

论著

陶瓷食具容器卫生标准中重金属分析方法的改进研究

梁春穗 胡曙光 梁旭霞 李海 王晶
(广东省疾病预防控制中心, 广东 广州 510300)

摘要:目的 对 GB/T 5009.62—2003《陶瓷食具容器卫生标准的分析方法》进行修订和补充,并为修订 GB 13121—1991《陶瓷食具容器卫生标准》提供技术支持。方法 建议在新修订的 GB/T 5009.62 中保留火焰原子吸收光谱法 (FAAS); 删除双硫脲比色法 (DSMP); 增加电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 和石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS)。通过开展方法学研究和实验室间比对实验,优化了 ICP-MS 和 GFAAS 的检测条件和技术参数。结果 采用 ICP-MS 和 GFAAS 测定陶瓷食具容器中铅溶出量的定量限 (LOQ) 分别为 1.0 和 2.5 $\mu\text{g/L}$; 测定镉溶出量的定量限 (LOQ) 均为 0.1 $\mu\text{g/L}$; 测定铅的实验室间加标回收率为 89.0% ~ 114% (ICP-MS) 和 88.2% ~ 110% (GFAAS); 测定镉的实验室间加标回收率为 86.2% ~ 94.0% (ICP-MS) 和 90.0% ~ 108% (GFAAS)。应用 ICP-MS 和 GFAAS 对 60 份产地不同的陶瓷食具容器样品进行铅、镉溶出量检测,经配对样品 *t* 检验计算表明结果差异无统计学意义。结论 采用 ICP-MS 和 GFAAS 测定痕量铅、镉是目前最先进的分析技术,具有很高的灵敏度和准确度。ICP-MS 可同时检测陶瓷食具容器中各种金属离子的溶出迁移情况。鉴于新修订的 GB/T 13121 会对不同生产工艺和类型的产品分别制定更严格的铅、镉溶出限量指标,故将以上两种分析技术引入 GB/T 5009.62 十分必要。

关键词: 陶瓷食具; 卫生标准; 迁移试验; 电感耦合等离子质谱法; 石墨炉原子吸收光谱法

中图分类号: TS972.23; TQ174.73 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8456(2010)03-0214-06

Improving Analytical Methods for Ceramic Food Containers in National Hygienic Standard

LIANG Chun-sui, HU Shu-guang, LIANG Xu-xia, LI Hai, WANG Jing

(Guangdong Center for Disease Control and Prevention, Guangdong Guangzhou 501300, China)

Abstract: Objective To revise GB/T 5009.62—2003 and provide technical support for the revision of GB13121—1991 *Hygienic standard for ceramic food containers*. **Method** It is suggested to keep flame atomic absorption spectrometry (FAAS) in, remove dithizone colorimetry (DSMP) from, add inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) to the latest edition of GB/T 5009.62. The detecting conditions and technical parameters for ICP-MS and GFAAS were optimized through researches on methodology and inter-laboratory comparison. **Results** The migration of lead and cadmium from ceramic food containers were detected by ICP-MS and GFAAS. The limit of quantitation (LOQ) of lead was 1.0 $\mu\text{g/L}$ (as ICP-MS) and 2.5 $\mu\text{g/L}$ (as GFAAS), and the LOQ of cadmium was 0.1 $\mu\text{g/L}$ (both ICP-MS and GFAAS). The recovery rate of adding standards of lead rates were 89.0% -114% (as ICP-MS) and 88.2% -110% (as GFAAS), and the recovery rates of adding standards of cadmium were 86.2% -94.0% (as ICP-MS) and 90.0% -108% (as GFAAS) in the inter-laboratory. The migration of lead and cadmium from 60 ceramic food container samples produced from different origins were tested by ICP-MS and GFAAS, no statistically significant differences between these two methods were observed by paired *t*-test. **Conclusion** ICP-MS and GFAAS are the most advanced analytical technology with high sensitivity and accuracy in detecting trace amount of lead and cadmium. The migration of many trace metals released from ceramic surface could be detected at the same time by ICP-MS. As the GB/T 13121 is going to be revised, more stringent limits for the migration of lead and cadmium from products made by different technologies might be stipulated. Introducing ICP-MS and GFAAS to GB/T 5009.62 is necessary.

Key words: Ceramic Food Container; Hygienic Standard; Migration Test; Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

目前世界各国,尤其是发达国家都十分重视食

品容器的安全性问题,制定了比较完善的相关法律法规^[1]。与国外相关标准相比较,现行国家标准 GB 13121—1991《陶瓷食具容器卫生标准》和 GB/T 5009.62—2003《陶瓷食具容器卫生标准的分析方法》都存在一定的差距,与我国陶瓷食具容器实际

收稿日期:2009-11-02

作者简介:梁春穗 男 主任技师 研究方向为食品理化检验

E-mail: liangchunsui@yahoo.com.cn

生产情况也有一定的脱节,难以保证对陶瓷食具容器食用安全的公正性评价和防止可能产生的食品污染问题。为进一步提高我国陶瓷食具容器中金属污染物迁移量的检测水平,降低使用陶瓷食具可能产生的食品安全风险,保障消费者的身体健康,本文提出对现行标准 GB/T 5009. 62—2003《陶瓷食具容器卫生标准的分析方法》进行修改和补充^[2-5]。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

1.1.1 主要仪器 澳大利亚 Varian Spectr AA 220Z 型石墨炉原子吸收光谱仪;Varian Spectr AA 240Z 型火焰石墨炉原子吸收光谱仪;美国 Agilent 7500a 型电感耦合等离子质谱仪。

1.1.2 主要试剂 磷酸二氢铵溶液(20 g/L),内标溶液:美国 Agilent 公司,编号 5183 ~ 4680,使用前用 2% (V/V) 硝酸溶液逐级稀释至各含 1.0 mg/L 的⁷Li、⁴⁵Se、⁷²Ge、¹¹⁵In 和²⁰⁹Pb 溶液;调谐液:美国 Agilent 公司,编号 5184 ~ 3566,使用前用 2% (V/V) 硝酸配制成各含 10 μg/L⁷Li、⁵⁹Co、⁸⁹Y、¹⁴⁰Ce、²⁰⁵Tl 溶液;纯水:按 GB/T 6682—2008《分析实验室用水规格和试验方法》规定的一级水^[6]。

1.1.3 标准溶液 铅标准储备液:GBW08619, 100 μg/ml,国家标准物质研究中心;铅标准使用液:

用 4% (V/V) 乙酸稀释至 10.0 μg/ml。镉标准储备液:GBW08612, 100 μg/ml,国家标准物质研究中心;镉标准使用液:用 4% (V/V) 乙酸稀释至 1.00 μg/ml。

1.2 样品预处理

1.2.1 食具容器 用浸润过微碱性洗涤剂的软布揩拭表面后,用自来水反复冲洗干净,再用纯水漂洗,晾干后备用。将 4% 乙酸煮沸后注入陶瓷食具容器中至上口边缘 1 cm 处(边缘有花彩者则要浸泡过花面),加上玻璃盖在不低于 20 ℃ 室温下浸泡 24 h。将部分样品浸泡液移入聚乙烯瓶中保存,并尽快上机测定。

1.2.2 扁平器皿 样品洗涤方式按 1.2.1;将不能盛装液体的器皿划分为若干简单的几何图形,计算出总面积;浸泡液体积以器皿表面积每平方米加 2 毫升计算;如将整个器皿放入浸泡液中时,则按两面计算,加入浸泡液的体积应再乘以 2^[7]。

1.3 铅、镉迁移量测定

1.3.1 石墨炉原子吸收法 铅、镉标准使用液经 4% 乙酸分别稀释成含铅 0 ~ 80.0 μg/L 和含镉 0 ~ 4.00 μg/L 的混合标准系列溶液,采用石墨炉原子吸收法测定,标准系列溶液和样品浸泡液各取 10 μL,20 g/L 磷酸二氢铵溶液 5 毫升注入石墨炉中测定,仪器参考条件见表 1,内气流量为 0.3 L/min,原子化时停气。

表 1 石墨炉原子吸收光谱法升温参考条件

元素	波长 (nm)	狭缝 (nm)	灯电流 (mA)	干燥 (°C/s)	灰化 (°C/s)	原子化 (°C/s)
铅	282.3	0.2	5 ~ 10	85 ~ 130/40	600/20	2000 ~ 2400/4
镉	228.8	0.5	5 ~ 10	85 ~ 130/40	500/20	1600 ~ 1800/4

1.3.2 火焰原子吸收法 铅、镉标准使用液经 4% 乙酸分别稀释成含铅 0 ~ 8.00 mg/L 和含镉 0 ~ 1.00 mg/L 的混合标准系列溶液,采用火焰原子吸收法测定,将仪器调至最佳条件,测定波长、狭缝、灯电流等条件见表 1,空气流量 7.5 L/min,乙炔流量 1.0 L/min^[8]。

1.3.3 电感耦合等离子体质谱法 铅、镉标准使用液经 4% 乙酸配制成含铅、镉均为 0 ~ 100.0 μg/L 的标准系列溶液;使用浓度分别为 1.0 mg/L 的⁷Li、⁴⁵Se、⁷²Ge、¹¹⁵In 和²⁰⁹Pb 内标溶液。用含有 10 μg/L 的⁷Li、⁵⁹Co、⁸⁹Y、¹⁴⁰Ce、²⁰⁵Tl 调谐溶液,对仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标进行调整,在仪器调谐完毕后即依次测定标准系列、试剂空白和样品浸泡液,操作条件见表 2^[9]。

表 2 ICP-MS 的仪器操作条件及参数

仪器参数	参数值	仪器参数	参数值
射频功率	1350 W	雾化器	同心圆
采样深度	8.5 mm	采样锥类型和直径	镍锥, 0.8 mm
等离子体气流量	15 L/min	截取锥类型和直径	镍锥, 0.4 mm
辅助气流量	1.0 L/min	采集模式	Spectrum
载气流量	1.14 L/min	点数/质量	3
雾化室温度	1 ℃	重复次数	3
样品提升速度	0.40 L/min	检测方式	自动

GB/T 5009. 12—2003《食品中铅的测定》和 GB/T 5009. 15—2003《食品中镉的测定》中的石墨炉原子吸收光谱法推荐以 20 g/L 磷酸二氢铵作为基体改进剂测定食品中铅、镉。由于食品中铅、镉含量一般很低,而基质复杂且差异很大,本实验室应用 GFAAS 测定食品时常用 0.2 g/L 氯化钡和 20 g/L 磷酸二氢铵混合基体改进剂。该混合基体改进剂的主要作用是在灰化阶段将基体中部分难挥发干扰物转为易挥发的磷酸盐除去,以降低原子化时

2 结果

2.1 石墨炉原子吸收光谱法条件选择

干扰组分的相对浓度。同时钡与铅形成热稳定合金类物质,通过提高灰化温度和原子化温度,达到减少原子化时的气相干扰,提高测定灵敏度、准确度和精密度的目的,且具有良好的线性范围,但缺点是空白值相对稍高。由于陶瓷餐具的前处理采用4%乙酸浸提萃取的方式,样品液的基质相对简单,故在本法中选用20 g/L磷酸二氢铵作为基体改进剂。

经过反复实验确定 GFAAS 测定铅的线性范围为 0 ~ 60.0 μg/L,线性方程为 $y = 0.006 53x + 0.000 2$,相关系数(r)0.999 8;GFAAS 测定镉的线性范围为 0 ~ 4.00 μg/L,线性方程为 $y = 0.087 8x + 0.000 1$,相关系数(r)0.999 0。5 个不同实验室采用 GFAAS 测定铅、镉迁移量,计算出本方法测定铅的定量限(LOQ)为 1.6 ~ 2.5 μg/L,测定镉的定量限(LOQ)为 0.04 ~ 0.10 μg/L(表 3)。不同实验室间采用 GFAAS 法测定铅、镉的定量限(LOQ)相差较

大,这主要与仪器型号及使用时间、空白值波动等因素有关。火焰原子吸收光谱法(FAAS)测定铅、镉的定量限(LOQ)分别为 0.2 和 0.02 mg/L,比 GFAAS 测定铅、镉的定量限(LOQ)相差两个数量级。由于不同种类陶瓷餐具中铅、镉迁移量差别很大,陶瓷餐具中铅、镉迁移量的测定所采用的定量分析方法应使检测值比空白值高 1 个数量级以上较为合适,所以采用 GFAAS 法测定陶瓷餐具浸提萃取液中痕量铅、镉含量具有更高的准确度。

选择某一种陶瓷餐具样品,制备 7 个 4% 乙酸样品浸提液,应用 GFAAS 测定铅、镉含量,均值分别为 9.50 和 1.57 μg/L,计算测定铅和镉的相对标准偏差(RSD)分别为 4.6% 和 1.7%。5 个不同实验室采用 GFAAS 测定陶瓷餐具中铅、镉迁移量的加标回收率分别为 88.2% ~ 110% 和 90.0% ~ 108%,试验数据汇总于表 3。

表 3 不同实验室采用 GFAAS 测定铅、镉的分析数据

实验室 编号	铅						镉							
	LOQ(μg/L)	加标浓度(μg/L)		回收率(%)		LOQ(μg/L)	加标浓度(μg/L)		回收率(%)					
1	2.1	10.0	20.0	90.0	110	0.07	0.50	1.50	90.0	108				
2	2.2	2.00	10.0	20.0	91.4	98.7	104	0.10	0.50	1.00	2.00	96.0	96.0	102
3	2.2	5.00	10.0	20.0	104	95.0	90.0	0.08	0.50	1.00	3.00	106	94.0	98.0
4	1.6	5.00	30.0	91.2	88.2			0.04	0.50	2.00		102	106	
5	2.5	5.00	10.0	20.0	90.0	90.0	110	0.09	0.50	1.00	1.50	94.0	93.0	107

2.2 电感耦合等离子质谱法条件选择

ICP-MS 的优点之一是测定各种金属元素都有很宽的线性范围,由于各类陶瓷餐具中铅、镉迁移量往往差别很大,可达 3 ~ 5 个数量级,综合考虑确定 ICP-MS 测定铅、镉的线性范围均为 0 ~ 100.0 μg/L,线性方程分别为 $y = 24.57x + 1.000$ 和 $y = 1.716x + 0.150 9$,相关系数(r)均为 0.999 9。ICP-MS 测定陶瓷餐具中铅、镉的线性范围亦可根据测定样品的实际含量加以调整,但应考虑标准系列浓度点的选择,注意不应采取浓度跨度过大的方式,以免影响测定的精密度和准确性。4 个不同实验室采用 ICP-MS 测定陶瓷餐具 4% 乙酸浸提液中铅、镉

的定量限(LOQ)分别为 0.70 ~ 0.86 μg/L 和 0.06 ~ 0.08 μg/L(见表 4)。采用 ICP-MS 法测定铅、镉的线性范围和测定铅的定量限均优于 GFAAS 法,两种方法测定镉的定量限相差不大。

选择某一种陶瓷餐具容器,制备 7 个 4% 乙酸样品浸提液,采用 ICP-MS 测定铅、镉含量均值分别为 1.29 和 0.20 μg/L,计算测定铅、镉的相对标准偏差(RSD)分别为 4.7% 和 5.0%。4 个不同实验室采用 ICP-MS 测定陶瓷餐具中铅、镉迁移量的加标回收率分别为 88.2% ~ 114% 和 86.2% ~ 106%,试验数据汇总于表 4^[10]。

表 4 不同实验室采用 ICP-MS 测定铅、镉的分析数据

编号	铅						镉							
	LOQ(μg/L)	加标浓度(μg/L)		回收率(%)		LOQ(μg/L)	加标浓度(μg/L)		回收率(%)					
1	0.86	1.00	2.00	4.00	114	89.0	92.4	0.08	1.00	2.00	4.00	94.0	86.2	90.8
2	0.70	2.00	4.00	6.00	93.5	102	97.5	0.06	2.00	4.00	6.00	101	98.2	103
3	0.70	5.00	30.0	91.2	88.2			0.07	0.500	2.00		102	106	
4	0.70	2.00	4.00	6.00	102	91.2	102	0.06	2.00	4.00	6.00	101	95.1	101

2.3 ICP-MS 测定各种金属迁移量

由于陶瓷餐具在生产过程中会添加各种着色剂、助熔剂等,使得陶瓷餐具产品含有各种金属化合物,当使用陶瓷餐具容器盛装食物时,特别是酸

性食物时,部分金属离子可能会逐渐迁移到食物中而造成污染。表 5 列出陶瓷生产中常见的含铅、镉化合物。虽然我国现行的国家标准 GB 13121—1991《陶瓷餐具容器卫生标准》、GB 12651—2003

表5 陶瓷生产原料中常见的含铅、镉化合物

色料名称	化学式	颜色
氧化铅(黄丹、密陀僧)	PbO	黄色
铅丹(红丹)	2PbO · PbO ₂	橙红色
醋酸铅(铅糖)	Pb(CH ₃ COO) ₂ · 3H ₂ O	白色
碱式碳酸铅(铅粉)	2PbCO ₃ · Pb(OH) ₂	白色
硝酸铅	Pb(NO ₃) ₂	白色或无色
铬酸铅(铬黄)	PbCrO ₄	黄色、金黄色
锑黄	Pb ₂ Sb ₂ O ₇ [Fe] ^a	黄色
氧化镉	CdO	棕色
硫化镉	CdS	柠檬黄、橙黄色
碳酸镉	CdCO ₃	白色
硫酸镉	CdSO ₄ · 8H ₂ O	无色结晶
包裹型镉硒红	ZrSiO ₄ 包裹 Cd(SeS)	黄、橘红、大红、深红色
包裹型镉黄	ZrSiO ₄ 包裹 CdS	黄色

注:^a或为 Pb₂Sb₂O₇[Al]。

《与食物接触的陶瓷制品铅、镉溶出量允许极限》、GB 8058—2003《陶瓷烹调器铅、镉溶出量允许极限和检测方法》和 GB 14147—1993《陶瓷包装容器铅、镉溶出量允许极限》等都只制定了铅、镉的限量指

标(见表6),世界各国对陶瓷食具的相关标准也主要是制定铅、镉迁移限量指标(表7),但美国、法国、德国、芬兰、新西兰、斯洛文尼亚、韩国、南非等国家除制定陶瓷食具中铅、镉迁移限量指标外,还增加了如铬、镍、砷、钡、锑、锡、锌、铜等的迁移限量指标。本文用4%乙酸浸提部分陶瓷食具,ICP-MS测定20种金属元素迁移量的结果列于表8,其中Ti、V、Cr、Mn、Co、Cu、As、Se、Mo、Cd、Sb、Tl含量均较低,测定6号白色中茶杯和10号红色小碗的浸泡液中铅含量分别为1668 μg/L和1145 μg/L,原因是前者使用含铅高的助溶剂,后者则是内壁的红釉料含有铅。另外,测定13号平底碗的浸泡液中钡的溶出量达261.7 μg/L,也应引起注意^[11]。

2008—2009年在广东潮州、湖南醴陵等陶瓷产区进行调研,采集各类陶瓷食具共60种,采用4%乙酸浸提后,ICP-MS和GFAAS分别测定铅、镉迁移量,并对样品用两种方法测定的结果进行配对t检验。经计算统计量表明,采用这两种分析方法测定60种陶瓷食具中铅、镉的迁移量差异无统计学意义^[12]。

表6 我国现行国家标准对铅、镉溶出允许限量比较(mg/L)

国标号	GB 13121—1991		GB 12651—2003 ^a			GB 8058—2003	GB 14147—1993
铅	7	5.0(扁平)	1.0(大空心)	2.0(小空心)	0.5(杯、罐)	3.0	1.0
镉	0.5	0.5(扁平)	0.25(大空心)	0.3(小空心)	0.25(杯、罐)	0.3	0.1

注:^a为非特殊装饰产品。

表7 部分国家或组织制定的有关与食品接触陶瓷制品铅、镉溶出限量指标

国家/组织	扁平器皿≤25 mm		凹形器皿≤1.1 L		凹形器皿≥1.1 L		凹形器皿≥3 L		各国相关标准、法规
	铅(mg/dm ²)	镉(mg/dm ²)	铅(mg/L)	镉(mg/L)	铅(mg/L)	镉(mg/L)	铅(mg/L)	镉(mg/L)	
美国	3 ^a	0.5 ^a	2	0.5	1	0.25	—	—	FDA 7117.06;7117.07等
加拿大	3 ^a	0.5 ^a	2	0.5	1	0.25	0.5	0.25	危险产品1999年法令
俄罗斯	1.7	0.17	5	0.5	2.5	0.25	—	—	GOST 25 185.1—95 GOST 230407—96等
巴西	0.8	0.07	1.5	0.1	1.5	0.1	1.5	0.1	18/3/9 卫生部门27号法令
墨西哥	7 ^a	0.5 ^a	5	0.5	2.5	0.25	—	—	NOM-009-SSAI—1993、NOM-010-SSAI—1993
以色列	5 ^a	0.5 ^a	3	0.3	1	0.1	—	—	SI 1003—1999
南非	1.7	0.17	5	0.5	2.5	0.25	—	—	SABS SM797: 982、SABS 1001;2000等
日本	17 ^b	1.7 ^b	5	0.5	2.5	0.25	—	—	JIS S2401;1991等
韩国	17 ^b	1.7 ^b	1	0.5	1	0.5	—	—	KSL 1204;1987
印度	0.8	0.07	2	0.5	1	0.25	—	—	IS 2825: 1995、IS 14705: 1999等
孟加拉	0.8	0.07	2	0.5	1	0.5	0.5	0.5	BDS 485—2000
泰国	1.7	0.17	5	0.5	2.5	0.25	—	—	TIS 32-2528 1985、TIS 601-2529 1986
欧盟 ^c	0.8	0.07	4	0.3	4	0.3	1.5	0.1	84/500/EEC、EN1388-1、EN1388-2;1996
ISO	0.8	0.07	2	0.5	1	0.25	0.5	0.25	ISO 6486-1; 1999、ISO 6486-2;1999

注:^a单位为mg/L;^b单位为μg/cm²;^c英国、德国、法国、西班牙、葡萄牙、意大利、瑞典、芬兰、丹麦、卢森堡、希腊、土耳其、冰岛等国对陶瓷食具的铅、镉限量指标与欧盟基本一致;—为无此数据。

表8 采用 ICP-MS 测定陶瓷餐具中各种金属的迁移量($\mu\text{g/L}$)

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
样品名称	大茶壶	汁斗	小味具	小茶杯 ^a	大碗	中茶杯	大碗 ^a	小碗	酒罐	小碗	大茶杯	茶杯	平底碗	小碗 ^b
内壁颜色	白色	浅黄色	浅黄色	白色	棕彩带 白底	白色	绿黄棕 花白底	白色	白色	红色	咖啡色	蓝色	沙拉色	红梅花 白底
产地	广东	广东	广东	广东	广东	广东	广东	湖南	湖南	湖南	湖南	湖南	湖南	湖南
²⁴ Mg	59.8	20.3	58.4	3.9	189.2	101.3	0.3	62.5	98.7	4.44	23.0	20.8	502.6	15.0
²⁷ Al	34.9	45.7	73.5	57.5	117.6	272.7	31.0	80.3	101.9	73.5	93.6	13.1	116.2	24.6
³⁹ K	19.1	15.9	35.7	19.4	42.0	186.3	16.0	42.4	46.9	21.6	26.5	11.6	101.7	28.5
⁴⁷ Ti	<0.2	<0.2	0.4	0.2	0.7	0.6	<0.2	0.4	0.6	0.3	0.9	0.2	1.1	1.3
⁵¹ V	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	2.6	1.6	1.2	0.7	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	16.9	3.2
⁵³ Cr	<0.2	<0.2	1.5	<0.2	2.4	<0.2	<0.2	0.5	0.5	0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
⁵⁵ Mn	1.5	0.2	0.8	0.3	1.6	1.5	<0.2	0.8	1.2	<0.2	0.6	1.3	2.9	0.2
⁵⁷ Fe	<10	<10	30.9	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	16.3	13.5	28.2	<10
⁵⁹ Co	<1	<1	<1	9.1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.7	3.5	<1	<1
⁶⁰ Ni	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	7.3	<1
⁶⁵ Cu	0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	1.3	<0.2	0.2	<0.2	0.3	3.2	0.7	1.2	0.2
⁶⁶ Zn	<2	33.3	824.4	9.7	347.8	88.4	25.9	312.3	531.4	443.9	76.5	56.1	31.5	2.1
⁷⁵ As	<0.2	0.2	1.2	0.3	0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.2	0.3	0.3	11.2	<0.2
⁸² Se	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
⁹⁵ Mo	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
¹¹¹ Cd	<1	<1	2.4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.2	18.0	<1	<1	<1
¹²¹ Sb	1.1	1.1	3.2	1.4	1.2	1.0	1.2	<0.5	<0.5	<0.5	1.3	1.3	2.1	1.6
¹³⁷ Ba	<1	4.1	<1	3.2	1.0	3.3	1.2	28.3	40.3	<1	66.1	3.6	261.7	16.1
²⁰⁵ Tl	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
²⁰⁸ Pb	<1	1.2	<1	8.4	2.9	1668	1.5	18.3	30.4	1145	1.2	<1	1.2	<1

注:^a釉中彩产品;^b釉下彩产品。

3 讨论

3.1 陶瓷食具相关限量标准

铅和镉都属于具有蓄积性的毒物,其安全摄入量一直受到世界各国的关注。联合国粮农组织和世界卫生组织(FAO/WHO)建议人群铅和镉的暂定每周摄入量(PTWI)分别为25和7 $\mu\text{g/kg}$;2009年3月,欧洲食品安全局下调镉的PTWI值为2.5 $\mu\text{g/kg}$ 。我国现行的陶瓷食具标准除GB 13121—1991《陶瓷食具容器卫生标准》外,还有GB 12651—2003《与食物接触的陶瓷制品的铅、镉溶出量允许极限》;GB 8058—2003《陶瓷烹调器铅、镉溶出量允许极限和检测方法》;GB 14147—1993《陶瓷包装容器铅、镉溶出量允许极限》等,这些国家标准对陶瓷食具中铅、镉迁移限量指标有所不同,详见表6。国际上有关与食品接触日用陶瓷制品铅、镉迁移限量指标详见表7。GB 13121—1991《陶瓷制食具容器卫生标准》在修订过程中应参考国内外相关标准和规定,对陶瓷食具适当分类并相应下调部分限量指标^[13-19]。

3.2 GB/T 5009.62的修订

现行GB/T 5009中有关食品包装材料安全性试验检测金属污染物的迁移量是采用4%乙酸模拟酸性食品进行浸泡。我国的陶瓷食具标准规定铅、镉溶出限量指标均采用 mg/L 为计量单位。在2008年12月召开的新修订食品包装材料相关标准技术

审查会上提出将计量单位由 mg/L 改为 mg/dm^2 ^[20]。然而,陶瓷食具容器形状多样,型体复杂,部分产品的外表面积与内壁面积往往相差较大,全部采用测算浸泡面积的方法在操作上存在不少困难。目前,国外采用 mg/dm^2 或 $\mu\text{g/cm}^2$ 计算的相关标准仅限于扁平器皿,除此之外基本采用 mg/L ,特别是深型容器,只要求注满浸泡液后检测。本文建议在新修订的GB 13121中仍主要采用 mg/L ,并参考国内外相关标准,按GB 12651—2003《与食物接触的陶瓷制品铅、镉溶出量允许极限》中规定的术语和定义,以产品容量分类制定相应限量指标。

GB/T 5009.62—2003《陶瓷制食具容器卫生标准的分析方法》规定采用火焰原子吸收光谱法和双硫脲比色法测定陶瓷食具容器的铅、镉迁移量,其中双硫脲比色法测定铅、镉是按GB 13121—1991《陶瓷制食具容器卫生标准》限量指标铅为7 mg/L 和镉为0.5 mg/L 而定的单点比色法,但现行国家标准GB/T 3534—2002《日用陶瓷器铅、镉溶出量测定方法》和GB 8058—2003《陶瓷烹调器铅、镉溶出量允许极限和检测方法》只规定了原子吸收光谱法,国际标准化组织标准(ISO 6486—1:1999)、美国食品药品监督管理局标准(ASTM C738—94)和美国加利福尼亚州标准(65—1993)也规定只采用原子吸收光谱法测定日用陶瓷铅、镉迁移量,以上标准分析

方法均不采用双硫脲比色法^[21-23]。GB/T 5009.62 于1985年发布实施后20余年来基本未作修改,而双硫脲单点比色法已不属于现代痕量分析方法。目前正在修订的GB 13121—1991《陶瓷制食具容器卫生标准》铅、镉限量指标有下调趋势,该比色法在准确度和精密度等技术评价指标上难以达到要求。由于GB/T 5009.62 修订后应与国内外现行标准接轨并具有先进性,因此建议在最新修订的GB/T 5009.62 中删除双硫脲比色法。

GB/T 5009.62—2003《陶瓷制食具容器卫生标准的分析方法》未陈述各分析方法的检出限(LOD)或定量限(LOQ),国际化学和应用化学联合会规定检出限和定量限分别为空白测量值的3倍和10倍标准差相对应的浓度值。检出限是判断被分析物是否存在的含量水平,定量限是按照规定的精密度(如 $RSD \leq 10\% \sim 20\%$)能够对被分析物量化的含量水平。本研究建议在最新修订的GB/T 5009.62 中增加各分析方法的定量限。

本文提出增加石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)和电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)作为标准分析方法,并参考美国公职分析化学师协会(AOAC)有关食品分析方法的确定规则,对ICP-MS和GFAAS的选择性、线性范围、检出限、定量限、精密度、准确度等进行方法确证实验和技术总结。采用GFAAS测定陶瓷食具中铅、镉迁移量已列入AOAC分析方法中^[24]。与GFAAS相比较,ICP-MS不仅线性范围宽、灵敏度高、准确度好,而且能同时测定各种金属的含量,在短时间内能取得大量的分析数据。本研究提出将ICP-MS列入最新修订的GB/T 5009.62 中,如能采纳,这也是首次将ICP-MS列入GB/T 5009《食品卫生检验方法 理化部分》之中。

参考文献

- [1] 顾振华. 中国食品包装材料卫生监管及与美国、欧盟的比较[J]. 中国食品卫生杂志, 2007, 19(5): 418-421.
- [2] SHEETS R W. Acid extraction of lead and cadmium from newly-purchased ceramic and melamine dinnerware[J]. Science Total Environment, 1999, 234(1-3): 233-237.
- [3] 王竹天, 兰真, 鲁杰, 等. GB/T 5009—2003《食品卫生检验方法》理化部分简介[J]. 中国食品卫生杂志, 2005, 17(3): 193-211.
- [4] LYNCH R, EILLEDGE B, PETER C. An assessment of lead leach ability from lead-glazed ceramic cooking vessels [J]. Environment Health, 2008, 70(9): 36-40.
- [5] CANDELA S, FERRI F, OLMI M. Lead exposure in the ceramic tile industry: time trends and current exposure levels[J]. Ann Ist Super Sanita, 1998, 34(1): 137-143.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [7] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.156—2003 食品包装材料及其制品的浸泡试验方法通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [8] MEHRORANG G, ARDESHIR S. A cloud point extraction procedure for preconcentration/flame atomic absorption spectrometric determination of silver, zinc, and lead at aubtrace levels in environmental samples[J]. AOAC Int, 2009, 92(3): 907-913.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 22290—2008 茶叶中稀土元素的测定电感耦合等离子质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [10] ANTLER M, MAKWELL E J, DUFORD D A, et al. Online standard additions Calibration of transient signals for inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Analy Chem, 2007(79): 688-694.
- [11] LI Bao-ping, GMEIG A, ZHAO Jian-xin, et al. ICP-MS trace element analysis of song dynasty porcelains from Ding, Jiexiu and Guanta; kilns, north China[J]. J Archacolog Sci, 2005(32): 251-259.
- [12] 马斌荣. 医学统计学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2004: 35-48.
- [13] 黄志强. 对输美日用陶瓷中铅、镉含量关键控制点的选择和监控[J]. 中国国境卫生检疫杂志, 2002, 25(1): 47-49.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 10811—2002 釉下(中)彩日用瓷器[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [15] 中华人民共和国轻工部. GB/T 10813.4—1989 青瓷器系列标准 食用青瓷包装容器[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [16] 中华人民共和国国家经济贸易委员会. QB/T 2579—2002 普通陶器烹调器[S]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.
- [17] 中华人民共和国国家经济贸易委员会. QB/T 2580—2002 精细陶器烹调器[S]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 10815—2002 日用精瓷器[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [19] American Society for Testing and Materials. Standard test method for lead and cadmium extracted from glazed ceramic surface . Method C 738[J]. JADAC, 1973(56): 483-484.
- [20] 卫生部食品卫生标准专业委员会食品容器包装材料国家标准技术审查会会议纪要[C]. 长春: 2008. 12.
- [21] ISO 6486—1: 1999 Ceramic ware. glass - ceramic ware and glass dinner ware in contact with food - Release of lead and cadmium Part 1 Test Method[S].
- [22] ASTM C738—94 standard test method for lead and cadmium extracted from glazed ceramic surfaces. ASTM International 2006 [S].
- [23] US California proposition 65. The safe drinking water and toxic enforcement act of 1993[S].
- [24] AOAC Official Method 999.17: Lead and cadmium extracted from ceramic foodware-graphite furnace atomic absorption spectrometric (GFAAS) method first action 1999[S].