

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020012201

赵敏, 郭玉凤, 方萍, 等. 皖中典型水域水产品中砷形态分析及食用安全性评价[J]. 环境化学, 2021, 40(6): 1819-1828.

ZHAO Min, GUO Yufeng, FANG Ping, et al. Arsenic speciation analysis and edible safety evaluation of aquatic products in typical waters of Central Anhui[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (6): 1819-1828.

## 皖中典型水域水产品中砷形态分析及食用安全性评价\*

赵敏<sup>1</sup> 郭玉凤<sup>1</sup> 方萍<sup>2</sup> 占昊<sup>2</sup> 周典兵<sup>1</sup>  
丁磊<sup>1</sup> 刘宇欣<sup>1</sup> 吕亚宁<sup>1,2\*\*</sup>

(1. 合肥海关技术中心, 合肥, 230022; 2. 食品安全分析与检测安徽省重点实验室, 合肥, 230022)

**摘要** 本文建立了针对水产品中砷元素的不同形态分析的高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法. 前处理方法采用乙酸-水(1:19, *V/V*)作为水产品中砷元素形态分析的提取试剂, 15 mmol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>作为流动相. 5种砷形态化合物在2.5—200 μg·L<sup>-1</sup>范围内线性良好, 相关系数(*r*)均在0.999以上. 水产品中5种砷形态的检出限为0.020—0.045 mg·kg<sup>-1</sup>, 加标回收率为78.0%—104.0%, 相对标准偏差低于10%. 将该方法用于检测皖中典型水域(长江和巢湖水域)水产品(草鱼、河虾、河蟹、鲢鱼)中砷形态化合物, 结果显示, 受检水产品以毒性较低的砷甜菜碱(AsB)形式为主, 河虾和河蟹检出了高风险的无机砷, 最高为0.151 mg·kg<sup>-1</sup>, 鱼类未检出无机砷成分. 春季的水产品砷含量略高于其他季节, 长江水域的河虾和河蟹中无机砷略高于巢湖水域. 安全性评价结果表明砷污染对于长江、巢湖水域河虾、河蟹食用风险性贡献很小.

**关键词** 水产品, 砷, 形态分析, 长江, 巢湖.

## Arsenic speciation analysis and edible safety evaluation of aquatic products in typical waters of Central Anhui

ZHAO Min<sup>1</sup> GUO Yufeng<sup>1</sup> FANG Ping<sup>2</sup> ZHAN Hao<sup>2</sup> ZHOU Dianbing<sup>1</sup>  
DING Lei<sup>1</sup> LIU Yuxin<sup>1</sup> LV Yaning<sup>1,2\*\*</sup>

(1. Hefei Customs Technical Center, Hefei, 230022, China; 2. Anhui Province Key Lab of Analysis and Detection for Food Safety, Hefei, 230022, China)

**Abstract** A high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) method for the analysis of arsenic species in aquatic products was established. The pretreatment method used acetic acid-water (1 : 19, *V/V*) as the extraction reagent for the speciation analysis of arsenic in aquatic products, and 15 mmol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> as the mobile phase. The linear range of the five arsenic compounds was in the range of 2.5—200 μg·L<sup>-1</sup> (*r*≥0.999). The detection limit of five arsenic forms in aquatic products was 0.020—0.045 mg·kg<sup>-1</sup>, the recovery rate was 78.0% —104.0%, and the relative standard deviation was less than 10%. The method was applied to the determination of arsenic compounds in aquatic products (grass carp, shrimp, crab and catfish) from typical waters (Yangtze River and Chaohu Lake) in central Anhui Province. The results showed that the detection rate and concentration range of arsenic in the samples were at a low level.

2020年1月22日收稿(Received: January 22, 2020).

\* 质检总局科技计划项目(2017IK167),安徽省对外科技合作项目(1804b06020349)和海关总署科研项目(2019HK088)资助.

**Supported by** the Technological Project of AQSIQ (2017IK167), Anhui Foreign Science and Technology Cooperation Project (1804b06020349) and the Technological Project of GAC (2019HK088).

\*\* 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 18919666293, E-mail: yaninglv@163.com

High risk inorganic arsenic was detected in shrimps and crabs, with a maximum of  $0.151 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Inorganic arsenic was not detected in fish. The arsenic content of aquatic products in spring was slightly higher than that in other seasons, and the inorganic arsenic content of shrimp and crab in Yangtze River waters was slightly higher than that in Chaohu Lake waters. The results of safety assessment showed that arsenic pollution had little contribution to the risk of shrimp and crab in the Yangtze River and Chaohu Lake.

**Keywords** aquatic products, arsenic, speciation analysis, the Yangtze River, Chaohu Lake.

砷(As)是一种重要的非金属元素,其在自然界中广泛存在.砷可与肌体细胞中的酶结合,使酶失活造成代谢障碍<sup>[1]</sup>.自然界中的砷可通过食物链在水产品富集,和庆等研究发现,长江三角洲区域处于池塘养殖环境的水产品体内会存在 Cd、Cr 和 As 等重金属,养殖池塘内沉积物的重金属污染与其含量有较大关系<sup>[2]</sup>.严国等研究表明,海蟹的砷含量高富集,158 个蟹类样品中含有  $0.37\text{—}35.81 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  总砷<sup>[3]</sup>.所以人体摄入砷的主要途径之一为水产品的摄入<sup>[4-5]</sup>.水产品中的砷有砷酸根(arsenate, As(V))、亚砷酸根(arsenite, As(III))、一甲基砷(monomethyl arsenic acid, MMA)、二甲基砷(dimethyl arsenic acid, DMA)、砷甜菜碱(arsenobetaine, AsB)、砷胆碱(arsenocholine, AsC)、砷糖、砷脂等存在形式,其中 As(V)和 As(III)为无机砷,其他的为有机砷<sup>[6]</sup>.食品和环境砷超标的情况时有发生,砷的总含量和存在形态决定其的生物毒性强弱,其中砷的存在形态占主要作用<sup>[7-9]</sup>.研究表明,砷元素在水产品种以 AsB 和砷糖的形式主要存在,其无毒或低毒<sup>[10]</sup>.所以,砷在环境中的现实残留状况一直是研究关注的热点.

皖中地区大型水域包括巢湖和长江水域,巢湖连淮通江,近年来的“引江济巢”工程将长江提水注入巢湖,形成水体流动,流域区域水安全保障能力得以提高<sup>[11]</sup>.沈黎等研究发现,一甲基砷在淡水刁子鱼中含量较高,亚砷酸根和砷酸根在淡水胖头鱼、鲈鱼中含量较高,亚砷酸根在海水鱼虾中含量较高,而砷酸根、一甲基砷、二甲基砷的含量在海水鱼虾中几乎没有<sup>[12]</sup>.鲍方印等研究发现,重金属在巢湖的鱼、虾、贝体内虽然含量极微,但也存在一定程度的污染,只是程度较轻<sup>[13]</sup>.以上研究表明,水产品中重金属的含量和水域重金属污染存在着一定关系,可以作为重要的参考指标.开展砷形态的分析研究,可以对水产品质量进行有效保证、对养殖环境的污染进行有效控制.

目前砷形态分析大部分采用原子荧光光谱法、原子吸收光谱法、液相色谱与原子荧光光谱仪或电感耦合等离子体质谱仪联用等技术.与其它分析方法相比,高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)具有灵敏性高,分离效果好的特点<sup>[14]</sup>,可以对水产品中含有较低含量的砷进行形态分析.前处理方法是分析方法的关键,相关文献多采用低浓度酸<sup>[15-19]</sup>、甲醇-水<sup>[20-22]</sup>、甲醇-氯仿<sup>[23]</sup>等体系来提取目标物,但针对水产品中砷形态的提取报道较少,原因可能是水产品中的砷形态会随着提取方式的不同而发生改变.

本实验选择了几种方法进行了对比和优化,建立了一种在超声辅助提取下对水产品中砷形态的分析方法.本文利用建立的砷形态分析方法,重点对长江和巢湖水域 4 种代表性水产品(草鱼、河虾、河蟹、鲢鱼)中的砷形态进行测定,分析了砷在两大水域的淡水养殖水产品中残留状况,对指导水产品生产和食用安全以及风险评估提供了参考依据.

## 1 实验部分(Experiment section)

### 1.1 仪器与试剂

超高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪 Dlexar ELAN DRC-e 美国 PerkinElmer 公司; Milli-Q Element 纯水机 美国密理博公司;水浴控温摇床 德国优莱博公司.

磷酸、磷酸二氢铵溶液、磷酸氢二铵溶液、柠檬酸溶液、氨水(分析纯)国药集团化学试剂有限公司;盐酸(色谱纯)Merck 公司;氯仿(色谱纯)Merck 公司;无水甲醇(色谱纯)Merck 公司;有机滤膜( $0.22 \mu\text{m}$ )上海安谱科技有限公司;C18 小柱( $500 \text{ mg}/3 \text{ mL}$ )上海安谱科技有限公司.

标准储备液:国家标准物质研究中心购买,包含砷酸根(As(V))、亚砷酸根(As(III))、二甲基砷酸

(DMA)、一甲基砷酸(MMA)和砷甜菜碱(AsB)。

砷标准工作液: 用前将标准储备液用 1% $\text{HNO}_3$  稀释定容, 避光保存于 4 °C 环境中。

### 1.2 高效液相色谱及 ICP-MS 条件

HPLC 色谱条件: 色谱柱: AS19 阴离子交换柱, 10  $\mu\text{m}$ , 4.1 mm $\times$ 250 mm;

流动相: 100% 15 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$  磷酸二氢铵, pH=9.0; 流速: 1.0 mL $\cdot\text{min}^{-1}$ ; 进样量: 10  $\mu\text{L}$ 。

ICP-MS 的工作参数: 入射功率 1550 W; 石英双通道雾化室; 采样深度 9 mm, 载气流速 1.04 L $\cdot\text{min}^{-1}$ ; 同位素: As75; 积分时间: As(质量数 75): 1 s。

### 1.3 样品采集

综合考虑相关因素后, 分别在长江流域和巢湖水域附近的 10 个淡水养殖池塘采集样品(图 1)。采样时间分别为 2018 年 11 月、2019 年 3 月和 2019 年 7 月, 每次采样数量相同, 不同养殖品种在同一水域随机抽取, 专业养殖人员按要求随机捕捞后, 筛选一致重量、大小的成熟淡水产品(表 1)。按水产品抽样方法<sup>[23]</sup>规定的破坏性检验抽样要求, 每批次草鱼、鲢鱼随机抽取至少 3 条, 河虾抽取至少 10 只, 河蟹至少 5 只, 同时检验样品量必须大于 400 g。鱼类和蟹类清洗后, 将可食部分绞碎, 充分混合均匀; 虾类清洗后, 去除虾肉以外的虾头、虾皮、肠腺等不可食用部分, 绞碎混合。样品制备后立即称重分装于聚乙烯自封袋中-20 °C 保存。



图 1 采样点分布图

Fig.1 Distribution of sampling points

表 1 水产品基本信息

Table 1 Basic information of aquatic products

地区Area	生物种类Biological species	数量Quantity	体长/cm Body length	体重/g Body weight	脂肪含量/% Fat content
长江The Yangtze Rver	草鱼Grass carp	9	17 $\pm$ 0.42	682 $\pm$ 35	9.05
	河虾Shrimp	120	8.2 $\pm$ 0.71	10 $\pm$ 1.93	3.57
	河蟹River crab	15	6.2 $\pm$ 0.53	215 $\pm$ 1.8	3.51
	鲢鱼Longsnout catfish	9	23 $\pm$ 1.2	1207 $\pm$ 1.9	4.70
巢湖Chaohu Lake	草鱼Grass carp	9	16 $\pm$ 0.61	629 $\pm$ 17	8.14
	河虾Shrimp	120	9.2 $\pm$ 0.51	12 $\pm$ 0.49	3.70
	河蟹River crab	15	5.67 $\pm$ 0.42	198 $\pm$ 2.4	3.40
	鲢鱼Longsnout catfish	9	20 $\pm$ 0.83	1092 $\pm$ 2.4	4.58

## 1.4 样品前处理

称取可食部分的样品约 1.00 g 于 50 mL 离心管中,加入 35 mL 乙酸溶液混匀,于冰浴中超声萃取 25 min 后,于 4 °C 离心 15 min,取上清液过 C18 小柱去除油脂,过 0.22 μm 滤膜后进 HPLC-ICP-MS 分析<sup>[24]</sup>.

参照 GB/T5009.11—2003《食品中总砷及无机砷的测定》<sup>[25]</sup>进行无机砷的测定.

## 1.5 评价标准与方法

### 1.5.1 污染程度评价

采用单因子污染指数法和均值型污染指数法评价两大水域中虾、蟹体内重金属元素污染状况,主要污染因子由污染负荷比评价.单因子污染指数法可以评价某一重金属元素的单一污染状况,其计算见式(1)<sup>[26]</sup>.

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (1)$$

式中,  $P_i$ : 单因子污染指数;  $C_i$ : 该重金属在样品体内的平均含量,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $S_i$ : 该重金属的评价标准值,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 评价标准值参照 GB2762—2017《食品中污染物限量》<sup>[27]</sup>.

$P_i < 0.2$  时,说明检验品未被该因子污染;  $0.2 \leq P_i < 0.6$  时,说明检验品受到该因子污染,污染程度较轻;  $0.6 < P_i < 1.0$  时,说明检验品受到该因子污染,污染程度中等;  $P_i \geq 1.0$  时,说明检验品受到该因子污染,污染程度较重.

### 1.5.2 食用安全性评价

结果表明,根据公式(2)得出居民的每周实际重金属摄入质量(mg),并与世界卫生组织与联合国粮农组织制定的每周暂定可耐受摄入量(provisional tolerable weekly intake, PTWI)标准进行比较,评价两大水域中虾和蟹的食用安全性.

$$\text{居民每周实际摄入重金属质量}/(\text{mg}) = \text{虾和蟹肌肉组织重金属平均含量}(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) \times 0.403 \text{ kg} \quad (2)$$

式中, 0.403 kg 为我国居民平均每人每周的水产品摄入量,参考值从 2016 年中国居民膳食指南中获得<sup>[28]</sup>.

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 前处理方法的选择

对 5 种砷形态进行提取,分别考察了水、10% 盐酸、10% 硝酸、10% 磷酸、乙酸-水(1 : 19,  $V/V$ )、甲醇-水(1 : 1,  $V/V$ )等 6 个体系效果.由图 2 可知,以其他体系为提取剂的回收率相比水略高,水的回收率 73%—80%; 50% 甲醇溶液的回收率偏高<sup>[29]</sup>,回收率 68%—102%.

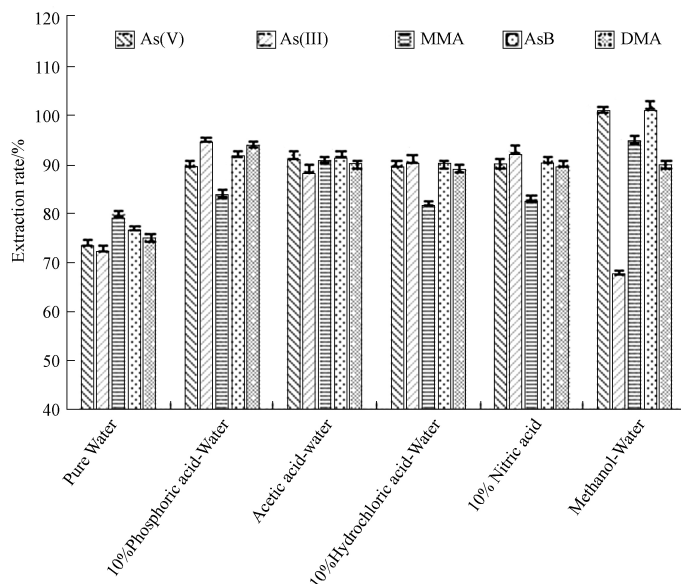


图 2 不同提取剂对砷形态提取效果的影响( $n=3$ )

Fig.2 Effect of different reagents on extraction efficiencies of arsenic speciation( $n=3$ )

原因如下: (1) 50% 甲醇体系虽然避免了形态之间的转化<sup>[30-31]</sup>, 但该体系操作过程多, 且浓缩时间长, 砷形态会因此损失, 使回收率偏低. (2) 提取剂为酸, 酸的标准溶液 pH 值和实际样品提取液 pH 值不同, 所以砷形态在标准溶液和提取液中保留时间会出现一定程度上的偏移<sup>[32]</sup>. (3) 以乙酸-水体系作为样品前处理的提取剂时, 回收率 90%—92%, 由于提取液 pH 值和标准溶液 pH 值接近, 避免了砷相互转化为各形态和不同砷化合物保留时间的差异. 同时提取过程不需要蒸发浓缩, 操作简单<sup>[33]</sup>.

通过综合考虑, 本实验提取剂确定为乙酸-水, 同时, 通过相关文献可知, 未进行冰浴中萃取的, 砷酸回收率 130%, 同时 As(V) 的回收率较低. 可能会发生部分转化, 因此选择在冰浴中进行超声萃取.

## 2.2 流动相的选择及最佳浓度的确定

通过对柠檬酸、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  流动相对砷形态分离的比较, 确定  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  溶液作为流动相. 流动相浓度分别为 5、15、20、30  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 考察流动相浓度对砷化合物分离的影响. 研究发现, 当  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  浓度为 15  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 12 min 内砷的 5 种化合物能够分离, 且分离效果较好, 结果如图 3 所示. 本试验选择流动相的浓度为 15  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

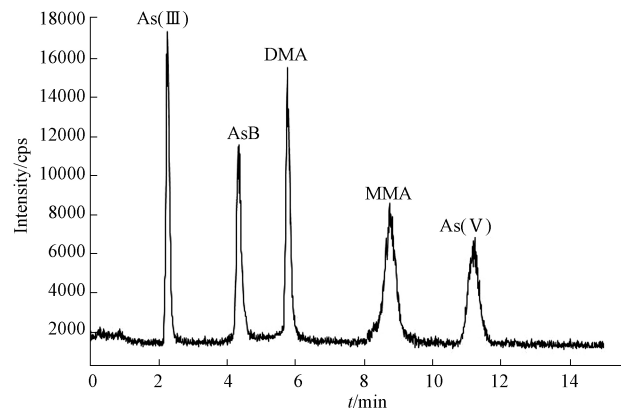


图 3 五种砷形态色谱图

Fig.3 Chromatograms of five arsenic species

## 2.3 砷形态方法学验证

### 2.3.1 方法的线性范围和检出限

分别配制质量浓度为 2.5、5.0、10、20、50、100、200  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  混合标准溶液, 绘制标准曲线, 得到的相关系数及回归方程及表 2. 由表 2 可知, 5 种砷化合物的线性范围在 2.5—200  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内, 相关系数  $r$  均在 0.999 以上. 亚砷酸 As(III)、砷酸 As(V)、一甲基砷 MMA、二甲基砷 (DMA)、砷甜菜碱 AsB 的检出限依次为 0.020、0.040、0.035、0.030、0.045  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

表 2 检出限、线性范围实验结果

Table 2 The instrument relative standard deviation of the experimental results

化合物 Compound	线性范围/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ Linear range	线性方程 Linear equation	相关系数( $r$ )	RSD/%	LOD/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$
As(III)	2.5—200	$y=12763\rho-413$	0.9995	0.65	0.020
As(V)	2.5—200	$y=6289\rho-2532$	0.9997	0.41	0.040
AsB	2.5—200	$y=6843\rho-3774$	0.9999	0.63	0.045
MMA	2.5—200	$y=6574\rho+2036$	0.9995	0.53	0.035
DMA	2.5—200	$y=11574\rho+1036$	0.9994	0.37	0.030

### 2.3.2 方法的重复性及加标回收率

分别把 3 种不同浓度的砷形态加入到空白鱼样品和蟹样品中, 对 5 种砷化合物的加标回收率进行检测. 由表 3 可知, 5 种砷化合物在不同浓度的加标回收率分别为 As(III) 81.0%—103.0%、As(V) 78.0%—99.5%、MMA 80.0%—104.0%、AsB 78.0%—94.2%、DMA 78.4%—98.4%, 相对标准偏差均小于 10%(表 3). 5 种砷化合物在鱼、蟹两种样品中的加标回收率较高, 说明该方法可靠.

表 3 鱼、蟹样品中五种形态砷的加标回收结果( $n=6$ )Table 3 Recovery data of five arsenic speciations from spiked fish( $n=6$ )

砷化合物 Arsenic compounds	添加水平/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ Add level)	回收率范围/% Recovery range	RSD/%
As(III)	2.5	88.5%—103.0%	9.97%
	10.0	87.0%—99.7%	9.42%
	50.0	81.0%—97.4%	5.11%
As(V)	2.5	78.5%—89.9%	9.21%
	10.0	79.0%—93.2%	5.33%
	50.0	78.0%—99.5%	3.59%
AsB	2.5	82.0%—92.2%	3.27%
	10.0	78.0%—89.3%	7.69%
	50.0	82.5%—94.2%	7.39%
MMA	2.5	86.0%—104.0%	5.66%
	10.0	84.2%—100.2%	5.73%
	50.0	80.0%—97.2%	4.52%
DMA	2.5	81.0%—96.0%	3.95%
	10.0	80.4%—98.4%	4.09%
	50.0	78.4%—92.6%	5.68%

## 2.4 样品分析

采用建立的方法对不同月份的长江和巢湖水域中草鱼、河虾、河蟹、鲢鱼砷元素形态进行测定,以考察水域和季节等因素对不同水产品中砷富集存在形态的影响.从研究区域所采样本的砷形态来看,砷化合物检出率同砷化合物浓度范围水平一样,整体较低,结果如表4所示.

表 4 不同水产品中 5 种砷形态化合物检测结果( $n=6$ )Table 4 The results of four arsenic species in different aquatic products( $n=6$ )

水域/Waters	样品/Sample	As(III)/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	As(V)/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	AsB/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	MMA/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	DMA/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
长江(3月)The Yangtze River	草鱼Grass carp	ND	ND	ND—0.301	ND	ND
	河虾Shrimp	ND	ND—0.151	ND—2.830	ND—0.0805	ND—0.0532
	河蟹River crab	ND	ND	ND—1.192	ND—0.0426	ND
	鲢鱼Longsnout catfish	ND	ND	ND—0.642	ND—0.0371	ND
长江(7月)The Yangtze River	草鱼Grass carp	ND	ND	ND—0.240	ND	ND
	河虾Shrimp	ND	ND—0.0490	ND—1.293	ND—0.0362	ND—0.0357
	河蟹River crab	ND	ND	ND—0.977	ND—0.0751	ND—0.0326
	鲢鱼Longsnout catfish	ND	ND	ND—0.369	ND	ND
长江(11月)The Yangtze River	草鱼Grass carp	ND	ND	ND—1.383	ND	ND
	河虾Shrimp	ND	ND	ND—1.606	ND—0.0381	ND—0.0353
	河蟹River crab	ND	ND—0.0570	ND—0.560	ND—0.0410	ND—0.0376
	鲢鱼Longsnout catfish	ND	ND	ND—0.498	ND—0.0472	ND
巢湖(3月)Chaohu Lake	草鱼Grass carp	ND	ND	ND—0.191	ND	ND
	河虾Shrimp	ND	ND—0.0630	ND—0.630	ND—0.0810	ND—0.0357
	河蟹River crab	ND	ND	ND—1.572	ND—0.0512	ND—0.0381
	鲢鱼Longsnout catfish	ND	ND	ND—0.472	ND—0.0377	ND
巢湖(7月)Chaohu Lake	草鱼Grass carp	ND	ND	ND—0.183	ND	ND
	河虾Shrimp	ND	ND	ND—1.573	ND	ND

续表 4

水域/Waters	样品/Sample	As(III)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	As(V)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	AsB/(mg·kg <sup>-1</sup> )	MMA/(mg·kg <sup>-1</sup> )	DMA/(mg·kg <sup>-1</sup> )
巢湖(7月)Chaohu Lake	河蟹River crab	ND	ND	ND—0.317	ND—0.0433	ND—0.0310
	鲢鱼Longsnout catfish	ND	ND	ND—0.257	ND	ND
巢湖(11月)Chaohu Lake	草鱼Grass carp	ND	ND	ND—0.192	ND	ND
	河虾Shrimp	ND	ND	ND—0.497	ND—0.0468	ND
	河蟹River crab	ND	ND	ND—0.351	ND	ND
	鲢鱼Longsnout catfish	ND	ND	ND—0.249	ND—0.0495	ND—0.0380

ND.未检出. ND. not detected.

从所有样品的检测结果看, 长江和巢湖水域内的受检水产品体内有机砷形态主要为 AsB、MMA 和 DMA, 但是均以毒性较低的砷甜菜碱(AsB)形式为主. 长江水域内的受检水产品中河虾和河蟹检出了无机砷(As(V)), 其中河虾检出的无机砷最高达 0.151 mg·kg<sup>-1</sup>, 河蟹检出的无机砷最高为 0.0570 mg·kg<sup>-1</sup>; 巢湖水域内的受检水产品中只有河虾检出了无机砷, 最高达 0.0630 mg·kg<sup>-1</sup>; 长江和巢湖水域中的受检水产品中鱼类均未检出无机砷.

在对长江和巢湖水域受检水产品(草鱼、河虾、河蟹、鲢鱼)的砷的形态分析时得出: 草鱼、河虾、河蟹、鲢鱼均未检出亚砷酸根 As(III); 河虾和河蟹检出了砷酸根 As(V), 且河虾检出率高于河蟹检出率; 而鱼类为未检出砷酸根 As(V); 一甲基砷(MMA)和二甲基砷(DMA)多存在于河虾和河蟹以内, 鱼类较少检出; 砷甜菜碱(AsB)在草鱼、河虾、河蟹、鲢鱼等 4 种水产品中均有检出, 但是河虾和河蟹的含量较高于鱼类. 这些可能与河虾和河蟹的富集作用有关.

通过图 4 可知, 长江水域的河虾和河蟹中无机砷检出率整体略高于巢湖水域. 对不同时间采集的样本分析来看, 3 月份采集的水产品砷尤其是无机砷含量略高于其他采样月份. 综合环境因素考虑, 可能是因为枯水期环境污染较其他季节略微严重一些, 从而导致水体砷含量较高, 经水生生物吸收富集后, 积累形成的<sup>[34]</sup>.

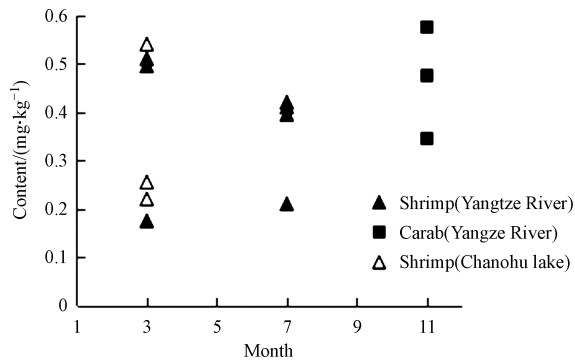


图 4 皖中水域水产品中无机砷分析

Fig.4 Analysis of arsenic elements in aquatic products in the middle of anhui province

根据检测结果, 结合有关地理位置、环境影响等信息分析, 长江采样点沿线附近, 采矿、航道运输等工业发展带来的水域砷污染, 可能导致砷元素成分通过水体循环渗入到水环境中, 经各类水生生物富集吸收代谢, 最终导致沿线水产品无机砷含量略高于巢湖流域水产品, 且在枯水期虾蟹等水产品的无机砷含量整体高于全年其他时期.

## 2.5 长江和巢湖水域河虾和河蟹可食部分无机砷含量

参照 GB2762—2017《食品中污染物限量》, 水产动物及其制品中无机砷的限量为 0.5 mg·kg<sup>-1</sup>. 由表 5 可知, 长江和巢湖水域样品中存在无机砷, 其平均含量均在安全限量以内.

表 5 长江和巢湖水域虾、蟹可食部分无机砷含量

Table 5 Inorganic arsenic content in shrimp and crab edible parts of the Yangtze River and Chaohu Lakes in March

水域 Waters	样品 Sample	平均值/(mg·kg <sup>-1</sup> ) Mean
长江 The Yangtze River	河虾 Shrimp	0.0778±0.019
	河蟹 River crab	0.0897±0.013
巢湖 Chaohu Lake	河虾 Shrimp	0.0643±0.028
	河蟹 River crab	0.0694±0.009

## 2.6 无机砷在长江和巢湖水域河虾和河蟹中的风险评价

由表 6 可知, 长江、巢湖水域虾蟹无机砷的污染指数均小于 0.2, 其浓度不超过正常的背景值范围.

表 6 长江和巢湖水域虾、蟹无机砷的污染指数

Table 6 The general composite pollution indexes of inorganic arsenic in shrimp and crab edible parts of the Yangtze River and Chaohu Lakes

水域 Waters	样品 Sample	污染指数 Pollution index
长江 The Yangtze River	河虾 Shrimp	0.16
	河蟹 River crab	0.18
巢湖 Chaohu lake	河虾 Shrimp	0.13
	河蟹 River crab	0.14

## 2.7 长江和巢湖水域水产品食用安全性评价

2016 年中国居民膳食指南指出, 我国居民平均每人每周水产品摄入为 0.403 kg, 以此为指标分析人均重金属实际摄入量与食用安全性之间的关系. 由表 7 可知, 长江、巢湖水域的虾蟹无机砷均小于 PTWI 的 10%, 安全性评价结果表明砷污染对于长江、巢湖水域虾蟹食用风险性贡献很小.

表 7 平均每人每周实际重金属摄入量

Table 7 Estimated per capita weekly intakes of heavy metals from shellfish consumption

水域/ Waters	样品/ Sample	PTWI <sup>1</sup> / (mg·kg <sup>-1</sup> )	PTWI <sup>2</sup> / mg	可食部分重金属平均含量 /(mg·kg <sup>-1</sup> ) Average content of heavy metals in edible part	每周实际摄入量 /mg Actual weekly intake	重金属含量占 PTWI <sup>2</sup> 比例/%
长江 The Yangtze River	河虾 Shrimp	0.015	0.9	0.078	0.0316	3.51
	河蟹 River crab	0.015	0.9	0.090	0.0361	4.01
巢湖 Chaohu Lake	河虾 Shrimp	0.015	0.9	0.064	0.0257	2.86
	河蟹 River crab	0.015	0.9	0.069	0.0276	3.07

注: PTWI<sup>1</sup>. 暂定每周可耐受摄入量(mg·kg<sup>-1</sup>体质量); PTWI<sup>2</sup>. 按照成人质量为 60 kg 计算得出的暂定每周可耐受摄入量(mg).

Note: PTWI<sup>1</sup>. Tentative weekly tolerable intake (mg·kg<sup>-1</sup> body mass); PTWI<sup>2</sup>. Tentative weekly tolerable intake (mg) calculated according to adult body mass of 60 kg.

## 3 结论(Conclusion)

(1) 本文针对巢湖和长江水域建立了一种水产品中砷酸根(As(V))、亚砷酸根(As(III))、二甲基砷酸(DMA)、一甲基砷酸(MMA)和砷甜菜碱(AsB)等 5 种砷元素形态共检测的分析方法. 提取剂为乙酸-水(1:19, V/V), 可有效提取砷形态化合物; 流动相为 15 mmol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 在 12 min 内实现 5 种砷形态化合物的快速检测. 该方法有较好的准确性, 较宽的线性范围, 较高的精密度, 前处理方法简便, 加标回收等方法学实验证明本法适用于水产品中砷形态化合物的快速测定.

(2) 采用该方法对巢湖和长江水域的实际样品进行分析, 结果表明, 目标区域中水产品的砷化合物不管在检出率方面还是浓度范围方面, 均处于较低的水平状态; 其中砷形态主要为 AsB、MMA 和 DMA, 河虾和河蟹检出了高风险的无机砷, 鱼类未检出无机砷成分. 从季节来看, 春季的水产品砷含量



略高于其他季节. 长江水域的河虾、河蟹中无机砷略高于巢湖水域. 长江采样点沿线附近, 采矿、航道运输等工业发展带来的水域砷污染, 可能导致砷元素进入水体, 并通过水体循环进入到水环境中, 被各类水生生物吸收, 从而产生富集, 最终导致沿线水产品无机砷含量略高于巢湖流域水产品, 且在枯水期虾蟹等水产品的无机砷含量整体高于全年其他时期.

(3) 安全性评价结果表明砷污染对于长江、巢湖水域虾蟹食用风险性贡献很小. 本文为水产品中砷形态的快速测定、水产品质量评价和养殖环境的污染控制都提供了重要的参考价值.

### 参考文献 (References)

- [ 1 ] KUO C C, MOON K A, WANG S L, et al. The association of arsenic metabolism with cancer, cardiovascular disease and diabetes: A systematic review of the epidemiological evidence environmental health perspectives [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2017, 125(8): 087001.
- [ 2 ] 和庆, 彭自然, 张晨, 等. 长三角地区池塘养殖水产品重金属含量及其健康风险评价 [J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(6): 1070-1077.  
HE Q, PENG Z R, ZHANG C, et al. Heavy metal content and health risk assessment of aquaculture products in the Yangtze River Delta [J]. *Journal of Agricultural Environmental Science*, 2017, 36(6): 1070-1077 (in Chinese).
- [ 3 ] 严国, 梅光明, 常家琪, 等. 电感耦合等离子体质谱法分析海蟹中的砷元素分布特征 [J]. *食品科学*, 2019, 40(12): 332-339.  
YAN G, MEI G M, CHANG J Q, et al. Analysis of arsenic distribution in sea crab by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Food Science*, 2019, 40(12): 332-339 (in Chinese).
- [ 4 ] KALANTZI I, MYLONA K, SOFOULAKI K, et al. Arsenic speciation in fish from Greek coastal areas [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 56: 300-312.
- [ 5 ] JIA Y, WANG L, MA L, et al. Speciation analysis of six arsenic species in marketed shellfish: Extraction optimization and health risk assessment [J]. *Food Chemistry*, 2018, 244: 311-316.
- [ 6 ] 胥佳佳, 冯鑫, 汤静, 等. 超声辅助提取-高相液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定香菇中6种形态砷化合物 [J]. *食品学*, 2016, 37(24): 216-221.  
XU J J, FENG X, TANG J, et al. Determination of 6 arsenic compounds in letinous edodes by HPLC-ICP-MS with ultrasonic assisted extraction [J]. *Food Science*, 2016, 37(24): 216-221 (in Chinese).
- [ 7 ] 陈保卫, CHRIS L X. 中国关于砷的研究进展 [J]. *环境化学*, 2011, 30(11): 1936-1943.  
CHEN B W, CHRIS L X. Research progress of arsenic in China [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(11): 1936-1943 (in Chinese).
- [ 8 ] 王松, 崔鹤, 王境堂, 等. 南极磷虾油中总砷含量及砷形态分析 [J]. *分析化学*, 2016, 44(5): 767-772.  
WANG S, CUI H, WANG J T, et al. Analysis of total arsenic content and arsenic speciation in Antarctic prawn oil [J]. *Analytical chemistry*, 2016, 44(5): 767-772 (in Chinese).
- [ 9 ] SUN M, LIU G, WU Q, et al. Speciation analysis of inorganic arsenic in coal samples by microwave-assisted extraction and high performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *Talanta*, 2013, 106: 8-13.
- [ 10 ] 周秀清. 水产品中砷和汞形态的测定方法及其应用研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2014.  
ZHOU X Q. Determination method and application of arsenic and mercury in aquatic products [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014 (in Chinese).
- [ 11 ] 高芮, 唐晓先, 蒋晨韵. 引江济巢对巢湖水质及蓝藻水华的影响分析 [J]. *水资源开发与管理*, 2018, 36(6): 54-57.  
GAO R, TANG X X, JIANG C Y. Analysis of the impact of introducing Changjiang River water into Chaohu Lake on the water quality and cyanobacteria bloom of Chaohu Lake [J]. *Water resources development and management*, 2018, 36(6): 54-57 (in Chinese).
- [ 12 ] 沈黎, 陈晓园, 路磊, 等. 液相色谱-原子荧光光谱联用检测小龙虾和鱼中不同形态砷的研究 [J]. *绿色科技*, 2013, 12(11): 160-162.  
SHEN L, CHEN X Y, LV L, et al. Determination of arsenic in crawfish and fish by liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Green Technology*, 2013, 12(11): 160-162 (in Chinese).
- [ 13 ] 鲍方印, 肖月阳, 肖明松, 等. 巢湖水产品体内重金属含量测定与评价 [J]. *现代农业科技*, 2016, 37(8): 263-264, 266.  
BAO F Y, XIAO Y Y, XIAO M S, et al. Determination and evaluation of heavy metals in aquatic products of Chaohu Lake [J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2016, 37(8): 263-264, 266 (in Chinese).
- [ 14 ] LAI G X, CHEN G Y, CHEN T W. Speciation of As (III) and As (V) in fruit juices by dispersive liquid-liquid microextraction and hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2016, 190(5): 158-163.
- [ 15 ] 吕超, 刘丽萍, 董慧茹, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定水产膳食中5种砷形态的方法研究 [J]. *分析测试学报*, 2010, 29(5): 465-468.  
LV C, LIU L P, DONG H R, et al. A study on the determination of five arsenic forms in aquatic diet by HPLC-ICP-MS [J]. *Journal of Analysis and Test*, 2010, 29(5): 465-468 (in Chinese).

- [16] 王庚, 荆森, 曹焯, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱测定蟾酥中铜、砷、镉、汞、铅含量及砷化学形态 [J]. *分析化学*, 2008, 36(9): 1182-1186.  
WANG G, JIN M, CAO X, et al. Determination of copper, arsenic, cadmium, mercury and lead in toadfish by HPLC-ICP-MS and their chemical forms [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 36(9): 1182-1186(in Chinese).
- [17] THOMAS P, FINNIE J K, WILLIAMS J G. Feasibility of identification and monitoring of arsenic species in soil and sediment samples by coupled high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal. AtSpectrom*, 1997, 12: 1367-1372.
- [18] DEMESMAY C, OLLE M. Application of microwave digestion to the preparation of sediment samples for arsenic speciation [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1997, 357: 1116-1121.
- [19] 唐增煦, 薛颖, 张勤, 等. 树脂分离-氢化物发生-原子荧光光谱法测定食品中无机砷、一甲基砷和二甲基砷 [J]. *分析实验室*, 2007, 26(9): 106-109.  
TANG Z X, XUE X, ZHANG M, et al. Determination of inorganic arsenic, monomethylarsenic and dimethylarsenic in food by resin separation hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Analytical Laboratory*, 2007, 26(9): 106-109(in Chinese).
- [20] ARIZA J L G, RODAS D S, GIRALDEZ I, et al. Comparison of biota sample pretreatments for arsenic speciation with coupled HPLC-HG-ICP-MS [J]. *Analyst*, 2000(125): 401-407.
- [21] ALBERTI J, RUBIO R, RAURET G. Extraction method for arsenic speciation in marine organisms [J]. *Anal Chem*, 1995(351): 415-419.
- [22] BRANCH S, EBDON L, NEILL O, et al. Determination of arsenic species in fish by directly coupled high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Anal AtSpectrom*, 1994(9): 33-37.
- [23] 国家卫生和计划生育委员会. 水产品抽样规范: GB/T 30891-2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014(in Chinese).  
National Health and Family Planning Commission. Standards for sampling of aquatic products: GB/ T 30891-2014[S]. Beijing: China Standard Press, 2014(in Chinese).
- [24] 熊文明, 冯敏玲, 周秀清, 等. 珠江三角洲典型地区水产品中砷形态调查 [J]. *现代农业科技*, 2013(13): 278-284.  
XIONG W M, FEN M L, ZHOU X Q, et al. A survey of arsenic forms in aquatic products in typical areas of the Pearl River Delta [J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2013(13): 278-284(in Chinese).
- [25] GB/T 5009.11—2003 食品中总砷及无机砷的测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.  
GB/ T 5009.11—2003 Determination of total arsenic and inorganic arsenic in foods[S]. Beijing: China Standard Press, 2003(in Chinese).
- [26] 张晓文, 邵柳逸, 连宾. 4种太湖水产品体内重金属富集特征及食用安全性评价 [J]. *食品科学*, 2018, 39(2): 310-314.  
ZHANG X W, SHAO L Y, LIAN B. Enrichment characteristics of heavy metals in four kinds of Taihu aquatic products and edible safety evaluation [J]. *Food Science*, 2018, 39(2): 310-314(in Chinese).
- [27] 卫生部. 食品中污染物限量: GB 2762—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 2-4.  
Ministry of Health. Limits of contaminants in food: GB 2762—2017[S]. Beijing: China Standard Press, 2017: 2-4(in Chinese).
- [28] WANG S S, LAY S, YU H N, et al. Dietary guidelines for Chinese residents(2016): Comments and comparisons [J]. *Journal of Zhejiang University-Science B: Biomedicine & Biotechnology*, 2016, 17(9): 649-656.
- [29] 王艳, 施波, 苟体忠. 三板水库鱼体中的汞分布特征研究 [J]. *广东化工*, 2017, 44(3): 41-42.  
WANG Y, SHI B, GOU T Z. Distribution characteristics of mercury in fish of Sanbanxi reservoir [J]. *Guangdong chemical industry*, 2017, 44(3): 41-42(in Chinese).
- [30] SIGNES-PASTOR A J, CAREY M, MEHARG A A. Inorganic arsenic in rice-based products for infants and young children [J]. *Food Chemistry*, 2016, 191(3): 128-134.
- [31] 陆奕娜, 陈建伟, 张林田, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱同时测定虾类中6种砷形态 [J]. *分析科学学报*, 2016, 32(1): 141-144.  
LU Y N, CHEN J W, ZHANG L T, et al. Simultaneous determination of six arsenic species in shrimps by HPLC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Science*, 2016, 32(1): 141-144(in Chinese).
- [32] 王素芬, 陈芳, 王鹏, 等. HPLC-HG-AFS联用技术检测蜂花粉中砷形态 [J]. *食品科学*, 2013, 34(12): 189-193.  
WANG S F, CHEN F, WANG P, et al. Determination of arsenic in bee pollen by HPLC-HG-AFS [J]. *Food Science*, 2013, 34(12): 189-193(in Chinese).
- [33] 汤施展, 陈中祥, 黄晓丽, 等. 水产品中砷形态分析研究进展 [J]. *水产学杂志*, 2019, 32(2): 55-60.  
TANG S Z, CHEN Z X, HUANG X L. et al Progress in speciation analysis of arsenic in aquatic products [J]. *Journal of Aquaculture*, 2019, 32(2): 55-60(in Chinese).
- [34] 谢文平, 朱新平, 马丽莎, 等. 珠江三角洲4种淡水养殖鱼类重金属的残留及食用风险评价 [J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(5): 294-303.  
XIE W P, ZHU X P, MA L S, et al. Heavy metal residues and food risk assessment of four freshwater cultured fishes in the Pearl River Delta [J]. *Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(5): 294-303(in Chinese).