

论著

接触食品的铝及铝合金制品中有害金属迁移规律的研究

梅炼,邓金伟,谢永萍,陈伟萍

(国家包装产品质量监督检验中心,广东广州 510110)

摘要:目的 对食品加工设备中与食品接触的铝及铝合金制品中锌、铅、镉、砷、铬、镍、锰7种元素的迁移规律进行研究。方法 在流通领域进行抽样,设定不同浸泡条件,参照GB/T 5009.72—2003《铝制食具容器卫生标准的分析方法》进行分析。结果 发现迁移条件对迁移量的影响与元素的类别有关,在相同条件下,元素不同其迁移量的变化也不同;锌、铬、镍、锰4种元素在高温的条件下较易发生迁移(尤其是锌),并且均表现出在高温环境中时间越长迁移量越高的趋势。结论 不同元素受迁移条件的影响不同,在高温条件下较易发生迁移,建议不要将铝及铝合金制品长时间放置于高温环境中使用,以降低各元素发生迁移的风险。

关键词:食品接触材料;铝合金;铝制品;食品污染物;金属;锌;铬;镍;锰;迁移

中图分类号:R155;O657.63 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2016)03-0287-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2016.03.002

Research on migration of harmful substances from food contact aluminum and aluminum alloys

MEI Lian, DENG Jin-wei, XIE Yong-ping, CHEN Wei-ping

(National Package Product Quality Supervision and Testing Center, Guangdong Guangzhou 510110, China)

Abstract: Objective To study the migration of zinc, lead, cadmium, arsenic, chromium, nickel and manganese from food contact aluminum and aluminum alloys in food processing equipment. **Methods** Samples were collected from the markets, and migration was conducted by different soaking conditions, then analyzed according to GB/T 5009.72-2003 *Method for Analysis of Hygienic Standard of Aluminum-Wares for Food Contact*. **Results** The influences of migration conditions were depended on the elements. Different elements had different migration in the same condition, zinc, chromium, nickel and manganese tended to migrate under high temperature, especially for the zinc, and the migration increased along with the soaking time. **Conclusion** Different elements had different characteristics, it was easier for them to migrate under the condition of high temperature. It suggested that aluminum and aluminum alloys products shouldn't be put at high temperature for a long time in order to avoid the risk of elements migration.

Key words: Food contact materials; aluminum alloys; aluminum products; food contaminants; metal; zinc; chromium; nickel; manganese; migration

铝是强度低、塑性好的金属,广泛应用于多种领域,在其应用上,除纯铝外,更多的是以铝合金的形式,所谓铝合金,是指在铝中加入铜、镁、锌、硅、锰等合金元素,铝合金比纯铝的强度更高、综合性能更好,适宜作各种加工材料或铸造零件。铝及铝合金制品也被应用于食品加工设备中与食品接触的部件上。由于原材料或工艺上某些原因,可能造成这些金属部件中有害元素在与食品接触时迁移到食品,从而对食品安全构成潜在的威胁。

目前我国对食品接触材料中铝及铝合金制品

的相关标准有GB 11333—1989《铝制食具容器卫生标准》^[1]、GB 13623—2003《铝压力锅安全及性能要求》^[2]、QB/T 1921—1993《铝背水壶》^[3]、QB/T 1957—1994《铝锅》^[4]、QB/T 2421—1998《铝及铝合金不粘锅》^[5]等,在这些产品标准中对铝制品化学指标的要求都是按GB 11333—1989中的要求进行,在该标准中主要是对锌、铅、镉、砷4种元素进行检测,相应的检验方法标准为GB/T 5009.72—2003《铝制食具容器卫生标准的分析方法》^[6]。除了卫生标准以外,有GB/T 3190—2008《变形铝及铝合金化学成分》^[7]对铝及铝合金的化学成分提出了要求。然而,目前对于食品加工设备中与食品接触的铝及铝合金制品并没有明确的标准。欧盟、德国、日本、韩国、意大利、法国、美国等国家对金属类食品接触材料主要是对金属(铅、铬、镉、镍等)的溶出

收稿日期:2016-01-13

作者简介:梅炼 男 硕士生 研究方向为质量检测

E-mail:lianm168@163.com

通信作者:谢永萍 女 质量工程师 研究方向为食品接触材料中
有毒有害物质的检测 E-mail:yongpxie2008@foxmail.com

量作出了相关规定^[8-9]。

本文对食品加工设备中与食品接触的铝及铝合金制品中锌、铅、镉、砷、铬、镍、锰7种元素,在不同温度下的迁移情况进行研究,试图摸索食品加工设备中与食品接触的铝及铝合金制品有害物质的迁移规律,为以后的研究提供数据支持,同样也希望能找出风险点。

1 材料与方法

1.1 样品来源

在流通领域和使用领域,购买了6批次食品加工设备中与食品接触的铝及铝合金制品,主要产品类型有铝模具4批次,铝盘及铝合金烤盘各1批次。

1.2 检测方法

本次对锌、铅、镉、砷、铬、镍、锰7种元素进行迁移测定,用4%乙酸按表1的浸泡条件迁移后,参照GB/T 5009.72—2003和GB/T 20975.25—2008《铝及铝合金化学分析方法 第25部分:电感耦合等离子体原子发射光谱法》^[10]进行测定。

表1 用4%乙酸浸泡的温度和时间

Talbe 1 Condition of temperature and time in 4% acetic acid soaking

温度条件	放置时间/h						
	0.5	1	2	4	6	24	48
室温	0.5	1	2	4	6	24	48
40℃	0.5	1	2	4	6	24	48
80℃	0.5	1	2	4	6	24	48
煮沸0.5 h,再室温放置	0.5	1	2	4	6	24	48
煮沸1 h,再室温放置	0.5	1	2	4	6	24	48

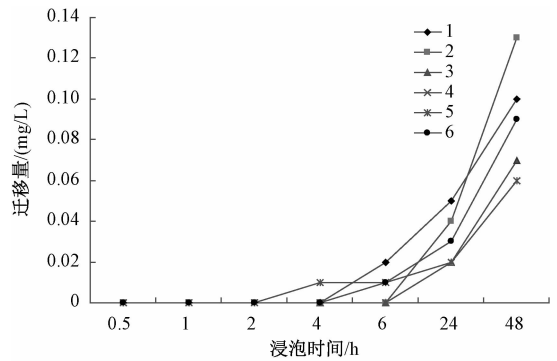
2 结果

2.1 铅、砷、镉、铬的迁移情况

所购买的样品中,铅、砷、镉3种元素在所设定的条件下,迁移量均<0.01 mg/L。铬在不同条件下迁移的情况有所不同,室温以及40℃的条件下,不同的浸泡时间(0.5~48 h)迁移量均<0.01 mg/L;在80℃的浸泡条件中,随着浸泡时间的增加,迁移量也有所不同,当浸泡4 h时开始有检出,随着时间的增加,迁移量有明显的上升趋势,具体见图1。而通过先煮沸再放置的情况,从表2中可以看出,先煮沸0.5、1 h后再放置,虽然有个别批次的样品稍微有变化,但变化不明显。

2.2 镍的迁移情况

镍在不同条件下迁移的情况有所不同,室温以及40℃条件下,不同的浸泡时间(0.5~48 h)迁移量均<0.01 mg/L;在80℃的浸泡条件中,随着浸泡时间的增加,迁移量也有所变化,当浸泡6 h时开始有检出,随着时间的增加,迁移量有明显的上升趋



注:编号1~6为样品批次

图1 80℃条件下不同浸泡时间铬的迁移情况

Figure 1 Migration of Cr in 80℃ under the different soaking time

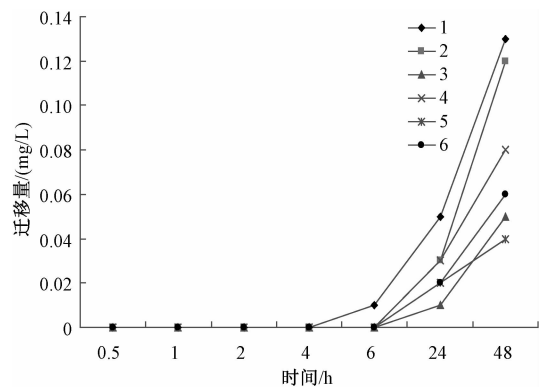
表2 先煮沸再放置的试验条件下铬在不同放置时间的迁移情况(mg/L)

Table 2 Migration of Cr under the different soaking time after been boiled

样品	煮沸 0.5 h						
	0.5 h	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h	48 h
1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01
2	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
5	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
6	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

样品	煮沸 1 h						
	0.5 h	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h	48 h
1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01
2	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01
3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
5	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
6	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

势,具体见图2。而通过先煮沸再放置的情况,先煮沸0.5、1 h后再放置,仅有1批次的样品稍微有变化,但变化不明显。



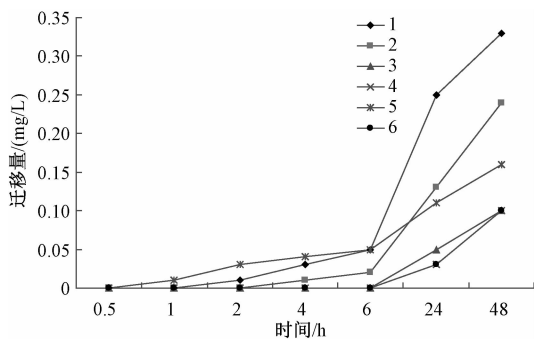
注:编号1~6为样品批次

图2 80℃条件下不同浸泡时间镍的迁移情况

Figure 2 Migration of Ni in 80℃ under the different soaking time

2.3 锰的迁移情况

锰在不同条件下迁移的情况有所不同,室温以及 40 ℃ 条件下,不同的浸泡时间(0.5 ~ 48 h)迁移量均 < 0.01 mg/L;在 80 ℃ 的浸泡条件中,随着浸泡时间的增加,迁移量也有所变化,当浸泡 1 h 时开始有检出,随着时间的增加,迁移量有明显的上升趋势,具体见图 3。而通过先煮沸 0.5、1 h 再放置的情况,同样煮沸时间不管放置多长时间均没有明显的区别,但煮沸 1 h 与煮沸 0.5 h 的相比,在同样的放置时间上,大体上呈现了前者比后者的迁移量高,因此,煮沸越久,锰迁移的可能性越大,见表 3。



注:编号 1~6 为样品批次;4 与 5 重合

图 3 80 ℃ 条件下不同浸泡时间锰的迁移情况

Figure 3 Migration of Mn in 80 ℃ under the different soaking time

表 3 先煮沸再放置的试验条件下锰在不同放置时间的迁移情况 (mg/L)

Table 3 Migration of Mn under the different soaking time after been boiled

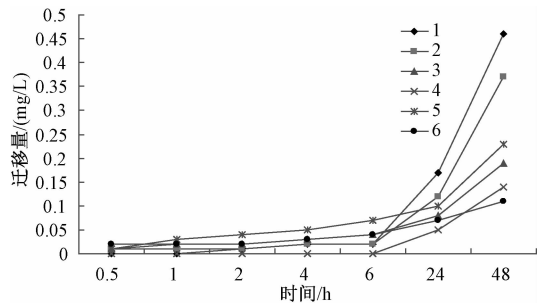
样品	煮沸 0.5 h						
	0.5 h	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h	48 h
1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
2	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02
3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
5	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
6	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

样品	煮沸 1 h						
	0.5 h	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h	48 h
1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
2	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04
3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
4	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
5	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
6	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

2.4 锌的迁移情况

锌在不同条件下迁移的情况比其他元素更为活泼。室温浸泡 48 h 的条件下有两批次的样品出现迁移(0.01 mg/L);40 ℃ 浸泡 48 h 的条件下有 3 批次的样品出现迁移,并且相同批次的样品比室温条件下的迁移量高了 1 倍;与其他元素一样,在 80 ℃ 的浸泡条件中变化最大,并且当 0.5 h 时开始有检

出,随着时间的增加,迁移量有明显的上升趋势,具体见图 4。而通过先煮沸 0.5、1 h 再放置的情况,同样煮沸时间不管放置多长时间均没有明显的区别,但是煮沸越久的,锌迁移的可能性越大,见表 4。



注:编号 1~6 为样品批次

图 4 80 ℃ 条件下不同浸泡时间锌的迁移情况

Figure 4 Migration of Zn in 80 ℃ under the different soaking time

表 4 先煮沸再放置的试验条件下锌在不同放置时间的迁移情况 (mg/L)

Table 4 Migration of Zn in 80 ℃ under the different soaking time after been boiled

样品	煮沸 0.5 h						
	0.5 h	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h	48 h
1	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
2	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
3	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
5	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03
6	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03

样品	煮沸 1 h						
	0.5 h	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h	48 h
1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03
2	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
3	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01
5	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05
6	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03

3 小结

现行铝制品的卫生标准 GB 11333—1989《铝制食具容器卫生标准》,标准中仅规定了锌、铅、镉、砷在煮沸 0.5 h、再放置 24 h 的浸泡条件下的迁移限量,本次试验的结果若与该标准的要求进行比较,检测结果均满足该标准的要求。从本次检测的结果来看,迁移条件对迁移量的影响与元素的类别有关,在相同条件下,元素不同其迁移量的变化也不同。从煮沸时间与放置时间对迁移量的影响来看,前者大于后者。食品加工设备中与食品接触的铝及铝合金制品中锌、铬、镍、锰 4 种元素在高温的条件下比较容易迁移出来,尤其是锌,并且均表现出“在高温环境中的时间越长,迁移量越高”的趋势。

在本次抽检的样品中有烤盘产品,相信烤箱中的温度要比试验用的温度(80℃)高很多,若按照迁移的趋势来推断的话,更高温度下,烤盘迁移出有害元素的可能性更大。因此诸如烤盘之类的产品在高温条件下使用将存在一定的风险。建议不要将铝及铝合金制品长时间放置于高温环境中使用,以避免各元素迁移至食品中的风险。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. GB 11333—1989 铝制食具容器卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,1989.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB 13623—2003 铝压力锅安全及性能要求[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [3] 中华人民共和国轻工业部. QB/T 1921—1993 铝背水壶[S]. 北京:中国轻工业出版社,1993.

- [4] 中华人民共和国轻工业部. QB/T 1957—1994 铝锅[S]. 北京:中国轻工业出版社,1994.
- [5] 中华人民共和国轻工业部. QB/T 2421—1998 铝及铝合金不粘锅[S]. 北京:中国轻工业出版社,1998.
- [6] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.72—2003 铝制食具容器卫生标准的分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [7] 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 3190—2008 变形铝及铝合金化学成分[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [8] 胡加文,李天宝,王春利,等. 金属类食品接触材料和制品的安全性研究进展与相关法规[J]. 轻工科技,2014(2):33-37.
- [9] 朱丽萍,卢明,何渊井. 国内市场食品接触金属制品的质量安全状况分析[J]. 轻工标准与质量,2013(6):37-38,40.
- [10] 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 20975.25—2008 铝及铝合金化学分析方法 第25部分:电感耦合等离子体原子发射光谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

· 公告 ·

国家卫生计生委办公厅关于2015年全国食物中毒事件情况的通报

国卫办应急发[2016]5号

各省、自治区、直辖市卫生计生委,新疆生产建设兵团卫生局,疾控中心、监督中心:

2015年,我委通过突发公共卫生事件管理信息系统共收到28个省(自治区、直辖市)食物中毒类突发公共卫生事件(以下简称食物中毒事件)报告169起,中毒5926人,死亡121人。与2014年相比,报告起数、中毒人数和死亡人数分别增加5.6%、4.8%和10.0%。2015年无重大食物中毒事件报告。报告食物中毒较大事件76起,中毒676人,死亡121人;一般事件93起,中毒5250人。现将有关情况汇总如下:

一、2015年食物中毒事件报告情况

(一)报告月度分布情况。

月份	报告起数	中毒人数	死亡人数
1月	14	636	3
2月	3	115	2
3月	11	605	8
4月	7	282	3
5月	20	951	7
6月	14	520	10
7月	14	401	12
8月	34	700	40
9月	26	649	24
10月	14	547	7
11月	4	235	0
12月	8	285	5
合计	169	5926	121

第三季度(7—9月)食物中毒事件报告起数和死亡人数最多,分别占全年食物中毒事件总报告起数和总死亡人数的43.8%和62.8%。8月份食物中毒事件报告起数和死亡人数最多,分别占全年食物中毒事件总报告起数和总死亡人数的20.1%和33.1%。第二季度(4—6月)食物中毒人数最多,占全年食物中毒总人数的29.6%。5月份食物中毒人数最多,占全年食物中毒总人数的16.0%。

(二)中毒事件原因分类情况。

中毒原因	报告起数	中毒人数	死亡人数
微生物性	57	3181	8
化学性	23	597	22
有毒动植物及毒蘑菇	68	1045	89
不明原因或尚未查明原因	21	1103	2
合计	169	5926	121

而肖贵勇等^[6]介绍北京市丰台区居民膳食中镉暴露量贡献率高的食物是蔬菜及其制品、谷物及其制品和食用菌及其制品。这与位于沿海地区的连云港市居民膳食中镉暴露主要食物来源为贝类的结论不一致,说明内陆地区和沿海地区居民膳食中镉暴露的主要食物来源有差别。

此次研究提示连云港海域约18%的贝类镉含量超标,个别贝类镉含量达到9.50 mg/kg,超过标准3.75倍,应该加强食用贝类较多的个体镉摄入量和镉危害的监测。建议该地区居民食用贝类食品应当控制数量,不宜过多食用贝类,预防镉危害的发生^[7-8]。

参考文献

[1] 翟苗苗,尚琪.环境镉暴露对人群健康损伤的研究进展[J].

卫生研究,2007,36(2):225-257.

[2] 国家食品安全风险评估专家委员会.食品安全风险评估报告撰写指南[EB/OL].(2010-11)[2014-07-29].http://www.chinafoodsafety.net/.

[3] IPCS. Summary of evaluations performed by the joint FAO/WHO expert committee on food additives: cadmium [R]. Rome: JECFA,2006.

[4] 苏婧怡,贝类中重金属镉的风险评估[D].青岛:中国海洋大学,2011.

[5] 曾艳艺,赖子尼,许玉艳. JECFA对食品中镉的风险评估研究进展[J].中国渔业质量与标准,2013,3(2):11-17.

[6] 肖贵勇,王佳佳,安军静,等.北京市丰台区居民主要膳食镉暴露评估[J].中国食品卫生杂志,2014,26(1):88-91.

[7] 刘群芳.从镉污染分析环境安全保护管理策略[J].南华大学学报:社会科学版,2013,14(3):65-67.

[8] 李学鹏,段青源,励建荣.我国贝类产品中重金属镉的危害及污染分析[J].食品科学,2010,31(17):457-461.

(上接第290页)

微生物性食物中毒人数最多,占全年食物中毒总人数的53.7%。有毒动植物及毒蘑菇引起的食物中毒事件报告起数和死亡人数最多,分别占全年食物中毒事件总报告起数和总死亡人数的40.2%和73.6%。

与2014年相比,微生物性食物中毒事件的报告起数和中毒人数分别减少16.2%和17.0%,死亡人数减少3人;化学性食物中毒事件的报告起数、中毒人数和死亡人数分别增加64.3%、151.9%和37.5%;有毒动植物及毒蘑菇食物中毒事件报告起数、中毒人数和死亡人数分别增加11.5%、34.0%和15.6%;不明原因或尚未查明原因的食物中毒事件的报告起数和中毒人数分别增加23.5%和36.3%,死亡人数减少4人。

(三)中毒事件场所分类情况。

中毒场所	报告起数	中毒人数	死亡人数
集体食堂	44	2 522	2
家庭	79	1 301	103
饮食服务单位	29	1510	4
其他场所	17	593	12
合计	169	5 926	121

发生在家庭的食物中毒事件报告起数和死亡人数最多,分别占全年食物中毒事件总报告起数和总死亡人数的46.7%和85.1%;发生在集体食堂的食物中毒人数最多,占全年食物中毒总人数的42.6%。

与2014年相比,发生在集体食堂的食物中毒事件的报告起数和中毒人数分别增加29.4%和17.9%;发生在家庭的食物中毒事件报告起数和中毒人数分别减少2.5%和14.7%,死亡人数增加9.6%;发生在饮食服务单位的食物中毒事件报告起数和中毒人数分别减少3.3%和2.1%,死亡人数增加2人;发生在其他场所的食物中毒事件报告起数增加2起,中毒人数增加31.5%,死亡人数与2014年持平。

(四)学生食物中毒事件情况。

中毒原因	报告起数	中毒人数	死亡人数
微生物性	17	1 019	0
化学性	1	21	1
有毒动植物及毒蘑菇	8	402	0
不明原因或尚未查明原因	5	259	0
合计	31	1 701	1

2015年学生食物中毒事件的报告起数、中毒人数和死亡人数分别占全年食物中毒事件总报告起数、总中毒人数和总死亡人数的18.3%、28.7%和0.8%,其中,27起中毒事件发生在集体食堂,中毒1 605人,无死亡。与2014年相比,学生食物中毒事件的报告起数和中毒人数分别减少13.9%和22.0%,死亡人数减少3人。

二、食物中毒事件原因分析

(一)食物中毒事件原因分析。2015年微生物性食物中毒事件的中毒人数最多,主要致病因子为沙门氏菌、副溶血性弧菌、蜡样芽胞杆菌、金黄色葡萄球菌及其肠毒素、致泻性大肠埃希氏菌、肉毒毒素等。有毒动植物及毒蘑菇引起的食物中毒事件报告起数和死亡人数最多,病死率最高,是食物中毒事件的主要死亡原因,主要致病因子为毒蘑菇、未煮熟四季豆、乌头、钩吻、野生蜂蜜等,其中,毒蘑菇食物中毒事件占该类食物

(下转第408页)