

# 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定食品接触用纸制品中 42 种无机元素

谢苍昊, 陈燕芬, 刘易烨, 银 娜, 钟怀宁, 李 丹\*

(广州海关技术中心, 广州 510070)

**摘 要:** **目的** 建立微波消解-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定食品接触用纸制品中铅、砷、铜等 42 种无机元素含量的分析方法。**方法** 纸制品经微波消解后, 各元素含量由电感耦合等离子体质谱法进行分析, 在动能歧视(kinetic energy discrimination, KED)模式下增加响应值, 选择锗、铈、钼、钨、铼元素作为内标校正检测结果。**结果** 该方法可在约 3.5 min 内完成 42 种元素的测定, 各元素方法定量限为 0.02~0.1 mg/kg, 且线性关系良好,  $r^2>0.995$ , 加标回收率为 80%~120%, 精密度的 0.3%~9.9%( $n=6$ )。**结论** 该方法快速、灵敏, 适用于纸制餐具的无机元素检测。铬、铜、锰、镉等元素在纸杯、纸碗、纸盒中检出率较高, 需引起消费者及监管部门的重视。

**关键词:** 无机元素; 微波消解; 电感耦合等离子质谱法; 纸制品

## Determination of 42 kinds of inorganic elements in food contact paper articles by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry

XIE Cang-Hao, CHEN Yan-Fen, LIU Yi-Ye, YIN Na, ZHONG Huai-Ning, LI Dan\*

(Guangzhou Customs District Technology Center, Guangzhou 510070, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of lead, arsenic and copper, total 42 kinds of elements in food contact paper articles by inductively coupled plasma mass spectrometry analytical method with microwave digestion. **Methods** Paper sample was acid digested under microwave condition, multi elements were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in KED (kinect energy discrimination) mode, germanium, rhodium, zirconium, hafnium, and rhenium were used as internal elements to correct the results. The method was applied on determining general food contact paper articles in market. **Results** The method could analysis 42 kinds of elements determination in 3.5 minutes. The limits of quantative were in a range of 0.02–0.1 mg/kg, regression coefficient was greater than 0.995, the recoveries was 80%–120%, and precision are 0.3% to 9.9% ( $n=6$ ). **Conclusion** This method is fast, accurate, and suitable for determining paper articles. The detection rate of chromium, copper, manganese, strontium and other elements in paper cups, paper bowls and cartons is high, which needs to be paid attention to by consumers and regulatory authorities.

**KEY WORDS:** inorganic elements; microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; paper articles

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFF0203705)、广州海关项目(2020GZCK-026)

Fund: Supported by the National Key R&D Program of China (2016YFF0203705), and Guangzhou Customs Program (2020GZCK-026)

\*通信作者: 李丹, 研究员, 主要研究方向为食品接触材料检测与评估。E-mail: lid@iqtc.cn

\*Corresponding author: LI Dan, Professor, Guangzhou Customs District Technology Center, Guangzhou 510070, China. E-mail: lid@iqtc.cn

## 0 引言

随着绿色环保意识不断强化,食品包装用纸、纸碗、碟、纸吸管等纸制品在食品包装中使用越来越广泛。食品接触用纸的安全性也一直是食品安全法规和标准的重点关注内容之一,我国国家标准 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》规定了食品接触用纸和纸板中铅、砷的限量值分别为 3 mg/kg 和 1 mg/kg。但研究发现,食品接触用纸制品中往往含有其他种类的重金属,因为造纸原材料植物纤维可能吸收了土壤、水和空气中的铬、镍、镉、砷等重金属,造纸过程中广泛使用的粘合剂、稳定剂等化学品也经常含有部分重金属<sup>[1-4]</sup>,印刷油墨所用颜料也可能含有铬、钡、铜等金属元素,这些重金属成分都会随之进入终产品中,对影响人体健康和生态环境带来安全隐患<sup>[5]</sup>。

对于食品接触材料和制品中的金属元素, 现有测试技术主要包括原子吸收法、原子荧光法、电感耦合等离子体发射光谱法以及质谱法, 但元素种类大多仅限于铅、砷、铬、镉、锑、锌<sup>[6-9]</sup>。通常, 原子吸收法和原子荧光法在同时检测多元素方面功能较弱, 石墨炉原子吸收往往需要加入基体改进剂以降低干扰、原子荧光法往往需要另行加入还原剂增强信号, 且这些方法相对耗时, 对大批量样品测试效率较低。电感耦合等离子体发射光谱法虽然可以同时检测多种元素, 且线性范围宽, 但大多数元素的灵敏度达不到痕量分析的要求, 且在复杂基质下待测元素容易受到光谱干扰<sup>[10]</sup>。相比之下, 电感耦合等离子质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)利用元素的质合比定性, 可有效避免光谱干扰, 可同时检测多种元素, 检测低限可达痕量级水平。因此本研究针对上述情况, 建立 ICP-MS 法同时测定食品接触用纸制品中 42 种元素的检测方法, 以满足纸制品中无机元素检测的实际需求。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂、材料

ICap RQ 电感耦合等离子体发射光谱仪/质谱仪(美国赛默飞公司); 万分之一分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司); Ethous-up 微波消解仪(北京迈尔斯特通公司); 纯水机(德国默克尔公司); 0.45  $\mu\text{m}$  聚醚砜滤膜(北京京腾公司)。

26 种金属混合标准溶液(商用订制品)( $100\text{ }\mu\text{g/mL}$ , 包含待测元素: 钡、锰、铜、铬、镉、银、钴、钒、硼、镧、铈、锑、铍、镍、锡、砷、铊)、单元素标准溶液( $1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ , 锂、锡、铀、汞)、内标单元素标准溶液( $1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ , 锆、铪、铅、钨)(美国 O2si 公司); 18 种稀土混合标准溶液 ( $100\text{ }\mu\text{g/mL}$ , 钬、铕、钐、钇、镱、铽、镨、钼、钕、钯、钔、钿、钫、钅)

钒、铋、镉、钨、铊、铈、镱、镱)(美国 Accustand 公司);  
硝酸(痕量金属级, 德国默克公司)。

一次性纸杯、纸碗、纸盒、纸袋、包装纸共 60 批次, 购于市场。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 溶液配制

1%硝酸溶液: 在 500 mL 一级水中加入 5 mL 硝酸, 稀释成 1%硝酸溶液。

汞元素标准储备液(1 mg/L): 取 0.1 mL 汞元素标准储备液于 100 mL 玻璃容量瓶中, 用 1%硝酸溶液定容。

汞标准工作液：准备 50 mL 玻璃容量瓶，使用 1%硝酸溶液逐级稀释成标准中间液，由中间液逐个稀释获得标准工作溶液：0.5、1、2、5、10  $\mu\text{g/L}$ 。

标准混合储备液(1 mg/L): 分别取 1 mL 26 种金属混合标准溶液(100  $\mu\text{g/mL}$ ), 1 mL 18 种稀土元素标准溶液(100  $\mu\text{g/mL}$ ), 0.1 mL 锂、锡、铈标准溶液(1000  $\mu\text{g/mL}$ )于 100 mL 塑料容量瓶中, 用 1%硝酸溶液定容。

多元素混合标准工作溶液: 使用 1%硝酸溶液逐级稀释储备液成标准中间液, 由中间液逐个稀释获得标准工作溶液: 0.5、1、2、5、10、20、50  $\mu\text{g/L}$ 。

内标元素混合标准储备液(5 mg/L): 分别取 5 mL 锗、铈、钆、钫、铯标准溶液(1000  $\mu\text{g/mL}$ )至 100 mL 塑料容量瓶中, 用 1%硝酸溶液定容。

内标工作溶液(20 μg/L): 使用 1%硝酸溶液稀释成工作溶液。内标工作溶液现配现用。

### 1.2.2 样品前处理

### ①采样和试样制备

参考 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》第一部分的检测方法,同时参考现有主流消解条件<sup>[11-12]</sup>。抽取有代表性的样品,称取剪碎的纸制餐具样品 0.5 g(精确至 0.1 mg)于聚四氟乙烯消解罐中。

### ②消解

在消解罐中加入 5~8 mL 硝酸, 封盖预反应 1 h, 按照下表 1 微波消解条件运行。消解完成后, 将消解液全部转移至 50 mL 塑料容量瓶, 并用纯水定容。同时做空白实验。

表 1 微波消解程序  
Table 1 Microwave digestion program

| 步骤 | 功率/<br>W | 控制温度<br>/°C | 升温时间<br>/min | 恒温时间<br>/min |
|----|----------|-------------|--------------|--------------|
| 1  | 1600     | 60          | 5            | 5            |
| 2  | 1600     | 120         | 5            | 5            |
| 3  | 1600     | 160         | 5            | 40           |
| 4  | 1000     | 40          | -            | -            |

注：“-”表示无。

③过滤

试液经 0.45 μm 聚醚砜滤膜后待测。

1.2.3 仪器条件

测量模式: 动能歧视(kinetic energy discrimination, KED); 半导体制冷温度: 2.7 °C; 等离子体排气压力: > 0.5 mbar; 等离子体功率: 1550 W; 雾化气流量: 1.0 L/min; 系统真空度: <5×10<sup>-7</sup> mbar; 蠕动泵速率: 40 r/min; 涡轮泵频率: >800 Hz; 冷却气流速: 14 L/min; 辅助气流速: 0.8 L/min; 进样吸取时间: 60 sec; 冲洗时间: 45 sec。

1.2.4 标准曲线绘制以及样品测定

确定仪器稳定后, 对标准工作溶液和试样溶液依次进样, 以金属元素浓度(X, μg/L)为横坐标、响应值 Y 为纵坐标, 获得各元素标准曲线。待测元素选择对应的内标元素, 根据标准曲线获取试液中各元素的浓度。

2 结果与分析

2.1 仪器条件的建立和优化

对比标准模式(stanadard STD), KED 模式下引入一路氦气, 增加了待测元素离子与氦气的碰撞次数, 从而提高了强度信号值, 降低检出限, 在无机分析中相比其他仪器具有明显的优势<sup>[8-9]</sup>。经过调试, 本研究采用 KED 模式对 40 种元素进行测试。经过优化, 60 s 的吸取时间能保证样液输送到雾化器并压缩至气溶胶状态到达四极杆进行良好地分离和准确定性, 冲洗时间 45 s 时能保证后进样的准确度不受高浓度的样品残留的影响。分析时间仅为 3.5 min, 检测效率较高。

各待测元素中选择不同的质量数对于定性定量分析有影响<sup>[13]</sup>。如硒元素主要的质量数有 <sup>78</sup>Se、<sup>80</sup>Se、<sup>82</sup>Se, 质量数 <sup>80</sup>Se 在仪器中存在大量的氦气 <sup>40</sup>Ar 干扰, 即使在 KED 模式下, 也不能很好地避免干扰。<sup>82</sup>Se 的信号响应值过低, 对于定量分析不适合。综合以上情况, 质量数的选择应遵循丰度大、且不受其他元素干扰的原则<sup>[9,13]</sup>。本研究选择 <sup>78</sup>Se 作为硒元素的质量数。内标元素的选择以与目标元素质量数接近、电离电位相近、样品不含该元素为原则。本研究选择锆、铈、钆、钫、铪元素, 部分待测元素质量数以及内标元素的选择见表 2。

2.2 定量限、线性范围及验证

根据溶液配制的步骤建立标准曲线, 汞元素线性范围为 0.5~10 μg/L, 其他待测元素为 0.5~50 μg/L。分析 11 次空白样品溶液中各元素信号值, 以 10 倍标准偏差(10SD)对应的浓度为仪器定量限, 得到方法的定量限为约 0.05 mg/kg。相比现有的标准方法 GB 31604.49—2016 及其他标准方法 EN 71-3, 本方法所覆盖的元素不仅包括了常见的重金属, 还包含了稀土以及部分过渡金属元素。且定量限与国标要求在同一范围, 如锂、铍、锰、铜等均能达到定量限小于 0.1 mg/kg。

表 2 待测元素质量数以及内标元素

Table 2 Mass number of testing elements and corresponding internal elements

| 待测元素<br>质量数       | 内标元素<br>质量数       | 待测元素<br>质量数       | 内标元素<br>质量数       |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <sup>7</sup> Li   | <sup>73</sup> Ge  | <sup>121</sup> Sb | <sup>103</sup> Rh |
| <sup>9</sup> Be   | <sup>73</sup> Ge  | <sup>137</sup> Ba | <sup>178</sup> Hf |
| <sup>11</sup> B   | <sup>73</sup> Ge  | <sup>139</sup> La | <sup>103</sup> Rh |
| <sup>45</sup> Sc  | <sup>73</sup> Ge  | <sup>140</sup> Ce | <sup>103</sup> Rh |
| <sup>48</sup> Ti  | <sup>73</sup> Ge  | <sup>141</sup> Pr | <sup>103</sup> Rh |
| <sup>51</sup> V   | <sup>73</sup> Ge  | <sup>146</sup> Nd | <sup>103</sup> Rh |
| <sup>52</sup> Cr  | <sup>73</sup> Ge  | <sup>147</sup> Sm | <sup>103</sup> Rh |
| <sup>55</sup> Mn  | <sup>73</sup> Ge  | <sup>153</sup> Eu | <sup>103</sup> Rh |
| <sup>57</sup> Fe  | <sup>73</sup> Ge  | <sup>157</sup> Gd | <sup>103</sup> Rh |
| <sup>59</sup> Co  | <sup>73</sup> Ge  | <sup>159</sup> Tb | <sup>185</sup> Re |
| <sup>60</sup> Ni  | <sup>73</sup> Ge  | <sup>163</sup> Dy | <sup>103</sup> Rh |
| <sup>63</sup> Cu  | <sup>73</sup> Ge  | <sup>165</sup> Ho | <sup>103</sup> Rh |
| <sup>66</sup> Zn  | <sup>73</sup> Ge  | <sup>166</sup> Er | <sup>103</sup> Rh |
| <sup>75</sup> As  | <sup>73</sup> Ge  | <sup>169</sup> Tm | <sup>103</sup> Rh |
| <sup>78</sup> Se  | <sup>73</sup> Ge  | <sup>172</sup> Yb | <sup>103</sup> Rh |
| <sup>88</sup> Sr  | <sup>73</sup> Ge  | <sup>175</sup> Lu | <sup>185</sup> Re |
| <sup>89</sup> Y   | <sup>73</sup> Ge  | <sup>202</sup> Hg | <sup>185</sup> Re |
| <sup>95</sup> Mo  | <sup>90</sup> Zr  | <sup>205</sup> Tl | <sup>185</sup> Re |
| <sup>107</sup> Ag | <sup>103</sup> Rh | <sup>208</sup> Pb | <sup>185</sup> Re |
| <sup>118</sup> Sn | <sup>103</sup> Rh | <sup>232</sup> Th | <sup>185</sup> Re |
| <sup>111</sup> Cd | <sup>103</sup> Rh | <sup>238</sup> U  | <sup>185</sup> Re |

根据上述待测元素质量数和内标元素的选择, 在空白样品中加入 0.05、0.25、1.0 mg/kg 3 个水平的标准溶液进行回收率验证, 结果显示, 方法的回收率为 80%~120%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.3%~9.9% (n=6)。部分元素定量限、回收率、精密度见表 3。从表 3 看出, 各元素在线性范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.995, 同时各元素定量限较低, 满足食品接触用纸制品中各元素的定量检测分析。

2.3 实际样品测定

用该方法对收集的 60 批次纸制食品接触用制品进行 42 种元素含量的测定。检测结果显示, 在纸杯和纸盒中铅元素则存在超标现象, 最大值高达 10.0 mg/kg。除了已有残留量限值的元素外, 其余有害元素如铬、镍元素, 在其他食品接触制品如塑料制品有规定元素迁移量的限值在此次研究中均有检出。通过测试残留量发现铬元素最大值达到 6.44 mg/kg, 镍元素最大值达到 7.06 mg/kg, 在众多纸制产品也含有一定量的此类元素, 详见表 4。

| 表 3 定量限和线性范围、回收率                                  |                 |                 |               |           |         | 表 3(续) |                 |                 |               |           |         |
|---------------------------------------------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------|---------|--------|-----------------|-----------------|---------------|-----------|---------|
| Table 3 Limits of quantative and linearity ranges |                 |                 |               |           |         |        |                 |                 |               |           |         |
| 元素                                                | 定量限<br>/(mg/kg) | 线性范围<br>/(μg/L) | 相关系数<br>$r^2$ | 回收率<br>/% | RSD/%   | 元素     | 定量限<br>/(mg/kg) | 线性范围<br>/(μg/L) | 相关系数<br>$r^2$ | 回收率<br>/% | RSD/%   |
| 锂 Li                                              | 0.04            | 0.5~50          | 0.9997        | 93~120    | 2.7~7.5 | 镉 Cd   | 0.04            | 0.5~50          | 1.0000        | 91~97     | 1.0~2.8 |
| 铍 Be                                              | 0.05            | 0.5~50          | 0.9993        | 80~117    | 1.9~3.7 | 锑 Sb   | 0.07            | 0.5~50          | 1.0000        | 97~107    | 1.1~2.8 |
| 硼 B                                               | 0.05            | 0.5~50          | 0.9998        | 89~113    | 3.8~6.8 | 钡 Ba   | 0.05            | 0.5~50          | 0.9997        | 85~103    | 2.1~3.7 |
| 钪 Sc                                              | 0.02            | 0.2~20          | 0.9995        | 95~103    | 1.3~3.8 | 镧 La   | 0.05            | 0.5~10          | 0.9996        | 81~100    | 2.0~3.7 |
| 钛 Ti                                              | 0.05            | 0.5~50          | 0.9956        | 88~107    | 2.7~5.8 | 铈 Ce   | 0.05            | 0.5~10          | 1.0000        | 82~100    | 1.2~5.5 |
| 钒 V                                               | 0.05            | 0.5~50          | 0.9999        | 98~108    | 1.7~2.2 | 镨 Lu   | 0.05            | 0.5~10          | 1.0000        | 80~96     | 0.6~3.3 |
| 铬 Cr                                              | 0.04            | 0.5~50          | 0.9999        | 82~91     | 0.6~3.9 | 钕 Nd   | 0.05            | 0.5~10          | 0.9999        | 83~94     | 1.0~6.5 |
| 锰 Mn                                              | 0.03            | 0.5~50          | 1.0000        | 86~107    | 0.6~1.0 | 钐 Sm   | 0.05            | 0.5~10          | 1.0000        | 83~95     | 0.5~4.6 |
| 铁 Fe                                              | 0.1             | 1~50            | 0.9958        | 82~102    | 2.5~7.6 | 铕 Eu   | 0.05            | 0.5~10          | 0.9999        | 82~91     | 0.5~5.4 |
| 钴 Co                                              | 0.02            | 0.5~50          | 0.9999        | 89~93     | 0.8~2.1 | 钆 Gd   | 0.05            | 0.5~10          | 1.0000        | 83~89     | 0.8~5.6 |
| 镍 Ni                                              | 0.06            | 0.5~50          | 0.9999        | 95~109    | 1.9~2.7 | 铽 Tb   | 0.05            | 0.5~10          | 1.0000        | 81~92     | 0.6~3.4 |
| 铜 Cu                                              | 0.02            | 0.5~50          | 0.9994        | 85~102    | 0.8~2.0 | 镝 Dy   | 0.05            | 0.5~10          | 1.0000        | 84~92     | 0.7~6.5 |
| 锌 Zn                                              | 0.1             | 1~50            | 0.9978        | 86~97     | 0.6~2.0 | 铈 Ho   | 0.05            | 0.5~10          | 0.9999        | 81~92     | 0.5~3.2 |
| 砷 As                                              | 0.04            | 0.5~50          | 0.9990        | 94~120    | 1.3~6.6 | 铒 Er   | 0.05            | 0.5~10          | 1.0000        | 82~92     | 1.2~5.5 |
| 锶 Sr                                              | 0.09            | 0.5~50          | 1.0000        | 87~113    | 1.1~4.0 | 铥 Tm   | 0.05            | 0.5~10          | 1.0000        | 82~100    | 1.2~5.5 |
| 硒 Se                                              | 0.1             | 1~50            | 0.9985        | 80~111    | 3.1~9.6 | 镱 Yb   | 0.05            | 0.5~10          | 0.9999        | 82~100    | 0.3~2.9 |
| 钇 Y                                               | 0.05            | 0.5~10          | 0.9997        | 92~108    | 1.2~2.0 | 镱 Lu   | 0.05            | 0.5~10          | 1.0000        | 84~96     | 0.5~1.7 |
| 钼 Mo                                              | 0.1             | 1~50            | 0.9985        | 92~103    | 1.7~3.9 | 汞 Hg   | 0.05            | 0.5~10          | 0.9995        | 85~101    | 0.7~1.2 |
| 银 Ag                                              | 0.05            | 0.5~50          | 0.9997        | 80~96     | 0.6~3.1 | 铊 Tl   | 0.02            | 0.5~10          | 0.9997        | 91~97     | 0.5~1.0 |
| 锡 Sn                                              | 0.1             | 1~50            | 0.9986        | 83~103    | 2.1~9.9 | 铅 Pb   | 0.05            | 0.5~50          | 0.9999        | 85~97     | 0.9~3.8 |
|                                                   |                 |                 |               |           |         | 钍 Th   | 0.05            | 0.5~10          | 0.9954        | 80~111    | 4.7~7.2 |
|                                                   |                 |                 |               |           |         | 铀 U    | 0.05            | 0.5~10          | 0.9990        | 92~111    | 0.8~4.9 |

| 表 4 纸制餐具重金属检出率                                  |    |             |      |       |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------------------------|----|-------------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Table 4 All types paper articles detective rate |    |             |      |       |      |      |      |      |      |      |
| 样品数                                             |    | 元素          | Pb   | As    | Li   | Cr   | Mn   | Cu   | Sr   | Ni   |
| 纸杯                                              | 28 | 检出率/%       | 86   | 18    | 100  | 100  | 100  | 96   | 100  | 93   |
|                                                 |    | 最大值/(mg/kg) | 4.59 | 0.059 | 4.55 | 2.77 | 34.5 | 22.7 | 43.3 | 0.72 |
| 纸碗                                              | 7  | 检出率/%       | 71   | 0     | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 86   |
|                                                 |    | 最大值/(mg/kg) | 1.72 | /     | 0.36 | 0.57 | 30.6 | 8.99 | 32.7 | 0.36 |
| 纸盒                                              | 11 | 检出率/%       | 91   | 0     | 91   | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
|                                                 |    | 最大值/(mg/kg) | 10.0 | /     | 0.36 | 6.44 | 17.2 | 36.3 | 37.5 | 2.8  |
| 纸袋                                              | 6  | 检出率/%       | 100  | 33    | 83   | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
|                                                 |    | 最大值/(mg/kg) | 1.88 | 0.08  | 22.7 | 2.94 | 40.2 | 7.46 | 28.6 | 7.06 |
| 包装纸                                             | 4  | 检出率/%       | 75   | 50    | 50   | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
|                                                 |    | 最大值/(mg/kg) | 2.8  | 0.08  | 0.96 | 1.15 | 10.6 | 11.6 | 11.4 | 0.69 |
| 纸碟                                              | 4  | 检出率/%       | 100  | 0     | 50   | 100  | 100  | 100  | 100  | 75   |
|                                                 |    | 最大值/(mg/kg) | 0.77 | /     | 0.19 | 1.33 | 3.84 | 6.58 | 3.75 | 0.2  |

注: /表示该元素未检出, 无最大值。

由表 4 可见,除了标准规定的铅元素,其他检出的元素锰、铜、铬、镉在各类样品中均 100% 的检出,其中锰元素含量的最大值甚至达到 40.2 mg/kg,铜元素含量最大值达到 36.3 mg/kg。除此以外,砷元素在纸杯、纸袋、包装纸中有检出,均小于限值;其余元素包括汞和稀土元素均未检出。MERTOGLU-ELMAS 的实验<sup>[14-15]</sup>中也发现铅、锌、铜、铬元素残留量在回收纸、瓦楞纸以及包装纸制品大范围检出,以及在 3% 乙酸的模拟条件下,铅、镉、铜、铬元素均有不同程度的迁出,经过数据分析,铅、镉、铜、镍元素在酸性条件下发生迁移。除此之外,GARCÍA-GÓMEZ C 等均通过数据模型表明纸制品在生产和使用过程中存在重金属迁移<sup>[16-23]</sup>,因此生产企业应提高产品质量,以及监管部门需引起重视,加强监督力度和提高检测频率,确保食品用纸制品的使用安全。

### 3 结论与讨论

本研究建立了食品接触用纸制品中 42 种重金属含量的电感耦合等离子体质谱法,并将该方法用于检测市场通用纸制餐具的测定,结果表明该方法操作简单,各元素方法定量限为 0.02~0.1 mg/kg,各元素相关系数  $r^2 > 0.995$ ,样品加标回收率为 80%~120%,精密密度为 0.3%~9.9% ( $n=6$ ),可在约 3.5 min 内准确检出纸制餐具中 42 中无机元素的含量。

实际检测结果中,产品规定中的铅元素含量超过 70% 检出,并有超标现象。除此之外锰、铜、镉元素 100% 检出,且检出数值较大。本研究测试结果也为将来食品接触用纸制品的其他重金属设定限值提供数据参考价值。

### 参考文献

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 周颖红, 郭仁宏. 纸制品中有毒有害物质分析及限量要求[J]. 造纸科学与技术, 2005, (4): 40-42, 27.  
ZHOU YH, GUO RH. Analysis and limitation requirements of toxic and harmful substances in paper products [J]. Paper Sci Technol, 2005, (4): 40-42, 27.
- [5] 宋佳, 乔玲, 李榕, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定纸质食品接触材料中有害重金属含量的研究[J]. 现代食品, 2018, (3): 116-119.  
SONG J, QIAO L, LI R, *et al.* Determination of harmful heavy metals in paper food contact materials by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Mod Food, 2018, (3): 116-119.
- [6] 谭和平, 张苏敏, 陈能武. 茶叶中无机元素的仪器分析方法[J]. 分析仪器, 2008, (2): 12-15.  
TAN HP, ZHANG SM, CHEN NW. Instrumental analysis method of inorganic elements in tea [J]. Anal Instrum, 2008, (2): 12-15.
- [7] 徐进力, 邢夏, 唐瑞玲, 等. 动能歧视模式 ICP-MS 测定地球化学样品中 14 种痕量元素[J]. 岩矿测试, 2019, 38(4): 394-402.  
XU JL, XING X, TANG RL, *et al.* Determination of trace elements in geochemical samples by ICP-MS with kinetic energy discrimination model [J]. Rock Miner Test, 2019, 38(4): 394-402.
- [8] 倪永标, 张阳. ICP-MS 用于测定铝箔包装重金属含量的分析[J]. 世界有色金属, 2017, (16): 231-232.  
NI YB, ZHANG Y. Analysis of heavy metal content in aluminum foil packaging by ICP-MS [J]. World Nonf Metal, 2017, (16): 231-232.
- [9] 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.* Determination of heavy metals in food contact material paper products by ICP-MS [J]. Food Ind, 2020, 41(8): 297-300.
- [10] 闫颖, 张晓文, 郭波莉. 铅-镉-锌-汞稳定同位素在重金属污染源解析中的研究进展[J]. 环境化学, 2020, 39(10): 2712-2721.  
YAN Y, ZHANG XW, GUO BL. Research progress of Pb, Cd, Zn and Hg stable isotopes in the analysis of heavy metal pollution sources [J]. Environ Chem, 2020, 39(10): 2712-2721.
- [11] 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.
- [12] 杨友聪, 张旺, 陆辅勤, 等. 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[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(22): 7616-7621.  
YANG YC, ZHANG W, LU FQ, *et al.* Determination of heavy metals in food paper products by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(22): 7616-7621.
- [13] 李金凤, 邵晨杰. 食品接触纸质包装材料中有害物质的迁移及潜在危害的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1040-1047.  
LI JF, SHAO CJ. Research progress on migration and potential harm of harmful substances in food contact paper packaging materials [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(4): 1040-1047.
- [14] MARIA DFP, JORGE COL, JOEL RP, *et al.* Modelling migration from paper into a food simulant [J]. Food Control, 2011, 22(2): 303-312.
- [15] MERTOGLU-ELMAS G. The effect of colorants on the content of heavy metals in recycled corrugated board papers [J]. Bioresources, 2017, 12(2): 2690-2698.

- [16] GARCÍA-GÓMEZ C, CARBONELL G, TARAZONA JV. Modelling the absorption and desorption of cadmium on paper pulp using kinetic approaches [J]. *Chemosphere*, 2004, 55(6): 869–878.
- [17] ELMAS, GULNUR M, ÇINAR, *et al.* Toxic metals in paper and paperboard food packagings [Z].
- [18] PENG XL, FU HJ, HU JB, *et al.* Investigation on mercury migration discipline in different paper-plastic food packaging containers [J]. *J Food Sci*, 2020, 85(4): 1186–1192.
- [19] SC HP, WELLE F. Chemical migration from beverage packaging materials—A Review [J]. 2020. DOI: 10.3390/beverages6020037.
- [20] BEGLEY TH, HSU W, NOONAN G, *et al.* Migration of fluorochemical paper additives from food-contact paper into foods and food simulants [J]. *Food Addit Contam*, 2008, 25(3): 384–390.
- [21] DOUZIECH M, BENÍTEZ-LÓPEZ A, ERNSTOFF A, *et al.* A regression-based model to predict chemical migration from packaging to food [J]. *J Exp Sci Environ Epidemiol*, 2020, 30(3): 1–9.
- [22] UNGUREANU EL, MUSTATEA G, POPA ME. Chemical contaminants migration from food contact materials into aqueous extracts [C]// *International Scientific Conference on Biotechnology and Food Technology (BFT-2020)*. 2020.
- [23] SAPOZHNIKOVA Y, NUEZ A, JOHNSTON J. Screening of chemicals migrating from plastic food contact materials for oven and microwave applications by liquid and gas chromatography-orbitrap mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462261>.

(责任编辑: 于梦娇)

## 作者简介



谢苍昊, 助理工程师, 主要研究方向为食品接触材料。

E-mail: xiech@iqtc.cn



李 丹, 研究员, 主要研究方向为食品接触材料检测与评估。

E-mail: lid@iqtc.cn