

# 电感耦合等离子体质谱法测定食品接触材料及制品中钡、钴、铜、铁、锂、锰的迁移量

喻俊磊\*, 戴瑞平, 陈 林, 刘花梅  
(江西省食品检验检测研究院, 南昌 330001)

**摘要: 目的** 建立电感耦合等离子体质谱法同时测定食品接触材料及制品中钡、钴、铜、铁、锂、锰元素含量的方法。**方法** 采用水、4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇和 95%乙醇(V:V)作为食品模拟物进行迁移试验, 试样溶液根据基质的差异选择不同的前处理方式, 优化仪器参数和实验条件, 最后由电感耦合等离子体质谱仪同时测定迁移试样溶液中 6 种金属元素的含量。**结果** 各金属元素在一定的浓度范围内线性关系良好, 相关系数大于 0.999, 方法检出限为 0.3~9.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 样品平均加标回收率为 86.5%~109.1%, 相对标准偏差为 1.0%~8.3%。**结论** 该方法简便易于操作, 稳定可靠, 检出限低, 完全能够满足 GB 9685-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》对金属元素特别限制规定的检测需求, 为食品接触材料及制品中多种金属元素迁移量提供了一种高效可行的检测手段。

**关键词:** 食品接触材料及制品; 电感耦合等离子体质谱法; 金属元素迁移量

## Determination of barium, cobalt, copper, iron, lithium and manganese migration in food contact materials and products by inductively coupled plasma mass spectrometry

YU Jun-Lei\*, DAI Rui-Ping, CHEN Lin, LIU Hua-Mei  
(Jiangxi Institute for Food Control, Nanchang 330001, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for simultaneous determination of barium, cobalt, copper, iron, lithium and manganese migration in food contact materials and products by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Methods** Water, 4% acetic acid, 10% ethanol, 20% ethanol, 50% ethanol and 95% ethanol (V:V) were used as food simulators for migration test. Different pretreatment methods were selected for the sample solution according to the difference of the matrix, the instrument parameters and experimental conditions were optimized, and finally the content of 6 metal elements in the migration sample solution was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Results** Each metal element had a good linear relationship within a certain concentration range, and the correlation coefficients were greater than 0.99. The limits of detection of the method were 0.3–9.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , the average recovery rates of the sample spiked were 86.5%–109.1%, and the relative standard deviations were 1.0%–8.3%. **Conclusion** The determination method is simple and easy to operate, stable and reliable, the detection limit is low, and it can totally meet the determination requirement of GB 9685-2016 *National food safety standard-Standard for the use of additives for food contact materials and products* for special restriction on metallic

\*通讯作者: 喻俊磊, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品检验检测。E-mail: 410231868@qq.com

\*Corresponding author: YU Jun-Lei, Master, Engineer, Food Inspection and Testing Institute of Jiangxi Province, Nanchang 330001, China. E-mail: 410231868@qq.com

elements. It provides an efficient and feasible detection method for the migration of various metal elements in food contact materials and products.

**KEY WORDS:** food contact materials and products; inductively coupled plasma mass spectrometry; migration of metallic elements

## 1 引言

近些年来, 食品包装材料、容器辅助用具等食品接触材料中的有害物质迁移导致食品污染问题越来越受到人们的关注, 金属元素的迁移就是其中之一<sup>[1]</sup>。塑料制品中金属迁移主要来源于 2 个方面, (1)塑料加工过程中添加的热稳定剂和着色剂; (2)回收废旧塑料制品再加工引入的金属杂质<sup>[2]</sup>。纸和纸板材料由于其质量轻、价格低廉、废物易回收再利用等优点而广泛用于食品包装材料中<sup>[3]</sup>, 有文献报道铝元素会通过纸板材料迁移至橙汁中<sup>[4]</sup>。陶瓷类材料表面的釉质层在与食品接触过程中, 其中的重金属在一定条件下会溶出并迁移到与其接触的食品中<sup>[5]</sup>。金属类接触材料包含非涂层金属类和涂层金属类, 对于非涂层金属材料及制品, 其卫生安全风险来源于有毒有害的重金属的溶出, 而对于涂层金属材料及制品, 其卫生安全风险来源于其表面涂覆的涂层中重金属的溶出<sup>[3,6]</sup>。金属元素通过食品接触材料迁移污染食品, 而受到污染的食品进入人体之后, 会通过蓄积效应使人体产生慢性或急性中毒症状<sup>[7,8]</sup>。

2011 年欧盟发布了食品接触指令(EU)No 10/2011, 法令中规定了钡、钴、铜、铁、锂、锰、锌元素的迁移限量分别为 1、0.05、5、48、0.6、0.6、25 mg/kg<sup>[9]</sup>, 但是并无相应的检测方法。中国在 2016 年也发布了 GB 9685-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》<sup>[10]</sup>, 其中附录 C 中也规定了钡、钴、铜、铁、锂、锰和锌元素的特定迁移限量分别为 1、0.05、5、48、0.6、0.6、25 mg/kg, 而曾经实施的标准 GB 11333-89《铝制食品容器卫生标准》<sup>[11]</sup>规定了锌元素(以 Zn 计, 4%乙酸浸泡液中)的迁移限量为 1 mg/L, GB 4806.1-94《食品用橡胶制品卫生标准》<sup>[12]</sup>规定了锌元素(4%乙酸浸泡液中)的迁移量为 100 mg/L(高压锅密封圈)和 20 mg/L(其他食品接触材料)。国内目前已经施行了 GB 31604.49-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品砷、镉、铬、铅的测定和砷、镉、铬、镍、铅、锑、锌迁移量的测定》<sup>[13]</sup>, GB 31604.42-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品锌迁移量的测定》<sup>[14]</sup>, 但是目前少有配套钡、钴、铜、铁、锂、锰迁移量的测定方法。乐粉鹏等<sup>[15]</sup>采用带有八级杆碰撞反应池的电感耦合等离子体质谱法测定钡、钴、铜、铁、锂、锰、锌 7 种元素在食品接触材料中的迁移含量, 检出限和添加回收率都能够满足检测的要求, 但是该文献并未涉及 95%乙醇食品模拟物, 而且没有对食品接触材料迁移试样溶液

的前处理方法深入讨论。本研究深入研究了水、4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇和 95%乙醇这几种食品模拟物迁移试样溶液的前处理方法, 并分别对其加标并测定回收率以进行方法验证, 并建立电感耦合等离子体质谱法同时测定食品接触材料中 6 种金属元素迁移量的方法, 满足国家各级部门的监管需求, 为食品接触材料及制品中多种金属元素迁移量提供了一种高效可行的检测手段。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

PE 2000P 型号电感耦合等离子体质谱仪(美国 PekinElmer 公司); CEM 微波消解仪(美国 CEM 公司); GS25-20A 赶酸仪(天津市莱玻特瑞仪器设备有限公司)。

硝酸(优级纯, 苏州晶瑞化学股份有限公司); 盐酸、冰乙酸(优级纯, 国药集团化学试剂北京有限公司); 乙醇(光谱纯, 上海阿拉丁公司);

钡、钴、铜、铁、锂、锰混合元素标准储备液(1000 mg/L, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 铍、铈、铁、钨、锂、镁、铅、铀混合元素质谱调谐液(1 μg/L, 美国 PekinElmer 公司); 钪、锆、铈、钨内标单元素储备液(1000 mg/L, 国家有色金属及电子材料分析测试中心), 使用前用 5%(V:V, 下同)硝酸溶液逐级稀释至 200 μg/L;

实验室用水均为 Milli-Q 二次去离子水。

实验使用的玻璃瓶、聚对苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate, PET)纯净水瓶、聚乙烯(polyethylene, PE)保鲜膜、聚丙烯(polypropylene, PP)餐盒和陶瓷酒瓶均源于当地市场。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 试样制备

按照 GB 31604.1-2015 中的要求, 选择了水、4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇和 95%乙醇(V:V)作为迁移试验的食品模拟物, 食品接触材料及制品按照 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》<sup>[16]</sup>和 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》<sup>[17]</sup>规定的迁移试验方法及试验条件进行迁移试验, 通过灌装法(保鲜膜使用制袋法)将食品模拟物分别装入食品接触材料中, 加盖密封于 70 °C 恒温烘箱中, 保持 2 h, 制得食品模拟物浸泡试样溶液, 经充分混匀后, 取部分试样溶液用于

分析。

### 2.2.2 食品模拟物试样溶液的制备

水作为食品接触材料及制品的模拟物时, 迁移试样溶液显中性不利于金属元素的测定, 经微孔滤膜过滤后, 加入适量硝酸使试样溶液中硝酸浓度为 5%。4%乙酸迁移试样溶液由于显酸性, 可经微孔滤膜过滤后直接进样测定。对于 10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇和 95%乙醇迁移试样溶液的处理, 由于其基质都是有机物, 直接上机测定的话, 有可能会产生等离子体熄火。也有文献报道给仪器加装有机溶剂进样系统<sup>[18]</sup>, 酒精类食品模拟物试样溶液可以直接进样测定, 但是这种金属元素测定方式, 目前并没有国家标准采用, 在日常样品测试中, 其稳定性和可靠性还有待考究, 所以酒精类食品模拟物迁移试样溶液是采用消解的方式进行前处理, 再加入硝酸溶解之后测定。油基食品模拟物基质都是油脂类物质, 很难消解, 如果取少量样品消解之后再定容测定, 相当于把样液稀释了, 这会给金属元素迁移量较低的样品测定造成困扰。因此参考 GB 31604.1-2015 中的规定, 对于油脂类食品接触材料, 采用 95%乙醇替代油脂类食品模拟物。当溶剂抽提量符合总迁移限量或特定迁移限量规定时, 不再进行油脂类食品模拟物的迁移实验; 当抽提量不符合总迁移限量或特定迁移限量规定时, 再进行油脂类食品模拟物的迁移实验, 所得油脂类食品模拟物试液可再根据 GB 5009.11-2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷

的测定》<sup>[19]</sup>或 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》<sup>[20]</sup>进行微波消解前处理, 电感耦合等离子体质谱仪测定, 并根据在油脂类食品模拟物中的迁移量进行合规性判定。

因此对于酒精类、油基食品模拟物(采用 95%乙醇替代)试样溶液的处理, 统一先将 10 g 试样溶液置于赶酸仪上将乙醇赶干, 然后用 5%硝酸溶液定容至 10 mL 备用。

### 2.2.3 标准溶液配制

准确吸取适量多元素混合标准储备液, 用相应食品模拟物逐级稀释配成混合标准系列溶液, 各元素浓度见表 1。4%乙酸食品模拟物对应的标准工作曲线溶液使用 4%乙酸稀释定容, 水、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇和 95%乙醇食品模拟物对应的标准工作曲线溶液使用 5%硝酸稀释定容。

## 3 结果与分析

### 3.1 仪器工作条件优化

#### 3.1.1 电感耦合等离子体质谱仪调谐优化

采用混合元素质谱调谐液, 优化仪器工作条件。使得铍元素计数强度>4500, 钪元素计数强度>80000, 铀元素计数强度>60000; 氧化物值(CeO 155.9/Ce 139.905)≤2.5%; 双电荷值(Ce<sup>++</sup> 69.9527/Ce 139.905)≤3.0%; 背景计数强度(Bkgd 220)≤3。优化后仪器的工作条件见表 2。

表 1 混合元素标准系列溶液

Table 1 Mixed element standard series solution

序号	元素	标准系列浓度/( $\mu\text{g/L}$ )					
		系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6
1	Ba	0	2.00	5.00	10.0	50.0	100
2	Co	0	1.00	2.00	5.00	10.0	50.0
3	Cu	0	2.00	5.00	10.0	50.0	100
4	Fe	0	10.0	50.0	100	200	400
5	Li	0	2.00	5.00	10.0	50.0	100
6	Mn	0	2.00	5.00	10.0	50.0	100

表 2 ICP-MS 工作参数

Table 2 ICP-MS instrument parameter

仪器参数	参数	仪器参数	参数
射频功率	1500 W	雾化器	同心雾化器
等离子体气流量	15 L/min	采样锥/截取锥	镍锥
雾化气流量	0.97 L/min	采集模式	跳峰(peak hopping)
辅助气流量	1.2 L/min	每峰测定点数	3
氦气流量	3.5 mL/min	检测方式	脉冲模式和模拟模式
雾化室温度	2 °C	重复次数	3

3.1.2 待测元素质荷比和内标元素的选择优化

待测元素及内标元素同位素的选择原则是尽量避开那些干扰较大的元素同位素。<sup>138</sup>Ba 会受到 <sup>138</sup>La(相对丰度 0.09%)和 <sup>138</sup>Ce(相对丰度 0.25%)的干扰, 所以钡元素选择 <sup>137</sup>Ba。<sup>59</sup>Co 和 <sup>55</sup>Mn 相对丰度都是 100%, <sup>63</sup>Cu 和 <sup>65</sup>Cu 的干扰因素差不多, 选择丰度较大的 <sup>63</sup>Cu(相对丰度 69.15%)。<sup>56</sup>Fe 会受到 <sup>40</sup>Ca(相对丰度 96.941%)<sup>16</sup>O(相对丰度 99.76%)和 <sup>40</sup>Ar(相对丰度 99.60%)<sup>16</sup>O(相对丰度 99.76%)的严重干扰, 而 <sup>54</sup>Fe(相对丰度 5.85%)会受到 <sup>54</sup>Cr(相对丰度 2.365%)的干扰, 但是 <sup>57</sup>Fe 的相对丰度较小, 只有 2.12%, 这会严重影响铁元素检测的灵敏度, 综合考虑铁元素选择 <sup>56</sup>Fe。<sup>6</sup>Li(相对丰度 7.59%)和 <sup>7</sup>Li(相对丰度 92.41%)的干扰都较小, 所以选择相对丰度更大的 <sup>7</sup>Li。<sup>64</sup>Zn(相对丰度 48.27%)会受到 <sup>64</sup>Ni(相对丰度 0.93%)的干扰, 因此选择相对丰度和干扰都较小的 <sup>66</sup>Zn(相对丰度 27.98%)。内标元素 <sup>45</sup>Sc 和 <sup>103</sup>Rh 相对丰度都是 100%, <sup>113</sup>In(相对丰度 4.29%)有 <sup>113</sup>Cd(相对丰度 12.22%)的干扰, <sup>115</sup>In(相对丰度 95.71%)有 <sup>115</sup>Sn(相对丰度 0.34%)的干扰元素, 因此内标元素钪选择干扰较小的 <sup>115</sup>In。<sup>70</sup>Ge(相对丰度 20.38%)会受到 <sup>70</sup>Zn(相对丰度 0.63%)的干扰, <sup>72</sup>Ge(相对丰度 27.31%)会受到 <sup>56</sup>Fe(相对丰度 91.75%)<sup>16</sup>O(相对丰度 99.76%)的干扰, <sup>74</sup>Ge(相对丰度 36.72%)和 <sup>76</sup>Ge(相对丰度 7.83%)分别会受到 <sup>74</sup>Se(相对丰度 0.89%)和 <sup>76</sup>Se(相对丰度 9.37%)的干扰, <sup>73</sup>Ge(相对丰度 7.76%)虽然只会受到一些分子离子的干扰, 但是相对丰度太小了, 其灵敏度会受很大影响, 综合考虑钪内标选择 <sup>72</sup>Ge(以上元素相对丰度数据参考安捷伦元素相对丰度表)。各元素质荷比、内标元素的选择见表 3。

3.1.3 电感耦合等离子体质谱仪分析模式的选择

电感耦合等离子体质谱仪的分析模式包括标准模式、碰撞模式和反应模式, 其中标准模式是通过方程式对干扰同位素进行扣减以减少干扰, 而对于一些分子离子的干扰

难以消除, 而反应模式在实际测试过程中较为复杂, 难以推广应用。碰撞模式是通过惰性气体与分子离子或干扰同位素发生碰撞使其部分或完全丧失动能而不能到达检测器进行计数测定, 碰撞模式虽然会同时降低干扰离子的影响和待测元素灵敏度, 但是具有通用易于操作等优点, 因此所有元素的测定模式统一选用氦气碰撞分析模式。

3.2 各元素标准曲线的线性范围、相关系数、检出限和定量限

根据不同食品模拟物配制相应的标准曲线工作溶液, 于优化了工作条件后的电感耦合等离子体质谱仪上测定, 各元素在线性范围内线性相关系数良好(大于 0.999), 本方法的检出限和定量限是按照 GB/T 27404-2008 《实验室质量控制规范食品理化检测》<sup>[21]</sup>附录 F 规定, 测定 21 个样品空白中各元素强度值的标准偏差, 分别以标准偏差的 3 倍和 10 倍计算出检出限和定量限。其中酸性食品模拟物的样品空白即为 4%乙酸, 而酒精类食品模拟物迁移液需要先赶走酒精然后消解处理, 因此样品空白为 5%硝酸。油基食品模拟物采用 95%乙醇替代, 因此样品空白也为 5%硝酸。线性范围、相关系数、检出限和定量限如表 4 所示。

表 3 待测元素的质荷比和内标元素选择  
Table 3 Selection of the mass-to-charge ratio of the test element and the internal standard element

分析元素	质荷比	内标元素
Ba	137	<sup>103</sup> Rh/ <sup>115</sup> In
Co	59	<sup>72</sup> Ge/ <sup>103</sup> Rh
Cu	63	<sup>72</sup> Ge/ <sup>103</sup> Rh
Fe	56	<sup>45</sup> Sc/ <sup>72</sup> Ge
Li	7	<sup>45</sup> Sc
Mn	55	<sup>45</sup> Sc/ <sup>72</sup> Ge

表 4 各元素标准曲线的线性范围、相关系数、检出限和定量限  
Table 4 Linear range of standard curves, correlation coefficients, limits of detection and limits of quantification for each element

食品模拟物	元素	线性范围/(μg/L)	线性回归方程	线性相关系数	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
4%乙酸	Ba	0~100	$Y=8.65 \times 10^{-4}X-1.58 \times 10^{-4}$	0.9999	1.5	5.0
	Co	0~50.0	$Y=9.03 \times 10^{-2}X-6.27 \times 10^{-3}$	0.9998	0.3	1.0
	Cu	0~100	$Y=1.17 \times 10^{-1}X-4.45 \times 10^{-2}$	0.9999	0.6	2.0
	Fe	0~400	$Y=9.49 \times 10^{-3}X-7.82 \times 10^{-4}$	0.9997	9.0	30
	Li	0~100	$Y=1.06 \times 10^{-2}X-1.78 \times 10^{-3}$	0.9999	1.5	5.0
	Mn	0~100	$Y=2.28 \times 10^{-2}X-3.53 \times 10^{-3}$	0.9999	0.9	3.0
水和乙醇基质	Ba	0~100	$Y=9.04 \times 10^{-4}X-7.00 \times 10^{-5}$	0.9998	1.5	5.0
	Co	0~50.0	$Y=9.02 \times 10^{-2}X-1.79 \times 10^{-2}$	0.9997	0.3	1.0
	Cu	0~100	$Y=1.06 \times 10^{-1}X-2.81 \times 10^{-3}$	0.9999	0.6	2.0
	Fe	0~400	$Y=8.60 \times 10^{-3}X+2.22 \times 10^{-3}$	0.9993	9.0	30
	Li	0~100	$Y=9.29 \times 10^{-3}X+8.31 \times 10^{-4}$	0.9998	1.5	5.0
	Mn	0~100	$Y=1.99 \times 10^{-2}X-2.25 \times 10^{-4}$	0.9999	0.9	3.0

### 3.3 方法的准确度和精密度

对不同食品模拟物迁移试样溶液分别进行了三水平六平行加标回收率和精密度试验,其中钡元素添加水平为 5.0、15.0 和 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 钴元素添加水平为 1.0、3.0 和 10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 铜元素添加水平为 2.0、6.0 和 20.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 铁元素添加水平为 30.0、90.0 和 300.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 锂元素添加水平为 5.0、15.0 和 50.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 锰元素添加水平为 3.0、9.0 和 30.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。各元素的定量限为线性范围最低点和或在线性范围内对应的某合适浓度,其中最低添加水平浓度分别为各元素的定量限,检出限既能满足 GB 9685-2016 附录 C 中对金属元素特别限制规定的需求<sup>[10]</sup>,又能符合各元素在不同仪器上灵敏度要求的差异,结果如表 5 所示。钡、钴、铜、铁、锂、

锰元素的平均加标回收率范围为 86.5%~109.1%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)范围为 1.0%~8.3%,符合 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范食品理化检测》<sup>[21]</sup>附录 F 规定对于回收率和精密度的要求。

### 3.4 实际样品检测

对市场上采购的玻璃瓶、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纯净水瓶、聚乙烯(PE)保鲜膜、聚丙烯(PP)餐盒、陶瓷酒瓶分别采用 4%乙酸、水、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇和 95%乙醇食品模拟物进行迁移实验,迁移试样溶液通过上述方法进行前处理,ICP-MS 测定,测定结果见表 6。元素测定结果均小于 GB 9685-2016 附录 C 中对金属元素特别限制规定。

表 5 金属元素在 4%乙酸、水和乙醇基质食品模拟物中的加标回收率和精密度( $n=6$ )

Table 5 Recoveries and precisions of metallic elements in 4% acetic acid, water, and ethanol-based food simulants ( $n=6$ )

食品模拟物	待测元素	本底值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	添加水平 1/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$		添加水平 2/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$		添加水平 3/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	
			回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
4%乙酸	Ba	未检出	98.4, 102.6, 97.4, 102.0, 101.6, 102.4	2.2	100.7, 95.6, 92.6, 90.5, 100.7, 97.3	4.3	95.4, 102.3, 101.2, 101.0, 97.9, 95.2	3.1
	Co	未检出	97.8, 101.0, 96.7, 99.8, 101.9, 99.3	2.0	98.0, 94.3, 90.0, 88.3, 99.3, 94.3	4.6	91.3, 98.6, 98.5, 98.2, 94.9, 90.6	3.9
	Cu	未检出	84.5, 88.0, 84.5, 86.5, 86.5, 89.0	2.1	97.5, 92.7, 87.8, 85.7, 95.5, 91.0	4.9	92.8, 100.1, 98.9, 98.1, 96.4, 93.2	3.2
	Fe	未检出	94.3, 98.7, 97.1, 101.6, 100.9, 103.2	3.3	101.6, 94.7, 92.7, 88.6, 101.6, 96.2	5.3	94.8, 102.0, 103.8, 101.6, 98.5, 94.0	4.1
	Li	未检出	101.8, 100.4, 97.2, 102.2, 100.8, 103.0	2.0	102.3, 95.6, 92.4, 90.1, 101.5, 97.6	5.0	95.5, 101.8, 101.2, 100.2, 97.0, 93.3	3.5
	Mn	未检出	98.7, 100.7, 94.0, 98.0, 98.7, 100.0	2.4	98.9, 93.8, 89.7, 88.3, 100.8, 95.4	5.2	94.4, 101.3, 100.9, 100.2, 95.8, 93.8	3.5
水	Ba	未检出	103.0, 99.1, 96.0, 93.1, 104.1, 104.1	4.6	97.0, 93.0, 96.1, 98.0, 99.0, 93.1	2.6	97.1, 95.0, 90.0, 94.0, 89.9, 99.0	3.9
	Co	未检出	97.9, 102.0, 101.0, 93.8, 94.1, 96.9	3.5	98.1, 97.1, 98.9, 94.1, 95.2, 96.1	1.9	96.1, 97.1, 95.9, 102.0, 98.1, 97.0	2.3
	Cu	未检出	104.1, 97.9, 98.1, 95.0, 105.0, 99.1	3.9	94.0, 95.0, 94.9, 94.9, 101.0, 100.1	3.2	91.1, 97.9, 95.0, 97.1, 99.1, 94.0	3.1
	Fe	未检出	105.0, 97.9, 92.1, 100.0, 96.9, 96.1	4.4	103.9, 95.9, 93.9, 92.1, 94.9, 93.0	4.5	101.1, 97.1, 95.9, 104.1, 89.9, 100.1	5.0
	Li	未检出	95.1, 103.9, 93.0, 99.0, 105.0, 93.0	5.4	95.9, 95.9, 103.9, 98.1, 104.9, 93.1	4.8	101.1, 92.1, 102.0, 96.0, 94.0, 104.0	4.9
	Mn	未检出	98.1, 100.9, 105.1, 93.0, 103.9, 96.1	4.7	96.1, 100.0, 100.1, 102.1, 105.1, 98.0	3.1	92.1, 101.1, 97.9, 95.9, 93.0, 92.0	3.8
10%乙醇	Ba	未检出	94.4, 95.2, 102.8, 87.8, 98.8, 100.4	5.5	100.1, 101.6, 98.3, 99.5, 95.6, 98.2	2.1	96.0, 99.2, 96.6, 102.1, 95.5, 100.8	2.8
	Co	未检出	95.4, 95.9, 99.1, 99.2, 92.6, 101.0	3.2	98.7, 102.7, 100.7, 100.0, 102.0, 101.7	1.5	97.6, 95.8, 101.1, 101.4, 100.7, 98.4	2.3
	Cu	未检出	102.0, 92.0, 96.5, 98.0, 95.0, 88.5	4.9	99.2, 104.0, 99.2, 99.7, 101.5, 102.8	2.0	96.3, 98.0, 99.3, 101.5, 102.2, 99.1	2.2
	Fe	未检出	94.4, 90.5, 86.3, 95.0, 99.5, 109.3	8.3	107.7, 109.6, 106.4, 102.9, 106.9, 112.7	3.1	103.3, 105.7, 93.2, 107.1, 106.6, 108.4	5.4
	Li	未检出	94.6, 97.0, 97.4, 99.8, 95.8, 100.6	2.4	99.5, 99.8, 99.7, 103.1, 100.9, 99.0	1.5	95.9, 98.0, 97.3, 100.0, 96.5, 100.0	1.8
	Mn	未检出	97.7, 101.7, 104.0, 102.3, 91.0, 96.0	4.9	100.7, 99.6, 97.3, 96.0, 97.7, 102.2	2.3	95.1, 97.8, 96.5, 102.4, 97.1, 100.6	2.8

续表 5

食品模拟物	待测元素	本底值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	添加水平 1/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		添加水平 2/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		添加水平 3/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	
			回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
20%乙醇	Ba	未检出	97.2, 95.2, 96.2, 96.4, 97.4, 101.6	2.3	102.8, 104.7, 96.0, 100.3, 94.3, 100.6	4.0	99.2, 100.5, 94.9, 103.5, 97.7, 95.9	3.2
	Co	未检出	102.0, 98.8, 98.3, 100.0, 102.0, 101.0	1.6	100.3, 98.0, 98.3, 101.3, 103.7, 101.3	2.1	98.0, 98.2, 96.7, 97.1, 98.9, 99.1	1.0
	Cu	未检出	91.0, 88.0, 88.5, 94.5, 93.5, 97.5	4.0	95.7, 98.8, 102.8, 104.2, 93.7, 98.7	4.1	102.1, 101.8, 96.5, 102.9, 101.1, 101.1	2.3
	Fe	未检出	106.2, 107.4, 96.2, 98.5, 112.9, 102.9	5.9	108.3, 107.2, 95.0, 100.0, 96.8, 95.9	5.8	100.0, 95.5, 96.5, 103.3, 105.4, 100.7	3.8
	Li	未检出	97.6, 91.6, 97.8, 94.4, 94.2, 97.6	2.7	96.9, 99.6, 96.6, 98.6, 101.3, 98.9	1.8	101.0, 104.6, 97.4, 101.9, 102.7, 102.0	2.3
	Mn	未检出	92.0, 85.0, 96.7, 96.3, 101.3, 103.0	6.8	90.6, 94.7, 94.3, 98.8, 91.7, 97.9	3.4	94.7, 95.9, 97.4, 96.1, 97.3, 98.0	1.3
50%乙醇	Ba	未检出	99.0, 105.6, 103.4, 97.8, 94.6, 96.2	4.3	103.5, 99.3, 100.4, 98.4, 108.1, 88.7	6.5	105.2, 106.2, 106.0, 94.7, 101.9, 104.4	4.3
	Co	未检出	109.0, 117.0, 111.0, 102.0, 104.0, 107.0	4.9	107.3, 103.0, 105.0, 102.3, 112.7, 111.7	4.1	104.0, 105.6, 94.4, 100.9, 105.8, 105.4	4.3
	Cu	未检出	102.5, 108.0, 105.5, 98.0, 95.0, 100.0	4.7	114.0, 112.7, 104.5, 100.0, 113.0, 110.2	5.1	105.0, 106.1, 105.9, 101.0, 106.8, 103.2	2.1
	Fe	未检出	97.4, 95.0, 97.0, 97.6, 93.9, 93.4	1.9	101.8, 107.9, 105.7, 107.2, 113.2, 113.9	4.2	103.0, 98.0, 96.8, 96.6, 101.0, 88.2	5.3
	Li	未检出	101.6, 108.4, 109.0, 99.6, 96.8, 97.2	5.3	113.0, 102.5, 99.9, 112.4, 92.9, 95.3	8.3	108.8, 109.1, 98.8, 105.6, 109.9, 108.0	3.9
	Mn	未检出	94.7, 102.3, 99.7, 92.7, 96.0, 98.0	3.6	100.6, 95.8, 97.4, 95.3, 106.8, 105.9	5.0	102.5, 103.7, 103.2, 103.3, 99.4, 103.0	1.5
95%乙醇	Ba	未检出	100.0, 100.0, 100.4, 110.4, 106.6, 107.0	4.3	93.5, 94.5, 93.3, 97.7, 98.0, 99.0	2.6	111.3, 104.4, 105.6, 98.0, 98.9, 93.5	6.3
	Co	未检出	98.6, 100.0, 104.0, 115.0, 109.0, 116.0	7.0	94.3, 92.7, 91.3, 96.0, 95.0, 96.3	2.1	104.4, 105.6, 98.0, 99.3, 108.3, 95.9	4.8
	Cu	未检出	96.5, 99.0, 97.0, 99.5, 100.0, 100.5	1.7	90.7, 94.3, 99.2, 91.3, 91.2, 102.8	5.3	105.9, 106.4, 99.6, 99.9, 97.1, 89.2	6.4
	Fe	未检出	105.6, 100.9, 92.4, 94.2, 100.3, 101.5	5.0	103.5, 95.6, 102.7, 106.1, 98.6, 99.2	3.8	93.0, 102.5, 101.7, 95.6, 100.3, 94.7	4.1
	Li	未检出	94.6, 94.2, 94.6, 105.4, 104.2, 105.4	5.8	106.9, 105.4, 105.3, 101.3, 106.0, 111.4	3.1	105.9, 106.7, 99.6, 101.0, 93.9, 97.1	4.9
	Mn	未检出	90.7, 92.0, 104.7, 104.7, 107.0, 107.7	7.6	89.4, 89.9, 94.7, 89.8, 91.1, 101.8	5.2	106.3, 99.4, 101.7, 91.6, 96.8, 90.3	6.2

表 6 食品接触材料及制品中金属元素含量的测定

Table 6 Determination of metallic elements in food contact materials and products

样品	食品模拟物	金属元素测定结果/( $\text{mg}/\text{kg}$ )					
		Ba	Co	Cu	Fe	Li	Mn
玻璃瓶	4%乙酸	未检出	未检出	0.0031	0.062	未检出	未检出
聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纯净水瓶	水	未检出	未检出	未检出	0.041	未检出	未检出
聚乙烯(PE)保鲜膜	10%乙醇	未检出	未检出	0.0025	0.053	未检出	未检出
聚丙烯(PP)餐盒	20%乙醇	未检出	未检出	未检出	0.057	未检出	未检出
陶瓷酒瓶	50%乙醇	未检出	未检出	0.047	0.087	未检出	0.0045
陶瓷酒瓶	95%乙醇	未检出	未检出	0.023	0.13	未检出	0.0056

## 4 结 论

本研究建立了食品接触材料及制品迁移试样溶液中钡、钴、铜、铁、锂、锰的电感耦合等离子体质谱测定方法, 侧重研究了迁移试样溶液前处理方法及待测金属元素和内标元素同位素的干扰及选择优化。钡、钴、铜、铁、锂、锰在 4%乙酸和 5%硝酸基质中, 标准曲线相关系数良好, 检出限较低, 在不同基质中加标回收率完全能够满足相关法律法规的要求。本方法的建立, 可以配套 GB 9685-2016 使用, 对于食品接触材料及制品中钡、钴、铜、铁、锂、锰元素特定迁移量的监管具有重要意义。

## 参考文献

- [1] 周静, 钱亮亮, 冯洪燕, 等. 电感耦合等离子体质谱法检测塑料饮用吸管中金属元素的迁移量[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 276-281.  
Zhou J, Qian LL, Feng HY, *et al.* Determination of the migration of harmful metals from plastic drinking straw by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Food Sci, 2018, 39(8): 276-281.
- [2] 许建林, 阮建苗, 孙大为. 入境废塑料 17 种重金属元素含量检测分析[J]. 浙江万里学院学报, 2011, 24(3): 76-79.  
Xu JL, Ruan JM, Sun DW. Detection of seventeen heavy metal elements on imported waste and scrap of plastics [J]. J Zhejiang Wanli Univ, 2011, 24(3): 76-79.
- [3] 李丽莎, 马芮萍, 孙世琨, 等. 食品接触材料中有害物质的迁移研究展望[J]. 中国包装, 2019, 39(6): 58-69.  
Li LS, Ma RP, Sun SK, *et al.* Research prospects of migration of harmful substances in food contact materials [J]. China Pack, 2019, 39(6): 58-69.
- [4] Rodushkin I, Magnusson A. Aluminium migration to orange juice in laminated paper board packages [J]. J Food Compos Anal, 2005, 18(5): 365-374.
- [5] Demont M, Boutakhrit K, Fekete V, *et al.* Migration of 18 trace elements from ceramic food contact material: Influence of pigment, pH, nature of acid and temperature [J]. Food Chem Toxicol, 2012, 50(3/4): 734-743.
- [6] Perring L, Basic-Dvorzak M. Determination of total tin in canned food using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy [J]. Anal Bioanal Chem, 2002, 374(2): 235-243.
- [7] Liu X, Song Q, Tang Y, *et al.* Human health risk assessment of heavy metals in soil-vegetable system: a multi-medium analysis [J]. Sci Total Environ, 2013, 463: 530-540.
- [8] 荆俊杰, 谢吉民. 微量元素锰污染对人体的危害[J]. 广东微量元素科学, 2008, 15(2): 6-9.  
Jing JJ, Xie JM. Harm of trace element manganese pollution to human body [J]. Guangdong Trac Elem Sci, 2008, 15(2): 6-9.
- [9] Commission regulation (EU) 10/2011, On plastic materials and articles intended to come into contact with food [S].
- [10] GB 9685-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S].  
GB 9685-2016 National food safety standard-Standard for the use of additives for food contact materials and products [S].
- [11] GB 11333-89 铝制食具容器卫生标准[S].  
GB 11333-89 Hygienic standard for aluminum tableware containers [S].
- [12] GB 4806.1-94 食品用橡胶制品卫生标准[S].  
GB 4806.1-94 Hygienic standard for food rubber products [S].
- [13] GB 31604.49-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 砷、镉、铬、铅的测定和砷、镉、铬、镍、铅、锑、锌迁移量的测定[S].  
GB 31604.49-2016 National food safety standard-Food contact materials and products-Determination of arsenic, cadmium, chromium, lead and determination of arsenic, cadmium, chromium, nickel, lead, antimony, zinc migration [S].
- [14] GB 31604.42-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 锌迁移量的测定[S].  
GB 31604.42-2016 National food safety standard-Food contact materials and products-Determination of zinc migration [S].
- [15] 乐粉鹏, 辛明亮, 吴琰, 等. 应用 ORS-ICP-MS 测定欧盟食品接触塑料和容器中 7 种可迁移金属含量[J]. 现代食品科技, 2013, 29(3): 633-635.  
Yue FP, Xin ML, Wu Y, *et al.* Determination of seven elements in EU food contact plastic materials and vessels by ORS-ICP-MS [J]. Mod Food Sci Technol, 2013, 29(3): 633-635.
- [16] 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 food safety standard-General rules for pretreatment methods for migration tests of food contact materials and products [S].
- [17] 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 food safety standard-General rules for migration tests of food contact materials and products [S].
- [18] 杨蓓, 萧达辉, 李涵, 等. 有机直接进样-电感耦合等离子体原子发射光谱法直接测定醇系食品模拟物中特定元素的迁移量[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(8): 1084-1086.  
Yang B, Xiao DH, Li H, *et al.* ICP-AES determination of specific migration elements in alcoholic food simulants with organic direct injection [J]. Phys Test Chem Anal B, 2015, 51(8): 1084-1086.
- [19] GB 5009.11-2014 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定[S].  
GB 5009.11-2014 National food safety standard-Determination of total arsenic and inorganic arsenic in food [S].
- [20] 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 food safety standard-Determination of multiple elements in food [S].
- [21] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].  
GB/T 27404-2008 Laboratory quality control specifications-Physical and chemical testing in food [S].

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介



喻俊磊, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品检验检测。  
E-mail: 410231868@qq.com