

海藻中无机砷超标问题研究

吴成业¹, 王奇欣², 刘智禹¹, 陈财珍¹, 曹爱英^{1,3}, 席英玉^{1,3}

(1. 福建省水产研究所, 福建 厦门 361012; 2. 福建省水产技术推广总站, 福建 福州 350001;

3. 福建农林大学食品工程学院, 福建 福州 350003)

摘要: 我国是海藻生产大国, 藻类是人们喜爱的健康食品。但新的海藻制品卫生标准和食品中无机砷检测方法标准实施后, 依照该标准检测发现海藻中的无机砷超标问题十分严重。为探讨其原因, 调查了国内外的紫菜、海带等产品总砷、无机砷含量, 分析了不同收割期的鲜紫菜及其加工制品以及养殖区域水质中无机砷变化情况。结果发现: 按新的卫生标准及其检验方法检测, 海藻中无机砷普遍超标; 紫菜中的无机砷与养殖区水质中无机砷含量的变化并非成线性关系; GB/T 5009.11 中的两种测定方法对海藻中无机砷的检测结果有明显差异, 不适用于海藻中的无机砷检测。

关键词: 海藻; 无机砷; 检测方法

中图分类号: X 56; S 968.4

文献标识码: A

我国是海藻生产大国, 主要养殖的藻类有海带 (*Laminaria japonica*)、紫菜、裙带菜 (*Undaria pinnatifida*) 等。产地主要分布在辽宁、山东、福建、广东、浙江和江苏。海藻食品也是我国主要出口水产品之一, 市场遍及日本、美国、韩国、东南亚各国及香港、台湾地区。

海藻是深受消费者喜爱的健康食品, 含有人体必需的蛋白质、脂肪、碳水化合物、维生素、矿物质等多种营养成分和生理活性物质, 素有“天然微量元素宝库”之称。海藻中的多糖、多酚、活性碘、硒、镁、碘、砷等矿物质元素与人类健康和生命活动的关系至为密切, 其中, 硒是维持人体机能所必要的微量元素之一, 可以防止人类和动物的多种疾病, 而砷元素长期以来一直被视为一种对人体有害的毒性元素。关于海藻中的无机砷毒性问题, 在学术界有着广泛的研究。近年来国内外大量的研究表明, 砷在自然界中以亚砷酸盐、砷酸盐、单甲基砷酸、二甲基砷酸、砷甜菜碱、砷胆碱、三甲基氧化砷、四甲基砷、二甲基乙基砷、二甲基

乙酰砷、砷糖 A、B、C、D 等多种形态存在^[1]。砷的毒性在很大程度上依赖于其化学形态, 各种价态与形态的砷化合物毒性相差悬殊, 毒性的程度大小顺序为: 砷化氢 > 三价无机砷 > 五价无机砷 > 有机砷^[2]。海洋中的大型藻类, 砷的含量都比较高, 但海藻中的砷大多以无毒的有机态形式存在^[3]。因此, 对海藻中无机砷含量的限制问题在业界内长期存在着争论。我国 2005 年颁布的“GB 2762 - 2005 食品中污染物限量”^[4]、“GB 16643 - 2005 藻类制品卫生标准”^[5] 等两个标准, 把藻类干制品中无机砷限量从原来的“ $\leq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ”下调到“ $\leq 1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ”。但是, 自从这两个标准及其检测方法“GB/T 5009.11 - 2003 食品中总砷和无机砷的测定”^[6] 正式颁布实施后, 紫菜、海带等藻类屡被检出无机砷含量超标, 通过媒体的传播, 一时间全国各地上榜黑名单的产品纷纷下架, 紫菜等海藻及其制品销量骤降, 企业损失惨重。“无机砷问题”像阴云一样笼罩着不少生产企业, 从生产到销售都受到

收稿日期: 2007-11-08

资助项目: 福建省海洋与渔业局项目

作者简介: 吴成业 (1953 -), 男, 福建晋江人, 研究员, 从事水产品加工与综合利用、食品安全与质量管理研究。Tel: 0592 - 6016604, E-mail: wcy@fjscs.ac.cn

了不同程度的影响。为解决这一突发问题,我们对海藻中的无机砷含量超标问题进行研究,经过一段时间的分析探讨,得出了初步的研究结果。

1 材料与方 法

1.1 样品的采集

随机采集国内市场上流通的各种形式的海带和紫菜样本各 10 个。

在国内市场上随机采集 19 个不同企业生产、销售的紫菜样本和 3 个日本、韩国紫菜样本。

对福建省沿海 15 个坛紫菜养殖主产区(图 1)加工基地进行了跟踪采样,分别采集了养殖区内的水质和收获的一茬、二茬、三茬、四茬、五茬新鲜紫菜及其加工后的干紫菜样本。

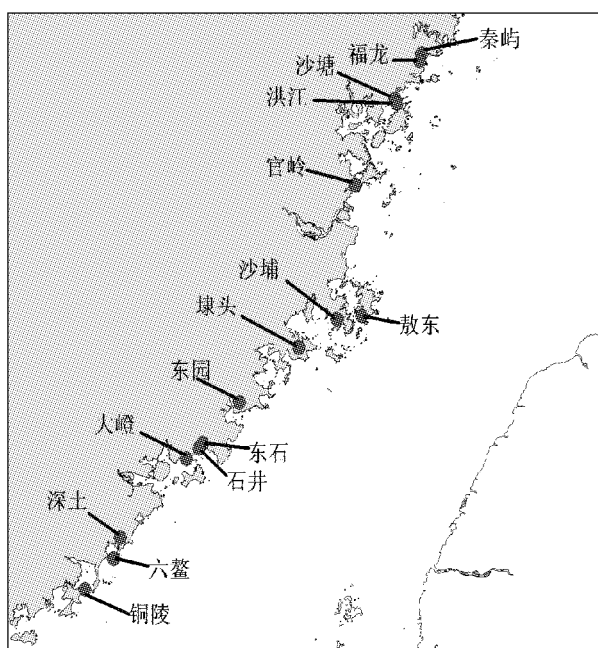


图 1 福建沿海坛紫菜养殖主产区样品采集分布图
Fig. 1 The distribution map of laver samples collected from the main aquaculture producing areas in Fujian coastal area

1.2 分析方法

海藻中无机砷的测定 GB/T 5009.11-2003 食品中总砷和无机砷的测定中的氢化物发生原子荧光光度法和银盐法。

海藻中总砷和水质中无机砷的测定 GB/T 5009.11-2003 食品中总砷和无机砷的测定中的氢化物发生原子荧光光度法。

这两种方法的原理都是“使用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 将待测样品中的无机砷溶出”,其中原子荧光光度法(atomic fluorescence spectrometry method, AFS)是在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中提取 18 h,提取液经 KI 和硫脲还原后,用原子荧光测定其含量;银盐法(silver diethy-dithio carbamate meod, SDD)则是在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中提取 1 h,再与锌粒和酸产生的新生态氢反应生成 AsH_3 , AsH_3 被银盐溶液吸收后显色,比色法测定其含量。

2 结果与分析

2.1 市场上海带、紫菜样品中的无机砷含量

针对海藻制品屡被检出无机砷超标问题,笔者分别对市场采集的 10 个海带、10 个紫菜样本,用氢化物原子荧光光度法检测其总砷与无机砷的含量。结果显示,上述样品中的无机砷的超标率达 100%,其中紫菜中无机砷含量最低为 $9.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,最高为 $29.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均为 $17.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;海带中无机砷含量最低 $7.22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,最高 $20.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均为 $11.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (表 1)。10 个紫菜样本中无机砷占总砷的比例最小为 27.0%,最大为 79.4%;10 个海带样本中无机砷占总砷的比例最小为 34.1%,最大为 63.6%。这一检测结果与 Whyte 等^[7]分析的结论有明显的差异。其实验分析的褐藻海带科、翅藻科和巨藻科中的无机砷含量为 $0.5 \sim 2.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、有机砷含量为 $40.3 \sim 89.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,有机砷占总砷的 95% 以上,无机砷在海藻的总砷中只占很少的比例。

从表 1 的检测数据可以看出,按“GB5009.11-2003”方法对海藻中无机砷的检出结果明显高于 Whyte 等^[7]分析的结果。

2.2 部分紫菜样本中无机砷含量的分析

为了解国内不同地区、不同品种的紫菜中的无机砷含量,笔者分别采集了国内市场销售的不同品牌的紫菜制品和日本、韩国产的紫菜制品进行无机砷含量分析,检测方法分别采用了“GB/T 5009.11-2003”中的原子荧光光度法和银盐法。测定结果如表 2 所示。

从测定的结果可以看出,采用氢化物原子荧光光度法测定,上述 22 个紫菜样品中无机砷含量均 $> 1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,不同程度地超过“GB 2762-2005 食品中污染物限量”、“GB 16643-2005 藻

表 1 海带、紫菜中总砷和无机砷检测结果表

Tab. 1 Determination of general arsenic and inorganic arsenic in kelp and laver

样品编号 sample number	样品名称 sample name	检测结果 test result			样品编号 sample number	样品名称 sample name	检测结果 test result		
		无机砷 (mg·kg ⁻¹) inorganic arsenic	总砷 (mg·kg ⁻¹) general arsenic	%			无机砷 (mg·kg ⁻¹) inorganic arsenic	总砷 (mg·kg ⁻¹) general arsenic	%
1	紫 菜 laver	17.1	29.08	58.8	11	海 带 干 dried kelp	7.22	21.2	34.1
2	特制紫菜 special laver	19.9	35.4	56.2	12	海 带 结 kelp knot	10.5	19.1	55.0
3	无沙紫菜 no-sand laver	15.0	20.4	73.5	13	海 带 结 kelp knot	10.0	16.3	61.3
4	烤 紫 菜 roast laver	13.9	29.6	47.0	14	干 海 带 dried kelp	8.51	21.1	40.3
5	自然紫菜 natural laver	15.3	40.8	37.5	15	海 带 结 kelp knot	20.1	48.8	41.2
6	紫菜干品 dried laver	16.5	39.4	41.9	16	海 带 结 kelp knot	11.8	23.5	50.2
7	紫菜干品 dried laver	29.7	37.4	79.4	17	优质海带 high-quality kelp	8.19	23.6	34.7
8	紫菜干品 dried laver	18.4	32.4	56.8	18	海 带 结 kelp knot	10.5	16.5	63.6
9	紫菜干品 dried laver	18.0	37.4	48.1	19	海 带 丝 kelp silk	7.33	15.4	47.6
10	紫菜干品 dried laver	9.36	34.7	27.0	20	海 带 丝 kelp silk	16.1	43.2	37.2

表 2 不同品牌的紫菜中无机砷检测结果

Tab. 2 Determination of inorganic arsenic in laver of different brands

样本编号 sample number	检测结果 test result			样本编号 sample number	检测结果 test result		
	原子荧光法 (mg·kg ⁻¹) AFS	银盐法 (mg·kg ⁻¹) SDD	相差倍数 difference multiples		原子荧光法 (mg·kg ⁻¹) AFS	银盐法 (mg·kg ⁻¹) SDD	相差倍数 difference multiples
1	13.4	1.81	7.4	12	23.2	2.82	8.5
2	11.5	1.29	8.9	13	22.9	1.85	12.4
3	15.7	1.55	10.7	14	15.8	1.55	10.2
4	15.1	1.29	11.7	15	20.9	1.75	11.9
5	19.5	2.26	8.6	16	22.7	2.82	8.1
6	17.6	2.01	8.8	17	15.3	1.55	9.9
7	20.2	2.41	8.3	18	16.9	1.75	9.7
8	21.2	1.24	17.1	19	16.6	1.55	10.7
9	17.1	2.41	7.1	20	16.8	1.65	10.2
10	19.1	1.65	11.6	21	16.3	1.71	9.5
11	11.8	1.81	6.5	22	7.92	1.71	4.2

类制品卫生标准”2个标准所规定的要求,超标幅度达到标准限值的5.3~15.5倍,超标率为100%。采用银盐法对上述样品进行测定,也有19个样品超标,超标幅度为标准限值的1.3~1.9倍,超标率为86.4%(表2)。

3个日本和韩国的紫菜干品(样本编号20~22)中无机砷也不同程度的超标,按原子荧光光度法测定,其超标幅度为标准限值的11.2、10.9和

5.3倍;按银盐法测定,也存在微量的超标。这说明按现行标准进行检测,无机砷超标并不单纯是我国紫菜中存在的问题,其它国家生产的紫菜等海藻中也有类似的情况。

从表2测定的数据还可以看出,采用“GB/T 5009.11-2003”中的两种方法检测同一个紫菜样品无机砷的含量,其结果差异最小的达4.6倍,最大的达17.1倍,平均9.6倍。经分析两种方法的

原理,发现这两种检验方法最大的不同之处在于对海藻样品的前处理方法。在用 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 对海藻样品消化处理的条件下,原子荧光光度法的提取条件是 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、16 h,而银盐法是 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、1 h。两者的前处理方法差异,导致了检验结果的极大不同。

2.3 15个养殖紫菜主产区紫菜中无机砷超标问题的调查

为系统地探讨紫菜中无机砷超标原因之所

在,笔者选择分布在福建省沿海的15个紫菜养殖主产区,定点采样。图1为本次实验的坛紫菜样品的采集分布图,从图中可以看出采样区域的分布遍及坛紫菜养殖的各个主产区,具有广泛的代表性。检测的范围包括1茬~5茬紫菜收割期的鲜紫菜及其加工制品、养殖区的水质,采用原子荧光光度法和银盐法进行测定。测定结果如表3、表4所示。

表3 不同养殖产区水质中无机砷含量

采水地点 sampling place	一 茬 收割期 first crop	二 茬 收割期 second crop	三 茬 收割期 third crop	四 茬 收割期 fourth crop	五 茬 收割期 fifth crop	采水地点 sampling place	一 茬 收割期 first crop	二 茬 收割期 second crop	三 茬 收割期 third crop	四 茬 收割期 fourth crop	五 茬 收割期 fourth crop
福鼎福龙 Fuding fulong	1.24	1.89	1.99	-	-	惠安东园 Huian dongyuan	1.18	1.35	1.55	-	-
福鼎秦屿 Fuding qinyu	2.86	1.45	3.16	-	-	南安石井 Nanan shijing	1.55	1.14	0.47	-	-
霞浦洪江 Xiapu hongjiang	1.59	1.48	1.98	0.63	-	晋江东石 Jingjiang dongshi	1.51	1.01	0.11	-	-
霞浦沙塘 Xiapu shatang	-	1.86	1.15	-	-	漳州六鳌 Zhangzhou liuao	1.89	1.03	0.26	-	-
福清沙浦 Fuqing shapu	2.68	0.84	-	-	-	漳州深土 Zhangzhou shentu	1.96	0.47	0.19	-	-
平潭敖东 Pingtan aodong	1.96	1.48	0.42	0.66	0.78	漳州铜陵 Zhangzhou tongling	1.93	1.51	0.32	-	-
连江官岭 Lianjiang guanling	1.73	1.43	1.18	2.04		厦门大嶝 Xiamen dadeng	1.23	1.66	1.68	-	-
莆田埭头 Putian daitou	1.64	2.04	1.62	1.27	0.51						

从表3可以看出选择的15个紫菜养殖产区的水质中均含有无机砷,但不同养殖区水质中无机砷含量不一样,最低的为 $0.26 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,最高的达 $3.16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而大部分均在 $1\sim 2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 内。即使同一养殖产区,在不同紫菜收割期水质中的无机砷含量也不一样,其变化没有呈现明显的规律性。

从表4中的测定结果来看,不同产区生产的紫菜无机砷的含量也不同,采用原子荧光光度法测定时,一茬紫菜所含有无机砷含量最高,鲜藻最高的达到 $5.10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均 $2.85 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;干藻最高的达到 $34.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均 $16.63 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。而后期收割的紫菜中无机砷含量相对低些,其中二茬的鲜藻平均为 $2.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、干藻平均为 $11.89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,三茬的鲜藻平均为 $1.87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、干藻平均为 $11.92 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。而采用银盐法检测,也是一茬紫菜所含有无机砷含量偏高些,但相差并不大。其中一茬的鲜藻平均为 $0.18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、干藻平均为 $1.64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;二茬

紫菜平均为 $0.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、干藻平均为 $1.37 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;三茬紫菜平均为 $0.15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、干藻平均为 $1.55 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

对比表2中所测定的数据,在检测中也发现,采用“GB/T 5009.11-2003”中的两种方法对不同产区坛紫菜中无机砷的测定结果(表4),虽然数据的变化趋势是相同的,但无机砷含量却大不相同,按照原子荧光光度法测定出的无机砷数据,紫菜干品的无机砷含量均不符合“GB 16643-2005 藻类制品卫生标准”的规定,不合格率为100%,而按照银盐法进行测定紫菜干品的不合格率只有38%。国标中规定这两种测定方法都是可行的,但两种方法测定出来的数据却相差很大,这就给生产企业和检测部门判定产品质量带来了很大的麻烦。另外由于银盐法采用的是分光光度计进行测定,所以灵敏度要明显低于原子荧光光度法。

分析养殖区水质与鲜紫菜中无机砷含量变化的关系,从表3、表4中可以看出,紫菜中无机砷含量的变化与养殖区水质中无机砷含量没有成明

显的线性关系,即并非养殖区的水质中无机砷含量高,采集的紫菜中无机砷含量也一定高。其原因

可能与紫菜等海藻固有的特性以及采用的检测方法有关。

表 4 不同产区坛紫菜中无机砷分析

Tab. 4 Determination of inorganic arsenic in laver of different breeding areas

mg·kg⁻¹

产地 place of origin	一茬 first crop		二茬 second crop				三茬 third crop				四茬 fourth crop				五茬 fifth crop					
	原子荧光法 AFS		银盐法 SDD		原子荧光法 AFS		银盐法 SDD		原子荧光法 AFS		银盐法 SDD		原子荧光法 AFS		银盐法 SDD		原子荧光法 AFS		银盐法 SDD	
	鲜藻 fresh algae	干品 dry algae	鲜藻 fresh algae	干品 dry algae	鲜藻 fresh algae	干品 dry algae	鲜藻 fresh algae	干品 dry algae	鲜藻 fresh algae	干品 dry algae	鲜藻 fresh algae	干品 dry algae	鲜藻 fresh algae	干品 dry algae	鲜藻 fresh algae	干品 dry algae	鲜藻 fresh algae	干品 dry algae	鲜藻 fresh algae	干品 dry algae
福鼎福龙 Fuding fulong	3.43	17.0	0.16	2.11	1.42	12.3	0.18	1.2	1.02	11.8	0.17	1.41	-	-	-	-	-	-	-	-
福鼎秦屿 Fuding qinyu	2.96	13.7	0.22	1.7	2.63	13.3	0.22	0.99	1.30	12.8	0.14	1.35	-	-	-	-	-	-	-	-
霞浦洪江 Xiapu hongjiang	1.96	11.6	0.22	1.43	1.02	5.43	0.15	0.56	1.17	7.55	0.13	1.64	1.31	9.10	0.15	1.31	-	-	-	-
霞浦沙塘 Xiapu shatang	2.08	9.78	0.15	2.09	0.83	8.50	0.19	1.64	1.20	11.9	0.12	1.27	-	-	-	-	-	-	-	-
福清沙浦 Fuqing shapu	3.00	18.4	0.22	1.44	1.85	10.6	0.17	1.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
平潭敖东 Pingtan aodong	1.33	9.93	0.16	1.84	-	14.5	0.18	1.89	2.65	10.7	0.17	1.55	2.10	12.8	0.13	1.66	1.40	4.52	0.13	1.23
连江官岭 Lianjiang guanling	1.34	10.1	0.18	1.85	-	17.2	0.16	1.49	2.86	12.4	0.13	1.33	2.62	8.02	0.16	1.9	-	-	-	-
莆田埭头 Putian daitou	1.38	7.83	0.16	1.44	1.06	12.1	0.17	1.59	-	8.25	0.19	2.06	1.43	4.16	0.19	1.38	0.89	4.30	0.17	1.59
惠安东园 Huian dongyuan	2.51	19.2	0.21	1.7	3.40	10.6	0.18	1.37	2.47	11.1	0.14	1.33	-	-	-	-	-	-	-	-
南安石井 Nanan shijing	4.13	34.0	0.16	1.39	2.13	16.0	0.15	1.55	2.48	18.2	0.14	1.6	-	-	-	-	-	-	-	-
晋江东石 Jinjiang dongshi	5.10	32.1	0.16	1.54	1.34	6.98	0.14	1.46	1.83	16.5	0.19	1.44	1.01	9.15	0.15	1.36	-	-	-	-
漳州六鳌 Zhangzhou liuao	3.77	18.0	0.24	1.49	1.33	12.3	0.22	1.43	1.52	9.06	0.12	1.71	-	-	-	-	-	-	-	-
漳州深土 Zhangzhou shentu	3.71	16.5	0.18	1.44	1.08	8.39	0.15	1.34	1.62	10.9	0.14	1.53	-	-	-	-	-	-	-	-
漳州铜陵 Zhangzhou tongling	3.44	14.8	0.16	1.65	2.36	13.6	0.17	1.41	1.81	12.0	0.2	1.46	-	-	-	-	-	-	-	-
厦门大嶝 Shamen dadeng	2.66	16.5	0.17	1.49	6.22	16.6	0.16	1.52	2.34	14.0	0.13	2.03	-	-	-	-	-	-	-	-

3 讨论

3.1 海藻中无机砷的限量标准

海藻中无机砷的限量标准是否应该制定,限量值应是多少?这是行业内长期存在争议的问题。我国1994年制定的“GB 4810-1994 食品中无机砷限量卫生标准”曾规定海藻中无机砷限量值为 $\leq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[8]。国内的一些研究人员也都肯定了这限量值,如王滨等^[9]在对食品中无机砷允许限量的探讨中就提出海藻(干重计)建议值应为 $\leq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。但是,杨惠芬等^[10]在食品中无机砷限量卫生标准的研究中却提出海藻无机砷建议值 $\leq 1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。卫生部修订并于2005年1月25日发布的“GB 2762-2005 食品中污染物限量”、“GB 19643-2005 藻类制品卫生标准”

中规定藻类制品中无机砷限量(干重计) $\leq 1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。与此同时,农业部2005年3月颁布实施的“NY 5056-2005 无公害食品 海藻”^[11]中,对无公害紫菜无机砷允许量标准(湿计重)为 $\leq 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。按6 kg鲜紫菜可加工1 kg干紫菜计,这两个部门所制定的无机砷限量标准的差距有4倍之多,不同标准之间存在明显的矛盾。

若按照“GB/T 5009.11-2003”中的原子荧光光度法进行测定,从上述检测结果可以看出,所采集的海藻样品中无机砷均超标,超标率高达100%。这也意味着按照“GB 2762-2005 食品中污染物限量”、“GB 19643-2005 藻类制品卫生标准”中规定的藻类制品中无机砷限量标准,目前市场上销售的海藻产品全部不合格,按规定不得生产、销售和食用。但是,人类食用海藻已有几千年

的历史,至今并无因进食海藻产品而引起砷中毒的报导,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。究其原因,一是海藻具有细胞结构,其细胞壁主要由肽聚糖、磷脂和蛋白质组成,具有粘性,带有一定的负电荷,并可提供许多能与离子结合的官能团。不同藻类的细胞结构及被富集离子的性质,决定了生物富集的效率 and 选择性^[12]。海藻能从周围环境中摄取砷,并合成各种水溶性、脂溶性物质,还可以将摄入的无机砷还原、甲基化成毒性较小的非挥发性甲基砷化物,并将其排出,释放入周围环境。砷在进入海藻中磷脂生物合成的主要途径中,会生成各种含砷的中间产物和终产物,如砷脂、砷糖、砷乙醇胺、砷胆碱、砷甜菜碱等^[3]。二是海藻中含有大量的硒元素,人们食用海藻时,元素硒也随之不断增加,硒对砷的毒性有拮抗作用,当体内硒存在时,砷由胆汁排出的量增加,从而能降低砷的毒性^[10]。

因此,笔者认为鉴于海藻食品的特殊性,确定海藻中无机砷限量标准时,不能单纯以无机砷的毒性来推算其限定值标准,而应进行相应动物学实验分析和海藻食品的风险分析,来确定其危害性。否则,仅凭一个无机砷的限定指标,就有可能让国内外公认的健康、营养的海藻类食品从此退出中国人的餐桌。

3.2 两种测定无机砷方法的差异

从表2和表4的测定数据来看,原子荧光光度法和银盐法对海藻中无机砷的测定结果有很大的差异,这说明“GB/T 5009.11-2003”规定的方法检测海藻制品中无机砷时,测定方法本身存在着问题。经初步分析,海藻中含有的部分物质对原子荧光光度法检测无机砷的结果影响很大,其无机砷检测值会随消化处理时间的延长而不断变化,在“60℃、16h”的提取条件下,是否有部分有机砷会经水解后转化为无机砷,使海藻消化液中的无机砷的量不断升高,从而导致海带、紫菜中的无机砷在总砷中的比例上升值得商榷。这可能造成本实验与Whyte^[7]分析结果不符的原因,值得进一步探讨。因此,笔者认为氢化物原子荧光光度法并不适合于对海藻食品的检测。而银盐法,属于化学法,测定时所用的仪器为分光光度计,仪器本身的精密密度不高,在测定的过程中由于无机砷的吸光值较小,测定的值准确度不高,系统误差较大,方法灵敏度较

低,很难测定食品中纳克级的砷^[13]。

另外,由于海藻中的砷元素的形态不同,有报道称小分子的有机砷有可能会对海藻中无机砷的测定产生一定的影响,通过试验已经初步证明小分子的有机砷对两种测定方法都会产生一定的影响。因此笔者建议可以采用更高的检测手段如可以采用高效液相色谱和电感耦合等离子体质谱联用技术(HPLC-ICP-MS),或是采用高效液相色谱和氢化物原子荧光光度法联用技术(HPLC-HGAFS),这样可以很好地分析产品中各种形态的砷,准确地对其中的无机砷进行定量分析。

参考文献:

- [1] 李海敏,张勇. 砷的形态分析方法研究进展[J]. 理化检验. 化学分册, 2006, 42(4): 315.
- [2] 郑锦其. 海产品中无机砷分离试验效果观察[J]. 海峡预防医学杂志, 1999, 5(1): 36.
- [3] 范晓,孙颺. 海藻中砷的化学形态及代谢机制[J]. 海洋科学, 1997, 3: 30-34.
- [4] 中华人民共和国卫生部,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.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB 19643-2005 藻类制品卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [6] 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 食品中总砷和无机砷的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [7] Whyte J N C, Englar J R. Analysis of inorganic and organic-bound arsenic in marine brown algae [J]. Botanical Marine, 1983, 26(4): 159-164.
- [8] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB 4810-1994 食品中总砷限量卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- [9] 王滨,王耀成,易卫斌,等. 食品中无机砷允许限量的探讨[J]. 现代预防医学, 2002, 29(5): 679-680.
- [10] 杨惠芬,梁春穗,董仕林,等. 食品中无机砷限量卫生标准的研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2003, 15(1): 27-31.
- [11] 中华人民共和国农业部,山东水产研究所. NY 556-2005 无公害食品海藻[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [12] 陈小霞,吴振强,梁世中. 藻类对微量元素的生物富集及其机理探讨[J]. 食品与发酵工业, 1999, 25(4): 56-60.
- [13] 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.

The survey on overmeasure of inorganic arsenic in seaweed

WU Cheng-ye¹, WANG Qi-xin², LIU Zhi-yu¹,
CHEN Cai-zhen¹, CAO Ai-ying^{1,3}, XI Ying-yu¹

(1. Fisheries Research Institute of Fujian, Xiamen 361012, China;

2. Fujian Fishery Technology Popularizing Total Station, Fuzhou 350003, China;

3. The Food Department of Fujian Agricultural and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: China is a large seaweed-producing country, and the seaweed is one of peoples favorite healthy foods. However, over-standard inorganic arsenic, which is bad for health, has been detected in seaweed recently, according to the newly promulgated sanitation standards of seaweed and the standard method of detecting inorganic arsenic in food. In order to analysis the causes of over-standard inorganic arsenic in seaweed, the author used the national stated methods to analysis the content of general arsenic and inorganic arsenic in seaweed such as laver and kelp from home and abroad. Meanwhile, the variability of inorganic arsenic contained in fresh laver of different harvest periods, together with their processing products, and the water of culturing farms has been carefully measured. The results were as follows: Firstly, the inorganic arsenic exceeded the standard at large, with the ratio of overmeasure up to 100%, according to the standard of GB 16643 – 2005 and its detecting methods. Especially the difference of percentage of inorganic arsenic to general arsenic fluctuated greatly, from the minimum discrepancy 27.0% to the maximum 79.4%. Secondly, the minimum amount of inorganic arsenic in the water of culturing farms was 0.26 mg • kg⁻¹, on the contrary, the maximum amount was up to 3.16 mg • kg⁻¹. The content of inorganic arsenic was different not only during different harvest times from the same laver culturing farm but also from different culturing farms and different seasons. The amount of inorganic arsenic in laver of first crop was highest and the lower in latter crops. Overall, there was no a linear relationship between the contend of inorganic arsenic in laver and in the water of culturing farms. Thirdly, the matter of overmeasure inorganic arsenic was also presented in the test of different brands laver from home and abroad with the GB/T 5009.11 – 2003 stated method. With the Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry method, the range of superscale was 5.3 – 15.5 times to the standard limits, the ratio of overmeasure up to 100%, while the ratio was 86.4%, 1.3 – 1.9 times to the standard limits using the Silver Diethyl-dithiocarbamate method. Hence biggish difference was observed between two test methods. In conclusion, arsenic was always formed as small molecule organic arsenic in seaweed, which would disturb the results under the Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry method and the Silver Diethyl-dithiocarbamate method to some extent. Therefore, the two detecting methods of GB/T 5009.11 shouldn't be applied to test inorganic arsenic of seaweed owing to the different results with different testing methods. Recently, enterprises and consumers are puzzled at the delimitation of inorganic arsenic in seaweed without uniform standard. Whereas the special presence of arsenic element in seaweed, not bad for health, it was needless to restrict the amount of inorganic arsenic in seaweed. .

Key words: seaweed; inorganic arsenic; detection methods