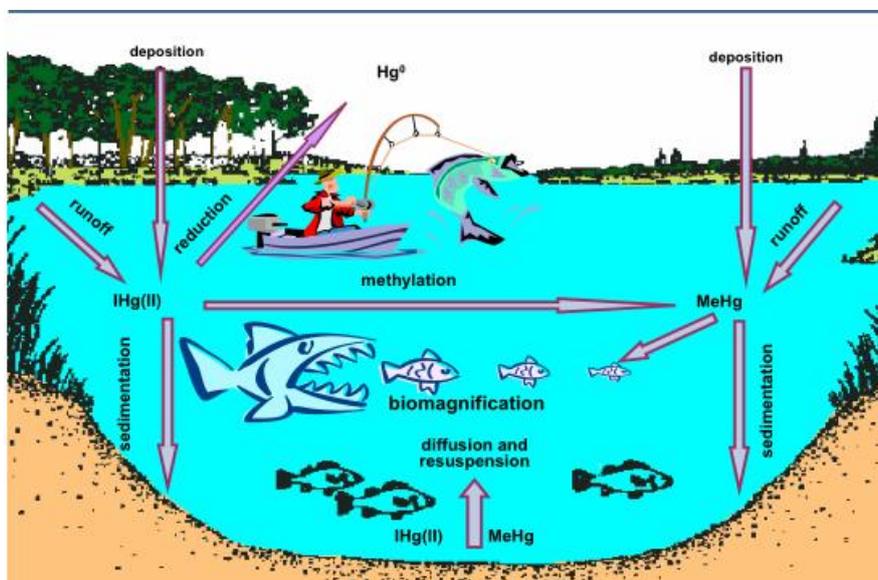


Prin-Cen 元素形态分析解决方案之食品中甲基汞分析 (GB5009.17 含药典汞形态)



甲基汞是一种有机化合物，化学式为 CH_3Hg ，是一种具有神经毒性的环境污染物，在自然界中，无论是在厌氧还是需氧的条件下，含汞的化合物都能被微生物转化成甲基汞或二甲基汞。食品中的甲基汞通常来源于动植物生存的环境受到汞污染，无机汞经过微生物或者动植物体内的甲基化，从而累积在生物体内，导致动植物甲基汞风险增加，尤见于肉食性的鱼类。在食品安全国家标准 食品中污染物限量 GB2762-2017 对某些食品种类中的甲基汞限量做出了要求。

GB 2762—2017

4.3 汞

4.3.1 食品中汞限量指标见表 3。

表 3 食品中汞限量指标

食品类别(名称)	限量(以 Hg 计) mg/kg	
	总汞	甲基汞*
水产动物及其制品(肉食性鱼类及其制品除外)	—	0.5
肉食性鱼类及其制品	—	1.0
谷物及其制品		
稻谷 ¹ 、糙米、大米、玉米、玉米面(渣、片)、小麦、小麦粉	0.02	—
蔬菜及其制品		
新鲜蔬菜	0.01	—

2021年3月17日食品伙伴网整理了GB2762-2017与GB2762-202X征求意见稿对比:

《食品安全国家标准 食品中污染物限量》GB 2762-2017 与GB 2762征求意见稿对比	
1. 对比说明	
食品伙伴网将《食品安全国家标准 食品中污染物限量》GB 2762-2017(以下简称2017版)与GB 2762征求意见稿(以下简称征求意见稿)标准文本做了对比,红色代表新增,绿色代表修订,蓝色代表删除。	
2. 应用编辑修订	
将限量指标针对的干制品明确为肉类干制品、干制水产品、干制食用菌;删除了可食用部分的备注;详见sheet3术语、定义及应用原则对比表。	
3. 检测方法	
修订了包装饮用水和矿泉水中铜、铅、总汞和总砷的检测方法,详见sheet3限值对比表。	
4. 限量要求修订	
<p>1. 新增:</p> <p>a. 新增大米粉中镉的限量</p> <p>b. 新增食用菌及其制品中甲基汞的限量要求</p> <p>c. 新增食用菌及其制品、食用油及其制品、磷虾油,增加了水产动物的复合调味料中砷的限量</p> <p>d. 新增水产动物活鲜中砷的限量</p> <p>e. 新增了半固态调味品中3-苯-1,2-丙二醇限量;</p> <p>2. 修订:由于修订内容较多,以下选取的是较为主要的修订内容,详细变化见限值对比表。</p> <p>a. 总限量修订:</p> <p>(1) 将蔬菜制品分为蔬菜制品(腌渍菜、干制蔬菜除外)、酱腌菜和干制蔬菜,砷的限量相应调整;</p> <p>(2) 将水果制品分为水果制品(果酱(泥)、蜜饯、水果干类除外)、果酱(泥)、蜜饯和水果干类,铅的限量相应调整;</p> <p>(3) 将豆类及其制品(罐装豆类及其制品除外)分为豆制品类(罐装及除外)和豆类制品(罐装豆类制品除外),铅的限量相应调整;</p> <p>(4) 将糖果浆及其制品分为新鲜糖果浆和糖果浆制品,铅的限量相应调整;</p> <p>(5) 将肉制品分为肉制品(酱腌肉制品除外)和香肠肉制品,铅的限量相应调整;</p> <p>(6) 将干制食用菌按限量类别调整至植物油脂类别,干制食用菌总汞由1.5 mg/kg修改为0.08mg/kg</p> <p>b. 锡限量修订:</p> <p>(1) 将软饼食用盐与食用盐制品合并,将食用盐的两种细化,锡限量值做了相应的修订;</p> <p>(2) 将甲壳类分为甲壳类(海蜇、虾姑除外)、海蜇、虾姑,海蜇、虾姑的限量值由0.5mg/kg修订为3.0mg/kg</p> <p>(3) 将其他鱼类制品(凤尾鱼、鳕鱼制与除外)、鳕鱼、鳕鱼制品合并为其他鱼类制品;将凤尾鱼、鳕鱼制品的限量值由0.3修订为0.1</p> <p>3. 删除:</p> <p>a. 删除了食用菌及其制品中总汞和总砷的限量</p>	

GB2762-202X 关于甲基汞限量要求:

4.3.1 食品中汞限量指标见表3。

表3 食品中汞限量指标

食品类别(名称)	限量(以Hg计)	
	总汞	甲基汞 ^b
水产动物及其制品(肉食性鱼类及其制品除外)	—	0.5
肉食性鱼类及其制品(金枪鱼、金目鲷、枪鱼、鲑鱼及以上鱼类的制品除外)	—	1.0
金枪鱼及其制品	—	1.2
金目鲷及其制品	—	1.5
枪鱼及其制品	—	1.7
鲑鱼及其制品	—	1.6
谷物及其制品	0.02	—
稻谷 ^a 、糙米、大米(粉)、玉米、玉米面(渣)、小麦、小麦粉	0.02	—
蔬菜及其制品	0.01	—
新鲜蔬菜	0.01	—
食用菌及其制品(木耳及其制品、银耳及其制品除外)	—	0.1
		5
		GB 2762—XXXX
食品类别(名称)	限量(以Hg计)	
	总汞	甲基汞 ^b
木耳及其制品、银耳及其制品	—	0.1(干重计)

目前对甲基汞进行分析检测均采用 GB5009.17-2014 的 LC-AFS 法, 另外 GB5009.17-202X 关于甲基汞的检测方法标准亦将要发布。GB5009.17-202X 征求意见稿里描述: 第二篇 食品中甲基汞的测定 保留液相色谱-原子荧光法为第一法, 根据实际工作修订了方法线性浓度范围, 流动相浓度, 增加了无机汞、乙基汞的分离度确认, 对准确测定食品中甲基汞提供了更好的保证, 提供了修订后的无机汞、甲基汞、乙基汞及实际样品的色谱图。增加了稻米、食用菌基质样品的适用性。

GB5009.17-2014 实验试剂配置及前处理过程

一、试剂准备

1、标准溶液: 中国计量科学研究院

无机二价汞:1000mg/L、甲基汞 (甲醇基体) : $65.2 \pm 2.5\text{ug/g}$ GBW(E)08675、乙基汞 (甲醇基体) : $75.3 \pm 2.8\text{ ug/g}$ GBW(E)081524

2、试剂: HCl, 甲醇, 乙酸铵, L-半胱氨酸, 氢氧化钠, 氨水, 硼氢化钾, 过硫酸铵

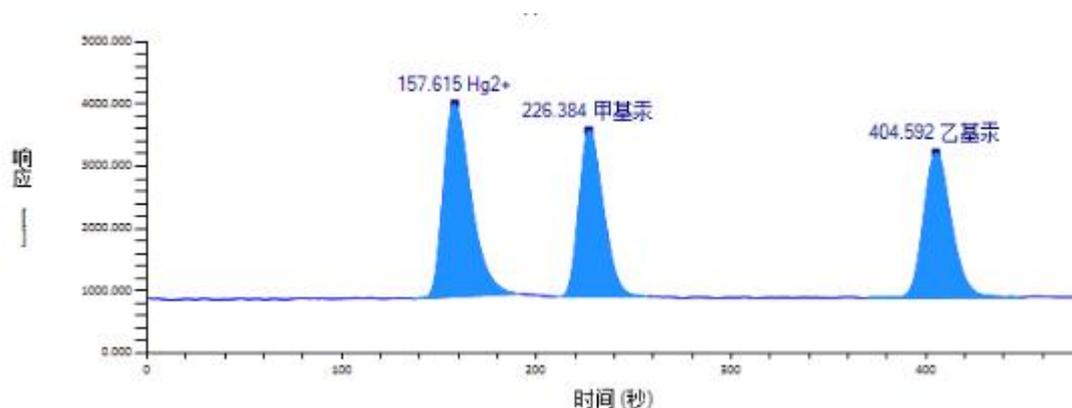
3、耗材: 50ml 离心管, 15ml 离心管, C18 色谱柱、0.45um 滤膜, 5ml 注射器, 2ml PP 材质进样小瓶。

二、溶液的配制

1、流动相配制: 0.5g L-半胱氨酸+2.2g 乙酸铵+25mL 甲醇 加水定容至 500mL 即可。此流动相甲醇含量为 5%, 谱临晟工程师实践经验表明甲醇含量为 7%时, 二价汞与甲基汞有良好的分离度。

2、标准溶液配置: 用纯水/甲醇水把三种汞形态配成 1ppm 的储备液 (注意要用称重法), 把 1ppm 的储备液稀释到 200ppb 的中间液, 将 200ppb 的中间液, 用流动相逐级稀释到 0ppb、1ppb、2ppb、4ppb、6ppb、10ppb, 然后直接进样。

备注：可根据试样实际含量情况，配置标准溶液浓度范围



6ppb 三种汞形态标准溶液色谱图

三、样品前处理

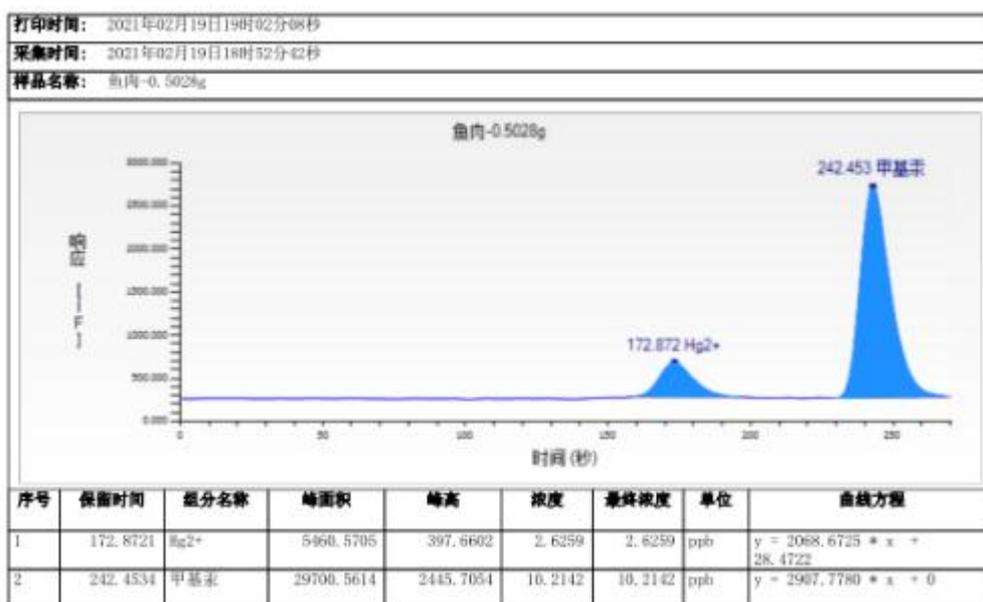


注：1、中和过程放热剧烈，防止汞挥发；

2、可用氨水替换氢氧化钠溶液，便于调节 pH 为 2-7。

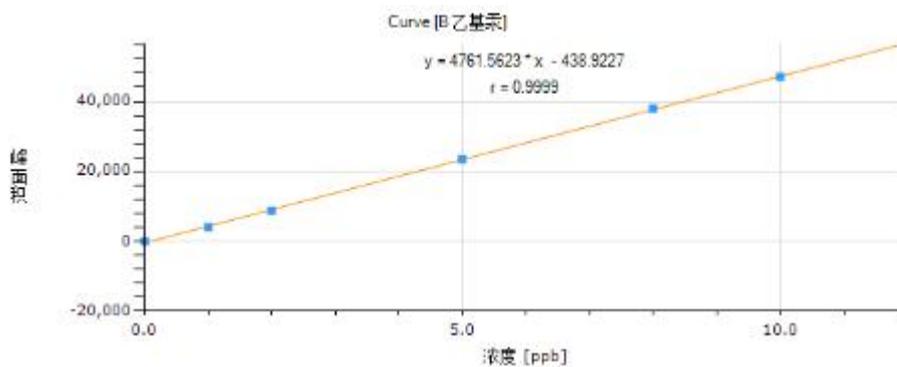
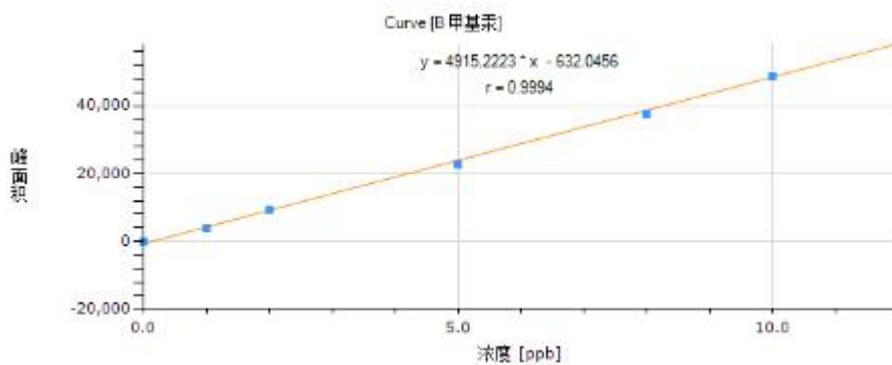
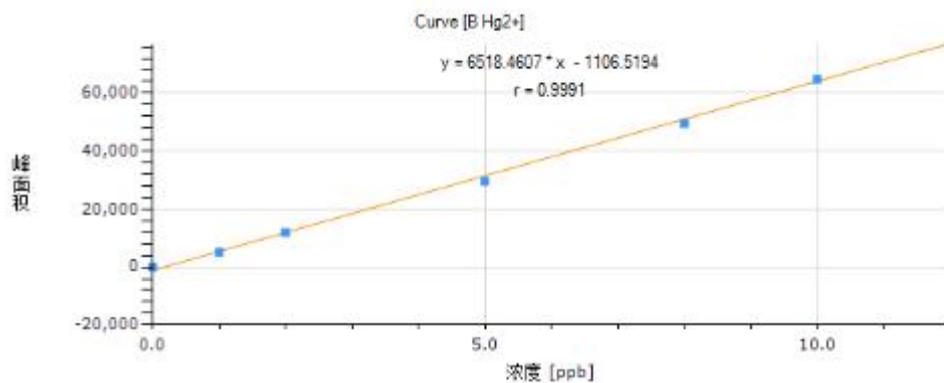
四、 仪器参数

液相参数		原子荧光仪参数	
色谱柱	C18	负高压	270V
流动相	0.5g L-半胱氨酸+2.2g 乙酸铵+7%甲醇，加水至 500mL	灯电流	汞灯，30mA
流速	流动相：1mL/min	载气流量	400mL/min
进样量	100 μL	积分时间	0.5 秒
运行时间	7.5 min (三种汞形态) ， 4.5min(无机汞、甲基汞)	采样时间	7.5min /4.5min



甲基汞浓度=10.2142ug/L*10mL*2.5(稀释因子)/0.5028g/1000=0.5079mg/kg

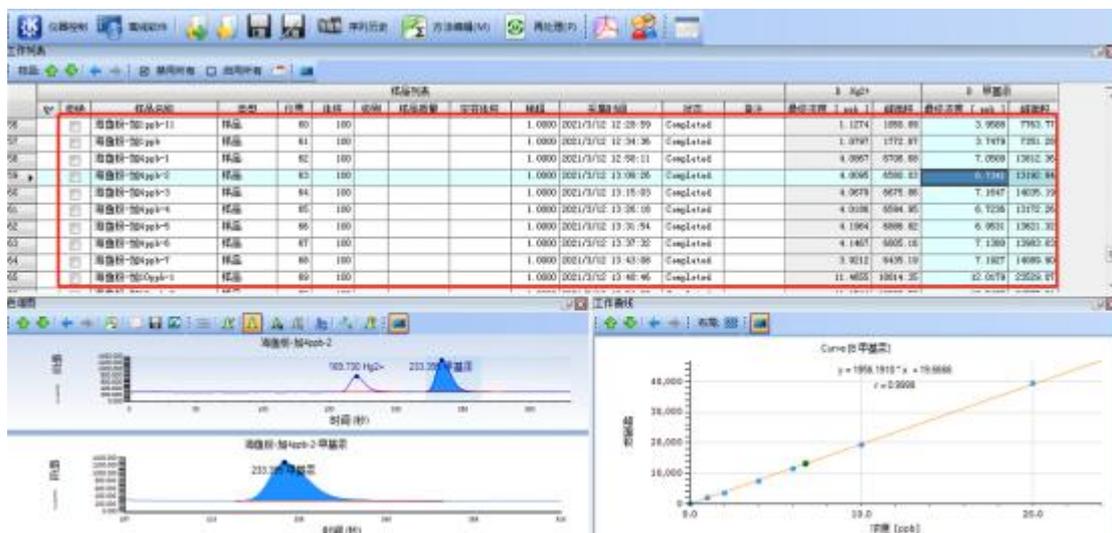
中食国实 CFAPA-QC2018061B-4 鱼肉粉质控样结果落在标称值范围 (0.507mg/kg 不确定度 0.028)



三种汞形态线性

浓度	B Hg ²⁺	B 甲基汞	B 乙基汞
2ppb-1	2.392809	2.173757	2.163714
2ppb-2	2.234853	2.18417	2.161732
2ppb-3	2.195057	2.197493	2.187663
2ppb-4	2.230686	2.168929	2.121307
2ppb-5	2.18433	2.143093	2.140062
2ppb-6	2.214983	2.13639	2.150128
2ppb-7	2.205857	2.135751	2.176627
2ppb-8	2.19477	2.102929	2.183246
平均值	2.231668125	2.155314	2.160559875
SD	0.067469402	0.031102639	0.022641585
RSD (%)	3.023272194	1.443067645	1.047949902
10ppb-1	10.656877	10.081453	10.325717
10ppb-2	10.552638	10.285163	10.477217
10ppb-3	10.667717	10.393979	10.492422
10ppb-4	10.743747	10.440667	10.640464
10ppb-5	10.209142	10.198407	10.136843
10ppb-6	10.673982	9.951728	10.096644
10ppb-7	10.679589	9.916307	10.045738
平均值	10.59767029	10.18110057	10.316435
SD	0.180400791	0.206751666	0.229398293
RSD (%)	1.702268388	2.03073984	2.223619813

7 针 2ppb、10ppb 稳定性&精密度，二价汞、甲基汞和乙基汞的 RSD 均在 3.5%以内



三水平两平行加标，回收率良好（95%-105%）

广州谱临晟科技应对 GB5009.17-2014 食品中甲基汞为客户提供以下技术方案：

1、提供整套 LC-AFS，可以实现食品中无机砷、甲基汞分析，专门的分析包，让您从容面对元素形态分析难题；提供 ELSPE-2 元素形态分析仪，在您实验室原有的 AFS、ICPMS 进行升级，一个价格同时扩展两个方法：LC-AFS、LC-ICPMS 是每个实验室不二的选择。

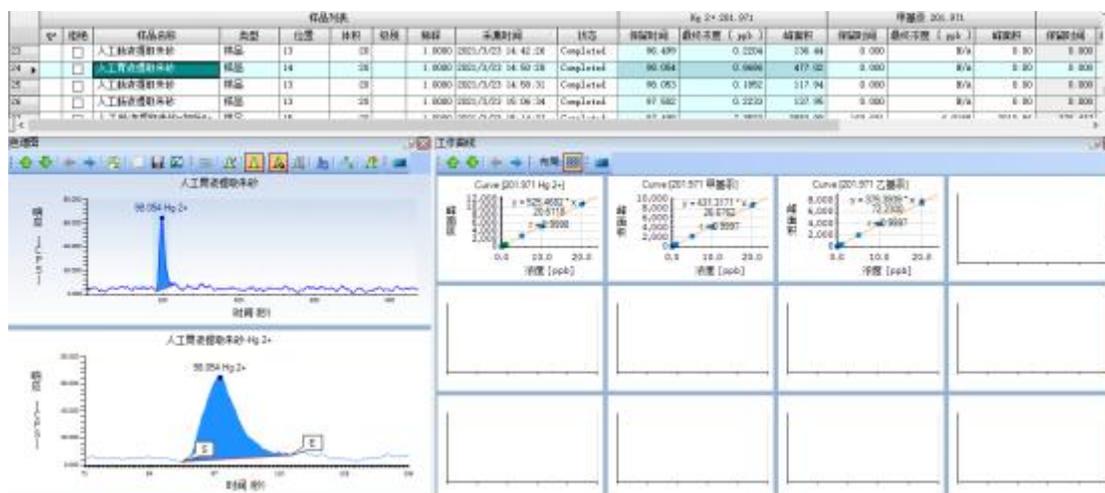


专为无机砷分析设计的色谱柱和试剂盒，提高分析效率和消除基体干扰。

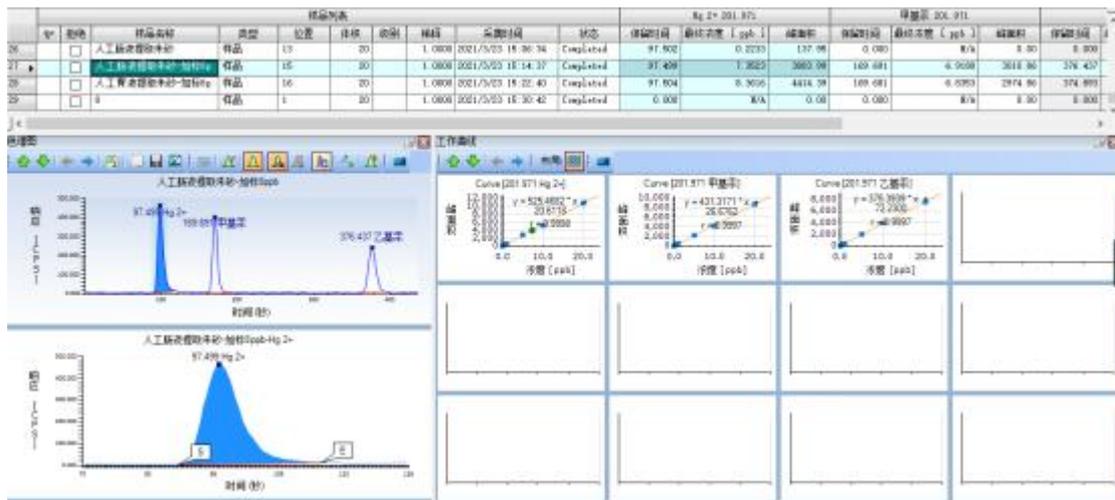


软件可兼容更多品牌的AFS和ICPMS，并且带有完善的分析方法，以及SOP等培训内容光盘。

番外，LC-ICPMS 法可检测出口水产品、食品、药典汞形态，对应检测标准有：【SN/T3034-2011 出口水产品中无机汞、甲基汞和乙基汞的测定】、【GB5009.17-202X 食品中甲基汞的测定】、【2020 版药典 2322 汞、砷元素形态及价态测定法】



药典朱砂样品汞形态



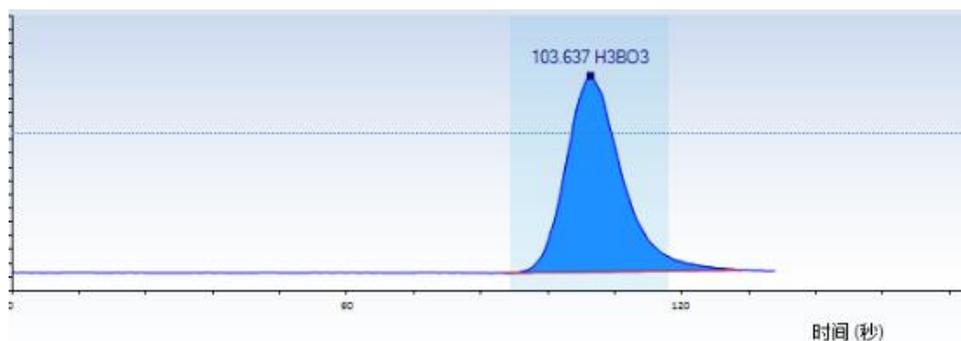
谱临晟元素形态分析仪可连接到各家 ICPMS 组成 LC-ICPMS 做各种元素形态分析，针对每种元素形态谱临晟公司可提供专门的分析方法包，如砷形态专用色谱柱、铬形态专用色谱柱、硒形态专用色谱柱、锑形态专用色谱柱、化妆品硼酸/硼酸盐分析包等。

化妆品中硼酸和硼酸盐检验方法

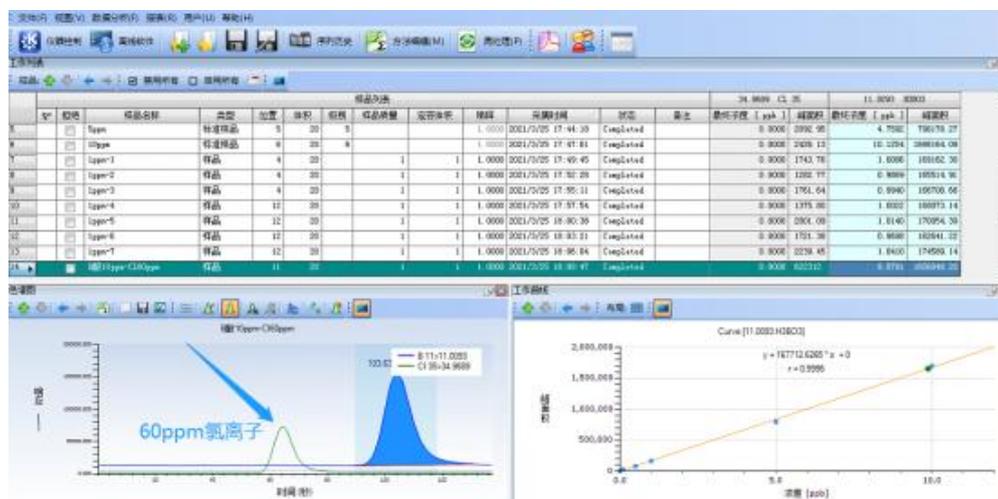
Determination of boric acid and borate in cosmetics

硼酸的结果确证

采用离子色谱-电感耦合等离子体质谱法进行确证



LC-ICPMS 法测硼酸 5ppm 色谱图，3min 完成一个样品测试



应对化妆品中的硼酸和硼酸盐新标准，谱临晟科技为您提供两个技术方案：

方案一：离子排斥色谱法，谱临晟自主研发的离子色谱仪，搭配专用硼酸色谱柱助你轻松应对；

方案二：上述方案一的离子色谱模块亦可连接到各家 ICPMS 组成 LC-ICPMS 实现硼酸的确证法。