

纸质食品接触材料中重金属铅的激光诱导击穿光谱快速测定

王满苹¹, 胡建东², 王顺², 马刘正², 孙海峰², 王志安¹, 刘帅帅¹, 郭勇¹

(1. 安阳学院航空工程学院, 河南安阳 455000; 2. 河南农业大学机电工程学院, 河南郑州 450002)

摘要 [目的] 建立快速测定纸质食品接触材料中重金属铅的激光诱导击穿光谱的方法。[方法] 制备了纯的硝酸铅样品、不同铅含量的硝酸铅样品、纸杯样品以及纸质食品袋, 利用激光诱导击穿光谱技术对样品进行了检测, 得到了激光诱导击穿光谱, 对光谱数据进行分析, 选取 Pb 原子谱线 405.78 nm 为特征谱线。[结果] 采用不同铅含量的硝酸铅样品的谱线强度和铅含量建立定标曲线, 决定系数为 0.996, 用不同铅含量的纸杯样品对测试结果进行验证, 平均相对标准偏差为 2.93%, 用该方法检测 8 种不同的食品包装袋, 得到激光诱导击穿光谱。[结论] 激光诱导击穿光谱方法可以应用于纸质食品接触材料中重金属铅含量的检测。

关键词 激光诱导击穿光谱; 纸质食品接触材料; 重金属

中图分类号 TS206.4 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2018)19-0179-05

Rapid Determination of Heavy Metals Pb in Paper-based Food Contact Material by Laser-induced Breakdown Spectroscopy

WANG Man-ping¹, HU Jian-dong², WANG Shun² et al (1. College of Aviation Engineering, Anyang University, Anyang, Henan 455000; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Henan Agricultural University, Zhengzhou, Henan 450002)

Abstract [Objective] The research aimed to establish a method for rapid determination of heavy metal Pb in paper-based food contact material by laser-induced breakdown spectroscopy. [Method] Pure lead nitrate samples, lead nitrate samples with different Pb contents, dixie cup samples and paper food bags were prepared. Samples were detected by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), LIBS spectra has been obtained. The spectral data was analyzed. The LIBS emission lines for the determination of Pb in paper-based food contact material was 405.78 nm. [Result] The Calibration curve was established by the LIBS spectra intensity and the concentrations of Pb in lead nitrate samples. The correlation coefficient was 0.996. The results were verified by the dixie cup samples with different lead contents, and the average relative standard deviation was 2.93%. Eight different kinds of paper food bags were detected by this method, and LIBS spectra was obtained. [Conclusion] LIBS can be applied to the determination of heavy metals Pb in paper-based food contact material.

Key words Laser-induced breakdown spectroscopy; Paper-based food contact material; Heavy metals

随着人民生活节奏的加快, 纸质食品接触材料在日常生活中被广泛使用, 但是纸质食品接触材料存在很大的安全隐患。据文献报道, 我国纸质食品接触材料安全状况主要表现在由于油墨等的使用造成的产品有异味、使用荧光增白剂、定量不合格、纸浆模塑餐具蒸发残渣超标、渗油渗水、脱色试验不合格、微生物超标等^[1], 其中油墨和荧光增白剂的使用也会造成一定的安全隐患。纸质食品接触材料的原料主要是纸, 一些厂家为了偷工减料、降低成本, 会使用废纸或者书本、报纸等, 如果长期使用这样的纸质食品接触材料, 人的身体必然会受到一定的危害^[2]。为了美观, 一些生产厂家会在纸质食品接触材料上印上一些图案或信息, 这些油墨中有害溶剂苯、甲苯和重金属如汞(Hg)、铅(Pb)、砷(As)等对人体存在非常大的危害。其中人的消化系统, 特别是肝、肾受 Pb 的危害较大, 而且 Pb 有致突变作用, 长期食用 Pb 含量高的食品, 细胞癌变的危险性增加。Pb 能使血红素的合成发生变化, 进而改变红细胞, 导致贫血; 中枢神经系统也会受到 Pb 的影响, 常见的忧郁脑疾病或者忧郁麻痹症就是 Pb 引起的。而且, Pb 污染也会影响人体的其他生理系统, 如泌尿系统、肠道系统、心血管系统、生殖系统、内分泌系统和关节等^[3]。因此, 灵敏快速地检测 Pb 的含量, 对有效控制 Pb 污染、避免危害人类健康具有重大意义。

当前, 我国在纸质食品接触材料方面还没有深入的研

究, 依旧采用原始的食品检测方法对纸质食品接触材料进行安全性检测。国标 GB 5009.12—2017《食品安全国家标准食品中铅的测定》给出了石墨炉原子吸收光谱法(GF-AAS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、火焰原子吸收光谱法(FAAS)、二硫脲比色法 4 种总铅的测试方法。但是食品与纸质品在材质、结构、性能、用途等方面存在很大的不同, 因此用食品检测方法检测纸质食品接触材料存在很多缺点。黄杰等^[4-5]利用乙酸萃取-ICP-MS 对纸质食品接触材料中重金属的溶出量进行了检测, 利用 ICP-MS 和 FAAS 测定的纸杯样品中 Pb 分别是 4.62、4.44 mg/kg。禄春强等^[6]采用 ICP-MS 的方法对食品包装用纸中 9 种重金属元素进行了检测, 其中重金属 Pb 的检出限为 0.05 mg/kg。这些方法都需要对样品进行复杂的前处理, 样品制备过程繁琐, 耗费时间长。该研究旨在建立一种简便、快速、准确的检测方法检测纸质食品接触材料中 Pb, 为提高纸质食品接触材料生产质量提供帮助, 为保障人类身体健康做贡献。

1 材料与方法

1.1 样品制备

1.1.1 制备纯的硝酸铅样品。取 10 g 分析纯的硝酸铅粉末进行压片, 压力为 12 MPa, 样品半径为 15 mm, 厚度为 5 mm。

1.1.2 制备不同含量的硝酸铅样品圆片。准备 6 个器皿, 分别编号为 1~6, 分别将不同配比的硝酸铅和葡萄糖混合均匀, 制备梯度含量的硝酸铅样品(压力为 12 MPa, 样品半径为 15 mm, 厚度为 5 mm)。1~6 号样品圆片中 Pb 含量分别为 312.5、156.3、125.0、78.1、62.5、41.6 mg/g。

1.1.3 制备不同硝酸铅含量的纸杯样品。采用自河南农业

大学附近一超市购买的一次性纸杯,裁剪成长4 cm、宽2 cm的长方形纸片,将长方形纸片在不同浓度的硝酸铅溶液中浸泡48 h后取出,然后在50℃温度下烘干。为了得到纸杯样品中Pb的标准浓度,试验采用FAAS进行检测,得到纸杯样



图1 纸质食品袋

Fig. 1 Paper food bags

1.2 激光诱导击穿光谱 (LIBS) 检测机理 LIBS 检测样品中Pb的基本原理是激光器产生的高能脉冲,到达样品表面,样品中的金属原子或离子在高能脉冲强激光的作用下吸收能量而被激发,处在较低能级 E_i 的原子或离子被激发至较高能级 E_k ,在激发态的原子或离子非常不稳定,以一定的机率跃迁到基态或者能量较低的能级,在跃迁过程中,能量以光子辐射的形式释放出来^[7-10]。

在该研究中根据检测样品中Pb的谱线强度来得到Pb的含量。由经验公式得到元素的谱线强度 I_{mm} 和元素浓度 C 之间的关系:

$$I_{\text{mm}} = aC^b \quad (1)$$

由于式(1)是赛伯(Scherbe)和罗马金(Lomakin)先后提出的,所以称为赛伯-罗马金公式。其中 I_{mm} 是元素的谱线强度; C 是元素的浓度; a 是常数,与样品受激过程及样品组成有关; b 是自吸收系数,与光源特性、样品所含未知元素的含量及元素谱线性质等有关。因为在实际的试验过程中,被测元素的含量较小,其特征谱线的自吸收现象可以忽略,所以 $b \approx 1$,可得出谱线强度正比于对应元素的含量,即

$$I_{\text{mm}} = aC \quad (2)$$

通过对已知元素浓度的标准样品进行定标分析能够得到参数 a 的值,因此可以利用元素谱线强度来得到元素的浓度。

1.3 试验装置 该研究所搭建的实验平台由调Q纳秒级Nd:YAG激光器(Big Sky)、七通道光纤光谱仪LIBS2500 plus-7、计算机、会聚透镜和反射镜组成。搭建好的实验平台如图2所示。

在该实验平台中,激光器由脉冲延迟器触发产生激光,

品中Pb的含量分别为508.4、415.2、291.6、197.1、140.1、52.5、26.0、5.4 mg/g,并将上述样品标记为7~14号。

1.1.4 纸质食品袋。在淘宝上购买了8种不同的食品包装袋(图1),分别标号15~22号。

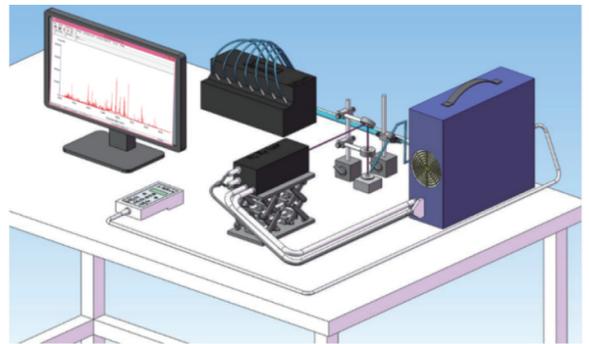


图2 实验平台示意

Fig. 2 Schematic diagram of experimental platform

反射镜将激光由水平发射变为垂直发射,激光经过一个焦距为300 mm的会聚透镜聚焦后到达样品表面,样品表面被激发产生激光等离子体,激光等离子体光谱经光纤探测器传输到7通道光纤光谱仪,光谱仪收集的LIBS光谱信号通过数据线传输到计算机中,通过OOILIBSplus光谱分析软件(Ocean Optics, USA)显示存储。

经过大量的试验和研究发现,在大气环境下进行纸质包装材料中Pb检测的最佳参数是激光波长为1 064 nm,单脉冲激光输出能量为160 mJ,脉冲宽度8 ns,重复频率15 Hz,延迟时间1 μs,积分时间2 ms。

2 结果与分析

2.1 纸杯样品中Pb的LIBS谱线 从含Pb的纸杯样品在200~970 nm的LIBS光谱曲线(图3)可看出,纸杯样品含有较多的元素,而且元素发射谱线分布较杂。结合美国国家标准与技术研究院NIST(National Institute of Standards and Technology)的标准原子光谱数据库,整个谱线范围内主要能

够观察到 Fe、Mg、Si、Ca、Ti、Al、Cr、Pb、Cl、N、K、S、O 等元素的发射谱线。

根据 NIST 的原子光谱数据库中 Pb 的谱线特征信息,可以查到在 200~980 nm Pb 有多条特征谱线,主要原子特征发射谱线信息如表 1 所示。

在激光打到样品上,等离子体产生的过程中,每种元素都会产生多条谱线,Pb 常用的原子特征发射谱线波长分别为 283.31、363.96、368.35、373.99、405.78 nm 等。为了得到 Pb 元素等离子体特征谱线的波长,采用纯的硝酸铅样品和不同 Pb 含量的纸杯样品进行 LIBS 试验。图 4 和图 5 分别是试验所获得的 Pb 的等离子体特征谱线。

表 1 Pb 在 200~980 nm 主要原子特征发射谱线的相关参数

Table 1 Main atomic emission spectra lines related parameters of Pb in 200~980 nm

波长 Wavelength nm	相对强度 Relative intensity	A_{ki} 10^8 s^{-1}	E_i cm^{-1}	E_k cm^{-1}	$g_i \sim g_k$
280.20	25 000	1.60	10 650.327	46 328.667	5~7
283.31	35 000	0.58	0	35 287.224	1~3
363.96	50 000	0.34	7 819.263	35 287.224	3~3
368.35	70 000	1.50	7 819.263	34 959.908	3~1
373.99	25 000	0.73	21 457.798	48 188.630	5~5
405.78	95 000	0.89	10 650.327	35 287.224	5~3
406.21	14 000	0.92	21 457.798	46 068.438	5~3

注: A_{ki} 是特征谱线的自发跃迁几率; E_i 、 E_k 是特征谱线的下、上能级激发能; g_i 、 g_k 是特征谱线 i 、 k 能级简并度

Note: A_{ki} is the spontaneous transition probabilities of the characteristic lines; E_i 、 E_k are the lower and upper excitation energies of the characteristic lines; g_i 、 g_k are the degeneracy degrees of the energy levels of the i 、 k lines

从不同 Pb 含量的纸杯样品在波长为 280~291、361~375、400~411 nm 3 个不同波段的 LIBS 谱线(图 5)可以看出,Pb 元素在发射谱线波长 280.20、283.31、363.96、368.35、373.99、405.78 nm 处谱线强度都明显增强,并随着浓度的不同谱线强度有所不同。比较可以看出,Pb 元素在 405.78 nm 处谱线强度较大,而且受其他元素谱线影响较小,故选用 405.78 nm 作为分析线,对后续数据进行分析处理。

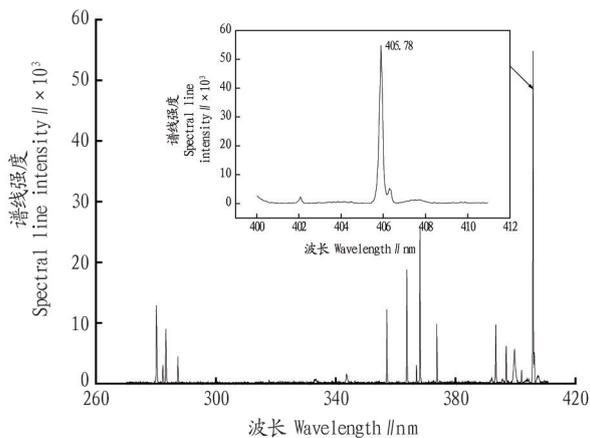


图 4 纯的硝酸铅样品的 LIBS 谱线

Fig. 4 LIBS spectral line of pure lead nitrate sample

2.2 不同 Pb 含量的硝酸铅样品的 LIBS 谱线 图 6 给出了 6 种 Pb 含量不同的硝酸铅样品的 LIBS 谱线在 405.78 nm 处光谱强度随着 Pb 含量的变化曲线。从图 6a 可以看出,LIBS

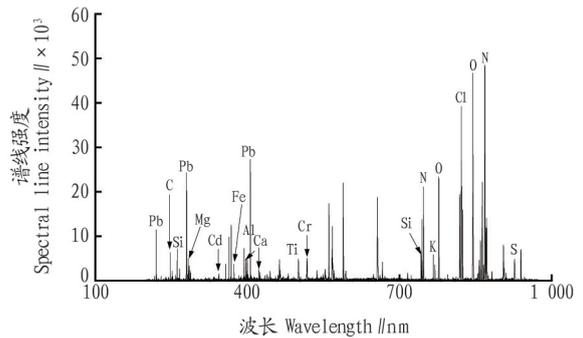


图 3 含 Pb 的纸杯样品的 LIBS 谱线

Fig. 3 LIBS spectra obtained from the dixie cup samples contained Pb

光谱强度在 405.78 nm 处随着 Pb 含量的增加呈明显梯度增加。谱线归总后的三维空间如图 6b 所示,清晰展示了谱线强度。

2.3 重金属 Pb 元素的定量分析 为了降低因试验参数变化所引入误差对结果的影响,便于对数据进行相应的分析,一般会对原始光谱数据进行一定的预处理。该研究中,首先对特征谱线下因激光能量波动造成的不正常的 LIBS 数据进行了删去,然后计算每个浓度梯度下光谱的平均值,利用该平均值进行后续的分析处理。试验所测定的硝酸铅样品 1~6 号中 Pb 的 LIBS 特征谱线强度分别为 23 480、12 085、10 045、6 359、4 167、3 007。

该研究中,在准备的梯度含量的纸杯样品和硝酸铅样品中,选取硝酸铅样品 1~6 号共 6 个梯度含量样品作为定标样品,来得到元素含量与谱线强度之间的定标曲线。由 1~6 号硝酸铅样品中 Pb 的含量和硝酸铅样品的 LIBS 特征谱线强度建立定标曲线(图 7),Pb 的定标曲线的决定系数(R^2)为 0.996,可见 LIBS 谱线强度能较好地反映 Pb 含量的变化。将纯的硝酸铅样品的谱线强度代入定标曲线,就可计算出样品中 Pb 的含量。

利用纸杯样品的测定结果对定标曲线进行验证,来检验定量分析的准确性。用 FAAS 获得的纸杯样品的 Pb 含量代入定标曲线,求出理论光谱强度,与试验得到的光谱强度进行对比,求出相对标准偏差 RSD(%),对比结果如图 8 所示。

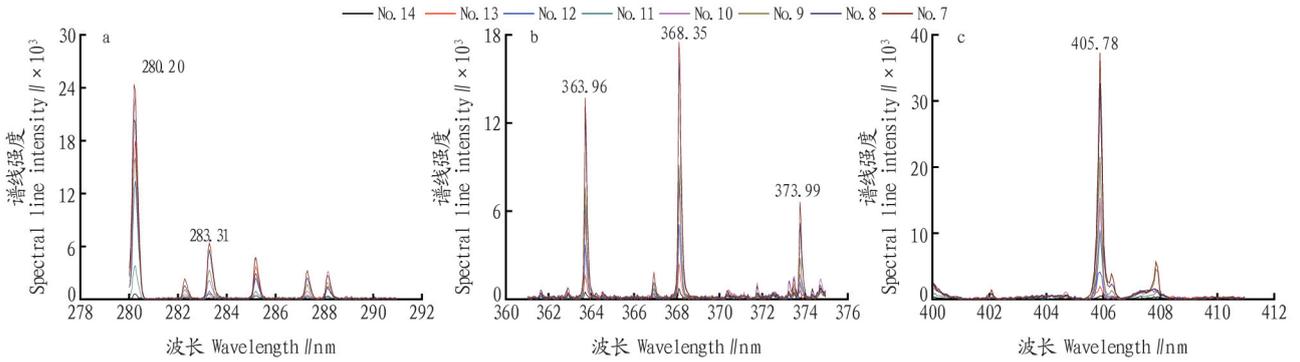


图5 不同Pb含量的纸杯样品在不同波段的LIBS谱线

Fig. 5 LIBS spectral lines of dixie cup samples with different Pb contents in different wavelength bands

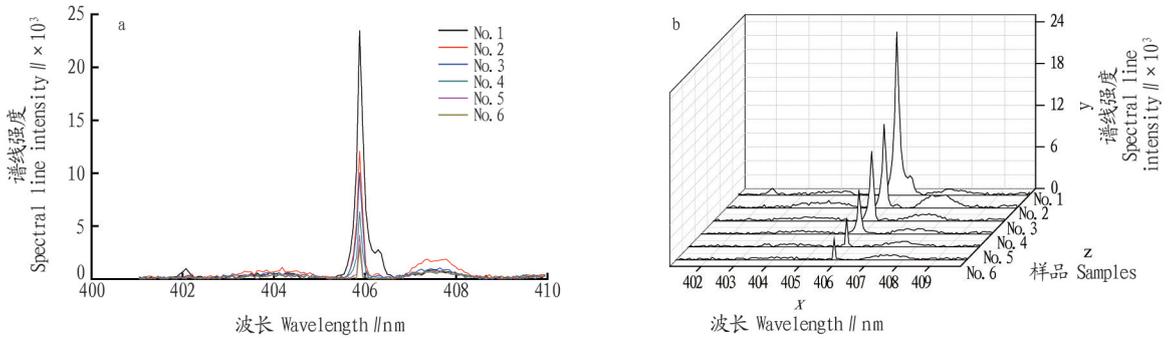


图6 不同Pb含量的硝酸铅样品的LIBS谱线(a)及其三维空间(b)

Fig. 6 LIBS spectral lines and their three-dimensional space (b) of lead nitrate samples with different Pb contents

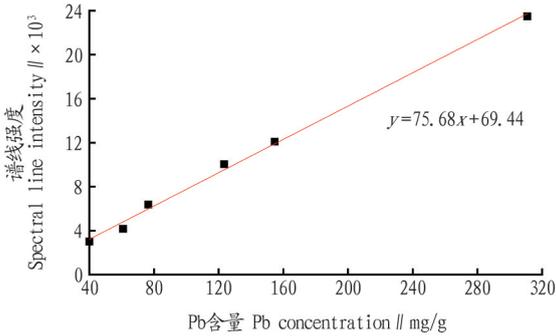


图7 硝酸铅样品中Pb含量与谱线强度的定标曲线

Fig. 7 Calibration curve of Pb content and spectral line intensity in lead nitrate sample

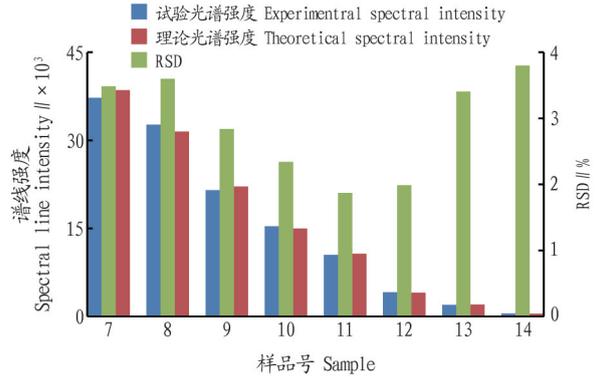


图8 理论光谱强度和试验光谱强度的比较

Fig. 8 Comparison of theoretical spectral intensity and experimental spectral intensity

从图8可看出,由定标曲线得到的理论谱线强度与试验检测得到的谱线强度相差不大,全部样品的相对标准偏差最大为3.60%,平均值为2.93%。表明定标曲线的准确性很好,所以LIBS对纸杯样品中Pb的定量分析是可行的。

2.4 LIBS检测纸质食品袋 在上述相同试验条件下,用LIBS检测8个纸质食品袋中的Pb。由于食品包装袋印刷图案分布不均匀,该研究对每个食品包装袋的不同位置进行11次单脉冲激发,对谱线强度求得的平均值表示为样品谱线强度,对8个纸质食品袋的LIBS数据分段处理结果如图9所示。

图9分别是8个纸质食品袋在波长为280~291、361~375、400~411 nm 3个不同波段的LIBS谱线。对比图5,在图中Pb的常用发射谱线波长280.20、283.31、363.96、368.35、

373.99、405.78 nm处,除280.20 nm处有谱线强度明显增强外,其余常用谱线波长处并没有检测到谱线强度,而在285.20、288.10、362.10、362.80、364.10、368.20、370.40、373.50、399.70、407.80 nm处谱线强度有不同程度的增强,这可能是由于纸质食品包装袋中含有的其他元素所产生的谱线,而不是Pb所产生的谱线。可能是由于该研究所采用8个纸质食品包装袋中所含Pb较少甚至没有,也可能是该研究中所采用的仪器的检测限有限,不能有效检测少量的Pb。

3 结论

该研究利用LIBS检测了纸质食品接触材料中Pb元素,确定了Pb的最佳特征谱线405.78 nm。采用硝酸铅样品的数据,对Pb的特征谱线进行定量分析,建立了定标曲线,决

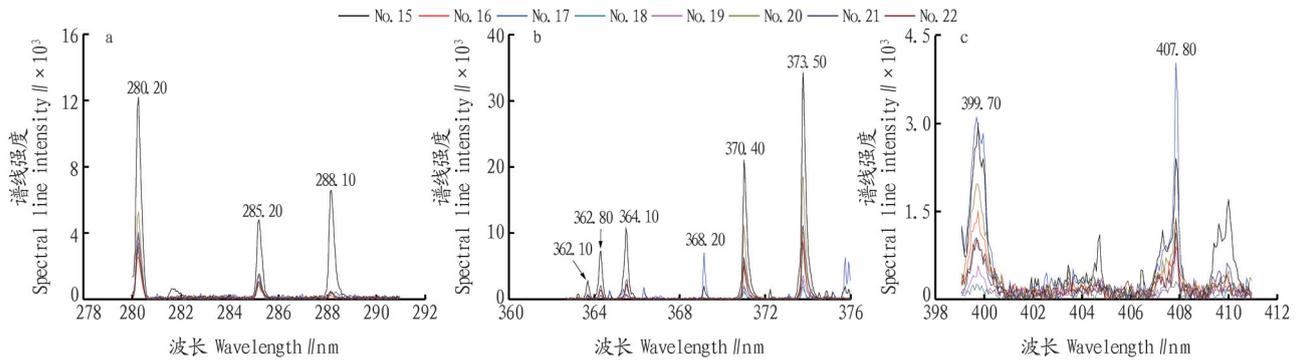


图9 不同波段8个纸质食品袋的LIBS谱线

Fig. 9 LIBS spectral lines of eight paper food bags in different bands

定系数为0.996;并用不同Pb含量的纸杯样品对测试结果进行验证,平均相对标准偏差为2.93%,为纸质食品接触材料中Pb的快速测定提供了技术基础。试验结果表明,LIBS方法为纸质食品接触材料中Pb元素含量的检测提供了理论基础。

参考文献

- [1] 张彦波. 我国纸质食品接触材料质量安全状况及风险评估[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2017, 37(1): 83-85, 88.
- [2] 沈慧慧, 杨成伟, 邓英, 等. 果品纸质包装材料中有害物质检测及危害分析[J]. 造纸科学与技术, 2014, 33(3): 57-59.
- [3] 曹秀珍, 曾婧. 我国食品中铅污染状况及其危害[J]. 公共卫生与预防医学, 2014, 25(6): 77-79.

- [4] 黄杰, 梁旭峰, 阎萍萍, 等. 乙酸萃取-电感耦合等离子体质谱法检测纸质食品接触材料中重金属的溶出量[J]. 检验检疫学刊, 2014, 24(5): 44-46, 8.
- [5] 黄杰. 纸质食品接触材料中常见重金属检测方法研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012: 37-38.
- [6] 禄春强, 罗婵, 孙多志, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定食品包装用纸中9种重金属元素[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(1): 111-113.
- [7] 沈桂华, 李华昌, 史烨弘. 激光诱导击穿光谱发展现状[J]. 冶金分析, 2016, 36(5): 16-25.
- [8] 陈金忠, 王敬, 宋广聚, 等. 激光诱导击穿光谱的近期发展与应用[J]. 科学通报, 2016, 61(10): 1086-1098.
- [9] 王满苹, 曹百穹, 王顺, 等. 激光诱导击穿光谱检测土壤中重金属Pb和Mn的试验研究[J]. 河南农业大学学报, 2014, 48(5): 648-652.
- [10] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 114-115.

(上接第171页)

活性氧平衡、保持果蔬的最佳贮藏品质以及商品品质具有重要意义。SOD通过清除果蔬细胞内的超氧阴离子,保护果蔬组织细胞,进而延缓果蔬的衰老进程;CAT通过分解果蔬组织细胞中的 H_2O_2 ,防止 H_2O_2 产生的羟基自由基与植物有机体的结合,避免对果蔬组织细胞造成一定的危害,进而对果蔬组织实施保护作用;POD通过清除脂质过氧化物,防止细胞膜的破坏,维持果蔬细胞膜的完整性,进而延缓果蔬的成熟衰老。PPO对酚类物质的代谢起到至关重要的作用,在果蔬贮藏中,PPO活性越高,酚类物质的降解越快,果蔬整体的抗氧化水平就越低。

该研究结果表明,在整个贮藏过程中,灵武长枣果实CAT、SOD、POD和PPO活性变化总体呈不同程度的下降趋势。与对照组相比,海藻酸钠、壳聚糖和普鲁兰多糖涂膜处理延缓了SOD和CAT活性的下降速度,加速了POD、PPO活性的下降速度,说明3种涂膜处理较好地维持了抗氧化酶活性。3种涂膜处理始终将POD和PPO活性维持在较低水平,尤其是在贮藏前期,空白对照组的PPO活性达到高峰,而3种涂膜处理组的PPO活性在较低水平,显著抑制了贮藏同期的酚类及总酚含量下降。这与前人利用涂膜处理维持果蔬的抗氧化能力研究结果一致。

参考文献

- [1] 喻菊芳, 朱连成, 魏卫东, 等. 宁夏(灵武)长枣考证[J]. 宁夏农林科技, 2004(5): 31-32.

- [2] 吴龙军, 赵世华. 优良鲜食枣品种——灵武长枣[J]. 西北园艺, 2002(3): 38.
- [3] 朱连成, 陈卫军, 魏卫东, 等. 枣中熟品种灵武长枣[J]. 中国果树, 2002(2): 53-54.
- [4] 喻菊芳, 魏天军, 陈卫军, 等. 灵武长枣种质资源调查和品种选优研究[J]. 中国果树, 2008(1): 56-57, 75.
- [5] 李占文, 李攀, 郭迎华, 等. 宁夏灵武市毛乌素沙地南缘灵武长枣高效节水综合应用模式研究[J]. 黑龙江农业科学, 2013(4): 60-64.
- [6] 任玉锋, 马爱瑛, 刘雅琴, 等. 灵武长枣采后主要病原真菌的鉴定[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(9): 128-130.
- [7] 于洁, 孙耀武, 张爱萍. 灵武长枣褐斑病及防控技术[J]. 山西果树, 2013(2): 27-28.
- [8] 任玉锋, 曾晓静, 王春明. 壳聚糖涂膜对灵武长枣低温保鲜效果的影响[J]. 安徽农业学报, 2009, 15(11): 66-68.
- [9] 任玉锋, 马玉贤. 海藻酸钠涂膜对灵武长枣低温保鲜效果的影响[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(15): 7175-7176, 7213.
- [10] 张晓波, 苏伟东, 章英才. 灵武长枣研究进展[J]. 北方园艺, 2014(22): 200-203.
- [11] 何世雄, 付晓, 苏淑霞. 对设施灵武长枣产业发展的思考[J]. 宁夏农林科技, 2012, 53(4): 31-32.
- [12] 姜晓燕, 胡云峰, 崔翰元. 酶法提取灵武长枣多糖及抗氧化作用的研究[J]. 食品工业, 2009(6): 31-33.
- [13] 姜晓燕. 灵武长枣中活性物质及总抗氧化能力的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2009.
- [14] 李合生. 植物生理生化实验原理和技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 164-169.
- [15] 吉宏武, 何国祥, 李剑昆, 等. 湛江海域14种主要海藻SOD含量与活力测定[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(9): 102-106.
- [16] GREENFIELD R E, PRICE V E. Liver catalase. I. A manometric determination of catalase activity[J]. The journal of biological chemistry, 1954, 209(1): 355-361.
- [17] 高俊凤. 植物生理学实验指导[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 159-160.
- [18] 曹建康. 果蔬采后生理生化实验指导[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.