阳极溶出伏安法在液态乳中铅含量快速检测的应用研究

刘艳伶，端红丽，于 泽，刘长玉，刘江梅*，李利芬*，张 昊*，侯令芹*

蒙牛乳业（北京）有限责任公司，北京 101107

摘 要：[目的]建立一种基于阳极溶出伏安法（ASV）的乳与乳制品中铅含量检测方法，系统评估该方法在生牛乳、灭菌乳、调制乳、发酵乳基质中的适用性。[方法]通过优化前处理条件，显著降低基质干扰。采用国家标准物质（GBW08619）进行系统、全面的方法验证，证实方法准确性良好。[结果]生牛乳、灭菌乳、调制乳、发酵乳检出限（LOD）与定量限（LOQ）分别为0.005 mg/kg和0.01 mg/kg，与《GB 5009.12—2023 食品安全国家标准 食品中铅的测定》处于相同水平，加标回收试验显示不同基质中回收率为70%～115%（加标水平0.01～0.04 mg/kg）；精密度试验显示不同基质中精密度为3.32%–18.59%。[结论]本研究方法操作简便、灵敏度高，适用于乳制品中痕量铅的快速筛查与定量分析，为食品安全风险监测提供可靠技术支撑。

关键词：阳极溶出伏安法（ASV）；快速检测技术；乳与乳制品；铅；方法验证

文章编号：1671–4393（2025）09–0129–06 DOI:10.12377/1671–4393.25.09.19

0 引言

近年来，随着乳制品消费量持续增长，其质量安全问题日益受到关注。重金属污染因对人类健康构成威胁，已成为社会热点议题之一。重金属在水体和食品中的含量通常极低，因此开发快速、准确、灵敏且便于操作的痕量重金属检测方法具有重要意义[1]。铅作为一种典型有毒的重金属元素，可通过环境污染、饲料添加剂等途径进入乳制品生产链。长期摄入被铅污染的乳制品会导致其在人体内蓄积——约90%的铅会沉淀在骨骼，其余约10%随血

作者简介：刘艳伶（1984–），女，河北廊坊人，本科，工程师，研究方向为乳品检验分析、乳品质量控制；
端红丽（1990–），女，内蒙古赤峰人，本科，工程师，研究方向为乳品检验分析、乳品质量控制；
于 泽（1991–），女，内蒙古赤峰人，本科，工程师，研究方向为乳品检验分析、乳品质量控制；
刘长玉（1985–），男，内蒙古赤峰人，本科，研究方向为乳品质量控制。

*通信作者：刘江梅（1981–），女，内蒙古乌海人，硕士，工程师，研究方向为乳品检验分析、乳品质量控制；
李利芬（1989–），女，天津人，本科，工程师，研究方向为乳品检验分析、乳品质量控制；
张 昊（1996–），男，内蒙古呼和浩特人，本科，工程师，研究方向为乳品检验分析、乳品质量控制；
侯令芹（1989–），女，天津人，本科，工程师，研究方向为乳品检验分析、乳品质量控制。

中国乳业线上阅读

液分布到全身各组织和器官。进入人体后，铅会影响神经系统、造血系统和肾脏等功能，甚至造成不可逆的损伤[2]。

世界卫生组织（WHO）和各国食品安全标准均对乳制品中铅含量制定了严格的限量要求（如《GB 2762—2022食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定液态乳中铅限量≤0.02 mg/kg）[3]。目前，乳制品中铅含量的检测主要依靠《GB 5009.12—2023 食品安全国家标准 食品中铅的测定》石墨炉原子吸收光谱法[4]、《GB 5009.268—2025 食品安全国家标准 食品中多元素的测定》电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）[5]等传统方法。这些方法有较高准确度，但存在仪器昂贵、前处理复杂、分析周期长等局限性，难以满足基层乳品企业的大规模筛查需求。阳极溶出伏安法（ASV）在铅（Pb）检测中具有与石墨炉原子吸收光谱法相同的灵敏度，峰高与浓度之间有良好的线性关系，且仪器操作简便，在测定PPb级含量时误差可以控制在±10%之内[6]。凭借其操作简便、灵敏度高、成本低廉等优势，ASV在重金属检测领域有良好应用前景。

本研究用ASV对市售生牛乳、灭菌乳、调制乳、发酵乳4 种样品基质，改进样品前处理和检测方法，检测其中的铅含量，并通过最低检出限、定量限、检测回收率和重复性等验证其可靠性，以为企业和监管部门监控乳制品安全，提供实用方法。

1 材料与方法

1.1 试剂

乳品铅快速检测试剂盒由广州达元绿洲食品安全科技股份有限公司生产。试剂盒组分见表1。

重金属检测仪，广州达元绿洲食品安全科技股份有限公司；电子天平，梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司；离心机（≥7 000 r/min），上海卢湘仪离心机仪器有限公司；涡旋振荡器，德国IKA公司；移液器（200 μL、1 000 μL、10 000 μL），普兰德（上海）贸易有限公司。

表 1 乳品铅快速检测试剂盒组分

试剂	数量（瓶）	性质	作用	备注
乳品铅测试电极	1	/	富集	
乳品铅提取剂	2	强酸溶剂	提取剂	
乳品铅试剂 A	1	强碱溶剂	调节 pH 值	即时可用
乳品铅试剂 B	1	弱酸性缓冲液	调节 pH 值	
乳品铅试剂 C	1	含汞离子液体	提高富集效率	
乳品铅试剂 D	1	中性水溶液	掩蔽干扰	

1.2 试验方法

1.2.1 标准品制备

市售1 000 μg/mL标准储备溶液，开封后移入聚乙烯瓶中，0～5 ℃保质期半年；使用硝酸溶液（5+95）稀释配制成100 μg/mL的储备液，移入聚乙烯瓶中，冷藏保质期6 个月；1～10 μg/mL中间液，0～5 ℃保质期1 个月。

1.2.2 回收率标准溶液配制

液态乳，加标点0.01 mg/kg：吸取0.1 mL浓度为0.30 μg/mL的铅标准溶液，加入至3 g不含待测物质的液态乳样品；加标点0.02 mg/kg：吸取0.2 mL浓度为0.30 μg/mL的铅标准溶液，加入至3 g不含待测物质的液态乳样品；加标点0.04 mg/kg：吸取0.4 mL浓度为0.30 μg/mL的铅标准溶液，加入至3 g不含待测物质的液态乳样品。

1.2.3 样品制备

在采样和试样制备过程中，样品需充分摇匀，带果粒的试样需用搅碎机制成均匀样品，处理过程应避免试样污染。

1.2.4 铅含量测定

（1）样品前处理

液态乳：称取（3.0±0.01）g（精确至0.001 g）样品于15m L离心管中；加入8 mL乳品铅提取剂，上下大力充分摇匀，平放5 min，中间不时振摇数次；7 000 r/min离心5 min，取上清液3 mL于测试管中（注意避开上层漂浮物，部分样品离心后仍较浊，不影响测试），依次加入1 mL乳品铅试剂A、1 mL乳品铅试剂B、200 μL乳品铅试剂C，待测。

中国乳业线上阅读

（2）样品上机检测

打开仪器测试软件，选取相应检测项目和样品名称；取一片测试电极，按凹槽提示插至电化学检测仪的凹槽中；将处理后的待测样品测试管固定于电化学检测仪旋转平台上，将电极缓慢压入测试管中的待测液内，点击“开始测试”按钮测试。

（3）结果表述

称样量为（3.00±0.01）g时，该方法检出限为0.005 mg/kg，定量限为0.01 mg/kg。铅含量≥1.00 mg/kg（或mg/L）时，检测结果保留3 位有效数字；铅含量＜1.00 mg/kg（或mg/L）时，检测结果保留两位有效数字。

2 试验结果

2.1 检出限验证

依据《GB5009.295—2023 食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》[7]中4.1.2.2.1 b检出限验证要求进行试验，结果表明，4 类基质检出限验证值均小于国标法检出限，检出限验证符合国标要求（表2）。

表 2 ASV 检测市售生牛乳、灭菌乳、调制乳、发酵乳中铅含量　　单位：mg/kg

样品基质	灭菌乳	发酵乳	调制乳	生牛乳
检出限验证值	0.001 7	0.001 7	0.001 8	0.001 7
国标法检出限	0.005 0	0.005 0	0.005 0	0.005 0

2.2 定量限验证

依据GB 5009.295—2023 中4.1.3.2.2 定量限验证要求进行试验[7]，结果表明，以4 类基质为本底，进行定量限浓度加标验证，从回收率、精密度两方面进行验证并评价，均符合国标要求（表3）。

2.3 加标回收验证

依据GB 5009.295—2023 中4.1.5.2.2 正确度验证要求进行试验[7]，结果表明，本研究分别以4 类基质为本底进行低、中、高浓度的加标准确性验证，以平均回收率进行评价，均符合国标要求（表4）。

表 3 市售生牛乳、灭菌乳、调制乳、发酵乳定量限验证数据

样品基质	加标结果（mg/kg）	回收率（%）	回收率范围（%）	精密度（%）	精密度要求（%）
发酵乳	0.009	90	60~120	7.03	≤ 20
	0.009	90			
	0.009	90			
	0.009	90			
	0.008	80			
	0.01	100			
灭菌乳	0.009	90		9.84	
	0.008	80			
	0.009	90			
	0.007	70			
	0.009	90			
	0.009	90			
调制乳	0.009	90		8.52	
	0.009	90			
	0.009	90			
	0.008	80			
	0.008	80			
	0.01	100			
生牛乳	0.008	80		18.59	
	0.008	80			
	0.011	110			
	0.009	90			
	0.007	70			
	0.011	110			

2.4 精密度验证

依据GB 5009.295—2023 中4.1.6.1.2.2 精密度验证要求进行试验[7]，结果表明，本研究分别以4 类基质为本底进行低、中、高浓度的加标精密度验证，均符合国标要求（表5）。

3 讨论

3.1 方法准确性

依据GB 5009.295—2023 进行试验验证[7]，生牛

中国乳业线上阅读

表 4 市售生牛乳、灭菌乳、调制乳、发酵乳加标回收验证数据

样品基质	加标浓度（mg/kg）	单次结果（mg/kg）	平均值（mg/kg）	平均回收率（%）	回收率要求（%）
发酵乳	0.01	0.009、0.009、0.009、0.009、0.008、0.01	0.009	90.0	60~120
	0.02	0.017、0.018、0.018、0.019、0.015、0.019	0.018	90.0	70~120
	0.04	0.038、0.035、0.030、0.033、0.033、0.034	0.034	85.0	70~120
灭菌乳	0.01	0.009、0.008、0.009、0.007、0.009、0.009	0.009	85.0	60~120
	0.02	0.019、0.019、0.020、0.018、0.017、0.018	0.019	92.5	70~120
	0.04	0.035、0.030、0.034、0.035、0.037、0.034	0.034	85.0	70~120
调制乳	0.01	0.009、0.009、0.009、0.008、0.008、0.01	0.009	88.0	60~120
	0.02	0.016、0.017、0.017、0.017、0.016、0.016	0.017	85.0	70~120
	0.04	0.038、0.032、0.036、0.036、0.038、0.036	0.036	90.0	70~120
生牛乳	0.01	0.008、0.008、0.011、0.009、0.007、0.011	0.009	90.0	60~120
	0.02	0.019、0.018、0.018、0.017、0.020、0.017	0.018	90.0	70~120
	0.04	0.038、0.033、0.037、0.038、0.042、0.032	0.037	92.5	70~120

表 5 市售生牛乳、灭菌乳、调制乳、发酵乳精密度验证数据

样品基质	检测结果（mg/kg）	精密度（%）	精密度要求（%）
发酵乳	0.009、0.009、0.009、0.009、0.008、0.010	7.03	≤ 20
	0.017、0.018、0.018、0.019、0.015、0.019	8.52	≤ 15
	0.038、0.035、0.030、0.033、0.033、0.034	7.80	≤ 15
灭菌乳	0.009、0.008、0.009、0.007、0.009、0.009	9.84	≤ 20
	0.019、0.019、0.020、0.018、0.017、0.018	5.67	≤ 15
	0.035、0.030、0.034、0.035、0.037、0.034	7.50	≤ 15
调制乳	0.009、0.009、0.009、0.008、0.008、0.010	8.52	≤ 20
	0.016、0.017、0.017、0.017、0.016、0.016	3.32	≤ 15
	0.038、0.032、0.036、0.036、0.038、0.036	6.09	≤ 15
生牛乳	0.008、0.008、0.011、0.009、0.007、0.011	18.59	≤ 20
	0.019、0.018、0.018、0.017、0.020、0.017	6.44	≤ 15
	0.038、0.033、0.037、0.038、0.042、0.032	10.01	≤ 15

乳、灭菌乳、调制乳、发酵乳的检出限、定量限、加标回收和精密度均符合要求。试验数据主要参考《GB 2762—2022 食品安全国家标准 食品中污染物限量》对铅的限量要求[3]。例如，该标准规定婴幼儿配方食品中铅的限量为0.08 mg/kg，婴幼儿辅食中铅的限量为0.20 mg/kg，谷物及其制品中铅的限量为0.20 mg/kg。为更全面评估样品的安全性及方法的适用性，有必要与主要国际标准对比。根据欧盟法规（EC No 1881/2006）[8]及相关修订条例[如Commission Regulation（EU）2023/915][9]，欧盟对婴幼儿配方食品中铅的限量同样严格，液体婴幼儿配方食品中设定为0.01 mg/kg，固体婴幼儿配方食品中设定为0.02 mg/kg；而对于谷物制品，其限量值为0.20 mg/kg。通过比较可见，采用ASV检测食品中

中国乳业线上阅读

铅含量，不仅能满足我国标准的技术要求，也具备较高的灵敏度和准确性，适用于国际出口产品的检测。

3.2 ASV 应用注意事项

在应用ASV检测重金属时，需注意电极污染及共存离子可能带来的干扰问题。由于ASV对电极表面状态高度敏感，尤其是使用汞膜电极时，其稳定性与重复性直接影响检测结果的准确性。本研究所使用的电极插片均为一次性耗材，试验完毕后即丢弃处理。

此外，试验所用水样中常存在多种共存离子（如Fe^{3+}、Cu^{2+}、Cl^{-}等），它们可能通过形成合金、竞争吸附或改变电极表面性质等方式干扰目标金属的沉积与溶出行为。为减少此类干扰，可加入适当的掩蔽剂（如抗坏血酸、硫脲、氰化物或EDTA等）选择性络合干扰离子，从而提高方法的选择性和准确度。在实际应用中，应结合样品基质特征优化掩蔽剂种类及用量，有效检测目标重金属。

3.3 与传统方法的比较优势

3.3.1 传统方法的缺点

石墨炉原子吸收光谱法的样品前处理（如消化、赶酸）流程繁琐耗时，单个样品检测约需5 h。该方法虽能实现多元素检测，但仪器复杂、操作不便，且设备庞大，需专业实验室环境，难以脱离实验室进行现场快速检测。

电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）则面临仪器与运行成本高、易受质谱干扰等问题，常需复杂校正流程，样品前处理要求严格，存在污染风险，且操作门槛高，依赖专业技术人员。

火焰原子吸收光谱法灵敏度较低，基体干扰明显，常需使用大量掩蔽剂，且仅支持单元素检测，分析效率不高，前处理过程仍较为繁琐。

荧光免疫层析法虽操作简便，但其检测灵敏度有限，难以满足痕量重金属分析需求；方法特异性易受干扰，准确性及定量能力较弱，通常仅适用于初步筛查，抗基质干扰能力不足（表6）。

3.3.2 ASV的优势

相较于传统方法，ASV在多个方面展现出更高的效率。一是检测速度更快。阳极溶出伏安法检测过程较简单快捷，无需复杂的样品预处理步骤，能直接检测样品，可实现现场即时检测。ASV通过预先沉积重金属离子至工作电极表面，然后进行伏安扫描以测量溶出时的电流峰，即可检测重金属痕量，整个过程相对迅速，通常单个样品检测时间≤30 min。二是可实现多元素同时检测。阳极溶出伏安法可同时检测多种重金属离子，提高检测效率、降低检测成本。基于同一敏感界面多种重金属同时检测的光致电化学适体传感器，能通过对不同光电活性物质进行交替激发得到多种光电流信号，实现对同一敏感界面的多组分重金属同时定量检测。三是设备便携性更好。现代电化学传感器朝着小型化、集成化方向发展，基于电化学原理的重金属检测仪体积小巧、便于携带，可适应各种复杂环境下的现场监测，能快速到达检测地点并立即开展检测工作。

4 结论

本研究验证了基于ASV的重金属快速检测技术在液态乳铅检测中的应用。结果表明，该方法对生牛乳、灭菌乳、发酵乳及调制乳等全品类基质的检

表 6 ASV 与其他检测方法的对比

检测方法	检测单个样品用时（h）	是否能定量	检出限（mg/kg）	是否成熟	是否需要专业技术人员
ASV	0.33	是	0.005	是	否
石墨炉原子吸收光谱法	2.00 ~ 8.00	是	0.005	是	是
电感耦合等离子质谱法	2.00 ~ 8.00	是	0.002	是	是
火焰原子吸收光谱法	2.00 ~ 8.00	是	0.400	是	是
荧光免疫层析法	0.50	定量准确性差	0.030	否	否

中国乳业编辑部专用章

测性能，其定量限与检出限均达到GB 5009.12—2023国家标准要求[4]，且加标回收率与精密度符合GB 5009.295—2023 规定[7]。本技术的核心优势在于出色的基质普适性，通过前处理与电极优化有效克服了添加糖、有机酸等成分的干扰，并具备良好的现场应用潜力，配合便携设备可在25 min内完成响应，满足生产线快速筛查需求。然而，现存不足包括高浓度矿物质可能引起的共溶出干扰，以及同位镀汞电极潜在的污染风险，未来需通过优化螯合剂用量及开发无汞电极予以解决。总体而言，ASV有效解决了传统检测方法前处理复杂、成本高、耗时长等瓶颈问题，以其高灵敏度、低能耗和操作便捷性，为乳品行业重金属污染控制提供了一种高效实用的解决方案，具有重要的科学价值与实践意义。

参考文献

[1] 曹蕾，周国艳，李倩云.铋膜电极阳极溶出伏安法及在水和食品重金属检测的研究进展[J].食品与发酵科技，2015，51（6）：86-90
[2] 李宏卫，曹建劲，苏志华.铅检测方法研究进展[J].安徽农业科学2008，36（19）：8255-8256，8262
[3] 中华人民共和国国家卫生健康委员会，国家市场监督管理总局.GB 2762-2022 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
[4] 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.GB 5009.12—2023 食品安全国家标准 食品中铅的测定[S].
[5] 中华人民共和国国家卫生健康委员会，国家市场监督管理总局.GB 5009.268-2025 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
[6] 胡娟.阳极溶出伏安法测定粮食中Cu、Pb、Cd[J].平顶山师专学报（自然科学版），1995（S1）：1-4.
[7] 中华人民共和国国家卫生健康委员会，国家市场监督管理总局.GB 5009.295-2023 食品安全国家标准 化学分析方法验证通则[S].
[8] EUR-Lex.COMMISSION REGULATION (EC) No 1881/2006[EB/OL].https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32006R1881&qid=1758849705563，2006-12-20.
[9] EUR-Lex.COMMISSION REGULATION (EU) 2023/9159[EB/OL].https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32023R0915&qid=1758851289505，2023-05-05.

Application of Anodic Stripping Voltammetry for Rapid Detection of Lead Content in Liquid Milk

LIU Yanling，DUAN Hongli，YU Ze，LIU Changyu，LIU Jiangmei*，LI Lifen*，
ZHANG Hao*，HOU Lingqin*
Mengniu Dairy（Beijing）Co.，Ltd.，Beijing 101107

Abstract：[Objective]To establish a method for detecting lead content in milk and dairy products based on anodic stripping voltammetry（ASV），and systematically evaluated the applicability of this method in raw milk，sterilized milk，modified milk，and fermented milk matrices.[Method]By optimizing the pre-treatment conditions，matrix interference was significantly reduced.A systematic and comprehensive method validation was conducted using the national standard substance（GBW08619） confirming that the method had good accuracy.[Result] The detection limit（LOD） and quantification limit（LOQ）of raw milk，sterilized milk，modified milk and fermented milk were 0.005 mg/kg and 0.01 mg/kg，respectively，which were at the same level as “GB 5009.12-2023 National Food Safety Standard - Determination of Lead in Foods”.The spiked recovery experiment showed that the recovery rate in different matrices were 70%～115%（spiked level of 0.01~0.04 mg/kg）.The precision test showed that the precision in different matrices ranged from 3.32% to 18.59%.[Conclusion]This method was easy to operate and highly sensitive，and was suitable for the rapid screening and quantitative analysis of trace lead in dairy products，providing reliable technical support for food safety risk monitoring.

Keywords：anodic stripping voltammetry（ASV）；rapid detection technology；milk and dairy product；lead；method validation

中国乳业线上阅读