

电感耦合等离子体质谱法测定食品用纸制品中 6 种重金属的含量

杨友聪, 张 旺, 陆辅勤, 杜凤龄, 钟 姣*

(文山州疾病预防控制中心, 文山 663099)

摘 要: 目的 了解 2018 年云南省部分地州市售食品用纸制品中铅(Pb)、镉(Cd)、砷(As)、汞(Hg)、锑(Sb)、铬(Cr)6 种重金属污染情况。**方法** 采集云南省 10 个地州接触食品的纸袋、纸盒、纸桶、纸杯、纸碗、纸碟、纸盘、包装纸、垫纸、食品加工纸等样品共 100 件, 称取经粉碎样品 0.1 g 于微波消解罐中, 加入 5 mL 硝酸, 0.5 mL 氢氟酸, 放置过夜, 消解赶酸后, 使用电感耦合等离子体质谱仪检测。**结果** 检出率最高的是 Cr 和 Pb, 分别为 100%和 97%, Hg 检出率为 92%, Sb 检出率为 88%, Cd 检出率为 72%, As 检出率为 23%, 且 As 超标 1 件, Pb 超标 3 件。**结论** 云南省市售食品用纸制品中重金属 Pb、Cd、As、Hg、Sb、Cr 检出率较高, 存在安全隐患, 相关部门应高度重视并加强监管。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 食品用纸制品; 微波消解; 重金属

Determination of 6 kinds of heavy metals in food paper products by inductively coupled plasma mass spectrometry

YANG You-Cong, ZHANG Wang, LU Fu-Qin, DU Feng-Lin, ZHONG Jiao*

(Center for Disease Control and Prevention of Whenshan Prefecture, Wenshan 663099, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the pollution of lead (Pb), cadmium (Cd), arsenic (As), mercury (Hg), antimony (Sb) and chromium (Cr) in food paper products in some cities of Yunnan province in 2018. **Methods** A total of 100 pieces of paper bag, paper box, paper bucket, paper cup, paper bowl, paper plate, paper plate, wrapping paper, pad paper and food processing paper were collected from 10 prefectures in Yunnan province. Then 0.1 g samples were weighed and crushed in a microwave digestion tank, 5 mL nitric acid and 0.5 mL hydrofluoric acid were added and placed overnight. After digestion and acid removal, the samples were detected by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Results** The highest detection rates were Cr and Pb, which were 100% and 97%, respectively. The detection rates of Hg, Sb, Cd, As were 92%, 88%, 72%, 23%, respectively, and 1 case exceeded the standard for As and 3 cases exceeded the standard for Pb. **Conclusion** The detection rate of heavy metals Pb, Cd, As, Hg, Sb and Cr in food paper products sold in Yunnan province is relatively high and there are safety risks. Relevant departments should attach great importance to it and strengthen supervision.

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry; food packing paper; microwave digestion; heavy metal

*通讯作者: 钟姣, 副主任技师, 主要研究方向为卫生检验。E-mail: 77413601@qq.com

*Corresponding author: ZHONG Jiao, Associate Chief Technician, Center for Disease Control and Prevention of Whenshan Prefecture, Wenshan 663099, China. E-mail: 77413601@qq.com

1 引言

由于食品用纸具有绿色环保、品种性能丰富等特点, 其应用日益广泛, 因而越来越受到人们的关注。日常生活中纸袋、纸盒、纸桶、纸杯、纸碗、纸碟、纸盘、包装纸、垫纸、食品加工纸等随处可见。在我国纸包装材料占总包装材料的 40% 左右, 纸制品为我们的生活提供了莫大的便利, 食品用纸制品的作用在于保护食品的质量和卫生, 方便运输, 促进销售, 提高货架期和商品价值^[1]。作为直接与食品接触的产品, 食品用纸制品的选择和使用不当有可能对食品安全产生不利影响。在加工及保存过程纸制品中的化学成分可向食品发生迁移, 如果迁移的量超过一定的界限, 则会影响到食品的安全性。铅(Pb)、镉(Cd)、砷(As)、汞(Hg)、锑(Sb)、铬(Cr)等重金属可在人体各系统内逐渐蓄积, 从而对人体造成慢性毒性作用^[2-8]。镉是一种有毒非必需重金属元素, 进入人体的镉可长期蓄积在肾脏、肝脏等组织器官中, 长期暴露于低剂量的镉环境下, 会对肾脏、肝脏和骨骼等器官和组织产生损害^[2]。汞作为一种有毒元素, 具有生物富集和生物放大效应, 汞的毒性以有机物甲基汞最大, 其具有神经毒性、心血管毒性、肾脏毒性、生殖毒性、免疫系统效应和致癌性等^[3]。重金属离子铅对人体健康有巨大的毒害作用, 对神经系统、骨骼造血机能、消化系统、生殖系统等均有危害。特别是大脑处于神经系统发育敏感期的儿童, 对铅有特殊的敏感性, 极易造成儿童发育迟缓等不良后果^[4]。研究显示, 砷暴露可引起皮肤病变, 包括皮肤脱色、皮肤沉着等, 长期砷暴露会使人患肺癌、皮肤癌和膀胱癌等癌症的几率明显增加, 此外, 砷暴露还与高血压、糖尿病、心血管疾病等有关^[5,6]。锑化学性质与砷相似, 有较强毒性, 对人体具有慢性毒性和致癌性, 由于锑在体内可与巯基结合, 抑制琥珀酸氧化酶等的活性, 引起体内代谢紊乱, 导致多系统、多脏器损害^[7]。三价锑和六价锑对人体健康都有害, 被怀疑有致癌作用^[8]。国家标准 GB4806.8-2016《食品安全国家标准 食品接触用纸

和纸板材料及制品》中规定铅、砷含量分别不大于 3.0、1.0 mg/kg, 其他重金属尚未给出限量要求^[9], 因此这几种金属的监测显得尤为重要, 相关部门应该重视。

本研究根据《云南省贯彻落实 2018 年国家食品安全风险监测计划实施方案》的相应要求, 分别采集 10 个地州 100 件具有代表性、典型性、适时性的样品进行检测, 了解 2018 年云南省市售食品用纸制品的部分常见重金属含量情况, 为开展食品安全风险评估和相关标准的制定修订、跟踪评价等提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Thermo X2 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司); CEM-Mars 微波消解仪(美国 CEM 公司); METTLER TOLEDO-xs205 电子分析天平(十万分之一, 瑞士梅特勒-托利多公司)。

Pb, Cd, As, Cr 混合标准溶液(100 μg/mL, 160008-01-01, 1107023, 美国 O2si 公司); Hg 单元素标准溶液(100 μg/mL, 美国 SPEX 公司); Sb 单元素标准溶液(500 μg/mL, 国家钢铁材料测试中心钢铁研究院)、内标标准溶液(10 μg/mL, CL-ISM-1-100, CL3-188MKBY, 美国 SPEX 公司); 调谐液(10 ng/mL, 美国 Thermo Fisher 公司); 硝酸(65%, 德国默克股份公司); 超纯水、半胱氨酸(分析纯, 天津市瑞金特化学品有限公司)。

2.2 样品来源

根据《云南省贯彻落实 2018 年国家食品安全风险监测计划实施方案》的要求, 分别于云南省 10 个地州(包括昆明、曲靖、玉溪、楚雄、大理、德宏、普洱、版纳、红河、文山)采集接触食品的纸袋、纸盒、纸桶、纸杯、纸碗、纸碟、纸盘、包装纸、垫纸、食品加工纸等样品共 100 件, 要求商店、农贸市场、网店均匀分配, 散装与定性包装均匀分配, 样品具体信息见表 1 (单位为件)。

表 1 样品信息
Table 1 Sample information

	包装类型		采样环节			样品名称								
	散装	定型	商店	农贸市场	网店	纸杯	纸碗	纸盒	纸盘	垫纸	纸桶	纸袋	加工纸	包装纸
昆明	2	8	6	2	2	3	4	1	1	1	—	—	—	—
曲靖	4	6	3	3	4	4	2	—	1	—	1	2	—	—
玉溪	4	6	6	2	2	2	2	—	3	—	—	—	3	—
楚雄	2	8	6	1	3	1	3	—	2	—	—	1	3	—
大理	5	5	4	4	2	2	3	1	2	—	—	2	—	—
德宏	5	5	4	3	3	2	4	—	3	—	—	1	—	—
普洱	5	5	5	5	0	5	4	1	—	—	—	—	—	—
版纳	5	5	4	3	3	3	4	—	1	1	—	—	—	1
红河	5	5	4	3	3	—	4	1	4	—	—	1	—	—
文山	4	6	4	3	3	4	2	1	1	1	—	—	—	1

注: —表示未采集该类样品。

2.3 样品前处理

用切割碎纸机将样品粉碎,混匀。称取经粉碎样品 0.1 g (精确至 0.1 mg)置于微波消解罐中,加入 5 mL 硝酸,0.5 mL 氢氟酸,放置过夜后置于微波消解仪内消解,微波消解条件见表 2。消解完成后,取出冷却至常温,放松排气阀,打开消解罐,用少量纯水冲洗上盖至消解罐内,将消解罐置于赶酸装置赶酸后将消解液全部转移至 25 mL 比色管中,并用半胱氨酸溶液(2 g/L)定容。同时做加标和空白。

表 2 微波消解程序
Table 2 Microwave digestion procedure

消解步骤	温度/℃	保持时间/min
1	150	15
2	180	30
3	190	30

2.4 测定方法

查找相关文献发现,电感耦合等离子体质谱法准确、快速、方便,检出限低,适用于多类样品中多种金属元素的同时测定^[10-12],食品用纸制品中多种金属元素的同时测定同样可用^[13-16]。参考 2018 年国家食品污染和有害因素风险监测工作手册,食品用制品中铅、镉、砷、汞、锑、铬等元素测定的标准操作程序,采用电感耦合等离子体质谱法^[17],仪器条件见表 3。

2.5 统计分析

用 Excel 建立数据库,利用 SPSS 23.0 软件对数据进行分析。

3 结果与分析

本次共采集市售食品用纸制品 100 件,使用 ICP-MS 检测样品中 Pb、Cd、As、Hg、Sb、Cr 含量。样品中 Cr 检出率 100%,Pb 检出率 97%,Hg 检出率 92%,Sb 检出率

88%,Cd 检出率 72%,As 检出率 23%,检出率最高的是 Cr 和 Pb。根据国家标准 GB 4806.8-2016《食品安全国家标准 食品接触用纸和纸板材料及制品》可判断样品中 Pb 超标 3 件,As 超标 1 件,由于国家标准中暂时未规定 Cd、Hg、Sb、Cr 限值,未能给与判定,具体见表 4。

表 3 ICP-MS 仪器条件
Table 3 Instrument parameters of ICP-MS

工作参数	设定值
取样锥/截取锥	1.0/0.4 mm 镍锥
高频发射功率	1200 W
冷却气流量	13.0 L/min
扫描方式	跳峰
蠕动泵转速	35 r/min
氦气	0.5~0.6 MPa
样品提升时间	30 s
采样深度	93
Analogue Decetor	1830
PC Decetor	3770

不同地区样品重金属含量见表 5,对数据进行 *F* 检验,*P* 值均>0.05,无统计学意义,即不同采样地区的食品用纸制品 6 种重金属含量无明显差异,具体见表 6。

样品从农贸市场、商店、网店采集,要求采样环节均匀分配。不同采样环节 6 种重金属含量见表 7。对结果进行方差分析,方差不齐,后采用布朗-福赛斯分析,*P*>0.05,即各采样环节金属含量差异无统计学意义,具体见表 8。

样品分为散装和定型包装 2 种类型,检测结果见表 9。对 2 种包装类型各重金属含量进行 *t* 检验,Hg 和 Sb 含量差异具有统计学意义(*P*<0.05),且散装明显高于定型包装。Cd、As、Pb、Cr 差异均无统计学意义(*P*>0.05),具体见表 10。

表 4 6 种重金属检测结果
Table 4 Determination date of 6 heavy metal elements

元素种类	样品数/件	检出限/(mg/kg)	国内限量值/(mg/kg)	检出数/件	检出率/%	超标数/件
²⁰⁸ Pb	100	0.08	3.0	97	97	3
²⁰¹ Hg	100	0.002	—	92	92	—
¹²² Sb	100	0.008	—	88	88	—
¹¹¹ Cd	100	0.002	—	72	72	—
⁷⁵ As	100	0.02	1.0	23	23	1
⁵³ Cr	100	0.008	—	100	100	—

注:—表示国家标准中暂时未规定限值,未判定是否超标。

表 5 不同采样地点 6 种重金属含量($n=3$)
Table 5 Results of different sampling sites ($n=3$)

	^{53}Cr 平均值/(mg/kg)	^{75}As 平均值/(mg/kg)	^{111}Cd 平均值/(mg/kg)	^{122}Sb 平均值/(mg/kg)	^{201}Hg 平均值/(mg/kg)	^{208}Pb 平均值/(mg/kg)
版纳	1.38±2.52	0.0678±0.125	0.0751±0.0557	0.0936±0.200	0.0279±0.0369	0.713±1.04
楚雄	0.620±0.433	0.0810±0.113	0.0594±0.122	0.0449±0.0904	0.0101±0.0138	0.316±0.198
大理	0.624±0.654	0.0837±0.091	0.0822±0.115	0.180±0.462	0.0186±0.0353	0.824±1.59
德宏	1.93±1.20	<0.02	0.0304±0.0728	0.210±0.402	0.0285±0.0490	1.30±2.70
曲靖	1.50±2.93	<0.02	0.0323±0.0697	0.0480±0.0103	0.0214±0.00966	0.576±0.478
昆明	1.32±1.11	<0.02	0.00404±0.0077	0.0587±0.0283	0.00923±0.00550	0.368±0.265
文山	0.965±1.03	<0.02	0.0395±0.0668	0.0568±0.0545	0.0221±0.0374	0.846±0.876
红河	0.586±0.588	0.038±0.0372	0.0388±0.0989	0.194±0.599	0.0191±0.0478	0.853±1.85
普洱	0.484±0.312	0.387±1.093	0.0445±0.0573	0.135±0.350	0.0112±0.00978	0.170±0.139
玉溪	0.804±0.642	0.108±0.140	0.0345±0.0246	0.0401±0.0316	0.00980±0.0100	0.332±0.485

表 6 不同采样地点 6 种重金属含量 F 检验结果
Table 6 Results of F -test of 6 heavy metals in different sampling sites

统计结果	^{208}Pb	^{201}Hg	^{122}Sb	^{111}Cd	^{75}As	^{53}Cr
F	0.759	0.593	0.565	1.057	1.015	1.105
P	0.654	0.799	0.822	0.403	0.435	0.368

表 7 不同采样环节中 6 种重金属含量
Table 7 Content of 6 heavy metals in different sampling process

	^{53}Cr 平均值/(mg/kg)	^{75}As 平均值/(mg/kg)	^{111}Cd 平均值/(mg/kg)	^{122}Sb 平均值/(mg/kg)	^{201}Hg 平均值/(mg/kg)	^{208}Pb 平均值/(mg/kg)
网购	1.44±2.45	0.052±0.089	0.063±0.106	0.203±0.457	0.031±0.047	1.16±2.14
农贸	0.658±0.472	0.166±0.647	0.041±0.072	0.075±0.204	0.016±0.022	0.408±0.368
商店	1.02±0.986	0.042±0.075	0.036±0.059	0.073±0.216	0.012±0.018	0.483±0.805

表 8 不同采样环节中 6 种重金属含量布朗-福赛斯检验结果
Table 8 Brown-forsyth test results of 6 heavy metals in different sampling stages

统计结果	^{208}Pb	^{201}Hg	^{122}Sb	^{111}Cd	^{75}As	^{53}Cr
P	0.107	0.087	0.251	0.435	0.398	0.217

表 9 2 种包装类型中 6 种重金属含量
Table 9 Content of 6 heavy metals in 2 packaging types

	^{53}Cr 平均值/(mg/kg)	^{75}As 平均值/(mg/kg)	^{111}Cd 平均值/(mg/kg)	^{122}Sb 平均值/(mg/kg)	^{201}Hg 平均值/(mg/kg)	^{208}Pb 平均值/(mg/kg)
定型	0.858±0.887	0.103±0.454	0.031±0.050	0.044±0.047	0.009±0.007	0.388±0.322
散装	1.298±1.995	0.049±0.101	0.065±0.103	0.204±0.454	0.030±0.044	1.007±1.497

表 10 2 种包装类型中 6 种重金属含量差异 *t* 检验结果
Table 10 Result of T-test of 6 heavy metals between 2 different types of packaging

统计结果	²⁰⁸ Pb	²⁰¹ Hg	¹²² Sb	¹¹¹ Cd	⁷⁵ As	⁵³ Cr
<i>F</i>	23.635	37.220	29.828	11.694	1.284	5.006
<i>P</i>	0.050	<0.05	<0.05	>0.05	>0.05	>0.05

4 结论与讨论

此次监测样品不同地区、不同采样环节金属含量无明显差异($P>0.05$)。但重金属检出率总体较高,且铅和砷存在超标样品。汞和锑不同包装类型的含量存在差异($P<0.05$),散装明显高于定型包装,因食品用纸在使用过程中重金属可向食品发生迁移,危害人体健康,人们在采购食品用纸制品时,建议尽量采买有明确厂家标识的合格产品。

随着国家经济和林木产业的良性发展,食品用纸也正以符合社会发展的趋势及其结构设计、功能保证、加工制造、回收处理等各方面的较大优势得到迅速发展。近年来,我国快餐业已呈现出传统与现代、中式与西式、高档与低档快餐竞争共存的市场格局,快餐纸质包装品的需求快速提升。在可持续发展的要求下,食品包装行业趋向于绿色包装的发展方向,“以纸代塑”的热潮持续升温,相关部门在鼓励新型绿色纸质包装材料的研发、使用的同时,应加大食品用纸制品材料监管及检测力度,尽快制定重金属限值,使行业有更加明确的执行标准,确保材料更加安全和环保。

参考文献

[1] 王玉峰, 陈克复, 石宝莹. HACCP 体系在食品包装纸及制品生产中的应用的探讨[J]. 中国造纸, 2011, (3): 22–24.
Wang YF, Chen KF, Shi BY. Application of HACCP in production of food packaging paper and its products [J]. China Pulp Paper, 2011, (3): 22–24.

[2] 余杰. 典型镉污染区长住居民镉暴露与健康影响研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2018.
Yu J. Cadmium exposure and health effects of long-term residents living in typical cadmium-polluted area of China [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2018.

[3] 焦君杰, 张昆, 张黎. 汞污染的环境效应及人体暴露研究进展[J]. 四川地质学报, 2018, 38(3): 483–487.
Jiao JJ, Zhang K, Zhang L. Advances in research into environmental effects of mercury pollution and its hazards to exposed Humans [J]. Acta Geol Sichuan, 2018, 38(3): 483–487.

[4] 郭健, 姚云, 赵小旭, 等. 粮食中重金属铅离子、镉离子的污染现状及对人体的危害[J]. 粮食科技与经济, 2018, 43(3): 33–35.
Guo J, Yao Y, Zhao XX, *et al.* Pollution status of lead and cadmium ions in grain and its harm to human [J]. Grain Sci Technol Econ, 2018, 43(3): 33–35.

[5] 陈保卫, 那仁满都拉, 吕美玲, 等. 砷的代谢机制、毒性和生物监测[J].

化学进展, 2009, 21(Z1): 474–482.

Chen BW, Naraman DH, Lv ML, *et al.* Metabolism, toxicity, and biomonitoring of arsenic species [J]. Prog Chem, 2009, 21(Z1): 474–482.

[6] 高艳芳, 何云. 砷暴露的心血管毒性效应及其机制研究进展[J]. 毒理学杂志, 2016, 30(6): 469–471, 474.
Gao YF, He Y. Research progress of cardiovascular toxicity and mechanism of arsenic exposure [J]. J Toxicol, 2016, 30(6): 469–471, 474.

[7] 吴泓翰. 锑在环境中的形态变化及生物毒性研究[J]. 节能, 2018, (8): 86–87.
Wu HH. Research of speciation and biological toxicity of antimony in the environment [J]. Energy Conserv, 2018, (8): 86–87.

[8] 王勇梅. 铬的污染和危害[J]. 汉中科技, 2011, (6): 58–59.
Wang YM. Chromium pollution and damage [J]. Hanzhong Sci Technol, 2011, (6): 58–59.

[9] GB 4806.8-2016 食品安全国家标准 食品接触用纸和纸板材料及制品 [S].
GB 4806.8-2016 National food safety standard-Hygienic of paper used for food packaging [S].

[10] 顾媛, 张碧月, 梅阳, 等. ICP-MS 法测定 11 批糯稻根中 5 种重金属的含量[J]. 中华灾害救援医学, 2018, 6(11): 632–635.
Gu Y, Zhang BY, Mei Y, *et al.* Determination of five heavy metals in 11 batches of *Oryza sativa* L. root by ICP-MS [J]. Chin J Dis Med, 2018, 6(11): 632–635.

[11] 梁光平, 李继新, 邱佳, 等. ICP-MS 法测定宽叶香茶菜中 11 种微量元素的含量[J]. 现代农业科技, 2019, (4): 222–225.
Liang GP, Li JX, Qiu J, *et al.* Determination of trace elements in rabdosia latifolia by ICP-MS [J]. Mod Agric Sci Technol, 2019, (4): 222–225.

[12] 徐聪, 赵婷, 池海涛, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定土壤及耕作小麦中的 8 种重金属元素[J]. 中国测试, 2019, 45(5): 85–92.
Xu C, Zhao T, Chi HT, *et al.* Determination of eight kinds of heavy metal elements in cultivated soil and the wheat by microwave digestion-ICP-MS method [J]. Chin Measur Test Technol, 2019, 45(5): 85–92.

[13] 禄春强, 罗婵, 孙多志, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定食品包装用纸中 9 种重金属元素[J]. 理化检验(化学分册), 2015, (1): 111–113.
Lu CQ, Luo C, Sun DZ, *et al.* Simultaneous determination of nine heavy metal elements in food packing paper by ICP-MS [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2015, (1): 111–113.

[14] 甘宁, 罗娜. 微波消解电感耦合等离子体质谱法同时测定食品用纸制品中 8 种元素的残留量[J]. 中国卫生检验杂志, 2019, (2): 157–159.
Gan N, Luo N. Simultaneous determination of nine heavy metal elements in food packing paper by microwave digestion-ICP-MS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2019, (2): 157–159.

[15] 李延升, 祁珍祯, 张媛媛, 等. ICP-MS 法测定食品接触纸制品中铬、镍、砷、镉、铅、汞[J]. 化学分析计量, 2018, 27(2): 56–59.

Li YS, Qi ZZ, Zhang YY, *et al.* Determination of Cr, Ni, As, Cd, Pb, Hg in food contact paper products by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chem Anal Meter, 2018, 27(2): 56–59.

- [16] 李营, 陈金, 张娟. ICP-MS 法快速测定餐用纸中金属污染物[J]. 食品工业, 2017, 38(10): 305–307.

Li Y, Chen J, Zhang J. Rapid determination of harmful metals in food packing paper by ICP-MS [J]. Food Ind, 2017, 38(10): 305–307.

- [17] 国家食品安全风险评估中心. 2018 年国家食品污染物和有害因素风险监测手册[Z].

National Food Safety Risk Assessment Center. Manual for China national food contamination and harmful factors risk monitoring in 2018 [Z].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



杨友聪, 主管检验师, 主要研究方向为卫生检验。

E-mail: 514304314@qq.com



钟 姣, 副主任技师, 主要研究方向为食品理化检测。

E-mail: 77413601@qq.com