

不同海星中微量元素的主成分分析及聚类分析

孙杰^{1,2}, 陈发荣^{*1,2}, 韩力挥¹, 李景喜^{1,2}, 陈军辉², 郑立², 王小如²

(1. 中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 2. 国家海洋局 第一海洋研究所, 山东 青岛 266061)

摘要: 建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定海星样品中 Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cd 和 Pb 元素含量的实验方法, 对我国山东、辽宁和江苏等 7 个省份海星样品中微量元素的含量进行了测定, 并运用 SPSS11.5 对实验数据进行了主成分分析和聚类分析。结果表明海星中 Cd 和 Cr 的平均含量均超出了我国食品安全限量标准值(GB2762-2012)。通过主成分分析发现, 前 3 个主成分累积方差贡献率超过 60%, 得出 Zn、Se、Ni 和 As 为海星的特征性元素, 并且对特征性元素人体摄入量进行了初步分析。同时利用特征性元素对所测样品进行系统聚类分析, 结果发现当欧式距离为 25.0 时, 所测样品聚为海燕和海盘车两大类, 依照此类聚类分析方式, 样品还可以聚为 5 大类和 8 大类, 通过分析结果表明聚类依据大部分取决于海星的品种。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 海星; 微量元素; 主成分分析; 聚类分析

中图分类号: O 655.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2015)10—1051—06

Principal Component Analysis and Clustering Analysis of Trace Elements in Different *Astroidea*

SUN Jie^{1,2}, CHEN farong^{*1,2}, HAN Lihui¹, LI Jingxi^{1,2}, CHEN Junhui², ZHENG Li², WANG Xiaoru²

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. First Research Institute of State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China)

Abstract: The paper set up a new method to determine the concentrations of trace elements in *Starfish* samples in 7 different places. The samples digested by microwave digestion, and trace elements amounts of Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd and Pb in samples solutions were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The principal components analysis and cluster analysis of SPSS11.5 were applied to the study of experiment data. The result showed that the average concentrations of Cd and Cr in *Starfish* samples were more than those national limited values (GB2762-2012). Besides, the principal component analysis showed that three principal components accounted for more than 60%, and Zn, Se, Ni and As were characteristic elements in *Starfish* samples. In addition, It also preliminarily analyzed human intake of characteristic elements,

收稿日期: 2014-10-23

基金项目: 科技部基础性工作专项(2008FY230600); 青岛市公共领域科技支撑计划项目(12-1-3-82-jh); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(2014G13)。

* 通信作者: 陈发荣(1978—), 男, 福建龙岩人, 助理研究员, 主要从事微量元素及其形态研究。E-mail: frchen@fio.org.cn

According to those characteristic elements,the result of clustering analysis showed that the samples could be reasonably clustered into two groups,including swallow and starfish,when the Euclidean distance was 25.0. These samples could also be divided into five categories and eight categories by such analysis methods. The analyzed result showed that the clustering analysis was partly based on the difference in varieties. Therefore,it was more important to consider genetic reasons while choosing *Starfish*,The research provided the development and utilization of *Starfish* with important information.

Keywords: ICP-MS,*Asteroidea*,trace elements,principal components analysis,cluster analysis

海星属于棘皮动物门海星纲，在我国共有 100 多种海星主要分布于浙江、福建、广东和南沙群岛等沿海地区，海星作为一种中药物质具有和胃止痛、制酸和止泻等作用^[1-3]，从海星中能够分离出的化学成分主要有皂苷、多糖和胶原蛋白等，可见海星具有良好的开发价值和经济效益。众所周知，微量元素也是中药药效物质的重要组成部分，对人体内大多活性物质都具有一定的调控作用^[4]。然而微量元素含量过多也会对人体产生负面作用。目前，国内外学者对海星中微量元素的研究手段主要包括原子吸收光谱仪（AAS）^[5]和原子发射光谱仪（AES）^[6]，电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）是近些年新兴起的测试手段^[7-8]，它具有检出限低、线性范围宽、准确、快速、多元素同时分析等特点^[9-10]。

现阶段 ICP-MS 法与国家标准测定法进行反复对比测试阶段^[11]，作者应用电感耦合等离子体质谱

法（ICP-MS）测定了 7 个产地的海星中 9 种微量元素的含量，所测得元素为人们所关注的有毒元素和有益元素，并运用 SPSS11.5 对不同产地的海星中微量元素进行主成分分析和聚类分析，对 7 个产地的海星的含量差异、特征性元素和分布特征进行了研究，为 ICP-MS 作为新国家标准的制定和海星的进一步开发与研究提供了理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验样品

海星样品为各产地采购所得，实验所用海星样品的辐径均在 20~30 cm，具体信息见表 1。将所有海星样品，分别取其内质用两次蒸馏水进行清洗，在-80℃的超低温冰箱中冷冻 12 h，然后在冷冻干燥机中进行冷冻干燥 24 h，粉碎，过 80 目筛，分别装入 50 mL 的聚乙烯瓶中，放入干燥器中保存，待用。

表 1 实验所用海星样品
Table 1 Starfish samples in experiment

编号	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12
名称	窄花海星	海燕	光滑花海星	光滑花海星	光滑花海星	异色海盘车	光滑花海星	罗氏海盘车	粗钝海盘车	异色海盘车	异色海盘车	多棘海盘车
产地	海南海口	广东广州	河北秦皇岛	海南海口	江苏连云港	广西北海	广西北海	广东广州	海南海口	辽宁大连	山东青岛	山东青岛
样品数	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
采样时间	2013-04-15	2013-04-15	2013-04-15	2013-04-15	2013-04-15	2013-04-15	2031-04-15	2013-04-15	2013-04-15	2013-04-15	2013-04-02	2013-04-02

1.2 主要仪器与试剂

7500a 型电感耦合等离子体质谱仪：安捷伦公司产品；真空冷冻干燥机：LABCONCO 公司产品，MARS 微波消解仪：CEM 公司产品，Milli-Q 超纯水处理系统：Milipore 公司产品。

⁷Li、⁸⁹Y、²⁰⁵Tl、¹⁴⁰Ce 的调谐溶液：美国，安捷伦公司产品；⁶Li、⁴⁵Sc、⁷²Ge、⁸⁹Y、¹¹⁵In、¹⁵⁹Tb、²⁰⁹Bi 的内标溶液：安捷伦公司产品，使用前用质量分数 5% 的硝酸稀释到 1 mg/L。所用标准物质为国家黄鱼标准物质（GBW08573）。

1.3 仪器的工作条件

ICP-MS 工作条件:分析模式为定量分析;射频功率为 1 360 W;采样锥为铂锥;采样深度为 6.0 mm;等离子体气流量为 15.0 L/min;载气流量为 1.24 L/min;辅助气流量为 1.0 L/min;雾化室温度为 2.0 ℃;积分时间为 0.3 s;采集次数为 3 次;分析测试前用 10 μg/L 的 ^7Li 、 ^{89}Y 、 ^{205}Tl 、 ^{140}Ce 的调谐液对 ICP-MS 进行调谐,使仪器的灵敏度、双电荷、氧化物干扰、分辨率达到分析测定要求。

微波消解仪的工作条件:第一次升温到 100 ℃,升温时间为 10 min,运行功率为 800 W,100 ℃ 状态下维持时间为 5 min。第二次升温至 150 ℃,升温时间 10 min,运行功率为 800 W,150 ℃ 状态下维持时间 5 min。第三次升温至 190 ℃,升温时间为 12 min,运行功率为 800 W,190 ℃ 状态下维持 10 min。

1.4 样品中微量元素的测定

准确称量待用海星样品 0.3 g,每个样品做 3 份平行实验,分别转移到聚四氟乙烯的消解罐中,同时加入 6 mL 浓硝酸溶液并放置一夜,接着加入 2 mL 双氧水溶液放置 1 h 之后,放入微波消解仪中进行消解,并按照微波消解仪的工作条件运行。过 0.45 μm 的滤器膜,用 ICP-MS 测定,同时每批样品做 3 份空白实验和 3 份黄鱼标准样品实验。

2 结果与分析

2.1 仪器干扰校正和检出限实验

7500a 型 ICP-MS 的干扰一般包括非质谱干扰与质谱干扰,非质谱干扰由于样品的基体效应引起的,通过使用质量分数 2%的硝酸稀释 100 倍以降低样品的基体浓度和在线加入 1 μg/g 的多元素内标溶液等方法进行消除这类干扰。同时在每次分析中进行观测所有内标溶液元素的强度,如果内部标准溶液中的任何一个元素的强度降低到初始强度的 70%,必须到考虑基体效应的影响。质谱干扰一般包括同质异位素和氧化物离子等干扰以及双电荷离子干扰,实验中 ^{75}As 主要受 ^{75}Ar 的干扰、 ^{40}Ar 、 ^{38}Ar 会对 ^{78}Se 造的干扰,均可借助于 EPA200.8 干扰校对方程进行校正进行消除这类质谱干扰。

通过使用 0,0.01,0.02,0.05,0.1 μg/g 的多元素混合标准系列建立标准曲线,同时连续进样 11 次空白样品,进行方法检出限的测定(见表 2)。表 2 表明 9 种元素的线性较好,各元素测定相关性系数 $r>$

0.999 5,检出限较低。

表 2 仪器方法的检出限、线性方程、线性相关系数

Table 2 Summary of analyte masses,standard curve, LOD for study elements

元素	检出限/(μg/kg)	线性方程	相关系数
Cr	6.0	$Y=0.415\ 8X+0.800\ 4$	0.999 5
Co	0.8	$Y=4.731X+0.049\ 1$	0.999 8
Ni	2.2	$Y=1.325X+0.086\ 4$	0.999 9
As	1.6	$Y=0.371\ 3X-0.033\ 28$	0.999 6
Se	23	$Y=0.034\ 3X+0.007\ 4$	0.999 5
Pb	2.5	$Y=0.160\ 6X+0.064\ 6$	1.000 0
Zn	6.3	$Y=0.740X+0.042\ 4$	0.999 9
Cd	0.1	$Y=0.044\ 3X-0.003\ 8$	0.999 9
Cu	2.0	$Y=0.482\ 7X+0.296\ 6$	1.000 0

2.2 样品消解过程分析和准确度以及精确度实验

国内文献一直在探讨样品消解方法^[9-10],最终许多文献表明 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 为最佳体系,但是经过实验发现若同时加入 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 进行预消解,会造成 As、Se 等元素产生不同程度地损失,消解时间过短或者消解时间过程均会造成此类元素的消解不彻底或者挥发,消解方式既保证了样品消解的彻底,也避免了 As、Se 等此类元素的挥发损失。

考虑到实际样品基体的复杂性和多样性,为了验证实验方法的准确性,实验首先对国家标准黄鱼物质(GBW08573)进行测定。通过表 3 可以看出 $\text{RSD}<5\%$,标准物质的回收率为 86%~113%,说明本方法准确可靠、重现性好,可以满足海星样品中微量元素的测定。

表 3 测定国家标准物质(GBW08573)黄鱼中元素总质量分数(μg/g, $n=3$)

Table 3 Determination of total Concentration of element in National material Croaker (GBW08573) (μg/, $n=3$)

元素	测定值/(μg/g)	标准值/(μg/g)	回收率/%	RSD/%
Zn	29.69±0.32	28.80±1.40	103	1.08
Cu	1.50±0.07	1.36±0.13	113	4.97
Cr	0.37±0.01	0.43	86	2.37
Ni	1.66±0.02	1.50±0.21	110	1.37
As	5.14±0.13	5.08±0.39	101	2.59
Se	1.67±0.08	1.76±0.07	95	4.64
Pb	0.26±0.01	0.25	103	2.04
Co	0.05±0.001	0.057	90	2.97
Cd	0.016 8±0.000 2	0.015	112	1.77

2.3 样品中微量元素含量的测定

按照本次实验方法对 7 个产地 12 批海星样品

中 Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cd 和 Pb 元素的含量进行了测定,测定结果列于表 4。

表 4 海星中 9 种微量元素的测定结果 ($\mu\text{g/g}$, $n=3$)

Table 4 Determined values of 9 kinds of trace elements in starfish ($\mu\text{g/g}$, $n=3$)

($\mu\text{g/g}$)

样品	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb
H1	2.98	0.78	11.46	4.99	38.33	7.58	3.68	0.65	0.78
H2	5.79	1.38	13.82	19.26	142.83	9.32	5.82	1.53	0.95
H3	17.77	1.55	20.25	27.49	19.50	12.04	3.64	4.57	1.11
H4	9.03	1.20	15.80	23.13	21.26	10.64	2.46	2.92	0.49
H5	5.85	1.17	14.08	13.15	15.05	10.19	2.30	4.91	1.26
H6	6.94	0.63	8.98	10.07	27.97	9.73	3.57	0.36	0.60
H7	18.64	1.24	20.07	10.62	18.00	10.88	2.29	3.18	0.72
H8	12.63	0.76	12.98	29.60	78.10	7.85	4.90	0.20	0.93
H9	10.95	0.53	8.79	10.67	52.77	5.92	1.85	0.30	1.07
H10	4.79	0.66	10.07	8.52	30.27	5.17	1.69	0.50	0.73
H11	6.10	0.79	6.44	20.07	25.09	11.84	2.45	6.19	1.43
H12	5.72	0.85	6.67	16.80	25.301	5.79	1.46	3.24	1.57
平均值	8.93	0.96	12.46	16.20	41.21	8.91	3.01	2.38	0.97

从测定结果可以看出所测定的不同元素的含量相差较大,同一种元素在不同产地的海星中含量也存在着较大区别,在所测定的 9 种不同微量元素中最大质量分数平均值为 $41.21 \mu\text{g/g}$, 最小含量平均值为 $0.96 \mu\text{g/g}$ 。通过与《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB2762—2012)中重金属元素的限量值($\text{Cd} \leq 2.00 \mu\text{g/g}$, $\text{Cr} \leq 2.00 \mu\text{g/g}$, $\text{Pb} \leq 1.00 \mu\text{g/g}$)进行比较,结果表明海星中 Cd 和 Cr 的平均含量均超出限量标准值,而 Pb 元素的平均含量低于限量标准值。

2.4 主成分分析

由表 4 可见,7 个不同产地海星中微量元素的含量数据繁多且杂乱,主成分分析是在不丢掉原来主要信息的前提下,从多个指标之间的相互关系入手,利用降维的思想,将原来多个指标组合成少数指标,运用 SPSS11.5 软件对所测数据进行主成分分析,结果见表 5 和表 6。

表 5 主因子的特征值和方差贡献率

Table 5 Eigenvalues and variance of the main factors in the contribution rate

主因子数	特征值	各因子方差贡献率/%	累计方差贡献率/%
1	3.47	35.58	22.17
2	2.25	23.21	58.79
3	1.53	21.77	80.56

表 5 表明前 3 个因子的累积方差贡献率达到 80.56%, 故选定前 3 个因子对样品信息进行概括。表 6 是经方差极大法对因子载荷矩阵旋转后的结果。从表 6 可以看出主成分 1 中的 Ni 元素和主成分 2 中的 Zn、Se 元素以及主成分 3 中的 Pb 元素载荷系数较大,对其贡献较多,故可确定 Zn、Se、Ni 和 Pb 元素为海星的特征性元素。

表 6 经旋转的主成分矩阵

Table 6 Rotated principal component matrix

元素	1	2	3
Zscore(Ni)	0.938 7	0.083 2	-0.172 5
Zscore(Co)	0.806 5	0.237 0	0.295 9
Zscore(Cr)	0.776 4	-0.060 4	-0.055 2
Zscore(As)	0.753 7	0.026 4	0.379 3
Zscore(Zn)	-0.175 3	0.924 6	-0.112 9
Zscore(Se)	0.209 4	0.915 6	-0.114 5
Zscore(Cu)	0.421 0	0.478 4	0.477 0
Zscore(Pb)	-0.319 8	-0.048 8	0.860 2
Zscore(Cd)	0.381 1	-0.311 5	0.837 9

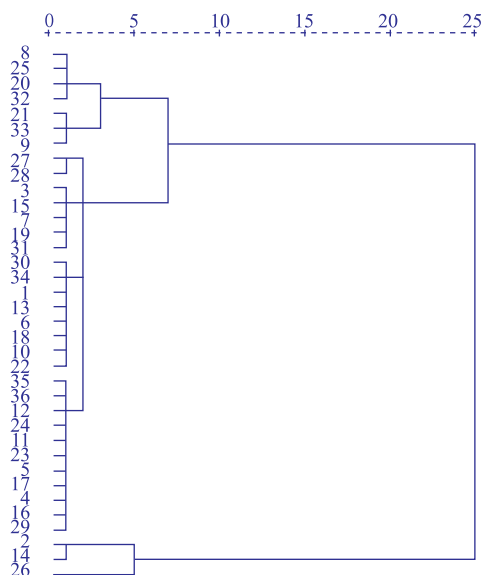
2.5 特性元素与人体摄入量的初步分析

特征元素中 Zn、Se、Ni 和 Pb 公认为人体所必需的微量元素^[12],而 As 元素被公认为有害元素。其中 Zn 元素对促进机体生长发育,维持细胞功能和调节机体免疫具有重要作用,正常成年人 Zn 元素

的摄入量约为15~20 mg,如果Zn元素摄入量不足或者缺乏,容易引起生长发育迟缓和智力发育产生障碍。Se元素既能激活细胞免疫中淋巴细胞,又能刺激免疫球蛋白及抗体产生,Se元素的日常吸收量约为50~200 μg ,如果Se元素缺乏或者过剩都会影响人体健康。Ni元素能刺激生血机和胰岛素增加,如果缺Ni容易引起皮炎和支气管炎,人体每日需要摄入Ni的量为0.6 mg左右。此外,Pb元素及其化合物皆有毒,能引起许多器官系统的紊乱,例如血液和神经系统更为突出。可导致头晕、头痛、无力、关节痛、贫血、记忆力减退神经衰弱等症状,人体Pb元素日常最高吸收量为30 μg 。

2.6 聚类分析

将所测定的样品中4种特征性元素作为变量,采用SPSS11.5统计分析软件对样品进行系统聚类分析(离差平方和法,Wards Methods),运用欧氏距离作为样品的测度,纵坐标为样品编号,具体见图1。



注:1、13和25样品号为H1种类,2、14和26为H2种类,依次类推,每种样品的数量为3。

图1 12种海星样品的聚类树状图

Fig. 1 Dendrogram of 12 species of starfish samples

参考文献:

- [1] 彭燕,黄日明,郑剑仙,等.中华疣海星的化学成分及其抗菌活性研究[J].中草药,2012,43(10):1913-1915.
PENG Yan,HUANG Riming,ZHENG Jianxian,et al. Chemical constituents from *Pentacaster chinensis* and their antibacterial activity[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*,2012,43(10):1913-1915.(in Chinese)
- [2] 滕瑜,刘从力,赵斌,等.海星黄酶解液功效的初步研究[J].中国海洋药物杂志,2012,31(4):49-50.
TENG Yu,LIU Congli,ZHAO Bing,et al. The preliminary study of the efficacy of enzymatic hydrolyzate yellow starfish[J]. *Chin J Mar Drugs*,2012,31(4):49-50. (in Chinese)

上述分类结果表明当欧式距离为25.0时,36个海星样品聚为两大类,3个广州海燕聚为一类,其余33样品聚为一类。当欧式距离为7.5时,样品聚为3大类,3个广州海燕单独聚为一类,3个海南海口的粗钝海盘车和3个广州的罗氏海盘车以及1个海南海口的窄花海星样品聚为一类,其余25个样品聚为一类。当欧氏距离为5.0时,结合海星分为海燕和海盘车两大类实际情况以及本次样品的实际情况,结果表明海燕与海盘车类的样品分离率为100%,而海燕样品内部分离率为66.67%,可以说明海燕能与海盘车类样品完全分离开。按照这类聚类分析方式,样品还可以聚为5大类和8大类,当聚为8大类时,包括了1个河北和1个海南的光滑花海星样品聚为一大类,2个河北和3个广西的光滑花海星样品聚为一大类,以上分析结果表明7个产地的海星样品聚类分析最主要的依据是品种的不同,而不是产地的原因,所以在海星的选择方面更需要考虑品种的区别。

3 结语

通过研究不同海星样品中9微量元素的含量,同时确定海星样品的特征性元素及分布特征,表明海星中Cd和Cr的平均含量均超出限量标准值,而Pb元素的平均含量低于限量标准值,通过主成分分析得出了Zn、Se、Ni和Pb为海星的特征性元素。

运用特征性元素对所测样品进行系统聚类分析,结果发现当欧式距离为25.0时,36个样品聚为海燕和海盘车两大类,依照此类分析方式,36个样品还可以聚类为5大类和8大类,聚类的最重要依据是品种的差别,为海星的进一步开发研究提供了理论依据。

- [3] 郭文场,丁向清,刘佳贺,等. 中国海星资源的种类、分布与综合利用[J]. 经济动物,2013,12(9):9-12.
GUO Wen-yang,DING Xiang-qing,LIU Jia-he,et al.The resource types,distribution and utilization of Starfish in China [J]. *Jingjia Dongwu*,2013,12(9):9-12.
- [4] 马月光, 宓佳琪, 吴新新. 不同产地延胡索中微量元素含量的主成分分析及聚类分析 [J]. 中华中医药学刊,2013,31(11): 2552-2554.
MA Yueguang,BI Jiaqi,WU Xinxin,et al. Principal component analysis and clustering analysis of the trace elements in *Corydalis* from different areas[J]. *CJTCMP*,2013,31(11):2552-2554.(in Chinese)
- [5] 宋凯,郭远明,朱敬萍. 微波消解 - 火焰原子吸收法测定海星中重金属[J]. 广州化工,2012,40(11):139-141.
SONG Kai,GUO Yuanming,ZHU Jingping. Determination of Heavy Metals in Starfish by Microwave Digestion-Flame Atomic Absorption Spectrum[J]. *Guangzhou Chemical Industry*,2012,40(11):139-141.(in Chinese)
- [6] 李华,曹吉超,张天民,等. 海星类动物的应用研究[J]. 中国海洋药物,1994,4(52):10-11.
LI Hua,CAO Jiehao,ZHANG Tianmin,et al. Studies on the application of *asterias* [J]. *Chin J Mar Drugs*,1994,4(52):10-11. (in Chinese)
- [7] 刘宏伟,谢华林,聂西度. ICP-MS 法测定苦杏仁中微量元素的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2013,33(5):1354-1356.
LIU Hongwei,XIE Hualin,NIE Xidu. Study on the determination of trace elements in bitter almond by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*,2013,33(5):1354-1356.(in Chinese)
- [8] 刘淑君,平庆杰,李菊,等. 电感耦合等离子体质谱(CIP-MS)法测定大米及米粉类食品中有害元素[J]. 食品与生物技术学报,2012,31(7):771-775.
LIU Shujun,PING Qingjie,LI Ju,et al. Determination of the harmful elements in rice and rice flour noodles by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*,2012,31(7):771-775.(in Chinese)
- [9] 王志广, 陈发荣, 郑立, 等. 普里兹湾沉积物中稀土元素的测定及其配分模式分析 [J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(7): 1950-1953.
WANG Zhiguang,CHEN Farong,ZHENG Li,et al. Determination and distribution patterns analysis of rare earth elements in sediments of Prydz Bay[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*,2012,32(7):1950-1953.(in Chinese)
- [10] 王志广, 陈发荣, 郑立, 等. 微波消解 - 电感耦合等离子体质谱同时测定普里兹湾沉积物中微量元素 [J]. 分析实验室, 2012,31(8):50-54.
WANG Zhiguang,CHEN Farong,ZHENG Li,et al. Simultaneous determination of trace elements in sediments of Prydz Bay by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*,2012,31(8):50-54.(in Chinese)
- [11] 陈国友,杜英秋,李宛,等. 应用 ICP-MS、AFS、GF-AAS 测定食品中 As、Cd、Hg、Pb 方法的对比研究[J]. 质谱学报,2009,30(4):223-228.
CHEN Guoyou,DU Yingqiu,LI Wan,et al. Method comparison to determination of As,Cd,Hg and Pb in food by ICP-MS, AFS,GF-AAS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*,2009,30(4):223-228.(in Chinese)
- [12] 黄作明,黄珣. 微量元素与人体健康[J]. 微量元素与健康研究,2010,27(6):58-62.
HUANG Zuoming,HUANG Xun. Trace elements and human health[J]. *Studies of Trace Elements and Health*,2010,27(6): 58-62.(in Chinese)