

新材料技术

陶瓷包装材料中铅和镉向白酒中迁移规律的研究

肖黎, 董占华

(曲阜师范大学, 山东 日照 276800)

摘要: 目的 研究温度、酒精度和时间对陶瓷包装材料中重金属铅和镉向白酒迁移的影响规律, 并对其迁移动力学分析。方法 在避光、20 °C和40 °C温度条件下, 用酒精体积分数为38%和53%的2种白酒溶液浸泡陶瓷制品表面一定时间, 萃取陶瓷制品表面溶出的铅和镉, 微波消解后用电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定。结果 当温度升高时, 重金属铅、镉向白酒的迁移量也增加, 迁移速率与温度成正比; 当酒精度升高时, 铅的迁移量则减少, 而镉的迁移量增加; 根据迁移动力学分析, 重金属铅、镉的迁移量与时间的平方根呈线性相关关系。结论 陶瓷包装材料中重金属向白酒的迁移是一个以离子交换为主的扩散控速过程。

关键词: 陶瓷包装材料; 重金属; 迁移

中图分类号: TB48 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)19-0145-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.19.021

Migration of Lead and Cadmium from Ceramic Packaging Materials into White Spirits

XIAO Li, DONG Zhan-hua

(Qufu Normal University, Rizhao 276800, China)

ABSTRACT: The work aims to study the law of influence of temperature, alcoholic strength and time on the migration of heavy metals (lead and cadmium) in the ceramic packaging materials into the white spirits and carry out analysis on their migration dynamics. Under the condition of avoiding light, and at 20 °C and 40 °C, the surface of ceramic products was soaked in two kinds of white spirits solution with alcohol volume fractions of 38% and 53% for a certain period of time. The lead and cadmium dissolved from the surface of ceramic products were extracted and determined by inductively coupled plasma-optical emission spectrophotometry (ICP-OES) after microwave digestion. The results showed that, when the temperature rose, the migration of heavy metals (lead and cadmium) into white spirits also increased, and the migration rate was proportional to the temperature. When the alcoholic strength increased, the lead migration decreased, while the cadmium migration increased. According to the analysis of migration dynamics, the migration of lead and cadmium had a linear correlation with the square root of time. The migration of heavy metals in the ceramic packaging materials into white spirits is a process of ion exchange controlled by diffusion.

KEY WORDS: ceramic packaging materials; heavy metal; migration

食品包装材料安全是食品安全的重要组成部分, 陶瓷容器是白酒包装常用的容器之一, 在一定温度、

收稿日期: 2019-03-24

基金项目: 国家自然科学基金(31601557); 曲阜师范大学科技计划(xkj201616); 曲阜师范大学实验教改项目(jp201706); 曲阜师范大学研究生学位论文科研创新资助基金项目(LWCXS201939)

作者简介: 肖黎(1995—), 女, 曲阜师范大学硕士生, 主攻食品包装。

通信作者: 董占华(1982—), 女, 博士, 曲阜师范大学副教授, 主要研究方向为食品包装技术与安全。

白酒度数等条件下,陶瓷中的重金属与白酒接触会向白酒迁移,对人们的健康构成威胁^[1-3]。日用陶瓷作为重要的食品接触材料,具有高耐腐蚀、高硬度及特殊的光学性能,在食品包装中应用广泛。为降低陶瓷包装材料的气孔率、提高阻隔性、增加强度及耐腐蚀性^[4],制作过程中会在陶瓷制品表面施加包含多种重金属氧化物的釉^[5]。釉中加入铅的氧化物增加了釉的烧成温度范围、光泽度、表面张力和发色能力。镉主要用在大红色陶瓷颜料中^[6],起着色作用,现在还没有发现能取代镉的材料产品。在一定条件下,陶瓷包装材料中的重金属在扩散动力作用下溶出,随后迁移进入白酒,长期喝这种受重金属污染的白酒会造成重金属在人体内的富集,诱发疾病甚至引起死亡^[7-8]。由于铅、镉毒性较大,各国对陶瓷食品接触材料中铅、镉 2 种元素的溶出量作了限定^[9-10],并将铅、镉 2 种元素溶出量列为日用陶瓷的必检项目^[11-12]。文中选用 2 种酒精度的白酒作为浸泡液,分别在 20、40 °C 的条件下将陶瓷样品与不同度数的白酒接触一定时间进行迁移试验,研究得出影响重金属向白酒迁移的因素,且通过动力学分析得到重金属向白酒迁移的规律,这对控制重金属铅、镉向白酒中迁移具有重要意义。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料有白酒,即和为贵三年洞藏(酒精体积分数为 53%)、板城烧锅酒(酒精体积分数为 38%),购于某大型超市;冰乙酸,分析纯,来自国药集团化学试剂有限公司;柠檬酸,分析纯,来自国药集团化学试剂有限公司;乳酸,分析纯,来自国药集团化学试剂有限公司;硝酸,优级纯,来自国药集团化学试剂有限公司;铅、镉的单元素标准溶液(质量浓度为 1000 mg/L),来自国家标准物质研究中心。

主要仪器有 Optima 5100DV 电感耦合等离子体发射光谱仪,美国 PerkinElmer 公司; Milestone EthosL 微波消解系统,意大利 Milestone 公司; FYL-YS-138L 恒温箱,北京福意电器有限公司; HYB 快速球磨机,佛山华洋仪器有限公司; AB204-N 电子分析天平,美国 Mettler-Toledo 设备有限公司。

1.2 步骤

1.2.1 陶瓷样品制备

江苏宜兴陶瓷公司出厂的陶瓷样品经过实验电炉素烧达到 850 °C,然后施釉,得到平均尺寸为 120 mm×60 mm×8 mm 的片状样品。釉的配方为铅丹 60 g、石英 20 g、长石 5 g、苏州土 8 g、方解石 7 g、氧化镉 15 g。

为了使坯体具有一定的机械强度、不易损坏,将

未施釉的坯体在 850 °C 下进行素烧。对素烧后的片状陶瓷坯体施含有重金属铅和镉的釉,静置使釉干燥,将干燥的片状陶瓷样品在 1120 °C 下进行烧制。烧制后陶瓷样品的平均尺寸为 11.15 cm×5.62 cm×0.73 cm,平均质量为 106.33 g。

未施釉片状陶瓷样品和施釉料后烧制的片状陶瓷样品见图 1。

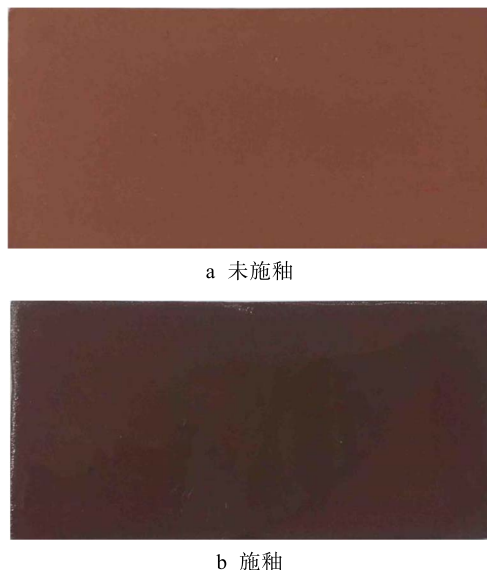


图 1 片状陶瓷样品

Fig.1 Flake ceramic specimens

1.2.2 陶瓷样品预处理

根据我国国家标准预处理片状陶瓷样品的表面,按照《食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则》(GB 5009.156—2016)^[13]的要求,首先用适量清洗剂清洗,然后用自来水冲洗 3 次后再用去离子水淋洗 3 次,之后将片状陶瓷样品置于鼓风干燥箱中干燥,待片状陶瓷冷却后使用。

1.2.3 实验条件确定

为改善性能,在陶瓷制备工艺中会添加铅、镉重金属氧化物,日用陶瓷包装材料在与食品接触过程中,釉层中含有的铅、镉重金属会迁移进入食品^[14]。经查阅资料了解,温度、时间、釉的化学组成、烧制条件、食品的 pH 值等都会影响陶瓷材料中重金属的迁移。在此研究温度、时间和酒精度对陶瓷材料中铅、镉迁移的影响。根据 GB 4806.4—2015《食品安全国家标准 陶瓷制品》^[10]和 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》中对特定迁移试验条件的有关规定,选择的迁移实验条件必须对应该材料可预见的最严厉的接触条件及最高使用温度。陶瓷包装的白酒一般存放于室温环境中,因此在 20 °C 下模拟较低温度的环境,在 40 °C 下模拟较高温度的环境。同时根据规定,当接触时间超过 30 d 时,应选择的迁移试验时间为 10 d。

1.2.4 重金属向白酒迁移实验

迁移实验所用迁移单元选用规格为 HPL812 的乐扣保鲜盒，容积为 1.1 L。每个乐扣保鲜盒中放入 1 个片状陶瓷样品，再放入恒温箱中，恒温箱用铝箔作避光处理，设定温度分别为 20、40 °C，仪器的稳定温度波动范围不超过±0.1 °C。当保鲜盒内温度达到设置温度且恒定时，加入预热好的白酒 90 mL 进行浸泡。每个实验做 3 次平行。

在规定时间内每次移取陶瓷样品浸泡液 4 mL（误差在 0.1 mL 内），用移液枪移入离心管中，且在保鲜盒内补 4 mL 白酒来补偿移走的溶液，这样做是为了保证溶液体积恒定。时间周期为 10 d。

1.2.5 浸提液微波消解

白酒的含碳量高，直接进样会因形成涡流产生的高温和能量对仪器造成损害，所以要对从离心管中取出的白酒溶液进行微波消解，降低检测的不利因素^[15]。

在消解罐中滴入 2 mL 浸泡陶瓷样品后萃取的白酒，滴入 5 mL 浓硝酸、3 mL 过氧化氢，将消解罐静置于通风橱中 0.5 h。将消解罐封闭在微波消解仪中，按表 1 的条件进行消解，冷却至室温，打开消解罐，把消解液转移至 50 mL 的容量瓶中，用超纯水定容，并作空白实验用以对照。

表 1 微波消解条件
Tab.1 Conditions for microwave digestion

步骤	时间/min	温度/°C	功率/W
升温 1	5	125	800
升温 2	5	170	1000
恒温 3	5	150	1000
降温 4		降至室温	

1.2.6 重金属测定

用体积分数为 5% 的硝酸将 1000 μg/mL 的铅、镉

单元素标准溶液稀释来制备混合标准溶液。其质量浓度分别为 0、0.2、1.0、2.0、10.0、20.0、100.0 μg/mL。ICP-OES 的工作条件见表 2。

表 2 ICP-OES 的工作条件
Tab.2 ICP-OES working conditions

工作参数	设定值	工作参数	设定值
等离子体功率/W	1300	等离子体气流速/(L·min ⁻¹)	15.00
辅助气流速/(L·min ⁻¹)	0.20	雾化气压力/kPa	110.0
雾化气流速/(L·min ⁻¹)	0.75	进样速率/(mL·min ⁻¹)	1.50
采样次数	3	积分时间/s	15

铅的检测限为 0.05~9.33 μg/L，镉的检测限为 0.003~0.08 μg/L；铅/镉的回收率分别为 95.8%，103.76%。

2 结果与讨论

铅、镉向不同酒精度白酒迁移的实验结果见图 2—3，对 3 次平行实验的实验结果取平均值，作为图 2—3 中的 1 个数据点。3 次平行实验的实验结果 RSD（相对标准偏差）为 1.76%~4.22%。

从图 2 可以得出，随着时间的增加，铅向白酒中的迁移量逐渐增加^[16]；在 40 °C 时，铅与时间的迁移量曲线比 20 °C 时的曲线陡，说明铅在 40 °C 下向白酒中的迁移速率更快。同时还可以发现，酒精度也会对铅的迁移产生影响，铅在高酒精度白酒中的迁移量小于在低酒精度白酒中的迁移量。

从图 3 得出镉向白酒中的迁移值也随时间的增加而增大；温度会影响镉向白酒的迁移。与铅不同，镉在高酒精度白酒中的迁移量大，而在低酒精度白酒中的迁移量小。

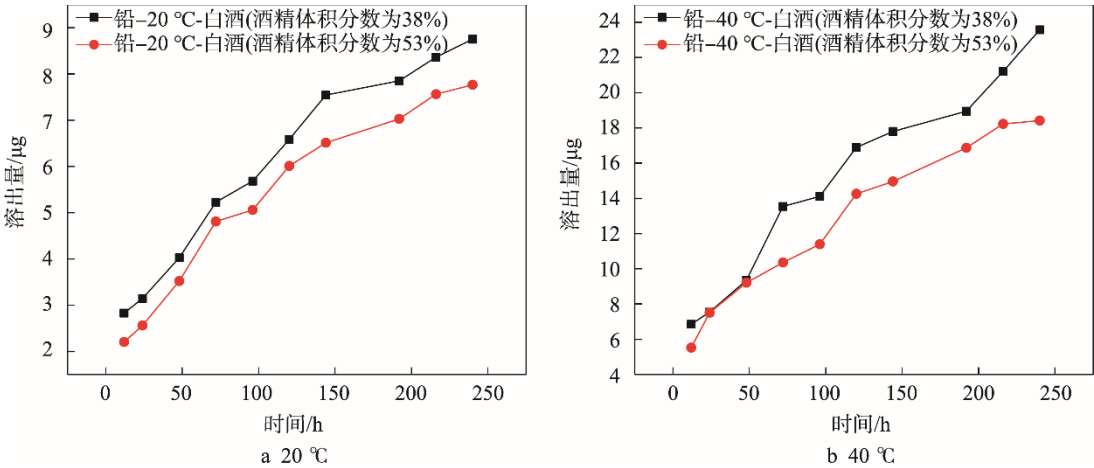


图 2 铅在 20、40 °C 下向 2 种白酒的迁移量
Fig.2 Lead released into two kinds of white spirits at 20, 40 °C

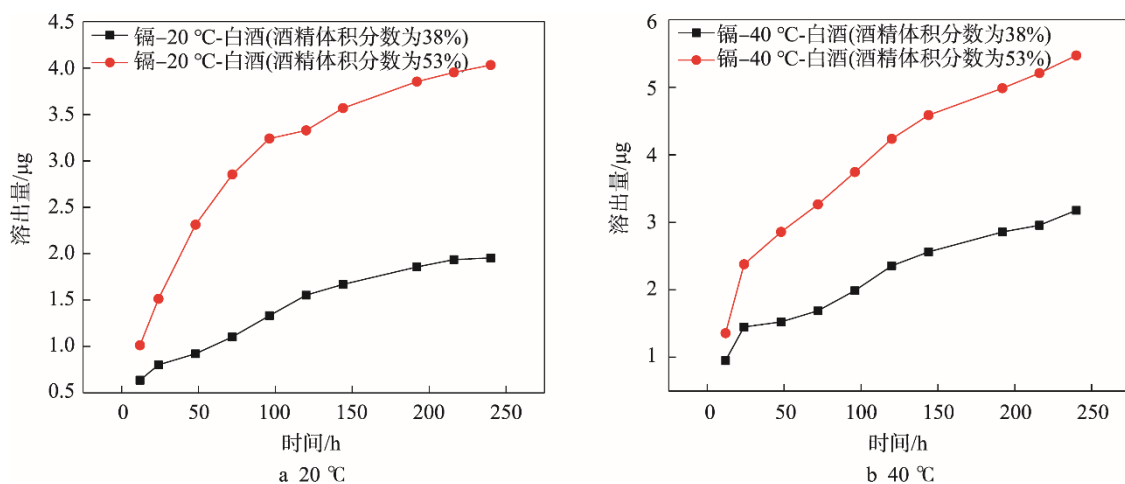


图3 镉在20, 40 °C下向2种白酒的迁移量

Fig.3 Cadmium released into two kinds of white spirits at 20, 40 °C

2.1 温度对重金属向白酒迁移的影响

从图2—3看出温度对重金属的迁移有影响,为了定量分析,确认结论的准确性,这里给出了含釉片状陶瓷样品中铅、镉在20, 40 °C条件下向白酒迁移的平均速率,见图4。

由图4中可以清晰直观地看出,在40 °C时,陶瓷样品中铅、镉的迁移速率大于20 °C时的迁移速率。

造成这种结果的原因有2个方面,一方面是由于温度升高,导致釉层中铅、镉离子动能增加,进而具有扩散活化能^[17];另一方面是温度升高,溶液中分子的无规则热运动加快,增多了满足迁移条件的活性分子,导致接触表面离子交换反应剧烈,最终导致铅、镉的溶出速率随温度升高而加快。

2.2 酒精度对重金属向白酒迁移的影响

由图2—3可以看出,重金属铅在低酒精度白酒

中的迁移值大于高酒精度白酒中的迁移值。经查阅资料后了解, Scholze^[18]研究发现溶液含有乙醇时,会在釉(玻璃)表面形成盐类沉淀,这类沉淀溶解度较低,会在釉表面形成沉积,从而减缓玻璃的腐蚀,进而使铅的溶出降低。在实验中发现,酒精体积分数为38%的白酒pH值小于酒精体积分数为53%的白酒,从侧面表明pH值较低的溶液有利于重金属的迁出,不同酒精度的白酒对重金属的萃取能力不同,这也是造成迁移量不同的一个原因^[19]。

与铅相比,镉的迁移情况会有所差异。由图3中可以得出,片状陶瓷样品中镉向酒精体积分数为38%白酒中的迁移量小于向酒精体积分数为53%白酒中的迁移量。这是由于釉层中的镉存在玻璃相和晶相等2种形式,就迁移机理而言,玻璃相的镉与铅的机理虽十分相似,但晶相镉的迁移会受到更多因素的影响,如光照及氧气含量等,这些因素还需要更多的实验去探究。

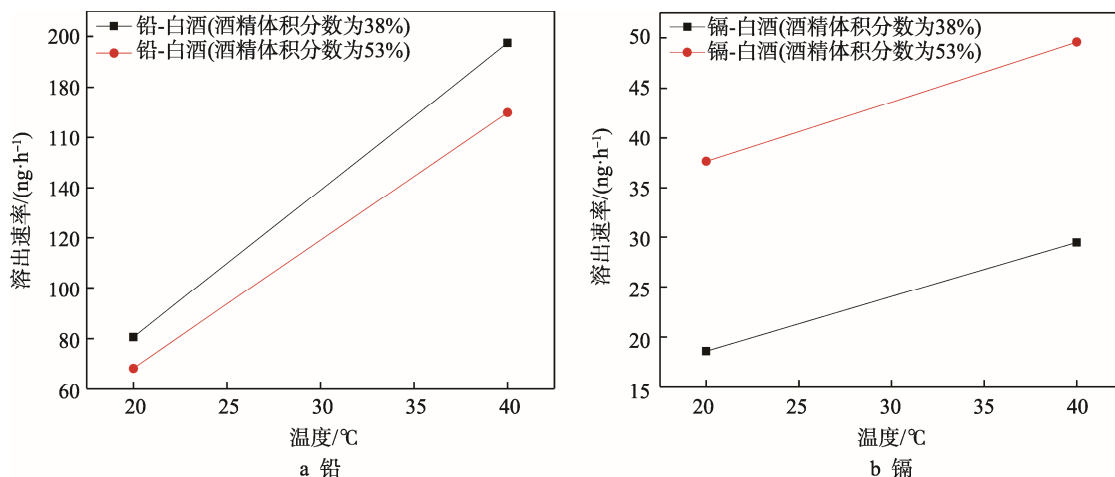


图4 片状陶瓷样品中的铅、镉在20, 40 °C下向2种白酒的迁移速率

Fig.4 Migration rate of lead and cadmium from flake ceramic specimens into two white spirits at 20, 40 °C

2.3 迁移规律及动力学分析

釉层是施于坯体表面极薄的物质层，是一层光泽度高的玻璃质层。釉层溶解主要有 2 个过程：离子交换；基体网络溶解。这 2 个过程可能同时存在并控制迁移量和迁移速率^[20]，或者在不同环境条件中，离子交换或基体网络溶解占据主导，控制迁移过程。

为确定迁移到底是离子交换还是基体网络溶解为主体，研究了图 2—3 中铅、镉的迁移量随时间变化的关系，通过经验公式（1）拟合了片状陶瓷样品在 20，40 ℃下铅、镉向 2 种白酒的迁移结果。经验公式见式（1）^[21]。

$$M_{i,t}=a\sqrt{t}$$

(1)

式中： $M_{i,t}$ 为片状陶瓷样品中重金属元素 i 在 t 时刻的溶出量（ μg ）；在这里 i 为铅、镉。

片状陶瓷样品铅、镉与经验公式拟合的结果见图 5—6，可以看出铅、镉的迁移值与经验公式拟合

结果良好，说明在 20，40 ℃下，重金属铅、镉的迁移量与时间成二次方根关系，即与时间的平方根呈线性关系。

迁移实验拟合结果见表 3，表 3 中 a 为迁移实验拟合参数， R^2 为相关系数。由相关系数 R^2 均大于 0.92 可知，铅、镉的迁移量与时间的平方根呈正相关，说明迁移过程是以离子交换为主体的选择性溶出过程。

表 3 迁移实验拟合结果
Tab.3 Fitting results of migration test

温度/ ℃	酒精体积 分数/%	铅		镉	
		$a(\times 10^{-7})$	R^2	$a(\times 10^{-7})$	R^2
20	38	5.869 04	0.969 04	1.343 22	0.963 63
	53	5.220 95	0.983 25	2.887 19	0.921 02
40	38	14.7493	0.970 97	2.0925	0.944 57
	53	12.3846	0.969 29	3.714 38	0.961 05

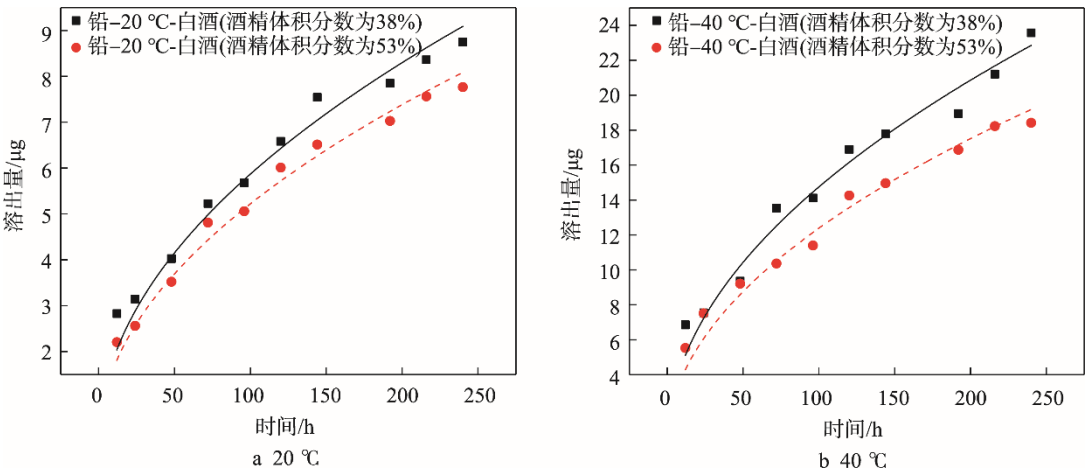


图 5 片状陶瓷样品铅溶出量与经验公式拟合的结果
Fig.5 Fitting results of lead released from flake ceramic specimens and empirical formula

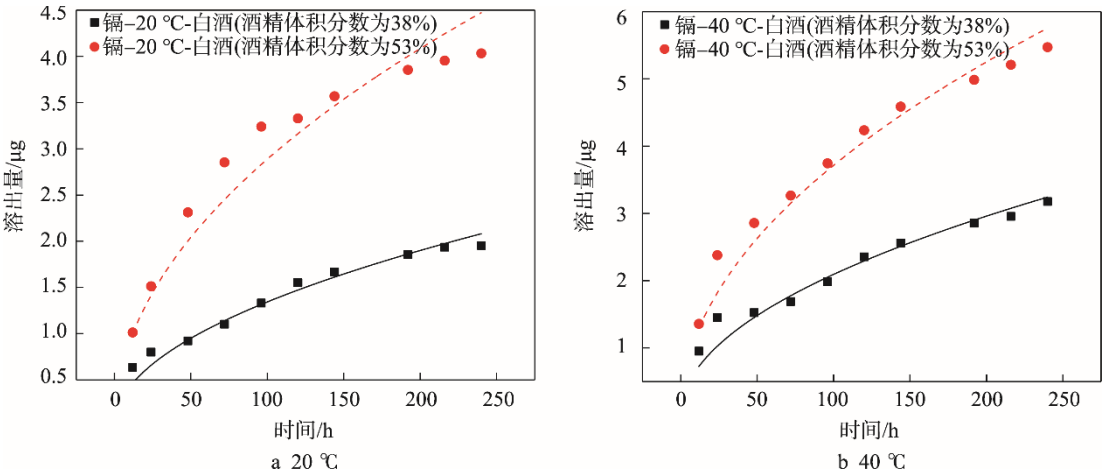


图 6 片状陶瓷样品镉溶出量与经验公式拟合的结果
Fig.6 Fitting results of cadmium released from flake ceramic specimens and empirical formula

3 结语

铅、镉是陶瓷包装材料中典型的重金属元素,文中通过在不同温度下将片状陶瓷材料长时间与不同酒精度白酒接触,研究了重金属铅、镉向白酒的迁移,并对影响重金属铅、镉向白酒迁移的因素进行了分析。结果表明,在 40 °C 下白酒中检测到的重金属的含量更高;随酒精度的增加,白酒中检测到的铅含量减少,而镉含量增加;随时间的增加,重金属铅、镉的迁移量均有增加。初步探究了重金属铅、镉的迁移规律并进行了动力学分析,用经验公式拟合了重金属铅、镉的迁移结果。发现铅、镉的迁移量与时间的平方根呈良好的线性关系,这表明重金属铅、镉的迁移是以离子交换为主要的控速过程。此外,研究发现贮藏温度对陶瓷包装材料中重金属向白酒中的迁移影响较大,且都随温度升高而增加,因此应在恒低温条件下保存陶瓷包装的白酒。

参考文献:

- [1] PENG H E, CHEN L, LYU X Y, et al. Simultaneous Determination of 12 Elements Extraction from Ceramic Articles in Contact with Foodstuffs by Inductively Coupled Plasma-mass Spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2016, 7(1): 177—181.
- [2] 谈一兵. 日用陶瓷铅镉溶出量的成因及检测[J]. 化工管理, 2016(14): 177.
TAN Yi-bing. Study on Causes Analysis and Detection for Lead and Cadmium Release from Domestic Ceramics[J]. Chemical Enterprise Management, 2016, (14): 177.
- [3] 陈扉然, 万维萧, 李博斌, 等. 黄酒陶瓷包装容器中重金属铅和镉的迁移研究[J]. 酿酒科技, 2016(8): 17—20.
CHEN Fei-ran, WAN Wei-xiao, LI Bo-bin, et al. The Migration of Heavy Metals (Pb & Cd) in Ceramic Containers of Yellow Rice Wine[J]. Liquor-making Science and Technology, 2016 (8): 17—20.
- [4] 董黎明, 李杨杨, 周祺, 等. 白酒陶瓷包装的重金属溶出研究概况与展望[J]. 食品科学技术学报, 2018(2): 84—94.
DONG Li-ming, LI Yang-yang, ZHOU Qi, et al. Survey and Prospect on Dissolution of Heavy Metals from Ceramic Packaging of Baijiu[J]. Journal of Food Science and Technology, 2018, 36(2): 84—94.
- [5] 喻零春, 邓小文, 曾铭, 等. 日用陶瓷中有害重金属溶出量研究进展[J]. 佛山陶瓷, 2017, 27(5): 30—32.
YU Ling-chun, DENG Xiao-wen, ZENG Ming, et al. Research Progress of Hazardous Heavy Metals Release in Domestic Ceramic[J]. Foshan Ceramics, 2017, 27(5): 30—32.
- [6] 蓝天旺. 陶瓷色釉料工艺改善及未来展望[J]. 佛山陶瓷, 2018, 28(2): 1—3.
LAN Tian-wang. The Process Improvement and Future Prospects of Ceramic Color Glaze Process[J]. Foshan Ceramics, 2018, 28(2): 1—3.
- [7] PAPANIKOLAOU N C, HATZIDAKI E G, BELIVANIS S, et al. Lead Toxicity Update. a Brief Review[J]. Medical Science Monitor, 2005, 11(10): 329—336.
- [8] ZHANG M Z, LA-PING H E, ZHANG Y M. Research Progress of Methanol, Formaldehyde, Cyanide and Metal Ions in Chinese Liquor[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2015, 6(9): 3563—3568.
- [9] 84/500/EEC. Council Directive 84/500/EEC of 15 October 1984 on the Approximation of the Laws of the Member States Relating to Ceramic Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs[S].
- [10] GB 4806.4—2015, 食品安全国家标准 陶瓷制品[S].
GB 4806.4—2015, National Food Safety Standard Ceramic Products[S].
- [11] CPG 7117.06. Food and Drug Administration. Sec. 545.400 Pottery (Ceramics); Imported and Domestic-cadmium Contamination[S].
- [12] CPG 7117.07. Food and Drug Administration. Sec. 545.450 Pottery (Ceramics); Imported and Domestic-lead Contamination[S].
- [13] GB 5009.156—2016, 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S].
GB 5009.156—2016, General Rules for Pretreatment of Food Contact Materials and Products Migration Test[S].
- [14] LEHMAN R L. Lead Glazes for Ceramic Food Ware[R]. NC USA: the International Lead Management Center, 2002.
- [15] 胡曙光, 苏祖俭, 黄伟雄, 等. 食品中重金属元素痕量分析消解技术的进展与应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2014(5): 1270—1278.
HU Shu-guang, SU Zu-jian, HUANG Wei-xiong, et al. Progress and Application in the Digestion Technology of Trace Heavy Metal Elements Determination in Food[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2014(5): 1270—1278.
- [16] GUADAGNINO E, GRAMICCIONI L, DENARO M, et al. Co-operative Study on the Release of Lead from Crystalware[J]. Packaging Technology & Science, 2015, 11(2): 45—57.
- [17] GODT J, SCHEIDIG F, GROSSE-SIESTRUP C, et al. The Toxicity of Cadmium and Resulting Hazards for Human Health[J]. Journal of Occupational Medicine and Toxicology, 2006, 1(22): 1—6.
- [18] SCHOLZE H. Interaction Between Glass and Ethanol[J]. Glastechnische Berichte-glass Science and Technology, 1990(5): 141—147.
- [19] SHEETS R W, TURPEN S L. Lead Hazards from Old Ceramic Dinnerware[J]. Studies in Environmental Science, 1997, 66: 327—333.
- [20] DONG Z, LU L, LIU Z. Migration Model of Toxic Metals from Ceramic Food Contact Materials into Acid Food[J]. Packaging Technology and Science, 2015, 28(6): 545—556.
- [21] 董占华. 陶瓷食品包装材料中重金属有害物的迁移试验与理论研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
DONG Zhan-hua. Experimental and Theoretical Study on Migration of Heavy Metals from Ceramic Food Packaging Material[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015.