

创新本底去除技术液相-电感耦合等离子体质谱法同时测定蔬菜 中 11 种砷形态及分布特征

赵发

(山东省食品药品检验研究院, 山东 济南 250101)

摘要: 发展一种高灵敏度、高选择性、简单、高效可同时测定蔬菜中 11 种砷形态的方法, 考察 5 种提取方式和 8 种提取溶剂对蔬菜中砷形态的提取效率和砷形态的转化情况, 最终确定最优的提取方式, 对提取的条件进行优化。创新性的建立在线砷形态本底去除体系, 采用阀前柱技术, 去除环境中的砷对砷形态测定的影响。确定最优梯度洗脱条件, 解决以前研究分离度差, 色谱峰拖尾的问题, 实现砷形态完全分离。优化碰撞气流速去除 $^{75}\text{AsCl}$ 干扰。方法的定量限为 0.106~0.389mg/kg, 通过对蔬菜样品进行五个水平的加标考察方法的准确度和精密度, 加标回收率在 84.8~107%之间, RSD 在 1.9~5.6%之间。对五种蔬菜样品进行检测, 所有的蔬菜中均含有三价砷和五价砷, 有机砷只检测出砷甜菜碱和二甲基砷, 不同种蔬菜的有机砷含量及种类、五价砷和三价砷的比例和总砷含量差别较大, 这可能是有蔬菜对砷的吸收和转化的能力不同导致的。同种蔬菜中砷形态的种类和总砷含量也存在差别, 可能的原因是蔬菜在生长的土壤或者水等环境砷含量不同, 或者是在生长过程中使用了含砷的杀虫剂等原因造成的。

关键词: 电感耦合; 蔬菜; 砷

前言:

砷是重金属污染中的一种, 广泛存在的各种环境环境介质中的污染物。砷的急性和慢性毒性可涉及呼吸系统、心血管系统、神经系统和造血系统, 砷可以分为无机砷和有机砷, 无机砷为三价砷和五价砷, 有机砷主要包括砷甜菜碱、二甲基砷、砷胆碱、一甲基砷、卡巴肿、硝苯砷酸、4-羟基苯砷酸、洛克沙砷等。砷的毒性和它们的化学性质相关, 无机砷化合物比有机砷化合物毒性大, 三价砷比五价砷毒性强, 接触低剂量的三价砷也会引起不良反应。国际癌症研究机构 (IARC) 对无机砷化合物进行了分类, 作为第 1 组致癌物, 有机砷一般认为是低毒或无毒的。

先前的研究表明, 蔬菜受到砷污染的方式多种多样, 在发展中国家, 工业排放、废物及农兽药的使用可能是主要的污染途径, 一旦砷分散到水、土壤和空气中, 它们就可能被作物

积累。蔬菜通过吸收受污染的土壤溶液和暴露于受污染环境植物表面的污染物沉积物来吸收有毒金属，不同蔬菜中砷的浓度取决于土壤组成、养分平衡和砷的允许性、吸收能力和不同种类蔬菜对砷的吸收能力及当地环境中砷的含量。在收获、生产、运输和市场营销期间，砷可以沉积在蔬菜和表面上，导致蔬菜中砷的污染。

以前的研究一般对蔬菜中总砷的进行监测，只是局限于总砷的含量的研究，但是很少有学者对蔬菜中砷形态进行研究，导致蔬菜中砷的形态的毒理作用被忽视。不同种类蔬菜受环境的影响吸收砷的程度是否相同，不同种类蔬菜体内砷的转化和代谢过程是否相同，考虑到以上原因，正确的评判蔬菜中砷对人体的危害，应当对蔬菜中砷的形态及分布规律进行研究。

目前主要砷形态检测手段有石墨炉原子吸收、原子荧光、液相-电感耦合等离子体质谱、液相-有机质谱等仪器方法。但是石墨炉原子吸收对形态的检测需要在前处理过程中实现形态的分离，在对每一种元素形态分别检测。原子荧光对砷形态进行检测时有些有机砷并没有荧光相应，无法进行检测。HPLC-ICP-MS 目前已经成为最优的元素形态检测方法，可以实现在线对元素形态进行分离，一次进样对样品中多种元素形态进行检测，而且相比于其他检测手段，具有灵敏度高、检出限低、稳定性好等优点。

对于砷形态 HPLC-ICP-MS 的检测，其技术难点主要是砷形态的提取和砷形态分离检测的技术能力有限。在砷形态的提取方面，必须同时满足提高提取效率和保持砷形态的赋存形态不变，为了提高样品中砷形态的提取效率，多采用酶解或者溶剂提取的方式。酶提取主要应用于蛋白和脂肪含量较高动物性样品，其他样品一般采取无机溶剂和有机溶剂辅助提取。砷的不同形态在提取可能会发生相互转换，因此在砷形态的提取过程中很难保持砷形态的赋存形态。在砷形态的检测方面，由于色谱柱和流动相的限制目前检测的种类有限，检测的砷形态多了之后，难以实现多种砷形态的完美分离，因为 ICP-MS 依据砷质核比对不同形态进行定性，因此分离度存在问题会导致砷形态的定性错误，难以正确的评判蔬菜中砷对人体的危害和蔬菜中砷形态的分布规律。由于环境中存在大量砷元素，色谱流动相中极易存在一定含量的砷，因此在实验中如何去除流动相中本底带来的干扰是砷形态检测的难点，在使用 ICP-MS 对砷形态进行检测的过程中可能会存在砷测定的离子干扰，影响测定的准确性。

本研究的目的是发展一种高通量检测蔬菜中砷形态的方法，通过优化前处理方法和仪器条件，发展一种具有较强抗干扰能力的快速检测方法。本方法可以确定蔬菜中总砷和砷形态及其含量，对于理解蔬菜对于砷的吸收和砷形态的转化机制有帮助，有助于提高食品管理部门执行严格的规章制度，并有助于提高人们对蔬菜中砷含量及其危害的认识。