

## ТЕСТВАНЕ НА МЕТАЛНИ ПРИБОРИ ЗА ХРАНЕНЕ ОТНОСНО МИГРАЦИЯТА НА Al, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb И Cd В МОДЕЛНИ РАЗТВОРИ

*Какалова М., Г. Бекяров*  
*РЦНПО – Пловдив, бул. „Васил Априлов“ № 154*

### ABSTRACT

This study is focused on one of the potential sources for contamination of food – the metal cutlery and kitchen utensils. There are analyzed metal forks, spoons, knives and mortars made of aluminium and bronze alloys.

There is developed a method for examination of metal utensils for Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cd, Pb and Al migration in simulant acids solutions. Concentrations of the elements are determined via ICP-OES SPECTROFLAME, Germany.

Analyzed cutleries show insignificant migration except of elements Cr and Fe – for spoons and forks migration of Fe is in interval 0.02 – 0.12 mg/l and migration from the knives is 125 mg/l for Fe and 13.6 mg/l for Cr.

The tests with the mortars ascertain the fact that migration of Pb in 4% aqueous solution of acetic acid is in range of 83 – 148 mg/l.

*Keywords: metal migration, contamination of food, ICP-OES*

### ВЪВЕДЕНИЕ

Въпросът за замърсяването на околната среда, както и замърсяването на хранителните продукти е един от най-дискутираните и обсъждани в съвременната наука.

В настоящия момент, когато глобалното замърсяване е реален факт, страните от цял свят в една или друга степен са ангажирани в решаване на този проблем. Във връзка с това през 1992 г. ФАО предлага програма за създаване на балансирано селскостопанско производство, като се предполага, че първия резултат е безопасното хранене. За реализиране на тази цел се счита, че е необходимо производството на екологично чисти, “био”-продукти, осигуряващи храна с добро качество. Но замърсяването на селскостопанските продукти освен чрез почва, вода, въздух, наторяване би могло да настъпи и в следствие на технологичните процеси на преработка, опаковка, съхранение и

др. (1). Своя принос за замърсяване с тежки метали дават и съдовете, използвани за тяхната термична подготовка и съхранение. Нормативният документ за хигиенните изисквания към материалите и предметите, различни от пластмаси, предназначени за контакт с храни е наредба № 24/17.05.2001 г. Според тази наредба обект на контрол са само съдове от керамика, стъклокерамика и стъкло, следователно на контрол не подлежат металните съдове (2). Освен това се контролира само миграцията на елементите олово и кадмий, а съдържанието на Al, Cr, Fe, Ni, Cu и Zn не се контролира, въпреки че в домакинството се използват много съдове, произведени от сплави на тези елементи.

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

Настоящото изследване има за цел да изостри внимание върху един ежедневно съпътстващ съвременното домакинство, потенциален източник на замърсяване на храните, а именно металните домакински хавани и комплекти прибори за хранене. Както и да се създаде методика за тяхното тестване. В стремежа да се консумират храни произведени по “стара бабина рецепта” в съвременното домакинство се налага и използването на старото “бабино хаванче”, след което произведения екопродукт се оказва замърсен. За изпълнение на поставената цел в настоящата работа е решена следната задача:

- ✓ Проследяване миграцията на Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cd, Pb и Al от метални домакински хавани и прибори за хранене към моделни разтвори и храни.

## **МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ**

Три произволно избрани метални домакински хавана, два от които са произведени от бронзова сплав и един от алуминиева, както и по десет броя домакински вилици, лъжици и ножове са използвани за целите на настоящата работа.

Трите хавана са тествани, както с моделни разтвори, така и при реален режим на експлоатация – смилане на 1 g черен пипер. След хомогенизирането пробите от пипер са минерализирани киселинно с 65% HNO<sub>3</sub>. Разработена е и проба от черен пипер, предварително стрит през филтърна хартия, с цел определяне концентрацията на изследваните елементи в него.

Тестът за миграция на елементите Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cd, Pb и Al от изследваните хавани е осъществен и чрез напълването им с два вида моделни разтвори: 50 ml 4% (v/v) воден разтвор на оцетна киселина и бидестилирана вода за период от 4 часа при 25±2<sup>0</sup> C.

Според действащата в момента наредба № 1 от 07.01.2002 г. за материалите и предметите от пластмаси предназначени за контакт с храни, когато материалът или предметът е предназначен за повторен контакт с храни, анализът за миграция трябва да бъде проведен трикратно върху една и съща

проба от материала или предмета, като при всяко изследване се взима нова порция моделен разтвор, а резултатът за миграцията се получава от третото изпитване (3).

Вземайки под внимание тази наредба и поради липса на друга такава, уреждаща изискванията за материали и предмети от метал и метални сплави, предназначени за контакт с храни, в настоящата работа проведехме трикратен тест за миграция на домакински набор от по десет броя вилници, лъжици и ножове чрез последователно заливане с 1 литър моделен разтвор на оцетна киселина (4% v/v воден разтвор на оцетна киселина – ч.а.) за период от 24 часа при  $25 \pm 2^{\circ}$  C.

За определяне концентрациите на изследваните елементи е използван Атомно-емисионен спектрометър с индуктивно свързана плазма (ICP-OES) SPECTROFLAME – Germany при следните апаратурни параметри:

- Пулверизатор тип Mainhard TR 30 A3
- Дебит на пробата 1.2 ml/min
- Coolant gas 14 l/min Ar
- Auxiliary gas 0.5 l/min Ar
- Nebulizer gas 1.4 l/min Ar
- Energy 1200 W

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

**Таблица 1.** Дължини на вълните  $\lambda$  (nm) на елементите

Елем.	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Ni	Cd	Pb	Al
$\lambda$	283.563	257.610	259.940	324.754	213.856	352.454	228.802	220.340	167.080

За калибриране използвахме мултиелементен стандартен разтвор V на фирма Merck – Germany с концентрации:

- ✓ Al, Pb – 20 mg/l
- ✓ Ni – 5 mg/l
- ✓ Cr, Cd, Cu, Fe, Zn – 2 mg/l
- ✓ Mn – 1 mg/l

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИИ

Концентрациите на изследваните елементи в черния пипер и тяхното нарастване след счукване в избраните за тестване хавани са представени в таблица 2. При елемента Ni не се наблюдават статистически значими разлики в съдържанието му в черния пипер и след неговото счукване в трите вида хавани. Концентрациите на Cd и в четирите минерализата са под границата на откриване. Високи са концентрациите на Pb, което преминава в черния пипер след счукването му в двата бронзови хавана.

**Таблица 2.** Концентрации на изследваните елементи в mg/kg в проби от черен пипер – CP0, черен пипер счукан в бронзови хавани – CPG и CPM и черен пипер счукан в алуминиев хаван – CPB

	CP0	CPG	CPM	CPB
Cr	0.53	0.62	0.46	1.08
Mn	147	149	148	160
Fe	21.6	33.5	28.2	110
Ni	3.36	3.43	3.37	3.36
Cu	9.29	33.7	51.3	9.81
Zn	4.41	14.5	14.1	8.86
Pb	< 0.10	1.60	1.85	< 0.10
Al	85.1	84.7	85.6	116

Независимо от факта, че предназначението на хаваните е за смилане и счукване, тяхното тестване извършихме с моделни разтвори на оцетна киселина и бидестилирана вода (виж фиг.1). В таблица 3 са посочени концентрациите на елементите Fe, Cu, Zn, Cd, Pb и Al в моделния разтвор на киселина (mg/l) и мигриралите от единица площ елементи от трите хавана ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) след престой от 4 часа при  $25\pm 2^\circ\text{C}$ . Най-голяма миграция имаме за елемента олово при бронзовите хавани.

Между резултатите показани в таблици 2 и 3 няма корелация, но тези за черният пипер по отношение на Pb надвишават с един порядък ПДК

**Таблица 3.** Концентрации на елементите Fe, Cu, Zn, Cd, Pb и Al, мигрирали, при еднократно (за алуминиев В) и двукратно (за бронзови хавани G и M) анализирани с моделен разтвор на оцетна киселина.

Проба	Елемент											
	Fe		Cu		Zn		Cd		Pb		Al	
	mg/l	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	mg/l	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	mg/l	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	mg/l	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	mg/l	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	mg/l	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
G1	9.22	7.68	9.74	8.12	5.87	4.89	0.02	0.016	94.7	78.9	0.02	0.016
G2	5.66	4.72	46.7	38.9	13.5	11.3	0.01	0.008	82.8	69.0	0.02	0.016
M1	0.47	0.35	17.1	12.8	16.9	12.6	0.023	0.017	148.2	110.6	0.02	0.014
M2	0.30	0.22	33.1	24.7	13.0	9.70	0.01	0.007	108.1	80.7	0.02	0.014
B	0.064	0.05	0.19	0.15	0.20	0.16	<0.001	-	<0.02	-	1.66	1.32

Резултатите за елементите Cr и Fe в mg/l, получени при трикратното тестване на домакинските прибори с моделен разтвор са представени на таблица 4. За останалите елементи и в трите случая резултатите не са статистически различни от съответните граници на определяне. За всички изследвани прибори /вилаци, лъжици и ножове/ най-голяма е миграцията на Fe, следвана от тази на Cr при ножовете. Вероятно ножовете за рязане са хромирани за разлика от другите прибори.

**Таблица 4.** Концентрации на елементите Cr и Fe в mg/l, определени в три последователни оцетни извлеци от домакински прибори.

Елемент	Ножове			Вилици			Лъжици		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Cr	13.6	0.03	0.01	0	0	0	0	0	0
Fe	125	0.66	0.12	0.12	0.04	0.02	0.10	0.10	0.09

Липсата на нормативна база не ни позволява да твърдим, че изследваните домакински ножове са безопасни за човешкото здраве.

### ИЗВОДИ

1. Определена е миграцията на елементите Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cd, Pb и Al в домакински прибори за хранене и кухненски метални хавани.
2. Миграцията на олово от бронзови метални хавани към черен пипер, счукан в тях превишава ПДК с един порядък.
3. За тестване на хавани е приложена методика с моделни разтвори, с която установихме, че миграцията на олово в 4% v/v воден разтвор на оцетна киселина е много по-голяма от тази към черния питер.
4. При изследваните прибори за хранене миграцията на определяните елементи е незначителна с изключение на Cr и Fe при домакинските ножове.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Reilly C. 1991. Metal contamination of food. Elsevier Applied Science. London
2. ДВ. бр.56/2001, Наредба № 24/17.05.2001 за хигиенните изисквания към материалите и предметите различни от пластмаси, предназначени за контакт с храни.
3. ДВ. бр.13/2002, Наредба №1/07.01.2002 за материалите и предметите от пластмаси, предназначени за контакт с храни.

