

DOI:10.3969/j.issn.1000-9760.2019.02.009

不同品牌牛奶中重金属测定及健康风险评价*

张丹丹 李永华 林立 张春芝
(济宁医学院公共卫生学院, 济宁 272013)

摘要 **目的** 了解国内外不同品牌牛奶中重金属元素含量,探讨牛奶中的 5 种重金属元素对公众健康危害引起的风险度。**方法** 采用湿法消解,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术检测国内外 32 种品牌牛奶中铅、汞、铬、镉、砷元素的含量,并采用美国环保局推荐的健康风险评价模型对牛奶中的 5 种重金属元素的公众健康危害的风险度进行评价。**结果** 国产与进口品牌牛奶样品中,5 种重金属元素 Pb、Hg、Cr、Cd 和 As 均全部检出,但含量均未超标。国内和国外不同品牌牛奶中 5 种重金属含量差异均不显著($P > 0.05$),平均综合风险值分别为 $1.72 \times 10^{-5}/a$ 和 $1.76 \times 10^{-5}/a$,低于国际辐射防护委员会(ICRP)推荐的最大可接受风险水平($5 \times 10^{-5}/a$)。**结论** 国内外不同品牌牛奶中 5 种重金属元素含量差异不明显,均符合国家标准。居民通过饮用牛奶摄入的重金属所致的健康风险较低,不足以对人体造成危害。

关键词 牛奶;重金属;电感耦合等离子体质谱法;风险评价

中图分类号:R155 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-9760(2019)02-113-04

Health risk assessment of heavy metals in milk of local and import brands

ZHANG Dandan, LI Yonghua, LIN Li, ZHANG Chunzhi
(School of Public Health, Jining Medical University, Jining 272013, China)

Abstract: Objective To understand the heavy metals (Pb, Hg, Cr, Cd and As) in milk of local and import brands, and assess the health risks. **Methods** By microwave pretreatment and ICP-MS method, the contents of 5 heavy metals in milk were tested. Health risks associated with concentrations of contaminants in milk were assessed by using USEPA health risk assessment model. **Results** The positive rate of Pb, Hg, Cr, Cd, As were all 100.00% in domestic brands and import brands, respectively. But all complied with national standards. The differences in concentration of five heavy metals between domestic and import brand were not significant ($P > 0.05$). The annual risk factor caused by five heavy metals for milk were $1.72 \times 10^{-5}/a$ and $1.76 \times 10^{-5}/a$ in domestic and import brand, which was lower than the recommended maximum risk factor of $5 \times 10^{-5}/a$ according to the international coalition of radioactive protection (ICRP). **Conclusion** The differences in concentration of five heavy metals between domestic and import brand were not significant, and all complied with national standards. The annual risk factor caused by five heavy metals for milk was not risky to health.

Keywords: Milk; Heavy metal; Inductively coupled plasma-mass spectrometry; Risk assessment

牛奶中不仅含有优质的脂肪、蛋白质、碳水化合物等营养物质,还含有多种微量元素,对人体生长发育、机体代谢等有重要作用^[1]。由于环境污染的加剧,导致饲养用水及饲料中有害重金属含量不断增加,通过重金属的生物迁移,也会影响到农

产品中重金属的含量,其中牛奶中重金属的含量也越来越受到重视^[2-3]。目前对于牛奶中重金属元素含量的研究较少,对于国产品牌和进口品牌之间以及不同产地牛奶中金属元素含量情况亦不明确^[4]。

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术具有灵敏度高、分析速度快、样品处理简单等特点,已广泛应用于环境、食品、药品、生物医药等行业中^[5-9]。

* [基金项目] 山东省医药卫生科技发展计划项目(2017WS652)

Llorent-Martinez 和 Potorti 等^[10-12]通过 ICP-MS 检测了豆奶和牛奶、驴奶以及酸奶中的多种元素。本研究采用 ICP-MS 法对国内外常见品牌的 32 种牛奶中的 5 种重金属元素进行测定,以了解国内外不同品牌牛奶中金属元素含量,为牛奶选购提供参考,并采用美国环保局推荐的健康风险评估模型^[13]对牛奶中 5 种重金属的公众健康危害风险度进行探讨和研究。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品 选取国内外 32 种不同品牌的牛奶。其中国内 16 种,国外 16 种, SQ、JB、YAT 纯牛奶购于济宁本地超市,其余样品均通过电商渠道(淘宝网、京东商城)购买。见表 1。

表 1 牛奶样品信息

编号	产地	品牌编码	编号	产地	品牌编码
1	内蒙古	YL	17	新西兰	AJ
2	内蒙古	MN	18	新西兰	NMF
3	内蒙古	TLS	19	新西兰	NSL
4	内蒙古	JD	20	新西兰	BFL
5	上海	GM	21	德国	ASCX
6	天津	WDS	22	德国	ODB
7	内蒙古	SM	23	德国	DY
8	河北	XXW	24	澳大利亚	WC
9	北京	SY	25	澳大利亚	AM
10	浙江	LZY	26	波兰	LQ
11	河南	KD	27	波兰	MK
12	山东	SQ	28	法国	SZON
13	山东	JB	29	奥地利	SECB
14	山东	YAT	30	奥地利	LLB
15	山西	MT	31	荷兰	HG
16	宁夏	XJ	32	荷兰	FCMC

1.1.2 主要仪器与试剂 Agilent 7700x 型电感耦合等离子体质谱仪购于美国安捷伦科技有限公司; MDS-6 微波消解仪购于上海新仪微波化学科技有限公司。Sartorius arium pro 超纯水系统购于德国赛多利斯集团; 铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、铬(Cr)、砷(As)各元素标准溶液(10 $\mu\text{g}/\text{ml}$)购于美国安捷伦科技有限公司; 硝酸(优级纯)购于德国 Merck 公司; 双氧水(分析纯)购于上海远大过氧化氢有限公司; 超纯水为 Sartorius arium pro 超纯水系统制备。

实验用水均为超纯水,所有用于实验的器皿均在 20% HNO_3 中浸泡 12h 以上,使用前用超纯水洗涤。

1.2 方法

1.2.1 样品的制备 准确量取 1ml 牛奶样品于微波消解罐中,加入 3ml HNO_3 , 4ml H_2O_2 , 充分摇匀,室温静置 8h, 盖好弹片并旋紧微波消解罐外盖,于微波消解仪中消解,如表 2 所示。消解后的样品用超纯水转移并定容至 50ml,置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存,待测,平行做 3 个样品^[5-7]。同时做加标回收样品。

表 2 微波消解程序

步骤	温度/ $^{\circ}\text{C}$	升温时间/min	保持时间/min
1	100	5	10
2	120	5	10
3	150	5	10
4	180	5	30

1.2.2 标准溶液的配制 分别量取一定体积的各元素标准储备液, Pb、Hg、Cd、Cr 元素以用 2% HNO_3 , As 元素以 10% HNO_3 , 配制成标准工作曲线溶液。见表 3。

表 3 标准溶液的浓度

标准系列/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Pb	Hg	Cr	Cd	As
S0	0	0	0	0	0
S1	2	0.1	5	2	2
S2	5	0.5	10	5	5
S3	10	2	15	10	10
S4	15	5	20	15	15
S5	20	10	25	20	20

1.2.3 样品测定 样品开始测定前, ICP-MS 开机预热 30min, ICP-MS 工作参数及设定值如表 4, 内标管在线导入内标溶液, 样品管导入标准曲线溶液和待测样品, 绘制元素标准曲线, 定量分析各样品中各元素含量。

表 4 ICP-MS 工作参数

项目	工作参数	项目	工作参数
雾化器	同心雾化器	雾化室温度	2 $^{\circ}\text{C}$
采样深度	8.0mm	积分时间	0.3s
射频功率	1550w	采集模式	跳峰
重复次数	3 次	He 流速	4.0L/min
载气流量	1.0L/min	样品提升速率	0.3r/s

1.3 牛奶中重金属的健康风险评估模型

本文主要对化学致癌物 Cr、Cd、As 和非致癌污染物 Pb、Hg 所致人体健康的风险进行评价^[13]。

$$R_{ig}^C = [1 - \exp(-D_{ig}q_{ig})] / 70 \quad (1)$$

式中, R_{ig}^C 为化学致癌物 i (共 k 种化学致癌物质) 经食入途径产生的平均个人致癌年风险 (a^{-1}); D_{ig} 为

化学致癌物 i 经食入途径的单位体重日均暴露剂量 ($\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{d}$); q_{ig} 为化学致癌物 i 的食入途径致癌强度系数 ($\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{d}$); 70 为人类平均寿命 (a)。

$$R_{ig}^C = (D_{ig} \times 10^{-6}) / (PAD_{ig} \times 70) \quad (2)$$

式中, R_{ig}^C 为非致癌污染物 i (共 i 种非致癌物质) 经食入途径所致健康危害的个人平均年危险 (a^{-1}); D_{ig} 为非致癌污染物 i 经食入途径的单位体重日均暴露剂量 ($\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{d}$); PAD_{ig} 为通过食入途径非致癌污染物 i 的调整剂量 ($\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{d}$); 70 为人类平均寿命 (a)。

牛奶通过食入途径的单位体重日均暴露剂量 D_{ig} 可按下式计算:

$$D_{ig} = [0.5 \times \Delta C(x)] / 70 \quad (3)$$

式中, 0.5 为世界卫生组织推荐的每日牛奶摄入量 (L); $\Delta C(x)$ 为污染物年均浓度增量 (mg/L); 70 为人体体重 (kg)。

调整剂量 PAD_{ig} 可按下式计算:

$$PAD_{ig} = RfD_{ig} / \text{安全因子} \quad (4)$$

式中, RfD_{ig} 是通过食入途径非致癌污染物 i 参考剂量 ($\text{mg}/\text{kg}/\text{d}$), 本研究中安全因子取值为 10。

假定各有毒物质对人体健康的影响作用为加和作用, 而不是协同和拮抗作用, 可以得到混合物综合健康风险评价的模型。

$$R_{\text{总}} = R^a + R^b + \dots + R^n \quad (5)$$

根据国际癌症研究机构 (IARC) 和世界卫生组织 (WHO) 通过全面评价基因毒物质致癌性可靠

程度而编制的分类系统^[13-14], 化学致癌物 Cr、Cd 和 As 的致癌强度系数 q_{ig} 分别为 $41.0 \text{mg}/\text{kg} \cdot \text{d}$ 、 $6.1 \text{mg}/\text{kg} \cdot \text{d}$ 和 $15 \text{mg}/\text{kg} \cdot \text{d}$ 。根据美国环保局 (EPA) 为多种非致癌污染物计算出的关暴露途径的参考剂量值, 非致癌污染物 Pb、Hg 的参考剂量 RfD_{ig} 分别为 $1.4 \times 10^{-3} \text{mg}/\text{kg} \cdot \text{d}$ 、 $1 \times 10^{-4} \text{mg}/\text{kg} \cdot \text{d}$ 。

1.4 统计分析

所有数据统计使用 SPSS 18.0 完成。

2 结果与分析

2.1 样品 5 种金属方法线检出限和精密度

见表 5。

表 5 5 种金属检出限和精密度

项目	Pb	Hg	Cr	Cd	As
检出限/ $\text{ng} \cdot L^{-1}$	4.41	3.57	18.2	25.7	3.57
RSD/%	2.86	3.51	2.63	1.79	4.12

2.2 加标回收率试验

准确量取 1ml 牛奶样品两份, 其中一份加入不同浓度的各元素标准溶液 (Pb、Cr、As 加入 $10 \text{ng}/L$, Hg、Cd 加入 $5 \text{ng}/L$), 经与样品同样方法消解后测定计算加标回收率, 每个样品测定 6 次, 结果表明各元素加标回收率在 94.6% (Hg) ~ 105.4% (As) 之间。

2.3 样品检测结果

测定样品中 5 种重元素含量。见表 6。

表 6 样品牛奶中重金属含量

类型	Pb/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	Hg/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	Cr/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	Cd/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	As/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
国产样品牛奶平均含量	6.56 ± 1.76	1.81 ± 0.83	2.27 ± 0.90	2.78 ± 1.42	3.89 ± 0.76
国产样品牛奶含量范围	3.67 ~ 9.81	0.86 ~ 4.12	0.35 ~ 3.47	0.71 ~ 5.03	2.92 ~ 5.36
进口样品牛奶平均含量	8.06 ± 2.46	1.98 ± 0.91	2.21 ± 1.52	3.40 ± 1.11	4.07 ± 1.16
进口样品牛奶含量范围	4.55 ~ 12.43	0.67 ~ 3.68	0.24 ~ 4.56	1.36 ~ 5.06	2.34 ~ 5.89

所有国产品牌与进口品牌牛奶样品中, 5 种重金属元素 Pb、Hg、Cr、Cd 和 As 均全部检出, Hg 的最大检出值出现在国产品牌牛奶中 ($4.12 \mu\text{g}/\text{kg}$), Pb、Cr、Cd 和 As 的最大检出值出现在进口品牌牛奶中 ($12.43 \mu\text{g}/\text{kg}$, $4.56 \mu\text{g}/\text{kg}$, $5.06 \mu\text{g}/\text{kg}$, $5.89 \mu\text{g}/\text{kg}$)。通过统计分析, 国产牛奶与进口牛奶中 5 种重金属元素平均含量 t 值小于 $t_{0.05/2, 30}$, $P > 0.05$, 差异不显著。

《食品安全国家标准-食品中污染物限量》(GB 2762-2017) 中规定, 生乳、巴氏杀菌乳、灭菌乳、调

制乳、发酵乳中的 Pb、Hg、Cr、As 的限量分别为 $0.05 \text{mg}/\text{kg}$ 、 $0.01 \text{mg}/\text{kg}$ 、 $0.3 \text{mg}/\text{kg}$ 、 $0.1 \text{mg}/\text{kg}$, 标准中没有给出乳制品 Cd 含量限值, 但乳粉中 Cd 的限量值为 $0.1 \text{mg}/\text{kg}$, 按照 Pb 乳粉限值是灭菌乳的 10 倍, 以 $0.01 \text{mg}/\text{kg}$ 作为灭菌乳 Cd 含量参考限值。根据标准我们可以看出, 国产牛奶和进口牛奶中, 所测 5 种重金属元素含量均未超标。

2.4 牛奶健康风险评价

将表 6 中化学致癌物 Cr、Cd 和 As 的平均浓度及两者的致癌强系数代入 (1) 式, 将非致癌污染物

Pb、Hg 的平均浓度及参考剂量代入(2)式,见表 7。

表 7 各元素饮食途径的健康风险值及综合健康风险值

元素	Pb/ 10^{-9}	Hg/ 10^{-9}	Cr/ 10^{-6}	Cd/ 10^{-6}	As/ 10^{-6}	综合/ 10^{-5}
国产样品牛奶	4.78	6.16	9.49	1.73	5.95	1.72
进口样品牛奶	5.87	6.73	9.24	2.12	6.22	1.76

由表 7 可知,所测牛奶中 Pb、Hg 元素所致健康风险水平均在 $10^{-9}/a$, 远远低于国际防辐射委员会(ICRP)所规定的可接受健康风险水平 $5 \times 10^{-5}/a$ 。由致癌物(Cr、Cd 和 As)通过饮用牛奶途径所引起的健康危害的个人年风险以 Cr 最大,As 次之,致癌风险水平主要集中在 $10^{-6}/a$ 。但综合风险值在国际防辐射委员会(ICRP)所规定的可接受健康风险水平 $5 \times 10^{-5}/a$ 范围内。

3 讨论

乳制品的安全问题一直广泛受到社会关注,在乳制品行业生产中,牛奶品牌多,产量大,销售区域广阔,因此其安全性更要格外重视。牛奶的加工过程一般不会涉及及接触到重金属,其中含有的重金属一般来源于原料奶,与奶牛的生长环境和饲养条件有关,为了保证产品的安全性,要格外加强原料奶的验收与检测,并从根源上改善牧场环境和喂养条件,以生产优质原料。

通过本研究我们可以发现,所涉及的国产品牌与进口品牌牛奶样品中,5 种重金属元素检出率均为 100%,虽然各品牌牛奶中所测重金属含量各不相同,但国内和国外不同品牌的牛奶中 5 种重金属含量并无显著差异,且均未超过国家限量值。近年来我国在食品的生产和监管上加大了力度,相继出台了一系列法律法规,国内食品安全形势趋稳向好,广大消费者应树立对国产食品安全性的信心。通过健康风险评价可以得出,5 种重金属元素带来的风险水平都很低,处于可接受水平,即使长期慢性暴露也不会对人造成健康危害。

参考文献:

[1] 刘梦霞,于景华. 牛奶、婴儿配方奶粉中硒元素的形态研究进展[J]. 中国乳品工业,2017,45(12):27-29,42. DOI:10.3969/j.issn.1001-2230.2017.12.006.

[2] 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. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2007.07.100.

[3] 毛淑娟,赵新淮. 重金属铅在奶产业链中的分布和生物迁移研究[J]. 食品工业科技,2011,(4):87-90.

[4] 周雪巍,屈雪寅,郑楠,等. 国产与进口品牌 UHT 牛奶中 17 种微量元素含量及差异分析[J]. 中国农业科技导报,2015,17(3):84-91. DOI:10.13304/j.nykjdb.2015.174.

[5] 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. 食品安全国家标准 食品中多元素的测定:GB5009.268-2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.

[6] 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. 食品安全国家标准 食品中铅的测定:GB5009.12-2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.

[7] 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. 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定:GB5009.11-2014[S]. 北京:中国标准出版社,2014.

[8] 张丹丹,高洁,周宇,等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定白酒中的 6 种重金属元素[J]. 中国酿造,2018,37(7):185-188. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2018.07.036.

[9] 张丹丹,高洁,乐彩虹,等. ICP-MS 分析保健酒中的 6 种重金属元素[J]. 中国食品添加剂,2018(9):188-192.

[10] Llorent-Martinez EJ, de Córdova MLF, Ruiz-Medina A, et al. Analysis of 20 trace and minor elements in soy and dairy yogurts by ICP-MS[J]. Microchem J,2012,102:23-27. DOI:10.1016/j.microc.2011.11.004.

[11] Potortì AG, Di Bella G, Lo Turco V, et al. Non-toxic and potentially toxic elements in Italian donkey milk by ICP-MS and multivariate analysis[J]. J Food Comp Anal,2013,31(1):161-172.

[12] Khan N, Jeong IS, Hwang IM, et al. Analysis of minor and trace elements in milk and yogurts by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)[J]. Food Chem,2014,147:220-224. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.09.147.

[13] 夏良艳. 牛奶及中草药中金属元素含量的健康风险评价[D]. 保定:河北大学,2012.

[14] 高继军,张力平,黄圣彪,等. 北京市饮用水源水重金属污染物健康风险的初步评价[J]. 环境科学,2004,25(2):47-50. DOI:10.3321/j.issn:0250-3301.2004.02.010.

(收稿日期 2019-02-20)

(本文编辑:甘慧敏)