

海产品中无机砷快速检测方法研究^{△*}

陈安珍, 杨钊*, 李南南, 李欣荣, 楚敏

(青岛市药品检验所, 山东 青岛 266071)

摘要:目的 以试纸为载体, 建立海产品中无机砷的快速检测方法。方法 以硼氢化钾作为还原剂, 将无机砷还原, 形成砷化氢气体, 与溴化汞试纸生成黄色至橙色的色斑。结果 砷含量在 0.0~10.0 μg 范围内显色呈良好的线性关系, 本方法检出限为 0.05 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。结论 本方法建立的无机砷快速检测方法简便, 灵敏度高, 适用于海产品现场无机砷的快速检测。

关键词: 无机砷; 海产品; 快速检测

中图分类号: R927.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-3461(2010)06-0051-02

Study on the rapid determination method of inorganic arsenic in marine products

CHEN An-zhen, YANG Zhao*, LI Nan-nan, LI Xin-rong, CHU Min

(Qingdao Institute for Drug Control, Qingdao 266071, China)

Abstract: **Objective** To establish a method for the rapid determination of inorganic arsenic in marine products. **Methods** The trace arsenic was reduced into arsine by KBH_4 , then the arsine react with mercuric bromide on test paper to form yellow to brown arsenic stain. **Results** The results presented the excellent range of As between 0.0 to 10.0 μg . The detection limit was 0.05 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. **Conclusion** The method was rapid, simple, sensitivity and suitable to the primary determination in spot of inorganic arsenic in marine products.

Key words: inorganic arsenic; marine products; rapid determination

砷在海产品中极易富集。海产品中的砷包括无机砷和有机砷, 其中无机砷的毒性远高于有机砷, 是一项必检的卫生指标, 因此, 建立海产品中快速、简单、灵敏的无机砷检测方法是非常必要的。目前, 无机砷的测定法主要有氢化物原子荧光光度法, 银盐法^[1]等, 这些实验大都需在一定的实验室条件下才能开展, 且检测时间长, 所用试剂毒性大, 费用高。本实验建立了采用硼氢化钾为还原剂新的检测方法, 克服了已有方法的缺点, 加快了反应速度, 减少了环境污染, 适合海产品中无机砷的快速测定, 并解决了现场快速检测的难题。

1 仪器和试剂

砷甜菜碱标准溶液(以砷计: 38.8 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, GBW08670, 中国计量科学研究院)。砷标准溶液(1 000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, GBW08611, 中国计量科学研究院)。硼氢化钾片购于北京工商大学化工学院, 规格(1.5 \pm 0.1) g/片。溴化汞、醋酸铅、硫脲、酒石酸、盐酸、正辛醇均为分析纯。

定砷瓶购于上海信谊玻璃仪器厂。

醋酸铅试液取醋酸铅 10 g, 加新沸过的冷水溶解后, 滴加醋酸使溶液澄清, 再加新沸过的冷水使成 100 mL, 即得。

醋酸铅棉花将脱脂棉花浸入醋酸铅试液中,

* [△]基金项目: 国家 863 计划(2008AA100805)

作者简介: 陈安珍, 女, 硕士 Tel: (0532)85726847; E-mail: 87666368@163.com

* 通讯作者: 杨钊, 男, 副主任药师, 硕士生导师 Tel: (0532)85726847; E-mail: yangzhao1103@yahoo.com.cn

1 h后取出,在暗处干燥,即得。

2 实验方法与结果

2.1 溴化汞试纸的制备

取溴化汞 2.5 g,加乙醇 50 mL,微热使溶解,得乙醇制溴化汞试液。将滤纸条浸入乙醇制溴化汞试液中,1 h后取出,在暗处干燥,即得。

2.2 标准系列色阶的制备

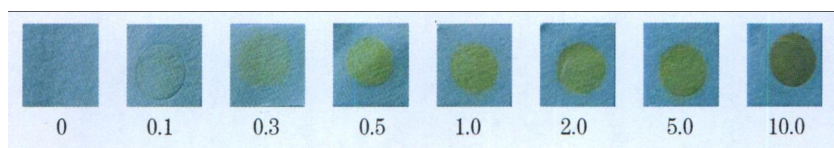


图 1 砷斑标准色阶/ μg

2.3 样品测定方法

取海产品可食部位,绞碎,匀浆,称取 2.0 g 于带塞锥形瓶中,加入 10 mL (1+1) 盐酸,超声提取 20 min, 80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴震荡提取 2 h,取出放冷,全部转移至定砷瓶中,加入 10 mol \cdot L $^{-1}$ 氢氧化钠 6 mL, 20% 酒石酸溶液 5 mL, 10% 硫脲溶液 1 mL, 正辛醇 8 滴,放置 5 min,向各定砷瓶中加入一片硼氢化钾片,塞紧瓶塞,反应 8 min,取出溴化汞试纸,观察砷斑颜色,与砷斑标准色阶进行比较。

2.4 最低检出限

取 0.0、0.05、0.1、0.3、0.5、1.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 砷标准溶液 1 mL,按 2.2 标准色阶制备方法,发现 0.05 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的砷标准溶液不显色,而 0.1 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的砷标准溶液显色明显。因此,本方法最低检出量为 0.1 μg ,最低检出限为 0.05 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.5 共存离子的影响

本实验考察了 P, Se, Sb, Zn, Mn, Cr, Fe, Cu, Hg, Ba, Sn, Bi 等共存离子对无机砷测定的干扰,结果发现 P, Zn, Mn, Cr, Fe, Cu, Hg, Ba, Sn 在 2 000 μg 以下无干扰, Se 在 1 000 μg 以下无干扰, Bi 在 1 000 μg 以下无干扰, Sb 在 20 μg 以下无干扰。采用醋酸铅棉花可排除硫的干扰。

2.6 有机砷对无机砷提取的干扰

考察了有机砷砷甜菜碱在提取过程中对建立的无机砷测定方法的干扰。结果表明在本实验条件下砷甜菜碱并没有转化成无机砷,不影响无机砷的测定。

2.7 回收试验

考察鱼和虾样品分别添加 3 个浓度 (0.5、2.0 和 5.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 的回收情况。3 个浓度的回收

分别取砷标准溶液适量,配制砷浓度为 0、0.1、0.3、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准系列溶液。分别取 1 mL 标准系列溶液于定砷瓶中,加入 16 mL 水, 20% 酒石酸溶液 5 mL, 1 mL 10% 硫脲溶液,正辛醇 8 滴,放置 5 min,向各定砷瓶中加入一片硼氢化钾片,塞紧瓶塞,反应 8 min,取出溴化汞试纸,同时做试剂空白实验,得砷斑标准色阶,见图 1。

率均在 90%~110% 之间。

2.8 样品测定结果

对青岛森森实业有限公司提供的大菱鲆、南美白对虾以及青岛市售鱼、虾、海带、蛤蜊等分别进行了无机砷的测定。结果市售鱼中无机砷含量为 0.15 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其它样品均未检出无机砷。

2.9 本法与仪器法检测结果比对

用本法与氢化物原子荧光光度法^[1]分别对市售鱼阳性样品进行测定,结果表明本法与仪器法测定结果一致。

3 讨论

根据 GB 4810-94 食品中砷限量标准,海水鱼中无机砷的限量标准在所有海产品中最低,为 $\leq 0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,本方法最低检出量为 0.1 μg ,古蔡氏砷斑法最低检出量为 0.5 μg ^[2],因此本方法灵敏度达到国家标准的要求。在无机砷的提取方法上,本法采用超声和高温浸提相结合,比国家标准^[1]和文献^[3]报道的方法更节省时间。

本法简单、快速、灵敏度高,适应范围广,不但适用于食用性的海产品,同样适用于药食同源的海产品以及海洋药物中无机砷的检测。

参考文献

- [1] GB/T 5009.11-2003, 食品中总砷及无机砷的测定[S].
- [2] 王叔淳. 食品卫生检验手册[M]. 第 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2002: 166.
- [3] 尚德荣, 翟毓秀, 宁劲松, 等. 水产品中无机砷的测定方法研究[J]. 海洋水产研究, 2007, 28(1), 33.

(收稿日期: 2010-05-18)