

石家庄市售液态牛奶和奶粉中重金属含量的检测及分析

马玲, 杨立学*, 冯佩, 何燕

(石家庄市疾病预防控制中心, 石家庄 050011)

摘要: **目的** 调查石家庄市售牛奶和奶粉中铅、镉、汞和砷等重金属的污染状况。**方法** 采用电感耦合等离子体质谱法对市售不同品牌的牛奶和奶粉中的污染物进行检测, 并依据 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》对牛奶中的铅、镉、汞和砷对公众健康危害风险度进行研究。**结果** 本研究共监测 61 份样品, 铅、镉、汞、砷总合格率为 100%。部分食品检出重金属, 铅、镉、汞、砷的检出率分别为 31.1%、7.69%、0% 和 0%。**结论** 目前石家庄市市售牛奶中重金属污染总体水平较低, 但部分牛奶和奶制品中仍有重金属检出, 应引起重视。应采取针对性措施, 补充完善相关标准, 加强监管力度, 以确保牛奶和奶粉的质量安全。

关键词: 牛奶; 奶粉; 重金属; 污染; 风险监测

Detection and analysis of heavy metals in liquid milk and milk powder sold in Shijiazhuang city

MA Ling, YANG Li-Xue*, FENG Pei, HE Yan

(Shijiazhuang Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050011, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the pollution of heavy metals such as lead, cadmium, mercury and arsenic in milk and milk powder sold in Shijiazhuang city. **Methods** The contaminants in milk and milk powder of different brands in the market were detected by inductively coupled plasma-mass spectrometry, and the risk factors of Pb, Cd, Hg and As in milk to public health were also studied according to GB 2762—2017 *National food safety standard-Limits of pollutants in food*. **Results** In this study, 61 samples were monitored, and the total qualified rate of lead, cadmium, mercury and arsenic was 100%. Heavy metals were detected in some foods, with the detection rates of lead, cadmium, mercury and arsenic being 31.1%, 7.69%, 0% and 0%, respectively. **Conclusion** At present, the overall level of heavy metal pollution in milk sold in Shijiazhuang city is low. However, some milk and dairy products still have heavy metal pollution, which should be paid attention to. In order to ensure the quality and safety of milk and milk powder, targeted measures should be taken to supplement and improve relevant standards and strengthen supervision.

KEY WORDS: milk; milk powder; heavy metal; contamination; risk monitoring

基金项目: 石家庄市科学技术研究与发展计划项目(171461883)

Fund: Supported by the Science and Technology Research and Development Project of Shijiazhuang (171461883)

*通信作者: 杨立学, 主任技师, 主要研究方向为食品污染物检测。E-mail: ylx123456@163.com.

*Corresponding author: YANG Li-Xue, Chief Technician, Physicochemical Study of Food Contaminants, Shijiazhuang Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050011, China. E-mail: ylx123456@163.com.

0 引言

随着科学技术的发展,人们生活水平得到了大幅度提高,健康饮食越来越受到人们的重视。牛奶作为人们的日常食物,为人类的健康和生长提供多种营养物质,成为了膳食中不可或缺的部分。但是近年来由于环境的污染,土壤和饮用水中重金属含量不断增加,通过食物链的传递和放大作用,环境中的重金属进入生物体内,不会被降解,而会富集到一定浓度,使得牛奶和奶制品中重金属污染不断增加,若长期食用重金属污染严重的牛奶以及奶制品,会对人体造成致命危害^[1-3]。重金属污染主要包括铅、镉、汞和砷等,铅对人体的危害主要表现为神经中毒,造成认知能力低下、智力水平降低^[4-6];镉通过食物被人体吸收后,可长期蓄积在肾、肝等器官,造成慢性损害^[7-8];汞及其化合物在自然界分布广泛,主要损害神经系统,引起语言和听觉障碍^[9-10];砷是一种类金属元素,它对健康的影响包括急、慢性毒性作用,可对酶和基因产生影响,增加对多种疾病的易感性^[10-14]。由此可见,重金属污染对人体健康造成损害严重,不利于人体健康发展,因此对牛奶和奶粉中的污染物进行严格检测是很有必要的。

为保障食品质量安全,了解石家庄市市售成人奶粉和牛奶中重金属(铅、镉、汞和砷)的污染情况,本研究对石家庄市不同品牌牛奶和奶粉中的污染物进行了检测,并针对牛奶中的铅、镉、汞和砷对公众健康危害的风险度进行探讨和研究,以期对牛奶和奶粉的安全监管提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

1.1.1 样品信息

在石家庄市各大超市和便民服务点等有代表性的场所随机采集部分奶粉和液态牛奶,包括13个品牌,分别为中老年、女士、学生和孕妇等奶粉和液态牛奶,共采集样品61件。

1.1.2 实验试剂

硝酸(优级纯,苏州晶锐化学有限公司);多元素混合标准溶液(色谱纯,加拿大SCP Science公司)。

1.1.3 实验仪器

电感耦合等离子质谱仪(美国PE公司);Milli-Q型超纯水机(美国密理博公司);AB204-E型十万分之一天平(瑞士Mettler Toledo公司);ETHOSONE微波消解仪(美国Milestone公司)。

1.2 实验方法

参考GB 2762—2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[15]中规定的标准操作程序采用电感耦合等离子质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry,

ICP-MS)进行牛奶和奶粉中铅、镉、汞和砷的含量检测。

1.2.1 样品前处理

称取固体干样0.2~0.5 g、湿样0.2~0.8 g(精确到0.001 g)或移取液体试样1~3 mL于微波消解罐中,加入8~10 mL硝酸,加盖放置1 h,旋紧罐盖,按照微波消解仪的标准操作步骤进行消解,冷却后取出,缓慢打开罐盖排气,将消解罐放在控温电热板,于100 °C加热赶酸20 min或超声脱气2~5 min后,将消化液转移至25 mL容量瓶中,用少量水分3次洗涤内罐,合并洗涤液定容至刻度,混匀备用,同时做试剂消化空白实验。

1.2.2 样品测定

待测元素所选的同位素及内标元素见表1,标准系列的配制为0、1、2、5、10、50、100、500 μg/L。将标准系列工作溶液分别注入电感耦合等离子质谱仪中,测定相应元素的信号响应值,以相应元素的浓度(μg/L)为横坐标,以相应元素与所选内标元素响应的比值-离子每秒计数值为纵坐标,绘制标准曲线。试样溶液注入电感耦合等离子质谱仪中,得到相应的信号响应比值,根据标准曲线计算待测液中相应元素的浓度。

表1 待测元素选择的同位素和内标元素

Table 1 Isotopes and internal standard elements selected for the elements to be tested

元素	Pb	Cd	Hg	As
同位素	206			
	207	111	200	75
	208	114	202	
内标	²⁰⁹ Bi	¹¹⁵ In	²⁰⁹ Bi	⁷² Ge

1.2.3 计算公式

公式(1)为被测量元素与有关影响量的数学模型,用来评定测量的不确定度计算。

$$X=(C-C_0) \times V / (m \times 1000) \times f \quad (1)$$

式中:

X—试样中待测元素含量,mg/kg或mg/L;

c—试样溶液中被测元素质量浓度,ng/mL;

c₀—试样空白液中被测元素质量浓度,ng/mL;

V—试样消化液定容体积,mL;

f—试样稀释倍数;

m—试样质量或体积,g或mL;

1.2.4 评价方法

参考GB 2762—2012^[15]进行污染现状评价。

2 结果与分析

2.1 检出限和线性回归方程

重复测定10次空白样品,以3倍信噪比的相对标准偏差计算4种金属仪器的检出限,以10倍信噪比计算6种金

属仪器的定量限,再乘以样品稀释系数即为方法的检出限与定量限,结果见表 2。由表 2 可以看出,4 种元素的标准曲线均具有良好的线性关系,其相关系数均在 0.9998 以上。

2.2 牛奶和奶粉中重金属含量的对比分析

本研究检测液态牛奶和奶粉中铅、镉、汞和砷,均未有超标现象,合格率均为 100%,具体检测结果见表 3。从表 3 中可以看出样品奶粉中铅的检出率要高于液态牛奶,其主要原因在于奶粉是液态奶的浓缩物,因此奶粉中铅和镉的含量高于液态奶。液态牛奶和奶粉中汞的含量均未检出。总体上说,样品液态牛奶和奶粉中都有微量重金属检

出,但合格率均达到 100%,显示石家庄市售牛奶和奶粉中重金属无明显污染。

2.3 准确度实验结果

为验证样品处理和实验方法的准确性及精密性,选取 1 份牛奶样品作为加标回收测定,分别按低、中、高 3 个浓度加入,按照微波消解法进行前处理,加标回收实验平行测定 7 次,经上述实验处理后测定加标回收率,结果显示各元素回收率为 89.5%~97.3%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.9%~3.0%,说明测定值与标准值吻合较好,方法准确可靠(表 4)。

表 2 各元素线性关系结果
Table 2 Results of the linear relationship between the elements

金属元素	线性回归方程	线性系数(r)	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
Cd	$Y=2.365 \times 10^3 X + 1.237 \times 10^2$	0.9998	0.0025	0.008
Hg	$Y=6.570 \times 10^3 X + 1.043 \times 10^3$	0.9999	0.0025	0.008
As	$Y=9.674 \times 10^2 X + 4.653 \times 10^3$	0.9999	0.0125	0.042
Pb	$Y=5.652 \times 10^4 X + 3.751 \times 10^4$	0.9998	0.0025	0.008

表 3 2 种样品中重金属含量的对比结果
Table 3 Comparison results of heavy metal content in 2 kinds of samples

样品种类	铅		镉		汞		砷	
	检测数值范围/(mg/kg)	检出率/%	检测数值范围/(mg/kg)	检出率/%	检测数值范围/(mg/kg)	检出率/%	检测数值范围/(mg/kg)	检出率/%
液态牛奶	<0.0025	0	<0.0025~0.0085	3.23	<0.0025	0	<0.0125	0
奶粉	<0.01~0.085	66.7	<0.0025	0	<0.0025	0	<0.0125	0

表 4 加标回收结果
Table 4 Recovery results

元素	加标前测定值/(mg/kg)	加标量/ μg	加标后测定值/(mg/kg)	回收率/%	RSD/%
Cd	0.017	0.015	0.0225	95.7	0.9
		0.03	0.0371	96.4	2.3
		0.05	0.0568	97.1	2.1
Pb	0.020	0.015	0.0230	92.0	3.0
		0.03	0.0370	92.5	1.8
		0.05	0.0560	93.3	2.0
Hg	0.008	0.015	0.0170	89.5	2.2
		0.03	0.0310	91.2	2.0
		0.05	0.0510	94.4	1.5
As	0.013	0.015	0.0200	93.0	1.1
		0.03	0.0341	93.4	2.4
		0.05	0.0550	97.3	1.4

2.4 牛奶和奶粉中重金属铅的污染情况

样品中铅含量范围为 < 0.0025~0.085 mg/kg, 检出率为 31.1%, 除牛奶外, 其他不同种类的奶粉中均有铅检出, 其中含量最高的是营养奶粉, 达到 0.0085 mg/kg, 平均含量较高的是营养奶粉和女士奶粉, 分别为 0.039 mg/kg 和 0.036 mg/kg。所检食品铅含量均符合国家标准, 超标率为 0(表 5)。

2.5 牛奶和奶粉中重金属镉的污染情况

由表 6 可以看出 2 种样品中镉的含量范围为 <0.0025~0.0085 mg/kg, 除液态纯牛奶外, 其他早餐奶、高钙奶、调和奶和奶粉全部合格。其中纯牛奶中只有 1 份检出, 且检出率为 7.69%, 污染度较低, 但是目前奶制品中镉的限量无国家标准, 所以无法判断合格率。镉对人类的危害具有蓄积性, 在人体的半衰期长达 10~35 年, 国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer,

IARC)将其列为强致癌物质, 长期暴露可导致以肾小管损伤为主的肾功能损害和骨损害^[7-8]。因此, 重金属镉的污染应该引起人们的高度重视, 对其污染和监测作为污染物风险检测的重点对象, 以便在源头上加强管理和预防, 同时建议国家尽快完善对牛奶和奶制品中镉的相关标准, 确保牛奶和奶制品的质量安全。

2.6 牛奶和奶粉中重金属汞的污染情况

液态牛奶和奶粉中重金属汞未检出, 合格率达到 100%。由表 7 可以得出, 食品中汞的污染度较低, 说明随着我国污染物风险监测的完善, 促进液态牛奶和奶粉的监管, 保障了食品质量的提高。但是至今我国对奶粉中重金属汞的污染物限量指标未制定明确标准, 不利于对乳制品生产企业的监管, 有必要制定出相应标准, 防止乳品安全问题。

表 5 样品中重金属铅的含量分析
Table 5 Content analysis of heavy metal lead in samples

品种	份数	含量范围/(mg/kg)	平均量/(mg/kg)	检出数/份	合格率/%	国标限量/(mg/kg)
纯牛奶	13	<0.0025	<0.0025	0	100	0.05
调和牛奶	7	<0.0025	<0.0025	0	100	0.05
早餐奶	4	<0.0025	<0.0025	0	100	0.05
高钙牛奶	7	<0.0025	<0.0025	0	100	0.05
营养奶粉	6	<0.01~0.085	0.0393	4	100	0.5
高铁奶粉	3	<0.01~0.059	0.0287	2	100	0.5
学生奶粉	5	<0.01~0.058	0.0252	4	100	0.5
中老年奶粉	11	<0.01~0.076	0.0250	5	100	0.5
女士奶粉	5	<0.01~0.068	0.0362	4	100	0.5

表 6 样品中重金属镉的含量分析
Table 6 Content analysis of heavy metal cadmium in samples

品种	份数	含量范围/(mg/kg)	平均量/(mg/kg)	检出数/份	检出率/%	合格率/%
纯牛奶	13	<0.0025~0.0085	<0.0025	1	7.69	-
调和牛奶	7	<0.0025	<0.0025	0	0	100
早餐奶	4	<0.0025	<0.0025	0	0	100
高钙牛奶	7	<0.0025	<0.0025	0	0	100
营养奶粉	6	<0.0025	<0.0025	0	0	100
高铁奶粉	3	<0.0025	<0.0025	0	0	100
学生奶粉	5	<0.0025	<0.0025	0	0	100
中老年奶粉	11	<0.0025	<0.0025	0	0	100
女士奶粉	5	<0.0025	<0.0025	0	0	100

2.7 牛奶和奶粉中重金属砷的污染情况

61份样品中砷的检出量为0,合格率为100%,属于污染程度最低的金属(表8)。说明石家庄市售牛奶和奶粉中砷污染状况相对较好,污染物风险监测的执行,保证了食品的安全质量。

3 结论

研究表明,石家庄市售牛奶和奶粉中铅、镉、汞和砷的平均值均低于最小检出限,按照现行国家标准判断合格率均为100%,但仍含有微量重金属元素,样品中的重

金属含量从高到低为: $Pb > Cd > As = Hg$ 。由结果可知,奶粉和牛奶中铅污染主要发生在成人奶粉中,虽然合格率达到100%但是仍然含有微量的重金属,和镉、汞、砷污染程度相比,污染较严重,主要是由于工厂中食品加工带来的污染,虽然含量未超标但其污染程度也应引起重视。镉污染程度和城市发展水平高度相关,液态纯牛奶中检测出1份,含量为0.0085 mg/kg,污染程度相对较低。液态牛奶和奶粉中汞和砷的含量最低,检出率为0%,污染程度最低。牛奶和奶粉中重金属污染物的风险评估不但可以引导奶制品的安全消费,还可以促进奶制品产业发展,对提高我国奶制品质量的大幅度提升具有重要意义。

表7 样品中重金属汞的含量分析
Table 7 Content analysis of heavy metal mercury in samples

品种	份数	含量范围/(mg/kg)	平均量/(mg/kg)	检出数/份	检出率/%	限量/(mg/kg)
纯牛奶	13	<0.0025	<0.0025	0	0	0.01
调和牛奶	7	<0.0025	<0.0025	0	0	0.01
早餐奶	4	<0.0025	<0.0025	0	0	0.01
高钙牛奶	7	<0.0025	<0.0025	0	0	0.01
营养奶粉	6	<0.0025	<0.0025	0	0	-
高铁奶粉	3	<0.0025	<0.0025	0	0	-
学生奶粉	5	<0.0025	<0.0025	0	0	-
中老年奶粉	11	<0.0025	<0.0025	0	0	-
女士奶粉	5	<0.0025	<0.0025	0	0	-

表8 样品中重金属砷的含量分析
Table 8 Content analysis of heavy metal arsenic in samples

品种	份数	含量范围/(mg/kg)	平均量/(mg/kg)	检出数/份	检出率/%	合格率/%	限量/(mg/kg)
纯牛奶	13	<0.0125	<0.0125	0	0	100	0.1
调和牛奶	7	<0.0125	<0.0125	0	0	100	0.1
早餐奶	4	<0.0125	<0.0125	0	0	100	0.1
高钙牛奶	7	<0.0125	<0.0125	0	0	100	0.1
营养奶粉	6	<0.0125	<0.0025	0	0	100	0.5
高铁奶粉	3	<0.0125	<0.0125	0	0	100	0.5
学生奶粉	5	<0.0125	<0.0125	0	0	100	0.5
中老年奶粉	11	<0.0125	<0.0125	0	0	100	0.5
女士奶粉	5	<0.0125	<0.0125	0	0	100	0.5

参考文献

- [1] 张萍,何振宇,梁高道.牛奶中铅和镉对人体健康风险的评价[J].食品科学,2007,28(7):417-419.
ZHANG P, HE ZY, LIANG GD. Evaluation of lead and cadmium in milk on human health risk [J]. Food Sci, 2007, 28(7): 417-419.

- [2] 庞洁.乳制品中重金属的污染来源及相关安全问题的对策[J].中国食物与营养,2012,18(8):19-20.
PANG J. Pollution sources of heavy metals in dairy products and countermeasures of related safety problems [J]. Food Nutr China, 2012, 18(8): 19-20.

- [3] 初晓娜, 赵燕飞, 穆阿丽, 等. 湿法消解-石墨炉原子吸收光谱法测定牛奶中铅含量[J]. 理化检验-化学分册, 2012, 48(10): 1238-1239.
CHU XN, ZHAO YF, MU AL, *et al.* Determination of lead in milk by wet digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Phys Test Chem Anal (Part B: Chem Anal), 2012, 48(10): 1238-1239.
- [4] 张杰, 郑德生, 滕克强, 等. 175 件市售婴幼儿食品重金属铅检测情况分析[J]. 现代预防医学, 2014, 41(14): 2535-2536.
ZHANG J, ZHENG DS, TENG KQ, *et al.* Analysis on the detection of heavy metal lead in 175 commercial infant foods [J]. Mod Prev Med, 2014, 41(14): 2535-2536.
- [5] 郭松年, 徐驰. ICP-MS 法测定食用油中铅含量的不确定度分析[J]. 微量元素与健康研究, 2010, (76): 24-26.
GUO SN, XU C. Analysis of uncertainty in determination of lead content in edible oil by ICP-MS method [J]. Stud Trace Elem Health, 2010, (76): 24-26.
- [6] 何洁仪, 李迎月, 余超, 等. 2006—2011 年广州市禽畜肉中铅、镉污染状况分析[J]. 中国食品卫生, 2013, 25(1): 64-67.
HE JY, LI YY, YU C, *et al.* Analysis of pollution of lead and cadmium in livestock meat in Guangzhou from 2006 to 2011 [J]. Chin J Food Hyg, 2013, 25(1): 64-67.
- [7] 王灵秋, 董钧铭, 徐林, 等. 安顺市城郊零散蔬菜重金属含量分析及健康风险评估[J]. 现代预防医学, 2015, 42(8): 1408-1412.
WANG LQ, DONG JM, XU L, *et al.* Heavy metal content analysis and health risk assessment of scattered vegetables in the suburban of Anshun city [J]. Mod Prev Med, 2015, 42(8): 1408-1412.
- [8] 杨菲, 白卢哲, 梁春穗, 等. 2009 年广东省市售大米及其制品镉污染状况调查[J]. 中国食品卫生, 2011, 23(4): 358-362.
YANG F, BAI LX, LANG CS, *et al.* Investigation on cadmium pollution of rice and its products sold in Guangdong province in 2009 [J]. Chin J Food Hyg, 2011, 23(4): 358-362.
- [9] 范小飞, 周云, 虞建宏, 等. 南京市售婴幼儿食品中重金属污染状况的调查分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(8): 2708-2715.
FAN XF, ZHOU Y, YU JH, *et al.* Investigation and analysis on heavy metal pollution in infant food selling in Nanjing [J]. Chin J Health Lab Technol, 2014, 24(8): 2708-2715.
- [10] 刘婷婷, 蒲云霞, 王文瑞, 等. 2010—2011 年内蒙古地区食品中铅、镉、汞污染调查分析[J]. 中国食品卫生, 2013, 25(6): 548-551.
LIU TT, PU YX, WANG WR, *et al.* Investigation and analysis on the pollution of lead, cadmium and mercury in food in Inner Mongolia from 2010 to 2011 [J]. Chin J Food Hyg, 2013, 25(6): 548-551.
- [11] HAN GR, JANG CH. Detection of heavy-metal ions using liquid crystal droplet patterns modulated by interaction between negatively charged carboxylate and heavy-metal cations [J]. Talanta, 2014, 128: 44-50.
- [12] TRUCHET DM, BUZZI NS, NEGRO C, *et al.* Integrative assessment of the ecological risk of heavy metals in a South American estuary under human pressures [J]. Ecotox Environ Saf, 2021, 208: 111498-111508.
- [13] TÓTHA G, HERMANNB T, DA SILVA MR, *et al.* Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety [J]. Environ Int, 2016, (88): 299-309.
- [14] ZHENG SN, WANG Q, YUAN YZ, *et al.* Human health risk assessment of heavy metals in soil and food crops in the Pearl River Delta urban agglomeration of China [J]. Food Chem, 2020, 316: 126-213.
- [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 food [S].

(责任编辑: 张晓寒)

作者简介



马玲, 博士, 主管技师, 主要研究方向为食品污染监测。

E-mail: mamalin001@163.com



杨立学, 主任技师, 主要研究方向为食品污染物检测。

E-mail: ylx123456@163.com