

调查研究

我国部分地区市售液体乳中铅含量调查

马兰,赵馨,尚晓虹,赵云峰

(国家食品安全风险评估中心 卫生部食品安全风险评估重点实验室,北京 100021)

摘要:目的 采用石墨炉原子吸收光谱法对我国部分地区液体乳样品中铅进行检测及含量调查。方法 样品经微波消解后注入原子吸收分光光度计石墨炉中,电热原子化后吸收 283.3 nm 共振线,测得样品吸收值与标准系列比较定量。2013年6~8月采集全国15个省市的液体乳,对其铅含量进行调查。结果 全国15个省市的98份样品中铅的总检出率仅为20.4%(20/98),检出样品的铅含量在2.53~30.5 μg/kg之间,均低于铅限量标准,平均铅含量为2.43 μg/kg。结论 该样品量及区域范围内液体乳样品的测定结果显示,样品中铅含量普遍较低,但仍有一些样品检出微量的铅,仍需对液体乳的生产、储存和销售过程进行合理的全程控制,尽可能减低液体乳中的铅含量。

关键词:铅;石墨炉原子吸收光谱法;液体乳;食品污染物

中图分类号:R155; TS252.5; P618.42 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2015)02-0168-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2015.02.016

A survey of lead level in liquid milk in Chinese market

MA Lan, ZHAO Xin, SHANG Xiao-hong, ZHAO Yun-feng,

(Key Laboratory of Food Safety Risk Assessment of Ministry of Health, China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

Abstract: Objective To investigate the occurrence of lead in liquid milk in China. **Methods** Lead contents were measured using GFAAS method after digestion and the limit of detection (*LOD*) was 2.5 μg/kg. 98 samples were collected from 15 provinces of China in 2013. **Results** The results showed that only 20.4% of the samples contained detectable concentrations of lead ranging from 2.53 to 30.5 μg/kg with a mean level of 2.43 μg/kg, and all below the lead limit (50 μg/kg) of Chinese legislation. **Conclusion** Lead content in liquid milk in China was generally low, while the 75th and 95th percentile amounted up to 40% and 60% of the lead limit, which deserved attention. In order to reduce the lead level in liquid milk, it is necessary to improve the whole process including milk production, storage and sales process.

Key words: Lead; graphite furnace atomic absorption spectrometry; liquid milk; food contaminants

铅是环境中普遍存在的污染物,GB 2762—2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[1]规定了食品中铅的限量要求,其中生乳、巴氏杀菌乳、灭菌乳、发酵乳、调制乳中铅的限量标准为0.05 mg/kg,乳粉为0.5 mg/kg。国际食品法典委员会(CAC) Codex Stan 193—1995《国际食品法典食品及饲料中污染物和毒素通用标准》^[2]规定牛奶、加工乳制品中铅的限量标准为0.02 mg/kg。欧盟(EC) No 1881/2006《食品中某些污染物最大限量》^[3]规定生乳、热处理奶及乳制品原料奶中铅的限量标准为0.02 mg/kg。与CAC及欧盟相比,我国乳及其乳制品的铅限量较高,

尚存在下调的必要性。并且历年的国家食品安全风险监测结果表明:我国个别省市的个别液体乳类样品存在铅含量检测数据异常偏高的现象。因此,为了进一步了解我国液体乳类食品的铅污染水平,本文采集了我国部分市售巴氏杀菌乳、灭菌乳、调制乳样品,对其中铅的污染情况进行调查。

本文按照GB 5009.12—2010《食品中铅的测定》^[4]对样品进行检测,该方法具有干扰少、准确度高、操作简便、灵敏度高(火焰法可测mg/kg级,石墨炉法可测μg/kg级)、测定含量范围广,适于微量分析等优点^[5]。本文即采用石墨炉原子吸收光谱法对我国15个省市的98个液体乳样品进行测定,并分析讨论了检测结果,显示液体乳样品的铅含量均低于我国标准限量,但个别样品高于CAC和欧盟的标准限量,提示国家食品安全风险监测机构有必要进一步研究和讨论液体乳中铅含量的限量,为我国食品安全相关政策的制定提供依据。

收稿日期:2014-09-11

基金项目:食品加工过程安全性评价及危害物风险评估(2012CB720804)

作者简介:马兰 女 主管技师 研究方向为食品卫生检验

E-mail: malan@ cfsa. net. cn

通讯作者:尚晓虹 女 副研究员 研究方向为食品安全

E-mail: shangxh@ cfsa. net. cn

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品采集

2013年6~8月在北京(28份)、云南(8份)、黑龙江(5份)、河北(2份)、新疆(4份)、贵州(4份)、陕西(4份)、甘肃(7份)、内蒙古(4份)、湖南(8份)、宁夏(1份)、江苏(7份)、浙江(6份)、湖北(7份)、新疆兵团(3份)15个省市采集市售不同品牌、不同批次液体乳样品共98份。

1.1.2 主要试剂与仪器

原子吸收分光光度计(PE-AAnalyst-600,珀金埃尔默仪器有限公司)、铅空心阴极灯、微波消解仪(CEM-Mars5)、超高压聚四氟乙烯消解罐。

铅标准储备液(GBW08619,1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$,国家标准物中心)、奶粉标准参考物质(T07120,英国FAPAS)、奶粉标准参考物质(1549,美国NIST)、硝酸、磷酸二氢铵,试剂均为优级纯或优级以上纯度,试验用水为重蒸去离子水。

1.2 方法^[5]

1.2.1 样品前处理

称取2.0~3.0 g样品于消解罐中,加入6~8 ml硝酸,放入微波消解仪中消解,微波消解程序见表1。消解完成后自然冷却至室温,开盖赶酸,用水定容至10 ml,混匀备用。同时做试剂空白。

表1 微波消解程序

Table 1 Program of microwave digestion

功率/W	升温时间/min	控制温度/°C	恒温时间/min
1 200	10	105	10
1 200	10	140	10
1 200	10	170	10

1.2.2 标准溶液的配制

吸取一定量的铅标准溶液,用硝酸(0.5 mol/L)逐级稀释,分别配制浓度为10、20、30、40、50 ng/ml 的铅标准系列。

1.2.3 样品测定

分别取铅标准溶液和样品消化液于进样杯中,按所设仪器条件依次测定。波长283.3 nm,狭缝0.7 nm,灯电流8 mA,进样体积:铅标准溶液、样品消化液各20 μl ,基体改进剂(20 g/L磷酸二氢铵)5 μl ,计算峰面积。石墨炉升温程序见表2。

表2 石墨炉升温程序

Table 2 Temperature programming of praphite furnace

温度/°C	坡升时间/s	保留时间/s
110	10	20
130	10	20
800	20	20
1 700	0	4
2 450	1	3

1.2.4 样品中铅含量的计算方法

$$X = \frac{(C_1 - C_0) \times V}{m}$$

式中: X :样品中铅的含量, $\mu\text{g}/\text{kg}$; C_1 :测定样品消化液中铅含量, ng/ml ; C_0 :空白液中铅含量, ng/ml ; V :样品消化液定量总体积, ml ; m :样品质量或体积, g 。

2 结果与分析

2.1 检出限和定量限

根据国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)^[6]对检出限和定量限作出的规定,采用本方法在空白样品中加标,测定的吸光度值达到3倍信噪比时,对应的加标浓度为检出限;达到10倍信噪比时,对应的加标浓度为定量限。当称样量约为2.0 g时,检出限(LOD)为2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$;定量限(LOQ)7.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.2 试剂空白

试剂空白值分别为0.089 5、0.010 6和0.067 8 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。因为铅的检测是易污染、卫生限量低的痕量分析,空白值越低,准确度越高。为了使整个试验试剂空白值尽量低,所以要严格控制污染,消化溶剂及其他试剂和水要尽可能纯度高(铅基体要少),玻璃仪器要泡酸,其他设备也要尽可能的洁净。所用试剂应使用优级纯,水应使用蒸馏水再经离子交换树脂处理的水,必要时用全玻蒸馏器重新蒸馏。

2.3 质量控制

为了进一步验证此检验方法的准确度,每批次样品的检验中均带入两个不同铅含量浓度的参考物质作为质控样品,试验选择了分别购自NIST(1549)和FAPAS(T07120)以奶粉为基质的定值标准参考物质,用于评价测定结果的有效性。对其中的铅进行测定,所得参考物质NIST 1549测定值为0.020、0.019、0.021 mg/kg (标示值为0.019 mg/kg),FAPAS T07120测定值为144、142、127 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [标示值为144(82~205) $\mu\text{g}/\text{kg}$]。对两个不同浓度铅含量的标准参考物质进行分析,其数值表明了样品测定结果的有效性和可信度。

2.4 污染状况分析

全国15个省市98份液体乳样品按1.2方法分成3批进行测定,测定结果见表3。黑龙江、新疆、陕西、内蒙古、浙江、江苏、湖南、新疆兵团、宁夏、河北、贵州、甘肃、湖北13个省市的样品中均未检出铅($<2.50 \mu\text{g}/\text{kg}$);云南、北京2个省市共计20份样品中检出铅($>2.50 \mu\text{g}/\text{kg}$),铅含量在2.53~30.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,总检出率为20.4%(20/98),且其检出值均小于铅限量卫生标准($\leq 0.05 \text{mg}/\text{kg}$),超

表3 我国15个省市液体乳中铅含量测定结果
(以Pb计, $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 3 Lead content in liquid milk products collected from 15 provinces

样品来源	铅含量(检出数/样品数)
云南	2.53~2.59(2/8)
黑龙江	—(0/5)
河北	—(0/2)
新疆	—(0/4)
贵州	—(0/4)
陕西	—(0/4)
甘肃	—(0/7)
内蒙古	—(0/4)
浙江	—(0/6)
江苏	—(0/7)
湖南	—(0/8)
新疆兵团	—(0/3)
宁夏	—(0/1)
湖北	—(0/7)
北京	2.58~30.5(18/28)
合计	2.53~30.5(20/98)

注:括号内数据单位为份;—为检测值低于检出限

标率为零。

15个省市98份液体乳样品的铅含量平均值为 $2.43 \mu\text{g}/\text{kg}$, $P50$ 值为 $6.44 \mu\text{g}/\text{kg}$, 分别为限量值($0.05 \text{ mg}/\text{kg}$)的4.86%和12.88%, 表明液体乳中铅污染平均水平较低;而 $P95$ 值 $30.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和最大值 $30.5 \mu\text{g}/\text{kg}$, 约为限量值的60%, 对于这部分铅污染较高的样品, 应引起一定重视。

从样品来源进行分析:检测的液体乳样品分别从商场超市、食品商店、奶站和奶棚等不同采样场所进行采集, 样品数据分析见表4。其中从商场和超市共采集了87份样品, 19份样品中检出铅($>2.50 \mu\text{g}/\text{kg}$), 铅含量在 $2.58 \sim 30.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。食品商店共采集了6份样品, 1份样品中检出铅($>2.50 \mu\text{g}/\text{kg}$), 铅含量为 $2.53 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。其他5份样品分别来自陕西省的2个定点奶站和内蒙古包头市的3个奶棚采集, 样品中均未检出铅($<2.50 \mu\text{g}/\text{kg}$)。

表4 我国15个省市不同采样地点的液体乳样品中铅含量分析(以Pb计, $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 4 Lead contents in liquid milk samples from different sampling sites in 15 provinces of China

样品来源	铅含量(检出数/样品数)
商场、超市	2.58~30.5(19/87)
食品商店	2.53(1/6)
奶站、奶棚	—(0/5)

注:括号内数据单位为份;—为检测值低于检出限

3 结论

金属污染物是食品理化安全检验中的最常规项目, 同时也是污染物监测网中重点监测的项目, 针对近年来国家食品安全风险监测中发现的个别

省市的个别液体乳类样品中铅含量监测数值远远高于国家规定的铅限量卫生标准($\leq 0.05 \text{ mg}/\text{kg}$), 开展对全国性广泛的液体乳中铅含量调查工作意义重大。因此, 本次试验对全国15个省市98份样品进行检测, 采样场所包括当地商场超市、食品商店、奶站和奶棚等, 对全国部分地区液体乳中铅含量进行初步调查分析, 能够在一定程度上反映我国部分地区, 特别是我国主要的乳制品生产和消费地区的铅含量现状, 从而为食品中化学污染物及有害物质隐患排查的做好质量保证工作。

试验样品量及区域范围内液体乳样品的测定结果显示, 样品中铅含量普遍较低, 检出值均小于铅限量卫生标准($\leq 0.05 \text{ mg}/\text{kg}$), 超标率为零。但仍有一些样品检出微量的铅, 总检出率仅为20.4%。但在监测网中发现个别省市的个别液体乳类样品中铅含量数值高于国家标准的问题, 应从两方面考虑, 一是继续全面加强实验室的质量控制工作, 提高检测水平, 使之更加规范化、严谨化, 保证数据的准确性和可靠性;二是应重视采用过程控制的方式, 从源头控制食品中铅的污染, 如土壤治理、控制工业污染源、严格农兽药的合理使用。建议参照法典标准制定相应污染物的生产规范, 如CAC/RCP 49—2001《降低食品中化学品污染的源头控制措施操作规范》^[7], CAC/RCP 56—2004《预防和降低食品中铅污染的操作规范》^[8], 尽可能减低液体乳中的铅含量。

由于液体乳尤其是巴氏杀菌乳储存及运输存在一定难度, 部分地区未能进行样品采集, 没有涵盖在本次调查范围内。但国家食品安全风险监测是一项为获得国内食品中污染物的基础数据而开展的长期性普查工作, 通过对食品中污染物和有害因素进行监测, 不仅有助于了解污染物的主要来源和污染水平, 同时也为修制订标准、风险预警和风险评估提供了基础数据。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. GB 2762-2012 食品安全国家标准食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [2] Codex. Codex Standard 193-1995 the general standard for contaminants and toxins in food and feed[S]. Geneva: Codex Alimentarius Commission, 2012.
- [3] European Community. No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs[S]. Belgium: European Union, 2010.
- [4] 中华人民共和国卫生部. GB 5009.12—2010 食品中铅的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [5] 王竹天. 食品卫生检验方法(理化部分)注解[M]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 125

[6] IUPAC. Compendium of analytical nomenclature [M]. USA: International Union of Pure and Applied Chemistry, 1997.

[7] Codex. CAC/RCP 49-2001 code of practice for source directed measures to reduce contamination of foods with chemicals [S].

Geneva: Codex Alimentarius Commission, 2001.

[8] Codex. CAC/RCP 56-2004 code of practice for the prevention and reduction of lead contamination in foods [S]. Geneva: Codex Alimentarius Commission, 2004.

调查研究

国产葡萄酒中甘油含量的调查与分析

刘青, 刘朝霞, 李志勇, 邵仕萍, 李荀, 奚星林

(广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 广东 广州 510623)

摘要:目的 通过对我国 8 个主要产区的 89 支品牌葡萄酒和 4 支疑似劣质葡萄酒中甘油含量的调查和分析, 为国产葡萄酒的初步品质鉴别提供重要参考。方法 采用甘油激酶法对葡萄酒中的甘油含量进行检测, 采用葡萄酒、果酒通用分析方法 GB 15038—2006 中的蒸馏法测定葡萄酒中的酒精度含量, 对甘油含量及计算得到甘油与酒精度的比值(简称甘酒比)进行初步比较分析。结果 葡萄酒中甘油的含量与气候、葡萄品种与成熟度等因素有关, 正常发酵的葡萄酒甘油的含量为 4~10 g/L, 甘酒比应处于 6%~10%。绝大部分品牌葡萄酒的相关指标在正常范围之内, 指标出现异常则需要采用其他分析手段做进一步测试。结论 葡萄酒中甘油含量和甘酒比可为葡萄酒的初步品质鉴别提供重要依据, 建议加强对葡萄酒中甘油含量的检测和监管。

关键词:葡萄酒; 甘油; 调查; 品质鉴别; 违法添加; 食品安全

中图分类号: R155.5; TS262.6; TQ645.5 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2015)02-0171-05

DOI: 10.13590/j.cjfh.2015.02.017

Investigation of glycerol content in domestic wines

LIU Qing, LIU Zhao-xia, LI Zhi-yong, SHAO Shi-ping, LI Xun, XI Xing-lin

(Guangdong Import & Export Inspection and Quarantine Bureau Technology Center, Guangdong Guangzhou 510623, China)

Abstract: Objective To investigate the glycerol content of 93 domestic wine samples from eight major growing region of China and 4 suspicious poor quality wines and offer important reference for the quality identification. **Methods** The glycerol content in wines was determined using glycerol enzymatic kits and alcoholic strength was tested according to GB 15038-2006. The results of glycerol content range and the ratio of glycerol/alcohol were analyzed. **Results** The glycerol content of wine was affected by many factor including climate, grape varieties and grape maturity. The glycerol content ranged from 4-15 g/L and the ratio of glycerol/alcohol ranged from 6% -10% in normal fermentation. Most of the wines were in the normal range. If the results were abnormal, other analysis methods should be taken for further testing. **Conclusion** The glycerol content combined with the ratio of glycerol/alcohol gave some useful clue of wine quality, and inspection and supervision should be strengthened.

Key words: Wine; glycerol; investigation; quality identification; adding illegal; food safety

随着我国葡萄酒进口量、产量和消费量的逐年递增, 国内葡萄酒的造假勾兑问题也屡见不鲜, 葡萄酒的质量安全越来越受到国家、葡萄酒企业和消

费者的关注和重视。甘油(glycerol)又名丙三醇, 是一种无色、无臭、味甘的粘稠液体。葡萄酒中的甘油主要在葡萄汁发酵初期产生, 是正常发酵主要副产物之一^[1]。由于甘油具有甜味和粘稠性, 一定含量的甘油能使葡萄酒口感圆润, 因此一些不法商贩会在勾兑的葡萄酒中加入甘油以增加口感的复杂性, 但这种行为在欧盟(EEC) No. 822/87^[2]以及我国都是严格禁止的。甘油作为葡萄酒质量的重要影响因素之一, 其甘油含量受到如气候、葡萄品种

收稿日期: 2014-12-08

基金项目: 广东省科技计划项目(2011B050400025, 2013B051000068);

质检总局科技项目(2014IK102)

作者简介: 刘青 女 高级工程师 研究方向为食品安全与检测

E-mail: gdcicq@163.com