

陶瓷食品接触材料釉层中铅和镉迁移研究进展

董占华, 肖黎

(曲阜师范大学 工学院, 山东 日照 276800)

摘要: **目的** 综述陶瓷食品接触材料中重金属的来源及危害, 国内外标准法规, 铅镉迁移的影响因素及机理研究进展等, 为解决我国陶瓷食品接触材料中存在的安全问题、提高我国食品包装安全性的综合监督管理水平、推动我国包装产业和食品产业的稳定发展提供参考。 **方法** 运用列举、排比及归纳等方法对国内外的研究现状和研究成果进行分析总结。 **结果** 在铅、镉溶出量相关法规方面, 目前我国与欧美发达国家相比还存在差距; 陶瓷釉层中重金属初始含量、釉料成分比例、烧制温度, 食品的 pH 值、酒精度以及贮藏时间、贮藏温度等都会对重金属的迁移起到很大影响; 国内外对陶瓷中重金属迁移机理相关的研究较少。 **结论** 我国在陶瓷制品重金属检测方法和限量标准等方面虽与国际逐渐接轨, 但仍存在差距, 在陶瓷制品微观结构对迁移机理的影响方面还有较大的研究空间。

关键词: 陶瓷; 重金属; 食品接触; 研究进展

中图分类号: TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)21-0051-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.21.008

Research Progress on Migration of Lead and Cadmium in Glaze Layer of Ceramic Food Contact Materials

DONG Zhan-hua, XIAO Li

(School of Engineering, Qufu Normal University, Rizhao 276800, China)

ABSTRACT: This work aimed to summarize the sources and hazards of heavy metals in ceramic food contact materials, the relevant regulations at home and abroad, the factors affecting migration of lead and cadmium and the migration mechanism, so as to provide a theoretical basis for solving the safety problems existing in ceramic food contact materials in China, to improve the comprehensive supervision and management level of the safety of food packaging materials in China, and to promote the stable development of China's packaging industry and food industry as well. We carried out the analysis and summarization of the research progress by means of enumeration, parallelism and induction. Results showed that there was still a gap between China and developed countries in Europe and America in terms of relevant laws and regulations on lead and cadmium release. Many parameters such as the initial content of heavy metals in ceramic glaze layer, glaze composition ratio, sintering temperature, pH value of food, alcohol content, the storage time, and the storage temperature, they all had great influence on the migration of heavy metals according to the reference. In addition, there were few researches on the migration mechanism of heavy metals from ceramics at home and abroad. Although China is gradually in line with the international standards in the detection methods and limit standards of heavy metals in ceramic products, there still is a gap and a large research space in the influence of microscopic structure of ceramic products on

收稿日期: 2019-05-24

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(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。

migration mechanism.

KEY WORDS: ceramics; heavy metals; food contact; research progress

日用陶瓷在人们生活中占据着重要地位,几千年以来一直作为盛放物品的主要容器被人们使用,如餐具、茶具、烹饪器皿等。随着人们生活水平日益提高,陶瓷刀具、酒具以及适用于微波炉的陶瓷制品也逐渐流行。在陶瓷制作过程中,为降低陶瓷材料的气孔率,提高其阻隔性,增加其强度及耐腐蚀性,会在陶瓷坯体表面施加一层含有1种或多种重金属氧化物的釉料^[1],烧成冷却后会形成薄薄的玻璃质釉层。其中重金属在一定条件下会向与其接触的食品迁移从而危害消费者身体健康^[2-4]。

“民以食为天,食以安为先”。食品安全与消费者的身体健康密切相关,更是社会经济稳定发展的重要保障,因此,世界多个国家与地区都制定了相应的法规和限量标准来监控与食品关系极为密切的陶瓷类食品接触材料的安全性^[5-12]。我国是陶瓷食品制品生产和使用大国,产量和出口量虽都居世界第一,但多年来因重金属超标引发的出口退货、国内公共安全事件屡见不鲜^[13-14]。2012年广东工商局对正常流通领域的日用陶瓷进行质量检测,发现产品有三成不合格,其中大部分存在铅镉溶出量超标问题,严重的甚至超标10余倍^[15]。2015年10月唐山出入境检验检疫局检测的48件待出口日用陶瓷产品,其中一部分铅镉溶出量超出美国标准限量,产品合格率仅为77.1%^[4]。2012年8月,湖南出入境检验检疫局醴陵办事处对一批输往美国加州的陶瓷杯进行抽样检测^[4],发现产品镉溶出量不合格,最高值达0.941 mg/L,超出加州65准则^[16]允许值(0.189 mg/L)的4倍。目前,我国与美国加州地区的铅、镉溶出量的限量标准差距明显。由此可见,重金属溶出量超标已成为危害食品安全的首要潜在因素,同时也是制约我国日用陶瓷产业发展和陶瓷制品出口的重要因素^[17-18]。

近年来,国内外很多学者对陶瓷釉层中重金属迁移这一热点进行了相应研究,文中对此进行综述。文中简单概述了陶瓷食品接触材料中重金属的主要来源、危害及在陶瓷制作中的作用,对我国新颁布的相关法规及与国外相关法规间的差距进行分析,对影响重金属迁移的因素进行重点阐述,并对陶瓷中重金属的迁移机理进行综述与分析。

1 陶瓷食品接触材料中的重金属

陶瓷食品接触材料是一类以粘土、石英、长石等为主要原料,并经过粉碎、混炼、成形、煅烧等过程而制成的硅酸盐制品^[19]。制作时会在坯体表面施加釉料,经过烧制,釉料中各种氧化物的混合物在高温作

用下熔融成液态,在冷却过程中逐渐凝固,最后硬化并在陶瓷制品表面形成一层很薄的、富有光泽的均匀玻璃质层。制釉的原料有天然矿物原料,如石英、长石、高岭土等,同时也含有化工原料,如氧化锌、氧化铅、氧化镉等,这些氧化物决定着釉的性质,也是陶瓷食品接触材料中重金属的主要来源^[3,20]。这些重金属氧化物在陶瓷釉层中的作用见表1^[21-25]。

表1 陶瓷釉层中主要重金属氧化物及其作用
Tab.1 Main heavy metal oxides in ceramic glaze layer and their effects

重金属氧化物	作用
氧化铅	降低膨胀系数,增强流动性,增加熔融范围,提高弹性和光泽度
氧化锌	乳浊剂,助熔剂,降低膨胀系数,提高弹性,光泽度及热稳定性
氧化镉	着色,首选的红色颜料
氧化钴	强着色剂
氧化铜	着色剂
氧化钡	提高硬度、光泽度和透明度,改善抗化学腐蚀性
氧化铈	乳浊剂,着色剂
氧化镍	着色剂

在这些重金属氧化物中,铅的氧化物是一种很好的助熔剂,在釉料配方中被大量使用,扩大釉层烧成范围,降低表面张力^[21];镉有很好的着色作用,主要用于大红色的陶瓷色料中,目前尚没有理想的替代产品^[22]。铅、镉对人体的危害极大^[26],铅在人体中长期累积会导致永久性的神经损伤、脑损伤,甚至会导致死亡^[27]。镉会损害血管,导致组织缺血,引起多系统损伤。20世纪60年代报道的日本“痛痛病”即是环境镉污染造成镉中毒的一种表现^[28]。相比于其他重金属,人们接触到铅、镉的几率更大,造成危害的风险更高,因此陶瓷容器所含的重金属中以铅和镉这2种元素最受关注,国内外相关标准法规也主要针对铅、镉来进行监管^[29],故文中重点综述重金属铅、镉的迁移研究进展。

2 陶瓷容器中重金属铅、镉标准和法规

2.1 我国铅、镉溶出测定方法及限量标准

2017年4月一批最新版的食品接触材料强制性国家标准全面实施^[30],其中涉及到陶瓷中重金属铅、

镉的标准有 GB 31604.34—2016《食品安全国家标准食品接触材料及制品铅的测定和迁移量的测定》^[31]、GB 31604.24—2016《食品安全国家标准食品接触材料及制品镉迁移量的测定》^[32]以及 GB 4806.4—2016《食品安全国家标准陶瓷制品》^[33]。其中 GB 31604.34—2016 和 GB 31604.24—2016 为重金属铅、镉检测方法标准,新的标准删除了二硫脲比色法,新增了石墨炉原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法及电感耦合等离子体发射光谱法。

GB 4806.4—2016《食品安全国家标准陶瓷制品》这一标准为陶瓷铅、镉限量标准,溶出限量见表2。该标准整合了 GB 14147—1993《陶瓷包装容器铅、镉溶出量允许极限》^[34]、GB 8058—2003《陶瓷烹调器铅、镉溶出量允许极限和检测方法》^[35]及 GB 12651—2003《与食物接触的陶瓷制品铅、镉溶出量允许极限》^[36]中关于铅、镉溶出量允许值的规定,取消了对陶瓷容器的非特殊装饰和特殊装饰的区分,均按照非特殊装饰产品的要求。同时,该标准修改了扁平制品的溶出限量标识方法(铅由 5 mg/L 改为 0.8 mg/dm²,镉由 0.5 mg/L 改为 0.07 mg/dm²),这样可以与国际标准化组织、欧盟和日本保持一致,能更好地与世界接轨^[37]。此外,该标准新增了可微波炉使用制品的迁移实验条件,即在 100 °C 下加热 15 min。

表2 GB 4806.4—2016 铅、镉的溶出限量
Tab.2 Lead and cadmium dissolution limit in
GB 4806.4—2016

容器类型	铅	镉
扁平制品	≤0.8 mg/dm ²	≤0.07 mg/dm ²
贮存罐	≤0.5 mg/L	≤0.25 mg/L
大空心制品	≤1.0 mg/L	≤0.25 mg/L
小空心制品 (杯类除外)	≤2.0 mg/L	≤0.30 mg/L
杯类	≤0.5 mg/L	≤0.25 mg/L
烹饪器皿	≤3.0 mg/L	≤0.30 mg/L
检验方法	GB 31604.34	GB 31604.24

2.2 与国外相关法规的对比

各国家和地区对铅、镉溶出限量的标准不尽相同。以扁平制品为例,美国加州对铅的规定最为严格(≤0.226 mg/L),对镉则相对宽松(≤3.164 mg/L),其次为国际标准化组织^[5]、欧盟^[6,8-9]、中国^[33]和日本^[7,10](铅为 0.8 mg/dm²,镉为 0.07 mg/dm²),俄罗斯和以色列的铅、镉溶出限量值最为宽松(俄罗斯的铅溶出限量为 1.7 mg/dm²,镉为 0.17 mg/dm²;以色列的铅溶出限量为 5.0 mg/L,镉为 0.5 mg/L)。对于烹饪器皿类容器,也有很多国家、地区或组织规定了其铅、镉溶出限量。通过对比分析发现,国际标准化

组织和日本对铅、镉溶出限量的要求最为严格,铅为 0.5 mg/L,镉为 0.05 mg/L,其次为欧盟(铅为 1.5 mg/L,镉为 0.1 mg/L)。而我国对烹饪器皿的铅、镉溶出限量要求宽松,铅为 3 mg/L,镉为 0.3 mg/L,是国际标准化组织所规定限量的 6 倍,说明我国在铅、镉溶出限量要求方面仍与国际发达国家存在一定差距。

此外,美国、日本、欧洲及以色列等国家和地区还增加了“唇边”和口沿测试。“唇边”即陶瓷制品口部和口部外沿,当人们使用陶瓷制品时,嘴唇会自然接触到“唇边”部位,口中酸液通过反复与陶瓷制品的釉层接触,会导致釉层中铅、镉溶出直接进入人体内^[38]。然而,现行国标中,仍然没有对“唇边”进行铅、镉溶出量检测的方法标准及铅、镉溶出量的限量要求,与发达国家存在差距。在出口陶瓷检验过程中,常遇到国外客户需要出具陶瓷“唇边”铅、镉溶出量检测报告的情况,因此要想更好地与国际接轨,建议增加这部分的测试。

3 影响陶瓷食品接触材料中重金属铅、镉迁移的因素

3.1 陶瓷食品接触材料的性质

3.1.1 重金属初始含量及釉料成分比例

在迁移过程的早期,釉层中重金属的初始含量对重金属的溶出量影响较大,重金属的溶出量与其在釉料中所占比重一致,即在釉料中所占比重大,则在浸出液中该重金属的溶出量就大^[39]。随着迁移过程的进行,初始浓度对溶出量的影响逐渐减小,釉的组成比例则成为影响重金属溶出量的主要因素。同时,也有很多研究表明,如果釉料中含有长石等原料,则会对重金属的溶出有促进作用^[40]。Wood 等^[41]测定铅玻璃在体积分数为 10% 的乙酸中浸出行为时发现,用摩尔分数为 10% 的 K₂O 替代摩尔分数为 10% 的 PbO 后,铅的浸出速率增加了 9 倍。较为合理的解释是釉料长石中 Na⁺ 和 K⁺ 的溶出给重金属铅提供了通道,促进了 Pb²⁺ 的溶出^[40]。综上,在保证质量条件下只减少釉料配方中重金属的初始浓度并不能最大限度降低陶瓷在使用过程中其重金属的迁移量,因此,还应该降低釉料中长石的占比^[40]。

还有一些研究表明,在釉料中添加一些其他氧化物会降低铅的溶出。例如闵仲明等^[42]在试验中发现 ZnO, BaO, MgO, SrO, Li₂O 均能较好地抑制铅的溶出量,其中 ZnO, Li₂O 作用较为明显。在铅含量相同的釉料配方中,不含 ZnO 的铅溶出值为 5.23 mg/L;加入质量分数为 4% 的 ZnO 后,在相同条件下铅溶出值降为 3.54 mg/L;在不含 Li₂O 的釉料配方中加入质量分数为 5% 的锂辉石、1% 的 Li₂CO₃,经检测,铅溶

出量下降明显,从原来的 5.23 mg/L 降为 2.60 mg/L。Wood 等^[41]也发现,在三相中用摩尔分数为 2%的 Al_2O_3 替代摩尔分数为 2%的 K_2O 会降低铅的溶出速率,比在 45 °C 时两相中的速率降低了 2 倍。

3.1.2 釉层厚度

由釉料浓度和施釉时间共同控制^[39]的釉层厚度也是影响重金属溶出量的一个重要因素^[43]。釉料浓度相同时,釉层厚度可通过施釉时间来控制,即施釉时间越长,釉层越厚。董占华^[39]通过用体积分数为 4% 的乙酸浸提不同釉层厚度(施釉时间分别为 10 s 和 20 s)陶瓷容器中的重金属,发现在相同的烧制温度下,釉层厚的陶瓷容器铅和镉的溶出量高。这是由于釉层越厚,釉中所含重金属的量就更多,从另一个侧面也说明了其他条件相同,釉中重金属初始含量越大,溶出量越大。

3.1.3 烧制温度

烧制温度(包括烧成温度和烧成时间)对重金属的溶出也有重要影响。在一定范围内,提高烧成温度会降低重金属铅、镉的溶出量。闵仲明^[42]将同种釉分别在 1150 °C 和 1200 °C 等 2 种温度下烧成,升温 2.5 h,保温 5 min,其釉面均光滑;通过检测发现,铅溶出量分别为 1.24 mg/L 和 0.58 mg/L。董占华^[39]将 2 种釉料配方、2 种厚度的陶瓷容器分别在 1150 °C 和 1190 °C 下进行烧制,发现与 1150 °C 的相比,1190 °C 条件下 2 种釉料中的重金属铅、锌在 2 种厚度下的溶出量都有不同程度的减少。同时通过比对相同配方条件下的试验结果发现,与釉层厚度对陶瓷食品接触材料中重金属铅、镉溶出量的影响程度相比,烧制温度对重金属溶出量的影响程度更大^[39]。综上,在生产陶瓷食品接触材料时,在坯体允许范围内提高烧制温度比减小釉层厚度能更大限度降低重金属的溶出。

3.2 所接触食品的性质

3.2.1 pH 值

陶瓷食品接触材料中重金属铅、镉的溶出量与食品的 pH 值呈负相关关系,即在酸性环境中,铅、镉溶出量随 pH 值的下降而增多。董占华等^[44]对重金属向酸性食品模拟物的迁移进行研究,发现 pH 值为 2.2 的 10% (体积分数) 乙酸中铅、镉溶出量均比 pH 值为 2.45 的 4% (体积分数) 乙酸中的要高。陈斐然等^[45]用电感耦合等离子体质谱法测定 pH 值对重金属迁移量的影响,发现 4% 乙酸(体积分数)模拟液中铅和镉浓度比在黄酒溶液中的浓度高。付善良等^[46]分别以 4% (体积分数) (pH=2.4), 1% (体积分数) (pH=2.7), 0.4% (体积分数) (pH=2.9), 0.1% (体积分数) (pH=3.2) 和 0.02% (体积分数) (pH=3.6) 的乙酸溶液为迁移浸泡液,在 400 W 微波功率下加热

10 min,发现在相同的微波功率和微波加热时间条件下,铅、镉的迁移量随 pH 值的降低而增大。

3.2.2 食品特性

在酸度相近的情况下,不同食品特性也会导致釉层中的铅、镉溶出量不同。董占华^[39]选取了 pH 值相近的 3 种食品模拟物,分别为 10% (体积分数) 乙酸 (pH=2.2) 1% (体积分数) 柠檬酸 (pH=2.21) 及 1% (体积分数) 乳酸 (pH=2.23) 进行迁移试验,研究发现在 20 °C 条件下,铅向乳酸 (1%) 的溶出量最大,为 0.0301 mg,向柠檬酸 (1%) 的溶出量次之,为 0.0287 mg; 向乙酸 (10%) 的溶出量最少,为 0.0252 mg。同时董占华等^[47]还进行了铅、镉向真实食品迁移的研究,发现在 pH 相近的情况下,在 20 °C, 2328 h 条件下,釉层中铅向醋 (pH=3.8) 中的迁移量为 0.039 799 mg/dm²; 向酸豆角汁 (pH=3.7) 中的迁移量为 0.033 246 mg/dm²。釉层中镉向醋中的迁移量为 0.014 669 mg/dm², 向酸豆角汁的迁移量为 0.010 761 mg/dm²。由此可以看出 pH 值相同的情况下,食品特性对铅、镉的溶出也有影响。具体是如何影响的还没有研究,还需要进一步深入研究。

3.2.3 酒精度

在与酒精类食品接触时,陶瓷制品中重金属元素铅和镉的溶出量与酒精度的相关性并不一致。铅的溶出量与酒精度呈负相关,即向高酒精度食品中的迁移值比向低酒精度的迁移值要低,如陈斐然等^[45]用 ICP-MS 检测陶瓷食品接触材料中铅、镉向不同酒精度食品(低度黄酒(酒精体积分数为 8%)、高度黄酒(酒精体积分数为 15%)) 的迁移量,发现铅在低度黄酒中比在高度黄酒中的溶出浓度高。董占华等^[47]用 ICP-OES 检测白酒(酒精体积分数为 52%)、黄酒(酒精体积分数为 11%) 中陶瓷食品接触材料重金属铅、镉的迁移溶出量时也发现了同样的结果(铅向白酒的溶出量为 0.0126 mg/dm², 向黄酒的溶出量为 0.0176 mg/dm²)。这可能是由于乙醇与金属元素反应形成沉淀附于釉面上,降低了溶液对玻璃的腐蚀程度,进而降低了铅的溶出量^[48]。

陶瓷制品中重金属镉向含酒精类食品迁移的规律则有所不同。陈斐然^[45]在研究镉向黄酒中的迁移时,发现在整个浸泡阶段,镉溶出浓度与酒精度的相关性不明显。董占华^[47]则发现重金属镉的迁移与酒精度呈正相关,即在低酒精度中的迁移值要比高酒精度中的迁移值低(镉向白酒的溶出量为 0.0065 mg/dm², 向黄酒的溶出量为 0.0038 mg/dm²)。重金属镉向酒类食品的迁移值与酒精度的关系还不十分明确,主要由于晶相镉的迁移因素除酒精度和 pH 值外,还与光照和含氧量等有关^[48], 这个问题有待进一步研究。

3.3 食品在陶瓷容器中的贮藏时间及温度

3.3.1 贮藏时间

食品在陶瓷容器中存放时间从数小时到几十年不等,从短时间(几十或几百天)来看,陶瓷中重金属迁移量随时间延长而增加。由于釉料的成分和重金属的比例不同,因此重金属迁移量随时间变化的关系不同。有的与时间的平方根呈线性关系,有的与时间成正比。孟令伟等^[49]制备了含有7种有害物质的单色釉陶瓷容器,研究了浸泡时间与重金属迁移量的关系。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,其中铅和镍的溶出量与时间近似呈线性关系;钴和锌呈较明显的抛物线型。Mizuno等^[50]研究发现,随着铅硅酸盐玻璃($x\text{PbO}$)-(100- x) SiO_2 中PbO组分的增加,浸出到溶液中的铅离子浓度与时间的关系一直在变化。在 $x=33\%\sim 40\%$ 的低铅区,已浸出的铅离子的浓度与时间的平方根成正比;在 $x=40\%\sim 70\%$ 的高铅区,浸出到溶液中的铅离子浓度与时间平方根的依赖关系仅在初期($t<40\text{min}$)时符合,而后随时间增加逐渐向下偏离了直线。

3.3.2 温度

随着温度的升高,重金属铅、镉的迁移量增加^[51],且平均迁移溶出速率随着温度升高而加快。许多研究者对此进行了探究^[44, 51-52],张丽^[52]将3个陶瓷砂锅烹饪容器在2种不同温度条件下,在4%(体积分数)乙酸溶液中进行浸泡迁移实验,并用ICP-MS检测浸泡液中的重金属溶出量,研究发现在浸泡时间相同的情况下,浸泡温度由22℃上升到38℃,重金属铅的溶出量由1.190 mg/L增加到6.240 mg/L;此外,在沸腾条件下浸泡2 h,重金属铅、镉的溶出量远大于在22℃条件下浸泡24 h的溶出量。Aderemi等^[54]用4%(体积分数)乙酸作为浸泡液进行浸出试验,用火焰原子吸收光谱法(FAAS)和颗粒诱导X射线发射光谱法(PIXES)对重金属浓度进行量化分析,研究调查了尼日利亚一些日用陶瓷制品中的重金属含量。研究发现从陶瓷制品中提取的Pb, Cd等金属含量会随着温度的升高而增加,这可能是高温引起了扩散活化能降低和扩散系数升高,导致离子交换反应发生得更快。Demont等^[55]研究了温度对陶瓷食品接触材料中重金属溶出的影响。研究表明温度越高迁移量越大,在贮藏温度为85℃、乙酸体积分数为4%的条件下浸泡陶瓷样品2 h时,镉的溶出量为1.141 mg/L;在贮藏温度为22℃,乙酸体积分数为4%的条件下浸泡陶瓷样品24 h时,镉的溶出量仅为0.338 mg/L,通过对比可以得出温度对迁移速率的影响更大。同时发现,溶出量与温度的关系首先是大幅上涨,随后逐渐下降,有时几乎停滞,因此大部分浸出发生在接触后0.5 h内。在某些情况下,60, 70, 85℃下的迁移值

在3 h后彼此之间没有太大差异。

4 陶瓷食品接触材料中重金属铅、镉迁移机理的研究

目前国内外对玻璃中重金属铅的溶出机理研究较为成熟,鲜有对陶瓷食品接触材料中重金属迁移机理的直接研究。陶瓷釉层是制品表面的类玻璃薄层,与玻璃有相似的理化性质。现结合硅酸盐玻璃的腐蚀机理、玻璃中铅的迁移机理,对陶瓷制品中重金属的迁移机理进行综述。

4.1 硅酸盐玻璃的腐蚀机理

陶瓷和硅酸盐玻璃材料的腐蚀化学机理主要有协同性溶解和非协同性溶解^[39]。

4.1.1 协同性溶解

协同性溶解是指溶液中各组分的比例与被溶解固体的组成相同,主要分为简单解离的协同性溶解和与溶剂发生化学反应的协同性溶解。

1) 简单解离的协同溶解。简单解离的协同溶解指物质在溶液中通过一个简单的解离反应进行,这个反应不取决于pH值,且平衡时可以达到饱和限值,物质晶粒表面不会形成保护层。

2) 与溶剂发生化学反应的协同性溶解。与溶剂发生化学反应的协同性溶解是由酸碱反应或是水解反应引起,不会形成固体反应产物,且晶体表面也没有形成表面层。反应速率和反应机理都依赖于溶液的pH值,溶液的pH值较低时,由 H^+ 引起的腐蚀占主导;在接近中性区域,与水的直接水解反应较为普遍。硅酸盐材料的基体溶解就属于与溶剂发生化学反应的协同性溶解。

4.1.2 非协同性溶解

在非协同性溶解中,溶解组分的浓度与在基体中的浓度比例不同。主要有形成晶体反应产物的非协同性溶解、形成非晶体表层的非协同性溶解以及离子交换。

1) 形成晶体反应产物的非协同性溶解。在形成晶体反应产物的非协同性溶解过程中,存在一个原来块状固体与共存液体的反应,虽形成了一个较低溶解度的反应产物,但不一定能在溶解表面上积累而形成一层保护壁垒。



由式(1)可知,结晶良好的钛酸锶与水溶液反应生成锶离子和二氧化钛,具有高度不溶性的二氧化钛导致溶液中钛离子的浓度很低。该反应是平衡状态由溶液pH值决定的锶浓度平衡反应,反应正向进行导致反应界面处锶的浓度下降,而钛的浓度仍然很高,

与原来一样。

2) 形成非晶体表层的非协同性溶解。当原来大块相是网络结构时,如铝硅酸盐,就会发生不同类型的化学反应。尽管反应产物与原始材料相比有不同的化学组成,但是结构实体如部分水解或聚合的二氧化硅和氧化铝四面体仍然存在。溶解反应产物通常是非结晶的,被称为“凝胶层”,经过化学改性的表面层可以保持完整,不会后退,会向前突出(膨胀),主要是因为凝胶层的密度更低一些。

3) 离子交换。离子交换反应是指能移动的离子从更耐久的基体中浸出,同时还可使基体材料或多或少保持完整。

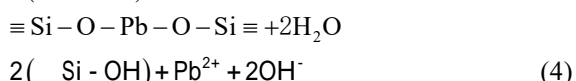
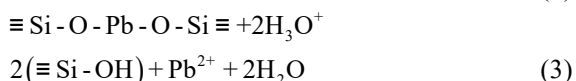
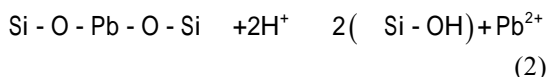
硅酸盐玻璃的腐蚀情况复杂,一般存在单一或多种机理。腐蚀机理的主要影响因素有溶液中玻璃组分的饱和度、浓度和扩散系数。

4.2 玻璃中铅的迁移机理

目前,人们普遍认同的玻璃被水溶液腐蚀的主要过程为离子交换和基体网络溶解^[40,41,50,56—58]。在不同反应阶段,可能是一个过程控制整个反应速率,也有可能是离子交换与基体网络溶解共同控速。玻璃中铅的迁移机理还与铅硅酸盐网络结构有关,即铅硅酸盐玻璃中氧化铅所占的组分不同,迁移机理就不同。

4.2.1 离子交换过程

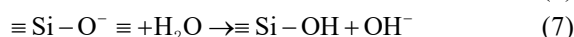
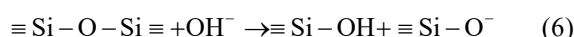
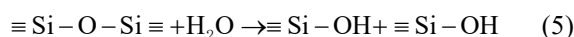
釉层含有氧化铅的陶瓷食品接触材料在与酸性溶液接触时,由于酸性溶液中的 H^+ (或 H_3O^+) 的作用,含铅硅酸盐玻璃中的 Pb^{2+} 依次进入网络结构中的空穴,然后酸溶液从这些空穴中将铅离子分离出去^[57],即 Pb^{2+} 与 H^+ 发生离子交换反应后, Pb^{2+} 进入溶液,玻璃结构表面受腐蚀。当 Pb^{2+} 与 H_3O^+ 发生离子交换反应时,情况较为复杂一些,反应的结果是 Pb^{2+} 进入溶液,而分子水进入玻璃,继续与非桥氧反应,释放 OH^- 和 Pb^{2+} 。随后 OH^- 和硅氧烷键反应,玻璃基体溶解。含铅硅酸盐玻璃与酸溶液之间发生的化学反应方程式见式(2—4)。



根据方程式(2)可以看出,当氢离子浓度增加,反应会向右移动,2个 H^+ 替代一个 Pb^{2+} ,因此会有更多的 Pb^{2+} 从结构中移除。此反应通常为扩散控制过程,铅离子的迁移量与接触时间的平方根成线性关系。

4.2.2 基体网络溶解过程

陶瓷釉层在与水溶液接触时受到腐蚀时会发生另一种情形,即硅酸盐硅氧四面体网络结构被水合或水解作用破坏,存在于硅-氧四面体网络结构空隙中的 Pb^{2+} 溶解进入溶液,这时溶解到溶液中的铅与硅的比例会与玻璃中的组成相同。发生的反应见方程式(5—7)。通常玻璃基体溶解过程由界面反应控制,溶液中铅的迁移量与时间成正比。



4.2.3 铅酸盐网络结构

通常,在玻璃形成过程中, Si^{4+} 是主要的玻璃网络形成体,碱金属及碱土金属离子是网络改变体。而在含铅的硅酸盐网络结构中, Pb^{2+} 的角色则有些难以界定。虽然 Pb^{2+} 通常被认为和碱金属或碱土金属离子一样,是网络改变体,但也有很多学者认为铅离子是以网络形成体存在于铅硅酸盐中。Leventhal^[59] 报道称即使在低铅组分中(摩尔分数为30%),铅离子似乎也表现得像是网络形成体。

Takaishi^[60], Mizuno 等^[50] 基于 X 射线衍射、径向分布函数(RDF)分析以及 X 射线光电子能谱(XPS)对广泛组成区域 $PbO-SiO_2$ (PbO 摩尔分数为25%~70%, SiO_2 摩尔分数为30%~75%)的铅硅酸盐玻璃进行了详细研究。发现在高铅玻璃中 $Pb-O$ 的配位数是3,铅原子通过与另一个铅原子共享2个氧原子,连接形成 Pb_2O_4 多面体单元,该基体单元立体相连形成玻璃网络;在低铅玻璃中发现了存在于高铅玻璃中铅原子周围的局部结构单元,这说明低铅玻璃 Pb^{2+} 以玻璃形成体存在于玻璃中;同时 Mizuno 在对低铅区铅玻璃浸出前后氧的 X 射线光电子能谱进行分析后发现,浸出前有2个峰存在,即存在 $Si-O-Si$ 和 $Si-O-Pb$,而浸出后仅 $Si-O-Si$ 键还存在, $Si-O-Pb$ 消失了,这说明在低铅区铅也会以网络改变体的形式存在。综上,可认为在两相硅酸盐玻璃中, Pb^{2+} 在玻璃形成区域里既是网络改变体又是网络形成体。

铅硅酸盐玻璃中氧化铅所占的组分(Pb 和 Si 的质量比值)影响玻璃中铅的溶出量和迁移机理,在低铅区是以离子交换控速的迁移过程,高铅区只在初期符合离子交换过程,随后由离子交换和基体网络溶解共同控速。Wood 等^[41] 探究了铅玻璃 $PbO-SiO_2$ (PbO 摩尔分数为25%~35%, SiO_2 摩尔分数为65%~75%) 在10%(体积分)乙酸中的浸出动力学,发现铅的溶出量与时间的平方根成线性依赖关系,这与 Douglas^[61], Scholze 和 Sauer^[48], Kinoshita^[62] 的观察一样,说明这些玻璃在10%(体积分)乙酸中的腐蚀

是扩散控制过程。同样, Mizuno 等^[50]研究发现铅的溶出量随着铅硅酸盐玻璃中氧化铅组分的增加而增加。在铅离子质量分数为 33%~4%的低铅区, 铅离子浸出是离子交换控速的扩散过程。在铅离子质量分数为 40%~70%的高铅区, 由于形成了像表面硅胶层的扩散屏障^[58]或是基体中铅离子浓度降低, 铅离子浸出浓度只在初期与时间平方根成线性关系, 后随时间增加逐渐向直线下方偏离。

5 结语

目前国内对陶瓷食品接触材料中重金属铅、镉有一定的研究, 颁布了一系列对有害重金属溶出量的标准和法规, 虽分析得出了某些重金属迁移溶出的影响规律, 但仍存在一些不足。陶瓷食品接触材料重金属铅、镉的迁移研究可以从以下 3 方面进一步考虑。

1) 为了缩小与发达国家地区间的差距, 我国颁布实施了一系列食品用陶瓷制品安全国家标准。新的标准增加了重金属铅、镉检验技术方法, 整合了铅、镉迁移量食品安全卫生指标, 这说明我国关于陶瓷食品接触材料中重金属铅、镉的标准和法规在不断完善成熟。然而, 新标准中烹饪器皿类容器的铅、镉溶出限量宽松, 以及铅、镉溶出限量标准与美国加州等发达国家地区存在差距, 且仍然没有对“唇边”迁移限量做出要求, 在一定程度上制约我国日用陶瓷出口产业的发展, 因此建议增加陶瓷食品接触材料的“唇边”测试以及制定更严格的重金属铅、镉溶出限量标准。

2) 食品相关性、贮藏条件对陶瓷釉层中铅、镉迁移的影响及规律一直是食品安全领域的研究重点, 已有的研究主要围绕食品溶液 pH 值、酒精度以及贮藏时间和温度展开, 对于陶瓷本身性质的研究主要集中于重金属的初始含量和陶瓷烧制温度, 陶瓷微观结构如釉层孔隙度及比表面积对釉层铅、镉的迁移影响的研究鲜有报道。在贮藏过程中, 釉层所存在的晶面缺陷及气孔会为重金属迁移提供通路, 进而导致重金属迁移行为的发生, 因此有必要通过研究来确定釉层结构对铅、镉迁移的影响规律。

3) 国内目前鲜有关于陶瓷釉中重金属迁移机理的直接报道, 更多地是关于玻璃中重金属迁移机理的研究, 且对陶瓷食品接触材料中重金属的存在形式也研究得较少。

参考文献:

[1] LEHMAN R L. Lead Glazes for Ceramic Foodware[R]. NC USA: The International Lead Management Center, 2002.

[2] 黄芸, 袁洪, 黄志军, 等. 环境重金属暴露对人群健康危害研究进展[J]. 中国公共卫生, 2016, 32(8):

1113—1116.

HUANG Yun, YUAN Hong, HUANG Zhi-jun, et al. Progress in Research on Environmental Exposure and Health Hazards of Heavy Metals in China[J]. China Public Health, 2016, 32(8): 1113—1116.

- [3] 杨帆. 1 例陶瓷釉料工铅中毒合并镉中毒的诊断与讨论[J]. 江苏预防医学, 2017, 28(1): 101—102.
- YANG Fan. Diagnosis and Discussion of a Lead Enamel Poisoning Combined with Cadmium Poisoning in a Ceramic Glaze[J]. Jiangsu Preventive Medicine, 2017, 28(1): 101—102.
- [4] 赵淑忠, 姜波, 张和贵. 日用陶瓷铅镉溶出风险分析与防范[J]. 中国陶瓷, 2016(11): 48—52.
- ZHAO Shu-zhong, JIANG Bo, ZHANG He-gui. Risk Analysis and Prevention of Lead and Cadmium Dissolution in Daily-used Ceramics[J]. China Ceramics, 2016(11): 48—52.
- [5] ISO 8391/1:1986 (E), Ceramic Cookware in Contact with Food, Release of Lead and Cadmium, Part 1 : Method of Test[S].
- [6] 84/500/EEC, Approximation of the Laws of the Member States Relating to Ceramic Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs[S].
- [7] JIS S2400: 2000, Divisional Council on Daily Necessities, Technical Committee on Ceramic Table Wares, 2000 Heat Resistant Ceramic Tablewares[S].
- [8] 85/572/EEC, Laying Down the List of Simulants to Be Used for Testing Migration of Constituents of Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs[S].
- [9] 2005/31/EC, Declaration of Compliance and Performance Criteria of the Analytical Method for Ceramic Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs (Text with EEA Relevance)[S].
- [10] JIS S 2401—1991. Divisional Council on Daily Necessities, Technical Committee on Ceramic Tablewares. JIS S 2401—1991 Bone China Table Wares[S].
- [11] CPG 7117.07, Sec.545.450 Pottery (Ceramics), Imported and Domestic-lead Contamination[S].
- [12] CPG 7117.06, Sec.545.400 Pottery (Ceramics), Imported and Domestic-cadmium Contamination[S].
- [13] 杨东鹏 林兰 陈鹏彬. 日用陶瓷出口下滑面临风险 [EB/OL]. (2014-12-17) [2019-05-24]. <http://www.cqn.com.cn/news/zggmsb/diwu/983846.html>.
- YANG Dong-peng, LIN Lan, CHEN Peng-bin. Daily Ceramics Export Decline is at Risk[EB/OL]. (2014-12-17) [2019-05-24]. <http://www.cqn.com.cn/news/zggmsb/diwu/983846.html>.
- [14] 谢长青. 我国陶瓷产品出口面临的主要障碍及优化路径[J]. 对外经贸实务, 2016(1): 52—54.
- XIE Chang-qing. The Main Obstacles and Optimization Paths for the Export of Ceramic Products in China[J]. Practice in Foreign Economic Relations and Trade, 2016(1): 52—54.

- [15] 谭超. 广东日用陶瓷三成不合格 多款铅镉溶出量超标[EB/OL]. (2012-03-07) [2019-05-24]. <http://finance.sina.com.cn/roll/20120309/145011553102.shtml>.
TAN Chao. Guangdong's Daily-use Ceramics Are not Qualified, and the Amount of Lead and Cadmium Dissolved Exceeds the Standard[EB/OL]. (2012-03-07) [2019-05-24]. <http://finance.sina.com.cn/roll/20120309/145011553102.shtml>.
- [16] California Prop.65—1986, The Safe Drinking Water and Toxic Enforcement Act of 1986[S].
- [17] 庄苗苗. 中国陶瓷产品出口贸易面临的问题和对策研究[J]. 全国流通经济, 2016(19): 14—16.
ZHUANG Miao-miao. Research on the Problems and Countermeasures of China's Ceramic Products Export Trade[J]. National Circulation Economy, 2016(19): 14—16.
- [18] 刘华兰, 陈再辉, 刘正华, 等. 浅谈日用陶瓷重金属的危害源及控制[J]. 中国陶瓷工业, 2014(4): 28—31.
LIU Hua-lan, CHEN Zai-hui, LIU Zheng-hua, et al. The Sources and Control of the Domestic Porcelain Ware Safety and Health Hazards[J]. China Ceramic Industry, 2014(4): 28—31.
- [19] 马铁成. 陶瓷工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2011: 16—24.
MA Tie-cheng. Ceramic Technology[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2011: 16—24.
- [20] 资鹏, 谢艳芳. 日用陶瓷铅、镉溶出量危害风险分析[J]. 质量探索, 2015(9): 52—53.
ZI Peng, XIE Yan-fang. Risk Analysis of Hazard of Lead and Cadmium Dissolved in Ceramics for Daily Use[J]. Quality Exploration, 2015(9): 52—53.
- [21] 陈绪娟. 低温烧成乳浊釉的研究及乳浊机理探讨[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
CHEN Xu-juan. Study on Low Temperature Firing Opacified Glaze and Discussion on Its Opacity Mechanism[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2008.
- [22] 戴长禄, 杨勇, 杨明. 镉、硒在陶瓷釉料及微晶玻璃(包括玻璃)中的作用与影响[J]. 佛山陶瓷, 2011, 21(11): 32—36.
DAI Chang-lu, YANG Yong, YANG Ming. The Role and Influence of Cadmium and Selenium in Ceramic Glaze and Glass-ceramics (Including Glass)[J]. Foshan Ceramics, 2011, 21(11): 32—36.
- [23] 余效龙. 论釉里红装饰的工艺价值及美学意义[J]. 陶瓷研究, 2017(S2): 118—122.
YU Xiao-long. The Technical Value and Aesthetic Significance of under Glaze Red Decoration[J]. Ceramic Studies Journal, 2017(2): 118—122.
- [24] 秦威, 胡东娜. 浅谈氧化铈在陶瓷行业中的应用[J]. 佛山陶瓷, 2012, 22(11): 19—21.
QIN Wei, HU Dong-na. Talking about the Application of Cerium Oxide in Ceramic Industry[J]. Foshan Ceramics, 2012, 22(11): 19—21.
- [25] 戴长禄, 杨勇, 杨明. 铁、钴、镍在釉料及微晶玻璃中的作用与影响[J]. 佛山陶瓷, 2011, 21(9): 43—46.
DAI Chang-lu, YANG Yong, YANG Ming. The Role and Influence of Iron, Cobalt and Nickel in Glaze and Glass-ceramics[J]. Foshan Ceramics, 2011, 21(9): 43—46.
- [26] 韩禹. 重金属对食品的污染危害及控制污染的建议[J]. 吉林蔬菜, 2010(4): 85—86.
HAN Yu. Pollution Hazards of Heavy Metals on Food and Suggestions for Controlling Pollution[J]. Jilin Vegetables, 2010(4): 85—86.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 张俭波, 朱蕾, 张泓, 等. 食品接触用陶瓷制品相关标准清理研究[J]. 卫生研究, 2014, 43(4): 637—641.
ZHANG Jian-bo, ZHU Lei, ZHANG Hong, et al. Study on the Reorganization of Standards Related to Food Contact Ceramics and Porcelains[J]. Journal of Hygiene Research, 2014, 43(4): 637—641.
- [30] 初小葵, 李跃龙, 钟震宇, 等. 接触食物陶瓷包装材料铅镉允许限量标准变更[J]. 中国质量与标准导报, 2017(12): 45—47.
CHU Xiao-kui, LI Yue-long, ZHONG Zhen-yu, et al. Contact with Food Ceramic Packaging Materials Lead and Cadmium Allow for Limited Standard Changes[J]. China Quality and Standards Review, 2017(12): 45—47.
- [31] GB 31604.34—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品铅的测定和迁移量的测定[S].
GB 31604.34—2016, National Food Safety Standards Determination of Lead in Food Contact Materials and Products and Determination of Migration[S].
- [32] GB 31604.24—2016, 食品安全国家标准食品接触材料及制品 镉迁移量的测定[S].
GB 31604.24—2016, National Food Safety Standards for Food Contact Materials and Products Determination of Cadmium Migration[S].
- [33] GB 4806.4—2016, 食品安全国家标准 陶瓷制品[S].
GB 4806.4—2016, National Food Safety Standards Ceramic[S].
- [34] GB 14147—1993, 陶瓷包装容器铅、镉溶出量允许极限[S].
GB 14147—1993, Standard Permissible Limits of Release of Lead or Cadmium from Ceramic Packaging Vessel in Contact with Food[S].
- [35] GB 8058—2003, 陶瓷烹调器铅、镉溶出量允许极限和检测方法[S].
GB 8058—2003, Standard Permissible Limits and

- Testing Method for Release of Lead or Cadmium from Ceramic Cookware[S].
- [36] GB 12651—2003, 与食物接触的陶瓷制品铅、镉溶出量允许极限[S].
GB 12651—2003, Standard Permissible Limits of Lead and Cadmium Release from Ceramic Ware in Contact with Food[S].
- [37] 袁文瓚, 张海焯, 孙计瓚, 等. 陶瓷制品铅镉迁移量食品安全国家标准对比分析研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2017(12): 4895—4900.
YUAN Wen-zan, ZHANG Hai-xuan, SUN Ji-zan, et al. Comparative Study on National Food Safety Standards for Lead and Cadmium Migration in Ceramic Products[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2017(12): 4895—4900.
- [38] 陈再辉. 陶瓷制品唇边铅、镉溶出量的检测[J]. 陶瓷科学与艺术, 1998(6): 40—41.
CHEN Zai-hui. Detection of Lead and Cadmium Dissolution in the Lips of Ceramic Products[J]. Ceramic Science and Art, 1998(6): 40—41.
- [39] 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.
- [40] 吴大清, 江邦杰, 吕银忠, 等. 粉彩颜料铅溶出量与其它元素溶出量关系——兼论铅溶出机理[J]. 中国陶瓷, 1990(5): 7—11.
WU Da-qing, JIANG Bang-jie, LYU Yin-zhong, et al. The Relationships in the Lead-release and Other Element-releases of the Chinese Powder Doped Colours——with a Discussion on the Mechanizm of Lead-release[J]. China Ceramics, 1990(5): 7—11.
- [41] WOOD S, BLACHERE J R. Corrosion of Lead Glasses in Acid Media: I, Leaching Kinetics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1978, 61(7/8): 287—292.
- [42] 闵仲明, 姜轶昕. 影响中温釉铅溶出量的因素[J]. 江苏陶瓷, 2004, 37(3): 27—28.
MIN Zhong-ming, JIANG Yi-xin. Factors Affecting the Dissolution of Lead in Medium Temperature Glaze[J]. Jiangsu Ceramics, 2004, 37(3): 27—28.
- [43] CHARLES R J. Static Fatigue of Glass.I[J]. Journal of Applied Physics, 1958, 29(11): 1549—1553.
- [44] 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.
- [45] 陈靡然, 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 & Technology, 2016(8): 17—20.
- [46] FU S L, HE P, DING L, et al. Study on Migration of Hazardous Heavy Metals from Ceramic Food Contact Material During Microwave Heating[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2013(4): 988—992.
- [47] 董占华, 卢立新, 刘志刚. 陶瓷食品包装材料中铅、镉向真实食品的迁移研究[J]. 食品工业科技, 2013(9): 258—262.
DONG Zhan-hua, LU Li-xin, LIU Zhi-gang. Migration of Lead and Cadmium from Ceramic Food Packaging Materials into Foods[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013(9): 258—262.
- [48] SCHOLZE H, SAUCER R. Lead Extraction from Lead Crystal[J]. Glastechnische Berichte, 1974, 47(7): 149—152.
- [49] 孟令伟, 董占华, 刘志刚, 等. 浸泡时间对陶瓷包装容器有害物溶出量的影响[J]. 包装工程, 2012(7): 28—30.
MENG Ling-wei, DONG Zhan-hua, LIU Zhi-gang, et al. Influence of Immersion Time on Hazardous Substances Release from Ceramic Food Packaging Container[J]. Packaging Engineering, 2012(7): 28—30.
- [50] MIZUNO M, TAKAHASHI M, TAKAISHI T, et al. Leaching of Lead and Connectivity of Plumbate Networks in Lead Silicate Glasses[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(10): 2908—2912.
- [51] BELGAIED J E. Release of Heavy Metals from Tunisian Traditional Earthenware[J]. Food and Chemical Toxicology, 2003, 41(1): 95—98.
- [52] OMOLAOYE J A, UZAIRU A, GIMBA C E. Heavy Metal Assessment of Some Ceramic Products Imported into Nigeria from China[J]. Archives of Applied Science Research, 2010(5): 1—5.
- [53] 张丽. 陶瓷食品包装容器中有毒物质的溶出检测研究[D]. 无锡: 江南大学, 2011.
ZHANG Li. Research on Release of Harmful Substances from Food Packaging Ceramic[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2011.
- [54] ADEREMI T A, ADENUGA A A, OYEKUNLE J A O, et al. High Level Leaching of Heavy Metals from Colorful Ceramic Foodwares: a Potential Risk to Human[J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2017, 24(20): 1—11.
- [55] DEMONT M, BOUTAKHRIT K, FEKETE V, et al. Migration of 18 Trace Elements from Ceramic Food Contact Material: Influence of Pigment, pH, Nature of Acid and Temperature[J]. Food and Chemical Toxicology, 2012, 50(3/4): 734—743.
- [56] GRAMBOW B, MÜLLER R. First-order Dissolution Rate Law and the Role of Surface Layers in Glass Performance Assessment[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 298(1): 112—124.
- [57] 宋中庸, JEDDY B K, MALCOLM G, 等. 铅从釉与玻璃中被酸溶液溶出的机理[J]. 河北陶瓷, 1979(2):

- 51—55.
- SONG Zhong-yong, JEDDY B K, MALCOLM G M, et al. Mechanism of Lead Elution from Glaze and Glass by Acid Solution[J]. Hebei Ceramics, 1979(2): 51—55.
- [58] SANDERS D M, HENCH L L. Mechanisms of Glass Corrosion[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 56(7): 373—377.
- [59] LEVENTHA M, BRAY P J. Nuclear Magnetic Resonance Investigations of Compounds and Glasses in Systems PbO-B₂O₃ and SiO₂[J]. Physics and Chemistry of Glasses, 1965, 6(4): 113—125.
- [60] TAKAISHI T, TAKAHASHI M, JIN J, et al. Structural Study on PbO-SiO₂ Glasses by X-ray and Neutron Diffraction and ²⁹Si MAS NMR Measurements[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 88(6): 1591—1596.
- [61] DOUGLAS R W, EL-SHAMY T M M. Reactions of Glasses with Aqueous Solutions[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1967, 50(1): 1—8.
- [62] KINOSITA K. III Surface Deterioration of Optical Glasses[J]. Progress in Optics, 1965, 4: 85—108.