

石墨炉原子吸收法测定食品接触材料制品中有害重金属迁移量

张 宁*, 牛承辉, 秦朝秋

(辽宁出入境检验检疫局, 大连 116001)

摘 要: **目的** 建立一种石墨炉原子吸收法测定聚乙烯制品、聚丙烯制品和三聚氰胺成型品中铅、镉、铬迁移量的检测方法。**方法** 筛选石墨炉原子吸收光谱仪测定铅、镉、铬的最佳灰化温度、原子化温度, 采用正交设计仪器参数确定仪器最佳工作条件, 测定聚乙烯制品、聚丙烯制品和三聚氰胺成型品中铅、镉、铬迁移量的检出限、重复性、回收率和精密度。**结果** 在最佳试验条件下, 铅、镉、铬的线性范围为 0~150、0~5、0~100 $\mu\text{g/L}$, 检出限为 1.04、0.05、0.98 $\mu\text{g/L}$, 加标回收率为 96.5%~104.0%, 样品测定的相对标准偏差均小于 5%。**结论** 该方法快速、准确、可靠, 可作为食品接触材料制品中铅、镉、铬迁移量的测定方法。

关键词: 石墨炉原子吸收法; 食品接触材料; 铅; 镉; 铬

Determination of harmful heavy metals in food contact materials by graphite furnace atomic absorption spectrometry

ZHANG Ning*, NIU Cheng-Hui, QIN Zhao-Qiu

(Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian 116001, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the migration determination of lead, cadmium and chromium in polyethylene products, polypropylene products and melamine products by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Methods** The optimum ashing temperature, atomization temperature of determination condition of lead, cadmium and chromium were screened. The optimum operating conditions were determined by orthogonal design. The detection limit, repeatability, recovery rate and precision of the migration of lead, cadmium and chromium in polyethylene products, polypropylene products and melamine products were measured. **Results** Under the optimum conditions, the linear range of lead, cadmium, and chromium for 0~150, 0~5, and 0~100 $\mu\text{g/L}$, the detection limit was 1.04, 0.05 and 0.98 $\mu\text{g/L}$, the recovery rate was of 96.5%~104.0%, and determination of the relative standard deviation was less than 5%. **Conclusion** This method is fast, accurate and reliable, and can be used as a method for the determination of lead, cadmium and chromium in food contact materials.

KEY WORDS: graphite furnace atomic absorptionspectrometry; food contact materials; lead; cadmium; chromium

*通讯作者: 张宁, 工程师, 主要研究方向为食品安全理化检测。E-mail: LN1863031@126.com

*Corresponding author: ZHANG Ning, Engineer, Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Zhongshan District, Dalian 116001, China. E-mail: LN1863031@126.com

1 引 言

食品接触塑料成型品因其成本低廉、性能优良、质轻美观等特点,成为近 40 年来世界上发展最快的食品接触材料。但其缺点是个别产品存在着卫生安全方面的问题,比如在生产过程中添加的稳定剂、增塑剂、着色剂等添加剂及在合成过程中使用的无机金属类催化剂或引发剂,导致了塑料中重金属离子在日常使用过程迁移到所盛装的食品中,对人体健康带来隐患^[1-9]。

由于工艺的多样性及各国工业发展水平差异较大,至今国际标准化组织仅对工艺较为简单的玻璃、陶瓷、金属类食品接触材料制定了统一卫生标准,而对食品接触塑料材料还没有达成一致。我国在这方面整个标准体系还较为单一^[10],欧盟的标准限定值更为全面细化且限量值较低^[11]。这也是引起出口商品在发达国家海关被退回的重要原因,因此应建立健全更严格的限定标准以减少出口风险。本研究采用加入基体改进剂消除信号干扰,配合优化石墨炉原子吸收参数选择测定食品接触塑料成型品中铅、镉、铬的迁移量,该方法有较好的灵敏度、精密度和回收率。

2 材料与方法

2.1 实验材料

2.1.1 试 剂

乙酸(优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);磷酸二氢铵(优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)。

4%乙酸溶液:用优级纯乙酸配制 4%(V:V)的乙酸溶液。

50 g/L 磷酸二氢铵:称取 5 g 磷酸二氢铵(优级纯),加水溶解后,用水稀释至 100 mL。

铅、镉、铬标准溶液,1000 $\mu\text{g/mL}$,钢铁研究总院国家钢铁材料测试中心。使用前用 1%硝酸分别把铅、镉、铬标准溶液逐步稀释成 180、10、120 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作液。

2.1.2 仪 器

石墨炉原子吸收光谱仪(AA240Z,美国瓦里安公司);超纯水系统(美国密理博公司);电子天平(0.0001 g,德国赛多利斯公司)。

2.2 实验方法

采取国际和国内公认的样品处理方法,将样品用洗涤剂清洗干净,用自来水冲净,再用蒸馏水淋洗 3 遍后晾干后,采用 4%乙酸(V:V),60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,浸泡 2 h。以上浸泡液按接触面积每平方厘米 2 mL 计,在容器中则加入浸泡液至 2/3~4/5 容积为准^[12]。

3 结果与分析

3.1 光谱条件选择

4%乙酸介质和基体改进剂对测定有一定的背景吸收,通过带空白和选用塞曼扣除背景,可有效消除基体影响。本研究采用磷酸二氢铵作为基体改进剂,一方面为了提高灰化温度,尽可能灰化并挥发样品基体,避免原子化时干扰元素对待测元素的影响;另一方面为了降低待测元素的损失,提高灵敏度,消除双峰影响并抑制电离干扰^[13]。灰化和原子化温度选择以 40 $\mu\text{g/L}$ 铅溶液、1 $\mu\text{g/L}$ 镉溶液、40 $\mu\text{g/L}$ 铬溶液进样,结果见图 1。

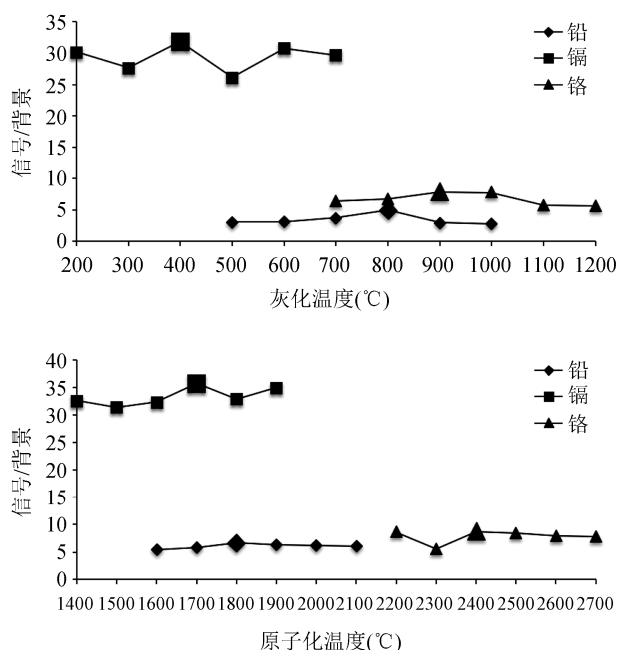


图 1 灰化和原子化温度对信号/背景值的影响
Fig. 1 Effect of ashing and atomizing temperature on signal/noise ratio

样品被注入到石墨管后,要经过干燥-灰化-原子化-清除的逐步升温程序,通过正交设计仪器参数,用最少测定次数确定灰化和原子化温度指标^[14],以

信号/背景值最高为判定标准, 以确定测定铅、镉、铬最佳的灰化和原子化温度, 见表 1。

3.2 基体及杂质元素的影响

在 40 μg/L 铅溶液、1 μg/L 镉溶液、40 μg/L 铬溶液中分别加入干扰元素, 再测定其中的铅、镉、铬元素含量, 结果如表 2 所示, 回收率为 94.9%~106.1%, 表明干扰元素的存在, 对测定结果无显著性影响, 而在日常检测样品中所含的杂质元素远低于试验所加入的量, 故以下常见的杂质元素在低于表 2 中所加入的量时, 对铅、镉、铬的测定没有影响。

3.3 线性范围和检出限

分别将配制好的铅、镉、铬标准工作液加入到石墨炉原子吸收光谱仪的自动进样器中, 利用自动稀释功能分别得到 0、30、60、90、120、150、180 μg/L 铅标准系列; 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、5.0、10.0 μg/L 镉标准系列; 0、20、40、60、80、100、120 μg/L 铬标准系列。利用仪器自动稀释和添加基体改进剂的功能, 每次测试进样针吸取试样的总体积为 20 μL, 并另吸取 1 mL 50 g/L 磷酸二氢铵基体改进剂, 然后将待测样品和基体改进剂一起注入石墨管中进行分析测试。以吸光值为纵坐标, 以浓度为横坐标求得线性回归方程, 在铅、镉、铬浓度为 180、10、120 μg/L 时曲线均出现了比较明显的下弯现象, 因此可以确定 3 种元素的线性范围, 见图 2。

按照所选的最佳试验条件, 在线性范围内分别按图 2 标准系列对试样空白吸光值进行测定 11 次, 检出限为 11 次试样空白测定值标准偏差的 3 倍除以斜率计算, 得到铅、镉、铬的检出限, 见表 3。

3.4 精密度及回收率试验

选取聚乙烯制品、聚丙烯制品和三聚氰胺成型品作为食品接触材料的代表, 按照选定方法进行 6 次平行测定, 计算其相对标准偏差(RSD)均小于 5%。表 4 结果表明该方法精密度良好。

回收率试验中, 在浸泡液中加入一定量的标准

溶液进行测定, 回收率以(测定值-本底值)/加标量来计算, 回收率测定结果见表 5。结果表明, 该方法检测食品接触材料铅、镉、铬迁移量的回收率在 96.5%~104.0%, 回收率良好, 满足实际检测的要求^[15]。

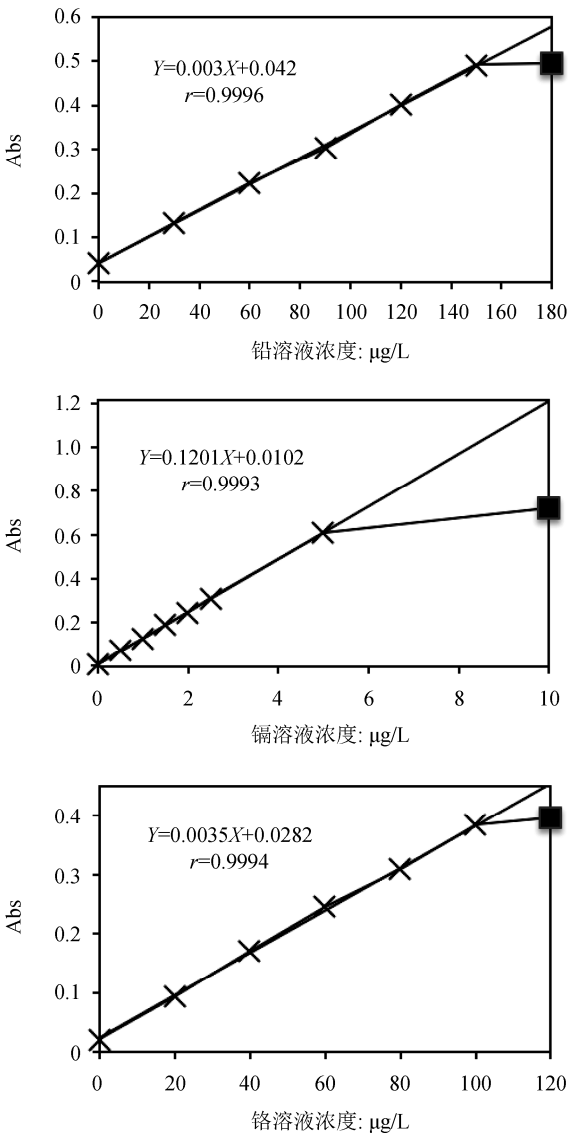


图 2 铅、镉、铬线性回归方程
Fig. 2 Linear regression equation of lead, cadmium and chromium

表 1 石墨炉原子吸收光谱仪工作条件
Table 1 Working condition of GF-AAS

元素	波长 (nm)	灯电流(mA)	狭缝(nm)	背景校正	干燥温度(℃)/时间(s)	灰化温度(℃)/时间(s)	原子化温度(℃)/时间(s)
铅	283.3	10.0	0.5		100/40	800/15	1800/3
镉	228.8	4.0	0.5	塞曼	100/40	400/15	1700/3
铬	357.9	7.0	0.2		100/40	900/20	2400/4

表 2 干扰元素共存时铅、镉、铬回收率结果
Table 2 Recovery test results with interference elements

干扰元素	Cd	Cr	As	Sb	Cu	Co	Zn	Ni	Hg
浓度(μg/L)	30	80	60	50	50	50	50	60	10
Pb	97.3	96.6	96.5	104.5	97.0	94.9	104.7	106.1	104.2
回收率(%)	Cd	98.1	97.5	95.9	98.7	96.6	97.9	95.8	97.5
Cr	96.9	96.7	97.6	103.0	97.5	96.1	105.0	105.4	103.3

表 3 铅、镉、铬元素标准曲线、相关系数、线性范围及检出限
Table 3 Standard curves, the linear range, the correlation coefficient and the detection limit of lead, cadmium and chromium

元素	回归方程	相关系数	线性范围(μg /L)	检出限(μg /L)
铅	$Y=0.0030X+0.042$	$r=0.9996$	0~150	1.04
镉	$Y=0.1201X+0.0102$	$r=0.9993$	0~5	0.05
铬	$Y=0.0036X+0.0225$	$r=0.9994$	0~100	0.98

表 4 样品测定结果
Table 4 The results of the samples

元素		测定值(μg /L)						平均值(μg /L)	RSD(%)
聚乙烯 制品	铅	11.57	11.57	11.39	12.21	11.76	11.36	11.64	2.7
	镉	0.82	0.83	0.79	0.76	0.82	0.82	0.81	3.3
	铬	26.35	25.71	25.38	26.11	26.03	25.85	25.90	1.3
聚丙烯 制品	铅	15.31	16.07	15.79	15.99	15.07	15.21	15.57	2.8
	镉	0.51	0.44	0.60	0.53	0.42	0.51	0.50	1.3
	铬	20.32	19.41	20.15	21.33	20.52	20.79	20.42	3.2
三聚氰胺 成型品	铅	20.15	20.51	21.17	21.17	21.89	20.92	20.97	2.9
	镉	1.12	1.05	1.11	1.01	1.07	1.15	1.09	4.7
	铬	40.31	42.38	40.88	41.57	42.45	39.68	41.21	2.7

表 5 加标回收率测定结果
Table 5 Spiked recovery test results

	元素	本底值(μg /L)	加标量(μg /L)	测定值(μg /L)	加标回收率(%)
聚乙烯 制品	铅	11.64	10.00	21.29	96.5
	镉	0.81	1.00	1.85	104.0
	铬	25.90	20.00	45.65	98.8
聚丙烯 制品	铅	15.57	15.00	30.27	98.0
	镉	0.50	0.50	1.03	104.0
	铬	20.42	20.00	40.15	98.7
三聚氰胺 成型品	铅	20.97	20.00	41.15	100.9
	镉	1.09	1.00	2.12	103.0
	铬	41.21	40.00	80.37	97.9

4 结 论

本研究选取食品接触材料中具代表性的聚乙烯制品、聚丙烯制品和三聚氰胺成型品,建立了一种石墨炉原子吸收测定食品接触材料中重金属迁移量的检测方法,该方法简单、快速、便捷,分析结果准确可靠,可以满足日常食品接触材料中重金属迁移量的检测要求。

参考文献

- [1] Garde JA, Catala R, Gavara R, *et al.* Characterizing the migration of antioxidants from polypropylene into fatty food simulants [J]. *Food Addit Contam*, 2001, 18(8): 750–762.
- [2] Cwiek-Ludwicka K, Stelmach A, Jurkiewicz M, *et al.* Overall migration testing with alternative fatty food simulants [J]. *Rocz Panstw Zakl Hig*, 2006, 57(3): 259–265.
- [3] Goulas AE, Zygora P, Karatapanis A, *et al.* Migration of di(2-ethylhexyl) adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food-grade PVC film into sweetened sesame paste (halawa tehineh): kinetic and penetration study [J]. *Food Chem Toxicol*, 2007, 45(4): 585–591.
- [4] 鲁杰, 杨大进, 王竹天, 等. 食品包装用三聚氰胺成型品中甲醛迁移规律的研究[J]. *中国食品卫生杂志*, 2009, (03): 212–215.
Lu J, Yang DJ, Wang ZT, *et al.* Study on formaldehyde migration rules in products of tripolycyanamide for food packaging [J]. *Chin J Food Hyg*, 2009, (03): 212–215.
- [5] Bueno-Ferrer C, Jimenez A, Garrigos MC. Migration analysis of epoxidized soybean oil and other plasticizers in commercial lids for food packaging by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2010, 27(10): 1469–1477.
- [6] Zhao XM, Dong DM, Hua XY, *et al.* Investigation of the transport and fate of Pb, Cd, Cr and As in soil zones derived from moderately contaminated farmland in Northeast, China [J]. *J Hazard Materials*, 2009, 170(2/3): 570–577.
- [7] Paksy K, Naray M, Varg B, *et al.* Uptake and distribution of Cd in the ovaries, adrenals, and pituitary in pseudopregnant rats: Effect of Cd on progesterone serum levels [J]. *Environ Res*, 1990, 51(1): 83–90.
- [8] Richard FC, Bourg ACM. Aqueous geochemistry of chromium: a review [J]. *Water Res*, 1991, 25(7): 807–816.
- [9] 卞建春, 王林, 陈大伟, 等. 铅镉联合暴露对大鼠肾脏的氧化损伤[J]. *中国兽医学报*, 2009, (12): 1617–1619.
Bian JC, Wang L, Chen DW, *et al.* Effects of exposure to lead and cadmium on the oxidative damage of kidney in rats [J]. *Chin J Vet Sci*, 2009, (12): 1617–1619.
- [10] GB 9685–2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S].
GB 9685–2008 Hygienic standards for uses of additives in food containers and packaging materials [S].
- [11] (EU) No 1282/2011 Commission regulation (EU) No 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S].
- [12] GB/T 5009.156-2003 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则[S].
GB/T 5009.156-2003 General principle for the determination of migration of packaging materials and their products [S].
- [13] 周娅, 杨定清, 谢永红, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定金银花中铅镉的研究[J]. *中国测试*, 2009, 35(10): 88–90.
Zhou Y, Yang DQ, Xie YH, *et al.* Study on the determination of lead and cadmium in honeysuckle by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Chin Test*, 2009, 35(10): 88–90.
- [14] 廖海波, 韩湘才. 石墨炉原子吸收测定镉参数选择[J]. *环境卫生工程*, 2015, 23(2): 29–31.
Liao HB, Han XC. Parameter selection of cadmium determination by graphite furnace atomic absorption [J]. *Environ Sanit Eng*, 2015, 23(2): 29–31.
- [15] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范食品理化检测[S].
GB/T 27404-2008 Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food [S].

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



张 宁, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全理化检测。
E-mail: LN1863031@126.COM