

研究论文

南极磷虾硒及矿质营养的初步研究

朱元元^{1,2} 尹雪斌^{2,3} 周守标¹

(¹安徽师范大学生命科学院, 芜湖 241000; ²中国科学技术大学苏州研究院苏州市硒与人体健康重点实验室, 苏州 215123; ³中国科学技术大学极地环境研究室, 合肥 230026)

摘要 应用 AFS 和 ICP-AES 测定分析了南极磷虾和中国海虾样品中的硒和其他 12 种矿质元素的含量, 并做了对比研究。结果显示, 南极磷虾中含有丰富的人体必需元素, 特别是 Se、P、Mg、Zn, 其中, Se 含量范围为: 2.48—4.15 mg/kg [均值: (3.32 ± 0.73) mg/kg], 所采集样品硒含量为中国海虾硒含量的 2—5 倍。普通干燥的南极磷虾中其他矿质元素, 如 P 的平均含量为 (14.31 ± 0.45) mg/g, Mg 为 (6.18 ± 0.16) mg/g, Zn 为 (153.9 ± 5.7) mg/kg, 约为中国海虾中含量的 1.5 倍。此外, 样品中砷含量为 0.68—1.22 mg/kg, 低于国标 GB4810-94 对海产品中砷的限量要求 ≤ 2.0 mg/kg (以无机砷计)。这些结果表明南极磷虾不仅可以作为提供硒及矿质元素的一个良好的食物来源, 还可以用作饲料添加剂、食品添加剂的加工原材料。

关键词 南极磷虾 硒 矿质元素 资源利用

doi: 10.3724/SP.J.1084.2010.00135

0 引言

南极磷虾 (*Euphausia superba*) 为分布于南大洋海域的磷虾总称, 约有 7—8 种^[1]。生物量约为 6.5—10 亿吨, 南极生物资源养护委员会规定最大捕捞量 400—600 万吨, 管理性渔获量为 62 万吨^[2]。据联合国粮农组织 (FAO) 资料显示, 南极磷虾的商业捕捞量从 1973 年苏联的 2.11 万吨, 到 1981 年商业捕捞量达到最大 52.61 万吨, 之后, 由于苏联解体, 政府支持力度下降等原因, 至 1992 年产量波动在 20—40 万吨, 此后至今, 产量进一步下降, 基本保持在 10 万吨左右^[3]。目前, 在南极磷虾捕捞上, 日本、韩国和挪威三国的产量均超过 2 万吨, 占总捕捞量的近 90%, 波兰、英国、美国、乌克兰、澳大利亚和智利等其他国家均有商业捕捞, 但规模相对较小^[4]。

[收稿日期] 2009 年 12 月收到来稿, 2010 年 4 月收到修改稿。

[基金项目] 国家自然科学基金 (40601088) 资助。

[作者简介] 朱元元, 女, 1985 年出生。硕士研究生, 主要从事硒与人体健康研究。

[通讯作者] 尹雪斌, E-mail: xbyin@ustc.edu.cn。

从南极磷虾的开发历史来看,尽管磷虾作为一种战略生物资源,具有特殊重要地位,但如何成功开发南极磷虾,仍是一个世界各国亟待破解的难题。它所涉及的技术、经济和商业模式等问题尚需进一步探索。本文对南极磷虾中硒、矿质元素等进行了测定及对比分析,为南极磷虾资源的开发应用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

南极磷虾 *Euphausia superba* 由山东科芮尔生物制品有限公司提供,一种南极磷虾样品采用普通干燥方法,传统的热风干燥(Hot air-drying, AD)工艺加工制成,另一种经冷冻真空干燥(Freeze-drying, FD)加工而成。中国明对虾 *Fenneropenaeus chinensis* 产地分别为山东烟台、浙江舟山、江苏连云港,所用样品均为当地渔民捕捞后,自制晒干而成。鹰爪虾 *Trachypenaeus curvirostris* 产地为海南海口,由海南昌之茂食品有限公司提供,虾干采用普通干燥工艺加工制成。

1.2 元素测定方法

1.2.1 硒含量的测定方法

将虾样品用自来水快速冲洗,去除外在的盐分和灰尘,再用去离子水冲洗三遍,放置烘箱中 50℃ 烘干后,再将样品分为虾壳、虾肉、整体三组,绞碎,备用。每组称取 0.2 g 样品置于锥形瓶中,用 $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ (4:1;v/v) 冷消解过夜,第二天于电热板加热消解至溶液澄清时,210℃ 赶酸,待溶液冷却后加入 5 mL HCl,还原 3 h 后定容至 25 mL,用氢化物发生-原子荧光法(HG-AFS)测定硒含量。

1.2.2 矿质元素的测定方法

将整虾的肌肉绞碎混匀,备用。称取 0.2 g 样品置于锥形瓶中, $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ (4:1;v/v) 冷消解过夜,第 2 天于电热板热消解至溶液澄清时,210℃ 赶酸,定容后用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定钙(Ca)、铬(Cr)、铁(Fe)、钾(K)、镁(Mg)、锰(Mn)、钠(Na)、磷(P)、锡(Sn)、锶(Sr)、锌(Zn)等多种矿质元素^[5-6]。按同样方法消解,样品赶酸后待溶液冷却加入 5 mL HCl 及 1:1 抗坏血酸、硫脲定容后采用氢化物发生-原子荧光法(HG-AFS)进行砷含量测定。

消解过程中均采用国家生物标准物质(GBW07604)作为质量控制,设置样品空白,此方法的回收率在 85.5%—117.8%。

2 结果与分析

2.1 南极磷虾中的硒

南极磷虾样品中的硒含量如表 1 所示,虾整体的硒含量范围为:2.48—4.15 mg/kg,其中,虾肉的硒含量范围为:2.21—3.49 mg/kg,虾壳的硒含量范围为:2.90—3.95 mg/kg。南极磷虾中虾壳的硒含量较高,两种干燥方法处理的磷虾虾壳硒含量都达到了 3.0 mg/kg 以上,且略高于虾肉。这与中国科学技术大学的孙立广等^[5]在第 15 次中国南

极考察期间采集的企鹅粪土层中硒含量最高达到 50 mg/kg,判断其硒来自于磷虾的结果基本吻合。

对中国不同地区海虾样品的分析表明,采集的海虾整体的硒含量范围为:0.85—2.41 mg/kg,其中虾肉的硒含量范围为:0.74—2.44 mg/kg,虾壳的硒含量范围为:0.55—2.39 mg/kg。海虾样品的壳中硒含量均低于虾肉。

硒是人和动物体健康所必需的微量元素,是谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-Px)的重要组成部分,具有增强人体免疫功能,防癌和抗衰老等生物活性^[6-8]。人和动物体缺硒会导致克山病,大骨节病,动物的白肌病等,除此以外一些癌症,地方性甲状腺障碍等也与低硒环境密切相关^[9]。世界上有四十多个国家和地区缺硒,我国也有 2/3 的地区缺硒,其中有 1/3 的地区为严重缺硒地区。南极磷虾中硒含量是中国明对虾硒含量的 3—5 倍,是鹰爪虾中硒含量的 1 倍以上,因此,可作为补硒的一个良好食品来源和硒添加剂制作原材料。

表 1 南极磷虾和中国海虾中硒含量(mg/kg)

Table 1. The content of selenium in Antarctic krill and other shrimps (mg/kg)		
样品	硒含量范围	硒含量(均值±标准差)
南极磷虾壳-AD	3.49—3.95	3.71±0.23
南极磷虾壳-FD	2.90—3.84	3.45±0.49
南极磷虾肉-AD	2.79—3.49	3.16±0.35
南极磷虾肉-FD	2.21—2.35	2.29±0.08
南极磷虾-AD	3.75—4.15	3.97±0.20
南极磷虾-FD	2.48—2.76	2.67±0.16
中国明对虾壳-JS	0.65—0.69	0.67±0.02
中国明对虾肉-JS	0.98—1.23	1.08±0.13
中国明对虾-JS	1.00—1.03	1.01±0.02
中国明对虾壳-SD	0.80—0.89	0.83±0.05
中国明对虾肉-SD	0.98—1.02	1.00±0.02
中国明对虾-SD	1.04—1.07	1.06±0.02
中国明对虾壳-ZJ	0.55—0.63	0.60±0.04
中国明对虾肉-ZJ	0.74—0.78	0.75±0.02
中国明对虾-ZJ	0.85—0.90	0.87±0.03
鹰爪虾壳-HN	2.32—2.39	2.36±0.03
鹰爪虾肉-HN	2.39—2.44	2.42±0.03
鹰爪虾-HN	2.30—2.41	2.36±0.06
标物实测均值	0.90—0.14	0.10±0.02
标物均值	—	0.14±0.02

注:AD 为热风干燥处理的南极磷虾,FD 为冷冻真空干燥处理的南极磷虾,JS 为产地为江苏连云港的中国明对虾,SD 为产地为山东烟台的中国明对虾,ZJ 为产地为浙江舟山的中国明对虾,HN 为产地为海南海口的鹰爪虾。

2.2 南极磷虾中常量元素

南极磷虾中常量元素结果及对比如表 2 所示。由表 2 可见,南极磷虾中磷、镁含量约是中国海虾的 1.5 倍,而南极磷虾中钙含量略低于中国海虾中钙的含量。热风干燥的南极磷虾中含有大量的钾、钠矿质元素,其中钾含量高于中国海虾,钠含量高于鹰爪虾,低于中国明对虾。冷冻真空干燥的南极磷虾中钾、钠含量均低于中国海虾。从表中可知不同的干燥方法处理下的南极磷虾中元素的含量差异较大,其中热风干燥方法处理的磷虾与冷冻真空干燥法处理的磷虾相比,其磷、镁含量高 1 倍以上,钠含量可达 3 倍以上,钾含量达到了 7 倍以上,冷冻真空干燥与传统的热风干燥相比,前者更能保证样品的原有风貌,但从采集的南极磷虾样品测定结果来看,并不能从干燥方法上体现冷冻真空干燥的优势,

因文中涉及两种不同方法处理的南极磷虾,其加工工艺不同之处仅在干燥方法上,所以对于所测元素含量的差异很大程度上与样品的采集区域有关。又由于 K、Na 元素很容易来自外界环境,两种干燥方法处理的南极磷虾在这两种元素上存在较显著的差异,与样品的保鲜、储存过程也不无关联。

表 2 南极磷虾和中国海虾中常量元素的含量(mg/g)

Table 2. The content of major elements in Antarctic krill and other shrimps (mg/g)					
样品	Ca	P	K	Na	Mg
南极磷虾-AD	18.47±0.47	14.31±0.45	21.65±1.66	23.49±0.39	6.18±0.16
南极磷虾-FD	20.82±0.47	13.17±0.75	3.00±0.06	7.71±0.43	4.24±0.36
中国明对虾-JS	26.22±0.64	10.88±0.38	14.89±0.61	38.28±1.37	3.79±0.23
中国明对虾-SD	24.46±0.64	11.18±0.11	16.99±0.16	36.78±0.69	3.81±0.11
中国明对虾-ZJ	27.49±0.54	11.27±0.52	17.64±0.24	56.13±1.54	3.80±0.20
鹰爪虾-HN	28.26±2.25	14.38±0.69	11.56±0.34	12.95±0.53	4.98±0.19
标准物质实测均值	1.83%	1.62	1.68%	0.29	0.60%
标准物质均值	1.81%	1.68	1.38%	0.20	0.65%

2.3 南极磷虾中微量元素

本文测定了世界卫生组织(WHO)确定的 6 种人体必需微量元素,包括 Zn、Fe、Mn、Cr、Sn 和 Sr。南极磷虾中微量元素的含量如表 3 所示,热风干燥及冷冻真空干燥南极磷虾中 Zn 的平均含量分别为(153.9±5.7) mg/kg 和(117.0±5.65) mg/kg,是中国海虾中的 1 倍以上。南极磷虾、中国海虾中锌的含量均高于国标 GB13106-1991 对食品中锌的限量卫生标准(≤50 mg/kg,鱼类)。热风干燥的南极磷虾的铁含量要比其他样品中铁含量高 2 倍,且高于国标 GB15200-1994 对食品中铁的限量卫生标准(≤70 mg/kg,动物性罐头食品)。热风干燥的南极磷虾中其他微量元素除铁、锌外,其余与中国海虾中的差别不大。冷冻真空干燥的南极磷虾除锡外,其余测定微量元素的含量均低于中国海虾。此外,样品中只有热风干燥处理的南极磷虾及山东烟台的中国明对虾中的铬含量高于国标 GB14961-1994 对食品中铬的限量卫生标准(≤2.0mg/kg,鱼贝类)。

总体来看,热风干燥的南极磷虾中大部分测定的微量元素的含量与对比样品差别不大,冷冻真空干燥的南极磷虾中大部分测定的微量元素的含量低于对比样品。热风干燥法处理的南极磷虾与冷冻真空干燥法处理的南极磷虾样品在铁、铬、锰含量上差异显著,这与干燥器具的材料有很大的关系,也与样品采集的地点存在一定的关系。

表 3 南极磷虾和中国海虾中微量元素的含量(mg/kg)

Table 3. The content of trace elements in Antarctic krill and other shrimps (mg/kg)						
样品	Fe	Zn	Mn	Cr	Sr	Sn
南极磷虾-AD	188.8±25.2	153.9±5.7	7.20±0.32	3.94±1.68	339.6±12.7	1.51±0.45
南极磷虾-FD	54.27±1.09	117.0±5.65	2.98±0.31	1.30±0.29	360.2±24.2	1.57±0.54
中国明对虾-JS	70.33±1.72	113.6±7.3	6.46±0.40	1.77±0.22	450.4±3.77	1.28±0.42
中国明对虾-SD	105.7±1.6	112.1±5.0	4.06±0.13	3.11±0.17	343.3±3.60	1.39±0.50
中国明对虾-ZJ	72.90±1.83	112.8±4.9	5.64±0.16	1.75±0.12	405.6±35.0	1.48±0.27
鹰爪虾-HN	76.08±4.41	94.45±6.89	7.19±0.56	1.06±0.03	413.8±16.0	1.55±0.96
标准物质实测均值	229	59	43	0.51	147	1.77
标准物质均值	274	37	45	0.55	154	无

2.4 南极磷虾中的砷

海产品中砷的含量是人们十分关注的,砷及其化合物作为全球重点检测的污染物之

一,被国际癌症研究机构(IARC)证明为致癌物^[10,11]。南极磷虾中的总砷含量如表 4 所示,其砷含量不超过国标 GB4810-94 中对海产食品中砷的限量要求 $\leq 2.0\text{ mg/kg}$ (以无机砷计),反映了在这一污染指标上,南极由于水体洁净,磷虾砷含量较低,符合用于食品的要求。

表 4 南极磷虾和中国海虾中砷的含量(mg/kg)

Table 4. The content of arsenic in Antarctic krill and other shrimps (mg/kg)	
样品	As
南极磷虾-AD	0.68±0.09
南极磷虾-FD	1.22±0.01
中国明对虾-JS	0.45±0.09
中国明对虾-SD	0.39±0.07
中国明对虾-ZJ	0.36±0.10
鹰爪虾-HN	0.97±0.11
标准物质实测均值	0.30
标准物质均值	0.37

3 结论

本文详细分析了南极磷虾中 Se 和 Fe, Zn, Ca 等 13 种矿质元素含量。结果表明:所采南极磷虾中硒含量至少是对比样品的 2—5 倍,除硒之外,南极磷虾中 P, Mg, Zn 的含量也高于对比样品,其他人体必需微量元素含量与对比样品相近。南极磷虾中的铁、锌含量虽然高于国家限量卫生标准,但如作为添加剂使用,对人体的摄入量可控制在适当范围内。

北京中经纵横经济研究院在《2007—2008 年富硒农产品投资价值及可行性报告》中预测未来富硒食品和农副产品市场需求量巨大。本文研究显示南极磷虾在大部分矿质元素含量上的优势并不突出,但在硒含量上优势却是明显的。南极磷虾能够作为独特的优质动物性硒蛋白来源,食品或饲料添加高硒磷虾可以有效提高硒含量,从而增强人体(或动物)的免疫力和抗病性。因此,南极磷虾作为一种战略生物资源,在富硒食品或饲料添加剂方面具有良好的开发利用前景,但同时也要密切关注南极磷虾中氟含量方面的安全控制问题。今后有必要开展更多深入的研究和探索,需要在产品的开发形式、加工工艺等方面采用先进的技术以降低氟的含量,使南极磷虾在硒资源方面的开发与利用做到优质、安全。

参考文献

1 孙松. 南极磷虾. 世界科技研究与发展, 2002, 24(4): 57—60.

2 Commission for the conservation of Antarctic marine living resources. Report of meeting of the twenty-sixth the commission. Australia, 2007.

3 Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Review of the state of marine fisheries resources. FAO Technical paper No. 457. FAO, Rome, Italy. 2005: 1—235.

4 陈雪忠, 徐兆礼, 黄洪亮. 南极磷虾资源利用现状与中国的开发策略分析. 中国水产科学, 2009, 16(3): 451—458.

- 5 Sun L G, Xie Z Q and Zhao J L. Palaeoecology, a 3 000-year record of penguin populations. *Nature*, 2000, 407: 858.
- 6 Schwarz K and Foltz C M. Selenium as an integral part of Factor 3 against dietary necrotic liver degeneration. *J Am Chem Soci*, 1957, 79: 3292.
- 7 Rotruck J T, Pope A L, Ganther H E, et al. Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxidase. *Science*, 1973, 179: 588—590.
- 8 Maleki N, Safavi A and Doroodmand M M. Determination of selenium in water and soil by hydride generation atomic absorption spectrometry using solid reagents. *Talanta*, 2005, 66: 858—862.
- 9 Ip C. Lessons from basic research in selenium and cancer prevention. *J Nutr*, 1998, 128: 1845—1854.
- 10 International Agency for Research on Cancer (IARC). Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Some Metals and Metallic Compounds. IARC, Lyon, 1980, 23.
- 11 Pellett P L, Young V R. Nutritional Evaluation of Protein Foods. Tokyo: The United National University Press, 1980: 26—29.

A PRELIMINARY STUDY OF SELENIUM AND MINERAL ELEMENTS IN ANTARCTIC KRILL

Zhu Yuanyuan^{1, 2}, Yin Xuebin^{2, 3} and Zhou Shoubiao¹

¹ College of Life Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China;

² Advanced Laboratory of Environmental Research and Technology (ALERT), Joint Advanced Research Center, USTC-City U, Suzhou 215123, China;

³ Institute of Polar Environment, University of Science and Technology of China (USTC), Hefei 230026, China)

Abstract

The contents of selenium and mineral elements in Antarctic krill and domestic shrimp were determined by hydride generation - atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), respectively. The results showed that Antarctic krill selenium content ranged from 2.48 to 4.15 mg/kg (average value: 3.32 ± 0.73), which was 2—5 times higher than that in domestic shrimps. Meanwhile, the Antarctic krill P, Mg, and Zn was 14.31 ± 0.45 mg/g, 6.18 ± 0.16 mg/g and 153.9 ± 5.7 mg/kg, respectively, which was approximately 1.5 time higher than that in domestic shrimps. Additionally, the Antarctic krill arsenic content ranged from 0.68 to 1.22 mg/kg, which was significantly lower than the national arsenic content standard GB4810-94 for seafood (≤ 2.0 mg/kg, as inorganic arsenic). The results revealed that Antarctic krill is not only a good food source of selenium and some other mineral elements, but also can be used as the raw materials of aquaculture feedstuff selenium additives and selenium-enriched food additives for the residents in selenium deficiency areas.

Key words Antarctic krill, selenium, mineral elements, resource utilization