

综述

海产品中砷的形态分析现状

张文德

(河北省唐山市疾病预防控制中心,唐山 063000)

摘要:为正确认识海产品中无机砷的来源,科学评价产品质量,介绍了海洋生物中砷的存在形式、化学形态、背景值、无机砷的测定及存在的问题。为修订海产品中无机砷的测定方法提供参考。

关键词:砷;海味;背景值;化学;分析;食品;安全管理

Arsenic Speciation and Food Safety in Seafoods

ZHANG Wen-de

(Tangshan Municipal Center for Disease Control and Prevention, Hebei Tangshan 063000, China)

Abstract: To accurately understand the inorganic arsenic origin in seafoods and scientifically appraise the quality of seafood products, some problems on arsenic chemical and speciation form, background value, inorganic arsenic and determination of arsenic in marine organisms were discussed. References were provided for determination of inorganic arsenic in seafoods.

Key word: Arsenic; Seafood; Background Value; Chemistry, Analytical; Food; Safety Management

最近,有关部门从紫菜、海带、秋刀鱼等海产品中检出无机砷严重超标问题再次引起人们对食品安全的广泛关注。食用历史悠久的海产品被列入有毒物质的“黑名单”并且遭到封杀,让人们食品安全行为存有众多的疑虑,有的怀疑海洋受到了污染,有的怀疑食品加工环节出了问题,甚至对食品卫生标准产生质疑,等等。为了正确认识海产品中无机砷的来源,科学评价产品质量,确保食品安全,本文对海洋生物中砷的存在形式、化学形态、无机砷测定方法及存在的问题等进行讨论。

1 砷的存在形式

砷在自然界分布广泛,其毒性和生物化学循环与化学形态密切相关。1926年Chapman^[1]最早从牡蛎和虾中分别检出310 mg/kg和174 mg/kg砷。后来陆续从鱼、甲壳类、贝类、软体动物、海藻类等多种海洋生物中检出2~1 000 mg/kg以上的砷^[2~5],这些研究由于长期以海产品为生的人们没有发生砷中毒成为当时不可思议的事情。1969年Lunde采用离子

交换法,在盐酸条件下通过蒸馏分离了有机砷和无机砷,并阐明了海洋生物中大部分砷呈有机态。几十年研究成果确认海洋生物中的砷主要是毒性很小的有机砷。这个结论对一直以总砷含量评价砷的毒性及食品安全行为无疑是一个挑战。

表1^[6]列出了海洋生物中无机砷和有机砷的存在形式与分布。可见,鱼类及软体动物中主要为有机态砷,有机态砷又分为水溶性砷和脂溶性砷,水溶性砷高于脂溶性砷,其中有机态砷约占总砷含量的80%以上。鱼类中水溶性砷不同于汞、镉、铜等重金属,这些重金属在生物体内容易与蛋白质结合,砷几乎不与蛋白结合。因此,鱼类中砷以小分子量的水溶性砷存在较多。海藻类生物也都以有机态砷为主。

1982年我国“食品污染协作组”的调查资料显示^[7],梭子蟹和海虾平均总砷含量分别为65.9 mg/kg、26.2 mg/kg(干重计),无机砷平均含量分别为0.53 mg/kg、0.34 mg/kg,分别占总砷的0.81%、1.30%,说明绝大部分都是有机砷。后来杨慧芬等^[8]对甲壳类、海鱼和藻类中砷的形态作了分析,结果,有机砷分别

D(ed) Food Chemical Risk Analysis. Chapman and Hall, London, 1997, 87-108.

[13] MENSINK R P, ARO A, DEN HOND E, et al. PASSCLAIM—Diet-related cardiovascular disease[J]. Eur J Nutr, 2003, 42(Suppl 1): 6-27.

[14] CUMMINGS J H, ANTOINE J-M, AZPIROZ F, et al. PASSCLAIM—Gut health and immunity[J]. Eur J Nutr, 2004, 43(Suppl 2): 118-173.

[收稿日期:2006-11-30]

中图分类号:R15;D95 文献标识码:E 文章编号:1004-8456(2007)04-342-04

作者简介:张文德 男 主任技师



表1 海洋生物中各种形态砷的含量(以干重计)

	μg/g						有机砷占总砷 (%)
	无机砷			有机砷			
	总砷	三价砷	五价砷	有机态	水溶性	脂溶性	
黄盖鲽	36.0	0.00	0.00	34.2	34.4	0.22	95.0
鲱鱼	5.0	0.05	0.12	4.2	4.2	0.24	84.0
黄鲈	25.6	0.00	0.06	24.0	24.3	0.18	93.8
鲑鱼	5.4	0.00	0.00	5.1	4.6	0.54	94.4
秋刀鱼	5.5	0.05	0.17	4.8	5.1	0.31	87.2
沙丁鱼	17.3	0.00	0.28	15.0	15.1	0.23	86.7
海鞘	25.0	0.00	0.05	24.3	17.3	7.6	97.2
刺参	12.4	0.00	0.10	11.3	7.2	1.0	91.1
紫海胆	7.3 ^a	0.16 ^a	0.22 ^a	7.0 ^a	5.1 ^a	1.8 ^a	95.9
大虾	41.3	0.00	0.00	39.2	39.8	1.0	94.9
樱虾	7.6	0.07	0.00	7.2	6.0	1.0	94.7
海螺	15.0	0.00	0.02	14.1	9.0	4.9	94.0
蛤仔	17.5	0.04	0.01	15.9	11.7	5.0	90.9
水章鱼	49.0	0.00	0.00	48.8	47.3	0.20	99.6
乌贼	17.2	0.00	0.00	16.1	15.9	0.22	93.6
围沙蚕	5.1	0.00	0.00	5.1	3.3	1.5	100.0
洋栖菜	61.3		36.7 ^b	15.2			24.8
海带	25.4		0.8 ^b	20.2			79.5
裙带菜	8.3		0.6 ^b	6.5			78.3

注:a以湿重计;b三价砷+五价砷。

占总砷的99%、99%和70%以上。这些数据基本与国外的结果(表1)相吻合,并为后来我国制订食品中无机砷的卫生标准提供了科学依据。

2 砷的化学形态

1977年由Edmonds等^[9]从龙虾中分离出水溶性砷化合物,并经过离子交换及薄层色谱法(TLC)精制,用核磁共振(NMR)及X线衍射测定,确定为砷甜菜碱(Arsenobetaine)。到目前已从海产品中确定出还有砷胆碱(Arsenocholine)、三甲基氧化砷(Trimethylarsine oxide)、四甲基砷离子(Tetramethylarsonium ion)、砷糖(Arsenosugars)、砷脂(Arsenolipid)、二甲基砷酸(Dimethylarsinic acid)7种化合物。其中砷糖有(As⁻ ~ As⁻)6种结构不同的衍生物形式,见图1。这些有机砷除砷脂外,全部是水溶性的,并呈甲基化形式存在。

2.1 砷甜菜碱(AsB) AsB在海洋无脊椎动物和脊椎动物中普遍存在,如:鲨鱼、鲽鱼、海鞘、海胆、海星、海参、虾、蟹、乌贼、章鱼、贝类、海葵、海绵动物等。这是海洋动物体内目前所发现的最主要的砷形态,通常占可提取砷的80%,浓度约为1~300 μg/g(以干重计)^[10,11]。但在海藻类中尚未发现AsB。

Edmonds等^[12]推测AsB的来源与砷糖有关。认为在海底及暗处的厌氧条件下,藻类中的砷糖可分解为二甲氧基砷乙醇(Dimethoxarsylethanol)。一种途径二甲氧基砷乙醇还原甲基化生成砷胆碱(AsC),AsC进一步被氧化成AsB。另一种途径二甲氧基砷乙醇先被氧化为二甲基氧砷乙酸,二甲氧基砷乙酸被还原甲基化生成AsB。目前这种推测由于缺

乏实验数据的支持而受到怀疑,以后借助分析技术的进展,新的砷形态和中间代谢产物有可能被鉴定,将有助于更好地理解砷的转化过程。

2.2 砷胆碱(AsC) AsC是AsB的还原形式。有人推测海洋动物体内AsB能被还原成胆碱或胆碱被氧化成AsB,如这种推测成立的话,海洋动物体内AsC的分布也应该很广泛的。可是,现在从海洋动物体内鉴定存在的AsC并不多。有人^[13,14]用TLC、电泳法和MS、HPLC和MS法等从虾中鉴定出AsC。而有些报道^[15]均未检出AsC。最近报道陆生生物体内也可以检出AsC,并且在某些物种体内还可能是主要形式。AsC有可能是砷甜菜碱的前体化合物^[11]。

2.3 三甲基氧化砷(TMAO) Norin等^[16]用重氢化的TMAO作内标,还原气相色谱/质谱法从多种鱼类中检出了TMAO。新鲜鱼中TMAO含量较低,仅占总砷10%以下,但经过冷冻,TMAO浓度会大量增加,能达到总砷的40%,推测原因可能与AsB有关,也可能是单甲基砷和DMA形成过程中的代谢产物^[17]。

2.4 四甲基砷离子(TMA⁺) 最早Shiomi^[18]用HPLC-ICP法从文蛤鳃中分离出碱性比AsB还强的未知物质,这种未知物质后来被确定为TMA⁺。以后在扇贝、海葵等中也有发现。

TMA⁺的结构与贝类毒素中的四甲胺相似。经小鼠LD₅₀试验,TMA⁺为0.89 g/kg,其毒性比DMA(1.2 g/kg)大,为四甲胺的1/20以下,四甲胺人的中毒剂量为350~450 mg/kg,而目前海产品中检出TMA⁺的最大量也只在10~20 mg/kg,因此认为由

表 2 海洋生物中砷的存在形式

砷的形态结构	名称	存在
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{As}^+-\text{CH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	砷甜菜碱 (AsB)	鱼、节足动物、软体动物。
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{As}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	砷胆碱 (AsC)	虾类。
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{As}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	三甲基氧化砷 (TMAO)	鱼、海螺。
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{As}^+-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	四甲基砷离子 (TMA ⁺)	贝类、海葵等。
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	二甲基砷酸 (DMA)	绿藻:海松。
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{As}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{R}_1 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{R}_2 \end{array}$	砷糖 (Arsenosugars)	褐藻:昆布、海带、裙带菜、洋栖菜、石枝藻等。 红藻:紫菜。
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	As -	
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{O}^- \end{array}$	As -	
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{SO}_3^- \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OSO}_3^- \end{array}$	As -	
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{SO}_3^- \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{SO}_3^- \end{array}$	As -	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{As}^+-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OSO}_3^- \end{array}$	砷糖 (As -) (Arsenosugars)	褐藻:海珍珠花。
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{As}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{R} \\ \\ \text{O}^- \end{array}$	砷脂 (Arsenolipid)	褐藻:裙带菜。
$\text{R} = \text{OCO}(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$		

TMA⁺ 引发食物中毒的可能性很小^[8]。

2.5 砷糖 (Arsenosugars) 藻类中的有机砷主要以砷糖形式存在。Edmonds 等^[19] 最早从褐藻中发现了三种水溶性砷化合物,经色谱分离、元素分析、NMR 等测定,确定砷糖为 As - 、As - 、As - 三种衍生物。吉田等^[20] 对海带中砷的形态作了研究,用水 + 甲醇 (4 + 1) 提取,结果 90% 以上都是有机砷。至目前发现^[8,21] 海藻中砷糖的 6 种衍生物中,昆布、裙带菜及海带为 As - 、As - 、As - ; 洋栖菜为 As - 、As - 、As - 、As - ; 海珍珠花为 As - 、As - 、As - 、As - ; 石枝藻为 As - 、As -

、As - 、As - ; 紫菜和海松为 As - 、As - 。其中为 As - 、As - 、As - 、As - 是砷糖的还含硫酸盐 (SO₃⁻ 或 SO₄⁻) ;As - 的砷糖含有磷酸基。紫菜中未检出砷酸 (Arsenic acid) 和 DMA。紫菜和海松中均未检出含硫砷糖。As - ~ As - 的砷糖全部为二甲基化合物,只有海珍珠花检出微量的 As - 砷糖为三甲基化合物。

最近在一些海洋动物、淡水藻类和植物以及陆生生物体内也发现了砷糖^[17]。砷糖是目前发现的藻类生物合成中结构最为复杂的水溶性砷化合物,至今仍不完全清楚藻类为什么从海水中吸收砷酸盐

然后转化为砷糖。砷糖基本属于无毒物质,文献[22]用合成的砷糖[1-(2,3-dihydroxypropyl)-5-deoxyribose]-dimethylarsine oxide]做动物试验,结果,LD值为2 mg/mL,相当于亚砷酸钠的1/2 800,砷酸钠的1/300。砷糖在人体内主要代谢物为DMA,海带中砷糖的80.3%以DMA形式、紫菜中砷糖的42.6%以DMA形式及10.8%一甲基砷酸(MMAA)形式排出体外^[23]。文献[24]研究人体代谢海带的情况,尿中排出的砷化合物存在DMA。

2.6 砷脂(Arsenolipid) 脂溶性砷的研究较少。其色谱行为类似磷脂,有人推测为磷脂酰胆碱,有人认为砷脂是一种极性比较高的物质。1988年Morita等^[25]确定从裙带菜中分离出的砷脂为甘油磷脂。裙带菜中的水溶性砷脂已确定为砷糖-b位与2个脂肪酸(主要是棕榈酸)结合形成的脂类。但是,这种砷脂在海洋动物中是否存在还不清楚。

2.7 二甲基砷酸(DMA) Jin等^[26]曾从海松中分离出砷糖和DMA,这是迄今在海洋动物中检出的惟一实例。以前有报道洋栖菜中含DMA,后来被否定了,原因是砷糖在一定pH下可以水解,是人为造成的。

2.8 无机砷(Inorganic arsenic) 海洋生物体内的无机砷含量极低(见表1)。早期研究对洋栖菜中砷的形态曾有不同的报道,安达等^[27]用凝胶过滤法没有检出无机砷,全部为分子量200~1 500的有机砷化合物。田川等^[28]利用离子交换树脂分离,检出几乎全是无机砷。山内等^[29]先将无机砷和有机砷进行还原,然后利用其沸点差分别进行定量,结果检出80%以上都是无机砷。1981年福井等^[23]将洋栖菜、海带、虾和小鲈鱼样品用蒸馏水温浸提取,二巯基丙醇衍生化,用GC-ECD测定,结果海带、虾和小鲈鱼中无机砷分别仅占总砷的0.8%、0.4%和0.03%,但洋栖菜中无机砷却占总砷的82.6%。后来试验证明洋栖菜中大量无机砷起因于有机砷的水解,洋栖菜中的砷糖不仅在盐酸(pH=2)条件下容易水解为无机砷和糖,即使用盐酸调成接近胃液的酸度(pH=2),在室温下放置10 min,同样被水解生成无机砷。有意思的是,对同是藻类的海带,用2 mol/L HCl处理却没有发现这种水解现象,由此说明既是同属藻类物质,砷糖的理化性质也是不一样的。

Wei等^[30]探讨了海藻类在烹调过程中砷糖的变化,以评价进食海藻类食品的安全性。结果发现,在中性条件下,紫菜中的砷糖温度加热至100℃也没有发生显著变化,但是,当在0.1 mol/L HCl及0.5 mol/L HCl条件下加热时,砷糖分别在温度大于50℃和15 min时就开始分解了,说明在酸性条件下砷糖是不稳定的。

3 近年我国海产品中砷的形态分析状况

我国学者韦超等^[31]对中国海产品中砷的形态进行了分析。总砷测定,样品采用HNO₃-H₂O₂-微波消解,用ICP-MS测定。有机砷测定,用10 ml 甲醇+水(1+1)混合溶剂超声波提取10 min,离心,提取物于30℃水浴蒸干,水定容后通过阴、阳离子树脂交换,用HPLC-ICP-MS和ES-MS-MS(SIM)做砷的形态分析,结果见表3。

从表3可以看出,海产品中主要是有机砷,而无机砷含量极低。鱼贝类中有机砷的萃取率占总砷的61%~91%,萃取液中无机砷含量仅占总萃取砷的0.3%~1.7%。所有鱼类中均检出AsB,个别样品检出DMA、砷糖(As-);虾检出AsB和砷糖(As-),其中一种虾还同时检出DMA;蟹类只检出AsB;双壳类牡蛎检出DMA、AsB、砷糖(As-)、砷糖(As-),蛤、贻贝均检出了AsB、砷糖(As-)、砷糖(As-);红藻中只检出砷糖(As-、砷糖As-),含量占总砷的90%~96%,两种砷糖总和占有有机砷的99.9%~100.0%,没有检出无机砷。结果与Maher^[32]及表1中数据基本相吻合。说明萃取过程中没有对有机砷产生分解和影响,结果比较可信。也说明了近年我国海产品中的无机砷含量符合《食品污染物限量》GB 2762—2005规定的要求,食用是安全的。这与媒体炒作的“严重超标”的说法相距甚远。

4 海产品中无机砷的测定及存在问题

海产品中无机砷的测定方法很多,但从测定方法上可以归纳为直接法和间接法。

直接法 试样处理有盐酸浸泡直接提取法,蒸馏法或减压蒸馏法,溶剂萃取及反萃取法等^[32,33],提取的无机砷均可以用氢化物原子吸收法或原子荧光法、ICP-MS法、衍生GC法、银盐法等进行测定。国标《无机砷的测定》GB/T 5009.11—2003中推荐盐酸浸泡提取-原子荧光法。目前国内发表形态砷测定的大多数论文中,采用原子荧光法的占多数^[18,35,36],其次有ICP-AES法^[37]、HPLC-ICP-MS法^[38]、流动注射氢化物原子吸收法^[39]、衍生毛细管GC法^[40]、酸浸提-银盐法^[41]等。直接法操作相对简单,但关键技术是在提取无机砷过程中如何避免试样中的有机砷被水解破坏。要特别关注海藻类试样。如果这点被忽略了,即使用再好的分析仪器测定,也不可能得出准确的结果。

间接法 试样用有机溶剂(甲醇-水、甲醇-三氯甲烷等)萃取有机砷。先进行砷的形态分离测定,然后通过测定总砷与形态有机砷的含量之差,计算出无机砷含量。该法的提取过程中,由于使用了有

表3 我国沿海鱼贝藻类中砷的形态分析结果

	总砷	萃取的总砷	DMA	AsB	砷糖 (As -)	砷糖 (As -)	未知砷	萃取液中的 无机砷
颌针鱼 1	0.86 ±0.03	0.74 ±0.02	LOD	0.73 ±0.02	LOD	LOD	LOD	0.011 ±0.002
颌针鱼 2	0.57 ±0.03	0.48 ±0.02	LOD	0.47 ±0.02	LOD	LOD	LOD	0.007 ±0.001
金枪鱼	2.38 ±0.08	1.74 ±0.07	LOD	1.73 ±0.07	LOD	LOD	LOD	0.014 ±0.002
平鱼	0.32 ±0.01	0.27 ±0.01	LOD	0.26 ±0.01	LOD	LOD	LOD	0.003 ±0.001
带鱼	0.75 ±0.03	0.53 ±0.03	LOD	0.52 ±0.03	LOD	LOD	LOD	0.009 ±0.001
海鲷	0.26 ±0.01	0.18 ±0.01	0.045 ±0.003	0.13 ±0.01	LOD	LOD	LOD	0.003 ±0.001
鳕鱼	0.83 ±0.02	0.63 ±0.02	LOD	0.62 ±0.02	LOD	LOD	LOD	0.007 ±0.001
沙丁鱼	0.64 ±0.03	0.39 ±0.02	LOD	0.38 ±0.02	LOD	LOD	LOD	0.006 ±0.001
鱿鱼 1	0.24 ±0.02	0.21 ±0.01	LOD	0.15 ±0.02	0.06 ±0.01	LOD	LOD	0.002 ±0.001
鱿鱼 2	0.37 ±0.02	0.33 ±0.02	LOD	0.24 ±0.02	0.08 ±0.01	LOD	LOD	0.003 ±0.001
蟹 1	7.54 ±0.06	6.68 ±0.05	LOD	6.60 ±0.05	LOD	LOD	LOD	0.073 ±0.005
蟹 2	0.76 ±0.02	0.69 ±0.02	LOD	0.68 ±0.02	LOD	LOD	LOD	0.005 ±0.001
蟹 3	0.96 ±0.04	0.80 ±0.05	LOD	0.79 ±0.05	LOD	LOD	LOD	0.005 ±0.001
虾 1	0.45 ±0.02	0.39 ±0.02	0.029 ±0.002	0.34 ±0.02	0.02 ±0.01	LOD	LOD	0.002 ±0.001
虾 2	2.18 ±0.06	1.81 ±0.06	LOD	1.22 ±0.04	0.59 ±0.03	LOD	LOD	0.006 ±0.001
牡蛎	0.09 ±0.07	0.07 ±0.01	0.004 ±0.001	0.03 ±0.01	0.04 ±0.01	0.001 ±0.001	LOD	LOD
蛤	2.13 ±0.07	1.70 ±0.05	LOD	0.79 ±0.03	0.75 ±0.03	0.027 ±0.002	0.11 ±0.01	0.014 ±0.002
贻贝 1	0.57 ±0.03	0.43 ±0.03	LOD	0.27 ±0.02	0.14 ±0.01	0.014 ±0.001	LOD	0.004 ±0.001
贻贝 2	0.22 ±0.02	0.18 ±0.01	LOD	0.11 ±0.01	0.07 ±0.01	0.006 ±0.001	LOD	0.003 ±0.001
贻贝 3	0.72 ±0.03	0.58 ±0.03	LOD	0.48 ±0.03	0.08 ±0.01	0.016 ±0.001	LOD	0.003 ±0.001
红藻 1	7.9 ±0.3	7.4 ±0.4	LOD	LOD	4.7 ±0.3	2.7 ±0.2	LOD	LOD
红藻 2	1.7 ±0.2	1.6 ±0.2	LOD	LOD	0.4 ±0.1	1.2 ±0.2	LOD	LOD
红藻 3	19.3 ±0.4	17.9 ±1.2	LOD	LOD	12.7 ±0.9	5.2 ±0.4	LOD	LOD
红藻 4	1.7 ±0.1	1.5 ±0.5	LOD	LOD	0.2 ±0.1	1.3 ±0.4	LOD	LOD
红藻 5	3.4 ±0.2	3.1 ±0.6	LOD	LOD	2.1 ±0.4	1.0 ±0.2	LOD	LOD

注:LOD 为小于检出限

机溶剂,所以有机砷受 pH 影响较小,测定结果比较准确,但操作繁琐,成本较高。关键技术也要注意在试样提取及操作过程中避免砷的形态被破坏,防止有机态砷水解或向其它砷转化,不然也有可能造成萃取液中的无机砷或其它的砷化物含量偏高。

表 4 列出了用盐酸浸提 - 原子荧光法测定海产品中无机砷的数据^[33,34]。

将表 4 与表 1 和表 3 中数据加以分析与比较,以无机砷计,直接法与间接法的测定结果不吻合,甚至差异很大。用盐酸浸提 - 原子荧光法测定牡蛎、蛤、贻贝类中的无机砷浓度分别比 HPLC - ICP - MS 和 ES - MS - MS 联用技术(表 3)高出 48% ~ 333%、13.4% ~ 49.5%、68.8% ~ 111.0%;海藻类约高出 12.4% ~ 91.0%;与 Shiomi 等报道的数据(表 1)比较也相差甚远。该数据如果依照《食品污染物限量》GB 2762—2005 判定,牡蛎、蛤、贻贝类中的无机砷浓度超出国家卫生标准允许量的 0.2 ~ 1.7 倍、海藻类超出国家卫生标准允许量的 2.4 ~ 29.3 倍。显然这样的数据是不可信的。

为什么海产品屡屡检出无机砷超标,问题出在检测方法 GB/T 5009.11。但标准方法到底出了哪个环节,是盐酸在 60 ~ 70 °C 水浴中浸泡提取长达 18 h,导致了藻类中砷糖的水解?还是在催化反应生成氢化物或高原子化过程中砷糖转化为无机砷?都值得研究。由于海洋生物的多样性,不同砷的形态

表 4 原子荧光法检测海产品中

	无机砷含量及比例 (干重, mg/kg)		
	总砷	无机砷	无机砷的比例 %
贻贝	4.13 ~ 8.13	0.64 ~ 0.89	10.95 ~ 15.54
蛭子	5.67 ~ 12.80	1.86 ~ 2.73	32.73 ~ 15.73
蛤蜊	5.83 ~ 21.28	0.99 ~ 1.73	8.13 ~ 25.86
牡蛎	2.64 ~ 6.66	0.48 ~ 1.22	16.76 ~ 18.60
海带	16.58 ~ 28.17	5.10 ~ 14.54	30.78 ~ 51.62
紫菜	25.07 ~ 38.74	8.06 ~ 8.33	21.50 ~ 45.82
裙带菜	34.77	10.14	29.16
洋栖菜	64.89	45.53	70.16

其理化性质也不尽相同,鱼、软体动物、贝类等是否存在类似的问题?用一种特定的方法来测定无机砷含量的可行性也值得探讨。

近年来形态分析技术发展迅速,运用离子交换色谱、HPLC、GC、离子色谱(IC)及毛细管电泳(CE)形成的 HPLC - AAS、HPLC - AFS、HPLC - ICP - MS、LC - MS - MS、GC - MS、IC - ICP - MS、CE - ICP - MS 等技术为砷的形态提供了结构信息,未来一些新的砷化合物将会被发现与揭示,但是昂贵的仪器一般实验室难以承受。因此,为了科学评价海产品的卫生与质量,确保食用安全,研究切实可行的无机砷测定方法已是当务之急。

参考文献

- [1] CHAPMAN A C. On the presence of compounds of arsenic in marine crustaceans and shellfish[J]. Analyst, 1926, 51: 548-563.
- [2] LUNDE G. Occurrence and transformation of arsenic in the marine

- environment[J]. *Envir Hlth Perspect*, 1977, 19:47-52.
- [3] BOHN A. Arsenic in marine organisms from west Greenland[J]. *Mar Pollut Bull*, 1975, 6:87-89.
- [4] BENSON A A, Summons R E. Arsenic accumulation in great barrier reef invertebrates[J]. *Science*, 1981, 211:482-483.
- [5] SHIOMI K, ORII M, YAMANAKA H, et al. Nippon suisan gakkaiishi [J]. 1987, 53:103-108.
- [6] SHIOMI K. Chemical form, toxicity and metabolism of arsenic contained in marine organisms[J]. *J Food Hyg Soc Jpn*, 1992, 33(1):1-10.
- [7] 顾伟勤. 梭子蟹、海虾中无机砷、有机砷的调查[J]. *上海卫生防疫资料*, 1982, 11:3-5.
- [8] 吴永宁, 主编. *现代食品安全学*[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [9] EDMONDS J S, FRANCESCONI K A, CANNON J R, et al. Isolation, crystal structure and synthesis of arsenobetaine, the arsenical constituent of the western rock lobster *panulirus longipes* Cygnus george [J]. *Tetrahedron Lett*, 1977, 18:1543-1546.
- [10] FRANCESCONI K A, EDMONDS J S. Arsenic and marine organisms. In: Sykes A G. *Advances in Inorganic Chemistry* [M]. Academic Press, 1997:147-189.
- [11] FRANCESCONI K A, EDMONDS J S. Arsenic compounds in the environment [C]//Frankenberger W T Jr. *Environmental Chemistry of Arsenic*. New York:Marcel Dekker, 2002, 51-94.
- [12] EDMONDS J S, FRANCESCONI K A, HANSEN J A. Dimethylarsylethanol from anaerobic decomposition of brown kelp *Ecklonia radiata*: a likely precursor of arsenobetaine in marine fauna [J]. *Experientia*, 1982, 38:643-644.
- [13] NORIN H, CHRISTAKOPOULOS A. Evidence for the presence of arsenobetaine and another organoarsenical in shrimps [J]. *Chemosphere*, 1982, 11:287-298.
- [14] LAWRENCE J F, MICHALIK P, TAM G, et al. Identification of arsenobetaine and arsenocholine in Canadian fish and shellfish by high-performance liquid chromatography with atomic absorption detection and confirmation by fast atom bombardment mass spectrometry[J]. *J Agric Food Chem*, 1986, 34:315-319.
- [15] SHIOMI K, SHINAGAWA A, IGARASHI T, et al. Evidence for the presence of arsenobetaine as a major arsenic compound in the shrimp *sergestes lucens*. *Experientia*, 1984b, 40:1247-1248.
- [16] NORIN H, CHRISTAKOPOULOS A, SANDSTROM M. Mass fragmentographic estimation of trimethylarsine oxide in aquatic organisms[J]. *Chemosphere*, 1985, 14:313-323.
- [17] 戴树桂, 主编. *环境化学进展*[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [18] SHIOMI K, KAKEHASHI Y, YAMANAKA H, et al. Identification of arsenobetaine and a tetramethylarsonium salt in the clam *meretrix lusoria*[J]. *Appl Organomet Chem*, 1987, 1:177-183.
- [19] EDMONDS J S, FRANCESCONI K A. Arseno-sugar from brown kelp *ecklonia radiata* as intermediates in cycling of arsenic in a marine ecosystem[J]. *Nature*, 1981, 289:602-604.
- [20] YOSHIDA M, TANAKA R, KASHIMOTO T. Chemical form of arsenic in *makonbu laminaria japonica* aresh[J]. *J Food Hyg Soc Jpn*, 1983, 24(2):120-124.
- [21] EDMONDS J S, FRANCESCONI K A. Organoarsenic compounds in the marine environment. In: Craig P Ed. *Organometallic compounds in the environment*. 2nd edition. John Wiley and Sons, 2003, 195-222.
- [22] KAISE T, OYA-OHTA Y, OCHI T, et al. Toxicological study of organic arsenic compound in marine algae using mammalian cell culture technique[J]. *J Food Hyg Soc Jpn*, 1996, 37(3):135-141.
- [23] FUKUI S, HIRA YAMA T, NOHARA M, et al. Studies on the chemical forms of arsenic in some sea foods and in urine after ingestion of these foods[J]. *J Food Hyg Soc Jpn*, 1981, 22(6):513-519.
- [24] VANHULLE M, ZHANG C, SCHOTTE B, et al. Identification of some arsenic species in human urine and blood after ingestion of Chinese seaweed *Laminaria* [J]. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 2004, 19(1):58-64.
- [25] MORITA M, SHIBATA Y. Isolation and identification of arseno-lipid from a brown alga, *Undaria pinnatifida* (wakame) [J]. *Chemosphere*, 1988, 17:1147-1152.
- [26] JIN K, HAYASHI T, SHIBATA Y, et al. Arsenic-containing ribofuranosides and dimethylarsinic acid in green seaweed, *codium fragile*[J]. *Appl Organomet Chem*, 1988, 2:365-369.
- [27] 安達修一, 松江睦子, 川井英雄, 等. 海藻中のヒ素、・レン、フツ素およびヨウ素含有量について[J]. *食品卫生学杂志(日)*, 1978, 19:491-495.
- [28] 田川昭治, 小島良夫. 分析化学(日), 1980, 29:216-219.
- [29] 山内博, 山村行夫. 5種ヒ素に富む海藻食品攝取後の尿中攝攝ヒ素およびメチルヒ素の攝攝[J]. *产业医学(日)*, 1979, 21:47-54.
- [30] WEI C, LI W, ZHANG C, et al. Arsenic speciation in Chinese seafoods by using hyphenated techniques [J]. *环境化学*, 2003, 22(3):215-222.
- [31] WEI C, LI W H, ZHANG C, ZHANG X R, et al. Safety evaluation of organoarsenical species in edible porphyra from the China sea [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(17):5176-5182.
- [32] MAHER W A. Inorganic arsenic in marine organisms [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1983, 14:308-310.
- [33] 杨慧芬, 李明元, 沈文, 主编. *食品卫生理化检验标准手册*[M]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [34] 朱亚尔, 李俊, 李士敏. 不同产地的几种海藻中砷的形态和含量分析[J]. *环境化学*, 2005, 24(4):478-480.
- [35] 唐健, 李士敏. 浙江省沿海地区四种贝类中砷的形态及含量分布[J]. *环境化学*, 2006, 25(2):236-237.
- [36] 施家威, 陈晓红. 食品中无机砷及其价态测定[J]. *中国预防医学杂志*, 2005, 6(3):206-208.
- [37] 迂君, 张长立, 高嵘. ICP-AES法测定海产品中的无机砷[J]. *中国卫生检验杂志*, 2003, 13(5):631.
- [38] 白晶, 卢秀芬, 乐晓春, 等. 高效液相色谱-等离子质谱联用分析食品中的主要有机砷和无机砷[J]. *色谱*, 2003, 21(6):545-548.
- [39] 周韬. 食品中无机砷和总砷的流动注射氢化物发生原子吸收光谱法测定研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2006, 16(3):313, 340.
- [40] 管境, 姜宏, 于维森, 等. 衍生毛细管气相色谱法测定海产品中无机砷含量[J]. *中国公共卫生*, 2000, 16(5):475.
- [41] 藤小沛, 仓公敖, 吉钟山. 酸浸提-银盐法测定食品中的无机砷[J]. *江苏预防医学*, 2002, 13(2):62-63.

[收稿日期:2007-03-15]