

МИГРАЦИЯ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЦВЕТНЫХ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ В МОДЕЛЬНУЮ СРЕДУ

И. С. Битель, И. А. Левицкий, Н. И. Заяц

Белорусский государственный технологический университет (г. Минск)

Одной из причин загрязнения пищевых продуктов ионами вредных веществ может являться их миграция из глазурованной керамической посуды, контактирующей с пищевыми продуктами.

В настоящее время разработаны гигиенические нормативы содержания наиболее опасных элементов в продуктах питания. Так, согласно СанПиН 13-3 РБ 01, допустимые количества миграции из керамической глазурованной посуды кобальта, хрома, марганца должны быть не более 0,1 мг/л, меди — 1,0, бора — 4,0 и алюминия — 0,5 мг/л. Избыточное поступление их в организм человека может привести к серьезным последствиям для здоровья.

Бор при поступлении в организм в повышенных концентрациях быстро и почти полностью поглощается из желудочно-кишечного тракта, вызывая его раздражение. При длительном воздействии соединений бора возникает борная интоксикация, которая может поразить печень, почки, центральную нервную систему. На основе исследований, проведенных Всемирной организацией здравоохранения, для бора была определена величина переносимого суточного потребления, равная 88 мг/кг массы тела.

Алюминий попадает в организм человека в большинстве случаев из пищевых продуктов, а также при использовании тары, содержащей его в своем составе, в том числе из глазурных покрытий. Он способен блокировать активность энзимов, принимающих участие в проводке импульсов к нервной системе, что снижает умственную активность и приводит к потере памяти.

Хром встречается в двух формах — Cr^{6+} и Cr^{3+} . Наиболее ядовиты соединения шестивалентного хрома, которые всасываются желудочно-кишечным трактом легче, чем трехвалентные. Хром способен накапливаться в печени, поджелудочной железе и костном мозге, может изменять активность ферментов. Кроме того, хром и некоторые его соединения канцерогенны для человека и могут оказывать мутагенное действие [1, 2].

Одним из биологически необходимых для человека микроэлементов является марганец. Он играет важную роль в процессах образования соединительной ткани и костей, роста организма, в углеводном обмене. Ионы Mn^{2+} и Mn^{3+} обладают большой способностью к комплексообразованию в биологических средах. Соединения двухвалентного марганца в 2,5–3 раза токсичнее трехвалентных [1, 2].

В организме человека кобальт может находиться в состоянии окисления +2 и +3, из которых наиболее

токсичен Co^{3+} . Имеются сведения [2] о хорошей растворимости кобальта в кислой и щелочной средах желудочно-кишечного тракта и связанной с этим их высокой всасываемостью. Норма содержания кобальта в крови человека составляет 0,1–3,9 мкг/л. При критическом уровне содержания возникают биохимические изменения в организме и нарушение его функционального состояния.

При избыточном поступлении меди в организм человека в связи с ее высокой биохимической активностью происходят серьезные нарушения в обмене веществ, проявляющиеся в токсических эффектах. Установлен безопасный уровень потребления меди (мг/сут): для взрослых — 1,5–3,0, для детей — 0,4–2,5 [1].

Интерес к проблеме миграции вредных веществ объясняется тем, что в настоящее время глазури, в том числе цветные, широко применяются в керамической промышленности для декорирования изделий бытового и хозяйственного назначения. Однако следует отметить, что сравнительно мало публикаций посвящено санитарно-химическим исследованиям керамической глазурованной посуды. Недостаточно изучены закономерности миграции вредных веществ при их совместном присутствии в глазурных покрытиях.

Цель нашей работы — установление взаимосвязи между изменениями в структуре алюмоборосиликатной сетки цветных стекловидных покрытий и миграцией из них ионов вредных веществ.

В результате исследований, выполненных нами ранее [3], установлена область формирования прозрачных покрытий с пониженным содержанием B_2O_3 на основе высококремнеземистой области стеклообразующей системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{RO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Экспериментальные данные, полученные при исследовании миграции ионов бора и алюминия, позволили выделить область оптимальных составов. В качестве исходного (оптимального) состава, используемого в дальнейшем для синтеза цветных глазурных покрытий, была выбрана прозрачная глазурь, содержащая (%*): 10,0 ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), 2,0 SrO, 15,8 B_2O_3 , 5,0 Al_2O_3 , остальное SiO_2 . Проведенные исследования показали, что концентрация ионов алюминия, выделившихся из прозрачного покрытия в 4%-ный раствор уксусной кислоты, составляет в среднем 0,03 мг/л, ионов бора — менее 0,5 мг/л, что соответствует требованиям санитарных норм.

* Здесь и далее — массовое содержание.

Красящие оксиды (Cr_2O_3 , CuO , CoO , Mn_2O_3) вводили сверх 100 % как в шихту при варке окрашенных фритт, так и при помоле фритты прозрачной глазури в количестве 1 и 5, 1 и 8, 1 и 6, 1 и 8 % соответственно. Указанные количества были выбраны исходя из анализа литературных данных и технической документации ряда керамических предприятий.

Составы цветных глазурных покрытий обозначили следующим образом: А — хром-, В — медь-, С — марганец-, D — кобальтсодержащие. Пример: А1 — состав, в который оксид хрома вводили в шихту в количестве 1 % сверх 100 %; А1f — состав, в который оксид хрома вводили при помоле в прозрачную фритту в количестве 1 % сверх 100 %; аналогично для В, С и D.

Варку экспериментальных фритт осуществляли в фарфоровых тиглях вместимостью 0,3 л в газопламенной печи при температурах 1400–1450 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1,5 ч до получения однородной стекломассы без видимых включений шихты при пробе на нить.

Глазурные покрытия готовили мокрым помолом цветных фритт, а также прозрачной фритты с добавками красящих оксидов. Для улучшения размалывающей способности и реологических характеристик глазурных шликеров использовали огнеупорную глину “Веско-Керамик” в количестве 7 % сверх 100 %. Влажность глазурной суспензии составляла 40–42 %. Глазурь наносили на предварительно обожженные майоликовые изделия, выпускаемые ОАО “Белхудожкерамика”, изготовленные из местных полиминеральных глин. Наплавление нанесенных методом окунания глазурей осуществляли при температуре 1000 °С в заводских условиях в камерной и многоканальной электрических печах указанного предприятия.

Определение содержания бора, алюминия и марганца проводили фотометрическим методом по ГОСТ 24295–80, ГОСТ 18165–89 и ГОСТ 4974–72 соответственно. Концентрации ионов хрома, меди и кобальта определяли методом инверсионной вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе АВА-2.

Такие структурно-чувствительные свойства глазурных стекол, как микротвердость, ТКЛР, а также уровень миграции ионов вредных веществ, нормируемых санитарными нормами, дают некоторую информацию о структуре исследуемых стекол и представляют как теоретический, так и практический интерес при синтезе высококачественных глазурных покрытий и оптимизации составов глазурных стекол.

Микротвердость глазурных покрытий определяли на приборе ПТМ-3М (ЛЮМО, Россия) при нагрузке на индикатор 1 Н с обработкой данных с помощью фотоэлектронного микрометра (ОСБ “Спектр”, Россия). Допускаемая погрешность определения ± 3 %.

В результате эксперимента установлено, что микротвердость исследованных глазурных стекол изменяется от 5080 до 6840 МПа. Увеличение содержания оксида хрома с 1 до 5 % и оксида меди с 1 до 8 % приводит к снижению микротвердости с 6550 до 5080 и с 6840 до 6420 МПа соответственно. В глазурных стек-

лах, содержащих оксиды марганца и кобальта, наоборот, рост их количества с 1 до 8 % для Mn_2O_3 и с 1 до 6 % для CoO вызывает увеличение микротвердости с 6390 до 6800 и с 6250 до 6480 МПа соответственно.

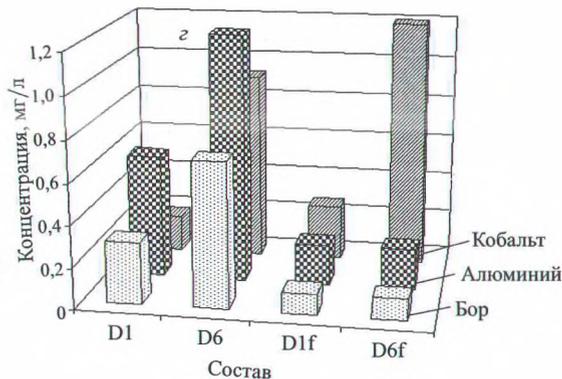
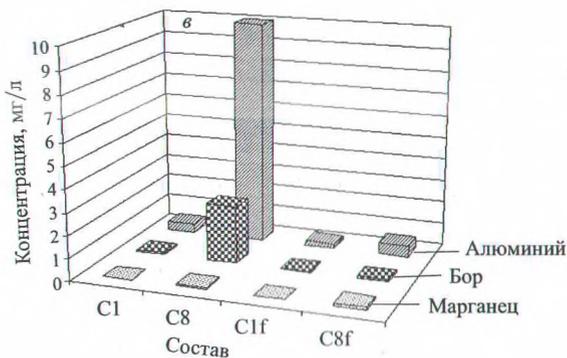
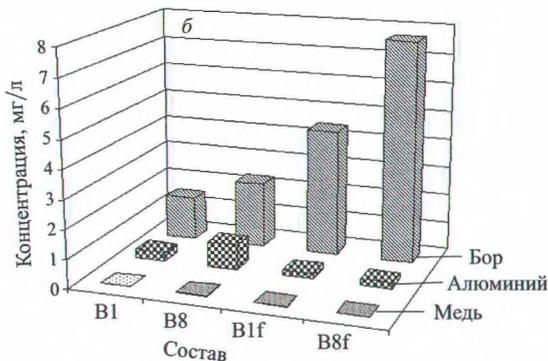
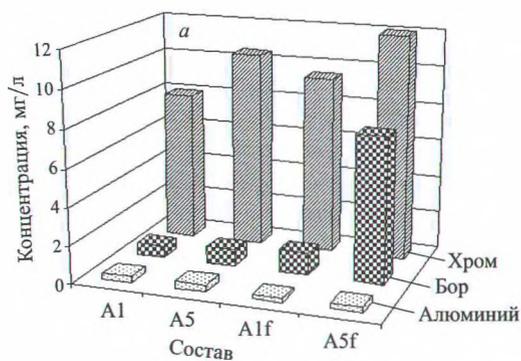
Экспериментальные значения ТКЛР, полученные на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы “Netzsch” в интервале температур 20–400 °С, для исследованных глазурных стекол составляют $(52,3... 74,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Увеличение содержания оксида хрома с 1 до 5 % и оксида меди с 1 до 8 % приводит к повышению ТКЛР с $61,3 \cdot 10^{-7}$ до $74,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и с $57,3 \cdot 10^{-7}$ до $61,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ соответственно. Оксид марганца, введенный в количестве 1 и 8 %, и оксид кобальта в количестве 1 и 6 % способствуют снижению ТКЛР с $59,17 \cdot 10^{-7}$ до $52,3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и с $62,0 \cdot 10^{-7}$ до $60,4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ соответственно.

Как известно, ТКЛР и микротвердость зависят главным образом от прочности связей между элементами структуры, силой их взаимодействия, плотностью упаковки. Ослабление структуры стекол приводит к росту ТКЛР. Для составов, содержащих оксиды меди и хрома, уменьшение микротвердости и увеличение ТКЛР обусловлено снижением связности структуры стекол.

Что касается марганца и кобальта, то, вероятно, в исследуемых стеклах они могут быть представлены в виде ионов Mn^{2+} , Mn^{4+} , Co^{2+} , Co^{4+} , а их соотношение зависит от условий синтеза. Исходя из этих соображений можно заключить, что большая часть марганца и кобальта находится в четырехкоординированном состоянии, в результате чего происходит встраивание их в структурную сетку стекла и, как следствие, уменьшение ТКЛР и увеличение микротвердости.

Количество вредных веществ, выделяющихся из глазурных покрытий, определяли путем анализа вытяжек. Образцы глазурованной керамической посуды заполнялись 4%-ным раствором уксусной кислоты, имитирующим кислые пищевые продукты. Экспозиция при исследовании составляла 24 ч \pm 10 мин. Установлено, что вытяжки из стекловидных покрытий по органолептическим показателям удовлетворяли гигиеническим требованиям. Все они были бесцветны и прозрачны. Внешний вид покрытий не изменился. В таблице приведены значения миграции вредных веществ, выделившихся в уксуснокислые вытяжки.

Анализируя количества ионов бора, выделившихся из хромсодержащих глазурных покрытий в 4%-ный раствор уксусной кислоты (см. рисунок а), можно отметить, что с увеличением содержания оксида хрома концентрация ионов бора увеличивается и составляет 0,6 и 0,9 мг/л для составов, полученных на основе цветных фритт (А1, А5); 1,2 и 7,7 мг/л — для составов, в которые оксид хрома вводили в прозрачную фритту (А1f, А5f). Что касается миграции ионов алюминия, то она также возрастает с ведением красящего оксида, причем у составов А1 и А5 миграция ионов алюминия больше в 1,5 раза по сравнению с составами, в которые Cr_2O_3 вводили во фритту.



Миграция вредных веществ из хромсодержащих (а), медьсодержащих (б), марганецсодержащих (в) и кобальтсодержащих (г) глазурных покрытий

Концентрация ионов хрома, выделившихся из указанных составов, равна 9,5 и 12,0 мг/л для составов А1f, А5f; 8,0 и 10,5 мг/л для составов А1, А5, что превышает допустимые количества миграции в среднем в 100 раз. Такой повышенный уровень миграции объясняется, очевидно, тем, что оксид хрома является поверхностно-активным веществом [4], не встраивается в структурную сетку стекла, а заполняет лишь в нем свободные полости, легко при этом вымываясь. По данным С. Г. Ковчура [5], хром не образует никаких соединений с кремнеземом и практически не смешивается с ним в расплаве. Растворимость его в силикатных стеклах, как правило, незначительная.

На медьсодержащих глазурных покрытиях появляется иризирующая пленка, которая рассматривается учеными как первая стадия кристаллизации [6]. Вероятно, поэтому в медьсодержащих глазурных покрыти-

ях наблюдается незначительная миграция ионов меди, составляющая 0,01 – 0,03 мг/л (см. рисунок б).

Анализируя миграцию ионов бора, выделившихся в 4%-ный раствор уксусной кислоты, можно отметить, что с повышением содержания оксида меди с 1 до 8 % миграция ионов бора также увеличивается. Причем из покрытий на основе окрашенных фритт (В1f и В8f) миграция B^{3+} в 3 раза больше по сравнению с составами (В1, В8), полученными на основе прозрачной фритты. Что же касается миграции ионов алюминия, то для составов В1f и В8f она остается практически постоянной — 0,2 мг/л и возрастает в 4,5 раза для состава В8.

Глазурные покрытия, содержащие оксид марганца, покрываются радужной пленкой, образование которой идет, очевидно, за счет внедрения кислорода в поверхность глазурного стекла при термообработке [6]. В результате этого на поверхности появляется пленка не-

Концентрация вредных веществ в уксуснокислых вытяжках, мг/л

Определяемый ион	красящий оксид вводили в шихту								красящий оксид вводили в прозрачную фритту							
	А1	А5	В1	В8	С1	С8	Д1	Д6	А1f	А5f	В1f	В8f	С1f	С8f	Д1f	Д6f
Бор	0,6	0,9	1,5	2,3	0,1	2,6	0,3	0,7	1,2	7,7	4,4	7,7	0,05	0,1	0,1	0,1
Алюминий	0,3	0,4	0,3	0,9	0,4	10,0	0,6	1,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,5	0,2	0,2
Хром	8,0	10,5	—	—	—	—	—	—	9,5	12,0	—	—	—	—	—	—
Медь	—	—	0,02	0,03	—	—	—	—	—	—	0,01	0,03	—	—	—	—
Марганец	—	—	—	—	0,001	0,09	—	—	—	—	—	—	0,001	0,12	—	—
Кобальт	—	—	—	—	—	—	0,18	0,92	—	—	—	—	—	—	0,27	1,20

стехиометрического состава. Этот, вероятно, и объясняет незначительную миграцию ионов марганца в уксуснокислые вытяжки. Для марганецсодержащих составов также наблюдается тенденция к возрастанию миграции ионов бора и алюминия с увеличением содержания Mn_2O_3 (см. рисунок 6).

Особенно ярко это проявляется у составов, в которые данный оксид вводили непосредственно в шихту. Так, повышение содержания оксида марганца с 1 до 8 % приводит к возрастанию миграции ионов бора и алюминия в среднем в 25 раз. Для составов, в которые Mn_2O_3 вводили во фритту (C1f и C8f), миграция ионов бора и алюминия с введением красящего оксида увеличивается в среднем в 2 раза и составляет 0,05 и 0,1 мг/л, алюминия — 0,2 и 0,5 мг/л соответственно. Вероятно, оксид марганца, введенный во фритту, в основном находится в четырехкоординированном состоянии, что позволяет ему встраиваться в алюмосиликатный каркас стекла, способствуя тем самым увеличению степени полимеризации, а следовательно, и снижению миграции.

Анализируя количества бора и алюминия, выделившиеся из кобальтсодержащих глазурных покрытий (см. рисунок 2), можно отметить, что с увеличением содержания оксида кобальта с 1 до 6 % миграция ионов бора и алюминия возрастает в среднем в 2–2,5 раза для составов, полученных на основе окрашенных фритт (D1, D6). Миграция указанных веществ для покрытий на основе прозрачных фритт (D1f, D6f) остается практически постоянной и составляет 0,1 мг/л (бор) и 0,2 мг/л (алюминий). Концентрация кобальта, выделившегося из составов, превышает допустимые количества в 2–12 раз и составляет 0,27 и 1,2 мг/л для составов D1f, D6f; 0,18 и 0,92 мг/л — для составов D1 и D6 соответственно.

Полученные данные позволяют предположить, что во всех составах увеличение содержания красящих оксидов приводит к разупорядочению алюмосиликатного каркаса и более легкому вымыванию из него ионов бора и алюминия.

ИК-спектры получены на спектрофотометре “Nexus” компании “Nicolet” (США). Образцы готовили методом прессования смеси порошкообразного KBr и исследуемого вещества (300 : 1).

На спектрах исходных стекол прослеживается наличие полос поглощения в областях 1400, 1066–1093, 800, 700 и 465 cm^{-1} . Основная полоса поглощения наблюдается при 1066–1093 cm^{-1} , что позволяет предположить наличие областей с практически ненарушенными связями Si–O–Si. Некоторое смещение максимума основной полосы в низкочастотную область на спектрах стекол может быть результатом изоморфного замещения части ионов кремния в кремнекислородных тетраэдрах ионами алюминия. Колебаниям атомов в связях Si–O–Si отвечают также полосы поглощения при 680–720 и 400–500 cm^{-1} . Полоса поглощения в области 800 cm^{-1} указывает [7] на возможность существования в каркасе стекла шестерных колец из тетраэдров $[SiO_4]$. Полосы поглощения с максимумами при 720, 790 и 810 cm^{-1} могут быть вы-

званы расщеплением трижды вырожденных колебаний атомов в группах $[AlO_4]$.

На ИК-спектрах хромсодержащих глазурных стекол с увеличением количества оксида хрома с 1 до 5 % появляются полосы поглощения при 577–630 cm^{-1} . Это позволяет предположить, что оксид хрома участвует в разрыве силикатной сетки с образованием связей типа Si–O⁻. Вероятно, поэтому миграция ионов бора, алюминия и хрома в данном составе с увеличением количества оксида хрома повышается.

ИК-спектры марганец- и медьсодержащих стекол практически не зависят от количества Mn_2O_3 и CuO, с ростом содержания оксидов марганца и меди наблюдается лишь уширение линии спектра, что говорит об увеличении степени разупорядоченности структуры этих стекол по сравнению с матрицей.

Зависимость ИК-спектров глазурных стекол от концентрации CoO позволяет оценить изменение их структуры с увеличением количества вводимого CoO, хотя с определенной степенью осторожности. При значительном содержании CoO, составляющем 1 %, ИК-спектр практически совпадает со спектром исходной матрицы, что указывает на сходство их структуры. Введение 6 % CoO в шихту (состав D6) приводит, вероятно, к появлению довольно протяженных кобальто-кислородных образований кластерного типа, которые в меньшей степени влияют на боратную сетку [8]. Эти кластерные структуры связывают кислород оксида натрия, препятствуя образованию четырехкоординированного бора, и формируют комплексы типа $Na^+[CoO_{4/2}]^-$. Чем больше в состав стекла вводится оксида кобальта, тем больше бора находится в трехкоординированном состоянии, в результате чего он легче вымывается в уксуснокислые вытяжки. Что касается алюминия, то, очевидно, нехватка кислорода затрудняет переход его в четырехкоординированное состояние. Вероятно, это и объясняет увеличение миграции ионов алюминия при повышении количества оксида кобальта от 1 до 6 %.

Спектр стекла D6f отличается от спектра стекла D6. Возрастает интенсивность полосы при 1400 cm^{-1} (колебания связей B–O⁻ в группировках с трехкоординированным бором), практически исчезает плечо при 1280 cm^{-1} (валентные колебания мостиковых связей $B^{3+}-O-B^{3+}$), сужается полоса с центром при 1080 cm^{-1} (отвечающая структурным группировкам $[SiO_4]$) и несколько растет по интенсивности полоса с центром при 700 cm^{-1} . Появляются линии 614 cm^{-1} (колебания продукта разрыва силикатной сетки) и 780 cm^{-1} , которая соответствует комбинациям шестичленных боратных колец. Образование данных структур можно объяснить, по-видимому, внедрением в боратную сетку оксида кобальта. Это, вероятно, и приводит к снижению миграции ионов бора.

Согласно литературным данным [8], кобальтсодержащие боросиликатные стекла характеризуются наличием на ИК-спектрах полосы поглощения связей Co–O в области 450–650 cm^{-1} . В спектрах исследованных нами кобальтсодержащих глазурных стекол не удалось обнаружить каких-либо полос, которые мож-

но было бы однозначно приписать указанным связям. Вероятно, они попадают в спектральные области, где проявляются интенсивные полосы, обусловленные колебаниями кремне- и борокислородных групп ($400 - 550$ и $650 - 750 \text{ см}^{-1}$), и не различаются на их фоне. Об изменениях структуры стекол под влиянием CoO можно судить только косвенно по изменениям в положении и интенсивности полос основных структурных групп.

Таким образом, получены данные о миграции вредных веществ из цветных глазурных покрытий в модельную среду, имитирующую пищевые продукты. Установлено, что цветные глазурные покрытия, полученные при введении Cr_2O_3 , CuO , CoO и Mn_2O_3 в исследуемом интервале их содержания, характеризуются повышенной миграцией ионов бора и алюминия по сравнению с прозрачной основой. С увеличением содержания в цветных глазурных покрытиях оксидов-красителей количество выделившихся вредных веществ, нормируемых санитарными нормами, возрастает. Наблюдается тенденция к уменьшению миграции вредных веществ из составов при введении красящих оксидов в шихту. В больших количествах выделяются из глазурных покрытий в модельные среды ионы хрома, концентрация которых превышает допустимые количества миграции в 80 – 120 раз. Только в составах, содержащих 1 % оксидов меди и марганца (B1 , C1 ,

C1f), миграция вредных веществ в уксуснокислые вытяжки не превышает предельно допустимых концентраций, что позволяет использовать их в качестве глазурных покрытий для изделий, контактирующих с пищевыми продуктами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Позняковский В. М.* Гигиенические основы питания, безопасность и экспертиза продовольственных товаров: Учебник. 2-е изд., испр. и доп. — Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 1999. — 448 с.
2. *Трахтенберг И. М., Колесников В. С., Луковенко В. П.* Тяжелые металлы во внешней среде: Современ. гигиен. и токсикол. аспекты. — Минск: Наука і тэхніка, 1994. — 285 с.
3. *Битель И. С., Левицкий И. А., Заяц Н. И.* Прозрачные стекловидные покрытия с пониженной миграцией ионов бора и алюминия в уксуснокислые вытяжки // Стекло и керамика. — 2006. — № 7. — С. 20 – 24.
4. *Аппен А. А.* Химия стекла. — Л.: Химия, 1974. — 352 с.
5. *Ковчур С. Г.* Окрашивание стекла переходными и редкоземельными элементами. — М.: Изд-во Университетское, 1993. — 231 с.
6. *Саруханишвили А. В.* Многомарганцевые боратные и силикатные стекла. — Тбилиси: Изд-во Тбилисс. ун-та, 1989. — 160 с.
7. *Плюснина И. И.* Инфракрасные спектры силикатов. — М.: Изд-во МГУ, 1976. — 192 с.
8. Локальное окружение атомов кобальта в боросиликатных стеклах / *С. В. Стефановский, А. И. Сазонов, А. Ю. Кузьмин, Ю. Я. Пуранс* // Физика и химия стекла. — 1991. — Т. 17. — № 5. — С. 744 – 749.



ЭКСПОЦЕНТР
МЕЖДУНАРОДНЫЕ ВЫСТАВКИ И ЯРМАРКИ

ПРИГЛАШАЕТ НА ВЫСТАВКИ

19 – 21 сентября

CARDEX α IT SECURITY

4-я международная выставка и конференция “Интеллектуальные карты и системы безопасности информационных технологий”

26 – 28 сентября

InfoSECURITY

4-я международная специализированная выставка

STORAGE EXPO

3-я международная специализированная выставка по системам хранения данных

DOCUMATION

2-я международная специализированная выставка-конференция по электронному документообороту

ПТА

7-я международная специализированная выставка по промышленной автоматизации и встраиваемым системам

Адрес: **123100, Москва, Краснопресненская набережная, 14**

Телефон: **(095) 255-37-99**