

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2023.81248

# 餐具中 14 种重金属元素迁移量的影响因素及迁移规律

唐纱丽 王 瑾 任洁芳 周学军 叶鹏程

(浙江省产品质量安全科学研究院, 浙江 杭州 310018)

**摘要:** [目的] 探究影响餐具中 Ag、As、Pb 等 14 种重金属元素迁移量的因素及各元素迁移的规律。[方法] 以银餐具为例, 选取银纯度(92.50%, 99.00%, 99.90%, 99.99%)、食品模拟物(饮用水, 10% 乙醇, 5 g/L 柠檬酸, 4% 乙酸, 茶水)、浸泡温度(20, 40, 70 °C)、浸泡时间(0.5, 1.0, 6.0, 12.0, 24.0 h)设计混合水平正交试验, 通过极差和方差分析法进行数据分析。[结果] 14 种重金属元素均被检出, 随着银纯度的增加, Ag 元素的迁移量也增加; 食品模拟物为酸性或有乙醇存在时, 各元素的迁移量相对较高, 且随着浸泡时间增长、浸泡温度增加, 各元素迁移量呈一定的增加趋势。[结论] 银餐具制品在长时间接触酸性或含酒精等食品时, 重金属元素迁出量较高, 存在较大安全隐患。

**关键词:** 银餐具; 重金属; 迁移量; 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)

## Influencing factors and migration rules of 14 kinds of heavy metals in tableware

TANG Shali WANG Jin REN Jiefang ZHOU Xuejun YE Pengcheng

(Zhejiang Institute of Product Quality and Safety Science, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

**Abstract:** [Objective] This study focus on exploring the factors affecting the migration of 14 heavy metal elements such as Ag, As and Pb in tableware and the migration patterns of each element. [Methods] Silver tableware was chosen as an example, and the following parameters were chosen: silver purities (92.50%, 99.00%, 99.90%, 99.99%), food simulants (drinking water, 10% ethanol, 5 g/L citric acid, 4% acetic acid, tea), soaking temperatures (20, 40, 70 °C), and soaking times (0.5, 1.0, 6.0, 12.0, 24.0 h), to design mixed level orthogonal experiments and perform data analysis using range and analysis of variance methods. [Results] All 14 heavy metal elements were detected, and with the increase of silver purity, the migration amount of Ag element also increased. When the food simulant was acidic or in the presence of ethanol, the migration of various elements in food simulants was relatively high, and with the increase of soaking time and soaking temperature, the migration of each element showed a certain increasing trend. [Conclusion] When silver tableware products are exposed to acidic or alcoholic foods for a long time, the migration of heavy metal elements is relatively high, posing significant safety hazards.

**Keywords:** silver tableware; heavy metals; migration volume; inductively coupled plasma emission spectrometer (ICP-OES)

在现代饮食文化中, 餐具作为食物摄取的直接媒介, 其安全性对公共健康具有深远的影响。然而, 随着材料科学的发展和生产工艺的多样化, 餐具材质的选择变得日益广泛, 包括塑料、不锈钢、陶瓷、银等。这些不同材质的餐具在带来便利和审美体验的同时, 也可能伴随着潜在的健康风险。

塑料餐具因其轻便、耐用和成本低廉而受到广泛使用, 但其含有的化学物质如双酚 A 和邻苯二甲酸盐、三聚

氰胺、醛类化合物等可能会在食物中迁移, 对人体健康构成潜在威胁<sup>[1-5]</sup>。不锈钢餐具因其耐腐蚀性和持久性而被广泛应用于餐饮业和家庭中, 被广泛认为是一种相对安全的材质, 但在酸性环境中可能会释放出有害金属元素<sup>[6]</sup>。陶瓷餐具通常被认为是安全且环保的选择, 因为它们不含有害化学物质, 且不易与食物发生反应, 但陶瓷制品的釉面可能含有铅和镉等重金属, 尤其是在烧制过程中温度控制不当或釉料质量不佳的情况下, 这些重金属

基金项目: 国家市场监督管理总局科技计划项目(编号: 2022MK047)

通信作者: 王瑾(1978—), 女, 浙江省产品质量安全科学研究院高级工程师, 硕士。E-mail: wjin\_920@163.com

收稿日期: 2023-12-14 改回日期: 2024-04-10

可能渗出并进入食物中,对人体健康造成危害<sup>[7-8]</sup>。银制餐具因其独特的抗菌性和美观性而被广泛使用,但银餐具的标准化状况并不完善,关于其纯度、制造过程以及与食物接触时的安全性仍存在诸多疑问。

银制餐具在使用过程中,其中的银和重金属元素可能会从餐具材料中迁移到食物中,影响人体健康安全。商家在宣传时,往往突出其银含量,并宣传其具有杀菌功能,但忽视了其作为食品接触材料应符合的标准要求<sup>[9]</sup>。目前没有相应国标对银制餐具的使用特性作出规范,而且银餐具生产商大多是首饰饰品制造商,一般参考饰品相关标准生产,产品表层均无食品接触用镀层或涂层,因此将银制餐具作为食品接触用存在一定的安全隐患。

国内外已有不少学者对塑料、不锈钢、陶瓷等制品的餐具进行研究,而对于银制餐具可能存在的风险隐患鲜有研究。虽然中国已有关于银餐具中重金属元素研究的报道<sup>[10-13]</sup>,但研究的元素较少,主要为As、Pb、Cd等参考标准中有限值规定的元素,而且未对重金属元素的迁移规律开展研究;而国外鲜有对银制品餐具中重金属迁移规律进行研究,大多是针对常见的不锈钢、包装纸等食品接触材料及食品中重金属迁移量的研究<sup>[14-16]</sup>。

Ag、As、Pb、Cd、Cr、Ni、Sb、Zn、Ba、Cu、Fe、Li、Mn、Al 14种重金属元素的迁移量对食品接触材料的安全性能影响较为重要<sup>[17-18]</sup>。目前,中国食品接触用金属材料参考GB 4806.9—2016《食品安全国家标准 食品接触用金属材料及制品》进行生产规范,但该标准仅对As、Pb、Cd的迁移限量指标进行要求( $As \leq 0.04 \text{ mg/kg}$ ;  $Cd \leq 0.02 \text{ mg/kg}$ ;  $Pb \leq 0.2 \text{ mg/kg}$ ),尚无针对银质餐具制品中Ag迁移限量的标准规范,而GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》对饮用水中Ag及多项理化指标进行了限量要求( $Ag \leq 0.05 \text{ mg/L}$ ;  $Cr \leq 0.05 \text{ mg/L}$ ;  $Sb \leq 0.005 \text{ mg/L}$ ;  $Ba \leq 0.7 \text{ mg/L}$ ;  $Cu \leq 1.0 \text{ mg/L}$ ;  $Fe \leq 0.3 \text{ mg/L}$ ;  $Mn \leq 0.1 \text{ mg/L}$ ;  $Zn \leq 1.0 \text{ mg/L}$ ;  $Al \leq 0.2 \text{ mg/L}$ ;  $Ni \leq 0.02 \text{ mg/L}$ ),生活饮用水中的锂含量一般为0.2~5.0 mg/L。研究拟探究不同因素对14种重金属元素迁移量的影响及各元素的迁移规律,以期对银餐具的生产、监管及相关标准的制修订提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

银餐具制品:纯度为92.5%,99.0%,99.9%,99.99%,表面无镀层及涂层,市售;

西湖龙井茶叶:表面无杂质,市售;

银元素标准溶液(CAS号7440-22-4):质量浓度100  $\mu\text{g/mL}$ ,钢研纳克检测技术股份有限公司;

砷元素标准溶液(CAS号7440-38-2)、铅元素标准溶液(CAS号7439-92-1)、混合标准溶液:质量浓度1 000  $\mu\text{g/mL}$ ,美国Inorganic Ventures公司;

乙醇、乙酸:色谱纯,德国Merck公司;

硝酸:分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;

一水合柠檬酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;  
试验用水:超纯水,市售。

### 1.2 仪器与设备

电感耦合等离子体原子发射光谱仪:Avio 200型,铂金埃尔默股份有限公司;

超纯水仪:Advantage A10型,美国密理博公司;

恒温水浴振荡器:ZWY-110X30型,上海智诚分析仪器制造有限公司;

电热鼓风干燥箱:WGII-230BE型,天津拓至明实验仪器技术开发有限公司。

### 1.3 试验方法

1.3.1 试验因素确定 市面上销售的银餐具制品纯度不一,需要对比不同纯度的银餐具金属元素迁移量的规律,因此将银纯度确定为试验因素之一;参考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通则》、GB 5009.156—2016《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》及根据银餐具的主要用途和使用场景,将食品模拟物、浸泡温度、浸泡时间纳入研究范围。

1.3.2 食品模拟物选择 银餐具主要用于饮水、盛装食物、泡茶等,根据其在使用过程中可能出现的各种情况,分别选择饮用水、4%乙酸溶液、5 g/L柠檬酸溶液、10%乙醇溶液和茶水作为食品模拟物,分别模拟日常饮用水、食醋类酸性食物、柠檬类酸性食物、含酒精类饮料、茶类含茶碱食物。

1.3.3 浸泡试验条件选择 根据银餐具的使用特性,选用日常较为普遍的使用场景作为温度、时间参数水平,分别采用以下浸泡条件进行试验:浸泡温度20,40,70  $^{\circ}\text{C}$ ;浸泡时间0.5,1.0,6.0,12.0,24 h。

1.3.4 正交试验设计 将不同纯度的银餐具制品在不同的条件下进行试验,按四因素五水平设计正交试验,四水平的因素采用拟水平法补足五水平,得到25个不同条件的迁移样品,试验条件见表1。

表1 试验条件

Table 1 Experimental condition

水平	A 样品纯度/%	B 食品模拟物	C 浸泡温度/ $^{\circ}\text{C}$	D 浸泡时间/h
1	92.50	饮用水	20	0.5
2	99.00	10%乙醇溶液	40	1.0
3	99.90	5 g/L柠檬酸溶液	70	6.0
4	99.99	4%乙酸溶液	40(拟水平)	12.0
5	99.90(拟水平)	茶水	70(拟水平)	24.0

1.3.5 迁移试验 将银餐具制品用水清洗2~3次,自然晾干。为避免试样在清洗过程中被污染,使用镊子夹持试样。按照上述设计的试验条件,按6  $\text{dm}^2/\text{L}$ 加入食品模拟物。用保鲜膜封口防止食品模拟物受热蒸发,放入恒

温水浴箱,浸泡温度为 20,40,70 °C,浸泡时间为 0.5,1.0,6.0,12.0,24 h。迁移完成后提取 10 mL 浸泡液用 ICP-OES<sup>[12]</sup>测定试样中 14 种元素的迁移量,其中 10% 乙醇浸泡液放入恒温烘箱将乙醇赶净后,以体积分数为 5% 的硝酸定容至 10 mL 后测定<sup>[19-20]</sup>。

1.3.6 测定方法

(1) 仪器工作条件参考:高频发生器功率为 1 300 W,载气为高纯度氩气,雾化器流量 0.7 L/min,辅助气流量

0.5 L/min,等离子体气流量 12 L/min,分析泵流量 1.5 mL/min,延迟时间 60 s,观测方向为轴向。

(2) 曲线线性范围与方法检出限:参考食品接触材料标准和饮用水标准,依次试验以建立各元素系列标准曲线,在同一条件下测试空白溶液 11 次,并计算标准偏差及检出限(见表 2)。分别测定试样空白样品和迁移试样,以标准曲线校准得各元素的迁移量。选取各元素线性范围中间点,测定仪器精密度。

表 2 各元素的线性及检出限

Table 2 Linearity and detection limit of each element

元素	分析线波长/ nm	线性范围/ (mg·L <sup>-1</sup> )	线性方程	相关系数 R <sup>2</sup>	检出限/ (mg·L <sup>-1</sup> )	精密度/%
Ag	328.068	0.1~5.0	y=1 102 664.32x+7 651.656 99	0.999 989	0.001	0.887 5
As	193.696	0.02~1.00	y=3 300.479 67x+26.610 40	0.999 873	0.01	5.342 7
Cr	267.716	0.02~1.00	y=695 424.777x+309.217 99	0.999 998	0.001	0.724 6
Pb	220.353	0.02~1.00	y=23 757.638 9x-15.245 97	0.999 991	0.002	2.043 3
Cd	228.802	0.005~0.100	y=377 462.678x-97.965 26	0.999 879	0.001	0.913 4
Sb	206.836	0.02~1.00	y=373 116.563x-27.140 44	0.999 991	0.01	2.436 8
Zn	206.200	0.02~1.00	y=73 889.413 1x+53.055 03	0.999 998	0.01	5.289 4
Ni	231.604	0.02~1.00	y=184 212.195x+240.291 31	0.999 960	0.002	0.552 3
Ba	233.527	0.1~5.0	y=656 324.228x+17 905.047 2	0.999 855	0.001	1.855 1
Cu	327.393	0.1~5.0	y=958 653.064x-1 527.403 1	0.999 982	0.000 5	1.024 4
Fe	238.204	0.1~5.0	y=443 746.951x+11 457.870 8	0.999 880	0.004	1.114 4
Li	670.784	0.1~5.0	y=80 107 597.3x-3 843 793.4	0.998 235	0.000 1	1.009 4
Mn	257.610	0.1~5.0	y=4 902 572.43x+84 728.873 9	0.999 964	0.000 5	0.557 0
Al	396.153	0.1~5.0	y=764 854.212x-27 588.174	0.999 864	0.003	0.649 7

(3) 试液测定:按设定的仪器工作条件分别对 1.3.5 中不同迁移液进行测定。

2 结果与分析

2.1 正交试验方案和结果

经换算,As、Pb、Cd 元素迁移量分别为 0~0.201 3,0~0.112 4,0~0.012 5 mg/kg。结合表 3 及各元素的参考限值可以看出,Ag 元素在各种条件下均有不同程度的迁出,迁移量 0~1.255 8 mg/L,且在银纯度较高的样品中迁出量高,迁出量最高超 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》限值(Ag≤0.05 mg/L)24.1 倍;As 元素在部分条件下有迁出,且迁出量均超标准限值要求,迁出量最高超 GB 4806.9—2016《食品安全国家标准 食品接触用金属材料及制品》限值(As≤0.04 mg/kg)4.0 倍;Sb 元素仅在食品模拟液为 4% 乙酸的条件下迁出,迁出量均超 GB 5749—2006 限值,迁出量最高超 GB 5749—2006 限值(Sb≤0.005 mg/L)62.6 倍;Zn、Ni 元素在部分条件下有迁出,均在食品模拟液为 4% 乙酸溶液、茶水的条件下,迁出量相对较高,分别超 GB 5749—2006 限值(Zn≤1.0 mg/L、

Ni≤0.02 mg/L) 1.8, 1.1 倍;Cu 元素在样品纯度为 92.50%、酸性条件下迁出量相对较高,迁出量最高超 GB 5749—2006 限值(Cu≤1.0 mg/L)30.0 倍;Mn 元素在部分条件下有迁出,在食品模拟液为茶水的条件下,迁出量相对较高,迁出量最高超 GB 5749—2006 限值(Mn≤0.1 mg/L)28.8 倍;Al 元素在部分条件下有迁出,只有一组试验迁出量超标,为 GB 5749—2006 限值(Al≤0.2 mg/L)1.3 倍。Cr、Pb、Cd、Ba、Fe、Li 元素均有不同程度的迁出,迁出量均未超 GB 4806.9—2016、GB 5749—2006 限值。由此可见,在 4% 乙酸、茶水或银纯度较低的情况下,金属元素迁出量较高,存在较高的风险。

2.2 极差分析

由表 4 可知,对于 Ag 元素,四因素对迁移量结果的影响依次为样品纯度>食品模拟物>浸泡时间>浸泡温度,即 A<sub>3</sub>>B<sub>4</sub>>D<sub>3</sub>>C<sub>3</sub>。结合表 3 可知,Ag 的迁移量随着银纯度的增加而增大,纯度 99.90% 与纯度 99.99% 迁移量差异不明显;在酸性条件下,Ag 的迁移量明显高于其他条件;随着温度的升高迁移量呈现增加趋势;浸泡时间对 Ag 的迁移量影响不明显。

表3 正交试验测试结果<sup>†</sup>  
Table 3 Orthogonal test results

试验号	因素																	
	A	B	C	D	Ag	As	Cr	Pb	Cd	Sb	Zn	Ni	Ba	Cu	Fe	Li	Mn	Al
1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0.0239	0	0	0.0269	0	0	0	0
2	1	2	3	4	0.0973	0.0387	0.0034	0.0067	0	0	0.0338	0	0.0305	0.0697	0.0163	0.0004	0.0024	0.0227
3	1	3	5(3)	2	0.0040	0	0.0012	0.0053	0	0	0.7234	0.0048	0.0141	13.0530	0.0811	0.0001	0.0086	0.0511
4	1	4	2	5	0.0077	0	0.0018	0.0216	0	0.0309	2.7858	0.0207	0.0565	30.9525	0.1205	0.0010	0.0732	0.0646
5	1	5	4(2)	3	0.0486	0	0	0	0	0	0.2041	0.0277	0	1.5909	0	0	2.0285	0.2592
6	2	1	5(3)	4	0.0394	0	0	0	0	0	0	0	0.0042	0.0045	0	0	0	0.0592
7	2	2	2	2	0.1819	0.0359	0.0018	0.0129	0	0	0	0	0.0151	0.0041	0.0140	0	0.0013	0.0153
8	2	3	4(2)	5	0.3753	0.0222	0	0	0	0	0.0864	0	0.0648	1.0947	0.0381	0.0001	0.0021	0.0419
9	2	4	1	3	0.0800	0	0	0.0050	0.0024	0.0262	0.0268	0.0056	0.0031	0.1345	0.0405	0	0	0.0347
10	2	5	3	1	0.0742	0	0	0	0	0	0.1122	0.0311	0	0.0597	0	0	1.8495	0.1126
11	3	1	4(2)	2	0.2529	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0107
12	3	2	1	5	0.3214	0	0.0018	0.0140	0	0	0	0	0	0.0034	0.0145	0	0.0012	0.0201
13	3	3	3	3	1.2558	0	0	0	0	0	0	0	0.0176	0.0084	0.0411	0.0002	0.0015	0.0868
14	3	4	5(3)	1	0.7137	0	0	0	0	0.0272	0	0	0.0141	0.0109	0.0303	0.0006	0	0.0702
15	3	5	2	4	0.1419	0	0	0	0	0	0.1162	0.0270	0	0.0321	0	0	1.9978	0.1537
16	4	1	3	5	0.0237	0	0	0	0	0	0	0	0.0035	0.0010	0	0	0	0.0426
17	4	2	5(3)	3	0.1388	0.0197	0.0020	0.0080	0	0	0	0.0028	0.0287	0.0028	0.0131	0.0005	0.0010	0.0457
18	4	3	2	1	0.2296	0.0173	0	0	0	0	0	0	0.0628	0.0052	0.0135	0.0001	0.0014	0.0384
19	4	4	4(2)	4	0.8253	0	0	0	0	0.0288	0	0	0.0590	0.0089	0.0192	0.0010	0	0.0337
20	4	5	1	2	0.0355	0	0	0	0	0	0.0952	0.0208	0	0.0155	0	0	1.8435	0.0191
21	5(3)	1	2	3	0.2677	0	0	0	0	0	0.0152	0	0	0.0099	0	0	0	0.0120
22	5(3)	2	4(2)	1	0.2376	0.0217	0.0020	0.0099	0	0	0	0	0.0155	0.0013	0.0142	0	0.0009	0.0166
23	5(3)	3	1	4	0.3534	0.0187	0	0.0026	0	0	0	0	0.0033	0.0062	0.0424	0	0.0006	0.0377
24	5(3)	4	3	2	0.7782	0	0	0	0	0.0318	0	0	0.0111	0.0245	0.0301	0	0	0.0551
25	5(3)	5	5(3)	5	0.1713	0	0	0	0	0	0.1589	0.0427	0	0.0263	0	0	2.9818	0

<sup>†</sup>“0”表示低于检出限,未检出。

表 4 正交试验极差分析结果  
Table 4 Orthogonal experimental range analysis results

元素	项目	A	B	C	D	元素	项目	A	B	C	D
Ag	$k_1$	0.031 5	0.116 7	0.158 1	0.251 0	Ni	$k_1$	0.010 6	0	0.005 3	0.006 2
	$k_2$	0.150 2	0.195 4	0.256 9	0.250 5		$k_2$	0.007 3	0.000 6	0.009 5	0.005 1
	$k_3$	0.449 4	0.443 6	0.329 6	0.358 2		$k_3$	0.007 0	0.001 0	0.006 2	0.007 2
	$k_4$	0.250 6	0.481 0		0.291 5		$k_4$	0.004 7	0.005 3		0.005 4
	$k_5$		0.094 3		0.179 9		$k_5$		0.029 9		0.012 7
	极差 $R$	0.480 9	0.386 7	0.171 5	0.178 3		极差 $R$	0.005 9	0.029 9	0.004 2	0.007 6
因素主次		A>B>D>C				因素主次		B>D>A>C			
As	$k_1$	0.007 7	0	0.003 7	0.007 8	Ba	$k_1$	0.020 2	0.001 5	0.001 3	0.018 5
	$k_2$	0.011 6	0.023 2	0.009 7	0.007 2		$k_2$	0.017 4	0.018 0	0.026 9	0.008 1
	$k_3$	0.004 0	0.011 6	0.005 8	0.003 9		$k_3$	0.006 3	0.032 5	0.012 5	0.009 9
	$k_4$	0.007 4	0		0.011 5		$k_4$	0.030 8	0.028 8		0.019 4
	$k_5$		0		0.004 4		$k_5$		0		0.025 0
	极差 $R$	0.007 6	0.023 2	0.006 0	0.007 6		极差 $R$	0.024 5	0.032 5	0.025 6	0.016 9
因素主次		B>A=D>C				因素主次		B>C>A>D			
Cr	$k_1$	0.001 3	0	0.000 4	0.000 4	Cu	$k_1$	9.138 6	0.008 5	0.037 3	0.020 8
	$k_2$	0.000 4	0.002 2	0.000 6	0.000 6		$k_2$	0.259 5	0.016 3	6.200 8	2.619 4
	$k_3$	0.000 4	0.000 2	0.000 7	0.000 4		$k_3$	0.011 0	2.833 5	0.032 7	0.349 3
	$k_4$	0.000 4	0.000 4		0.000 7		$k_4$	0.006 7	6.226 3		0.024 3
	$k_5$		0		0.000 7		$k_5$		0.344 9		6.415 6
	极差 $R$	0.000 9	0.002 2	0.000 3	0.000 3		极差 $R$	9.131 9	6.217 8	6.168 1	6.394 8
因素主次		B>A>C=D				因素主次		A>D>B>C			
Pb	$k_1$	0.006 7	0	0.004 3	0.002 0	Fe	$k_1$	0.043 6	0	0.019 5	0.011 6
	$k_2$	0.003 6	0.010 3	0.004 4	0.003 6		$k_2$	0.018 5	0.014 4	0.029 6	0.025 0
	$k_3$	0.002 7	0.001 6	0.000 2	0.002 6		$k_3$	0.017 2	0.043 2	0.017 5	0.018 9
	$k_4$	0.001 6	0.005 3		0.001 9		$k_4$	0.009 2	0.048 1		0.015 6
	$k_5$		0		0.007 1		$k_5$		0		0.034 6
	极差 $R$	0.005 1	0.010 3	0.004 2	0.005 2		极差 $R$	0.034 4	0.048 1	0.012 1	0.023 0
因素主次		B>D>A>C				因素主次		B>A>D>C			
Cd	$k_1$	0	0	0.000 5	0	Li	$k_1$	0.000 3	0	0	0.000 1
	$k_2$	0.000 5	0	0	0		$k_2$	0	0.000 2	0.000 2	0
	$k_3$	0	0	0	0.000 5		$k_3$	0.000 2	0.000 1	0.000 1	0.000 1
	$k_4$	0	0.000 5		0		$k_4$	0.000 3	0.000 5		0.000 3
	$k_5$		0		0		$k_5$		0		0.000 2
	极差 $R$	0.000 5	0.000 5	0.000 5	0.000 5		极差 $R$	0.000 3	0.000 5	0.000 2	0.000 3
因素主次		A=B=C=D				因素主次		B>D=A>C			
Sb	$k_1$	0.006 2	0	0.005 2	0.005 4	Mn	$k_1$	0.422 5	0	0.369 1	0.370 4
	$k_2$	0.005 2	0	0.006 0	0.006 4		$k_2$	0.370 6	0.001 4	0.414 7	0.370 7
	$k_3$	0.005 9	0	0.005 9	0.005 2		$k_3$	0.400 1	0.002 8	0.370 7	0.406 2
	$k_4$	0.005 8	0.029 0		0.005 8		$k_4$	0.369 2	0.014 6		0.400 2
	$k_5$		0		0.006 2		$k_5$		2.140 2		0.611 7
	极差 $R$	0.001 0	0.029 0	0.000 8	0.001 2		极差 $R$	0.053 3	2.140 2	0.045 6	0.241 3
因素主次		B>D>A>C				因素主次		B>D>A>C			
Zn	$k_1$	0.754 2	0.007 8	0.029 2	0.027 2	Al	$k_1$	0.079 5	0.024 9	0.026 3	0.047 6
	$k_2$	0.045 1	0.006 8	0.320 8	0.163 7		$k_2$	0.052 7	0.024 1	0.056 8	0.030 3
	$k_3$	0.029 0	0.162 0	0.102 8	0.049 2		$k_3$	0.068 3	0.055 2	0.064 0	0.087 7
	$k_4$	0.019 0	0.562 5		0.030 0		$k_4$	0.035 9	0.051 7		0.065 4
	$k_5$		0.137 3		0.606 2		$k_5$		0.108 9		0.033 8
	极差 $R$	0.735 2	0.555 7	0.291 6	0.579 0		极差 $R$	0.043 6	0.084 8	0.037 7	0.057 4
因素主次		A>D>B>C				因素主次		B>D>A>C			



对于As元素,四因素对迁移量结果的影响依次为食品模拟物>样品纯度=浸泡时间>浸泡温度,即 $B_2 > A_2 = D_4 > C_2$ 。结合表3可知,As在乙醇和柠檬酸条件下有一定的迁移量,迁出量差异不大,其他因素对As的迁移量影响较小。

对于Cr元素,四因素对迁移量结果的影响依次为食品模拟物>样品纯度>浸泡温度=浸泡时间,即 $B_2 > A_1 > C_3 = D_4 (D_5)$ 。结合表3可知,Cr在乙醇条件下以及样品纯度为92.50%的酸性条件下有迁出,迁出量均较低。

对于Pb元素,四因素对迁移量结果的影响依次为食品模拟物>浸泡时间>样品纯度>浸泡温度,即 $B_2 > D_5 > A_1 > C_2$ 。结合表3可知,Pb在乙醇条件下及部分酸性条件下有迁出,且浸泡时间越长,迁出量相对较高。

对于Cd元素,四因素对迁移量结果的影响依次为样品纯度=食品模拟物=浸泡温度=浸泡时间,即 $A_2 = B_4 = C_1 = D_3$ 。Cd在各因素条件下均无迁出或迁出量较低,可忽略不计。

对于Sb元素,四因素对迁移量结果的影响依次为食品模拟物>浸泡时间>样品纯度>浸泡温度,即 $B_4 > D_2 > A_1 > C_2$ 。Sb仅在食品模拟液为4%乙酸的条件迁出,且迁出量比较相当,其余3个因素的影响较低。

对于Zn元素,四因素对迁移量结果的影响依次为样品纯度>浸泡时间>食品模拟物>浸泡温度,即 $A_1 > D_5 > B_4 > C_2$ 。Zn在银纯度为92.50%且酸性的条件下迁出量较高,随着浸泡时间的增加,迁移量相对有一定的提高,影响不明显。

对于Ni元素,四因素对迁移量结果的影响依次为食品模拟物>浸泡时间>样品纯度>浸泡温度,即 $B_5 > D_5 > A_1 > C_2$ 。Ni在各因素条件下迁出量差异不明显,在浸泡时间较长的茶叶浸泡液条件下,迁移量有一定的增加。

对于Ba元素,四因素对迁移量结果的影响依次为浸泡时间>食品模拟物>样品纯度>浸泡温度,即 $B_3 > C_2 > A_4 > D_5$ 。Ba在各因素条件下迁出量差异不明显,在酸性条件下迁出量较高。

对于Cu元素,四因素对迁移量结果的影响依次为样品纯度>浸泡时间>食品模拟物>浸泡温度,即 $A_1 > D_5 > B_4 > C_2$ 。Cu元素的迁移量受样品纯度的影响最大,在酸性条件下迁出量较高,浸泡温度、浸泡时间均有较大影响。

对于Fe元素,四因素对迁移量结果的影响依次为食品模拟物>样品纯度>浸泡时间>浸泡温度,即 $B_4 > A_1 > D_5 > C_2$ 。Fe元素的迁移量受食品模拟物及样品纯度的影响较大,在酸性条件下,迁移量较高,在饮用水和茶水条件下几乎不迁出,同时样品纯度越低,迁出量越高。

对于Li元素,四因素对迁移量结果的影响依次为食品模拟物>浸泡时间=样品纯度>浸泡温度,即 $B_4 >$

$D_4 = A_1 > C_2$ 。Li元素在各种条件下迁出量均较低。

对于Mn元素,四因素对迁移量结果的影响依次为食品模拟物>浸泡时间>样品纯度>浸泡温度,即 $B_5 > D_5 > A_1 > C_2$ 。Mn元素的迁出量受食品模拟物影响较大,在饮用水条件下不迁出,在茶水条件下迁出量较高。

对于Al元素,四因素对迁移量结果的影响依次为食品模拟物>浸泡时间>样品纯度>浸泡温度,即 $B_5 > D_3 > A_1 > C_3$ 。Al在各种条件下均有不同程度的迁出,各因素对其迁移量的影响不明显。

综合四因素对各元素迁移量结果的影响,若要使各元素整体迁移量最大,最佳条件为银纯度92.50%、食品模拟物4%乙酸、浸泡温度40℃、浸泡时间24h。

根据上述试验结果,银餐具可短时间用于盛装热水或泡茶等用途,避免长时间在高温条件下与茶水、酒精、酸性等食物接触,以免重金属迁移量过高,对身体健康产生危害。

### 2.3 方差分析

极差分析无法区分试验条件变化与试验误差引起的数据波动,不能精确估计因素影响的重要程度(显著性),需要采取方差分析方法来进行定量估计<sup>[21]</sup>。对Ag元素的试验结果进一步进行方差分析,结果见表5。

表5 Ag元素正交试验方差分析结果

Table 5 Analysis of variance results of Ag element orthogonal experiment

因素	III类平方和	自由度	均方	F值	显著性(P值)
修正模型	1.537	13	0.118	1.610	0.218
截距	0.850	1	0.850	11.577	0.006
A	0.680	3	0.227	3.085	0.072
B	0.673	4	0.168	2.290	0.125
C	0.100	2	0.050	0.678	0.527
D	0.085	4	0.021	0.290	0.878
误差	0.808	11	0.073		
总计	4.116	25			
修正后总计	2.344	24			

根据以上方法,对As、Pb、Cd、Cr、Ni、Sb、Zn、Ba、Cu、Fe、Li、Mn、Al也进行方差分析,计算P值,结果见表6。

从表6可以看出,A(样品纯度)对Cr元素的影响极显著( $P < 0.01$ ),对其他元素影响不大;B(食品模拟物)对As、Cr、Sb、Ni、Ba、Fe、Mn元素的影响极显著( $P < 0.01$ ),对Pb、Li元素的影响显著( $P < 0.05$ ),对其他元素影响不大;C(浸泡温度)对Ba元素的影响极显著( $P < 0.01$ ),对其他元素影响不大;D(浸泡时间)对试验结果影响不大。因此,因素A、B为主要影响因素,因素C、D为次要影响因素,各因素的主次顺序为 $B > A > C > D$ ,即食品模拟物、

表 6 正交试验方差分析结果

Table 6 Results of orthogonal experiment analysis of variance

因素	Ag	As	Cr	Pb	Cd	Sb	Zn	Ni	Ba	Cu	Fe	Li	Mn	Al
A	0.072	0.515	0.005	0.301	0.199	0.604	0.101	0.385	0.008	0.065	0.072	0.097	0.671	0.592
B	0.125	0.006	0	0.013	0.305	0	0.454	0	0.001	0.417	0.004	0.017	0	0.127
C	0.527	0.451	0.384	0.424	0.108	0.480	0.516	0.609	0.002	0.556	0.973	0.219	0.621	0.419
D	0.878	0.696	0.544	0.340	0.305	0.493	0.379	0.203	0.129	0.398	0.407	0.448	0.452	0.410

样品纯度、浸泡温度、浸泡时间。

根据方差分析法的观点,只需对有显著影响的因素选择最佳水平,对于其他影响较小的因素,可根据实际需要选择合适的水平,即银纯度 92.50%、食品模拟物 4% 乙酸、浸泡温度 40℃、浸泡时间 24 h。

#### 2.4 迁移规律

结合试验结果、极差分析、方差分析可知,各元素的迁移规律不尽相同,大部分元素在酸性条件下,各元素的迁移量相对较高,且随着浸泡温度的增加、浸泡时间的增长,迁移量呈一定的增加趋势。其中,Ag、Zn、Cu 元素迁移量受银纯度影响较大,Ag 元素随着银纯度的增加,迁移量呈增大趋势,且在 5 g/L 柠檬酸、4% 乙酸条件下,迁移量相对高于饮用水、茶水等条件;Zn、Cu 元素迁移量随着银纯度的增加呈减小趋势,且在酸性条件下,迁移量显著高于饮用水、茶水等条件。As、Cr、Pb、Sb、Ni、Ba、Fe、Mn 元素受食品模拟物影响较为显著,As、Cr、Pb、Mn 元素在有乙醇存在时迁移量有一定增加,Sb、Ba、Fe 元素在酸性条件下有一定迁出,Ni 元素在茶水条件下迁移量相对较高。Cd、Li、Al 元素迁移量受各因素的影响相对较小,Cd、Li 元素仅在部分条件下有迁出,且迁出量较低;Al 元素在各条件下均有迁出,迁移量差异不明显。综上分析,在酸性、温度适中的条件下,银纯度越低、浸泡时间越长,各重金属元素整体迁移量越高。

### 3 结论

研究了电感耦合等离子体发射光谱法同时测定银餐具制品中 Ag、As、Pb、Cd、Cr、Ni、Sb、Zn、Ba、Cu、Fe、Li、Mn、Al 14 种重金属元素的方法,各元素的线性相关系数均大于 0.998,检出限在 0.001~0.010 mg/L,精密度在 0.552 3%~5.342 7%,方法准确度高,重复性好,能满足日常分析测试要求。

参考食品接触材料预处理方法通则,选定合适的迁移条件,设计混合水平正交试验,通过极差分析法和方差分析法,探究不同因素对 14 种重金属元素迁移量的影响,两种方法所得结论一致,在银纯度 92.50%、食品模拟物 4% 乙酸、浸泡温度 40℃、浸泡时间 24 h 条件下各元素的整体迁移量较高。各元素的迁移规律不尽相同,随着银纯度的增加,Ag 元素的迁移量也增加;食品模拟物为酸性或有乙醇存在时,各元素的迁移量相对较高,且随着浸泡

时间增长、浸泡温度增加,各元素迁移量呈一定的增加趋势。同时也有部分元素不随各因素的变化而变化。

在实际使用过程中,应避免使用不符合食品接触材料安全性能的银餐具,且避免长时间在高温条件下与酸性食物接触,同时也避免长时间盛放茶水、酒精等食物。

#### 参考文献

- [1] EHSAN H, ATTAOLLAH S, MAHMOOD A, et al. Melamine migration measurement through spectrophotometry device and the effect of time and tableware type on it[J]. *Interdisciplinary Toxicology*, 2019, 12(4): 163-168.
- [2] LIU S J, WANG Y F, LIU Z R, et al. Migration of melamine and its derivatives from melamine/bamboo/wheat straw-made tableware purchased from internet markets or retail shops in China[J]. *Toxics*, 2024, 12(2): 143.
- [3] 童嘉琦,詹何珊,朱晓艳,等. 一次性塑料餐具中风险物质的筛查[J]. *分析测试学报*, 2022, 41(10): 1 523-1 529.  
TONG J Q, ZHAN H S, ZHU X Y, et al. Screening of specified risk materials in disposable plastic tableware[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2022, 41(10): 1 523-1 529.
- [4] 李宁,肖海清,王宏伟,等. 不同塑料餐具中典型毒害物质的暴露评估[J]. *现代食品科技*, 2022, 38(9): 321-332.  
LI N, XIAO H Q, WANG H W, et al. Exposure assessment of typical toxic substances in different plastic tableware sets[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2022, 38(9): 321-332.
- [5] 符灵梅,王玉健,徐莉. HPLC 法同时测定食品接触橡胶密封垫圈中 3 种醛类化合物迁移量[J]. *食品与机械*, 2022, 38(1): 78-82.  
FU L M, WANG Y J, XU L. Simultaneous determination on migration of three aldehydes in food contact rubber gaskets by HPLC[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(1): 78-82.
- [6] 袁悦,赵方蕾,杨道远,等. 我国食品接触用不锈钢制品中金属元素迁移理论风险评估[J]. *中国食品卫生杂志*, 2023, 35(5): 712-716.  
YUAN Y, ZHAO F L, YANG D Y, et al. Theoretical risk assessment of metal elements from stainless-steel products for food contact in China[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2023, 35(5): 712-716.
- [7] LIU W, WANG X L, ZHONG H N, et al. Risk assessment of eighteen elements leaching from ceramic tableware in China[J]. *Food Additives & Contaminants Part B-Surveillance*, 2023, 16

- (3): 209-218.
- [8] SZYNAL T, REBENIAK M, MANIA M. Migration studies of nickel and chromium from ceramic and glass tableware into food simulants[J]. Roczniki Panstwowego Zakladu Higieny, 2016, 67(3): 247-252.
- [9] 资英娟, 李岩, 黎烽, 等. 银离子对几种细菌的杀菌效应[J]. 水产学报, 2020, 44(9): 1 457-1 466.
- ZI Y J, LI Y, LI F, et al. Mechanism underlying prolonged antibacterial effect of silver ion[J]. Journal of Fisheries of China, 2020, 44(9): 1 457-1 466.
- [10] 那勃, 刘琳, 孟建华. 银餐具中银迁移量的影响因素研究[J]. 贵金属, 2021, 42(4): 61-65.
- NA B, LIU L, MENG J H. Research on the influence factors of silver migration in silver tableware[J]. Precious Metals, 2021, 42(4): 61-65.
- [11] 任悦, 马军, 宁娜静, 等. 银制餐具中重金属迁移安全风险及使用安全性研究[J]. 现代食品, 2021(5): 169-171.
- REN Y, MA J, NING N J, et al. Study on safety risk and use safety of heavy metal migration in silver tableware[J]. Modern Food, 2021(5): 169-171.
- [12] 郝莉花, 任悦, 赵丽娜, 等. 食品接触用银制品中8种重金属元素迁移量研究[J]. 包装工程, 2021, 42(3): 136-142.
- HAO L H, REN Y, ZHAO L N, et al. Migration of 8 heavy metal elements in silver products for food contact[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(3): 136-142.
- [13] 那勃. 银餐具中砷、镉、铅迁移量的测定[J]. 中国标准化, 2020(4): 205-207.
- NA B. Determination of arsenic, cadmium and lead migration in silver tableware tableware[J]. China Standardization, 2020 (4): 205-207.
- [14] GHO H, YUN H C, LEE J Y, et al. Monitoring of heavy metals, bisphenol A and phenol migrated from food packages for delivery[J]. Analytical Science and Technology, 2022, 35 (1): 15-23.
- [15] MERTOGLUELMAS G, CINAR G. Toxic metals in paper and paperboard food packagings[J]. Bioresources, 2018, 13(4): 7 560-7 580.
- [16] ALTUNDAG H, YILDIRIM E, ALTINTIG E. Determination of some heavy metals by ICP-OES in edible parts of fish from Sapanca Lake and streams[J]. Journal of Chemical Metrology, 2019, 13(1): 7-13.
- [17] 周健南. 四类锅具在模拟酸性食品烹饪条件下的重金属元素迁移规律研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2022: 11-14.
- ZHOU J N. Study on four types of pots in the migration law of heavy metal elements under simulated acid food cooking conditions[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2022: 11-14.
- [18] 魏东, 郭贺影. 金属食品接触材料中5种重金属元素的迁移量检测分析[J]. 现代食品, 2022, 28(3): 160-162.
- WEI D, GUO H Y. Detection and analysis of migration of five heavy metal elements in metal food contact materials[J]. Modern Food, 2022, 28(3): 160-162.
- [19] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品砷、镉、铬、铅的测定和砷、镉、铬、镍、铅、锑、锌迁移量的测定: GB 31604.49—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standard: Determination of arsenic, cadmium, chromium, and lead in food contact materials and products, and determination of arsenic, cadmium, chromium, nickel, lead, antimony, and zinc migration: GB 31604.49—2016[S]. Beijing: China Standard Press, 2016.
- [20] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 第6部分: 金属和类金属指标: GB/T 5750.6—2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- State Administration for Market Regulation, Standardization Administration. Standard examination methods for drinking water: metal parameters: GB/T 5750.6—2023[S]. Beijing: China Standards Press, 2023.
- [21] 滕海英, 祝国强, 黄平, 等. 正交试验设计实例分析[J]. 药学服务与研究, 2008(1): 75-76.
- TENG H Y, ZHU G Q, HUANG P, et al. Example analysis of orthogonal experimental design[J]. Pharmaceutical Care and Research, 2008(1): 75-76.

## 欢迎订阅《粮食与食品工业》

- CNKI中国期刊全文数据库收录期刊
- 万方数据中国数字化期刊群收录期刊
- 中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊
- 中文科技期刊数据库收录期刊

《粮食与食品工业》杂志是集粮油基础理论、实际应用于一体的综合科技期刊,已成为米、面、油、食品、淀粉及深加工、仓储、检化验等行业发布新技术、新产品、新成果信息的良好载体,工程技术人员交流技术、切磋技艺的合适平台,是中国粮油学会食品分会、油脂分会和发酵面食分会会刊。主要设置专题综述、粮油工程、食品科技、生物工程、粮食流通技术、粮油建筑工程、粮油装备与自动控制、粮油市场、发酵面食、标准与检测、信息传递等栏目。国内外公开发行,双月15日出版,大16K本。

### 订阅方法:

● 邮发代号:28-197,全国各邮局(所)均可订阅,每期定价8元,全年定价48元。

● 现金订阅:直接通过邮局汇款至《粮食与食品工业》编辑部订阅,全年定价60元(包括平邮邮费),本处常年办理订阅业务。

### ● 银行汇款:

帐户:无锡中粮工程科技有限公司  
开户行:江苏银行无锡城郊支行  
帐号:88101018890000277

### 联系方式:

地址:无锡市惠河路186号《粮食与食品工业》编辑部  
邮编:214035 电话:0510-85867384,85867515-660  
传真:0510-85867384 E-mail:lsyspgy@126.com

欢迎订阅 敬请赐稿 欢迎刊登广告