

光谱分析技术在水产品重金属检测中的应用

陈小荣, 陆雯沁, 孙一叶*

温州大学, 浙江 温州
Email: *syy@wzu.edu.cn

收稿日期: 2020年11月25日; 录用日期: 2021年2月23日; 发布日期: 2021年3月3日

摘要

水产品对铅、镉、汞、砷等重金属元素具有较强的富集能力, 并且会通过食物链的传递与生物富集化, 重金属会通过食物链进入人类体内。由金属离子产生的氧化应激引起的紊乱和损伤已经被人们发现, 对人类生命造成严重的威胁。因此, 水产品中的重金属含量的检测对评价水产品食用安全性以及保护生命健康具有重要意义。光谱分析法是各类水产品重金属高效的检测方法之一。本文对水产品中重金属的检测方法中光谱分析法, 特别是原子吸收光谱法、原子发射光谱法、原子荧光光谱法、紫外-可见吸收光谱法、红外光谱法等进行了概述, 并提出今后的光谱技术发展方向, 为我国水产品重金属检测提供技术保障。

关键词

水产品, 重金属, 光谱分析, 检测

Application of Spectroscopy Analysis Technology for Detecting the Heavy Metals in Aquatic Products

Xiaorong Chen, Wenqin Lu, Yiye Sun*

Wenzhou University, Wenzhou Zhejiang
Email: *syy@wzu.edu.cn

Received: Nov. 25th, 2020; accepted: Feb. 23rd, 2021; published: Mar. 3rd, 2021

Abstract

Aquatic products have a strong ability to accumulate heavy metals such as lead, cadmium, mer-

*通讯作者。

cury, arsenic and other heavy metals. They will pass through the food chain and be bio-enriched, and will be ingested into humans. Disorders and damages produced by oxidative stress caused by metal-ions have been discovered, posing a serious threat to human life. Therefore, the detection of heavy metal content in aquatic products is of great significance for evaluating the edible safety of aquatic products and protecting life and health. Among the various methods for detecting heavy metals in aquatic products, spectral analysis is one of the most efficient methods for heavy metal detection in aquatic products. This article summarizes the spectroscopic analysis methods in the detection methods of heavy metals in aquatic products, especially the atomic absorption spectrometry, atomic emission spectrometry, atomic fluorescence spectrometry, and ultraviolet-visible absorption spectroscopy, etc., and proposes the future development direction of spectroscopy technology. This can provide technical support for the detection of heavy metals in aquatic products of our country.

Keywords

Aquatic Products, Heavy Metals, Spectral Analysis, Detection

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

过去的几十年里,城市化和全球化导致了环境的严重污染,仍存在大量“工业三废”及农业生产直接或者间接被排在水中,使水体中重金属含量急剧增加,而水产品直接会受到水环境的污染影响,还有一些水产品人工繁殖或育种的过程中,会使用一些违禁的药物,来提高产量、缩短生产周期等。这不可避免地导致水产品中重金属含量增加。文献报道,在大多数情况下,微量金属在细胞的生物功能,如运输和细胞信号传递中有重要的意义。重金属离子的存在不是问题,相反,造成问题的是重金属含量超出正常范围。重金属含量超出标准范围,不管是对人还是别的生物体,都有很大的危害[1]。重金属间接或者直接摄入人体,在人体内,金属离子可以转化成毒性更强的形式,也可以直接干扰代谢过程[2] [3] [4]。因此,研究与检测水产品中重金属仍是社会焦点以及研究热点问题。

国务院及政府部门对此问题很关注,制定了相关的政策与规划,各政府部门越来越重视对于水产品重金属的检测与管控。因此,开展对水产品中重金属含量的有效监控和检测,准确地对水产品中有毒有害重金属进行定量分析,这对于评价水产品食用安全性具有重要意义。重金属离子的检测按照技术原理主要分为三类:电化学、光学、光谱检测等技术。电化学方法与其他光谱技术相比,分析时间短、成本较低、可靠性高、使用方便。然而,电化学技术的灵敏度低、检出限高等缺点[5]限制了其成为行业标准化方法。光纤、集成光学、毛细管型器件、特定指示染料、离子载体等,更常用于重金属离子的光学检测。光学离子传感虽然适用于某些重金属离子的检测,但也有其局限性,有许多非选择性光学指示剂可以与多个金属离子发生反应,选择性比较差。而光谱技术灵敏度高,选择性好,检测限低,同时测定大范围元素的重金属离子浓度方面用途广泛。本文主要介绍几种重金属检测的光谱技术,它是根据物质吸收或发射辐射能而建立起来的一类分析物质结构的方法,由于不同的原子团或原子发射或者吸收光谱不同,其光谱强度会因物质含量存在某种关系。本文主要对水产品中重金属检测光谱分析方法应用展开综述。

2. 检测方法

水产品中的重金属离子的光谱检测方法主要有原子吸收光谱法、等离子体原子发射光谱法、原子荧光光谱法、紫外-可见吸收光谱法、红外光谱法等。光谱技术运用于水产品中重金属检测技术一般流程路线如图 1 所示。

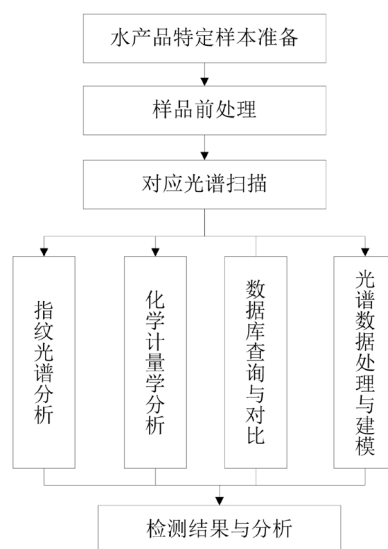


Figure 1. General workflow of spectral detection
图 1. 光谱技术的一般检测流程

2.1. 原子吸收光谱法

原子光谱法作为一种标准的重金属元素检测方法，已经广泛应用了食品、药品、矿业等领域。它根据原子的激发或吸收能量，又分为原子发射光谱法和原子吸收光谱法。

原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)，是将基态原子经过火焰、石墨炉、电热源等器件使其蒸气化，再经受不同频率的光子辐射，使原子的外层电子有选择性地共振吸收一定频率的光子。根据吸收谱线的频率和减弱的程度，可建立待测元素的定性分析、定量检测模型。根据气化源的不同，常用的主要分为火焰原子吸收光谱法(FAAS)和石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)。其中，火焰原子吸收光谱法操作便捷、较高准确度(相对误差小于 1%)、具有较强的抗干扰能力、选择性好、稳定性高、检出限低，但对于其雾化效率不太理想，不适用于痕量重金属的测定，但此办法也广泛应用于检测水中重金属。

石墨炉原子吸收光谱中石墨炉是由一个圆柱形的石墨管组成，该石墨管的两端均敞开，并具有一个用于引入样品的中心孔。将样品直接引入石墨管中，在加热过程中除去溶剂和基质成分，样品发生雾化。此方法在检测重金属的时间比火焰采样长，不过该方法具有较高灵敏度，需要在实际样品检测中加入基体改进剂以消除基体干扰。火焰原子吸收法的灵敏度没有石墨炉原子吸收法的高，但是应用范围广(火焰法可分析 30 多种，石墨炉法可分析 70 多种元素，氢化物发生法可分析 11 种元素)等优点。Morales PM 等人采用石墨炉原子吸收光谱法对鱼类的汞含量进行了测定[6]。采用石墨炉原子吸收光谱法对鱼肉的铅含量进行评定[7]；采用火焰原子吸收光谱法测定水产品中 Cd、Cr、Pb、Cu 与 Zn 等五种元素，结果显示准确度高，选择性好以及在同一溶液中实现多元素测定的方法。任兰、叶瑾等检测出鱼肉和河蚌中 Pb、Cr、Cd、Cu、Ni 等[8]。李万杰等检测出海参、鱼和贻贝中的 Pb、Cd、Cu，回收率达到 93%~105% [9]。

原子发射光谱法(Atomic Emission Spectroscopy, AES)是利用电能或热能，激发重金属原子基态下的电

子吸收能量后跃迁到激发态，再从激发态释放能量回到基态时发射出的光谱。针对待测元素释放发射出的光谱信息(即频率、强度)，对比数据库，实现重金属元素的定量定性检测。这种方法选择性高、灵敏度高、多种元素同时测定；但是对于高浓度的重金属检测准确度差，有“钝化”现象。其中的一种典型改进方法见 2.2 节。

2.2. 电感耦合等离子体原子发射光谱法

电感耦合等离子体原子发射光谱法(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)是利用待测元素原子由激发态回到基态时发射的特征谱线，根据不同元素特征谱线差异否，鉴别样品中是否含有某种元素(定性分析)，根据样品的特征谱线的强度来检测样品中相应元素的含量(定量分析)的方法。目前主要用这种原子发射光谱办法实现对水中重金属的定性定量分析的方法[10][11]。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)具有灵敏度高、可同时测定多种金属元素的优点，又具有溶液进样的稳定性，在痕量分析中具有很好的应用前景。以电感耦合等离子体是原子发射光谱的主要激发光源，在原子发射光谱中得到广泛应用。Karami 利用离子螯合剂，吸附天然水中的镉、铜、铅等，再以 ICP-AES 实现天然水中重金属含量的痕量检测[10]。谢华林以微波消解试样前处理水产品，用 ICP-AES 同时测定其中的铅、镉、铬汞、砷、硒六种金属元素[11]，得到了相对满意的结果。

2.3. 原子荧光光谱法

原子荧光光谱法(Atomic fluorescence spectrometry, AFS)在原理和工作上与原子吸收光谱法不同。在原子荧光光谱法中，首先将样品溶液雾化，然后利用导致原子激发的光源照射原子。这些激发的原子发生辐射失活并发射落在检测装置上的特征辐射，并且原子荧光由检测器测量。对于汞的测定，可以使用载气(如氩气)将游离的汞原子带到电解池中，这些原子在此被准直的紫外光源激发。被激发的原子将吸收的能量重新发射为荧光，该能量通过光电倍增管检测器或 UV 光电二极管检测器进行测量。这是一种利用基态的气态原子在元素灯发射光的激发下，完成能态的跃迁，并发射出特定波长的原子荧光，各元素都有其特定的原子荧光光谱，再根据原子荧光强度的高低对样品中的重金属进行定量分析的方法。原子荧光光谱法相对前面两种方法有所改善，继承了它们的优点还克服它们的缺点。可应用于具有荧光发射的原子，此方法的检测限较其他方法更低，因此近些年对于重金属砷、硒的检测也常用此办法。食品中的砷、汞、锡等重金属都可用该法检测。该办法检出限低、灵敏度高、发射谱线较简单、干扰小、线性范围宽。但存在原子荧光转换率低，荧光淬灭效应、散射光干扰等问题。检测出藻类中无机砷的 RSD 小于 5%，回收率为 82%~96% [12]。利用原子荧光光谱法测定海产品(凤尾鱼，鲷科鱼，鲑鱼和沙丁鱼)中的砷[13]。

2.4. 紫外 - 可见吸收光谱法

紫外 - 可见吸收光谱法(Ultraviolet-visible absorption spectrometry)是利用某些物质的分子吸收 200~800 nm 光谱区的辐射来进行分析测定的方法。紫外可见分光光度法通过光电检测的改善进而取代了目视比色法。其原理是基于朗伯 - 比尔定律，利用物质某一波长(190~760 nm)对光的吸光度不同来测定待测物体，同样也分为定性分析与定量分析。经单色仪输出的光谱入射到溶液时，根据物质性质以及结构不同，不同物质对不同波长的吸光度不同，以此为依据测定物质的含量，在不同波长位置的吸光度即可出其含量。通常情况下重金属离子溶液通常为无色或者颜色很浅，直接采用光度法测量效果很不佳，一般情况下需特定的螯合剂，也称之为络合剂，螯合剂和待测物质发生一定反应，生成颜色较深的螯合物，肉眼可以直接观察得到颜色变化。此做法在检测重金属时也经常被利用。紫外 - 可见光谱常被用于

检测相关水质问题和水果的无损检测；用谷胱甘肽修饰的胶体金检测水中铅离子，在优化条件下，检测铅离子的线性范围为 10.36~1036 ng/mL，加标回收率为 99.1%~103.6%，相对标准偏差小于 4% [14]。

2.5. 红外光谱法

红外光谱(Infrared spectroscopy)主要是分子选择性吸收某些波长的红外线而引起分子中振动能级和转动能级的跃迁而产生的光谱图。红外光谱图能显示出待测样品中原子或者官能团的结构特点和组成信息。红外光谱图显示具有丰富的结构特点和组成信息，红外光谱还具有测试迅速，操作方便，重复性好，灵敏度高，仪器结构简单等优点，因此，它广泛应用于水产品质量和水果中可溶物、糖度等进行无损检测的研究[15] [16] [17]。国内外很多研究者常应用红外光谱结合化学计量学方法进行重金属检测识别[18]。林冬秀等利用了近红外光谱技术并结合最小二乘法支持向量机(Least squares support vector machine, LS-SVM)和随机森林(Random forest, RF)算法，实现了对镉、铜、铅等重金属污染泥蚶和对照组泥蚶的快速检测[19]。另外，光谱分析技术在水产品重金属检测中应用如表 1 所示。

Table 1. Application of spectroscopy technology in the detection of heavy metals in aquatic products

表 1. 光谱技术在水产品中的重金属检测中的应用

重金属	检测样品	应用检测技术	研究结果	参考文献
Hg	鱼类肌肉组织	GFAAS	检出限和定量限分别为0.014 mg·g ⁻¹ 和0.047 mg/g	[6]
Pb	鱼肉	GFAAS	元素的相对标准偏差均小于7%	[7]
Pb、Cr、Cd、Cu、Ni	鱼肉和河蚌	FAAS	检出限分别0.05、0.01、0.05、0.05、0.07 ug/g	[8]
Pb、Cd、Cu	海参、鱼和贻贝	FAAS	检出限均小于0.08 ug/g，回收率93%~105%	[9]
Pb、Cd、Cr、Hg、As、Se	鱼类	ICP-AES	检出限分别为0.0008、0.0007、0.0018、0.0028、0.0012、0.00146 ug/L	[11]
Hg、Pb、Cd	鱼类	ICP-AES	检出限分别为0.077、0.126、0.015 ug/g	[11]
As	藻类、鱼类	AFS	检出限为3 ug/g，RSD小于5%，	[12]
Hg	鱼类	AFS	检出限为0.2 ng/mL	[13]
Pb	鱼类	UV-VIS	检出限为2.072 ng/mL，加标回收率为99.1%~103.6%	[14]
Cd、Cu、Pb	泥蚶	NS	实现了对重金属分类检测	[19]

2.6. X-射线荧光光谱法

X-射线荧光光谱法(X-ray fluorescence spectrometry, XRF)是利用原级 X 射线照射待测样本，样本中的原子吸收原级光子能量发生跃迁，产生次级 X 射线，从而获得次级 X 射线强度，与图谱库的纯元素发的光谱强度对比，从而实现样品中相应元素的定性定量检测。Mages 以全反射 X 射线荧光光谱法检测胁迫环境下模式生物斑马鱼体内的镉和锌元素的浓度，回收率在 82%~103% [20]。Szoboszlai 介绍了 X-射线荧光光谱技术在生物体内的检测应用情况，具体可参阅该文献[21]。

2.7. 激光诱导击穿光谱法

激光诱导击穿光谱法(Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)是一种基于物质表面被激光烧蚀激发出等离子体、发生能量跃迁从而被光谱仪器探测的一种直接分析技术，可以鉴别气体、液体、固体等多相物质的元素组成[22]。袁等人采用 LIBS 对海藻类羊栖菜进行七种重金属元素同时分析[23]，优化的 PLS 模型 RPD 值大于 2；对海产品贝类泥蚶人工饲养以铜元素进行 LIBS 定量检测，通过自组织神经

网络来聚类变量优化模型[24], 或者是通过特征谱峰形态多个成员模型来共识, 模型的预测相关系数高于 0.9, 预测均方根误差低至 20 mg/kg [25]。

3. 结语

我国是水产品出口大国, 水产品产业对我国经济带动很大, 水产品质量受到全社会高度的关注, 尤其重金属污染方面。本文对光谱技术在水产品中的重金属检测中的应用进行了概述与总结。光谱检测应用于水产品这一领域现在还有很大局限性, 光谱预处理对水产品重金属检测影响不小, 这也会限制了此办法在水产品重金属的应用, 现如今国内外用光谱检测分析方法检测水产品中重金属还比较有限。但是由于光谱检测分析办法非常灵敏、样品损坏少、选择性好而且迅速, 所以光谱分析检测水产品重金属的应用具有重要的价值意义与研究意义, 需要进一步进行探索研究。

基金项目

温州大学开放实验室项目(JW20SK70)。

参考文献

- [1] Nagajyoti, P.C., Lee, K.D. and Sreekanth, T.V.M. (2018) Heavy Metals, Occurrence and Toxicity for Plants: A Review. *Environmental Chemistry Letters*, **8**, 199-216. <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>
- [2] Dubey, S., Shri, M., Gupta, A., Rani, V. and Chakrabarty, D. (2018) Toxicity and Detoxification of Heavy Metals during Plant Growth and Metabolism. *Environmental Chemistry Letters*, **16**, 1169-1192. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0741-8>
- [3] Arora, M., Kiran, B., Rani, S., Rani, A., Kaur, B. and Mittal, N. (2018) Heavy Metal Accumulation in Vegetable Irrigated with Water from Different Sources. *Food Chemistry*, **111**, 811-815. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.04.049>
- [4] Kopp, B., Zalko, D. and Audebert, M. (2018) Genotoxicity of 11 Heavy Metals Detected as Food Contaminants in Two Human Cell Lines. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, **59**, 202-210. <https://doi.org/10.1002/em.22157>
- [5] Pujol, L., Evrard, D., Serrano, K.G., Freyssinier, M., Cizsak, A.R., Gros, P., et al. (2014) Electrochemical Sensors and Devices for Electrochemical Assay in Water: The French Groups Contribution. *Frontiers in Chemistry*, **2**, 19. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00019>
- [6] Moraes, P.M., Santos, F.A., Cavecci, B., Padilha, C.C., Vieira, J.C., Roldan, P.S., et al. (2013) GFAAS Determination of Mercury in Muscle Samples of Fish from Amazon, Brazil. *Food Chemistry*, **141**, 2614-2617. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.008>
- [7] Tüzen, M. (2003) Determination of Heavy Metals in Fish Samples of the Middle Black Sea(Turkey)by Graphite Furnace atomic Absorption Spectrometry. *Food Chemistry*, **80**, 19-123. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00264-9](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00264-9)
- [8] 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. <http://dx.chinadoi.cn/10.3969/j.issn.1008-6145.2016.03.017>
- [9] 李万杰, 马春, 张新欣, 薛芒, 董晓丽, 丁柏顺. 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.
- [10] Karami, H., Mousaci, M.F., Yamini, Y. and Shamsipur, M. (2004) On-Line Preconcentration and Simultaneous Determination of Heavy Metal Ions by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **509**, 89-94. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.12.022>
- [11] 谢华林. 微波消解电感耦合等离子体发射光谱法同时测定水产品中铅镉铬汞砷硒有害元素的研究[J]. 食品科学, 2002, 23(2): 108-110. <http://dx.chinadoi.cn/10.3321/j.issn:1002-6630.2002.02.032>
- [12] 史永富, 田良良, 黄宣运, 顾润润, 袁瑞, 黄冬梅, 蔡友琼. 水产品中重金属检测能力验证关键技术控制与分析[J]. 中国渔业质量与标准, 2017, 7(2): 24-29.
- [13] Zu, W. and Wang, Z. (2016) Ultra-Trace Determination of Methylmercury in Seafood by Atomic Fluorescence Spectrometry Coupled with Electrochemical Cold Vapor Generation. *Journal of Hazardous Materials*, **304**, 467-473. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.018>
- [14] 张静, 程琳, 林琳, 陆剑锋, 潘道东, 陈伟. 基于谷胱甘肽识别系统的胶体金比色法快速检测水中重金属铅离子

- [J]. 食品科学, 2017, 38(24): 202-207. <http://dx.chinadoi.cn/10.7506/spkx1002-6630-201724032>
- [15] Chen, X.J. and Lei, X.X. (2009) Application of a Hybrid Variable Selection Method for the Determination of the Carbohydrate Content in Soy Milk Powder Using Visible and Near Infrared Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **57**, 334-340. <https://doi.org/10.1021/jf8025887>
- [16] Brown, M.R. (2011) Rapid Compositional Analysis of Oysters Using Visible and Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. *Aquaculture*, **317**, 233-239. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2011.04.017>
- [17] Chen, X.J., Wu, D., Guan, X.C., Liu, B., Liu, G., Yan, M.C., *et al.* (2013) Feasibility of Infrared and Raman Spectroscopies for Identification of Juvenile Black Seabream (*Sparus microcephalus*) Intoxicated by Heavy Metals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **61**, 12429-12435. <https://doi.org/10.1021/jf403276y>
- [18] Pu, H.B., Liu, D., Wang, L. and Sun, D.-W. (2016) Soluble Solids Content and pH Prediction and Maturity Discrimination of Lychee Fruits Using Visible and Near Infrared Hyperspectral Imaging. *Food Analytical Methods*, **9**, 235-244. <https://doi.org/10.1007/s12161-015-0186-7>
- [19] 林冬秀, 刘科, 陈孝敬. 基于近红外光谱的重金属污染泥蚶的快速检测[J]. 中国食品学报, 2015, 15(4): 190-195. <http://dx.chinadoi.cn/10.16429/j.1009-7848.2015.04.025>
- [20] Mages, M., Bandow, N., Küster, E., Brack, W. and von Tümping, W. (2008) Zinc and Cadmium Accumulation in Single Zebrafish (*Danio rerio*) Embryos—A Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry Application. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **63**, 1443-1449. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.10.015>
- [21] Szoboszlai, N., Polgári, Z., Mihucz, V.G. and Zárny, G. (2009) Recent Trends in Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry for Biological Applications. *Analytica Chimica Acta*, **633**, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.11.009>
- [22] Galbacs, G. (2015) A Critical Review of Recent Progress in Analytical Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **407**, 7537-7562. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8855-3>
- [23] Su, L., Shi, W., Chen, X., Meng, L., Yuan, L., Chen, X. and Huang, G. (2021) Simultaneously and Quantitatively Analyze the Heavy Metals in *Sargassum fusiforme* by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Food Chemistry*, **338**, Article ID: 127797. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127797>
- [24] Yuan, L.-M., Chen, X., Lai, Y., Chen, X., Shi, Y., Zhu, D. and Li, L. (2018) A Novel Strategy of Clustering Informative Variables for Quantitative Analysis of Potential Toxic Element in *Tegillarca Granosa* Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Food Analytical Methods*, **11**, 1405-1416. <https://doi.org/10.1007/s12161-017-1096-7>
- [25] 郭珍珠, 陈孝敬, 袁雷明, 陈熙, 朱德华, 杨硕. 共识模型用于激光诱导击穿光谱检测泥蚶重金属铜的含量[J]. 光子学报, 2018, 47(8): 112-117. <http://dx.chinadoi.cn/10.3788/gzxb20184708.0847015>