

碰撞池-电感耦合等离子体质谱法测定食品添加剂中的微量铝

王宏伟¹, 庞艳华^{1*}, 张守杰², 李姝慧¹

(1. 大连海关技术中心, 大连 116001; 2. 郑州海关技术中心, 郑州 450008)

摘要: **目的** 建立碰撞池-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)测定食品添加剂中微量铝含量的方法, 了解市售面粉食品添加剂中铝含量现状。**方法** 采用泡打粉、酵母、小苏打等样品经过微波消解后, 用氦气作为反应气, 在线加入⁴⁵Sc内标校正基体效应, ICP-MS测定样品中铝的含量, 添加回收率来验证方法的准确性与可靠性。**结果** 该方法的相关系数为0.9991, 线性关系良好, 检出限为0.08 mg/kg, 回收率在86.8%~101.3%之间, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)≤6.62% (n=6)。**结论** 本方法检出限低、准确度高, 适用于食品添加剂中微量铝含量的测定和监控。通过对市售食品添加剂中铝的检测, 部分产品存在安全隐患, 相关部门需要加强这类食品添加剂的监管力度。**关键词:** 碰撞池; 电感耦合等离子体质谱法; 食品添加剂; 铝; 评估

Determination of trace aluminum in food additives by inductively coupled plasma-mass spectrometry with octopole reaction system

WANG Hong-Wei¹, PANG Yan-Hua^{1*}, ZHANG Shou-Jie², LI Shu-Hui¹

(1. Technology Center of Dalian Customs, Dalian 116001, China;
2. Technology Center of Zhengzhou Customs, Zhengzhou 450008, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of trace aluminum in food additives by octopole reaction system (ORS)-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), and master the current situation of aluminum content in food additives for sale. **Methods** After microwave digestion of baking powder, yeast, baking soda and other samples, helium was used as reaction gas, ⁴⁵Sc internal standard was added online to correct matrix effect, and aluminum content in samples was determined by ICP-MS, and recovery was added to verify the accuracy and reliability of the method. **Results** The correlation coefficient of the method was 0.9991 and the linear relationship was good, and the detection limit was 0.08 mg/kg. Relative standard deviation (RSD, n=6) was less than or equal to 6.62% and recoveries from 86.8%–101.3% were obtained. **Conclusion** The method with advantage of low detection limit and high accuracy can be applied to the determination and monitoring of trace aluminum in food additives. There is a potential safety hazard in the exposure of aluminum in food additives, and relevant departments should strengthen supervision on the use of these additives.

基金项目: 国家质检总局科技专项项目(2015IK169)

Fund: Supported by the Scientific Research Project of General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of China (2015IK169)

*通信作者: 庞艳华, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: cindy_gl@eyou.com

*Corresponding author: PANG Yan-Hua, Ph.D, Professor, Technology Center of Dalian Customs, No.60, Changjiang East Road, Zhongshan District, Dalian 116001, China. E-mail: cindy_gl@eyou.com

KEY WORDS: octopole reaction system; inductively coupled plasma-mass spectrometry; food additive; aluminum; assessment

0 引言

铝元素过去一直被认为是人体必需的微量元素之一,在各种食品添加剂以及铝制炊具中都含有铝元素,应用十分广泛。面制食品如油条、方便面、蛋糕和薯条等在加工过程中经常用到含铝量较高的添加剂导致产品中铝含量超标。人体长期摄入过量的铝会对健康造成危害。研究表明,铝会与人体内蛋白质结合,影响人体对铁、钙等其他元素的吸收,引起骨质疏松、骨病理改变^[1-2];可在脑组织中蓄积,引起中枢神经功能紊乱、老年痴呆症^[3-5];也可引起红细胞低色素性贫血,对造血系统产生毒性^[6-7];对免疫功能也有明显抑制作用^[8]。1989年世界卫生组织(World Health Organization, WHO)和世界粮农组织(World Food Agriculture Organization, FAO)正式将铝确定为食品污染源之一并加以控制,提出人体铝的暂定摄入标准为每周允许摄入量 7 mg/(kg·BW)^[9]。2011年,WHO/FAO对饮食中的铝暂定每周容许摄入量降为 2 mg/(kg·BW)。我国于 1994年提出了面制食品中铝的限量卫生标准(≤ 100 mg/kg)。2014年 5月 14日,国家卫生计生委等 5部门联合发出公告,禁止酸性磷酸铝钠、硅铝酸钠和辛烯基琥珀酸铝淀粉用于食品添加剂的生产、经营和使用。GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》允许使用的含铝食品添加剂有硫酸铝钾、硫酸铝铵、铝色淀等,作为膨松剂、稳定剂可以应用于豆类制品、面糊、裹粉、煎炸粉、油炸面制品、虾味片、焙烤食品及腌制水产品(仅限海蜇),但最终产品铝的残留量有明确的限量要求。

由此可见,我国对含铝食品添加剂的使用规范越来越重视,无铝食品添加剂的使用已成为趋势,然而无铝食品添加剂中铝的含量如何界定,目前标准缺少相关规定。准确测定食品添加剂中铝的含量水平有利于监控食品添加剂的使用情况,对食品添加剂铝本底调查以及食品安全监管和溯源具有重要的意义。

目前铝的检测方法比较常用的是分光光度法^[10-11]、电化学检测法^[12]、石墨炉原子吸收光谱法^[13-14]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)^[15-16]、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)^[17-20]等。分光光度法操作烦琐,灵敏度较低,实验过程对酸度要求较高,不适用于微量铝的检测;石墨炉法对石墨管原子化温度要求较高,易损坏石墨管且样品成分复杂时基体干扰多,不稳定。电感耦合等离子体质谱法可以同时进行多元素测定、分析速度快、检出限低、线性范围宽,具有明显的优点。因

此本研究以 ^{45}Sc 为内标,碰撞池模式消除高盐基体的影响,采用微波消解方法对泡打粉、酵母、小苏打等面制食品添加剂进行消化,ICP-MS检测食品添加剂中微量铝的含量,以期用于食品添加剂中微量铝的测定和监控。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

7800型电感耦合等离子体质谱仪(带等离子体屏蔽装置,美国安捷伦公司);ETHOS-I型微波消解装置(意大利莱伯泰科有限公司);Milli-Q超纯水系统(美国密理博有限公司)。

1.2 主要试剂

铝标准储备溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$,国家标准物质研究中心)。使用 2% (体积分数)硝酸溶液逐级稀释成质量浓度为 0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准使用液。

内标溶液(^{45}Sc , 1 $\mu\text{g/mL}$)、质谱调谐溶液(^7Li 、 ^{89}Y 、 ^{140}Ce 、 ^{205}Tl , 1 $\mu\text{g/L}$,美国安捷伦公司);超纯水(电阻率 ≥ 18.0 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$,美国密理博有限公司);硝酸(优级纯,天津科密欧化学试剂有限公司);所有玻璃容器使用之前在 20%硝酸中浸泡 24 h,用超纯水清洗干净并晾干。

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理

称取食品添加剂样品 0.2~0.4 g (精确至 0.001 g)于 100 mL 聚四氟乙烯消化罐中,沿罐口缓慢加入 7 mL 硝酸,静置 2 h 后,按照预先设定的微波消解程序(表 1)消解样品,冷却后取出消化液,控温电热板 150 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸至溶液剩约 1 mL,转移至 50 mL 容量瓶,用纯水多次洗涤内罐和内盖,洗涤液合并定容至刻度,混匀备用。同时做试剂空白。

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

步骤	温度/ $^{\circ}\text{C}$	保持时间/min
1	120	5
2	160	10
3	190	15

1.3.2 仪器条件

用质谱调谐溶液优化 7800 型 ICP-MS 仪器参数,面制食品添加剂多含硫酸铝钾/铵、碳酸氢钠等高盐成分,仪器采用高盐雾化室,以灵敏度、氧化物和双电荷产率为考察指标,优化后的 ICP-MS 工作条件见表 2。

表 2 ICP-MS 仪器工作参数
Table 2 Working parameters of inductively coupled plasma-mass spectrometry

参数	数值	参数	数值
射频功率/W	1350	雾化器	Micro Mist
反射功率/W	2	雾化室温度/°C	2
采样深度/mm	6.9	蠕动泵转速/(r/s)	0.1
载气流速/(L/min)	0.85	积分时间/s	0.3
补偿气流速/(L/min)	0.20	重复次数	3
冷却气流速/(L/min)	15	扫描方式	跳峰
氦气/(mL/min)	4.2	氧化物/%	<0.5
采样锥/截取锥孔径/mm	1.0 /0.4	双电荷/%	<2

1.3.3 样品测定

在上述优化的仪器条件下编辑待测元素测定方法, 在线引入内标溶液观测内标元素灵敏度, 依次分别测定标准溶液、空白、样品和加标样品, 选择 ^{45}Sc 作为内标校正元素 ^{27}Al , 根据校准曲线方程计算样品中微量铝的含量, 超出校准方程范围的样品进行适当稀释后再进行测定。

2 结果与分析

2.1 前处理条件的优化

通常微波消解在保证消解完全且压力范围允许的条件下, 取样原则尽量可以大一些, 既可以提高准确度也可以得到更好的均匀性。面制食品添加剂大多具有高盐特性, 取样量大时, 溶解在消解液中的盐分易堵塞矩管, 并在采样锥口沉积, 不仅对检测结果灵敏度产生影响, 还会减少锥体的使用寿命。部分食品添加剂成分除硫酸铝盐、碳酸氢盐外, 还含有一定量的淀粉, 通过方法验证仅仅用硝酸为消解体系可以使微波消解完全。此外, 碳酸氢盐易与酸反应产生大量气泡, 硝酸需要缓慢加入并静置一段时间。经过实验研究, 最终确定样品取样量为 0.2~0.4 g, 7 mL 硝酸即可达到满意的消解效果。

2.2 干扰及其校正

质谱干扰中的多原子如 BO、CN、BeO 等的质量数与 ^{27}Al 相同, 是铝元素主要的多原子干扰, 采用数学校正方程来校正不容易实现。本研究采用优化仪器条件降低氧化物和双电荷的产生以及碰撞反应池等方式来消除干扰。通过在碰撞池内充入氦气模式, 考察待测元素背景等效浓度 (background equivalent concentration, BEC) 的变化, 通过多原子离子与气体的碰撞来减少多原子离子的干扰, 比普通数学校正法更加可靠。结果表明, 在 2~5 mL/min 氦气碰撞模式下, 元素背景等效浓度均有降低, 同时要保证待测元素的灵敏度, 因此确定实验氦气的流速为 4.2 mL/min。

非质谱干扰主要由样品基体引起, 内标法是基体效

应校正最常用的方法^[21]。本研究使用高盐雾化器和在线加入内标元素 ^{45}Sc 来消除由离子化温度、雾化效应、空间电荷效应等因素引起的非质谱干扰, 用内标法进行校正待测元素的响应值来进行定量, 有效克服了仪器的漂移, 保证了测量的准确性。

2.3 线性关系及检出限

在优化的仪器工作条件下, 以 Al 和 Sc 的质谱信号强度 (count per second, CPS) 的比值 Y 为纵坐标, Al 的浓度 (X , $\mu\text{g/L}$) 为横坐标绘制标准曲线, $Y=0.27245X+0.00049$, $r=0.9991$, Al 的浓度在 0~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内与 Al 和 Sc 的质谱信号强度比值存在良好的线性关系。11 组空白溶液连续进样所得标准偏差的 3 倍所对应的浓度即为方法的检出限, 10 倍标准偏差所对应的浓度即为方法定量限。按照称样量 0.2 g, 定容至 50 mL, 计算本方法的检出限为 0.08 mg/kg, 定量限为 0.25 mg/kg, 满足检测的要求。

2.4 准确度和精密度

为考察方法的精密度, 同一食品添加剂样品平行测定 6 次, 如表 3 所示, 测定值的相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD, $n=6$) $\leq 6.62\%$ 。同时取待测食品添加剂样品, 在微波消解样品前, 定量加入 3 个不同浓度水平的 Al 标准溶液, 每个添加水平 3 次重复, 结果如表 3 所示, 加标回收率范围在 86.8%~101.3%, 方法准确可靠, 满足实验要求。

2.5 实际样品的测定

按照实验方法对 9 份市售面制食品添加剂样品中的铝含量进行测定, 结果铝的含量范围在 4.23~633.2 mg/kg (详见表 4), 部分添加剂样品中铝的含量较高。面制食品中铝含量超标主要与制作过程中使用含铝添加剂有关。尽管我国食品安全国家标准已明确禁止使用含铝膨化剂, 但是市场上仍有含铝添加剂的存在, 如果不加以控制, 很容易导致食品中铝的超标。

表3 方法的加标回收和精密度结果

Table 3 Precision and recovery test of the method

样品	本底值/(ng/g)	RSD/%	加标量/(ng/g)	测定均值/(ng/g)	回收率/%
泡打粉	15.2	6.62	10	8.79	87.9
			20	17.84	89.2
			50	48.82	97.6
酵母	5.66	5.86	10	8.68	86.8
			20	18.22	91.1
			50	50.66	101.3

表4 市售样品中铝含量的检测结果

Table 4 Testing results of aluminium content in samples

样品	Al 含量/(mg/kg)
膨松剂 1	633.2
泡打粉 1	202.3
泡打粉 2	65.9
发酵粉	52.5
酵母 1	4.23
酵母 2	112.4
改良剂	529.6
增稠剂	223.5
小苏打	15.6

3 结论与讨论

本研究建立了碰撞池-电感耦合等离子体质谱法测定食品添加剂中微量铝的快速检测方法。样品经过优化的微波消解程序处理,在线加入内标元素 ^{45}Sc 校正基体效应,碰撞反应池技术可有效消除质谱干扰,校正曲线的相关系数 0.9991,方法的检出限 0.08 mg/kg,加标回收率为 86.8%~101.3%。该方法的前处理简便快速、准确度和精密度较高,可准确测定食品添加剂中微量的铝含量,对判定企业是否超标使用含铝食品添加剂、保障食品安全监管具有重要意义。另外监管部门应加大监管力度,对无铝添加剂指标进行限定,引导经营者使用无铝添加剂代替含铝添加剂,并严格执行食品添加剂使用卫生标准,确保食品安全;对于消费者而言,要选择相对可靠的面制食品食用,避免铝对人体的潜在危害。

参考文献

- 王劲. 铝的生物学作用研究概况[J]. 卫生研究, 2002, 31(4): 320-322.
WANG J. Current researches on biological effect of aluminium [J]. J Hyg Res, 2002, 31(4): 320-322.
- 甘莲莲, 赵康马, 林云, 等. 食品中的铝与人体健康的分析[J]. 中国食品添加剂, 2010, 20(6): 183-186.
- GAN LL, ZHAO KM, LIN Y, *et al.* The study of the effect of aluminum in food on human health [J]. Chin Food Addit, 2010, 20(6): 183-186.
- 梁峰. 铝与人类疾病研究现状[J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23(1): 64-66.
- LIANG F. Current status of aluminum and human diseases [J]. Stud Trace Elem Health, 2006, 23(1): 64-66.
- VIRK SA, ESLICK GD. Aluminum levels in brain, serum, and cerebrospinal fluid are higher in Alzheimer's disease cases than in controls: A series of meta-analyses [J]. J Alzheimers Dis, 2015, 47(3): 629-638.
- DYKE NV, YENUGADHATI N, BIRKETT NJ, *et al.* Association between aluminum in drinking water and incident Alzheimer's disease in the Canadian study of health and aging cohort [J]. Neuro Toxicol, 2021, 83(3): 157-165.
- 黄国伟, 康静, 张文治, 等. 铝对体外人胚大脑神经细胞毒作用的研究[J]. 中华预防医学杂志, 2000, 34(2): 106-108.
- HUANG GW, KANG J, ZHANG WZ, *et al.* Toxic effects of aluminum on human embryonic cerebral neurocytes *in vitro* studies [J]. Chin J Prev Med, 2000, 34(2): 106-108.
- 袁春满, 高婷, 李文静, 等. 职业性铝接触工人血铝与空腹血糖水平关联性[J]. 中国职业医学, 2020, 47(6): 686-690.
- YUAN CM, GAO T, LI WJ, *et al.* Correlation between blood aluminum and fasting blood glucose level in occupational aluminum exposed workers [J]. Chin Occup Med, 2020, 47(6): 686-690.
- GHERARDI RK, EIDI H, CRÉPEAUX G, *et al.* Biopersistence and brain translocation of aluminum adjuvants of vaccines [J]. Front Neurol, 2015, 6(5): 1-8.
- FAO/WHO. Evaluation of certain food additives and contaminants: Thirty-third report of the joint FAO/WHO expert committee on food additives [R]. WHO Technical Report Series, 1989: 776.
- 郭奇慧, 铭天青 S. 分光光度法测定水中铝含量[J]. 食品科学技术学报, 2013, 31(5): 69-70.
- GUO QH. Determination of aluminum in water by chrome azulol S spectrophotometry [J]. J Food Sci Technol, 2013, 31(5): 69-70.
- 徐玲萍, 刘秀群, 张芳芳, 等. 高效测定淀粉制品中铝含量的分光光度法[J]. 中国食品添加剂, 2019, 30(11): 173-177.
- XU LP, LIU XQ, ZHANG FF, *et al.* The spectrophotometry methods of more efficiently detecting aluminum in the starch product [J]. Chin Food Addit, 2019, 30(11): 173-177.
- 李敏娇, 罗祎, 张述林. 示波极谱法测定易拉罐啤酒中的微量铝[J].

- 饮料工业, 2008, 11(6): 31-33.
- LI MJ, LUO Y, ZHANG SL. Determination of trace aluminum in beer by oscillopolarography [J]. Bever Ind, 2008, 11(6): 31-33.
- [13] 蔡刚, 李祥, 邢海龙. 石墨炉原子吸收法测定食品中的铝[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(11): 2744-2745.
- CAI G, LI X, XING HL. Determination of aluminum in provisions by GFAAS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2010, 20(11): 2744-2745.
- [14] 巢文军, 张燕波, 曾俊源. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中的铝[J]. 广东化工, 2020, 43(23): 228-230.
- CHAO WJ, ZHANG YB, ZENG JY. Determination of aluminum in water by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Guangdong Chem Ind, 2020, 43(23): 228-230.
- [15] 刘鸿高, 王元忠, 张东艳, 等. 电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定松口蘑中的铝[J]. 光谱实验室, 2010, 27(1): 127-130.
- LIU HG, WANG YZ, ZHANG DY, *et al.* Determination of aluminum in *Tricholoma matsutake* by ICP-AES [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2010, 27(1): 127-130.
- [16] 梁玉兰, 张普敦, 陶然婷, 等. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定红外干扰烟幕材料中的镁、铝、铜[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(3): 48-54.
- LIANG YL, ZHANG PD, TAO RT, *et al.* Determination of magnesium, aluminum and copper in IR interfering smoke material by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2020, 10(3): 48-54.
- [17] NAGAOKA MH, MAITANI T. Binding patterns of co-existing aluminum and iron to human serum transferrin studied by HPLC-high resolution ICP-MS [J]. Analyst, 2000, 125(11): 1962-1965.
- [18] 王莹, 王伟, 史艳宇, 等. 改进的国标方法测定炒货类食品的可食部分与果壳中铝元素含量及其食用风险性探讨[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(6): 1475-1479.
- WANG Y, WANG W, SHI YY, *et al.* Determination of aluminum content in edible parts and shell of roasted seeds and nuts by improved national standard method and discussion its edible risk [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(6): 1475-1479.
- [19] INAN-EROGLU E, GULEC A, AYAZ A. Determination of aluminium leaching into various baked meats with different types of foils by ICP-MS [J]. J Food Proc Pres, 2018: 42(12): 1-9.
- [20] 郭雨时, 娄丽, 徐小迪, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定小麦制品中的铝含量[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(1): 11-14.
- GUO YS, LOU L, XU XD, *et al.* Determination of aluminum in wheat products by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2015, 5(1): 11-14.
- [21] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京: 地质出版社, 2005.
- LI B, YANG HX. Principles and applications of inductively coupled plasma mass spectrometry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

作者简介



王宏伟, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 200507whw@163.com



庞艳华, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: cindy_gl@eyou.com