

电感耦合等离子体质谱法检测食品接触用铝箔 在不同迁移条件下的铝迁移量

李林林^{1*}, 许超¹, 慕春玲¹, 王恬²

(1. 山东省产品质量检验研究院, 济南 250101; 2. 山东省材料化学安全检测技术重点实验室, 济南 250101)

摘要: **目的** 系统研究食品接触用铝箔纸中铝的迁移条件和检测方法。**方法** 结合食品接触用铝箔纸实际接触条件, 模拟3种迁移实验条件, 采用电感耦合等离子体质谱法进行对铝迁移量检测。**结果** 该方法检出限为0.5 μg/L, 线性范围宽, 加标回收率为87.0%~99.2%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在0.4%~5.5% (n=6)。**结论** 建立的方法适合食品接触用材料铝箔在不同迁移条件下的铝迁移量的检测。

关键词: 食品接触用铝箔; 电感耦合等离子体质谱法; 铝迁移量

Determination of aluminum migration in food contact aluminum foil under different migration conditions by inductively coupled plasma-mass spectrometry

LI Lin-Lin^{1*}, XU Chao¹, MU Chun-Ling¹, WANG Tian²

(1. Shandong Institute for Product Quality Inspection, Ji'nan 250101, China; 2. Shandong Province Key Laboratory of Materials Chemistry Security Detection Technology, Ji'nan 250101, China)

ABSTRACT: Objective To systematically study the food contact aluminum foil aluminum migration conditions and detection methods. **Methods** Combined the actual contact conditions of aluminum foil paper for food contact, 3 migration conditions were simulated and the aluminum migration was detected by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Results** The limit of detection of the method was 0.5 μg/L, the linear range was wide, and the recoveries of spiked samples ranged from 87.0% to 99.2% with the relative standard deviations (RSDs) of 0.4%-5.5% (n=6). **Conclusion** The established method is suitable for the detection of aluminum migration amount of food contact material aluminum foil under different migration conditions.

KEY WORDS: food contact aluminum foil aluminum; inductively coupled plasma-mass spectrometry; aluminum migration

1 引言

铝箔制品, 是一种用压平了的金属铝制造的工具, 主要用于厨房煮食、烧烤、盛载食物, 或用来制作一些可以

简单清洁的物料, 是锡纸的主要替代品。随着生活水平的提高, 人们认识到铝箔纸隔热、保温、方便快捷、保鲜等方面的用途, 在家庭和餐饮行业应用越来越广泛^[1]。

食品接触用铝箔纸的主要成分是铝, 目前执行的产

*通讯作者: 李林林, 高级工程师, 主要研究方向为食品及食品包装产品检测。E-mail: lilinlin1003@163.com

*Corresponding author: LI Lin-Lin, Senior Engineer, Shandong Institute for Product Quality Inspection, Jinan 250101, China. E-mail: lilinlin1003@163.com

品标准 GB4806.9-2016《食品安全国家标准 食品接触用金属材料及制品》^[2]中只规定了砷、镉、铅的迁移物指标,而未对铝的迁移量作出规定。而铝的过量摄入对人体的危害是巨大的,研究发现铝对人体的脑、心、肝、肾、皮肤的功能和免疫功能都有损害^[3-6]。尤其是对发育不完全的婴幼儿,会造成神经发育受损导致智力发育障碍^[7-9]。鉴于铝摄入过量对健康的危害,2012年3月,欧洲食品安全局(European Food Safety Authority, EFSA)建议将铝的每周耐受摄入量定为每公斤体重1 mg。为此有必要对食品接触用铝箔纸中铝的迁移条件和检测方法进行系统的研究,目前涉及到的微量及痕量检测方法主要有分光光度计法^[3,4,10-14]、原子吸收光谱法^[10,11]、电感耦合等离子体光谱法、电感耦合等离子体质谱法^[15,16]。电感耦合等离子体质谱法具有检出限低、检测范围广、线性范围宽的特点。本研究根据食品接触用铝箔纸实际接触条件及相关标准要求前处理用模拟液^[2],模拟了3种迁移实验条件,根据迁移溶液中的铝含量范围比较宽,采用了电感耦合等离子体质谱法对食品接触材料—铝箔纸进行了检测。通过对比3种迁移实验条件下食品接触材料中铝的迁移量,以期为企业和广大消费者进行安全消费标识和使用提供参考,为监管部门及时发现产品潜在的安全风险提供依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

iCAP Q 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司);电加热套(上海精宏实验设备有限公司);电子天平(0.1 mg, 赛多利斯科学仪器北京有限公司)。

4%乙酸溶液^[12]、10%乙醇溶液(优级纯,国药集团试剂有限公司);人造自来水^[12](各离子浓度分别为Ca²⁺ 16.4 mg/L; Mg²⁺ 3.3 mg/L; HCO³⁻ 44.0 mg/L; Cl⁻ 28.4 mg/L; SO₄²⁻ 13.0 mg/L; Na⁺ 16.0 mg/L; 所用无机盐类试剂均为分析纯,国药集团试剂有限公司);硝酸(优级纯,德国 Merck 公司);铝、钪元素标准溶液(1000 mg/L, 中国计量科学研究院)。

所有玻璃容器均在10%优级纯硝酸中浸泡12 h,使用之前用超纯水清洗干净并晾干。

2.2 样品前处理

结合铝箔纸的生产工艺^[13],裁制0.6 dm²铝箔纸,将试样剪裁成1 cm²的碎片后分别加入至圆底烧瓶中^[14],方

法一,加入100 mL 4%乙酸溶液(体积分数)煮沸后回流30 min,室温放置24 h;方法二,加入100 mL 10%乙醇溶液(体积分数)煮沸后于沸水浴30 min,室温放置24 h;方法三,加入100 mL 人造自来水煮沸后于沸水浴30 min,室温放置24 h;将试液中加入0.5 mL 浓硝酸溶液后用水补充至100 mL,同时做试剂空白分析实验。

2.3 仪器条件

ICP-MS 仪器工作条件见表1。

表1 ICP-MS 工作参数
Table 1 Operating parameters of ICP-MS

| 仪器参数 | 数值 | 仪器参数 | 数值 |
|---------|------------|---------|-----|
| 射频功率 | 1500 W | 雾化器 | 高盐型 |
| 等离子体气流量 | 15 L/min | 采样锥/截取锥 | 铂锥 |
| 载气流量 | 0.80 L/min | 采集模式 | 跳峰 |
| 辅助气流量 | 0.40 L/min | 测定点数 | 1~3 |
| 氦气流量 | 4 L/min | 检测方式 | 自动 |
| 雾化室温度 | 2 °C | 重复次数 | 2~3 |

2.4 标准曲线的绘制

根据3种迁移实验条件溶出铝元素的含量范围,配制铝的标准溶液(100、10、1.0 mg/L),分别吸取1.0 mg/L 的标准溶液0.5、1、5、10、50 mL 混标溶液于100 mL 容量瓶中,用0.5%硝酸溶液定容后上机检测。

3 结果与分析

3.1 检出限和加标回收率

取11次测定10%乙醇溶液、4%乙酸溶液、人造自来水3种空白溶液的结果及3次平行测定一定浓度铝元素标准溶液的结果,得出ICP-MS对铝元素的检出限分别为0.5、0.5、0.8 μg/L。

选择同一来源的铝箔纸,向不同食品模拟液中加入不同含量的铝标准溶液进行样品的加标回收率的测试,根据样本中的含量分别添加不同浓度的标准物质,进行6次平行加标回收试验,结果见表2。3种方法的回收率在87.0%~99.2%,回收率良好。相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在0.4%~5.5%,方法精密度和准确度良好。

表2 3种前处理方法的回收率测定结果(n=6)
Table 2 Results of the recovery measurement of the 3 pretreatment methods (n=6)

| 前处理方式 | 加标量/(mg/L) | 检测值/(mg/L) | RSD/% | 平均值/(mg/L) | 平均回收率/% |
|-------|------------|------------------------------------|-------|------------|---------|
| 方法一 | 1.00 | 0.84, 0.80, 0.86, 0.89, 0.91, 0.93 | 5.5 | 0.87 | 87.0 |
| 方法二 | 1.00 | 0.88, 0.98, 0.86, 0.89, 0.91, 0.93 | 4.7 | 0.91 | 91.0 |
| 方法三 | 100.0 | 98.8, 99.4, 99.0, 99.7, 98.9, 99.6 | 0.4 | 99.2 | 99.2 |

表 3 3 种前处理方式溶出铝元素含量检测值(mg/L)
Table 3 Detection values of aluminum element content with 3 pretreatment methods (mg/L)

| 食品模拟液 | 样品 1 | 样品 2 | 样品 3 | 样品 4 | 样品 5 | 样品 6 | 样品 7 | 样品 8 | 样品 9 | 样品 10 |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 10%乙醇溶液 | 0.36 | 0.67 | 0.81 | 0.91 | 0.69 | 0.91 | 3.61 | 2.31 | 1.13 | 1.36 |
| 人造自来水 | 0.82 | 1.15 | 1.44 | 2.10 | 1.64 | 2.06 | 6.55 | 2.56 | 2.03 | 1.86 |
| 4%乙酸溶液 | 113 | 142 | 176 | 164 | 189 | 212 | 352 | 226 | 185 | 141 |

3.2 前处理方式选择及结果比较

铝箔纸作为食品接触性材料, 主要成分为铝, 一般作为一次性使用的食品接触材料使用。根据 GB 5009.156 和 GB31604.1 及 GB4806.9-2016 附录 A^[12,14]要求, 食品接触材料的接触面积(S)与食品模拟物体积(V)按照 $6 \text{ dm}^2:1 \text{ L}$ 计算, 根据铝箔纸接触的食品材质, 分别选取酸性食品、油性食品、含酒精食品 3 种食品模拟液, 按照一次性使用食品接触材料要求, 煮沸 30 min 后, 室温放置 24 h 后进行检测, 选取 10 种品牌的铝箔纸进行处理检测, 检测结果见表 3。

结果表明 3 种前处理方式的检测结果差异较大, 10%乙醇溶液和人造自来水的处理结果趋于一致, 总体检测结果偏低, 而用 4%乙酸溶液处理得到的铝的迁移量含量较高, 在 mg/L, 我国国标 GB 2760-2014《食品安全国家标准食品添加剂使用标准》^[17]规定, 食品中铝的最大残留限量为 100 mg/kg, 并在 2006 年首次将铝列为饮用水控制指标, 明确规定饮用水中铝含量不得高于 0.2 mg/L^[15]; 铝箔纸虽然是作为食品接触材料使用, 但如果与酸性食品在高温下接触, 很容易造成食品中铝超标的质量安全隐患。

4 结 论

本文采用 ICP-MS 的方法测定了铝箔纸在 3 种食品模拟溶液中的铝的迁移量, ICP-MS 方法检出限低为 0.5 $\mu\text{g/L}$, 线性范围宽 5 $\mu\text{g/L}$ ~100 mg/L。为今后的行业标准及国家方法标准的制定奠定了基础, 也为样本的限量指标提供了检测依据。比较了铝箔纸在 10%乙醇溶液、人造自来水、4%乙酸溶液 3 种不同食品模拟液中溶出铝的含量。其中铝箔纸在 4%乙酸溶液中的铝迁移量高的能达到 300 mg/L, 作为食品接触材料, 存在很大的质量安全隐患。建议对产品标准之外的铝箔中铝的迁移量进行监测, 实现产品质量风险的早跟踪、早发现、早预防、早控制。

参考文献

- [1] 董思思. 铝箔餐盒市场应用潜力巨大-北京市消费者及餐饮企业对铝箔餐盒和容器认知度接受度调查报告[J]. 世界有色金属, 2015, (3): 40-43.
Dong SS. Huge potential of aluminum foil meal box market application-A survey report on the acceptance of aluminum foil containers and

- containers by Beijing consumers and catering enterprises [J]. World Nonferrous Metal, 2015, (3): 40-43.
[2] GB 4806.9-2016 食品安全国家标准 食品接触用金属材料及制品[S]. GB 4806.9-2016 National standards for food safety-Metal materials and products for food contact [S].
[3] 周静, 徐颖, 滕布雷. 国标中铝的测定方法改进研究[J]. 辽东学院学报, 2009, 16(3): 191-194.
Zhou J, Xu Y, Teng BL. Study on improvement of determination method of aluminium in national standard [J]. J Liaodong Univ, 2009, 16(3): 191-194.
[4] 路宝珍, 于洪荣. 铬天青 S 分光光度计法检测面食中的铝[J]. 中国质量技术监督, 2009, (3): 58-59.
Lu BZ, Yu HR. Determination of aluminum in pasta by chromium-tianqing S spectrophotometer [J]. China Qual Superv, 2009, (3): 58-59.
[5] 杨克敌. 微量元素与健康[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
Yang KD. Trace elements and health [M]. Beijing: Science Press, 2003.
[6] Pennington JAT. Aluminium content of foods and diets [J]. Food Addit Contam, 1987, 5(2): 161.
[7] 齐璐璐. 铝制炊具铝溶出影响因素分析及食物成分对铝结合形态和铝溶出量的影响[D]. 北京: 中国农业大学, 2005.
Qi LL. Analysis of factors influencing aluminum dissolution of aluminum cooking utensils and the effect of food composition on aluminum binding form and amount of aluminum dissolution [D]. Beijing: China Agricultural University, 2005.
[8] 崔慧慧, 白晓琴, 李莉, 等. 三氯化铝暴露致雄性小白鼠生殖细胞的遗传毒性[J]. 环境与健康, 2009, 26(1): 68-70.
Cui HH, Bai XQ, Li L, et al. The genetic toxicity of aluminum chloride exposure to male mouse germ cells [J]. Environ Health, 2009, 26(1): 68-70.
[9] Gura KM. Aluminium contamination in products used in parenteral nutrition: Has anything changed [J]. Nutrition, 2010, 26(6): 585-594.
[10] 尹素娟, 潘艺, 杨文杰. 分光光度法和 ICP-AES 法对面制品中铝含量的测定效果比较[J]. 广东农业科学, 2008, 1(12): 137-139.
[11] Sadettin T. Aluminium contents in baked meats wrapped in aluminium foil [J]. Meat Sci, 2006, (74): 644-647.
[12] GB 5009.156-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S]. GB 5009.156-2016 National standards for food safety-General principles of pretreatment methods for food contact materials and product migration test [S].
[13] 廖志宇, 杨松涛. 铝箔纸轧制工艺影响因素的分析与探讨[J]. 有色金属加工, 2014, 43(1): 21-24.

- Liao ZJ, Yang ST. Analysis and discussion on influencing factors of aluminum foil rolling process [J]. Nonferrous Metals Process, 2014, 43(1): 21-24.
- [14] GB 31604.1-2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则[S].
GB 31604.1-2015 National standards for food safety-General rules for migration test of food contact materials and products [S].
- [15] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
GB 5749-2006 Standards for drinking water quality [S].
- [16] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
GB 5009.268-2016 National standards for food safety-Determination of multiple elements in food [S].

- [17] GB2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].
GB2760-2014 National standards for food safety-Standards for the use of food additives [S].

(责任编辑: 武英华)

作者简介



李林林, 研究生, 高级工程师, 主要研究方向为食品及食品包装产品检测。
E-mail: lilinlin1003@163.com



食品微生物质量控制技术专题征稿函

病原微生物引起的食源性疾病已成为影响食品安全的头号问题, 是食品安全的重大隐患。如何有效控制微生物污染已成为把控行业健康发展的重要因素, 如何提高实验室检测能力, 并科学运用食品微生物控制技术减少食品在生产加工等过程中的微生物危害, 以先进的微生物检验控制技术预防微生物污染, 已成为政府监管部门及食品企业关注的焦点问题之一。

鉴于此, 本刊特别策划“食品微生物质量控制技术”专题。由上海海洋大学赵勇教授担任专题主编。专题将围绕食品全链条微生物污染、食品微生物快速检测、食品微生物高效控制、食品微生物标准法规、食品微生物耐药性等问题展开讨论, 计划在 2018 年 11 月出版。

鉴于您在该领域丰富的研究经历和突出的学术造诣, 学报主编吴永宁研究员及专题主编赵勇教授特别邀请您为本专题撰写稿件, 综述、研究论文均可, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。请在 **2018 年 10 月 31 日前**通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题)

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsqa@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部