

# 氢化物发生原子荧光法对贝类中无机砷监测及其安全性评价

郝云彬<sup>1,2</sup>, 宋洪强<sup>1,2</sup>, 吴益春<sup>1,2</sup>, 罗海军<sup>1,2</sup>, 祝世军<sup>1,2</sup>, 孙亚琴<sup>2</sup>

(1.舟山市渔业检验检测中心, 浙江 舟山 316111;

2.浙江省海洋开发研究院水产养殖技术研究推广中心, 浙江 舟山 316111)

**摘 要:** 通过氢化物发生原子荧光法检测浙江省舟山市主要菜场常见的4种贝类中无机砷的含量, 并对其安全性进行评价。结果表明: 4种贝类中可食部分的无机砷含量分别为花蛤0.138~0.191mg/kg、蛸0.112~0.171mg/kg、牡蛎0.067~0.163mg/kg、贻贝0.070~0.168mg/kg, 无机砷含量皆符合国家食品卫生标准。食用量低于世界卫生组织/粮农组织食品添加剂联合专家委员会推荐的129 $\mu$ g的限制。

**关键词:** 贝类; 无机砷; 安全性评价; 氢化物发生原子荧光光谱法

## Determination and Safety Evaluation of Inorganic Arsenic in Shellfish by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry

HAO Yun-bin<sup>1,2</sup>, SONG Hong-qiang<sup>1,2</sup>, WU Yi-chun<sup>1,2</sup>, LUO Hai-jun<sup>1,2</sup>, ZHU Shi-jun<sup>1,2</sup>, SUN Ya-qin<sup>2</sup>

(1. Zhoushan Fisheries Test Center, Zhoushan 316111, China;

2. Aquatic Technology Promotion Center, Zhejiang Marine Development Research Institute, Zhoushan 316111, China)

**Abstract:** This paper describes the application of hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (CF-HGAFS) for the determination of inorganic arsenic in four main commercial shellfish species in Zhoushan city, Zhejiang province. Besides, their food safety was assessed. Inorganic arsenic contents in the edible parts of clam, razor clam, oyster and mussel found to be in the range of 0.138—0.191, 0.112—0.171, 0.067—0.163, 0.070—0.168 mg/kg respectively, were consistent with the national food hygiene standards and inorganic arsenic intakes from them were below the WHO/FAO JECFA recommended acceptable daily intake (ADI) of 129  $\mu$ g per person per day.

**Key words:** shellfish; inorganic arsenic; safety evaluation; hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS)

中图分类号: O657.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)04-0219-04

在自然界中砷以多种形态存在, 毒性强弱依赖于砷的化学形态, 砷毒性大小依次为三价无机砷>五价无机砷>有机砷。有机砷主要包括氧化型和还原型的单甲基砷酸和二甲甲基砷酸, 由尿和粪便排泄不会给人体造成伤害。无机砷在体内经氧化还原和甲基化产生多种甲基化砷的代谢产物, 对人体很大危害。摄入过多会造成动物组织器官功能紊乱并产生器质性病变, 食欲不振, 体重减轻, 腹泻等症状。因此对砷的卫生学评价均以无机砷为依据<sup>[1-2]</sup>。

随着人民生活水平的提高, 味道鲜美的贝类在人们

日常膳食中所占的比例越来越大。由于贝类生活习性导致其对重金属有较强的富集能力, 因此长期摄食贝类可使无机砷缓慢在体内积蓄。对人体健康, 尤其是胎儿和幼童的健康, 产生很大的影响。舟山是海岛城市, 居民日常膳食以海洋水产品为主, 因此对舟山地区贝类中无机砷含量进行监测及在此基础上完成安全性评价对于初级水产品质量安全具有十分重要的意义。本研究采用原子荧光光度法<sup>[3-5]</sup>对舟山海区4种常见的食用贝类烹饪前后的无机砷含量进行分析并在此基础上进行安全性评价。

收稿日期: 2011-03-20

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2009BADB9B09); 国家国际科技合作专项(2010DFB33030);

浙江省厅市会商重大项目(2008C02013)

作者简介: 郝云彬(1979—), 男, 工程师, 硕士研究生, 研究方向为食品安全。E-mail: yunbinhao@163.com

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

2010年4~8月分别在沈家门东河、鲁家峙菜场,定海南珍、东门菜场,朱家尖大洞岙菜场分别购买20只质量相近的食用花蛤、蛭蛭、牡蛎、贻贝。其中10只在实验室按标准要求<sup>[6]</sup>去壳、剥肉,剩下10只按日常饮食做法烹饪。在实验室内风干、打碎,储存在洁净的塑料袋中保存在-18℃的冰箱里待分析。

### 1.2 试剂与仪器

砷标准物质购自国家标准物质研究中心(100mg/L,编号:GSB07-1275-2000,有效期2012.4);盐酸、硝酸为优级纯,1g/100mL硼氢化钾(溶剂为5g/100mL氢氧化钠溶液)现用现配,使用超纯水配制。

所有的玻璃制品和聚乙烯瓶都彻底清洗后浸泡在体积分数20%的硝酸溶液中24h,使用前用蒸馏水和去离子水彻底清洗干净。

### 1.3 仪器与设备

AFS-930双道原子荧光光度计 北京吉天仪器有限公司;IKA RW20内部搅拌机 广州仪科实验室技术有限公司;HH-4(双列)数显电子恒温水浴锅 常州国华仪器有限公司。

### 1.4 样品前处理方法

采用GB/T 5009.11—2003《食品中总砷及无机砷的测定》<sup>[3]</sup>规定的方法。

### 1.5 检出限及精密度测定

先用空白溶液进行连续11次测定,求出测定值的标准偏差。砷标准系列重复测定2次,取算术平均值后,按线性回归法求出标准曲线的相关系数和斜率。以3倍空白的标准偏差除以标准曲线的斜率,得到检出限。在1.4节实验条件下,连续11次重复测定10μg/L砷标准溶液,计算RSD值。

### 1.6 回收率实验

采用加标回收法,取1.1节处理的贝类样品各一份,每份约0.50g左右,分别精密加入砷标1.000、1.000、0.725、0.600mg/kg,依法消解后分别测定无机砷含量,计算回收率。

## 2 结果与分析

### 2.1 线性回归方程,检出限及精密度

配制的砷标准溶液,测定其荧光强度(*I*)。线性回归方程为 $I = 320.8721C - 23.9857$ ,线性范围0~10μg/L,相关系数(*r*)0.9997;检出限为0.03μg/L。连续11次重复测定10μg/L砷标准溶液,RSD值为0.63%。

### 2.2 舟山海区4种贝类中无机砷含量测定结果

按实验方法,分别对花蛤、蛭蛭、牡蛎、贻贝

4种水产品进行无机砷含量的测定,结果如表1~3所示,可知所选的菜场中4种贝类中可食部分的无机砷含量范围分别为:花蛤0.138~0.191mg/kg;蛭蛭0.112~0.171mg/kg,牡蛎0.067~0.163mg/kg,贻贝0.070~0.168mg/kg,用氢化物原子荧光法做水产品中无机砷实验回收率,在80.0%~95.3%之间。根据国家标准GB2762—2005《食品中污染物限量指标》中规定贝类及虾蟹类无机砷允许限量标准(以鲜质量计)小于等于0.5mg/kg<sup>[7]</sup>,由表1~3可知舟山市主要菜场中贝类无机砷的含量皆符合限量标准。

表1 沈家门菜场4种贝类无机砷含量

Table 1 Inorganic arsenic contents in four shellfish species marketed in Shenzhimen

样品编号	样品名称	本底值	加标值	实测值	回收率/%
1	花蛤	0.191	1.000	1.091	90.0
2	蛭蛭	0.149	1.000	1.059	91.0
3	牡蛎	0.163	0.725	0.825	91.3
4	贻贝	0.168	0.600	0.722	92.3
5	花蛤	0.175	1.000	1.112	93.7
6	蛭蛭	0.162	1.000	1.067	90.5
7	牡蛎	0.152	0.725	0.811	90.9
8	贻贝	0.123	0.600	0.692	94.8
9	花蛤	0.138	1.000	1.042	90.4
10	蛭蛭	0.121	1.000	1.034	91.3
11	牡蛎	0.092	0.725	0.775	94.2
12	贻贝	0.114	0.600	0.686	95.3
13	花蛤	0.157	1.000	1.092	93.5
14	蛭蛭	0.140	1.000	1.061	92.1
15	牡蛎	0.082	0.725	0.747	91.7
16	贻贝	0.114	0.600	0.654	90.0

注:样品1~4东河菜场(未烹饪),5~8东河菜场(已烹饪),9~12鲁家峙菜场(未烹饪),13~16鲁家峙菜场(已烹饪)。

表2 定海菜场4种贝类中无机砷含量

Table 2 Inorganic arsenic contents in four shellfish species marketed in Dinghai

样品编号	样品名称	本底值	加标值	实测值	回收率/%
17	花蛤	0.184	1.000	1.072	88.8
18	蛭蛭	0.136	1.000	1.002	86.6
19	牡蛎	0.067	0.725	0.733	91.9
20	贻贝	0.070	0.600	0.586	86.0
21	花蛤	0.171	1.000	1.082	91.1
22	蛭蛭	0.140	1.000	1.042	90.2
23	牡蛎	0.156	0.725	0.798	88.6
24	贻贝	0.113	0.600	0.662	91.5
25	花蛤	0.148	1.000	1.072	92.4
26	蛭蛭	0.112	1.000	1.011	89.9
27	牡蛎	0.078	0.725	0.673	82.1
28	贻贝	0.106	0.600	0.611	84.2
29	花蛤	0.177	1.000	1.068	89.1
30	蛭蛭	0.171	1.000	1.082	91.1
31	牡蛎	0.076	0.725	0.756	93.8
32	贻贝	0.154	0.600	0.652	83.0

注:样品17~20南珍菜场(未烹饪),样品号21~24南珍菜场菜场(已烹饪),25~28东门菜场(未烹饪),29~32东门菜场(已烹饪)。

表3 朱家尖菜场4种贝类中无机砷含量

Table 3 Inorganic arsenic contents in four shellfish species marketed in Zhujiajian					
样品编号	样品名称	本底值	加标值	实测值	回收率/%
33	花蛤	0.181	1.000	1.001	82.0
34	蛭蛭	0.145	1.000	0.998	85.3
35	牡蛎	0.153	0.725	0.816	91.5
36	贻贝	0.077	0.600	0.611	89.0
37	花蛤	0.175	1.000	1.009	83.4
38	蛭蛭	0.148	1.000	0.948	80.0
39	牡蛎	0.162	0.725	0.759	82.3
40	贻贝	0.096	0.600	0.600	84.0

注：样品33~36大洞岙菜场(未烹饪)，37~40大洞岙菜场(已烹饪)。

### 2.3 三地区样品的均一性

本次实验样品采集自舟山本岛主要人口聚居地定海、普陀菜场。用SPSS软件计算得表4，经单因素方差分析可知，三地贝类无机砷含量无显著差异。故此所采集的样品具有均一性。

表4 三地区贝类无机砷含量方差分析

Table 4 Analysis of variance for inorganic arsenic content among different growing areas

购买地(I)	购买地(J)	平均差(I-J)	标准误差	显著性(P)	95% 置信区间	
					下界	上界
1	2	0.01137	0.012718	0.377	-0.01439	0.03714
	3	-0.00206	0.015576	0.895	-0.03362	0.02950
2	1	-0.01137	0.012718	0.377	-0.03714	0.01439
	3	-0.01344	0.015576	0.394	-0.04500	0.01812
3	1	0.00206	0.015576	0.895	-0.02950	0.03362
	2	0.01344	0.015576	0.394	-0.01812	0.04500

注：1.定海，2.沈家门，3.朱家尖；P<0.05为差异显著。

### 2.4 不同贝类之间无机砷含量差异

表5 不同贝类无机砷含量方差分析

Table 5 Analysis of variance for inorganic arsenic content among different shellfish species

品种(I)	品种(J)	平均差(I-J)	标准误差	显著性(P)	95% 置信区间	
					下界	上界
1	2	0.02730*	0.012751	0.039	0.00144	0.05316
	3	0.05160*	0.012751	0.000	0.02574	0.07746
	4	0.05620*	0.012751	0.000	0.03034	0.08206
2	1	-0.02730*	0.012751	0.039	-0.05316	-0.00144
	3	0.02430	0.012751	0.065	-0.00156	0.05016
	4	0.02890*	0.012751	0.030	0.00304	0.05476
3	1	-0.05160*	0.012751	0.000	-0.07746	-0.02574
	2	-0.02430	0.012751	0.065	-0.05016	0.00156
	4	0.00460	0.012751	0.720	-0.02126	0.03046
4	1	-0.05620*	0.012751	0.000	-0.08206	-0.03034
	2	-0.02890*	0.012751	0.030	-0.05476	-0.00304
	3	-0.00460	0.012751	0.720	-0.03046	0.02126

注：\*代表差异显著；1.花蛤，2.蛭蛭，3.牡蛎，4.贻贝。

由于不同贝类生长特点决定其对无机砷的富集、代谢能力不同，因此从表5可看出4种贝类中无机砷花蛤含量最高，蛭蛭次之、牡蛎第三、贻贝最低。由表5方差分析可知，花蛤与其他3种贝类无机砷含量差异显著，蛭蛭与牡蛎无机砷含量差异不显著，牡蛎与贻贝无机砷含量也接近，差异不显著，蛭蛭与贻贝差异显著。因此在相同条件下建议可适量减少对花蛤的食用。

### 2.5 烹饪前后无机砷含量差异

表6 4种贝类中烹饪前后无机砷含量

Table 6 Difference in inorganic arsenic content before and after cooking

样品名称(未烹饪)	测量值	样品名称(烹饪)	测量值	差异/%
花蛤	0.168 ± 0.011	花蛤	0.171 ± 0.004	1.8
蛭蛭	0.133 ± 0.007	蛭蛭	0.152 ± 0.006	14
牡蛎	0.111 ± 0.018	牡蛎	0.126 ± 0.019	13
贻贝	0.107 ± 0.018	贻贝	0.120 ± 0.009	12

注： $\bar{x}_{\text{未烹饪}} = \bar{x} \pm s/\sqrt{n}$ ，每份样品平行5份； $\bar{x}_{\text{烹饪}} = \bar{x} \pm s/\sqrt{n}$ ，每份样品平行4份。差异/%=(测量值<sub>烹饪</sub>-测量值<sub>未烹饪</sub>)/测量值<sub>未烹饪</sub>×100。

由表6可知，烹饪后无机砷有增加的趋势，这与韦超<sup>[8]</sup>的研究结果趋势基本一致。推测原因一是烹饪时高温使得贝类的部分有机砷转化为无机砷，二是由于所用烹饪材料带入。因此烹饪后贝类中无机砷含量有所增加。

### 2.6 贝类中无机砷的安全性评价

FAO/WHO推荐JECFA建议无机砷的暂定每人每周允许摄入量为15 μg/kg<sup>[9]</sup>，以人体质量60kg计，每人每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)为129 μg。以无机砷含量较高的花蛤为例，按照沿海居民嗜好贝类平均每天摄入250g贝肉，每人每日从贝肉中摄入约42(生)~42.8(熟)μg的无机砷，考虑到其他饮食和饮水中，每人每日无机砷的摄入量可能在50 μg，远未达到129 μg的上限。此结果与杨惠芬等<sup>[10]</sup>研究结果趋势基本一致。但无机砷毕竟是被IARC确认的致癌物，对其高摄入人群的远期危害不容忽视。

## 3 结 论

3.1 在本研究中，舟山主要4种贝类(花蛤、蛭蛭、牡蛎和贻贝)中无机砷的平均含量为0.107~0.168mg/kg，低于国家标准GB2762—2005《食品中污染物限量指标》规定的贝类(鲜质量)0.5mg/kg的限量要求，无机砷指标均合格。

3.2 采集的同一品种不同养殖区域中贝类无机砷含量无显著性差异，即舟山沿海同一品种的贝类无机砷污染状况基本一致。

3.3 贝类经烹饪后无机砷含量较未烹饪前有所增加，

提高范围为 1.8%~14%。

3.4 安全性评价结果表明没有必要对舟山居民提出贝类消费总量建议。考虑到舟山居民的膳食习惯是以海水中鱼虾贝藻等砷含量相对较高的水产品为主,因此下一步应对除贝类以外的主要膳食中无机砷含量进行监测和安全性评估,以了解本地膳食中无机砷指标是否安全。

#### 参考文献:

- [1] 刘建静,杨曙明,宋海彬. 动物砷毒性研究进展[J]. 兽药与饲料添加剂, 2007(5): 23-25.
- [2] 李友. 砷中毒机制研究进展[J]. 国外医学: 卫生学分册, 2001, 28(5): 261-264.
- [3] 中国国家标准化管理委员会. GB 5009.11 — 2003 食品中总砷及无机砷的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [4] 黄志勇, 张强, 许文知, 等. 微波消解-氢化发生原子荧光光谱法测定水产食品中的微量砷[J]. 食品科学, 2006, 27(10): 484-487.
- [5] 郭建, 范稚莉, 赵乃曼. 氢化物原子荧光光度法测定水产品中的总砷[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(1): 69.
- [6] 中国国家标准化管理委员会. GB 17378.6 — 2007 海洋监测规范(第6部分): 生物体分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [7] 中国国家标准化管理委员会. GB 2762 — 2005 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [8] 韦超. 砷元素形态分析的方法研究及其在食品安全领域的应用[D]. 北京: 清华大学, 2004.
- [9] Joint Expert Committee on Food Additives (JECFA) - Monographs & Evaluations. 658. Arsenic (WHO Food Additives Series 24, 1988)[EB/OL]. <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v024je08.htm>.
- [10] 杨惠芬, 梁春穗, 董仕林, 等. 中国部分地区食品中无机砷的监测及其限量卫生标准[J]. 卫生研究, 2002(6): 431-434.