

## 2 种方法测定婴幼儿配方食品中 8 种营养素的比较

宋才湖<sup>1</sup>, 吕宁<sup>1</sup>, 梁成珠<sup>1</sup>, 鲍蕾<sup>2</sup>, 魏帅<sup>2</sup>, 籍奇岩<sup>1</sup>, 肖晶<sup>3\*</sup>

[1. 青岛海关技术中心, 青岛 266002; 2. 雀巢研发(中国)有限公司雀巢食品安全研究院, 北京 100015;  
3. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100022]

**摘要: 目的** 对比火焰原子吸收光谱法(flame atomic absorption spectrometry, FAAS)和电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, ICP-OES)测定婴幼儿配方食品中 8 种营养素的的结果差异。**方法** 收集市售 21 种婴幼儿配方食品作为对比样品, 依据相关标准, 选择干法灰化法和微波消解法进行前处理, 分别采用 FAAS 和 ICP-OES 法检测样品中铜、锌、铁、钾、钠、钙、镁和锰元素含量, 利用统计软件计算 2 种方法间的系统偏差和比例偏差。**结果** 各元素的判定标准 $(max_{ref}-min_{ref})/max_{ref}>0.2$ , 分析 2 种方法是否在统计学意义上一致, 需分析方法间的系统偏差和比例偏差。检测铁元素时, 既不存在系统偏差, 也不存在比例偏差, 2 种检测方法没有显著差异, 认为结果具有一致性; 而其他元素, 包括铜、锌、钾、钠、钙、镁和锰元素, 结果差异均达到统计学显著水平。**结论** 因仪器原理、方法线性范围、样品消解前处理方法等方面的差异, 2 种方法在检测铜、锌、钾、钠、钙、镁和锰等 7 种元素时会得出不一致的检测结果, 建议进一步研究前处理方法对结果的影响, 并深入分析结果差异对标准实际应用的影响, 为检测方法修订和完善提供科学依据。

**关键词:** 营养素; 婴幼儿配方食品; 前处理; 火焰原子吸收光谱法; 电感耦合等离子体发射光谱法

### Comparison of determination of 8 nutrients in infant formula food by 2 methods

SONG Cai-Hu<sup>1</sup>, LV Ning<sup>1</sup>, LIANG Cheng-Zhu<sup>1</sup>, BAO Lei<sup>2</sup>, WEI Shuai<sup>2</sup>, JI Qi-Yan<sup>1</sup>, XIAO Jing<sup>3\*</sup>

[1. Qingdao Customs Technical Center, Qingdao 266002, China; 2. Nestlé Food Safety Institute, Nestlé R & D (China) Ltd, Beijing 100015, China; 3. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China]

**ABSTRACT: Objective** To compare the results of determination of 8 kinds of nutrients in infant formula food by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). **Methods** Total of 21 kinds of infant formula food sold in the market were collected as test samples. According to the relevant standards, FAAS and ICP-OES were used to detect the content of Cu, Zn, Fe, K, Na, Ca, Mg and Mn in the samples digested with dry ashing and microwave digestion, statistical software was applied to examine the systematic deviation and proportional deviation between the 2 methods, and the reasons for the differences were analyzed. **Results** The criteria of each element was  $(max_{ref}-min_{ref})/max_{ref}>0.2$ , for analyzing whether the 2 methods were consistent in statistical significance, and analyzing the systematic deviation and proportional deviation between the 2 methods. When iron element was detected, there was neither systematic deviation nor proportional deviation, and there was no significant difference between the 2 detection methods. It was

\*通讯作者: 肖晶, 研究员, 主要研究方向为食品安全检验方法标准。E-mail: xiaojing@cfsa.net.cn

\*Corresponding author: XIAO Jing, Professor, China National Center for Food Safety Risk Assessment, No.37 Guangqu Road, Chaoyang District, Beijing 100022, China. E-mail: xiaojing@cfsa.net.cn

considered that the results were consistent, and other elements, including copper, zinc, potassium, sodium, calcium, magnesium and manganese, showed statistically significant differences. **Conclusion** Due to the differences in instrument principle, linear range and sample digestion pretreatment method, the 2 methods get inconsistent detection results in the detection of seven elements, such as Cu, Zn, K, Na, Ca, Mg and Mn. It is suggested to further study the influence of sample digestion pretreatment on the results and the differences on the actual application of the standard, so as to provide scientific proof for method revision and completion.

**KEY WORDS:** nutrients; infant formula food; pretreatment; flame atomic absorption spectrometry; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry

## 1 引言

铜(Cu)、锌(Zn)、铁(Fe)、钾(K)、钠(Na)、钙(Ca)、镁(Mg)和锰(Mn)是人体必需的常微量元素,对生长发育、新陈代谢具有重要生理作用。而婴幼儿配方食品是除母乳外,婴幼儿的主要食物<sup>[1]</sup>。我国《食品安全法》规定<sup>[2]</sup>,婴幼儿配方食品中营养成分应符合相应食品安全国家标准(GB)的要求,并按指定方法进行检验。同一种元素的检测一般会存在几种不同的检测方法,且普遍适用于各类食品,对基质并无特殊要求,如火焰原子吸收光谱法(flame atomic absorption spectrometry, FAAS)和电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)。这可能会给检测结果带来差异,对食品安全监管和规范生产造成一定风险。

相比于 FAAS 法,ICP-OES 法具有多元素同时测定、线性范围较宽、干扰较小等优点<sup>[3]</sup>。前处理方法一般采用干法灰化或微波消解。干法灰化操作简单、试剂用量少、样品取样量大,缺点是耗时长;而微波消解过程较迅速、用酸少、取样量少、消解较完全、损失较少,因空间密闭,可避免外来污染和挥发性元素损失<sup>[4]</sup>。沈宁宇等<sup>[5]</sup>分析了有证标准物质中铅,张宗彩等<sup>[6]</sup>分析了肥料中 5 种元素,王小平等<sup>[7,8]</sup>分析了红豆中 23 种元素和大蒜中 20 种元素,这些研究表明, AAS 和 ICP-OES 法对部分元素和部分基质的检测结果有一定差异。婴幼儿配方食品的基质较为复杂,蛋白质、脂肪、糖类等多种营养物质的存在给元素的检测提出了较高要求,影响结果准确性。而目前未见关于婴幼儿配方食品中 FAAS 和 ICP-OES 法检测结果比较的系统研究。

基于婴幼儿配方食品的特殊性和复杂性,其营养成分的检测和评价显得十分重要。本研究采用 FAAS 法和 ICP-OES 法分别对婴幼儿配方食品中铜、锌、铁、钾、钠、钙、镁和锰等 8 种营养素进行检测,并对结果进行统计学分析,结合不同方法的仪器原理,以评估不同方法的差异性。对于存在显著差异的结果,研究分析其原因,并提出合理优化,以降低因结果不一致而带来安全监管和质量控制方面的风险。

## 2 材料与方法

### 2.1 实验材料

5100 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Agilent 公司); iCE 3500 原子吸收光谱仪(美国 Thermo 公司); MARS5 微波消解仪(美国 CEM 公司); PL203 电子天平(千分之一,瑞士梅特勒-托利多公司); 可调式电热炉(北京市永光明医疗仪器有限公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司)。

铜(Cu)、锌(Zn)、铁(Fe)、钾(K)、钠(Na)、钙(Ca)、镁(Mg)、锰(Mn)的标准溶液(浓度均为 1000 mg/L,国家钢铁研究院); 浓硝酸(优级纯, CNW 公司); 氧化镧、氯化铯(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。21 种婴幼儿配方食品(雀巢公司提供,包括 7 种婴儿配方食品、3 种较大婴儿配方食品、3 种幼儿配方食品和 8 种特殊医学用途婴儿配方食品); 有证标准物质 NIST1849a(美国 NIST)。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 前处理方法

婴幼儿配方食品中锌、铁、钾、钠、钙、镁元素含量较高,称取少量样品即可完成检测,故前处理方法选用微波消解法;而铜、锰元素含量较低,且样品中有机物含量较高,故前处理方法选择称样量较大、能彻底消解有机物的干法灰化法,具体参见表 1<sup>[9-16]</sup>。

##### (1)干法灰化法

准确称取试样 5.0 g(精确至 0.001 g)于坩锅中,在电热炉上微火炭化至无烟,置于 550 °C 马弗炉中灰化(测铜元素时,灰化时间为 3~4 h; 测锰元素时,灰化时间为 5~8 h),冷却。若灰化不彻底有黑色炭粒,冷却后滴加少许硝酸湿润,在电热炉上干燥后,继续灰化成白色灰烬,冷却至室温后取出,用硝酸溶液溶解,并用水定容至 50 mL,混匀备用。

##### (2)微波消解法

准确称取试样 0.2 g(精确至 0.001 g)于微波消解罐中,加入 5 mL 硝酸消解试样(120 °C 保持 5 min, 150 °C 保持 10 min, 180 °C 保持 20 min)。冷却后取出消解罐,将消化液转移至 50 mL 容量瓶中,用少量水洗涤消解罐 2~3 次,合并洗涤液于容量瓶中并用水定容至刻度。

### 2.2.2 仪器参考条件

本研究选择 FAAS 法和 ICP-OES 法检测样品。相比于 FAAS 法, 石墨炉原子吸收光谱法的灵敏度较高, 但复杂基质带来的干扰较严重, 且样品中待测元素含量水平非痕量, 故选择 FAAS 法。根据样品浓度和仪器状态, 仪器调至最佳。各元素选用波长见表 2。

### 2.2.3 数据分析

利用 Qstat 软件进行数据分析。Qstat 软件是雀巢 (Nestlé) 公司基于正态分布、方差分析等统计学原理开发的专用分析软件, 以评估不同方法的一致性, 与市面上通用的统计分析软件原理一致。

## 3 结果与分析

### 3.1 方法比较

#### 3.1.1 原理比较

FAAS 法是将待测元素在火焰原子化装置中转变为原子蒸气, 气态原子吸收特定波长的光辐射, 使原子中外层的电子从基态跃迁到激发态, 通过测定特征谱线因吸收而减弱的程度来判定该种元素原子的含量, 主要有光谱干扰、电离干扰、物理干扰及化学干扰<sup>[17]</sup>。

ICP-OES 法是利用电感耦合高频等离子体为激发光

源, 激发样品蒸发汽化, 离解或分解为原子状态, 并进一步电离成离子状态激发发光, 用光电器件检测光谱, 按所测得的光谱波长定性, 按发射光强度进行定量, 主要有进样系统稳定性、元素波长的选择、仪器的校正、光谱和背景的干扰等<sup>[3,18]</sup>。

与 FAAS 法相比, ICP-OES 法的线性范围较宽, 减少了因浓度而进行其他操作的影响; 可以同时测定多种元素, 操作简便; 仪器稳定性较好<sup>[3]</sup>。

#### 3.1.2 实验结果比较

本研究选取 21 种婴幼儿配方食品为实验样品, 分别用 2 种方法对其中的铜、锌、铁、钾、钠、钙、镁和锰元素进行检测。利用 Qstat 软件对数据进行分析: ICP-OES 法作为参考方法, FAAS 法作为替代方法, 由于样品浓度范围较宽, 各元素的判定标准  $(max_{ref}-min_{ref})/max_{ref}>0.2$ , 要分析 2 种方法是否在统计学意义上一致, 同时判断 2 种方法之间的系统偏差和比例偏差。比较结果见表 3。

分析结果表明: 检测铁元素时, 既不存在系统偏差, 也不存在比例偏差, 2 种检测方法没有显著差异, 认为结果具有一致性; 而其他元素, 包括铜、锌、钾、钠、钙、镁和锰元素, 结果差异均达到显著性水平。

表 1 不同元素相应标准号和选择用前处理方法  
Table 1 The standard number and sample digestion pretreatment

元素	FAAS 法		ICP-OES 法	
	标准	前处理方法	标准	前处理方法
Cu	GB 5009.13-2017 第二法	干法灰化法		干法灰化法
Zn	GB 5009.14-2017 第一法	微波消解法		微波消解法
Fe	GB 5009.90-2016 第一法	微波消解法		微波消解法
K、Na	GB 5009.91-2017 第一法	微波消解法	GB5009.268-2016 第二法	微波消解法
Ca	GB 5009.92-2016 第一法	微波消解法		微波消解法
Mg	GB 5009.241-2017 第一法	微波消解法		微波消解法
Mn	GB 5009.242-2017 第一法	干法灰化法		干法灰化法

表 2 不同方法中元素选定波长(nm)  
Table 2 The selected wavelength of elements in different methods (nm)

方法	Cu	Zn	Fe	K	Na	Ca	Mg	Mn
FAAS	324.8	213.9	248.3	766.5	589.0	422.7	285.2	279.5
ICP-OES	324.754	206.200	259.940	766.491	589.592	317.933	279.078	257.610

### 3.2 结果分析

利用 FAAS 法和 ICP-OES 法同时测定样品时,除铁元素结果没有显著差异外,铜、锌、钾、钠、钙、镁和锰元素结果差异均达到统计学显著水平。产生差异的原因可能有:(1)FAAS 与 ICP-OES 仪器原理不同而使测量结果产生偏差;(2)FAAS 法的线性范围较窄,婴幼儿配方食品中的钾、钠、钙等含量较高的元素在测定过程中需要更多的稀释倍数,过多的稀释操作容易引起测定结果的偏差,这与微波消解-FAAS 法检测有证标准物质 NIST1849a(乳粉)中钾、钠和钙元素的结果偏高的趋势一致,结果见表 4;(3)婴幼儿配方食品中的铜和锰元素含量较低,为使检测时浓度水平处于 FAAS 法的线性范围内,前处理方法选择了取样量较大的干法灰化,而使待测液中的钾、钠、钙等元素浓度处于异常高的水平,给测定带来干扰。同时,样品在非密闭的条件中加热,可能导致待测元素的损失和外来元素的污染,且高含量的元素容易在灰化炉中残留而导致样品间的交叉污染。为此,欧洲标准化委员会 2019 年发布 CEN/TC 275 决议<sup>[19]</sup>:撤销 BS EN 14082:2003,废除干法灰化-AAS 法检测食品中铅、钙、锌、铜、铁和铬元素。而微波消解-FAAS 法测定有证标准物质 NIST 1849a(乳粉)中铜、锰元素时,检测结果满足标准值要求[标准值分别为(19.78±0.26) mg/kg、(49.59±0.97) mg/kg],结果见表 4。

从现有分析结果看,有必要修订 GB 5009.13-2017《食

品安全国家标准食品中铜的测定》,明确在 FAAS 法测定婴幼儿配方食品时,前处理方法不应选择干法灰化;进一步研究干法灰化的前处理方法对 FAAS 法检测锌、铁等元素的影响,依据研究结果考虑调整相关标准的前处理方法;针对 FAAS 法线性范围较窄的特点,明确现有标准中适用 FAAS 方法测定样品的元素浓度范围,以避免因稀释或增大称样量等操作带来的偏差。

另一方面,2 种方法的结果存在统计学显著差异,并不表示差异不被接受。针对因分析方法造成的结果争议,国际食品法典委员会于 2009 年发布的参考指南<sup>[20]</sup>指出:若结果差异小于临界值 $\Delta$ ( $\Delta = \sqrt{U_1^2 + U_2^2}$ ), $U_1$  和  $U_2$  是 2 个结果的扩展不确定度,则表明差异是结果的不确定度造成的,结果差异是可以接受的。因此,2 种方法的结果差异性是否能被接受还待更深入研究。

## 4 结 论

本研究通过分析 FAAS 和 ICP-OES 法检测 21 种婴幼儿配方食品中 8 种营养元素的对比结果发现:除铁元素结果没有显著差异外,铜、锌、钾、钠、钙、镁和锰元素结果差异均达到统计学显著水平。建议进一步研究前处理方法对结果的影响,并深入分析结果差异性是否能被接受。必要时修订相关食品安全国家标准,避免方法差异带来的争议。

表 3 FAAS 和 ICP-OES 法检测分析结果  
Table 3 The analyzed results between FAAS and ICP-OES

元素	含量范围 (mg/kg)	系统偏差			比例偏差				
		中位数	标准差	95%一致性	95%一致性 (斜率)	95%一致性 (截距)	$R^2$	估计标准误差	剩余标准差
Cu	1.90~4.78	0.499	0.0949	不满意	不满意	满意	0.998	0.507	0.0377
Zn	37.4~63.3	2.48	0.782	不满足	满足	满足	0.985	2.59	0.800
Fe	46.2~97.7	-2.88	6.27	满足	满足	满足	0.853	6.77	6.38
K	3159~10166	-611	208	不满足	满足	满足	0.977	644	212
Na	1376~3047	174	36.9	不满足	满足	不满足	0.933	178	36.6
Ca	3171~7635	-585	118	不满足	不满足	满足	0.989	610	117
Mg	329.9~681.3	-70.8	24.3	不满足	满足	不满足	0.989	51.1	5.54
Mn	0.24~3.80	-0.069	0.263	满足	不满足	不满足	0.953	0.265	0.149

表 4 有证标准物质检测结果(mg/kg)  
Table 4 Results of CRM by FAAS and ICP-OES (mg/kg)

方法	Cu	Zn	Fe	K	Na	Ca	Mg	Mn
FAAS 法	19.92	151.2	165.3	9671	4723	5761	1553	49.63
ICP-OES 法	19.15	151.5	169.8	9425	4215	5598	1673	48.19

## 参考文献

- [1] 陈学武, 袁艳艳, 曹丽玲. ICP-MS 同时测定婴幼儿奶粉中 10 种微量金属元素[J]. 食品工业, 2015, 36(7): 289-291.  
Chen XW, Yuan YY, Cao LL. Determination of 10 trace metal elements in the infant milk powder by ICP-MS [J]. Food Ind, 2015, 36(7): 289-291.
- [2] 全国人民代表大会常务委员会. 中华人民共和国食品安全法(2018 年修正)[M]. 北京: 中国法制出版社, 2008.  
The Standing Committee of National People's Congress. Food safety law of the People's Republic of China (2018 amendment) [M]. Beijing: China Legal Publishing House, 2018.
- [3] 李光, 李春野, 宋黎军, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定奶粉中的 9 种元素[J]. 卫生研究, 2006, 35(2): 225-227.  
Li G, Li CY, Song LJ, *et al.* Analysis of nine kinds of elements contents in the milk powder by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. J Hyg Res, 2006, 35(2): 225-227.
- [4] 胡曙光, 苏祖俭, 黄伟雄. 食品中重金属元素痕量分析消解技术的进展与应用[J]. 食品安全质量学报, 2014, 5(5): 1270-1278.  
Hu SG, Su ZJ, Huang WX. Progress and application in the digestion technology of trace heavy metal elements determination in food [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(5): 1270-1278.
- [5] 沈宁宇, 于成卓, 李苗. AAS 法、ICP-MS 法以及 ICP-OES 法测定铅的比较[J]. 中国资源综合利用, 2015, 33(12): 25-27.  
Shen NN, Yu CZ, Li M. Comparison of lead determination by AAS, ICP-MS and ICP-OES [J]. China Resour Compr Util, 2015, 33(12): 25-27.
- [6] 张宗彩, 王洪富, 王家伟, 等. F-AAS 与 ICP-OES 测定复合肥料中铁、锰、锌、铜、钙、镁含量的对比试验[J]. 化肥工业, 2017, 44(4): 15-19.  
Zhang ZC, Wang HF, Wang JW, *et al.* Comparative experiment of determination of contents of iron, manganese, zinc, copper, calcium and magnesium in compound fertilizer by flame atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Fertil Health, 2017, 44(4): 15-19.
- [7] 王小平, 李静, 项苏留. ICP-OES, AAS 和 AFS 测定肝癌高发区红豆中 23 种矿物质元素含量[J]. 广东微量元素科学, 2010, (6): 31-38.  
Wang XP, Li J, Xiang SL. Determination of contents of 23 elements in red beans of high incidence area of liver cancer by ICP-OES, AAS and AFS [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2010, (6): 31-38.
- [8] 王小平, 项苏留. 微波消解-ICP-OES, AAS 和 AFS 测定大蒜不同部位 20 种元素含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, (10): 1907-1911.  
Wang XP, Xiang SL. Determination of contents of 20 elements in different parts of garlics by microwave digestion-ICP-OES, AAS and AFS [J]. Spectrosc Spect Anal, 2006, (10): 1907-1911.
- [9] GB 5009.13-2017 食品安全国家标准 食品中铜的测定[S].  
GB 5009.13-2017 National food safety standard-Determination of copper in foods [S].
- [10] GB 5009.14-2017 食品安全国家标准 食品中锌的测定[S].  
GB 5009.14-2017 National food safety standard-Determination of zinc in foods [S].
- [11] GB 5009.90-2016 食品安全国家标准 食品中铁的测定[S].  
GB 5009.90-2016 National food safety standard-Determination of iron in foods [S].
- [12] GB 5009.91-2017 食品安全国家标准 食品中钾、钠的测定[S].  
GB 5009.91-2017 National food safety standard-Determination of potassium, sodium in foods [S].
- [13] GB 5009.92-2016 食品安全国家标准 食品中钙的测定[S].  
GB 5009.92-2016 National food safety standard-Determination of calcium in foods [S].
- [14] GB 5009.241-2017 食品安全国家标准 食品中镁的测定[S].  
GB 5009.241-2017 National food safety standard-Determination of magnesium in foods [S].
- [15] GB 5009.242-2017 食品安全国家标准 食品中锰的测定[S].  
GB 5009.242-2017 National food safety standard-Determination of manganese in foods [S].
- [16] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].  
GB 5009.268-2016 National food safety standard-Determination of multi-element in foods [S].
- [17] 朱明华, 胡坪. 仪器分析(第四版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.  
Zhu MH, Hu P. Instrumental analysis (4<sup>th</sup> edition) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2008.
- [18] 张遴, 赵收创, 王昌钊, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定奶粉中钙铜铁钾镁锰钠锌和磷[J]. 理化检测-化学分册, 2007, 43(6): 465-467.  
Zhang L, Zhao SC, Wang CZ, *et al.* Simultaneous determination of Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Zn and P in the milk powder by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2007, 43(6): 465-467.
- [19] Georg S. Actions and decisions of the 29th meeting of CEN/TC 275 in Berlin on 3rd and 4th September [R]. 2019.
- [20] CAC/GL 70-2009 Guide for setting disputes over analytical (test) results [S].

(责任编辑: 张晓寒)

## 作者简介



宋才湖, 工程师, 硕士, 主要研究方向为食品安全检测与分析。

E-mail: schu519@126.com



肖晶, 研究员, 主要研究方向为食品安全检验方法标准。

E-mail: xiaojing@cfssa.net.cn