

2023年佛山市市售贝类水产品中无机砷含量测定及其安全性评价

何国彪^{1*}, 何梓钰², 梁祖培¹, 符嘉诚¹

(1. 广东产品质量监督检验研究院, 佛山 528300; 2. 广东省生产许可证审查服务中心, 广州 510000)

摘要: 目的 采用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定贝类水产品中无机砷的含量, 根据其无机砷含量水平进行食用安全性评价。**方法** 随机采购自当地市场市售的4种贝类水产品, 通过酸溶液浸泡提取, 分离过滤后测定提取液中无机砷的含量。**结果** 4种贝类水产品的平均无机砷含量分别为: 波纹巴非蛤 0.067~0.140 mg/kg、菲律宾帘蛤 0.120~0.470 mg/kg、白蛤 0.061~0.140 mg/kg、缢蛏 0.056~0.190 mg/kg。其中菲律宾帘蛤的无机砷含量最高。**结论** 2023年佛山市市售贝类水产中无机砷的含量未超过我国食品安全国家标准的限量定值 0.5 mg/kg, 常见的贝类水产品整体处于食用安全状态, 但仍需对食用高风险贝类水产品保持谨慎态度, 注意烹饪加工彻底, 同时需要强化食品安全意识, 加强对此类水产品的监督管理, 开展食品安全知识宣传和健康教育。**关键词:** 贝类; 无机砷; 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法; 安全性评价

Determination and safety evaluation of inorganic arsenic content in shellfish products sold in Foshan City in 2023

HE Guo-Biao^{1*}, HE Zi-Yu², LIANG Zu-Pei¹, FU Jia-Cheng¹

(1. Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Foshan 528300, China;
2. Guangdong Province Product License Review Services Centre, Guangzhou 510000, China)

ABSTRACT: Objective To determine the content of inorganic arsenic in shellfish and aquatic products by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, and to evaluate the food safety according to the content level of inorganic arsenic. **Methods** Four kinds of shellfish products were randomly purchased from local markets and extracted by soaking in acid solution. After separation and filtration, the content of inorganic arsenic in the extracted solution was determined. **Results** The average inorganic arsenic content of the 4 kinds of shellfish products were 0.067~0.140 mg/kg for Paphia undulata, 0.120~0.470 mg/kg for clam Philippines, 0.061~0.140 mg/kg for clam white, and 0.056~0.190 mg/kg for Sinovacula constricta, respectively. The highest content of inorganic arsenic was found in Philippinarum clam. **Conclusion** The content of inorganic arsenic in shellfish products sold in Foshan City in 2023 does not exceed the limit value of 0.5 mg/kg of China's national food safety standard. Common shellfish aquatic products are generally safe to eat. However, it is still necessary to be cautious about eating high-risk shellfish products and pay attention to thorough cooking and processing. At the same time, it is necessary to strengthen the awareness of food safety, strengthen the supervision and management of such aquatic products, and carry out food safety knowledge publicity and health education. **KEY WORDS:** shellfish; inorganic arsenic; high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry; safety evaluation

* 通信作者: 何国彪, 工程师, 研究方向: 食品质量与安全。E-mail: 280538163@qq.com

*Corresponding author: HE Guo-Biao, Engineer, Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Foshan 528300, China. E-mail: 280538163@qq.com

0 引言

自然界中砷(As)多以三价和五价的有机物及无机物的形式存在。有机砷主要包括甲基砷、二甲基砷、砷甜菜碱、砷胆碱等,有机砷通常对人体为低毒性或无毒性,而无机砷的毒性远大于有机砷。有研究表明,无机砷在动物体内经过氧化还原和甲基化产生多种甲基化砷的代谢物,对动物体造成很大伤害^[1]。摄入过多会造成动物体生理紊乱,组织器官机能衰退、病变致癌等^[2-3]。肝脏在砷中毒的状态下极易发生变性病变^[4],我国GB 2762-2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中对涉及含无机砷的食品及其食品制品(如水产动物及其制品、水产调味品等)作出了限值要求。此外,水产品中无机砷污染对人体健康带来的危害已引起相关研究领域的重视。

贝类水产品在我国一直占有较大的市场份额以及市场热度,而随着养殖技术的进步,养殖规模以及销售量也是逐年增长。2015年我国贝类总产量达1384.60万吨,比2005年增长33.24%^[5]。位于沿海一带的广东居民更是贝类水产品的庞大消费人群,占据着贝类水产品消费市场的重大份额。但近几年来,有越来越多的研究指出水产品中的砷污染日益严重,在贝类水产品中更是发现了无机砷超标的情况^[6-7]。养殖水域中的砷污染主要来源于工业排废、农药兽药使用泛滥、环境污染破坏等^[8],并在水生动物体内通过食物链部分吸收转化形成无机砷^[9]。有机砷化合物在水生动物体内转化机制复杂,研究者发现三甲基砷是通过鱼肠道内的微生物对吸收的砷酸盐进行甲基化以及细菌分解砷甜菜碱形成^[10-11]。此外,陈丽竹等人^[12]对菲律宾蛤仔体内组织无机砷的含量以及富集程度与水体中无机砷含量呈正相关关系。近年来,我国积极开展食品安全隐患排查工作,对潜在的食品安全隐患采取及时的预防措施。所以,针对性地对贝类水产品进行无机砷含量的检测,并进行无机砷的安全性评估,对保障消费居民的饮食健康安全具有重大意义。

本研究依据GB 5009.11-2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》中第2篇食品中无机砷的测定方法(液相色谱-电感耦合等离子体质谱法),采用高效液相色谱-电耦合等离子体质谱法分析贝类水产品中无机砷形态含量的方法,帮助开展贝类水产中无机砷含量的研究及评价其食用安全风险。

1 材料与方法

1.1 样品采集

在当地水产市场分别随机购入5组各5kg的白蛤、波纹巴非蛤、缢蛏、菲律宾帘蛤。分别挑选出质量、大小相近的20只样本,每个种类分别按1号至5号编号,在实验室按照标准要求去壳、剥肉取可食部分进行搅碎,制得20份样品存储于洁净的塑料密封袋中保存在-18℃的冰箱中,标记,待进一步处理。

1.2 试剂

无水乙酸钠(色谱纯,美国Fisher公司);硝酸钾、磷酸二氢氨、乙二胺四乙酸二钠(分析纯)、氨水(优级纯)上海阿拉丁生化科技股份有限公司);硝酸(电子级,美国GENIUS公司);正己烷、无水乙酸(色谱纯,美国Fisher公司);三价砷标准溶液、五价砷标准溶液(1000 μg/mL,美国Inorganic Ventures公司);本研究用水均为GB/T 6682-2008《分析实验室用水规格和试验方法》规定的一级水。

1.3 仪器与设备

Agilent7900电耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司);HPLC 1260高效液相色谱(美国安捷伦公司);HWS-26电热恒温水浴锅(上海一恒科学仪器有限公司);Centrifuge 5804R冷冻离心机(德国艾本德股份公司);Milli-Q Element A10去离子水发生器(美国Millipore公司);ME204电子天平(精度0.1 mg,瑞士梅特勒托利多公司)。所用玻璃仪器,均需用水-硝酸(1+1, V/V)溶液浸泡过夜,再用去离子水冲洗干净,晾干,备用。

1.4 样品处理

称取样品约2.000 g,置于50 mL带盖的离心管中。加入1%的硝酸溶液20 mL,置于90℃水浴,每30 min振摇1 min,加热2.5 h,然后冷却至室温,加入5 mL正己烷后振摇,在离心机中以8000 r/min的速率离心15 min,取下层清液2 mL,经0.45 μm的有机滤膜过滤后待测。

1.5 标准溶液配制

亚砷酸盐[As(III)]标准中间液(10.0 μg/mL):取1 mL三价砷标准溶液,加入100 mL容量瓶中,用纯水定容至刻度。

砷酸盐[As(V)]标准中间液(10.0 μg/mL):取1 mL五价砷标准溶液,加入100 mL容量瓶中,用蒸馏水定容至刻度。

亚砷酸盐[As(III)]+砷酸盐[As(V)]混合标准使用液(500 ng/mL):分别取亚砷酸盐[As(III)]标准中间液和砷酸盐[As(V)]标准中间液0.5 mL于10 mL容量瓶中,用纯水定容至刻度。

1.6 仪器条件

流动相:A相:10 mmol/L无水乙酸钠、3 mmol/L硝酸钾、10 mmol/L磷酸二氢钠、0.2 mmol/L乙二胺四乙酸二钠的缓冲液,用氨水调节至pH=10,经0.45 μm水系膜过滤,超声脱气30 min;B相:无水乙醇,超声脱气30 min。A相:B相=99:1(V/V);色谱柱:阴离子色谱交换柱为Hamilton PRP-X 100(250 mm×4.1 mm, 10 μm);阴离子交换色谱保护柱为Hamilton PRP-X 100(20 mm×2.0 mm);流速:1 mL/min,进样量50 μL。仪器优化工作条件及参数见表1。

1.7 数据处理

数据结果采用SPSS 26.0统计软件进行统计分析。通过汇总统计样品含量数据,分析4种贝类水产品无机砷含量的分布差异性。

表1 ICP-MS 工作条件

Table 1 Working condition of ICP-MS

仪器参数	优化参数
雾化器	玻璃同心雾化器
RF 功率(W)	1550
载气(L/min)	0.84
补偿气(L/min)	0.15
蠕动泵(r/s)	0.3
氦气(mL/min)	4.0

2 结果与分析

2.1 线性方程, 检出限及精密度

混合标准液上机测定, 截取计算峰面积, 拟合得到的线性方程、相关系数良好。As (III) 线性方程 $y = 6900.5c - 2525.0$, 线性范围 0~50 $\mu\text{g/L}$, 相关系数 $r > 0.9995$; As (V) 线性方程 $y = 4666.6c + 3530.80$, 线性范围 0~50 $\mu\text{g/L}$, 相关系数 $r > 0.9995$ 。以 3 倍基线噪声计算得出检出限为 1.12 $\mu\text{g/L}$; 连续 11 次重复测定 10.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液, 相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 值为 1.86%。

2.2 标准物质含量结果

标准物质 GBW 100348 大米粉中无机砷含量结果的标准值范围 (0.18±0.02) mg/kg, 实测平均值为 0.177 mg/kg, RSD < 1.0%; 符合标准定值范围无机砷测量结果数据可信。

2.3 4 种贝类水产品的无机砷含量分析

分别测得 4 种贝类水产品的无机砷含量如表 2 所示。白蛤 0.061~0.14 mg/kg, 波纹巴非蛤 0.067~0.21 mg/kg, 缢蛭 0.056~0.19 mg/kg, 菲律宾帘蛤 0.12~0.47 mg/kg。分析对比发现, 本研究中的 4 种贝类水产无机砷含量水平与郝云彬^[13]、唐健等人^[14]研究浙江地区的贝类无机砷含量水平接近。这与近几年广东、浙江一带经济发展迅速, 环境水域受污染程度增加存在关联^[15-16]。

表2 4 种贝类水产品无机砷的含量(n=3)

Table 2 Content of inorganic arsenic in 4 kinds of shellfish aquatic products (n=3)

样品编号	样品名称	含量 (mg/kg)	RSD(%)	平均含量 (mg/kg)
1	1号白蛤	0.076	1.12	
2	2号白蛤	0.061	0.89	
3	3号白蛤	0.071	0.92	0.085
4	4号白蛤	0.14	0.52	
5	5号白蛤	0.078	1.34	
6	1号波纹巴非蛤	0.13	0.34	
7	2号波纹巴非蛤	0.09	0.76	
8	3号波纹巴非蛤	0.21	0.33	0.115
9	4号波纹巴非蛤	0.08	0.96	
10	5号波纹巴非蛤	0.067	1.52	
11	1号缢蛭	0.19	0.62	
12	2号缢蛭	0.11	0.31	
13	3号缢蛭	0.13	0.64	0.109
14	4号缢蛭	0.061	2.38	
15	5号缢蛭	0.056	1.86	
16	1号菲律宾帘蛤	0.47	0.84	
17	2号菲律宾帘蛤	0.26	0.92	
18	3号菲律宾帘蛤	0.18	1.06	0.248
19	4号菲律宾帘蛤	0.21	0.64	
20	5号菲律宾帘蛤	0.12	1.44	

2.4 不同贝类水产品之间无机砷含量的差异

不同贝类所处的生存环境不同导致无机砷含量存在着差异, 处于滩涂养殖的菲律宾帘蛤无机砷含量较高, 这与钟硕良等人^[17]所研究的结论一致。结合表 3 方差统计表分析显示, 菲律宾帘蛤无机砷含量最高与其他 3 种贝类差异显著; 波纹巴非蛤与缢蛭的含量接近, 所以两者间的差异不显著; 白蛤的含量最低, 与菲律宾帘蛤差异最为显著。因此, 建议消费居民在选择购买贝类水产品时, 尽可能减少对菲律宾帘蛤的选择购买食用。

表3 4 种贝类水产品无机砷含量的方差分析

Table 3 Variance analysis of the inorganic arsenic content of four shellfish products

(I)种类	(J)种类	均值差(I-J)	标准误	显著性	95% 置信区间	
					下限	上限
白蛤	波纹巴非蛤	-0.030200	0.050330	0.557	-0.13690	0.07650
	缢蛭	-0.024200	0.050330	0.637	-0.13090	0.08250
	菲律宾帘蛤	-0.162800*	0.050330	0.005	-0.26950	-0.05610
波纹巴非蛤	白蛤	0.030200	0.050330	0.557	-0.07650	0.13690
	缢蛭	0.006000	0.050330	0.907	-0.10070	0.11270
	菲律宾帘蛤	-0.132600*	0.050330	0.018	-0.23930	-0.02590
缢蛭	白蛤	0.024200	0.050330	0.637	-0.08250	0.13090
	波纹巴非蛤	-0.006000	0.050330	0.907	-0.11270	0.10070
	菲律宾帘蛤	-0.138600*	0.050330	0.014	-0.24530	-0.03190
菲律宾帘蛤	白蛤	0.162800*	0.050330	0.005	0.05610	0.26950
	波纹巴非蛤	0.132600*	0.050330	0.018	0.02590	0.23930
	缢蛭	0.138600*	0.050330	0.014	0.03190	0.24530

注: * 为均值差的显著性水平为 0.05。

2.5 贝类水产品无机砷的安全性评价

目前国际上常选用无机砷的含量作为危害风险评价的指标。例如,联合国粮农组织和世界卫生组织在1988年建议暂定人体以无机砷形式每人每周允许摄入量为 $0.015\text{ mg/kg}^{[8]}$,以成人体重 60 kg 计,每人每日允许摄入量为 $0.129\text{ mg}^{[19]}$ 。根据国家统计局数据计算,近5年我国人均贝类水产品的消费量为 10.99 kg ,而广东沿海地区居民人均水产品的消费量约为 18.83 kg 。以无机砷含量最高的菲律宾帘蛤为例,广东沿海地区居民平均每天摄入 51.6 g 贝肉,则每人每日将从贝肉中摄入约 0.0128 mg 的无机砷。同时考虑到其他膳食来源的无机砷摄入也远远没超过 0.129 mg 的水平。但是,水产品作为膳食中无机砷摄入的主要来源,而贝类只是水产品中的一种,长期大量食用水产品无疑加大对健康危害风险。因此,有必要提高沿海居民对无机砷危害的认识,并建议在消费购买贝类水产品以及其他水产品时,要避免大量购买食用高无机砷含量水产品如菲律宾帘蛤等。

3 结论

在本研究中,当地水产市场的四种贝类(白蛤、波纹巴非蛤、缢蛏、菲律宾帘蛤)中无机砷的平均含量为 $0.085\sim 0.248\text{ mg/kg}$,低于GB 2762-2022规定的水产动物的限量标准值 0.5 mg/kg 的限量要求,无机砷指标均合格。本研究收集的同一品种贝类无机砷含量存在显著性差异,可能是由于水产市场贩售的贝类水产品来源产地存在差异,具体产地与无机砷含量的关系还有待进一步的研究调查。安全性评价结果表明常见的贝类水产品整体处于食用安全状态,但仍需对食用高风险贝类水产品保持谨慎态度,注意烹饪加工彻底,同时需要强化食品安全意识,加强对此类水产品的监督管理,开展食品安全知识宣传和健康教育。但考虑到当地居民的膳食习惯多以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其他主要海产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摄入量的风险。

参考文献

- [1] 李述刚,刘开泰.无机砷甲基化产物与砷代谢相关基因研究进展[J].环境卫生学杂志,2009,(01):28-33.
- [2] 马艳.无机砷肝毒性的剂量-反应(效应)关系研究[D].乌鲁木齐:新疆医科大学,2014.
- [3] HUGHES MF. Biomarkers of exposure: A case study with inorganic arsenic[J]. Environ Health Perspect,2006,114(11):1790-1796.

- [4] 洪峰.无机砷的肾脏损伤作用研究进展[J].国外医学:卫生学分册,2002,29(01):27-30.
- [5] 王波,韩立民.我国贝类养殖发展的基本态势与模式研究[J].中国海洋大学学报(社会科学版),2017,(03):11-18.
- [6] 李莉.食品中总砷和无机砷的检测方法及砷在食品中的分布情况[J].食品安全导刊,2017,(15):81-82.
- [7] 胡立成,张金怀.乐清市水产品中的重金属及砷污染状况调查[J].中国卫生检验杂志,2017,(13):123-125.
- [8] 吴雪,崔龙波.海洋主要污染物对贝类及其环境的影响[J].渔业研究,2016,38(02):165-170.
- [9] 赵艳芳,尚德荣,宁劲松,等.水产品中不同形态砷化合物的毒性研究进展[J].海洋科学,2009,33(09):92-96.
- [10] EDMONDS JS, FRANCESCO KA. Transformation of arsenic in the marine environment[J]. Experientia,1987,43(05):553-557.
- [11] Uptake and degradation of arsenobetaine by the microorganisms occurring in sediments[J]. Appl Organomet Chem,1995,9(07):573-579.
- [12] 陈丽竹,王丹,曹瑞文,等.菲律宾帘蛤仔对三价和五价无机砷的富集转化规律[J].海洋通报,2017,36(03):326-332.
- [13] 郝云彬,宋洪强,吴益春,等.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[J].食品科学,2012,33(04):219-222.
- [14] 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(02):236-237.
- [15] 蔡文华,苏祖俭,胡曙光,等.广东海域代表性海产品中污染物数据库的建立及应用[J].中国卫生检验杂志,2017,27(24):6.
- [16] 孟春英,张小军,黄丽英,等.浙江沿海水产品无机砷和汞含量调查及膳食风险评估[J].食品与发酵工业,2018,44(09):247-253.
- [17] 钟硕良,陈燕婷,吴立峰.砷在贝类养殖区表层沉积物及贝类体中的积累和分布[J].热带海洋学报,2007,26(02):74-80.
- [18] World Health Organization. Summary and conclusions of the 61st meeting of JECFA[R]. Geneva: WHO,2003.
- [19] 王滨,王耀成,江永圣.氢化物发生原子荧光法测定食品中无机砷[J].理化检验(化学分册),2004,40(11):687-688.

作者简介



何国彪,工程师,主要研究方向:食品质量与安全。