DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260122002
引用格式: 赵依凡, 孔聪, 杨光昕, 等. 食用油脂中砷的前处理和检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(13): 78–89.
Zhao Yifan, Kong Cong, Yang Guangxin, *et al*. Research progress in sample pretreatment and analytical techniques for arsenic in edible oils and fats [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(13): 78–89. (in Chinese with English abstract).

食用油脂中砷的前处理和检测技术研究进展

赵依凡[1,2], 孔　聪[1*], 杨光昕[1], 王　鹏[1], 迟　海[3], 沈晓盛[1], 樊成奇[1]

(1. 中国水产科学研究院东海水产研究所, 上海　200090; 2. 大连海洋大学食品科学与工程学院, 大连　116023, 3. 辽宁省海洋水产科学研究院, 大连　116023)

摘　要: 砷是常见的有害物质, 具有显著的神经毒性, 还可能引发肝、肾等器官的功能损伤, 因此被国际癌症研究机构归为 I 类致癌物, 引发了广泛关注。鉴于食用油脂中不同化学形态的砷在环境迁移和生物代谢过程中毒性表现各异, 对食用油脂中砷污染的风险评估工作变得尤为复杂。本文首先对食用油脂的分类及其砷污染的主要来源进行了梳理, 随后重点综述了砷分析检测中样品前处理技术与仪器分析方法的研究进展及最新成果。在样品前处理技术方面, 本文总结了传统的微波消解、液液萃取、固相萃取等技术, 并探讨了针对油脂基质高黏度、高有机物干扰的优化措施, 以及新型材料吸附富集技术的应用潜力。在检测技术方面, 本文对比了原子荧光光谱技术与电感耦合等离子体质谱、色谱联用等技术的适用性及性能优劣, 阐述了它们在测定总砷和形态分析中的可行性。最后, 本文总结了该领域当前面临的问题与挑战, 并针对这些难题对未来的研究方向进行了展望, 期望能为食用油脂中砷污染的研究提供有益的参考和借鉴。

关键词: 食用油脂; 砷形态分析; 前处理方法; 检测技术; 砷脂
中图分类号: TS22　　**文献识别码:** A　　**文章编号:** 2095–0381(2026)13–0078–12

Research progress in pretreatment and analytical techniques for arsenic in edible oils and fats

ZHAO Yi-Fan[1,2], KONG Cong[1*], YANG Guang-Xin[1], WANG Peng[1], CHI Hai[3], SHEN Xiao-Sheng[1], FAN Cheng-Qi[1]

(1. *East China Sea Fisheries Research Institute*, *Chinese Academy of Fishery Sciences*, *Shanghai* 200090, *China*; 2. *College of Food Science and Engineering*, *Dalian Ocean University*, *Dalian* 116023, *China*; 3. *Liaoning Ocean and Fisheries Science Research Institute*, *Dalian* 116023, *China*)

ABSTRACT: Arsenic, a common hazardous substance, exhibits significant neurotoxicity and may induce dysfunction in the liver, kidneys and other organs. Consequently, it has been classified as a group I carcinogen by the International Agency for Research on Cancer, drawing widespread attention. Given that arsenic species in edible oils

收稿日期: 2026-01-22
基金项目: 中国水产科学研究院东海水产研究所中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2024YC03); 辽宁省农业科学院科技创新专项(2025-HBZ-111)

第一作者: 赵依凡(2001—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为食品加工与安全。E-mail: yifanzhao993@163.com
***通信作者:** 孔聪(1986—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为水产品高值加工与质量安全保障。E-mail: kongc@ecsf.ac.cn

display varying toxicities during environmental migration and biological metabolism, the risk assessment of arsenic contamination in edible oils and fats becomes particularly complex. This paper initially outlined the classification of edible oils and the primary sources of arsenic contamination. Subsequently, it focused on reviewing the research progress and latest achievements in sample pretreatment techniques and instrumental analytical techniques for arsenic analysis and detection. Regarding sample pretreatment techniques, the paper summarized traditional methods such as microwave digestion, liquid-liquid extraction and solid-phase extraction, and discussed optimization measures for addressing challenges posed by the high viscosity and high organic content of oil matrices, as well as the potential applications of novel materials for adsorption and enrichment. In terms of detection techniques, the paper compared the applicability and performance of atomic fluorescence spectrometry with inductively coupled plasma mass spectrometry and chromatography-based methods, highlighted their respective feasibility in total arsenic determination and speciation analysis. Finally, this paper summarized the current challenges and issues in this field and providing an outlook on future research directions in response to these prominent problems, aiming to offer valuable references and insights for the study of arsenic contamination in edible oils.

KEY WORDS: edible oil and fats; arsenic speciation analysis; pretreatment method; analytical techniques; arsenolipids

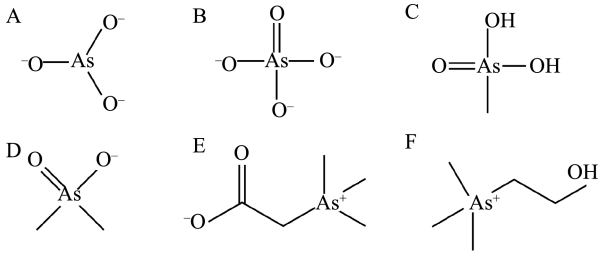
0　引　言

油脂、蛋白质、碳水化合物是机体正常生理活动所必需的三大主要营养素。其中油脂作为居民日常膳食的核心组分, 在我国饮食结构中所占比例很高, 其质量安全直接关联全民膳食健康与公共卫生安全。通常分为植物油脂、动物油脂和微生物油脂, 可为人体提供自身无法合成的 α-亚麻酸、亚油酸, 以及维生素 A、维生素 D、维生素 K、维生素 E 等多种脂溶性维生素[1]。其中, 植物油脂是我国居民日常主要食用的油脂类型[2], 其产量占可食用油脂总产量的 70%以上, 富含植物甾醇、不饱和脂肪酸和谷维素等活性物质, 具有降低血脂和胆固醇的功效。动物油脂[3]主要来源于动物的内脏及脂肪组织, 富含饱和脂肪酸和胆固醇, 长期过量摄入会增加心血管疾病的风险。鱼油、磷虾油等海洋油脂[4]富含不饱和脂肪酸二十二碳六烯酸(docosahexaenoic acid, DHA)和二十碳五烯酸(eicosapentaenoic acid, EPA)、虾青素等营养物质, 易被人体吸收利用, 具有降血脂、降血糖、抗炎、抗氧化等生物活性, 在改善骨质疏松和神经保护方面也有一定功效, 具有很高的食用和保健品开发价值[5]。消费需求近年呈快速增长趋势, 成为油脂产业的重要细分品类。微生物油脂[6](又称单细胞油脂)作为新兴的食用油资源开始引起关注, 其富含亚油酸、γ-亚麻酸和花生四烯酸等多不饱和脂肪酸。

近几年来, 食用油脂安全事件频发, 其污染风险存在于油料作物种植、水生生物养殖、中间加工环节以及最终消费的全过程之中。在这些潜在风险中, 类金属砷的含量成为评估食用油脂品质安全的重要指标之一。砷是一种广泛存在于食品基质和自然环境中的有毒有害类金属[7]。在环境和食物中呈现出多种化学形态: 无机形态包括亚砷酸盐[arsenite, As(III)]和砷酸盐[arsenate, As(V)]; 有机形态则涵盖了一甲基砷酸(monomethyl arsenic, MMA)、二甲基砷酸(dimethyl arsenate, DMA)、砷甜菜碱(arsenobetaine, AsB)、砷胆碱(arsenocholine, AsC)、以及砷脂、砷糖等复杂有机化合物[8], 其结构如图 1 所示(不含砷糖、砷脂)。其无机形态被国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)列为 I 类致癌物, 具有强神经毒性, 能够导致肝、肾、心血管等多个器官受损。由于油脂中不同形态的砷毒性差别很大, 而且油脂是日常膳食中的常见成分, 所以砷污染的长期低剂量暴露已经成为影响公众健康的潜在风险因素。按照 GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定, 油脂及其制品中总砷的最大限量为 0.1 mg/kg, 其中鱼油、磷虾油及其制品中无机砷的最大限量也同样设为 0.1 mg/kg。由于油脂基质成分复杂, 含有机物比例高, 基体干扰大, 所以油脂中砷含量分析时样品前处理过程是影响分析灵敏度、准确性的主要因素[9]。传统的前处理技术有微波消解、液液萃取、固相萃取、固相微萃取等, 新型材料吸附富集分析物等新兴的前处理技术也越来越受重视。目前食用油脂中砷含量的检测主要依据 GB/T 5009.11—2024《食品中总砷及无机砷的测定》。常用的检测方法有原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)等。但是目前砷检测技术还存在着一些问题, 砷的形态分析困难、样品基质造成的干扰严重、样品前处理过程繁杂、效率低等问题仍然存在。如果只用总砷含量来判断污染风险, 很容易造成检测结果出现偏差, 不能满足公共健康防护工作对检测精度的要求。目前海洋动物油脂类产品受到消费

者的青睐越来越多，因此，对这类产品中砷污染情况进行研究、准确测定其中的砷含量，已经成为目前亟待解决的重要问题。

本文对食用油脂具体分类、砷污染主要来源作了全面梳理，重点对砷分析检测领域中样品前处理技术和仪器分析方法的研究进展和最新研究成果进行总结。通过建立油脂砷污染防控技术体系，以期可以完善食品安全监管技术，给可食用油脂中污染物检测提供可行的实践支撑。



注: A. As(III); B. As(V); C. MMA; D.DMA; E. AsB; F. AsC。

图 1 6 种常见的砷形态结构式

Fig.1 Structural formulas of 6 kinds of common forms of arsenic

1 食用油脂中砷的污染途径与危害

1.1 砷的污染来源

食用油脂中砷的污染来源多样，主要分为自然环境本底输入和人为活动引入两大类。自然环境方面，砷主要来自地质活动、岩石风化、火山喷发及含砷矿物溶解等过程[10]，其释放到土壤、水体和大气中[11]，进而污染油脂原料产地[12]。人为活动方面，工业“三废”排放[13]及化石燃料燃烧产生的含砷飞灰直接向环境输入砷[14]，含砷矿石的开采与冶炼也造成周边环境砷累积[15]。农业生产中曾广泛使用的含砷农药(如砷酸铅、砷酸钙)残留仍可通过土壤迁移进入农作物[16]，此外，食用油脂加工过程中，若所用试剂受污染或脱酸、脱色、脱臭等工艺处理不当，不仅无法有效去除原料中固有的砷，甚至可能改变砷形态、增加毒性。这些人为污染具有隐蔽性与长期性[17]，可经食物链传递并在油脂中逐步富集[18]。

1.2 砷对人体的危害

砷的毒性与其化学形态有关，不同形态在生物体内代谢、蓄积和毒性作用差异较大。无机砷(尤其是三价砷)属于公认的高毒性物质[19]，被 IARC 列为I类致癌物[20]。由于无机砷的毒性机制复杂，因此对多个靶器官均产生严重的健康威胁[21]，对皮肤、肝脏、肾脏、心血管、神经系统造成多器官损害，具有明确的致癌性[22]。而有机砷一般毒性偏低[23]，但不同形态之间也存在着很大的差别。例如 AsB 和 AsC 通常被认为基本无毒，摄入后以原形迅速排出[24]；而甲基化产物如 MMA 和 DMA 被 IARC 列为 2B 类致癌物，在动物实验中表现出潜在的遗传毒性[11]。近年来发现部分砷脂类化合物，呈现出与无机砷几乎相似的细胞毒性[25]，容易富集于鱼油等富含脂质海产品中[24]。考虑到不同形态砷的毒性差异极大，若仅用总砷含量来评估食品的安全风险，有可能会高估富含有机砷食品的实际风险，也可能低估受到无机砷污染食品的潜在危害。

综合来看，从毒性较强的无机砷，到毒性各不相同的各类有机砷，它们共同组成了复杂的饮食砷暴露风险体系。至今仍是食品安全与公共卫生领域面临的重要问题。

2 食用油脂中砷的前处理技术

油脂样品基质成分复杂，其中大部分有害化合物含量很低。如果干扰基质与分析物一同进入检测仪器，可对目标分析物产生假阳性，堵塞或损坏色谱柱，影响分析结果准确性。因此，在检测油脂基质中的砷之前，需对样品进行有效前处理。

2.1 无机砷、有机砷形态的提取

食用油脂中砷的污染来源可在一定程度上影响其主要存在形态，但前处理策略的确定并不能仅由污染来源简单推断，而应综合考虑目标分析物的极性、结合状态、检测目的及后续仪器兼容性[9,11]。对于总砷测定，通常采用微波消解等完全消解手段，将不同形态砷统一转化后进行定量；对于无机砷及部分水溶性小分子有机砷[17]，则更适合采用四甲基氢氧化铵(tetramethylammonium hydroxide, TMAH)或甲醇/水等温和提取体系，以兼顾提取效率和形态稳定性[26]；对于砷脂等脂溶性有机砷[18]，则往往需要结合有机相萃取、分级分离和选择性吸附富集等策略[24,27]。由此可见，污染来源分析的意义在于为目标形态判定和方法初筛提供依据，而最终方法选择仍需回到分析对象与分析目的本身。

Narukawa 等[28]比较了不同提取条件对食用油中无机砷和甲基汞提取效率的影响，在 80 ℃下使用 2%的 TMAH 微波辅助加热提取 1 h，无机砷提取效率最优。Matsumoto 等[26]用 1.6%的 TMAH-乙醇溶液在 80℃下提取鱼油胶囊中的无机砷，样品回收率在 94%~109%之间。表明 TMAH 体系对含油样品中无机砷的提取具有较好的稳定性及适用性，特别适合于胶囊等剂型样品的处理。Pétursdóttir 等[29]在 3 种海产品基质中评估了 3 种溶剂的提取效果，其中稀硝酸和盐酸对无机砷的提取效率较高。对于更具挑战性的有机砷提取，Wang 等[30]首次将分散液-液微萃取(dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)应用于油脂样品。以正己烷为分散溶剂、pH 为 7 的甲酸铵缓冲液作提取溶剂，超声提取 4 min 后，MMA、DMA 和洛克沙砷回收率超过 89.9%，展现出快速、简便萃取有机砷方面的优势。Ahmad 等[31]开发了基于硫化镉纳米颗粒的分散微固相萃取

(dispersive micro-solid-phase extraction, DSPME)技术, 利用 CdS 纳米颗粒的高比表面积(49.62 m^2/g)和特异性吸附能力, As(III)/As(V)吸附量达到 137/145 mg/g, 在超声辅助下 20 s 内完成吸附, 回收率大于 95%。虽然没有直接用于油脂基质中, 但是其高效的分散性对于油脂中砷的分离富集有潜在的应用价值。Zounr 等[32]结合超声辅助 DLLME 技术, 开发了基于胆碱氯化物-苯酚的深共熔溶剂, 用于无机砷形态的分析。通过萃取剂选择性络合 As(III), 再经 5 min 超声萃取, 回收率高于 96%。其苯酚组分对油脂基质具有良好亲和性, 其快速、高效、溶剂用量少等优势表现出较好的应用前景, 可为食用油中的砷检测提供一定参考。相比之下, 脂溶性砷脂的提取需针对复杂脂质基质进行专门的优化。现有的前处理技术存在着一个根本的矛盾, 即油脂基质具有很强的脂溶性, 砷脂有特殊的赋存特点, 而这些特性又使得提取效率、形态完整性和基质净化这 3 个目标无法同时实现。砷脂与油脂基质脂溶性高度相似且结合紧密, 强极性溶剂定向提取易导致溶出效率偏低, 高比例有机相萃取虽能提升砷脂溶出度, 却会引入大量基质杂质加剧后续检测干扰。且砷脂化学结构稳定性较弱, 前处理中破除油脂基质的高温、强酸、强氧化手段易造成其结构降解或形态转化, 温和条件虽能保留砷脂形态, 却难以有效分离基质干扰物。Amayo 等[27]通过水洗去除水溶性物质干扰, 再利用正己烷溶解脂质、硅胶柱真空液相色谱分离富集砷脂馏分, 最终借助反相高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)并辅以 ICP-MS 和轨道离子阱质谱法, 实现了鳕鱼肝油中 16 种砷脂的结构鉴定。砷形态中另一类重要且特殊的化合物—砷糖具有强亲水性和阴离子特性, 难以用常规的有机溶剂萃取。近期研究表明, 需采用强阴离子交换固相萃取[33]或基于亲水/盐析双相系统的离心分配色谱[34]等特异性更强的技术, 可实现复杂生物基质中高效富集与分离。目前多数方法仍集中于无机砷的分离测定, 对于脂溶性有机砷的直接萃取与形态分析研究相对有限, 未来可针对油脂基质继续优化吸附和萃取材料。

2.2　总砷样品消解

无机砷与有机砷在形态、极性以及溶解性方面存在明显差异, 这就导致常规检测方法很难实现两者的同步提取, 实际检测中大多采用强酸消解等较为剧烈的处理方式, 将样品中所有形态的砷统一转化为无机态后, 再开展后续的分析[35]。在油脂中砷含量的测定工作中, 常用的消解前处理方法主要有湿法消化、干法消化和微波消解 3 种。其中, 微波消解技术借助微波加热的作用, 能够快速提升反应体系的温度和压力, 促使油脂中与砷结合的有机物发生分解, 进而释放出砷元素; 搭配合适的溶剂使用, 不仅能在较短时间内实现样品的完全消解, 还具有试剂用量少、空白值低的优势, 可有效提升砷的提取效率。

国际橄榄油理事会的相关研究表明, 将橄榄油采用硝酸微波消解处理后, 通过 ICP-MS 进行测定, 总砷的检出限可达到 3.0 ng/g[36]。周世龙等[37]采用微波消解对食用油样品进行前处理, 重点对赶酸条件进行了优化, 确定最佳条件为 140 ℃、赶酸后余量 0.5 mL、赶酸时间 2 h, 该方法的回收率在 92.6%~105.0%之间, 检测结果稳定。沈佳等[38]的研究结果表明, 在不同的消解酸的配比下, 山茶油中砷的检测回收率保持在 92%到 102%之间, 这说明前处理条件的优化对于提高检测方法的性能有着十分重要的作用。Vilanó 等[39]采用硝酸和硫酸混合体系, 在聚焦微波(40~120 W)三步消解程序的基础上, 对程序进行了改进和完善, 仅用 25 min 就将牡蛎、金枪鱼等各种海产品的砷化合物全部分解氧化成 As(V), 回收率高达 102.4%。邱艳等[40]比较了微波消解和湿法消解两种前处理方法的效果, 用氢化物原子荧光法测定菜籽油中总砷, 结果表明微波消解法的回收率和精密度均优于湿法消解法。

2.3　砷的净化与富集技术

在砷检测的前处理环节, 除了采用高温强酸将样品彻底消解这种传统经典方法之外, 依托目标物分离富集的提取技术也发挥着不可忽视的作用, 比如超声、微波等辅助萃取技术以及固相萃取技术都属于这类重要方法。和彻底破坏样品中有机质、将各种形态的砷统一转化的消解方法不同, 这些提取技术的核心目的, 是通过温和且高效快速的方式, 将砷从复杂的样品基质中选择性分离并富集起来, 同时保留砷原本的化学形态, 为后续的形态分析和快速筛查工作提供可靠的样品基础(表 1)。

2.3.1　超声、微波等辅助萃取法

超声辅助萃取与微波辅助萃取, 分别借助超声波的空化效应和微波的高能作用, 促使目标分析物(砷)快速从油脂基质中分离出来, 并溶解到相应的溶剂当中。与完全消解的处理方式相比, 超声和微波辅助溶剂萃取法主要依靠物理作用加快目标物从油脂中的分离速度, 这种温和的处理方式, 更适合用于砷形态分析之前的样品制备工作。Chu 等[43]以 0.5%的硝酸(*V*/*V*)和 80%的甲醇(*V*/*V*)为萃取溶剂, 在 80℃条件下进行微波辅助萃取, 120 min 内各种砷形态的提取效率均高于 92%。Zheng 等[47]首先采用 1:1 甲醇/水(*V*:*V*)溶剂, 在超声辅助下, 从淡水鱼组织中萃取超痕量阴离子和阳离子砷化合物, 提取效率在 67%~89%, 后结合 HPLC 与扇形场电感耦合等离子体质谱法联用测定含量。Lau 等[48]参照 Zheng 的方法, 同样使用 1:1 甲醇/水(*V*:*V*)从提取, 其提取效率也在 67%到 89%之间, 阴离子交换 HPLC 分离 As(III)、As(V)、DMA、MMA、AsB 以及 3 种新砷物质, 最终使用 ICP-MS 进行检测, 检出限达到 0.25 μg/kg(湿重鱼组织)。除上述方法外, 涡流辅助萃取作为一种操作简便的辅助萃取技术, 其利用涡流搅拌作用可加快目标物从样

表 1 食用油脂中砷的不同前处理方法对比

Table 1 Comparison of different pretreatment methods for arsenic in edible oils and fats

样品基质	目标物	前处理方法	技术类型	溶剂	检出限/(μg/kg)	回收率/%	参考文献
植物油	总砷	涡流辅助萃取	辅助萃取	稀硝酸	0.6	84.4	[41]
山茶油	总砷	微波消解	消解	硝酸+过氧化氢	-	92~102	[42]
油茶籽油	总砷	微波消解	消解	硝酸+过氧化氢	0.026~1.291	83.81~111.00	[42]
食用油	砷形态	微波辅助萃取	辅助萃取	硝酸+甲醇	0.008~0.024	>92	[43]
磷虾油	砷形态	C_{18}柱	固相萃取	50%甲醇	0.1~0.2	88.9~106.3	[44]
鱼油	砷形态	酸消解	消解	混合酸体系	-	85~100	[45]
食品	总无机砷	分散固相微萃取	固相萃取	PHB-PDMAEMA-Gd_2O_3-NPs	0.02	96.0~98.5	[46]

注: -为未有相关内容。

品到溶剂的传质过程, 不需要复杂的设备就可实现快速提取。Ni 等[41]采用稀硝酸作为提取溶剂, 通过涡流辅助萃取从植物油中分离砷和铅, 结合氢化物发生-原子荧光光谱法 (hydride generation atomic fluorescence spectrometry, HG-AFS)进行测定, 方法检出限为 0.6 μg/kg, 加标回收率为 84.4%~105%, 与微波消解-ICP-MS 的测定结果具有良好一致性。这些辅助萃取方法整体上操作相对温和、速度快, 适合于需要较短分析时间的实验场合, 但是总砷的提取效果一般不如强酸消解。

2.3.2 固相萃取技术

固相萃取技术由于高效、溶剂消耗少, 已经成为环境、食品和生物样品中痕量砷分析前处理的主要方法。由于油脂中砷的赋存形态复杂、基质干扰大、样品均匀化困难, 前处理技术比水样基质难度较大。有关固相萃取技术富集砷的研究和应用, 大部分集中在水样、土壤提取液等水性基质上, 而专门针对高脂肪油脂基质的研究报道较少。

Ali 等[46]合成了一种含氧化钆纳米颗粒结构的新型吸附材料—聚-3-羟基丁酸酯-甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯, 用作提取食品中总无机砷的复合吸附剂。通过利用超声波能量使复合吸附剂在消解后的食品样品中均匀分散, 采用分散固相微萃取富集, 最后结合氢化物发生-AAS 测定含量, 该法吸附容量高, 富集因子达到 128, 加标回收率在 96.0%~98.5%, 并具备优异的分析性能。Mester 等[49]基于固相涂层纤维—聚二甲基硅氧烷/碳分子筛对分析物进行吸附和富集, 采用固相微萃取与 ICP-MS 联用技术测定砷, 经标准物质验证, 测量结果与认证值基本一致, 表明准确性良好。Villafañe 等[50]通过合成一种兼具 Fe_3O_4 磁性特性与多壁碳纳米管的新型复合吸附材料, 对铜矿石中的砷进行选择性吸附, 吸附率达 96%~104%。

虽然它不是以油脂为基质, 但是其使用磁性吸附剂的设计, 对于均质化后呈胶体或者乳浊液状态的油脂样品处理有很好的借鉴意义。固相萃取技术对于油脂中砷污染的分析还处在探索阶段, 它能够利用不同的吸附剂对目标物进行富集和基质净化, 适合与高灵敏度检测方法联合使用, 从而提高方法的整体性能。未来研究应更侧重于对油脂等复杂基质体系的开发与应用。

3 油脂中砷的检测技术

3.1 砷形态分离

将砷的不同形态分离后分别分析, 可以更准确地评估食品的毒性风险和安全性。色谱分离法是砷形态分析中应用最广泛的方法之一, 常用的有液相色谱法和离子色谱法(ion chromatography, IC)。

3.1.1 液相色谱法

液相色谱法的分离原理, 主要是利用样品中各组分在固定相和流动相之间分配系数的不同, 从而实现各组分的有效分离。这种方法分离模式灵活多样, 柱效也比较高, 是目前砷形态分析中最常用的分离技术之一。如果将其与 ICP-MS、AFS 等灵敏度较高的检测器联用, 就能实现痕量砷形态的精准定量。该方法不仅分离效率高, 分析速度也比较快, 目前已经在环境样品和食品样品的检测中得到了广泛应用。在实际研究中, Schmeisser 等[51]利用 HPLC 和 ICP-MS 联用的方式对 10 种粗鱼油中的砷脂含量进行分析, 成功地发现了微量砷脂的更多分布特征。采用外标法, 用三苯基砷氧化物或者三苯基砷化硫作为定量标准, 证明了该方法在脂质体系中是适用的。Narukawa 等[28]用反相 C_{18} 柱, 结合离子对试剂和 *L*-半胱氨酸, 在单流动相中实现食用油中无机砷和甲基汞的分离, 已经成功用于食品基质标准物质的分析, 具有在复杂食品基质中同时分析多种目标物的潜力。Bodur 等[52]设计的液相色谱-连续流动氢化物发生-原子吸收光谱系统测定橄榄油中无机砷形态, As(III)的检出限为 2.86 μg/kg, 定量限为 9.52 μg/kg。赵丽君[53]建立了梯度洗脱程序, 可以将 6 种砷形态分开, 保证较好分离度的同时提高了回收率, 再次证明了 HPLC 在砷形态分析中的稳定性、实用性。HPLC 特别适合于非极性或者弱极

性砷形态的系统分离, 技术成熟、方法灵活, 可以为后面高灵敏度检测提供可靠的形态分离基础。

3.1.2　离子色谱法

IC 以离子交换为核心原理, 能够高效分离不同形态的砷化合物, 尤其适合用于以离子态为主的无机砷, 以及 MMA、DMA 等水溶性有机砷的分析。该方法具有分辨率高、分离速度快、重现性好等优点, 目前在环境水质、食品提取液等多种体系中应用广泛。

Kannamkumarath 等[54]用 IC-MS 技术对核桃、杏仁、腰果、松子等不同种类坚果提取物中的砷形态进行研究。使用氯仿-甲醇(2:1, *V*:*V*)混合液、去离子水提取样品, 用阴离子交换色谱分离出 4 种砷形态, 发现油脂样品中 As(III)和 As(V)是主要的砷存在形态, 充分体现了 IC 在离子态砷分析中的应用。Chu 等[41]将 IC 和 ICP-MS 联用, 配合碳酸铵(pH=8)梯度洗脱, 在较短时间内实现了 6 种砷形态的基线分离, 各个形态砷的检出限都在 0.008~0.024 ng/mL 之间, 具有很高的灵敏度。此外, Hoyne 等[55]针对油浸和盐水浸两种金枪鱼样品, 优化了提取与分离条件, 采用 pH=10.5 的碳酸铵溶液, 实现 AsB、DMA、MMA、As(III)、As(V) 5 种砷形态的良好分离, 其定量限分别为 0.59 mg/kg (AsB)、0.10 mg/kg (DMA)、0.12 mg/kg [As(III)]、0.07 mg/kg (MMA)和 0.10 mg/kg [As(V)], 这一结果表明, IC 在含油水产品基质中依然能够保持较好的分离性能。IC 的主要优点就是不需要使用离子对试剂就可以高效分离, 特别适合于以离子型砷为主或者前处理成离子态样品的样品体系, 是一种高效可靠的离子态砷分离技术。

3.2　砷检测技术

油脂样品有机物含量高、黏度大、基质干扰强, 所以评价各种检测技术的适用性时, 不能只看灵敏度这一项指标, 还要考虑抗基质干扰能力、样品处理适应性、方法检出限、加标回收率、仪器成本以及实际应用环境等因素来综合评价。

为了使读者能直观地比较不同的砷检测技术, 本文将根据上述主要方面来评价几种典型的砷检测技术。实际检测时, 总砷测定可完全消解样品, 直接用氢化物发生-原子荧光法(hydride generation atomic fluorescence spectrometry, HG-AFS)、石墨炉原子吸收光谱法(graphite furnace atomic absorption spectrophotometry, GF-AAS)或者 ICP-MS 等方法进行定量, 砷形态分析需要先用液相色谱或者 IC 将样品中的砷形态分离出来, 然后和相应的检测器一起使用, 才能完成定性和定量分析。常规标准方法更重视方法成熟度、实际可操作性以及检测结果的可比性, 适合日常监管和批量样品筛查; 前沿联用技术在复杂砷形态识别、痕量砷定量以及疑难样品确证方面具有明显优势, 更适合于深入研究和高端确证分析工作。总砷测定时, 样品经过充分消解后, 所有的形态砷都会变成无机态, 不需要额外做形态分离就可以直接检测, 常用的有 AAS、AFS、ICP-MS 等, 这些方法操作简便、分析速度快, 可以满足油脂中总砷快速检测的需求。

而对于砷形态的分析, 则需要结合色谱分离技术后, 与特定检测器联用进行识别分析。目前, 广泛应用于砷形态分析的色谱联用技术主要包括高效液相色谱-原子荧光光谱法(high performance liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry, HPLC-AFS)、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, HPLC-ICP-MS)以及液相色谱-质谱法(high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)等。此类方法兼具色谱卓越的分离能力与联用检测器灵敏度高、选择性强、检出限低等优点。此类方法能够有效区分不同砷形态, 抗基质干扰能力强, 尤其适用于磷虾油等复杂脂质体系中痕量砷形态的可靠分析, 为全面评估油脂中砷的形态毒理风险提供了关键技术支持。

3.2.1　HG-AFS

HG-AFS 通过砷化氢发生与原子荧光检测, 对砷、硒等可生成氢化物的元素具有出色的选择性和灵敏度, 是我国 GB 5009.11—2024《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》中推荐的标准方法, 在植物油等食品砷检测中应用广泛。

该方法优势突出, 仪器成本相对较低、技术成熟, 且通过硫脲-抗坏血酸等掩蔽剂可有效克服多数基体干扰。邹燕娣等[56]采用干法灰化前处理结合 HG-AFS 检测植物油中的砷, 加标回收率达到 100.0%~106.0%, 在 1.0~10.0 μg/L 范围内线性关系良好, 检出限为 1.0 μg/L。

除总砷检测外, HG-AFS 与色谱联用还可拓展至砷形态分析。郭莹莹等[57]则同时采用 HPLC-AFS 和 HG-AFS 评估对南极磷虾及其副产品的砷含量, 两种方法检测结果均显示其砷含量低于最低安全限值。有研究进一步验证了 HG-AFS 在植物油多元素分析中的可靠性。采用涡流辅助提取的前处理方式, 系统优化了 HG-AFS 的反应条件, 该方法对砷和铅的回收率达到了 84.4%~105%, 砷的检出限低至 0.6 μg/kg, 线性范围为 1.0~20.0 μg/L, 且与微波消解-ICP-MS 的测定结果一致性良好, 说明 HG-AFS 可用于植物油中砷、铅的快速、灵敏、准确测定[44]。HG-AFS 标准化程度高, 操作便捷, 适合作为常规实验室大批量油脂样品总砷监测的主要手段, 在我国食品安全检测体系中占据不可替代的地位。

3.2.2　AAS

AAS 是利用砷原子在特定波长光的吸收来进行定量分析, 由于其检测灵敏度高、所需样品量少, 在油脂痕量砷分析中得到了广泛的应用。该方法在总砷测定中应用较多, 其次结合先进的样品前处理技术, 可以实现形态特异性筛查。张小敏等[58]采用分散液-液微萃取和 GF-AAS 测

定食用植物油中痕量砷, 大大提高了富集效率和检测灵敏度, 方法检出限达 8.39 μg/kg。姚射月[59]用微波消解、石墨炉原子吸收法测定海洋鱼油中砷, 优化消解体系后加标回收率在 96%~107%, 说明该方法对复杂的油样具有很好的可靠性。Pereira 等[60]则通过引入正丙醇稀释与钌/钯复合改进剂, 有效降低了鱼油基体的干扰, 检出限达到 30 pg, 检测结果与 ICP-MS 具有良好可比性。此外, García 等[61]开发了反向 DLLME 技术, 将食用油中的水溶性砷萃取到酸性水相, 用钯/铈双改性剂区分毒性形态,检出限达到0.03 ng/g, 具有非色谱形态筛查的价值。GF-AAS 具有较好的灵敏度和性价比, 适合于常规实验室对油脂中总砷的准确测定。

综上, HG-AFS 和 GF-AAS 作为光谱类技术的典型代表, 在油脂总砷测定方面具有操作简单、成本低的特点。为了直观地比较两种光谱技术在油脂基质中检测性能, 本文对相关文献中给出的检出限和回收率数据进行了汇总(表 2)。

表 2 光谱类技术测定油脂中砷的对比研究

Table 2 Comparative study of spectroscopic techniques for the determination of arsenic in fats and oils

样品基质	检测方法	方法检出限/(μg/kg)	回收率/%	参考文献
食用油	HG-AFS	0.013	96.7~103.6	[62]
植物油	HG-AFS	0.6	84.4~105	[44]
大豆油	HG-AFS	10	94.85~101.24	[63]
大豆色拉油	HG-AFS	0.19	86.9~98.0	[64]
食用植物油	GF-AAS	8.39	87.06~95.07	[58]
鱼油	GF-AAS	18	96~107	[59]
食用油	GF-AAS	0.03	94~105	[61]

3.2.3 HPLC-ICP-MS

HPLC-ICP-MS 将色谱技术的高效分离和质谱技术的痕量检测相结合, 灵敏度高, 可以同时对多种元素、多种形态进行分析, 是目前砷形态分析领域最权威的技术之一, 也被定为我国 GB 5009.11—2024 的首选方法。该方法检出限极低, 可以达到 ng/g 甚至 pg/g 级别, 线性范围宽, 可以准确定量复杂的基质中各种形态的砷。Narukawa 等[28]与 Matsumoto 等[26]的研究表明, 利用 TMAH 溶液进行提取, 并对色谱分离条件进行优化, 可以有效地测定食用油、鱼油中无机砷的含量, 其检出限远远小于安全限量标准, 可以满足严格的法规符合性评价要求。对于复杂的砷形态, 特别是脂溶性砷化合物来说也有很强的应用前景。同类研究分别利用 HPLC-ICP-MS, 对鱼油中不同的极性砷脂进行了筛查, 并且对磷虾油中的主要砷形态进行了鉴定, 很好地证明了该技术可以解决复杂的形态分析问题, 但是该方法的缺点是仪器购置和后期维护费用高, 操作人员专业水平要求高, 主要用于高端实验室的精确分析、法规标准制定、检测灵敏度要求高的场合[49, 65]。

3.2.4 HPLC-AFS

HPLC-AFS 是色谱分离和氢化物发生-原子荧光检测技术的有机结合, 在保证一定的形态分离能力的基础上, 具有仪器成本低、方法成熟稳定、操作简便等优点, 特别适合于对无机砷[As(III)、As(V)]、常见小分子有机砷(MMA、DMA、AsB)等的常规检测和监测。刘小芳等[66]基于 HPLC-AFS 技术, 研究了南极磷虾油摄入对大鼠体内 5 种砷形态蓄积的影响。采用 Hamilton PRP-X100 柱进行分离, 以磷酸二氢铵缓冲液为洗脱剂, 测定 AsB、DMA、MMA、As(III)和 As(V)的含量。该方法检出限为0.35~0.50 μg/L, 定量限为1.0~2.0 μg/L, 加标回收率 80.2%~113.0%, 相对标准偏差为 1.34%~3.97%, 决定系数 r^2>0.999, 为砷的毒性风险评估提供了可靠数据支撑。董喆等[67]建立 HPLC-HG-AFS 联用方法成功用于虾油、金枪鱼等多种食品基质中砷形态的测定, 说明该方法体系具有较好的适用性和重现性。张学超[68]和刘淑晗[69]研究显示, 将 HPLC-AFS 与酯化、紫外消解等前处理技术结合起来, 可以很好地对南极磷虾油这类复杂的脂质样品展开检测, 得到较好的提取率和检测准确性。但是该技术的检测灵敏度普遍低于HPLC-ICP-MS, 在痕量新型砷脂或者更复杂的砷形态分析方面存在不足, 主要用在日常实验室的形态分析工作。

3.2.5 HPLC-MS

HPLC-MS/MS 是有机分析领域中一种重要的联用技术, 具有很强的分子结构解析能力。与基于元素响应的 ICP-MS 不同的是, HPLC-MS 可以给出化合物的分子离子和碎片离子信息, 这对于鉴定结构不明或者复杂的砷脂、砷糖等新型有机砷形态来说非常重要。但是该技术对于无机砷等极性小分子的直接离子化效率一般较低, 检测灵敏度也比 ICP-MS 要低很多, 在实际应用中常常需要通过衍生化的方法, 把目标砷形态转化成更容易离子化或者更容易萃取的化合物来提高质谱检测的性能。目前 HPLC-MS 在油脂中砷形态分析的应用比较少, 更多的是用在其他基质的检测研究上。

钱卓真等[70]建立了电喷雾质谱法测定海藻中无机砷的分析方法。其核心是在样品中加入螯合剂吡咯烷二硫代甲酸铵(ammonium 1-pyrrolidinedithiocarbamate, APDC), 使其与无机砷形成 As (APDC)$^{2+}$络合物, 再用甲基异丁基酮萃取该络合物。该方法的检出限为 0.024 mg/kg, 定量限为 0.048 mg/kg, 和基质中原有的有机砷类型不同, 可以有效地避免假阳性结果的出现, 体现了衍生化与 HPLC-MS 在复杂基质中选择性检测特定砷形态的优势。Wang 等[30]结合超声辅助 DLLME 与 HPLC-MS 联用, 对食用油中的有机砷(DMA、MMA 和洛克沙砷)进行了痕量检测(检出限为 1.0~5.8 ng/g), 显示出该联用技术可以简化前处理、实现有机砷准确定量的潜力。此外, Minakata 等[71]和 Zhao 等[72]利用色谱柱的创新以及砷-谷胱甘肽复合物的制备来探索提高无机砷质谱响应的新方法, 从而丰富了 HPLC-MS 在砷形态转化机制研究中的应用。HPLC-MS/MS 的优势在于具有很强的分子结构鉴定能力, 是研究新型砷形态的有效手段, 但是应用较少, 更多地用作

HPLC-ICP-MS 的补充技术, 在深入研究中进行结果验证。

3.2.6　其他技术

近些年来, 砷的检测技术不断朝着快速化、便携化和高选择性的方向前进。除了经典的 HPLC-ICP-MS、HG-AFS 等方法之外, 免疫检测、纳米材料增强光谱、分子印迹技术、生物传感器、微流控芯片等新的技术也不断涌现出来, 给砷的现场快速筛查和实时监测提供了新的途径。本文在表 3 中对光谱类、色谱联用类、高端联用类以及新型传感类技术在油脂检测中的适用性进行统一评价。但是目前此类方法大多是在水样、细胞等环境介质中进行研究, 在高脂样品如油脂中的应用还处在方法探索和适应性验证的初期阶段。Liang 等[74]研制出一种针对 As(III)的单克隆抗体, 筛选出一个具有高拉曼信号响应的 4A11 抗体用作探针, 设计制作了一种表面增强拉曼散射(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)免疫层析试纸条, 其检测限低至 7.62 μg/L。显示出快速、可视化现场检测的潜力。Chen 等[75]通过基因工程改造大肠杆菌 K-12 基因组, 构建了一个基于 As(V)响应启动子的全细胞生物传感器。该传感器对 As(III)有较好的剂量响应, 0.1~4 mmol/L 范围内线性关系较好, 可以用于环境水体中砷的生物监测。Gupta 等[76]用一步法制备出多色荧光硫掺杂碳量子点, 可以实现对 As(III)、谷胱甘肽的裸眼比色超灵敏检测。Oroval 等[77]则利用适体封端的介孔二氧化硅纳米材料, 用 As(III)引发荧光染料释放来达到高选择性的检测(检出限为 0.9 ppb), 并且在自来水样品中的回收率可以达到 91%到 109%, 给油脂中砷的分析提供了一种新的思路。此外, Song 等[78]开发了一种基于 As(III)适配体, 构建的 Au@Ag 核壳纳米粒子的 SERS 传感器, 检出限达 0.1 ppb。Pungjunun 等[79]设计了一种多步纸基分析装置(见图 2), 将金纳米粒子修饰的硼掺杂金刚石电极集成到纸基微流控芯片上, 采用阳极溶出伏安法检测砷的响应值, 检出限可以达到 20 ng/mL, 实现了总无机砷的现场快速测定。但是这些方法目前大多只在水体或者简单的基质中得到验证, 对于油脂等复杂的样品适用性还需要进行系统的考察, 才能使这些创新方法真正地应用于实际中。

表 3　基于油脂基质特性的不同检测技术统一评价

Table 3　Unified evaluation of different detection techniques based on the characteristics of oil matrices

技术类别	代表性技术	优点	缺点	油脂适用性	参考文献
光谱类	HG-AFS	灵敏度高、成本低、操作简便、适合大批量筛查	形态分析能力弱	适合大批量总砷筛查, 需彻底消解去除有机干扰	[44]
	GF-AAS	灵敏度高、样品用量少、基体干扰相对可控	单元素检测、分析速度慢	灵敏度高, 但石墨管易受油脂残留影响	[58]
色谱联用类	HPLC-ICP-MS	形态分析金标准、灵敏度极高、多元素同时检测	仪器昂贵、操作复杂、运行成本高	油脂中砷形态精准分析首选, 尤其适合复杂样品	[26]
	HPLC-AFS	性价比高、形态分析能力较强、仪器普及度高	氢化物发生条件需优化	性价比高, 适合无机砷及常见有机砷分析	[66]
	HPLC-MS	分子结构解析能力强、适用于未知形态鉴定	离子化效率受基质影响大	结构解析能力强, 新型砷脂、砷糖等复杂形态的结构鉴定探索	[30]
新型传感类	纳米修饰比色传感器	无损检测潜力、操作简便、可现场应用	灵敏度低	玉米油中重金属检测验证, 可拓展至砷检测	[73]

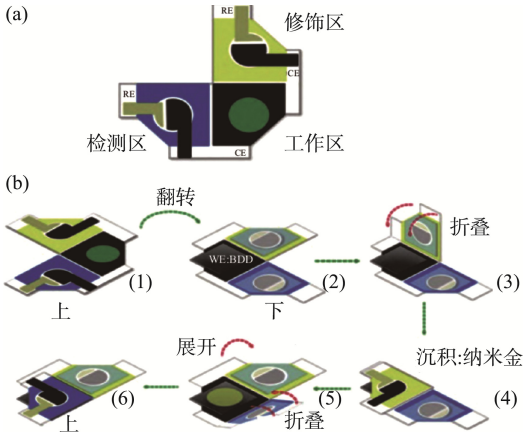


图 2　纸基电化学分析装置的结构(a)与检测流程(b)的示意图[78]

Fig.2　Schematic diagram of structure (a) and detection process (b) of paper-based electrochemical analytical device[78]

4　现存问题与未来展望

食用油脂具有高脂、高黏度和强基质干扰等共性特征, 是砷分析中最具挑战性的样品体系之一。油脂基质组成复杂, 常导致传统前处理消解不完全、基质干扰严重、回收率偏低, 严重制约砷检测的准确性。从基质干扰本质来看, 油脂中不饱和脂肪酸、天然色素、蜡质及甘油三酯等组分是核心干扰成分, 易在提取、进样和检测过程中产生显著基体效应。不饱和脂肪酸易抑制原子化效率, 导致原子荧光、AAS 的荧光信号与吸光度信号偏低、定量结果失真[40,80]; 天然色素与蜡质组分易吸附于检测管路、色谱柱柱头, 造成柱压升高、峰形拖尾, 干扰 HPLC-ICP-MS 等技术的分离效果与质谱信号响应[80]; 高含量甘油三酯等易形成共沉淀,

包裹砷组分降低前处理提取效率, 同时引发质谱检测中的基体抑制效应, 加剧痕量砷测定误差。

除基质干扰外, 砷形态分析仍然存在着诸多的技术障碍。对于各个形态分别进行检测评估时, 有些形态(AsB 和 DMA)的物理化学性质相差不大, 色谱分离和定量辨析比较困难。在砷形态分析过程中, 不恰当的消解条件会引发砷形态间的转化和损失, 从而影响结果的准确性, 例如强氧化条件下 AsB 会变成 DMA, 改变原来的形态分布。传统的检测方法 AAS、AFS 虽然已经比较成熟, 但是灵敏度和选择性不高。HPLC-ICP-MS、HPLC-MS 由于灵敏度高、元素特异性好, 已经成为油脂中砷形态检测的首选。与此同时, 纳米材料、微流控芯片、生物传感器等新出现的技术给砷的快速检测开辟了新的途径。这些新技术不断进步, 一方面使检测更加准确, 另一方面也大大提高了检测的速度。相反的是, 国家现行标准检测方法更多地是针对常规的监管需求和合规性判定, 而前沿技术在对砷的深入研究、复杂砷形态解析、现场快速筛查等方面有着明显的优势。因此, 在应用上二者就形成了很好的互补关系。

值得注意的是, 复杂有机砷(砷脂、砷糖等)的前处理还存在较大的难题, 即提高提取效率、保持形态完整性和有效净化这 3 个方面很难同时兼顾, 从而导致复杂砷形态的可靠分析受到限制。除此之外, 现有的研究对于标准物质、质控体系以及实验室间结果的可比性等还存在不足之处, 使得方法不能从科研走向标准化的应用。

针对上述难题, 未来研究重点从以下方面推进。

(1)开发高效的形态保持型前处理方法。重点研发与油脂体系适配的新型萃取材料, 依托磁性分子印迹聚合物实现砷组分定向富集与磁分离, 高效屏蔽脂质干扰[81–82]。其次, 可利用深共熔溶剂、功能化离子液体调控各形态砷的极性差异, 同步实现多形态砷提取与形态保留[83–84]; 同时基于仿生识别、配位特异性作用、双相协同萃取等新型原理, 针对性攻克砷脂等复杂形态提取难题[85–87], 构建适用于高脂样品的选择性富集和温和提取体系。

(2)推动在线微萃取与色谱-质谱联用。减少离线转移造成的形态损失, 提升分析效率与形态保留能力。

(3)加强复杂形态标准物质与数据库建设。推进砷脂、砷糖等复杂形态的标准物质、数据库和质谱库的构建, 提升未知物鉴定的可比性与可追溯性。

(4)创建多技术融合检测平台, 将光谱、电化学、色谱等技术的优势结合起来, 并利用纳米材料传感器、纸基电化学、拉曼光谱、荧光光谱等智能便携设备, 拓展现场快速检测场景, 弥补传统方法检测周期长的缺陷, 给现场快速检测提供更多的选择。

综上所述, 应该加强高脂复杂基质中砷污染监测的前处理净化方法开发, 提高多形态砷的检测准确性。建立实验室确认和现场快速筛查相结合的联动监测体系, 为严控油脂中砷污染提供更加灵敏可靠的手段。

参考文献

[1] Bumpus T W, Baskin J M. Getting a grip on greasy molecules [J]. Trends in Biochemical Sciences, 2019, 44(7): 640–641.

[2] Herting D C, Drury E J E. Vitamin e content of vegetable oils and fats [J]. The Journal of Nutrition, 1963, 81(4): 335–342.

[3] 孙龙珠, 郭玉杰, 李娟, 等. 不同动物油脂酶解法制备及其品质对比分析[J]. 中国调味品, 2025, 50(1): 28–34.
Sun Longzhu, Guo Yujie, Li Juan, et al. Preparation of different animal oils by enzymatic hydrolysis methodand comparative analysis of their quality [J]. China Condiment, 2025, 50(1): 28–34.

[4] 马娜, 李静, 李桐, 等. 南极磷虾油的营养成分及健康功效研究进展[J]. 中国调味品, 2023, 44(7): 332–336.
Ma Na, Li Jing, Li Tong, et al. Advance on nutrition and health functions of antarctic krill oil [J]. The Food Industry, 2023, 44(7): 332–336.

[5] 刘小芳, 刘建志, 唐一新, 等. 南极磷虾油改善虾青素生物利用度的研究[J]. 中国食品学报, 2021, 21(7): 141–148.
Liu Xiaofang, Liu Jianzhi, Tang Yixin, et al. Studies on the improvement of astaxanthin bioavailability by antarctic krill oil [J] Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(7): 141–148.

[6] Shah A M, Yang W, Mohamed H, et al. Microbes: a hidden treasure of polyunsaturated fatty acids [J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9: 827837.

[7] Upadhyay M K, Shukla A, Yadav P, et al. A review of arsenic in crops, vegetables, animals and food products [J]. Food Chemistry, 2019, 276: 608–618.

[8] Thomas D J, Bradham K. Role of complex organic arsenicals in food in aggregate exposure to arsenic [J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 49: 86–96.

[9] Pereira F J, López R, Aller A J. Arsenome, arsenobolome, and arsenobiolome [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2025, 26(21): 10761.

[10] Sadee B, Foulkes M E, Hill S J. Coupled techniques for arsenic speciation in food and drinking water: a review [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30(1): 102–118.

[11] Rai P K, Lee S S, Zhang Ming, et al. Heavy metals in food crops: health risks, fate, mechanisms, and management [J]. Environment International, 2019, 125: 365–385.

[12] Khosravi-Darani K, Rehman Y, Katsoyiannis I A, et al. Arsenic exposure via contaminated water and food sources [J]. Water, 2022, 14(12): 1884.

[13] Breuninger E S, Tolu J, Aemisegger F, et al. Marine and terrestrial contributions to atmospheric deposition fluxes of methylated arsenic species [J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 9623.

[14] 周冲, 熊元鸿, 李慧, 等. 非法炼金废渣和污染土壤风险管控实例[J]. 环境保护与循环经济, 2024, 44(7): 28–31.
Zhou Chong, Xiong Yuanhong, Li Hui, et al. Examples of risk control for illegal alchemical waste residue and contaminated soil [J] Environmental Protection and Circular Economy, 2024, 44(7): 28–31.

[15] 梁鑫, 马敬轩, 赵士林. 煤燃烧过程中砷、硒、铬迁移转化研究[J]. 电力科技与环保, 2025, 41(5): 769–779.
Liang Xin, Ma Jingxuan, Zhao Shilin. Study on the migration and

transformation of arsenic, selenium, and chromiumduring coal combustion [J] Electric Power Technology and Environmental Protection, 2025, 41(05): 769–779.

[16] 侯双迪, 王鑫, 邵娟娟, 等. 食品中重金属砷的危害及其检测方法[J]. 农产品加工, 2017(7): 39–40, 43.
Hou Shuangdi, Wang Xin, Shao Juanjuan, et al. Heavy metal arsenic harmfulness in food and detection methods [J]. Farm Products Processing, 2017(7): 39–40, 43.

[17] 朱琳, 吕海平, 彭蜀晋. 化学农药的现代化发展历程[J]. 化学教育, 2009, 30(2): 1–5.
Zhu Lin, Lv Haiping, Peng Shujin. Development course of modernization of chemical pesticides [J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2009, 30(2): 1–5.

[18] 胡春, 辛迪薇, 彭志兵, 等. 食品中砷形态分析技术研究进展[J]. 粮食科技与经济, 2022, 47(6): 69–72, 76.
Hu Chun, Xin Diwei, Peng Zhibing, et al. Research progress on arsenic morphological analysis in food [J]. Food Science and Technology and Economy, 2022, 47(6): 69–72, 76.

[19] 张榴萍, 刘柯, 钱国平, 等. 植物油中铅和砷的消减工艺研究[J]. 粮食与油脂, 2024, 37(11): 76–81.
Zhang Liuping, Liu Ke, Qian Guoping, et al. Study on the reduction technology of lead and arsenic in vegetable oil [J]. Cereals & Oils, 2024, 37(11): 76–81.

[20] Clemente M J, Serrano S, Devesa icenta, et al. Arsenic speciation in cooked food and its bioaccessible fraction using X–ray absorption spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2021, 336: 127587.

[21] 齐子和. 不同形态砷和镉的毒性评价研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2021: 40–45.
Qi Zihe. The toxicity evaluation on different forms of arsenic andcadmium [D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2021: 40–45.

[22] 赵书婷, 王素华, 王海玲. 砷遗传毒性作用与机制[J]. 包头医学院学报, 2016, 32(10): 164–165.
Zhao Shuting, Wang Suhua, Wang Hailing. Arsenic genotoxic effects and mechanisms [J]. Journal of Baotou Medical College, 2016, 32(10): 164–165.

[23] 高艳芳, 何云. 砷暴露的心血管毒性效应及其机制研究进展[J]. 毒理学杂志, 2016, 30(6): 469–471, 474.
Gao Yanfang, He Yun. Cardiovascular toxic effects of arsenic exposure and research progress on its mechanisms [J] Journal of Toxicology, 2016, 30(6): 469–471, 474.

[24] Cubadda F, Jackson B P, Cottingham K L, et al. Human exposure to dietary inorganic arsenic and other arsenic species: state of knowledge, gaps and uncertainties [J]. Science of the Total Environment, 2017, 579: 1228–1239.

[25] Meyer S, Matissek M, Müller S M, et al. *In vitro* toxicological characterisation of three arsenic-containing hydrocarbons [J]. Metallomics, 2014, 6(5): 1023–1033.

[26] Matsumoto E, Sugimoto T, Kawaguchi T, et al. Determination of inorganic arsenic in fish oil and fish oil capsules by LC-ICP-MS [J]. Journal of AOAC International, 2021, 104(2): 397–403.

[27] Amayo K O, Raab A, Krupp E M, et al. Identification of arsenolipids and their degradation products in cod-liver oil [J]. Talanta, 2014, 118: 217–223.

[28] Narukawa T, Iwai T, Chiba K. Simultaneous speciation analysis of inorganic arsenic and methylmercury in edible oil by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Talanta, 2020, 210: 120646.

[29] Pétursdóttir ÁH, Gunnlaugsdóttir H, Krupp E M, et al. Inorganic arsenic in seafood: does the extraction method matter? [J]. Food Chemistry, 2014, 150: 353–359.

[30] Wang Weixun, Yang Tzungjie, Li Zuguang, et al. A novel method of ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled to liquid chromatography–mass spectrometry for the determination of trace organoarsenic compounds in edible oil [J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 690(2): 221–227.

[31] Ahmad Hilal, Zhao Lihua, Liu Changkun, et al. Ultrasound assisted dispersive solid phase microextraction of inorganic arsenic from food and water samples using cds nanoflowers combined with ICP-OES determination [J]. Food Chemistry, 2021, 338: 128028.

[32] Zounr R A, Tuzen M, Khuhawar M Y. Ultrasound assisted deep eutectic solvent based on dispersive liquid liquid microextraction of arsenic speciation in water and environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 242: 441–446.

[33] Morales-Rodríguez A, Vilarrúbies B, Badar Y, et al. Arsenosugars extracted from algae: behavior study using dispersive solid–phase extraction [J]. Journal of Chromatography A, 2026, 1765: 466528.

[34] Morales-Rodríguez A, Sahuquillo À, Minguillón C, et al. Arsenosugar extracted from algae: assessment of countercurrent chromatography for isolation [J]. Analytica Chimica Acta, 2024, 1315: 342814.

[35] Reid M S, Hoy K S, Schofield J R M, et al. Arsenic speciation analysis: a review with an emphasis on chromatographic separations [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2020, 123: 115770.

[36] Llorent-Martínez E J, Ortega-Barrales P, Fernández-De Córdova M L, et al. Analysis of the legislated metals in different categories of olive and olive-pomace oils [J]. Food Control, 2011, 22(2): 221–225.

[37] 周世龙, 张榴萍, 钱国平, 等. ICP-MS 和原子荧光光谱测定油脂中总砷的关键点控制和差异性研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(7): 140–143.
Zhou Shilong, Zhang Liuping, Qian Guoping, et al. Key point of control and differences of determination of total arsenic in edibleoil by ICP -MS and atomic fluorescence spectrometry [J]. China Oils and Fats, 2019, 44(7): 140–143.

[38] 沈佳, 冯启, 王越, 等. 微波消解-原子荧光光谱法测定山茶油中痕量砷[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(6): 6–9.
Shen Jia, Feng Qi, Wang Yue, et al. Determination of arsenic in camellia oil by atomic fluorescence spectrometry with microwave digestion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(6): 6–9.

[39] Vilanó M, Rubio R. Determination of arsenic in seafood by focused microwave digestion and hydride generation–atomic fluorescence detection [J]. Journal of AOAC International, 2001, 84(2): 551–555.

[40] 邱艳, 周天智, 吴秋蓉, 等. 微波和湿法消解测定菜籽油中总砷含量的对比研究[J]. 粮食储藏, 2019, 48(2): 41–43, 46.
Qiu Yan, Zhou Tianzhi, Wu Qiurong, et al. Comparative study on dimertstion of total arsenic content inrapeseed oil with microwave and wet digestion [J] Grain Storage, 2019, 48(2): 41–43, 46.

[41] Ni Zhanglin, Chen Zhenchao, Cheng Junyong, et al. Simultaneous

determination of arsenic and lead in vegetable oil by atomic fluorescence spectrometry after vortex-assisted extraction [J]. Analytical Letters, 2017, 50(13): 2129–2138.

[42] 罗春花, 刘亚男, 左靖文, 等. 油茶籽油中总砷、铅、铜、锌、硒、镁 6 种元素的 ICP-MS 同时测定方法研究[J]. 现代食品, 2022, 28(1): 177–181.
Luo Chunhua, Liu Yanan, Zuo Jingwen, et al. Study on simultaneous determination of lead, arsenic, copper,zinc, selenium and magnesium in camellia oleifera oil by ICP-MS [J]. Modern food, 2022, 28(1): 177–181.

[43] Chu Y L, Jiang S J. Speciation analysis of arsenic compounds in edible oil by ion chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(31): 5175–5179.

[44] 王松, Li Ke, 崔鹤, 等. 南极磷虾油中总砷含量及砷形态分析[J]. 分析化学, 2016, 44(5): 767–772.
Wang Song, Li Ke, Cui He, et al. Quantitative analysis of total and different species of arsenic in oil of antarctic krill (*Euphausia Superba*) [J] Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44(5): 767–772.

[45] Kohlmeyer U, Jakubik S, Kuballa J, et al. Determination of arsenic species in fish oil after acid digestion [J]. Microchimica Acta, 2005, 151(3): 249–255.

[46] Ali J, Tuzen M, Jatoi W B, et al. A novel block copolymer containing gadolinium oxide nanoparticles in ultrasound assisted–dispersive solid phase microextraction of total arsenic in human foodstuffs: a multivariate optimization methodology [J]. Food Chemistry, 2024, 437: 137908.

[47] Zheng Jian, Hintelmann H. Hyphenation of high performance liquid chromatography with sector field inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of ultra-trace level anionic and cationic arsenic compounds in freshwater fish [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, 19(1): 191–195.

[48] Lau Chester, Lu Xiufen, Hoy K S, et al. Arsenic speciation in freshwater fish using high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Environmental Sciences, 2025, 153: 302–315.

[49] Mester Z, Sturgeon R E, Lam J W. Sampling and determination of metal hydrides by solid phase microextraction thermal desorption inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2000, 15(11): 1461–1465.

[50] Villafañe G, Bazán V, Brandaleze E, et al. Solid phase extraction of arsenic on modified mwcnt/fe3o4 magnetic hybrid nanoparticles from copper ores samples with etaas determination [J]. Talanta Open, 2022, 6: 100149.

[51] Schmeisser E, Goessler W, Kienzl N, et al. Direct measurement of lipid-soluble arsenic species in biological samples with HPLC-ICP-MS [J]. The Analyst, 2005, 130(6): 948–955.

[52] Bodur S, Erarpat S, Tutar Ö F, et al. Spray assisted preconcentration method combined with HPLC-continuous flow hydride generation–faas for inorganic arsenic speciation in olive oil samples [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2023, 123: 105531.

[53] 赵丽君. 高效液相色谱–电感耦合等离子体质谱法同时测定大米中6种砷形态的含量[J]. 理化检验–化学分册, 2024, 60(2): 238–241.
Zhao Lijun. Determination of six arsenic species in rice by high–performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (part b: Chemical Analysis), 2024, 60(2): 238–241.

[54] Kannamkumarath S S, Wróbel K, Wróbel K, et al. Speciation of arsenic in different types of nuts by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(6): 1458–1463.

[55] Hoyne T F M, Vieira L V, Heringer O A., et al. Arsenic speciation in canned tuna fish samples (thunnus) using ionic chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2023, 116: 105051.

[56] 邹燕娣, 周青燕, 周双全, 等. 干灰化–氢化物发生原子荧光光谱检测植物油中砷含量的方法改进[J]. 中国油脂, 2021, 46(2): 143–146.
Zou Yandi, Zhou Qingyan, Zhou Shuangquan, et al. Method improvement for determination of arsenic in vegetable oil by dryashing-hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. China Oils and Fats, 2021, 46(2): 143–146.

[57] 郭莹莹, 王联珠, 朱文嘉, 等. 南极磷虾及其产品中砷含量分析及安全性评价[J]. 食品科学, 2018, 39(19): 182–187.
Guo Yingying, Wang Lianzhu, Zhu Wenjia, et al. Arsenic content analysis and safety evaluation of antarctic krill (*Euphausia superba*) and its products [J]. Food Science, 2018, 39(19): 182–187.

[58] 张小敏, 周静, 赵波, 等. 应用微萃取技术检测植物油中痕量砷[J]. 分析试验室, 2017, 36(8): 934–937.
Zhang Xiaomin, Zhou Jing, Zhao Bo, et al. Determination of trace arsenic in vegetable oils by microextraction [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36(8): 934–937.

[59] 姚射月. 微波消解石墨炉原子吸收法测定海洋鱼油中砷[Z]. 2009: 68.
Yao Sheyue. Determination of inorganic arsenic in marine fish oil by microwave digestion graphite furnace atomic absorption spectrometry [Z] 2009: 68.

[60] Pereira É R, De Almeida T S, Borges D L G, et al. Investigation of chemical modifiers for the direct determination of arsenic in fish oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Talanta, 2016, 150: 142–147.

[61] García I L, Briceño M, Martínez Y V, et al. Rapid screening of water soluble arsenic species in edible oils using dispersive liquid–liquid microextraction [J]. Food Chemistry, 2015, 167: 396–401.

[62] 孙林超. 微波消解–氢化物原子荧光法在食用油砷测定中的应用[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(10): 128–130, 139.
Sun Linchao. Applying microwave digestion with hydride generation–atomic fluorescence spectrometry for determination of arsenic concentration in edible oil [J] Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2009, 24(10): 128–130, 139.

[63] 张晓华. 氢化物发生–原子吸收法测定大豆油中的砷[J]. 化学工程师, 2006(10): 23–24.
Zhang Xiaohua. Determination of arsenic in soybean oil by hydride generation–atomic absorrption method [J]. Chemical Engineer, 2006(10): 23–24.

[64] 陈国友. 氢化物发生–原子荧光法测定大豆色拉油中的痕量砷[J]. 大豆科学, 2003(1): 69–72.
Chen Guoyou. HG–AFS determination of micro amounts arsenic in salad oil [J]. Soybean science, 2003(1): 69–72.

[65] Ruiz–Chancho M, Mojtaba S T, Goessler W, et al. A method for screening arsenolipids in fish oils by HPLC–ICPMS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, 27: 501–504.

[66] 刘小芳, 邱阿敏, 唐一新, 等. 基于 HPLC–AFS 技术研究南极磷虾油对大鼠脏器中砷形态分布的影响[J]. 食品工业科技, 2019, 40(10): 302–307, 333.
Liu Xiaofang, Qiu Amin, Tang Yixin, et al. Effects of the antarctic krill oil on the arsenic speciationcomposition in the rat viscera evaluated by HPLC-AFS technique [J] Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(10): 302–307, 333.

[67] 董喆, 高明义, 李梦怡, 等. 高效液相色谱–氢化物发生原子荧光联用法检测不同基质食品中的砷含量及其形态[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(3): 927–932.
Dong Zhe, Gao Mingyi, Li Mengyi, et al. Determination of arsenic content and speciation in foods of different matrices by high performance liquid chromatography-hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2016, 7(3): 927–932.

[68] 张学超. 南极磷虾中砷的形态分析及加工过程中砷的迁移规律研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2018: 20–25.
Zhang Xuechao. Speciation analysis of arsenic in antarctic krill and study on arsenic migration during processing [D]. Qingdao: Qingdao University 2018: 20–25.

[69] 刘淑晗. 南极磷虾中砷形态分析及其安全性评价[D]. 上海: 上海海洋大学, 2020: 45.
Liu Shuhan. Speciation analysis and safety evaluationof arsenic in Antarctic krill (Euphausia superba) [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2020: 45.

[70] 钱卓真, 汤水粉, 罗方方, 等. 电喷雾质谱法测定海藻中无机砷含量[J]. 上海海洋大学学报, 2014, 23(5): 712–717.
Qian Zhuozhen, Tang Shuifen, Luo Fangfang, et al. Detection of inorganic arsenic in algae by electrospray ionization mass spectrometry [J] Journal of Shanghai Ocean University, 2014, 23(5): 712–717.

[71] Minakata K, Suzuki M, Suzuki O. Simple and selective determination of arsenite and arsenate by electrospray ionization mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 631(1): 87–90.

[72] Zhao Feng, Chen Yuchen, Qiao Bin, et al. Analysis of two new degradation products of arsenic triglutathione in aqueous solution [J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2012, 6(3): 292–300.

[73] Jiang Hao, Lin Hao, Lin Jinjin, et al. Non–destructive detection of multi-component heavy metals in corn oil using nano-modified colorimetric sensor combined with near-infrared spectroscopy [J]. Food Control, 2022, 133: 108640.

[74] Liang Y, Li H, Xu N, et al. Preparation of arsenic(III) monoclonal antibodies and preliminary evaluation of a novel silver-coated gold nanorod sers immunoassay strip construction [J]. Analytical Methods, 2023, 15(43): 5823–5836.

[75] Chen Shengyan, Wei Wenping, Yin Bincheng, et al. Development of a highly sensitive whole-cell biosensor for arsenite detection through engineered promoter modifications [J]. ACS Synthetic Biology, 2019, 8(10): 2295–2302.

[76] Gupta A, Verma N C, Khan S, et al. Carbon dots for naked eye colorimetric ultrasensitive arsenic and glutathione detection [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 81: 465–472.

[77] Oroval M, Coll C, Bernardos A, et al. Selective fluorogenic sensing of as(III) using aptamer–capped nanomaterials [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(13): 11332–11336.

[78] Song Lulu, Mao Kang, Zhou Xiaodong, et al. A novel biosensor based on au@ag core–shell nanoparticles for sers detection of arsenic(III) [J]. Talanta, 2016, 146: 285–290.

[79] Pungjunun K, Chaiyo S, Jantrahong I, et al. Anodic stripping voltammetric determination of total arsenic using a gold nanoparticle-modified boron-doped diamond electrode on a paper-based device [J]. Microchimica Acta, 2018, 185(7): 324.

[80] 李建荣, 张学玲, 李瑞霞, 等. 高效液相色谱–电感耦合等离子体质谱法测定虾油中 2 种无机砷[J]. 理化检验(化学分册), 2019, 55(2): 238–241.
Li Jianrong, Zhang Xueling, Li Ruixia, et al. Determination of two inorganic arsenic species in shrimp oil by high–performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55(2): 238–241.

[81] Jakavula S, Biata N R, Dimpe K M, et al. Magnetic ion imprinted polymers (MIIPS) for selective extraction and preconcentration of Sb(III) from environmental matrices [J]. Polymers (Basel), 2021, 14(1): 21.

[82] Türkmen D, Özkaya T M, Akgönüllü S, et al. Development of ion imprinted based magnetic nanoparticles for selective removal of arsenic (III) and arsenic (V) from wastewater [J]. Separation Science and Technology, 2022, 57(6): 990–999.

[83] Yan Jiaze, Ma Shaomin, Feng Mingrui, et al. Hydrophobic deep eutectic solvent–based ultrasonic–assisted liquid–liquid microextraction combined with GC for eugenol, isoeugenol, and methyl isoeugenol determination in aquatic products [J]. Food Additives and Contaminants: Part A–Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment, 2022, 39(10): 1718–1730.

[84] Ahmad H, Ahmad A, Islam S S. Magnetic Fe3O4@poly(methacrylic acid) particles for selective preconcentration of trace arsenic species [J]. Microchimica Acta, 2017, 184(7): 2007–2014.

[85] Felder T M O, Schertenleib T, Mouriño B, et al. Unprecedented selectivity for arsenic(III) in a dimercaptosuccinic acid–based zr–mof: the role of dangling ligands [J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 2025, 64(48): e202516822.

[86] 裴亮, 廖晓勇, 马栋. 组合液膜对土壤淋洗液中砷(as)的提取效果[J]. 环境化学, 2018, 37(9): 2002–2007.
Pei Liang, Liao Xiaoyong, Ma Dong. Recovery of arsenic from soil leachate by composite liquid membrane [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(9): 2002–2007.

[87] Thakkar Shalini, Liu Jing, Dumée L F, et al. Arsenic ion assisted core-satellites nano-assembly of gold nanoparticles for its colorimetric determination in water [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 48: 102833.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)