

银餐具中银迁移量的影响因素研究

那 勃¹, 刘 琳², 孟建华¹

(1. 天津市产品质量监督检测技术研究院 国家金银饰品质量检验检测中心(天津), 天津 300384;
2. 中国邮政储蓄银行股份有限公司, 北京 100808)

摘要: 根据银餐具的预期使用方式, 选取不同食品模拟物及实验条件, 用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)对银内胆水杯中银迁移量进行测试。测试结果表明, 银迁移量主要受浸泡时间、温度和酸度影响。在长时间浸泡、较高温度、酸性或茶水实验条件下, 银内胆水杯中均可迁移出较多银离子, 超过饮用水国家标准中对银离子限量(0.05 mg/L)的规定, 在餐具安全评价中应予以重视。

关键词: 分析化学; 食品安全; 银餐具; 银迁移量; 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)04-0061-05

Research on the influence factors of silver migration in silver tableware

NA Bo¹, LIU Lin², MENG Jian-hua¹

(1. National Testing Center for Gold and Silver Jewelry (Tianjin), Tianjin Product Quality Inspection Technology Research Institute, Tianjin 300384, China; 2. Postal Savings Bank of China, Beijing 100808)

Abstract: Different food simulants and experimental conditions were selected to test the silver migration in the silver tank water cup by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) according to the expected use of silver tableware. The results showed that the amount of silver migration was mainly affected by soaking time, temperature and acidity, respectively. However, under the conditions of long-time immersion, higher temperature, acidic or tea experimental conditions, more silver ions could be migrated from the silver tank water cup, which were beyond the limit of silver ions (0.05 mg/L) in drinking water specified in the national standard. Attention should be paid to the safety of silver tableware.

Key words: analytical chemistry; food safety; silver tableware; silver migration; ICP-AES

银餐具为近年来新兴起的一类贵金属消费品, 商家在宣传时往往突出宣传其银含量及银的杀菌功能。不过, 作为与入口食品直接接触的食品接触材料, 银餐具的安全性是消费者以及检验机构最为关心的性能之一。现行国家标准中银餐具属于“其他金属材料及制品”, 理化指标中仅规定了砷、镉、铅3种元素的迁移量限量^[1]。此前的研究证实, 部分银餐具在生产加工时可能引入对人体有害的铈元素^[2]。生产厂家引入铈元素主要为了保持制品光亮, 而通过工艺优化和改进, 近期客户送检样品中均未检出铈元素。

银虽属于不溶物, 但在水中依然有一定的溶解度, 此前有文献报道海水中银浓度为 0.0003×10^{-6} ^[3], 银器的杀菌功能便源于银溶于水产生微量银离子的强氧化性^[4-6]。如果摄入过量银离子, 其强氧化性可能导致人体出现损伤^[7], GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》对居民饮用水中多项理化指标进行了严格要求, 其中规定饮用水中银含量限值为 0.05 mg/L^[8]。

目前, 银餐具制造企业均为首饰饰品生产加工企业, 生产加工过程依据饰品相关标准生产, 因此产品表层均未覆盖食品接触用镀层或涂层。银餐具

收稿日期: 2021-01-22

基金项目: 天津市市场监管委科技计划项目(2020-W18)

第一作者: 那 勃, 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 饰品及食品接触材料安全性研究。E-mail: napt1987@163.com

在实际使用过程中,银基体会直接与食品接触,在与含水食品接触过程中,银基体会微量溶解,产生迁移,不同温度及不同类型食品均可能对银餐具中银迁移量造成一定影响。目前尚未有相关国家标准对银餐具安全性能进行系统性规定及要求,故国内未见银餐具中银迁移量的相关研究报道。

银内胆水杯是银餐具中最为常见的和普及的类型^[2],本研究选取某款足银内胆水杯为测试样品,采用不同食品模拟物及实验条件,根据GB/T5750.6-2006《生活饮用水标准检验方法 金属指标》中测试条件^[9],以电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法对其银迁移量进行测试,研究不同条件下的银元素迁移规律,为银餐具的生产、监管及相关标准的制修订提供技术支持。

1 实验

1.1 仪器及试剂

1.1.1 实验仪器

Avio 200 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪,美国PerkinElmer公司;明澈-D24UV型超纯水制备系统,默克化工技术(上海)有限公司;电热鼓风干燥箱,送风型定温干燥箱等。

1.1.2 实验试剂

银单元素标准溶液(编号GSB 04-1712-2004),1000 $\mu\text{g/mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心;乙酸和乙醇为优级纯试剂;碳酸氢钠、硫酸镁、二水合氯化钙等均为分析纯试剂;柠檬酸(99.5%),阿法埃莎(中国)化学有限公司。实验所用水均为超纯水。

1.1.3 实验样品

银内胆水杯(标称银含量999‰),内胆表面无镀层及涂层。

1.2 实验过程

1.2.1 食品模拟物选择

银内胆水杯主要用于饮水、泡茶等用途,根据银餐具在使用过程中可能出现的情况,分别选取人造自来水、10%乙醇溶液、5 g/L柠檬酸溶液和4%乙酸溶液作为食品模拟物。

1.2.2 食品模拟物

食品模拟物均按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》^[10]配制。包括4%(体积分数)乙酸溶液、10%(体积分数)乙醇溶液、柠檬酸溶液(5 g/L)。

人造自来水储备液:称取1.20 g碳酸氢钠、0.70 g硫酸镁、1.20 g二水合氯化钙,加纯水溶解,定容至1000 mL。

人造自来水:量取50.0 mL人造自来水储备液,加入900 mL纯水,用0.1 mol/L硝酸溶液调节pH至7.5,最后用纯水定容至1000 mL。

1.2.3 浸泡实验条件选择

根据银内胆水杯可能的使用情况,分别采用以下几种实验条件进行实验。

1) 预期接触食品为饮用水。实验温度分别为20°C(对应凉水)、40°C(对应温水)、70°C(对应热水),在银内胆水杯中加入200 mL相应温度人造自来水,在浸泡实验进行至10 min、30 min、1 h、2 h、3 h、6 h、12 h及24 h后分别测试浸泡液中银浓度。

2) 预期接触食品为沸水。在银内胆水杯中加入200 mL煮沸的(100°C)人造自来水,在浸泡实验进行至5 min、10 min、20 min、30 min、1 h及2 h后分别测试浸泡液中银浓度。

3) 预期接触食品为含酒精类饮料:实验温度分别为20°C、40°C、70°C,在银内胆水杯中加入200 mL 10%乙醇溶液,在浸泡实验进行至10 min、30 min、1 h、2 h、3 h、6 h、12 h及24 h后分别测试浸泡液中银浓度。

4) 预期接触食品为柠檬片等酸性食物:实验温度分别为20°C、40°C、70°C,在银内胆水杯中加入200 mL 5 g/L柠檬酸溶液,在浸泡实验进行至5 min、10 min、20 min、30 min、1 h及2 h后分别测试浸泡液中银浓度。

5) 预期接触食品为食醋等酸性食物:实验温度分别为20°C、40°C、70°C,在银内胆水杯中加入200 mL 4%乙酸溶液,在浸泡实验进行至5 min、10 min、20 min、30 min、1 h及2 h后分别测试浸泡液中银浓度。

6) 预期接触食品为茶水等含茶碱食物:称取1 g茶叶置于银内胆水杯中,将杯中注入200 mL沸腾纯水,加盖静置。在实验进行至5 min、10 min、15 min、20 min、25 min及30 min后分别测试浸泡液中银浓度。

1.3 测定

1.4.1 仪器工作条件

ICP-AES: RF功率:1.3 kW,冷却气流量:15 L/min;辅助气流量:0.2 L/min;溶液提升量:1.5 mL/min;预积分时间:30 s;积分时间:3 s;观测方式:轴向观测。

1.4.2 曲线线性范围与方法检出限

用纯水将银标准溶液分别稀释为 0、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 mg/L 的标准溶液系列, 在 1.4.1 仪器工作条件下, 对银元素标准溶液进行测试, 在 0~2 mg/L 浓度范围内, 元素浓度和谱线强度呈现良好的线性关系。线性方程: $F=783400x+1097.4$, 相关系数: 0.9999。

本次实验检出限依照 GB/T5750.6-2006 中方法检出限, 标准中给出银元素检出限为 0.0130 mg/L。

1.4.3 精密度实验

按 1.4.1 仪器工作条件对 0.1、0.5 和 2.0 mg/L 标准溶液进行重复 11 次测定, 计算所得 3 种不同浓度下银元素相对标准偏差(RSD)分别为 0.71%、0.59%、1.11%。测试结果 RSD 均小于 2%, 说明在本次实验条件下, 测试仪器具有较高的精密度。

1.4.4 试液测定

按 1.4.1 仪器工作条件分别对 1.3.3 中不同浸泡试液进行测定。

2 结果与讨论

2.1 银在水中的迁移量

将 200 mL 人造自来水分别加热至 20°C、40°C、70°C, 注入银内胆水杯中, 在浸泡不同时间后分别测试浸泡液中银浓度。银迁移量随浸泡时长变化规律如图 1 所示。由图 1 结果可知, 随着浸泡温度及时间的增加, 银迁移量在人造自来水中呈现缓慢的增加趋势。在 70°C 浸泡 12 h 后, 浸泡液中银浓度超过 GB5749-2006 规定的银浓度限量。

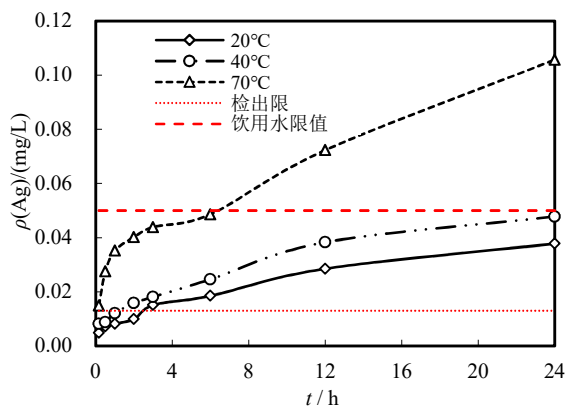


图 1 人造自来水中不同时间的银迁移量

Fig.1 Migration of silver in artificial tap water at different time

2.2 银在酒精中的迁移量

将 200 mL 10%乙醇溶液分别加热至 20°C、40°C、70°C, 注入银内胆水杯中, 在浸泡实验进行至 10 min、30 min、1 h、2 h、3 h、6 h、12 h 及 24 h 后分别测试浸泡液中银浓度。银迁移量随浸泡时长变化规律如图 2 所示。

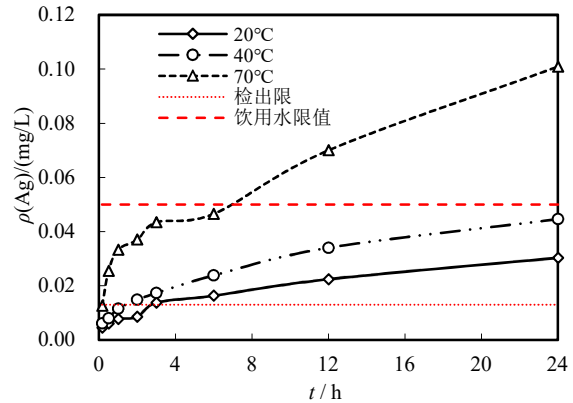


图 2 10%乙醇中不同时间的银迁移量

Fig.2 Migration of silver in 10% alcohol at different time

由图 1 和图 2 可知, 在人造自来水和 10%乙醇溶液浸泡条件下所测得的银元素迁移量和变化趋势较为接近。而 10%乙醇浸泡所得银迁移量略低于人造自来水浸泡所得银迁移量, 原因为乙醇的酸性弱于水, 因此其与金属反应的速率较水更慢。在 20°C 和 40°C 浸泡 24 h 后浸泡液中银浓度未超过 GB5749-2006 规定的银浓度限量, 而在 70°C 浸泡 12 h 后, 浸泡液中银浓度超过 GB5749-2006 规定的银浓度限量。上述实验数据表明温度的提高有利于银元素的迁移, 银餐具可在一定时间盛装水或其他温热中性饮品, 但应避免过长时间的浸泡。

2.3 银在沸水中的迁移量

将 200 mL 人造自来水加热至沸, 注入银内胆水杯中, 在浸泡实验进行至 5 min、10 min、20 min、30 min、1 h 及 2 h 后分别测试浸泡液中银浓度, 银迁移量随浸泡时长变化规律如图 3 所示。

由图 3 可知, 在沸腾条件下, 浸泡液中银浓度上升较快, 浸泡 10 min 后即超过 GB5749-2006 规定的 0.05 mg/L 限量, 说明在高温条件下银发生了较多迁移。通常来说, 温度的提升会导致化学反应速率和溶解度的提高。因此在未覆盖镀层或相应涂层的情况下, 应避免银餐具与沸水直接接触。

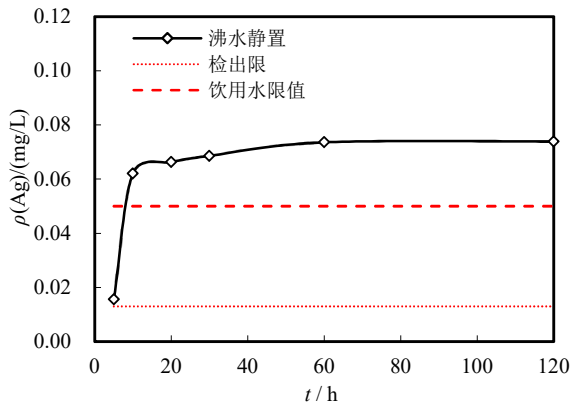


图 3 沸水中不同时间的银迁移量

Fig.3 Migration of silver in boiling water at different time

2.4 银在食醋中的迁移量

将 200 mL 4% 乙酸溶液加入银内胆水杯中, 实验温度分别为 20°C、40°C、70°C。在浸泡实验进行至 5 min、10 min、20 min、30 min、1 h 及 2 h 后分别测试浸泡液中银浓度, 银迁移量随浸泡时长变化规律如图 4 所示。

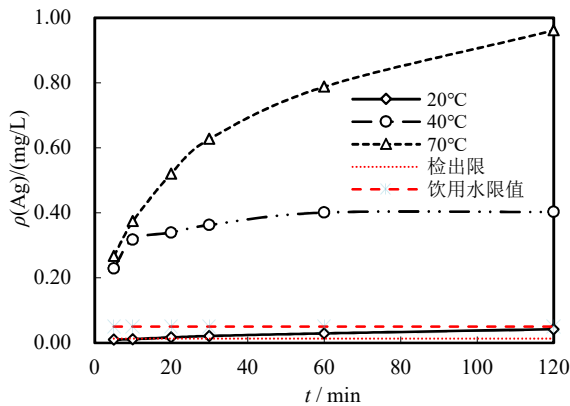


图 4 乙酸溶液(4%)中不同时间的银迁移量

Fig.4 Migration of silver in 4% acetic acid solution at different time

由图 4 可知, 在凉水温度(20°C)下, 浸泡液中银浓度上升较慢, 2 h 后浸泡液中银浓度依然符合 GB5749-2006 规定。但在温水温度(40°C)时, 银内胆水杯盛放酸性溶液 5 min 其浸泡液中银浓度即超过标准限量, 说明在酸性条件及较高温度下, 银发生了较多迁移。而在热水温度(70°C)下, 所得浸泡液中银浓度较 40°C 时更大。在 4% 乙酸中 70°C 浸泡 2 h 条件下, 浸泡液中银浓度高达 0.9615 mg/L, 远高于国家标准限量, 证明高温及酸性条件更有利于银元素的溶出及迁移。

2.5 银在柠檬中的迁移量

将 200 mL 5 g/L 柠檬酸溶液加入银内胆水杯中, 实验温度分别为 20°C、40°C、70°C。在浸泡实验进行至 5 min、10 min、20 min、30 min、1 h 及 2 h 后分别测试浸泡液中银浓度, 银迁移量随浸泡时长变化规律如图 5 所示。

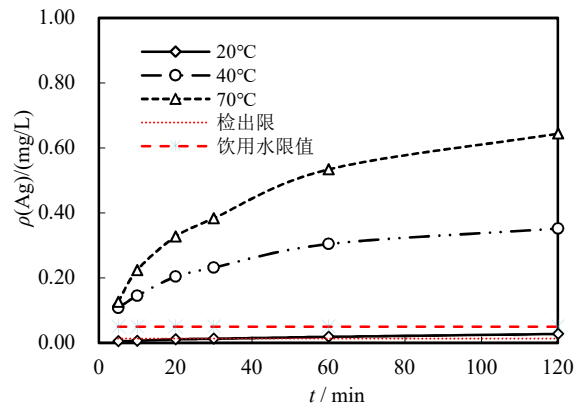


图 5 柠檬酸溶液(5 g/L)中不同时间的银迁移量

Fig.5 Migration of silver in 5 g/L citric acid solution at different time

由图 5 数据可知, 与图 4 类似, 在 5 g/L 柠檬酸溶液中, 银迁移量存在与 4% 乙酸溶液类似规律。在凉水温度(20°C)下, 该款银内胆水杯在短时间(2 h)盛放 5 g/L 柠檬酸溶液情况下浸泡液中银浓度符合 GB5749-2006 规定。但在 40°C 时, 银内胆水杯盛放 5 g/L 柠檬酸溶液 5 min 其浸泡液中银浓度即超过标准限量。而在热水温度(70°C)下, 所得浸泡液中银浓度较 40°C 时更大。由于乙酸银和柠檬酸银均属于微溶物, 在水中有一定溶解度, 因此随着浸泡时间的增加, 化学平衡逐渐向生成相应化合物的方向移动, 银浓度呈现增加趋势。由图 4 及图 5 可知, 银餐具可以短时间盛放低温酸性溶液, 但由于银迁移量受温度及酸性影响较大, 在未覆盖镀层或相应涂层的情况下, 应避免银餐具与非低温酸性溶液直接接触。

2.6 银在茶水中的迁移量

称取 1 g 茶叶置于银内胆水杯中, 将杯中注入 200 mL 沸腾纯水, 加盖静置。在实验进行至 5、10、15、20、25 及 30 min 后分别测试浸泡液中银浓度。银迁移量随浸泡时长变化规律如图 6 所示。

由图 6 可知, 随着浸泡时间的增加, 茶水中的银迁移量呈现明显增加趋势, 浸泡时长超过 25 min 后, 茶水中银离子浓度超过 GB5749-2006 规定。同

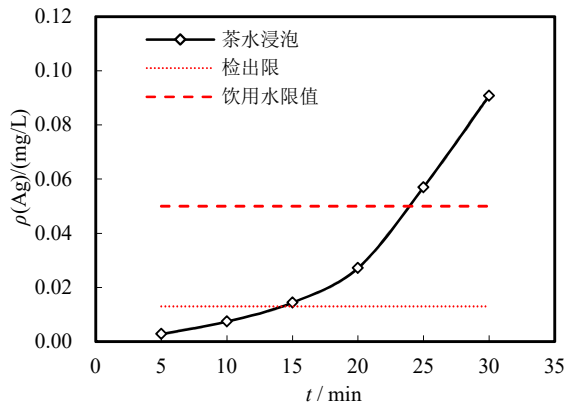


图6 茶水中不同时间的银迁移量

Fig.6 Migration of silver in tea at different times

时,随着实验的进行,原本光亮的银内胆颜色逐渐变为黄褐色。银内胆颜色的变化是由于茶叶中含有硫元素,易于银发生反应生成硫化银,从而导致银内胆颜色出现变化。在实验的前20 min,与沸水浸泡实验相比,银在茶水中的迁移量更低,原因可能是硫化银的生成导致溶液中银离子浓度降低。而随着浸泡实验的进一步进行,银离子逐渐溶解于茶水中,迁移量增加。

根据上述实验结果,银餐具可短时间用于泡茶或盛装热茶等茶类饮料,但由于银易和硫元素反应生成硫化银导致银餐具出现变色等情况,建议慎用银餐具进行泡茶等易导致银出现变色的操作。

3 结论

1) 随着浸泡时间的增加,银餐具中银迁移量呈现增加趋势;浸泡介质酸性越强,银迁移量越大;同种介质下,浸泡温度越高,银迁移量越大。

2) 建议实际使用过程中,未覆盖相应符合食品接触材料安全性要求镀层或涂层的银餐具应避免直接与高温及酸性食品接触。同时对于中性及碱性食品,如茶水、酒精饮料等,也不建议用银餐具长时间盛放此类食物。

参考文献:

[1] 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 食品接触用金属材料及制品: GB 4806.9-2016[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: Metal materials and products for food contact: GB 4806.9-2016 [S]. Beijing: China Standards Press, 2016.

[2] 那勃, 赫婷婷, 殷奕, 等. ICP-AES 测定银内胆水杯中有毒元素迁移量[J]. 贵金属, 2020, 41(S1): 177-181.
NA B, HE T T, YIN Y, et al. Determination of the migration of harmful elements in silver tank cup by ICP-AES [J]. Precious Metals, 2020, 41(S1): 177-181.

[3] 育才. 从海水中提取银[J]. 国外金属矿选矿, 1981(6): 38-39.

[4] 张文钰. 银的杀菌功能[J]. 金属世界, 2002(3): 20-21.

[5] 沈晨. 生活热水银离子消毒技术研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013: 11-13.
SHEN C. Domestic hot water silver ion disinfection technology research [D]. Kunming: Kunming University of Science & Technology, 2013: 11-13.

[6] 常涛. 银离子消毒剂研究概述[J]. 解放军预防医学杂志, 2005, 23(1): 75-77.
CHANG T. Introduction in research on silver ion disinfecant [J]. Journal of Preventive Medicine of Chinese People's Liberation Army, 2005, 23(1): 75-77.

[7] 曲晨, 刘伟, 荣海钦, 等. 纳米银的生物学特性及其潜在毒性的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(9): 842-845.
QU C, LIU W, RONG H Q, et al. Research advance on biological features and toxicities of silver nanoparticles [J]. Journal of Environment and Health, 2010, 27(9): 842-845.

[8] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水卫生标准: GB 5749-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
Ministry of Health of the People's Republic of China. Standards for drinking water quality: GB 5749-2006 [S]. Beijing: China Standards Press, 2006.

[9] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水标准检验方法 金属指标: GB/T 5750.6-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
Ministry of Health of the People's Republic of China. Standard examination methods for drinking water - Metal parameters: GB/T 5750.6-2006 [S]. Beijing: China Standards Press, 2006.

[10] 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迁移实验预处理方法通则: GB 5009.156-2016 [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: General principles for migration test pretreatment methods of food contact materials and products: GB 5009.156-2016 [S]. Beijing: China Standard Press, 2016.