

## 论著

## 采用 ICP-MS 研究聚酯类食品包装材料中锑向食品模拟物的迁移规律

姚春毅<sup>1</sup>,艾连峰<sup>1</sup>,郭春海<sup>1</sup>,陈瑞春<sup>1</sup>,李丽欣<sup>2</sup>,张峻峰<sup>1</sup>

(1. 河北出入境检验检疫局,石家庄 050051;2. 河北化工医药职业技术学院,石家庄 050026)

**摘要:**目的 建立聚酯(PET)和4种食品模拟物中锑的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定方法。用该方法研究PET中的锑向水、10%(V/V)乙醇溶液、3%(W/V)乙酸水溶液和精炼橄榄油4种食品模拟物迁移的行为与浸泡时间、温度、食品模拟物属性、锑初始含量等参数的关系。方法 在不同的温度下,将不同的PET浸泡于食品模拟物中,于一定的时间点吸取少量浸泡液,用ICP-MS测定其含量。结果 ICP-MS方法回收率在94.3%~96.1%之间,相对标准偏差在1.38%~3.31%之间。结论 锑迁出量随温度升高而增加;随着时间的延长,锑迁出量逐渐增加,一定时间后达到迁移平衡;大部分PET材料本底含量越高迁出量越高;PET中锑易于在酸性食品模拟物中迁出,应少食用PET包装的酸性食品。

**关键词:**电感耦合等离子体质谱(ICP-MS);聚酯;食品包装材料;锑;食品模拟物;迁移

**中图分类号:**R155.5; **文献标识码:**A **文章编号:**1004-8456(2013)01-0012-04

### Study on migration of antimony from polyester food packaging materials to food simulants by ICP-MS

Yao Chunyi, Ai Lianfeng, Guo Chunhai, Chen Ruichun, Li Lixin, Zhang Junfeng  
(Hebei Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shijiazhuang, 050051, China)

**Abstract: Objective** An ICP-MS method was developed to determine antimony in polyester (PET) food packaging materials and four food simulants. Using this method, the initial concentration of antimony in PET and the migration from PET to food stimulants by time, temperature and different food simulants were studied. **Methods** Under different temperatures, different PET samples were soaked in 4 food simulants of water, 10% (V/V) ethanol solution, 3% (W/V) acetic acid solution and olive oil, respectively. At certain time point, the soaking solution was analyzed by ICP-MS. **Results** Recoveries of ICP-MS method were in the range of 94.3% - 96.1%, and the relative standard deviations were in the range of 1.38% - 3.31%. The results showed that migration had positive correlation with temperature, the initial concentration and soaking time, but migration balanced after a certain period. **Conclusion** Antimony in PET was easier to migrate to acidic food stimulants. It suggested that the consumption of acidic food packaged with PET should be reduced.

**Key words:** ICP-MS; polyester; food packaging materials; Antimony; food simulants; migration

食品包装材料是食用产品不可分割的重要组成部分,其迁移物对食品的污染日益受到人们的关注,是影响食品安全的重要因素之一。聚酯,主要指聚对苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate, PET),由于其优越的物理化学性能、较为低廉的成本及对环境保护的适应性,在食品包装中得到广泛应用,其中饮料行业的消费量约占80%以上。PET在食用油、调味类商品、酒类、奶制品等食品类包装方面的需求量也在不断上升<sup>[1]</sup>。PET工业中普遍采用锑系化合物(三氧化锑、醋酸锑以及乙二醇锑)

作为缩聚的催化剂,但锑对人体及生物具有慢性毒性及致癌性<sup>[2]</sup>。故在PET食品接触材料国家卫生标准中对其有严格限量要求(0.050mg/L)<sup>[3]</sup>。目前,国内外对食品包装材料中增塑剂<sup>[4-5]</sup>、抗氧化剂<sup>[6-7]</sup>、紫外吸收剂<sup>[8]</sup>等塑料添加剂的迁移研究较多,尽管PET食品包装中锑的迁移已引起人们重视,但文献报道均为PET食品包材及容器或食品模拟物中锑的检测方法<sup>[9-11]</sup>,而PET中锑向不同食品模拟物的迁移研究还未见报道。本文建立了锑的高灵敏ICP-MS测定方法,运用该方法对PET中锑在不同的迁移条件下向不同模拟物中的迁移行为进行了研究,得出了其迁移规律。

收稿日期:2012-09-17

基金项目:国家质量监督检验检疫总局科研资助项目(2008IK116)

作者简介:姚春毅 男 工程师 研究方向为食品安全

E-mail:ycybingfeng@126.com

通信作者:艾连峰 男 工程师 研究方向为食品安全

E-mail:ai\_lianfeng@126.com

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪(7500ce型),配ORS碰撞反应池(美国Agenlient公司);微波消解仪(Multiwave 3000,奥地利Anton-Paar公司);石墨套管电加热炉(上海博通公司);Milli-Q超纯水机(美国Millipore公司);VO 400电热鼓风干燥箱(德国Mettler公司)。浓硝酸和浓盐酸均为优级纯,乙酸、乙醇为分析纯,超纯水(电阻率 $>18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ),橄榄油(欧丽薇兰),锑标准溶液储备液 $1\ 000\ \mu\text{g}/\text{ml}$ (国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院),Agilent ICP-MS质谱内标液(用2%硝酸稀释至浓度为 $50\ \text{ng}/\text{ml}$ )。PET样品:选择不同产品聚酯瓶,瓶身处平整,厚度在 $0.2\sim 0.5\ \text{mm}$ 之间。

## 1.2 样品前处理过程

1.2.1 聚酯样品的前处理 将样品剪成大小均匀的碎片后,混匀,称取约 $0.30\ \text{g}$ 样品放入消解管中,加入 $7\ \text{ml}$ 硝酸、 $2\ \text{ml}$ 盐酸,按表1条件进行微波消解,经消解后放在石墨管加热套上赶酸至溶液 $1\ \text{ml}$ 左右,取下冷却至室温,用超纯水定容至 $25\ \text{ml}$ 后待测,若浓度超出线性范围,用5%硝酸将其稀释至线性范围内。

1.2.2 食品模拟物的前处理 水、3%(W/V)的乙酸水溶液、10%(V/V)的乙醇溶液做食品模拟物可以直接进ICP-MS系统分析。橄榄油食品模拟物,取 $0.5\ \text{ml}$ ,经微波消解,赶酸后,定容至 $25\ \text{ml}$ 测定。

表1 微波消解仪工作条件

步骤	功率/W	上升时间/min	保持/min
1	300	10	10
2	750	10	10
3	1 200	10	10
4	-	-	20

## 1.2.3 迁移试验

①迁移试验条件:综合考虑GB/T 23296.1—2009<sup>[12]</sup>、欧盟指令82/711/EEC及其修正指令<sup>[13-15]</sup>和美国FDA<sup>[16]</sup>对迁移试验条件及食品模拟物进行的系统规定,本实验采用水、3%(W/V)的乙酸水溶液、10%(V/V)的乙醇溶液和精炼橄榄油作为食品

表2 不同基质的标准曲线方程、线性范围、线性相关系数和检出限

基质	线性方程	线性范围( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	相关系数	检出限( $\mu\text{g}/\text{L}$ )
5%硝酸	$Y=0.016\ 1x+0.005\ 7$	$0.1\sim 100$	$R=0.999\ 6$	$0.01$
3%乙酸	$Y=0.051\ 1x+0.000\ 6$	$0.1\sim 50$	$R=0.999\ 4$	$0.04$
10%乙醇	$Y=0.031\ 0x+0.006\ 6$	$0.1\sim 50$	$R=0.999\ 0$	$0.02$

## 2.3 回收率和精密度

对PET迁移用样品和橄榄油试样进行添加回收率和精密度实验。针对PET样品添加本底含量的约0.5倍和1倍;橄榄油样品量取 $0.5\ \text{g}$ ,分别添

模拟物分别模拟水性食品( $\text{pH}>4.5$ )、酸性食品( $\text{pH}\leq 4.5$ )、酒精类食品和脂肪类食品,以全浸泡接触方式模拟迁移试验,接触面积为 $40\ \text{cm}^2$ 样品用 $80\ \text{ml}$ 食品模拟物浸泡迁移,即量取单面为 $20\ \text{cm}^2$ 样品全浸入 $80\ \text{ml}$ 食品模拟物中。②迁移实验步骤:取面积为 $20\ \text{cm}^2$ 不同试样,称取其质量,量取其厚度,然后分别放入具塞锥形瓶中,分别准确加入 $80\ \text{ml}$ 已预热的4种食品模拟物,置于设定好温度的烘箱中,在特定的时间取摇匀的浸泡液 $2\ \text{ml}$ 用ICP-MS检测。

## 1.3 ICP-MS分析条件

电感耦合等离子体、质谱仪和测量的优化参数:射频功率 $1\ 500\ \text{W}$ ;载气(Ar)流量 $0.82\ \text{L}/\text{min}$ ;补偿气流量 $0.2\ \text{L}/\text{min}$ ;碰撞气(He)流量 $4.0\ \text{L}/\text{min}$ ;冷却气流量 $15\ \text{L}/\text{min}$ ;雾化室温度 $2\ ^\circ\text{C}$ ;采样深度 $8\ \text{mm}$ ;蠕动泵转速 $0.1\ \text{r}/\text{s}$ ;进样稳定时间 $45\ \text{s}$ ;重复取样次数3次;积分时间 $0.9\ \text{s}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 消解方法的优化

聚酯材料和橄榄油食品模拟物需进行消解处理。聚酯材料中各种添加剂成分很多,单一使用某一种消解试剂不能完全消解样品,而过多加入多种消解试剂不仅浪费试剂,也会使空白值偏高。经过实验,称取约 $0.30\ \text{g}$ 样品,采用 $7\ \text{ml}$ 硝酸+ $2\ \text{ml}$ 盐酸的组合形式处理聚酯样品,消解液澄清透明。上述消解条件也适用于基质简单,取样量少的橄榄油样品。故实验采用同一消解条件处理聚酯和橄榄油样品。

### 2.2 线性及检出限

样品处理后的基质溶液主要为稀酸液、3%(W/V)的乙酸水溶液以及10%(V/V)的乙醇溶液。分别以3种溶液配制系列标准溶液进行测定,得到各基质的线性回归方程及相关系数。连续11次测定相同工作条件下的空白溶液,采用标准偏差3倍的对应浓度作为检出限。线性结果及检出限见表2。

加 $2.5$ 、 $5$ 和 $25\ \text{ng}$ 的混合标准溶液。然后按本方法进行测定,每个添加水平重复测定5次,结果见表3。相对标准偏差RSD均 $<3.5\%$ ,回收率为 $94.3\%\sim 96.1\%$ 。

表3 方法的回收率和精密度(n=5)

Table 3 Precision and Recovery of the method (n=5)

样品	添加量 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
	-	175	-	3.24
PET	100	263	95.7	2.97
	200	354	94.3	3.02
	$5 \times 10^{-3}$	$4.81 \times 10^{-3}$	96.1	3.31
橄榄油	$10 \times 10^{-3}$	$9.72 \times 10^{-3}$	97.2	2.78
	$50 \times 10^{-3}$	$48.0 \times 10^{-3}$	96.0	1.38

2.4 迁移规律

2.4.1 不同样品的迁移规律

试验选用市场上常见的5种食品包装用PET瓶。每个样品平行检测3份,测试PET瓶中的锑总

量,然后按迁移试验方法测试不同模拟物中不同温度下的迁移值。在橄榄油模拟物溶出试验中没有检测到锑,其他模拟物中的结果见表4。由结果可知,不同样品往3种模拟物中的迁移量均随温度的增高而增大;3个温度下锑往酸性水溶液迁移量均为最高、乙醇水溶液次之,水中迁移最少;大部分锑迁移平衡量随PET中锑的含量增高而增高,但2#样品例外,2#迁移初始含量(0.16 mg)低于3#样品(0.39 mg),但往水中的迁移量在3个温度条件下基本相当,而往酸性和醇水溶液的迁移量2#样品却高于3#样品,说明2#样品中的锑易于往食品模拟物中迁移,这可能是因为PET生产工艺使用的锑化合物催化剂不同所致。

表4 不同PET样品在不同条件下的迁移结果

Table 4 Migration values of different PET samples under different conditions

样品	锑含量 (以Sb计) (mg/kg)	取样量 (g)	厚度 (mm)	水 (ng/ml)			10%乙醇水溶液 (ng/ml)			3%乙酸水溶液 (ng/ml)		
				40 °C	60 °C	80 °C	40 °C	60 °C	80 °C	40 °C	60 °C	80 °C
1#	175	0.78	0.40	0.017	0.041	0.135	0.096	0.196	0.255	0.174	0.415	0.631
2#	217	0.74	0.30	0.088	0.141	0.169	0.213	0.271	0.348	0.263	0.426	0.705
3#	523	0.75	0.28	0.088	0.141	0.161	0.201	0.259	0.275	0.254	0.414	0.468
4#	871	0.80	0.29	0.126	0.135	0.143	0.278	0.375	0.491	0.808	1.114	1.293
5#	976	0.92	0.28	0.129	0.168	0.181	0.395	0.478	0.553	1.230	2.696	3.041

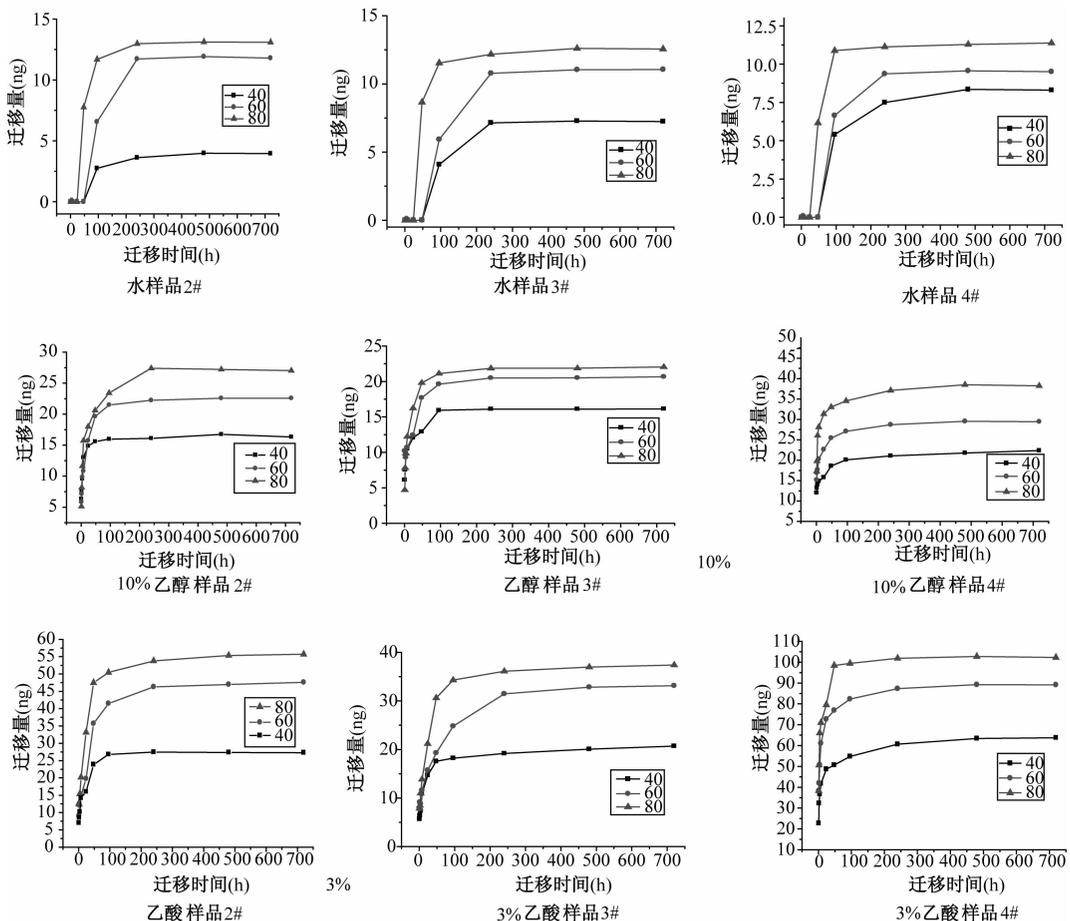


图1 不同温度下3种PET中的锑往不同模拟物迁移的时间趋势图

Figure 1 Migration trend lines of antimony in three PET samples migrating into different food stimulants at different temperatures

### 2.4.2 不同时间的迁移规律

选择高、中、低 3 个迁移初始含量水平的样品(4#、3#、2#),在不同温度(40 ℃、60 ℃和80 ℃)下,浸泡于 4 种食品模拟物中,于不同的时间点(1、2、4、6、8、24、48、96、240、480、720 h)取浸泡液测试其浓度,得出其迁移规律,结果如图 1 所示。从图中可以看出,在达到迁移平衡之前,3 种 PET 瓶浸泡液中锑含量均随浸泡时间的延长,迁移量逐渐增大,浸泡 240 h 迁移基本达到平衡;相同时间点,温度高的比温度低的锑迁移量大,即80 ℃ > 60 ℃ > 40 ℃;往水中迁移时,80 ℃ 条件下在 24 h 有迁出,40 ℃ 和 60 ℃ 下在 48 h 才有迁出。

## 3 结论

本文建立了 PET 材料和 4 种食品模拟物中锑的 ICP-MS 检测方法,运用该检测方法研究了 PET 食品包装中锑往食品模拟物的迁移规律。金属锑类催化剂作为聚酯缩聚反应过程中的催化剂被广泛应用,在选取的 5 种常用 PET 瓶中均检出锑,含量在170 ~ 980mg/kg 之间。对这 5 个样品采用水、3% 乙酸、10% 乙醇和橄榄油 4 种模拟物分别模拟生活中水性食品(pH > 4.5)、酸性食品(pH ≤ 4.5)、酒精类食品和脂肪类食品。实验结果发现锑可以在水、3% 乙酸和 10% 乙醇中溶出,溶出量既随着浸泡时间延长而增大并在一定时间后达到平衡,也随着浸泡温度的升高而增大;往酸性介质中锑的迁移量最大;对于大部分 PET 材料本底含量越高迁出量越高。从结果可知,锑的溶出量没有超过 GB 13113—91 中规定的 0.05 mg/L。但由于锑属于重金属可以在人体内长期积累,从而影响人体健康,故应少食用长期储存在 PET 食品包装中的酸性食品。

## 参考文献

- [ 1 ] 徐梅. 浅谈我国非纤聚酯的发展[J]. 江西化工,2008,(3): 54-56.
- [ 2 ] 客绍英,石洪凌,刘冬莲. 锑的污染及其毒性效应和生物有效性[J]. 化学世界,2005,(6):382-384.
- [ 3 ] 中华人民共和国卫生部. GB 13113—1991 食品容器及包装材料用聚对苯二甲酸乙二醇酯成型品卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,1992:2-3.
- [ 4 ] 郭春海,薄海波,贾海涛,等. 食品接触材料 PVC 中 32 种增塑剂在 4 种食品模拟物中的迁移规律研究[J]. 包装工程,2011,32(7):9-13.
- [ 5 ] 朱勇,王志伟. 食品包装用 PVC 膜增塑剂迁移的研究[J]. 包装工程,2006,27(2):40-41.
- [ 6 ] 刘志刚,胡长鹰,王志伟. 3 种聚烯烃抗氧化剂迁移的试验分析及数值模拟[J]. 包装工程,2007,28(1):1-3.
- [ 7 ] 林勤保,李小梅,宋欢. 聚乙烯塑料包装材料中 4 种抗氧化剂向脂肪食品模拟物迁移的研究[J]. 分析科学,2010,26(6): 631-635.
- [ 8 ] 艾连峰,郭春海,葛世辉,等. 食品包装材料 HDPE 中 4 种紫外吸收剂的迁移规律研究[J]. 包装工程,2011,32(13):4-7.
- [ 9 ] 鲁丹. PET 食品接触材料中痕量锑溶出量的测定方法研究[J]. 食品研究与开发,2008,29(12):105-106.
- [ 10 ] 陈美春,林舒忆,丁枫芸. 氢化物原子荧光法测定食品容器及包装材料用聚酯树脂及其成型品中的微量锑[J]. 广东微量元素科学,2011,28(8):61-65.
- [ 11 ] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009. 101—2003 食品容器及包装材料用聚酯树脂及其成型品中锑的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2004:3-4.
- [ 12 ] 国家认证认可监督管理委员会. GB/T 23296. 1—2009 食品接触材料塑料中受限物质塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [ 13 ] European Commission. Council Directive 82/711/EEC. Laying Down the Basic Rules Necessary for Testing Migration of the Constituents of Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs[S]. Official Journal of the European Union, L297, 23. 10. 1982.
- [ 14 ] European Commission. Council Directive 93/8/EEC. Amending Council Directive 82/711/EEC Laying Down the Basic Rules Necessary for Testing Migration of Constituents of Plastic Materials and Articles Intended to Come Into Contact with Foodstuffs [S]. Official Journal of the European Union, L90, 14. 4. 1993.
- [ 15 ] European Commission. Council Directive 97/48/EC. Amending Annex II ( Technical Regulations Standards Testing and Certification) to the EEA Agreement [S]. Official Journal of the European Union, L222, 12. 8. 1997.
- [ 16 ] Food, Drug Administration. Guidance for Industry Preparation of Food Contact Notifications and Food Additive Petitions for Food Contact Substances: Chemistry Recommendations-Final Guidance (2002)[EB/OL]. (2012-07-20) <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa2pmnc.html>.