

水产品中三价砷的快速检测方法

孟昭宇

黄岛出入境检验检疫局

266000

林洪

中国海洋大学水生生物制品安全性实验室

266000

砷的毒性已引起人们越来越广泛的关注,砷的价态不同,其毒性也不同,其毒性排序如下: $\text{AsH}_3 > \text{As}^{3+} > \text{As}^{5+} > \text{RAsX} > \text{As}^0$ 。过去的研究表明, As^{3+} 比 As^{5+} 的毒性强 60 倍,能抑制多种酶的活性,引起代谢紊乱,砷还有一定的致癌作用。各国纷纷降低砷的限量标准,美国公共健康机构推荐饮用水中限量为 10ppb,最大的允许量为 $50\mu\text{g/kg}$ 。目前砷的检测方法有许多,包括滴定分析法、极谱法、氢化物原子吸收(HGAAS)、电感耦合等离子质谱法(ICP-

一、材料与方法

1.材料与仪器 所有试剂均用双蒸水配制, 0.1mg/mL As_2O_3 标准溶液, 0.1mol/L KBrO_3 溶液, 100mg/L 甲基橙溶液, 2.5mol/L HCl 溶液。所有试剂均为分析纯(或优级纯)。所用仪器为: 722 分光光度计, 电子天平, 恒温水浴锅。

2.实验方法 ①工作曲线的制作: 将 As_2O_3 标准溶液稀释到 $10\mu\text{g/mL}$, KBrO_3 溶液稀释到 $4.2 \times 10^{-4}\text{M}$, 分别取 0, 0.1mL, 0.3mL, 0.5mL, 0.7mL, 1.0mL As_2O_3 稀释液加到 10mL 容量瓶中, 再分别加入 1.4mL 2.5mol/L HCl , 1mL 100mg/L 甲基橙, 5mL 双蒸水, 在 23°C 水浴锅中平衡 30 分钟, 再加入 1mL KBrO_3 溶液, 迅速定容至 10mL, 30 秒内转移到比色皿中, 在 525nm 下记录吸光度随时间变化的曲线, 每 100 秒记录一次。②样品提取液: 以对虾肉作为研究对象, 讨论方法的回收率、重现性和检测限, 取 10g 虾肉, 均质, 用 6mol/L 的盐酸振荡抽提 1 小时, 经 EDTA 络合、过膜、离心处理, 得到样品的提取液。

二、结果与讨论

1.工作曲线 BrO_3^- 和 Cl^- 在酸性介质中发生反应: $2\text{BrO}_3^- + 10\text{Cl}^- + 12\text{H}^+ = \text{Br}_2 + 5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, 产生的

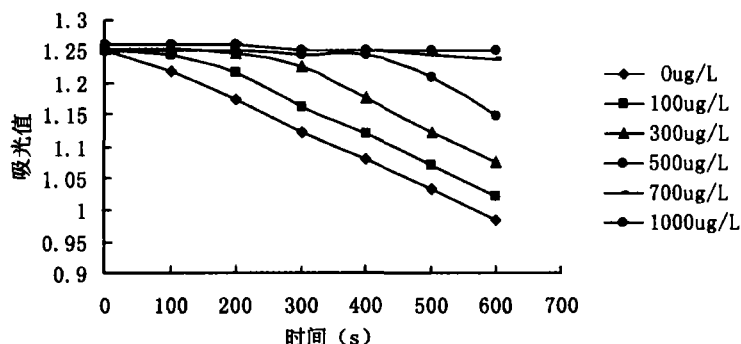


图1 不同As(III)浓度下,吸光度随时间变化曲线

MS)、中子活化法、原子荧光光谱法。这些方法中有的不够灵敏,有的需要昂贵的仪器和试剂,有的只能检测到总砷的含量,无法区分砷的价态。我国从 2004 年也开始执行的新国家标准,对食品尤其是水产品中砷的限量标准进行重新定义,采用原子吸收法作为新的国标方法,但是这一方法只能检测总砷,无法检测三价砷,作出的结果不能对水产品作出正确的安全性评价。由于砷在水产品中极易富集,比陆生生物高几倍甚至几十倍,成为一项必检的卫生指标,因此快速、简单、灵敏的方法来检测水产品中的砷是非常必要的。

对砷的快速检测方法的研究,国内做的工作很少,国外研究相对较多,Stoytcheva 等通过三价砷对乙酰胆碱脂酶的抑制来进行快速检测, Sicilia 等利用砷能加速锇(Os)对微胶囊中的碘化物和溴化物的催化反应,将砷的检测限降低到了 $10\mu\text{g/kg}$ 。笔者在 Abbas Afkhami 等人研究的基础上,改进了三价砷的检测方法,使这一方法具有快速、操作简单、适合水产品等优点。

Br_2 、 Cl_2 能使甲基橙溶液褪色：如果溶液中存在As(III)，As(III)将会和游离的 Br_2 、 Cl_2 发生氧化还原反应，推迟甲基橙的变色时间。从图1可以看出，As(III)浓度越大反应越滞后，在一定范围内，砷浓度与吸光值的感应时间呈线性关系，每一条曲线可以看作由吸光值的稳定期和衰退期两部分组成，砷浓度越大，甲基橙的稳定期越长，达到同一个吸光值时所需要的时间也就越长。用砷浓度和滞后时间作图，得到图2所示的曲线，从曲线可以看出，即使As(III)在很低的浓度下，仍然与时间呈现出良好的线性关系。

2. 离子干扰试验 不同离子对砷的检测结果有不同的影响，由图3和图4可以看出，还原性强的离子，如 Fe(II) 干扰较大，当达到砷浓度的10倍时，产生较大的影响，而其浓度达到砷浓度的100倍时，误差小于10%。Abbas Afkhami的研究表明，当测定 $100\mu\text{g/L}$ 的As(III)时，共存离子的允许量为：100倍的As(V)、 Ba^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cd^{2+} 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 F^- 、 Be^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CN^- ，30倍的 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} ，方法选择性好，对多数常见离子允许量较大。

3. 样品分析 对对虾的提取液进行回收率、变异系数和检测限的实验。动力学法检测的极限可以通过计算得出， $L=Y_b+S_b$ ， L 、 Y_b 、 S_b 分别表示检测限，空白值和空白偏差，经计算得到 L 的值为 $18.4\mu\text{g/L}$ 。

从表1、表2中可以看出，动力学法检测三价砷，回收率达到90%以上，变异系数小于5%，检测限达到 $18.4\mu\text{g/L}$ 。对水产品进行检测时，提取液的前处理是比较关键的一步，直接影响到方法的准确性和稳定性。HPLC-ICP-MS可以实现不同价态砷的分离，但在检测水产品样品时，也出现重复性和稳定性不好的问题，其主要原因就是水产品提取液中的干扰离子太多。本实验方法与银盐比色法、原子吸收法以及HPLC-ICP-MS比较，响应时间短，操作简单，更适合水产品中As(III)的快速检测。

采用动力学法检测As(III)，用操作简单的仪器，在10分钟内检测出结果，检测限能达到 $18.4\mu\text{g/L}$ ，充分体现了快速、简单、灵敏、准确的优点，可以应用于水中痕量As(III)的快速检测，对于含有金属

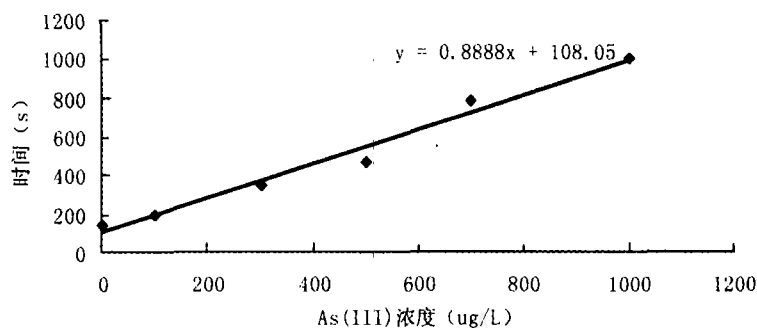


图2 As(III)浓度与吸光值达到1.2时所需要的时间关系

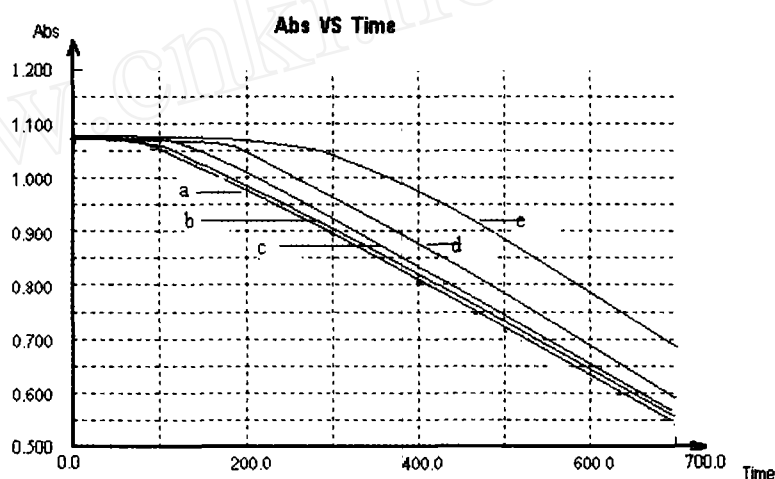


图3 Fe^{2+} 浓度为(a)0.00, (b)10, (c)100, (d)1000, (e)10000 g/L

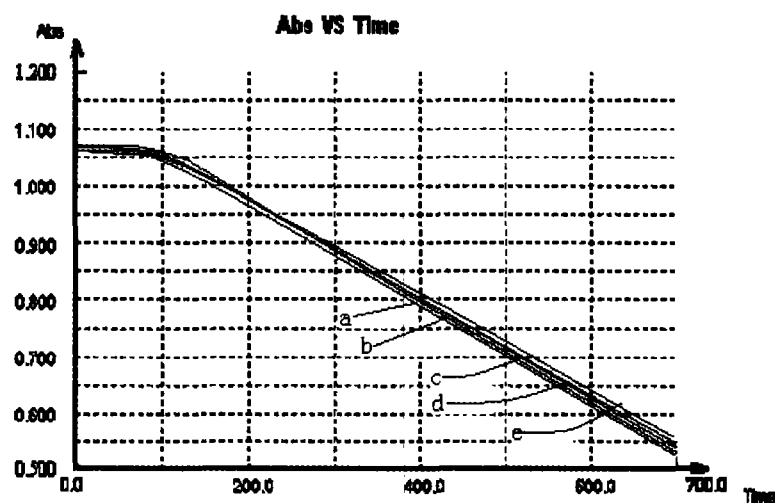


图4 Pb^{2+} 浓度为(a) 0.00, (b)10, (c) 100, (d) 1000, (e) 10000 $\mu\text{g/L}$

表1 As(III)加标回收率试验结果

样品	加入As(III)($\mu\text{g/L}$)	检测到的As(III)($\mu\text{g/L}$)	回收率
虾肉	100	102	102
	300	286	95.3
	500	460	92

修复生物资源 建设鱼虾和谐家园

——山东省实施渔业资源修复行动的理论、实践与创新

郭 敏

马学信

王云中

山东省海洋与渔业厅 250013

长期以来,由于过度利用和缺乏保护,山东省水生生物资源及水域生态环境正面临着生态荒漠化的严重威胁。随着经济的快速发展,山东省近岸海域污染物浓度明显上升,内陆湖泊富营养化程度严重,赤潮已成为频发性自然灾害,近海和内陆水域中主要经济水生生物产卵场和索饵育肥场功能明显退化,渔业资源得不到有效补充;捕捞强度居高不下,经济种群资源严重衰退。渔获物低龄化、小型化、低值化现象日益严重,低值品种比例已上升到渔获量的60%~70%,生物栖息场所被大量挤占和严重毁坏,物种濒危程度显著增加。近二十年来,山东省列入珍稀濒危物种的数量显著增加,濒危程度不断加剧。原盛产于渤海的一些珍贵鱼、蟹、虾、贝等特色水产品也几近衰竭。

面对严峻的形势,山东省于2005年率先提出了实施渔业资源修复行动计划,对近海和内陆水域生物物种进行修复,为鱼虾建设和谐家园。

一、基本思路

树立发展与资源环境相协调的科学发展观,坚持资源保护与资源修复并重原则,在加强海洋与渔业行政管理、严格执行休渔禁渔制度、逐步压减近海捕捞渔船的同时,通过人工手段,采用工程和生物技术,有计划地培育和保护近海和内陆渔业水域渔业资源,重建沿海和内陆湖库渔场,建立具自我维持能力的渔业生态系统,遏制山东省渔业资源持续衰退势头,使渔业资源和渔业生态逐步恢复并提高到健

康水平,最终形成可持续利用的渔业资源保障体系,以期解决长期存在的渔业与资源的矛盾,实现渔业经济的可持续发展和渔民收入的不断增长。

二、基本原则

坚持修复渔业资源整体性与有限目标相统一;坚持资源修复与经济发展相协调;坚持统筹规划、循序渐进安排;坚持政府主导和社会共同参与。行动目标是:到2010年,捕捞强度有所下降,生态退化的水域环境有所改善;渔业资源衰退、水域生态环境恶化和水生生物多样性减少的势头得到初步缓解。每年增殖重要渔业品种的苗种数量达到100亿尾(粒)左右,底播增殖面积达到30万亩以上。自然保护区数量达到25个以上,60%以上的珍稀濒危水生野生动植物物种及其栖息地和40%的典型水域生态系统得到保护,物种濒危程度加剧的趋势得到初步遏制。到2015年,捕捞生产向可持续产量趋近,生态退化的水域环境得到明显改善,濒危物种数目增加趋势得到遏制。渔业资源利用步向良性,水域生态环境整体得到改善,水生生物多样性得到有效保护。每年增殖重要渔业资源品种的苗种数量达到200亿尾(粒)以上,底播增殖面积达到100万亩以上。自然保护区数量达到25个以上,80%以上珍贵濒危水生野生动植物物种及其栖息地和60%的典型水域生态系统得到保护。集海洋资源开发、增殖、海上游钓、休闲旅游等多功能于一体的“海上人工牧场”的框架基本构成。

离子较多的海藻、鱼虾肉等样品,对样品进行络合、过膜、离心等前处理,减少样品中其它还原性离子对实验结果造成的干扰后,可以使用本方法进行检测。

表2 样品测定的变异系数

As(III)的加入量($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差($n = 8$)(%)
100	3.12
300	2.78
500	2.12
700	1.62
1000	1.02