

干性食品包装纸中重金属迁移量测定影响因素的系统研究

廖惠云, 张映, 熊晓敏, 庄亚东

(江苏中烟工业有限责任公司 技术研发中心, 南京 210019)

摘要: 建立了溶剂浸泡-石墨炉原子吸收光谱法测定干性食品包装纸中重金属铅、砷、镉、铬和镍溶出量的测定方法, 优化确立了溶剂种类、试验质量、乙酸浓度、提取温度和提取时间等因素对迁移量的影响。结果表明: 各元素的检测限分别为 0.0172, 0.0235, 0.0021, 0.0735, 0.0645 mg/kg, 加标回收率分别在 88.0%~92.4%, 93.4%~108.9%, 107.1%~121.3%, 94.5%~106.9%, 99.8%~123.0%, 精密度 RSD 分别为 6.89%, 3.55%, 21.46%, 1.32%, 5.00%, 表明此方法能够满足对干性食品包装纸中重金属迁移量的测定。

关键词: 石墨炉原子吸收光谱; 干性食品包装纸; 重金属; 迁移量

中图分类号: TB484.1; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)17-0034-05

Study of Influencing Factors on Determination of Heavy Metal Migration in Dry Food Wrappings

LIAO Hui-yun, ZHANG Ying, XIONG Xiao-min, ZHUANG Ya-dong

(Technical Research and Development Center of Jiangsu Tobacco Industry Co., Ltd., Nanjing 210019, China)

Abstract: The determination method of migration amounts of heavy metal Pb, As, Cd, Cr, and Ni in dry food wrappings by graphite furnace atomic absorption spectrometry was established. The experimental conditions, such as solvent, sample quality, acid concentration, extraction temperature and extraction time, were studied. The results showed that under the optimal conditions, the detection limit of Pb, As, Cd, Cr and Ni was 0.0172, 0.0235, 0.0021, 0.0735 and 0.0645 mg/kg respectively; the average recoveries were 88.0%~92.4%, 93.4%~108.9%, 107.1%~121.3%, 94.5%~106.9%, and 99.8%~123.0% with relative standard deviations of 6.89%, 3.55%, 21.46%, 1.32% and 5.00% respectively. It was concluded that this method can meet the demand of migration amounts analysis of heavy metal in dry food wrappings.

Key words: graphite furnace atomic absorption spectrometry; dry food wrappings; heavy metal; migration

纸质食品包装材料和传统的包装材料相比有很多优点, 因此, 近年来纸质食品包装材料在食品包装材料中所占的比例呈稳定增长的趋势^[1-2]。随着食品安全要求的不断增强, 食品包装材料领域一个重要的研究集中在食品包装材料中的化学污染物是否会从食品包装材料上迁移到食品中, 从而危害人体的健康。虽然目前纸质食品包装材料的迁移研究没有塑料食品包装材料迁移研究得那么广泛, 但是有研究表明, 纸质食品包装材料中的化学污染物迁移到食品中的现象确实存在^[3]。

在国内, 干性食品包装纸中重金属的检测分析方法一般按照 GB/T 5009-2003 相关要求。客观

地讲, 现有标准检测方法得到的结果主要是样品内固有的重金属含量, 并不能代表包装纸向食品中迁移的真实含量^[3-5]。食品包装材料作为“间接食品添加剂”与食品质量密切相关, 在扩散动力学的作用下, 重金属元素会适量迁移入与其接触的食品。所以, 在国外发达国家, 对食品包装用纸中重金属的检测主要以溶出量为依据。比如, 欧盟各国家对拟接触食品的纸和卡纸中重金属的检测, 主要按照 EN12498:2005 标准的要求, 采用热水或冷水浸提, 再采用相应仪器进行分析检测^[6-8]。虽然国外的检测标准更为科学, 操作性更强, 但是, 从处理强度考虑, 此种前处理条件过于温和, 不利于严格监控食品安全质量。

收稿日期: 2012-06-04

作者简介: 廖惠云(1979-), 男, 硕士, 江苏中烟工业有限责任公司技术研发中心工程师, 主要从事化学分析检测及应用研究。

笔者以国内某一品牌糖果所用的包装纸为研究对象,基于重金属迁移量研究的需要,在参考相关文献的基础上^[9-10],采用石墨炉原子吸收光谱法,以乙酸(或水)为萃取溶剂,系统研究了提取溶剂、试样质量、溶剂酸度、提取温度、提取时间等因素对干性食品包装纸溶出物中重金属铅、砷、镉、铬和镍含量的具体影响,以期为国内外相关标准的对比研究和进一步完善国家标准制修订提供实验依据。

1 实验

1.1 试剂与仪器

Pb, As, Cd, Cr 和 Ni 标准溶液 1 g/L(美国 Merck 公司); Pd(NO₃)₂ 溶液 1 g/L(美国 Fluka 公司); 冰醋酸(分析纯, 南京化学试剂有限公司); NH₄H₂PO₄(美国 Fluka 公司); Mg(NO₃)₂(美国

Fluka 公司)。

AA800 原子吸收光谱仪, 含 Pb, Cd, Cr, Ni 空心阴极灯以及 As 无极放电灯(美国 PE 公司); Milli-Q Reference 超纯水系统(美国 Millipore 公司); AL204-IC 型电子天平(感量: 0.0001 g, 瑞士梅特勒-托利多公司); DZ4A-WS 离心机(湘仪实验室仪器开发有限公司)。

1.2 样品处理与分析

准确称取 1 g 左右的干性食品包装纸样品, 用无菌剪刀剪碎至 5 mm × 5 mm 左右的碎屑, 置于 50 mL 离心塑料瓶中, 加入 40 mL 浓度(质量分数, 全文同)为 4% 的醋酸溶液, 加盖旋紧, 摇匀后, 置于烘箱内 60 °C 条件下浸泡提取 4 h。冷却室温后, 通过离心机在 3000 r/min 的转速下离心 5 min, 然后取上层清液, 然后按照表 1 的分析条件进行石墨炉原子吸收光谱分析。

表 1 石墨炉原子吸收光谱仪测定 Pb, As, Cd, Cr 和 Ni 的操作条件

Tab. 1 Operating conditions of Pb, As, Cd, Cr, and Ni determination by graphite furnace atomic absorption spectrometer

元素名称	Pb	As	Cd	Cr	Ni
波长/nm	283.3	193.7	228.8	357.9	232.0
光谱通带/nm	0.7	0.7	0.7	0.7	0.2
灯电流/mA	10	380	4	25	25
测定方式	AA-BG				
干燥①	110/5/30	110/5/30	110/5/30	110/5/30	110/5/30
干燥②	130/15/30	130/15/30	130/15/30	130/15/30	130/15/30
灰化①	750/10/20	1000/10/20	500/10/20	1100/10/20	1100/10/20
原子化①	1600/0/5	2000/0/5	1500/0/5	2400/0/5	2400/0/5
净化①	2450/1/3	2450/1/3	2450/1/3	2450/1/5	2500/1/5
氩气流量/(mL·min ⁻¹)	250				
原子化方式	停气原子化				
注入体积/μL	20				
基体改进剂	5 μL NH ₄ H ₂ PO ₄	5 μL Pd(NO ₃) ₂	5 μL NH ₄ H ₂ PO ₄	15 μL Mg(NO ₃) ₂	无
	溶液(10 g/L) +	溶液(1 g/L) +	溶液(10 g/L) +	溶液(1 g/L)	
	3 μL Mg(NO ₃) ₂	3 μL Mg(NO ₃) ₂	3 μL Mg(NO ₃) ₂		
	溶液(1 g/L)	溶液(1 g/L)	溶液(1 g/L)		

①: 各阶段的温度(°C)/斜坡(s)/保持(s)。

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的影响

为真实客观地评价干性食品包装纸中的重金属向食品的转移情况, 参考国内相关文献资料, 综合得到迁移模拟物主要有蒸馏水和乙酸, 测试温度主要水平分为 40, 60 °C。基于此, 取一规格的干性食品包装

纸, 分别在 40, 60 °C 的浸提条件下, 依次选用超纯水和 4% 的乙酸为萃取溶剂, 按照上述分析方法进行处理, 得到不同提取溶剂条件下, 试样中重金属的含量见表 2。

从表 2 中可以看出, 在提取温度为 40 °C 时, 选用乙酸为溶剂时, 样品中 Pb, Cd, Cr 和 Ni 等 4 种重金属的含量比选用水为溶剂时要高, 其中后者条件下样品中的含量都为未检测出, 只有 As 的含量前者较后

表 2 不同提取溶剂条件下样品含重金属量

元素	提取温度为 40 °C		提取温度为 60 °C	
	水	乙酸	水	乙酸
Pb	ND	0.161	ND	0.211
As	0.121	0.035	0.148	0.079
Cd	ND	0.058	ND	0.059
Cr	ND	0.072	0.50	3.96
Ni	ND	0.072	ND	0.118

注:ND 表示检测值低于检测限,下同。

者要低;在提取温度为 60 °C 时,Pb,Cd,Cr 和 Ni 以及 As 含量的变化情况与提取温度为 40 °C 条件下的变化规律基本一致,即在选用乙酸为溶剂时,Pb,Cd,Cr 和 Ni 等 4 种重金属的含量要高,而在选用水为溶剂时,As 含量要高。综合上述检测结果,可以得出选用乙酸为溶剂较选用水为溶剂的萃取情况更为有效。考虑到重金属迁移量的测试原则是采用基于科学证据的严格试验条件进行,因此,在接下来的后续试验研究中选择采用乙酸为提取溶剂,探索干性食品包装纸中重金属的迁移情况。

2.2 试样质量的影响

取同一规格的干性食品包装纸,分别准确称取 0.5,1.0,2.0,3.0 g 试样,按照上述分析方法进行处理,得到系列试样质量条件下试样中重金属迁移含量见表 3。

表 3 试样在不同质量条件下样品中重金属含量

元素	试样质量/g			
	0.5	1.0	2.0	3.0
Pb	0.342	0.365	0.370	0.327
As	0.055	0.061	0.041	0.031
Cd	0.060	0.052	0.049	0.047
Cr	0.081	0.125	0.071	0.062
Ni	0.118	0.077	0.075	0.073

从表 3 中可以看出,随着试样质量的增加,试样溶出物中各重金属的变化趋势变化不一。随着试样质量逐渐增大,Pb 含量先增大,再稍微增加,随后减少,其中试样质量为 2.0 g 时,含量最大;As 含量是先缓慢增大,再减少,其中试样质量为 1.0 g 时,含量最大;Cd 含量是逐渐缓慢减少,其中试样质量为 0.5 g 时,含量最大;Cr 含量是先增加,再大幅度减少,其

中试样质量为 1.0 g 时,含量最大;Ni 含量先大幅减少,再趋于平稳,其中试样质量为 0.5 g 时,含量最大。综合上述各金属含量的变化情况,拟定最佳的试样取样量为 1.0 g。

2.3 乙酸浓度的影响

取一规格的干性食品包装纸,以体积分数为 0.0 (无溶剂),0.5%,1.5%,3.0%,4.0% 和 6% 的乙酸溶液为萃取液,按照上述分析方法进行处理,得到系列乙酸浓度条件下试样中重金属的含量见表 4。

表 4 不同乙酸浓度条件下样品含重金属量

元素	乙酸浓度/%					
	0.0	0.5	1.5	3.0	4.0	6.0
Pb	0.716	0.893	1.02	1.41	1.35	1.24
As	ND	0.044	0.085	0.056	0.109	0.083
Cd	ND	0.021	0.045	0.038	0.069	0.078
Cr	2.14	3.48	3.96	4.01	4.43	4.85
Ni	0.089	0.094	0.090	0.139	0.172	0.154

从表 4 可以发现,随着乙酸浓度的变化,试样溶出物中各重金属的变化趋势变化不一。Pb 含量先逐步增大,随后微减,其中乙酸体积分数为 3.0% 时,含量最大;As 含量先增加,再减少,再增加,随后又减少,其中乙酸体积分数为 4.0% 时,含量最大;Cd 含量先增加,再减少,随后又增加,其中乙酸体积分数为 6.0% 时,含量最大;Cr 含量先大幅增加,再缓慢增加,其中乙酸体积分数为 6.0% 时,含量最大;Ni 先增加,再减少,再增加,随后又减少,其中乙酸体积分数为 4.0% 时,含量最大。以上分析表明,不同重金属元素的最佳溶出液浓度不同,但大都集中在 3.0%~6% 之间,这说明食品包装中重金属元素的溶解反应可能存在一定的酸平衡饱和点。参考国家相关标准,拟定最佳的乙酸体积分数为 4%。

2.4 提取温度的影响

取同一规格的干性食品包装纸,分别在 25,40,60,80 °C 的条件下,按照上述分析方法进行处理,得到系列提取温度条件下试样中重金属的含量见表 5。

从表 5 中可以看出,随着提取温度的变化,试样溶出物中各重金属的变化趋势不一,其中样品中 Pb, Cd 和 Cr 等 3 种重金属元素的含量都是随着温度的增加而增加,从接近于常温的 25~40 °C 开始呈现平缓的增加,随后大幅度增加;As 含量先增加,再减少,其中提取温度为 60 °C 时,含量最大;Ni 先减少,再增

表 5 不同提取温度条件下样品含重金属量

Tab. 5 Heavy metal content in different extraction temperature (mg/kg)

元素	温度/℃			
	25	40	60	80
Pb	0.155	0.161	0.211	0.271
As	ND	0.035	0.079	0.034
Cd	0.057	0.058	0.059	0.066
Cr	0.48	0.72	3.96	6.87
Ni	0.099	0.072	0.118	0.088

加,随后又减少,其中提取温度为 60 ℃时,含量最大。

由以上讨论基本可以推断得出,金属元素在乙酸溶液中的溶解反应受温度影响大致可以分为两种情况:(1)温度在室温至 40 ℃之间,溶解反应微弱,重金属元素溶出量相对微弱;(2)温度大于 40 ℃之后,溶解反应明显增强,重金属元素溶出量急剧上升。根据干性食品包装纸的实际使用情况,其一般在 60 ℃以下的环境中存在于日常生活环境中,为此,拟订最佳的提取温度为 60 ℃。

2.5 提取时间的影响

取一规格的干性食品包装纸,分别在 1, 2, 4, 6, 12 h(过夜)条件下,按照上述分析方法进行处理,得到系列提取温度条件下试样中重金属的含量见表 6。

表 6 不同提取时间条件下样品含重金属量

Tab. 6 Heavy metal content in different extraction time (mg/kg)

元素	提取时间/h				
	1	2	4	6	12
Pb	0.84	1.38	1.51	1.42	1.57
As	0.092	0.087	0.112	0.101	0.123
Cd	0.025	0.039	0.073	0.069	0.081
Cr	2.20	3.83	4.44	5.20	5.73
Ni	0.096	0.125	0.184	0.167	0.152

从表 6 中可以发现,随着提取时间的变化,试样溶出物中各重金属的变化趋势变化不一。Pb 含量先大幅增加,再减少,随后又增加,其中提取时间为 12 h 时,含量最大;As 含量先缓慢减少,随后增加,再减少,然后又增加,其中提取时间为 12 h 时,含量最大;Cd 含量先增加,再减少,随后又增加,其中提取时间为 12 h 时,含量最大;Cr 呈现先大幅度增加,再缓慢增加的趋势,其中提取时间为 12 h 时,含量最大;Ni 含量先大幅度增加,再缓慢减少,其中提取时间为 4 h 时,含量最大。

为模拟更接近于干性食品包装纸真实的使用状态,还对在正常浸提 4 h 后的样品分别在常温下进行延时检测,结果见表 7。

表 7 常温延时条件下样品含重金属量

Tab. 7 Heavy metal content in different delay time

元素	延时时间/h				
	24	48	72	96	120
Pb	1.52	1.48	1.57	1.49	1.48
As	0.108	0.105	0.112	0.109	0.118
Cd	0.069	0.072	0.071	0.075	0.068
Cr	4.39	4.37	4.32	4.51	4.53
Ni	0.173	0.181	0.176	0.184	0.180

从表 7 可以看出,在常温下继续进行延时时间,各重金属元素含量变化不大,未出现明显的差异。综合上述测试结果,从实际样品检测效率出发,拟定最佳的浸提时间为 4 h。

2.6 工作曲线和检测限

分别配置 4 个不同浓度 Pb, As, Cd, Cr 和 Ni 标准溶液。依据确定的优化条件,进行分析检测,得到回归方程、相关系数、线性范围和检测限见表 8。

表 8 方法的回归方程、相关系数、线性范围及检出限

Tab. 8 Linear equations, correlation coefficients, and detection limit of the method

元素名称	回归方程	相关系数	线性范围 / $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	检测限 $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$
Pb	$Y=0.00156X+0.00069$	0.9993	0~50	0.0172
As	$Y=0.00215X-0.00049$	0.9998	0~50	0.0235
Cd	$Y=0.037194X+0.00101$	0.9990	0~4	0.0021
Cr	$Y=0.01248X+0.00572$	0.9988	0~20	0.0735
Ni	$Y=0.00337X+0.00150$	0.9996	0~50	0.0645

2.7 回收率和精密度

为了考察方法的准确度,在一规格干性食品包装纸样品中分别加入高、中、低 3 个含量水平的标准溶液,按照上述实验条件分别进行 Pb, As, Cd, Cr 和 Ni 的加标回收率实验,结果见表 9。

从表 9 中可以看出, Pb 的回收率在 88.0%~92.4%之间, As 的回收率在 93.4%~108.9%之间, Cd 的回收率在 107.1%~121.3%之间, Cr 的回收率在 94.5%~106.9%之间, Ni 的回收率在 99.8%~123.0%之间,表明该方法铅、砷、镉、铬、镍的回收率尚可。同时考察了方法的精密度。从表 9 中可以发现,除了 Cd 的 RSD 为 21.456%之外,其余 4 种元素

表 9 方法的回收率和精密度测定结果

Tab. 9 Recoveries and RSDs of the method

元素	样品金属含量 /(mg · kg ⁻¹)	加标量 /(mg · kg ⁻¹)	测定量 /(mg · kg ⁻¹)	回收率 /%	RSD /%
Pb	0.30	0.10	0.388	88.0	6.89
		0.50	0.746	89.1	
		1.00	1.224	92.4	
As	0.071	0.02	0.090	93.4	3.55
		0.05	0.119	96.4	
		0.10	0.180	108.9	
Cd	0.011	0.02	0.034	114.4	21.46
		0.05	0.072	121.3	
		0.10	0.118	107.1	
Cr	4.17	0.10	4.265	94.5	1.32
		0.50	4.668	99.5	
		1.00	5.239	106.9	
Ni	0.099	0.02	0.119	99.8	5.00
		0.05	0.152	106.9	
		0.10	0.222	123.0	

的 RSD 都小于 10%。Cd 的 RSD 大于 10%，原因在于该样品中 Cd 含量很低。

3 结论

1) 研究了溶剂种类、试验质量、乙酸浓度、提取温度和提取时间等因素对迁移量的影响,并分别得到了较佳的测试水平参数。

2) 建立了使用溶剂浸泡-石墨炉原子吸收光谱法测定干性食品包装纸中重金属铅、砷、镉、铬和镍溶出量的测定方法,各元素的检测限分别为 0.0172, 0.0235, 0.0021, 0.0735, 0.0645 mg/kg, 加标回收率分别在 88.0%~92.4%, 93.4%~108.9%, 107.1%~121.3%, 94.5%~106.9% 和 99.8%~123.0%, 精密度 RSD 分别为 6.89%, 3.55%, 21.46%, 1.32% 和 5.00%, 表明方法能够满足对干性食品包装纸中重金属迁移量的测定。

参考文献:

[1] 邓云,陈贺海,邹苗章. ICP-MS 法测定中提取对食品接触容器重金属溶出量的影响[J]. 检验检疫科学, 2008, 18(5): 18-22.
DENG Yun, CHEN He-hai, ZHOU Miao-zhang. Study of the Extracting Conditions' Impact on Heavy Metallic

Migration of Food Containers with ICP-MS[J]. Inspection and Quarantine Science, 2008, 18(5): 18-22.

[2] 郭仁宏. 欧盟包装和包装废弃物法令有害重金属限量评析[J]. 包装工程, 2004, 25(1): 128-130.
GUO Ren-hong. Evaluations of Harmful Heavy Metals Limitation in Packaging and Packaging Waste Stipulated by EC Directive[J]. Package Engineering, 2004, 25(1): 128-130.

[3] 黄崇杏,王志伟,王双飞,等. 国内外食品接触纸质包装材料安全法规的现状[J]. 包装工程, 2008, 29(9): 204-207.
HUANG Chong-xing, WANG Zhi-wei, WANG Shuang-fei, et al. Present Situation of the Safety Regulations of Food-contact Paper Based Packaging Materials at Home and Abroad[J]. Package Engineering, 2008, 29(9): 204-207.

[4] 王继才,郑艳明,郭长虹,等. ICP-AES 法测定食品用纸包装容器及材料中可迁移性重金属镉[J]. 河北化工, 2009, 32(1): 47-48.
WANG Ji-cai, ZHENG Yan-ming, GUO Chang-hong, et al. Determination of Transportable Cd in Paper-made Food Packaging Containers and Materials by ICP-AES[J]. Hebei Chemical, 2009, 32(1): 47-48.

[5] 许嘉龙,李莉,郑怡. 陶瓷食品包装材料中有害毒物质溶出量检测研究[J]. 包装工程, 2009, 30(9): 91-92.
XU Jia-long, LI Li, ZHENG Yi. Study on Trace Release of Hazardous and Noxious Substances in Ceramic Food Container[J]. Package Engineering, 2009, 30(9): 91-92.

[6] EN 647, Paper Board Intended to Come into Contact with Foodstuffs Preparation of a Hot Water Extract[S].

[7] EN 645, Paper Board Intended to Come into Contact with Foodstuffs Preparation of a Cold Water Extract[S].

[8] EN 12498, Paper and Board Intended to Come into Contact with Foodstuffs-Determination of Cadmium and Lead in an Aqueous extract[S].

[9] GB/T 5009.156-2003, 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则[S].
GB/T 5009.156-2003, General Principle for the Determination of Migration of Packaging Materials and Their Products[S].

[10] 孟令伟,董占华,刘志刚,等. 浸泡时间对陶瓷包装容器有害溶出物的影响[J]. 包装工程, 2012, 33(7): 28-30.
MENG Ling-wei, DONG Zhan-hua, LIU Zhi-gang, et al. Influence of Immersion Time on Hazardous Substances Release from Ceramic Food Packaging Container[J]. Package Engineering, 2012, 33(7): 28-30.