

乳与乳制品中总砷测定的不同前处理方法比较

曹玉兰¹, 李兴佳¹, 赵慧秋^{2*}, 李飞¹, 张耀广¹, 柴艳兵¹

(1. 君乐宝乳业集团乳品质量安全控制重点实验室, 石家庄 050021; 2. 河北省奶源工作总站, 石家庄 050021)

摘要: **目的** 比较不同前处理方法的处理效果, 选择适合乳与乳制品中总砷测定的前处理方法。**方法** 分别采用湿法消解、干法灰化、微波消解对乳与乳制品样品进行前处理, 利用氢化物原子荧光法测定总砷含量。**结果** 3种前处理方式的检测结果均满足方法学要求, 湿法消解、干法灰化和微波消解的回收率分别为81.7%~86.5%, 90.0%~94.4%和90.8%~95.6%, 精密度分别为8.84%~9.80%, 3.22%~4.37%和3.18%~4.82%; 检出限分别为0.0042、0.00068、0.0028 mg/kg; 微波消解法处理的质控样品结果更接近于标准值。**结论** 微波消解法操作简便、准确性好, 适合乳制品企业批量产品检测。**关键词:** 湿法消解; 干法灰化; 微波消解; 总砷; 乳与乳制品

Comparison of different pretreatment methods for determination of total arsenic in milk and dairy products

CAO Yu-Lan¹, LI Xing-Jia¹, ZHAO Hui-Qiu^{2*}, LI Fei¹, ZHANG Yao-Guang¹, CHAI Yan-Bing¹

(1. Key Laboratory of Dairy Quality and Safety Control, Junlebao Dairy Group, Shijiazhuang 050021, China;
2. Hebei Milk Source Main Station, Shijiazhuang 050021, China)

ABSTRACT: Objective To select a suitable pretreatment method for the determination of total arsenic in milk and dairy products by comparing the effects of different pretreatment methods. **Methods** The samples of milk and dairy products were pretreated by wet digestion, dry ashing and microwave digestion respectively, and the total arsenic content was determined by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Results** The results of 3 pretreatment methods all met the requirements of methodology. The recoveries of wet digestion, dry ashing and microwave digestion were 81.7%–86.5%, 90.0%–94.4%, 90.8%–95.6%, and the precision were 8.84%–9.80%, 3.22%–4.37%, 3.18%–4.82%, respectively. The detection limits were 0.0042, 0.00068 and 0.0028 mg/kg, respectively. The results of the quality control samples processed by the microwave digestion method were closer to the standard values. **Conclusion** The microwave digestion method is simple, accurate, and suitable for batch product testing of dairy companies.

KEY WORDS: wet digestion; dry ashing; microwave digestion; total arsenic; milk and dairy products

1 引言

砷是一种对人体有害的类金属污染物。其化合物如氧化物和砷酸盐毒性较大, 能够通过呼吸、饮水、食物等途

径进入机体产生不同程度的毒性作用^[1,2], 对此国家标准 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[3]对食品中砷污染物限量进行了规定, 生乳、发酵乳等乳制品总砷限量值为0.1 mg/kg, 乳粉总砷限量值为

基金项目: 河北省重点研发计划项目(19227403D)

Fund: Supported by the Key Research and Development Projects in Hebei Province(19227403D)

*通讯作者: 赵慧秋, 硕士, 主要研究方向为奶牛养殖。E-mail: Hqzh0625@163.com

*Corresponding author: ZHAO Hui-Qiu, Master, Hebei Milk Source Main Station, Shijiazhuang 050021, China. E-mail: Hqzh0625@163.com

0.5 mg/kg。因此加强对乳与乳制品中总砷的检测是保证产品安全的重要措施。

食品中总砷的测定方法主要依据 GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》^[4]第二法氢化物发生原子荧光光谱法,前处理方法有湿法消解和干法灰化。但在实际工作中微波消解与以上 2 种前处理方法相比具有操作简单、省时省力、不易污染等优点,因此应用更广泛^[5,6]。目前虽然有不同前处理方法在食品中的相关研究报道,但其研究基质主要是大米、海产品、油炸食品等^[7-9],对乳制品中总砷的测定研究报道着重于测定方法的优化^[10,11],对乳与乳制品不同前处理方法比较的系统研究较少。

本研究拟采用 3 种方法分别对不同乳制品进行前处理,使用氢化物原子荧光法测定待测样品中总砷含量,分析比较 3 种不同前处理样品所测结果的精密度、准确度和检出限。并用质控样品进行验证,从而得出适合乳与乳制品中总砷检测的前处理方法,以期为标准的修订提供试验依据。

2 材料与方 法

2.1 材料与试剂

实验原料为市售,婴幼儿奶粉质控样品(CFAPA-QC201938B-3):购自大连中食国实检测技术有限公司。

砷标准溶液(1000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心);硝酸(优级纯,成都科隆化学品有限公司);硫脲(优级纯,天津市光复精细化工研究所);硼氢化钾(优级纯)、硝酸镁(分析纯)、氧化镁(分析纯)(天津市永大化学试剂有限公司);抗坏血酸、氢氧化钾、高氯酸、盐酸、硫酸(优级纯,天津市大茂化学试剂厂);实验用水为自制去离子水。

2.2 仪器与设备

AFS-230E 双道原子荧光光度计(北京科创海光仪器有限公司);BSA224S 电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司);810C 马弗炉(重庆雅马拓科技有限公司);EHD-24 控温赶酸仪(北京东航科仪仪器有限公司);MARS6 微波消解炉(美国 CEM 公司);DL-I-15 可调式控温电热炉(天津泰斯特仪器有限公司);BGZ-246 恒温干燥箱(上海博迅实业有限公司)。

2.3 样品前处理

2.3.1 湿法消解

称取试样 1.0~5.0 g(精确至 0.001 g)于 100 mL 锥形瓶中,同时做试剂空白,加入 20 mL 硝酸,1.0 mL 高氯酸,硫酸 1.25 mL,放置过夜,次日在控温电热板上加热消解,先低温 180 °C 消解 1~2 h,再升高温度至 300 °C 消解,若消解不

完全可补加硝酸,消解至冒白烟,消解液澄清后,加 25 mL 水蒸发至冒白烟,冷却,用水转移至 25 mL 容量瓶中,加入 100 g/L 硫脲+抗坏血酸溶液 2 mL,补加水至刻度,混匀,放置 30 min,备用。

2.3.2 干法灰化

称取试样 1.0~4.0 g(精确至 0.001 g)于 50 mL 坩锅中。同时做试剂空白,加入 10 mL 的 150 g/L 硝酸镁溶液,混匀,150~200 °C 低热蒸干,将 1 g 氧化镁覆盖在干渣上,于电炉上炭化至无黑烟,移入 550 °C 马弗炉灰化 4 h。取出冷却,小心加入 6 mol/L 盐酸溶液 10 mL 以中和氧化镁并溶解灰分,转入 25 mL 容量瓶,向容量瓶中加入 100 g/L 硫脲+抗坏血酸溶液 2 mL,另用 10% 硫酸溶液分次洗涤坩锅后合并洗涤液至 25 mL 刻度,混匀,放置 30 min,待测。

2.3.3 微波消解

称取样品 0.2~0.5 g(精确至 0.001 g)于消解罐中,加硝酸 5 mL,将消解罐放入微波消解仪中,按照设定好的微波消解条件(见表 1)进行消解,冷却后取出,缓慢打开罐盖排气,将消解罐放在控温赶酸仪中于 160 °C 加热赶酸至 1 mL 左右;然后用 5% 硫酸转移至 25 mL 容量瓶中,加入 100 g/L 硫脲+抗坏血酸混合液 2 mL,用 5% 硫酸定容至刻度,混匀,放置 30 min,待测。同时做试剂空白实验。

表 1 微波消解条件
Table 1 Microwave digestion program

步骤	温度/°C	保持时间/min	功率/W
1	120	2	1000
2	150	10	1000
3	180	25	1000

2.4 测定条件

仪器条件:负高压 280 V、总电流 60 mA、原子化器高度 8 mm、载气为高纯氩气,流速 300 mL/min、屏蔽气流速 900 mL/min。

还原剂:20 g/L 硼氢化钾+5 g/L 氢氧化钾。

载流溶液:硫酸溶液(5:95, V:V),即量取 50 mL 硫酸缓缓倒入 950 mL 水中,混匀。

3 结果与分析

3.1 线性范围与方法检出限

按照 2.4 设定仪器条件,对 0、1、2、4、8、10 ng/mL 的砷标准溶液进行测定,以质量浓度作为横坐标、荧光强度作为纵坐标,绘制标准曲线,结果表明,砷在 0~10 ng/mL 质量浓度范围内线性关系良好,线性回归方程为 $I_f = 272.006 \cdot C + 21.273$,相关系数为 $r = 0.9994$ 。式中 I_f 为荧光强度, C 为质量浓度,ng/mL。

仪器达到稳定后, 分别对采用湿法消解、干灰化法、微波消解处理的 20 个试剂空白溶液进行连续测定, 根据 3 倍标准偏差与对应的砷工作曲线斜率分别求出湿法消解、干法灰化、微波消解的仪器检出限为 0.0042、0.00068、0.0028 mg/kg, 满足国家标准 GB 5009.11-2014 总砷检出限 (0.010 mg/kg) 的要求^[4]。通过比较可知, 3 种前处理方法测定低浓度含量砷时, 采用干法灰化略优于湿法消解和微波消解。

3.2 精密度及加标回收试验

以婴配乳粉为实验原料, 分别加入不同水平砷含量加标样品, 进行精密度和加标回收试验, 每个水平 6 个重复, 按照上述 3 种前处理方法进行处理、测定, 计算方法的回收率等。如表 2 所示, 在 0.04、0.08、0.20 mg/kg 3 个加标水平下, 湿法消解回收率为 81.7%~86.5%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 8.84%~9.80%; 干法灰化回收率为 90.0%~94.4%, RSD 为 3.22%~4.37%; 微波消解回收率为 90.8%~95.6%, RSD 为 3.18%~4.82%。数据显示, 3 种前处理方法回收率满足 GB/T 27404-2008 《实验室质量控制规范 食品理化检测》^[12]中规定回收率 80%~110%要求, 精密度满足 GB 5009.11-2014 中规定平行样品的相对偏差应 \leq 20%的测定要求。但通过比较发现, 湿法消解结果误差大, RSD 值最大, 回收率偏低, 干法灰化回收率较好, 而微波消解回收率最好。

3.3 不同乳制品回收率验证

按照上述 3 种前处理方法分别处理生乳、发酵乳、调制乳、乳饮料 4 种乳制品, 分别做 2 个水平砷含量加标样品, 每个水平 3 个重复, 进行精密度和加标回收实验。结

果见表 3。3 种前处理方法测出回收率在 80.0%~100.6%之间, RSD 在 1.67%~9.35%之间, 通过比较发现, 对于不同乳制品仍然是微波消解得到的回收率最高, 准确性优于湿法消解和干法灰化。

3.4 实际样品准确性验证

采用 3 种前处理方法测定奶粉质控样品 (CFAPA-QC201938B-3) 中的总砷含量, 检测结果取 6 个平行样的平均值, 结果见表 4。湿法消解法测定的值为理论指定值的 90.9%, RSD 为 5.89%, 干法灰化测定的值为指定值的 97.1%, RSD 为 2.12%; 微波消解法测定的值为指定值的 98.9%, RSD 为 1.51%。3 种前处理方法得到的测定结果均在参考范围内, 但微波消解的测定值更接近指定值。

4 结 论

本研究采用湿法消解、微波消解法和干法灰化 3 种前处理方法对样品进行前处理, 后使用原子荧光光度计测定乳与乳制品中的总砷含量。实验中采用硫酸溶液为载流, 20 g/L 硼氢化钾+5 g/L 氢氧化钾为还原剂, 采用砷在 0~10 ng/mL 质量浓度范围的线性关系, 在原子荧光光谱优化条件下进行测定, 分别计算不同前处理方法加标回收率、检出限、精密度等指标。通过分析比较得出, 采用微波消解法能得到更好的精密度及回收率, 准确性高。

而且微波消解法在处理大批量样品时操作省时省力、试剂用量少^[13-15], 更适合乳制品企业总砷检测前处理。因此建议标准修订时考虑增加微波消解前处理方法, 以满足企业需求。

表 2 加标回收率及精密度测试结果($n=6$)
Table 2 Standard recovery and precision test results ($n=6$)

方法	加标量/(mg/kg)	平均测定值/(mg/kg)	RSD/%	回收率/%	平均回收率/%
湿法消解	0.040	0.033	9.22	81.7	
	0.080	0.069	8.84	86.5	83.8
	0.20	0.17	9.80	83.3	
干法灰化	0.040	0.036	3.93	90.0	
	0.080	0.076	3.22	94.4	92.6
	0.20	0.19	4.37	93.3	
微波消解	0.040	0.036	4.82	90.8	
	0.080	0.077	3.18	95.6	93.8
	0.20	0.19	4.71	95.0	

注: 本底未检出。

表 3 加标回收率及精密度测试结果($n=3$)
Table 3 Standard recovery and precision test results ($n=3$)

样品	方法	加标量/(mg/kg)	平均测定值/(mg/kg)	标准偏差/(mg/kg)	RSD/%	回收率/%	平均回收率/%
生乳	湿法消解	0.050	0.040	0.0037	9.35	80.0	82.3
		0.10	0.085	0.0069	8.16	84.5	
	干法灰化	0.050	0.046	0.0014	3.07	92.0	96.0
		0.10	0.10	0.0091	8.94	100.0	
	微波消解	0.050	0.047	0.0026	5.55	94.0	96.9
		0.10	0.10	0.0053	5.28	99.8	
发酵乳	湿法消解	0.080	0.065	0.0057	8.70	81.3	83.1
		0.20	0.17	0.015	8.74	85.0	
	干法灰化	0.080	0.072	0.0033	4.56	89.6	94.8
		0.20	0.20	0.012	6.16	100.0	
	微波消解	0.080	0.074	0.0032	4.30	92.8	95.1
		0.20	0.20	0.0105	5.38	97.5	
调制乳	湿法消解	0.050	0.042	0.0033	7.84	83.4	82.2
		0.10	0.081	0.0074	9.14	81.0	
	干法灰化	0.050	0.047	0.0016	3.45	94.6	97.3
		0.10	0.10	0.0060	5.88	100.0	
	微波消解	0.050	0.048	0.0020	4.07	96.6	98.3
		0.10	0.10	0.0050	4.94	100.0	
乳饮料	湿法消解	0.050	0.041	0.0038	9.14	82.6	86.3
		0.10	0.090	0.0083	9.22	90.0	
	干法灰化	0.050	0.048	0.0015	2.93	96.4	97.5
		0.10	0.099	0.0016	1.67	98.5	
	微波消解	0.050	0.050	0.0027	5.43	100.6	98.6
		0.10	0.097	0.0025	2.56	97.2	

注: 本底未检出。

表 4 准确度测试结果($n=6$)
Table 4 Accuracy test results($n=6$)

方法	质控样品指定值/(mg/kg)	测定平均值/(mg/kg)	RSD/%	回收率/%
湿法消解	0.274	0.249	5.89	90.9
干法灰化	0.274	0.266	2.12	97.1
微波消解	0.274	0.271	1.51	98.9

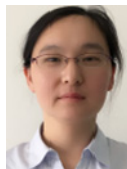
注: 质控样品(CFAPA-QC201938B-3)标准值:(0.274 ± 0.066)mg/kg。

参考文献

- [1] 康家琦. 砷对健康危害的研究进展[J]. 卫生研究, 2004, 33(3): 372.
Kang JQ. Advances in research on health hazard of arsenic [J]. Health Res, 2004, 33(3): 372.
- [2] 郭春华, 吕元琦, 袁倬斌. 微波消解原子荧光光谱法测定生物样品中砷汞[J]. 理化检验: 化学分册, 2006, 42(1): 41242.
Wu CH, Lv YQ, Yuan ZB. Determination of arsenic and Mercury in biological samples by microwave digestion with Atomic fluorescence spectroscopy [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2006, 42(1): 41242.
- [3] GB 2762—2017 食品中污染物限量[S].
GB 2762—2017 Contamination limits in food [S].
- [4] GB 5009.11—2014 食品中总砷及无机砷的测定[S].
GB 5009.11—2014 Method for determination of total arsenic and inorganic arsenic in foods [S].
- [5] 杨雪娇, 黄伟, 林涛, 等. 不同前处理方法检测食品中的重金属含量[J]. 现代食品科技, 2008, 24(1): 1051—1053.
Yang XJ, Huang W, Lin T, *et al.* Determination of heavy metals in foods by different pretreatment methods [J]. J Mod Food Sci Technol, 2008, 24(1): 1051—1053.
- [6] 吕青骏, 蒋森, 滕爽, 等. 总砷测定的 4 种前处理方法比较[J]. 检验检疫学报, 2017, 27(1): 13—16.
Lv QQ, Jiang M, Teng S, *et al.* The comparison of four kinds of pretreatment methods on the determination of total arsenic [J]. J Insp Quar, 2017, 27(1): 13—16.
- [7] 马国军. 不同前处理对原子荧光法测定海产品总砷的影响[J]. 中国食品添加剂, 2013, (3): 238—241.
Ma GJ. Effects of different pretreatments on the determination of total arsenic in seafood by atomic fluorescence spectrometry [J]. China Food Addit, 2013, (3): 238—241.
- [8] 鲁燕妮, 吴明明, 吴柳坚. 不同基质食品中总砷含量检测的 2 种前处理方法比较[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(12): 4794—4797.
Lu YN, Wu MM, Wu LJ. Comparison of two pretreatment methods for determination of total arsenic in foods with different substrates [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(12): 4794—4797.
- [9] 黎少豪, 雷宁生, 吴训. 不同前处理方法对食品中总砷含量测定结果的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 3(5): 1305—1310.
Li SH, Lei NS, Wu X. Effect of different pretreatment methods on determination of total arsenic in food [J]. J Food Saf Qual, 2019, 3(5): 1305—1310.
- [10] 岳宇超, 常恺, 唐志华. 原子荧光仪测定砷实验条件的优化[J]. 分析仪器, 2018, (1): 167—173.
Yue YC, Chang K, Tang ZH. Optimization of experimental conditions for determination of arsenic by atomic fluorescence spectrometer [J]. Anal Instrum, 2018, (1): 167—173.
- [11] 乌尼尔, 高娃, 其其格, 等. 微波消解—原子荧光光谱法测定乳与乳制品中的砷[J]. 中国乳品工业, 2010, 38(8): 43—45.
Wu NE, Gao W, Qi QG, *et al.* Determination of arsenic in milk and dairy products by microwave digestion with Atomic fluorescence spectroscopy [J]. Chin Dairy Ind, 2010, 38(8): 43—45.
- [12] GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
GB/T 27404—2008 Laboratory quality control specifications—Chemical testing of food [S].
- [13] 张利俊, 满都呼, 那斯琴高娃, 等. 原子荧光法同时检测乳及乳制品中总砷、总汞方法的改进[J]. 中国乳品工业, 2018, 46(12): 45—48.
Zhang LJ, Man DH, Na SQGW, *et al.* An improved determination method of total arsenic and total mercury simultaneously by atomic fluorescence spectroscopy in dairy products [J]. China Dairy Ind, 2018, 46(12): 45—48.
- [14] 邓桂添, 梁健梅, 钟海强, 等. 不同前处理方法对蔬菜中铅含量测定的影响[J]. 现代农业科技, 2019, (10): 227—229.
Deng GT, Liang JM, Zhong HQ, *et al.* Effects of different pretreatment methods on the determination of lead in vegetables [J]. Mod Agric Sci Technol, 2019, (10): 227—229.
- [15] 李宏, 陈莉, 杨汉卿. 不同前处理方法对饲料中总砷测定的影响[J]. 饲料广角, 2004, 18(18): 23—24.
Li H, Chen L, Yang HQ. Effect of different pretreatment methods on determination of total arsenic in feedstuff [J]. Feed China, 2004, 18(18): 23—24.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



曹玉兰, 硕士, 工程师, 主要研究方向为乳品质量与安全。
E-mail: caoyulan178@163.com



赵慧秋, 硕士, 主要研究方向为奶牛养殖。
E-mail: Hqzh0625@163.com