

食品安全检测中的直接进样快速分析

1. 食品安全的重大事件和对检测技术的挑战

民以食为天，在从“传统农业社会”走向“现代工业社会”的进程中，发达国家建立起了大规模标准化生产为典型特征的食品供应体系，给消费者带来便利且廉价的食品，诱使消费者更多地从超市购买加工食品，更多地到饭店享用现成的美味佳肴，这种消费模式使得市场规模不断扩大，供应链不断延伸，产品不断实现增值，从农田到餐桌，GDP被不断创造出来。发展中国家争相效仿，中国也未置身世外。

追逐最大利润的商业资本在食品工业化的过程中，给我们带来了无尽的烦恼和恐慌。劣质奶粉是用淀粉、蔗糖替代乳粉、奶香精来调香调味而成的。中央电视台《每周质量报告》“龙口粉丝掺假有术”节目揭露一部分正规粉丝生产商为降低成本，在生产中掺入粟米淀粉，并加入了有致癌成份的碳酸氢铵化肥、氨水用于增白。2005年2月23日，中国对苏丹红一号下达了追杀令，亨氏、肯德基等知名跨国公司相继被查出苏丹红。2005年5月25日，浙江省工商局公布的食品抽检报告中爆出，雀巢奶粉碘超标。被水产行业禁用的孔雀石绿在英国的有机鲑鱼体内被发现。南京某沸腾鱼乡将掺有客人的口水、收桌扫进去的剩渣、纸巾、甚至还有烟头的油，简单过滤后再给人吃的“口水油”沸腾鱼事件。麦当劳的油里面查出砷超标。大多数香甜爽口的奶茶其实就是一堆食品添加剂加上色素做成的，时下开始流行的果味奶茶也大同小异。湖南浏阳市镇头镇，这个风景美丽的地方，以湘和化工厂为中心，周围500米以内，土地镉污染超标，田地不能耕种，在当地村民连续举报了五年之后，化工厂才得到查处，500到1200米范围内，镉轻度污染区域，田土实行观察性种植，部分蔬菜限制性种植和食用。

作者

姚继军 杨仁康 张扬 姜劲峰
珀金埃尔默仪器（上海）有限公司，
北京代表处，北京，中国

“食”面埋伏，何以突出重围？追逐最大利润的奸商被眼前之利迷住双眼，需要有人站出来，揭穿他们的罪恶行径，给他们最严厉的惩罚。这不仅需要勇气，还需要敏锐的双眼和快速的行动。我们国家将增强食品安全科技自主创新和监管工作的技术支撑能力，在检验检测、溯源与预警等方面取得突破，但面对成千上万的待检测样品，我们就会知道，提高检测速度就是突破瓶颈的关键。

2. 直接进样，提高检测速度的必由之路

样品处理有很多种方法，敞开式消解或者密闭消解，酸消解或者碱熔融，全部消解或者部分提取，等等，但少则几十分钟，多则几天，而仪器一般一分钟就可以测完一个样品。如果有些样品能够直接进样，或简单稀释后直接进样，则可以使得整个测量的速度大幅提升。PerkinElmer 公司对直接进样技术进行了研究和探索。



图 1. PerkinElmer 公司在北京市西城区公共卫生大厦召开 AAS 和 ICP-OES 直接进样现场演示。



图 2. 从配制标准溶液到上机测量，技术人员向大家演示每一个步骤的细节。

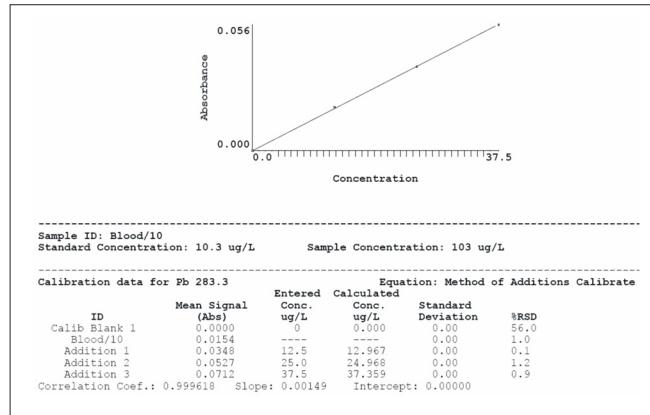


图 3. 测量结果。做完标准曲线后紧接着做回收率，加标 12.5ppb，测得 12.8ppb，回收率 102.4%。稀释后的牛血中铅含量为 17.5ppb。这个样品是客户带来的，是这个客户的实验室马上要参加比对的样品。

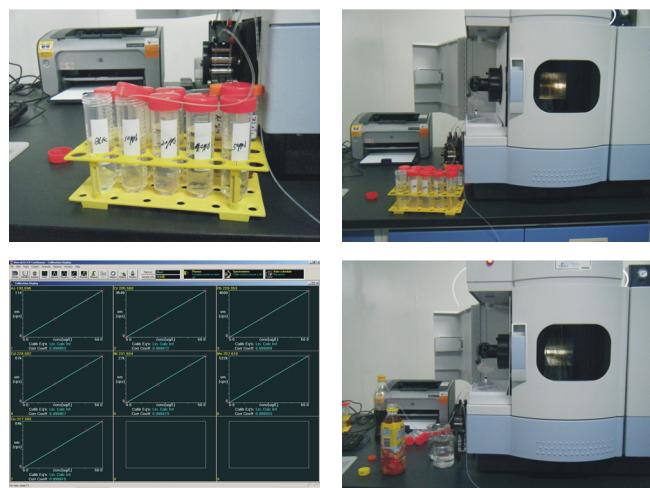


图 4. ICP-OES 同时进行比对测量，当然在 ICP-OES 上也同样采取了直接进样的分析方法。

做石墨炉 AAS 分析的同时，这边 ICP-OES 也做起来了。大家看看标准溶液的浓度，10ppb、20ppb、40ppb、50ppb，就理解什么叫高灵敏度 ICP-OES 了。为什么呢？因为对普通 ICP-OES，50ppb 的浓度根本就没有信号！

用高灵敏度 ICP-OES 不光可以做铅。同时做的元素还有 As、Cr、Cd、Ni、Mn、Cu。当然，如果需要，还可以做更多，实际上它可以测量全部的金属元素和绝大部分的非金属元素，覆盖了元素周期表中超过 75 个元素。

Sequence No.: 2	Autosampler Location:					
Sample ID: 74#	Date Collected: 6/18/2009 11:37:52 AM					
Analyst:	Date Type: Reprocessed on 6/29/2009 6:12:04 PM					
Logged In Analyst (Original) : dell						
Initial Sample Vol:	Initial Sample Vol:					
Dilution:	Sample Prep Vol:					
Replicate Data: 74#						
Replicate#	Analyte	Net Intensity	Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Sample Conc. Units	Analysis Time
1	Pb 220.353	3295.3	1561.0	17.1 ug/L	17.1 ug/L	11:38:44
2	Pb 220.353	3326.2	1593.9	17.5 ug/L	17.5 ug/L	11:38:58
Mean Data: 74#						
Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std. Dev.	Sample Conc. Units	Std. Dev.	RSD
Pb 220.353	1577.4	17.3 ug/L	0.25	17.3 ug/L	0.25	1.46%

图 5. 测量结果 17.3 ppb , 依然有 1500 多的 cps 强度, RSD 也是非常优异的, 与石墨炉 AAS 的策略结果 17.5 ppb 符合很好, 说明高灵敏度 ICP-OES 可以替代石墨炉 AAS 进行痕量元素的分析工作。

我们平时将关注的重点放在铅上, 是因为铅的污染是比较常见和比较严重的, 在所有已知毒性物质中, 书上记载最多的是铅。随着都市化、工业化的发展, 环境污染程度日益严重, 其中铅是最主要的污染源。例如, 超标农药的运用, 加重了土壤对农作物、植物中铅污染; 含铅汽油燃烧后, 有 85% 的铅排放入大气中; 房间内墙壁、家具、玩具上的油漆可散发出含铅气体; 一些化妆品、染发剂、电池、釉彩碗碟、含铅铝煲等日用品也含铅; 家庭烧火用的燃煤可产生铅; 食品生产加工过程中机械、容器、管道都含铅, 典型的如含铅生铁铸成的炉膛制作爆米花, 含铅原料制成的皮蛋; 自来水管有些用铅制成, 水中的铅含量虽然不高, 但其生物利用度往往较高。热水龙头放出的水, 较冷水龙头含铅量高。这些铅毒, 通过皮肤、消化道、呼吸道进入体内与多种器官亲和, 对神经、血液、消化、心脑血管、泌尿等多个系统造成损害, 严重影响体内新陈代谢。它堵塞金属离子代谢通道, 造成低钙、低锌、低铁, 且导致补充困难。体内的铅靠自身排除是很慢的, 在不继续接受铅污染的条件下, 骨骼内的铅要经过 20 年才能排除一半。因此铅中毒损害机体器官是终身的, 不可逆的。根据世界卫生组织标准, 血铅水平高于 10 微克 / 分升, 不管有无症状, 都确定为铅中毒, 都应该定期驱铅, 争取达到血铅为零的水平。环境标准规定颜料中铅的含量应控制在 600 ppm 之内。一般饮用水中铅含量的安全界限是 100 微克 / 升, 而最高可接受水平是 50 微克 / 升。后来又进一步规定自来水中可接受的铅最大浓度为 50 微克 / 升 (0.05 毫克 / 升)。此外, 为了研究铅对人体健康的影响, 科学家着手检测人体血样的铅浓度, 作为是否铅中毒的先期指标。数据表明: 如果饮用水接近 50 微克 / 升, 那么该病人血样的铅浓度约在 30 微克 / 升以上。吃奶的婴儿要求应该更为严格, 平均血铅浓度要不超过 10-15 微克 / 升。

实际上对人体有害的重金属远远不只铅一个。2009 年 3 月 24 日, 欧洲食品安全局经研究后已降低了镉的周耐受摄入值。镉是一种存在于环境中的重金属物质, 来自火山爆发所产生的高能和退化的岩石, 以及工业和农业, 集中在土壤, 水和空气中, 被植物和动物吸收后进入人类体内。镉是强致癌物质, 可导致肾脏损伤和骨骼软化。目前为止, 欧盟已采用粮农组织/世界卫生组织食物添加剂专家委员会于 1988 年制定和 1995 年重申后的周耐受每公斤体重 7 微克摄入值 (7 微克 / 千克体重), 但是欧洲食品安全局食品链污染物专家小组目前决定将镉的周耐受摄入值降低为 2.5 微克 / 千克体重。

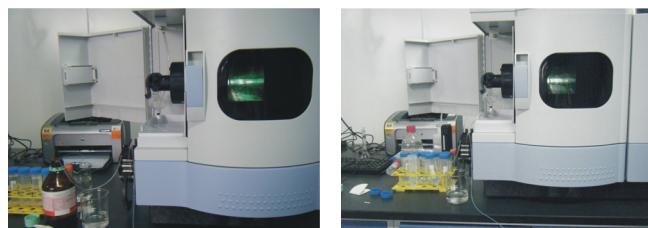
随着人们对健康的重视, 以及科技的发展, 哪些元素在什么含量范围对人体有益, 人们会认识得更加深刻, 各种食品中元素含量的限量会更多、更严格。相对于 AAS 一次只能分析一个元素的特点, 高灵敏度 ICP-OES 一次可以分析几十个元素, 更适合未来发展的需要。



图 6. 牛奶、自来水、饮料 (红茶、绿茶、酸梅汤、可口可乐等)、矿泉水等样品的直接进样分析。



食用油的石墨炉 AAS 直接进样分析
食用油的高灵敏度 ICP-OES 直接进样分析



100% 的无水乙醇高灵敏度 ICP-OES 直接进样分析
10% 的氨水高灵敏度 ICP-OES 直接进样分析

图 7. 其他类型样品的直接进样分析。



图 8. 高灵敏度 ICP-OES 的维护。不熄火的情况下更换雾室，拆卸更换炬管中心管。

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器(上海)有限公司

中国技术中心

上海总公司

地址：上海张江高科技园区李冰路 67 弄 4 号楼

电话：021-38769510

传真：021-50791316 邮编：201203

中文网址：www.perkinelmer.com.cn

英文网址：www.perkinelmer.com

客户服务电话：800 820 5046

