

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2018.02.012

文章编号:2095-6002(2018)02-0084-11

引用格式: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,2018,36(2):84-94.



DONG Liming, LI Yangyang, 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.

白酒陶瓷包装的重金属溶出研究概况与展望

董黎明¹, 李杨杨¹, 周祺¹, 李红², 张强², 李影影¹

(1. 北京工商大学 中国轻工业清洁生产和资源综合利用重点实验室, 北京 100048;

2. 中国轻工业浓香型白酒固态发酵重点实验室, 四川 宜宾 644000)

摘要:用陶瓷贮存白酒是中国千百年来的传统,陶瓷包装中重金属离子的溶出对白酒酒质风味和人体健康的影响一直为研究者所关注,但针对白酒陶瓷包装的重金属溶出影响机制研究相对较少。分析总结了近年来白酒陶瓷包装中重金属溶出分布及影响因素的研究现状和进展。通过对陶瓷釉料中主要成分的分析看出,重金属助溶剂和着色剂是陶瓷包装重金属溶出的主要来源。对比国内外陶瓷制品相关重金属溶出限量标准和分析测试方法发现,目前限量标准主要控制Pb和Cd,但一些研究表明陶瓷包装中Zn和Ni的溶出也不容忽视。进一步对白酒陶瓷包装中重金属溶出影响因素的分析发现,陶瓷釉料成分比例及厚度、白酒的pH值和酒精度都会影响陶瓷包装中的重金属溶出,离子交换过程和玻璃基体溶解被认为是陶瓷包装中Pb的主要溶出机理,且研究表明高酒精度白酒有利于减少总酸的生成并抑制陶瓷包装中重金属的溶出。未来可进一步探讨白酒的酸度、酒精度和酯类物质与陶瓷包装中重金属的相互作用及影响机制,为从白酒陶瓷包装的生产源头到白酒贮存消费的全过程减少和控制重金属溶出提供科学依据。

关键词:白酒;陶瓷包装;重金属;溶出

中图分类号:TS206.4; TS207.5; TS263.2; TQ174.4

文献标志码:A

陶瓷作为一种重要的食品包装材料,其中溶出的重金属离子一直是近年关注的热点^[1-6]。许嘉龙等^[7]抽样调查了8种139个陶瓷食品包装材料样品,Pb和Cd溶出量对照国标合格率为89.21%,依据美国FDA标准合格率为87.77%,美国加州标准合格率仅为54%。Gilmore等^[8]抽样调查了美国费城唐人街内86件陶瓷制品,Pb和Cd溶出量参照美国FDA标准合格率为94.19%。可见,陶瓷食品包装材料的重金属溶出风险不容忽视,而用陶瓷器具贮存白酒是中国千百年来的传统,且有研究表明Zn、Pb、Cd、Ni等重金属离子的存在会使白酒酒体苦、涩和酒质变差^[9-10]。因此,开展白酒陶瓷包装的重金属离

子溶出研究十分必要和紧迫,目前也缺乏这方面的综述文章。因此,本文概述了目前白酒中重金属分布现状,探讨了陶瓷中重金属的主要来源和白酒类陶瓷包装的相关重金属标准,分析了陶瓷食品包装材料的重金属主要溶出机理和影响因素,提出了白酒陶瓷包装材料控制措施,以期从清洁生产全过程预防和控制白酒陶瓷包装材料中重金属离子的溶出。

1 白酒中重金属来源分布

加浆用水、酿酒原料、蒸馏设备、酒液存储和成品酒贮存包装是白酒中重金属离子的主要来源,表1

收稿日期:2017-09-07

基金项目:中国轻工业浓香型白酒固态发酵重点实验室开放基金项目(2017JJ013)。

作者简介:董黎明,男,副教授,博士,主要从事清洁生产和资源综合利用方面的研究。

为文献报道的重金属主要来源和含量范围。目前关注的主要重金属类型为Pb和Cd,未处理的加浆用水中Pb和Cd较高,一般均采取了前处理设施进行去除。酿酒原料、蒸馏设备和酒液存储过程的重金属含量范围相比最终包装酒要低很多,其对成品白酒中重金属含量的贡献有限。目前研究最多的还是

包装酒贮存阶段的重金属含量,从范围来看跨度较大,仅Pb就相差近72倍,且最高值达799 $\mu\text{g}/\text{L}$,已超出国家500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的白酒质量标准。同时Zn、Co、Ni的最大含量也较高,这些重金属都具有生物蓄积性,其可能的健康风险不容忽视,而陶瓷包装被认为是白酒中重金属的最主要来源^[11-12]。

表1 白酒中重金属主要来源及含量分布

Tab.1 Sources and concentration of heavy metals in Chinese Baijiu

来源	主要重金属	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	来源	主要重金属	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
加浆用水 ^[9]	Pb	1.43 ~ 46.31	酿酒原料 ^[13]	Cd	2.417 ~ 2.718
	Cd	6.44 ~ 8.69		Cd	0.246 ~ 0.271
蒸馏设备 ^[14]	Pb	0.04 ~ 0.05	酒液存储过程 ^[15]	Pb	0.56 ~ 1.27
	Cd	0.01		Cd	0.03 ~ 0.36
	Ni	5.37 ~ 6.77		Zn	7.05 ~ 25.53
	Zn	1.79 ~ 2.67			
包装酒贮存阶段 ^[16-19]	Pb	11.67 ~ 799.00	《食品安全国家标准 食品中污染物限量》 (GB 2762—2017)中白酒 ^[20]	Pb	$\leq 500^*$
	Cd	0.060 ~ 1.196			
	Zn	7.771 ~ 8451.215			
	Co	1.281 ~ 6.663			
	Ni	4.48 ~ 47.38			

标准为 $\leq 0.5 \text{ mg}/\text{kg}$,按1 kg白酒1 L计。

2 陶瓷包装中的重金属

2.1 陶瓷包装的重金属来源

作为成品白酒的主要贮存包装容器,陶瓷包装的生产主要包括坯体制造及施釉过程。作为坯体原料的黏土,其主要化学组成为 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 等氧化物^[21],在1200 $^\circ\text{C}$ 烧制后得到的陶瓷制品颜色灰暗,且吸水率、气孔率等存

在缺陷。为降低陶瓷包装容器的气孔率、提高阻隔性、增加其强度及耐腐蚀性,需通过施釉工艺在陶瓷坯体内外表面施加一层类似于玻璃材质的釉^[22]。釉原料成分及比例、用途如表2,其中PbO的质量分数高达41.47% ~ 51.76%,是主要的助熔剂,CdO的质量分数为2.00% ~ 6.00%,是主要的着色剂,也存在着一定量的ZnO、NiO和CoO,都起着助熔和着色的作用,可见陶瓷釉料中的重金属成分是陶瓷包装中重金属离子溶出的主要来源^[23-24]。

表2 陶瓷釉料主要化学组成及所占比例

Tab.2 Main chemical composition and proportion of ceramic glaze

主要化学组成	比例/%	作用
PbO	41.47 ~ 51.76	助熔(低中温烧制),降低膨胀系数、增加光泽度
SiO_2	33.52 ~ 34.67	提高熔融温度、黏度,增强硬度和耐磨性,并降低膨胀系数
Al_2O_3	4.86 ~ 6.69	提高化学稳定性、硬度和弹性,降低膨胀系数
CoO	4.04 ~ 6.00	最强的着色剂
CdO	2.00 ~ 6.00	着色、降低膨胀系数,提高弹性
NiO	1.41 ~ 4.04	着色剂
K_2O	0.31 ~ 4.53	碱性氧化物,助熔、增加透光性
Na_2O	0.24 ~ 0.88	碱性氧化物,助熔、增加透光性
CaO	0.13 ~ 0.336	改善坯体与釉的结合,提高釉的弹性、硬度、光泽和流动性
ZnO	0.09 ~ 6.07	助熔(中高温烧制),防膨胀,提高热稳定性、釉的弹性,增加光泽和白度
MgO	0.05 ~ 0.08	降低膨胀系数,提高弹性,防止釉层断裂

2.2 陶瓷制品中重金属的相关规定

世界各国对小空心器皿陶瓷制品中重金属溶出限量要求如表3、表4。我国1991年颁布了《陶瓷餐具容器卫生标准》 $Pb \leq 7 \text{ mg/L}$, $Cd \leq 0.5 \text{ mg/L}$ ^[25], 1993年颁布了《陶瓷包装容器铅、镉溶出量允许极限》 $Pb \leq 1.0 \text{ mg/L}$, $Cd \leq 0.1 \text{ mg/L}$ ^[26], 提出了较高的限量要求,但由于没有对陶瓷包装容器进行系统分类,实用局限性大。2016年颁布了《陶瓷制品》新标准,替代了上述标准并完善了对陶瓷制品的分类,制订了与之相应的限量标准,小空心制品 $Pb \leq 2.0$

mg/L , $Cd \leq 0.3 \text{ mg/L}$ ^[27], 标准水平与世界主要发达国家与经济体基本一致。美国、新西兰、韩国和芬兰还分别对 Sb 、 Zn 、 As 、 Cr 、 Ni 的溶出量进行了限定。对于 Pb 、 Cd 等重金属,都采用在 $(22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ 或室温下以4%乙酸浸没陶瓷制品 $(24 \pm 0.5) \text{ h}$ 后,原子吸收光谱法(AAS)测定提取液中重金属的浓度^[28]。我国2016年颁布的新标准中增加了GFAAS、ICP-OES和ICP-MS分析方法,有利于缩减测定周期和提高测定精度。

表3 部分国家陶瓷制品主要重金属限量标准

Tab. 3 Main heavy metals limitation standards of ceramic in world

国别	器皿类型	Pb 溶出限量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Cd 溶出限量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定方法
中国	小空心制品(杯类除外)	2	0.3	GFAAS、ICP-OES、ICP-MS ^[29-30]
美国	小凹形器皿 <1.1 L	2	0.5	AAS ^[31-32]
日本	空心器皿 <1.1 L	2	0.5	FAAS ^[33-34]
欧盟	空心器皿	4	0.3	FAAS ^[35-37]
ISO	小空心器皿	2	0.5	AAS ^[38]
新西兰	高度/口径 $\geq 0.5 \text{ cm}$, 容量 $\leq 1 \text{ L}$	7	0.7	AAS ^[39-40]
韩国	深度 >2.5 cm, 容量 <1.1 L	1	0.5	AAS ^[41]
芬兰	包装储存器皿	1.5	0.1	AAS ^[42]

表4 部分国家陶瓷制品其他几种重金属限量标准

Tab. 4 Other heavy metals limitation standards of ceramic in world

国别	器皿类型	Zn 溶出限量	Sb 溶出限量	As 溶出限量	Cr 溶出限量	Ni 溶出限量
美国	小凹形器皿 <1.1 L	3	1	-	-	-
新西兰	高度/口径 $\geq 0.5 \text{ cm}$, 容量 $\leq 1 \text{ L}$	-	0.7	0.2	-	-
韩国	深度 >2.5 cm, 容量 <1.1 L	-	-	0.05	-	-
芬兰	包装储存器皿	-	-	-	2	2

3 陶瓷包装中重金属溶出的影响因素及机理

陶瓷包装制品进入食物中的重金属主要来源于表面釉层, Pb 和 Cd 是陶瓷釉料的主要成分且为世界各国陶瓷制品的限量重金属,因此研究者多以此探讨陶瓷制品中重金属溶出的影响因素及机理。同时,常选择食醋、酒类等陶瓷包装食品 and 不同浓度乙酸等酸性模拟物作为陶瓷制品中重金属溶出研究的主要介质^[43-45]。影响陶瓷中 Pb 和 Cd 溶出的因素主要包括陶瓷釉层性质、包装食物性质和其他因素等。

3.1 陶瓷釉层性质

陶瓷制品的不同陶瓷釉层生产过程中,釉料成分比例与釉层厚度均存在差异,使得其中的重金属含量和存在形态也略有不同^[46],是影响陶瓷制品重金属溶出量的主要源头,同时陶瓷制品的表面积和体积比也影响着重金属的溶出量。

3.1.1 釉料成分比例

釉料成分比的不同,会导致釉料中各金属氧化物的结构形成不相同,进而影响釉层中重金属离子的溶出。董占华^[47]通过改变陶瓷釉料成分比例,使 SiO_2 与 PbO 占比从45.60%增加至84.56%后,发现 Pb 溶出量从1.004 mg/L降至0.557 mg/L。Wood等^[48]模拟不同成分组成重金属釉料在4%乙酸中

溶出行为发现,当 SiO_2 与 PbO 的比例从 1.24 增加到 1.76 时, Pb 离子的溶出量却基本不变;但添加 Na_2O 碱性氧化物后, Pb 离子溶出量却增加。Lehman^[49] 也发现添加 K_2O 碱性氧化物, Pb 离子的溶出量同样增加。因此,WHO 和一些研究者均认为釉料中 SiO_2 等酸性氧化物与 PbO 的比值越高,网络结构更稳定, Pb 越不易溶出;而增加碱性氧化物如 (K_2O , Na_2O 等) 或碱土金属氧化物 (CaO , MgO 等) 等网络改变剂,会破坏陶瓷釉层的稳定网络结构,从而增大陶瓷釉层中 Pb 的溶出量^[50-52]。

3.1.2 釉层厚度

陶瓷制品釉层厚度一般在 1 mm 以内,釉层厚度根据陶瓷制品不同需求相应进行调整,釉层越薄对工艺要求越严格;釉层越厚会降低釉与坯体的结合程度和膨胀系数,并增加所含重金属总量。有研究基于不同酸性模拟物(黄酒、白酒、醋酸)浸提不同厚度釉层(30~50 μm)陶瓷制品发现,釉层越厚,其釉层中 Pb 和 Cd 等重金属总量越高,溶出的重金属含量几乎以同比例增加^[47]。

3.1.3 接触表面积与容积比

陶瓷制品由于工艺及市场需求的原因,有着不同的表面积/容积比。Choi 等^[53] 通过 4% 乙酸或白酒模拟物浸提不同厨用陶瓷器皿发现, Pb 溶出量与陶瓷容器的食品接触表面积和容器容积比比值相关,比值越大则 Pb 溶出量越大。当然,比值越大说明在容纳相同体积的食物时,食物所接触的含重金属釉层表面则越大,自然重金属的溶出风险也会增加。

3.2 包装食物的性质

陶瓷制品用于包装食物时,其中的重金属溶出受食物性质影响存在着较大差异,目前普遍认为食物的 pH 和酒精度是两个最主要因素。

3.2.1 pH 值

众多研究表明陶瓷包装食品的 pH 值越低,陶瓷制品中重金属越容易迁移进入食品中。Sheets 等^[54] 通过不同 pH 值(1.75~4.80)的陶瓷浸泡实验得出, Pb 溶出量随 pH 值降低而增大,且呈线性关系。Mohamed 等^[55] 通过陶瓷容器贮存不同食物(pH 值 2.40~4.48)发现, pH 值为 3~4 时, Pb 溶出量最高,达到 82 mg/L。张丽^[56] 也证实食物模拟物体积分数为 4% 的乙酸时,陶瓷制品中 Pb 和 Cd 的溶出量最大。目前所有陶瓷制品重金属溶出限量检测标准均采用 4% 乙酸 (pH = 3) 作为测试溶液浓

度,这通常也是陶瓷包装食品中的最大酸度和最小 pH 值。Sheets^[57] 采用 4% 乙酸浸泡陶瓷制品 24 h, 浸泡液中 Pb : Zn : Cd 溶出浓度之比为 28: 8: 1, 其中 Pb 平均溶出质量浓度为 18.3 mg/L。Dong 等^[58] 则采用 4%~10% 乙酸浸泡陶瓷制品, Co 、 Ni 及 Zn 的溶出量随乙酸体积分数的增加而基本呈现稳定的上升趋势,且在 10% 乙酸中达到最大值。白酒中一般含有酸性物质,如浓香型白酒中总酸质量浓度为 2.0 g/L 左右, pH 值约为 3.0~3.8^[59]。食品在这样的 pH 条件下,陶瓷包装中的重金属极易进入白酒酒体,从而影响白酒酒质并带来一定的健康风险。

3.2.2 酒精度

陶瓷制品是中国白酒和黄酒的常用包装,众多研究者围绕酒精度和饮料酒类型开展了陶瓷包装重金属溶出的研究。李家民^[60] 分析发现白酒随着贮存时间的延长,都有总酸增多和总酯减少的趋势,但低度酒(25%~40% vol)相比高度酒(41%~68% vol)总酸增加更多,更易促进白酒陶瓷包装中重金属的溶出^[61],说明贮存高度酒更有利于降低陶瓷包装中重金属的溶出。同时,Guadagnino 等^[62] 分析陶瓷包装白酒(52% vol)和黄酒(11% vol)中 Pb 的溶出量,24 h 后白酒中检测出的 Pb 溶出量仅为黄酒中的 52.13%。Hynes 等^[63] 对比相同 pH 值的乙酸溶液和葡萄酒浸溶陶瓷包装,葡萄酒中 Pb 溶出量仅为乙酸溶液的 47.14%,认为葡萄酒中的酒精度(8%~15% vol)是抑制陶瓷釉层重金属溶出的主要因素。万益群等^[64] 通过对不同酒精度(38%~64% vol)陶瓷包装白酒中 Pb 含量的研究,发现 Pb 质量浓度随酒精度上升从 0.005 8 mg/L 降低到 0.000 8 mg/L,降低近 7 倍。众多研究表明酒饮料中存在的乙醇容易在陶瓷釉料表面形成低溶解度的盐类沉积物,从而抑制陶瓷釉层中重金属溶出,且酒精度越高,抑制重金属溶出能力越强^[62-63,65]。

3.3 影响重金属溶出的其他因素

除了陶瓷釉层和包装食物自身的性质之外,其他如陶瓷包装的浸提或贮存时间、温度、浸提次数等提取条件也会影响陶瓷中重金属的溶出^[66]。

3.3.1 浸提或贮存时间

研究发现采用酸性溶液浸提陶瓷制品,1 min 内 Pb 的溶出量是后续半小时累积溶出的 50%,是 24 h 累积溶出的 30%;在短期低温浸提条件下, Pb 的溶出速率与时间的平方根呈线性关系;而在长时间高温贮存条件下, Pb 的溶出速率则与时间呈线性关

系^[67-68]。Appel等^[69]采用20%乙醇浸提陶瓷制品10 d,分析发现Pb溶出速率及含量在2 d即接近最大值。有研究者认为陶瓷瓶装酒随着贮存时间延长,挥发的酒体会起到浓缩Pb和Cd的作用,同时发现3~5年的陶瓷包装白酒,陶瓷中Pb溶出量会出现一个高峰期,之后逐渐趋于稳定^[56,70]。

3.3.2 浸提或贮存温度

陶瓷釉层重金属的溶出一般会随着浸提或贮存温度的升高而增大^[71]。Dong等^[72-73]采用4%乙酸在20~60℃条件浸提3种不同釉料配方陶瓷制品,Pb的溶出量分别从20℃时的1.004,0.577,0.661 mg/L增加至60℃的20.444,17.556,7.800 mg/L,Cd的溶出量则从0.293 mg/L增加至4.411 mg/L,提高了近20倍。同时,Co、Ni及Zn的溶出量与时间的平方根成正比,随温度的升高而增多。Seth等^[74]发现陶瓷中Pb的溶出量在30~70℃条件下稳定增加,而在70℃以上时急速增加。这是由于陶瓷釉层中的重金属离子因为温度升高导致动能增加,使具有扩散活化能的重金属离子数增加,氢离子与重金属离子的离子交换反应加快,从而使得重金属溶出量及溶出速率随温度的升高而增加。然而,High^[75]却发现低温冷藏的陶瓷包装酒中Pb的溶出量仅略低于室温条件,说明室温以下低温条件,温度对陶瓷包装中重金属的溶出影响不大。

3.3.3 浸提次数

陶瓷制品中重金属的溶出量也与浸提次数有关。研究发现通过4%乙酸多次浸提陶瓷制品发现,Pb和Cd的溶出量在前5次浸提中逐渐减少,在第5次浸提之后基本达到稳定值,且重金属溶出量仅为初次浸提总量的5%~6%^[76]。

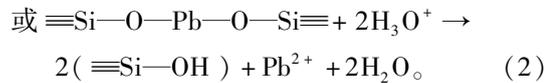
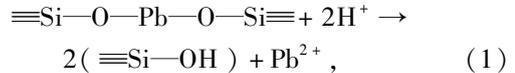
3.4 陶瓷制品重金属溶出的主要机理

陶瓷釉料通常被认为是一种类玻璃物质,尽管目前直接研究陶瓷制品重金属溶出机理的较少,但一些研究者认为玻璃制品发生的重金属离子交换和玻璃基体溶解也是陶瓷制品重金属的主要溶出机理之一,Pb是目前研究最多的重金属,其溶出机理的研究也最为成熟。

3.4.1 离子交换过程

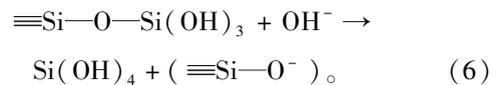
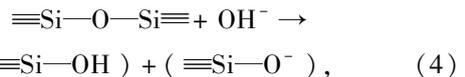
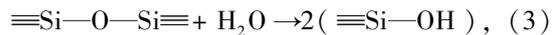
陶瓷釉料中添加铅氧化物,最后形成了含铅硅酸盐玻璃结构($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Pb}-\text{O}-\text{Si}\equiv$)。用此类陶瓷制品接触酸性溶液时,酸性溶液中的氢离子(或水合氢离子)与含铅硅酸盐玻璃中的铅离子进行离子交换反应,铅离子被分离进入溶液中,釉层玻

璃结构表面受腐蚀。此过程为扩散控制过程,铅离子的溶出迁移量与时间存在线性关系。Yoon^[77]通过对玻璃中铅元素释放规律的研究得出铅离子溶出是一种离子交换过程,并将这一过程以式(1)和式(2)表述。宋中庸^[78]通过SEM及X光谱,以酸性溶液浸泡釉和玻璃(经过制备含有不同组成成分的含铅硅酸盐),分析浸泡后结构并测定提取液铅迁移量,建立铅迁移量和时间之间的关系模型,验证了Yoon机理的科学性。



3.4.2 基体溶解过程

陶瓷釉料是一种类似与玻璃的材料,基体溶解过程是指存在于二氧化硅四面体网络结构中的铅离子溶出。由于玻璃表面富硅层中的硅氧烷键($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$)在水(H_2O)及羟基(OH^-)的腐蚀下断裂失稳(生成可溶性硅溶胶 $\text{Si}(\text{OH})_4$),铅离子因稳定结构破坏从而溶解至溶液中的反应过程,其水解反应方程式见式(3)~式(6)。此反应过程是由界面反应控制,并且溶解到溶液中的Pb与Si的比例与釉层玻璃结构中的组成相同,铅的迁移量与时间成正比^[79]。红外光谱及X射线衍射分析含铅玻璃浸提前后的变化,均证实了玻璃基体溶解导致铅离子溶出的机理^[80-81]。相比对Pb溶出机理的普遍认识,其他重金属的溶出机理研究则相对缺乏。Godt等^[82]发现陶瓷釉料中Cd以玻璃相和晶相存在,并认为玻璃相中Cd的溶出机理同Pb相似。



4 白酒陶瓷包装中重金属的溶出风险控制

《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017)中规定,酒类(蒸馏酒)Pb含量限量为0.5 mg/kg,对于其他重金属并没有明确规定。

依据白酒中重金属来源的分析及清洁生产的原则,白酒中重金属的控制主要包括:白酒生产的源头预防,成品酒的再优化和白酒包装材料的优化。

源头预防主要从原料开始选取符合《食品安全国家标准 粮食》(GB 2715—2016)^[83]中规定的优良作物为酿酒原料;以物理化学方法(如过滤、吸附、臭氧氧化等或其他联用方法)对加浆用水进行深度处理^[84],减少水体重金属含量,提高水质;选用符合规范的不锈钢材料,杜绝不合格或老化的冷凝材料^[85],提高蒸馏设备及储存设备的质量控制,并且以合格的不锈钢材料和陶罐作为酒液贮存设备。成品酒再优化则包括了利用植酸处理法和离子交换树脂法处理白酒中重金属,植酸处理法能很好地保留原白酒的香味成分,离子交换树脂法能提高白酒的口感和稳定性^[10];也可利用石膏、麸皮或果胶使白酒中的重金属凝聚而析出的处理手段,但会对白酒的风味产生影响^[86];还可对已污染的白酒进行二次蒸馏,以去除重金属并保留原有风味。白酒陶瓷包装的优化则包括以下内容:

1)含重金属釉层原料的替代。陶瓷包装中的重金属主要来自釉层原料,目前研究主要以 Li_2O 、 B_2O_3 、 SrO 等复合熔剂代替 PbO ,从而制备无铅釉料^[87-88]。杨少明^[87]通过以 $0.050\sim 0.150\text{ mol Li}_2\text{O}$ 和 $0.100\sim 0.200\text{ mol SrO}$ 代替 PbO 研制无铅釉,同样达到了 PbO 降低釉层膨胀系数、降低熔块温度及显色的作用,从源头避免了陶瓷釉层中 Pb 的溶出。

2)改进陶瓷釉层烧制工艺。改进工艺是为增强陶瓷耐酸腐蚀性能,与原料和烧制温度有关。如有研究指出,通过提高釉料的细度,能够使烧制后的釉层颗粒空隙更细小,釉层结构更密实,膨胀系数更合理,从而提高耐酸腐蚀性能,降低 Pb 和 Cd 溶出量^[89]。闵仲明等^[90]通过比较 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧制的 Pb 溶出量发现, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 烧制后陶瓷 Pb 溶出量仅为 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 烧制后的 46.77% , Pb 溶出控制效果明显,说明提高烧制温度也可抑制陶瓷釉层中重金属溶出。

3)其他措施。通过二次烧成增强釉层玻璃状保护层(施釉前后各烧制一次),制得的陶瓷制品釉层结构更加紧密,从而降低陶瓷表面受酸性食物的影响, Pb 溶出量小于 0.1 mg/L ^[91]。此外,对新购置的陶瓷包装通过一定浓度的醋酸或硝酸浸泡,以及回收利用酒瓶也可降低后续包装时陶瓷制品重金属的溶出量^[92]。

5 结论与展望

陶瓷作为中国白酒包装的主要器皿,其重金属的溶出对白酒风味及人体健康的影响为研究者所关注,未来可从以下方面进一步开展深入研究:

1)目前对陶瓷包装中重金属 Pb 的研究较全面和成熟,但其他重金属如 Cd 、 Ni 、 Zn 、 Co 的调查及研究相对较少;且目前陶瓷中重金属溶出迁移机制主要借鉴含铅玻璃的迁移机制,缺乏针对白酒陶瓷包装的重金属溶出机制研究;此外,白酒中存在的酸度、酒精度和酯类物质等对陶瓷包装中重金属离子的溶出影响机制并不清楚。

2)中国白酒属于收藏类食品,不同类型白酒其长期贮存过程中的酒精度、酸度和酯类等风味物质都会发生变化,这一方面可能会影响陶瓷包装中的重金属溶出,另一方面溶出的重金属离子也可能会影响白酒的风味和人体健康。因此,陶瓷包装中溶出的重金属离子与不同类型长期贮存白酒之间的相互作用机制还需进一步研究。

3)控制白酒陶瓷包装中重金属离子的溶出须引入清洁生产的理念,从源头及生产消费全过程减少和控制白酒陶瓷包装中重金属溶出,需进一步探究白酒陶瓷包装中的重金属形态及迁移转化机制,并建立适合白酒陶瓷包装的重金属溶出风险预测及评价模型。

参考文献:

- [1] SHEET R W. Release of heavy metals from European and Asian porcelain dinnerware[J]. *Science of the Total Environment*, 1998, 212(2/3):107-113.
- [2] 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 F R, WAN W X, LI B B. The migration of heavy metals (Pb & Cd) in ceramic containers of yellow rice wine[J]. *Liquor-Making Science and Technology*, 2016(8):17-20.
- [3] 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 and Quality*, 2013(4):988-992.
- [4] JAKMUNEE J, JUNSOMBOON J. Determination of cadmium, lead, copper and zinc in the acetic acid extract of

- glazed ceramic surfaces by anodic stripping voltammetric-method[J]. *Talanta*, 2008, 77(1):172-175.
- [5] HE P, CHEN L, LV 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 and Quality*, 2016, 7(1): 177-181.
- [6] ZHANG M X, HE L P, ZHANG Y M. Research progress of methanol, formaldehyde, cyanide and metal ions in Chinese liquor[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2015, 6(9): 3563-3568.
- [7] 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 J L, LI L, ZHENG Y. Study on trace release of hazardous and noxious substances in ceramic food container [J]. *Packaging Engineering*, 2009, 30(9): 91-92.
- [8] GILMORE T, O'MALLEY G F, LAU W B, et al. A comparison of the prevalence of lead-contaminated imported Chinese ceramic dinnerware purchased inside versus outside Philadelphia's Chinatown[J]. *Journal of Medical Toxicology Official Journal of the American College of Medical Toxicology*, 2013, 9(1):16-20.
- [9] 刘沛龙, 唐万裕, 练顺才, 等. 白酒中金属元素的测定及其与酒质的关系[J]. *酿酒科技*, 1998(1):20-27.
- LIU P L, TANG W Y, LIAN S C, et al. Determination of metal in liquor and relationship with liquor quality[J]. *Liquor-Making Science and Technology*. 1998(1): 20-27.
- [10] 李丽, 周健, 杜文鹏. 浆水中金属离子对白酒品质影响的研究[J]. *中国酿造*, 2010, 29(2):74-77.
- LI L, ZHOU J, DU W P. Effect of metal ions in added water on quality of Chinese liquor[J]. *China Brewing*, 2010, 29(2): 74-77.
- [11] HIGHT S C. Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of lead and cadmium extracted from ceramic foodware: collaborative study [J]. *Journal of AOAC International*, 2000, 83(5): 1174-1188.
- [12] 郑培烽. 日用陶瓷铅、镉重金属的溶出量超标的主要原因[J]. *陶瓷*, 2012(10):11-12.
- ZHENG P F. The main reason for the excessive dissolution of lead and cadmium with daily ceramics [J]. *Ceramics*, 2012(10):11-12.
- [13] 汪家胜, 程凡, 张温清, 等. ICP-MS测定白酒生产原辅料中重金属元素方法的研究[J]. *酿酒科技*, 2016(9):116-118.
- WANG J S, CHENG F, ZHANG W Q, et al. Detection of heavy metals in baijiu-making raw materials by ICP-MS[J]. *Liquor-Making Science and Technology*, 2016(9):116-118.
- [14] 李永娇, 张宿义, 霍丹群, 等. 浓香型白酒蒸馏过程中金属元素的迁移变化规律[J]. *食品科学*, 2016, 37(16):156-161.
- LI Y J, ZHANG S Y, HUO D Q, et al. Transfer of metal elements in the distillation process of Chinese Luzhou-Flavor Liquor [J]. *Food Science*, 2016, 37(16):156-161.
- [15] 李永娇. 浓香型白酒生产过程中金属元素的迁移变化研究[D]. 重庆:重庆大学, 2016.
- [16] 李俭, 吴海丽, 陈金凤, 等. 白酒中铅、锰、甲醇、杂醇油含量的测定方法研究[J]. *中国酿造*, 2013, 32(8):138-140.
- LI J, WU H L, CHEN J F, et al. Determination of lead, manganese, methanol and fusel oil in Chinese spirits[J]. *China Brewing*, 2013, 32(8):138-140.
- [17] 谢贞建, 唐远谋, 黄小燕, 等. 四川不同产地浓香型白酒金属元素测定及主成分分析[J]. *酿酒科技*, 2014(11):87-89.
- XIE Z J, TANG Y M, HUANG X Y, et al. Determination and PCA of metallic elements in Nongxiang Baijiu (liquor) produced in different places in Sichuan [J]. *Liquor-Making Science and Technology*, 2014(11): 87-89.
- [18] 张艳红, 李素琴, 史斌斌, 等. ICP-MS测定白酒中微量元素方法研究[J]. *酿酒*, 2014, 41(4):87-89.
- ZHANG Y H, LI S Q, SHI B B, et al. Determination of trace elements in liquor with application of ICP-MS[J]. *Liquor Making*, 2014, 41(4):87-89.
- [19] 魏金萍, 安明哲, 李秋涛, 等. ICP-MS法对陶瓷酒瓶19种金属溶出量的检测[J]. *酿酒科技*, 2016(9): 110-112.
- WEI J P, AN M Z, LI Q T, et al. Determination of 19 metal elements released from ceramic bottle by ICP-MS [J]. *Liquor-Making Science and Technology*, 2016(9): 110-112.
- [20] 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 食品中污染物限量:GB 2762—2017 [S]. 北京:中国标准出版社, 2017.
- [21] 周城. 利用黄河泥沙研制新一代陶瓷酒瓶[D]. 武汉:武汉理工大学, 2007.
- [22] RICHARD. Lead glazes for ceramic foodware[S]. NC USA:Research Triangle Park, 2002.
- [23] 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.

- [24] 李建英, 余荣台, 余祖发. X射线荧光光谱法测定釉料中主次痕量组份[J]. 中国陶瓷, 2006, 42(11): 43-44.
LI J Y, YU R T, YU Z F. Determination of major and minor elements in ceramic glaze by XRF spectrometry with fusion sample preparation technique[J]. China Ceramics, 2006, 42(11): 43-44.
- [25] 中华人民共和国卫生部. 陶瓷食具容器卫生标准: GB 13121—1991[S]. 北京: 中国标准出版社, 1991.
- [26] 国家技术监督局. 陶瓷包装容器铅、镉溶出量允许极限: GB 14147—1993[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [27] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 陶瓷制品: GB 4806.4—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [28] 梁春穗, 胡曙光, 梁旭霞, 等. 陶瓷食具容器卫生标准中重金属分析方法的改进研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2010, 22(3): 214-219.
LIANG C H, HU S G, LIANG X X, et al. Improving analytical methods for ceramic food containers in national hygienic standard[J]. Chinese Journal of Food hygiene, 22(3): 214-219.
- [29] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则: GB 5009.156—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [30] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 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.
- [31] Food and Drug Administration. Sec. 545.400 pottery (ceramics), imported and domestic-cadmium contamination: CPG 7117.06[S]. New York: United States Department of Health and Human Services, 2005.
- [32] Food and Drug Administration. Sec. 545.400 pottery (ceramics), imported and domestic-lead contamination: CPG 7117.07[S]. New York: United States Department of Health and Human Services, 2005.
- [33] Japanese Industrial Standards Committee Divisional Council on Daily Necessities, Technical Committee on Ceramic Tablewares. Heat resistant ceramic tablewares: JIS S2400[S]. Tokyo: Japanese Standards Association, 2000.
- [34] Japanese Industrial Standards Committee Divisional Council on Daily Necessities, Technical Committee on Ceramic Tablewares. Bone china tablewares: JIS S 2401—1991[S]. Tokyo: Japanese Standards Association, 1991.
- [35] The Commission of the European Communities. 2005/31/EC amending council directive 84/500/EEC as regards a declaration of compliance and performance criteria of the analytical method for ceramic articles intended to come into contact with foodstuffs[S]. Brussels: Official Journal of the European Union, 2005.
- [36] European Committee for Standardization. Materials and articles in contact with foodstuffs-silicate surfaces (Part 1): determination of the release of lead and cadmium from ceramic ware: BS EN 1388-1—1996[S]. London: British Standards, 1996.
- [37] European Committee for Standardization. Materials and articles in contact with foodstuffs-silicate surfaces-determination of the release of lead and cadmium from silicate surfaces other than ceramic ware: BS EN 1388-2—1996[S]. London: British Standards, 1996.
- [38] International Organization for Standardization. Ceramic ware in contact with food- release of lead and cadmium (Part 2): permissible limits: ISO 6486-2[S]. Geneva: ISO, 1999.
- [39] The Council of Standards Australian/New Zealand. High-voltage alternating current circuit breakers-inductive load switching: AS/NZS 4372—1996[S]. Sydney: Australia Standards, 1996.
- [40] The Council of Standards Australian/New Zealand. Ceramic tableware: AS/NZS 4371—2012[S]. Sydney: Australia Standards, 2012.
- [41] Korean Standards Association. KSL 1204—1987[S]. Seoul: Korean Industrial Standards, 1987.
- [42] Finlands Standardiserings Commission. Elintarvikkeiden kanssa kosketuksessa olevat materiaalit ja tarvikkeet, silikaattipinnoitteet, osa 1: keraamisista pinnoista liuke-nevan lyijyn ja cadmiumin mrittinen materials and articles in contact with foodstuffs, silicate surfaces (Part 1): determinati: SFS EN 1388-1 and SFS EN 1388-2[S]. Brussels: CEN, 1996.
- [43] SHEETS R W. Extraction of lead, cadmium and zinc from overglaze decorations on ceramic dinnerware by acidic and basic food substances[J]. Science of the Total Environment, 1997, 197(1/3): 167-175.
- [44] BITEL I S, LEVITSKII I A, ZAYATS N I. Migration of harmful substances from colored glazes into model media[J]. Glass and Ceramics, 2007, 64(5/6): 201-205.
- [45] REBENIAK M, WOJCIECHOWSKAMAZUREK M, MANIA M, et al. Exposure to lead and cadmium released from ceramics and glassware intended to come into contact with food[J]. Roczniki Państwowego

- Zakład Higieny, 2014, 65(4):301.
- [46] 陈朝方, 许彩芸, 彭彬, 等. 微区能量色散 X 荧光元素成像法测定陶瓷中重金属元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2013(4):1046-1052.
- CHEN C F, XU C Y, PENG B, et al. Detection of heavy metal elements in glaze layer of ceramic by micro-energydispersive X-ray fluorescence[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2013(4): 1046-1052.
- [47] 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.
- [48] WOOD S, BLACHERE J R. ChemInformabstract: corrosion of lead glasses in acid media-I. leaching kinetics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1978, 42(9):287-292.
- [49] LEHMAN R L. Lead-ion stability in soda-lime lead silicate glasses[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 75(8):2194-2199.
- [50] WHO. Ceramic foodware safety: sampling, analysis and limits for lead and cadmium release [R]. Geneva: WHO, 1976.
- [51] BELGAIED J E. Release of heavy metals from Tunisian traditional earthenware[J]. Food and Chemical Toxicology, 2003, 41(1):95-98.
- [52] TUNSTALL S, AMARASIRIWARDENA D. Characterization of lead and lead leaching properties of lead glazed ceramics from the Solis Valley, Mexico, using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT) [J]. Microchemical Journal, 2002, 73(3):335-347.
- [53] CHOI J C, PARK S J, GOH H, et al. A study on migration of heavy metals from kitchen utensils including glassware, ceramics, enamel, earthenware and plastics [J]. Journal of Food Hygiene and Safety, 2014, 29(4):334-339.
- [54] SHEETS R W, TURPEN S L. Lead hazards from old ceramic dinnerware[J]. Studies in Environmental Science, 1997, 66(97):327-333.
- [55] MOHAMED N, CHINY M, POK F W. Leaching of lead from local ceramic tableware [J]. Food Chemistry, 1995, 54(3):245-249.
- [56] 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.
- [57] SHEETS R W. Acid extraction of lead and cadmium from newly-purchased ceramic and melamine dinnerware [J]. Science of the Total Environment, 1999, 234(1/3):233.
- [58] DONG Z H, LUL X, LIU Z G. Migration of lead, cobalt, nickel and zinc from ceramic food packaging materials into acidic food simulants [J]. Food Science, 2013, 34(15):38-42.
- [59] 于桥. 浓香型白酒在货架期中的质量变化[J]. 酿酒科技, 2008(11):57-61.
- YU Q. Quality change of luzhou-flavor liquor in shelf period [J]. Liquor-Making Science and Technology, 2008(11):57-61.
- [60] 李家民. 浓香型白酒贮存过程中主要酸、酯变化规律的研究[J]. 酿酒科技, 2009(4):54-58.
- LI J M. Investigation on the change rules of the content of main acids and main esters during the storage of Luzhou-flavor liquor [J]. Liquor-Making Science and Technology, 2009(4):54-58.
- [61] LEHAMN R L. Lead glazes for ceramic foodware[R]. NC USA: The International Lead Management Center, 2002.
- [62] GUADAGNINO E, GRAMICCIONI L, DENARO M, et al. Co-operative study on the release of lead from crystalware [J]. Packaging Technology and Science, 2015, 11(2):45-57.
- [63] HYNES M J, FORDE S, JONSON B. Element migration from glass compositions containing no added lead [J]. Science of the Total Environment, 2004, 319(1/3):39-52.
- [64] 万益群, 潘凤琴, 柳英霞, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定白酒中 23 种微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(2):499-503.
- WAN Y Q, PAN F Q, LIU Y X, et al. Determination of 23 trace elements in wines by ICP-AES[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(2): 499-503.
- [65] SEDDON A B, WHALL M E. Extraction of lead from lead crystalware [J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 1993, 34: 71-73.
- [66] 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]. 检验检疫学刊, 2008, 18(5):18-22.
- DENG Y, CHEN H H, ZOU M Z. Study of the extracting condition' impact on heavy metallic migration of food containers with ICP-MS[J]. Inspection and Quarantine Science, 2008, 18(5):18-22.
- [67] SUBRAMANIAN K S, CHAKRABARTI C L, SUEIRAS J E, et al. Preservation of some trace metals in samples of natural waters [J]. Journal of Biotechnology, 2012, 157(1):130-139.
- [68] SCHOLAZE H, SAUCER R. Lead extraction from lead

- crystal[J]. *Glastechnische Berichte*, 1974, 47(7):149-152.
- [69] APPEL B R, KAHLON J K, FERGUSON J, et al. Potential lead exposures from lead crystal decanters[J]. *American Journal of Public Health*, 1992, 82(12):1671-1673.
- [70] 蒋祥文. 陶瓷瓶装白酒中铅含量调查分析[J]. *安徽预防医学杂志*, 2003(1):16-18.
- JIANG X W. Investigation on lead level of wine in ceramic container[J]. *Anhui Journal of Preventive Medicine*, 2003(1):16-18.
- [71] DEMONT M, BOUTAKHRITK, 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.
- [72] DONG Z, LU L, LIU Z, et al. Migration of toxic metals from ceramic food packaging materials into acid food simulants[J]. *Mathematical Problems in Engineering*, 2014(10):1-7.
- [73] 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.
- [74] SETH T D, SIRCARS S, HASAN M Z. Studies on lead extraction from glazed pottery under different conditions[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1973, 10(1):51-56.
- [75] HIGHT S C. Lead migration from lead crystal wine glasses[J]. *Food Additives and Contaminants*, 1996, 13(7):747.
- [76] MEJIA E G D, CRAIGMILL A L. Transfer of lead from lead-glazed ceramics to food[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1996, 31(4):581-584.
- [77] YOON S C. Mechanisms for lead release from simple glasses[D]. New Brunswick: Rutgers University, 1973.
- [78] 宋中庸. 铅从釉与玻璃中被酸溶液溶出的机理[J]. *工业技术与职业教育*, 1979(2):53-57.
- SONG Z Y. Study on the mechanism of the dissolution of lead from the glaze and the acid in the acid solution[J]. *Industrial Technology and Vocational Education*, 1979(2):53-57.
- [79] MCCAULEY R A. Corrosion of ceramic and composite materials[M]. London: Taylor and Francis, 2013.
- [80] 刘秋霞, 陈晓明, 李晓. $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃水解性研究[J]. *武汉理工大学学报*, 1996(1):26-29.
- LIU Q X, CHEN X M, LI X. Study on the hydrolyzation of glass $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 1996(1):26-29.
- [81] BERNARDO E, ANDREOLA F, BARBIERI L, et al. Sintered glass-ceramics and glass-ceramic matrix composites from CRT panel glass[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(7):1886-1891.
- [82] GODT J, SCHEIDIG F, GROSSESIESTRUP C, et al. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health[J]. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 2006(1):22.
- [83] 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 粮食:GB 2715—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [84] 保玉心, 黄永光, 李盛, 等. 关于低度白酒发展的几个问题[J]. *酿酒科技*, 2007(6):91-94.
- BAO Y X, HUANG Y G, LI S, et al. Problems concerning the development of low-alcohol liquor[J]. *Liquor-Making Science and Technology*, 2007(6):91-94.
- [85] 张书田, 冯勇, 李庆军. 白酒食品安全及有害物质的控制[J]. *酿酒科技*, 2012(3):45-47.
- ZHANG S T, FENG Y, LI Q J. Liquor safety and the control of hazard substances in liquor production[J]. *Liquor-Making Science and Technology*, 2012(3):45-47.
- [86] 金娜, 印万忠. 铅的危害及国内外除铅的研究现状[J]. *有色矿冶*, 2006(s1):118-119,122.
- JIN N, YIN W Z. Study on current situation on hazard and control methods of lead in domestic and foreign[J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 2006(s1):118-119,122.
- [87] 杨少明. 低温无铅透明釉的研究[J]. *华侨大学学报(自然版)*, 2000, 21(1):66-70.
- YANG S M. A study of transparent glaze fired at lower temperature[J]. *Journal of Huaqiaouniversity (Natural Science)*, 2000, 21(1):66-70.
- [88] 杨金萍, 王静, 沈毅. 低温快烧无铅精陶釉的研制[J]. *中国陶瓷工业*, 2006, 13(4):10-13.
- YANG J P, WANG J, SHEN Y. Development of lead-free fine pottery glaze for fast firing at low temperature[J]. *China Ceramic Industry*, 2006, 13(4):10-13.
- [89] 刘康时. 釉料细度与陶瓷产品质量的关系[J]. *陶瓷*, 1992(6):12-16.
- LIU K S. The relationship between the fineness of glaze and the quality of ceramic products[J]. *Ceramics*, 1992(6):12-16.

- [90] 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 Z M, JIANG Y X. Study on factors of influence on amount of lead dissolution of medium-temperature in ceramic[J]. Jiangsu Ceramics, 2004, 37(3):27-28.
- [91] 刘敏芳, 李非柳, 彭洁. 二次烧成高档瓷的研究[J]. 中国陶瓷工业, 2003, 10(3):39-43.
LIU M F, LI F L, PENG J. Study on the twice fired high-grade porcelain [J]. China Ceramic Industry, 2003, 10(3):39-43.
- [92] 余端略, 刘文茂, 余金保. 探析日用陶瓷铅镉溶出量超标的原因及应对措施[J]. 中国陶瓷, 2006, 42(1):61-62.
YU D L, LIU W M, YU J B. Aprbe into the cause of exceeding standard of the leak of Pb and Cd in ceramics and the countermeasures [J]. China Ceramics, 2006, 42(1):61-62.

Survey and Prospect on Dissolution of Heavy Metals from Ceramic Packaging of Baijiu

DONG Liming¹, LI Yangyang¹, ZHOU Qi¹, LI Hong², ZHANG Qiang², LI Yingying¹

(1. *Key Laboratory of Cleaner Production and Integrated Resource Utilization of China National Light Industry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;*

2. *Key Lab of Solid-State Fermentation of Nongxiang Baijiu, Yibin 644000, China)*

Abstract: Ceramic has been used to store and package Baijiu for thousands of years in China. The dissolution of heavy metals from ceramic packaging has effects on Baijiu quality and human health. However, there are few reports on the dissolution mechanism of heavy metals from ceramic packaging of Baijiu. The distribution of heavy metals dissolution from ceramic packaging and its influence factors were summarized in this paper. The cosolvent and colorant containing heavy metals were probable the main dissolution sources based on the analysis of composition of ceramic glaze. The related limitation and test standards of heavy metals dissolution from ceramic in the world were compared and Pb and Cd were mostly focused in these standards. However, the research results showed that the dissolution of Zn and Ni from ceramic packaging should not be neglected. The ingredients, ratios and thickness of glaze were the main factors affecting the dissolution of heavy metals from ceramic packaging as well as pH and alcohol concentration of Baijiu. Ion exchange and dissolution of glass matrix were considered as the principal mechanisms of Pb from the ceramic packaging. Moreover, it indicated that high alcohol concentration of Baijiu was in favor of decreasing the acid formation and inhibiting the dissolution of heavy metals. The interaction mechanisms between acid, alcohol and ester in Baijiu and heavy metals in ceramic should be further researched to provide a basis for reducing and controlling the heavy metal dissolution during the production of ceramic packaging and the whole process of Baijiu storing and consuming.

Keywords: Baijiu; ceramic packaging; heavy metals; dissolution

(责任编辑:檀彩莲)