

市售婴幼儿辅助食品中砷、汞污染情况的调查与分析

刘秀红^{1,2*}, 罗秋红¹, 马文天¹, 祝爱艳¹, 姜文婷¹

(1. 江西出入境检验检疫局检验检疫综合中心, 南昌 330038; 2. 江西科技师范大学化学化工学院, 南昌 330096)

摘要: 目的 调查国内市售多个品牌的婴幼儿辅助食品中砷、汞的污染状况以及6种砷形态和2种汞形态含量, 分析婴幼儿食用市售婴幼儿辅食时砷、汞污染暴露的风险。**方法** 采集国内市场39个品牌的138个婴幼儿辅助食品样品, 总砷和总汞采用电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma source mass spectrometer, ICP-MS)进行分析, 采用Hamilton PRP-X100阴离子分析柱和Agilent Eclipse plus C₁₈色谱柱分别分离砷形态和汞形态, 流动相分别为25 mmol/L磷酸二氢铵水溶液:乙醇=99:1(V:V)(pH=8.0, 氨水调节)和0.1% L-半胱氨酸-10 mmol/L乙酸铵水溶液:甲醇=95:5(V:V), 高效液相色谱串联电感耦合等离子体质谱仪分析。**结果** 138个样品中的总砷和总汞最高浓度值分别高达4250.9和695.7 μg/kg, 其中12个样品中的总汞含量超标, 不合格率达到8.7%; 所有样品中的砷胆碱(arsenocholine, AsC)、一甲基砷(methyl arsenic, MMA)和乙基汞均低于检出限; 砷甜菜碱(arsenic betaine, AsB)、三价砷、二甲基砷(dimethylarsine, DMA)、五价砷和甲基汞的检出样品个数分别为25、68、36、135和48个; 所有样品的无机砷含量均未超标, 最高值为174.9 μg/kg。**结论** 市售婴幼儿辅助食品中的砷、汞存在一定程度的污染, 应引起相关部门的重视。

关键词: 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法; 婴幼儿; 辅食; 砷形态; 汞形态; 总砷; 总汞

Investigation and analysis of arsenic and mercury pollution in supplementary foods for infant and young children

LIU Xiu-Hong^{1,2*}, LUO Qiu-Hong¹, MA Wen-Tian¹, ZHU Ai-Yan¹, JIANG Wen-Ting¹

(1. Comprehensive Technology Center of Jiangxi Entry and Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanchang 330038, China; 2. College of Chemistry Engineering, Jiangxi Science & Technology Normal University, Nanchang 330096, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the pollution status of arsenic and mercury in 6 kinds of infant food supplements and the content of 6 kinds of arsenic and 2 kinds of mercury in domestic market, in order to analyze the risk of exposure to arsenic and mercury pollution in infants and young children. **Methods** A total of 138 samples including 39 brands in domestic market were collected and analyzed. The total arsenic and mercury content were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). The arsenic species and mercury species were separated by Hamilton PRP-X100 and Agilent Eclipse plus C₁₈, respectively, with the mobile phase of 25 mmol/L aqueous solution of ammonium dihydrogen phosphate aqueous solution:ethanol=99:1(V:V) (pH=8.0, ammonium

基金项目: 江西省青年科学基金资助项目(20161BAB213096)

Fund: Supported by the Jiangxi Province Science Foundation for Youths (20161BAB213096)

*通讯作者: 刘秀红, 高级工程师, 博士, 主要研究方向为食品和工业品检测技术开发。E-mail: xiuhong0627@163.com

*Corresponding author: LIU Xiu-Hong, Senior Engineer, Ph.D, Comprehensive Technology Center of Jiangxi Entry and Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanchang 330038, China. E-mail: xiuhong0627@163.com

solution adjustment) and 0.1% *L*-cysteine-10 mmol/L aqueous ammonium acetate solution:methanol=95:5(V:V), which were analyzed by high performance liquid chromatography coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. **Results** The maximum concentrations of total arsenic and total mercury were respectively 4250.9 and 695.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ among 138 samples, while the concentration of total mercury in 12 samples exceeded the limit, and the unqualified rate was 8.7%. The content of arsenocholine (AsC), methyl arsenic (MMA) and ethyl mercury were below the limits of detection in all samples; 25, 68, 36, 135, and 48 samples were detected arsenic betaine (AsB), trivalent arsenic, dimethylarsine (DMA), pentavalent arsenic, and methylmercury, respectively. The inorganic arsenic (sum of trivalent arsenic and pentavalent) content of all samples did not exceed the standard, and the highest concentration was 174.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$. **Conclusion** Arsenic and mercury in commercially available infant foods have a certain degree of pollution, which should be paid attention to by relevant departments.

KEY WORDS: high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry; infant and young children; supplementary foods; arsenic species; mercury species; total arsenic; total mercury

1 引言

人类环境中砷和汞暴露主要来源于土壤、水和食品。食品中的砷和汞主要以不同形态化合物的形式存在^[1]。砷形态分为无机砷和有机砷,无机砷包括三价砷(As^{3+})和五价砷(As^{5+}),被列为一类致癌物,有机砷包括一甲基砷(methyl arsenic, MMA)、二甲基砷(dimethylarsine, DMA)、砷甜菜碱(arsenic betaine, AsB)、砷胆碱(arsenocholine, AsC)和砷糖等。无机砷的代谢是由五价砷逐渐降解为三价砷,然后进一步甲基化并以甲基化代谢产物如 MMA 和 DMA 的形式排出体外。尽管过去曾认为无机砷甲基化是降低人体中砷毒性的代谢方式,但至今仍未能完全清楚,且部分研究者甚至认为 MMA 和 DMA 对巯基化合物和细胞蛋白质具有高亲和力,其毒性比无机砷更强^[2]。2017年10月27日,世界卫生组织国际癌症研究机构^[3]将砷甜菜碱和不能代谢的其他有机砷化合物列入3类致癌物清单中。食品中的汞元素主要以金属汞(Hg^0)、无机汞(Hg^{2+})和有机汞(甲基汞、乙基汞、二甲基汞和苯基汞)的形态存在。不同的汞形态毒性不同,有机汞的毒性更强,其中甲基汞(MeHg)和乙基汞(EtHg)均为脂溶性,容易被生物体吸收,并通过食物链富集最终进入人体,代谢周期长,即使剂量很少也可累积致毒,尤其是甲基汞,会对人体中枢神经系统造成不可逆的损伤^[4,5]。

我国食品安全国家标准^[6-8]针对婴幼儿辅助食品中的砷和汞含量均制定了限量标准,其中针对婴幼儿罐装辅助食品中总汞的限量为 $\leq 0.02 \text{ mg}/\text{kg}$,暂未对不同汞形态制订限量标准,也未对婴幼儿谷物辅助食品中汞制订限量标准;婴幼儿谷类辅助食品(添加藻类的产品除外)中无机砷 $\leq 0.2 \text{ mg}/\text{kg}$,婴幼儿谷类辅助食品(添加藻类的产品)中无机砷 $\leq 0.3 \text{ mg}/\text{kg}$ 、婴幼儿罐装辅助食品(以水产及动物肝脏为原料的产品除外)中无机砷 $\leq 0.1 \text{ mg}/\text{kg}$ 、婴幼儿罐装辅助食品(以水产及动物肝脏为原料的产品)中无机砷 $\leq 0.3 \text{ mg}/\text{kg}$ 。

鉴于不同形态砷、汞化合物所产生的毒性不同,以及婴幼儿这一特殊群体在生长发育中因需要添加各种不同的谷物类食品和罐装食品使得他们暴露在砷、汞污染的风险较高^[9,10],例如早在2008年,Mecharg等^[11]就发现婴幼儿食用的宝宝米中存在无机砷含量超标现象。2013年Juskelis等^[12]采用电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS)对美国地区的31个婴儿食用的大米谷物中的4种砷形态化合物进行研究,发现有机和传统大米谷物中的无机砷含量无显著差异,复合大米谷物中的无机砷含量最低,大米谷物中存在的主要有机砷物质是DMA,而MMA未检出。Carbonell-Barrachina等^[10]采用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪(high performance liquid chromatograph-inductively coupled plasma mass spectrometer, HPLC-ICP-MS)对西班牙、美国等国家的婴儿谷类食品中的无机砷含量进行了研究,发现无麸质的大米粉中的无机砷含量远高于其他含麸质的谷物食品,存在导致婴幼儿乳糜泻疾病的高风险。之前国内外的研究主要针对婴幼儿谷物食品中的无机砷含量,对其他砷形态物质和其他婴幼儿食品的研究较少,且对此类食品中的汞形态物质的分析也较少,也暂未见对中国市场的不同婴幼儿辅食种类中不同砷、汞形态物质含量以及总砷、总汞的系统分析研究。因此,本研究拟对国内市场上多个品牌的婴幼儿辅助食品中的砷、汞形态物质、总砷和总汞含量进行检测和系统的分析,一方面识别其中所存在的风险,另一方面对今后国家标准中砷、汞限量的修订具有一定的参考价值。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Agilent 7700 电感耦合等离子体质谱仪、Agilent 1260 型高效液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司); Milli-Q 超纯水处理系统(美国 Millipore 公司); FE20 pH 计、PL303 电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); DFT-100A 手提式万能高

速粉碎机(杭州聚同电子有限公司); 5430R 台式冷冻离心机(德国艾本德公司); KQ-400DE 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); MARS6-Xpress 高压微波消解器(美国 CEM 公司)。

甲醇(色谱纯, 德国 Merck 公司); 磷酸二氢铵(优级纯, 国药集团); 乙醇(色谱纯)、L-半胱氨酸(纯度 $\geq 99\%$, 成都西亚试剂有限责任公司); 乙酸铵(优级纯, 上海麦克林生化科技有限公司); 硝酸、盐酸(优级纯, 江西晶锐公司); 砷胆碱[(28.0 \pm 1.1) $\mu\text{g/g}$]、砷甜菜碱[(38.8 \pm 1.1) $\mu\text{g/g}$]、一甲基砷[(25.1 \pm 0.8) $\mu\text{g/g}$]以及二甲基砷[(52.9 \pm 1.8) $\mu\text{g/g}$]共 4 种形态标准品(中国计量科学研究院); 三价砷[(75.7 \pm 1.2) $\mu\text{g/g}$]、五价砷(1000 mg/L)、氯化甲基汞(1000 mg/L)和氯化乙基汞(1000 mg/L)(上海安谱实验科技股份有限公司); 实物标样[GBW(E)100349]、无机砷(190 \pm 30) $\mu\text{g/kg}$ 、总砷(250 \pm 30) $\mu\text{g/kg}$ 、总汞(5.0 \pm 1.0) $\mu\text{g/kg}$ (钢研纳克检测技术有限公司)。

本实验所测试样品均随机购买于大型超市和正规电商超市。

2.2 仪器工作条件

2.2.1 高效液相色谱条件

砷形态分析: Hamilton PRP-X100 阴离子分析柱(250 mm \times 4.1 mm, 10 μm); 柱温 25 $^{\circ}\text{C}$; 流速 1.0 mL/min; 进样量 50 μL 。流动相: 25 mmol/L 磷酸二氢铵水溶液:乙醇=99:1(V:V)(pH=8.0, 氨水调节), 等度洗脱。

汞形态分析: Agilent Eclipse plus C₁₈ 色谱柱(150 mm \times 4.6 mm, 5 μm); 柱温 25 $^{\circ}\text{C}$; 流速 1.0 mL/min; 进样量 50 μL 。流动相: 0.1% L-半胱氨酸-10 mmol/L 乙酸铵水溶液:甲醇=95:5(V:V), 等度洗脱。

2.2.2 电感耦合等离子体质谱仪条件

射频功率 1550 W; 同心雾化器; 采样深度 8.0 mm; 载气流量 0.75 L/min, 辅助气流量 0.4 L/min, 碰撞气流速 4.2 L/min, 等离子体气流量 15.0 L/min; 砷形态检测质量数(m/z) 75, 汞形态检测质量数(m/z) 202。

2.3 样品前处理

6 种砷形态物质的提取: 称取混匀或粉碎的样品 0.5 g (精确至 0.001 g)于 50 mL 离心管中, 加入 25%甲醇-水溶液 10 mL, 混匀后超声 2 h, 放入冷冻离心机中以 8000 r/min 的速度离心 10 min, 取上清液过 0.22 μm 滤膜待用。

2 种汞形态物质的提取: 称取混匀或粉碎的样品 0.5 g (精确至 0.001 g)于 50 mL 离心管中, 加入 0.1% L-半胱氨酸:10 mmol/L 的乙酸铵水溶液(pH=7, 氨水调节)10 mL, 混匀后超声 1 h, 放入冷冻离心机中以 8000 r/min 的速度离心 15 min, 取上清液过 0.22 μm 滤膜待用。

总砷提取: 采用 GB 5009.11-2014《食品安全国家标准食品中总砷及无机砷的测定》第一篇第一法^[13]。

总汞提取: 采用 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准食品中多元素的测定》第一法^[14]。

3 结果与分析

3.1 婴幼儿辅助食品中砷、汞的总体含量水平分析

本实验所测试的样品覆盖市场上 39 个知名品牌共 138 个样品, 其中包括 51 个婴幼儿米粉类样品(无其他添加 14 个、添加杂粮 9 个、添加果蔬 12 个、添加肉类 16 个), 40 个婴幼儿面条类样品(无其他添加 4 个、添加杂粮 2 个、添加果蔬 18 个、添加鸡蛋 3 个、添加猪肝 4 个、添加肉类 8 个、添加虾仁 1 个), 36 个肉松样品(猪肉松 15 个、牛肉松 6 个、鸡肉松 2 个、鱼肉松 13 个), 5 个肉泥样品(猪肉泥 1 个、牛肉泥 2 个、鱼肉泥 2 个)和 6 个果泥样品。

婴幼儿辅助食品中砷、汞的总体含量水平分析见表 1。所有样品中的 AsC、MMA 和乙基汞均低于检出限。25 个样品中检出 AsB, 最高值高达 3916.1 $\mu\text{g/kg}$, 其中 ≥ 500 $\mu\text{g/kg}$ 的共有 5 个样品, 这 5 个样品均为金枪鱼肉松; 68 个样品中检出了三价砷, 浓度范围在 4.0~136.8 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 平均值为 39.5 $\mu\text{g/kg}$, 其中含量最高的样品为有机米粉; 36 个样品中检出含 DMA, 最高值为 418.6 $\mu\text{g/kg}$; 135 个样品中检出五价砷, 检出率为 98%, 浓度范围在 2.4~124.0 $\mu\text{g/kg}$ 之间。根据 GB 2762-2017^[6], 所有样品的无机砷含量均未超标; 138 个样品中无机砷含量 ≥ 100 $\mu\text{g/kg}$ 的样品共有 12 个, 其中 11 个为婴幼儿营养米粉, 1 个鱼肉松。样品中的无机砷虽然未超标, 但是部分样品的总砷含量高, 最高可达 4250.9 $\mu\text{g/kg}$, 138 个样品中的平均总砷含量水达到了 197.4 $\mu\text{g/kg}$ 。此外, 35%的样品中检出含甲基汞, 最高值高达 491.8 $\mu\text{g/kg}$, 其中甲基汞含量 ≥ 20 $\mu\text{g/kg}$ 的样品共有 11 个, 均为鱼肉松; 119 个样品中检出总汞, 平均水平为 21.6 $\mu\text{g/kg}$, 总汞含量 ≥ 20 $\mu\text{g/kg}$ 的样品共有 12 个, 均为鱼肉松, 最高浓度值为 695.7 $\mu\text{g/kg}$, 根据 GB 2762-2017, 婴幼儿罐装辅助食品中总汞 ≤ 0.02 mg/kg, 按照这一限量判定, 12 个样品超出总汞限量标准, 不合格率达到 8.7%。总体来说, 不同食品种类与不同污染物指标的富集程度有关。

3.2 不同类别婴幼儿辅助食品中砷、汞的含量水平分析

不同类别食品中砷、汞含量水平分析见表 2。本实验中采集的 51 个婴幼儿米粉样品包括原味米粉和添加了肉类、鱼类、蛋类和果蔬类等各种添加物的样品, 这些米粉的无机砷浓度值在 12.5~174.9 $\mu\text{g/kg}$ 范围(平均值 75.9 $\mu\text{g/kg}$), 总砷浓度值在 14.9~221.8 $\mu\text{g/kg}$ 范围(平均值 95.1 $\mu\text{g/kg}$), 较 Toni 等^[15]研究的 8 个来自西班牙市场中婴幼儿谷物类食品中的砷浓度值高出较多(无机砷 8.1~26.0 $\mu\text{g/kg}$ 、总砷 7.7~35.6 $\mu\text{g/kg}$), 主要是因为其选择的 8 个样品均为不含大米基质的样品, 而本研究中的米粉样品均为大米或小米基

质,对砷的富集能力更强,因此砷的浓度值也更高。无机砷是 51 个婴幼儿米粉中砷的主要存在形态。在这 51 个米粉中包含 7 个有机米粉,除 1 个样品之外,其余 6 个有机米粉中的无机砷浓度值在 97.7~174.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围(平均值 137.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、总砷浓度值在 126.0~221.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围(平均值 173.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$),在所有米粉样品中处于较高水平,与 D'Amato 等^[16]针对西班牙市场中的 91 个婴幼儿谷物类食品中的研究结果一致,即采取有机方式生产的婴幼儿谷物类米粉中的砷浓度值比采用传统方式更高,但由于本文选择的样品数量有限,尚不足以证实这一结论,今后还需抽取更多样品进行实验分析。51 个米粉样品中检出甲基汞和总汞的比例分别为 54.9%和 86.3%,但是含量水平较低,平均值分别为 1.5 和 1.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$,故婴幼儿食用时暴露在汞污染中的风险较小。

表 1 婴幼儿辅助食品中砷、汞的总体含量水平
Table 1 The content of arsenic and mercury in supplementary foods for infants and young children

污染物 指标	检出样品 数量/个	检出率 /%	最大值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出样品中污染指 标的平均值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
砷胆碱	0	0	$\leq\text{LOD}$	$\leq\text{LOD}$
砷甜菜碱	25	18	3916.1	516.2
三价砷	68	49	136.8	39.5
二甲基砷	36	26	418.6	44.0
一甲基砷	0	0	$\leq\text{LOD}$	$\leq\text{LOD}$
五价砷	135	98	124.0	23.9
甲基汞	48	35	491.8	39.8
乙基汞	0	0	$\leq\text{LOD}$	$\leq\text{LOD}$
总砷	138	100	4250.9	197.4
总汞	119	86	695.7	21.6

注: LOD(limit of detection)为检出限。

与米粉样品类似,研究中的 40 个婴幼儿面条样品也添加了各种不同的食材。从表 2 中可以看出面条样品中无机砷浓度最高值为 60.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (平均值 25.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$),比米粉样品中的无机砷含量低。其中 2 个面条样品检出较高含量的 DMA,分别为 84.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 333.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$,占对应样品中总砷的比例分别为 53%和 79%,可能与样品的性质有关,2 个样品均添加了紫菜,而紫菜类对砷的富集效应较强,且 90%以有机砷的形式存在^[17]。除这 2 个样品以外的另外 38 个样品中的总砷浓度最高值为 60.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (平均值 26.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$),比婴幼儿米粉中的总砷浓度值低。与婴幼儿米粉样品对比分析可发现婴幼儿食用面条食品时暴露在砷污染中的风险

要小得多,这是因为面条为非米基质,主要原料为小麦,属于旱地作物,而水稻在富水土壤条件下生长,无机砷具有较强的可溶性,易被农作物吸收,所以相比于小麦等旱地作物,水稻中的砷含量更高。所有面条样品均未检出甲基汞,总汞的检出率为 90%,其中最高值为 6.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,与米粉样品中的总汞含量水平相当。

样品中 41 个婴幼儿罐装辅助食品包括猪肉、牛肉、鸡肉和鱼类(主要为金枪鱼、鳕鱼和三文鱼)基质,其中包括 36 个肉松类样品(猪肉、牛肉、鸡肉基质 23 个样品,鱼类基质 13 个样品)和 5 个肉泥类样品(猪肉、牛肉基质 3 个样品,鱼类基质 2 个样品)。对于肉松类样品来说:除 1 个海苔猪肉松检出高浓度的 DMA(418.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$)之外,其余 22 个猪肉、牛肉和鸡肉基质样品中的无机砷和总砷浓度无显著差异,均未检出 AsB 和 DMA,三价砷和五价砷的含量也较低,无机砷浓度最高值为 68.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$;另外,23 个猪肉、牛肉和鸡肉基质样品中的甲基汞和总汞浓度也非常低,最高值分别为 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$;另外 13 个鱼类基质样品中均检出 AsB,浓度范围在 278.0~3916.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围之间,大部分检出 DMA,但浓度值不高;无机砷含量范围为 2.4~124.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$;值得注意的是,除 1 个样品外,其余 12 个样品中的总砷含量均较高,总砷浓度值范围在 463.8~4250.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,进一步分析其中不同砷形态物质含量可知这些样品中总砷的主要贡献来自于高含量的 AsB。虽然 AsB 不参与人体代谢,但是 AsB 和人不能代谢的其他有机砷化合物已被列入 3 类致癌物清单中,而且部分样品中的 AsB 的含量非常高,不能排除对婴幼儿这一特殊人群所产生的健康隐患,因此婴幼儿食用这一类食品需慎重。此外,这 13 个鱼类肉松样品中的甲基汞含量在 12.0~491.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,总汞含量在 14.2~695.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,也就是说,除 1 个深海鳕鱼松之外,其余 12 个鱼类肉松样品中的总汞含量均超过国家规定的 0.02 mg/kg 的限量要求,不合格率高达 92.3%,其中 3 个样品的总汞浓度值远超限量标准要求(分别为 695.7、605.8 和 510.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$),且这些样品中汞的主要存在形态为甲基汞,婴幼儿在食用这类样品时暴露在汞污染中的风险高。因此,在分析食品中的砷、汞含量时应结合总量和不同形态物质的分量进行系统分析才能作出准确的判断。对于肉泥类样品来说:5 个肉泥类样品均检出五价砷,含量均较低;其中 2 个鱼类肉泥样品检出较高含量的 AsB,但比鱼类肉松样品中的 AsB 浓度值低较多;且这 2 个样品均检出甲基汞和总汞,甲基汞含量分别为 1.1 和 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,总汞含量分别为 1.6 和 2.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

实验中的 6 个果泥样品只检出较低含量的五价砷(5.1~7.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$),且五价砷含量与总砷浓度值接近。其余 5 种砷形态和 2 种汞形态物质以及总汞均低于检出限,因此,婴幼儿食用这一类辅食时暴露在砷、汞污染中的可能性较小。

表 2 不同类别婴幼儿辅助食品中砷、汞含量水平
Table 2 The content of arsenic and mercury in different kinds of supplementary food for infants and young children

不同样品类别/样品量/个	污染物指标 ¹											
	砷胆碱	砷甜菜碱	三价砷	二甲基砷	一甲基砷	五价砷	无机砷(As ³⁺ 与As ⁵⁺ 之和)	甲基汞	乙基汞	总砷	总汞	
米粉类/51	最大值/(μg/kg)	≤LOD	105.5	136.8	55.1	≤LOD	57.2	174.9	3.7	≤LOD	221.8	3.8
	平均值/(μg/kg)	≤LOD	49.0	52.0	14.9	≤LOD	27.8	75.9	1.5	≤LOD	95.1	1.2
	检出量/个	0	5	47	22	0	51	51	28	0	51	44
	检出率/%	0	9.8	92.2	41.2	0	100	100	54.9	0	100	86.3
面条类/40	最大值/(μg/kg)	≤LOD	59.6	35.1	333.1	≤LOD	48.2	60.1	0	≤LOD	421.5	6.0
	平均值/(μg/kg)	≤LOD	36.2	14.5	141.7	≤LOD	20.8	25.2	0	≤LOD	39.7	0.4
	检出量/个	0	3	9	3	0	9	40	0	0	40	36
	检出率/%	0	7.5	22.5	7.5	0	22.5	100	0	0	100	90
肉松类/36	最大值/(μg/kg)	≤LOD	3916.1	17.9	418.6	≤LOD	124.0	124	491.8	≤LOD	4250.9	695.7
	平均值/(μg/kg)	≤LOD	878.0	13.1	73.8	≤LOD	23.9	27.2	109.6	≤LOD	566.9	73.5
	检出量/个	0	14	11	11	0	34	35	109.6	0	36	34
	检出率/%	0	38.9	30.6	30.6	0	94.4	97.2	304.4	0	100	94.4
肉泥类/5	最大值/(μg/kg)	≤LOD	231.8	≤LOD	≤LOD	≤LOD	29.0	29.0	2.03	≤LOD	238.2	2.4
	平均值/(μg/kg)	≤LOD	127.4	≤LOD	≤LOD	≤LOD	18.4	18.4	1.56	≤LOD	69.1	2
	检出量/个	0	2	0	0	0	5	5	2	0	5	2
	检出率/%	0	40	0	0	0	100	100	40	0	100	40
果泥类/6	最大值/(μg/kg)	≤LOD	≤LOD	≤LOD	≤LOD	≤LOD	7.1	7.1	≤LOD	≤LOD	7.1	0.1
	平均值/(μg/kg)	≤LOD	≤LOD	≤LOD	≤LOD	≤LOD	5.7	5.7	≤LOD	≤LOD	5.6	0.1
	检出量/个	0	0	0	0	0	6	6	0	0	6	1
	检出率/%	0	0	0	0	0	100	100	0	0	100	16.7

注: ¹ 污染物指标 AsC、AsB、As³⁺、DMA、MMA、As⁵⁺、MeHg、EiHg、总砷、总汞的检出限(LOD)分别为: 1.0、1.5、1.0、1.0、0.5、1.5、0.3、1.5、2.0和1.0 μg/kg。

4 结论与讨论

本研究针对目前市场上多个品牌多个种类的婴幼儿辅助食品中6种砷形态、2种汞形态、总砷和总汞含量进行检测。所有样品中的AsC、MMA和乙基汞均低于方法的检出限。婴幼儿食用果泥类辅食暴露在砷、汞污染中的风险最小,其次为婴幼儿面条类食品。由于婴幼儿米粉样品均为大米或者小米基质,对砷的富集能力更强,因此砷的浓度值也更高,虽然这类样品中的无机砷含量未超过食品安全国家标准的限量要求,但是无机砷是婴幼儿米粉样品中存在的主要砷形态,因此建议婴幼儿勿食用过量。值得注意的是,7个有机米粉中有6个有机米粉的无机砷浓度值和总砷浓度值在所有米粉样品中均处于较高水平。此外,这51个婴幼儿米粉样品中有33个样品检出甲基汞,但甲基汞和总汞浓度最高值均不超过4.0 μg/kg,婴幼儿在食用这类样品时暴露在汞污染中的风险较小。

对于研究中的41个婴幼儿罐装辅食来说,其中的26个猪肉、牛肉和鸡肉中的无机砷、总砷、甲基汞和总汞浓度均处于较低水平。虽然其余15个鱼类样品中无机砷含量也较低,但是这15个样品中均检出AsB和甲基汞,部分样品中不仅AsB含量较高(最高值达到3916.1 μg/kg),而且其中甲基汞浓度也较高(最高值达到491.8 μg/kg)。虽然AsB对人体健康的影响众说纷纭,但是AsB和人体不能代谢的其他有机砷化合物已被列入3类致癌物清单中,且部分样品中AsB浓度较高,建议该项目也应纳入国家标准的限量指标并设定一个合理的限量值。此外,13个鱼类肉松样品中有12个总汞浓度超出国家标准中的总汞限量要求,不合格率高达92.3%,占138个样品中的8.7%,汞污染情况不容乐观,应引起相关部门的重视。

参考文献

- [1] Devesa V, Vélez D, Montoro R. Effect of thermal treatments on arsenic species contents in food [J]. *Food Chem Toxicol*, 2008, 46(1): 1–8.
- [2] 尚德荣, 赵艳芳, 郭莹莹, 等. 食品中砷及砷化合物的食用安全性评价 [J]. *中国渔业质量与标准*, 2012, 2(4): 21–32.
Shang DR, Zhao YF, Guo YY, *et al.* Safety evaluation of arsenic and arsenic compounds in food [J]. *Chin Fish Qual Stand*, 2012, 2(4): 21–32.
- [3] 国家食品药品监督管理局. 世界卫生组织国际癌症研究机构致癌物清单. <http://samr.cfda.gov.cn/WS01/CL1991/215896.html>.
National food and drug supervision and administration. Carcinogen list of World Health Organization international agency for cancer Research. <http://samr.cfda.gov.cn/WS01/CL1991/215896.html>.
- [4] 王征, 游飞明, 邱秀玉, 等. HPLC-ICP-MS法测定水样中的甲基汞、乙基汞和无机汞 [J]. *福建分析测试*, 2009, 18(1): 28–31.
Wang Z, You FM, Qiu XY, *et al.* Simultaneous determination of the content of methyl mercury, ethyl mercury and inorganic mercury in water samples [J]. *Fujian Anal Test*, 2009, 18(1): 28–31.
- [5] 曹会兰. 汞的污染和危害 [J]. *陕西环境*, 2003, 10(1): 44–45.
Cao HL. The pollution and hazardous of mercury [J]. *Shaanxi Environ*, 2003, 10(1): 44–45.
- [6] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762-2017 National food safety standard-Limit of pollutants in food [S].
- [7] GB 10770-2010 食品安全国家标准 婴幼儿罐装辅助食品[S].
GB 10770-2010 National food safety standard-Canned complementary foods for infant and young children [S].
- [8] GB 10769-2010 食品安全国家标准 婴幼儿谷类辅助食品[S].
GB 10769-2010 National food safety standard-Cereal-based complementary foods for infant and young children [S].
- [9] Juskelis R, Li W, Nelson J, *et al.* Arsenic speciation in rice cereals for infants [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(45): 10670–10676.
- [10] Carbonell-Barrachina AA, Wu X, Ramirez-Gandolfo A, *et al.* Inorganic arsenic contents in rice-based infant foods from Spain, UK, China and USA [J]. *Environ Pollut*, 2012, (163): 77–83.
- [11] Meharg AA, Sun GX, Williams PN, *et al.* Inorganic arsenic levels in baby rice are of concern [J]. *Environ Pollut*, 2008, 152(3): 746–749.
- [12] Juskelis R, Li W, Nelson J, *et al.* Arsenic speciation in rice cereals for infants [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(45): 10670–10676.
- [13] GB 5009.11-2014 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定(第一篇第一法)[S].
GB 5009.11-2014 National food safety standard-Determination of total arsenic and inorganic arsenic in food (the first method in chapter one) [S].
- [14] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定(第一法)[S].
GB 5009.268-2016 National food safety standard-Determination of multi-elements in food (the first method) [S].
- [15] Toni LM, Josep C, Francesc C, *et al.* A need for determination of arsenic species at low levels in cereal-based food and infant cereals. Validation of a method by IC-ICPMS [J]. *Food Chem*, 2014, (147): 377–385.
- [16] D'Amato M, Aureli F, Ciardullo S, *et al.* Arsenic speciation in wheat and wheat products using ultrasound and microwave assisted extraction and anion exchange chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2011, 26(1): 207–213.
- [17] 尚德荣, 赵艳芳, 宁劲松, 等. 条斑紫菜在不同生长周期砷形态变化规律及其对砷的富集效应 [J]. *水产学报*, 2011, 35(10): 1519–1523.
Shang DR, Zhao YF, Ning JS, *et al.* The grow in the seaweed porphyra yezoensis and its relationship with the arsenic accumulation [J]. *J Fish China*, 2011, 35(10): 1519–1523.

(责任编辑: 苏笑芳)

作者简介



刘秀红, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品和工业品检测技术开发。
E-mail: xiuhong0627@163.com