

X 射线荧光光谱法快速检测食品中的二氧化钛

周陶鸿^{1,2*}, 宋 政^{1,2}, 胡家勇^{1,2}, 姚晓帆^{1,2}, 黄 徽^{1,2}

(1. 湖北省食品质量安全监督检验研究院, 武汉 430075;
2. 湖北省食品质量安全检测工程技术研究中心, 武汉 430075)

摘 要: 目的 建立 X 射线荧光光谱法测定面粉、糖果、果冻、鱼丸等食品中二氧化钛的快速检测方法。
方法 针对不同的食品形态, 分别探究干燥后粉碎、加入稀释剂粉碎、均质、加稀释剂均质 4 种制样模式, 选定引入稀释剂改善制样均匀性, 应用内标元素 Nd 校正基体和水分散失带来的影响。**结果** 建立的二氧化钛快速检测方法线性良好, 适用于市面上各种食品。应用本法对市面上可能含有二氧化钛的面粉、糖果、蜜饯、果冻、鱼丸样品各 10 份进行筛查, 发现除一份鱼丸超范围使用食品添加剂二氧化钛外, 其余 39 份食品二氧化钛均满足国家标准要求。**结论** 本方法操作简单, 分析速度快, 适合批量食品中二氧化钛的快速检测。
关键词: X 射线荧光光谱; 二氧化钛; 快速检测方法

Rapid determination of titanium dioxide in food by X-ray fluorescence spectrometry

ZHOU Tao-Hong^{1,2*}, SONG Zheng^{1,2}, HU Jia-Yong^{1,2}, YAO Xiao-Fan^{1,2}, HUANG Hui^{1,2}

(1. Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Wuhan 430075, China;
2. Hubei Provincial Engineering and Technology Research Center for Food Quality and Safety Test, Wuhan 430075, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid determination method of titanium dioxide in flour, candy, jelly, fish ball and other food by X-ray fluorescence spectrum. **Methods** According to different food, four sample pretreatments were tried, grinding after drying, grinding with diluent, homogenizing and homogenizing with diluent. Finally, diluent was selected to improve the uniformity of sample preparation, and internal standard element Nd was used to correct the influence of matrix and water loss. **Results** The established rapid detection method of titanium dioxide had good linearity and was suitable for all kinds of food in the market. This method was used to screening 10 copies of each sample including titanium dioxide inflour, candy, candied fruit, jelly and fish ball. The results of the screening was that a fish ball was found using titanium dioxide as a food additive, and the remaining 39 samples of food titanium dioxide all met the requirements of national standards. **Conclusion** This method is simple, rapid and suitable for the rapid detection of titanium in bulk food.

KEY WORDS: X ray fluorescence spectrum; titanium dioxide; rapid detection method

基金项目: 国家市场监督管理总局科技计划项目(2020MK068)

Fund: Supported by the Science and Technology Program of the State Administration for Market Regulation (2020MK068)

*通信作者: 周陶鸿, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: zthmail@163.com

*Corresponding author: ZHOU Tao-Hong, Senior Engineer, Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, North of Gaoxin Avenue and West of Drug Administration Second Road, Donghu New Technology Development Zone, Wuhan 430075, China. E-mail: zthmail@163.com

0 引言

二氧化钛,俗称钛白或钛白粉,在油漆、造纸等工业中用作白色颜料^[1]。自1969年欧盟批准TiO₂作为食品添加剂开始,TiO₂作为食品着色剂在口香糖、冰淇淋、沙拉酱、饼干和糖果中应用已有50余年的历史^[2]。GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[3]规定,食品添加剂级的二氧化钛可用于果酱、干制蔬菜、膨化食品等食品中。食品工业提供资料显示口香糖等食品中TiO₂含量最高达到1.6%。但随着近年来大量关于纳米材料生物毒性的报道^[4-7],使得其在食品领域应用的安全性引起科学界的关注。LIM等^[8]测定11种食品中TiO₂含量和粒径分布,结果显示这些食品均含有21.3%至53.7%的纳米颗粒。由于纳米二氧化钛毒性尚不清楚,日常食品安全监管中快速检测二氧化钛非常重要。

食品中危害物的快速检测方法一直备受关注。目前,测定二氧化钛主要方法有二安替比林甲烷分光光度法^[9-10]、电感耦合等离子体光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)^[11-13]和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[14-18],这些方法虽然检出限低、准确度高,但是前处理过程复杂、分析时间长、工作效率低、检测成本高、费时费力。随着X射线荧光光谱法(X-ray fluorescence spectrometry, XRF)的不断普及,XRF快速检测方法在食品领域得以应用,如粮油系统推广检测大米镉的X射线荧光光谱标准方法^[19]。但由于食品原料的多样性、食品基质和加工工艺的复杂性,现阶段XRF在食品元素检测中的应用仍研究不足。应用XRF对加工食品中二氧化钛的快速检测研究近乎空白。本研究采用干燥压片等多种制样方法,探究食品中二氧化钛的快速检测,以期应对食品安全突发事件和现场监管。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

8300H 能量色散型 X 射线荧光光谱仪(苏州三值精密仪器有限公司); Icap 7400 DUO 电感耦合等离子体光谱仪(美国 Thermo 公司); 小熊粉碎机、FW-5 粉末压片机(阿拉米尔科技有限公司)。

二氧化钛(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); Nd 单元素标准溶液(1000 μg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

1.2 检测方法

1.2.1 样品前处理

(1)定性检测

定性检测无需前处理,直接将待测样品置于样品杯

中测定,用面粉加标自制的标准片绘制标准曲线,给出定性结果。

(2)定量检测

面粉、糖果、蜜饯等固体试样: (1)直接干燥后粉碎: 称取样品 20 g 于干燥皿中, 105 °C 烘干至恒重。烘干后样品用粉碎机粉碎, 压片机压片, 压力 1500 Mpa。 (2)加入分散剂粉碎: 将样品与分散剂 1:1 加入粉碎机中, 粉碎均匀。

果冻等胶状试样: (1)直接均质: 直接用均质机均质, 装入薄膜样品杯中测量。 (2)加分散剂研匀: 先用均质机将试样均质, 称取均质样品与分散剂各 1.5 g 与玛瑙研钵中, 研磨成均匀糊状, 均匀涂布在薄膜样品杯的薄膜上, 盖上盖子待测。

1.2.2 仪器测定条件

管压 30 kV, 管流 100 μA, 3 号铝滤光片, 8 mm 准直器。测量时间为 200 s。

1.2.3 样品标准值的测定

所有样品按照 GB 5009.246—2016《食品安全国家标准 食品中二氧化钛的测定》^[20]测定标准值。过程如下:

糖果、蜜饯等固体样品, 取约 50 g, 用粉碎机粉碎, 混合均匀后装入自封袋内密封并做好标识。

果冻等胶状样品, 取约 50 g, 均质后, 装入自封袋内密封并做好标识。

称取制备均匀样品 0.5 g, 分别加入 2.5 mL 硝酸和硫酸, 微波消解后定容。电感耦合等离子体发射光谱法测定二氧化钛的含量。

1.2.4 标准曲线绘制

称取不含二氧化钛的空白面粉 1 kg, 加入 1.000 g 二氧化钛, 粉碎机混匀, 制得 1000 mg/kg 的二氧化钛标准粉。依次用空白面粉对标准粉进行逐级稀释混匀, 制得不同浓度的标准粉。称取 3 g, 压片机压片, 压力 1500 Mpa。

1.2.5 数据统计分析

实验结果用 Microsoft Excel 软件对数据进行统计分析以及线性拟合。

2 结果与分析

2.1 样品的制备

XRF 测定食品样品时, 样品的颗粒粒径、均匀性对结果有较大影响。固态食品常采用粉末直接测量和压片测量。压片法相对准确可靠, 且样品压片后可以长期保存, 适合反复测试和质量控制。但不同食品含水量差异较大, 粘稠的样品无法粉碎, 制备均一稳定的样品困难。本研究对糖果、果冻、蜜饯、鱼丸等不同基质尝试了以下不同制样方式, 见图 1。

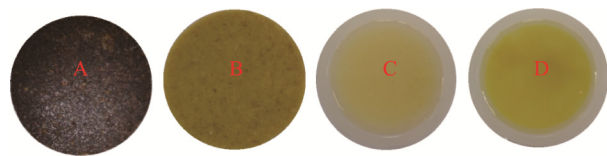
方法 1: 直接干燥后粉碎。烘干后样品用粉碎机粉碎, 压片机压片。果冻、鱼丸、蜜饯干燥 4 h 后仍然未恒重, 完全干燥较困难, 同时还需考虑水分对结果的影响, 因此法

不适用。

方法 2: 加入分散剂粉碎; 将样品与分散剂 1:1 加入粉碎机中, 粉碎均匀。分别用硼酸、小麦粉、葡萄糖粉、明胶粉做分散剂。硼酸、小麦粉、葡萄糖粉均能稀释水分, 制备的样品较不加分散剂均匀, 而明胶由于吸收水分后变得粘稠, 效果不理想。小麦粉与蜜钱进行混合粉碎后样品最均匀、样品干燥程度最好, 适合压片。葡萄糖粉制备样品易粘结吸潮。硼砂效果与小麦粉外观相当, 但与食品基质不匹配。最终选择用小麦粉做稀释剂, 适用于糖果和蜜钱。对于果冻和鱼丸水分含量较高, 搅后粘结成团, 明显有大颗粒。

方法 3: 用均质机均质果冻和鱼丸, 装入薄膜样品杯中测量。均质后样品均匀, 未出现果冻的析水现象。

方法 4: 加分散剂研匀。称取方法 3 均质样品与分散剂各 1.5 g 与玛瑙研钵中, 研磨成均匀糊状, 均匀涂布在薄膜样品杯的薄膜上, 盖上盖子待测。样品外观均匀。



注: (A)话梅按方法 1; (B)无花果按方法 2; (C)果冻按方法 3; (D)果冻按方法 4。

图 1 不同制样方法照片

Fig.1 Photos of different sample preparation methods

在 1.2.2 测量条件下, 将无花果干按方法 1、2 制样, 果冻按照方法 3、4 制样, 各 6 个测试片(杯), 测定荧光强度, 计算相对标准偏差如表 1, 表明, 样品加入稀释剂后的均匀性明显改善。

表 1 不同制样方式样品均匀性测试结果
Table 1 Uniformity test results of different sample preparation methods

方法	方法 1 (无花果干)	方法 2 (无花果干)	方法 3 (果冻)	方法 4 (果冻)
RSD 值/%	3.18	2.27	15.1	7.68

2.2 仪器参数选择。

钛 Ti, 原子序数 22, 比较接近轻元素, 但钛荧光产额较高, 不需要采用真空等测量条件。管压选择范围为 0~50 KV, 低管压适合测定轻质元素。管流范围为 0~1000 μ A, 但管流设置为 300 μ A 时, 峰出现分叉。高的管压和管流也容易损害射线管寿命。故设置管压为 30 kV, 管流为 100 μ A。采用 3 号铝滤光片, 8 mm 准直器。测量时间为 200 s。

2.3 计算方式的选择

X 射线荧光光谱法常用的测量方法有工作曲线法、基本参数法、含量预测法等。当标准曲线不易制备或测量精度要求较低而不必要时, 常用基本参数法获得半定量值。本研究拟对不同食品基质中二氧化钛进行准确测量, 故选用标准曲线法。以净峰面积和浓度值进行曲线拟合, 二氧化钛校准曲线见图 2。

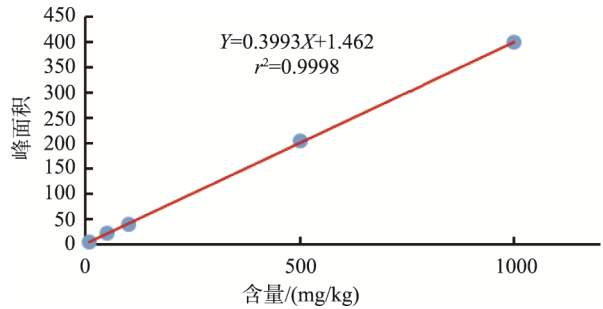


图 2 二氧化钛校准曲线
Fig.2 Calibration curves of TiO₂

2.4 内标元素的选择

食品由于主成分差异较大, 特别是水分对 XRF 结果影响显著, 为消除基体的差异, 需选择内标校正。常见金属元素在食品中均有可能存在, 食品内标法常选用稀有元素。Ga、Se、Y 在 XRF 中常用作内标元素。但是根据仪器的谱图分析发现, 谱峰均远离钛谱线, 且会受到 Zn、Pb、As 的干扰。钛的谱线右边最近的谱线有镧系稀土金属, 通过检测发现, Nd 的强度和位置适合作为内标来使用(见图 3)。内标使用时, 大部分直接加入内标溶液于样品中。本研究由于受到食品基质差别的影响, 内标先混入面粉中, 超微粉碎后得到含均匀 Nd 内标稀释剂, 浓度为 500 mg/kg 水平。

校准方程如下:

$$C_{TiO_2} = S \times \frac{I_{Ti}}{I_{Nd}} + b$$

C_{TiO_2} —二氧化钛浓度, mg/kg;

I_{Ti}, I_{Nd} —钛和内标 Nd 的强度;

s, b—校准曲线的斜率和截距。

2.5 检出限

空白样品平行测定 11 次, 计算标准偏差, 以 3 倍标准偏差为检出限(LOD), 测得食品中二氧化钛的方法检出限为 1 mg/kg。

2.6 食品样品的二氧化钛含量分析

收集市场上可能含有二氧化钛的面粉、糖果、蜜钱、果冻、鱼丸样品各 10 份。依据 GB 5009.246-2016 《食品安全国家标准 食品中二氧化钛的测定》^[20]ICP 法测得的标

准值和 XRF 方法测定。面粉未检出二氧化钛, 糖果中仅口香糖和包衣糖果检出二氧化钛, 透明或半透明糖果均未检出。在蜜饯中二氧化钛应用较多, 一般表面呈现白色霜样物质为二氧化钛, 主要分布在蜜饯表面。果冻中二氧化钛同糖果中的二氧化钛类似, 一般不透明的产品中才可能加有二氧化钛。检出的样品结果见表 2, 荧光定量结果与 ICP 结果一致, 果冻和鱼丸中荧光筛查结果与荧光定量结果也

一致, 而糖果和蜜饯中荧光筛查结果较荧光定量结果高一个数量级, 分析原因为荧光筛查的样品未经前处理制样, 而糖果和蜜饯中二氧化钛主要分布在样品表面, 因此筛查结果偏高, 荧光定量测定的是制样均匀的样品, 所得结果为平均值。实验室在一份鱼丸中检出二氧化钛 41 mg/kg, 属超范围使用添加剂; 糖果、蜜饯、果冻中检出的二氧化钛均未超 GB 2760—2014^[3]限量。

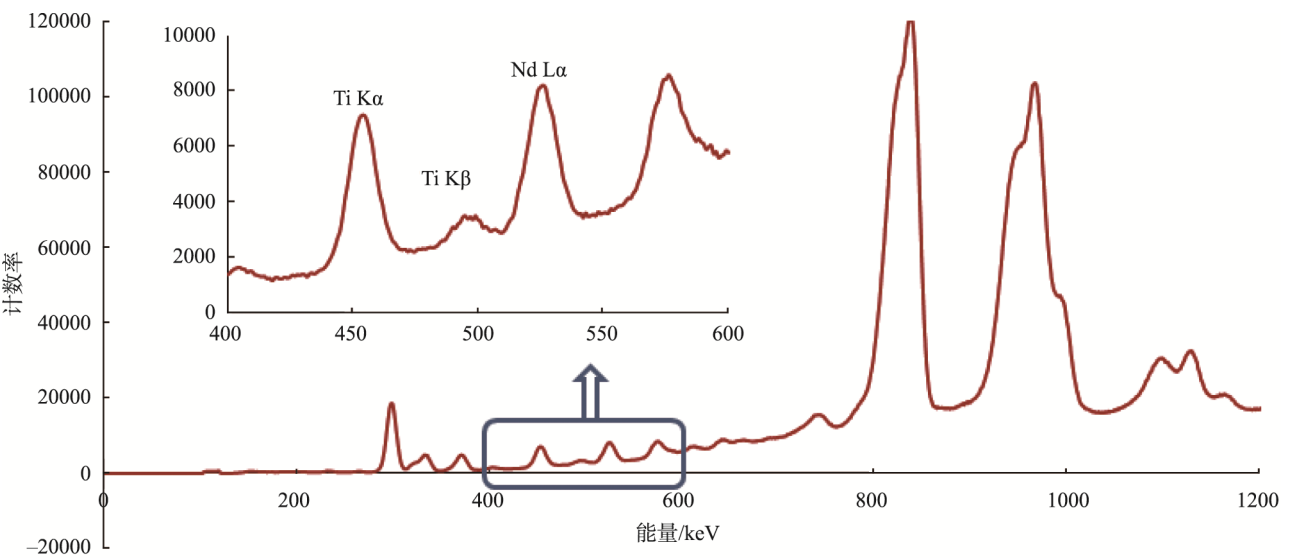


图 3 500 mg/kg 自制标准样片谱线图
Fig.3 Spectra of 500 mg/kg standard sample

表 2 市场食品测量结果
Table 2 Results of market food sample by XRF and ICP

食品	荧光筛查结果/(mg/kg)	荧光定量结果/(mg/kg)	ICP 结果/(mg/kg)
软心糖	87	5.4	6.7
彩虹糖	543	88	90
口香糖	1125	641	652
无花果	7743	762	750
西梅	517	23	25
雪梅	25	3.5	3.0
西米露果冻	60	70	74
黄色果冻	110	151	158
白色果冻	155	173	182
鱼丸	36	41	43

3 结 论

本研究系统地探究了 XRF 测定不同形态食品中二氧化钛。结果表明, XRF 不仅可以快速筛查出食品中是否添加了二氧化钛, 且可以实现准确定量。测量条件的建立过程, 可以作为 XRF 快速测量食品中的其他无机添加物的必要参考。同时, 对市面上食品中二氧化钛添加量进行了摸底排查, 发现市场上果冻、蜜饯、糖果中二氧化钛使用符合 GB 2760—2014^[3]中要求。但在鱼丸中有个别样品检出二氧化钛, 属于超范围使用食品添加剂。

参考文献

- [1] 司徒杰生. 化工产品手册: 无机化工产品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 陈奇, 闫峻, 王玖, 等. 二氧化钛在食品领域的应用及安全性研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2019, 36(10): 938–940.
- [3] GB 2760—2014 食品安全国家标准食品添加剂使用标准[S].
- [4] LANDSIEDEL R, FABIAN E, MA-HOCK L, *et al.* Toxicity/biokinetics of nanomaterials [J]. Arch Toxicol, 2012, 86: 1021–1060.
- [5] SHI H, MAGAYE R, CASTRANOVA V, *et al.* Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data [J]. Part Fibre Toxicol, 2013, 10: 15.
- [6] HÉLOSE P, CAROLINA RI, CAROLYN M, *et al.* Titanium dioxide food additive (E171) induces ROS formation and genotoxicity: Contribution of micro and nano-sized fractions [J]. Mutagenesis, 2018, 33(3): 267–268.
- [7] 曹国洲, 刘在美, 钟莺莺, 等. 食品包装复合膜中纳米二氧化钛食品安全风险评估[J]. 食品科技, 2018, (12): 345–348.
- [8] LIM JP, BAEG GH, SRINIVASAN DK, *et al.* Potential adverse effects of engineered nanomaterials commonly used in food on the miRNome [J]. Food Chem Toxicol: An Int J Published British Ind Biol Res, 2017, 109(Pt. 1): 771–779.
- [9] 王京善, 孙秀鸾, 董国强. 食品中二氧化钛测定方法的探讨[J]. 预防医学文献信息, 2001, 7(6): 662–663.
- [10] GB 5009. 246—2016 食品安全国家标准食品中二氧化钛的测定[S].
- [11] 张磊, 余永丽. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定食品中二氧化钛含量[J]. 理化检验—化学分册, 2013, 49(11): 1387–1388.
- [12] 张东雷, 李鑫, 张越, 等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定食品塑料包装材料中二氧化钛[J]. 理化检验—化学分册, 2011, 47(3): 344–345, 349.
- [13] 封君兴, 周秋红, 封煜, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定出口食品级磷酸中铜、镍、铅、锰、镉、钛[J]. 检验检疫科学, 2008, 18(6): 38–40.
- [14] 欧阳超, 陈均洪, 刘慧堂. 电感耦合等离子体质谱法测定食品中二氧化钛的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(5): 1878–1882.
- [15] 宋利军, 李腾根, 廖秀海, 等. 基于碰撞/反应池技术的电感耦合等离子体质谱法测定米粉中 9 种元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2019, 29(1): 19–21.
- [16] 符传武, 韦瑶瑶, 洪薇, 等. ICP-MS 测定食品中的二氧化钛[J]. 中国酿造, 2014, (10): 145–147.
- [17] 张帅, 张文皓, 李宗芮, 等. 新式干灰化-湿法消解 ICP-MS 测定食品中的二氧化钛[J]. 食品研究与开发, 2013, (23): 77–79, 80.
- [18] BAE D, LIM JH, FONG A. Titanium dioxide in food products: Quantitative analysis using ICP-MS and Raman spectroscopy [J]. J Agric Food Chem, 2018, 66(51): 13533–13540.
- [19] LS/T 6115—2016 粮油检验稻谷中镉含量快速测定 X 射线荧光光谱法

[S].

LS/T 6115—2016 Inspection of grain and oils—Rapid determination of cadmium in rice—X-ray fluorescence spectrometry [S].

[20] GB 5009. 246—2016 食品安全国家标准食品中二氧化钛的测定[S].

GB 5009. 246—2016 National food safety standards-Determination of titanium dioxide in food [S].

作者简介

周陶鸿, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: zthmail@163.com

(责任编辑: 王 欣)

“生物毒素研究”专题征稿函

随着社会经济的发展, 人民越来越关注食品的安全问题。在日常生活中, 食物中毒事件时有发生。在食品安全事件中, 生物毒素中毒事件占一定比例。生物毒素是生物体内所产生的有毒代谢产物, 包括微生物毒素、植物毒素、动物毒素和海洋毒素。生物毒素不仅对消费者的健康造成危害, 还会对养殖业、种植业、畜牧水产业等行业造成巨大的经济损失。因此, 关注食品中生物毒素的安全, 是一项具有重大经济意义和科学意义的事情。

鉴于此, 本刊特别策划“生物毒素研究”专题。专题将围绕生物毒素的产生与调控机制、生物毒素的快速检测与筛查技术、生物毒素的脱毒方法与机制、生物毒素的毒理研究与风险评估、生物毒素的标准物质研发、生物毒素型药物的开发研究等问题展开讨论, 计划在 2021 年 1~2 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及编辑部全体成员特别邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 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 2020 年 12 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**生物毒素研究**):

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-投稿选择“专题: **生物毒素研究**”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsq@126.com(备注: **生物毒素研究**专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部