

食品中总锑含量及形态分析技术研究进展

谭湘武,马金辉,萧福元,彭蔚,李亚波

(湖南省湘潭市疾病预防控制中心 湖南 湘潭 411100)

摘要:本文总结了近年来食品样品中总锑含量及形态分析技术, 主要内容包括食品中痕量锑的来源、背景浓度与限量, 食品样品痕量锑的前处理技术、分离与富集技术、总锑检测方法及形态分析技术, 同时指出了未来的发展方向。

关键词: 痕量锑; 食品样品; 检测方法; 形态分析; 联用技术

由于锑在合金、半导体、以及搪瓷、医药、印染等工业中的大量应用, 使得相当数量的各种价态的锑及其化合物进入环境, 锑污染已越来越引起人们的关注。在自然界中, 锑会随着环境变化相互转化, 它以金属锑、无机锑、有机锑的形态存在, 不同形态的锑化合物毒性不同, 其毒性大小顺序为: Sb(0) > Sb(III) > Sb(V) > 甲基化锑^[1]。因此, 掌握和了解食品中总锑的含量及存在形态, 具有重要的现实意义。现将食品样品中痕量锑的来源、背景浓度与限量, 样品的前处理技术、分离与富集技术、形态分析综述如下。

1 食品中锑的来源与限量

1.1 食品中重金属锑的来源: 主要有以下几种。

1.1.1 人为的环境污染而造成对食品的污染。主要来自生产、生活和环境中锑的污染物等, 如工业生产中排放的三废、农用化学品, 可造成水体及土壤的环境污染。冯人伟等^[2]在植物对锑的吸收和代谢及其毒性的研究一文中, 提及玉米、菠菜等植物能大量吸收与成倍的富集锑, 导致食品受到锑的污染。

1.1.2 在食品加工、储存、运输和销售过程中使用和接触的机械、管道、容器以及因工艺需要加入含锑的食品添加剂的而导致对食品的污染。如某些食品, 由于用涂有锑瓷釉的容器贮存或制作而被污染, 使食品中的锑含量偏高。在 GB/T5009.137-2003^[3]的引言中记载了曾发生因饮用了在搪瓷容器中用柠檬晶制成的柠檬水而中毒的事件。

1.2 锑在食品中含量: 有研究发现, 食物包括饮料、水果、蔬菜、粮食、肉类、淡水鱼、海产品、肉类、家禽等都含有不同形态的重金属锑, 现将近年来国内文献总结于表 1。

云南昆明	百事可乐	3	HG-AFS	0.53 μg/L	[4]
辽宁沈阳	果汁饮料	4	HG-AFS	9.89-20.12 mg/kg	[5]
山东烟台	海产品	452	HG-AFS	0.0063 mg/kg	[6]
北京	乳饮料	6	HG-AFS	9.87±0.28ng/g	[7]
江西抚州	奶粉	5	HG-AFS	35.5-135.8ng/g	[8]
湖南衡阳	水产品	3	HG-AFS	11.5-66.2 ng/g	[9]
湖北鄂州	粮食	2	HG-AFS	0.022-0.051 μg/g	[10]
广东佛山	饮用水	11	HG-AFS	2.52E-3mg/L	[11]
吉林长春	茶叶	6	HG-AFS	4.21-4.76 μg/L	[12]
江西南昌	婺源绿茶	5	INNA	0.070±0.007 μg/g	[13]
	特珍绿茶	5	INNA	0.01230±0.0110 μg/g	
	宁红红茶	5	INNA	0.05770±0.0079 μg/g	
湖南长沙	葵花子	3	ICP-MS	未检出	[14]
广东广州	酱油	/	ICP-MS	1.5-1.7 μg/L	[15]
江苏扬州	青壳鸡蛋	10	ICP-MS	0.34 μg/g	[16]
浙江宁波	花哈	/	ICP-MS	3.7 μg/kg	[17]
	目鱼			1.6 μg/kg	
	鳗鱼			2.3 μg/kg	
	黄鱼			3.2 μg/kg	

Comment [1]:
您好! 您编号为 130633 文稿, 经专家评审, 建议修改后刊用。请按附件中专家审稿意见和正文中批注和修订进行修改。不能修改的另附文字说明。请严格按本刊格式行文, 请将修改处务必以其它颜色字体凸显, 并保持原文批注修改。并将修改后电子版发至 820363269@qq.com。
若未补寄单位投稿推荐信和审稿费, 请尽快补寄。
请将您的文稿的基金项目证明文件的影印件发至820363269@qq.com。

Comment [1]: 全文字数太多, 请精简至 5000 字左右

湖南长沙	木糖醇	/	ICP-MS	0.43 $\mu\text{g/g}$	[18]
	糖精钠			0.26 $\mu\text{g/g}$	
	甜蜜素			0.12 $\mu\text{g/g}$	
香港	谷物	36	ICP-MS	<1 $\mu\text{g/Kg}$	[19]
	蔬菜	39		<1 $\mu\text{g/Kg}$	
	水果	24		<1 $\mu\text{g/Kg}$	
	肉类	96		<1 $\mu\text{g/Kg}$	
	海产品	90		<1 $\mu\text{g/Kg}$	
	乳品	15		1 $\mu\text{g/Kg}$	
	饮料	16		0.1-2.4 $\mu\text{g/L}$	

1.3 国内外锑的水质、食品、食具材料限量、摄入量及忍受量：见表 2

表 2 国内外锑的水质、食品、食具材料限量、摄入量及忍受量

	水质	食品、食具材料限量、摄入量及忍受量
WHO ^[20]	5 $\mu\text{g/L}$	*ADI: 0.86 $\mu\text{g/kg}$ (按体重计, 下同), TDI: 6 $\mu\text{g/kg}$
美国 ^[21]	6 $\mu\text{g/L}$	RfD: 0.4 $\mu\text{g/kg}$
欧盟 ^[22]	5 $\mu\text{g/L}$	ADI: 5 $\mu\text{g/kg}$
日本 ^[23]	2 $\mu\text{g/L}$	
法国 ^[1]	10 $\mu\text{g/L}$	
德国 ^[24]		ADI: 23 $\mu\text{gSb/d}$
中国	5 $\mu\text{g/L}$ ^[25]	食品未规定, 搪瓷<0.7 mg/L , PET<1.5 mg/L , 聚对苯二甲酸乙二醇酯成形品<0.005 mg/L ^[3]
澳大利亚 ^[3]		饮料<0.15 mg/L , 其他食品<1.5 mg/kg
新西兰 ^[3]		饮料<0.15 mg/L , 其他食品<1.0 mg/kg
英国 ^[3]		食品着色剂<100 mg/kg

*ADI: 人体每日允许摄入量; TDI: 每人每天忍受量, 每日可耐受摄入水平; RfD: 参考限量标准。

2 总锑检测样品的前处理技术

2.1 干灰化法

2.1.1 高温灰化法: 对于汞、砷、锑等易挥发元素, 高温灰化法易造成元素的损失, 为了防止元素挥发, 可在试样中加入助灰化剂, 常用的助灰化剂有硝酸、硫酸、磷酸二氢钠、六水硝酸镁和氧化镁、氧化锌和碳酸钠等。陈辉等^[26]采用干法消化-原子荧光光谱法同时测定螺旋藻粉中砷和锑, 其锑的线性范围为0-10 $\mu\text{g/L}$, 相关系数为0.999 8, 检出限为0.11 $\mu\text{g/L}$, 回收率为90.2%-109.0%, 精密度(RSD%)为5.91%。

2.1.2 低温灰化法: 此法是利用低温灰化装置在温度低于 150℃、压力小于 133Pa 的条件下借助射频激发的低压氧气流, 而产生生活性氧, 对样品进行分解、灰化。该法不会引起锑的损失, 且样品被污染机率小, 空白值低。但是需要专门灰化装置, 价格昂贵, 样品灰化时间长, 实验条件要求高, 国内未见有关应用于食品中锑的预处理的报道。

2.2 湿法消化法

2.2.1 常压消化法: 1989年李朝阳^[10]采用硝酸-高氯酸消解粮食样品, 以AFS检测, 同时测定砷和锑, 其锑的检出限为8.4 $\times 10^{-10}\text{g}$, RSD为5.8%, 回收率为92%-108%。梁孟军等^[4]用电热板消化法, HG-AFS法测定百事可乐中的锑, 其方法检出限为0.49 $\mu\text{g/L}$, 用60.0 g/ml 的标准应用液进行精密度试验, 测定11次结果的RSD为4.85%。

2.2.2 高压消解法: 余碧钰等^[16]报道了高压消化罐消解后, ICP-AES法同时测定青壳鸡蛋中总Sb等13种元素含量, 其锑的回收率为93.0%-105.9%。

2.2.3 微波消解法：2004年蔡玲^[9]运用微波消解-原子荧光光谱法，对水产品中砷和锑进行了分析，讨论并确定了实验的最佳测定条件，其锑的检出限为0.075 ng/mL，回收率为93.7%~100.9%，相对标准偏差为0.9%。

2.2.4 在线消解技术：利用流动注射分析（FIA）将样品引入毛细管后与另一管道引入的试剂（一般为强氧化剂）汇合，在反应管中通过微波加热或其它方式提供能量使样品消解，并直接送入仪器进行测定。刘成佐等^[8]设计了微型在线氢化物发生器及操作程序，选择了氢化物发生的各项最佳条件，在所测定的奶粉中，锑含量在35.5~135.8 ng/g之间，经回收率试验，其值在94.8~106.1%之间。

必须指出的是，针对样品的湿法消解和微波消解法处理，由于样品消解时待测元素价态已发生改变，因此仅适用于样品中痕量元素总锑的测定。

3 痕量锑的分离富集技术和形态分析

3.1 分离富集技术

3.1.1 萃取法：主要有酸浸萃取法、固相微萃取法（SPME）、单液滴微萃取（SDME）、浊点萃取法（CPE）等。王晓丽等^[27]采用柠檬酸提取白玉凤尾蕨和印度芥菜的锑形态，利用 HPLC-ICP-MS 进行 Sb(III)、Sb(V) 和 TMSb 含量的测定，结果满意。刘文琴等^[28]建立了一种 4mol/L 盐酸溶液超声浸提目标化合物氢化物发生原子荧光法测定水产品中无机锑的方法，采用同时添加无机锑 Sb(III) 和 Sb(V) 来评估不同提取方法对锑的回收率，超声浸提 2 小时，其回收率可达 96.3%。杨利宁等^[29]采用浊点萃取法（CPE）选择吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)作螯合剂，以 TritonX-114 为萃取剂，在 pH1.0 条件下同时萃取 Sb(III) 和 Sb(V)，在 pH4.0 时萃取 Sb(III)，用 FAAS 法测定。其检出限分别为 5.28、3.53 μg/L，方法成功应用于水中 Sb(III) 和 Sb(V) 的测定。

3.1.2 共沉淀法：李海明等^[30]采用氢氧化铁共沉淀法，分离高盐卤水并富集锑，然后用盐酸溶解沉淀，氢化物发生-原子荧光光谱法测定卤水中痕量锑等元素，其检出限为 0.02 μg/L，RSD 为 1.08%，回收率在 88%~104%之间。

3.1.3 氢化物发生法：该法是区分无机 Sb(III) 和 Sb(V) 最常用的方法。详见光谱法及联用技术。

3.1.4 薄膜扩散梯度技术(DGT)：吴丹丹^[31]采用不同结合相的 DGT 装置对水中可溶性 Sb(III) 进行测定。以 0.003mol/L 的 PAAS 为结合相，CDM-PAAS-DGT 装置对 Sb(III) 的回收率为 91.9%。

3.2 锑的形态分析技术

3.2.1 光谱法：柴红梅等^[32]采用反向流动注射阻抑动力学分子光谱法测定水中的微量 Sb(III)，在 0~0.36 μg/mL 范围内，线性回归方程为： $\Delta A = 0.084 + 1.84C$ ，相关系数为 0.9995。进行 11 次空白试验，其标准偏差为 0.59%，检出限为 9.6×10^{-6} g/L。

3.2.2 质谱法：潘雷明^[33]采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定罐头样品中锑的含量，方法检出限(n=11, k=3)为 0.09 μg/L，精密度(n=7)为 2.03%，回收率为 95%~102%。

3.2.3 色谱法：Lindemann T 等^[34]用 Dionex AS14 柱，NH₄ HCO₃ 和酒石酸作流动相，在不同浓度下梯度淋洗，较好地分离了 Sb(III) 和 Sb(V)。毛细管电泳法(CE)的分离效率高于色谱，该方法具有高性能、高效率，可分离阴阳离子、中性离子，而且样品耗量少、分离能力强、设备简单等特点。

3.2.4 联用技术：将高分离性能的色谱技术与高灵敏的原子光谱技术和定性准确的质谱技术相结合的联用技术成为最有效的形态分析方法。侯逸众等^[35]采用 IC-HG-FAS 分析测定当归中 Sb(III)、Sb(V)，用 pH 6.5 浓度均为 50 mmol/L 的 (NH₂)₂ HP04 和酒石酸混合溶液为离子色谱流动相，5 min 内实现 Sb(V)、Sb(III) 的基线分离，Sb(V)、Sb(III) 色谱峰面积的相对标准偏差是 4.0%、2.3%，100 μL 进样时得到的检出限分别为 5.39、5.42 μg/L (S/N=3)。黄旭等^[36]应用 IC-ICP-MS 测定水中的痕量 Sb(III) 和 Sb(V)，采用 Dionex IonPacAS14 (4.6 mm×250 mmid) 色谱柱，流速 1 mL/min，3 mg/L EDTA 和 0.2mg/L 邻苯二甲酸氢钾(pH4.7)混合溶液为淋洗液，50 μL 的进样量时，Sb(V) 的检出限为 0.36 μg/L，Sb(III) 的检出限为 1.62 μg/L。Michalke B 等^[37]首先报道 CE-ICP-MS 联用在锑形态分析中的应用。在一定的条件下，毛细管电泳(CE)对锑形态进行分离，并且各形态保持很高的稳定性，根据形态的不同，其检测限在 0.1~0.7 μg/L 范围内，该法运用于水中锑形态分析时，可检出锑的 8 种不同形态，可鉴定的有 Sb(III)、Sb(V) 和 TMSbCl₂。因此，将 CE 与其它检测器联用，特别是与 ICP-MS 的联用，在对锑进行形态分析时将有更广阔的发展前景。

3.2.5 其他分析技术：马永焕等^[13]采用中子活化分析法(INNA)测定江西绿茶和红茶中的硒、锌、锑等 12 种微量元素。其茶叶中锑含量见表 1，平行样测定的结果表明，误差较小，同时辐照的安空瓶瓶所含元素的背景值也都在分析允许误差范围之内，结果可靠。

4. 展望

无机锑形态的分析日臻成熟，但各有机形态锑的分离和在线分析相对滞后，尤其是不同形态有机锑及其转化机制等方面尚需进一步深入研究。随着现代仪器分析联用技术的发展，HPLC-HG-AFS 和 HPLC-ICP-MS 是目前锑的形态分析常用手段；CE-ICP-MS 联用是一个发展方向。

参考文献：

[1] 何孟常, 万红艳. 环境中锑的分布、存在形态及毒性和生物有效性[J]. 化学进展, 2004, 16(1): 131-135.

[2] 冯人伟, 韦朝阳, 涂书新. 植物对锑的吸收和代谢及其毒性的研究进展[J]. 植物学报, 2012, 47(3): 302-308.

[3] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.137-2003《食品中锑的测定》[S]. 中国标准出版社.

[4] 梁孟军, 冉亚莉. 氢化物发生-原子荧光法测定百事可乐中的锑[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(7): 1681-1683.

[5] 王志嘉. 微波消解-原子荧光光谱法同时测定果汁饮料中痕量砷、锑[J]. 饮料工业, 2012, 15(6): 46-48.

[6] 刘海韵, 王茂波, 刘正毅等. 烟台市部分海域常见水产品锑含量水平及污染评价[J]. 预防医学论坛, 2012, 18(3): 217-218.

[7] 朱力, 刘裕婷. 饮料中锑的氢化物发生-原子荧光测定法[J]. 环境与健康杂志, 2008, 25(8): 723-725.

[8] 刘成佐, 梁华正, 刘富梁. 在线氢化物发生原子荧光法测定奶粉中痕量锑[J]. 现代食品科技, 2006, 22(4): 215-217.

[9] 蔡玲. 微波消解-原子荧光光谱法测水产品中痕量砷和锑的研究[J]. 食品研究与开发, 2004, 25(2): 127-129.

[10] 李朝阳. 双道原子荧光氢化法同时测定粮食中痕量砷和锑[J]. 环境工程, 1989, 8(4): 41-43.

[11] 尤汉虎, 庞智锋, 梁雅慧, 等. 佛山市城区饮用水重金属健康危害风险初步评估[J]. 华南预防医学, 2011, 37(3): 32-36.

[12] 关铭, 郭淑英, 王春燕, 等. HG-AFS 同时测定食品中总砷和总锑[J]. 中国卫生检验, 2001, 11(6): 673-674.

[13] 马永焕, 陶秉莹, 丘相国, 等. 用中子活化分析法测定江西茶叶中的微量元素[J]. 营养学报, 1995, 17(2): 225-229.

[14] 刘宏伟, 秦宗会, 谢华林, 等. ICP-OES/ICP-MS 测定葵花子中 28 种无机元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(1): 224-227.

[15] 李敏、连晓文、姚敬等. 电感耦合等离子体-质谱法测定酱油中 12 种金属[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(4): 344~346.

[16] 余碧钰, 刘向农, 程玉龙. ICP-AES 法测定青壳鸡蛋中的 13 种元素[J]. 光谱实验室, 2000, 17(5): 521-524.

[17] 朱勇, 赵健, 杨挺, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定海产品中的微量元素[J]. 现代仪器, 2006, (4): 42-43.

[18] 聂西度, 梁逸曾, 符 靓, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定甜味剂中重金属元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2012 (10): 2838-2841.

[19] Cheung Chung SW, et al. Dietary exposure to antimony, Lead and mercury of secondary school student in Hong Kong. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess. 2008 Jul; 25(7): 31-40.

[20] WHO. Antimony in drinking water. Background document for development of WHO guidelines for drinking water quality[S]. 2003.

[21] USEPA. National primary drinking in Water Standards[S]. Washington DC: USEPA Office of Water. USA. Doc. 1999.

[22] Council of European Union(CEU) Council Directive 98P83PEC of 3 November, 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal L 330. 05P12P1998. 32-54.

[23] 雷丹. 氢化物发生原子荧光光谱法测定地表水中微量锑[J]. 湖南有色金属, 2012, 28(3): 78-80.

[24] Thron V Bedeutung Von. Antimong in Die Trinkwasser or Drung, 3rd ed. Berlin, Germang:Erich Schmidt. 1991.

[25] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5749—2006《生活饮用水卫生标准》[S]. 中国标准出版社.

[26] 陈辉, 袁金华, 刘振林. 干法消化-原子荧光光谱法同时测定螺旋藻粉中砷和锑[J]. 现代预防医学, 2012, 39(7): 1758-1760.

[27] 王晓丽, 韦朝阳, 冯人伟等. 白玉凤尾蕨与印度芥菜对不同形态锑的富集与转化特征[J]. 环境科学学报, 2014, 34(3): 720-727.

[28] 刘文琴, 钱蓓蕾, 史永富等. 顺序注射-氢化物发生原子荧光法测定水产品中无机锑[J]. 分析试验室, 2007, 32(1): 99-102.

[29] 杨利宁; 赵玲玲; 陈建荣. 浊点萃取-原子光谱法在金属离子形态分析中的应用[J]. 浙江师范大学学报(自然科学版) . 2012, 35(4): 426-431.

[30] 李海明, 仲金虎, 杨少斌. 氢氧化铁共沉淀氢化物发生-原子荧光光谱法测定卤水中痕量砷、锑和铋[J]. 光谱实验室, 2005, 22(4): 847.

[31] 吴丹丹. 不同结合相的 DGT 装置对水体中可溶性 SB(III) 的测量[D]. 哈尔滨, 东北大学, 2011.

[32] 柴红梅, 高楼军, 孙雪花. 反向流动注射阻抑动力学光度法测定微量锑(III) [J]. 化学研究与应用, 2008, 20(11): 1461-1463.

[33] 潘雷明, 杨 琳, 周 侃. 电感耦合等离子体质谱法测定锑的含量[J]. 食品科技, 2011, 36(12): 306-309.

[34] Lindemann T, Prage A, Dannecker W, et al. Stability studies of arsenic, selenium, antimony and tellurium

Comment [1]: □请按下列实例书写参考文献：

期刊文章: [1] 陆利通, 刘芳君, 邹亚玲, 等. 珠海市电磁辐射污染现状调查与对策探讨[J]. 实用预防医学, 2012, 19(6): 817-819.

[2] Haggerty CL, Totten PA, Astete SG, et al. Mycoplasma genitalium among women with nongonococcal, nonchlamydial pelvic inflammatory disease[J]. Infect Dis Obstet Gynecol, 2006, 2006(3): 1-5.

图书: [3] 吴阶平, 裘法祖, 黄家驷. 外科学[M]. 第 4 版. 北京: 人民卫生出版社, 1979: 82-93.

译著: [4] Ziegler EE, Filer LJ. 现代营养学[M]. 闻之梅, 陈君石, 译. 第 7 版. 北京: 人民卫生出版社, 1998: 126-129.

科技报告: [5] World Health Organization. Factors regulating the immune response: report of WHO Scientific Group [R]. Geneva: WHO, 1970: 1-74.

法令、条例: [6] 国务院. 中华人民共和国著作权法[Z]. 2001-10-27.

标准: [7] 中华人民共和国卫生部. GBZ 159-2004 工作场所空气中有害物质监测的采样规范[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2004.

电子文献: [序号] 主要责任者. 题名[文献类型标志/文献载体标志]. 出版地: 出版者, 出版年(更新或修改日期) [引用日期]. 获取和访问路径.
举例: [10] 萧钰. 出版业信息化迈入快车道[EB/OL]. (2012-12-28) [2012-12-30]. <http://www.gmw.cn/01ds/2001-12/19/07-1C6612DEBB971BF148256B2700043372.htm>

species in water, urine, fish and soil extracts using HPLC-ICP-MS[J]. Fresenius Journal of Analytical chemistry , 2000, 368: 214-220.

[35] 侯逸众 , 范云场 , 朱岩等. 离子色谱-双阳极电化学氢化物发生-原子荧光光谱法测定当归中Sb(III)和Sb(V) [J]. 分析试验室, 2009, 28(10):38-40.

[36] 黄旭, 徐子刚, 朱敏. LC-ICP-MS 联用法测定西湖水中的痕量 Sb(III)和 Sb(V) [J]. 分析测试学报, 2007, 26 (3) : 420-422.

[37] Michalke B, Schramei P. Antimony speciation in environmental samples by interfacing capillary electrophoresis on-line to an inductively coupled plasma mass spectrometer[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 834 (1 / 2): 341-348.