

电感耦合等离子体质谱法分析铜材质食品接触用品中8种金属元素迁移量

禄春强*, 周耀斌, 杨建平

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114)

摘要: **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法分析铜材质食品接触用品中8种金属元素(铜、砷、镉、铅、铋、镍、锡、锑)迁移量的方法。**方法** 以5 g/L 柠檬酸(*m*:*V*)作为食品模拟物, 利用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定铜材质食品接触用品中8种金属元素的迁移量。**结果** 8种金属元素的线性范围在1~100 $\mu\text{g/L}$, 方法检出限在0.01~0.9 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 加标回收率在90.3%~106.0%, 重复性测定相对标准偏差($n=7$)在1.3%~3.4%之间。对10批次铜材质食品接触用品中8种金属元素的迁移量进行测试, 发现5种元素(铜、砷、铅、镍和锡)有检出。**结论** 该方法可以准确测定铜材质食品接触制品中8种金属元素(铜、砷、镉、铅、铋、镍、锡、锑)的迁移量, 检测结果显示随着迁移次数的增加, 大部分元素呈下降趋势。

关键词: 铜; 食品接触用品; 电感耦合等离子体质谱; 元素迁移

Migration analysis of 8 metal elements in copper-based food contact products by inductively coupled plasma mass spectrometry

LU Chun-Qiang*, ZHOU Yao-Bin, Yang Jian-Ping

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method of analysis of 8 migratory metal elements (Cu, As, Cd, Pb, Bi, Ni, Sn and Sb) in copper-based food contact products by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Methods** Citric acid (0.5%, *m*:*V*) was used as food simulate, and the 8 migratory metal elements in copper-based food contact products were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Results** Linear relationships of 8 metal elements were ranged from 1 to 100 $\mu\text{g/L}$. The detection limits of 8 metal elements were ranged from 0.01 to 0.9 $\mu\text{g/kg}$, the recoveries were in the ranged of 90.3%–106.0%, and The relative standard deviation ($n=7$) of the repeatability test was between 1.3% and 3.4%. The migration of 8 elements in 10 batches of copper food contact products was tested and found to be detected in 5 elements (Cu, As, Pb, Ni, Sn). **Conclusion** The method can accurately determine the migrations of 8 metal elements (Cu, As, Cd, Pb, Bi, Ni, Sn and Sb) in copper-based food contact products, the migration amount of most elements decrease gradually with the increasing of migration times.

基金项目: 上海市科学技术委员会研发公共服务平台建设项目(14DZ2293000)

Fund: Supported by Shanghai Science and Technology Commission R&D Public Service Platform Construction Project (14DZ2293000)

***通讯作者:** 禄春强, 高级工程师, 主要研究方向为食品相关产品检测技术与质量安全风险监测。E-mail: chunqiang07@163.com

***Corresponding author:** LU Chun-Qiang, Senior Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China. Email: chunqiang07@163.com

KEY WORDS: copper; food contact products; inductively coupled plasma mass spectrometry; migratory elements

1 引言

铜具有良好的延展性和导热性,适合制作雕琢精美的餐厨器具^[1],从早期烹饪用的铜鼎,到现在的铜火锅、铜合金杯等产品,铜材质(包括铜和铜合金)食品接触用品在我国已经有两千多年的历史。目前,市场上食品接触用铜制品以工业纯铜为主要原料,纯铜又名紫铜,其常见杂质有砷、镉、铅、铋、镍、锡和锑等元素^[2]。铜合金中除铜以外,还会人为添加铬、镍、铅、锡等金属元素^[3-6]。这些元素在产品使用过程中可能向食物中迁移,被人体吸收达到一定量后,可造成一系列严重的损害^[7]。铅对儿童的生长发育产生不良影响;镉主要损伤肝脏、神经、免疫和生殖系统^[8,9]。慢性砷摄入可能会造成非肝硬化引起的门脉高血压。急性且大量砷暴露除了其它毒性外,可能也会出现急性肾小管坏死、肾丝球坏死而发生蛋白尿^[10]。GB 4806.9-2016^[11]中对这 3 种元素最大迁移设置了限制要求,而对铜、铋、锑、锡等元素迁移,目前还有限制要求。铜、镍虽然是人体必需的微量元素,但过量摄入也会危害人体健康,欧洲药品质量管理局(European Directorate for the Quality of Medicines & Health Care, EDQM)发布《关于用作食品接触材料及制品的金属与合金指南(CM Res(2013)9)》中对砷、镉、铅、铋、镍、锡、锑等元素的迁移设置了限定值^[12]。为了避免其它元素过量摄入对人体引起的危害,GB 4806.9-2016^[11]规定“金属材料制品(镀锡薄板容器除外)中,食品接触面未覆有机涂层的铝和铝合金、铜和铜合金,以及金属镀层不得接触酸性食品”。然而这一点并未被生产企业、商家和消费者广泛关注,市场上许多产品标签或说明书中也未明确其不能接触酸性食品的特殊使用要求,可能存在因使用不当引起的安全风险。

本研究建立了一种以电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定铜材质食品接触用品中 8 种元素(铜、砷、镉、铅、铋、镍、锡、锑)在酸性食品模拟物中迁移量的方法,利用该方法测定 10 批次铜材质食品接触用品中元素的迁移量,分析元素迁移量随着迁移次数的变化趋势。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

PE 300D 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 PE 公司),配置高灵敏度石英玻璃旋流雾室。

实验室用纯水由 Milli-Q 纯水器(美国 Millipore 公司)

制得的超纯水,电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$;多元素混合标准溶液(1 g/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心);柠檬酸(分析纯)、硝酸(优级纯,国药试剂上海有限公司)。

实验使用的铜合金食品接触用品,铜锅、铜铲、铜壶、铜合金杯、铜合金杯盖,铜合金吸管等,均源于当地市场,样品的标签及说明书等资料均未标识“不得接触酸性食品”或类似的提示信息。

2.2 实验方法

样品清洗:自来水冲洗干净,然后超纯水冲洗,自然晾干后待测。

食品模拟物:按照 GB 4806.9-2016《食品安全国家标准 食品接触用金属材料及制品》^[11],使用 5 g/L 柠檬酸作为食品模拟物。

样品迁移实验条件:常温条件下使用的产品采用 40 °C, 2 h;加热条件下使用的产品采用 100 °C, 2 h。对于容器类产品,按照容量加入食品模拟物,对于非容器类产品按照 6 dm²/L 加入食品模拟物。按照上述条件连续进行 3 次迁移试验,并保存每次溶液待测。

2.3 ICP-MS 仪器工作参数

等离子气体流量:18 L/min;辅助气体流量:1.20 L/min;雾化气体流量:0.95 L/min;射频功率:1300 W;碰撞气(氦气)流量:0.7 mL/min;反应气(氦气)流量:0.5 mL/min。选择丰度大、干扰小、灵敏度高的同位素,分别为:⁶³Cu、⁷⁵As、¹¹¹Cd、²⁰⁸Pb、²⁰⁹Bi、⁶⁰Ni、¹¹⁸Sn 和 ¹²¹Sb。

3 结果与分析

3.1 条件优化

采用内标法消除仪器信号漂移的影响,选用 20 μg/L 的 Sc、Ge、In、Re、Y 混合标准溶液作为内标溶液。采用碰撞模式(collision mode, KED)消除 ⁴⁰Ar、³⁵Cl 离子对 ⁷⁵As 的干扰,通过调节碰撞气流量,分析标准溶液液信号与空白背景的变化趋势,优化后的碰撞气体流量为 0.7 mL/min。³¹P、¹⁶O₂、⁴⁷Ti¹⁶O 和 ⁶³Cu 的干扰通过采用动态反应池模式(dynamic reaction cell, DRC)消除。

3.2 标准曲线与检出限

以 2%硝酸(V:V)溶液为介质将 1 g/L 的多元素混合标准溶液稀释至 1 mg/L,然后以 5 g/L 柠檬酸为溶剂将上述标准溶液逐级稀释,标准使用溶液浓度系列为 0、1、5、10、20、40、80、100 μg/L。对上述标准溶液依次进行测试,其线性参数见表 1。检出限定义为响应值为 3

倍基线噪音时所需的样品量, 实验中测定空白溶液 11 次, 以空白测定值标准偏差(standard deviation, SD)的 3 倍所需样品量作为仪器检出限, 以食品模拟物的密度为 1 kg/L(即 1 μg/L 与 1 μg/kg 等值)进行计算, 检出限结果见表 1。

3.3 方法重复性和回收率

对 7 份加标模拟物进行重复性测试, 结果见表 2, 7 种元素的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)值在 1.3%~3.4%之间。对样品溶液进行 3 个不同浓度加标回收试验, 结果如表 3 所示, 回收率在 90.3%~106.0%之间。

表 1 线性回归方程、相关系数和检出限
Table 1 Linear regression equations, correlation coefficients and limits of detection

元素	线性范围/(μg/L)	检出限/(μg/kg)	线性方程	相关性系数(r^2)	模式
Cu	1~100	0.9	$Y=0.0523X-0.001$	0.9997	DRC
As	1~100	0.3	$Y=0.0021X-0.002$	0.9998	KED
Cd	1~100	0.01	$Y=0.0003X$	0.9998	STD
Pb	1~100	0.2	$Y=0.0037X+0.002$	0.9998	STD
Bi	1~100	0.1	$Y=0.0054X-0.006$	0.9998	STD
Ni	1~100	0.5	$Y=0.0049X-0.010$	1.0000	STD
Sn	1~100	0.1	$Y=0.0012X-0.003$	0.9991	STD
Sb	1~100	0.05	$Y=0.0011X$	0.9993	STD

表 2 重复性试验结果($n=7$)
Table 2 Results of the repeated test ($n=7$)

元素	测定值/(μg/kg)							平均值/(μg/kg)	RSD/%
Cu	52.0	50.7	51.5	52.9	49.0	50.7	48.6	50.8	3.1
As	48.7	48.5	49.6	48.4	49.3	46.8	49.1	48.6	1.9
Cd	51.7	52.7	53.6	52.4	53.3	51.9	52.7	52.6	1.3
Pb	49.3	48.1	48.5	47.8	48.3	51.3	48.6	48.8	2.4
Bi	49.9	50.4	51.9	53.4	49.3	48.5	49.2	50.4	3.4
Ni	48.9	49.8	49.2	47.7	49.9	47.7	49.6	49.0	1.9
Sn	47.5	48.9	48.6	47.9	49.0	46.6	48.2	48.1	1.8
Sb	49.3	48.5	48.9	49.3	49.2	50.2	52.7	49.7	2.8

表 3 回收试验结果($n=7$)
Table 3 Results of the recovery test ($n=7$)

元素	测定值 /(μg/kg)	加标量 /(μg/kg)	测定总量 /(μg/kg)	RSD /%	回收率 /%
Cu	1.7	30	28.9	1.3	90.7
	1.7	60	62.7	2.5	101.7
	1.7	90	90.3	4.2	98.4
As	ND	30	30.6	1.3	102.0
	ND	60	62.7	2.5	104.5
	ND	90	91.6	4.2	101.8
Cd	ND	30	31.8	1.3	106.0
	ND	60	62.7	2.5	104.5
	ND	90	93.5	4.2	103.9
Pb	ND	30	30.3	1.3	101.0
	ND	60	61.8	2.5	103.0
	ND	90	89.2	4.2	99.1

续表 3

元素	测定值 /(μg/kg)	加标量 /(μg/kg)	测定总量 /(μg/kg)	RSD /%	回收率 /%
Ni	ND	30	31.5	1.3	105.0
	ND	60	60.2	2.5	100.3
	ND	90	93.8	4.2	104.2
Bi	2.3	30	29.4	1.3	90.3
	2.3	60	58.9	2.5	94.3
	2.3	90	89.7	4.2	97.1
Sn	ND	30	29.6	1.3	98.7
	ND	60	60.5	2.5	100.8
	ND	90	89.8	4.2	99.8
Sb	ND	30	29.4	1.3	98.0
	ND	60	61.3	2.5	102.2
	ND	90	88.5	4.2	98.3

3.4 样品分析

按照试验方法对 10 批次铜材质食品接触用品样品进行 3 次迁移试验。按照 CM Res(2013)9 的规定进行样品处理和测定。8 种元素的最高迁移量结果见表 4。结果显示,除镉、铋和锑以外,铜、砷、铅、镍和锡均有检出,不同元素检出率有所不同。从表 4 可以看出:铜及铜合金在接触酸性食品的情况下,主成分元素迁移量较大,可能与金属在酸性环境下的腐蚀有关^[13-15]。

10 批次样品中,有 3 批次样品中的铜、砷、铅和镍超过 CM Res(2013)9 参考限量,详见表 5。铜是人体所需元素,WHO 制定了一个 2 mg/L 的饮用水中铜的暂定健康指导值,

虽然,观察到的铜污染尚不构成安全问题。但是,铜的迁移可能引起食物感官的劣变。除材质主体元素铜以外,砷、镉和铅等 3 种元素在非酸性食品条件下析出的风险基本被 GB4806.9-2016 规避,但在接触酸性食物时,其迁移量超过限量值,可能对人体健康产生风险。

为分析元素迁移量随迁移次数的变化规律,选取 3 铜材质食品接触用品进行分析,其 3 次迁移试验结果见表 6。从表 6 可以看出,随着迁移次数的增多,Cu、As、Pb 和 Sn 迁移量逐渐降低。镍元素迁移量有增加趋势,这可能是由于酸性条件破坏了合金表面结构,增大了接触面积,导致产品内部的元素析出。

表 4 样品最高迁移量分析结果
Table 4 Analytical results of maximum migration

元素	Cu	As	Cd	Pb	Bi	Ni	Sn	Sb
最高迁移量/(mg/kg)	8.821	0.016	ND	0.132	ND	33.182	0.040	ND
检出率/%	100.0	20.0	0	80.0	0	90.0	30.0	0

表 5 样品参考限量分析结果(mg/kg)
Table 5 Test results of reference maximum limit (mg/kg)

元素	Cu	As	Pb	Ni
参考限量(第 1 次迁移+第 2 次迁移)	≤28	≤0.014	≤0.07	≤0.14
参考限量(第 3 次迁移)	≤4	≤0.002	≤0.01	≤0.07
铜锅测定值(第 1 次迁移+第 2 次迁移)	—	—	—	—
铜合金杯测定值(第 1 次迁移+第 2 次迁移)	—	0.019	—	—
铜合金吸管测定值(第 1 次迁移+第 2 次迁移)	—	—	0.227	49.532
铜锅测定值(第 3 次迁移)	6.817	—	—	—
铜合金杯测定值(第 3 次迁移)	—	—	—	—
铜合金吸管测定值(第 3 次迁移)	—	—	0.087	33.182

注:— 表示未超参考值,未列。

表 6 不同迁移次数条件下各元素的迁移量
Table 6 Migration of the metal elements under different tests

样品名称	迁移次数	元素迁移量/(mg/kg)							
		Cu	As	Cd	Pb	Bi	Ni	Sn	Sb
铜锅(煮沸, 2 h)	第 1 次迁移	8.821	ND	ND	ND	ND	0.007	ND	ND
	第 2 次迁移	7.965	ND	ND	ND	ND	0.004	ND	ND
	第 3 次迁移	6.817	ND	ND	ND	ND	0.005	ND	ND
铜合金杯(40 °C, 2 h)	第 1 次迁移	0.942	0.016	ND	ND	ND	0.053	ND	ND
	第 2 次迁移	0.320	0.003	ND	ND	ND	0.055	ND	ND
	第 3 次迁移	0.225	0.002	ND	ND	ND	0.121	ND	ND
铜合金吸管(40 °C, 2 h)	第 1 次迁移	4.818	ND	ND	0.132	ND	23.995	0.035	ND
	第 2 次迁移	1.805	ND	ND	0.095	ND	25.537	0.012	ND
	第 3 次迁移	0.574	ND	ND	0.087	ND	33.182	0.004	ND

4 总结与展望

建立了使用 ICP-MS 测铜材质食品接触产品中 8 种金属元素迁移量的方法, 该方法具有准确、快速等特点。利用该方法对 10 批次铜及铜合金食品接触产品进行测试, 实验结果表明: 铜、砷、铅、镍和锡有检出, 同时分析了迁移次数对铜材质食品接触产品中 5 种元素迁移量的影响, 5 g/L 柠檬酸食品模拟物条件下, 随着迁移次数的增加, 铜、砷、铅和锡呈逐渐减小趋势, 镍迁移量无明显规律。

参考文献

- [1] 卢晶. 铜银餐具前景广阔[J]. 上海工艺美术, 1996, (4): 32-33.
Lu J. Copper and silver tableware has broad prospects [J]. Shanghai Art Craft, 1996, (4): 32-33.
- [2] 池克. 紫铜中微量杂质元素光谱分析的探讨[J]. 光谱实验室, 1993, (2): 14-19.
Chi K. Analysis on spectrum of the trace impurities in copper [J]. Chin J Spec Lab, 1993, (2): 14-19.
- [3] 王自森. 银铜合金中杂质元素的化学光谱测定[J]. 分析试验室, 1986, (10): 58-59.
Wang ZS. Determination of impurity elements in silver-copper alloys by chemical spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 1986, (10): 58-59.
- [4] 热孜万古丽, 张旭龙, 秦婷. ICP-AES 测定铜-锌合金中锌及杂质元素砷、铅、铋和铋[J]. 光谱实验室, 2011, 28(4): 1947-1949.
Re ZWGL, Zhang XL, Qin T. Determination of Zn and impurity elements of As, Pb, Sb and Bi in Cu-Zn copper alloy by ICP-AES [J]. Chin J Spec Lab, 2011, 28(4): 1947-1949.
- [5] 李莉. ICP-AES 测定铜合金中的铜及 10 种杂质元素[J]. 光谱实验室, 2013, 30(5): 2700-2703.
Li L. Determination of Cu and ten elements in copper alloy by ICP-AES [J]. Chin J Spec Lab, 2013, 30(5): 2700-2703.
- [6] 邓飞, 丁轶聪. ICP-MS 法测定铜及铜合金中杂质元素的不确定度评定[J]. 湖南有色金属, 2018, 34(2): 77-80.
Deng F, Ding YC. Evaluation of uncertainty for determination of impurity elements in copper and copper alloy by ICP-MS [J]. Hunan Nonferrous Met, 2018, 34(2): 77-80.
- [7] 陈煊红, 商贵芹. 食品接触材料对食品安全的影响[J]. 质量与认证, 2015, (12): 46-47, 52.
Chen XH, Shang GQ. Effect of food contact materials on food safety [J]. Chin Qual Certif, 2015, (12): 46-47, 52.
- [8] 申媛, 吴学文, 孙虹. 铅神经毒性相关基因多态性的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2017, 34(2): 178-181.
Shen Y, Wu XW, Sun H. Gene polymorphism related with neurotoxic effects of lead: A review of recent studies [J]. J Environ Health, 2017, 34(2): 178-181.
- [9] 岳茜岚, 霍娇, 曹梦思, 等. 铅的神经行为学毒性研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(14): 3567-3572.
Yue QL, Huo J, Cao MS, et al. Research progress in neurobehavioral toxicity of lead [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(14): 3567-3572.
- [10] 曾晨, 郭少娟, 杨立新. 汞、镉、铅、砷单一和混合暴露的毒性效应及机理研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2018, 8(2): 221-230.
Zeng C, Guo SJ, Yang LX. Toxic effects and mechanisms of exposure to single and mixture of mercury, cadmium, lead and arsenic [J]. J Environ Eng Technol, 2018, 8(2): 221-230.
- [11] European Directorate for the Quality of Medicines and Health Care. Metals and alloys used on food contact materials and articles: a practical guide for manufacturers and regulators [M]. Brussels: Council of Europe, 2013.
- [12] 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 food safety standard-Metal materials and its products for food contact [S].
- [13] 向斌, 郑思思, 李文坡, 等. 几种腐蚀介质中紫铜的腐蚀行为研究[C]. 中国腐蚀与防护学会腐蚀电化学及测试方法专业委员会, 2016.
Xiang B, Zheng SS, Li WP, et al. Corrosion behavior of copper in several corrosive media [C]. China Corrosion and Protection Society Corrosion Electrochemistry and Test Methods Committee, 2016.
- [14] 赵娟, 刘细旭, 刘龙华, 等. 盐雾条件下紫铜的腐蚀行为研究[J]. 广东化工, 2013, 40(1): 17-18.
Zhao J, Liu XX, Liu LH, et al. Corrosion behavior of red copper in the salt spray tests [J]. Guangdong Chem Ind, 2013, 40(1): 17-18.
- [15] 李倩, 张建良, 左海滨, 等. 软水对碳钢和紫铜腐蚀的影响因素[J]. 中国冶金, 2014, 24(6): 17-23.
Li Q, Zhang JL, Zuo HB, et al. Influence factors of demineralized water on the corrosion of carbon steel and red copper [J]. Chin Meta, 2014, 24(6): 17-23.

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介



禄春强, 高级工程师, 主要研究方向为食品相关产品检测技术与质量安全风险监控。

E-mail: chunqiang07@163.com