定卷烟主流烟气中的丁香酚[J]. 烟草化学, 2013(9): 68-71, 81.
- [7] KARADEDE H, OYMAK S A, ÜNLÜ E. Heavy metals in mullet, *Liza abu*, and catfish, *Silurus triostegus*, from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey[J]. Environment international, 2004, 30(2): 183-188.
- [8] 汪新生, 郭琦. 陕西省重金属污染特征分析[J]. 中国环境监测, 2011, 27(4): 22-27.
- [9] 刘平, 周益奇, 臧利杰. 北京农贸市场 4 种鱼类体内重金属污染调查[J]. 环境科学, 2011, 32(7): 2062-2068.
- [10] 谢文平, 陈昆慈, 朱新平, 等. 珠江三角洲河网区水体及鱼体内重金属含量分析与评价[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(10): 1917-1923.
- [11] QIU Y W, LIN D, LIU J Q, et al. Bioaccumulation of trace metals in farmed fish from South China and potential risk assessment[J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2011, 74(3): 284-293.
- [12] UYSAL K, EMRE Y, KÖSE E. The determination of heavy metal accumulation ratios in muscle, skin and gills of some migratory fish species by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) in Beymelek Lagoon (Antalya/Turkey)[J]. Microchemical journal, 2008, 90(1): 67-70.

(上接第 84 页)