

文章编号: 1674 - 5566(2014)04 - 0518 - 05

条斑紫菜中无机砷含量及海区环境痕量砷的分析

张 勤¹, 马家海¹, 睢 敏¹, 陆勤勤², 沈 辉²

(1. 上海海洋大学 农业部水产种质资源与养殖生态重点开放实验室, 上海 201306; 2. 江苏省海洋水产研究所, 江苏南通 226007)

摘 要: 通过分析我国条斑紫菜主产区紫菜产品中无机砷、栽培海区海水、沉积物中总砷含量在整个生产周期中的变化情况, 初步探讨栽培海区环境中砷含量与条斑紫菜中砷含量的关系。于 2012 - 2013 年紫菜栽培季节, 按实际生产的采收批次, 分别采收条斑紫菜原藻、加工品, 对样品中的无机砷含量进行测定与分析, 并对栽培海区海水及表层沉积物中总砷进行定量检测与分析。结果显示, 江苏省条斑紫菜原藻样品中无机砷含量为 0.22 ~ 0.70 mg/kg, 加工品中无机砷含量为 0.12 ~ 0.32 mg/kg, 原藻及加工品中的无机砷含量随生产阶段的推后呈下降趋势, 完全符合国家食品安全限量标准; 栽培海区海水总砷含量为 0.000 83 ~ 0.004 91 mg/L, 在整个生产周期都低于国家养殖用水水质标准对砷的限量要求, 栽培海区海水中的总砷与当地紫菜产品中的无机砷之间总体呈正相关关系; 表层沉积物中总砷含量范围为 15.435 ~ 58.900 $\mu\text{g/g}$, 与条斑紫菜中无机砷含量没有明显的相关性。

研究亮点: 以江苏省不同栽培海区的条斑紫菜为研究对象, 对条斑紫菜整个生产阶段藻体中的无机砷含量及其栽培海区海水、海底表层沉积物中的总砷含量进行研究分析, 并对条斑紫菜原藻、加工品中无机砷含量与栽培海区环境中的总砷含量进行对比分析, 为紫菜食品安全质量控制提供技术支持。

关键词: 条斑紫菜; 无机砷; 总砷; 限量标准

中图分类号: S 968.43⁺¹; TS 254.7

文献标志码: A

近几年伴随着现代工业的迅速发展, 传统海水栽培业受到了很大的威胁。砷及其化合物作为全球重点监测的 30 种污染物之一, 被国际癌症研究机构 (AIRC) 证明为致癌物^[1]。无机砷的毒性很大^[2], 目前, 国际上对食品中砷的卫生学评价均以无机砷为依据^[3-4]。

2005 - 2006 年, 我国华南、华东等地区出现了紫菜中无机砷含量严重超标的报道^[5-6], 使紫菜产业链受到了很大冲击, 后经多方检测验证, 证实为检测方法不当引起。2009 年, 国家标准化管理委员会通过对国标的修改^[7], 对食品中无机砷的检测改用传统的银盐法^[8]。近年来, 我国条斑紫菜的生产规模逐年扩大, 2012 - 2013 年度生产量达到约 70 亿张 (21 026 t)^[9], 其中约 70% 以上的产品出口外销。

条斑紫菜分期采收, 一般叶长 15 ~ 20 cm 即可采收一次, 从秋后开始可持续到翌年春季^[10]。曾有文献报道过不同收割期紫菜营养成分的变化情况^[11], 但分析整个收割期不同批次条斑紫菜原藻、加工品中无机砷的含量尚未见报道。本文通过对我国江苏省条斑紫菜主产区的原藻、加工品中无机砷含量的检测, 栽培海区海水、海底表层沉积物中痕量砷的测定和分析, 分析了条斑紫菜原藻、加工品中无机砷残留量的变化以及栽培海区海水、海底表层沉积物中的痕量砷的相关性。

1 材料与amp;方法

1.1 实验仪器、药品

实验仪器: WFZ UV - 2102C 型紫外可见分光

收稿日期: 2014-02-27 修回日期: 2014-04-11

基金项目: 国家海洋局海洋公益性行业科研专项 (201105023)

作者简介: 张 勤 (1987-), 女, 硕士研究生, 研究方向为海藻产品质量检测。E-mail: szhangqin@163.com

通信作者: 马家海, E-mail: jhma@shou.edu.cn

光度计(上海尤尼柯仪器有限公司)、HWS-26 型恒温水箱(上海鳌珍仪器制造有限公司)、FA1104 Max 电子天平、银盐法测砷器、AFS9130 双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司)。原子荧光光度计测量条件:空心阴极灯电压 280 V,As 灯电流 80 mA,原子化器高度 7 mm,载气流量 1 000 mL/min,采样时间 8 s,注入时间 19 s,读数时间 16 s。

主要试剂:盐酸、碘化钾、氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、正辛醇、二乙基二硫代胺基甲酸银、三氯甲烷、三乙醇胺、硫酸、硝酸、硫脲、抗坏血酸、氢氧化钾、硼氢化钾;实验用水为去离子水;所用的玻璃仪器经 15% 硝酸溶液浸泡 24 h,再分别用去离子水清洗 3 遍。

1.2 样品采集

1.2.1 采样地点

根据条斑紫菜主要栽培海区及实际生产区域的分布状况,江苏省采样点设定为站点 1 连云港,站点 2 大丰,站点 3 如东环渔,站点 4 如东北

渔,站点 5 海门(图 1)。



图 1 江苏省采样点分布图

Fig. 1 Map of sampling sites in Jiangsu Province

1.2.2 样品采集方法

根据《GB 17378.3—2007 海洋监测规范第 3 部分:样品采集、贮存与运输》^[12]进行样品的采集、贮存与运输。采集方法和采集量见表 1。

表 1 实验样品采集量

Tab. 1 The amount of experimental samples

	原藻	加工品	海水	海底表层沉积物
原始样量	500 g(湿重)	200 g(干重)	500 mL	250 g(湿重)
平行样数量	3	3	1(分析样 2)	1(分析样 2)
容器	密封袋	密封袋	聚乙烯瓶	聚乙烯瓶

1.3 样品前处理

根据《GB 17378.3—2007 海洋监测规范第 3 部分:样品采集、贮存与运输》^[12]、《GB 17378.4—2007 海洋监测规范第 4 部分:海水分析》^[13]、《GB 17378.5—2007 海洋监测规范第 5 部分:沉积物分析》^[14]中规定的方法,结合栽培海区实际情况,分别对样品进行前处理。

紫菜原藻——采样后将原藻样品置于暗处通风晾干,水分含量达到 40% 左右,在 40 °C 低温烘干至水分含量小于 10% (藻类制品中规定的干重标准),经研磨机打碎后,过 80 目筛,暗室冷藏密闭保存。

紫菜加工品——经过初级加工的加工品存入密封袋保存,前处理时在 40 °C 低温烘干至水分含量小于 10%,经研磨机打碎后,过 80 目筛,暗室冷藏密闭保存。

海水——取样后经 0.45 μm 滤膜过滤,加浓硫酸(体积分数为:0.1% ~ 0.2%),将 pH 调至 2.0 以下,暗室冷藏密闭保存。

海底表层沉积物——在每个紫菜栽培海区随机采海底表层沉积物 3 个样品,每个 250 g 左右,装入聚乙烯瓶中。前处理时加入一定比例(1 ~ 2 mL/kg)的三氯甲烷去除生物体,置 105 °C 烘干 2 ~ 4 h,研磨后过 160 目筛,暗室冷藏密闭保存。

1.4 砷的检测方法

条斑紫菜原藻、加工品中无机砷含量按国家标准《GB/T 5009.11—2003 食品中总砷及无机砷的测定》^[15]无机砷检测第二法:银盐法检测。海水中总砷检测按照国家标准《GB 17378.4—2007 海洋监测规范第 4 部分:海水分析》^[13]砷检测第一法:原子荧光法进行检测。海底表层沉积

物中总砷的检测按照国家标准《GB 17378.5—2007 海洋监测规范第5部分:沉积物分析》^[14]砷检测第一法:原子荧光法进行检测。

1.5 砷的定量原理

银盐法:试样在 6 mol/L 盐酸溶液中,经 70 ℃ 水浴加热后,无机砷以氯化物的形式被提取,经碘化钾、氯化亚锡还原为三价砷,然后与锌粒和酸产生的新生态氢生成砷化氢,经过银盐溶液吸收后,形成红色胶状物,与标准系列比较定量。

原子荧光法(海水):在酸性介质中,五价砷被硫脲-抗坏血酸还原成三价砷,用硼氢化钾将三价砷转化为砷化氢气体,由氩气作载气将其导入原子荧光光度计的原子化器进行原子化,以砷特种空心阴极灯作激发光源,测定砷原子的荧光强度。

原子荧光法(海底表层沉积物):沉积物样品在酸性介质中消化,用硼氢化钾将溶液中的三价砷转化成砷化氢气体,由氩气载入石英原子化器,在特制砷空心阴极灯下进行原子荧光测定。

2 结果与分析

2.1 砷的标准检量线

银盐法:以吸光值为横坐标、无机砷量为纵坐标作标准曲线,得线性方程为 $y = 0.0271x - 0.0037$, $R^2 = 0.9993$,结果稳定。

原子荧光法:以荧光值为横坐标,总砷含量为纵坐标作标准曲线得线性方程 $y = 261.83x + 4.983$, $R^2 = 0.9993$,结果稳定。

2.2 条斑紫菜原藻,加工品中无机砷含量

由表 2 可以看出,条斑紫菜原藻样品中无机砷含量范围为 0.22 ~ 0.70 mg/kg,平均值为 0.41 mg/kg,低于《GB 19643—2005 藻类制品卫生标准》^[8]中规定的限量标准(1.5 mg/kg)。条斑紫菜初级加工品中无机砷含量范围为 0.12 ~ 0.32 mg/kg,平均值为 0.21 mg/kg,低于《GB 19643—2005 藻类制品卫生标准》^[8]中规定的限量标准(1.5 mg/kg)。

表 2 条斑紫菜原藻及加工品中无机砷含量

采收批次	连云港		大丰		环渔		北渔		海门	
	原藻	加工品	原藻	加工品	原藻	加工品	原藻	加工品	原藻	加工品
一水	0.57	0.29	0.70	0.25	0.32	0.31	0.63	0.32	0.41	0.30
二水	0.52	0.25	0.54	0.20	0.24	0.25	0.56	0.24	0.38	0.22
三水	0.38	0.23	0.53	0.19	0.26	0.22	0.54	0.28	0.30	0.15
四水	0.40	0.23	0.39	0.16	0.24	0.20	0.38	0.25	0.32	0.18
五水	0.32	0.19	0.40	0.12	0.22	0.13	0.32	0.12	0.25	0.14

注:加工品为紫菜初级加工品。

2.3 栽培海区海水中的总砷含量

由表 3 可以看到,海水中总砷范围为 0.000 83 ~ 0.004 91 mg/L,均值为 0.002 29 mg/L,含量低于《NY 5052—2001 无公害食品海水养殖用水水质》^[16]中养殖海水中砷限量标准(0.03 mg/L),且达到《GB 3097—1997 海水水质标准》^[17]中规定的一类水的砷限量标准(0.02 mg/L)。

2.4 栽培海区海底表层沉积物中的总砷含量

由表 4 所知,栽培海区海底表层沉积物中总砷质量分数含量范围为 15.435 ~ 58.900 μg/g,平均值为 29.626 μg/g,依据海洋沉积物质量标准,所采海洋沉积物中砷质量分数均小于 65 mg/kg,属于第二类沉积物^[18],随采样时间和地点的不同,有一定的波动性,未呈现出明显的变化规律。

表 3 栽培海区海水中总砷含量

采集批次	连云港	大丰	环渔	北渔	海门
一水	0.004 73	0.002 61	0.004 91	0.004 21	0.004 87
二水	0.002 91	0.002 43	0.002 22	0.001 89	0.003 32
三水	0.002 42	0.002 05	0.001 26	0.001 45	0.002 41
四水	0.001 66	0.002 38	0.001 12	0.001 23	0.001 52
五水	0.001 07	0.001 28	0.001 61	0.000 83	0.000 88

3 讨论

经检测分析得出,江苏省所有采样站点紫菜样品中的无机砷含量均在限量标准以下,原藻样品中无机砷含量较加工品中稍高,但仍远低于限量标准。在同一站点紫菜加工品和原藻样品中,

无机砷含量均随样品采集时间(或生产阶段)的推后而呈现降低的趋势。条斑紫菜的一次加工工序有:初洗(清洗)—切碎—洗净—调合一制饼—脱水—烘干—剥离—挑选分级和包装等^[10],在此加工过程中紫菜均过淡水清洗,从而除去了紫菜表面海水中的部分无机砷,所以加工品的无机砷含量会比原藻低。紫菜经过相同的初级加工处理步骤,砷残留量由紫菜本身的性质决定,所以各采样点的紫菜加工品中无机砷含量的区别并不如原藻中明显。

表 4 海底表层沉积物中总砷含量
Tab. 4 Contents of total arsenic of sediments

	μg/g				
生产阶段	连云港	大丰	环渔	北渔	海门
一水	58.900	45.411	21.937	28.001	37.270
二水	36.647	17.538	26.151	16.002	23.594
三水	47.911	23.167	36.001	36.733	26.922
四水	30.458	24.225	19.567	15.935	28.410
五水	47.956	32.624	23.222	15.435	20.624

紫菜中的无机砷含量与栽培海区海水中砷浓度、生长季节、藻体部位等都有一定的关系^[19],另外,尚德荣等通过比较不同形态砷在不同月份收割的条斑紫菜中的变化规律发现,无机砷含量占总砷的百分比也呈现从1月份至4月份逐渐降低的趋势^[20]。活性藻细胞积累金属、类金属离子的过程通常认为是通过表面反应、胞内和胞外沉淀及胞内和胞外络合反应来实现的,细胞的代谢也参与此过程^[21],结合海产品吸附重金属、类金属的这一特点,利用主要环境因子中的砷量值变化可以推算海产品中的砷富集情况,具体的方法尚待进一步研究;随着条斑紫菜生长阶段的推后,藻体的新陈代谢也相应的减慢,其富集重金属的能力也相应的有所降低。栽培海区海水中总砷的含量与该栽培海区条斑紫菜原藻中无机砷含量有正相关关系,一、二、三水样品之间的这种关系尤其明显。

江苏省各栽培海区海底表层沉积物中砷含量没有明显随时间或地点变化的规律,丁振华和庄敏报道过黄浦江沉积物中砷量值的无规律分布^[22],陈金民也曾发现南海表层沉积物中总砷含量有较大的分布区间^[23]。推测是由于条斑紫菜半漂浮筏架的栽培方式,紫菜接触表层沉积物的时间远小于浸泡在海区海水中的时间,且海水中的砷更易被生物富集,所以海底表层沉积物对紫

菜中砷含量无明显的影响。

综上所述,江苏省 2012—2013 年生产的条斑紫菜加工品样品全部达到国家食品安全标准中规定的砷限量标准,再一次证明了我国条斑紫菜栽培业产品的安全可靠。食品尤其是易富集有害元素的海产品中砷等元素的含量分析监测将是长期而艰巨的任务,检测技术也将随着科学技术的发展不断完善。我国作为条斑紫菜栽培大国,相比于仅仅出口工艺简单的初级加工品,目前急需对紫菜资源进行深度开发,同时不断探索简便易行且稳定可靠的有害元素检测方法,为我国海洋藻类栽培标准的制定提供科学依据,使我国水产行业稳步可持续发展。

参考文献:

- [1] International Agency for Research on Cancer(IARC). Some Non-Nutritive Sweetening Agents; IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans [M]. Lyon: World Health Organization, 1980:39.
- [2] 吴成业,王奇欣,刘智禹,等. 海藻中无机砷超标问题研究[J]. 水产学报,2008,32(4):644-649.
- [3] Joint FAO/WHO expert committee on food additives. Safety evaluation of certain food additives; sixty-eighth meeting of the joint FAO/WHO expert committee on food additives [M]. Geneva: World Health Organization, 2008:128.
- [4] 王滨. 食品无机砷含量分析及其限量值研究的进展[J]. 公共卫生与预防医学,2006,17(2):48-49.
- [5] 京华网. 3 种紫菜无机砷超标[EB/OL]. 北京:京华网,2006[2014-02-26]. http://epaper.jinghua.cn/html/2006-09/07/content_64981.htm.
- [6] 新华网. 广西抽查:紫菜海带等藻类制品无机砷超标严重[EB/OL]. 北京:新华网广西频道,[2014-02-26]. http://www.gx.xinhuanet.com/newscenter/2006-08/21/content_7829706.htm.
- [7] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 23597-2009 干紫菜[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [8] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB19643-2005 藻类制品卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [9] 农业部渔业局. 中国渔业统计年鉴[M]. 北京:中国农业出版社,2013:34.
- [10] 马家海,蔡守清. 条斑紫菜的栽培与加工[M]. 北京:科学出版社,1996:145-146.
- [11] 应苗苗,施文正,潘峰. 紫菜不同收割期营养成分的分析[J]. 浙江农业科学,2009(6):1227-1228.
- [12] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB 17378.3-2007 海洋监测规范 第3部分:样品采集、贮存与运输[S]. 北京:中国标准出版社,

- 2007.
- [13] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 17378.4-2007 海洋监测规范 第4部分:海水分析[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [14] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 17378.5-2007 海洋监测规范 第5部分:沉积物分析[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [15] 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]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [16] 中华人民共和国农业部. NY 5052-2001 无公害食品海水养殖用水水质[S]. 北京:中国标准出版社,2001.
- [17] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB18668-2002 海洋沉积物质量标准[S]. 北京:中国标准出版社,2002.
- [18] 谢程亮, 马家海, 张华伟, 等. 紫菜中无机砷含量测定及分析[J]. 上海水产大学学报, 2008, 17(5):553-558.
- [19] 国家环境保护局, 国家海洋局. GB 3097-1997 海水水质标准[S]. 北京:中国标准出版社,1997.
- [20] 尚德荣, 赵艳芳, 宁劲松, 等. 条斑紫菜在不同生长周期砷形态变化规律及其对砷的富集效应[J]. 水产学报, 2011, 35(10):1519-1523.
- [21] 常秀莲, 王文华, 冯咏梅. 海藻吸附重金属离子的研究[J]. 海洋通报, 2003, 22(2):39-44.
- [22] 丁振华, 庄敏. 黄浦江沉积物中砷的分布和形态特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(s1):541-542.
- [23] 陈金民. 南海表层沉积物中总砷含量的分布特征[J]. 台湾海峡, 2005, 24(1):58-62.

Analysis of inorganic arsenic in *Pyropia yezoensis* and determination of total arsenic in aquaculture areas

ZHANG Qin¹, MA Jia-hai¹, JU Min¹, LU Qin-qin², SHEN Hui²

(1. Key Laboratory of Aquatic Genetic Resources and Aquacultural Ecology, Ministry of Agriculture, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. The Marine Fisheries Research Institute in Jiangsu Province, Nantong 226007, Jiangsu, China)

Abstract: Through analysis of the contents of inorganic arsenic of laver product and the total arsenic of local sea water and sediments in the main laver producing areas of China, a preliminary study was conducted on relations between total arsenic in cultivated sea area and the inorganic arsenic in its products. In 2012-2013, original samples and processed products of alga *Pyropia yezoensis* were collected from Jiangsu province based on different productive collecting time, and the inorganic arsenic content of each sample was determined. Total arsenic in surface sediments and seawater from the culture areas were also detected through quantitative measurements. The results showed that contents of inorganic arsenic in original laver samples range: 0.22-0.70 mg/kg, processed products range: 0.12-0.32 mg/kg, inorganic arsenic content of original algae and processed products decreased during the production stage, and contents of inorganic arsenic in original alga and processed products measured up to the national quality standards; Contents of total arsenic in sea water samples range: 0.00083-0.00491 mg/L, and all of the total arsenic in sea water samples met the quality standard of cultivate water. This showed the positive correlation between the inorganic arsenic of laver products and the total arsenic of cultivated sea area; Contents of total arsenic in surface sediments range: 15.435-58.900 mg/kg, and this has no obvious correlation with the content of inorganic arsenic in *Porphyra yezoensis*.

Key words: *Pyropia yezoensis*; inorganic arsenic; total arsenic; limit standard