

微波消解-电感耦合等离子体光谱法测定 铝塑包装奶粉中铝的含量

王蕴馨*, 李青, 郭金芝, 王博, 张冠英

(吉林省疾病预防控制中心, 长春 130062)

摘要: **目的** 建立一种微波消解-电感耦合等离子体光谱仪器测定铝塑包装奶粉中铝的含量的方法。**方法** 样品经微波消解并赶酸, 采用电感耦合等离子体光谱(inductively coupled plasma emission spectrometry, ICP-AES)检测方法上机, 通过样品中铝的信号强度和浓度成正比, 对34种铝塑包装奶粉中的铝含量进行测定。**结果** 该方法检出限为0.72 mg/kg, 线性相关系数为0.9998, 加标回收率为95.4%~98.6%。检测的34种铝塑包装奶粉中铝的残留量较少, 均在低于0.72~1.28 mg/kg之间。**结论** 该方法简便、快速、准确、所需样品量少, 为奶粉的质量安全提供了技术保证。

关键词: 电感耦合等离子体光谱法; 铝; 铝塑包装奶粉

Determination of aluminum content in milk powder packaged with aluminum-plastic by microwave digestion-inductively coupled plasma emission spectrometry

WANG Yun-Xin*, LI Qing, GUO Jin-Zhi, WANG Bo, ZHANG Guan-Ying

(Jilin Provincial Center for Disease Control and Prevention, Changchun 130062, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of aluminum content in milk powder packaged with aluminum-plastic by microwave digestion-inductively coupled plasma emission spectrometry. **Methods** Thirty-four aluminum-plastic packaged milk powder samples were digested by microwave oven. Aluminum in aluminum-plastic packaged milk powder was detected by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-AES) and the signal was in proportion to the concentration of aluminum in samples. **Results** The detection limit was 0.72 mg/kg and the linear correlation coefficient was 0.9998 with the good recovery in the range of 95.4%~98.6%. Aluminum in 34 aluminum-plastic packaged milk powder samples was less with the range of less than 0.72 to 1.28 mg/kg. **Conclusion** The established method is simple, rapid, accuracy, and requires a few samples, providing technical guarantee for the safety of milk powder.

KEY WORDS: inductively coupled plasma emission spectrometry; aluminum; aluminum-plastic package milk powder

*通讯作者: 王蕴馨, 博士, 副主任技师, 主要从事理化检验工作。E-mail: 16350267@qq.com

*Corresponding author: WANG Yun-Xin, Associate Chief Technician, Jilin Provincial Center for Disease Control and Prevention, No.3145 Yingyang Road, Lvyuan District, Changchun 130062, China. E-mail:16350267@qq.com

1 引言

铝元素是地球上含量最多的金属元素,然而它却是人体不需要的微量元素,过多地摄入铝元素会对人体健康造成极大危害。WHO/FAO 多次对饮食中的铝进行评价,2011 年提出将铝的每周容许摄入量暂定为 $2 \text{ mg/kg} \cdot \text{BW}^{[1-6]}$ 。长期过量摄入铝会对人的机体健康产生危害,而对身体正在发育的婴幼儿来说,其危害尤其严重,不仅表现在对大脑、骨骼、脏器的直接影响,更为重要的是铝元素超标将直接影响到孩子对其他有益微量元素、营养物质的吸收^[7-10]。奶粉一直是儿童的主要营养摄入方式,因而奶粉的铝含量是否超标的研究意义尤为重大^[11-13]。对于铝元素来说,可能引入的污染并非仅限于奶粉原料本身,在生产过程与包装过程中也可能引入污染,尤其一些奶粉使用铝塑包装材料。铝塑包装材料是由聚乙烯、纸、铝箔等复合而成的纸质包装,广泛应用于食品,铝塑包装也是有可能引入铝污染的一项重要因素。因此,对铝塑包装奶粉中铝元素进行监测具有十分重大的意义。本研究选取了 34 种市售铝塑包装奶粉进行检测,同时采用微波消解前处理,电感耦合等离子体光谱法(inductively coupled plasma emission spectrometry, ICP-AES)进行测定,电感耦合等离子体光谱法对于铝元素具有快速、灵敏等特性,而且铝属于常量元素,浓度含量范围跨度比较大,利用化学法检测检出限较低,而利用电感耦合等离子体质谱方法的线性范围较低。因此微波消解-电感耦合等离子体光谱结合法非常适用于一次性检测大批量铝样品,极大地提高了工作效率,节省了财力物力^[13-15]。

2 材料与方法

2.1 材料、仪器与试剂

34 份不同品牌铝塑包装奶粉,均购于长春市三家大型超市。

电感耦合等离子体光谱仪(ICPE-9000,日本岛津公司);微波消解仪器(40 位聚四氟乙烯消解罐 CEM MARS5 型,美国 CEM 公司);Mili-Qadvantage 10 纯水处理系统(美国 Millipore 公司);电热配套赶酸仪(美国莱伯泰克公司);分析天平实验室设备。

铝标准物质: $1000 \mu\text{g/mL}$ (由标物中心购置,编号 GSB04-1713-2004);硝酸(BVIII 级,北京微电子厂);过氧化氢、氢氟酸(优级纯,北京化学试剂厂)。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

准确称取 34 份不同品牌铝塑包装奶粉 0.3 g (精确到 0.001 g)于聚四氟乙烯消解管中,加入 8 mL 硝酸,同时做 6 个样品空白。于赶酸器上 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 预消解至大量黄烟冒尽,装好外罐,加入 1 mL 过氧化氢和 1 mL 氢氟酸。微波消解仪器为 40 位,可以一次完成所有样品的消解。微波消解程序为: $0\sim 10 \text{ min}$ 升至 $120 \text{ }^\circ\text{C}$, $10\sim 20 \text{ min}$ 升至 $185 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 40 min 。消化完全后于赶酸器上 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 赶酸,待消化液至少于 1 mL ,水定容至 25 mL ,为待测液。

2.2.2 标准溶液的配制

取铝标准溶液($1000 \mu\text{g/mL}$),用 2%的硝酸逐级稀释成含标准系列浓度为 $0, 20, 50, 100, 200, 500 \text{ ng/mL}$ 铝元素的标准溶液。

2.2.3 电感耦合等离子体光谱仪测定工作条件

等离子气流量: 10 mL/min ;辅助气流量: 0.7 mL/min ;载气流量: 0.6 mL/min ;氩气压力: 450 kPa ;RF 功率: 1.2 kW ;试液提升量: 1.0 mL/min ;曝光时间: 30 s ;检测波长: 167.081 nm 。

3 结果与讨论

3.1 微波溶样酸的种类与浓度选择

样品的消解程度直接影响其测定结果。样品消解通常采用 HNO_3 、 H_2O_2 等强氧化剂作为消解液, H_2O_2 是一种弱酸性氧化剂,在较低温度下即可分解成高能态活性氧,降解某些有机物,与浓 HNO_3 共用,可以大大高混合液的氧化能力,完全破坏有机物。微波消解仪器的内罐通常为 25 mL 。酸量过少会导致消化不完全,酸量过多则有爆罐的危险,因此,所用酸液体积不应超过它的一半体积,故选用 8 mL HNO_3 及 $1 \text{ mL H}_2\text{O}_2$ 。奶粉中通常还有比较高的钙含量,因此,另外加入 1 mL 氢氟酸可以消解完全,达到澄清透明的状态。

3.2 ICP-AES 仪器最适谱线分析的优化

对于铝元素来说,ICP-AES 可以有多条谱线进行检测,但是由于奶粉基体比较复杂,容易产生干扰,需要进行检测后根据待测元素的响应值进行谱线分析,选择灵敏度适宜、谱线周围背景低且没有其他元素明显干扰的分析线。同时也采用光谱软件中的背景校正功能得到最准确的数据。所以进行光谱扫描后,根据样品中各待测元素的含量及谱线的干扰情况,

表 1 精密度实验结果
Table 1 Experimental results of accuracy

样品	测定值(mg/kg)					平均值(mg/kg)	RSD%	
奶粉	0.82	0.89	0.89	0.86	0.80	0.77	0.84	4.1

表 2 加标回收率实验结果
Table 2 Experimental results of addition standard recovery

样品	本底/(mg/kg)	加入量/(mg/kg)	测得值/(mg/kg)					平均回收率/%	
奶粉	0.84	1.0	1.72	1.76	1.75	1.77	1.73	1.81	95.4
		2.0	2.72	2.69	2.77	2.74	2.75	2.79	96.5
		5.0	5.75	5.86	5.74	5.79	5.71	5.73	98.6

选其灵敏度适宜、谱线周围背景低且无其他元素明显干扰的谱线作为元素的分析线;同时采用光谱仪同步背景校正功能进行校正。因此通过 5 $\mu\text{g/mL}$ 的加标实验回收率来选择铝的最佳检测谱线,最终确定铝谱线波长分别为 167.081 nm。

3.3 ICP-AES 检测方法学研究

3.3.1 线性范围与检出限

将配制好的标准系列与样品溶液一起上机测定,以浓度为横坐标,强度为纵坐标,绘制标准曲线,结果显示在 0~500 ng/L 范围内,线性关系良好,线性方程为 $Y=0.0114210X-0.3743180$,相关系数为 0.9998。对试剂空白中的待测元素连续测定 11 次,以其测定结果标准偏差的 3 倍计算检出限,依据称样量和样品最终定容体积,计算出方法的检出限为 0.72 mg/kg。

3.3.2 精密度试验

选择具有含量值出现次数最多的代表性奶粉样品,用本实验方法测定 6 次, RSD 值为 4.1%(见表 1),表明本方法精密度良好。

3.3.3 回收试验与准确度

由于国家标准物质铝的含量过高,所以选取代表性的奶粉样品进行 1、2、5 mg/kg 3 个水平的加标实验,结果见表 2。

3.4 标准样品对比实验

为了进一步验证本方法的准确性和可靠性,根据 2.2.1 方法测定了奶粉国家标准样品(GBW10017 GSB-8),标准样品的参考值为 30 mg/kg,实际样品的测定值为 29.8 mg/kg,误差为 0.67%,与参考值相符合,说明该方法的测定数据是可靠的。

3.5 结果

表 3 检测结果表明,铝塑包装奶粉中铝残留量较

少,均在 $<0.72\sim 1.28$ mg/kg 之间,其铝含量没有超出周耐受摄入量 1 mg/kg 体重。结果表明,微波消解-电感耦合等离子体光谱法可以高效、快速检测出铝塑包装中奶粉中的铝含量,该方法检出限为 0.72 mg/kg,线性相关系数为 0.9998,加标回收率为 95.4%~98.6%,满足奶粉样品的测定需求。微波消解可以一次性消解大量样品,利用电感耦合等离子体光谱法进行检测,准确度高,灵敏度好,极大地提高了工作效率。

表 3 检测结果
Table 3 Experimental result

样品编号	铝含量(mg/kg)	样品编号	铝含量(mg/kg)
1	0.95	18	<0.72
2	<0.72	19	<0.72
3	0.84	20	0.81
4	0.88	21	0.86
5	<0.72	22	0.84
6	<0.72	23	0.93
7	1.14	24	0.83
8	0.86	25	0.84
9	0.89	26	1.06
10	<0.72	27	<0.72
11	0.98	28	0.84
12	0.87	29	1.15
13	0.84	30	1.28
14	0.86	31	<0.72
15	<0.72	32	0.85
16	0.88	33	0.81
17	0.84	34	<0.72

4 结 论

采用微波消解进行样品前处理, ICP -AES 法测定婴幼儿食品中的铝, 方法快速、准确、灵敏度高。目前市场上很多品牌奶粉都采用铝塑包装, 由于加工或者包装过程中引入的铝污染可以导致铝含量过高, 很有可能影响婴儿的健康发育。通过实验验证, 微波消解电感等离子体发射光谱简便、快速、准确、所需样品量少, 为奶粉的质量安全提供了技术保证。

参考文献

- [1] 尚德荣, 宋恽, 许玉艳, 等. 食品中铝的风险评估研究进展[J]. 中国渔业质量与标准, 2013, 3(1): 6-13.
Shang DR, Song Y, Xu YY, *et al.* Research progress in risk assessment of aluminum in food [J]. Chin Fish Qual Standard, 2013, 3(1): 6-13.
- [2] Jecfa. Evaluation of certain food additives and contaminants [R]. World Health Organ Tech Rep Ser, 2011, (966): 1-136..
- [3] Kawahara M. Effects of aluminum on the nervous system and its possible link with neurodegenerative diseases [J]. J Alzheimers Dis, 2005, 8(2): 209-215.
- [4] 张磊. 中国与一些发达国家膳食有害元素摄入状况比较[J]. 卫生研究, 2003, 32(3): 268-271.
Zhang L. Comparison on intake status of harmful elements between China and some developed countries [J]. J Hyg Res, 2003, 32(3): 268-271.
- [5] WHO. Global environment monitoring system-food contamination monitoring and assessment programme (GEMS/Food) [R]. Geneva: WHO, 2010.
- [6] Dua R, Sunkaria A, Kumar V, *et al.* Impaired mitochondrial energy metabolism and kinetic properties of cytochrome oxidase following acute aluminum phosphide exposure in rat liver [J]. Food Chem Toxicol, 2010, 48(1): 53-60.
- [7] Walton JR. Evidence for participation of aluminum in neurofibrillary tangle formation of aluminum in neurofibrillary tangle formation and growth in Alzheimer's disease [J]. J Alzheimers Dis, 2010, 22(1): 65-72.
- [8] 郑新. 铝对人体健康的影响及食品中铝含量的测定[J]. 重庆科技学院学报: 自然科学版, 2007, 9(1): 36-37.
Zheng X. Effects of aluminum on human health and determination of aluminum in food [J]. J Chongqing Univ Sci Technol: Nat Sci Ed, 2007, 9(1): 36-37.
- [9] 张加玲, 刘桂英. 铝对人体的危害-铝的来源及测定方法研究进展[J]. 临床医学实践杂志, 2005, 14(1): 3-6.
Zhang JL, Liu GY. Progress in the research on the source and determination of aluminum in the human body [J]. J Clin Med Prac, 2005, 14(1): 3-6.
- [10] 张本忠, 高小玲, 吴德生. 铝对大鼠胚胎生长发育毒性的体外实验研究[J]. 中国公共卫生, 2002, 18(12): 1431-1432.
Zhang BZ, Gao XL, Wu DS. Study on Effect of aluminum on rat's embryonic development *in vitro* [J]. Chin Pub Health, 2002, 18(12): 1431-1432.
- [11] 赵学良, 莫秀芬, 吕建莉. 不同婴儿食品铝含量的测定[J]. 白求恩医科大学学报, 1995, 21(6): 599-600.
Zhao XL, Mo XF, Lv JL. Determination of aluminum content in different baby food [J]. J Bethune Med Univ Sci, 1995, 21(6): 599-600.
- [12] 左磊, 周峰, 解泽华. 婴幼儿食品铝含量测定[J]. 首都公共卫生, 2014, 8(5): 228-229.
Zuo L, Zhou F, Xie ZH. Determination of aluminium levels in infant foods [J]. Cap J Pub Health, 2014, 8(5): 228-229.
- [13] 张榕杰, 王谢, 刘红丽, 等. 婴幼儿食品中铝含量的 ICP-MS 法测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(24): 3525-3527.
Zhang RJ, Wang X, Liu LH, *et al.* Determination of aluminum in infant food by ICP-MS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2014, 24(24): 3525-3527.
- [14] 王琳, 王娟. ICP-AES 法在食品微量元素测定中的应用[J]. 微量元素与健康研究, 2015, 32(01): 55-56.
Wang L, Wang J. Application of ICP-AES method in the determination of trace elements in food [J]. Trace Elem Health, 2015, 32(01): 55-56.
- [15] 焦燕妮, 杨路平, 王国玲, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定猪肉中的硼和铝[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(7): 1635-1636.
Jiao YN, Yang LP, Wang, GL, *et al.* Determination of B and Al in pork by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Chin J Health Lab Technol, 2011, 21(7): 1635-1636.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



王蕴馨, 博士, 副主任技师, 主要研究方向为理化检验。
E-mail: 16350267@qq.com