



国家食品安全风险评估中心
China National Center for Food Safety Risk Assessment

食品安全国家标准实施指南系列丛书

食品中元素类检验方法 系列标准实施指南

编 著 国家食品安全风险评估中心
主 编 肖 晶
副 主 编 刘桂华 黄伟雄
执行主编 王紫菲



中国质检出版社
中国标准出版社

食品安全国家标准实施指南系列丛书

食品中元素类检验方法系列 标准实施指南

编 著 国家食品安全风险评估中心
主 编 肖 晶
副 主 编 刘桂华 黄伟雄
执行主编 王紫菲

中国质检出版社
中国标准出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

食品中元素类检验方法系列标准实施指南/国家食品安全风险评估中心编著. —北京:中国标准出版社, 2017.6

(食品安全国家标准实施指南系列丛书)

ISBN 978-7-5066-8632-7

I. ①食… II. ①国… III. ①食品检验—国家标准—中国 IV. ①TS207.3-65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 092902 号

中国质检出版社 出版发行

中国标准出版社

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)

北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 22 字数 439 千字

2017 年 6 月第一版 2017 年 6 月第一次印刷

*

定价 120.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68510107

编委会

主 编 肖 晶

副 主 编 刘桂华 黄伟雄

执行主编 王紫菲

编 委(按姓氏音序排列)

国家食品安全风险评估中心:尚晓虹 赵 馨 王 君 陈 潇

广东省疾病预防控制中心:梁春穗 罗建波 胡曙光 王 晶

蔡文华 钟志雄 鲁 琳 苏祖俭

范建彬

广东省食品检验所:梁旭霞

深圳市疾病预防控制中心:张慧敏 林 凯 姜 杰 谢建滨

厦门出入境检验检疫局:樊 祥 徐敦明

江苏省疾病预防控制中心:马永建 姜 新 刘德晔

北京市疾病预防控制中心:刘丽萍

前 言

随着经济发展及工业技术进步,食品作为人们日常生活中的必备物品以及生存的基本保障,对人体的健康有着极大的影响,是人们摄入脂肪、蛋白质、碳水化合物、维生素和矿物质元素的主要来源。虽然矿物质元素在人体细胞中鲜重比例较低,但其种类和含量与人体的免疫、内分泌、生长发育等各种功能密切相关,现已确认 Fe、Se、Zn、Cu、Mn、Co、Ni、Mo、Sn、Cr 和 Si 等为人体的必需微量或痕量元素;K、Na、Ca、Mg、P、S 和 Cl 为人体的必需常量元素;而 Pb、As、Hg、Cd 等则是对人体有害的元素,并且是食品安全关注的焦点。

保障食品安全,是全面建设小康社会、和谐社会的重要内容之一。食品检验在食品安全执法监督、食物中毒的预防和病因诊断中起到了重要技术支撑作用;在国际食品贸易中,为保护国家利益提供技术支持,为消费者放心食用食品提供了技术保障。

为贯彻落实《中华人民共和国食品安全法》及其实施条例,保障食品安全,防止化学物质通过污染和加工途径对人体健康造成危害。中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会、国家食品药品监督管理总局、国家标准化管理委员会已陆续发布 GB 5009 系列元素类检验方法食品安全国家标准。而这些方法正向着快速、准确、灵敏、高效、低耗、低污染以及微型化和自动化的方向发展。

为适应当前食品安全监督检测工作的需要,保障食品安全,帮助广大食品检验人员正确理解和使用最新版元素类检验方法食品安全国家标准,在国家卫生和计划生育委员会等机构支持下,国家

食品安全风险评估中心,组织全国部分省市食品检验领域的专家学者编写了《食品中元素类检验方法系列标准实施指南》一书。

本书以元素类检测方法食品安全国家标准为基础,针对标准中所列项目的元素背景知识、检测目的和意义、食品中元素的限量值、检测方法等多方面做了介绍;对标准方法中各检验方法的原理、反应机制和化学反应式、操作步骤等问题及注意事项做了较为详细的注释;同时在参考大量文献和专著的基础上,介绍了一些有参考价值的国际先进分析技术和方法。

全书共分3章,第一章为食品中元素类检验方法标准概述,包括食品中元素类检验方法标准清理整合背景、国内食品中元素类检验方法概述、国外食品中元素类官方检验方法概述、食品中元素类检测方法标准的特点和制定原则以及食品中元素类检测方法标准最新进展及发展思路;第二章为食品中元素类检验方法标准通用内容解析,包括样品前处理方法、检测技术、元素类检验方法技术参数以及质量控制;第三章为食品中元素类检验方法标准原文及重点条目解析,包括食品安全国家标准食品中总砷及无机砷、铅、铜、锌、锡、总汞及有机汞、氯化物、磷、铁、钾、钠、钙、硒、植物性食品中稀土元素、铬、锑、镍、铝、镁、锰、碘以及食品中多元素的测定。

为了查阅方便,本书根据GB 5009系列标准编号顺序编写。为方便检验人员使用,在每节的标准原文中,结合实际工作中需要注意的有关问题,在相关内容处做了注释标记序号,有关“注释”按序号编排于标准原文之后;对于个别参考分析方法中需注释的内容,按同样方法编排于参考分析方法之后。在本书正文之前,列出了本书常用缩略语表。

本书编写过程中有以下方面需要说明:

本书是一部帮助食品检验人员正确掌握标准方法的工具书,

具有较强的实用性和可操作性,可供食品检验机构、食品企业检验人员及有关科研、教学人员等参考使用。

本书在编写的过程中得到王平研究员的支持和帮助,以及编写单位和中国标准出版社的大力协助,在此表示衷心的感谢!

由于本书作者写作时间和水平有限,书中难免有疏漏和错误之处,希望广大读者批评指正,以便再版时修正与充实。

编者

2017年3月

缩 略 语

AAS	原子吸收光谱法
AES	原子发射光谱法
AFS	原子荧光光谱法
AI	适宜摄入量
AsB	砷甜菜碱
CAC	国际食品法典委员会
C. V.	变异系数
DMA	二甲基砷
FAAS	火焰原子吸收光谱法
GFAAS	石墨炉原子吸收光谱法
HG-AFS	氢化物发生-原子荧光光谱法
ICP-MS	电感耦合等离子体质谱法
ICP-OES	电感耦合等离子体发射光谱法
JECFA	食品添加剂联合专家委员会
LOD	检出限
LOQ	定量限
MMA	一甲基砷
PI	建议摄入量
PTWI	暂定每周可耐受摄入量
RSD	相对标准偏差
UVS	紫外-可见分光光度法

目 录

第一章 食品中元素类检验方法标准概述	1
第二章 食品中元素类检验方法标准通用内容解析	11
第一节 样品前处理方法	11
第二节 检测技术	16
第三节 元素类检验方法技术参数	24
第四节 质量控制	28
第三章 食品中元素类检验方法标准原文及重点条目解析	32
第一节 GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》	32
第二节 GB 5009.12—2017《食品安全国家标准 食品中铅的测定》	60
第三节 GB 5009.13—2017《食品安全国家标准 食品中铜的测定》	86
第四节 GB 5009.14—2017《食品安全国家标准 食品中锌的测定》	103
第五节 GB 5009.16—2014《食品安全国家标准 食品中锡的测定》	118
第六节 GB 5009.17—2014《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》	128
第七节 GB 5009.44—2016《食品安全国家标准 食品中氯化物的测定》	147
第八节 GB 5009.87—2016《食品安全国家标准 食品中磷的测定》	163
第九节 GB 5009.90—2016《食品安全国家标准 食品中铁的测定》	175
第十节 GB 5009.91—2017《食品安全国家标准 食品中钾、钠的测定》	187
第十一节 GB 5009.92—2016《食品安全国家标准 食品中钙的测定》	202
第十二节 GB 5009.93—2017《食品安全国家标准 食品中硒的测定》	218
第十三节 GB 5009.94—2012《食品安全国家标准 植物性食品中稀土元素的测定》	230
第十四节 GB 5009.123—2014《食品安全国家标准 食品中铬的测定》	240
第十五节 GB 5009.137—2016《食品安全国家标准 食品中锑的测定》	250
第十六节 GB 5009.138—2017《食品安全国家标准 食品中镍的测定》	259
第十七节 GB 5009.182—2017《食品安全国家标准 食品中铝的测定》	272
第十八节 GB 5009.241—2017《食品安全国家标准 食品中镁的测定》	284
第十九节 GB 5009.242—2017《食品安全国家标准 食品中锰的测定》	294
第二十节 GB 5009.267—2016《食品安全国家标准 食品中碘的测定》	305
第二十一节 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》	321

第一章 食品中元素类检验方法标准概述

一、食品中元素类检验方法标准清理整合背景

近年来,国内外各类食品安全事故频发,食品安全问题已成为广受关注的全球性公共卫生问题。虽然我国食品安全现状不容乐观,但我国政府历来重视食品安全问题,始终坚持以人为本的宗旨,积极面对困难,在充分借鉴国际经验,深刻总结历年来重大食品安全事故经验教训的基础上,采取了一系列重大措施,不断加强食品安全工作,努力提高食品安全保障水平。

为了强化食品安全工作的协调部署与核心机构建设,我国政府相继成立了国务院食品安全委员会和国家食品安全风险评估中心,并在原卫生部的基础上新组建国家卫生和计划生育委员会,明确赋予其食品安全风险评估和食品安全标准制定等法定职能,从而有助于继续发挥卫生系统的技术优势,加强食品安全工作的技术支撑。

针对食品安全工作技术性强等特点,我国现行食品安全法制体系中,食品安全标准具有突出地位。食品安全标准是为了保证食品安全,保障公众身体健康,防止食源性疾病,对食品、食品添加剂、食品相关产品及其生产经营过程中的卫生安全要求,依照法定权限作出的统一规定,在《中华人民共和国食品安全法》(2015年版)中规定食品安全标准是强制执行的标准,并明确规定除食品安全标准外,不得制定其他食品强制性标准。

在《中华人民共和国食品安全法》颁布实施以前,我国已初步建立了以国家标准为核心,行业标准、地方标准和企业标准为补充的食品标准体系。然而,受食品产业发展水平、政府监管体制和风险评估能力等因素制约,现行食品标准体系还存在一些突出问题。主要表现在:一是标准体系有待进一步完善;二是个别重要标准或者重要指标缺失,尚不能满足食品安全监管需求,例如部分配套检测方法、食品包装材料等标准缺失;三是标准科学性和合理性有待提高,食品产品安全标准通用性不强、部分标准指标欠缺、风险评估依据不能适应食品安全监管和行业发展需要,影响了相关标准的科学性和合理性;四是标准宣传培训和贯彻执行有待加强。

针对上述问题,《食品安全国家标准“十二五”规划》提出以食品安全风险评估为基础,积极借鉴国际经验,加快我国食品标准清理整合,制定科学合理、安全可靠的食品安全国家标准,构建保障人民群众健康需要、符合我国国情的食品安全国家标准体系。随后,国家卫生和计划生育委员会制定公布了《食品标准清理工作方案》,并成立食品标准清理领导小组和专家组,由国家食品安全标准审评委员会秘书处组织开展对现行食用农产品质量安全、食品卫生、食品质量标准和食品行业标准中强制执行的约5 000项标准进行清理整合,目的是解决现行食品标准间交叉、重复、矛盾等问题。

整个食品标准清理工作由食品产品、理化检验方法、微生物检验方法、食品毒理学评



价程序及方法、特殊膳食类食品、食品添加剂、食品相关产品、生产经营规范八个工作组来完成。其中,食品理化检验方法标准清理专家组的主要工作是依据《食品标准清理工作方案》和工作要求,结合我国管理现状,借鉴或者采纳国际指南及方法,兼顾食品安全理化检验的发展和需求,对现行国家标准和行业标准中涉及的1240项食品理化检验方法标准[其中强制性国标56项,推荐性国标616项,强制性行标33项,推荐性行标535项。行业标准分别来自出入境检验检疫(SN)、农业(NY)、粮食(LS)、水产(SC)、商业(SB)、林业(LY)、轻工(QB)和铁路(TB)等部门]进行整理和评估,提出了现行标准的清理建议,并拟订了食品安全国家标准食品理化检验方法标准目录。

根据清理工作情况,专家组建议食品安全国家标准中食品理化检验方法标准目录中共包括250项,其中元素类检验方法共有50项,涉及食品38项(含保健食品1项、放射性指标方法12项)、食品添加剂3项、食品相关产品及食品模拟物9项。

在清理工作的基础上进一步开展了标准整合工作,最终形成理化检验方法类食品安全国家标准144项,其中也包括了元素类的检验方法标准。

二、国内食品中元素类检验方法概述

目前国内食品中元素类官方检测方法标准主要包括国家标准和行业标准。国家标准分为强制性国标(GB)和推荐性国标(GB/T)。强制性国标是保障人体健康的标准和法律及行政法规规定强制执行的国家标准;推荐性国标是指生产、检验、使用等方面,通过经济手段或市场调节而自愿采用的国家标准。行业标准由行业标准归口部门统一管理。行业标准分别来自出入境检验检疫(SN)、农业(NY)、粮食(LS)、水产(SC)、商业(SB)、林业(LY)、卫生(WS)、轻工(QB)和铁路(TB)等部门。

综合各项国内食品中元素类检测方法标准,其中所采取的方法主要有原子光谱法、电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、紫外-可见分光光度法和滴定法等。

(一)原子光谱法

原子光谱法灵敏度高、检出限低,是目前痕量元素分析的重要方法之一。包括原子吸收光谱法、原子发射光谱法以及原子荧光光谱法。

原子吸收光谱法(atomic absorption spectroscopy, AAS)是基于在蒸气相中被测元素的基态原子对其原子共振辐射的吸收强度来测定试样中被测元素含量的一种方法,主要包括火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法;此外,氢化物及冷蒸气原子吸收光谱法也在重金属检测方面得到广泛使用。目前火焰原子吸收光谱法主要用于测定钾、钠、钙、镁、铁、锰、锌等常量元素及高含量的铜、铅等元素,而石墨炉原子吸收光谱法主要用于测定铅、镉、铬、镍、铝等微量或痕量元素。

原子发射光谱法(atomic emission spectrometry, AES)是根据试样中不同原子或离子在热激发或电激发下发射特征的电磁辐射而进行元素定性和定量分析的方法,其中使用较多的就是火焰原子发射光谱法(flame atomic emission spectrum),主要适合于钾、钠等碱金属元素以及碱土金属,它们在火焰中容易电离产生共振发射线。

原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)是指通过测定原子蒸气所



产生的荧光发射强度,来对其含量进行测定。目前,原子荧光光谱法主要应用在砷、汞、硒、锡等能形成气态氢化物的元素的测定。现已研制出可同时测定多种元素的原子荧光光谱仪,可以实现多种元素同时原子化。原子荧光光谱法的优点主要有发射谱线比较简单,灵敏度比较高,线性范围比较宽,干扰比较少等,并且能够对多种元素同时进行测定。但是这种方法应用范围还不够广泛。

(二)电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)根据被测元素通过一定形式进入高频等离子体中,在高温下电离成离子,产生的离子经过离子光学透镜聚焦后进入四极杆质谱分析器按照荷质比分离,既可以按照荷质比进行半定量分析,也可以按照特定荷质比的离子数目进行定量分析。目前这种方法能实现多元素同时测定,灵敏度高,动态范围广,测试速度快,可以进行同位素分析。检出限可以达到 10^{-9} g/L,分析速度可以达到测定 10^{-4} s 物质成分变化。质谱分析已成为痕量分析强有力的工具之一。

(三)电感耦合等离子体发射光谱法

电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)所使用的光源是目前发射光谱中使用的最多的光源。ICP 环状结构的中心通道的高温,高于任何火焰或电弧火花的温度,是原子、离子的最佳激发温度,分析物在中心通道内被间接加热,对 ICP 放电性质影响小;ICP 光源又是一种光薄的光源,自吸现象小,且系无电极放电,无电极沾污。和其他方法相比,ICP-OES 这种方法的优点是分析速度快,干扰较少,测定的线性范围宽,能够同时对多种元素进行定量或定性分析。

(四)其他方法

紫外-可见分光光度法(ultraviolet-visible spectrophotometry, UV-VIS)测定元素是利用元素在一定条件下与显色剂发生显色反应,能够在紫外或可见光下产生吸收,并且根据其吸光度的强弱来对重金属的浓度进行测定。目前,紫外-可见分光光度法主要用于铝、硼、碘、磷、铅、锌等元素。但这种方法有一定的局限性,例如谱线重叠引起的光谱干扰比较严重;分析物质时一定要使用化学方法将其转变为吸光物质,一般操作很麻烦,并且有时也会带来一定的干扰。

滴定法(titration)在分析化学中是一种分析溶液成分的方法。将标准溶液逐滴加入被分析溶液中,用颜色变化、沉淀或电导率变化等来确定反应的终点。滴定分为以下种类:酸碱中和滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定、络合滴定。另外,在没有合适的指示剂可用的情况下,通过仪器分析的方法来判定滴定反应的计量点是一种较好的途径,如电位滴定。目前,滴定法主要用于钙、镁等元素的测定。

三、国外食品中元素类官方检验方法概述

目前国际上食品中元素类官方检测方法标准主要有 AOAC(美国分析化学家协会)标准、ISO(国际标准化组织)标准、CAC(国际食品法典委员会)标准、EPA(美国环境保护署)方法、FDA(美国食品药品监督管理局)方法、EN 欧盟标准、澳新标准、日本官网方法、韩国标准。AOAC 方法是食品中元素类官方检测方法中样品涉及面最广、技术手段最多、分



析技术最先进的,是我国国标应该重点参照的官方方法,也较容易查询,目前 AOAC 方法经验证后已实现和 ISO、CAC 方法互认。EU/EC 欧盟委员会主要以指令条例实施,检测方法主要是各个国家的标准方法。EPA 方法主要是针对环境样品(大气、土壤、水质等)进行监测。

(一)ICP-MS(电感耦合等离子体质谱)

ICP-MS 具有其他无机分析仪器无可比拟的性能,高灵敏度、低检测限、可以同时多种元素分析、线性范围宽、抗干扰能力强,可以分析元素周期表上几乎所有的元素,但多原子离子干扰问题一直困扰着 ICP-MS 的发展,使其一直不能作为无机元素分析的确定方法,随着碰撞模式和反应模式的发展,使 ICP-MS 逐步成为无机元素分析领域“金标准”的分析手段。

碘没有质谱干扰,质量数 127 天然丰度 100%,配方食品中碘的检测,国际上的主流检测机构都采用 ICP-MS 的方法。AOAC 2012.14 采用硝酸密闭微波消解,氨水中和,ICP-MS 检测的手段。AOAC 2012.15 直接采用 5% 氢氧化钾溶液消解,ICP-MS 检测的手段,该方法也升级为 ISO 标准。澳新标准采用有机碱(四甲基氢氧化铵)碱解样品,ICP-MS 检测的手段。我国国标检测配方食品中的碘,还是采用丁酮衍生,气相色谱-电子俘获检测器检测,方法的准确性和先进性还有欠缺。

配方食品中铬、钼和硒的含量超痕量,采用原子光谱很难得到稳定、准确的结果,ICP-MS 灵敏度高,是配方食品中铬、钼和硒分析的有效解决手段。AOAC 2011.19 采用微波消解样品,ICP-MS 反应模式分析配方食品中铬、钼和硒,该方法也升级为 ISO 标准。我国国标没有钼的分析方法,铬和硒也是采用原子吸收光谱和氢化物原子荧光光谱的方法,没有多元素同时分析的方法。AOAC 2015.06 将 AOAC 2011.19 方法扩展到钠、钾、钙、镁、铁、锌、磷、锰、铜、铬、钼和硒的 12 种元素的分析方法,ICP-MS 随着碰撞、反应模式和气体稀释功能的发展,实现了对原子离子干扰较多的钠、钾、钙等常量元素分析。

ICP-MS 无疑是食品中超痕量重金属元素分析的最有效技术手段,但我国国标目前应用的还不多,对重金属的检测还是采用石墨炉原子吸收和氢化物原子荧光的技术手段,仅有少数国标采用 ICP-MS 的技术手段对铝、砷等单个元素或稀土元素的测定。AOAC 2013.06 和 AOAC 2015.01 都是采用微波消解样品,ICP-MS 对食品中铅、砷、镉、汞几种重金属进行分析。EN 15763:2009 采用 ICP-MS 法测定食品中的铅、砷、镉、汞。澳新标准中有用 ICP-MS 测定食品中铝、锑、砷、铬、镉、钴、铜、铁、铅、锰、汞、钼、锡、硒、镍、锌、碘等元素分析方法的概述,但并无具体实施的细则。EPA 200.8 方法是采用 ICP-MS 法对饮用水中 21 种重金属元素进行检测。韩国关于水产品中重金属铅、镉的检测,采用湿法消解、微波消解、干法灰化、溶剂萃取等多种前处理手段,检测采用原子吸收法、ICP-MS 两种技术手段。

(二)ICP-OES(电感耦合等离子体原子发射光谱)

ICP-MS 较适合铅、镉、砷、汞、铬、钼和硒等超痕量元素的分析,ICP-OES 与 ICP-MS 互为补充,较适合钠、钾、钙、镁、铁、锌、磷、锰、铜等常量分析。AOAC 985.35 和 GB 5413.21—2010《食品安全国家标准 婴幼儿食品和乳品中钙、铁、锌、钠、钾、镁、铜和



锰的测定》采用干法灰化 ICP-OES 检测的方式,但该方法没有测磷,磷元素同样适合 ICP-OES 的分析。AOAC 984.27 和 AOAC 2011.14 采用湿法消解和微波消解,ICP-OES 同时对配方食品中钠、钾、钙、镁、铁、锌、磷、锰、铜进行分析,直观显示钙/磷比。

ISO 27085:2009 ICP-OES 法同时测定饲料中钠、钾、钙、镁、铁、锌、磷、锰、铜、钴、钼、铅、砷、镉等 14 种元素。EPA 200.7 方法是采用 ICP-OES 法对饮用水中 19 种重金属元素进行测定。

(三)原子光谱法

原子吸收光谱法分为火焰原子吸收光谱法和石墨炉原子吸收光谱法两种,火焰原子吸收法较适合钠、钾、钙、镁、铁、锌、锰、铜等常量元素的分析,石墨炉原子吸收法较适合铅、铬、镉、镍、锡等微量元素的分析。我国对食品中汞、砷、硒、锡、锑的分析多数采用氢化物原子荧光的方法,灵敏度高、准确度高,该技术手段多年来在国内得到了有效的认可,是食品中汞、砷、硒、锡、锑分析的较好的技术手段,但氢化物原子荧光仪的原理在国际上没有得到有效的认可,国际上检测机构对这些元素还是采用氢化物原子吸收的方法和可见分光光度计的方法。

AOAC 980.19 采用火焰原子吸收的方法测定食品中的锡。AOAC 977.15 采用石墨炉原子吸收方法测定鱼肉中的汞, AOAC 971.21 采用石墨炉原子吸收方法测定食品中的汞。AOAC 969.32 采用石墨炉原子吸收法测定食品中的锌。AOAC 971.20 采用石墨炉原子吸收法测定茶叶中的铜、镍, AOAC 990.05 采用石墨炉原子吸收法测定食用油脂类样品铜、铁、镍。

ISO 7485:2000 采用火焰原子发射法测定饲料中的钠、钾, AOAC 969.23 采用火焰原子吸收和发射法测定海产品中的钠、钾, AOAC 990.23 采用火焰原子发射法测定液体奶中的钾、钠。AOAC 991.25 采用火焰原子吸收法测定奶酪中的钙、镁。AOAC 985.35 采用火焰原子吸收方法测定婴儿配方食品和乳品中的钠、钾、钙、镁、铁、锌、锰、铜。ISO 6869:2000 采用火焰原子吸收法测定饲料中的钠、钾、钙、镁、铁、锌、锰、铜。

(四)其他方法

随着先进仪器的不断发展与进步,使得食品元素的分析变得越来越容易,早期国际检测机构对食品元素分析都采用传统的化学方法,主要是滴定法、比色法、可见分光光度计。

AOAC 939.09 采用滴定法用硫代硫酸钠和碘测硒酸,从而测定食品中的硒。AOAC 964.16 采用可见分光光度计分析食品中锑, AOAC 986.24 可见分光光度计测定配方食品中的磷, ISO 6491:1998 采用可见分光光度法测定饲料中的磷, AOAC 991.25 采用比色法测定奶定酪中的磷。AOAC 944.102 采用可见分光光度计测定面粉中的铁。AOAC 983.20 采用气相色谱法测定鱼肉和贝类中的甲基汞。AOAC 912.01 采用砷斑法测定食品中的砷, AOAC 942.17 采用钼蓝法,用可见分光光度计测定食品中的砷。

(五)液相色谱联用方法

元素在食品中以不同的形态存在,元素对于人体的作用和元素的形态密切相关。这里所说形态是指该元素在不同种类化合物中的表现或分布。比如铬元素,三价铬是人体



耐糖因子的组成部分,很多糖尿病和人体缺乏三价铬有关,而六价铬则是比较强的致癌物。不同形态砷的毒性差异也很大,如以有机砷形式存在的砷糖、砷甜菜碱几乎没有毒性,而无机砷化物的毒性却很高。所以,对于某些元素,只了解某元素在食品中的总量还是不够的,我们在了解总量的同时,更希望了解某元素在食品中的形态组成。我国建立了 GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》、GB 5009.17—2014《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》、GB/T 23372—2009《食品中无机砷的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法》和 SN/T 2210—2008《保健品中六价铬的测定 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法》等标准体系对无机砷、甲基汞和六价铬进行形态分析。

欧盟标准 EN 13804: 2013 对食品中甲基汞、丁基锡化合物、六价铬、无机砷、无机硒化合物的测定进行了一般考虑和专门要求。AOAC 990.04 采用液相色谱和原子吸收光谱联用测定海产品中的甲基汞。

(六) 结语

与 AOAC 和欧盟等组织发布的元素检测方法相比,我国元素检测方法除 GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》、GB 5009.17—2014《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》、GB/T 23372—2009《食品中无机砷的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法》、GB/T 23374—2009《食品中铝的测定 电感耦合等离子体质谱法》、GB 5009.94—2012《食品安全国家标准 植物性食品中稀土元素的测定》采用最新的 ICP-MS 技术和液相联机技术外,其他方法还仅限于原子吸收、原子荧光等传统方法,ICP-MS、ICP-OES、固体直接进样等新技术还未在我国的标准中得以广泛应用,ICP-MS 对多种重金属元素的同时快速检测尚未得到实现,亟需采用先进方法的检测标准的制定和颁布。

四、食品中元素类检测方法标准的特点和制定原则

食品中的无机元素种类较多,理化性质差异大。食品中无机元素的含量受环境因素影响较大,被人体吸收后参与机能代谢,具有不同的健康效应。例如,大多数有害元素可以在机体中蓄积,随蓄积量的增加,可导致不同程度的毒性反应,甚至引起三致(致畸、致癌、致突变)作用。为保障食品消费安全,有必要控制食品中有害元素的含量,对其制订严格的限量标准,并配套研究发展快速、灵敏、准确的分析检测方法标准以支持食品安全日常监督工作。

元素检验分析方法对应的分析原理因元素种类不同差异也较大,但无机元素的检验分析相对于有机物而言又具有结构相对简单,样品前处理方法通用性强等优势。纵观元素分析方法,可以从样品前处理、检测手段、形态分析等几个方面归纳出一些共性特点。

(1) 样品前处理:元素分析通常采用高温或强氧化性酸对样品进行彻底无机化的方法,使用的方法主要包括湿法消化、干法灰化、密闭高压罐消解法以及微波消解法这四种方法。

(2) 检测手段:主要采用分光光度法、光谱法和质谱法进行测定。分光光度法主要是考虑到现行国家标准在基层实验室的适用性,早期的元素分析方法多采用化学试剂与待



测元素形成存在紫外可见吸收光谱的复合化合物,通过测定其吸收光谱与标准系列比色实现定量分析;光谱法则包括原子吸收法、原子发射法、原子荧光法、电感耦合等离子体发射光谱法等;质谱法主要采用电感耦合等离子体质谱法。在早期的元素分析技术中,通常只能对单一元素进行测定,随着分析仪器技术的飞速发展,能够实现多元素同时测定的电感耦合等离子体发射光谱法和质谱法由于具有极高的分析效率以及强大的抗干扰能力,将逐渐取代效率低下的原子光谱法、分光光度法而成为元素分析方法未来的发展方向。

(3)形态分析:元素的健康效应往往与元素在食品以及人体中存在的化学形态息息相关,传统的元素分析关注的是元素总量,随着甲基汞、无机砷、六价铬等元素形态的生理毒性科学证据被发现,元素分析除了关心危害元素的总量之外,也逐渐开始了形态分析的研究,目前比较成熟的解决方案多采用溶剂提取、色谱分离、光谱/质谱检测的技术开发出了食品中有机汞、无机砷等形态分析方法。

总的来说,食品中元素的分析检测方法种类繁多,各有优势,但要成为日常食品安全法治工作的技术仲裁手段,还必须严格遵照国家食品安全标准审评委员会有关理化检验方法标准制(修)订技术原则进行方法学验证,确保科学可靠,并能够与现行食品安全限量标准相适应,同时具备实用性、可操作性和可推广性。有关理化检验方法标准制修订技术原则从实验室内和实验室间两个技术层面对检验方法标准验证作了具体规定:实验室内验证一般要求由标准方法的起草单位提供验证完成,需要对方法线性范围、准确度、精密度、检出限、定量限、特异性、稳健性等技术参数进行验证;实验室间验证则要求定性方法至少需要验证方法的检出限和特异性,定量方法则至少要验证方法线性范围、定量限、准确度和精密度。此外,理化检验方法的验证必须有符合要求的验证单位同时参与,所选取的验证单位具有代表性和公信力,符合随机原则,应代表不同的利益相关者,对于验证结果需出具验证报告。如果检验方法标准属于国内创新的,验证单位不少于3家;与国际检验方法标准的一致性程度为等同的,由标准起草单位或其他1家验证单位;与国际检验方法标准的一致性程度为修改的,除标准起草单位外,验证单位不少于1家。

五、食品中元素类检测方法标准最新进展及发展思路

(一)分析仪器发展

目前,适用于元素检测的方法很多,其中一些较为成熟的技术已成为标准检测方法,如原子吸收光谱法、ICP-MS等方法可以提供更高的检测灵敏度,更好的选择性和准确的检测结果,但缺点是仪器价格昂贵,体积庞大,测试时间长,操作复杂。此外,一些其他方法,如试纸法,检测灵敏度、选择性和准确性相对较差,但价格便宜,检测速度快,适用于非定量快速检测元素。还有一些方法,如生物传感器的方法,虽然只是在实验室研究阶段,但在成本和灵敏度上已经显示出其优点。

考虑检测精度、易用性和检测成本的方面,每个方法具有一定的局限性和适用性,但是从发展的角度来看,今后元素的检测方法将继续在两个方向上改善:一种是在实验室传统的方法,更高的灵敏度、更低的检出限、更高的精度和可靠性是此类检测方法主要的追求,同时主要探寻的还有简化样品预处理过程,才能尽可能的缩短分析时间。可以预



测,此类仪器将是往大型化、自动化、简单化、直接化和多功能化的方向发展。目前,直接测汞仪实现了汞测定领域的突破和创新,并且为美国国家环保署(EPA)所认证,并专门为其认证了EPA标准方法(US EPA method 7473)。另一种检测方法是在保证检测灵敏度和准确度的前提下,向着快速、灵敏和方便的方向发展,并逐渐缩小了仪器的体积,实现设备便携化、集成化,实现元素的现场快速、实时检测分析。目前,食品中微量元素的快速检测方法主要是试剂盒方法,还有生物传感器技术、酶抑制法等方法。

此外,传统的元素分析大多只有对元素的总量进行检测,而联用技术可以对元素的形态进行分析。但现代科学表明,在生物学领域中,金属以何种方式作用于生物体系,其决定因素是金属元素的化学形态而不是总量。仅仅测定元素的总量已不足以满足生命科学领域的需要,甚至有时导致错误的结论。因而不仅要元素总量测定,更需要进行形态分析,以了解其化合物在生物体中的赋存形态、迁移转化规律及毒理效应。联用技术是现代分析科学的重要研究手段,自1980年由Hirschfeld首次提出联用技术以来,各种联用手段迅速发展,其中高效液相色谱、毛细管电泳(CE)、气相色谱做为分离手段与原子吸收、发射光谱、质谱等金属检测仪器的联用是发展较为完善的技术,目前这些联用技术已广泛应用于食品和生命科学等样品中元素的形态分析。

(二)前处理发展

1. 干灰化法的新进展

食品中元素分析消解技术是分析过程中最关键的步骤,直接关系到分析方法的优劣。除了传统电加热马弗炉外,最近还出现了采用微波和红外为热源的马弗炉。传统马弗炉灰化样品一般用时4~6h,而微波马弗炉只需10 min即可灰化完全,且无需炭化步骤就可直接灰化,具有速度快、能耗少、效率高、重现性好、工作环境清洁等优势,使操作者的安全防护得以提高。

2. 湿式消解的新进展

针对传统湿式消解操作强度大的缺点,仪器公司开发了全自动湿式消解仪。该消解仪通过智能软件控制,全自动升温,实现了消解、赶酸、定容一站式处理,无需人工干预。此外,该消解仪采用聚四氟乙烯材料,使得氢氟酸可在湿法消解中使用。但是,聚四氟乙烯材料的使用也限制了消解的温度不能太高。

3. 微波消解的新发展

针对传统微波消解系统的不足,超级微波化学平台被研究并开发出来。该平台使用SPC单反应室微波消解技术,加上其预加压技术,改变了传统微波系统的设计规则,实现了超高压、超高温、超大量和超高通量批处理。

参考文献

AOAC official method 2012.14 total iodine in infant formula and nutritional products.

AOAC official method 2012.15 total iodine in infant formula and adult/pediatric nutritional formula.

AOAC official method 2011.19 chromium, selenium, and molybdenum in infant formula and adult