

· 综述 ·

食品无机砷含量分析及其限量值研究的进展

王滨

【中图分类号】 A 【文献标识码】 A 【文章编号】 1006-2483(2006)02-0048-02

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^[5]。砷的毒性随砷的存在形态不同其毒性差异很大,致毒性和致癌作用主要取决于无机砷的含量。目前,国际上对食品中砷的卫生学评价均以无机砷为依据^[1],我国自 70 年代至今有几十种各类食品的卫生标准均是以总砷形式制定的,国内学者已认识到这种以总砷表示的卫生标准已无实际卫生学意义,因此已有学者进行了有关食品无机砷含量分析及其限量研究。

1 砷对食品的污染及对人体的危害

食品中的砷以不同的化学形态存在,包括无机砷(三价砷和五价砷)以及有机砷,其毒性大小顺序为 $\text{As}^{3+} > \text{As}^{5+} > \text{R}-\text{As}^{-x}$ 。食品中含有的微量砷,主要来自土壤中的自然本底。砷对食品的污染主要是以含砷肥料、农药、食品添加剂、砷化合物等污染食品,如施用含砷肥料、农药及含砷废水灌溉农田,可以造成砷对粮食的污染。据报道一般稻谷砷含量低于 1 mg/kg,受药害稻谷砷残留量可达 3~10 mg/Kg。1955 年,在日本发生一起奶粉中毒事件^[2],是由于该公司出售的奶粉中,用了含砷的磷酸氢二钠作为生产过程中的稳定剂所造成的,在日本西部,奶粉污染,导致 1 213 名婴幼儿中毒,130 名死亡,中毒婴儿长到几岁后,又出现痴呆、畸形、残疾等症,对人体造成极大的危害,给家庭带来灾难。

动物组织中砷含量较少,水生生物,特别是海洋生物对砷有强富集能力,某些生物的富集系数高达 3 300 倍。但主要是低毒的有机砷,剧毒的无机砷含量较低。

砷是巯基酶毒物^[3]。在体内,砷可与细胞内巯基酶结合而使其失去活性,从而影响组织的新陈代谢,引起细胞死亡。也可使神经细胞代谢障碍,造成神经系统病变。砷对消化道有腐蚀作用,接触部位可产生急性炎症、出血与坏死;砷吸收后,可麻痹血管运动中枢,可直接作用于毛细血管,使脏器的微血管发生麻痹、扩张和充血,以至血压下降。人体吸收的砷,部分贮留于肝脏,引起肝细胞退行性变和糖原消失;砷进入肠道,可引起腹泻,并可使心脏及脑组织缺血引起虚脱,意识消失及痉挛等。砷在体内排出很慢,故易蓄积^[4]。随着砷毒理学的研究进展,砷及其化合物已被国际癌症研究机构(IARC)确认为致癌物^[5]。

台湾大学流行病学研究教授陈建仁先生认为,由于砷会广布在身体的各个器官系统,因此在身体各部位都可能造成病变,研究显示,除了乌脚病、心脏病、糖尿病、高血压、中风

及各种癌症外,慢性砷中毒也可能引起白内障、慢性支气管炎、神经行为发展迟滞等病变。

2 国内外对食品无机砷含量分析及其限量研究的进展

目前,国际上均以无机砷的形式进行食品卫生学评价^[1]。1988 年 FAO/WHO 推荐 JECFA 提出无机砷的暂定每人每周允许摄入量(PTWI)为 0.015 mg/kg BW^[6],以人体重 60 kg 计,即每人每日允许摄入量(ADI)为 0.129 mg,是以前规定的总砷的 1/25。英国、加拿大等国近年来也分别测定了本国食品中无机砷的人均摄入量,如英国人均每天摄入无机砷的总量为 67 μg,其中来自鱼的 42 μg、饮料 8.0 μg、粮食 4.0 μg;加拿大人均每天摄入无机砷量为 38 μg^[1]。

20 世纪 80 年代我国曾制定了海产食品中无机砷的卫生标准^[7]。我国自 70 年代至今几十种各类食品卫生标准均是以总砷形式制定的。因此,除海产品外,其他食品均以总砷进行测定。

近几年来,国内已有学者对食品中无机砷的监测、摄入量及限量卫生标准的研究,有安徽省卫生防疫站董仕林等的“安徽居民无机砷摄入量估算^[8]”和“安徽食品中无机砷限量标准研究^[9]”,他们曾在对安徽省居民常用的 80 余种食物中无机砷检测的基础上,结合有关资料对安徽省无机砷摄入量进行估算,平均每标准人每日摄入无机砷为 86.71 μg 城市平均 63.71 μg,农村平均 94.27 μg,农村明显高于城市,并提出了安徽食品中无机砷限量标准。还有卫生部食品卫生监督检验所杨惠芬等的“中国部分地区食品中无机砷的监测及其限量卫生标准”^[10]和“食品中无机砷限量卫生标准的研究”^[11],主要是对各类食品中无机砷卫生标准进行的研究,建议我国一般人群每人每日从膳食中摄取无机砷为 75.45~100.66 μg,以及本文作者等对食品中无机砷含量水平及分布状况进行的分析研究^[12]。他们通过对食品无机砷的检测,提出了食品无机砷允许限量建议值,为国家制定食品无机砷卫生标准提供了科学依据。

3 国内外对食品无机砷测定方法学的研究进展

3.1 国外测定食品无机砷的方法

主要有氢化物发生与原子吸收联用技术,该法灵敏度达不到现行 FAO/WHO 暂定无机砷食品卫生要求,而且干扰严重。采用等离子发射与质谱联用技术及中子活化分析法,灵敏度高,但去干扰要求严,且仪器昂贵,在我国一般实验室不能普及。

3.2 我国食品中无机砷测定方法学的研究情况

3.2.1 银盐法 20 世纪 80 年代我国曾研究了海带等海产品食品中有机砷和无机砷分别测定的方法^[2],并以此制定了

海产食品中无机砷的卫生标准。我国现有测定无机砷的国标基于银盐法^[13], 属于化学法, 方法灵敏度较低, 很难测定食品中 ng 级的砷。

3.2.2 气相色谱法 宁波卫生检疫局的郭利平、吴良中于 1996 年以二硫基丙醇(BAL)作为砷衍生化试剂, 应用非极性大内径毛细管柱色谱及 ECD-Ni63 检测器, 对海产品中无机砷的测定方法作了研究。结果, 该方法最低检测限为 3×10^{-11} g, 回收率 96~105%, 标准偏差 $S = 0.032$, 变异系数 $CV = 0.8\%$ ^[14]。

3.2.3 液相色谱——等离子质谱联用法 哈尔滨市疾病预防控制中心白晶、卢秀芬等应用液相色谱——等离子质谱联用的方法分析食品样品中的主要有机砷(一甲基砷和二甲基砷)和无机砷(三价砷和五价砷)。采用 50%(体积分数)甲醇水溶液作为萃取剂, 将食品样品进行预处理, 再以 5 mmol/L 四丁氢铵, 2mmol/L 丙二酸和 5%(体积分数)甲醇水溶液作为流动相($pH 5.9$), C18 色谱柱($150 \text{ mm} \times 4 \text{ mm i.d.}, 5\mu\text{m}$)将样品萃取液进行液相色谱分离, 最后进入等离子质谱仪定性分析^[15]。该方法操作繁琐, 所需仪器昂贵, 一般实验室不易开展。

3.2.4 氢化物发生——原子吸收光谱法 安徽省濉溪县卫生防疫站张友爱建立了氢化物发生——原子吸收光谱法测定食品中无机砷含量的方法^[16]。具有精密度好, 灵敏度和回收率高、线性范围宽、检出限好, 抗干扰性能强等优点。

3.2.5 氢化物原子荧光光度法 随着国产原子荧光光度计的商品化, 氢化物原子荧光光度法^[17]为测定低含量砷提供了理想的分析方法, 国内陆续有食品经酸浸提, 直接应用原子荧光光谱仪测定食品中的无机砷^[18-21]。食品样品在盐酸水浴条件下, 使无机砷溶出, 加入硫脲将五价砷还原为三价砷, 再加入硼氢化钾使还原生成砷化氢, 由氩气载入石英原子化器中分解为原子态砷, 在特制砷空心阴极灯的发射光激发下产生原子荧光, 其荧光强度在固定条件下与被测液中的砷浓度成正比, 与标准系统比较定量。该方法适应各类食品中总无机砷的测定, 具有操作简便, 精密度好、灵敏度和回收率高、线性范围宽的特点, 而且是国产仪器, 价格低廉, 利于普及和推广。目前, 我国食品中无机砷的测定方法主要以氢化物原子荧光光度法为多。

4 食品中无机砷含量分析及其限量研究发展趋势

近年来, 国际食品安全事件不断发生, 引起消费者极大不安, 世界各国纷纷采取包括立法、行政、司法等各种措施, 确保食品安全监管体制的有效性, 维护消费者的健康利益。食品安全已经成为各国国家安全的重要组成部分。

食品污染物数据是控制食源性疾病危害的基础性工作, 是制定国家食品安全政策、法规、标准的重要依据。2003 年卫生部下发了《食品安全行动计划》, 用于指导今后 5 年我国的食品安全工作。《食品安全行动计划》充分吸取和借鉴了国际最先进的食品安全管理经验, 通过建立和完善全国食品污染物监测网和食源性疾病监测网, 及时发现和纠正存在的问题, 并通过制修订卫生标准、法规和干预政策, 及时堵塞监管

漏洞和弥补工作中的不足, 积极引导食品生产经营企业健康发展。要求建立和完善食品污染物监测网络, 有效地收集有关食品污染信息, 有利于开展适合我国国情的危险性评估, 创建食品污染预警系统。在保护国内消费者健康与利益的同时, 提高我国在国际食品贸易中的地位, 促进我国食品安全水平的提高以及在国际市场的竞争力, 防止国外不安全食品进入我国市场。

综上所述, 中国各类食品中砷的卫生学评价将以总无机砷计, 食品中无机砷的含量分析监测将是一个长期性、经常性的工作, 其检测技术也将随着科学技术的发展不断成熟、不断完善。

【参考文献】

- [1] FAO/WHO, 1997, Joint FAO/WHO Food Standards Programme Codex Committee Additives and Contaminants[S].
- [2] T. Tsuda 等. 无机砷——人类危险之谜[J]. 地方病译丛, 1993, 014(04):39-44.
- [3] 王翔林. 卫生学[M]. 第六版, 北京人民卫生出版社, 1997. 96.
- [4] 赵引玲. 砷中毒的机理及治疗[J]. 陕西中医学院学报, 2002, 025(004):60.
- [5] International Agency for Research on Cancer(IARC), Monographs, Evaluation of the Carcinogenic [J]. scientific Publication, 1980, 39.
- [6] FAO/WHO, 1998, Codex A Limentarius , Coneral Standard for Contaminants and Toxins in Food[S].
- [7] 卫生部. 中华人民共和国国家标准(S) 食品中砷限量卫生标准, GB 4811-84.
- [8] 董仕林, 丁刚, 等. 安徽居民无机砷摄入量估算[J]. 安徽预防医学杂志, 2001, 007(002):135-136.
- [9] 施宏景, 等. 安徽食品中无机砷限量标准研究[J]. 安徽预防医学杂志, 2000, 006(006):458.
- [10] 杨慧芬, 梁春穗, 董仕林, 等. 中国部分地区食品无机砷的监测及其限量标准[J]. 卫生研究, 2002, 31(6):431-433.
- [11] 杨慧芬, 梁春穗, 董仕林, 等. 食品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.
- [12] 王滨, 王耀成, 等. 食品无机砷含量的分析[J]. 湖北预防医学杂志, 2001, 012(005):46-47.
- [13] GB/T 5009.45-1996. 水产品卫生标准分析方法[S].
- [14] 郭利平, 余良中. 气相色谱法测定海产品中无机砷[J]. 中国国境卫生检疫杂志, 1996, 019(001):55-57.
- [15] 白晶, 卢秀芬, 等. 高效液相色谱[J]. 等离子质谱联用分析食品中的无机砷和有机砷色谱, 2003, 021(006):545-548.
- [16] 张友爱. 氢化物发生—原子吸收光谱法测定食品中无机砷[J]. 中国公共卫生, 2002, 018(008):982-983.
- [17] 杨慧芬. 食品卫生理化检验标准手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 1998. 95.
- [18] 丁刚, 胡家英, 等. 原子荧光法测定食品中无机砷[J]. 安徽预防医学杂志, 2001, 007(001):38-37.
- [19] 张丙春, 孟立红, 等. 应用原子荧光光谱仪测定海产品中无机砷[J]. 食品研究与开发, 2002, 023(001):53-54.
- [20] 鲁琳, 刘子文, 等. 食品中无机砷定量分析方法的优化[J]. 华南预防医学, 2003, 029(001):50-51.
- [21] 王滨, 王耀成, 江永圣. 氢化物发生原子荧光法测定食品中无机砷方法探讨[J]. 理化检验(化学分册), 2004, 40(11).

(收稿日期: 2005-10-25)

(本文编辑: 赵珣)