

食品中金属污染物 GB/T 5009—2003 分析方法与 CAC 推荐方法之比较

常迪¹ 王竹天²

(1. 中国协和医科大学公共卫生学院,北京 100021;
2. 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京 100021)

摘要:为给我国修订理化检验方法提供借鉴,比较了食品中 8 种无机污染物在我国标准理化检验方法 GB/T 5009—2003 与 CAC 推荐的分析方法之间存在的差异,主要是分析方法的种类和参数的比较。我国现有的分析方法与 CAC 推荐的方法基本接轨,铅、砷、汞、镉、锡、铜、锌 7 种元素分析方法的种类略多于 CAC;我国标准检验方法普遍缺乏必要的技术参数;原子荧光法为我国特有的分析方法。建议按国际上通行的方法建立我国分析方法的参数;积极完善和推广原子荧光法;增加元素价态分析和同时检测多种元素的现代仪器分析技术。

关键词:食品污染;金属;化学;分析;食品法典

Comparison between Methods of GB/T 5009—2003 and CAC for Detecting Metal Pollutants in Foods

CHANG Di, WANG Zhu-tian

(Institute of Public Health, Peking Union Medical College, Beijing 100021, China)

Abstract: To provide reference for revision of Chinese analytic standards, the methods in the national standard GB/T 5009—2003 and those recommended by CAC, were compared. It was found that the domestic and international analytic methods were basically identical, and there were more analytic methods for Pb, As, Cd, Sn, Cu and Zn in GB/T 5009—2003 than in the recommendations by CAC. Most analytic methods lack necessary technical parameters in Chinese national standard and the atomic fluorometry spectrophotometry (AFS) was an analytic method being used for this purpose only in China. It is necessary to establish

菌不同程度污染的状况,尤其是生鲜肉食品,与国内相关报道的阳性检出率接近,故应引起高度重视,加大对动物源性食品生产、加工、运输、储藏和销售等各个环节的有效管理。

参考文献

- [1] 陆承平. 兽医微生物学[M]. 北京:中国农业出版社, 2001:223.
- [2] 张艳红,吴延功,杜元钊,等. 沙门菌快速检测方法研究进展[J]. 动物医学进展,2001,22(2):39-41.
- [3] Cloak O M, Duffy G, Sheridan J J, et al. Development of a surface adhesion immunofluorescent technique for the rapid detection of *Salmonella* spp. from meat and poultry [J]. Journal of Applied Microbiology,1999,4:583-590.
- [4] Cohen N D, Wallis D E, Neibergs H L, et al. Comparison of the polymerase chain reaction using genus specific oligonucleotide primers and microbiology culture for the detection of *Salmonella* in drag swabs from poultry houses [J]. Poultr Sci, 1994, 73 (8) : 1276-1281.
- [5] Cohen N D, Mcgruder E D, Neibergs H L, et al. Detection of *Salmonella* enteritidis in feces from poultry using booster polymerase chain reaction and oligonucleotide primers specific for all members of the genus *Salmonella*[J]. Poultr Sci, 1994, 73: 354-357.
- [6] 文其乙. 沙门菌的基因分型和指纹图谱分析及其在分子流行病学中的应用[J]. 中国畜禽传染病,1994, (6) : 57-59.
- [7] 黄金林,焦新安,文其乙,等. 应用聚合酶链反应快速检测沙门菌[J]. 扬州大学学报(农业与生命科学版), 2002,23(3):5-7.
- [8] 黄金林,焦新安,刘佩红,等. PCR 快速检测沙门菌试剂盒的研制与应用[J]. 中国公共卫生,2004,20(4):451-452.
- [9] GB 4789.31,4~8—2003. 食品卫生微生物检验,沙门菌检验[S].

[收稿日期:2005-11-14]

中图分类号:R15;R378.22 文献标识码:B 文章编号:1004-8456(2006)03-0223-03

作者简介:常迪 女 硕士生

technical parameters reference based on the standard of CAC, improve and spread the method of AFS, develop the method to analyze more than one element and their speciations simultaneously.

Key word: Food Contamination; Metals; Chemistry, Analytical; CAC

国际食品法典委员会(CAC)的下属机构食品添加剂和污染物法典委员会(CCFAC)、农药残留法典委员会(CCPR)、食品中兽药残留委员会(CCRVDF)及分析方法和采样委员会(CCMAS)等,均对食品检验方法提出要求。近年来随着对不同价态无机元素毒性研究的深入,其在各类食品中的限量标准日益严格,要求检测方法的灵敏度不断提高,促使传统的检测方法不断改进,新方法不断成熟。

目前,CAC大多直接引用公开发表的AOAC、ISO、AOCS、AACC、IUPAC等的标准和方法,对采用的方法分为4种类型:规定方法(型)、参考方法(型)、选择方法(型)、暂行方法(型),这些方法都会适时改变。

我国现行的食品理化标准检验方法GB/T 5009—2003是一部最新修订、涉及面广、影响大的标准。在实际应用过程中,第1法为仲裁方法,其它方法要依据适用范围加以选择。

1 铅

石墨炉原子吸收光谱法作为国标的第1法,稳定性好,灵敏度高,检出限为0.005 mg/kg,选择性好、快速;CAC推荐的参考方法检出限为0.006 mg/kg,选择方法检出限为0.014 mg/kg。第2法氢化物原子荧光光谱法灵敏度高,液体样品的检出限可达到0.001 mg/kg。传统的二硫腈比色法(第4法)需用氯仿提取剧毒试剂(氰化钾)掩蔽,且操作繁琐。单扫描极谱法和阳极溶出伏安法同属于电化学分析法,国标中的第5法单扫描极谱法干扰离子少,响应时间短,读数稳定,检出限为0.085 mg/kg。CAC参考方法:阳极溶出伏安法的灵敏度和选择性好,检出限为0.03 mg/kg。就分析方法的种类而言,国标中虽有5种方法可供选择,实际上第1法和第3法同属于原子吸收法,只有氢化物原子荧光光谱法为我国特有的分析方法。

表1 铅分析方法比较

方法代码	名称	分析方法(类型)	适用范围	方法参数
GB/T 5009.12—2003	食品中铅的测定	石墨炉原子吸收光谱法(第1法)	各类食品	检出限:0.005 mg/kg
		氢化物原子荧光光谱法(第2法)	各类食品	检出限:固体样品为0.005 mg/kg,液体样品为0.001 mg/kg
		火焰原子吸收光谱法(第3法)	各类食品	检出限:0.1 mg/kg
		二硫腈比色法(第4法)	各类食品	检出限:0.25 mg/kg
		单扫描极谱法(第5法)	各类食品	检出限:0.085 mg/kg
NMML 139(1991) AOAC 999.11	食品中铅、镉、铜、铁、锌的测定	原子吸收光谱法(干法消化)()	各类食品	线性范围:0.045~0.25 mg/kg 检出限:0.006 mg/kg RSDr:26%~40% RSDR:26%~40% HorRat:<1.6
NMML 161(1998) AOAC 999.10	食品中铅、镉、铜、铁、锌的测定	原子吸收光谱法(微波消解)()	各类食品但不适用于油脂类食品	线性范围:0.005~1.62 mg/kg 检出限:0.014 mg/kg RSDr:16%~57% RSDR:16%~59% HorRat:<1.5
AOAC 994.02 IUPAC 2.623 ISO12193:1994(2004) AOCS Ca 18c-91(03)	可食用油脂中铅的测定	原子吸收光谱法()	可食用油脂类食品	线性范围:0.018~0.09 mg/kg 检出限:0.05 mg/kg RSDr:3.5%~11% RSDR:5.9%~30% HorRat:<1.1
AOAC 986.15	人类和宠物食品中砷、铅、镉、硒、锌的测定	阳极溶出伏安法()	各类食品	线性范围:0.03~2.8 mg/kg 检出限:0.03 mg/kg RSDr:10%~98% RSDR:17%~106% HorRat:1.2-3.9
IDF 133A:1992	铅的测定	二硫腈比色法()		线性范围:1 mg/kg

注:NMML:北欧食品分析委员会;IUPAC:国际纯粹与应用化学联合会;AOCS:美国石油化学家学会;IDF:国际乳品业联合会;RSDr:重复性的相对标准偏差;RSDR:再现性的相对标准偏差。以下表同。

2 砷

氢化物原子荧光法作为国标中测砷的第1法,灵敏度高,选择性好、快速、方便,其检出限为0.01 mg/kg;CAC推荐的参考方法金属氢化物原子吸收光谱法是测定砷的经典方法,具有灵敏度高,线性范围宽等优点,检出限为0.01 mg/kg;银盐法试剂剧毒,

砷斑法为半定量方法,钼蓝法等分光光度法灵敏度低,操作繁琐,只能分析简单的砷化合物。由于无机砷的毒性大于有机砷,国际上对砷的卫生学评价以无机砷为依据。然而,CAC并未对食品中无机砷的测定提出分析方法,我国国标中有氢化物原子荧光光度法和银盐法可供选择。

表2 砷分析方法比较

方法代码	名称	分析方法(类型)	适用范围	方法参数	
GB/T 5009.11—2003	食品中总砷及无机砷的测定	总砷	氢化物原子荧光光度法(第1法)	各类食品	检出限:0.01 mg/kg
			银盐法(第2法)	各类食品	检出限:0.2 mg/kg
			砷斑法(第3法)	各类食品	检出限:0.25 mg/kg
			硼氢化物还原比色法(第4法)	各类食品	检出限:0.05 mg/kg
	总无机砷	氢化物原子荧光光度法(第1法)	各类食品	检出限:固体样品0.04 mg/kg,液体样品0.004 mg/L	
		银盐法(第2法)	各类食品	检出限:0.1 mg/kg	
AOAC 986.15	人类和宠物食品中砷、铅、镉、硒、锌的测定	金属氢化物原子吸收光谱法()	各类食品	线性范围:0.017~1.9 mg/kg 检出限:0.02 mg/kg RSDr:9%~55% RSDR:15%~147% HbrRat:<1.5	
AOAC 952.13 ICPAC 3.136	食品中砷的测定	二乙基二硫代氨基甲酸酯比色法()	-	-	
AOAC 942.17	食品中砷的测定	钼蓝法()	-	-	

注:“-”未得到有关信息。

3 汞

原子荧光光谱法作为国标测总汞的第1法,灵敏度高,检出限为0.03 μg/L,选择性好;CAC的参考方法是在石英管产生冷蒸气的冷蒸气原子吸收光谱法;而选择方法原子吸收光谱法建立较早,灵敏度和

精密度都欠佳。对于易挥发性甲基汞,国内外首选的分离方法是灵敏度高、选择性好的气相色谱法,而目前国内外均缺乏此分析方法的技术参数。我国国标中测总汞的原子荧光法和二硫腈比色法,测甲基汞的冷原子吸收法均未被CAC采用。

表3 汞分析方法比较

方法代码	名称	分析方法(类型)	适用范围	方法参数	
GB/T 5009.17-2003	食品中总汞及有机汞的测定	总汞	原子荧光光谱分析法(第1法)	各类食品	检出限:0.03 μg/L
			冷原子吸收光谱法(第2法)	各类食品	检出限:压力消解法0.4 μg/kg,其它消化法10 μg/kg
			二硫腈比色法(第3法)	各类食品	检出限:25 μg/kg
		甲基汞	气相色谱法(酸提取巯基棉法)	水产品	
		冷原子吸收法(酸提取巯基棉法)	水产品		
ESPA/CN-E/ 106—1994	总汞的测定	冷蒸气原子吸收法()	-	-	
AOAC 977.15	水产品中汞的测定	火焰原子吸收法()	水产品	线性范围:0.275~0.944 mg/kg 检出限:0.05 mg/kg RSDR:4%~49% HbrRat:0.24~2.5	
AOAC 988.11	水产品中甲基汞的测定	气相色谱法测甲基汞()	水产品	-	

注:ESPA:欧洲食盐生产者协会。“-”:未得到有关信息。

4 镉

镉的分析方法种类较多,原子吸收法是国内外研究比较多的一种方法,石墨炉原子吸收光谱法作为国标的第1法检测限可达0.1 μg/kg,CAC推荐的原子吸收法测镉的检测限为3 μg/kg;比色法不需要

昂贵的仪器设备和试剂,试样前处理简单,近年来,人们还在不断研究新的显色剂来改善这种镉的检测方法;CAC的选择方法阳极溶出伏安法分辨率好,所用仪器价格低廉,易于普及,精密度方面仍需改进,而我国尚未建立此方法。另外,国标中的第3、4

表4 镉分析方法比较

方法代码	名称	分析方法(类型)	适用范围	方法参数
GB/T 5009.15—2003	食品中镉的测定	石墨炉原子吸收光谱法(第1法)	各类食品	检出限:0.0001 mg/kg
		原子吸收光谱法(第2法)	各类食品	检出限:0.005 mg/kg
		比色法(第3法)	各类食品	检出限:0.05 mg/kg
		原子荧光法(第4法)	各类食品	检出限:0.0012 mg/kg
NMML 139(1991) AOAC 999.11	食品中铅、镉、铜、铁、锌的测定	原子吸收光谱法(干法消化)()	各类食品但不适用于油脂类食品	线性范围:0.19~0.53 mg/kg 检出限:0.003 mg/kg RSDr:14%~17% RSDR:18%~21% HrRat:<1.5
NMML 161(1998) AOAC 999.10	食品中铅、镉、铜、铁、锌的测定	原子吸收光谱法(微波消解)()	各类食品但不适用于油脂类食品	线性范围:0.0124~0.764 mg/kg 检出限:0.003 mg/kg RSDr:4.6%~15% RSDR:11%~20% HrRat:<1.5
AOAC 986.15	人类和宠物食品中砷、铅、镉、硒、锌的测定	阳极溶出伏安法()	各类食品	线性范围:0.014~1.0 mg/kg 检出限:0.05 mg/kg RSDr:9%~127% RSDR:16%~214% HrRat:<1.5

法均未被纳入CAC推荐方法。

5 锡

饮食中的锡主要来源于生产罐头食品的镀锡钢,常规的检测方法均能满足锡分析要求。氢化物原子荧光法因其灵敏度高,检出限达到0.23 ng/ml,

操作简单、快速、干扰少,在我国被推荐为食品中锡的仲裁方法;苯芴酮比色法操作繁琐,试剂毒性大,检出限为2 mg/kg;而CAC推荐的原子吸收法,虽具有线性范围宽、精密度高、稳定性好等优点,但建立较早,检出限仅为10 mg/kg。

表5 锡分析方法比较

方法代码	名称	分析方法(类型)	适用范围	方法参数
GB/T 5009.16—2003	食品中锡的测定	氢化物原子荧光光谱法(第1法)	各类食品	检出限:0.23 μg/L
		苯芴酮比色法(第2法)	各类食品	检出限:2 mg/kg
AOAC 985.16	罐装食品中锡的测定	原子吸收光谱法()	罐装食品	线性范围:50~250 mg/kg 检出限:10 mg/kg RSDr:2.2%~12% RSDR:3.3%~15% HrRat:<1.5

6 铜

试样经消化后,采用火焰原子吸收法可以很容易地检验食品中的铜元素,如果含量较低,则应采用石墨炉原子吸收法。原子吸收法不仅被国标采用为第1法,而且CAC对于各类食品中铜的测定均推荐此法。CAC推荐方法的检出限为0.01 mg/kg,国标第1法的检出限为0.1 mg/kg。尽管原子吸收法测定铜检出限低、线性范围宽、精密度好,但如何减少共存离子的干扰,提高分析的准确度仍是铜元素分析的热门课题。国标中的第2法比色法操作繁琐费时,灵敏度不高,未被CAC列为推荐方法。详见表6。

7 铁

植物和动物源性食品中都存在铁元素。试样经消化后,采用火焰原子吸收法即可检测,如果含量较

低,则应采用石墨炉原子吸收法。国标法检出限为0.2 mg/L,CAC推荐方法的检出限为0.05 mg/kg,线性范围宽,精密度和准确度都较好。另外CAC还推荐了测乳制品中铁的分光光度法,但只是暂行方法。详见表7。

8 锌

原子吸收法是理想的锌分析方法,国标的检出限为0.4 mg/kg,CAC的检出限可达到0.002 mg/kg,而且线性范围、精密度等令人满意。国标中的第2法二硫腈比色法试剂毒性大,操作繁琐,目前已较少使用,CAC亦没有将其列为推荐方法。详见表8。

总体而言,上述8种无机元素的检测方法我国食品标准理化检验方法GB/T 5009—2003与CAC推荐的分析方法基本相符,说明我国理化检验方法与

国际基本接轨。目前用于食品中无机元素的分析方法主要是上世纪 80 年代发展成熟的原子吸收光谱法。传统的化学分析法如比色法和分光光度法在我国仍有广泛应用,尤其是目视比色法还有一定应用,

影响了检验结果的精密度与准确度。铅、砷、汞、镉、锡、铜、锌 7 种元素的国标中检测方法的种类均超过 CAC 推荐方法 1~2 种,其中大部分为原子荧光法和比色法。

表 6 铜分析方法比较

方法代码	名称	分析方法(类型)	适用范围	方法参数
GB/T 5009.13—2003	食品中铜的测定	原子吸收光谱法(第 1 法)	各类食品	检出限:火焰原子化法 1.0 mg/kg; 石墨炉原子化法 0.1 mg/kg
		二乙基二硫代氨基甲酸钠比色法(第 2 法)	各类食品	检出限:2.5 mg/kg
NMKL 139(1991) AOAC 999.11	食品中铅、镉、铜、铁、锌的测定	原子吸收光谱法(干法消化)()	各类食品	线性范围:7.1~45 mg/kg 检出限:0.1 mg/kg RSDr:3.5%~20% RSDR:11%~22% HrRat:<1.5
NMKL 161(1998) AOAC 999.10	食品中铅、镉、铜、铁、锌的测定	原子吸收光谱法(微波消解)()	各类食品但不适用于油脂类食品	线性范围:0.254~107.5 mg/kg 检出限:0.09 mg/kg RSDr:1.5%~7.2% RSDR:3.0%~28% HrRat:<1.5
AOAC 990.05 ISO 8294:1994 IUPAC 2.631	可食用油脂中铜、铁、镍的测定	原子吸收光谱法()	油脂类食品	线性范围:0.03~0.15 mg/kg 检出限:0.01 mg/kg RSDr:5.4%~15% RSDR:15%~21% HrRat:<1.5

表 7 铁分析方法比较

方法代码	名称	分析方法(类型)	适用范围	方法参数
GB/T 5009.90—2003	食品中铁、镁、锰的测定	原子吸收分光光度法	各类食品	检出限:0.2 mg/L
NMKL 139(1991) AOAC 999.11	食品中铅、镉、铜、铁、锌的测定	原子吸收光谱法(干法消化)()	各类食品	线性范围:3.8~212 mg/kg 检出限:0.08 mg/kg RSDr:8.2%~12% RSDR:11%~12% HrRat:<1.5
NMKL 161(1998) AOAC 999.10	食品中铅、镉、铜、铁、锌的测定	原子吸收光谱法(微波消解)()	各类食品但不适用于油脂类食品	线性范围:3.3~484 mg/kg 检出限:0.05 mg/kg RSDr:4.2%~5.6% RSDR:5.7%~47% HrRat:<1.5
AOAC 990.05 ISO 8294:1994 IUPAC 2.631	可食用油脂中铜、铁、镍的测定	原子吸收光谱法()	油脂类食品	线性范围:0.13~0.96 mg/kg 检出限:0.05 mg/kg RSDr:6.2%~21% RSDR:19%~27% HrRat:<1.5
IDF 103A:1986 ISO 6732:1985	食品中铁的测定	分光光度法()	乳制品	未检索到

表 8 锌分析方法比较

方法代码	名称	分析方法(类型)	适用范围	方法参数
GB/T 5009.14—2003	食品中锌的测定	原子吸收光谱法(第 1 法)	各类食品	检出限:0.4 mg/kg
		二硫腈比色法(第 2 法)	各类食品	检出限:2.5 mg/kg
NMKL 139(1991) AOAC 999.11	食品中铅、镉、铜、铁、锌的测定	原子吸收光谱法(干法消化)()	各类食品但不适用于油脂类食品	线性范围:6.6~37 mg/kg 检出限:0.06 mg/kg RSDr:4.3%~5.1% RSDR:4.3%~5.3% HrRat:<1.5
NMKL 161(1998) AOAC 999.10	食品中铅、镉、铜、铁、锌的测定	原子吸收光谱法(微波消解)()	各类食品但不适用于油脂类食品	线性范围:4.45~181.9 mg/kg 检出限:0.002 mg/kg RSDr:1.6%~4.0% RSDR:1.7%~9.7% HrRat:<1.5

食品中游离甲醛的高效液相色谱测定方法的研究

徐 炜 魏春青

(连云港市疾病预防控制中心, 江苏 连云港 222003)

摘 要:为优化食品中游离甲醛的测定方法,采用固相提取、高效液相色谱法测定食品中微量游离甲醛的含量。试样经水浸泡等方法处理后过滤,取过滤液与2,4-二硝基苯肼衍生反应后,经Oasis HLB富集净化,采用Luna 5 μ C₁₈(2)色谱柱,水与乙腈为流动相,选用380 nm波长检测,与标准谱图比较进行定性,外标定量。本法的回收率分布于85.0%~97.4%,检出限为0.025 mg/kg。本方法具有简便、快速、准确的特点。

关键词:食品;甲醛;二硝基苯类;色谱法,高压液相

Determination of Free Formaldehyde in Foods by HPLC

XU Wei, WEI Chun-qing

(Lianyungang Municipal Center for Disease Control and Prevention, Jiangsu Lianyungang 222003, China)

Abstract: This study was conducted to optimize the method for determination of trace of free formaldehyde in foods by HPLC. The samples were soaked by water, then the liquid was made to react with 2, 4 - Dinitrophenylhydrazine and then, purified and enriched by Oasis HLB Cartridge. The components were separated on a Luna 5 μ C₁₈ (2) column with acetonitrile and water as mobile phase and UV detection at 380 nm. The recovery was 87.0% ~ 99.4%. The limit of detection was 0.025 mg/kg. It is concluded that the method is sensitive and accurate.

Key word: Food; Formaldehyde; Dinitrobenzenes; Chromatography, High Pressure Liquid

原子荧光法作为我国特有的分析方法,在食品中铅、砷、汞、镉、锡等元素的分析检验工作中发挥着重要作用,如何对其不断加以完善,从而得到更广泛应用和国际公认,是国内分析工作者的责任。

另外,我国标准理化检验方法 GB/T 5009—2003 除检出限之外,缺乏必要的技术参数,建议按国际分析方法的要求制定参数,如精密度、准确度、灵敏度、最低检出限、不确定度等,以提高我国检测方法的国际可比性。

目前,我国国标中有多种分析方法可供选择,以适应基层不同要求的食品检验工作,然而要提高我国现有的检验水平,分析方法的仪器化、自动化是必然的发展方向,而能够进行元素价态分析和同时检测多种元素的联用技术是国内外发展的共同趋势。

参考文献

- [1] GB/T 5009—2003. 食品卫生检验方法理化部分[S].
- [2] Codex stan 193 - 2003. General Standard for Contaminants

- and Toxins in Foods[S].
- [3] Codex stan 234 - 1999. Recommended Methods of Analysis and Sampling[S].
- [4] Codex stan 228 - 2001. Methods of Analysis for Contaminants [S].
- [5] FAO/WHO. Conversion of the methods for trace elements into criteria [R]. Joint FAO/WHO Food Standards Programme. Codex Committee on Methods of Analysis and Sampling CX/MAS 05/26/7 - Add. 1, 2005, 4-12.
- [6] Criteria of Evaluating Acceptable Methods of Analysis for Codex Purposes prepared by the United Kingdom and Canada [R]. CX/MAS 98/5.
- [7] Report of the 27th Session of the Codex Committee on Method of Analysis and Sampling [R]. Alionorm 04/27/23.
- [8] Codex Alimentarius Commission Procedural Manual [R]. 14th Ed, FAO, ROME, 2004.
- [9] 王竹天,兰真,鲁杰,等. GB/T 5009—2003 食品卫生检验方法理化部分简介[J]. 中国食品卫生杂志,2005,17(3):193-211.

[收稿日期:2006-03-03]

中图分类号:R15;TS207 文献标识码:C 文章编号:1004-8456(2006)03-0225-06

基金项目:连云港市卫生局科研课题(局04054)

作者简介:徐炜 男 副主任技师