

探讨玻璃食品接触材料中 重金属迁移量检测方法及限值标准

周润嘉 (广州质量监督检测研究院, 广东 广州 511447)

摘要: 作为常用的食品接触容器或包装容器, 玻璃制品在饮料、酒类、罐头等食品包装中有着较为广泛的应用, 其安全性向来受到重视。基于此, 本文简单介绍玻璃食品接触材料中重金属迁移量检测方法及重金属迁移量限值规定, 并使用电感耦合等离子体质谱法进行试验, 试验最终得出的不确定度评定结果具备较高参考价值。

关键词: 玻璃食品接触材料; 重金属迁移量; 电感耦合等离子体质谱法

为提高玻璃美观度, 玻璃表面常涂有含重金属的釉料, 主要涉及铅、镉、铬、砷等重金属, 有的甚至加入硫化镉、硫化铜、铬酸钾、五氧化二砷等有害物质, 由此引发的重金属迁移很容易威胁食品安全。为尽可能保证玻璃食品接触材料的安全使用, 正是本文围绕该课题开展具体研究的原因所在。

1 玻璃食品接触材料中重金属迁移量检测方法

1.1 原子吸收光谱法

该方法可细分为石墨炉原子吸收光谱法和火焰原子吸收光谱法, 二者均广泛用于重金属测定, 这类检测方法存在使用试剂较少、测定步骤简单、成本低、速度快、操作简单等优势, 但同时存在较大的样品消耗、相对较低的检测灵敏度和试样利用率, 同时存在过窄的线性范围, 由于玻璃食品接触材料中迁移的重金属元素多数情况下存在较低含量, 因此该检测方法存在相对较低的测定精密度。基于较高的灵敏度和较低的检出限, 检测方法能够满足重金属迁移量检测的准确分析需要, 但在较大的背景吸收干扰和石墨管带来的基体干扰下, 该方法仅能够用于分析单体重金属元素, 多个重金属元素的分析存在较长耗时, 同时方法无法对汞元素和砷元素进行测定^[1]。

1.2 电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱法同样在重金属迁移量检测中有着广泛应用, 该检测方法的光源为电感耦合等离子体火焰, 存在高准确性、高灵敏度、较广分析范围、较快分析速度、较低基体效应, 且能够实现多元素同时分析。结合相关研究可以发现, 基于规范要求的乙酸溶液, 电感耦合等离子体质谱法可围绕普通和耐热玻璃容器的乙酸溶液浸泡液开展测定, 砷、锑、铅、镉迁移量的同时检测能够由此实现, 且常见的玻璃容易元素不会对检测造成干扰。此外, 玻璃容器外饰面在通过湿润的无菌纱布擦拭后, 纱布可在由微波消解仪处理后进行测定, 这一测定可满足钴、钡、铬、锌、铅、镉等重金属元素的检测需要^[2]。

1.3 电感耦合等离子体原子发射光谱法

电感耦合等离子体原子发射光谱法在检测重金属迁

移量方面同样有着不俗表现, 该方法可实现对多种重金属元素的同时测定, 同时存在较少干扰、较低检出限、较高灵敏度。通过验算对人体胃酸进行模拟, 并以此对高分子食品接触材料进行溶解, 包括塑料瓶、食品用粘合剂等, 即可基于该方法完成可溶性有害重金属的检测, 如砷、汞、铅、镉, 具体测定涉及浸泡、静置、超声等环节, 为保证电感耦合等离子体原子发射光谱法测定受到的干扰降到最低, 需聚焦基体效应和信号漂移, 同时在线加入内标, 可使用 In、Ge、Sc、Bi, 校正应用插值法。对于难以电离的砷, 低含量的检测较为困难, 因此可通过较长的积分时间和高射频功率对镉、砷进行分别检测, 这一过程中的氧化物和双电荷干扰基于调谐仪器控制, 多原子离子对测定过程造成的干扰可得到有效控制。

结合上述三种玻璃食品接触材料中重金属迁移量检测方法进行分析可以发现, 原子吸收法存在较为简单的操作和较低的仪器成本, 因此在国内有着较为广泛应用, 但该方法仅能够对单一元素进行测定。其他两种方法可实现对多种重金属元素的同时测定, 在实用性方面更具优势, 本文研究将主要围绕电感耦合等离子体质谱法的应用展开, 并结合实例开展不确定度评定^[3]。

2 玻璃食品接触材料中重金属迁移量限值规定

美国的 FFDCA 法对玻璃食品接触材料的间接食品添加剂进行了明确规定, 主要涉及使用量、使用范围、残留限量、迁移量限值等内容, 日本的《食品安全法》、《食品卫生法》中同样存在相关规定。在我国《食品安全国家标准》、《食品安全法》中, 玻璃食品接触材料的通用要求、添加剂及制品要求及使用规范得以明确, 含重金属添加剂特定迁移限量在其中存在明确规定。在《食品安全国家标准玻璃制品》规范中, 该规范对镉、铅的迁移量限值作出明确规定, 具体涉及烹饪器皿、口缘、小空心容器、大空心容器、扁平器皿、贮存容器, 对应的铅迁移量限值分别为 0.5mg/L、4.0mg/L、1.5mg/L、0.75mg/L、0.8mg/L、0.5mg/L, 对应的镉迁移量限值分别为 0.05mg/L、0.4mg/L、0.5mg/L、0.25mg/L、0.07mg/L、0.25mg/L。对比国内外相关规定可以发现, 这类规定在实验条件、容器类别划分依据、限值方面存在显著差异,

我国规定涉及烹饪器皿迁移量且存在更为严格的镉、铅迁移量限制,但未考虑冷藏、冷冻条件。

3 实例分析

3.1 材料与方法

试验使用的材料与设备包括电感耦合等离子体质谱仪、酒样灌装用玻璃瓶、容量瓶、量筒、分析天平、移液管,其中容量瓶、量筒、分析天平的规格分别为 100mL、1000mL、0.01g(感量),移液管有五种规格,包括 0.2mL、1mL、2mL、5mL、10mL。试验用试剂为多元素混合标准储备液,具体规格为 10 μg/mL;试验过程需要结合待测样品的使用条件和预期用途,基于《食品安全国家标准玻璃制品》(GB 4806.5-2016)、《食品接触材料及制品迁移试验通则》(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预处理方法通则》(GB 5009.156-2016)规定的试验条件及迁移试验方法,试验中的食品模拟物选择乙酸(4%),具体在 24h、22℃下开展迁移试验。充分混匀浸泡液后,上机测试围绕部分浸泡试液进行,试样空白试验也需要同时开展。由于试验过程未检出锑、铅、镉、砷的迁移量检测结果,因此检测分析基于加标后的样品进行,进而开展不确定度评定,评定模型为:

$$X = \frac{c \times V \times f}{m \times 1000} \quad (1)$$

式中的 f、m、V、c、X、1000 分别为稀释倍数、4% 乙酸浸泡液质量(g)、4% 乙酸浸泡液体积(mL)、试样浸泡液中重金属含量(μg/L)、某种元素的迁移量、换算系数。结合式(1)进行分析不难发现,重金属迁移量检测中的不确定度来源包括标准溶液、乙酸浸泡液质量、乙酸浸泡液体积、试样重复性检测、电感耦合等离子体质谱仪,分别表示为 $u_r(C)$ 、 $u_r(m)$ 、 $u_r(V)$ 、 $u_r(I)$ 、 $u_r(S)$ 。

3.2 不确定度评定

3.2.1 相对标准不确定度 $u_r(C)$

围绕 $u_r(C)$ 开展的不确定度评定需要聚焦元素标准储备液、元素标准中间液、各规格元素标准使用液,最终综合确定 $u_r(C)$ 的具体值,其中元素标准使用液引入的相对标准不确定度源于 0.2 μg/L、1.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L 共五种规格的元素标准使用液。在配置元素标准中间液的过程中,其规格为 100 μg/L,具体过程需要在容量瓶(100mL)中准确吸取 1.00mL 多元素混合标准储备液,该储备液的具体规格为 10 μg/mL,定容使用乙酸溶液;在配置元素标准系列使用液的过程中,具体涉及四种重金属元素,包括 As、Cd、Pb、Sb,共六个系列,系列 1-6 的重金属浓度分别为 0 μg/L、0.2 μg/L、1.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L。为求得 $u_r(C)$ 值,需明确其引入的不确定度来源,即配置过程及溶液本身,结合配置方法进行分析不难发现,相对标准不确定度具体源于 7 个分量^[4]。

围绕元素标准储备液进行分析可以发现,配置过程

中的 As、Cd、Pb、Sb 元素浓度均为 10 μg/mL,对应的相对扩展不确定度、K 值分别为 0.5%、2,因此可得到 0.0025 的不确定度。

围绕元素标准中间液进行分析可以发现,容量瓶(100mL)、移液管(1mL)及元素标准储备液为其相对标准不确定度的来源,分析容量瓶可以发现,其不确定度源于容量瓶温度变化及容量,因此可以设定存在 ±55℃ 的温度变化,结合水的膨胀系数(20℃),即可确定对应不确定度,具体值为 0.0606,而考虑到存在均匀分布的 ±0.10mL 容量允许偏差,因此可确定对应不确定度为 0.058,结合二者可得到 8.4×10^{-4} 的不确定度;分析移液管可以发现,其引入的不确定度源于容量和温度变化。移液管的规格为 1mL,对应存在 ±0.007mL 的容量允许偏差,均匀分布可得到 0.0040 的结果。以 ±5℃ 为温度变化,结合水的膨胀系数(20℃),可得到对应不确定度,具体值为 0.0040,因此可确定 1mL 移液管共引入 0.0040 的不确定度。结合上文分析确定的元素标准储备液不确定度,可最终确定元素标准中间液不确定度为 0.0048。

围绕元素标准使用液进行分析,介于篇幅限制,仅围绕 0.2 μg/L 规格引入的不确定度开展研究。通过细分可以确定,元素标准使用液不确定度源于移液管、元素标准中间液、容量瓶,其中移液管、容量瓶的规格分别为 0.2mL、100mL。分析其中的移液管可以发现,其引入的不确定度可细分为容量和温度变化。结合容量允许偏差进行分析可以发现,移液管存在 ±0.005mL 容量运行偏差,其带来的不确定度为 0.0029。基于 ±5℃ 的温度变化和结合水的膨胀系数(20℃),可确定对应不确定度为 0.0029,因此可确定移液管引入 0.0145 的不确定度。结合上文分析确定的容量瓶和元素标准中间液不确定度,可最终确定元素标准使用液引入 0.0153 的不确定度,因此 0.2 μg/L、1.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L 规格元素标准使用液对应的不确定度分别为 0.0153、0.0110、0.0081、0.0070、0.0069^[5]。

结合上述分析,可最终求得标准溶液配制对应的不确定度,具体计算过程为:

$$\begin{aligned} u_r(C) &= [u_r^2(C_0) + u_r^2(C_1) + u_r^2(C_2) + u_r^2(C_3) + u_r^2(C_4) + \\ &u_r^2(C_5) + u_r^2(C_6)]^{1/2} = [(0.0025)^2 + (0.0048)^2 + (0.0153)^2 + \\ &(0.0081)^2 + (0.0110)^2 + (0.0070)^2 + (0.0069)^2]^{1/2} = 0.0234 \end{aligned} \quad (2)$$

上式中的 $u_r^2(C_0)$ 、 $u_r^2(C_1)$ 分别为元素标准储备液及中间液引入的不确定度, $u_r^2(C_2)$ 、 $u_r^2(C_3)$ 、 $u_r^2(C_4)$ 、 $u_r^2(C_5)$ 、 $u_r^2(C_6)$ 分别为 0.2 μg/L、1.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L 规格的元素标准使用液引入的不确定度。

3.2.2 相对标准不确定度 $u_r(V)$

围绕乙酸浸泡液体积进行分析可以发现,其引入的不确定度可以细分为量筒容量和量筒温度变化,其中量筒的规格为 1000mL^[6]。首先围绕量筒的容量进行分析,

其容量的允许偏差及对应不确定度分别为 $\pm 10\text{mL}$ 、 5.774 。进一步分析温度变化, 同样设定存在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 的温度变化, 结合水的膨胀系数 (20°C), 可确定对应不确定度为 $0.015^{[7]}$ 。通过计算, 可确定 $u_r(V)$ 的具体值为 0.0115 , 计算过程为:

$$u_r(V) = u(V)/V = \frac{[u^2(V_{81}) + u^2(V_{82})]^{1/2}}{500} = \frac{5.774}{500} = 0.0115 \quad (3)$$

3.2.3 相对标准不确定度 $u_r(m)$

进一步分析乙酸浸泡液质量, 对应的不确定度源于电子分析天平, 该天平的感量为 0.01g , 最大允许误差在 $500\sim 1000\text{g}$ 区间为 $\pm 1.0\text{g}$, 因此对应存在 0.577 的不确定度, 相对标准不确定度为:

$$u_r(m) = u(m)/m = \frac{5.77}{500} = 0.0012 \quad (4)$$

3.2.4 相对标准不确定度 $u_r(I)$

围绕试验用电感耦合等离子体质谱仪进行分析可以发现, 开展计算:

$$u_r(I) = u(I)/k = \frac{0.7\%}{2} = 0.0035 \quad (5)$$

3.2.5 相对标准不确定度 $u_r(S)$

表1 加标样品测定结果

元素名称	结果	标准偏差	平均值	相对标准偏差	名称	结果	标准偏差	平均值	相对标准偏差
Cd	3.298	0.224	3.391	0.066	Pb	3.710	0.235	3.783	0.062
	3.435					3.742			
	3.253					3.634			
	3.163					3.599			
	3.803					4.244			
	3.392					3.767			
Sb	3.312	0.174	3.383	0.051	As	3.166	0.228	3.237	0.070
	3.371					3.206			
	3.247					3.085			
	3.286					3.092			
	3.726					3.691			
	3.357					3.185			

本文试验选择电感耦合等离子体质谱法开展重金属迁移检测, 现行规范要求重复开展 6 次试验, 对重金属在同一水样中的含量进行分析, 可得到表 1 所示的加标样品测定结果。

结合表 1 进一步分析, 可确定试样重复性检测中 Cd、Pb、Sb、As 的相对标准偏差分别为 0.066 、 0.062 、 0.051 、 0.070 , 对应的相对标准不确定度分别为 0.027 、 0.025 、 0.021 、 0.029 , 以 Cd 为例, 具体计算过程如式 (6) 所示, 式中的 RSD、n 分别为相对标准偏差、重复试验次数。

$$u_r(S) = \text{RSD}/\sqrt{n} = \frac{0.066}{6} = 0.027 \quad (6)$$

3.2.6 不确定度合成

通过计算可以确定, Cd 的合成相对标准不确定度、合成标准不确定度、扩展不确定度分别为 0.038 、 0.129 、 0.258 , Pb 分别为 0.036 、 0.136 、 0.272 , Sb 分别为 0.034 、 0.115 、 0.230 , As 分别为 0.039 、 0.126 、 0.252 。设定包含因子为 2, 可最终得到不确定度报告, Cd、Pb、Sb、As 的元素含量分别为 $3.390 \pm 0.257 \mu\text{g/L}$ 、 $3.782 \pm 0.271 \mu\text{g/L}$ 、 $3.382 \pm 0.229 \mu\text{g/L}$ 、 $3.236 \pm 0.251 \mu\text{g/L}$ 。

4 结论

综上所述, 多方面因素均会影响重金属迁移量检测结果。在此基础上, 本文涉及的原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法、重金属迁移量限值规定、不确定度评定等内容, 则对重金属迁移量检测开展了全面研究。为更好开展相关检测, 还应关注相关限值存在的问题, 如食品模拟物单一、重金属限制种类不足、检测方法有待升级, 这些将成为笔者下一步的研究方向。

参考文献:

- [1] 方婕. 食品接触材料重金属迁移检测的研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2013.
- [2] 应晓虹. 食品接触材料中有害物质迁移行为的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [3] 李丽莎, 马芮萍, 孙世琨, 王君. 食品接触材料中有害物质的迁移研究展望 [J]. 中国包装, 2019, 39(06): 58-69.
- [4] 葛琨, 胡玉玲, 李攻科. 食品接触材料样品前处理和检测方法研究进展 [J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(14): 4451-4460.
- [5] 陈夫志, 金良, 傅加平. 食品接触材料安全监管关键环节控制探讨 [J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(22): 8374-8379.
- [6] 朱南, 王飞轩, 顾建华. 国内外食品接触材料检测标准与认证制度现状分析 [J]. 中国标准化, 2022(01): 225-228.
- [7] 万春艳, 许庆鹏. 电感耦合等离子体质谱法测定一次性可降解餐饮具中 11 种特定金属元素的含量 [J]. 广东化工, 2021, 48(24): 156-158.

作者简介:

周润嘉 (1996-), 男, 汉族, 广东揭阳人, 本科, 助理工程师, 食品接触材料及制品的检测。