

螺旋藻产品中污染物砷含量分析研究

曹菊秀 杨文华 王艳菊 杨丽梅 季华国*

云南省丽江市检验检测认证院

DOI:10.12238/as.v7i6.2554

[摘要] 以地方特色产业丽江程海螺旋藻为研究对象,对不同来源和类型的67批次螺旋藻产品中的砷(总砷和无机砷)含量进行了定量分析,并分析研究程海螺旋藻中污染物砷含量的整体水平,为企业安全生产和质量控制提供科学可靠的依据,推动螺旋藻市场的健康发展。

[关键词] 螺旋藻; 无机砷; 总砷; 含量分析

中图分类号: S852.63 文献标识码: A

Analysis of arsenic content in spirulina products

Juxiu Cao Wenhua Yang Yanju Wang Limei Yang Huaguo Ji*

Yunnan Lijiang Inspection, Testing and Certification Institute

[Abstract] Taking Lijiang Chenghai Spirulina, a local characteristic industry, as the research object, the arsenic (total arsenic and inorganic arsenic) content in 67 batches of spirulina products from different sources and types was quantitatively analyzed. The overall level of pollutant arsenic content in Chenghai Spirulina was analyzed and studied, providing a scientific and reliable basis for enterprise safety production and quality control, and promoting the healthy development of the spirulina market.

[Key words] Spirulina; Inorganic arsenic; Total arsenic; Content analysis

前言

丽江程海湖是天然生长螺旋藻的三大碱水湖泊之一。螺旋藻在养殖和生产过程中,自身对重金属污染物有富集作用,进而导致螺旋藻产品的重金属污染物含量偏高甚至超标,对人体健康造成严重危害,包括皮肤病变、神经系统损伤、心血管疾病和癌症^[1-2]。水体、土壤中的砷污染来源多样,包括工业排放、农药使用和矿藏开采^[3]。在《地理标志产品 程海螺旋藻》DB53/T186-2014规定的安全指标中,重金属项目有铅(以Pb计)、镉(以Cd计)、总砷(以As计)、总汞(以Hg计)4种。其中,总砷(以As计)的标准值通常设定为 $\leq 0.5\text{mg/kg}$,其检出率较高,含量也高于其他元素水平,不合格情况也较为突出。在GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[4]《中国国家标准汇编2017年修订-4》中,没有对藻类及其制品的总砷或无机砷含量做出明确规定,但在特殊膳食用食品-婴幼儿辅助食品-婴幼儿谷类辅助食品(添加藻类的产品)中规定了无机砷的限量为 0.3mg/kg ,食品中污染物砷会因藻类的富集作用直接影响产品质量安全,进而危害人体健康。在食品及相关产品总砷、无机砷的测定中,氢化物发生原子荧光光谱法已被广泛使用,早在2003年,氢化物原子荧光光度法就被列入国家标准并一直沿用。使用该法测定时,先将试样消解处理后,加入硫脲使五价砷预还原为三价砷,再加入硼氢化钠或硼氢化钾使三价砷还原生成砷化氢,

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,外标法定量。在食品及相关产品无机砷的测定中,试样中无机砷经稀硝酸提取后,以液相色谱进行分离,分离后的目标化合物在酸性环境下与硼氢化钾或硼氢化钠反应,生成气态砷化合物,以原子荧光光谱仪进行测定。保留时间定性,外标法定量。本研究立足地方特色产业“丽江程海螺旋藻”,采用《食品安全国家标准食品中总砷及无机砷的测定》GB5009.11-2014第二法氢化物发生原子荧光光谱法和液相色谱-原子荧光光谱法两种常用且灵敏度高的检测技术^[5],对67批次不同产地螺旋藻产品中的砷(总砷和无机砷)含量进行了定量分析。旨在通过测定螺旋藻粉中污染物砷(无机砷和总砷)的含量,评估其是否符合国家食品安全标准,对环境保护和人类健康提供有益的指导,为消费者提供安全指引。

1 材料与方法

1.1 材料

螺旋藻粉(向在丽江程海湖周边养殖的螺旋藻生产企业购买了不同年份、不同批次的螺旋藻粉67批次样品)。

1.2 试剂

硫酸、高氯酸、盐酸、硝酸、硼氢化钾、磷酸二氢铵等以上6种试剂试剂纯度均为优级纯。氢氧化钠、硫脲、抗坏血酸、

氨水等以上4种试剂试剂纯度均为分析纯级纯。总砷标准溶液、亚砷酸根标准溶液、砷酸根标准溶液等以上3种试剂均为国家标准物质。

1.3实验用水

实验用水为超纯水(电阻率不小于 $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$),自制。

1.4实验仪器

原子荧光光谱仪(配总砷、总汞单元元素测定单元, AFS-8800, 北京海光仪器有限公司);液相色谱-原子荧光光谱联用仪(LC-AFS9750, 北京海光仪器有限公司);微控数显电热板(EH35A Plus);电子天平(精度为 0.1mg , 称量范围: $0\sim 220\text{g}$, BSA224S-CW);恒温干燥箱(精度为 0.1°C , 测量范围 $\text{RT}+10\sim 300^\circ\text{C}$, DHG-9145A);pH计(0.01 级, PHS-3C);组织匀浆机(HTY-761);高速粉碎机(600Y);高速冷冻离心机(TGL-18M);超声波清洗器(SK3200H)。

1.5样品前处理

1.5.1测定总砷。称取螺旋藻粉试样约 0.5g (精确至 0.0001g),置于 50mL 锥形瓶中,同时做两份试剂空白。加 20mL 硝酸, 4mL 高氯酸, 1.25mL 硫酸,放置过夜。次日置于电热板上加热消解。若消解液处理至 1mL ,左右时仍有未分解物质或色泽变深,取下放冷,补加硝酸 $5\text{mL}\sim 10\text{mL}$,再消解至 2mL 左右,如此反复 $2\sim 3$ 次,避免炭化。继续消解完全后,开始冒白烟。冷却加入 25mL 水,再蒸发至冒白烟。冷却,用水将消解液转入 25mL 比色管中,加入硫脲十抗坏血酸溶液 2mL ,补加水至刻度,混匀,放置 30min ,待测。按同一操作方法做空白试验。

1.5.2测定无机砷。称取约 0.5g 螺旋藻粉试样(准确至 0.0001g)于 50mL 塑料离心管中,加入 20mL 0.15mol/L 硝酸溶液,放置过夜。于 90°C 恒温箱中热浸提 2.5h ,每 0.5h 振摇 1min 。提取完毕,取出冷却至室温, 8000r/min 离心 15min ,取上层清液,经 $0.45\mu\text{m}$ 有机滤膜过滤后进样测定。按同一操作方法做空白试验。

1.6标准工作曲线

1.6.1测定总砷。取 50mL 容量瓶6个,依次准确加入 $1.00\mu\text{g/mL}$ 砷标准使用液 0.00mL 、 0.05mL 、 0.10mL 、 0.20mL 、 0.40mL 和 0.80mL (分别相当于砷浓度 0.0ng/mL 、 1.0ng/mL 、 2.0ng/mL 、 4.0ng/mL 、 8.0ng/mL 、 16.0ng/mL),各加 12.5mL 硫酸溶液(1+9), 2mL 硫脲十抗坏血酸溶液,再加水至刻度,混匀放置 30min 测定。以荧光强度为纵坐标,砷浓度为横坐标绘制标准曲线。标准曲线图见图2.1中A.1。

1.6.2测定无机砷。取7个 10mL 容量瓶,分别准确加入 1.00mg/L 混合标准使用液 0.00mL 、 0.050mL 、 0.10mL 、 0.20mL 、 0.30mL 、 0.50mL 和 1.0mL ,加水稀释至刻度,此系列浓度分别为 0.0ng/mL 、 5.0ng/mL 、 10ng/mL 、 20ng/mL 、 30ng/mL 、 50ng/mL 和 100ng/mL 。吸取 $100\mu\text{L}$ 标准系列溶液进行分析,得到色谱图,以保留时间定性。以系列中目标化合物的浓度为横坐标,色谱峰面积为纵坐标绘制标准曲线。标准溶液曲线图见图2.2中B.1~B.2。

1.7仪器条件

1.7.1测定总砷。模式:单元素模式,负高压 280V ,电流:

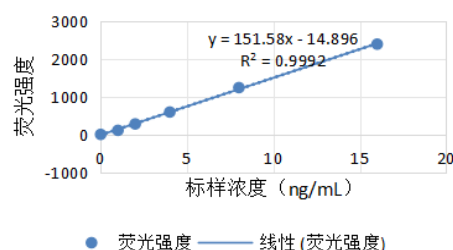
50mA ;载气:氩气,载气流速: 400mL/min ,屏蔽气流速: 1000mL/min ,原子化器高度: 10mm ,蠕动泵转速: 60r/min ,载流: $5\%\text{HCL}$ 溶液,还原剂: 20g/L 硼氢化钾溶液+ 5g/L 氢氧化钠溶液,测量方式:荧光强度,读数方式:峰面积,读数时间 16s 。

1.7.2测定无机砷。色谱柱规格型号: PRP-X100、 $10\mu\text{m}$ 、 $4.1\text{m}\times 250\text{mm}$,流动相: 15mmol/L 磷酸二氢铵溶液($\text{pH}6.0$),载流: $5\%\text{HCL}$ 溶液,还原剂: 30g/L 硼氢化钾溶液,元素灯:A道砷灯,灯电流: 60mA ,A道辅助电流: 30mA ,载气流量: 300mL/min ,屏蔽气流量: 900mL/min ,蠕动泵转速: 60r/min ,负高压: 300V ,采样频率: 10Hz ,压力上限: 20Mpa ,洗脱模式:等度A泵,流速: 1mL/min ,进样体积: $100\mu\text{L}$ 。

2 结果与讨论

2.1总砷标准系列及标样浓度曲线图

总砷荧光强度与标样浓度曲线图

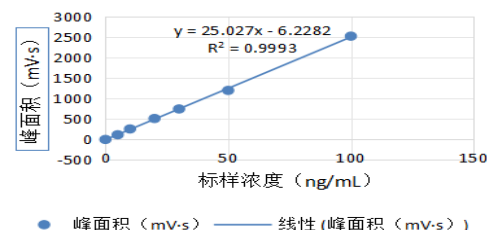


总砷标准系列		
	标样浓度 (ng/mL)	荧光强度
校准空白	0	0
标准浓度1	1.0	107.665
标准浓度2	2.0	277.185
标准浓度3	4.0	592.485
标准浓度4	8.0	1240.104
标准浓度5	16.0	2392.077

A.1总砷标准系列及标样浓度曲线图

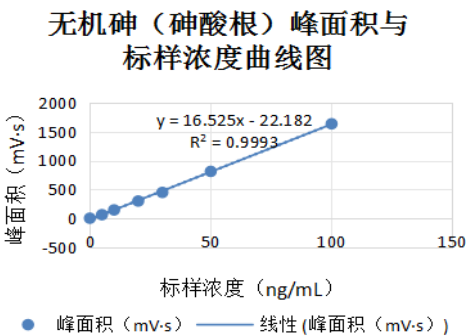
2.2无机砷(亚砷酸根)、(砷酸根)标准系列与标样浓度曲线图

无机砷(亚砷酸根)峰面积与标样浓度曲线图



无机砷标准系列(亚砷酸根)		
	标样浓度 (ng/mL)	峰面积 (mV·s)
校准空白	0	0
标准浓度1	5.0	114.4994
标准浓度2	10.0	255.9386
标准浓度3	20.0	510.6534
标准浓度4	30.0	743.3115
标准浓度5	50.0	1195.322
标准浓度6	100.0	2517.575

B.1无机砷(亚砷酸根)标准系列与 标样浓度曲线图



无机砷标准系列（砷酸根）		
标准浓度 (ng/mL)	峰面积 (mV·s)	
校准空白	0	0
标准浓度1	5.0	61.1312
标准浓度2	10.0	143.5235
标准浓度3	20.0	297.7311
标准浓度4	30.0	447.0675
标准浓度5	50.0	811.6098
标准浓度6	100.0	1636.528

B. 2无机砷(砷酸根)标准系列与标样浓度曲线图

2. 3结果分析

2. 3. 1结果分析与评价。本次实验样本采集方法均参照《地理标志产品程海螺旋》DB53/T186-2014的“10. 2抽样方法及数量”要求完成,保证样品的完整性和代表性。对67批次螺旋藻粉的污染物砷(总砷和无机砷)含量进行检验检测,实验结果数据如表1所示。从表1测定的总砷及无机砷数据看出,总砷含量结果为未检出、0.055~3.3mg/kg;无机砷含量结果为未检出、0.054~2.4mg/kg。

《地理标志产品 程海螺旋》DB53/T186-2014规定的安全指标总砷(以As计)<0.5mg/kg作为参考值,从图1可看出,总砷含量呈现合格(未检出→0.5mg/kg)、超标(>0.5mg/kg)2种检测结果。以GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》,在特殊膳食食品-婴幼儿辅助食品-婴幼儿谷类辅助食品(添加藻类的产品)中规定的无机砷限量<0.3mg/kg作为参考值,无机砷含量呈现合格(未检出→0.5mg/kg)、超标(>0.3mg/kg)2种检测结果。总砷和无机砷含量均值误差较小,数据准确度较好,从67批次的砷含量分布情况看出,总砷和无机砷含量集中在标准值附近范围,存在重金属污染风险。详见图1总砷,总砷含量散点图,图2无机砷,无机砷含量散点图。

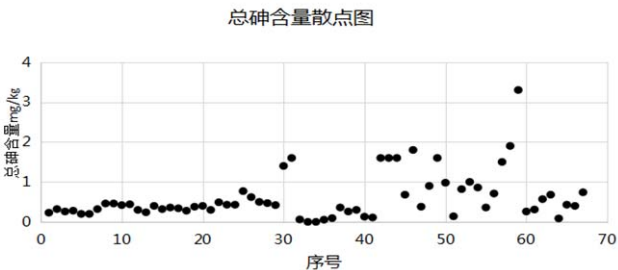


图1 总砷含量散点图

表1 67批次螺旋藻粉中总砷及无机砷含量

编号 项目	总砷	无机砷	编号项目	总砷	无机砷
1	0.23	未检出(<0.02mg/kg)	35	0.055	未检出(<0.02mg/kg)
2	0.32	0.08	36	0.094	未检出(<0.02mg/kg)
3	0.26	0.092	37	0.36	0.35
4	0.28	0.1	38	0.26	0.21
5	0.2	0.079	39	0.3	未检出(<0.02mg/kg)
6	0.2	未检出(<0.02mg/kg)	40	0.13	未检出(<0.02mg/kg)
7	0.32	0.071	41	0.11	未检出(<0.02mg/kg)
8	0.46	0.12	42	1.6	1.1
9	0.46	0.58	43	1.6	0.47
10	0.42	0.11	44	1.6	1.1
11	0.44	未检出(<0.02mg/kg)	45	0.68	0.38
12	0.3	未检出(<0.02mg/kg)	46	1.8	1.2
13	0.24	未检出(<0.02mg/kg)	47	0.38	0.26
14	0.4	0.054	48	0.9	0.73
15	0.32	0.055	49	1.6	0.5
16	0.36	未检出	50	0.98	0.76
17	0.34	0.064	51	0.14	未检出(<0.02mg/kg)
18	0.28	0.06	52	0.82	0.74
19	0.38	0.063	53	1	1
20	0.4	0.1	54	0.86	0.28
21	0.3	未检出(<0.02mg/kg)	55	0.36	未检出(<0.02mg/kg)
22	0.49	未检出(<0.02mg/kg)	56	0.71	0.67
23	0.43	未检出(<0.02mg/kg)	57	1.5	1.2
24	0.43	未检出(<0.02mg/kg)	58	1.9	未检出(<0.02mg/kg)
25	0.77	0.39	59	3.3	2.4
26	0.62	0.23	60	0.26	未检出(<0.02mg/kg)
27	0.5	未检出(<0.02mg/kg)	61	0.31	0.28
28	0.47	未检出(<0.02mg/kg)	62	0.57	0.51
29	0.42	未检出(<0.02mg/kg)	63	0.68	0.54
30	1.4	1.2	64	0.086	未检出(<0.02mg/kg)
31	1.6	1.2	65	0.43	0.37
32	0.061	未检出(<0.02mg/kg)	66	0.4	未检出(<0.02mg/kg)
33	未检(<0.010mg/kg)	未检出(<0.02mg/kg)	67	0.74	0.68

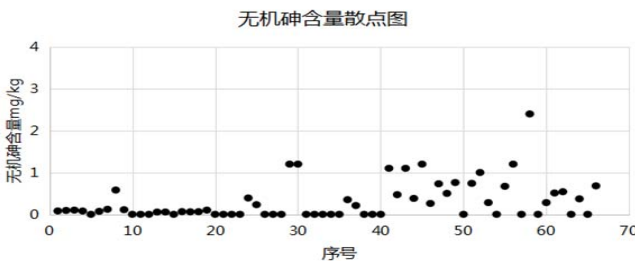


图2 无机砷含量散点图

3 结论

本次实验经过对67批次螺旋藻粉中总砷及无机砷的含量测定与分析,笔者认为螺旋藻中存在砷污染物风险,但大多数螺旋

藻产品的质量还是可控的,针对超标及严重超标的砷含量测定结果,为了降低螺旋藻产品中砷含量,本研究提出以下策略和建议:一是加强源头控制,严格控制生产环境(如水体、土壤和空气中的砷污染)和原料来源(如饲料和培养基中的砷添加剂);二是优化生产加工工艺(如加工设备、包装材料和储存条件的砷污染/运输、储存和销售过程中的砷污染),改进加工设备、包装材料和储存条件,降低砷污染风险;三是加大监管力度,严格执行标准和法规,完善螺旋藻产品的质量检测标准,确保螺旋藻产品安全。四是继续积极开展螺旋藻中砷的富集机制研究,为防控砷污染提供科学依据。

[参考文献]

- [1]甄俊杰,曾令文.粮食重金属快速检测方法研究进展[J].中国食品工业,2022(11):105-107+111.
- [2]杨新涛.食品中重金属元素检测方法研究进展[J].现代食品,2021(5):212-214.

[3]江用彬,季宏兵.藻类对重金属污染水体的生物修复[J].地理科学进展,2007,26(1):56-67.

[4]中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局.食品安全国家标准GB2762-2017食品中污染物限量(含第1号修改单),中国标准出版,2017.

[5]国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.食品安全国家标准食品中总砷及无机砷的测定:GB5009.11-2014[S].北京:中国标准出版,2003.

作者简介:

曹菊秀(1979--),女,普米族,云南宁蒗人,本科,高级工程师,研究方向:食品质量与安全。

*通讯作者:

季华国(1978--),男,汉族,云南永胜人,本科,工程师,研究方向:质量与安全。