

调查研究

紫菜中无机砷检测相关问题的研究

戴卫平¹ 周群霞² 张卫兵³ 丛黎明⁴

(1. 江苏省紫菜协会, 江苏 南通 226006; 2. 江苏省卫生监督所, 江苏 南京 210008;
3. 南通市卫生监督所, 江苏 南通 226005; 4. 浙江省疾病预防控制中心, 浙江 杭州 310051)

摘要:目的 通过讨论紫菜中无机砷检测的现状, 为修订藻类制品卫生标准提供依据。方法 采取现场采样、监测结果评价等方式, 对无机砷检测方法(原子荧光光谱法与银盐法)进行比较分析。结果 不同检测方法、不同检测仪器、不同检测机构、不同前处理方式检测紫菜中的无机砷含量差异较大。结论 建议修订藻类制品卫生标准, 完善藻类无机砷的检测方法。

关键词:紫菜属; 无机砷; 检测

Related Issues on Inorganic Arsenic in Laver

DAI Wei-ping, ZHOU Qun-xia, ZHANG Wei-bing, CONG Li-ming
(Jiangsu Province Laver Association, Jiangsu Nantong 226006, China)

Abstract: **Objective** Through the discussion on the actual situation of detected inorganic arsenic in laver, to provide basis for the revision of sanitation criterion for algae products. **Method** Comparing and analysing the detecting methods and detected results (by atomic fluorescence spectrometry and silver salt method) for inorganic arsenic in laver samples. **Results** Different detection methods, different equipments, different detection institutions and different pre-processing ways may result in great difference in the content of inorganic arsenic in laver. **Conclusion** The sanitation criterion of algae products may need to be revised and the method for the detection of arsenic in algae products may need to be improved.

Key words: Porphyra; Inorganic Arsenic; Detection

紫菜是一种营养丰富、味道鲜美、风味独特的食用海藻, 含有丰富的蛋白质、碳水化合物、不饱和脂肪酸、维生素和矿物质, 具有很高的营养价值。世界上紫菜的主产国为中国、日本和韩国, 主要栽培品种均为条斑紫菜 (*P. yezoensis* Ueda), 其所含营养价值位居大型栽培海藻首位, 栽培区域大多分布于我国黄、渤海和东海中北部沿岸, 以及日本列岛和朝鲜半岛沿岸^[1]。我国是世界上条斑紫菜的出口大国, 除了部分国内消费外, 大部分产品销往美、欧、澳、东南亚诸国及我国的港澳台地区。江苏是全国条斑紫菜生产出口大省, 生产出口量占全国的 95 % 以上^[2]。

由卫生部修订的 GB 2762—2005《食品中污染物限量》和 GB 19643—2005《藻类制品卫生标准》已于 2005 年 1 月 25 日发布。新的标准的实施, 使得各种藻类产品有了统一明确的评判和检测依据, 对规范藻类及其制品的卫生起到重要作用。三年以来全国各地的市场监督抽检均以该标准为依据, 多次发现

“无机砷含量超标”, 引起消费者对紫菜等海藻食用安全性的质疑^[3]。现结合江苏条斑紫菜中无机砷的监测状况和存在的问题进行研究。

1 对象与方法

1.1 样品来源 随机抽检江苏省紫菜生产企业的紫菜样品 141 份, 紫菜原料均产自南黄海海域。其中拟销往日本的样品 27 份、拟销往日本以外的国家或地区的样品 57 份、拟在国内市场销售的样品 57 份, 以上样品均直接取自生产企业。样品采集、保存、运输过程符合《国家健康相关产品采样规定》的有关要求。另有 30 份样品为日本检测机构对到岸紫菜的直接抽检。

1.2 分析方法 国内紫菜中无机砷的检测引用 GB/T 5009.11—2003《食品中总砷及无机砷的测定》^[4]中规定的两种方法: 原子荧光光谱法和银盐法。国外日本检测机构的检测方法为等离子质谱法。

1.3 检验机构 国家出入境检验检疫部门、国内质量监督检验部门、日本口岸检测机构。

1.4 评价依据 砷评价依据是 2005 年 10 月 1 日实

基金项目: 江苏省科技厅科技支撑计划项目 (BE2008684)

作者简介: 戴卫平 男 高级工程师

通讯作者: 周群霞 女 副主任医师

施的 GB 19643—2005《藻类制品卫生标准》,规定无机砷(干重计) ≤ 1.5 mg/kg。

2 结果

2.1 不同检测机构测得的结果差异较大 各检测机构共检测了 171 份紫菜样品的无机砷。

国家出入境检疫部门对出口(不含日本)的 57 份样品检测结果为:最高值 0.96 mg/kg,最低值 < 0.01 mg/kg(共 9 份样品,占样品总数的 15.79%),57 份样品平均值为 0.45 mg/kg(最低值 < 0.01 mg/kg 视为 0.01 mg/kg 计算,下同),远低于 1.5 mg/kg。

国家出入境检疫部门对出口日本的 27 份样品检测结果为:最高值 0.76 mg/kg,最低值 < 0.01 mg/kg(共 8 份样品,占样品总数的 29.63%),27 份样品平均值为 0.32 mg/kg。

日本检测机构对从中国进口的 30 份样品检测结果为:最高值 0.4 mg/kg,最低值 < 0.2 mg/kg(共 20 份样品,占样品总数的 66.67%),30 份样品平均值为 0.22 mg/kg(最低值 < 0.2 mg/kg 视为 0.2 mg/kg 计算)。以上 114 份样品中无机砷含量均远低于《藻类制品卫生标准》中规定的 ≤ 1.5 mg/kg 的限值。

国内质量监督检验部门对在国内市场销售的条斑紫菜 57 份样品检测结果为:最高值 42.5 mg/kg(共 10 份样品的检测值在 10 mg/kg 以上,占样品总数的 28.07%),最低值 1.99 mg/kg,57 份样品均值为 11.21 mg/kg,远大于 GB 19643—2005《藻类制品卫生标准》规定的 ≤ 1.5 mg/kg 的无机砷限量要求。

2.2 不同检测方法测得的结果相差悬殊 值得注意的是,以上由国内质量监督检验部门检测的 57 份样品均用原子荧光法进行,有 1 家单位对 1 份样品在用原子荧光法检测时,同时用银盐法进行了平行检测,测定值分别为 6.8 mg/kg 和 < 0.5 mg/kg,两者相差 13 倍以上。

2.3 无机砷与总砷在紫菜中的关联性 日本检验机构在对从中国进口 27 份紫菜样品检测无机砷的同时也检测了总砷,检测结果为:最高值 52 mg/kg,最低值 10 mg/kg,27 份样品平均值为 26.93 mg/kg,从检测数值可见无机砷与总砷呈显著正相关关系。无机砷占总砷的 0.82%。北京市疾病预防控制中心、中国农科院饲料研究所等采用色光联用仪(SA-10 型)分离、检测了紫菜、海带中的各种砷形态,结论是紫菜无机砷含量很低,均在 0.1 mg/kg 以下^[5,6];清华大学分析中心曾用质谱仪进行分析,结果与上述一致。李卫华等采用高效液相色谱-电感耦合等离子质谱法检测海藻中的砷,结果表明海藻中主要砷的形态是有机砷,在所有样品萃取物中砷糖为砷的主

要形态,无机砷在所有样品中均未被检出^[7]。

3 讨论

3.1 砷的形态 砷呈有机和无机两种形态,无机砷的毒性很高。在自然界,砷元素以许多不同形态的化合物存在,在空气、土壤、沉积物和水中发现的主要砷化物有 As_2O_3 或亚砷酸盐(As^{3+})、砷酸盐(As^{5+})、一甲基胂酸(MMA)和二甲基胂酸(DMA),在海产品中则主要以砷甜菜碱(AsB)和砷胆碱(AsC)形式存在。另外,还有其他更复杂的砷化合物,例如砷糖(Arsenosugars)、砷脂类化合物等。主要砷化物对大鼠的半致死量 LD_{50} (mg/kg) 分别为: As_2O_3 34.5 mg/kg,亚砷酸盐(As^{3+}) 14 mg/kg,砷酸盐(As^{5+}) 20 mg/kg, MMA 700~1 800 mg/kg, DMA 700~2 600 mg/kg, AsC 6 500 mg/kg, AsB $> 10\ 000$ mg/kg。这些数据表明,无机砷的毒性最大,而 AsB 、 AsC 和砷糖常被认为是无毒的^[8]。正是由于各种不同形态的砷具有不同的物理及化学性质和毒性,因此砷的形态分析才越来越为人们所重视。

3.2 紫菜中砷的形态 紫菜是生长在海洋中的一种植物,凭借海水的流动,吸取海水中的氮、磷、碳等营养元素,在光合作用下合成有机物质。在紫菜养殖生产过程中,不施肥、不投饲料、不用药物,是典型的有机食品生产方式。同时,紫菜的细胞壁主要由多糖、蛋白质和脂肪构成的网状结构,带有一定的负电荷,且有较大的表面积与黏性,这些结构决定了紫菜具有富集金属离子的特性。国内外学者的研究结果表明,尽管由于紫菜的富集作用,使紫菜中砷元素含量比陆地生物高出 1~3 个数量级,但紫菜中的砷主要是以无毒的有机砷形式(一甲基胂酸、二甲基胂酸等)存在,而且是构成这类生物体的必需成分^[5,6]。无机砷(As^{3+} 和 As^{5+}) 比例一般只占总砷的 5%,含量非常低。同时,紫菜是含硒元素较多的食品之一,人们食用紫菜时,硒也随着紫菜摄入。硒对砷的毒性有拮抗作用,当体内有硒存在时,砷由胆汁排出增加而降低砷的毒性。王连方在综述食物型地方性砷中毒章节中谈到,“至今并无因进食过量海产品而引起砷中毒报告,即使在日本北海道渔民中发生因以海带作菜吃而引起高碘甲状腺肿,也未见有砷中毒报告”^[9]。

3.3 紫菜中无机砷的测定方法 目前测定海藻类无机砷引用的标准是 GB/T 5009.11—2003《食品中总砷及无机砷的测定》,该标准规定无机砷的测定方法包括氢化物原子荧光光度法和银盐法两种。而利用这两种方法对同一紫菜样品进行测定无机砷含量,结果却相差 10 倍之多。这可能是由于检测预处

理时,将有机砷转化成无机砷而被检测出来,从而导致超标的判定。在前处理温度、时间与有机砷分解成无机砷的关系方面,农业部饲料质检中心用液相色谱-等离子质谱联用法测定有机砷在提取介质中分解成无机砷的速率,以提取液为介质,20℃室温与80℃分解成无机砷的速率相差40倍,提取液温度越高,分解速度越快。在相同温度条件下,前处理时间越长,分解成无机砷的量也越多。384 h分解成无机砷的量是24 h分解的10倍^[9]。有专家用“甲基砷酸二钠”和“二甲砷基酸”两种小分子的有机砷进行“GB/T 5009.11—2003《食品中总砷及无机砷的测定》”的反证实验,结果表明,氢化物原子荧光光度法会把小分子的有机砷当作无机砷检测出来^[5]。但除砷糖含量很高的海藻类和少量贝类外,国标方法在其他食品中的检测结果基本正确,仍可坚持使用是有依据的^[6]。鉴于GB/T 5009.11—2003规定的氢化物原子荧光光度法测定紫菜无机砷方法存在明显不足,2007年国标委发布修改单,明确GB 19643—2005《藻类制品卫生标准》中无机砷按GB/T 5009.11无机砷的测定中第二法(银盐法)测定^[10]。

3.4 藻类制品卫生标准及检验方法 紫菜一方面会富集重金属,但又会帮助人体排出铅等有害物质。我国在紫菜生产过程中,建立从“水体到餐桌”的全过程管理监控体系,在养殖生产中推广和应用良好农业规范(GAP)、在产品加工过程引用危害关键控制点分析(HACCP)等食品安全控制技术,不存在人为的砷污染。目前国际食品法典标准、欧盟法规指令以及美国、日本、韩国等标准均未对藻类产品中的

无机砷指标进行限量规定。日本、韩国仅是对紫菜产品的色泽、形态、杂质等有要求。因此,我国率先在食品卫生安全标准中设定紫菜无机砷限量要求,具有一定的前瞻性,意义深远。但与该评判指标相对应的检测方法,必须及时予以修正完善。

参考文献

- [1] 张卫兵,许璞,王汉清,等.日韩两国紫菜产业分析及启示[J].中国食物与营养,2005,(11):32-34.
- [2] 中国农业信息网.江苏紫菜三年两破贸易壁垒[EB/OL].[2007-03-23].http://www.agri.gov.cn/qgxdb/t20070323_790652.htm
- [3] 国家工商总局通报.三种紫菜无机砷超标[N].京华时报,2006-09-07第5版.
- [4] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.GB/T 5009.11—2003.《食品中总砷及无机砷的测定》[S].
- [5] 韦昌金,刘丽萍,刘霁欣,等.无机砷分析方法的探讨[J].现代科学仪器,2006,(6):63-65.
- [6] 闫军,高峰,张锐.应用HPLC-HGAFS联用技术测定海产品中无机砷的研究[J].现代仪器,2007,(2):14-17.
- [7] 李卫华,王雅珍,刘玉海.高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱检测海藻中的砷[J].陕西师范大学学报(自然科学版),2006,34(4):65-68.
- [8] 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.
- [9] 柏凡,李云,高庆军.用液相色谱-等离子质谱联用法测定有机砷制剂中的无机砷含量[J].现代科学仪器,2006,(1):80-81,90.
- [10] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.GB 19643—2005.《藻类制品卫生标准》第1号修改单[J].中国标准化,2007,(7):48.

[收稿日期:2009-03-10]

中图分类号:R15;TS207.5;TS254.7 文献标识码:C 文章编号:1004-8456(2009)05-0443-03

欢迎订阅 2010 年《食品科学》杂志

2010年《食品科学》杂志,大16开,300页,信息量更大,收纳范围更广、信息传递更快、内容更丰富、印刷更精美。每月1日、15日出版。栏目有:基础研究、工艺技术、分析检验、营养卫生、生物工程、包装贮运、专题论述、技术应用、行业信息。《食品科学》为中国科学引文数据库核心期刊,中国期刊方阵双效期刊,美国《化学文摘》收录期刊,中文核心期刊,中国学术期刊文摘(英文版)收录期刊,学位与研究生教育中文重要期刊,百种中国杰出学术期刊,中国科技期刊统计源期刊(中国科技核心期刊),中国生物学文献数据库收录期刊。

邮发代号:2-439 国内刊号:CN11-2206/TS 国外刊号:ISSN 1002-6630

全国各地邮局均可订阅 发行部常年办理邮购 半月刊 定价:25元/册 全年定价600元

订阅方法:

1. 现金订阅:直接通过邮局汇款至北京市大兴区西红门路10号《食品科学》编辑部收。

邮政编码:100162 手机:0-13621026321

联系电话:010-60256914/24/34/44/54 转 8030 传真:010-60246915 联系人:李向芳

网址:www.chnfood.cn Email:chnfood@chnfood.cn

2. 银行汇款:账户:中国食品杂志社;开户行:工行阜外大街分理处;账号:0200049209024922112