

# 不同产地的几种海藻中砷的形态和含量分析\*

朱亚尔 李俊 李士敏

(浙江大学, 杭州, 310029)

**摘要** 采用干法消解和盐酸浸提处理、氢化物原子荧光光谱法对不同产地的几种海藻中的砷进行了形态和含量分析。结果表明, 在实验浓度范围内, 最低检出限达到  $0.147 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , 线性相关系数 0.9990 以上, 四种褐藻的精密度在 0.74%—4.93% 之间, 回收率在 91.64%—101.62% 之间。四种褐藻的总砷和无机砷含量分别在  $16.58 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $5.104 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  以上, 其中羊栖菜的总砷和无机砷含量最高。

**关键词** 砷; 海藻; 氢化物原子荧光光谱法

藻类通常具有富集海水中砷的作用<sup>[1,2]</sup>, 因此, 在海产品的利用和加工过程中必须及时检测和有效地控制砷含量。不同种属的藻类富集砷的能力不同, 砷含量不同, 不同区域不同季节藻类的砷含量也不同<sup>[4]</sup>。孙飏、范晓<sup>[5]</sup>等采用银盐法对我国马尾藻中的砷含量和形态进行了分析, 发现具有季节变化, 藻体砷含量与其生长周期有密切关系。

本文采用氢化物原子荧光法对几个地区的海藻中砷的含量及形态进行了分析。

## 1 分析方法

海藻样品分别采自大连市、浙江省和海南有近海海域。按 GB/T 5009.11-1996 和文献[6]中的干法消解方法进行样品处理。

称取 0.5g 样品, 粉碎, 精密称量后加入 0.5g 氧化镁粉末, 15%  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液 5ml, 用玻棒搅匀, 静置 1h, 然后水浴蒸干, 置于电炉上炭化至无烟后转移到马弗炉中, 于 550℃ 高温灼烧 5h, 冷却加入  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液 2ml, 混匀后再同法蒸干、炭化, 转入马弗炉中灼烧 2h。处理好的样品用盐酸 (1:1) 溶液溶解, 加水定容到 50ml。放置 30min, 用 AFS-230 断序流动原子荧光仪 (北京海光仪器厂) 测总砷的含量。同法作试剂空白。

称取 1g 样品, 粉碎, 精确称量后置于 25ml 具塞试管中, 加入 20ml 盐酸 (1:1) 溶液, 搅拌, 置于 60℃ 水浴中 18h, 其间多次振摇使样品充分浸提。浸提液冷却后用脱脂棉过滤, 取滤液适量于 10ml 容量瓶中, 加 2ml 盐酸 (1:1) 溶液, 再加入 1ml 碘化钾-硫脲溶液, 正辛醇数滴, 加水定容, 摇匀, 放置 10—15min, 再用脱脂棉过滤, 用原子荧光仪测无机砷的含量。同法作试剂空白。

## 2 线性范围与检出限

分别准确吸取  $1 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$  的 As 标准工作液 0, 0.5、1.0, 2.0, 3.0, 5.0ml 置于 50ml 的容量瓶中, 加盐酸 (1:1) 溶液 5ml, 硫脲-抗坏血酸溶液 10ml, 加水定容 (各相当于含 As 浓度 0, 10, 20, 40, 60 和  $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )。按上面配制的标准系列溶液测定原子荧光强度, 相关系数均 > 0.9990, 线性关系良好, 线性范围为 0— $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 。测定的最低检出限为  $0.147 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

## 3 硼氢化钠用量的影响

分别配制浓度为 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4% 的硼氢化钾溶液, 测得  $40 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  标准砷溶液的荧光强度分别为 89.826, 1600.526, 2239.439, 1811.331 和 1496.560。结果表明, 硼氢化钾浓度为 2% 时荧光强度最大, 且较稳定, 浓度再高时, 因反应产生的氢气过多, 对砷化氢有稀释作用, 灵敏度反

2004 年 11 月 17 日收稿。

\* 浙江省科技计划重点项目 (981103115, 001103245)。

而下降，且测定精度变差。故选择硼氢化钾浓度为 2%。

#### 4 还原剂的影响

采用 5% 硫脲-5% 抗坏血酸将五价砷还原为三价砷<sup>[7]</sup>。实验表明，在 50ml 的测定体系中，加入 5% 硫脲-5% 抗坏血酸还原掩蔽剂超过 5.0ml 时，荧光强度达到基本稳定。本文选择用量 10ml。

#### 5 盐酸介质酸度的影响

采用 HCl 介质的灵敏度优于  $\text{HClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$  介质，且砷在 HCl 介质中更易还原，荧光强度高，线性好<sup>[8]</sup>。我们采用 HCl 为反应介质，并对 3%—20% HCl 介质的酸度进行实验，结果表明，同一砷浓度在该范围的盐酸介质中，荧光强度变化不明显，呈平缓上升趋势，与文献[9]的结果一致，说明所允许的酸度范围较宽。为了降低干扰和试剂消耗，选择 5% 反应介质酸度。

#### 6 方法精密度和回收率

分别称取若干份样品，按照同样的处理方法测定，计算相对标准偏差；回收率实验分高、中、低三个浓度分别加入一定量的标准物质，按照同样的处理方法计算回收率。结果见表 1 和表 2，四种海藻总砷和无机砷测定的精密度均在 0.74%—4.93% 之间，平均回收率也均在 91.64%—101.62% 之间，但低浓度的回收率总是高于高浓度的回收率，这可能与无机砷的处理方法有关，它采用的是盐酸浸提法，加入的标准物质愈多，损失的愈多，导致回收率愈低，真正的原因有待于进一步研究。

表 1 四种海藻的精密度实验结果  
Table 1 The precision result of four algae

| 砷类型 | 样品  | 平均值/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ | 相对标准偏差/% | 砷类型 | 样品  | 平均值/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ | 相对标准偏差/% |
|-----|-----|----------------------------------------|----------|-----|-----|----------------------------------------|----------|
| 总砷  | 海带  | 19.90                                  | 2.66     | 无机砷 | 海带  | 6.223                                  | 1.77     |
|     | 紫菜  | 38.74                                  | 2.43     |     | 紫菜  | 8.331                                  | 1.56     |
|     | 裙带菜 | 34.77                                  | 2.18     |     | 裙带菜 | 10.14                                  | 4.93     |
|     | 羊栖菜 | 64.89                                  | 0.74     |     | 羊栖菜 | 45.53                                  | 2.55     |

表 2 四种海藻的回收率实验结果  
Table 2 The recovery result of four algae

| 砷类型 | 样品  | 平均回收率/% | 砷类型 | 样品  | 平均回收率/% |
|-----|-----|---------|-----|-----|---------|
| 总砷  | 海带  | 100.83  | 无机砷 | 海带  | 91.64   |
|     | 紫菜  | 93.41   |     | 紫菜  | 96.81   |
|     | 裙带菜 | 101.62  |     | 裙带菜 | 92.96   |
|     | 羊栖菜 | 95.59   |     | 羊栖菜 | 96.59   |

#### 7 样品的测定结果

不同产地的样品按照上面的方法处理并进行总砷和无机砷的测定，有机砷可由国际上通用的差减法计算而得，由总砷含量减去无机砷的含量即为海藻有机砷的含量。结果见表 3。从测定的结果来看，四种海藻中总砷含量都很高，尤其是羊栖菜总砷含量高达  $64.89 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。无机砷的含量也较高，而且分布具有地区差异，海南的海带和紫菜中无机砷含量都较其它两地要高，而且其无机砷所占的比例也较高。而总砷含量没有明显的区域特征，原因可能是当地不同的气候和海水条件影响了砷在海藻中的富集和生物转化。四种海藻中，羊栖菜砷含量最高，无论是总砷还是无机砷都是最高的，无机砷所占的比例也是最高的，高达 70% 以上。

表 3 不同产地的海藻中砷的含量及比例

Table 3 Arsenic contents ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) and proportions in algae from different regions

| 样品                                     | 大连海带  | 浙江海带  | 海南海带  | 大连紫菜  | 浙江紫菜  | 海南紫菜  | 大连裙带菜 | 浙江羊栖菜 |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 总砷/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  | 19.90 | 16.58 | 28.17 | 38.74 | 25.07 | 26.78 | 34.77 | 64.89 |
| 无机砷/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ | 6.223 | 5.104 | 14.54 | 8.331 | 8.064 | 12.27 | 10.14 | 45.53 |
| 有机砷/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ | 13.68 | 11.48 | 13.63 | 30.41 | 17.01 | 14.51 | 24.63 | 19.36 |
| 无机砷的比例/%                               | 31.27 | 30.78 | 51.62 | 21.50 | 32.17 | 45.82 | 29.16 | 70.16 |

## 8 小结

(1) 用干法灰化消解时加入硝酸镁和氧化镁可以防止砷的挥发损失, 而且高温消解彻底, 测得的含量比湿法消解和微波消解两种方法都高, 而且精密度和回收率结果都很理想.

(2) 氢化物原子荧光光谱测定法主要受硼氢化钾用量、还原剂以及盐酸介质酸度的影响, 试验确定适合的测定条件为 2% 的硼氢化钾溶液、5% 硫脲-5% 抗坏血酸还原剂 10ml 和 5% 的盐酸介质.

(3) 总砷和无机砷的测定方法灵敏度高, 最低检出限达到  $0.147 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , 线性较好, 相关系数 0.9990 以上, 四种褐藻的精密度在 0.74%—4.93% 之间, 平均回收率在 91.64%—101.62% 之间.

(4) 四种褐藻的总砷含量水平都较高, 在  $16.58 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  以上, 无机砷的含量也很高, 差异较大, 其中羊栖菜的总砷和无机砷含量最高, 分别是  $64.89 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $45.53 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 无机砷的分布具有地区差异, 海南地区的无机砷含量和所占总砷的比例明显要高于其他地区.

## 参 考 文 献

- [1] Lunde G, Occurrence and Transformation of Arsenic in the Marine Environment [J]. *Environ. Health Perspect*, 1977, **19**: 47—52
- [2] Schroeder H A, Balassa J J, Nason A P et al., Essential Trace Metals in Man: Copper [J]. *J Chron Dis*, 1966, **19**: 85—106
- [3] 陈炳卿, 刘志诚, 王茂起, 现代食品卫生学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2001
- [4] 孙飏, 范晓, 海藻中砷的含量分布特征 [J]. *海洋科学*, 1996 (5): 24—27
- [5] 孙飏, 范晓, 韩丽君等, 我国马尾藻中砷的化学形态及其季节变化 [J]. *海洋与湖沼*, 1998, 29 (3): 287—291
- [6] 卫生部食品卫生监督检验所, 食品卫生标准使用手册 (理化检验方法) [S]. 1996
- [7] 北京海光仪器公司, 原子荧光分析方法手册 [S]. 2001.
- [8] 叶树德, 氢化物—原子荧光法测定饮用水中痕量砷 [J]. *环境与健康杂志*, 1997, **14** (3): 127—128
- [9] Azad J, Kirkbright G F, Snook R D, Determination of Arsenic in Soil Digests by Nondispersive Atomic Fluorescence Spectrometry Using an Argon—Hydrogen Flame and the Hydride Generation Technique [J]. *Analyst*, 1980, **105** (1246): 79

## THE SPECIATION AND CONTENTS OF ARSENIC IN SOME ALGAE FROM DIFFERENT REGIONS

ZHU Ya-er LI Jun LI Shi-min

(Zhejiang University, Hangzhou, 310029)

## ABSTRACT

The speciation and contents of arsenic in some algae from different regions was carried out adopting dry digestion process and extracted with HCl preparing samples and hydrid generation-atomic fluorescence spectrometry method, and furthermore, the analysis methods was discussed. Experimental results showed that the LOD was  $0.147 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , the correlation coefficients were mostly above 0.9990, the precision and recovery of the four algae are raging from 0.74%—4.93%, and the average recovery are from 91.64%—101.62%, respectively. Total and inorganic arsenic contents in these algae were all above  $16.58 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  and  $5.104 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ . therein, *Sargassum fusiforme* has the highest total and inorganic arsenic contents, and the distribution of inorganic arsenic has region difference.

**Keywords:** arsenic, algae, hydrid generation—atomic fluorescence spectrometry method