

技术专论

浸泡时间对陶瓷包装容器有害物溶出量的影响

孟令伟¹, 董占华², 刘志刚², 卢立新²

(1. 黑龙江八一农垦大学, 大庆 163319; 2. 江南大学, 无锡 214122)

摘要: 制备了含有铅、镉、铬、镍、钴、锑、锌 7 种有害物质的单色釉陶瓷容器, 选取 4% (体积分数) 的乙酸作为浸泡液, 采用电感耦合等离子原子发射光谱仪测量了不同浸泡时间内 7 种重金属的溶出量, 研究了浸泡时间与重金属迁移量的相关性。结果表明, 陶瓷包装容器中有害重金属的溶出量随着浸泡时间的增长而逐渐增大, 共存元素相互之间存在干扰, 待测元素的溶出量受共存元素含量的影响较大。

关键词: 陶瓷; 重金属; 浸泡时间; 溶出量

中图分类号: TB487; TB484.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)07-0028-03

Influence of Immersion Time on Hazardous Substances Release from Ceramic Food Packaging Container

MENG Ling-wei¹, DONG Zhan-hua², LIU Zhi-gang², LU Li-xin²

(1. Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China; 2. Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Glazed ceramic containers containing hazardous substances (lead, cadmium, chromium and nickel, cobalt, zinc, antimony) were prepared and 4% acetic acid was selected as leaching liquid. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer was applied to measure leaching amount of hazardous substances in different immersion time. Correlation between immersion time and leaching of hazardous substances was analyzed. The results showed that, leaching quantity of hazardous substances in the ceramic packaging container increases gradually with leaching time; coexisting elements interference between each other; the elements to be detected is influenced greatly by the dissolution of coexistence elements.

Key words: ceramic; heavy metal; immersion time; dissolution

陶瓷食品包装材料中的重金属包括铅、镉、铬、镍、钴、锑、锌、砷等, 其中对人体毒害最大的有铅、镉、铬、砷^[1]。这些重金属在水中不能被分解, 进入人体后毒性放大, 与水中的其他毒素结合生成毒性更大的有机物或无机物。存在于陶瓷食品包装中的重金属在扩散动力学因素的作用下会迁移到与其接触的食品中, 从而造成食品的污染并威胁到消费者的健康。食品与陶瓷接触是重金属迁移的基础, 研究接触时间的长短与迁移量的关系是非常必要的^[2]。

目前国内外研究铅、镉溶出量与浸泡时间相关性的比较多, 但同时研究其他重金属溶出量影响因素的较少^[3-7]。笔者通过自制釉料, 使得陶瓷容器中同时含有 7 种重金属元素, 在保证陶瓷容器品质的同时, 在不同浸泡时间的条件下, 研究了 7 种重金属元素的溶出量变化情况, 采用这种方法可以简化重金属溶出实验步骤, 加快实验进程, 为陶瓷包装容器重金属元素迁移机理的研究提供帮助。

收稿日期: 2011-09-30

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划课题(2009BAD9B04)

作者简介: 孟令伟(1979—), 男, 黑龙江大庆人, 硕士, 黑龙江八一农垦大学讲师, 主要从事运输包装与包装测试的教学与研究。

通讯作者: 卢立新(1966—), 男, 江苏人, 博士, 江南大学教授、博导, 主要从事食品包装技术与安全、包装工艺与机械等研究。

1 实验

1.1 陶瓷材料

实验用陶瓷容器的坯体购置于宜兴,釉料自制,为了研究陶瓷容器重金属元素溶出量随浸泡时间的变化情况的普遍规律,试验中配制了 5 种釉料,釉料配方见表 1。通过配制釉料、施釉、干燥、烧成等工艺,

表 1 釉料配方

Tab.1 Glaze formula g

配 方	铅 丹	苏 州 土	长 石	石 英	氧 化 锌	氧 化 钴	氧 化 镍	氧 化 铬	氧 化 锑	镉 红 颜 料
I	40	8	20	18	6	6	2			
II	36	8	20	18	6	3	3	3	3	2
III	42	8	18	18	6	4	4			
IV	42	8	18	18				4	4	6
V	38	8	22	18				4	5	5

制备陶瓷容器。制备工艺见图 1。烧制后的陶瓷容

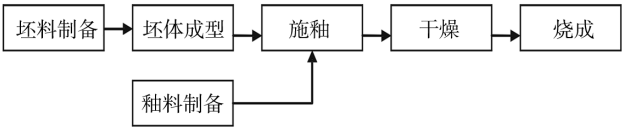


图 1 陶瓷容器制备工艺

Fig.1 Process for preparing ceramic container

器均为单色釉,碗状,容积 $V=130\text{ mL}$,内表面积 $S=91.3\text{ cm}^2$ 。

1.2 仪器与浸泡液

1.2.1 仪器

实验仪器有 Optima5100DV 电感耦合等离子原子发射光谱仪、Milli-Q B 超纯水仪、THS-AOC-100AS 型恒温恒湿试验机、电炉、球磨机、波美比重计。

1.2.2 浸泡液的制备

4%(体积分数,后同)乙酸溶液:取 40 mL 相对密度为 1.05 的分析纯冰乙酸稀释至 1 L,本溶液使用时配制。

标准溶液配制:使用质量浓度均为 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的铅、镉、铬、镍、锑、锌、砷、钴元素标准溶液配制成混合标准溶液,用 4% 乙酸逐级稀释至 0.1,1,10,20 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.3 实验方法

选取陶瓷试样,先用弱碱性试剂清洗,后用自来水冲洗 6 次,再用去离子水清洗 6 次,放入干燥箱中

干燥,取出后冷却。

量取 4% 乙酸溶液 120 mL 倒入陶瓷样品中,用磨砂玻璃片封口,放入恒温恒湿箱中,温度设为 22 $^{\circ}\text{C}$,浸泡时间分别为 0.5,24,72,168 h,提取 5 mL 浸泡液保存待测。为保证陶瓷样品中的溶液体积恒定,每次提取 5 mL 浸泡液后,需再向陶瓷样本中注入 5 mL 浸泡溶液。所得溶液用 ICP-OES 进行测定^[8],根据特征谱线强度与其元素浓度的定量关系,测定其中 7 种有害物质的含量。

2 结果与分析

2.1 分析线的选择

选取灵敏度较高的谱线,用混合标准溶液在各分析线波长处依次扫描并作对照,观察有无干扰峰,并记录谱线信号和背景强度,比较同一元素几条可选分析线的实验结果,从中选定无干扰并且信背比高的谱线作为分析线,通过试验,选定分析线波长见表 2。

表 2 元素分析线波长

Tab.2 Wavelength of element analysis line nm

Pb	Co	Zn	Ni	Cd	Cr	Sb
283.3	228.6	206.2	231.6	214.4	205.5	217.6

2.2 实验结果

ICP-OES 检测的 5 种釉料配方对应陶瓷容器中铅、镉、铬、镍、锑、锌、钴 7 种有害物质的含量,发现 7 种重金属元素中铅、钴、锌、镍 4 种元素溶出量较多,其他 4 种溶出量极少,平行试样检测结果取平均值。

对溶出量较多的铅、钴、锌、镍 4 种元素随时间变化情况进行分析,见图 2—5。

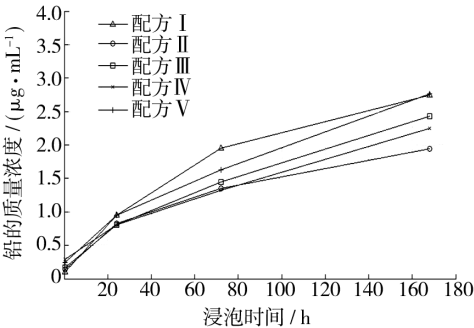


图 2 铅的溶出量曲线

Fig.2 Release of lead changes over immersion time

配方 I, II, III 中都加入了铅丹、氧化锌、氧化钴

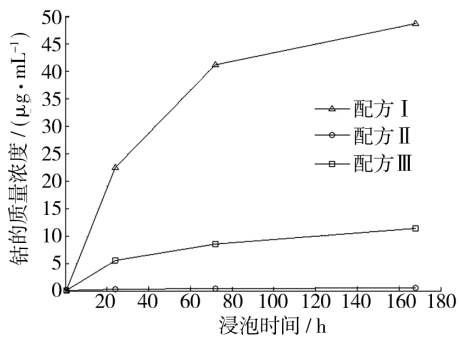


图 3 钴的溶出量曲线

Fig. 3 Release of cobalt changes over immersion time

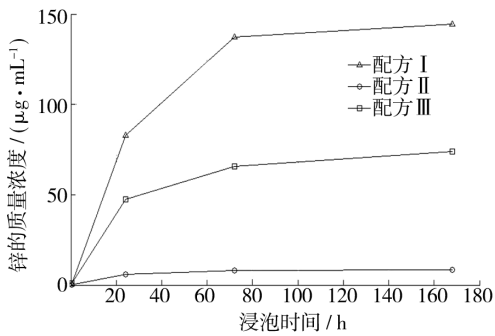


图 4 锌的溶出量曲线

Fig. 4 Release of zinc changes over immersion time

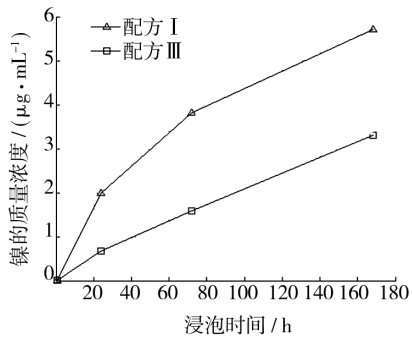


图 5 镍的溶出量曲线

Fig. 5 Release of nickel changes over immersion time

和氧化镍,所以铅、钴、锌、镍的溶出量都较多;配方Ⅳ和Ⅴ中未加入氧化锌、氧化钴和氧化镍,而加入了不同含量的氧化铬、氧化锑和镉红颜料,但检测结果表明,除铅溶出较多外,铬、锑、镉的溶出量都很少,远远低于限量标准^[9]。

对于铅而言,各个配方之间的溶出量相差不大,与时间近似线性关系。铅在各配方中所占的质量分数最多,但是相比较于钴和锌,其溶出量则要少很多。

由图 3—5 可以看出,钴和锌的溶出具有同步性。都是配方Ⅰ中最高,其次是配方Ⅲ,配方Ⅱ虽然也含

有这 3 种元素,但是由于镉、铬和锑的影响,其溶出量则非常低。不过,锌所受影响不大,在配方Ⅱ中仍有一定的溶出,24 h 的溶出量为 5.765 μg/mL。

从图 3 和 4 中还可以看出,钴和锌随时间的关系呈较明显的抛物线型,而铅(图 2)和镍(图 5)的溶出则近似与时间呈线性关系。

3 结论

1) 目前国内在检测陶瓷重金属溶出量时常采用的方法为 4%乙酸(22 ± 2)℃下浸泡 24 h 后,对浸泡液进行检测,本试验中,对于不同釉料配方烧得的陶瓷制品,用相同的酸性浸泡液(4%乙酸)浸泡,设定不同的浸泡时间,检测有害重金属的溶出量差异较大,铅、钴、锌、镍 4 种元素均按照浸泡时间越长,溶出量越多的规律变化。浸泡时间对有害物溶出量的影响比较明显。

2) 在浸泡的过程中,所有容器溶出的有害物质以铅、钴、锌、镍为主,镉、铬、锑的溶出量几乎为零,如配方Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ中,氧化锌的含量相同,铅、钴、镍 3 种元素含量不同的情况下,锌的溶出量差别较大,实验结果表明,釉料配方中元素间存在干扰,待测元素的溶出量受共存元素的含量影响较大。

参考文献:

[1] 许嘉龙,李莉,郑怡. 国内外陶瓷食品包装材料中有毒有害物质安全限量标准现状研究[J]. 包装工程,2009,30(10):78—80.
XU Jia-long,LI Li,ZHENG Yi. Present Situation of the Safety Limitation Standard of Hazardous and Noxious Substances in Ceramic Food-contact Packaging Products at Home and Abroad[J]. Packaging Engineering,2009,30(10):78—80.
[2] 许嘉龙,李莉,郑怡. 陶瓷食品包装材料中有毒有害物质溶出量检测研究[J]. 包装工程,2009,30(9):91—92.
XU Jia-long,LI Li,ZHENG Yi. Study on Trace Release of Hazardous and Noxious Substances in Ceramic Food Container[J]. Packaging Engineering,2009,30(9):91—92.
[3] 葛红梅,谭斌,迟英杰. 日用陶瓷铅镉溶出量与浸泡时间的相关性研究以及回归分析法预测铅镉溶出量[J]. 现代技术陶瓷,2000,85(3):39—41.

(下转第 39 页)

- cal Industry and Engineering Progress, 2003, 22(12): 1258—1259.
- [2] NAKAJIMA A, HASHIMOTO KWATANABE T. Recent Studies on Super-hydrophobic Films [J]. Monatshefte Fur Chemise Chemical Monthly, 2001, 132(1): 31—41.
- [3] FENG L, LI S H, LI Y S, et al. Super-hydrophobic Surface: from Natural to Artificial [J]. Adv Mater, 2002, 14(1): 1857—1860.
- [4] 何继燕, 李东徽, 张晋恒, 等. 仿生超疏水表面的制备技术及其进展 [J]. 重庆科技学院学报, 2009, 11(2): 65—67.
- HE Ji-yan, LI Dong-hui, ZHANG Jin-heng, et al. Research on Progress of the Materials Similar to Super-hydrophobic Surface Preparation [J]. Journal of Chongqing University of Science and Technology (Natural Sciences Edition), 2009, 11(2): 65—67.
- [5] 贾若琨, 何爱民, 杨珊. 花球形和叶片形 Y_2O_3 的模板合成和浸润性质 [J]. 应用化学, 2009, 26(5): 622—623.
- JIA Ruo-kun, HE Ai-min, YANG Shan. Fabrication and Wettability of Ball-flower-like and Leaf-like Y_2O_3 Materials [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2009, 26(5): 622—623.
- [6] 江雷, 冯琳. 仿生智能纳米界面材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- JIANG Lei, Feng Lin. Biomimetic Smart Nano-interface Material [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [7] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water [J]. Industry and Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988—994.
- [8] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces [J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40(3): 546—551.
- [9] 钱柏太. 金属基体上超疏水表面的制备研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- QIAN Bo-tai. A Study of Preparation of the Superhydrophobic Surfaces on Metal Substrates [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2005.
- [10] 叶霞, 周明, 蔡兰, 等. 超疏水固体表面的制备及其量化表征 [J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(4): 644—648.
- YE Xia, ZHOU Ming, CAI Lan, et al. Preparation and Qualitative Characterization of the Superhydrophobic Solid Surfaces [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2007, 25(4): 644—648.
- [11] FENG L, ZHANG Z Y, MAI Z H, et al. Super-hydrophobic and Super-oileophilic Coating Mesh Film for the Separation of Oil and Water [J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(15): 2012—2014.

(上接第 30 页)

- GE Hong-mei, TAN Bin, CHI Ying-jie. The Relevance Study of Lead and Cadmium from Ceramic Ware and Soaking Time and Forecast Lead and Cadmium from Ceramic Ware by Regression Analysis [J]. Advanced Ceramics, 2000, 85(3): 39—41.
- [4] 邓云, 陈贺海, 邹苗章. ICP-MS 法测定中提取条件对食品接触容器重金属溶出量的影响 [J]. 检验检疫科学, 2008, 18(5): 18—22.
- DENG Yun, CHEN He-hai, ZOU Miao-zhang. Study of the Extraction Conditions' Impact on Heavy Metallic Migration of Food Containers With ICP-MS [J]. Inspection and Quarantine Science, 2008, 18(5): 18—22.
- [5] 贺惠, 何晓梅. ICP-MS 法测定日用瓷微量溶出铅镉的研究 [J]. 佛山陶瓷, 2003, 82(11): 31—33.
- HE Hui, HE Xiao-mei. Study on Determination of Trace Lead and Cadmium in Domestic Ceramic Simultaneously by ICP-MS [J]. Foshan Ceramic, 2003, 82(11): 31—33.
- [6] SHEETS R W. Release of Heavy Metals from European and Asian Porcelain Dinnerware [J]. The Science of the Total Environment, 1998, 212: 107—113.
- [7] BELGAIED J E. Release of Heavy Metals from Tunisian Traditional Earthenware [J]. Food and Chemical Toxicology, 2003, 41: 95—98.
- [8] 吕水源, 李小晶, 刘伟, 等. ICP-AES 法同时测定陶瓷制品铅、镉、铬、钴的溶出量 [J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(9): 1124—1126.
- LU Shui-yuan, LI Xiao-jing, LIU Wei, et al. Simultaneous Determination of Pb, Cd, Cr and Co Released from Ceramic Ware by ICP—AES [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004, 24(9): 1124—1126.
- [9] 张丽, 等. 酸性浸泡液种类对釉中彩陶瓷盘有害物质溶出量的影响研究 [J]. 包装工程, 2010, 31(23): 47—49.
- ZHANG Li, DONG Zhan-hua, TANG Ya-li, et al. Effect of Acidic Leachates on Release of Hazardous Substances from In-glaze Colored Pottery Ceramic Disc [J]. Packaging Engineering, 2010, 31(23): 47—49.