

# 山东长清木鱼石食品接触材料钙、铁、镁元素迁移研究

吕晋好<sup>1</sup>, 陈淑祥<sup>1</sup>, 焦毅<sup>2</sup>, 胡晓青<sup>2</sup>, 帅松<sup>1</sup>

(1.齐鲁工业大学(山东省科学院) 材料科学与工程学院, 济南 250353;

2.国家包装产品质量监督检验中心, 济南 250100)

**摘要:** **目的** 通过研究木鱼石作为食品接触材料时, 对食品中钙、铁、镁元素的迁移来证实木鱼石是否具有对人体有益的功效。**方法** 在全矿区采样, 将木鱼石磨片, 采用水性食品模拟液、酸性食品模拟液浸泡法, 利用原子吸收光谱仪, 对钙、铁、镁元素的迁移进行研究。**结果** 山东长清木鱼石中钙、铁、镁元素等3种主要元素在水性、酸性食品模拟液中均会发生不同程度的迁移。**结论** 山东长清木鱼石主要组成矿物为白云石, 木鱼石在水性食品模拟液(蒸馏水)浸泡液以及酸性食品模拟液中都可以迁移出铁、钙、镁, 其中酸性食品(体积分数为4%的乙酸)模拟液迁出的钙、铁、镁元素含量远高于水性食品。

**关键词:** 木鱼石; 食品接触材料; 迁移

**中图分类号:** TS201.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)01-0058-05

**DOI:** 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.01.009

## Migration of Calcium, Iron and Magnesium in the Food Contact Material of the Mu Yu Stone in Changqing, Shandong Province

LYU Jin-yu<sup>1</sup>, CHEN Shu-xiang<sup>1</sup>, JIAO Yi<sup>2</sup>, HU Xiao-qing<sup>2</sup>, SHUAI Song<sup>1</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China; 2.National Packaging Product Quality Supervision and Inspection Center, Jinan 250100, China)

**ABSTRACT:** The work aims to verify that the Mu Yu Stone has beneficial effect on human body by studying the migration of calcium, iron and magnesium elements in food, with Mu Yu Stone as the food contact material. Samples were taken from the whole mining area, the Mu Yu Stone was ground into pieces, and the water-based and acidic food-simulating solvents were soaked. The migration of calcium, iron and magnesium elements was studied by atomic absorption spectrometer. The three main elements (i.e. calcium, iron and magnesium) in Changqing Mu Yu Stone in Shandong Province had different degrees of migration in water-based and acidic food-simulating solvents. Dolomite is the main constituent mineral of Changqing Mu Yu Stone in Shandong Province. Iron, calcium and magnesium can migrate from both the water-based food-simulating solvent (distilled water) soaking solution and acidic food-simulating solvent. The content of calcium, iron and magnesium in acidic food-simulating solvents (4% (volume fraction) acetic acid) is much higher than that in water-based food.

**KEY WORDS:** Mu Yu Stone; food contact materials; migration

收稿日期: 2018-12-15

基金项目: 山东省重点科技计划(2017GSF220015)

作者简介: 吕晋好(1995—), 女, 齐鲁工业大学(山东省科学院)硕士生, 主攻包装材料检验与安全评估研究、宝玉石鉴别、优化处理技术。

通信作者: 陈淑祥(1972—), 男, 齐鲁工业大学(山东省科学院)研究员、硕导, 主要研究方向为包装材料检验与安全评估、宝玉石鉴别、优化处理技术。

山东长清木鱼石是济南市长清区特有的玉石资源，颜色为紫檀色，有纹路<sup>[1]</sup>，主要成分为含铁白云石<sup>[2]</sup>，含部分泥质、砂质成分。储量 2 亿 m<sup>3</sup>，年产值曾达 5 亿元<sup>[3]</sup>，主要被用于茶具、餐饮具等。木鱼石被行业内认为是可以补充人体钙、镁、铁元素的玉石，但未见相关学术研究报道。文中拟研究长清木鱼石在通常使用条件下的特定元素钙、镁、铁迁移。此外，近几年来，除木鱼石外，各种玉石类制品（如独山玉、和田玉等）被使用在茶具、水杯等食品接触材料领域<sup>[4]</sup>，这些制品造型独特、美观新颖，被消费者广泛喜爱。该研究也将为天然玉石作为食品接触材料使用时元素的迁移研究提供一个可借鉴参考方法。

1 实验

1.1 材料与试剂

材料：由于市场购买的木鱼石制品产地可靠性无法保证，因此该研究样品都来自山东长清木鱼石矿区典型矿层。选取山东长清木鱼石矿区<sup>[5]</sup>具有代表性的 19 组木鱼石矿石样品，分别标记为 1—19 号，每组各 2 块，共计 38 块。将木鱼石使用切割机和研磨机处理成规则扁平状样品，清洗干净、晾干。

试剂：研究食品接触材料的迁移元素需要通过借助水性、酸性、醇类、有机类食品模拟液来分别进行。我国对于无机材料作为食品接触材料，通常采用水性和酸性模拟液<sup>[6-7]</sup>来进行迁移研究。国家标准中分别用水、体积分数为 4%的乙酸作为水性食品和酸性食品模拟液。美国 FDA<sup>[8]</sup>、欧盟<sup>[9]</sup>推荐使用蒸馏水、体积分数为 3%醋酸溶液分别来模拟水类、酸类食品模拟液。本文综合各国标准，根据所研究方向选择了中国国家标准中规定的水类和酸类等 2 种食品模拟液作为迁移模拟液进行迁移研究<sup>[10]</sup>。

1.2 仪器与设备

原料的半定量化学成分分析使用波长色散 X 射线荧光波谱仪（日本理学，型号为 ZSX Primus II）；X 衍射分析采用 X-射线粉晶衍射仪（岛津公司，型号为 XRD-6100AS）；原料岩石薄片分析由中国冶金地质总局山东局测试中心完成，使用设备为偏光显微镜（LEICA DM 2500P）；迁移元素浓度测试使用原子吸收光谱仪（赛默飞世尔，型号为 ICE3500，铁波长为 248.3 nm，乙炔流量为 1.0 L/min，灯电流为 10 mA；镁波长为 285.2 nm，乙炔流量为 1.0 L/min，灯电流为 10 mA；钙为 422.7 nm，乙炔流量为 1.2 L/min，

灯电流为 10 mA）<sup>[11]</sup>。

1.3 方法

1.3.1 原料分析

为判断原料中是否含有 Fe，Mg，Ca 元素，以利于后期的迁移测试研究。首先对木鱼石波长色散 X 射线荧光波谱仪进行快速元素定性以及化学成分半定量分析。同时为进一步对原料进行分析，采用粉晶 X 衍射以及岩石薄片分析对原料组成测试。

1.3.2 迁移实验过程

参照 GB 5009.156—2016<sup>[12]</sup>的全迁移浸泡方法，将每份扁平木鱼石测得面积后按照 2 mL/cm<sup>3</sup> 的量分别注入水性（蒸馏水）和酸性模拟液（体积分数为 4%的乙酸溶液）。随后将容器密封，在常温下浸泡 2 h 后将浸泡液移至锥形瓶内密封保存。利用原子吸收光谱仪测试浸泡液中的 Ca，Mg，Fe 等 3 种元素<sup>[13]</sup>，并分别记录数据。

2 结果与分析

2.1 原料分析

使用波长色散 X 射线荧光波谱仪并通过拟合分析得到半定量分析结果（由山东省分析测试中心测试），见表 1。根据测试结果，可知木鱼石主要元素有 Fe，Mg，Ca，Al，Si 等。其中化学成分 CaO 含量最高，质量分数为 49.90%；其次是 MgO，质量分数为 21.01%；SiO<sub>2</sub> 质量分数为 16.78%，此外，还含有质量分数为 4.98%的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。根据分析结果，木鱼石含有一定量的 Fe，Mg，Ca 元素，有可能迁移到相应的食品中。

为了分析原料组成，对木鱼石进行了粉晶 X 衍射分析及岩石薄片分析。木鱼石岩石显微薄片分析见图 1，图 1 中他形粒状矿物是白云石，粉晶状矿物是方解石，白云石周围环绕的褐色物质为经氧化的铁质以及部分粘土质矿物。其中白云石约占 75%~80%、褐铁矿约占 10%~15%，少量方解石以及粘土矿物。X 射线粉晶衍射分析图谱见图 2，可知长清木鱼石主要矿物组成为白云石、石英，同时含有正长石矿物。结合薄片分析结果，X 射线粉晶衍射分析结果中的石英以及正长石矿物大部分来自黏土物质。

综合 X 射线粉晶衍射以及岩石薄片分析结果，可以发现山东木鱼石是一种主要含有白云岩矿物的玉石。

表 1 木鱼石成分含量分析（质量分数）  
Tab.1 Analysis of composition and content of Mu Yu Stone

| MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | TiO <sub>2</sub> | MnO  | K <sub>2</sub> O | % |
|-------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|------------------|------|------------------|---|
| 21.01 | 4.34                           | 16.78            | 4.98                           | 49.90 | 0.36             | 0.20 | 2.01             |   |



图1 山东木鱼石的显微照片

Fig.1 Micrograph of the Mu Yu Stone in Shandong Province

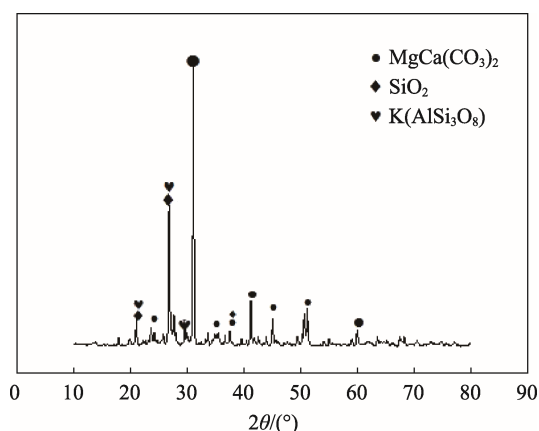


图2 山东木鱼石 XRD 分析图谱

Fig.2 XRD analysis mapping of the Mu Yu Stone in Shandong Province

## 2.2 水性模拟液迁移

测试结果(见表2)表明,木鱼石在常温下浸泡蒸馏水可以析出多种元素,其中钙元素和镁元素含量

较高。在水性模拟液中,钙元素的析出含量为0.61~3.59 mg/kg,镁元素的析出含量为0.49~1.56 mg/kg。

结合上述结果,以GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》的规定为测试标准,饮用水中铁元素含量不能超过0.3 mg/kg,结果显示长清木鱼石蒸馏水浸泡液中铁元素含量均未检出,小于0.03 mg/kg,远低于GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》。认为在通常条件下可以使用木鱼石器皿盛装水性食品,水性食品迁移液中所检测元素符合GB 5749—2006要求。

根据浸泡液中钙元素和镁元素的析出含量,利用公式:总硬度=镁元素硬度+钙元素硬度;镁元素硬度= $B(\text{Mg}^{2+}) \times 100 / D(\text{Mg}^{2+})$ 的当量;钙元素硬度= $B(\text{Ca}^{2+}) \times 100 / D(\text{Ca}^{2+})$ ;其中, $B$ 为元素含量,mg/kg; $D(\text{Mg}^{2+})$ 为 $\text{Mg}^{2+}$ 的当量,为24.4; $D(\text{Ca}^{2+})$ 为 $\text{Ca}^{2+}$ 的当量,为40.0,计算得出以下结果,见表3。根据GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》<sup>[14]</sup>,水的总硬度不应超过450 mg/kg,从表3可以看出,水性模拟液的硬度值4.23~11.58 mg/kg。该范围远低于GB 5749—2006规定的450 mg/kg。

## 2.3 酸性模拟液迁移

测试结果见表4。测试结果表明山东木鱼石乙酸浸泡液中铁元素析出含量在0.10~31.51 mg/kg;镁元素的析出含量为78.46~471.14 mg/kg;钙元素的析出含量为19.04~232.93 mg/kg。木鱼石在酸性食品模拟液中,Ca, Mg, Fe迁移量超过水性食品模拟液。之所以出现这样结果,主要是因为山东长清木鱼石的主要成分为白云石,在酸性条件下,更容易出现迁移反应。由于目前还没有天然无机材料盛装食品标准要求,因此针对木鱼石器皿盛放酸类食品时需关注。

表2 木鱼石常温浸泡液(蒸馏水)元素测定结果

Tab.2 Elemental determination results of Mu Yu Stone soaking solution (distilled water) at room temperature mg/kg

| 标本号  | 迁移元素 |      |      | 标本号 | 迁移元素 |      |      |
|------|------|------|------|-----|------|------|------|
|      | Fe   | Ca   | Mg   |     | Fe   | Ca   | Mg   |
| 空白样液 | 0    | 0    | 0    | 10  | —    | 3.59 | 0.54 |
| 1    | —    | 0.79 | 1.09 | 11  | —    | 1.39 | 0.54 |
| 2    | —    | 1.21 | 0.75 | 12  | —    | 2.38 | 0.95 |
| 3    | —    | 1.10 | 0.49 | 13  | —    | 3.12 | 0.63 |
| 4    | —    | 0.85 | 1.56 | 14  | —    | 1.35 | 0.71 |
| 5    | —    | 0.61 | 0.66 | 15  | —    | 2.71 | 0.64 |
| 6    | —    | 2.28 | 0.70 | 16  | —    | 2.94 | 0.56 |
| 7    | —    | 1.82 | 0.53 | 17  | —    | 1.51 | 0.63 |
| 8    | —    | 2.65 | 1.21 | 18  | —    | 1.65 | 0.74 |
| 9    | —    | 1.01 | 0.91 | 19  | —    | 1.15 | 0.77 |

注:Fe未检出(检出值 $\text{Fe} < 0.03 \text{ mg/kg}$ );空白样液为未浸泡标本的空白蒸馏水模拟液

表 3 木鱼石常温浸泡液硬度  
Tab.3 Hardness of Mu Yu Stone soaking solution at room temperature mg/kg

| 标本号 | 硬度   | 标本号 | 硬度    | 标本号 | 硬度    | 标本号 | 硬度   |
|-----|------|-----|-------|-----|-------|-----|------|
| 1   | 6.44 | 6   | 8.57  | 11  | 5.69  | 16  | 9.65 |
| 2   | 6.10 | 7   | 6.72  | 12  | 9.84  | 17  | 6.36 |
| 3   | 4.76 | 8   | 11.58 | 13  | 10.38 | 18  | 7.16 |
| 4   | 8.52 | 9   | 6.25  | 14  | 6.28  | 19  | 6.03 |
| 5   | 4.23 | 10  | 11.19 | 15  | 9.40  |     |      |

表 4 木鱼石常温酸性浸泡液（体积分数为 4%的乙酸）元素测定结果  
Tab.4 Elemental determination results of acid soaking solution (volume fraction of acetic acid is 4%) of Mu Yu Stone at room temperature mg/kg

| 标本号  | 迁移元素  |        |        | 标本号 | 迁移元素  |        |        |
|------|-------|--------|--------|-----|-------|--------|--------|
|      | Fe    | Ca     | Mg     |     | Fe    | Ca     | Mg     |
| 空白样液 | 0     | 0      | 0      | 10  | 18.84 | 190.76 | 139.92 |
| 1    | 20.61 | 85.25  | 162.31 | 11  | 23.72 | 139.48 | 131.96 |
| 2    | 15.61 | 86.03  | 192.63 | 12  | 10.36 | 166.23 | 125.90 |
| 3    | 14.78 | 295.56 | 214.00 | 13  | 17.34 | 190.57 | 112.43 |
| 4    | 13.26 | 86.16  | 182.88 | 14  | 3.33  | 142.63 | 109.31 |
| 5    | 24.57 | 172.45 | 179.64 | 15  | 13.55 | 205.15 | 471.14 |
| 6    | 26.76 | 19.04  | 206.79 | 16  | 2.13  | 78.05  | 78.46  |
| 7    | 0.10  | 36.03  | 457.83 | 17  | 15.91 | 133.22 | 158.59 |
| 8    | 1.46  | 74.47  | 108.21 | 18  | 7.55  | 125.13 | 232.97 |
| 9    | 13.55 | 184.88 | 88.24  | 19  | 31.51 | 232.93 | 158.97 |

注：空白样液为未浸泡标本的空白酸性模拟液

3 结语

通过以上实验及分析，可以得到以下结论。

- 1) 山东长清木鱼石是一种主要含白云石矿物的玉石。
- 2) 在水性与酸性模拟液中，木鱼石中 Ca, Mg, Fe 很容易迁移出，其中酸性食品模拟液中的迁移量远远大于水性食品模拟液。
- 3) 长清木鱼石中的 Ca, Mg, Fe 在酸性食品中有较大量迁移，主要原因是因为长清木鱼石的主要成分为含铁白云石，因此在酸性条件下，更容易出现迁移反应。
- 4) 在天然玉石作为食品接触材料（如茶具、餐具等）的迁移研究中，可以首先对天然玉石进行波长色散 X 射线荧光光谱仪测试，然后根据测试结果，针对目标元素进行迁移研究。

参考文献：

[1] 高敏, 闫滨. 木鱼石对细胞生长影响实验及其抗病毒实验研究[J]. 时珍国医国药, 2015, 26(8):

1871—1873.  
GAO Min, YAN Bin. Experimental Study on the Effect of Wood Fish Stone on Cell Growth and Its Antiviral Effect[J]. Shi Zhen Traditional Chinese Medicine, 2015, 26(8): 1871—1873.  
[2] 郑福华. 山东长清县木鱼石开发现状与建议[J]. 中国地质, 1998(2): 27—28.  
ZHENG Fu-hua. Current Situation and Suggestions of Mu Yu Stone Development in Changqing County Shandong Province[J]. China Geology, 1998(2): 27—28.  
[3] 洪静, 刘青, 张文晶. 长清木鱼石产业现状及发展对策[J]. 山东轻工业学院学报(自然科学版), 2013, 27(4): 88—92.  
HONG Jing, LIU Qing, ZHANG Wen-jing. Changqing Mu Yu Stone Industry Status and Development Countermeasures[J]. Journal of Shandong Institute of Light Industry (Natural Science Edition), 2013, 27(4): 88—92.  
[4] 徐畅. 玉石在当代茶具设计中的应用研究[J]. 福建茶叶, 2017, 39(4): 149—150.  
XU Chang. Research on the Application on Jade in the Design of Contemporary Tea Sets[J]. Fujian Tea, 2017, 39(4): 149—150.

- [5] 马品磊, 杜娟. 木鱼石矿区景观生态规划设计[J]. 山东建筑大学学报, 2013, 28(3): 260—264.  
MA Pin-lei, DU Juan. Landscape Ecological Planning and Design of Mu Yu Stone Mining Area[J]. Journal of Shandong Jianzhu University, 2013, 28(3): 260—264.
- [6] GB 4806.4—2016, 食品安全国家标准 陶瓷制品[S].  
GB 4806.4—2016, National Standard for Food Safety Ceramics[S].
- [7] LICKLY T D, MARKHAM D A, MCDONALD M E. Migration of Acrylonitrile from Styrene/Acrylonitrile Copolymers into Food-simulating Liquids[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1993(41): 119—124.
- [8] FDA 2104.2—1992, Olefin Polymers[S].
- [9] BSEN 3205.4—2002, Guide to the Selection of Conditions and Test Methods for Overall Migration[S].
- [10] ARVANITOYANNIS I S, KOTSANOPOULOS K V. Migration Phenomenon in Food Packaging Food-package Interactions, Mechanisms, Types of Migrants, Testing and Relative Legislation-a Review[J]. Food and Bioprocess Technology, 2014, 7(1): 21—36.
- [11] 闫生厚. 原子吸收光谱法在食品检验中的应用[J]. 食品安全导刊, 2018(18): 112.  
YAN Sheng-hou. Application of Atomic Absorption Spectrometry in Food Inspection[J]. Food Safety Guide, 2018(18): 112.
- [12] GB 5009.156—2016, 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S].  
GB 5009.156—2016, General Principles for Pretreatment Methods for Migration Test of Food Contact Materials and Products[S].
- [13] 徐贵发, 边建朝, 蔺新英. 木鱼石茶壶水浸泡液中元素分析[J]. 微量元素与健康研究 1996(2): 36—38.  
XU Gui-fa, BIAN Jian-chao, LIN Xin-ying. Element Analysis in Water Immersion Solution of Mu Yu Stone Teapot[J]. Trace Elements and Health Research, 1996(2): 36—38.
- [14] GB 5749—2006, 生活饮用水卫生标准[S].  
GB 5749—2006, Hygienic Standard for Drinking Water[S].