第 11 卷第 5 期
2021 年 10 月

中国无机分析化学
Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry

Vol. 11, No. 5
77～80

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.05.013

自来水用橡胶软管中铅的析出分析

禄春强　代亚男　温士强
（上海市质量监督检验技术研究院，上海 201114）

摘　要　研究生活饮用水用橡胶软管中铅析出规律，选择 3 款橡胶软管，测定铅含量，并在自来水中分析不同浸泡时间以及普通浸泡温度（22、40、60、80、100 ℃）条件下铅析出量。结果表明，橡胶软管 3#、1#、2# 的铅含量依次降低，相同条件下铅析出量也依次降低；同一样品随着浸泡次数的增加，铅析出量呈现下降趋势；随着温度的升高，铅析出量呈现增加趋势，析出速率也在增加，铅含量高的橡胶软管铅析出量也高，铅析出量随着浸泡次数的增加而逐渐降低，随着浸泡温度的提高而增高。

关键词　橡胶软管；自来水；铅；含量；析出量

中图分类号：O657.63；TH843　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：2095-1035(2021)05-0077-04

Analysis on Lead Released from Rubber Tubes in Tap Water

LU Chunqiang, DAI Yanan, WEN Shiqiang
(*Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China*)

Abstract　To investigate the lead released from rubber tubes, the lead content in 3 types of rubber tubes were determined, and the Pb release were analyzed from the rubber tubes under different immersion time and temperature conditions (22, 40, 60, 80, 100 ℃) in tap water. The lead content of rubber tubes 3#, 1#, and 2# decreased successively, and the amount of Pb release also decreased successively under the same conditions; the amount of Pb release showed a downward trend with the number of the immersion time increases. As the temperature increased, the content of Pb release is increasing, and the release rate is also increasing. The Pb release of rubber tubes with high lead content is also higher. Pb release decrease gradually as the increasing of the number of immersion time, and it increases with the increase of immersion temperature.

Keywords　rubber tubes; tap water; Pb; content; release

前言

软管广泛应用于厨房水嘴、台盆水嘴及饮用水机器设备中，虽然这些软管的外层被金属网包裹，内管一般为橡胶材质，产品部件的质量安全直接影响饮用水的卫生安全，因此，这类产品受到社会的广泛专注。水龙头中铅析出问题曾经多次引起舆论的关注，引发公众对水龙头用水安全的恐慌[1-3]。橡胶在生产中可能用到锌、钠、铅、锡等硬脂酸盐类物质作为润滑剂，以使硫化胶表面保持光滑，便于胶料挤出，

收稿日期：2021-03-31　　**修回日期**：2021-06-28
基金项目：上海市科学技术委员会研发公共服务平台建设项目(14DZ2293000)；上海市质量监督检验技术研究院项目(2019-10-QH)
作者简介：禄春强，男，高级工程师，主要从事食品相关产品检测技术与质量安全风险监测。E-mail：chunqiang07@163.com

引用格式：禄春强，代亚男，温士强. 自来水用橡胶软管中铅的析出分析[J]. 中国无机分析化学，2021，11(5)：77-80.
LU Chunqiang, DAI Yanan, WEN Shiqiang. Analysis on Lead Released from Rubber Tubes in Tap Water[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(5): 77-80.

从而提高硫化胶的致密性和模压硫化离模性[4-6]。但是,橡胶中的铅容易向自来水中析出,铅是一种有害重金属元素,过量摄入后,不易通过代谢排出,对人体产生的危害不可逆转,会对造血系统、血管、神经系统、肾脏等造成损害[7-10]。水嘴、角阀等生活饮用水终端产品中铅析出的问题已经引起人们的重视。黄文佳对水嘴铅析出问题进行了探讨,认为影响水嘴铅析出量的因素主要是材料的选择,重点分析了黄铜铸造工艺对铅析出的影响[11]。罗婵等对水嘴铅析出的整体趋势进行了分析,随着浸泡次数的增加,产品整体铅析出量呈先降低、再小幅度升高,然后再降低的趋势[12]。杨志雄等研究了不同铅质量分数下铜合金水嘴铅析出规律分析,水嘴铅析出在第 3、4、5 d 先快速下降后,在第 2、3 周会出现短暂上升后再次下降,二次上升趋势明显[13]。区棋铭通过测定一系列含铅标准铜片,研究了电镀抛光对铅析出量的影响,认为对水嘴内腔电镀抛光可以降低水嘴铅析出量[14]。本课题组对水嘴产品整体及部件进行了拆解和分析,认为水嘴中黄铜和橡胶部件是影响产品整体铅析出的两个重要影响因素[15]。目前,研究主要集中在生活饮用水终端产品整体的铅析出上。而本研究以金属软管的橡胶内管为对象,研究了橡胶中铅含量与铅析出量的关系、软管在自来水中短期、长期浸泡情况下的铅析出,以及铅析出量与浸泡温度的关系。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

PE 300D 型电感耦合等离子体质谱仪(iICP-MS,美国 PE 公司)。

实验室用纯水由 Milli-Q 纯水器(美国 Millipore 公司)制得,电阻率≥18.2 MΩ·cm,铅标准储备溶液(1.0 g/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心),硝酸(优级纯,上海国药集团化学试剂有限公司)。

自来水配制:pH=8.0±0.5,碱度[以 $CaCO_3$ 计,(500±25) mg/L],无机碳(122±5) mg/L,余氯(2 mg/L)。

实验使用的软管源于当地市场。

1.2 实验方法

1.2.1 铅含量的测定

将橡胶软管剪成不超过 2 mm×2 mm×2 mm 碎屑,称取 0.25 g(精确至 0.000 1 g)试样,加入 5～6 mL 硝酸、1 mL 盐酸、1 mL 过氧化氢,220 ℃微波辅助消解,过滤后定容至 25 mL,ICP-MS 测定铅含量。

1.2.2 铅析出量的测定

1)样品清洗。将样品采用自来水冲洗干净,然后,使用一级纯水冲洗,自然晾干后待测。

2)试样浸泡。将清洗后的样品一端使用硅橡胶塞子封堵,灌入自来水,使用保鲜膜将另一端封堵,在一定温度和时间条件下浸泡,实验完成后取浸泡液,调整浸泡液至 pH 值<1.5,每次浸泡均使用新的模拟自来水,采用 ICP-MS 测定浸泡液中铅。

3)样品迁移实验条件。短期浸泡:室温(22 ℃),2 h/次,浸泡 4 次;长期浸泡:室温(22 ℃),8 h/次,浸泡 15 次;不同温度:选择 22、40、60、80、100 ℃ 5 个不同温度,2 h/次,浸泡 4 次。

1.3 ICP-MS 仪器工作参数

等离子气体流量 18 L/min,辅助气体流量 1.20 L/min,雾化气体流量 0.96 L/min,射频功率 1 300 W,同位素 ^{208}Pb,内标元素为 ^{187}Re。

2 结果与讨论

2.1 橡胶中铅含量的比较

按照条件对 3 款橡胶软管进行测试,3 款橡胶软管铅含量见图 1,从图 1 中可以看出,三个样品中铅含量在 30～80 mg/kg,2# 最低,3# 最高。

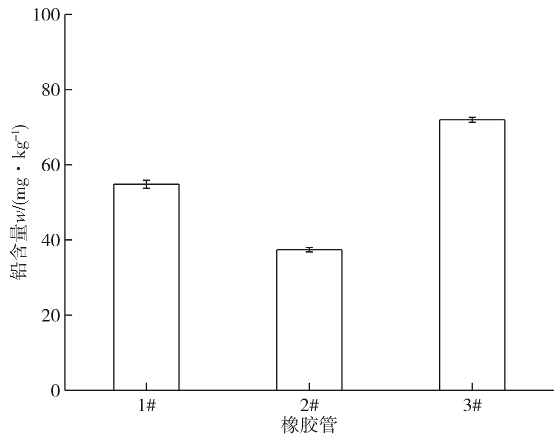

图 1 橡胶中铅含量

Figure 1 The content of lead in the rubber samples.

2.2 室温条件短期浸泡

为了研究 3 种橡胶中铅析出规律,首先在室温(22 ℃)条件下,测定 3 个橡胶管在自来水中短期(2 h/次)浸泡后的析出量,连续浸泡 4 次,4 次浸泡实验结果见图 2。从图 2 中可以看出,随着浸泡次数的增加,3 种橡胶管的铅析出量均呈下降趋势。相同条件下,橡胶 3# 的铅析出量高于橡胶 1#、2#。

结合图 1，可以看出，相同实验条件下，铅含量高的橡胶管，铅析出量也更高。

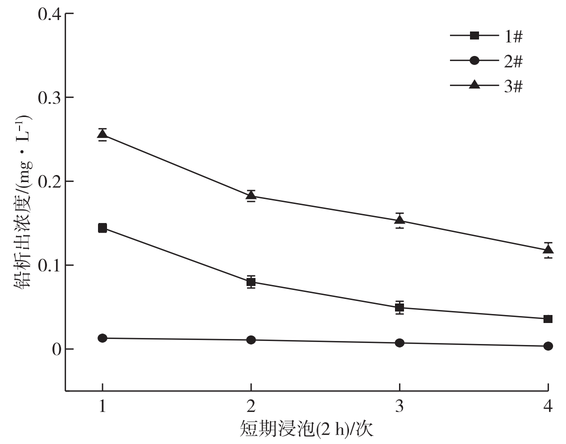

图 2　橡胶中铅的短期析出

Figure 2　Release of lead from rubber in short term.

2.3　室温条件长期浸泡

为了研究 3 种橡胶中铅析出规律，在室温(22 ℃)条件下，3 个橡胶管在模拟自来水中长期(8 h/次，15 次)浸泡后的析出量，15 次浸泡实验结果见图 3。从图 3 中可以看出，随着浸泡次数的增加，虽然有明显波动，但 3 种橡胶管的铅析出量均呈明显的整体下降趋势，且相同条件下，橡胶 3# 的铅析出量高于橡胶 1#、2#。结合图 1，可以看出，相同实验条件下，铅含量高的橡胶管，铅析出量也更高。实验结果表明，3 个橡胶管在经历 8 次浸泡后，单次铅析出量越来越低，下降趋势越来越平缓。通过一定时间的单次浸泡，测定铅析出量，设置阈值对产品进行合规性评估具有一定的可行性。

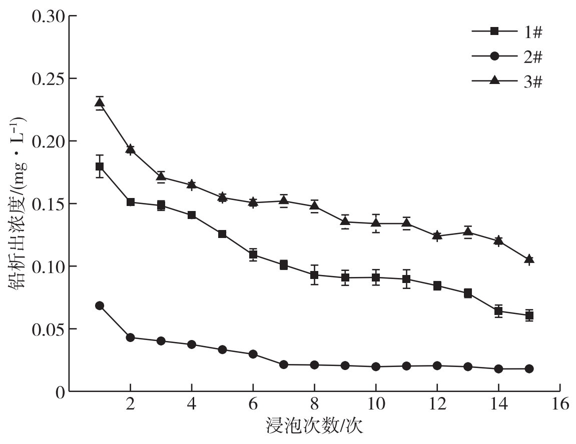

图 3　橡胶中铅的长期析出

Figure 3　Release of lead from rubber in long term.

2.4　不同温度条件下短期浸泡

生活饮用水终端产品接触的自来水一般在室温至沸腾温度实验选择了 22、40、60、80、100 ℃ 5 个不同温度条件，浸泡 2 h 后取样测试，研究浸泡温度对橡胶中铅析出的影响，结果见图 4。结果显示，随着温度的增加，3 种橡胶中铅析出量均呈现出增长趋势，20～80 ℃增长相对缓慢，但 80～100 ℃的增幅最大。说明随着温度的升高，橡胶中铅析出的速率也在提高，这与食品接触产品中有害物质迁移的一般规律相符[16]。

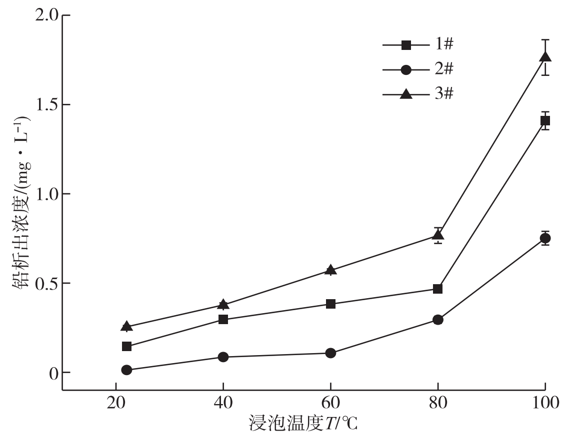

图 4　橡胶中铅析出随温度变化

Figure 4　The release of lead in rubber varies with temperature.

3　结论

研究了 3 种橡胶软管中铅含量与其在模拟自来水中铅析出量的关系，分析了短期、长期析出规律，研究了室温至沸腾温度条件下，温度对铅析出量的影响。研究表明橡胶软管中铅含量高的样品在短期、长期浸泡条件下的铅析出量均高于铅含量低的样品，随着温度的升高，铅析出量呈现增加趋势，析出速率也在增加。通过研究橡胶中铅析出规律，为生活饮用水终端产品生产设计中控制产品铅析出提供了理论基础。

建议生产企业在产品设计阶段考虑橡胶部件可能带来的铅析出对产品整体的影响，设定合理的控制阈值；在原料选择阶段，尽量选择不含铅的橡胶管或橡胶垫圈，通过测定原料中铅含量、以及短期升温加速浸泡条件下的铅析出量实验，剔除铅析出风险高的橡胶材料，从源头对产品质量把关，以保证产品安全。

参考文献

[1]　江源. 角阀产品质量安全风险监测分析[J]. 四川建材，2017，43(8)：216-217.

JIANG Yuan. Analysis on quality and safety risk monitoring of angle valve products [J]. Sichuan Building Materials,2017,43(8):216-217.

[2] 马永平. 反思水龙头的“含铅门”事件[J]. 中国陶瓷,2013(11):9-11.
MA Yongping. Reflect on the faucet “lead-gate” incident[J]. China Ceramics,2013(11):9-11.

[3] 申海. 铜质水龙头多含铅超标 隔夜自来水使用需谨慎[J]. 中国防伪报道,2013(8):68-71.
SHEN Hai. Most copper faucets contain excessive lead use of overnight tap water with caution[J]. China Anti-counterfeiting Report,2013(8):68-71.

[4] 金万祥. 氧化铅硫化体系的配合对氯磺化聚乙烯橡胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2011,32(6):19-24.
JIN Wanxiang. Effects of the compounding of lead oxide vulcanization system on the properties of chlorosulfonated polyethylene rubber[J]. Special Purpose Rubber Products,2011,32(6):19-24.

[5] 鲁丹,萧达辉,陈志刚,等. 欧盟 REACH 法规中钴、砷、铬、锡、铅等高关注物质 X 射线荧光光谱法定量筛选用橡胶标准样品的研制[J]. 理化检验－化学分册,2015,51(1):91-95.
LU Dan, XIAO Dahui, CHEN Zhigang, et al. Development of rubber standard sample for X-ray fluorescence spectrometric determination of Co, As, Cr,Sn and Pb in REACH[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B:Chemical Analysis,,2015,51(1):91-95.

[6] 徐梓荣. 涉水铜制品铅析出原因分析及对策[J]. 中国质量技术监督,2015(1):60-61.
XU Zirong. Analysis on causes and countermeasures of lead release in water related copper products[J]. China Quality Supervision,2015(1):60-61.

[7] 岳茜岚,霍娇,曹梦思,等. 铅的神经行为学毒性研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2018,9(14):3567-3572.
YUE Qianlan,HUO Jiao,CAO Mengsi,et al. Research progress in neurobehavioral toxicity of lead[J]. Journal of Food Safety & Quality,2018,9(14):3567-3572.

[8] 杨晓,冯斌,贾强,等. 铅及其化合物心血管毒性研究进展[J]. 中国职业医学,2017,44(1):103-107.
YANG Xiao, FENG Bin, JIA Qiang, et al. Research progress in cardiovascular toxicity of lead and its compounds[J]. China Occupational Medicine, 2017,44(1):103-107.

[9] 曾晨,郭少娟,杨立新. 汞、镉、铅、砷单一和混合暴露的毒性效应及机理研究进展[J]. 环境工程技术学报,2018,8(2):221-230.
ZENG Chen, GUO Shaojuan, YANG Lixin. Toxic effects and mechanisms of exposure to single and mixture of mercury, cadmium, lead and arsenic [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2018,8(2):221-230.

[10] FESTUS B O, JOSEPH G A. Safety evaluation of heavy meatls exposure from consumer products [J]. International Journal of Consumer Studies, 2014, 38:25-34.

[11] 黄文佳. 水嘴的铅析出问题探讨[J]. 质量技术监督研究,2015(4):43-47.
HUANG Wenjia. Discussion about lead extraction of faucet [J]. Quality Technical Supervision Research, 2015(4):43-47.

[12] 罗婵,禄春强,左莹,等. 水嘴浸泡水中铅的溶出规律分析[J]. 检验检疫学刊,2015,25(2):30-32.
LUO Chan, LU Chunqiang, ZUO Ying, et al. A brief analysis of lead concentrations in simulate water of faucets[J]. Inspection and Quarantine Science, 2015, 25(2):30-32.

[13] 杨志雄,区卓琨,曾洁红. 不同铅质量分数下铜合金水嘴铅析出规律分析[J]. 世界有色金属,2016(24):168-169,171.
YANG Zhixiong, OU Zhuokun, ZENG Jiehong. Analysis of lead precipitation of copper alloy tap different lead concentration [J]. World Nonferrous Metals,2016(24):168-169,171.

[14] 区棋铭,朱国军,李伟坤,等. 铜质水嘴中铅含量与析出量的相关性探讨[J]. 化学分析计量,2016,25(1):87-90.
OU Qiming,ZHU Guojun,LI Weikun,et al. Discussion on correlation between lead content and the amount of immersion precipitation of copper faucets[J]. Chemical Analysis and Meterage,2016,25(1):87-90.

[15] 禄春强,孙衎,万峰. 陶瓷片密封水嘴铅析出量超标原因分析[J]. 食品安全质量检测学报,2020,11(13):4196-4200.
LU Chunqing, SUN Kan, WAN Feng, et al. Analysis on causes of excessive lead release from the ceramiccartridge faucets[J]. Journal of Food Safety & Quality,2020,11(13):4196-4200.

[16] 贺炳慧. 食品接触硅橡胶材料中环硅氧烷类物质在食品中的迁移规律研究[D]. 青岛:山东科技大学,2017.
HE Binghui. Study on migration rules of cyclic silicone in food contact cilicone rubber[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology,2017.