

**БЕЗОПАСНОСТЬ ИЗДЕЛИЙ БЫТОВОЙ КЕРАМИКИ,
КОНТАКТИРУЮЩИХ С ПИЩЕВЫМИ СРЕДАМИ**

Левицкий И.А., Папко Л.Ф., Заяц Н.И.

Белорусский государственный технологический университет

Предприятия-производители майоликовых керамических изделий, предназначенных для хранения пищевых продуктов и приготовления пищи, в последние годы испытывают проблемы, связанные с безопасностью продукции. Это связано с ужесточением требований по миграции вредных веществ из посуды, контактирующей с пищевыми продуктами. При этом речь идет не только о токсичных элементах, таких как свинец, кадмий, алюминий, но и микроэлементах (бор, цинк, хром, кобальт, медь и др.). Опасная доля микроэлементов достаточно велика, однако они способны накапливаться в организме, поэтому даже небольшие дозы при длительном воздействии могут вызвать негативные последствия.

При воздействии соединений бора возникает борная интоксикация, величина переносимого суточного потребления данного микроэлемента составляет 88 мкг/кг массы тела. Повышенная концентрация алюминия, попадающего в организм человека, может снизить умственную активность и привести к потере памяти.

Хром и его соединения канцерогенны для человека, могут оказывать мутагенное действие. Токсичность двухвалентного марганца в 2,5–3 раза выше токсичности трехвалентного. При критическом уровне содержания кобальта возникают биохимические изменения в организме, при этом Co^{2+} токсичнее Co^{3+} . При избыточном поступлении меди в организм происходят нарушения в обмене веществ, которые проявляются в токсических эффектах [1].

Показатели безопасности глазурованной керамической посуды, контактирующей с пищевыми продуктами, определяются допустимыми количествами миграции (ДКМ) химических веществ из глазурного покрытия в 4 %-ный раствор уксусной кислоты (модельную среду) при обработке в течение 24 ч. ДКМ бора и алюминия, входящих в составы глазурей различного типа, составляет 0,5 мг/л. В состав цветных глазурей вводятся красители – кобальт, хром, марганец, ДКМ которых должны быть не более 0,1 мг/л, а также медь (ДКМ 1,0 мг/л).

При определении показателей миграции вредных веществ и микроэлементов из глазурей промышленных составов, применяемых на ОАО "Белхудожкерамика", установлено, что миграция бора составляет 0,90–1,25 мг/л, алюминия 0,30–0,50 мг/л.

Целью исследования являлась разработка прозрачных и цветных глазурей с пониженной миграцией бора и вредных веществ в пищевые среды.

Глазурные стекла синтезировали в газопламенной печи периодического действия при температуре 1450 ± 20 °С. Подготовка глазурных суспензий проводилась по традиционной методике. Глазури наносилась на керамический черепок майоликовых изделий, выпускаемых ОАО "Белхудожкерамика". Наплавление осуществлялось при максимальной температуре 1000 ± 10 °С в электрических печах данного предприятия.

Определение бора проводили в соответствии с ГОСТ 24295-80 фотометрическим методом, основанном на реакции бора с кармином в концентрированной серной кислоте с образованием окрашенных комплексов.

Определение алюминия осуществляли по ГОСТ 18165-89 фотометрическим методом при длине волны 525–540 нм. Определение ионов алюминия основано на его способности образовывать с алюминоном лак оранжево-красного цвета в растворе с pH 4,50–4,65 в присутствии сульфата аммония.

Определение хрома, меди и кобальта осуществлялось методом инверсионной вольтамперометрии, основанном на получении вольтамперограмм после предварительного накопления анализируемого компонента на поверхности индикаторного (рабочего) электрода. Измерение концентрации элементов проводили на вольтамперометрическом анализаторе АВА-2 двумя методами: по амплитуде пика и по его площади.

Определение марганца осуществляли по ГОСТ 4974-72 фотометрическим методом при длине волны 530 нм, основанном на окислении соединений марганца до иона MnO_4 . Окисление происходит в кислой среде персульфатом аммония, при этом появляется розовое окрашивание.

В результате систематических исследований установлены закономерности миграции бора и алюминия из стекол и глазурных покрытий, синтезированных на основе стеклообразующей системы $Na_2O-K_2O-RO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$. Низкий уровень миграции (не более 0,5 мг/л) обеспечивается при содержании B_2O_3 12–15 %

(здесь и далее мас.%). При содержании оксида бора 17–20 % миграция бора составляет 0,8 – 1,2 мг/л.

Установлено, что миграция бора из прозрачных глазурей снижается не только с уменьшением содержания B_2O_3 , но и при увеличении содержания оксидов-модификаторов в составе стекла. Это связано, по нашему мнению, с увеличением количества групп $[BO_4]$ в структуре стекла, что обеспечивает более прочную связь бора. Повышение содержания четырехкоординированного бора подтверждается данными инфракрасной спектроскопии.

Установленные закономерности миграции бора справедливы лишь для прозрачных стекол и покрытий, содержащих 4–5 % Al_2O_3 . По данным электронной микроскопии для них характерна ликвация бинодального типа (капельная) с размером капель менее 0,1 мкм.

В случае снижения содержания Al_2O_3 вплоть до его исключения из составов глазурей уровень миграции бора возрастает до 2,5–5,0 мг/л. Образцы таких глазурных стекол опалесцируют или заглущены, что указывает на активное фазовое разделение.

Известно, что оксид алюминия подавляет фазовое разделение ликвационного типа в боросиликатных стеклах [2]. По мере снижения содержания Al_2O_3 процессы фазового разделения протекают более интенсивно, изменяется морфология структуры. Так, с уменьшением содержания Al_2O_3 при одновременном росте содержания оксидов группы RO формируется спинодальная (каркасная) ликвационная структура.

Как показано авторами [3], в случае спинодальной ликвации боросиликатных стекол показатели химической устойчивости, оцениваемые по потерям массы, определяются малостойкой стекловидной фазой и существенно выше, чем при бинодальной ликвации. Как видим, это относится и к миграции бора, показатели которой возрастают на порядок при формировании каркасной структуры.

Разработаны составы прозрачных глазурей для декорирования майоликовых изделий, которые характеризуются следующими показателями миграции: концентрация алюминия в уксуснокислых вытяжках составляет в среднем 0,1 мг/л, бора менее 0,5 мг/л, что ниже ДКМ.

Для получения цветных покрытий выбран состав прозрачной глазури, содержащий, %: (Na_2O+K_2O) 10; RO 5; B_2O_3 12,8; Al_2O_3 3,9; SiO_2 68,8. Красители Cr_2O_3 , CuO, CoO, Mn_2O_3 в количестве 1–5 %, 1–8 %, 1–6 %, 1–10 % соответственно (сверх 100 %) вводились в шихту при варке фритт и при помеле фритты прозрачной глазури.

Установлено активное выделение хрома из глазурных покрытий – от 0,29 мг/л при введении в состав шихты 1 % Cr_2O_3 до 0,8 мг/л при добавке на помол, т.е. ДКМ существенно превышено. Это связано, очевидно, с низкой растворимостью оксида хрома в силикатных расплавах, вследствие чего не образуется прочных связей с элементами стеклообразной матрицы. Таким образом, введение оксида хрома в качестве красителя не обеспечивает показателей безопасности и следует исключить использование хромсодержащих глазурей для декорирования керамической посуды, контактирующей с пищевыми продуктами.

Кобальтсодержащие глазури характеризуются повышенным уровнем миграции кобальта (0,9–1,2 мг/л) при содержании оксида кобальта 6 %. Введение 1–3 % CoO в состав глазурей приводит к снижению показателей миграции до допустимых значений.

При введении в глазури CuO в количестве до 8 % концентрация меди в уксуснокислых вытяжках не превышает 0,5 мг/л при ДКМ 1,0 мг/л, следовательно, медьсодержащие глазури отвечают требованиям пищевой безопасности.

Марганецсодержащие глазурные покрытия характеризуются низкими показателями миграции марганца – от 0,001 мг/л при введении 1 % оксида марганца в состав глазурей до 0,09 мг/л при введении 8 %. Миграция бора и алюминия усиливается с ростом содержания Mn_2O_3 , однако не превышает величины ДКМ для данных микроэлементов.

Установлено, что введение красителей в состав шихты с последующим синтезом глазурных фритт обеспечивает более низкие показатели миграции вредных веществ, в том числе бора и алюминия, чем в случае глазурей, которые получены введением добавок красящих оксидов при помолу прозрачной глазурной фритты.

Таким образом, в результате проведенного исследования разработаны составы прозрачной и цветных глазурей (марганец-, медь- и кобальтсодержащих), которые обеспечивают требуемые показатели безопасности и рекомендуются для декорирования керамической посуды, контактирующей с пищевыми продуктами. Установлено существенное влияние морфологии ликвационной структуры глазурных покрытий на показатели миграции бора в модельные среды, имитирующие свойства пищевых продуктов.

Литература

1. Позняковский В.М. Гигиенические основы питания, безопасность и экспертиза продовольственных товаров. – Новосибирск:

Изд-во Новосиб. ун-та, 1999. – 448 с.

2. Левицкий, И.А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики. – Мн.: БГГУ, 1999. – 632 с.

3. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / О.В. Мазурин, Г.П.Раскова, В.И.Аверьянов, Т.В.Антропова. – Л.:Наука, 1991. – 276 с.