

# 海参铅同位素测定及产地溯源研究

崔艳梅<sup>1,2</sup>, 姜芳<sup>1</sup>, 姜立生<sup>1</sup>, 徐英江<sup>1</sup>, 张华威<sup>2,3</sup>, 韩典峰<sup>1</sup>, 丁玉竹<sup>1</sup>,  
孙琰晴<sup>1</sup>, 刘永春<sup>1</sup>, 田秀慧<sup>1</sup>, 宫向红<sup>1</sup>, 孙利芹<sup>2\*</sup>

(1. 山东省海洋资源与环境研究院, 山东省海洋生态修复重点实验室, 烟台市海珍品质量安全控制与精深加工重点实验室, 烟台 264006; 2. 烟台大学生命科学学院, 烟台 264005; 3. 栖霞市检验检测中心, 烟台 265300)

**摘要: 目的** 基于铅同位素实现对海参的产地溯源。**方法** 海参样品经冷冻干燥、粉碎、微波消解后, 利用电感耦合等离子体-质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)对海参铅同位素进行测定, 对数据进行差异性分析, 结合主成分分析和判别分析建立锦州、烟台、霞浦3个产区底播海参的判别模型。

**结果** 调整样品消解液中总铅含量在5~20 µg/L, 采用10 µg/L的标准溶液进行交叉测量, 可对质量歧视效应进行准确修正; <sup>204</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb、<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb和<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb的日内精密度分别为0.02%、0.02%和0.01%, 日间精密度分别为0.04%、0.02%和0.01%。用此方法对生物成分分析标准物质大虾和扇贝的铅同位素进行测定, <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb和<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb的相对标准偏差小于0.1%, <sup>204</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb的相对标准偏差小于0.3%。应用此方法对取自锦州、烟台、霞浦3个海参主产区的底播海参进行铅同位素测定, 结合主成分分析和判别分析, 实现了有效区分, 判别正确率在90.0%以上。**结论** 采用本方法建立的铅同位素比值测定技术可以实现海参的产地溯源。

**关键词:** 电感耦合等离子体-质谱法; 铅同位素; 海参; 溯源

## Study on lead isotopic determination and origin traceability of sea cucumber

CUI Yan-Mei<sup>1,2</sup>, JIANG Fang<sup>1</sup>, JIANG Li-Sheng<sup>1</sup>, XU Ying-Jiang<sup>1</sup>, ZHANG Hua-Wei<sup>2,3</sup>,  
HAN Dian-Feng<sup>1</sup>, DING Yu-Zhu<sup>1</sup>, SUN Yan-Qing<sup>1</sup>, LIU Yong-Chun<sup>1</sup>,  
TIAN Xiu-Hui<sup>1</sup>, GONG Xiang-Hong<sup>1</sup>, SUN Li-Qin<sup>2\*</sup>

(1. Shandong Marine Resource and Environment Research Institute, Shandong Key Laboratory of Marine Ecological Restoration, Yantai Key Laboratory of Quality and Safety Control and Deep Processing of Marine Food, Yantai 264006, China; 2. College of Life Sciences, Yantai University, Yantai 264005, China;  
3. Qixia Inspection and Testing Center, Yantai 265300, China)

**ABSTRACT: Objective** To realize the origin traceability of sea cucumber based on lead isotopes. **Methods** After freeze-dried, pulverized, and microwave digested, the lead isotopes in sea cucumber samples were determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), the data were subjected to differential analysis, and a discriminant model was established for bottom seeding sea cucumbers by combining principal component analysis and discriminant analysis among the 3 production areas: Jinzhou, Yantai and Xiapu. **Results** The 10 µg/L standard solution for cross measurement could correct the quality discrimination effect accurately when the total lead

**基金项目:** 山东省藻类产业技术体系项目(SDAIT-26-05)、烟台市科技创新发展计划基础研究类项目(2022JCYJ035)、山东省自然科学基金面上项目(ZR2021MD046)

**Fund:** Supported by the Modern Agro-industry Technology Research System in Shandong Province (SDAIT-26-05), the Basic Research Projects of Yantai Science and Technology Innovation Development Plan (2022JCYJ035), and the Science Foundation of Shandong Province (ZR2021MD046)

\***通信作者:** 孙利芹, 博士, 教授, 主要研究方向为海洋生物功能制品绿色制造与产品研发。E-mail: sliqin2005@163.com

\***Corresponding author:** SUN Li-Qin, Ph.D, Professor, College of Life Sciences, Yantai University, Yantai 264005, China. E-mail: sliqin2005@163.com

concentration between 5–20  $\mu\text{g/L}$  in the sample solution. The intra day precisions were 0.02%, 0.02%, and 0.01% for  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , and  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , respectively, and the inter day precisions were 0.04%, 0.02%, and 0.01%, respectively. The lead isotope ratios of raw shrimp and scallop biocomponent analysis standard materials were determined according to the established method, the relative standard deviations of  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  were below 0.1%, and the relative standard deviation of  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  was below 0.3%. This method was applied to determine lead isotopes in bottom seeded sea cucumbers from 3 main production areas of sea cucumbers, Jinzhou, Yantai and Xiapu, after principal component analysis and discriminant analysis, effective discrimination was achieved with a discriminant correct rate above 90.0%. **Conclusion** The lead isotope ratio determination technique established by this method can be used to trace the origin of sea cucumber.

**KEY WORDS:** inductively coupled plasma-mass spectrometry; leadisotope; sea cucumber; traceability

## 0 引言

海参是一种生活在海底岩层或海草之间的棘皮类底栖动物, 其种类繁多, 全球共有 1100 余种, 我国共有 100 余种, 可食用的品种有梅花参、刺参、乌参、光参、瓜参、玉足参等 20 余种, 目前我国大量养殖和加工并用以食用的海参为刺参(*Stichopus japonicus*)<sup>[1-2]</sup>。海参是一种高蛋白低脂低胆固醇的健康营养食品, 且富含氨基酸、微量元素等营养成分, 还含有丰富的海参多糖、海参皂苷等生物活性物质<sup>[3-4]</sup>。有研究表明, 海参多糖、海参皂苷等成分还具有抗肿瘤、抗病毒、抗氧化、抗衰老、抗高血脂的功效<sup>[5]</sup>。

海参的营养品质, 尤其是生物活性成分及微量元素的形成受到多种因素的影响, 其中养殖方式、季节、海水等环境因子会直接或间接地对海参体内物质代谢与累积产生影响, 进而造成海参生物活性成分和矿物元素含量的差异<sup>[6]</sup>。2021 年中国海参总产量约 16 万 t, 其中山东产出 6 万 t、辽宁产出 5 万 t、福建产出 3.5 万吨 t、河北产出 1.5 万 t。不同产地的海参在市面上价格差异很大, 辽宁、烟台海参更受消费者青睐, 不法商家在利益的驱使下会伪造海参产地以获得更高的利润<sup>[7]</sup>。溯源分析可以为市场监管提供技术验证, 海参产地溯源数据库的构建、积累和完善已成为海参消费者、行业从业者 and 监管机构的共同关注的焦点<sup>[8]</sup>。DNA 分析、元素分析、稳定同位素分析及组学分析在海参的物种、产地和生产方式溯源方面都有所应用<sup>[7]</sup>, 目前, 仍然没有一项技术可以独立的完成高质量溯源, 稳定的海参产地溯源模型的构建依然需要进行探索<sup>[9]</sup>。

铅的同位素形式有  $^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$  和  $^{208}\text{Pb}$ , 相对丰度依次为 1.48%、23.6%、22.6%和 52.3%, 其中  $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$  和  $^{208}\text{Pb}$  是由  $^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$  和  $^{232}\text{Th}$  放射性衰变产生, 在研究铅稳定同位素组成时一般以  $^{206}\text{Pb}$  作为比较基础<sup>[10-12]</sup>。铅同位素在岩石风化、迁移及沉积过程中不会发生明显的分馏<sup>[13-15]</sup>, 不同的源区铅的同位素组成不同, 所以具有明显的“指纹”特征<sup>[16-18]</sup>, 在大气、土壤、沉积物的铅污染示踪方面皆有所应用<sup>[19-21]</sup>。近年来, 随着电感耦合等离子体-

质谱法 (inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS) 的不断发展<sup>[22-24]</sup>, 采用惰性碰撞气体, 降低雾化室温度, 提高了检测准确率, 达到了对铅同位素检测和农产品溯源的要求<sup>[25-28]</sup>。目前应用 ICP-MS 测定铅同位素已经实现了有机鸡<sup>[29]</sup>、有机猪<sup>[30]</sup>、烟草<sup>[31]</sup>、大米<sup>[32]</sup>、蜂蜜<sup>[33]</sup>等农产品的溯源鉴定。目前, 高精度铅同位素比值的测定方法依然是热电离质谱法 (thermal ionization mass spectrometry, TIMS) 和多接收-电感耦合等离子体-质谱法 (multi collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry, MC-ICP-MS), 虽然上述两种方法测量精度高, 但样品需要进行严格的化学处理及提纯, 制备过程烦琐, 分析时间长且仪器维护成本高, 限制了铅同位素在农产品溯源方面的广泛推广<sup>[34-36]</sup>。本研究采用 ICP-MS 对海参中铅同位素进行分析, 并对仪器操作条件进行优化, 拟建立一种基于 ICP-MS 的海参铅同位素检测方法, 通过对锦州、烟台、霞浦 3 个海参主产区的底播海参进行铅同位素测定, 结合主成分分析 (principal components analysis, PCA) 和 Fisher 判别分析 (discriminant analysis, DA) 建立海参不同产地的判别模型, 以期对海参产地溯源提供新的方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

大虾标准物质 (GBW10050)、扇贝标准物质 (GBW10024) (地球物理地球化学勘察研究所); 铅同位素标准物质 (NIST SRM 981; 美国国家标准局); 含 Ba、Bi、Ce、Co、In、Li、U 的调谐液 (1.0  $\mu\text{g/L}$ ; 美国 Thermo Scientific Fisher 公司); 铅单元标准溶液 (1000 ng/mL; 中国计量科学研究院); 浓硝酸 (优级纯; 德国默克公司); 所用水均为超纯水。

### 1.2 仪器与设备

ICAP RQ 电感耦合等离子体质谱仪 (美国 Thermo Scientific Fisher 公司); ASX560 自动进样器 (美国 Teledyne CETAC 公司); Alpha 1-4 LD 冻干机 (德国 Christ 公司); Topex-GT400 全自动微波消解平台 (上海屹尧仪器科技发展有限公司); BSA623S 电子天平 (精确至 0.001 g, 德国 Sartorius 公司);

IQ700 超纯水系统(美国 Millipore 公司)。

### 1.3 样品采集与处理

样品采集: 样品分别取自辽宁锦州、山东烟台和福建霞浦自然环境下生长的底播成体刺参, 于 2022 年春季采样, 低温运至实验室, 挑选大小相近的个体进行研究, 采集到的样品具体参数为: 锦州刺参 50 只, 体重(128±22) g; 烟台刺参 50 只, 体重(117±15) g; 霞浦刺参 50 只, 体重(1141±24) g。

样品预处理: 取海参体壁, 用超纯水冲洗表面杂质, 装入玻璃瓶中于-80℃超低温冰箱中预冷冻, 然后用冻干机冷冻干燥 96 h, 用研钵研磨, 过 150 μm 筛, 放入干燥器中保存备用。

样品消解方法: 称取 0.2 g 左右干燥并研磨后的样品于微波消解罐中, 加入 10 mL 浓硝酸, 放入全自动微波消解仪中进行消解, 消解完全后在恒温电热板 180℃赶酸至近干, 用超纯水将消解液转移至洁净的比色管中, 定容至 10 mL, 摇匀后待测。微波消解仪消解程序见表 1。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

步骤	温度/℃	保温时间/min	压力/atm
1	120	5	20
2	150	10	20
3	190	20	20

### 1.4 仪器参数

用调谐溶液对质谱进行调谐, 要求 STD 模式下  ${}^7\text{Li}>50000$  cps,  ${}^{59}\text{Co}>100000$  cps,  ${}^{115}\text{In}>220000$  cps,  ${}^{238}\text{U}>440000$  cps, 双电荷( ${}^{137}\text{Ba}^{++}$ )/( ${}^{137}\text{Ba}$ )<3%, 氧化物  ${}^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}/{}^{140}\text{Ce}<2\%$ , KED 模式下通过调节碰撞气流量, 使  ${}^{59}\text{Co}/{}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}>18$  而且  ${}^{59}\text{Co}>30000$  cps, 经优化后的仪器参数见表 2。

表 2 ICP-MS 仪器参数

Table 2 ICP-MS instrument parameters

项目	参数	项目	参数
RF 发生器功率/W	1550	氦气流量/(mL/min)	4.125
模拟电压/V	1130	雾化室温度/℃	2
脉冲电压/V	1912	采样深度/mm	5.0
冷却气流量/(L/min)	14	驻留时间/s	0.02
雾化器流量/(mL/min)	1.0	扫描次数/次	150
CCT 流量/(mL/min)	4.257	重复次数	3

### 1.5 数据处理

标准-样品-标准交叉法(standard-sample-bracketing, SSB), 用  $R$  表示铅同位素信号响应的比值, 按照公式(1)计算 SSB:

$$R_{\text{Ture, sample}} = R_{\text{NIST, cert}} \times \frac{R_{\text{measured, sample}}}{(R_{\text{NIST, before}} + R_{\text{NIST, after}}) / 2} \quad (1)$$

式中,  $R_{\text{Ture, sample}}$  为样品最终测得比值;  $R_{\text{NIST, cert}}$  为 NISTSRM981 标准比值;  $R_{\text{measured, sample}}$  为样品初始测得比值;  $R_{\text{NIST, before}}$  和  $R_{\text{NIST, after}}$  为样品测试序列之前与之后的 NISTSRM981 测得比值。

采用 Graph PAD 8.0 进行仪器精度数据分析和绘图; 采用 Excel 2016、SPSS 25.0 软件进行海参同位素数据分析及绘图; 采用 Origin 2023 进行 PCA 绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 铅同位素线性范围的确定

将 NIST SRM 981Pb 同位素标准品按 0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μg/L 的总铅质量浓度配制系列标准溶液, 经线性回归拟合, 得到其回归公式和回归系数, 如表 3 所示。在总铅含量为 0.5~100.0 μg/L 时, 各铅同位素的信号响应值与铅含量呈较好的线性关系, 可以在 0.5~100.0 μg/L 的总铅含量范围内进行 ICP-MS 仪器操作参数的优化。

表 3 Pb 同位素响应值与浓度之间的关系

Table 3 Relationship between isotope signal response value and concentration of Pb

同位素	线性回归方程	回归系数
${}^{204}\text{Pb}$	$Y=958.7X-86.729$	0.9999
${}^{206}\text{Pb}$	$Y=15748X-2470$	1.0000
${}^{207}\text{Pb}$	$Y=15651X-2858.1$	1.0000
${}^{208}\text{Pb}$	$Y=35859X-9640.8$	0.9999

### 2.2 数据采集参数的优化

在 Qtegera 软件的方法设置中, 将驻留时间设定为 0.02 s, 并且测定 10 μg/L 的 NIST SRM  ${}^{981}\text{Pb}$  的  ${}^{204}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$ 、 ${}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$ 、 ${}^{208}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$ , 在不同的扫描频率下仪器内精度的变化见图 1。经 50 次扫描, 其内精度相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)均大于 0.5%, 尤其  ${}^{204}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$  的测试内精度非常差; 当扫描次数增加到 150 次时, 可以明显提高测试内精度; 当扫描次数提高到 200 次时,  ${}^{204}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$  的平均测试内精度 RSDs 为 0.26%,  ${}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$  平均测试内精度为 0.24%,  ${}^{208}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$  平均测试内精度 RSDs 为 0.22%; 当扫描次数提高至 250 次时, 铅同位素测试内精度没有明显提高, 因此, 最后选定 200 次扫描, 使测定时间尽可能短, 而不会降低检测准确度。

### 2.3 质量歧视效应校正

ICP-MS 进行同位素分析会产生较大的质量歧视, 主要是由于等离子体光谱在截取锥面和聚焦透镜区域会产生空间电荷效应, 从而产生质量偏差, 所以必须对其进行有效的修正。在相同的仪器条件下, 可以对 NIST SRM  ${}^{981}\text{Pb}$

同位素标准溶液和样品消解液进行测定, 本研究试图利用 SSB 来简化校正流程。考虑到水产品铅浓度一般比较低, 以  $10 \mu\text{g/L}$  的 NIST SRM  $^{981}\text{Pb}$  同位素标准品为基准, 将总铅质量浓度依次为  $0.5$ 、 $1.0$ 、 $2.0$ 、 $5.0$ 、 $10.0$ 、 $15.0$ 、 $20.0 \mu\text{g/L}$  的系列标准溶液从低浓度至高浓度进行测定, 用 SSB 法进行质量偏差修正, 结果如图 2 所示。

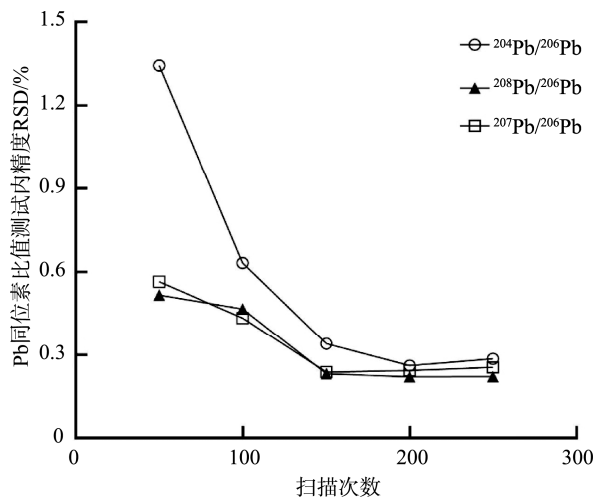


图 1 扫描次数对测量精度的影响( $n=10$ )

Fig.1 Effects of scanning times on measurement accuracy ( $n=10$ )

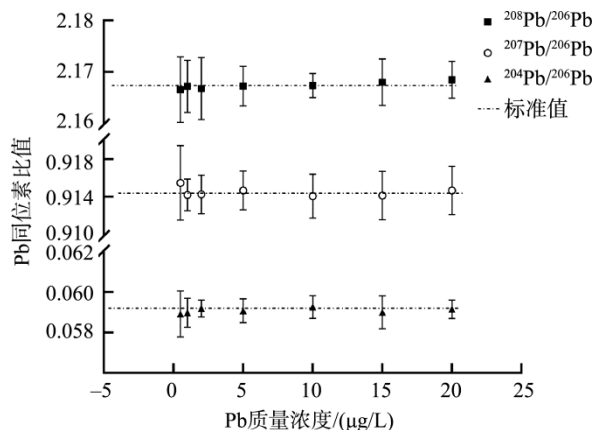


图 2 Pb 质量浓度对测试结果的影响( $n=10$ )

Fig.2 Effects of Pb concentration on the test results ( $n=10$ )

当总铅质量浓度低于  $2.0 \mu\text{g/L}$  时, 测量偏差均比较大; 当总铅质量浓度大于  $5.0 \mu\text{g/L}$  时,  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  和  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  的测量偏差值明显下降, 一直到  $20.0 \mu\text{g/L}$  都维持在较低水平; 当总铅质量浓度在  $10.0 \mu\text{g/L}$  时, 3 项同位素比值 10 次测量平均值分别为  $0.059026$ 、 $0.914392$  和  $2.167325$ , 与 NIST 官方所提供的标准值 ( $0.059042 \pm 0.000037$ )、( $0.91464 \pm 0.00033$ ) 和 ( $2.1681 \pm 0.0008$ ) 具有高度的一致性。因此, 本研究最终确定在样品测量过程中, 稀释调整样品溶液中总铅质量浓度在  $5.0 \sim 20.0 \mu\text{g/L}$  范围内, 并采用  $10.0 \mu\text{g/L}$  的 NIST SRM  $^{981}\text{Pb}$  同位素标准品溶液进行校正。

## 2.4 精密度

本研究在同一天对  $10.0 \mu\text{g/L}$  的铅同位素标准品溶液进行连续 7 次测量, 计算 RSD 来评定日内精度。2 周内测量 7 d, 每天测定 3 次, 计算 RSD 来评价日间精密度。 $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  的日内精密度分别为  $0.02\%$ 、 $0.02\%$ 、 $0.01\%$ , 日间精密度分别为  $0.04\%$ 、 $0.02\%$  和  $0.01\%$ , 表明本方法具有良好的重复性和再现性。

## 2.5 样品分析

目前, 海参并没有统一的标准物质, 因此选用水产品元素分析常用的大虾和扇贝两种标准物质对方法进行验证。高温、高压的进行微波消解后, 稀释调整消解液中总铅的含量在  $5.0 \sim 20.0 \mu\text{g/L}$ , 按本研究确定的方法重复测定 7 次, 结果见表 4。两种标准物质的总铅含量均在其标准值范围之内, 说明两种水产品标准物质在此消解条件下能够完全消解; 其中,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  和  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  的测量相对标准偏差小于  $0.1\%$ ,  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  的相对标准偏差小于  $0.3\%$ , 表明此方法具有较好的正确度和稳定性。

## 2.6 海参产地溯源

### 2.6.1 不同产地海参铅含量及铅同位素比值结果及差异分析

不同产地海参中铅同位素比值结果见表 5。烟台地区样本中的总铅含量最高, 锦州样本中的总铅含量最低, 均低于国家限量标准。 $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  和  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  值排序为锦州 > 烟台 > 霞浦,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  值排序为烟台 > 锦州 > 霞浦。3 个产地之间海参总铅含量及  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  和  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  均有显著性差异 ( $P < 0.001$ ), 适合进一步进行主成分分析及产地判别分析。

### 2.6.2 海参同位素比值的主成分分析

PCA 是将一组相关变量的观察数据线性转换为一组不相关的变量<sup>[25]</sup>。对不同产地海参的铅同位素比值进行主成分分析, 发现利用主成分分析进行降维的意义并不大,  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  和  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  的成分得分系数分别为  $0.459$ 、 $0.496$ 、 $0.333$ , 说明 3 种同位素比值综合分析更能提高判别正确率。用 3 种同位素信息绘制 PCA 散点图, 见图 3。除烟台 1 个样品、锦州 2 个样品在 95% 置信区间无统计学意义外, 其他样品在总体上呈现不同产地海参各自聚为一类, 有一定的分类趋势, 适合进一步进行聚类判别分析。

### 2.6.3 海参产地判别分析

判别分析是按照一定的分类条件建立判别函数, 从而对数据样本进行分类的统计学方法<sup>[30]</sup>。利用  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  和  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  建立 Fisher 函数(2)~(4), 对不同产地的海参进行整体判别, 整体判别结果见图 4。表 6 分类结果显示: 初始判别正确率为  $92.0\%$ , 霞浦的海参全部被正确识别, 锦州的海参有 4 个样本被错判为烟台,

表 4 两种标准物质的铅同位素测定结果(n=7)  
Table 4 Results of lead isotope determination with 2 reference materials (n=7)

标准物质	总铅含量标准值/(mg/kg)	总铅含量测定/(mg/kg)	同位素比值	本方法下最终测得值	RSDs/%
大虾	0.20±0.05	0.215±0.01	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	0.058289±0.000104	0.179
			<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	0.885556±0.000238	0.027
			<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	2.145546±0.002037	0.095
扇贝	(0.12)	0.148±0.01	<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	0.056258±0.000149	0.265
			<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	0.863517±0.000613	0.071
			<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	2.104350±0.002022	0.096

表 5 不同产地海参铅稳定同位素比值  
Table 5 Ratios of lead isotopes in sea cucumbers of different origins

项目	锦州	烟台	霞浦	P
<sup>204</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	0.058954±0.001763	0.056795±0.001146	0.055901±0.001066	<0.001
<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	0.870505±0.006464	0.862572±0.006430	0.854445±0.003327	<0.001
<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	2.108531±0.010611	2.127737±0.016842	2.081252±0.009418	<0.001
总铅含量/(mg/kg)	0.3165±0.04401	0.4249±0.03388	0.3466±0.01199	<0.001

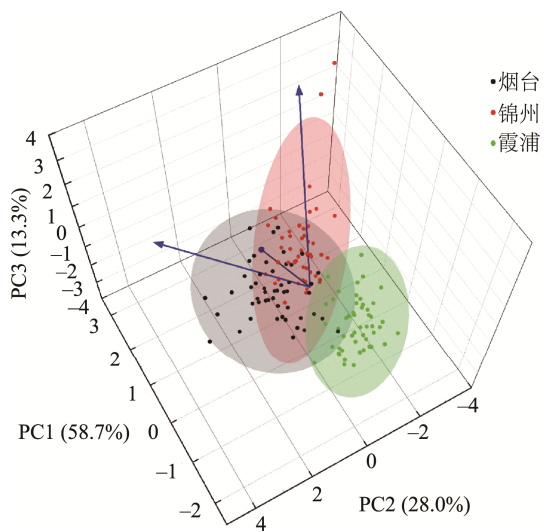


图 3 海参样本 PCA 得分图  
Fig.3 PCA scores for sea cucumber samples

烟台海参有 6 个样本被错判为锦州、2 个样本被错判为霞浦，锦州、烟台、霞浦产地海参样品的判别率分别为 92.0%、84.0%、100.0%；交叉验证分组案例中，霞浦海参的判别正确率为 100.0%，锦州和烟台海参均有误判，整体有 90.0% 的海参样本被正确分类。

$$Y_{\text{锦州}} = 24045.797^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} + 30475.663^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} + 14690.441^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} - 29462.132 \quad (2)$$

$$Y_{\text{烟台}} = 23068.755^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} + 30282.398^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} + 14792.082^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} - 29453.403 \quad (3)$$

$$Y_{\text{霞浦}} = 22556.505^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} + 29966.493^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} + 14485.290^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} - 28507.691 \quad (4)$$

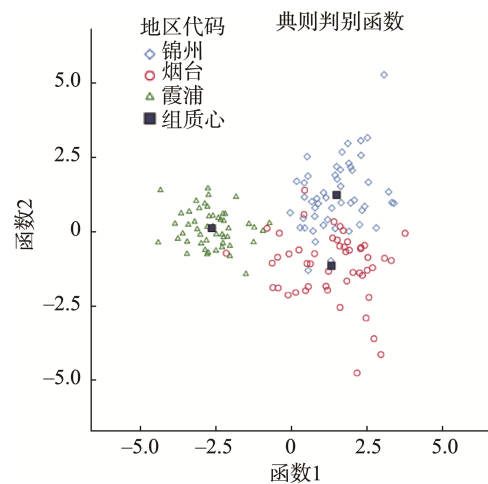


图 4 海参样本 DA 得分图  
Fig.4 DA scores for sea cucumber samples

表 6 不同产地海参稳定同位素的线性判别分析  
Table 6 Linear discriminant analysis of stable isotopes in sea cucumber of different origins

项目	类别	预测组成员			合计
		锦州	烟台	霞浦	
初始计数	锦州	46	4	0	50
	烟台	6	42	2	50
	霞浦	0	0	50	50
成功率/%		92.0	84.0	100.0	92.0 <sup>a</sup>
交叉验证计数	锦州	43	7	0	50
	烟台	6	42	2	50
	霞浦	0	0	50	50
成功率/%		86.0	84.0	100.0	90.0 <sup>b</sup>

注: <sup>a</sup> 正确地对 92.0% 的原始已分组个案进行了分类; <sup>b</sup> 正确地对 90.0% 的交叉验证分组个案进行了分类。

### 3 讨论与结论

本研究针对目前水产品中铅同位素比值测定的相关研究较少、前处理流程烦琐、仪器分析耗时较长的现状, 利用 ICP-MS 技术建立了海参中铅同位素比值的精确分析方法。结果显示: 基于海参中铅含量较低的情况, 通过调整消解溶液中总铅含量为 5.0~20.0  $\mu\text{g/L}$ , 然后用 10  $\mu\text{g/L}$  的铅同位素标准品进行交叉测定, 可以对质量歧视效应进行精确修正;  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  和  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  的测量精密度小于 0.1%,  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  的 RSDs 小于 0.3%。本方法具有良好的重复性、准确性和稳定性。应用此方法对生物成分分析标准物质大虾和扇贝的铅同位素进行了测定, 相对标准偏差均小于 0.1%, 表明用此方法可以精确地测定海参的铅同位素比值。通过对锦州、烟台、霞浦 3 个产地的海参样本的铅同位素进行测定, 确定不同产地来源的海参铅同位素呈现明显的地域性差异, 应用主成分分析和判别分析, 可以有效地将 3 个产地海参样本进行区分, 综合判别正确率在 90.0% 以上。

有研究表明, 同位素测定的 RSDs 在 0.4% 以下时表明测定结果可靠<sup>[37]</sup>, 本研究在前人的基础上建立的铅同位素 ICP-MS 测定方法, 3 种同位素比值的 RSDs 均小于 0.1%, 可为铅同位素的分析应用提供参考。由于目前研究海参中铅同位素比的报道较少, 无法与其他相关的研究成果进行对比, 但现有数据可以为今后海参中铅污染来源解析及基于铅同位素的养殖方式等溯源分析奠定一定的基础。稳定有效的溯源模型的建立需要综合极大的样本数据作为前提, 同时也需要多种溯源技术相结合才能进一步提高判别正确率<sup>[38]</sup>, 下一步在海参的产地溯源模型的建立中可以考虑将铅同位素与碳、氮稳定同位素或多元素分析相结合的方式, 以提高判别正确率。本研究所建立的海参中铅同位素测定技术具有快速、简便、准确等特点, 为建立海参的追溯模型提供了技术支持, 并为今后利用铅同位素进行其他水产品的溯源提供了新的思路。

#### 参考文献

- [1] 洪佳敏, 陈丽娇, 梁鹏, 等. 海参生物活性成分及其加工现状的研究进展[J]. 科学养鱼, 2014, (3): 75-77.  
HONG JM, CHEN LJ, LIANG P, *et al.* Research progress of bioactive components and processing status of sea cucumber [J]. *Sci Fish Farm*, 2014, (3): 75-77.
- [2] 姜森颖, 江宇豪, 唐伯平, 等. 刺参营养成分研究进展[J]. 动物营养学报, 2022, 34(3): 1361-1373.  
JIANG SH, JIANG YH, TANG BP, *et al.* Research progress of nutritional quality of *Apostichopus japonicus* [J]. *Chin J Anim Nutr*, 2022, 34(3): 1361-1373.
- [3] LI G, ZHOU Y, YANG WY, *et al.* Inhibitory effects of sulfated polysaccharides from the sea cucumber *Cucumaria frondosa* against A $\beta$ 40 aggregation and cytotoxicity [J]. *ACS Chem Neurosci*, 2021, 12(11): 1854-1859.
- [4] 田茜雯, 鞠念衡, 于双, 等. 刺参与低值海参多糖组成、结构及活性分析[J]. 食品科技, 2022, 47(5): 190-195.  
TIAN XW, JU NH, YU S, *et al.* Composition, Structure and Bioactivity of Polysaccharides from *Apostichopus japonicus* and Low-Value Sea Cucumbers [J]. *Food Sci Technol*, 2022, 47(5): 190-195.
- [5] 钟静诗, 张健, 刘芳, 等. 海参皂苷生物活性及其分子机制研究进展[J]. 食品与机械, 2021, 37(3): 180-186, 194.  
ZHONG JS, ZHANG J, LIU F, *et al.* Research progress on biological activity and molecular mechanism of sea cucumber saponins [J]. *Food Mach*, 2021, 37(3): 180-186, 194.
- [6] 姜玉山, 宋亚彩, 方玲, 等. 刺参对生境的选择性及其行为生理响应[J]. 水生生物学报, 2022, 46(6): 847-855.  
JIANG YS, SONG YC, FANG L, *et al.* Preliminary study on the selectivity, behavioral and physiological and physiological response of the sea cucumber *Apostichopus japonicus* to different habitats [J]. *Acta Hydrobiol Sin*, 2022, 46(6): 847-855.
- [7] 蒋冰雪, 张晓梅, 何晓霞, 等. 商品海参溯源分析技术研究进展[J]. 食品科学, 2021, 42(13): 309-318.  
JIANG BX, ZHANG XM, HE XX, *et al.* Recent advances in analytical techniques for the traceability of commercial sea cucumber [J]. *Food Sci*, 2021, 42(13): 309-318.
- [8] 胡冉冉, 邢冉冉, 张九凯, 等. 海参鉴别技术研究进展[J]. 食品科学, 2019, 40(7): 304-313.  
HU RR, XING RR, ZHANG JK, *et al.* Advances in identification of sea cucumber [J]. *Food Sci*, 2019, 40(7): 304-313.
- [9] 张政权, 黄冬梅, 孟宪菁, 等. 同位素比率质谱法在农产品产地溯源中的研究进展[J]. 农产品质量与安全, 2019, 98(2): 13-19.  
ZHANG ZQ, HUANG DM, MENG XJ, *et al.* Research progress of isotope ratio mass spectrometry in traceability of agricultural products [J]. *Qual Saf Agro-Prod*, 2019, 98(2): 13-19.
- [10] SCOTT SR, STANTON NV, GORSKI PR, *et al.* The effects of known exposure source on Pb isotopes in bones from Pb-dosed cows [J]. *Appl Geochem*, 2021, (121): 104699.1-104699.8.
- [11] 孙滨, 都雪利, 周影, 等. 某电解铝厂周边农田土壤和玉米中铅污染评价及同位素溯源研究[J]. 广西科学, 2019, 26(3): 347-353.  
SUN B, DOU XL, ZHOU Y, *et al.* Research on pollution assessment and pollution source of lead isotope in farmland soil and maize around an electrolytic lead factory [J]. *Guangxi Sci*, 2019, 26(3): 347-353.
- [12] PELLETIER N, CHÉTELAT J, COUSENS B, *et al.* Lead contamination from gold mining in Yellowknife Bay (Northwest Territories), reconstructed using stable lead isotopes [J]. *Environ Pollut*, 2020, 259: 113888.1-113888.10.
- [13] 金铃和. ICP-MS 测定东北黑蜂蜜和椴树蜜中矿物质元素及其在蜂蜜产地溯源中的应用研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2016.  
JIN LH. The determination of mineral elements in honey by ICP-MS and its application to discriminate northeast-china black honey and linden honey [D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2016.
- [14] 宣斌, 王济, 段志斌, 等. 铅同位素示踪土壤重金属污染源解析研究进展[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(11): 17-21.  
XUAN B, WANG J, DUAN ZB, *et al.* Advances in application of lead isotope to tracing soil heavy metal pollution [J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 40(11): 17-21.
- [15] 黄华斌, 林承奇, 杨妙峰, 等. 福建省茶园土壤-茶叶的铅含量及铅同位素示踪[J]. 地球与环境, 2018, 46(3): 219-224.  
HUANG HB, LIN CQ, YANG MF, *et al.* Lead content and isotopic tracing for soil-tea system of some tea gardens in Fujian Province, China [J]. *Earth Environ*, 2018, 46(3): 219-224.
- [16] 蔡洁燕, 龙传永, 刘移民, 等. ICP-MS 测定铅同位素比值及不同样品间铅同位素比值的比较[J]. 环境与职业医学, 2022, 39(8): 919-923.  
CAI JY, LONG CY, LIU YM, *et al.* Determination of lead isotope ratios

- by inductively coupled plasma mass spectrometry and comparison of lead isotope ratios among different samples [J]. *J Environ Occup Med*, 2022, 39(8): 919–923.
- [17] CHEEMA AI, LIU GJ, YOUSAF B, *et al.* A comprehensive review of biogeochemical distribution and fractionation of lead isotopes for source tracing in distinct interactive environmental compartments [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 719: 135658.1–135658.27.
- [18] 肖文丹, 叶雪珠, 张棋, 等. 基于稳定同位素与多元素的土壤铅污染源解析[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(5): 2319–2328.  
XIAO WD, YE XZ, ZHANG Q, *et al.* Source apportionment of lead pollution in soil based on the stable isotope and multi element characteristics [J]. *China Environ Sci*, 2021, 41(5): 2319–2328.
- [19] 洪赫阳, 田秀慧, 温丰功, 等. 利用稳定同位素进行农产品产地溯源和真伪鉴别研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(21): 6889–6897.  
HONG HY, TIAN XH, WEN FG, *et al.* Research progress in origin traceability and authenticity identification of agricultural products using stable isotope [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(21): 6889–6897.
- [20] 张慧艳, 刘诗文, 齐诗哲, 等. 食品组学技术在食品真伪鉴别和溯源方面应用进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(3): 948–955.  
ZHANG HY, LIU SW, QI SZ, *et al.* Application progress of food omics technology in food authenticity identification and traceability [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(3): 948–955.
- [21] 丁长伟, 张伟, 马雪, 等. 植物体中的碳稳定同位素分馏影响因素及在食品真实性鉴别中的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(13): 5438–5443.  
DING CW, ZHANG W, MA X, *et al.* Influencing factors and research progress of its application on the authentication of food of carbon stable isotope fractionation in plant [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(13): 5438–5443.
- [22] NAGAFUCHI O, NAKAZAWA K, SHINOZUKA K. Investigation on cause of lead contamination in irrigation reservoir under shooting range using lead isotope ratio [J]. *J Japan Soc Water Environ*, 2019, 42(1): 35–42.
- [23] MA C, LIU FY, HU B, *et al.* Quantitative analysis of lead sources in wheat tissue and grain under different lead atmospheric deposition areas [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2019, 26(36): 36710–36719.
- [24] HUANG Y, ZHANG SP, CHEN Y, *et al.* Tracing Pb and possible correlated Cd contamination in soils by using lead isotopic compositions [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 385: 121528.1–121528.9.
- [25] ZHU ZM, LI ZG, WANG SX, *et al.* Magnetic mineral constraint on lead isotope variations of coal fly ash and its implications for source discrimination [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 713: 136320.
- [26] 崔艳梅, 韩典峰, 姜芳, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定水产品中镉同位素比值[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(4): 382–388.  
CUI YM, HAN DF, JIANG F, *et al.* Determination of strontium isotope ratio in aquatic products by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Inorg Anal Chem*, 2023, 13(4): 382–388.
- [27] LANCELLOTTI L, SIGHINOLFI S, MARCHETTI A, *et al.* Use of lead isotopic ratios as geographical tracer for Lambrusco PDO wines [J]. *Molecules*, 2020, 25(7): 1641.
- [28] 陈庚超, 杨雪娇, 王静, 等. 基于稳定同位素比质谱技术的进口牛肉产地溯源技术研究[J]. *化学试剂*, 2022, 44(8): 1218–1223.  
CHEN GC, YANG XJ, WANG J, *et al.* Origin traceability of imported beef based on stable isotope ratio mass spectrometry [J]. *Chem Reag*, 2022, 44(8): 1218–1223.
- [29] 林涛, 刘兴勇, 邵金良, 等. 应用铅同位素比值和元素含量分析法识别有机鸡样品真实性[J]. *食品科学技术学报*, 2018, 36(6): 101–106.  
LIN T, LIU XY, SHAO JL, *et al.* Application of lead isotope ratio and element content for identification of organic chicken samples [J]. *J Food Sci Technol*, 2018, 36(6): 101–106.
- [30] 林涛, 刘兴勇, 杨东顺, 等. 基于铅同位素的有机猪肉溯源研究[J]. *分析试验室*, 2016, 35(3): 323–326.  
LIN T, LIU XY, YANG DS, *et al.* Study on the source of organic pork based on lead isotope [J]. *Chin J Anal Lab*, 2016, 35(3): 323–326.
- [31] 吴智威. ICP-QMS 同位素分析及其在农产品产地溯源中的应用[D]. 武汉: 中国地质大学, 2019.  
WU ZW. Isotope ratios analysis by ICP-QMS and its application for tracing geographical origins of agriculture products [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2019.
- [32] WANG JS, CHEN TJ, ZHANG WX, *et al.* Tracing the geographical origin of rice by stable isotopic analyses combined with chemometrics [J]. *Food Chem*, 2019, 313: 126093.
- [33] 徐大江, 马占峰, 高文佳, 等. 基于电感耦合等离子体质谱法测定蜂蜜同位素进行产地溯源[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(10): 4230–4236.  
XU DJ, MA ZF, GAO WJ, *et al.* Origin traceability of honey based on the determination of isotope ratios by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(10): 4230–4236.
- [34] 康绪明, 赵艳芳, 谭志军, 等. 稳定同位素技术在贝类产地溯源中的研究进展[J]. *水产科学*, 2022, 41(6): 1064–1071.  
KANG XM, ZHAO YF, TAN ZJ, *et al.* Advances in research on stable isotopes to identify geographical origins of bivalve molluscs: A review [J]. *Fish Sci*, 2022, 41(6): 1064–1071.
- [35] 庞荣丽, 王书言, 王瑞萍, 等. 同位素技术在水果及制品产地溯源中的应用研究进展[J]. *果树学报*, 2018, 35(6): 747–759.  
PANG RL, WANG SY, WANG RP, *et al.* Advancement of applied studies of isotope technique in fruits and products geographical origin traceability [J]. *J Fruit Sci*, 2018, 35(6): 747–759.
- [36] 马文娟, 刘丹妮, 杨芳, 等. 水环境中污染物同位素溯源的研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2020, 10(2): 242–250.  
MA WJ, LIU DN, YANG F, *et al.* Research progress in isotope methods for tracing contaminants in water environment [J]. *J Environ Eng Technol*, 2020, 10(2): 242–250.
- [37] ROBERTO G, CARLA C, DONALD S. A noninvasive isotopic approach to estimate the bone lead contribution to blood in children: Implications for assessing the efficacy of lead abatement [J]. *Children's Health*, 2005, 1(113): 104–110.
- [38] 区兑鹏, 张小军. 水产品溯源技术研究进展[J]. *水产科技情报*, 2021, 48(6): 342–349.  
OU DP, ZHANG XJ. Research progress on traceability technology of aquatic products [J]. *Fish Sci Technol Inf*, 2021, 48(6): 342–349.

(责任编辑: 郑丽于梦娇)

## 作者简介



崔艳梅, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: xiaolongnhappy@126.com



孙利芹, 博士, 教授, 主要研究方向为海洋生物功能制品绿色制造与产品研发。

E-mail: sliqin2005@163.com