

电感耦合等离子体质谱法同时测定食品接触用金属制品中 16 种金属元素的迁移量

许士明¹, 刘 晓¹, 唐孔科¹, 陈洪金², 李林林^{1*}

(1. 山东省产品质量检验研究院, 济南 250101; 2. 北京普析通用仪器有限责任公司, 北京 100083)

摘 要: **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)同时检测食品接触用金属制品中 16 种金属元素迁移量(酸性条件下)的分析方法。**方法** 结合实际接触条件, 将食品接触用金属制品在 4%乙酸溶液煮沸 30 min 并重复 3 次, 选择 2 种适合的内标元素, 采用电感耦合等离子体质谱法同时对 16 种元素进行检测。**结果** 各元素在一定浓度范围内线性关系良好, 相关系数大于 0.999。加标回收率为 88.7%~99.8%, 相对标准偏差为 1.81%~8.38% ($n=6$), 检出限为 0.03~0.3 $\mu\text{g/L}$, 定量限为 0.1~0.9 $\mu\text{g/L}$ 。**结论** 该方法准确、精密度好, 适合于食品接触用金属制品中 16 种金属元素迁移量的检测。

关键词: 食品接触用金属制品; 电感耦合等离子体质谱法; 金属元素; 迁移量

Simultaneous determination of the migration of 16 metal elements in metal products for food contact by inductively coupled plasma mass spectrometry

XU Shi-Ming¹, LIU Xiao¹, TANG Kong-Ke¹, CHEN Hong-Jin², LI Lin-Lin^{1*}

(1. Shandong Institute for Product Quality Inspection, Jinan 250101, China;
2. Beijing General Analysis General Instrument Co. Ltd., Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous detection of 16 metal elements migration (under acidic conditions) in metal products for food contact by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** Combined with the actual contact conditions, the metal products for food contact were boiled in 4% acetic acid solution for 30 minutes and repeated 3 times. Totally 2 suitable internal standard elements were selected, and 16 elements were detected simultaneously by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Results** Each element had a good linear relationship within a certain concentration range, and the correlation coefficients were greater than 0.999. The recovery rates of standard addition were 88.7%~99.8%, and the relative standard deviation were 1.81%~8.38% ($n=6$). The limits of detection were 0.03~0.3 $\mu\text{g/L}$, and the limits of quantitation were 0.1~0.9 $\mu\text{g/L}$. **Conclusion** This method is accurate and precise, and is suitable for the detection of the migration of 16 metal elements in metal products for food contact.

KEY WORDS: metal products for food contact; inductively coupled plasma mass spectrometry; metal elements; migration

*通讯作者: 李林林, 高级工程师, 主要研究方向为食品及相关产品安全检测。E-mail: lilinlin1003@163.com

*Corresponding author: LI Lin-Lin, Senior Engineer, Shandong Institute for Product Quality Inspection, No.31000 Jingshi Dong Road, Jinan 250101, China. E-mail: lilinlin1003@163.com

1 引言

金属制品外观光亮夺目、美观华丽、清洁卫生、耐磨质轻, 便于刷洗消毒, 而且坚固耐用, 化学性质稳定, 较为耐酸、耐碱、耐腐蚀, 已成为现代家庭必不可少的日用品。其生产过程中会添加镍、铬等重金属元素, 另外受工艺条件限制, 铅、镉、砷等元素也可能会在生产过程中以杂质形式引入。这些元素溶出量超标后可能被人体摄入, 危害人体健康^[1-3]。我国发布的食品接触材料及制品相关的食品安全系列国家标准对不锈钢和其他金属材质的有害物质限量做出了明确规定^[3]。

在 GB 4806.9-2016《食品安全国家标准 食品接触用金属材料及制品》^[4]中对不锈钢制品规定了铅、镍、铬、镉、砷的限量要求, 对其他金属则只规定了砷、镉、铅的迁移物指标, 而未对金属制品中的其他有害元素像汞、铝、锑、钡、钴、钼、铜、锂、铁、锰、锌等作出规定, 而在 GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》^[4]中对以上元素都规定了限量; 这类元素有的属于剧毒类, 有的摄入过量会对人体健康造成影响, 经年累月的使用存在大的安全隐患, 使得这类产品在检测中处于产品合格, 但又存在摄入风险的尴尬境地。为此有必要对食品接触用金属制品中 16 种金属元素的迁移条件和检测方法进行系统的研究, 目前涉及到元素的微量及痕量检测方法主要有分光光度计法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体光谱法、电感耦合等离子体质谱法^[5-9]。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^[10-12]。但目前采用电感耦合等离子体质谱法同时测定食品接触金属制品中的 16 种金属元素的研究相对较少, 因此本研究采用元素浸提模式, 以 4%乙酸为食品模拟液^[3], 优化仪器条件后, 由电感耦合等离子体质谱法对食品接触金属制品包括不锈钢、铝合金、铁 3 类常见材质进行了检测, 同时测定了铅、镍、铬、镉、

砷、汞、铝、锑、钡、钴、钼、铜、锂、铁、锰、锌等元素的含量, 较为全面地覆盖了食品接触金属制品中的有害元素, 有利于开展该类制品的安全风险监测, 为食品安全监控提供了依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

7500CX 电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司); GL124 电子天平(精度 0.1 mg, 赛多利斯科学仪器北京有限公司)。

4%乙酸溶液(V:V, 国药集团公司); 硝酸(优级纯, 德国 Merck 公司); 多元素标准溶液: 铅、镍、铬、镉、砷、汞、铝、锑、钡、钴、钼、铜、锂、铁、锰、锌(浓度 100 mg/L, 中国计量科学研究院); 内标元素储备液: 钪、铋(浓度 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。

所有食品接触用金属制品为实验室抽检样品。

2.2 样品前处理

选择不锈钢金属餐盒、铝合金餐盒和手工铁锅 3 类分别代表不锈钢、铝合金、铁制品材质样品进行实验, 按照 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》^[8]中规定使用预接触的表面积体积比(S/V)进行计算, 考虑 3 类制品实际使用条件, 选择 4%乙酸溶液(体积分数)^[3]煮沸 30 min, 室温放置 24 h, 重复 3 次后上机检测^[9]。

2.3 标准曲线的绘制

根据仪器条件及元素含量水平, 配制铝铁锌铜系列、镉汞系列及其他元素系列的标准溶液浓度见表 1。用 4%乙酸定溶于 100 mL 容量瓶中, 上机检测。

表 1 混合元素标准系列溶液
Table 1 Mixed elements standard series solution

元素名称	采集时间/s	标准系列浓度/(μg/L)					
		系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6
汞	2.0	0	0.1	0.5	1	5	10
镉	2.0	0	0.1	0.5	1	5	10
铅	0.3	0	0.5	1	5	50	100
铬	0.3	0	0.5	1	5	50	100
砷	1.0	0	0.5	1	5	50	100
镍	0.3	0	0.5	1	5	50	100
锑	0.3	0	0.1	0.5	1	5	10
钡	0.3	0	0.5	1	5	50	100

续表 1

元素名称	采集时间/s	标准系列浓度/(μg/L)					
		系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6
钴	0.3	0	0.5	1	5	50	100
钼	0.3	0	0.5	1	5	50	100
锰	0.3	0	0.5	1	5	50	100
锂	0.3	0	0.5	1	5	50	100
铝	0.3	0	1	5	50	100	500
铁	0.3	0	1	5	50	100	500
锌	0.5	0	1	5	50	100	500
铜	0.3	1	5	50	100	500	1

3 结果与分析

3.1 仪器工作条件优化

采用混合元素质谱调谐液，优化仪器工作条件。使得元素计数强度>4500，铜元素计数强度>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++ 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 2 ICP-MS 设备工作参数
Table 2 ICP-MS instrument parameters

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
等离子体气体流量	15 L/min	采样锥/截取锥	镍锥
载气流量	0.8 L/min	采集模式	跳峰
辅助气流量	0.4 L/min	分析模式	碰撞反应池
氦气流量	4 mL/min	检测模式	脉冲模式
雾化室温度	2 °C	重复次数	3

3.2 前处理方式的选择

选择的不锈钢金属餐盒、铝合金餐盒和手工铁锅，一般作为重复使用的食品接触材料使用。根据 GB

4806.9-2016《食品接触用金属材料及制品》^[4]、GB 31604.1-2015《食品接触材料及制品迁移试验通则》^[13]和 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》^[14]及附录 A 要求，食品接触材料的接触面积(S)与食品模拟物体积(V)按照预接触面积体积计算，根据标准要求接触酸性食品、油性食品、含酒精食品应选择不同的食品模拟液：4%乙酸溶液、5 g/L 柠檬酸溶液、人造自来水，但根据元素浸泡溶出规律，4%乙酸溶液的溶出率是最高的，最终选择实验条件为：在 4%乙酸溶液煮沸 30 min 后，室温放置 24 h，重复 3 次后进行检测，选取 3 类样品 6 批次进行处理检测。

3.3 标准工作曲线、相关系数、检出限和定量限

根据 16 种元素在仪器设备的信号响应值及样品浓度水平选择表中的元素采集时间及系列标准溶液，得到 16 种元素迁移量的标准工作曲线、相关系数见表 3。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，各元素线性范围内线性相关系数良好(大于 0.999)，满足测定要求。本研究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》^[15]附录 F 规定，测定 11 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，结果见表 3。

3.4 加标回收率

根据元素迁移量的浓度水平，选择汞、铬、铝 3 个元素进行加标实验，加标浓度见表 4，3 种元素的加标回收率为 88.7%~99.8%，回收率良好。相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 1.81%~8.38%，方法的精密度和准确度良好。

表 3 16 种元素系列混合标准溶液的线性方程、相关系数、检出限及定量限
Table 3 The linear equations, correlation coefficients, detection limits and quantitation limits of 16 elements series mixed standard solutions

元素名称/原子量	线性范围/(μg/L)	线性方程	相关系数(r)	检出限/(μg/L)	定量限/(μg/L)
汞/202	0 ~ 10	$Y=3X-2.715\times10^2$	0.9991	0.04	0.1
镉/111	0 ~ 10	$Y=3X+0.389\times10^1$	0.9998	0.1	0.3
铅/208	0 ~ 100	$Y=4X+3.027\times10^2$	0.9999	0.3	0.9
铬/53	0 ~ 100	$Y=3X+7.895\times10^3$	0.9998	0.2	0.5
砷/75	0 ~ 100	$Y=4X-2.705\times10^2$	0.9999	0.2	0.7
镍/60	0 ~ 100	$Y=3X-4.301\times10^2$	0.9999	0.3	0.8
铈/121	0 ~ 10	$Y=4X-3.773\times10^3$	0.9996	0.03	0.1
钡/137	0 ~ 100	$Y=3X+4.481\times10^4$	0.9997	0.2	0.7
钴/59	0 ~ 100	$Y=4X+9.780\times10^3$	0.9995	0.05	0.6
钼/95	0 ~ 100	$Y=3X+1.905\times10^3$	0.9994	0.07	0.8
锰/55	0 ~ 100	$Y=4X+2.610\times10^3$	0.9993	0.06	0.9
锂/7	0 ~ 100	$Y=2X+2.569\times10^2$	0.9997	0.04	0.7
铝/27	0 ~ 500	$Y=2X+6.032\times10^3$	0.9996	0.1	0.8
铁/56	0 ~ 500	$Y=3X+9.687\times10^5$	0.9999	0.3	0.9
锌/66	0 ~ 500	$Y=3X+7.490\times10^3$	0.9999	0.2	0.6
铜/63	0 ~ 500	$Y=3X+11.233\times10^4$	0.9998	0.3	0.8

表 4 16 种元素的加标回收率(n=6)
Table 4 Standard recoveries of 16 elements (n=6)

元素名称	加标量/(μg/L)	测量值	RSD/%	平均值/(μg/L)	平均回收率/%
汞	0.25	0.21, 0.22, 0.23, 0.24, 0.24, 0.26	7.51	0.233	93.3
镉	0.25	0.23, 0.20, 0.23, 0.21, 0.22, 0.24	6.64	0.221	88.7
铅	1.00	1.02, 0.95, 0.97, 0.92, 0.88, 0.90	5.42	0.94	93.0
铬	1.00	1.06, 1.02, 0.97, 0.94, 0.91, 0.90	6.53	0.967	96.7
砷	0.50	0.56, 0.52, 0.48, 0.46, 0.48, 0.45	8.38	0.492	98.3
镍	5.00	5.13, 5.05, 5.01, 4.96, 4.92, 4.88	1.82	4.99	99.8
铈	5.00	5.13, 5.07, 5.03, 4.96, 4.90, 4.72	2.94	4.97	99.4
钡	5.00	5.08, 5.17, 4.90, 4.85, 4.76, 4.70	3.72	4.91	98.2
钴	1.00	1.10, 1.03, 0.96, 0.93, 0.91, 0.89	8.27	0.97	97.0
钼	1.00	1.10, 0.99, 0.98, 0.99, 0.93, 0.90	6.98	0.98	98.2
锰	5.00	5.18, 4.97, 4.82, 4.88, 4.82, 4.76	3.10	4.90	98.1
锂	0.50	0.55, 0.52, 0.51, 0.46, 0.45, 0.48	7.75	0.495	99.0
铝	50.0	51.0, 50.5, 49.9, 49.6, 49.0, 48.6	1.81	49.8	99.5
铁	50.0	51.8, 50.9, 50.1, 49.5, 48.8, 48.1	2.73	49.9	99.7
锌	25.0	25.9, 25.4, 25.0, 24.6, 24.1, 23.9	3.09	24.8	99.3
铜	50.0	51.6, 50.7, 50.1, 49.0, 48.2, 47.9	2.95	49.6	99.2

3.5 样品测定

对 3 种金属材质样品中 16 种元素迁移量进行检测, 结果见表 5, 结合 GB 4806.9^[4]标准中的 5 种重金属迁移量的限量: 砷不大于 0.04 mg/L, 铅不大于 0.05 mg/L, 镉不大于 0.02 mg/L, 铬不大于 2.0 mg/L, 镍不大于 0.5 mg/L; 6 组样品中这 5 种元素的迁移量基本都在限量范围内(除手工铁锅-2 中砷含量为 0.042 mg/L), 但 16 种元素检测结果差异较大, 3 种材质中铅、镍、铬、镉、汞、钼、锑、锂、钡、钴、锰、锌的迁移量分布相当, 其中镍、铬、锰、锌的迁移量较高; 铁制品中砷、铁迁移量较高, 铝合金制品中铝迁移量较高, 含量高的这 3 种元素, 尤其是砷、铝的迁移量, 长期使用势必会危害人的身体健康, 存在极高的安全风险, 需要引起重视。通过比较检测数据, 铝合金、铁制

品中的砷、铝、铁元素迁移量较高, 存在产品合格不安全的质量安全隐患, 应该引起食品相关产品监督部门的高度重视。

4 结 论

本研究采用 ICP-MS 测定了 3 类食品接触用金属制品(不锈钢、铝合金、铁 3 种材质)中 16 种金属元素的迁移量, 该方法得到的 16 种元素的检出限和定量限低, 其中汞和锑的检出限达到了 10^{-2} μg/L, 16 种元素的线性良好, 加标回收率结果令人满意, RSD 在 1.81%~8.38% ($n=6$)。通过比较检测数据, 得知铝合金、铁制品中的砷、铝、铁元素迁移量较高, 存在产品合格不安全的质量安全隐患, 建议对产品标准之外的金属元素迁移量进行日常监测。

表 5 3 种金属材质样品中 16 种元素的迁移量检测值(mg/L)
Table 5 Detection value of migration amount of 16 kinds of elements in 3 kinds of metal samples (mg/L)

样品	S/V/ (cm ² /L)	铅	镍	铬	镉	砷	汞	钼	铝	铜	锑	锂	钡	铁	钴	锰	锌
不锈钢餐盒-1	587/1	0.011	0.121	0.160	0.003	0.006	0.0005	0.005	0.045	0.066	0.009	0.001	0.028	0.457	0.006	0.107	0.129
不锈钢餐盒-2	632/1	0.014	0.087	0.177	0.001	0.008	0.001	0.009	0.069	0.089	0.007	0.004	0.017	0.582	0.008	0.079	0.216
铝合金餐盒-1	479/0.8	0.007	0.076	0.109	0.002	0.018	0.0004	0.013	3.81	0.034	0.008	0.005	0.039	0.262	0.004	0.223	0.355
铝合金餐盒-2	465/0.8	0.010	0.113	0.244	0.004	0.014	0.001	0.018	2.985	0.038	0.015	0.002	0.042	0.192	0.005	0.217	0.678
手工铁锅-1	1390/3	0.012	0.097	0.221	0.010	0.023	0.004	0.009	0.086	0.127	0.013	0.003	0.022	4.89	0.007	0.346	0.573
手工铁锅-2	1380/3	0.007	0.126	0.176	0.005	0.042	0.002	0.012	0.116	0.119	0.019	0.004	0.048	5.27	0.009	0.389	0.482

参考文献

- [1] 朱丽萍, 卢明, 何渊井. 国内外食品接触金属制品的质量安全要求比较[J]. 轻工标准与质量, 2014, 3: 25-28.
Zhu LP, Lu M, He YJ. Comparison of quality and safety requirements of food contact metal products at home and abroad [J]. Light Ind Stand Qual, 2014, 3: 25-28.
- [2] 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.
- [3] 李彩云. 铝的危害和防治方法研究[J]. 广东化工, 2017, 44(6): 90-91.
Li CY. Research on the harm of aluminum and its prevention methods [J]. Guangdong Chem Ind, 2017, 44(6): 90-91.
- [4] 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 products for food contact [S].
- [5] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
GB 5749-2006 Sanitary standards for drinking water [S].
- [6] 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 chrome azurol S spectrophotometer [J]. Chin Qual Tech Superv, 2009, 3: 58-59.
- [7] 余湘飞. 重金属检测技术在环境水质分析中的应用[J]. 环境与发展, 2018, 30(3): 89-90.
- [8] 尹素娟, 潘艺, 杨文杰. 电感耦合等离子体质谱法在酸性条件下同时测定食品包装材料中 7 种金属元素迁移量[J]. 食品安全导刊, 2015, 5: 142-144.
- [9] Yin SJ, Pan Y, Yang WJ. Simultaneous determination of the migration of 7 metal elements in food packaging materials by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin Food Saf Magaz, 2015, 5: 142-144.
- [10] 王晨, 杨威, 王东伟, 等. ICP-MS 法测定集中式饮用水水源地中的 17 种金属元素[J]. 环境与发展, 2020, 51(6): 115-116.
Wang C, Yang W, Wang DW, et al. ICP-MS determination of 17 metal elements in centralized drinking water sources [J]. Environ Dev, 2020, 51(6): 115-116.
- [11] 张扬, 吕建善. ICP-MS 法测定食品、食品添加剂及食品包装材料中重金属元素的研究进展[J]. 中国酿造, 2020, 39(8): 22-25.
Zhang Y, Lv JJ. ICP-MS method for determination of heavy metal elements in food, food additives and food packaging materials [J]. China Brew, 2020, 39(8): 22-25.

- [12] 罗诗萌, 杨大鹏, 牛晓梅, 等. 食品接触材料纸制品中重金属的 ICP-MS 检测[J]. 食品工业, 2020, 41(8): 297-300.
Luo SM, Yang DP, Niu XM, et al. ICP-MS detection of heavy metals in food contact materials and paper products [J]. Food Ind, 2020, 41(8): 297-300.
- [13] 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 test of food contact materials and products [S].
- [14] 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 of pretreatment methods for migration test of food contact materials and products [S].
- [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 Laboratory quality control specifications-Physical and chemical testing in food [S].

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介

许士明, 研究员, 主要研究方向为食品及相关产品安全检测。
E-mail: xushiming66@126.com

李林林, 高级工程师, 主要研究方向为食品及相关产品安全检测。
E-mail: lilinlin1003@163.com

食品加工工艺优化及应用研究

随之人类对自身健康的关注及生活水平的提高, 加工食品因保持其原色、原味及食品营养成分的优越性备受关注。越来越多的新工艺新方法应用于食品加工业, 尤其是多种工艺的综合利用, 对食品行业的发展起到了巨大的推动作用。

鉴于此, 本刊特别策划“食品加工工艺优化及应用研究”专题, 主要围绕加工工艺优化(提取工艺优化、配方优化、纯化优化、制备优化、响应面法优化等)、食品加工的综合利用及评价等问题展开讨论, 计划在 2021 年 2/3 月出版。

鉴于您在该领域的成就, 学报主编国家食品安全风险评估中心 吴永宁 研究员特邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力, 综述及研究论文均可。请在 2021 年 1 月 30 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, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题食品加工工艺优化及应用研究):

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者

登录-注册投稿-投稿栏目选择“2020 专题: 食品加工工艺优化及应用研究”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsq@126.com(备注: 食品加工工艺优化及应用研究专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部