

BCR提取法测定白酒陶瓷包装中重金属形态

李杨杨¹, 董黎明^{1,2,*}, 周 祺¹, 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: 采用BCR提取法、总量微波消解法和乙酸提取法对照研究白酒陶瓷包装中Pb、Cd、Zn、Ni和Co的溶出量及形态分布。结果表明, BCR提取法的重金属形态之和是微波消解后陶瓷包装中重金属总量的84.90%~109.38%, 且含量均为Zn>Ni>Pb>Co>Cd; 基于BCR提取形态的重金属溶出风险Zn和Ni最高, Pb和Co的溶出风险中等, 而Cd几乎无溶出风险。BCR提取形态中弱酸提取态和可还原态之和是4%乙酸24 h重金属溶出量的79.55%~411.75%, 相关分析表明弱酸提取态和体积分数4%乙酸浸泡溶液的相关性更显著。基于BCR可提取形态的相关分析, 说明陶瓷包装材料在长期贮存含有酸、还原性和氧化性物质的白酒时可能会增加重金属溶出的风险。因此, 采用BCR提取法可进一步深入分析白酒陶瓷包装的重金属溶出特征, 为探讨重金属溶出对白酒酒质与人体健康风险提供科学依据。

关键词: BCR提取; 白酒; 陶瓷包装; 重金属; 溶出

Determination and Speciation Analysis of Heavy Metals in Ceramic Packaging of Baijiu Using the European Community Bureau of Reference (BCR) Extraction Method

LI Yangyang¹, DONG Liming^{1,2,*}, ZHOU Qi¹, 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 Laboratory of Solid-State Fermentation of Nongxiang Baijiu, Yibin 644000, China)

Abstract: The dissolution and speciation distribution of Pb, Cd, Zn, Ni, and Co from ceramic packaging of Baijiu were investigated by the BCR extraction method, microwave digestion and acetic acid extraction. Results showed that the total sum of heavy metals in the ceramic packaging detected by the BCR method was 84.90%–109.38% as compared to microwave digestion, and heavy metal concentrations consistently decreased in the order of Zn > Ni > Pb > Co > Cd. Based on the BCR speciation distribution of heavy metals from the ceramic packaging, the dissolution risk of Ni and Zn was the most serious among all heavy metals, Pb and Co had medium risk of dissolution, and there was almost no risk of Cd dissolution. In addition, the total concentration of weakly acid extractable and reducing species with BCR extraction was 79.55%–411.75% as compared to 4% acetic acid extraction for 24 h. The results of correlation analysis showed that there was a more significant correlation between the weakly acid extractable species and heavy metal dissolution in 4% acetic acid. Correlation analysis of the BCR extractable species indicated that ceramic packaging may have increased risk of dissolution of heavy metals when it is used to store Baijiu containing acid and reducing and oxidizing substances for a long time. Therefore, the BCR extraction method is useful to further analyze the speciation characteristics of dissolved heavy metals from Baijiu ceramic packaging, which can provide a scientific basis for exploring the influence of heavy metal dissolution on Baijiu quality and human health risk.

Keywords: BCR extraction; Baijiu; ceramic packaging; heavy metals; dissolution

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20171128-338

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2019) 06-0331-07

收稿日期: 2017-11-28

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)

第一作者简介: 李杨杨 (1993—) (ORCID: 0000-0003-2093-7282), 男, 硕士研究生, 研究方向为清洁生产和资源综合利用。

E-mail: liyangyang940103@163.com

*通信作者简介: 董黎明 (1974—) (ORCID: 0000-0002-7758-7810), 男, 副教授, 博士, 研究方向为清洁生产和资源综合利用。E-mail: donglm@btbu.edu.cn

引文格式:

李杨杨, 董黎明, 周祺, 等. BCR提取法测定白酒陶瓷包装中重金属形态[J]. 食品科学, 2019, 40(6): 331-337.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20171128-338. <http://www.spkx.net.cn>

LI Yangyang, DONG Liming, ZHOU Qi, et al. Determination and speciation analysis of heavy metals in ceramic packaging of Baijiu using the European Community Bureau of Reference (BCR) extraction method[J]. Food Science, 2019, 40(6): 331-337. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20171128-338. <http://www.spkx.net.cn>

陶瓷作为白酒包装是我国几千年以来的传统。陶瓷包装材料在烧制过程中需添加含重金属氧化物的助溶剂和着色剂, 这些重金属在一定条件下会溶出迁移至其接触食品中, 从而对人体健康产生影响^[1]。陶瓷包装的白酒中重金属主要来源于陶瓷釉层, 通常采用白酒或食物模拟物(4%乙酸)浸泡陶瓷包装分析Pb和Cd的溶出量^[2-5]。研究表明陶瓷包装白酒中的Pb和Cd溶出量分别为11.67~799.00 $\mu\text{g/L}$ 和0.06~1.20 $\mu\text{g/L}$ ^[6-8], 其中部分Pb溶出量已经超出GB 2762—2017《食品中污染物限量》对白酒中Pb的限值($\text{Pb} \leq 500 \mu\text{g/kg}$), 可见白酒陶瓷包装的重金属溶出风险不容忽视。

1993年由欧洲共同体标准物质局基于Tessier^[9]、Forstner^[10]等沉积物重金属提取方法的基础上, 提出对重金属形态测定的3步提取法(BCR连续提取法)^[11]。该方法通过分步提取将重金属形态分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态, 主要用于评价各类固态物质中重金属形态的生物有效性与健康风险^[12-14], 目前鲜见采用该方法研究白酒陶瓷包装中重金属形态及溶出风险的报道。本实验采用BCR提取法、总量消解法和乙酸提取法对照研究白酒陶瓷包装中Pb、Cd、Zn、Ni和Co的溶出量及形态分布, 以期进一步揭示白酒陶瓷包装中重金属的溶出机制。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

陶瓷包装购置于景德镇某青花陶瓷厂, 平均质量为496.73 g, 平均内表面积为6.58 dm^2 。

硝酸(67%~70%, 痕量级) 美国赛默飞世尔科技有限公司; 冰醋酸(优级纯) 国药集团化学试剂有限公司; 盐酸羟胺(优级纯)、醋酸铵(优级纯) 上海麦克林生化科技有限公司; 镉、铅、镍、锌、钴、铟、钪、铋单元素标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$) 国家有色金属及电子材料分析测试中心; 超纯水($\geq 18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 由Genpure UVTOC Xcad plus超纯水仪制备。

1.2 仪器与设备

Mars 5微波密闭消解仪 美国CEM公司; iCAP Q型电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass

spectrometry, ICP-MS) 仪 美国赛默飞世尔科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 重金属形态BCR提取方法

陶瓷釉层重金属形态分析参考改进的BCR三步提取法^[15-16]。弱酸提取态: 0.50 g陶瓷样品置于50 mL离心管中, 加入40 mL 0.11 mol/L HOAc, 室温振荡18 h后3 000 r/min离心20 min, 取5 mL上清液待测; 可还原态: 上一步残渣中加0.5 mol/L的 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液(HNO_3 溶液调节pH 2) 40 mL, 恒温水浴振荡18 h后3 000 r/min离心20 min, 取5 mL上清液待测; 可氧化态: 上一步残渣中加10 mL 30% H_2O_2 溶液, 室温反应1 h后(85 ± 2) $^\circ\text{C}$ 水浴硝化1 h, 蒸发至体积大约1 mL时冷却并加1.0 mol/L NH_4OAc (用 HNO_3 溶液调节pH 2) 溶液40 mL, 室温振荡18 h后3 000 r/min离心20 min, 取5 mL上清液待测; 残渣态: 方法同重金属总量分析方法。

1.3.2 重金属总量分析方法

实验为消除陶瓷坯体中重金属对测定结果的影响, 参照Mann^[17]、李文清^[18]等对固体物质重金属的测定方法, 用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 对陶瓷碎片进行微波消解后定容至50 mL, 取5 mL提取液通过ICP-MS测定Cd、Pb、Zn、Ni、Co元素的总量。

1.3.3 短期接触溶出迁移方法

测定陶瓷制品的重金属溶出量, 现阶段国内外检测陶瓷中重金属溶出主要采用4%乙酸作为提取溶液^[19-20], 依据GB 4806.4—2016《陶瓷制品》和ISO 6485-1-1999《与食物接触的陶瓷制品、玻璃陶瓷制品和玻璃餐具铅、镉溶出量 第1部分: 检验方法》取550 mL 4%乙酸溶液倒入陶瓷包装中并用塑封膜封口, 置于避光且温度为20 $^\circ\text{C}$ 恒温恒湿培养箱0.5、24、48、72、120、144、168 h后, 提取5 mL浸泡液并通过ICP-MS测定Cd、Pb、Zn、Ni、Co元素溶出量。

1.3.4 标准溶液的配制

为了消除不同基体对实验的影响, 各工作曲线都需要相应的基体溶液配制工作曲线。

弱酸提取态/可还原态/可氧化态混合标准工作溶液: 分别以0.044 mol/L HOAc/0.2 mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (HNO_3 溶液调节pH 2)/0.5 mol/L NH_4OAc (HNO_3 溶液调节pH 2)将质量浓度为1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的Cd、Pb、Zn、Ni、Co

单元素标准溶液溶液配制成0.01、0.1、0.5、1、2、5、10、20、50 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液。

总量检测：以5% HNO_3 溶液将质量浓度为1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的Cd、Pb、Zn、Ni、Co单元素标准溶液配制成0.1、0.5、1、2、5、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液（5% HNO_3 ）。

浸泡液混合标准溶液：以4%乙酸将质量浓度为1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的Cd、Pb、Zn、Ni、Co单元素标准溶液配制成0.01、0.1、0.5、1、2、5、10、20、50 $\mu\text{g/L}$ 的混合系列标准溶液，并以4%乙酸做空白。

内标溶液：以5% HNO_3 将质量浓度为1 000 $\mu\text{g/mL}$ 钪、铟、铋的单元素标准溶液配制成10 $\mu\text{g/L}$ 的混合内标溶液。Sc为Co、Ni、Zn的内标溶液，In为Cd的内标溶液，Bi为Pb的内标溶液。

1.3.5 工作曲线的建立

BCR提取法重金属形态工作曲线如表1所示。

表1 重金属不同形态工作曲线

Table 1 Calibration curves of four species of each heavy metal

元素	质量数	形态	线性方程	R^2	检出限/ ($\mu\text{g/L}$)	内标 回收率/%
Pb	207.20	弱酸提取态	$y=238.480.738x+13.753.537$	0.999	0.024	131.20
		可还原态	$y=201.129.658x+64.006.982$	1.000	0.105	91.16
		可氧化态	$y=243.432.497x+79.196.386$	1.000	0.017	87.81
		残渣态	$y=315.470.326x+47.179.965$	0.999	0.024	96.19
Cd	112.41	弱酸提取态	$y=12.745.402x+57.092$	1.000	0.001	114.10
		可还原态	$y=9.709.291x+139.546$	1.000	0.011	101.54
		可氧化态	$y=11.403.831x+1.177.335$	1.000	0.012	88.60
		残渣态	$y=11.840.492x+460.767$	1.000	0.009	132.91
Co	58.93	弱酸提取态	$y=49.789.797x+160.259$	0.999	0.001	116.10
		可还原态	$y=35.370.152x+4.743.667$	1.000	0.038	93.69
		可氧化态	$y=35.741.492x+3.144.206$	1.000	0.027	109.32
		残渣态	$y=51.864.418x+1.804.875$	1.000	0.008	120.86
Ni	58.69	弱酸提取态	$y=13.556.520x+2.326.357$	1.000	0.069	116.10
		可还原态	$y=9.663.588x+51.861.600$	1.000	1.107	93.69
		可氧化态	$y=10.057.140x+11.633.971$	1.000	0.172	109.32
		残渣态	$y=14.287.496x+7.060.528$	1.000	0.036	120.86
Zn	65.38	弱酸提取态	$y=5.695.549x+9.557.108$	0.998	0.543	116.10
		可还原态	$y=4.017.168x+54.407.821$	1.000	1.639	93.69
		可氧化态	$y=3.936.852x+23.756.206$	0.999	0.390	109.32
		残渣态	$y=5.065.750x+27.944.170$	0.998	0.119	120.86

1.4 数据分析及重金属潜在溶出风险分析方法

利用Origin 8.0对数据进行处理及作图，以SPSS 22.0对陶瓷包装重金属形态和溶出量进行相关性分析。重金属溶出风险依据Jamali等^[21]对Pb、Cd等重金属潜在风险的评价方法，对陶瓷包装中重金属潜在溶出风险进行评估。

$$C_r = \frac{\text{弱酸提取态} + \text{可还原态} + \text{可氧化态}}{\text{残渣态}}$$

式中： C_r 为某重金属潜在溶出风险；重金属溶出风险分为4级： $C_r \leq 1$ ，表示无溶出风险； $1 < C_r \leq 2$ ，表示

溶出风险低； $2 < C_r \leq 3$ ，表示溶出风险中等； $C_r > 3$ ，表示溶出风险高。

2 结果与分析

2.1 BCR提取陶瓷包装重金属形态及溶出风险分析

2.1.1 BCR提取重金属形态分析及风险分析

表2 BCR提取重金属形态含量及占比（ $n=9$ ）
Table 2 Speciation and percentages of BCR extracted heavy metals ($n=9$)

元素	种类	形态	含量/(mg/kg)	RSD/%	百分比/%
Cd	BCR形态	弱酸提取态	0.0003 ± 0.00003	10.20	10.81
		可还原态	0.0010 ± 0.0002	20.83	38.19
		可氧化态	—		
		残渣态	0.0013 ± 0.0002	12.82	51.00
		各形态之和	0.0026		
	微波消解 溶出风险	总量	0.0028 ± 0.0002	6.42	92.86*
				0.96（无）	
	BCR形态	弱酸提取态	0.0100 ± 0.0012	12.30	14.14
		可还原态	0.0211 ± 0.0004	1.90	29.68
		可氧化态	0.0079 ± 0.0007	9.14	11.11
		残渣态	0.0320 ± 0.0021	6.57	45.07
		各形态之和	0.0710		
Pb	微波消解 溶出风险	总量	0.0681 ± 0.0042	6.12	104.26*
				1.21（中等）	
	BCR形态	弱酸提取态	0.2436 ± 0.0186	7.64	20.18
		可还原态	0.5124 ± 0.0094	1.83	42.44
		可氧化态	0.3145 ± 0.0147	4.68	26.05
		残渣态	0.1368 ± 0.0082	5.99	11.33
		各形态之和	1.2073		
	微波消解 溶出风险	总量	1.1359 ± 0.0018	0.16	106.29*
				7.82（高）	
Zn	BCR形态	弱酸提取态	0.0229 ± 0.0012	5.04	12.23
		可还原态	0.0677 ± 0.0020	3.52	36.15
		可氧化态	0.0612 ± 0.0026	4.31	32.71
		残渣态	0.0354 ± 0.0003	7.52	18.91
		各形态之和	0.1872		
	微波消解 溶出风险	总量	0.2205 ± 0.0120	5.43	84.90*
				4.28（高）	
Ni	BCR形态	弱酸提取态	0.0023 ± 0.0001	5.06	12.99
		可还原态	0.0030 ± 0.0003	10.55	17.35
		可氧化态	0.0063 ± 0.0002	2.54	35.96
		残渣态	0.0059 ± 0.0006	10.18	33.70
		各形态之和	0.0175		
	微波消解 溶出风险	总量	0.0160 ± 0.0014	8.88	109.38*
				1.96（中等）	
Co	BCR形态	弱酸提取态	0.0023 ± 0.0001	5.06	12.99
		可还原态	0.0030 ± 0.0003	10.55	17.35
		可氧化态	0.0063 ± 0.0002	2.54	35.96
		残渣态	0.0059 ± 0.0006	10.18	33.70
		各形态之和	0.0175		
	微波消解 溶出风险	总量	0.0160 ± 0.0014	8.88	109.38*
				1.96（中等）	

注：—，未检出；*，各形态之和占总量百分比/% = （弱酸提取态 + 可还原态 + 可氧化态 + 残渣态）/总量 $\times 100$ 。

采用BCR连续提取法和微波总量消解对选取的陶瓷包装进行处理，提取液经过ICP-MS测定后重金属形态及总量结果如表2所示。经过微波消解后陶瓷包装重金属总量测定结果相对标准偏差（relative standard deviation, RSD）（ $n=9$ ）为0.16%~8.88%；BCR提取

中可还原态Cd测定结果RSD ($n=9$) 高于20%, 可还原态Cd的溶出量接近检测下限 ($0.011 \mu\text{g/L}$) 致使RSD值偏高^[22-23], 其他4种重金属溶出测定结果RSD ($n=9$) 为1.83%~10.55%。BCR提取法的重金属形态之和与微波消解后陶瓷酒瓶中重金属总量顺序均为 $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Cd}$, 5种重金属形态之和为总量的84.90%~109.38%之间, 说明BCR提取法中重金属形态与消解法总量测定结果基本一致。重金属4种形态中弱酸提取态、可还原态及可氧化态为可提取形态, 其中弱酸提取态、可还原态在酸性环境中最易溶出^[24-25]。陶瓷包装中Cd、Pb、Zn、Ni、Co在弱酸提取态及可还原态比例为10.81%~20.18%、17.35%~42.44%, 其中Cd和Pb在弱酸提取态比例为10.81%、14.14%, 在可还原态比例为38.19%和29.68%, 表明在酸性条件中弱酸提取态及可还原态Pb、Cd较易溶出。实验结果显示陶瓷包装前3种形态之和占比为 Zn (88.67%) $>$ Ni (81.09%) $>$ Co (66.30%) $>$ Pb (54.93%) \approx Cd (49.00%), Pb、Zn、Ni、Co可提取形态比例基本均大于50%。依据重金属潜在溶出风险评估方法, 以BCR提取后的弱酸提取态、可还原态和可氧化态之和与残渣态的比值可评价重金属溶出风险, 陶瓷包装重金属的溶出风险为 Cd (0.96) $<$ Pb (1.21) $<$ Co (1.96) $<$ Ni (4.28) $<$ Zn (7.82), 表明陶瓷包装中重金属在接触酸性白酒时具有较高的释放能力及溶出风险。此外, 相比与普遍关注Pb和Cd, Co、Ni和Zn的溶出风险更高, 可能对白酒酒质与人体健康的影响也需引起足够的重视。

2.1.2 BCR提取形态相关性分析

对陶瓷包装中重金属形态相关性分析如表3所示。结果表明, 同形态Cd、Pb、Zn、Ni、Co之间具有着一定的相关性。弱酸提取态中Co-Cd呈极显著正相关 ($r=0.834$, $P<0.01$), Ni-Cd、Ni-Pb呈极显著正相关 ($r=0.959$, $P<0.01$; $r=0.949$, $P<0.01$), Zn-Pb呈显著正相关 ($r=0.713$, $P<0.05$), Cd-Pb呈极显著正相关性 ($r=0.979$, $P<0.01$); 可还原态中Co-Zn、Co-Cd呈显著正相关 ($r=0.681$, $P<0.05$; $r=0.731$, $P<0.05$), Zn-Cd、Zn-Pb呈现极显著正相关 ($r=0.953$, $P<0.01$; $r=0.894$, $P<0.01$), Cd-Pb呈极显著正相关 ($r=0.827$, $P<0.01$), 实验中陶瓷包装Cd、Pb、Zn、Ni、Co弱酸提取态和可还原态重金属占比在30.33%~62.62%且Cd、Pb总量小, 表明弱酸提取态中重金属会随Pb的溶出而成对溶出, 除重金属Zn外其他重金属会随Cd的溶出而成对迁移, 即协同溶出。可还原态重金属不具有弱酸提取态中重金属统一溶出的规律, Co、Zn、Cd会随Pb、Cd的溶出而成对溶出。可氧化态中Co-Zn、Co-Pb呈极显著正

相关 ($r=0.846$, $P<0.01$; $r=0.965$, $P<0.01$), Ni-Zn、Ni-Pb呈极显著正相关 ($r=0.988$, $P<0.01$; $r=0.878$, $P<0.01$), Zn-Pb呈极显著正相关性 ($r=0.927$, $P<0.01$), 表明陶瓷包装中重金属在具有氧化性物质条件下会随Pb溶出而成对溶出。研究表明重金属形态的协同溶出会更易增加重金属的溶出风险^[26], 并且有文献报道白酒中含有的还原性和氧化性物质在白酒贮存过程中会发生氧化还原反应^[27-29], 李家民^[27]、海超^[28]发现白酒中还原性成分 (高级脂肪酸乙酯、醇等) 贮存过程中受到空气、热等作用会发生氧化反应生成醛、酮和酸。重金属4种形态中弱酸提取态、可还原态及可氧化态重金属大多与Cd或Pb或两者呈显著相关性, 说明用陶瓷包装含有酸、还原性和氧化性物质的白酒可能会增加重金属溶出的风险。

表3 BCR提取不同重金属形态之间Person相关性分析 ($n=9$)
Table 3 Person correlation analysis of different species of BCR extracted heavy metals ($n=9$)

形态	元素	Co	Ni	Zn	Cd	Pb
弱酸提取态	Co	1				
	Ni	0.701*	1			
	Zn	0.202	0.566	1		
	Cd	0.834**	0.959**	0.569	1	
	Pb	0.742*	0.949**	0.713*	0.979**	1
可还原态	Co	1				
	Ni	-0.147	1			
	Zn	0.681*	-0.292	1		
	Cd	0.738*	-0.384	0.953**	1	
	Pb	0.49	-0.404	0.894**	0.827**	1
可氧化态	Co	1				
	Ni	0.791*	1			
	Zn	0.846**	0.988**	1		
	Cd	—	—	—	—	—
	Pb	0.965**	0.878**	0.927**	—	1
残渣态	Co	1				
	Ni	0.667*	1			
	Zn	0.494	0.371	1		
	Cd	0.561	0.638	0.336	1	
	Pb	0.662	0.745*	0.137	0.648	1

注: *,显著相关 ($P<0.05$); **,极显著相关 ($P<0.01$)。表4、5同。

2.2 4%乙酸提取重金属溶出行为分析

以4%乙酸于20℃条件下短期浸泡陶瓷包装, 5种重金属随时间的溶出量如图1所示。在24 h内Cd、Pb、Ni、Zn溶出量显著增加, 24 h后溶出量逐渐增长缓慢并趋于稳定。Cd、Pb溶出量在24~48 h之间仅增加了1%和5%, 并且随着时间的延长溶出量保持稳定。Cd、Pb溶出量趋势与Dong Zhanhua^[30]、Mizuno^[31]等的研究结果基本一致, 但Co在第48小时溶出量 ($0.745 \mu\text{g/L}$) 是第24小时溶出量 ($0.368 \mu\text{g/L}$) 的2倍左右, 与其他4种重金属在48 h

内的溶出变化存在显著差异,说明4%乙酸提取条件下重金属Co的溶出行为可能区别于其他4种重金属。

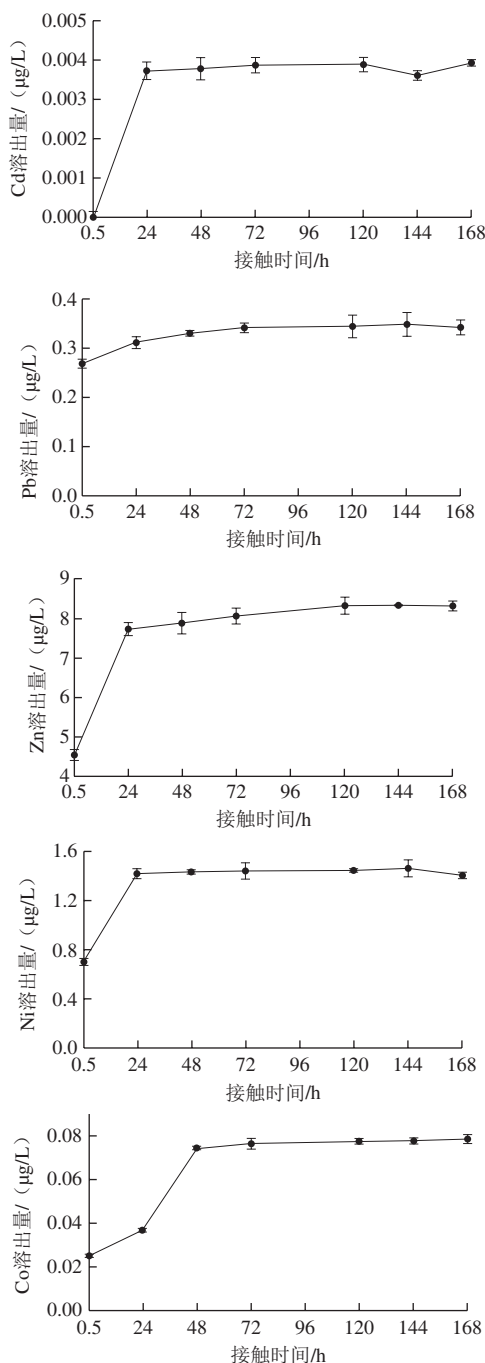


图1 4%乙酸提取条件下陶瓷包装中Cd、Pb、Zn、Ni、Co溶出量随时间的变化趋势

Fig. 1 Change in dissolution of Cd, Pb, Zn, Ni, and Co from ceramic packaging with contact time

4%乙酸浸泡重金属24 h溶出量的相关性分析结果如表4所示。Cd、Pb、Zn、Ni、Co溶出量之间有显著相关性且与Cd、Pb呈极显著关系。Cd-Pb呈极显著正相关 ($r=0.981$, $P<0.01$), Zn-Cd、Zn-Pb呈极显著正相

关 ($r=0.965$, $P<0.01$; $r=0.973$, $P<0.01$), Ni-Zn、Ni-Cd、Ni-Pb呈极显著正相关 ($r=0.986$, $P<0.01$; $r=0.965$, $P<0.01$; $r=0.970$, $P<0.01$), 表明在短期接触内, Cd、Pb、Zn、Ni元素会成对协同溶出。有研究发现陶瓷制品中Pb、Cd在以4%乙酸或真实食物进行溶出实验中是成对溶出^[32-33], 但对于其他重金属的溶出与Cd、Pb的联系并没有详细的报道。Co-Zn、Co-Cd、Cd-Pb溶出量呈显著负相关 ($r=-0.683$, $P<0.05$; $r=-0.798$, $P<0.01$; $r=-0.812$, $P<0.01$), 说明Co溶出量受到Zn、Cd、Pb等溶出量的抑制, 与图1中0~24 h间Co溶出量趋势一致。说明采用陶瓷作为白酒的包装贮存材料在短期接触内会使陶瓷制品中的重金属成对溶出, 因此采用短期浸泡的方式对陶瓷包装进行清洗有利于降低重金属的溶出风险。

表4 4%乙酸浸泡重金属24 h溶出量Person相关性分析 ($n=9$)

Table 4 Pearson correlation analysis of dissolved heavy metals in 4% acetic acid after 24 hours ($n=9$)

元素	Co	Ni	Zn	Cd	Pb
Co	1	-0.665	-0.683*	-0.798**	-0.812**
Ni		1	0.986**	0.965**	0.970**
Zn			1	0.965**	0.973**
Cd				1	0.981**
Pb					1

2.3 BCR提取重金属形态与4%乙酸24 h溶出量关系

重金属形态可提取形态中以弱酸提取态和可还原态最易迁移^[23]。陶瓷制品接触溶液的pH值越低, 重金属溶出量越大^[34], 弱酸提取态提取剂0.11 mol/L乙酸 (pH 4.75) 比4%乙酸溶液pH值高 (pH 2.48), 但还原态提取条件与4%乙酸溶液pH值相近 (pH 2)。以弱酸提取态和可还原态重金属之和与4%乙酸浸泡24 h的重金属溶出量对比 (图2), 弱酸提取态Cd、Pb、Zn、Ni、Co为24 h溶出量的20.11%~90.90%, 弱酸提取态和可还原态总和是24 h溶出量的79.55%~411.75%, Cd、Pb两种形态之和达到411.75%和124.22%, 表明4%乙酸溶出主要提取的是陶瓷包装中弱酸提取态的重金属, 可还原态重金属可能会在白酒长期贮存过程中逐渐溶出。

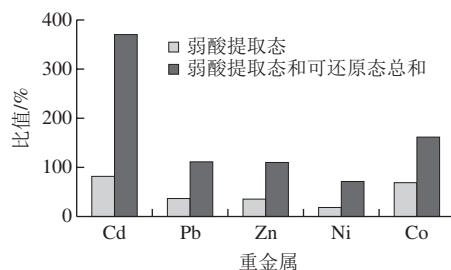


图2 BCR提取重金属形态与4%乙酸24 h溶出量关系

Fig. 2 Relationship between BCR extracted species and dissolution of heavy metals in 4% acetic acid after 24 h

利用4%乙酸24 h溶出量与BCR提取重金属形态进行相关性分析(表5)。结果表明弱酸提取态Cd与Ni($r=0.929$, $P<0.01$)、Zn($r=0.925$, $P<0.01$)、Cd($r=0.961$, $P<0.01$)、Pb($r=0.986$, $P<0.01$) 24 h溶出量呈极显著正相关, Pb与Ni($r=0.920$, $P<0.01$)、Zn($r=0.900$, $P<0.01$)、Cd($r=0.861$, $P<0.01$)、Pb($r=0.930$, $P<0.01$) 24 h溶出量呈现极显著正相关。可还原态Cd与Ni($r=0.970$, $P<0.01$)、Cd($r=0.906$, $P<0.05$)、Pb($r=0.939$, $P<0.01$) 24 h溶出量呈显著正相关, Pb与Ni($r=0.823$, $P<0.05$)、Zn($r=0.761$, $P<0.05$)、Cd($r=0.835$, $P<0.05$)、Pb($r=0.855$, $P<0.05$) 24 h溶出量呈显著正相关。进一步说明了4%乙酸的短期接触内白酒中重金属溶出与陶瓷包装重金属弱酸提取态、可还原态均呈正相关, 且与弱酸提取态的相关更显著, 说明BCR提取法可以进一步分析与评价白酒陶瓷包装的重金属溶出风险。

表5 BCR提取重金属形态与4%乙酸24 h溶出量Person相关性分析($n=9$)

Table 5 Pearson correlation analysis between BCR extracted species and dissolution of heavy metals in 4% acetic acid after 24 hours ($n=9$)

形态	元素	Co	Ni	Zn	Cd	Pb
弱酸提取态	Co	-0.403	0.188	0.069	0.21	0.247
	Ni	0.271	-0.295	-0.351	-0.391	-0.286
	Zn	0.406	-0.261	-0.207	-0.399	-0.252
	Cd	-0.885**	0.929**	0.925**	0.961**	0.986**
	Pb	-0.655	0.920**	0.900**	0.861**	0.930**
可还原态	Co	-0.022	-0.182	-0.129	0.671*	-0.151
	Ni	-0.33	0.699*	0.614	0.612	0.605
	Zn	0.271	0.759*	0.652	0.651	0.660
	Cd	-0.880	0.970**	0.786	0.906*	0.939**
	Pb	0.888*	0.823*	0.761*	0.835*	0.855*
可氧化态	Co	0.531	-0.255	-0.378	0.908*	-0.294
	Ni	0.303	-0.393	-0.435	-0.312	0.673
	Zn	-0.177	0.561	0.198	0.124	0.750
	Cd	-	-	-	-	-
	Pb	-0.087	0.763	0.303	0.880*	0.850*
残渣态	Co	0.770	-0.857	0.701	-0.769	0.869*
	Ni	-0.796	-0.813*	0.637	0.819**	0.818*
	Zn	0.712*	0.675	0.394	-0.815	0.702*
	Cd	-0.859**	0.879	0.647	0.827*	0.898*
	Pb	0.051	0.919**	0.609	0.476	0.987**

3 结论

本研究对比分析BCR提取、微波消解和4%乙酸浸泡白酒陶瓷包装材料中Cd、Pb、Zn、Ni和Co的溶出特征, 可以看出: 1) BCR提取法的重金属形态之和与微波消解后陶瓷包装中重金属总量顺序均为 $Zn>Ni>Pb>Co>Cd$, 而基于BCR提取形态的重金属溶出风险为 $Zn>Ni>Pb>Co>Cd$, 其中Zn和Ni的溶出风险最高, Pb和Co的溶

出风险中等, 而Cd几乎无溶出风险。2) BCR提取重金属形态和4%乙酸接触24 h重金属溶出量的对比分析显示, 在存在酸、还原性和氧化性的环境中大多数重金属会随Pb、Cd的溶出而成对迁移, 4%乙酸浸泡主要提取的是陶瓷包装中弱酸提取态的重金属, 陶瓷包装材料在长期贮存含有酸、还原性和氧化性物质的白酒时可能会增加重金属溶出的风险。因此, 采用BCR提取法可进一步深入分析白酒陶瓷包装的重金属溶出特征, 为探讨重金属溶出对白酒酒质与人体健康风险提供科学依据。

参考文献:

- [1] RICHARD. Lead glazes for ceramic foodware[S]. Newyork: Research Triangle Park, 2002.
- [2] 陈绪娟. 低温烧成乳油釉的研究及乳油机理探讨[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
- [3] 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. DOI:10.13103/JFHS.2014.29.4.334.
- [4] 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): 110-111. DOI:10.13746/j.njkj.2016025.
- [5] SZYNAL T, REBENIAK M, MANIA M. Migration studies of nickel and chromium from ceramic and glass tableware into food simulants[J]. Roczniki Panstwowego Zakladu Higieny, 2016, 67(3): 247-252.
- [6] 李俊, 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. DOI:10.3969/j.issn.0254-5071.2013.08.033.
- [7] 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. DOI:10.13746/j.njkj.2014.0263.
- [8] 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. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2014.04.020.
- [9] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the specification of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851. DOI:10.1021/ac50043a017.
- [10] FOERSTNER U, WITTMANN G T W, PROSI F, et al. Metal pollution in the aquatic environment[M]. Switzerland: Springer Study Edition, 1983. DOI:10.1007/978-3-642-96511-1_1.
- [11] QUEVAUVILLER P, RAURET G, GRIEPINK B. Single and sequential extraction in sediments and soils[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1993, 51(1/2/3/4): 231-235. DOI:10.1080/03067319308027629.
- [12] HUANG Z Y, XIE H, CAO Y L, et al. Assessing of distribution, mobility and bioavailability of exogenous Pb in agricultural soils using isotopic labeling method coupled with BCR approach[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 266(4): 182-188. DOI:10.1016/j.jhazmat.2013.12.023.
- [13] TOKALIOĞLU Ş, KARTAL Ş. Bioavailability of soil-extractable metals to tea plant by BCR sequential extraction procedure[J]. Instrumentation Science and Technology, 2004, 32(4): 387-400. DOI:10.1081/CI-120037671.
- [14] SAHITO O M, AFRIDI H I, KAZI T G, et al. Evaluation of heavy metal bioavailability in soil amended with poultry manure using

- single and BCR sequential extractions[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2015, 95(11): 1-14. DOI:10.1080/003067319.2015.1078800.
- [15] QUEVAUVILLER P, RAURET G, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, et al. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure[J]. Science of the Total Environment, 1997, 205(2/3): 223-234. DOI:10.1016/S0048-9697(97)00205-2.
- [16] TOKALIOĞLU Ş, KARTAL Ş. Relationship between vegetable metal and soil-extractable metal contents by the BCR sequential extraction procedure: chemometrical interpretation of the data[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2003, 83(11): 935-952. DOI:10.1080/03067310310001608740.
- [17] MANN S, GEILENBERG D, BROEKAERT J A C, et al. Digestion methods for advanced ceramic materials and subsequent determination of silicon and boron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1997, 12(9): 975-979. DOI:10.1039/A701446E.
- [18] 李文清, 贺晓梅. 陶瓷样品中铅和镉的测定[J]. 陶瓷, 2013(3): 34-35. DOI:10.19397/j.cnki.ceramics.2013.02.008.
- [19] 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. DOI:10.1016/j.talanta.2008.06.003.
- [20] 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. DOI:10.13746/j.njkj.2016181.
- [21] JAMALI M K, KAZI T G, AFRIDI H I, et al. Speciation of heavy metals in untreated domestic wastewater sludge by time saving BCR sequential extraction method[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2007, 42(5): 649-659. DOI:10.1080/10934520701244433.
- [22] 陈月, 林勤保, 吴海军, 等. 电感耦合等离子体-质谱法测定陈醋中14种微量金属元素[J]. 食品科学, 2011, 32(24): 237-240.
- [23] 徐进力, 蒋月秀, 白金峰, 等. 高分辨率等离子体质谱测定水提取相中59个元素的应用研究[J]. 岩矿测试, 2014(3): 397-405. DOI:10.15898/j.cnki.11-2131/td.2014.03.009.
- [24] 钟晓兰, 周生路, 李江涛, 等. 土壤有效态Cd、Cu、Pb的分布特征及影响因素研究[J]. 地理科学, 2010, 30(2): 254-260. DOI:10.13249/j.cnki.sgs.2010.02.007.
- [25] FERNÁNDEZ-ONDOÑO E, BACCHETTA G, LALLEN A M, et al. Use of BCR sequential extraction procedures for soils and plant metal transfer predictions in contaminated mine tailings in Sardinia[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2016, 172: 133-141. DOI:10.1016/j.gexplo.2016.09.013.
- [26] AHUMADA I, MARICÁN A, RETAMAL M, et al. Assessment of extractability of Cu, Cr, Ni, Pb and Zn in some Chilean biosolid-amended soils by using BCR sequential extraction procedure[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2010, 21(4): 721-730. DOI:10.1590/S0103-50532010000400020.
- [27] 李家民. 浓香型白酒贮存过程中酯减少途径的研究[J]. 酿酒科技, 2009, 36(6): 62-64. DOI:10.13746/j.njkj.2009.06.014.
- [28] 海超. 白酒中微量成分的变化及其利用[J]. 酿酒科技, 2010(5): 72-77. DOI:10.13746/j.njkj.2010.05.014.
- [29] 吕云怀. 中国白酒是有生命的[N]. 华夏酒报, 2016-09-06(A15).
- [30] DONG Z H, LU L X, LIU Z G. Migration model of toxic metals from ceramic food contact materials into acid food[J]. Packaging Technology and Science, 2015, 28(6): 545-556. DOI:10.1002/pts.2122.
- [31] MIZUNO M, MASAHIDE T, 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. DOI:10.1111/j.1551-2916.2005.00508.x.
- [32] 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.
- [33] ISHIWATA H, SUGITA T, YOSHIHARA K, et al. Determination of low levels of lead and cadmium released from ceramicware into 4% acetic acid and grapefruit juice[J]. Journal of the Food Hygienic Society of Japan, 2009, 32(3): 168-176. DOI:10.3358/shokueishi.32.168.
- [34] PERRING L, ALONSO M I, ANDREY D, et al. An evaluation of analytical techniques for determination of lead, cadmium, chromium, and mercury in food-packaging materials[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2001, 370(1): 76-81. DOI:10.1007/s002160100716.