

昆明市市售乳制品中总砷含量检测分析

刘晓松, 李文廷, 张秀清, 梁志坚*

(昆明市疾病预防控制中心, 昆明 650228)

摘要: **目的** 通过对2013年昆明市市售乳制品中总砷含量进行分析, 进而了解昆明市市售乳制品中总砷污染情况。**方法** 按照GB/T 5009.11-2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷含量测定》中所述的湿法消解-原子荧光光谱法进行检测分析, 根据GB 2762-2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》对乳制品中总砷含量标准进行评价。**结果** 2013年共抽检样品120份, 其中巴氏消毒乳20份, 灭菌乳36份, 发酵乳64份。共有8份样品检出总砷, 检出率6.7%; 1份样品含量超标, 超标率0.8%。其中巴氏消毒乳、灭菌乳、发酵乳的检出率分别为: 0%、2.8%、10.9%, 超标率分别为0%、0%、1.6%。**结论** 2013年昆明市市售乳制品中总砷含量检出率较低, 砷的污染程度不严重, 处于安全水平。

关键词: 原子荧光光谱法; 乳制品; 总砷; 监测分析

Analysis of total arsenic content in dairy products from Kunming markets

LIU Xiao-Song, LI Wen-Ting, ZHANG Xiu-Qing, LIANG Zhi-Jian*

(Kunming City Center for Disease Control and Prevention, Yunnan 650228, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the total arsenic content in dairy products sold in Kunming city in 2013, in order to investigate the total arsenic contamination in dairy products sold in Kunming city. **Methods** Samples were determined by wet digestion-atomic fluorescence spectrometry according to GB/T 5009.11-2014 *National food safety standard-Determination of total arsenic and inorganic arsenic in foods*, and the standard of total arsenic in dairy products was evaluated according to GB 2762-2012 *National food safety standard-Limit of pollutants in foods*. **Results** In 2013, a total of 120 samples were sampled, including 20 cases of pasteurized milk, 36 cases of sterilized milk, and 64 cases of fermented milk. Total arsenic was detected in 8 samples, with the detection rate of 6.7%, and 1 samples exceeded the standard, with the exceeding standard rate of 0.8%. The detection rates of pasteurized milk, sterilized milk and fermented milk were 0%, 2.8% and 10.9%, respectively, and the exceeding standard rates were 0%, 0% and 1.6%, respectively. **Conclusion** The detection rate of total arsenic in dairy products sold in Kunming was lower in 2013. The degree of arsenic contamination in the milk products sold in Kunming is not serious, and it is at a safe level.

KEY WORDS: atomic fluorescence spectrometry; dairy products; total arsenic; monitoring and analysis

1 引言

乳及乳制品因其富含蛋白质、脂肪、碳水化合物、矿物质元素等成为日常生活中必不可少的重要生活资料, 几

乎成为人体特别是婴幼儿正常生长发育的主要食物, 其质量的好坏与营养水平直接影响着人体的健康与成长^[1]。砷是对人体有害的元素, 也是食品中常见的污染元素, 人体长期摄入被砷污染的食物, 会引起中毒, 如皮肤紊乱、

*通讯作者: 梁志坚, 主任技师, 主要研究方向为食品和饮用水中金属污染物。E-mail: 1262417332@qq.com

*Corresponding author: LIANG Zhi-Jian, Chief Technician, Kunming City Center for Disease Control and Prevention, Yunnan 650228, China. E-mail: 1262417332@qq.com

坏疽等,严重则会导致肾癌、膀胱癌等疾病的发生^[2,3]。砷对食品造成污染主要是由于含砷农药的使用、食品加工时使用含砷的化学物质作原料、环境污染以及含砷较高的饲料^[4]。

在食品安全国家标准中,砷的测定方法主要有银盐法、砷斑法、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)、原子荧光光谱法,前两者具有操作繁琐、灵敏度低、耗酸量大等缺点^[5,6]; ICP-MS虽然具有灵敏度高、检测范围广的优点,但由于价格昂贵实验室难以普及;原子荧光光谱法具有检出限低、灵敏度高、准确度高的优势,在砷含量的测定中得到广泛应用^[7-13]。本研究对2013年的食品安全风险监测的样品即从昆明市各大超市采集的120份市售3种类型的乳制品进行检测分析,对昆明市场的3种乳制品进行安全监测,为乳制品的安全饮用提供科学数据。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器

2013年11月、12月从昆明各大超市采集的市售乳制品共120份,其中巴氏消毒乳20份,灭菌乳36份,发酵乳64份。

砷单元素溶液标准物质(GBW08611, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 中国计量科学研究院);砷环境标准样品(GSBZ 50004-88, 200439, $(0.110\pm 0.007) \text{ mg/L}$, 环境保护部标准样品研究所)。

实验用水均为CENTRA R-200实验室中央纯水系统处理的超纯水(去离子水),所有玻璃器皿均用10%硝酸浸泡后再用超纯水冲洗干净。

硝酸、硫酸、盐酸(优级纯,西陇化工股份有限公司);高氯酸(优级纯,天津市鑫源化工有限公司);硫脲(优级纯,天津市光复精细化工研究所);氢氧化钾、硼氢化钾(优级纯,国药集团化学试剂有限公司)。

AFS-8230E 原子荧光光度计(北京吉天仪器公司,配备专用砷空心阴极灯);EG20B 电热板(北京莱伯泰科仪器有限公司);BS223S (美国Sartorius公司)电子天平。

2.2 试验方法

按照GB 5009.11-2014《食品安全国家标准 食品中总砷与无机砷的测定》^[14]中所述的湿法消解-原子荧光光谱法进行检测分析,将样品取样参数输入仪器,由仪器软件直接得出检测结果,按照GB 2762-2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[15]对乳制品中总砷含量进行评价。

2.2.1 溶液的配制

盐酸溶液(1:1, V:V):量取盐酸50 mL,将其缓慢加入到50 mL水中,混匀;

硫酸溶液(1:9, V:V):量取硫酸10 mL,缓慢倒入90 mL水中,混匀;

硼氢化钾(KBH₄)溶液(14 g/L):称取硼氢化钾14.0 g,溶于1000 mL氢氧化钾溶液(2.0 g/L)中,混匀。此液于冰箱可保存10 d,取出后应当日使用;

硫脲溶液(50 g/L):称取5 g硫脲溶于100 mL水中。

砷标准中间液1:含砷100 $\mu\text{g/mL}$ 。用水将10.0 mL砷单元素标准溶液稀释,定容至100 mL;

砷标准中间液2:含砷10 $\mu\text{g/mL}$ 。用水将10.0 mL砷标准中间液1稀释,定容至100 mL;

砷标准使用液:含砷1 $\mu\text{g/mL}$ 。用水将10.0 mL砷标准中间液2稀释,定容至100 mL。此溶液现用现配。

2.2.2 仪器工作条件

氩气气压:0.3 MPa;流量:400/1000 mL/min;原子化器温度:200 $^{\circ}\text{C}$ 。

原子化器高度:8 mm;负高压:255 V;灯电流:60 mA;积分时间:14 s。

进样体积:0.5 mL。

2.2.3 样品处理

称取2份样品各5.00 g于瓷坩埚中,同时做2份试剂空白。加入150 g/L硝酸镁溶液10 mL,混匀,低温蒸干,将1 g氧化镁仔细覆盖于干渣上,在电炉上炭化至无黑烟,移入550 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉灰化4 h。取出放至室温,小心加入盐酸水溶液(1:1, V:V)10 mL溶解灰分,并一同转入25 mL比色管中,加入50 g/L硫脲2.5 mL,用硫酸水溶液(1:9, V:V)定容至刻度,摇匀备测。

2.2.4 标准系列制备

取25 mL容量瓶或比色管6支,用砷标准使用液1 $\mu\text{g/mL}$ 配制砷浓度为0、2.0、10.0、20.0、30.0、40.0 $\mu\text{g/L}$,加入硫酸水溶液(1:9, V:V)12.5 mL,50 g/L硫脲2.5 mL,加水至刻度,混匀备测。

2.2.5 测定

仪器开机预热30 min后,将仪器调到最佳状态,设置仪器及样品参数,依次测定标准空白、标准溶液、样品空白、样品溶液,测试完后打印测定结果。

3 结果与分析

3.1 限量标准

按照国标GB 2762-2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》对各类乳制品中总砷含量进行评价。各类乳制品中总砷残留限量及方法检出限见表1。

3.1.1 标准曲线及检出限

在上述仪器工作条件下,仪器绘制出的曲线,总砷荧光强度 $I_f(Y)$ 与浓度值 $C(X)$ 在0~40 $\mu\text{g/L}$ 范围内有良好的线性关系,回归方程为 $Y=150.03\times X-12.034$,相关系数为0.9995,数值见图1。按国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)规定,对空白溶液连续测定11次后,以3倍的标准偏差时的浓度计算检出限为0.0041 $\mu\text{g/L}$ 。

表 1 乳制品中总砷残留限量及方法的检出限
Table 1 The total arsenic residue limits in dairy products and detection limit of methods

乳制品种类	最高残留限量(mg/kg)	检出限(mg/kg)
灭菌乳	0.05	0.01
巴氏消毒乳	0.05	0.01
发酵乳	0.05	0.01

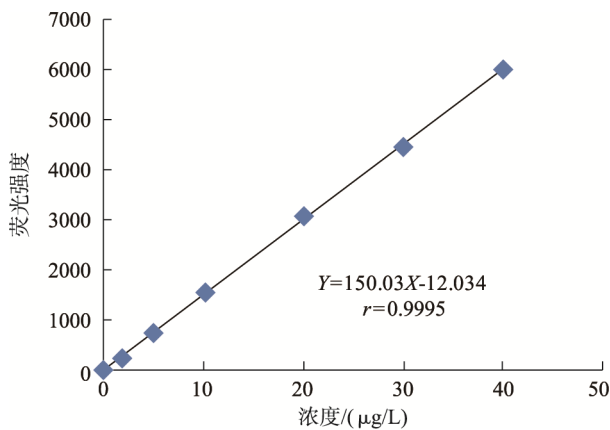


图 1 砷的标准曲线图
Fig. 1 The standard curve of arsenic

3.1.2 精密度

将砷标准浓度为 10 μg/L 的溶液进行 6 次平行测定, 计算出其相对标准偏差为 1.26%, 数据表明本方法测量的精密度较高。

3.1.3 准确度

称取 6 份样品, 分为 2 组, 每组样品中分别加入标准使用液溶液 0.25 mL、0.5 mL 进行加标回收率实验, 测得砷回收率在 95.20%~101.90%, 平均回收率为 97.73%。实验表明本方法具有较高的准确度。

3.2 样品检测结果

采用原子荧光光谱法检测 120 份乳制品中总砷的含量。其中有 8 份样品检出总砷(检出率 6.7%), 1 份超标(超标率 0.8%)。发酵乳的总砷含量检出率比灭菌乳和巴氏消毒乳高, 说明发酵乳更易受到砷的污染。检出情况见表 2。

表 2 各类乳制品中总砷的检出情况
Table 2 Detection of total arsenic in all kinds of dairy products

类别	样品数 (件)	检出数 (件)	检出率 (%)	超标数 (件)	超标率 (%)
巴氏消毒乳	20	0	0	0	0
灭菌乳	36	1	2.8	0	0
发酵乳	64	7	10.9	1	1.6
总计	120	8	6.7	1	0.8

4 讨 论

从调查结果可看出所检 120 件样品中有 8 件检出总砷, 其中有 1 件含量超出国家标准允许范围。经检测发现昆明市市售乳制品中总砷含量检出率较低, 说明昆明市市售乳制品的砷污染程度不严重。

此次调查的样品均采自昆明市各大型超市, 品种不太齐全, 所采集的各类乳制品的数量不均等, 代表性不够。建议以后采样应考虑从农贸市场、超市等地点抽取样品, 还应该增加乳制品的种类和数量, 以能够对各类乳制品中总砷污染状况更全面的了解, 为政府制定控制食品卫生安全措施、法规提供一定的理论依据。

参考文献

[1] 付倩, 宋利军, 刘瑞弘, 等. 微波消解-原子荧光光度法测定婴幼儿食品与乳及乳制品中的汞和砷[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 10(27): 1393-1395.
Fu Q, Song LJ, Liu RH, et al. Determination of mercury and arsenic in infant food, milk and dairy products by microwave digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2017, 10(27): 1393-1395.

[2] 维亚璇, 杨坤, 李宏, 等. 利用原子荧光光谱法测定生鲜乳中总砷的方法探讨[J]. 中国奶牛, 2017, 2: 42-45.
Luo YX, Yang K, Li H, et al. Method for determination of total arsenic in fresh milk by using atomic fluorescence spectrometry [J]. China Dairy Cattle, 2017, 2: 42-45.

[3] 王枚博, 王欣美, 于建, 等. 石墨消解-微波消解法测定乳粉中总砷、总汞、铅和镉[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(3): 1057-1061.
Wang MB, Wang XM, Yu J, et al. Determination of total arsenic, total mercury, lead and cadmium in milk powder by graphite digestion-microwave digestion [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(3): 1057-1061.

[4] 孙金丽. 氧化物-原子荧光法测定食品中的总砷[J]. 科技资讯, 2010, 14(2): 246-247.
Sun JL. Oxide-atomic fluorescence determination of total arsenic in food [J]. Sci Technol Inf, 2010, 14(2): 246-247.

[5] 李文廷, 洪雪花, 欧利华, 等. 优化的湿法消解-氢化物原子荧光光谱法测定海产品中总砷[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 27(2): 47-53.
Li WT, Hong XH, Ou LH, et al. Determination of total arsenic in seafood by optimized wet digestion-hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2010, 27(2): 47-53.

[6] Huang ZY, Zhuang ZX, Wang XR, et al. Preparation and characterization of radix salvia reference material for heavy metals under GAP control [J]. China J Chin Mater Med, 2003, 28(9): 808-811.

[7] 陈宇鸿, 沈仁富. 原子荧光光谱法测定酱油中的砷[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(1): 86-87.
Chen ZH, Shen RF. Atomic fluorescence spectrometry determination of arsenic in soy sauce [J]. Chin J Health Lab Technol, 2010, 20(1): 86-87.

[8] 陈忆文, 袁惠娟, 柯英俊. 氢化物发生-原子吸收光谱法测定大米中微量砷[J]. 理化检验: 化学分册, 2004, 40(11): 678-679.
Chen YW, Yuan HJ, Ke YJ. Hydride-atomic absorption spectrometry determination of trace arsenic in rice [J]. Phys Test Chem Anal Part B

- (Chem Anal), 2004, 40(11): 678–679.
- [9] 陈新焕, 袁智能, 黄志强, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定罐头食品中微量砷[J]. 理化检验: 化学分册, 2002, 38(3): 139–141.
- Chen XH, Yuan ZN, Huang ZQ, *et al.* Hydride-atomic fluorescence spectrometry determination of trace arsenic in canned food [J]. Phys Test Chem Anal Part B (Chem Anal), 2002, 38(3): 139–141.
- [10] 焦萍, 赵碧琳, 吕桂英. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定莲藕中的微量砷[J]. 广东化工, 2010, 37(204): 254–258.
- Jiao P, Zhao BL, Lv GY. Hydride-atomic fluorescence spectrometry determination of trace arsenic in lotus root [J]. Guangdong Chem Ind, 2010, 37(204): 254–258.
- [11] 许春向. 现代卫生化学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000.
- Xu CX. Modern sanitary chemistry [M]. Beijing: People's Med Publishing House, 2000.
- [12] 李静娜, 梁高道, 吴珩. 双道原子荧光光谱法同时测定食品中的砷和汞[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(1): 51–52.
- Li JN, Liang GD, Wu H. Dual channel atomic fluorescence spectrometry determination of arsenic and mercury in food at the same time [J]. Chin J Health Lab Technol, 2001, 11(1): 51–52.
- [13] 覃玲, 罗光毅, 陈海珍. 微波消解-双道原子荧光光谱法同时测定水产品中砷和汞[J]. 微量元素与健康研究, 2009, 26(1): 48–49.
- Tan L, Luo GY, Chen HZ. Microwave digestion-dual channel atomic fluorescence spectrometry determination of arsenic and mercury in aquatic products at the same time [J]. Stud Trace Elem Health, 2009, 26(1): 48–49.
- [14] GB 5009.11-2014 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定[S].
- GB 5009.11-2014 National food safety standard-Determination of total arsenic and inorganic arsenic in foods [S].
- [15] GB 2762-2012 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
- GB 2762-2012 National food safety standard- Limit of pollutants in foods [S].

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介

刘晓松, 主任技师, 主要研究方向食品安全风险监测和水质安全风险监测。
E-mail: 806682551@qq.com

梁志坚, 主任技师, 主要研究方向为食品和饮用水中金属污染物。
E-mail: 1262417332@qq.com