

电感耦合等离子体-质谱法测定上海市售大米中40种元素含量

胡桂霞, 曹美萍*, 张燕峰

(上海市松江食品药品检验所, 上海 201600)

摘要: **目的** 建立电感耦合等离子体-质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)测定大米中40种元素含量的分析方法。**方法** 采用5 mL浓硝酸、2 mL过氧化氢作为消解酸进行微波消解前处理, 选取合适的待测元素质量数和在线内标法消除质谱干扰和非质谱干扰, 内标法进行测定。**结果** 线性相关系数均大于0.9995, 检出限(limits of detection, LOD)为0.0001~0.3 mg/kg, 定量限(limits of quantification, LOQ)为0.0003~1.0 mg/kg。3个水平加标回收率为85.6%~121.6%, 相对标准偏差为0.5%~9.0% ($n=6$)。选择国家标准物质大米(national standard substance rice-1, GSB-1)验证方法的可靠性, 待测元素测定值与标准值基本一致。选取国标中原子吸收、原子荧光光谱法与电感耦合等离子体质谱法比对以验证方法准确性, 4种元素的标准样和检测样比对结果均一致。**结论** 该方法简便快速、准确度好、灵敏度高, 线性范围广、精密度好, 适用于大米中40种元素的同时测定。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 大米; 元素; 微波消解

Determination of 40 kinds of elements in rice sold in Shanghai by inductively coupled plasma-mass spectrometry

HU Gui-Xia, CAO Mei-Ping*, ZHANG Yan-Feng

(Shanghai Songjiang Institute for Food and Drug Control, Shanghai 201600, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 40 kinds of elements in rice by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Methods** Microwave digestion with nitric acid (5 mL) and hydrogen peroxide (2 mL) was used for pretreatment, choosing appropriate mass number to be measured and on-line internal standard method were used to eliminate the mass spectral interference and non-mass spectral interference. The internal standard method was used for determination. **Results** The linear correlation coefficients were all above 0.9995, the limits of detections (LODs) were 0.0001–0.3 mg/kg, the limits of quantifications (LOQs) were 0.0003–1.0 mg/kg, the recoveries of samples at 3 levels were 85.6%–121.6% ($n=6$) and the relative standard deviations (RSD) were 0.5%–9.0%. The national standard substance rice (GSB-1) was selected to verify the reliability of the method. The measured values of elements were basically within the allowable ranges of the standard values. National standards for food safety were selected to verify the accuracy of the method by comparing determination results of atomic

基金项目: 上海市松江区科学技术攻关项目(18SJKJGG02)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Shanghai Songjiang District (18SJKJGG02)

*通信作者: 曹美萍, 主管检验师, 主要研究方向为食品检验质量与安全。E-mail: xiaomeicao@163.com

*Corresponding author: CAO Mei-Ping, Technician, Shanghai Songjiang Institute for Food and Drug Control, No.1506, West of Ledu Road, Songjiang District, Shanghai 201600, China. E-mail: xiaomeicao@163.com

absorption spectrometry, atomic fluorescence spectrometry with inductively coupled plasma mass spectrometry. The comparison results of standard sample and test samples of the four elements were consistent. **Conclusion** This method is simple, rapid, accurate, sensitive, with wide linear range and good precision, which can be applied for simultaneous detection of 40 kinds of elements in rice.

KEY WORDS: inductively coupled plasma-mass spectrometry; rice; element; microwave digestion

0 引言

人体正常生长发育所需的 49 种营养物质中有 22 种是矿物元素, 大多数营养物质来源于谷物, 特别是作为主食的大米, 为全世界 50% 以上人口提供淀粉、蛋白质和其他营养物质。在亚洲包括上海, 大米是基本的粮食来源, 大米营养品质对人体健康起着重要作用^[1-4]。矿物元素不能在体内合成, 必需通过食物或饮水补充, 人体的生理需要剂量和中毒剂量都很窄, 摄入量不足可能会导致人体某些功能失调, 摄入过量则产生中毒现象^[4-7]。体内含量大于体重 0.01% 或摄入量 > 100 mg/d 的矿物质为常量元素, 包含钠、镁、钾、钙等, 具有参与生物体构造的功能, 例如钙推荐摄入量为 800 mg/d, 是构成人体骨骼重要元素, 参与人体凝血、加快白细胞吞噬等过程, 严重缺乏会导致佝偻病、骨质疏松和龋齿, 摄入过量有引发肾结石风险^[2,4-7]。体内含量小于体重 0.01% 或摄入量 < 100 mg/d 的矿物质为微量元素, 虽含量甚微但对保持机体内外平衡和维持生命健康起着重要作用, 分为必需微量元素(铁、锌、铜、钴、钼、硒、碘、铬)、可能必需微量元素(锰、镍、硼、钒等)。锌在正常成人体内仅有 0.003%, 是 200 多种酶的激活剂, 促进生长发育、免疫功能、性器官发育等, 缺锌导致食欲减退、生长停滞甚至侏儒症等, 过量摄入则导致锌中毒; 锰参与构建蛋白质和脂肪代谢所需的酶, 缺乏导致发育迟缓、癫痫发作等, 摄入过量对脑造成不可逆损伤^[2,4-7]。农药化肥过度使用和工业废水等导致铅、汞、镉、砷等重金属元素经植物蓄积后进入人体损害造血系统、神经系统等, 严重者还可致畸、致癌、致突变^[8-11]。稀土元素是人体非必需元素, 经植物蓄积后进入人体可诱导神经系统病变、生长发育不良、肝细胞损伤等, 目前对于粮食中稀土元素的危害性还没有引起重视^[12-14]。大米中人体必需矿物元素、重金属元素和稀土元素含量决定着大米品质的优劣与质量安全, 因此检测上述元素的含量对大米质量控制、合理安排饮食、食品安全性评价等具有重要意义。

电感耦合等离子体-质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)因其简单快速、灵敏度高、干扰少、线性范围宽、高通量检测等优点, 在食品多元素痕量、超痕量分析领域应用广泛。SAVIO 等^[15]利用 ICP-MS 测定食用油中微量元素, 结果发现该方法简单、安全, 可用于油脂的质量控制和安全溯源。LONDONIO 等^[16]

基于 ICP-MS 建立测定大米中 AS、Cd、Cr 等 9 种元素含量方法, 该方法经标准物质验证, 准确度较好。SILVA 等^[17]建立了蜂蜜中 39 种元素的 ICP-MS 测定方法, 并对巴西的 3 个蜂蜜产区进行成功判别。连思雨^[18]、杨玲春等^[19]利用 ICP-MS 分别测定枸杞中 16 种稀土元素和沙棘果中 26 种元素含量, 发现该法简单、快速、灵敏度高。张高强等^[20]基于电感耦合等离子体质谱法检测大米中 27 种元素含量, 并对该方法进行详细的方法学考察。石春红^[21]、钱丽丽等^[22]采用电感耦合等离子体质谱技术分别对大米中 40 种和 52 种元素进行高通量检测, 提高了检测通量, 但缺乏定量限、准确度、精密度等技术性能的考察。

本研究对样品前处理条件进行优化和 ICP-MS 干扰进行消除, 建立电感耦合等离子体-质谱法测定大米中 40 种元素含量的方法, 并参考 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范食品理化检测》、GB/T 27417—2017《合格评定化学分析方法确认和验证指南》和 GB/T 32465—2015《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》对其方法学进行评价, 以期提高该技术在大米质量检测领域使用的可靠性, 为食品监管提供参考数据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

松江大米(20 件)、崇明大米(20 件)、苏北大米(10 件)、东北大米(10 件): 上海本地市场。

钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、镝(Dy)、铥(Tm)、铽(Tm)、镱(Yb)、铈(B)、汞(Hg)和铼(Re)标准溶液(1000 μg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 钾(K)、镁(Mg)、钠(Na)、钙(Ca)、锌(Zn)、锰(Mn)、铜(Cu)、铁(Fe)、钡(Ba)、锂(Li)、锶(Sr)、镉(Cd)、铅(Pb)、硒(Se)、镍(Ni)、钒(V)、铬(Cr)、砷(As)、铊(Tl)、铍(Be)、铀(U)、银(Ag)、钴(Co)、铯(Cs)、镓(Ga)标准溶液(10 μg/mL, 美国安捷伦科技有限公司); 内标元素储备液[钪(Sc)、锗(Ge)、铑(Rh)、铟(In)、铋(Bi), 100 μg/mL]、调谐液[铈(Ce)、钴(Co)、锂(Li)、镁(Mg)、铊(Tl)、钇(Y)](美国安捷伦科技有限公司); 国家标准物质大米(GSB-1, 国家标准物质研究中心); 65%浓硝酸(电子级, 苏州晶瑞化学有限公司); 过氧化氢(微量金属 < 1 μg/mL, 上海安谱实验科技股份有限公司); 实验用水为超纯水(电阻率 > 18.2 MΩ cm, 20 °C)。

Agilent 8800 电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦科技公司); Mars6 微波消解仪(美国 CEM 公司); AFS3100 原子荧光(北京科创海光仪器有限公司); 900T 原子吸收光谱仪(美国 PE 公司); MS1003TS/02 型电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司); A10 Milli-Q 超纯水系统(美国密理博公司); JYL-C020 多功能粉碎机(九阳股份有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

选取无霉变、颗粒饱满的大米样品 200 g(精确至 0.01 g)作为分析样品。将大米样品用高速粉碎机磨成大米全粉,所有样品使用统一处理和贮藏方式,编号,室温下阴凉干燥处保存备用。

参照 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》,准确称取 0.3~0.5 g(精确至 0.0001 g)样品,置于消解罐中,加入 5 mL 硝酸,冷硝化 2 h,加入 2 mL 过氧化氢,盖上安全阀,过夜放置后,用高通量密闭微波消解仪以程序升温法微波消解。消解后得到澄清透明的溶液,超声 5 min,用超纯水转移样品,定容至 50 mL,混匀备用,采用同样方法做空白试样和标准物质的消解。

稀释:样品溶液以 5%硝酸溶液进行稀释至浓度在标准曲线范围内。

1.2.2 消解酸体系

参考文献^[23-24]设计 4 个消解酸体系方案,硝酸和过氧化氢体积比值(V:V)分别为 5:0、4:2、5:2、6:1,具体消解步骤与样品制备时相同,每个试样做 3 个平行,同法制空白。

1.2.3 工作曲线配制

准确吸取一定体积标准储备液于 50 mL 容量瓶中,用 5%硝酸溶液逐级稀释配制成 4 套标准工作液:①(Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb)为 0.050、0.100、0.500、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0 μg/L;②(Hg)为 0.100、0.500、1.00、1.50、2.00、3.00 μg/L;B 为 10.0、20.0、50.0、100、200、500 μg/L;③(K、Mg、Na、Ca、Zn、Mn、Cu、Fe)为 10.0、30.0、50.0、100、300、500 μg/L;

④(Ba、Li、Sr、Cd、Pb、Se、Ni、V、Cr、As、Tl、Be、U、Ag、Co、Cs、Ga)为 0.50、1.00、2.00、5.00、10.0、50.0 μg/L。

1.2.4 内标溶液配制

吸取一定体积 Re 和内标元素储备液于 50 mL 容量瓶中,用 5%硝酸溶液配制成 1.00 mg/L 的混合内标溶液,通过三通与标液或样品溶液在线混合后,引入进样系统。

1.2.5 仪器条件

射频功率:1500 W;采样深度:10 mm;样品提升速率:0.1 r/s;雾化室温度:2 °C;积分时间:0.5~3 s;采集次数:3;载气压力:205 kpa;载气流量:0.8 L/min;等离子体气流量:15 L/min;辅助气流量:0.12 L/min;碰撞气流量:4.5 mL/min。

1.2.6 数据统计分析

统计工具为软件 IBM SPSS Statistics 20.0 和 Microsoft excel 2010。

$$\text{样品含量计算: } X = \frac{(C_1 - C_0) \times V_1 \times 1000}{m \times 1000 \times 1000}$$

式中: X—试样中元素的含量, mg/kg; C₁—试样测定浓度, μg/L; C₀—空白液浓度, μg/L; V₁—试样消化液总体积, mL; m—待测样品的质量, g; 1000—换算系数。

$$\text{回收率计算: } R(\%) = \frac{(C_2 - C_0) \times V_1 \times 1000 - X \times m}{b} \times 100$$

式中: R—加标回收率, %; C₂—加标后试样测定浓度, μg/L; C₀—空白液浓度, μg/L; V₁—试样消化液总体积, mL; X—试样中元素的含量, mg/kg; m—待测样品的质量, g; b—加标量, μg。

2 结果与分析

2.1 前处理的优化

设计 4 种不同的消解酸体系对大米样品的消解能力进行考察,以选择最佳的消解酸体系。经 4 个前处理消解酸体系(1.2.2)处理后,大米标准物质中元素 K、Ca、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Rb 测定值见表 1。

表 1 4 种不同消解体系下大米中 9 种元素含量
Table 1 Content of 9 kinds of elements in rice under 4 kinds of different digestion systems

硝酸:过氧化氢(V:V)	元素含量 X/(mg/kg)								
	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Rb
5:0	1038.91	62.28	12.17	5.08	0.19	3.67	16.86	0.080	2.84
4:2	1336.72	105.38	16.04	6.25	0.26	4.56	21.90	0.094	3.34
5:2	1332.40	104.21	16.84	6.30	0.26	4.62	25.0	0.10	3.65
6:1	1317.32	104.52	16.40	6.42	0.25	5.30	25.1	0.10	3.69
大米标准物质	1380±70	110±10	17±1	7.6±1.9	0.27±0.02	4.9±0.3	23±2	0.102±0.008	3.9±0.3

消解酸只有浓硝酸时, 标准物质大米的测定值均不在标准值偏差范围内, 这说明消解样品不彻底, 元素未能有效的提取出来; 比值为 4:2 的消解酸体系, Cu、Rb 测定值均低于标准值, 其他元素测定值均达到了标准值, 说明该消解酸体系对于大米样品中的这两种元素消解能力不够; 比值为 5:2 的消解酸体系, 9 种元素的测定值均达到了标准值; 比值为 6:1 的消解酸体系, 元素 Cu、Zn 测定值均大于标准值, 元素 K 测定值接近标准值下限, 说明该体系对元素 K 的提取能力欠佳, 同时过氧化氢比值过低导致样品溶液中油脂含量过高, 对元素 Cu、Zn 测定值造成干扰^[25]。结果表明, 当浓硝酸和过氧化氢消解酸体系比值为 5:2 时消解效果最好, 因此选择浓硝酸和过氧化氢体积比为 5:2 为消解酸体系。

2.2 干扰的消除

ICP-MS 中存在双电荷离子、多原子分子、同量异位素重叠等质谱干扰^[26], 因此本研究中的待测元素选择干扰

较少的同位素进行定量, 元素质量数见表 2。开机调谐控制氧化物和双电荷含量以降低双电荷离子干扰, 碰撞池模式能够基本消除多原子离子干扰。

非质谱干扰主要与样品基体有关, 在线内标是校正基体效应的最常用方法^[27]。选择与待测元素质量数较为接近且第一电离能和化学行为均相似的内标元素(见表 2), 提高定量准确度, 有效消除基体干扰。

2.3 线性关系、检出限和定量限

21 份样品空白溶液在 1.2.5 条件下测定得到 40 种元素的校准曲线和相关系数 r , 取其标准偏差的 3 倍计算检出限, 标准偏差的 10 倍计算定量限, 结果见表 3。40 种元素在对应范围内线性关系良好, 相关系数 r 均大于 0.9995。方法检出限在 0.0001~0.3 mg/kg, 定量限在 0.0003~1.0 mg/kg, 二者均低于国标 GB 5009.268—2016 规定, 说明本方法的灵敏度较高。

表 2 待测元素及内标元素质荷比(m/z)
Table 2 Mass-to-charge ratio(m/z) of elements and internal standard elements

元素	m/z	内标	元素	m/z	内标	元素	m/z	内标	元素	m/z	内标
K	39	⁴⁵ Sc	Sr	88	103Rh	Ag	107	¹¹⁵ In	Sm	147	¹⁰³ Rh
Mg	24	⁴⁵ Sc	Cd	111	¹¹⁵ In	Co	59	⁷² Ge	Eu	153	¹⁸⁵ Re
Na	23	⁴⁵ Sc	Pb	208	²⁰⁹ Bi	Cs	133	¹⁰³ Rh	Gd	157	¹⁸⁵ Re
Ca	43	⁴⁵ Sc	Se	78	⁷² Ge	Ga	71	⁷² Ge	Dy	163	¹⁸⁵ Re
Zn	66	⁷² Ge	Ni	60	⁷² Ge	B	11	⁴⁵ Sc	Ho	165	¹⁸⁵ Re
Mn	55	⁷² Ge	V	51	⁴⁵ Sc	Y	89	¹⁰³ Rh	Er	166	¹⁸⁵ Re
Cu	63	⁷² Ge	Cr	53	⁴⁵ Sc	La	139	¹⁰³ Rh	Tm	169	¹⁸⁵ Re
Fe	56	⁷² Ge	As	75	⁷² Ge	Ce	140	¹⁰³ Rh	Yb	172	¹⁸⁵ Re
Ba	137	¹¹⁵ In	Tl	205	²⁰⁹ Bi	Pr	141	¹⁰³ Rh	Hg	202	²⁰⁹ Bi
Li	7	⁴⁵ Sc	Be	9	⁴⁵ Sc	Nd	146	¹⁰³ Rh	U	238	²⁰⁹ Bi

表 3 元素线性方程、相关系数、检出限和定量限
Table 3 Linear equation, correlation coefficient, limits of detection and limits of quantification of each element

元素	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	相关系数 r	线性回归方程	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
Y	0.05~20.0	0.9998	$Y=0.004568X+5.123E-06$	0.0008	0.0025
La	0.05~20.0	1.0000	$Y=0.01167X+0.00001445$	0.001	0.003
Ce	0.05~20.0	0.9999	$Y=0.01389X+0.00002727$	0.0008	0.0025
Pr	0.05~20.0	1.0000	$Y=0.01343X+2.9328E-06$	0.0005	0.0015
Nd	0.05~20.0	0.9998	$Y=0.002457X+2.558E-06$	0.0005	0.0015
Sm	0.05~20.0	0.9998	$Y=0.002086X+2.440E-07$	0.0005	0.0015
Eu	0.05~20.0	1.0000	$Y=0.01016X+3.907E-07$	0.00015	0.0005
Gd	0.05~20.0	0.9997	$Y=0.004092X+8.933E-07$	0.0003	0.001
Dy	0.05~20.0	0.9997	$Y=0.005501X+4.7085E-06$	0.00015	0.0005

表 3(续)

元素	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	相关系数 r	线性回归方程	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
Ho	0.05~20.0	0.9996	$Y=0.02306X+9.882E-07$	0.0001	0.0003
Er	0.05~20.0	0.9997	$Y=0.007633X+1.442E-06$	0.0002	0.0006
Tm	0.05~20.0	0.9997	$Y=0.02499X+9.197E-07$	0.0001	0.0003
Yb	0.05~20.0	0.9998	$Y=0.005514X+2.047E-06$	0.0002	0.0006
Hg	0.10~3.0	0.9996	$Y=0.0006542X+0.0005735$	0.004	0.012
K	10~500	0.9995	$Y=0.003600X+0.08423$	0.2	0.6
Mg	10~500	0.9997	$Y=0.003592X+0.008073$	0.2	0.6
Na	10~500	0.9998	$Y=0.007584X+0.01468$	0.3	0.9
Ca	10~500	0.9996	$Y=0.00001084X+0.00006635$	0.3	1.0
Zn	10~500	0.9999	$Y=0.011369X+0.005066$	0.1	0.5
Mn	10~500	0.9999	$Y=0.04811X+0.0005657$	0.03	0.1
Cu	10~500	0.9999	$Y=0.07946X+0.001234$	0.03	0.12
Fe	10~500	0.9999	$Y=0.07317X+0.03475$	0.05	0.15
B	10~500	0.9999	$Y=0.00009998X+0.00004709$	0.004	0.012
Ba	0.5~50	0.9999	$Y=0.002324X+0.00008982$	0.02	0.06
Li	0.5~50	0.9999	$Y=0.00007658X+0.0002702$	0.02	0.06
Sr	0.5~50	0.9999	$Y=0.07606X+0.006455$	0.003	0.01
Cd	0.5~50	0.9999	$Y=0.002157X+0.000001059$	0.003	0.01
Pb	0.5~50	0.9999	$Y=0.02279X+0.001323$	0.003	0.01
Se	0.5~50	0.9999	$Y=0.0007447X+0.0001532$	0.003	0.01
Ni	0.5~50	0.9999	$Y=0.03608X+0.002728$	0.003	0.01
V	0.5~50	0.9999	$Y=0.04213X+0.00009594$	0.003	0.01
Cr	0.5~50	0.9999	$Y=0.05401X+0.009026$	0.003	0.01
As	0.5~50	0.9998	$Y=0.008660X+0.0001218$	0.003	0.01
Tl	0.5~50	0.9999	$Y=0.01914X+0.00003976$	0.0005	0.005
Be	0.5~50	0.9999	$Y=0.0001121X+1.320E-06$	0.0015	0.005
U	0.5~50	0.9999	$Y=0.01884X+2.371E-06$	0.0015	0.005
Ag	0.5~50	0.9999	$Y=0.007636X+0.00001380$	0.0015	0.005
Co	0.5~50	0.9999	$Y=0.08918X+0.0002200$	0.0015	0.005
Cs	0.5~50	0.9999	$Y=0.01421X+0.0001004$	0.0015	0.005
Ga	0.5~50	0.9999	$Y=0.05062X+0.0004194$	0.0015	0.005

2.4 回收率和精密度

为验证方法的准确度和精密度,选取 1 批次大米样品,在优化好的仪器条件下测定各元素含量,根据元素含量范围进行低、中、高浓度三水平 6 平行加标回收实验。样品中 K、Mg、Na、Ca、Zn、Mn、Cu、Fe 元素本底值显著

高于定量限,低加标水平时以水替代样品基质,加入标准溶液进行空白加标。回收率和精密度计算结果见表 4。结果表明大米样品中 40 种元素的三水平加标平均回收率为 85.6%~121.6%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.5%~9.0%($n=6$),说明该方法的准确度和精密度良好,可满足分析要求。

表 4 加标回收率与精密度($n=6$)
Table 4 Results of recoveries and precision ($n=6$)

元素	本底值 /(mg/kg)	低浓度加标 /(mg/kg)	回收率 /%	RSD /%	中浓度加标 /(mg/kg)	回收率 /%	RSD /%	高浓度加标 /(mg/kg)	回收率 /%	RSD /%
Y	—	0.003	101.3	4.3	0.006	100.7	1.5	0.015	98.4	1.4
La	—	0.003	99.1	2.1	0.006	98.3	1.5	0.015	96.4	0.5
Ce	—	0.003	98.3	2.0	0.006	99.2	1.1	0.015	98.1	0.8
Pr	—	0.0015	101.1	4.3	0.003	101.5	0.8	0.015	99.7	1.2
Nd	—	0.0015	101.2	3.8	0.003	103.2	2.6	0.0155	100.8	3.1
Sm	—	0.0015	104.5	4.1	0.003	105.6	2.6	0.015	101.7	2.9
Eu	—	0.0005	102.7	4.3	0.0015	103.1	1.9	0.006	102.5	2.2
Gd	—	0.0015	104.1	1.7	0.003	105.9	3.2	0.015	104.8	2.4
Dy	—	0.0005	102.6	7.2	0.0015	103.2	3.1	0.006	107.7	1.6
Ho	—	0.0005	103.8	5.4	0.0015	103.4	1.7	0.006	104.6	1.3
Er	—	0.0005	103.2	2.7	0.0015	107.2	4.0	0.006	106.7	1.3
Tm	—	0.0005	104.5	5.6	0.0015	103.8	2.2	0.006	104.5	1.7
Yb	—	0.0005	106.5	7.0	0.0015	105.3	2.3	0.006	107.7	4.1
Hg	—	0.012	103.4	5.8	0.024	107.9	6.5	0.12	103.8	2.0
K	813	1.0 ^a	95.4	6.0	300	99.8	3.5	500	99.2	2.9
Mg	194	1.0 ^a	100.2	7.2	300	97.1	3.0	500	98.6	3.6
Na	8.8	1.0 ^a	108.5	0.6	10	101.0	2.6	20	101.5	4.0
Ca	72	1.0 ^a	116.3	8.8	10	100.8	4.6	20	98.5	2.3
Zn	16	1.0 ^a	103.8	3.7	10	99.7	4.4	20	100.4	3.8
Mn	7.0	1.0 ^a	118.5	2.7	2	98.5	1.8	4	99.0	3.3
Cu	3.0	1.0 ^a	120.5	2.7	2	102.8	2.6	4	99.4	3.0
Fe	2.0	1.0 ^a	104.5	7.7	2	100.2	3.7	4	101.6	2.0
B	0.5	0.012	121.6	7.3	0.024	106.0	3.2	0.12	106.1	3.0
Ba	—	0.06	108.2	2.6	0.12	107.2	2.1	0.6	97.8	1.9
Li	—	0.06	97.1	7.6	0.12	103.8	7.8	0.6	109.3	5.5
Sr	0.06	0.01	114.9	2.5	0.02	112.6	1.1	0.12	111.2	3.3
Cd	—	0.01	102.8	0.8	0.02	102.1	1.5	0.12	99.9	3.2
Pb	—	0.01	105.2	1.3	0.02	109.8	3.5	0.12	102.0	2.1
Se	—	0.01	97.9	7.2	0.02	98.0	7.8	0.12	103.7	4.3
Ni	0.12	0.01	89.2	9.0	0.02	106.3	6.1	0.12	96.1	8.4
V	—	0.01	112.5	1.9	0.02	113.2	1.1	0.12	111.2	1.4
Cr	—	0.01	114.6	3.2	0.02	114.0	1.0	0.12	100.3	3.0
As	0.12	0.01	85.6	9.0	0.02	92.0	3.7	0.12	102.6	5.3
Tl	—	0.005	101.2	2.2	0.01	108.0	0.8	0.06	106.5	0.7
Be	—	0.005	91.8	9.0	0.01	99.5	7.6	0.06	95.5	6.2
U	—	0.005	103.2	1.7	0.01	109.0	1.0	0.06	108.2	1.0
Ag	—	0.005	119.5	1.7	0.01	103.8	1.5	0.06	107.5	0.8
Co	—	0.005	102.9	2.4	0.01	113.0	2.9	0.06	110.1	1.0
Cs	—	0.005	116.0	1.3	0.01	104.0	1.3	0.06	104.7	1.1
Ga	—	0.005	110.9	2.2	0.01	110.8	1.8	0.06	111.6	2.0

注: 上标“a”表示加标基质为水; “—”表示未检出。

2.5 标准物质方法学考察

选取标准物质大米(GSB-1)作为质控样,按照建立的实验方法对其40种元素进行测定,通过比较测定值和标准值的差异,对方法进行考察,结果见表5。大米标准物质证书给出了38种元素标准值,其中14种元素由于含量较低仅给出参考值。

除痕量Sr、Pb稍有差距外,其余元素测定值在标准值标准偏差范围内。Sr测定值与标准值相比,误差为-20%,与标准偏差下限相比,误差为-4%,可能与大米中较高含量的钾、钠、钙有关,导致Sr受到一定的基体干扰和部分多原子离子 $^{47}\text{Ti}^{41}\text{K}$ 对 ^{88}Sr 干扰^[28],虽结果有一定偏低,但结合浓度水平其准确度符合国家标准GB/T 27417—2017要求,可满足分析检测需求;Pb测定值与标准值相比,误差为-39%,与标准偏差下限相比,误差-2%,结果稍偏低的原因可能与Pb元素含量过低有关,接近ICP-MS定量限,结合浓度水平,其准确度符合国标GB/T 27417—2017要

求。经过标准物质方法学考察,本方法满足分析要求,该法基本准确可靠。

2.6 与国标方法比对

选取经过CNAS评审专家认可的国标方法:GB 5009.93—2017《食品安全国家标准 食品中硒的测定》、GB 5009.241—2017《食品安全国家标准 食品中镁的测定》、GB 5009.91—2017《食品安全国家标准 食品中钾、钠的测定》和GB 5009.17—2014《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》,以标准物质大米(GSB-1)为质控样和6份随机抽取大米样品为检测样,通过与原子吸收光谱法、原子荧光光谱法方法比对验证本方法的准确性,结果见表6。样品中Mg、K、Hg、Se 4种元素比对结果相对误差均符合GB/T 27417—2017规定,其中Hg含量处于检出限水平,测定值比对结果仍然一致;大米质控样测定值与证书值均一致。结果证明本方法中元素Mg、K、Hg、Se方法准确度较好,可用于大米中该4个元素测定。

表5 大米标准物质测定结果
Table 5 Results of determination of rice reference substance

元素	标准值/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)	元素	标准值/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)
Y	0.052±0.009	0.049	Cu	4.9±0.3	6.0
La	0.008±0.003	0.006	Fe	7.6±1.9	6.8
Ce	0.011±0.002	0.0100	B	0.92±0.14	0.83
Pr	0.0011±0.0003	0.00093	Ba	0.40±0.09	0.38
Nd	(0.004)	0.0028	Li	0.044±0.007	0.042
Sm	(0.0009)	0.00038	Sr	0.30±0.05	0.24
Eu	(0.0003)	0.000086	Cd	0.087±0.005	0.088
Gd	(0.00075)	0.00036	Pb	0.08±0.03	0.049
Dy	(0.0008)	0.00030	Se	0.061±0.015	0.060
Ho	(0.00012)	0.000054	Ni	0.27±0.02	0.27
Er	(0.00032)	0.00019	V	(0.03)	0.0043
Tm	(0.00005)	0.000041	Cr	(0.09)	0.0086
Yb	(0.0003)	0.00017	As	0.102±0.008	0.090
Hg	0.0053±0.0005	0.0056	Tl	(0.0007)	0.000348796
K	1380±70	1358	Be	0.0018±0.0004	0.0019
Mg	410±60	442	U	(0.0012)	0.000527
Na	25±8	21	Ag	/	0.00264
Ca	110±10	108	Co	(0.010)	0.0042
Zn	23±2	25	Cs	0.014±0.005	0.010
Mn	17±1	18	Ga	/	0.0249

注:“±”后的数据为标准值标准偏差;括号内的数值为参考值。

2.7 实际样品测定

应用所建立的电感耦合等离子体-质谱法测定大米中 40 种元素的分析方法对 60 件上海市市售大米样品进行测定, 结果见表 7。结果显示, 60 件样品中 13 种稀土元素含量均处于较低水平, 其中崇明大米和苏北大米普遍高于其

他大米, 崇明大米和苏北大米中稀土元素 La、Ce 含量略高于其他稀土元素, 这可能跟崇明和苏北地区的降雨量和土壤疏松性有关, 降雨量充足, 土壤疏松, 导致大米对土壤中稀土元素吸收较好^[29]。崇明大米中稀土元素含量偏高的另一个原因可能来自于其独特的岛屿内部水系统。

表 6 方法比对结果
Table 6 Comparison results of different methods

大米	Mg 含量/(mg/kg)		K 含量/(mg/kg)		Hg 含量/(mg/kg)		Se 含量/(mg/kg)	
	ICP-MS	原子吸收光谱法	ICP-MS	原子吸收光谱法	ICP-MS	原子荧光光谱法	ICP-MS	原子荧光光谱法
样品 1	175	140	688	609	< 0.012	< 0.010	0.012	0.020
样品 2	210	205	747	816	未检出	未检出	0.012	0.017
样品 3	322	308	1092	1136	未检出	未检出	0.017	0.019
样品 4	216	203	815	718	未检出	未检出	0.020	0.024
样品 5	184	178	934	885	< 0.012	< 0.010	0.018	0.022
样品 6	190	168	779	786	未检出	< 0.010	0.032	0.026
GSB-1 测定值	383	388	1358	1401	< 0.012	< 0.010	0.052	0.065
GSB-1 理论值	410±60		1380±70		0.0053±0.0005		0.061±0.015	
检出限	0.02	0.6	0.2	2	0.004	0.003	0.004	0.002
定量限	0.06	2.0	0.6	5	0.012	0.010	0.012	0.006

表 7 上海市售大米的测定结果($\bar{x} \pm s$)
Table 7 Determination results of rice samples sold in Shanghai ($\bar{x} \pm s$)

元素	松江大米/(mg/kg)	崇明大米/(mg/kg)	东北大米/(mg/kg)	苏北大米/(mg/kg)
Y	—	0.000042±0.00028	—	0.000058±0.000050
La	—	0.00012±0.00051	—	0.00010±0.000085
Ce	—	0.000090±0.0010	—	0.00018±0.00016
Pr	—	0.000023±0.00012	—	0.000022±0.000020
Nd	—	0.000073±0.00043	—	0.000084±0.000074
Sm	—	—	—	0.000019±0.000014
Eu	—	0.0000069±0.000020	—	0.0000051±0.0000036
Gd	—	0.0000078±0.000079	0.0000049±0.000013	0.000018±0.000015
Dy	—	0.000012±0.000084	0.0000016±0.000016	0.000016±0.000011
Ho	—	0.00000085±0.0000013	—	0.0000026±0.0000024
Er	—	—	—	0.0000034±0.0000071
Tm	—	0.0000014±0.0000050	—	0.00000031±0.0000015
Yb	—	—	—	0.0000073±0.0000088
Hg	—	—	—	0.0038±0.0012

表7(续)

元素	松江大米/(mg/kg)	崇明大米/(mg/kg)	东北大米/(mg/kg)	苏北大米/(mg/kg)
K	668±80	952±142	844±135	807±135
Mg	189±47	266±53	187±38	146±24
Na	7.49±1.18	13.0±3.94	9.93±5.36	10.73±4.2
Ca	78.8±0.86 ^a	86.1±0.98	75.3±0.87	71.6±0.89
Zn	19.5±2.6	13.0±1.75	10.6±1.21	11.7±1.73
Mn	6.78±0.95	7.25±2.07	6.81±1.39	8.29±1.60
Cu	3.22±0.58	2.64±0.59	1.52±0.29	2.63±0.63
Fe	1.68±0.42	3.25±1.20	2.12±1.07	1.46±0.39
B	0.64±0.14	0.58±0.08	0.262±0.08	0.38±0.05
Ba	0.055±0.022	0.052±0.031	0.019±0.009	0.052±0.024
Li	—	—	—	—
Sr	0.033±0.032	0.034±0.012	0.053±0.030	0.068±0.013
Cd	0.029±0.017	0.0047±0.0029	0.0034±0.0021	0.025±0.015
Pb	0.010±0.010	0.072±0.22	0.0036±0.0087	0.039±0.064
Se	0.016±0.005	0.013±0.0048	0.021±0.0063	0.022±0.01
Ni	0.18±0.08	0.15±0.1	0.11±0.03	0.15±0.05
V	—	0.00067±0.0016	0.000093±0.00038	0.00034±0.0003
Cr	0.0067±0.005	0.032±0.046	0.032±0.027	0.020±0.02
As	0.15±0.02	0.070±0.02	0.11±0.01	0.078±0.01
Tl	—	0.000078±0.000033	—	0.000041±0.000039
Be	0.00086±0.0003	0.00041±0.00048	—	—
U	—	—	—	0.0000077±0.000029
Ag	0.00070±0.00062	—	0.00059±0.00031	0.00099±0.00028
Co	0.0032±0.00078	0.0026±0.00063	0.0035±0.00067	0.0025±0.00067
Cs	0.0012±0.00078	0.00099±0.00040	0.0017±0.00018	0.0012±0.00029
Ga	—	0.00015±0.0003	—	0.00016±0.00007

注：“—”代表无检出。

崇明大米的营养元素(K、Na、Mg、Ca)和必需微量元素(Fe)高于其他大米 13%~43%，这跟崇明独特的地理环境和水资源有关。崇明岛由长江上游的泥沙堆积而成，位于长江入海口，岛屿内部水与大陆水联系较少，因而其河流生态系统具有明显特殊性。崇明岛浅层地下水由于硅酸盐岩、碳酸盐岩、蒸发盐岩的溶解和阳离子交换作用导致其阳离子主要为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ ，因此其大米中这 4 种元素含量明显高于其他大米^[30-31]。

60 件上海市售大米的重金属元素铬、镉、汞、砷和

铅的含量均低于 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定限量值，在安全范围内；此外，松江大米的砷含量略高于其他大米，需要警惕水稻种植过程中的砷元素引入，并加强对松江大米的砷含量监管。

按照人体需求分类的营养元素(Na、Mg、K、Ca)、必需微量元素(Fe、Zn、Cu、Co、Se)、可能必需微量元素(Mn、Ni、B)和有毒元素 Ba 均有检出，虽然国家标准中并没有给予限量要求，但本研究结果对国家粮食安全风险评估、安全性评价和上海市居民重金属摄入风险评估提供了准确数据参考。

3 结论与讨论

本研究经过前处理条件优化, 选择 5 mL 硝酸、2 mL 过氧化氢消解酸体系, 选取合适待测元素质量数及在线内标消除干扰, 建立了 ICP-MS 法同时测定大米中 40 种元素的分析方法, 方法学考察结果良好。本方法检出限、定量限均低于现有国标方法, 且回收率、精密度均满足分析要求, 具有高通量、线性范围宽、灵敏度高、准确度高、精密度好等特点, 可应用在大米实际样品分析。60 件上海市售大米测定结果表明大米中 K、Na、Mg、Ca、Fe 等常量元素含量丰富, Pb、Hg、Cd、As 等重金属含量低于国家限量值, 可以为大米元素含量的科学评价提供数据参考。

参考文献

- [1] ZHANG M, PINSON S, TARPLEY L, *et al.* Mapping and validation of quantitative trait loci associated with concentrations of 16 elements in unmilled rice grain [J]. *Theoret Appl Genet*, 2014, 127(1): 137–165.
- [2] 黄炎. 水稻糙米若干矿质元素含量关联分析[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
HUANG Y. Association mapping for several mineral elements in brown rice [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [3] 乔勇进. 上海地产大米为什么越来越好吃[J]. *食品与生活*, 2020, 365(1): 30–31.
QIAO YJ. Why does Shanghai rice taste better and better [J]. *Food Life*, 2020, 365(1): 30–31.
- [4] WELCH RM, GRAHAM RD. Breeding for micronutrients in staple food crops from a human nutrition perspective [J]. *J Exp Bot*, 2004, 55(396): 353–364.
- [5] 刘美玲. 内蒙古绵羊肉常量与微量矿物质元素指纹特征初探[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2017.
LIU ML. A Pilot study on macron and micron mineral elements profile of inner mongolian sheep meat [D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2017.
- [6] 孙长颢. 营养与食品卫生学(第七版)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2012.
SUN CH. Nutrition and food hygiene [M]. Beijing: People's Sanitary Publishing Press, 2012.
- [7] 颜世铭, 李增禧, 熊丽萍. 微量元素医学精要 I 微量元素的生理作用和体内平衡[J]. *广东微量元素科学*, 2002, (9): 1–48.
YAN SM, LI ZX, XIONG LP. Essentials of trace element medicine I physiological role and balance of trace elements in human body [J]. *Guangdong Trace Elem Sci*, 2002, (9): 1–48.
- [8] KUKUSAMUDE C, SRICHAROEN P, LIMCHOOWONG N, *et al.* Heavy metals and probabilistic risk assessment via rice consumption in thailand [J]. *Food Chem*, 2021, (334): 1–10.
- [9] LIU L, HAN JL, XU XH, *et al.* Dietary exposure assessment of cadmium, arsenic, and lead in market rice from Srilanka [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2020, 27(2): 1–9.
- [10] NASERI M, VAZIRZADEH A, KAZEMI R, *et al.* Concentration of some heavy metals in rice types available in shiraz market and human health risk assessment [J]. *Food Chem*, 2015, (175): 243–248.
- [11] PRAVEENA SM, OMAR NA. Heavy metal exposure from cooked rice grain ingestion and its potential health risks to humans from total and bioavailable forms analysis [J]. *Food Chem*, 2017, (235): 203–211.
- [12] 包田美, 王丽. 稀土元素的人体健康效应及环境生态效应研究进展[J]. *包头医学院学报*, 2017, 33(6): 136–137, 140.
BAO TM, WANG L. Research progress on human health effect and environmental ecological effect of rare earth elements [J]. *J Baotou Med Coll*, 2017, 33(6): 136–137, 140.
- [13] 范广勤, 袁兆康, 郑辉列, 等. 儿童稀土暴露的健康效应研究[J]. *卫生研究*, 2004, 33(1): 23–28.
FAN GQ, YUAN ZK, ZHENG HL, *et al.* Study on the effects of exposure to rare earth elements and health-responses in children aged 7-10 years [J]. *J Hyg Res*, 2004, 33(1): 23–28.
- [14] 赵晨曦, 付志斌, 李锦, 等. 河北省粮食中 16 种稀土元素的残留状况调查[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(10): 3871–3877.
ZHAO CX, FU ZB, LI J, *et al.* Investigate and analysis of 16 rare earth element residues in grain in Hebei province [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(10): 3871–3877.
- [15] SAVIO M, ORTIZ MS, ALMEIDA CA, *et al.* Multielemental analysis in vegetable edible oils by inductively coupled plasma mass spectrometry after solubilisation with tetramethylammonium hydroxide [J]. *Food Chem*, 2014, 159(15): 433–438.
- [16] LONDONIO A, EZEQUIEL M, PATRICIA S. Determination of toxic and potentially toxic elements in rice and rice-based products by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2019, (284): 149–154.
- [17] SILVA B, GONZAGA LV, MALTEZ HF, *et al.* Elemental profiling by icp-ms as a tool for geographical discrimination: The case of bracinga honeydew honey [J]. *J Food Compos Anal*, 2021, (96): 1–9.
- [18] 连思雨, 张紫娟, 谢瑜杰, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定枸杞中 16 种稀土元素[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(10): 250–253.
LIAN SU, ZHANG ZJ, XIE YJ, *et al.* Determination of sixteen rare elements in lycium barbarum lby microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2020, 41(10): 250–253.
- [19] 杨玲春, 王英, 朱红玉, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定沙棘果中 26 种无机元素[J]. *食品工业*, 2020, 41(12): 317–321.
YANG LC, WANG Y, ZHU HY, *et al.* Determination of 26 inorganic elements in hippophae rhamnoides fruit by ICP-MS [J]. *Food Ind*, 2020, 41(12): 317–321.
- [20] 张高强, 袁建, 贾继荣, 等. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定大米中 27 种元素的含量[J]. *粮食与饲料工业*, 2016, (11): 14–17, 24.
ZHANG GQ, YUAN J, JIA JR, *et al.* Simultaneous determination of 27 elements in rice by ICP-MS with microwave digestion [J]. *Cere Feed Ind*, 2016, (11): 14–17, 24.
- [21] 石春红, 曹美萍, 胡桂霞. 基于矿物元素指纹图谱技术的松江大米产地溯源[J]. *食品科学*, 2020, 41(16): 300–306.
SHI CH, CAO MP, HU GX. Geographical origin traceability of songjiang rice based on mineral elements fingerprints [J]. *Food Sci*, 2020, 41(16): 300–306.
- [22] 钱丽丽, 邱彦超, 李殿威, 等. 基于产地、品种和年份影响矿物元素含量的大米判别 [J/OL]. *食品科学*: 1–12. [2021-03-27]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20201126.1747.002.html>.
QIAN LL, QIU YC, LI DW, *et al.* Rice discrimination based on the

- influence of origin, variety and year on mineral element content [J/OL]. Food Sci: 1-12. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20201126.1747.002.html>.
- [23] 加丽森·依曼哈孜, 朱丽琴. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定农产品样品中6种痕量元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(2): 4-8. JIALISEN LMHZ, ZHU LQ. Determination of six trace elements in agricultural samples by ICP-MS [J]. Chin J Inorg Chem, 2021, 11(2): 4-8.
- [24] 葛磊, 孙玉梅, 白冬, 等. 自动石墨消解-ICP-MS法检测水产罐头中的铅、铬等7种金属[J]. 食品工业, 2020, 41(4): 310-313. GE L, SUN YM, BAI D, *et al.* Automatic graphite digestion-ICP-MS method for detection of seven metals including lead and chromium in canned aquatic products [J]. Food Ind, 2020, 41(4): 310-313.
- [25] 欧爱芬, 张挺, 梁兰兰, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定畜禽肉中9种重金属元素含量[J/OL]. 食品工业科技: 1-18. [2021-03-27]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1759.ts.20200914.1448.016.html>. OU AF, ZHANG T, LIANG LL, *et al.* Determination of nine heavy metal elements in livestock and poultry meat by ICP-MS [J/OL]. Sci Technol Food Ind: 1-18. [2021-03-27]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1759.ts.20200914.1448.016.html>.
- [26] JALLAD, KARIM N. Heavy metal exposure from ingesting rice and its related potential hazardous health risks to humans [J]. Environ Sci Pollut Res, 2015, 22(20): 15449-15458.
- [27] 龚子珊, 蒋学慧, 杨雨, 等. 电感耦合等离子体质谱中的基质效应[J]. 分析测试学报, 2020, 39(8): 1058-1064. GONG ZS, JIANG XH, YANG Y, *et al.* Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2020, 39(8): 1058-1064.
- [28] 杨伟, 李蓉, 周美丽, 等. 半消解-电感耦合等离子体质谱法测定分心木中锰、铜、镉和钡[J]. 质谱学报, 2020, 41(3): 290-296. YANG W, LI R, ZHOU ML, *et al.* Determination of Mn, Cu, Sr and Ba in diaphragma juglandis fructus by semi-digestion-ICP-MS [J]. J Chin Mass Spectr Soc, 2020, 41(3): 290-296.
- [29] 许金媛, 熊晓辉, 吴震威, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定大米中16种稀土元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(20): 7293-7297. XU JY, XIONG XH, WU ZW, *et al.* Determination of 16 kinds of rare earth elements in rice by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(20): 7293-7297.
- [30] 成思, 温瑶, 许畅畅, 等. 崇明岛浅层地下水化学特征及其影响机制[J/OL]. 环境科学研究: 1-13. [2021-03-27]. <https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2020.09.13>. CHENG S, WEN Y, XU CC, *et al.* Hydrochemical characteristics and mechanism of shallow groundwater in Chongming island, China [J]. Res Environ Sci: 1-13. [2021-03-27]. <https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2020.09.13>.
- [31] 从婷婷, 童春富, 赵成建, 等. 崇明岛内河夏季鱼类群落组成及分布特征[J]. 生态学报, 2021, 41(5): 2067-2076. CONG TT, TONG CF, ZHAO JC, *et al.* Community composition and distribution characteristics of the fish assemblages in the rivers of Chongming island in summer [J]. Acta Ecol Sinica, 2021, 41(5): 2067-2076.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



胡桂霞, 硕士, 主管检验师, 主要研究方向为食品检验质量与安全。

E-mail: xia19860302@163.com



曹美萍, 主管检验师, 主要研究方向为食品检验质量与安全。

E-mail: xiaomeicao@163.com