

МИГРАЦИЯ НА ЕЛЕМЕНТИТЕ Al, Cu, Zn, Mn, Fe, Cd и Pb ОТ КЕРАМИЧНИ ДОМАКИНСКИ СЪДОВЕ

Какалова М., Г. Бекяров

ИКХТ – НПЕБ – Пловдив, бул. “Васил Априлов” №154

ABSTRACT

This study has investigated the migration of metal ions from a number of earthenware food contact materials into a range of potential food simulants and real food products.

It has been observed the metal migration from earthenware pans to water solutions of acetic acid with concentration 3% (v/v) and 4% (v/v) exposed at $20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ for 24 hours of storage. The simultaneous determination of Al, Fe, Cu, Zn, Mn, Cd and Pb is executed by using an optic-emission spectrometer with inductive coupled plasma model Specroflame – Modula. It has been traced out tomato ketchup after processing at 150°C for 45 min. exposed at three of testing items.

The results, we have obtained, explain that in case of using the earthenware items in modern kitchens, basic lead contamination of food is due to migration from the pans.

Ключови думи: Миграция на метали, керамични съдове, ICP-OES

ВЪВЕДЕНИЕ

Доказано е, че интоксикацията на човека с тежки метали предизвиква реален проблем за неговото здраве. Примерно, токсичното въздействие на оловото се изразява в негативно влияние върху кръвообразуването, нервната, репродуктивната и кардиоваскуларната системи, а кадмият уврежда стомашно-чревният тракт, бъбреците, белият и черният дробове. Оловото и кадмият са съответно на първо и второ място в списъка за броя на засегнатите хора от тяхното влияние, като за оловото те са над един милиард, а за кадмият над половин милион. Според същите данни броят на хората засегнати от живак е около петдесет хиляди [1]. Това обяснява и приоритета, с който се ползват първите два елемента при определяне безопасността на хранителните продукти.

По-голямата част от тежките метали постъпват в организма на човека чрез храната и напитките, които консумира. Ето защо в почти всички развити страни се контролира съдържанието на тежки метали в хранителните продукти. В

България този нормативен документ е наредба № 31/29.07.2004 г. [2]. Но освен суровините, своя принос за замърсяване с тежки метали дават и съдовете, използвани за тяхната термична подготовка. Нормативният документ за хигиенните изисквания към материалите и предметите, различни от пластмаси, предназначени за контакт с храни е наредба № 24/17.05.2001 г. [3]. Съгласно чл. 9 на същата наредба количествата на олово и кадмий, преминали от съдовете от керамика върху храните не трябва да надвишава следните граници на миграция:

- За олово 4 mg/l за съдове под 3 литра и 1.5 mg/l за съдове над 3 литра;
- За кадмий 0.3 mg/l за съдове под 3 литра и 0.1 mg/l за съдове над 3 литра.

В настоящия етап контролът, който се осъществява върху суровините е значително по-голям от контрола върху домакинските съдове въпреки, че замърсяването, което тяхното използване предизвиква, в редица случаи надвишава с десетки пъти разрешената норма за суровините.

Цел на настоящата работа е да се определи миграцията на елементите Al, Fe, Cu, Zn, Mn, Cd и Pb от керамични съдове към симулантни разтвори и доматен сок.

АПАРАТУРА И НАЧИН НА РАБОТА

Осем керамични домакински съда троянска шарка, произволно избрани от търговската мрежа са тествани за целите на настоящото изследване:

- | | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| K1- керамичен гювеч обем 7 литра | K2- керамичен гювеч обем 3 литра |
| K3- керамичен гювеч обем 2 литра | K4- керамичен гювеч обем 2 литра |
| K5- керамичен гювеч обем 0.7 литра | K6- керамичен гювеч обем 0.7 литра |
| K7- керамичен гювеч обем 0.5 литра | K8- керамичен гювеч обем 0.5 литра |

За приготвянето на симулантните разтвори бе използвана дестилирана вода и 100% оцетна киселина ч.а. на фирма Merck Germany за получаване съответно на моделен разтвор с концентрации 3% (v/v) и 4% (v/v).

Работните стандартни разтвори с концентрации за изследваните елементи (Al, Fe, Cu, Zn, Mn, Cd и Pb) 0.5 ppm и 1.0 ppm бяха приготвени от ICP мултиелементен стандартен разтвор IV на фирма Merck Germany.

Избраните за настоящия експеримент домакински съда, след измиване, бяха напълнени последователно с подходящи обеми от симулантни разтвори с концентрации 3% (v/v) и 4% (v/v) оцетна киселина с рН съответно 2.6 и 2.4, и съхранявани в продължение на 24 часа при температура $20^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$. Съответната контактна повърхност за всеки от приборите бе пресметната, с цел изразяване на миграцията за единица площ и единица обем/маса. Три от тези съдове бяха повторно изследвани с доматен сок, с цел симулиране на реален процес на експлоатация на готварските съдове.

Пълните до определен обем керамични съдове се нагряват във фурна при 150°C за 45 минути. Съдовете K2, K5 и K6 бяха тествани с доматен сок с обща киселинност като оцетна 0.45 % и рН 4.2. Разработени бяха и празни проби в бехерови чаши при същите условия (термообработка и престой). Получените

оцетни извлеци са анализирани за наличието на Al, Fe, Cu, Zn, Mn, Cd и Pb чрез ICP-OES SPECTROFLAME на фирма Spectro Analytical Instruments с монохроматор за линейния диапазон от 165 до 440 nm.

За определяне концентрацията на изследваните елементи е използван пулверизатор тип Mainhard и следните апаратурни параметри: E = 1200 W, Nebulizer gas – 26 bar, Coolant gas – 42 bar; Auxiliary gas – 26 bar.

В таблица 1 са представени работните дължини на вълните за изследваните елементи.

Таблица 1. Дължини на вълните λ (nm) за анализираните елементи

Ел.	Al	Fe	Cu	Zn	Pb	Mn	Cd
λ (nm)	167.080	259.940	324.754	213.856	220.340	257.610	228.802

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИИ

В таблица 2 са показани концентрациите на елементите Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb и Al в 4% (v/v) разтвори на оцетна киселина съхранявани за 24 часа при температура $20^0 \pm 2^0$ С в керамични съдове от К1 до К8. Концентрациите са в mg/l. От посочените резултати се вижда, че най-голяма е концентрацията на олово в симулантния разтвор, съхраняван в съд К6 – 1.68 mg/l. Други елементи, които мигрират по-значително от съда в симулантния разтвор са цинка и алуминия. Присъствието на останалите изследвани елементи е пренебрежимо малко.

Таблица 2. Концентрации на елементите Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb и Al в 4% (v/v) разтвори на оцетна киселина, съхранявани в керамични съдове К1 - К8 в mg/l

	К1	К2	К3	К4	К5	К6	К7
Mn	0.002	0.100	0.002	0.030	0.002	0.155	0.004
Fe	0.010	0.025	0.018	0.040	0.020	0.050	0.045
Cu	0.008	0.012	0.012	0.006	0.010	0.013	0.010
Zn	0.25	0.32	0.29	0.26	0.35	0.39	0.39
Cd	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Pb	0.50	1.32	0.13	0.21	0.28	1.69	0.48
Al	0.03	0.21	0.02	0.04	0.04	0.34	0.15

В таблица 3 са посочени миграцията на елементите Zn, Pb и Al от керамични съдове К2, К5 и К6 в 4% (v/v) разтвори на оцетна киселина съхранявани за 24 часа при температура 20^0 С. За трите керамични съда съответната контактна повърхност бе пресметната, с цел изразяване на миграцията за единица площ и единица обем/маса.

Таблица 3. Миграция на елементите Zn, Pb и Al в 4% (v/v) разтвори на оцетна киселина, съхранявани в керамични съдове К2, К5 и К6 в mg/dm^2

	К2	К5	К6
Zn	0.041	0.170	0.100
Pb	0.17	0.13	0.45
Al	0.027	0.019	0.090

В таблица 4 са посочени концентрациите на елементите Zn, Cu, Al и Pb в mg/kg и mg/dm² суха маса доматиен сок, мигрирали от съдове К2, К5 и К6 след термична обработка за 45 min при 150⁰ С. Концентрациите на определяните елементи в суровина доматиен сок са както следва:

✓	Al – 1.04 mg/l	Zn – 2.74 mg/l
✓	Cu – 4.06 mg/l	Pb – 0.16 mg/l

Таблица 4. Концентрации на елементите Zn, Cu, Al и Pb в mg/kg и mg/dm² суха маса доматиен сок, мигрирали от съдове К2, К5 и К6

	К2		К5		К6	
	mg/kg	mg/dm ²	mg/kg	mg/dm ²	mg/kg	mg/dm ²
Al	4.83	0.93	0.10	0.06	5.76	2.18
Cu	58.30	11.28	0.20	0.11	0.20	0.08
Zn	35.70	6.90	2.30	1.26	28.40	10.75
Pb	9.90	1.91	3.50	1.92	11.8	4.47

Определен е процентният принос към крайния продукт на концентрациите за всеки от елементите, от доматиения сок и от съдовете. Резултатите са посочени в таблица 5.

Таблица 5. Процентен принос към крайния продукт.

	К2		К5		К6	
	Продукт	Съд	Продукт	Съд	Продукт	Съд
Al	70%	30%	99%	1%	67%	33%
Cu	46%	54%	99%	1%	99%	1%
Zn	47%	53%	92%	8%	52%	48%
Pb	17%	83%	37%	63%	15%	85%

От получените данни се вижда, че за трите изследвани керамични съдове процентното съдържание, дължащо се на миграцията на олово от тях е над 60%. За останалите елементи процентното съдържание, дължащо се на миграцията от съдовете е до два пъти по-малко или съизмеримо с това от доматиения сок, а в три от случаите е стократно по-малко.

ИЗВОДИ

1. Анализите направени на произволно избраните троянски керамични съда показват, че те отговарят на изискванията на наредба № 24/17.05.2001 по отношение съдържанието на олово и кадмий.
2. При използването на керамични гювечета в домакинството, основното замърсяване на крайния продукт с олово, се дължи на неговата миграция при термична обработка.
3. Вземайки под внимание извод 2 буди недоумение високата норма за олово в керамични съдове по наредба № 24/17.05.2001, съпоставена с наредба № 31/29.07.2004 за максимално допустимите количества замърсители в храните.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стоянов Ст. 1999. Тежки метали в околната среда и хранителните продукти, токсично увреждане на човека, клинична картина, лечение и профилактика. Пенсофт, София
2. ДВ. Бр.88/2004, Наредба №31/29.07.2004 за максимално допустимите количества замърсители в храните.
3. ДВ. Бр.56/2001, Наредба № 24/17.05.2001 за хигиенните изисквания към материалите и предметите различни от пластмаси, предназначени за контакт с храни.

