

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ VÀ PH ĐẾN SỰ THÔI NHIỄM CHÌ, CADIMI TRONG MEN SỨ TIẾP XÚC VỚI THỰC PHẨM

● VŨ THÚY NGÀ - BẠCH VÂN - CAO NHẬT QUANG - CHU VĂN GIÁP

TÓM TẮT:

Sản phẩm sứ dân dụng với lớp men bóng, nhiều màu sắc thường chứa thành phần chì, cadimi có hại cho sức khỏe. Nghiên cứu tập trung vào mức độ thôi nhiễm chì, cadimi trong điều kiện thử nghiệm được chiết trong dung môi axit acetic 2% và 4%. Mẫu sản phẩm sứ mới và mẫu đã qua sử dụng chứa dung dịch axit acetic, được gia nhiệt và giữ ở 50°C trong 30, 60, 120, 360 phút. Dung dịch sau ngâm chiết được kiểm tra hàm lượng chì, cadimi. Kết quả cho thấy, hàm lượng cadimi vẫn nằm trong giới hạn của quy chuẩn QCVN 12-4:2015/BYT. Tuy nhiên, hàm lượng chì thôi nhiễm lên đến 0,824 mg/dm³ trong các mẫu mới trong khi các mẫu cũ chỉ là 0,425 mg/dm³. Sự thôi nhiễm các kim loại tăng dần theo thời gian thử nghiệm, đồng thời giảm dần theo thời gian sử dụng thực tế.

Keywords: thôi nhiễm Pb, Cd, axit acetic.

1. Giới thiệu

Các oxit kim loại nặng của Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Fe,... hiện nay rất phổ biến trong sản xuất công nghiệp nói chung và trong sản xuất gốm sứ nói riêng. Các oxit của Cu, Cr, Fe thường đóng vai trò tạo màu cho men và các oxit của Pb, Cd, Zn lại đóng vai trò là chất trợ chảy, giảm nhiệt độ nung của men, hạ giá thành sản phẩm. Đối với các loại sứ trắng, các thành phần tạo màu trong men tương đối hạn chế còn những thành phần oxit trợ chảy vẫn được sử dụng khá phổ biến. Các sản phẩm gốm sứ mỹ nghệ thường chứa nhiều cả thành phần tạo màu và thành phần trợ chảy. Như vậy, các oxit kim loại nặng điển hình như Pb, Cd rất phổ biến trong thành phần men sứ. Khi men thủy tinh trên các sản phẩm gốm sứ tiếp xúc với thực phẩm, Pb, Cd có thể bị thôi nhiễm vào thức ăn. Sự thôi nhiễm xảy ra chủ yếu do phản ứng axit-bazơ. Các ion H⁺

của môi trường pH thấp sẽ phản ứng hòa tan các cation khoáng. Tốc độ phản ứng chậm dần khi các thành phần ion trao đổi đã bão hòa đến khi đạt trạng thái cân bằng. Khi đó, hàm lượng Pb, Cd thôi nhiễm đạt cực đại.

Các kim loại nặng của Pb, Cd với hàm lượng đủ lớn nhìn chung đều gây tác động đến sức khỏe. Tiếp xúc ngắn hạn với hàm lượng Pb cao có thể gây tổn thương não, tê liệt, thiếu máu hay các triệu chứng về tiêu hóa. Tiếp xúc thời gian dài có thể gây tổn thương thận, chức năng sinh sản cũng như hệ thống miễn dịch. Đặc biệt, Pb có thể đi qua hàng rào nhau thai và tích tụ ở thai nhi gây ảnh hưởng đến sự phát triển thần kinh. Còn đối với Cd, chủ yếu gây độc tính đối với thận. Tại Việt Nam, quy chuẩn QCVN 12-4:2015/BYT và tại châu Âu, quy định số 1881/2006 (Commission Regulation (EU) No 1881/2006) đã quy định mức giới hạn tối

đa của Pb, Cd và một số thành phần kim loại nặng khác trong các loại thực phẩm nhằm đảm bảo an toàn cho người sử dụng.

Sự thôi nhiễm các kim loại nặng và tác hại của chúng đã được quan tâm nghiên cứu từ rất sớm. Sự thôi nhiễm Pb, Cd đã được quy định trong quy chế của Đức báo cáo từ những năm 80 của thế kỷ XIX. Tại thời điểm đó, sản phẩm tráng men thủy tinh được ngâm chiết trong dung dịch axit acetic 4% và được đun sôi trong nửa giờ. Nếu phát hiện ra sự thôi nhiễm Pb thì sẽ không được phép sử dụng. Nghiên cứu của Demont và các cộng sự sử dụng thêm hai loại axit hữu cơ khác là axit citric, axit malic. Trong báo cáo của J.W. Mellor, sử dụng axit acetic, axit clohydric và axit lactic. Cho đến ngày nay, các bộ tiêu chuẩn xác định thôi nhiễm Pb, Cd được phổ biến trên toàn thế giới nhằm chuẩn hóa quá trình xác định mức độ thôi nhiễm của các dụng cụ tráng men tiếp xúc với thực phẩm. Tiêu biểu là ISO 4531-1:1998 và tại Việt Nam là TCVN 7542-1:2005. Các tiêu chuẩn hiện hành sử dụng dung dịch axit acetic 4% để hòa tan men và ngâm trong $24 \pm 0,5$ h ở nhiệt độ $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Đối với các sản phẩm nấu bếp bằng gốm có tiếp xúc với thực phẩm tuân theo TCVN 7148-1:2002. Đối với các sản phẩm sử dụng dân dụng, cần có các nghiên cứu cụ thể hơn để đánh giá mức độ thôi nhiễm.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

- Đối tượng nghiên cứu: Sản phẩm đĩa sứ lòng nông phẳng mỹ nghệ tráng men, có dán đề can trang trí sắc sỡ, bắt mắt được sử dụng để chứa đựng thực phẩm trong bữa ăn hàng ngày. Mẫu được lấy từ khu chợ Đồng Xuân - Hà Nội.

- Phạm vi nghiên cứu: Quy mô phòng thí nghiệm.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu

Các mẫu của dụng cụ phải được làm sạch và không có dầu mỡ hoặc chất khác có thể làm ảnh hưởng đến kết quả thử. Rửa sạch mẫu bằng dung dịch chất tẩy rửa không có axit ở nhiệt độ 40°C . Xả sạch dưới vòi nước và sau đó bằng nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương. Để ráo nước và sấy khô trong tủ sấy hoặc thấm khô bằng giấy lọc.

2.2.2. Phương pháp phân tích và định lượng

Dung dịch sau khi chiết được kiểm tra hàm

lượng thôi nhiễm Pb, Cd theo phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS chế độ lò (G-AAS).

Một mẫu được sử dụng trong bữa ăn hàng ngày trong 1 năm, một mẫu mới chưa được sử dụng. Các mẫu được chiết trong dung dịch axit acetic 2% và 4% và gia nhiệt và giữ ở 50°C trong 30, 60, 120, 360 phút. Các mẫu đối chứng được thử nghiệm theo TCVN 7542-1: 2005.

- Công thức tính hàm lượng thôi ra kim loại nặng:

Sự thôi ra chì hoặc cadimi trên một đơn vị diện tích của dụng cụ có lòng nông phẳng, được tính bằng miligam trên decimet vuông, theo công thức (1) và (2):

$$R_{\text{Pb}} = \frac{C_o \cdot V}{S_R} \quad \dots(1)$$

$$R_{\text{Cd}} = \frac{C_o \cdot V}{S_R} \quad \dots(2)$$

trong đó:

C_o là hàm lượng nồng độ chì và cadimi của dịch chiết, tính bằng miligam trên lít;

V là thể tích dung dịch thử được dùng để chiết, tính bằng lít;

S_R là diện tích bề mặt tiếp xúc của dụng cụ, tính bằng decimet vuông.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Môi trường thử nghiệm

Axit acetic là axit hữu cơ mô phỏng môi trường tiếp xúc của thực phẩm với gốm sứ, thủy tinh.

Dung dịch axit thử nghiệm được giữ ổn định, đảm bảo cho toàn bộ quá trình thí nghiệm. pH môi trường cố định với dung dịch axit acetic 4% là 3,16 và dung dịch axit acetic 2% là 3,62.

3.2. Kết quả thực nghiệm

3.2.1. Kết quả kiểm tra độ thôi nhiễm theo TCVN 7542-1:2005 với dung dịch axit acetic 4% và thời gian ngâm chiết $24 \pm 0,5$ h ở nhiệt độ $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Bảng 1. Mức độ thôi nhiễm Pb, Cd theo TCVN 7542-1:2005

TT	Kí hiệu	Hàm lượng thôi nhiễm tính trên đơn vị diện tích tiếp xúc (mg/dm ²)	
		Pb	Cd
1	OLD	0,463±0,007	0,036±0,001
2	NEW	0,812±0,007	0,050±0,001

Bảng 1 cho thấy hàm lượng Pb và Cd thôi nhiễm khi thực hiện thí nghiệm theo TCVN 7542-1:2005. Mẫu chưa sử dụng (NEW) có hàm lượng thôi nhiễm Pb đạt 0,812 mg/dm² vượt quá giới hạn cho phép thôi nhiễm Pb theo TCVN 7542-2:2005 là 0,8 mg/dm². Trong khi hàm lượng thôi nhiễm Cd vẫn trong giới hạn cho phép (thấp hơn 0,07 mg/dm²). Điều này chứng tỏ sản phẩm chưa đạt tiêu chuẩn về an toàn thực phẩm và không được lưu thông trên thị trường.

Mẫu đã qua sử dụng (OLD) có hàm lượng thôi nhiễm giảm đáng kể về mức thấp hơn giới hạn cho phép với cả 2 thành phần thôi nhiễm Pb và Cd (lần lượt là 0,463 và 0,812 mg/dm²). Đây là bằng chứng cho sự suy giảm thôi nhiễm Pb, Cd theo thời gian. Các sản phẩm có chỉ tiêu thôi nhiễm vượt quá tiêu chuẩn vẫn có thể đáp ứng tiêu chuẩn sử dụng nếu được xử lý.

3.2.2. Kết quả kiểm tra thôi nhiễm theo thời gian ngâm chiết thực 30, 60, 120, 360 phút, nhiệt độ 22 ± 2°C và 50 ± 2°C với dung dịch axit acetic 4%

Mẫu mới và mẫu cũ được thử nghiệm xác định hàm lượng thôi nhiễm Pb, Cd theo thời gian thực giống với điều kiện sử dụng:

Mẫu gia nhiệt (NEW-1, OLD-1) ở nhiệt độ 50°C trong thời gian 30, 60, 120, 360 phút.

Mẫu không gia nhiệt (NEW-0, OLD-0) trong thời gian 30, 60, 120, 360 phút.

Các kết quả được thể hiện ở Bảng 2, 3.

Xu hướng hàm lượng thôi nhiễm được thể hiện trên Hình 1 và 2:

Từ Hình 1 và 2, theo thời gian phản ứng, có thể thấy rằng khi thời gian phản ứng tăng lên, hàm lượng thôi nhiễm Pb và Cd tăng tương ứng. Giữa các mẫu có gia nhiệt và không có gia nhiệt cũng có sự chênh lệch rõ ràng. Điều này là dễ hiểu bởi khi tăng thời gian và nhiệt độ phản ứng, sản phẩm thu được sẽ nhiều hơn. Tuy nhiên, có thể thấy rằng tốc độ phản ứng đang có xu hướng chậm lại.

3.2.3. Kết quả kiểm tra thôi nhiễm theo thời gian ngâm chiết thực 30, 60, 120, 360 phút, nhiệt độ 22 ± 2°C và 50 ± 2°C với dung dịch axit acetic 2%

Thực hiện lại thí nghiệm trên với dung dịch axit acetic 2%, đánh giá tác động của sự thay đổi pH đến hàm lượng thôi nhiễm Pb, Cd. Kết quả thu được trong Bảng 4 và 5.

Kết quả Bảng 4 và 5 cho thấy một xu hướng tương tự như khi sử dụng dung dịch axit acetic 4%.

Bảng 2. Hàm lượng thôi nhiễm Pb, Cd của mẫu chưa qua sử dụng với dung dịch axit acetic 4%

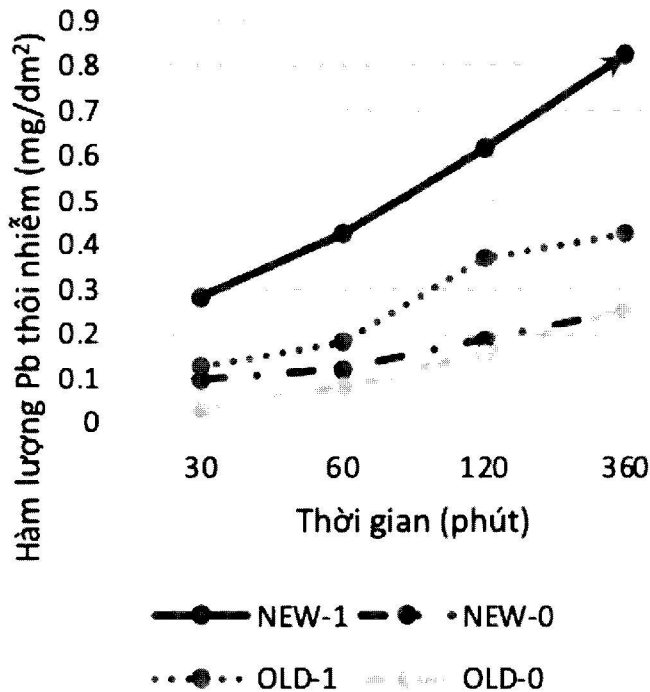
STT	Tên mẫu/ Kí hiệu	Hàm lượng thôi nhiễm tính trên đơn vị diện tích tiếp xúc (mg/dm ²)	
		Pb	Cd
1	NEW-1-30	0,283	0,031
2	NEW-1-60	0,425	0,035
3	NEW-1-120	0,616	0,047
4	NEW-1-360	0,824	0,056
5	NEW-0-30	0,099	0,014
6	NEW-0-60	0,122	0,013
7	NEW-0-120	0,189	0,022
8	NEW-0-360	0,253	0,028

Bảng 3. Hàm lượng thôi nhiễm Pb, Cd của mẫu đã qua sử dụng với dung dịch axit acetic 4%

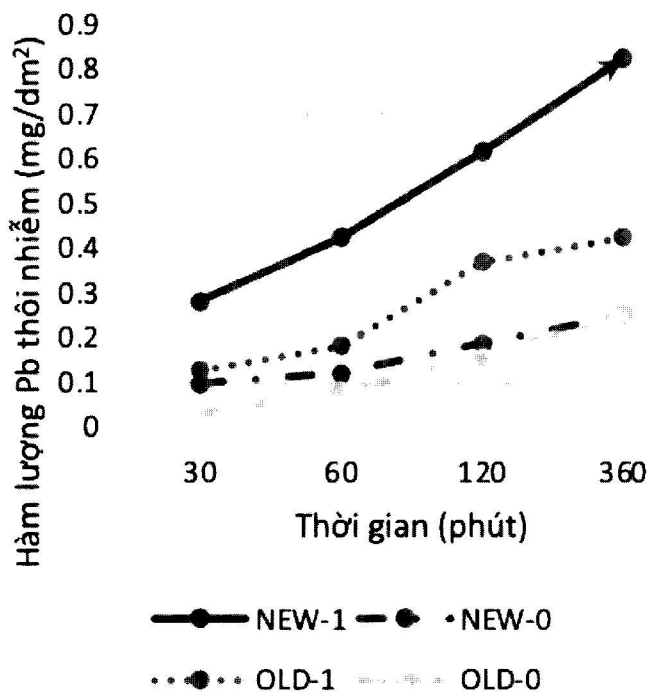
STT	Tên mẫu/ Kí hiệu	Hàm lượng thôi nhiễm tính trên đơn vị diện tích tiếp xúc (mg/dm ²)	
		Pb	Cd
1	OLD-1-30	0,128	0,012
2	OLD-1-60	0,183	0,013
3	OLD-1-120	0,371	0,015
4	OLD-1-360	0,425	0,022
5	OLD-0-30	0,032	0,011
6	OLD-0-60	0,081	0,011
7	OLD-0-120	0,156	0,012
8	OLD-0-360	0,254	0,013

Hàm lượng thôi nhiễm của Pb, Cd tăng khi thời gian phản ứng tăng và mẫu đã qua sử dụng có hàm lượng thôi nhiễm thấp hơn mẫu chưa sử dụng. Tuy nhiên, với pH dung dịch axit acetic thay đổi từ 3,16 lên 3,62 (dung dịch 4% và dung dịch 2% axit

Hình 1: Hàm lượng chì nhiễm Pb theo thời gian



Hình 2: Hàm lượng chì nhiễm Cd theo thời gian



acetic), khả năng hòa tan men của dung dịch axit acetic cũng giảm theo.

Tại thời gian phản ứng 360 phút ở 50°C, các mẫu NEW cho hàm lượng chì nhiễm lên đến 0,743 và 0,701 mg/dm² (ứng với dung dịch axit acetic 4% và 2%) là gần tiếp cận với giới hạn chì nhiễm được quy định trong TCVN 7542-2:2005 là 0,8 mg/dm². Nếu tăng nhiệt độ phản ứng lên 70°C hoặc cao hơn (nhiệt độ thường sử dụng pha trà hay 100°C khi pha mì ăn liền), tốc độ phản ứng được dự đoán sẽ tăng cao hơn nữa. Khi đó, hàm lượng chì nhiễm Pb, Cd sẽ sớm đạt mức giới hạn ở thời gian phản ứng ngắn hơn. Điều này thường xảy ra trong thực tế nên sẽ rất nguy hiểm với sức khỏe con người.

4. Kết luận

Nghiên cứu chỉ ra một số kết luận như sau:

- Khi tăng nhiệt độ phản ứng, tốc độ phản ứng chì nhiễm Pb, Cd tăng theo;
- TCVN 7541-2:2005 cần được bổ sung các điều kiện thử nghiệm cho phù hợp với thực tế mục đích sử dụng các dụng cụ tráng men để đựng thực phẩm;
- Với các sản phẩm gốm sứ dân dụng có men màu, cần xử lý làm giảm mức độ chì nhiễm Pb, Cd trước khi sử dụng bằng cách đun sôi nhiều lần ở nhiệt độ cao;
- Hạn chế sử dụng các sản phẩm gốm sứ tráng men nung ở nhiệt độ thấp nhằm hạn chế sự có mặt của Pb, Cd trong men.

5. Kiến nghị

Thực hiện kiểm tra mức độ chì nhiễm với một số kim loại nặng khác thường xuất hiện

Bảng 4. Hàm lượng thôi nhiễm Pb, Cd của mẫu chưa qua sử dụng với dung dịch axit acetic 2%

STT	Tên mẫu/ Kí hiệu	Hàm lượng thôi nhiễm tính trên đơn vị diện tích tiếp xúc (mg/dm ²)	
		Pb	Cd
1	NEW-1-30	0,201	0,020
2	NEW-1-60	0,340	0,031
3	NEW-1-120	0,522	0,033
4	NEW-1-360	0,743	0,041
5	NEW-0-30	0,061	0,012
6	NEW-0-60	0,102	0,015
7	NEW-0-120	0,158	0,016
8	NEW-0-360	0,221	0,022

Bảng 5. Hàm lượng thôi nhiễm Pb, Cd của mẫu đã qua sử dụng với dung dịch axit acetic 2%

STT	Tên mẫu/ Kí hiệu	Hàm lượng thôi nhiễm tính trên đơn vị diện tích tiếp xúc (mg/dm ²)	
		Pb	Cd
1	OLD-1-30	0,161	0,011
2	OLD-1-60	0,314	0,023
3	OLD-1-120	0,482	0,022
4	OLD-1-360	0,701	0,032
5	OLD-0-30	0,052	0,001
6	OLD-0-60	0,081	0,011
7	OLD-0-120	0,133	0,012
8	OLD-0-360	0,201	0,022

trong thành phần men như Zn, Cu, Cr, Fe,...
Thực hiện ở các nhiệt độ cao hơn đến 100°C;
Lựa chọn đa dạng các mẫu thử sứ dân dụng hơn nữa;

Lựa chọn môi trường phù hợp thực tế thay thế dung dịch axit acetic trong việc đánh giá mức độ thôi nhiễm do các loại đồ ăn điển hình tại Việt Nam ■

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1. WHO. (1976). *Ceramic Food ware Safety*. Geneva: WHO

2. M. Demont, K. Boutakhrit, V. Fekete, F. Bolle, J. Van Loco. (2012). Migration of 18 trace elements from ceramic food contact material: Influence of pigment, pH, nature of acid and temperature. *Science direct*, 50 (*Food and Chemical Toxicology*), 734-743.

3. J. W. Mellor. (1935). Durability of Pottery Frits, Glazes, Glasses, and Enamels in service. *Transactions of the Ceramic Society*, 34.

4. EN 1388 – 2. (1995). *Materials and articles in contact with foodstuffs - Silicate surfaces - Part 2: Determination of the release lead and cadmium from silicate surfaces other than ceramic ware*.

5. WHO/Food Additives 77.44 (1976). Glass Foodware Safety, Sampling, Analysis, and Limits release. *Report of a WHO Meeting, Geneva* 8-10.

6. WHO/Food Additives HCS/79.7. (1979). Glass Foodware Safety, Critical Review of Sampling, Analysis, and Limits for Lead and Cadmium Release. *Report of a WHO Meeting, Geneva* 12-14.

7. FREY, E. and SCHOLZE, H. (1979). Lead and cadmium release from fused colours, glazes, and enamels in contact with acetic acid and food under the influence of light. *Ber. Dtsch. Keram. Ges*, 56 (10): 293-7.

Ngày nhận bài: 12/12/2020

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 22/12/2020

Ngày chấp nhận đăng bài: 2/1/2021

Thông tin tác giả:

1. KS. VŨ THÚY NGÀ

2. KS. BẠCH VÂN

4. KS. CAO NHẬT QUANG

4. TS. CHU VĂN GIÁP

Viện Nghiên cứu Sành sứ Thủy tinh Công nghiệp

Bộ Công Thương

IMPACTS OF TEMPERATURE AND pH RELEASE ON THE CONCENTRATION OF LEAD AND CADMIUM OF FOOD CONTACT CERAMIC PRODUCTS

● Eng. **VU THUY NGÀ**

● Eng. **BACH VAN**

● Eng. **CAO NHAT QUANG**

● Ph.D **CHU VAN GIAP**

**Vietnam National Research Institute for Industrial Ceramic and Glass
Ministry of Industry and Trade**

ABSTRACT:

Civil ceramic products with glossy, colorful glaze often contain lead and cadmium which are harmful to health. This study focuses on the degree of lead and cadmium migration with the testing conditions extracted in 2% and 4% acetic acid solvents. The experiment tested new and used ceramic samples are contained in the solution of acetic acid and these samples were heated and kept at 50°C for 30, 60, 120, 360 minutes. The solution after the extraction was checked for the concentration of lead and cadmium. The results showed that the content of lead was up to 0,824 mg/dm² in the new samples while in the used ceramic samples, it was just 0,425mg/dm². The migration of metal oxides increase gradually over the test period and decrease over the actual use time.

Keywords: Pb, Cd migration, acetic acid.