

南极磷虾不同部位氟形态及其分布特征

郭帆, 汪之和, 施文正*, 方兵

(上海海洋大学食品学院, 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306)

摘要: 利用连续化学-超声波浸提法, 对南极磷虾全虾、虾头、虾壳、虾肉中总氟含量以及氟的存在形态进行研究分析。结果表明: 总氟含量依次为虾壳>虾头>全虾>虾肉。不同部位不同形态氟含量以残余态最高, 其次为可交换态, 氧化态氟和有机态氟含量相对较低, 水溶态氟含量极少。由此可见, 南极磷虾中氟的形态大部分以残余态和可交换态存在。相关性分析表明: 水溶态氟与可交换态氟呈显著正相关 ($r=0.495^{**}$), 氧化态氟与残余态氟呈显著负相关 ($r=-0.254^{*}$), 有机态氟与残余态氟呈显著正相关 ($r=0.312^{*}$)。水溶态氟与南极磷虾pH值和水分含量均呈显著正相关 ($r=0.737^{**}$, $r=0.292^{*}$), 有机态氟与蛋白质含量呈显著正相关 ($r=0.324^{*}$), 残余态氟与蛋白质含量呈显著负相关 ($r=-0.366^{*}$)。本研究可为南极磷虾不同组织中氟的不同存在形态提供科学依据, 也为南极磷虾脱氟研究提供理论基础。

关键词: 南极磷虾; 氟形态; 相关性分析

Distribution Characteristics and Speciation of Fluorine in Different Parts of Antarctic Krill

GUO Fan, WANG Zhihe, SHI Wenzheng*, FANG Bing

(Shanghai Engineering Research Center of Aquatic-Product Processing and Preservation,

College of Food Sciences and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The total fluorine content and its forms in the whole body, head, shell and meat of Antarctic krill were analyzed using ultrasonic-assisted sequential extraction. The results showed that the total fluorine content in different body parts of shrimps was in the following order: shell > head > whole body > meat. For all the body parts, residual fluorine was the most abundant, followed by the exchangeable state; the contents of oxidized and organic fluorine were relatively low, and the content of water soluble fluorine was very low. Thus it was evident that fluorine in Antarctic krill mostly existed in the exchangeable and residual form. Correlation analysis showed a significantly positive correlation between water soluble fluorine and exchangeable fluorine ($r = 0.495^{**}$). Fluorine in the oxidized state was significantly and negatively correlated with residual fluoride ($r = -0.254^{*}$). Organic fluorine and residual fluorine were positively correlated ($r = 0.312^{*}$). There was also a significantly positive correlation of water soluble fluorine with pH ($r = 0.737^{**}$) and moisture content ($r = 0.292^{*}$). Organic fluorine and protein content showed a significantly positive correlation ($r = 0.324^{*}$). Residual fluoride and protein content were negatively correlated ($r = -0.366^{*}$). This study can provide a scientific basis for understanding different forms of fluoride in different parts of Antarctic krill, and also provide a theoretical basis for the defluorination of Antarctic krill.

Keywords: Antarctic krill; fluorine species; correlation analysis

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201808037

中图分类号: TS254

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2018) 08-0237-06

引文格式:

郭帆, 汪之和, 施文正, 等. 南极磷虾不同部位氟形态及其分布特征[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 237-242. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201808037. <http://www.spkx.net.cn>

GUO Fan, WANG Zhihe, SHI Wenzheng, et al. Distribution characteristics and speciation of fluorine in different parts of Antarctic krill[J]. Food Science, 2018, 39(8): 237-242. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201808037. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2017-03-21

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目 (2015BAD17B02);

国家高技术研究发展计划 (863计划) 项目 (2011AA090801); 上海市科委工程中心能力提升项目 (16DZ2280300)

第一作者简介: 郭帆 (1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水产品加工与利用。E-mail: 424336379@qq.com

*通信作者简介: 施文正 (1975—), 男, 教授, 博士, 研究方向为水产品加工与食品风味。E-mail: wzshi@shou.edu.cn

南极海域海洋生物资源十分丰富，其中南极磷虾资源储量预估计为5~10亿 t^[1]。南极磷虾营养丰富，具有很大的开发潜力，是海洋渔业捕捞最具潜力的一种渔业资源生物^[2]。但南极磷虾氟含量极高，这必然会阻碍南极磷虾产业的发展。因此，如何有效地降低南极磷虾氟含量，从而合理地开发利用南极磷虾资源已成为当今科研的首要问题^[2]。国际纯粹与应用化学联合会对化学形态分析做了定义，化学形态分析是指确定特定物质的原子和分子组成形式的过程，即指特定样品中元素的各种存在形式，包括游离态、共价结合态、络合配位态、超分子结合态等定性和定量的分析方法^[4]。1970年以来，我国的分析工作者们对氟的分析方法进行了大量研究，但主要集中在氟的定量分析上^[2]。目前，国内关于氟的赋予形态的研究仅限于土壤^[2]、环境^[2]中氟的赋存形态和迁移转化等，对南极磷虾中氟的赋予形态的研究还较少。近年来，随着研究者对氟元素形态的深入研究，人们已经逐渐了解，不同形态的氟被生物体吸收的情况不同，对生物的毒性也大不相同^[9]。仅分析南极磷虾中氟的总含量不足以说明其是否对生物体有害，也不能正确合理地评价南极磷虾的安全性^[9]。因此如何分析南极磷虾中氟的赋存形态及各形态氟的含量，已成为开发南极磷虾亟待解决的首要问题。本实验根据赵晓君等^[11]南极磷虾粉中氟形态及其分析技术中介绍的逐级化学-超声波浸提法，系统的对南极磷虾全虾、虾头、虾壳、虾肉中氟的赋予形态进行研究，将其分为水溶态氟、可交换态氟、氧化态氟、有机态氟及残余态氟，并研究了各形态氟之间的相关性，各形态氟与总氟含量以及南极磷虾基本理化性质之间的相关性，旨在为南极磷虾的开发利用提供一定的技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验所用南极磷虾虾块由辽宁省大连海洋渔业集团公司提供，2015年8月在南极海域FAO48.2区捕捞。捕捞后速冻到中心温度-20℃，并于-20℃条件下运回实验室，于-20℃冰箱保存。本实验所用南极磷虾体长5 cm左右，南极磷虾解冻后，在4℃条件下，进行虾头、虾肉和虾壳的分离，全虾、虾头、虾壳、虾肉各自随机分组装入编号为1~10的自封袋保存，各10份，共40份，每份样品量为20 g。

盐酸、乙酸钠、高氯酸、柠檬酸钠、乙酸、氟化钠、乙酸铵、盐酸羟胺、双氧水、硝酸（均为分析纯）国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

PF-1-01型离子选择电极、PHS-3C型离子计、232单

盐桥型甘汞电极 上海仪电分析仪器有限公司；BSA型分析天平 美国赛多利斯公司；Milli Q超纯水制备装置 美国Millipore公司；KQ 250-B超声波清洗器 昆山超声仪器厂；101-1AB型电热恒温干燥箱 天津市泰斯特仪器有限公司；CR-21G型高速冷冻离心机 日本Hitachi公司；KJELTECTM2300型全自动凯氏定氮仪 丹麦福斯公司。

1.3 方法

1.3.1 南极虾基本理化性质测定

pH值用PHS-3C精密酸度计测定；水分含量参照GB 5009.3—2010《食品中水分的测定》烘干称重法测定；蛋白质含量参照GB 5009.5—2010《食品中蛋白质的测定》凯氏定氮法测定。

1.3.2 不同形态氟的提取与测定

表1 不同形态氟的连续分级提取方法
Table 1 Sequential extraction procedures for fractionation of fluoride forms

氟形态	浸提液	浸提条件
水溶态氟	去离子水	70℃，超声0.5 h
可交换态氟	1 mol/L NaAc	25℃，超声0.5 h
氧化态氟	0.04 mol/L 盐酸羟胺 (pH 2)	25℃，超声1 h
有机态氟	0.02 mol/L HNO ₃ +30% H ₂ O ₂ +3.2 mol/L NH ₄ Ac	25℃，2 h
残余态氟	灰化后，加HCl	25℃，0.5 h

按文献[11]所提供的连续分级浸提方法将南极磷虾不同组织中的氟逐级提取。整虾、虾头、虾壳、虾肉各称取3.0 g置于离心管中，按表1步骤进行，料液比均为1:10 (g/mL)。当每一态浸提完毕后，8 000 r/min、4℃离心5 min，取上清液用氟离子电极法测定氟含量，残渣用去浸提液洗涤2次，合并上清液。提取流程如图1所示。

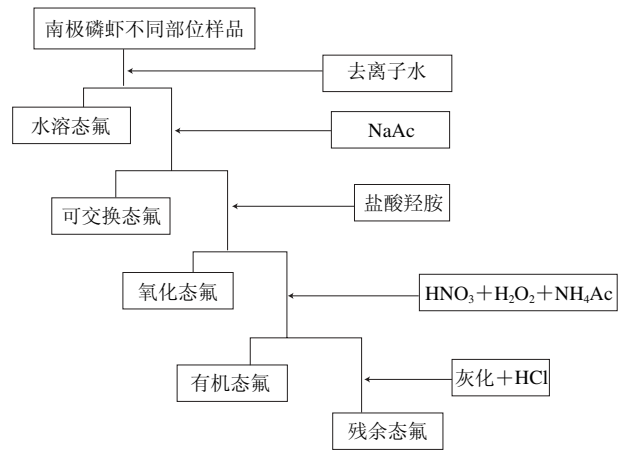


图1 连续分级浸提方法

Fig. 1 Flow chart for sequential extraction

1.4 数据处理

采用Excel 2003和SPSS Statistics 21.0软件进行处理。

2 结果与分析

2.1 南极磷虾不同部位总氟含量

南极磷虾不同部位相关理化性质见表2。

表2 南极磷虾不同部位的基本理化性质
Table 2 Physical and chemical properties of Antarctic krill

部位	pH	水分质量分数/%	蛋白质量分数/%
全虾	6.57±0.05	63.34±3.24	15.54±1.21
虾头	5.78±0.03	59.42±1.13	9.12±0.84
虾壳	6.02±0.04	52.36±2.31	7.17±0.45
虾肉	7.84±0.07	71.15±5.78	20.36±1.33

2.2 南极磷虾不同部位总氟含量

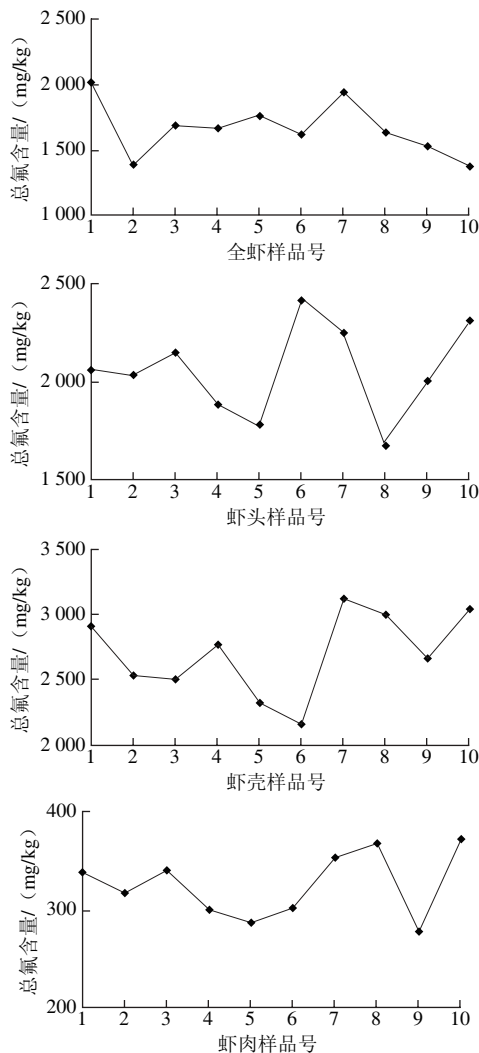


图2 南极磷虾不同部位总氟含量的比较

Fig. 2 Total fluoride contents in different parts of Antarctic krill

氟是生态系统中一种非常重要的微量元素, 过量和不足都会影响人的身体健康, 人对氟的摄取主要来自饮水和食物^[13]。作为人体所必需的微量元素, 氟元素主要以无机态和有机态形式广泛存在于自然界中^[13]。在水生动物中, 氟可以在无脊椎动物的甲壳和鱼类的骨组织中

积累^[15]。南极磷虾虽营养丰富, 但其身处南极海域, 具有富集海水中氟的特性^[16], 这使得南极磷虾中氟含量处于较高水平。如图2所示, 10个全虾样品总氟含量平均为(1 650±157) mg/kg; 10个虾头样品总氟含量平均为(2 042±201) mg/kg; 10个虾壳样品总氟含量平均为(2 687±199) mg/kg; 10个虾肉样品总氟含量平均为(325±46) mg/kg, 总氟含量依次为虾壳>虾头>全虾>虾肉, 这与施文正等^[17]研究结果一致。南极磷虾体内的氟含量很高, 但其并不是均匀分布。潘建明等^[18]提出, 南极磷虾氟含量高的主要原因是海水, 而不是食物, 南极磷虾虾壳对海水中的氟具有吸收的作用, 虾壳上丰富且极其细小的孔道是海水中的氟进入磷虾体内的途径。南极磷虾退壳后的残壳作为一种无机介质, 对海水中的氟有再吸附作用, 这使得南极磷虾甲壳中氟含量偏高, 该理论与本实验所得结果一致。Soevik等^[19]发现南极磷虾甲壳对氟的富集速度极快, 甲壳素对氟有主动吸收的功能。Yoshitomi等^[15]研究表明活的南极磷虾虾壳中的氟并不向体内软组织转移, 这也是导致虾肉中氟含量较低的原因。

2.3 南极磷虾中氟的形态及分布特征

表3 南极磷虾不同部位各形态氟的含量及其占总氟的百分比
Table 3 Fluoride species distribution in different parts of Antarctic krill

部位	水溶态氟		可交换态氟		氧化态氟		有机态氟		残余态氟	
	含量/(mg/kg)	百分比/%	含量/(mg/kg)	百分比/%	含量/(mg/kg)	百分比/%	含量/(mg/kg)	百分比/%	含量/(mg/kg)	百分比/%
全虾	20.71±1.23	1.26	462.91±12.53	28.06	358.51±17.42	21.73	266.34±12.54	16.14	541.31±47.82	32.81
虾头	18.96±1.03	0.93	514.33±31.48	25.19	376.14±21.73	18.42	394.92±33.46	19.34	737.57±52.17	36.12
虾壳	27.19±1.41	1.01	712.67±39.46	26.52	508.62±33.98	18.93	501.67±41.48	18.67	944.23±62.93	35.14
虾肉	4.63±0.32	1.42	95.14±7.38	29.26	65.35±4.85	20.11	56.13±39.56	17.28	103.79±9.79	31.93

元素的迁移性、生态有效性和毒性主要取决于形态^[21]。氟的赋存形态决定了其在南极磷虾体内的迁移性、生物可给性和最终对生态系统或生物有机体的影响^[21]。南极磷虾中存在水溶态、可交换态和难溶态等几种形态的氟。水溶态氟容易被人体吸收利用, 可交换态氟在一定条件下可用钙盐沉淀法脱除, 而人体是否能吸收难溶态氟则受到体内环境酸碱度的影响^[21]。参考赵晓君等^[21]的虾粉氟逐级提取法, 对南极磷虾中的氟进行赋存形态分析, 将其分为水溶态氟、可交换态氟、氧化态氟、有机态氟和残余态氟。其中, 水溶态氟和可交换态氟对植物、动物、微生物及人类有较高的有效性^[21]。由表3可知, 南极磷虾整虾和不同部位, 水溶态氟所占的比例均很低, 以残余态氟为主, 可交换态氟含量次之。

水溶态氟以离子或络合物形式存在于生物体内, 如 F^- 、 HF_2^- 、 $H_2F_3^-$ 、 $H_3F_4^-$ 、 AlF_6^{3-} 、 FeF_6^{3-} 等。可交换态氟是指通过静电吸引力吸附于黏粒、有机质颗粒和水合氧化物的可交换正电荷上的 F^- ^[26]。水溶态氟和可交换态氟具有较强的迁移性和转化性, 可以被生物体有效利用,

从而称之为生物有效性氟^[21]。氧化态氟是指可与铁、锰、铝的氧化物、氢氧化物、水合氧化物进行吸着作用或共沉淀的F⁻^[28]。有机态氟是指可以和有机酸发生络合作用,形成有机结合态的氟,有机态氟可使氟的生物有效性降低^[28]。残余态氟一般存在于矿质颗粒晶格内,与多种元素以复杂形式结合在一起,很难被提取,很难被生物体利用^[28]。

通过对南极磷虾不同部位氟形态进行分析,结果表明,全虾、虾头、虾壳、虾肉中,均以残余态氟所占总氟比例最高,其次为可交换态,水溶态氟占总氟比例很低。全虾中:残余态氟>可交换态氟>氧化态氟>有机态氟>水溶态氟;虾头中:残余态氟>可交换态氟>有机态氟>氧化态氟>水溶态氟。虾壳和虾肉中各形态氟占总氟比例排序与全虾中一致。本研究与赵晓君等^[11]研究的南极磷虾粉中氟形态排序(氧化态氟>有机束氟>可交换态氟>水溶态氟>残渣态氟)不同,这可能是由于虾粉在加工过程中,氟的形态发生了转化。本研究通过对南极磷虾全虾、虾头、虾壳、虾肉进行形态分析,发现水溶性氟和可交换态氟占总氟的比例依次为29.32%、26.12%、27.53%、31.68%,而不可被人体消化吸收的氧化态氟、有机态氟、残余态氟所占比例很高,均大于60%。这表明南极磷虾虽然氟含量高,但并不是所有的氟都可以被生物体有效的吸收利用。这为南极磷虾中氟的安全性评价提供理论基础。

2.3.1 水溶态氟

全虾、虾头、虾壳、虾肉中,水溶态氟的含量依次为(20.71±1.23)、(18.96±1.03)、(27.19±1.41)、(4.63±0.32) mg/kg,占总氟含量的百分比依次为1.26%、0.93%、1.01%、1.42%。磷虾不同部位水溶态氟含量占总氟含量百分比依次为:虾肉>全虾>虾壳>虾头。从含量绝对值这个角度来看,应该引起重视。但水溶态氟占总氟的比例却不高,仅为1%左右,这也表明南极磷虾中可被生物体吸收利用的氟只占总氟一小部分。虾肉中水溶态氟的比例最高,但实际含量仅有(4.63±0.32) mg/kg,这与虾肉中总氟含量低有很大的关系。

2.3.2 可交换态氟

采用1 mol/L的NaAc溶液,在25℃条件下超声0.5 h对可交换态氟进行提取,所测结果表明全虾、虾头、虾壳、虾肉中,可交换态氟占总氟含量的百分比依次为28.06%、25.19%、26.52%、29.26%,含量明显高于水溶态氟。可交换态氟占总氟含量的百分比顺序为:虾肉>全虾>虾壳>虾头。这与水溶态氟占总氟含量百分比排序完全一致。南极磷虾不同部位可交换态氟百分比差异并不大。虾肉中可交换态氟占总氟比例最高,但虾肉中

可交换态氟含量仅有(95.14±7.38) mg/kg,且可交换态氟可与钙盐发生沉淀反应,从而被脱除^[11]。

2.3.3 氧化态氟

选择还原试剂盐酸羟胺(0.04 mol/L)作为氧化态氟的浸提试剂,用HCl将盐酸羟胺溶液调pH值至2,浸提温度25℃,超声浸提时间1 h。所测结果显示,全虾、虾头、虾壳、虾肉中,氧化态氟的含量依次为(358.51±17.42)、(376.14±21.73)、(508.62±33.98)、(65.35±4.85) mg/kg,氧化态氟占总氟含量的百分比依次为21.73%、18.42%、18.93%、20.11%,高于水溶态氟但低于可交换态氟。氧化态氟占总氟含量百分比为:全虾>虾肉>虾壳>虾头。这与水溶态氟和可交换态氟百分比排序略有不同。虾壳中氧化态氟含量明显高于其余部位。

2.3.4 有机态氟

南极磷虾不同部位有机态氟含量差异显著,以虾壳中最高,其次为虾头、全虾、虾肉。由于虾壳总氟含量高,故各形态氟含量也相对偏高。但全虾、虾头、虾壳、虾肉有机态氟占总氟百分比依次为16.14%、19.34%、18.67%、17.28%,呈虾头>虾壳>虾肉>全虾的趋势。

2.3.5 残余态氟

残余态氟一般存在于矿质颗粒晶格内,很难被生物吸收而成为生物有效性氟^[20]。残余态氟在南极磷虾不同部位中含量均很高,在全虾、虾头、虾壳、虾肉中,残余态氟占总氟的比例依次为32.81%、36.12%、35.14%、31.93%,占全总氟百分比均大于30%,由表3可知,南极磷虾不同部位各形态氟含量均以残余态为最高。

2.4 氟的赋予形态相关性分析

表4 不同氟的赋予形态之间的相关性

Table 4 Correlation coefficients among various fluoride species

氟形态	水溶态氟	可交换态氟	氧化态氟	有机态氟	残余态氟
可交换态氟	0.495**				
氧化态氟	0.157	0.103			
有机态氟	-0.146	-0.056	-0.043		
残余态氟	-0.129	-0.012	-0.254*	0.312*	
总氟	0.228*	0.315*	0.120	0.078	0.762**

注:**极显著相关(P<0.01);*显著相关(P<0.05)。表5同。

由表4可知,其他形态氟与总氟之间没有确定的比例关系。水溶态氟和可交换态氟与总氟之间在0.05水平上呈显著正相关,相关系数分别为0.228、0.315。残余态氟与总氟相关系数达到0.762,在0.01水平上呈极显著相关。对各形态氟之间进行相关性分析,结果表明,水溶态氟只与可交换态氟呈极显著正相关,与氧化态氟、有机态氟、残余态氟并无显著相关性。氧化态氟与残余态氟呈显著负相关,相关系数为-0.254,有机态氟与残余态氟呈显著正相关,相关系

数为0.312。其余各形态氟之间也呈现不规律的正相关或负相关,但并无显著相关性。

2.5 氟的赋予形态与南极磷虾基本理化性质的相关性分析

表5 氟的赋予形态与理化性质的相关性
Table 5 Correlation coefficients between various fluoride forms and chemical properties of Antarctic krill

项目	pH值	水分含量	蛋白质含量
水溶态氟	0.737**	0.292*	0.028
可交换态氟	0.516**	0.101	0.095
氧化态氟	0.094	0.024	0.017
有机态氟	-0.123	-0.071	0.324*
残余态氟	-0.048	-0.062	-0.366*

由表5可知,理化性质的差异影响着氟的赋予形态。其中水溶态氟、可交换态氟与南极磷虾pH值呈极显著正相关,相关系数分别为0.737、0.516。水溶态氟与南极磷虾水分含量之间也呈显著正相关,相关系数0.292。蛋白质含量最能反应南极磷虾的营养特性,有机态氟与磷虾蛋白质含量呈显著正相关关系,残余态氟与磷虾蛋白质含量呈显著负相关。

3 结 论

采取连续化学-超声波浸提法对南极磷虾全虾、虾头、虾壳、虾肉中总氟含量以及氟的存在形态进行研究分析。结果表明,南极磷虾不同部位总氟含量高低排序为虾壳>虾头>全虾>虾肉。不同形态氟含量全虾、虾壳、虾肉中均为残余态氟>可交换态氟>氧化态氟>有机态氟>水溶态氟,只有虾头中各形态氟含量略有不同,为残余态氟>可交换态氟>有机态氟>氧化态氟>水溶态氟。南极磷虾总氟含量很高,但不同形态的氟被生物体吸收的情况不同,总氟含量并不能说明其是否对生物体有害,本研究通过对南极磷虾不同部位氟形态进行分析,发现可被人体吸收利用的水溶态氟和可交换态氟含量占总氟含量的比例较低,这为南极磷虾中氟的安全性评价提供理论依据。

相关性研究表明,水溶态氟与可交换氟、总氟呈显著正相关,可交换态氟与总氟呈显著正相关,氧化态氟与残余态氟呈显著负相关,有机态氟与残余态氟呈显著正相关,残余态氟与总氟呈极显著正相关。水溶态氟和可交换态氟与pH值呈现极显著正相关,各形态氟与水含量的相关性并不明显,仅水溶态氟与水含量呈正相关。有机态氟与蛋白质含量呈显著正相关,残余态氟与蛋白质含量呈现显著负相关。这些相关性研究可为南极磷虾中氟的不同赋存形态原因的研究提供一定的科学依据和

理论基础,对深入研究人体氟化物摄入具有一定的卫生学意义。

参考文献:

- [1] 刘勤,刘志东,陆亚男,等. 南极磷虾产品研究及发展趋势[J]. 渔业信息与战略, 2014, 29(2): 115-121. DOI:10.3969/j.issn.1004-8340.2014.02.007.
- [2] TOU J C, JACZYNSKI J, CHEN Y C. Krill for human consumption: nutritional value and potential health benefits[J]. Nutrition Review, 2007, 65(2): 63-77. DOI:10.1111/j.1753-4887.2007.tb00283.x.
- [3] SHEN X S, ZHANG H Y, LI Y L, et al. Determination of fluoride in Antarctic krill *Euphausia superba* using ion chromatography[J]. Advanced Materials Research, 2013, 842: 210-215. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.842.210.
- [4] 张晋,张妍,吴星. 天然水中重金属化学形态研究进展[J]. 现代生物医学进展, 2006, 6(5): 38-40. DOI:10.3969/j.issn.1673-6273.2006.05.015.
- [5] 易春瑶,汪丙国,靳孟贵. 水-土-植物系统中氟迁移转化规律的研究进展[J]. 安全与环境工程, 2013, 20(6): 59-64. DOI:10.3969/j.issn.1671-1556.2013.06.012.
- [6] 徐霞,应兴华,段彬伍. 食品中氟的赋存形态及其分析方法[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(9): 79-81. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.2005.09.022.
- [7] 于群英,李孝良,汪建飞,等. 安徽省土壤氟含量及其赋存特征[J]. 长江流域资源与环境, 2013, 22(7): 915-921. DOI:10.4227/201307-0915-07.
- [8] 冯福建,刘晓平,虞江萍,等. 环境样品中氟的测定[J]. 卫生研究, 2004, 33(3): 288-291. DOI:10.3969/j.issn.1000-8020.2004.03.009.
- [9] PAN J M, ZHANG H S, LIU X Y. Study on chemical forms of fluorine enrichment of Antarctic krill[J]. Acta oceanologica Sinica, 2000, 19(4): 63-71.
- [10] ZHANG L, LU X Q, WANG Z M, et al. Evaluation of the toxicity of fluorine in Antarctic krill on soft tissues of Wistar rats[J]. Advances in Polar Science, 2013, 24(2): 128-132. DOI:10.3724/SP.J.1085.2013.00128.
- [11] 赵晓君,朱兰兰,苏婧怡,等. 南极磷虾粉中氟形态及其分析技术[J]. 南方农业学报, 2012, 43(9): 1386-1390. DOI:10.3969/j.issn.2095-1191.2012.09.1386.
- [12] 王玲,黄景春,李明. 地下水中氟的赋存形态与人体负效应分析[J]. 湖南生态科学学报, 2015, 2(3): 18-22. DOI:10.3969/j.issn.1671-6361.2015.03.004.
- [13] CAMARGO J A. Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review[J]. Chemosphere, 2003, 50(3): 251-264.
- [14] HAE R J, MIN A K, YONG S S, et al. Decreasing effect of fluoride content in Antarctic krill (*Euphausia superba*) by chemical treatments[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2013, 48(6): 1252-1259. DOI:10.1111/ijfs.12084.
- [15] 刘会省,迟海,杨宪时,等. 南极大磷虾氟的研究进展与安全性评价[J]. 海洋渔业, 2013, 35(1): 117-122. DOI:10.3969/j.issn.1004-2490.2013.01.017.
- [16] 邱向乾. 南极磷虾保鲜及虾糜特性研究[D]. 上海:上海海洋大学, 2013: 26.
- [17] 施文正,邱向乾,王锡昌,等. 不同加工处理方式对南极磷虾体内氟含量的影响[J]. 水产学报, 2014, 38(7): 1034-1039. DOI:10.3724/SP.J.1231.2014.49046.
- [18] 潘建明,张海生,刘小涯. 南大洋磷虾富氟机制I. 氟的化学赋存形态研究[J]. 海洋学报, 2000, 22(2): 58-64. DOI:10.3321/j.issn.0253-4193.2000.02.008.

- [19] SOEVIK T, BRAEKKAN O R. Fluoride in Antarctic krill (*Euphausia superba*) and Atlantic krill (*Meganyctiphanes norvegica*)[J]. Journal of the Fisheries Board of Canada, 1979, 36: 1414-1416. DOI:10.1139/f79-204.
- [20] YOSHITOMI B, NAGANO I. Effect of dietary fluoride derived from Antarctic krill (*Euphausia superba*) meal on growth of yellow tail (*Seriola quinqueradiata*)[J]. Chemosphere, 2011, 86(9): 891-897. DOI:10.1016/j.chemosphere.2011.10.042.
- [21] 陈茂林, 胡忻, 王超. 我国部分城市污泥中重金属元素形态的研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(6): 1102-1105. DOI:10.3321/j.issn:1672-2043.2004.06.016.
- [22] WANG Z M, YIN X B. Comparison of the defluoridation efficiency of calcium phosphate and chitin in the exoskeleton of Antarctic krill[J]. Advances in Polar Science, 2012, 23(3): 149-154. DOI:10.3724/SP.J.1085.2012.00149.
- [23] HATTAB F N. Analytical methods for the determination of various forms of fluoride in toothpastes[J]. Journal of Dentistry, 1989, 17(2): 77-83. DOI:10.1016/0300-5712(89)90134-6.
- [24] SCHLUETER N, DURAN A, AKLIMEK J, et al. Investigation of the effect of various fluoride compounds and preparations thereof on erosive tissue loss in enamel *in vitro*[J]. Caries Research, 2009, 43(1): 10-16.
- [25] 秦樊鑫, 吴迪, 黄先飞, 等. 高氟病区茶园土壤氟形态及其分布特征[J]. 中国环境科学, 2014, 34(11): 2859-2865.
- [26] 乔沙, 伊晓云, 阮建云, 等. 茶园土壤氟的生物有效性研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(19): 11534-11538. DOI:10.3969/j.issn.0517-6611.2011.19.073.
- [27] 唐志坚, 苏庆平, 李朝华, 等. 氟的环境地球化学及形态分析[J]. 化学工程师, 2008, 31(7): 34-37. DOI:10.3969/j.issn.1002-1124.2008.07.014.
- [28] 王开勇. 添加外源物质对土壤水溶性氟的影响[D]. 贵阳: 贵州大学, 2005: 16.
- [29] LU J F, QI L N, GUO W, et al. Determination of fluoride concentration in Antarctic krill (*Euphausia superba*) using dielectric spectroscopy[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2015, 36(6): 1557-1562. DOI:10.1002/bkcs.10295.
- [30] 营浩, 张显晨, 郇红建, 等. 不同浓度柠檬酸影响茶园土壤氟释放的动力学研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(7): 1372-1378. DOI:10.11654/jaes.2014.07.017.