

陶瓷餐具铅毒 及其消除技术

胡守真 张锡秋 张玉春 编著

轻工业出版社

陶瓷餐具铅毒及其消除技术

胡守真 张锡秋 张玉春 编著

轻工业出版社

内 容 简 介

本书概述了国内关于铅溶出量的研究成果、并介绍了国外有关资料，阐述了陶瓷餐具铅毒的产生以及消除铅毒行之有效的办法，本书可供日用陶瓷厂、陶瓷颜料厂和瓷用花纸厂的生产人员学习，也可供研究人员以及大专院校陶瓷专业师生参考。

陶瓷餐具铅毒及其消除技术

胡守真 张锡秋 张玉春 编著

轻工业出版社出版

(北京阜成路8号)

地质出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米¹/₃₂ 印张：7¹/₃₂ 插页：1 字数：155千字

1986年11月第一版第一次印刷

印数：1-2,000 定价：1.55元

统一书号：15042·2069

绪 言

铅是一种柔软的，灰黑色的重金属。新剖开的断面有金属光泽，与空气接触不久就会变成暗灰色。熔点相当低，加热到 327°C 就熔化，沸点甚高（ $1450\sim 1600^{\circ}\text{C}$ ），但是加热到 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 时其熔融物表面已能产生大量铅的蒸气，与空气接触后很快就变成铅化合物的烟气（细小的尘粒）。此外，铅还具有一些工艺特性，如不易被腐蚀、富于展性、易与其它金属成为合金。铅的价格又低廉，所以工业上应用很广。

我国人民在距今三千多年前的殷周时期，已经用铅、锡和铜的合金制成青铜器。在同一时期，劳动人民在实践中接触到铅与砂的奇妙变化（即现代的 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 二元系统化学变化），发现了铅玻璃态物质。将含铅物涂于陶器表面焙烧后产生独特优异的使用功能，这就导致了铅釉的发明，为我国从陶过渡到瓷提供了物质和技术基础；也为我国后世低温釉上彩装饰技艺开辟了道路。铅釉的发明在我国陶瓷科技发展史上占有极重要的地位。

在我国古代医学历史上记载着：远在一、二世纪已经知道吞服铅和铅化合物，或吸入含铅的烟气可以致病；在四世纪时就有用铅炼成黑铅（硫化铅 PbS ）来医治病人；在十二世纪时就有用铅做成铅皮夹板来医治骨折的病人。我国明代伟大的医药家李时珍在他的《本草纲目》一书中记载着：“铅生山穴石间，人挟油灯入，至数里，随矿脉上下曲折砍取之。其气毒人，若连月不出则皮肤萎黄，腹胀不能食，多致疾而死。”由此可见我国古代不但有铅的生产，和应用铅化合物于生产的经

验,同时已经注意到劳动者与铅接触能发生铅中毒的职业病。

当操作者长期与铅接触,将会出现头昏、头痛、睡眠不佳,食欲不振和牙龈边缘可发现呈黑色或灰蓝色点状带形的“铅线”中毒现象。随着医学的发展,从过去考虑急性中毒的医疗,进而对微量有毒成分在人体内积累造成的慢性中毒、胎儿畸形和癌症等危害的防治,都已成为现代医疗及卫生防治的主要内容之一。

日用陶瓷餐具在其表面附有一连续玻璃层,它不仅能增强陶瓷的机械强度和表面光泽性,还能增添艺术装饰效果,并使餐具易于清洗合乎卫生条件。釉上彩装饰的颜料,大都使用一定量的铅化合物作熔剂,当酸性食物与之接触时,铅将被析出而混入食物之中,这种铅被酸性溶液浸泡而溶出的数量,即为当今称之为“铅溶出量”,也就是影响人体健康的陶瓷餐具“铅毒”。对陶瓷餐具铅溶出量问题引起了世界各国人们的很大关注。虽然铅的溶出和混入食物中是极微量的,但它在人体内长期的积累也能造成危害。在国外,曾经发生过由于铅、镉溶出量而导致中毒死亡的严重事件,这对陶瓷行业来说确是一个极大的震动。于是世界各国均对陶瓷餐具中的铅溶出量提出了严格的要求,制订了陶瓷餐具铅溶出量的限定允许量。

我国的陶瓷科技工作者做了大量的调查和研究工作,经过十多年的努力 and 实践已能掌握降低陶瓷餐具铅溶出量的各个关键,并富有成效地应用于陶瓷生产中,而且已取得了巨大的经济效益。

为了使我国陶瓷餐具铅溶出量的问题得到解决,作者根据多年研究以及我国广大科技工作者取得的成果进行了初步总结,同时也参考了国外的资料编著成此书。

目 录

第一章 陶瓷餐具铅溶出量的基础知识.....	(1)
第一节 瓷用含铅物.....	(1)
第二节 含铅釉和含铅颜料.....	(2)
第三节 含有其它金属的釉和颜料.....	(5)
第四节 铅与人体健康.....	(7)
第五节 $PbO-SiO_2$ 二元系统与铅溶出量.....	(10)
第二章 铅釉.....	(12)
第一节 铅釉的铅溶出机理.....	(14)
第二节 铅釉中的氧化物.....	(22)
第三节 工艺因素与铅溶出量的关系.....	(37)
第三章 耐酸釉上颜料.....	(44)
第一节 釉上颜料中的熔剂与铅溶出量.....	(45)
第二节 耐酸平印颜料.....	(60)
第三节 丝网颜料.....	(72)
第四节 耐酸涂层.....	(82)
第五节 无铅颜料.....	(86)
第四章 彩烧工艺和彩烧窑炉结构的改进.....	(103)
第一节 改进彩烧工艺降低陶瓷餐具的铅溶出量.....	(103)
第二节 在辊道彩烧窑中通入水蒸气的新技术.....	(110)
第三节 彩烧窑炉结构的改革与降低陶瓷餐具铅溶出量的关系.....	(111)
第四节 快烧辊道窑.....	(116)
第五节 彩烧辊道窑.....	(121)

第六节	介绍两种先进的彩烧窑·····	(130)
第五章	改进花面设计和调整产品器型·····	(138)
第一节	多种釉上花纸花面铅溶出量的调查分析···	(138)
第二节	器皿容量与花面面积对铅溶出量的影响···	(142)
第三节	花纸画面设计与颜料选择·····	(157)
第六章	釉中彩·····	(163)
第一节	高温一次烧成的釉中彩·····	(163)
第二节	高温二次烧成的釉中彩·····	(169)
第三节	高温快烧颜料釉中彩·····	(172)
第四节	高温快烧辊道窑·····	(183)
第七章	陶瓷餐具铅溶出量测定的方法·····	(192)
第一节	醋酸液浸泡餐具时间和温度的条件·····	(192)
第二节	快速检验法·····	(195)
第三节	二苯磺脲比色法·····	(198)
第四节	原子吸收分光光度法·····	(205)
附录	·····	(217)
参考文献	·····	(218)

第一章 陶瓷餐具铅溶出量的基础知识

陶瓷餐具的釉层具有增强成品机械强度、增添美观、易于清洗、合乎卫生等一系列实用效果，但又常因含铅而易形成“铅毒”。因此在阐述铅釉和含铅颜料之前，应先研讨铅应用于陶瓷器皿上，而产生铅溶出量的有关问题如：陶瓷餐具铅溶出物的起因；铅毒害的症状及致病理论和各国对陶瓷餐具铅溶出的限定允许量等，是十分必要的。

第一节 瓷用含铅物

陶瓷釉中常用的铅，是铅的化合物，它是釉中碱性氧化物重要的组成部分，这些化合物有：

一、氧化铅

氧化铅(PbO)，又名密陀僧、黄丹。将金属铅融熔后在空气中氧化可以制得。当骤冷时生成黄色结晶故有黄丹之名，其非晶质物称为铅黄。纯氧化铅相对密度为 9.36，熔点为 880°C 。容易与 SiO_2 作用。

PbO 中如含有微量的着色金属时极易使釉染色，用于白色釉时，氧化铅中的杂质限量应符合以下要求：

铜	0.0041% 以下
镉	0.0050% 以下
铋	0.0050~0.0075% 以下

二、四氧化三铅

四氧化三铅(Pb_3O_4)，又名铅丹、红丹。将 PbO 约加热

到300℃即可制得。四氧化三铅加热至500℃时就会分解放出氧气，因此可作为氧化剂，适于作熔块原料，它的相对密度为9.0~9.1。

三、碱式碳酸铅

碱式碳酸铅($\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$)，又名铅白。天然矿石有水白铅矿，人工用醋酸和二氧化碳处理铅可制得高纯度的铅白，颗粒细小具有水分散性和悬浮性，且极易均匀地熔化在熔块中有利于作釉的原料。当加热到400℃左右碱式碳酸铅开始分解，放出二氧化碳和水蒸气，这是在陶瓷器表面容易生成棕眼和气泡的原因之一，为此在烧成过程中应严格控制工艺制度。

四、硫化铅

硫化铅(PbS)，即天然矿物方铅矿，硬度2.5，相对密度7.5。熔化温度1000℃左右。硫容易生成硫酸盐。硫酸盐在烧成过程中难以分解，从而对釉面不利，也不宜用作熔块，因其价廉多用于粗陶釉。

陶瓷工业中除常用上述四种含铅物外，还有用碳酸铅(PbCO_3)、氯化铅(PbCl_2)等，均在熔融后呈 PbO 形态。兹将它们的有关的性质列于表1-1。

第二节 含铅釉和含铅颜料

为了陶瓷器皿上的釉层光泽性好，釉面滋润，降低釉面烧成温度，特别是调整各种颜料能在同一温度下：或使画面上的颜料在相近的温度范围内熔融。通常加入适量铅的化合物使之达到上述目的。

含铅的釉和颜料因釉的种类不同，器皿纹样装饰方法及

表 1-1
釉用铅原料的性质

原 料 名 称	化 学 式	分 子 量	熔融物中氧化 物形态	换 算 因 子	熔 点 (℃)	相 对 密 度	溶 解 度
氧化铅(密陀僧)	PbO	223.2	PbO	1.00	红 热	8.74~9.5	不 溶
四氧化三铅(铅丹)	Pb ₃ O ₄	685.6	PbO	0.975	500℃分解	9.096	不 溶
碱式碳酸铅(铅白)	Pb(OH) ₂ ·2PbCO ₃	775.6	PbO	0.863	1600℃分解	6.14	不 溶
硫化铅(方铅矿)	PbS	239.6	PbO	0.933	1019	7.13~7.7	不 溶
碳酸铅	PbCO ₃	267.2	PbO	0.835	315℃分解	6.6	不 溶
氯化铅	PbCl ₂	278.1	PbO	0.800	498	5.885	不 溶
硼酸铅	Pb(BO ₂) ₂ ·H ₂ O	310.9	PbO	0.933	717		不 溶

彩烧工艺不同而引起铅的溶出量有显著差别，当然铅溶出量还受其它工艺条件影响。

一、白釉及透明釉

如果采用正确的配方制造的半透明釉和透明光泽的含铅釉的瓷器，它们的铅溶出量是极低的。即使是精陶的含铅透明釉，在正确的生产工艺控制下，铅的溶出量可控制在 0.1 ppm 以下。

二、乳浊釉及结晶釉

某些陶瓷艺术品的装饰釉含铅量是大一些，存在着铅溶出量过高的问题。乳浊釉和结晶釉也会发生重金属的溶出量高的问题，特别是氧化锌含量多的铅釉，铅的溶出量也相应提高。

三、颜色釉

铅釉中加入着色剂制成颜色釉，一般对重金属的溶出量并没有多大的影响，但氧化铜则为例外，即使加入少量氧化铜，铅的溶出量也会显著地增高。氧化铁和氧化钴的加入也有相似的效果，但它们影响铅溶出量的程度则较铜为小。陶器用的镉红釉中镉和铅的溶出量都甚微。

四、釉上彩

釉上彩及艺术品的釉发生的铅和其它重金属溶出量问题最多。由于这个原因，一些工厂便试图用釉下彩或釉中彩来代替釉上彩，但因釉下彩和釉中彩鲜艳的色调范围和品种均不及釉上彩，加以从工艺性及经济成本考虑也有其难处，因此，陶瓷器皿的花纹图案的装饰仍以釉上彩的装饰为多。我国陶瓷厂、颜料厂、花纸厂和研究所通力合作，进行了大量的试验工作，已经成批生产出符合重金属溶出物限制定量严格要求的釉上彩装饰的餐具、炊具和包装容器。

第三节 含有其它金属的釉和颜料

陶瓷餐具、炊具和包装容器的釉层或表面装饰的彩色颜料除采用含铅原料以外，还有锌、砷、锑、镉、铜和钡等金属或其氧化物，它们的溶出物均有不同程度的毒害性，必须引起注意。

一、锌

锌化合物对于人体虽是有害的，但有一定的使用价值，到目前仍为陶瓷釉的常用原料，在搪瓷中也常使用。含锌釉的陶瓷器皿在醋酸中浸泡时，锌的溶出量很大，近年某些国家中已制订出陶瓷餐具中锌的限定允许量。

二、砷

砷在陶瓷釉和颜料中虽用得不多，但在搪瓷工业却使用甚广。砷在酸中浸出量不大，但决不能用于幼儿食物容器的釉面和装饰。

三、锑

锑的氧化物中如 Sb_2O_5 和 NaSbO_3 是无毒的，而 3 价的 Sb_2O_3 则有毒害，因此锑在釉中以何种形态的氧化物存在是极为重要。据豪普特、波普、贝克以及斯密特等人的研究指出：配料中 5 价锑的氧化物，在釉成熟时，其中一部分还原为 3 价，而用 Sb_2O_3 制熔块时一部分又氧化为 Sb_2O_5 。氧化与还原反应，对确定熔块的组成、熔融温度、熔融时间及釉料细度均有密切关系。

含氧化锑的釉，煮沸浸出的锑常为 3 价，因此，釉中无论使用何种形态的锑，都不宜用于与食物接触。若用氧化锑，则以不制成熔块，用 5 价的锑直接装入球磨配方为佳。

四、铜

铜是毒性较大的金属，在釉料中仅加入微量作着色剂使用。含CuO的黑色釉，在弱酸中的溶出量也很大，但如经反复的酸处理时，其溶出量显著降低。

五、镉

关于镉化合物的毒性问题，最近特别重视。镉的毒性很大，即使极其微量也是有害的。因此，关于镉黄和镉红等低温熔块釉的饮食器必须加以控制，这类镉化合物能溶解于酸，经酸处理后仍有某种程度的溶出。目前许多国家对镉在日用陶瓷食具的溶出量制定了严格的限定允许量，其值大大低于铅的限定允许量。

六、钡

可溶性的钡化合物毒性较大，服用钡化合物对于人身为害与铅有同等程度的影响，不能认为溶出量小而无害于人体，应该看到它与铜和硒不同，在釉的原料中使用钡的范围相当广泛，但至今很少对它进行研究，钡的溶出量限定允许值也还没有制定出来。据梅克尔的报告，认为用5%醋酸溶液煮沸处理时，钡的溶出量为每1l中不能大于1.3mg。钡虽经酸的反复煮沸处理，溶出量不仅未停止而且仍在增加。

随着医药科学的发展，对人体健康有危害的各种因素影响，如上述各类重金属在陶瓷食具中的溶出量，已逐渐引起人们的注意。已有不少国家制定了单项的限定允许量，可以预期不久将有更多国家提出这种要求，以更进一步保证食品卫生及人体健康。

第四节 铅与人体健康

为了确保陶瓷器皿溶出的有毒金属污染食物或饮料不损害人体健康，研究铅在人体中积聚造成的危害，是十分必要的。

一、人体摄取铅的来源

铅存在于人类赖以生存的空气、水、土壤和食物的一切环境之中，人类为了生存，不能完全防止通过上述媒介物将铅吸入身体内。现摘录对人体受铅毒害的有关各类数据：

(一) 空气

在偏僻地区测得大气中铅的浓度约为 $0.0001 \sim 0.001 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；在农村为 $0.02 \sim 0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；在城区 $0.3 \sim 2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；在毗邻冶炼厂的地方浓度很高，约为 $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

人们从空气中摄取铅的量，不仅取决于铅的浓度，还取决于呼吸量，从事轻体力劳动的人每天呼吸量为 15m^3 ，而进行重体力劳动者呼吸量可大大的增加。

(二) 水

低浓度的铅广泛分布于岩石和土壤中，因此使水大都含有铅。铅还沉积在地壳中，这种情况成为水的重要污染来源。一般来说，经过处理的饮用水中含量是低的。例如美国自来水样中，只有1.5%的水样含有高于 $50 \mu\text{g}/\text{l}$ 的铅；25%的水样测不出铅含量来。但采用铅管送水或铅容器储水，特别是软水或pH值非中性时，则铅可能造成很大的污染。

(三) 食物

就大多数人而言，食物是摄取铅的主要来源，具体食物中的含铅量浓度和各类食品中的含铅浓度差异都很大。

一般来说，从食品中成年男性每天摄取的铅估计在0.11mg到0.3mg之间，工作愈重，摄取的量也愈大；成年女性的摄取量则稍低；按单位体重计算，婴孩和儿童摄取的铅比成年人高一至三倍。

（四）陶瓷食具和包装容器

它们含一定数量的铅，可以被溶出而进入食品和饮料中，溶出的数量取决于食品和饮料的酸度和温度、与食具或容器接触时间，以及陶瓷制品的质量。在实验室中用模拟液体浸取来确定铅溶出量的极限控制铅的溶出量，但此结果所取得的铅溶出量比用食品和饮料，特别是无酸食品和饮料进行测试所得的结果大得多。虽然，此实验法未能正确地反映实际情况，但没有其它更好的方法前仍为各国所采用。

二、铅的毒害对人体健康的影响

当与铅的接触达到足够多的数量时，铅会影响人的造血、神经、肾脏、血管和其它器官的功能。

铅主要是在血红素合成过程中的合成阶段抑制并损害血红素的合成；最敏感的合成第一阶段是使氨基乙酰丙酸(ALA)变成卟胆原(Porphobilinogen)有关的ALA脱水酶。其结果是ALA中的血浆增加，尿中的排出量也增加。铅还抑制铁同原卟啉结合形成血红素，即血红素的非卟基。就造成原卟啉的聚集，留在红细胞中，同时，也造成其粪卟啉原的聚集随尿排出。

此外，铅还通过抑制部分珠蛋白而损害血色素的合成。这一作用部分是由铅直接破坏或损害珠蛋白的合成而造成的；部分是由铅诱发降低血红素的合成而引起的。

铅也还会引起在骨髓中红细胞的合成效率衰退。在循环系统周围进行的红细胞成熟的最后阶段也受到抑制。这是造

成网状细胞数增加和嗜碱性细胞早熟的原因。红细胞的功能和结构膜出现缺陷将导致红细胞的寿命可能缩短。

铅对中枢神经系统的影响，重则因大量接触铅而造成急性中毒和脑部疾病；轻则因轻度接触而造成行为和电生理上细微的变化。脑部疾病往往造成死亡，无明显自觉症状者也会患此疾病。由铅引起严重的或继发性脑部疾病会产生神经系统的后遗症，这种情况在儿童中比在成年人中更为普遍。

最近的一些对铅中毒程度和神经上的损害之间的关系进行了许多研究工作认为：中等铅中毒 ($Pb-B < 0.4$ 或 0.5×10^{-12} kg/l血液) 对儿童行为和智能上的发育有不良影响。毫无疑问的是儿童与铅大量接触会损害神经系统，但目前未有更充分的资料，来确定剂量和反应之间的关系。

还观察到铅对肾脏有急性和慢性作用，其表现为肾硬变。这可能是长期和大量的铅接触后所引起的。铅会影响血管系统而引起贫血性心脏病和脑血管病。

在明显职业病员中腹绞痛是铅中毒比较常见的症状，此一症状往往伴有其它中毒的症状：如肝功能受损害；甲状腺功能衰减；大脑垂体生殖腺荷尔蒙分泌减少等。

三、铅在人体内的代谢

通过呼吸而吸入的铅约有30%沉积在肺部，其中大部分被吸收。如果每立方米空气含铅 1×10^{-9} kg，则每升血液中有 $(10 \sim 20) \times 10^{-9}$ kg铅是来自空气的。

成人通过饮食摄取的铅有 8~10% 被吸收，但极限值介于 1.3% 和 16% 之间。当向空腹的成年人喂食铅时，如不混以食物，则 28~52% 的铅被吸收。一般来说，儿童比成年人从饮食中吸收的铅百分比要大些。

吸收后，血液中的铅主要是在红细胞内，遍布身体的各

部位，包括血液、其它液体和软组织中，在这些部位铅的半排出期为15~17天；随后大部沉积于骨骼，铅在此部位的半排出期估计为28~63年。其它含铅量高的组织包括牙齿、头发和指甲。

60~70岁的男性体内的总含铅量可达200mg，妇女则低一些。在不受职业影响的成人骨骼中为上述量的95%；受职业影响的成人则为97%；儿童为72%。

被吸收的铅主要是通过肾脏排出。少量的铅是通过肠胃排出的。而通过头发、指甲和汗腺排出的则更少。

第五节 PbO-SiO₂二元系统与铅溶出量

铅在血液中允许的最大量为0.06kg/m³，虽然陶瓷制品的低温釉中含铅量很高，但陶瓷餐具中铅的溶出量低于此值时应该说是安全的。然而在PbO-SiO₂二元系统中，PbO的含量与铅的溶出量之间并无关联。现将PbO-SiO₂系统不同比例的熔块，用4%醋酸浸取后其含铅的溶出量如下：

PbO-SiO₂二元系统的铅溶出量

组 成	铅溶出量(%)	组 成	铅溶出量(%)
PbO·1.50SiO ₂	10.4	PbO·3.00SiO ₂	3.3
PbO·1.75SiO ₂	6.7	PbO·3.25SiO ₂	5.1
PbO·2.00SiO ₂	7.0	PbO·3.50SiO ₂	13.7
PbO·2.25SiO ₂	3.3	PbO·3.75SiO ₂	25.8
PbO·2.50SiO ₂	3.0	PbO·4.00SiO ₂	20.4
PbO·2.75SiO ₂	3.3		

当PbO-SiO₂二元系统中碱的加入，对铅溶出量有影响。如碱含量恒定时，PbO的用量越低则铅的溶出量也越少。不溶性熔块组成钠与铅概为Na₂O:10~15%、PbO:30~25%。