

Л.Р. Бабчук

Харчовий керамічний посуд як джерело кадмієвої інтоксикації людського організму

ДВНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет», вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, e-mail: telure@ukr.net

Важкий метал кадмій віднесений Всесвітньою організацією охорони здоров'я до найбільш небезпечних речовин для здоров'я людини. Одним з основних шляхів надходження кадмію в людський організм є потрапляння через кишково-шлунковий тракт під час прийому їжі.

Метою роботи є дослідження харчового керамічного посуду як об'єкта, що може стати джерелом надходження кадмію в людський організм. Під час досліджень розглянуто різні види харчових керамічних виробів, що можуть містити пігменти на основі сполук кадмію.

В результаті проведених досліджень визначено елементи харчового керамічного посуду, які можуть бути джерелом надходження в організм людини токсичного металу кадмію. Встановлено, що кадмій сульфід може бути складовою частиною підполивної чи надполивної керамічної фарби, поливи, керамічної маси та люстру.

Виявлено, що найінтенсивніше вивільнення кадмію з поверхні керамічного виробу відбувається з надполивної фарби та керамічної маси, що й несе найбільшу небезпеку щодо забруднення цим важким металом людського організму. Процес отруєння людського організму сполуками кадмію може тривати роками, кадмій має властивість накопичуватися в організмі протягом тривалого часу. Тому використання зовні красивого, але шкідливого по хімічному складу, кольорового керамічного посуду небезпечно для здоров'я людини.

Ключові слова: керамічний посуд, важкий метал кадмій, кадмій сульфід, керамічні фарби, полива, люстр.

Стаття поступила до редакції 07.05.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Вступ

Несприятлива екологічна ситуація в останні десятиліття є причиною значного токсично-хімічного навантаження на біосферу, що призводить до виникнення нових форм патології людини.

Особливе місце серед токсикантів посідають важкі метали. Найбільш небезпечними серед яких є свинець та кадмій. Харчовий керамічний посуд може стати джерелом надходження кадмію в людський організм.

Важкий метал кадмій віднесений Всесвітньою організацією охорони здоров'я до речовин найбільш небезпечних для здоров'я людини [1].

Кадмій знижує активність ряду ферментів, уражає печінку, нирки, підшлункову залозу та акумулюється в цих органах. Органами-мішенями при інтоксикації кадмієм є нирки, кістковий мозок, печінка, частково селезінка та інші органи. При хронічній інтоксикації кадмієм відбувається

ураження нирок (некроз епітеліальних клітин, уповільнення фільтрації у ниркових каналах, зниження реабсорбції, наявність кадмію у сечі, підвищена екскреція з сечею бета-2-мікроглобуліну, білково-зв'язаного ретинолу). У ряді випадків вплив кадмію проявляється суттєвим збільшенням кількості хворих із протеїнурією. Порушення процесів реабсорбції призводить до ураження кісткової системи (підвищена ламкість кісток, множинні переломи кінцівок).

За середнім вмістом в організмі людини кадмій зараховують до мікроелементів. Цей хімічний елемент практично відсутній в організмі новонароджених, а з віком акумулюється людським тілом та може перевищувати допустиму норму. Дослідження, що проводилися останніми роками, виявили непоодинокі факти наявності в організмі дітей перевищення біологічно допустимих рівнів ряду токсичних металів, серед яких значне місце займає накопичення кадмію [2, 3].

Солі важкого металу кадмію мають

несприятливий вплив на імунітет. Кадмій має канцерогенні властивості та збільшує ризик розвитку атеросклерозу та гіпертензії. Хронічне отруєння кадмієм руйнує печінку, спричиняє сильні болі в спині і ногах, призводить до ламкості кісток, викликає порушення роботи нирок і веде до смерті.

В результаті проведення досліджень встановлено три основних шляхи надходження кадмію в організм людини: повітря, вода, харчові продукти [4, 5].

Одним з основних шляхів надходження кадмію в людський організм є потрапляння через кишково-шлунковий тракт під час прийому їжі. Сполуки кадмію часто потрапляють в харчові продукти через атмосферу та ґрунт. Проте, дані небезпечні сполуки можуть потрапити в їжу і під час їх переміщення з сільськогосподарських та харчових підприємств до кінцевого споживача та в процесі приготування чи споживання їжі людиною [6, 7].

I. Головна частина

Метою даної роботи є дослідження харчового керамічного посуду, як об'єкта, який може стати джерелом надходження важкого металу кадмію в організм людини. Основним завданням дослідження є визначення елементів керамічних виробів, які використовуються як посуд для прийому їжі чи її зберігання і в складі яких можуть бути сполуки токсичного металу кадмію.

Використання неорганічних пігментів – сполук металів для виготовлення та художнього оформлення керамічних виробів відомо з давніх часів. Було розглянуто різні види харчових керамічних виробів, які є предметами щоденного використання багатьох людей і можуть містити пігменти на основі сполук кадмію.

На ринку України представлено харчовий кольоровий керамічний посуд різних видів. Через потяг до естетики людина інтуїтивно хоче вибрати керамічний виріб яскравого кольору або з красивим малюнком. Не завжди дуже красивий зовні чи яскравий керамічний посуд є безпечним до використання і сумісним з харчовими продуктами.

Сульфід кадмію і селенід кадмію застосовуються як відповідно жовтий і червоний барвники у виробництві керамічних фарб. Керамічні фарби – це мінеральні пігменти, тобто фарби на основі мінеральних барвників – зафарбованих оксидів чи солей металів. Колір керамічних пігментів утворюється завдяки сполукам хімічних елементів внаслідок поглинання світла за рахунок d-d-переходів електронів або ж за рахунок перенесення заряду.

Щоб отримати яскраві відтінки жовтого кольору, як компонент керамічних фарб, використовують забарвлені солі кадмій сульфід. Для одержання на керамічному посуді покриття чи малюнків у барвистих відтінках червоного – від жовтогарячого до вишнево-червоного може використовуватись добавка селену до сульфід кадмію (таблиця 1).

Таблиця 1

Кольори кадмієвих пігментів та температури їх використання

Колір пігменту	Хімічно-елементний склад пігменту	Температура використання пігменту
жовтий	Cd-S-Zn	850°C
помаранчевий	Cd-S-Se-Zn	850°C
вишнево-червоний	Cd-S-Se	850°C
яскраво-червоний	Cd-S-Se-Al	850°C
інтенсивно-червоний	Cd-S-Se	850°C
темно-червоний	Cd-S-Se-Zr-Si	1000°C

Керамічні фарби на основі самого сульфід кадмію чи з добавкою селену використовують для розмальовування керамічних виробів, виготовлення поливи керамічних виробів. Для кращого приплавлення сульфід кадмію до поливи або до основного керамічного матеріалу його змішують з сортами спеціального легкоплавкого скла (флюсами) або з відповідною поливою, польовим шпатом, каоліном.

За характером застосування керамічні фарби підрозділяються на надполивні і 355підполивні. Надполивні фарби наносяться на випалений керамічний виріб, попередньо политий поливою, з наступним закріпленням їх на цьому виробі декоративним випалом. Підполивні керамічні фарби наносяться на неполиваний керамічний виріб, який після висихання покривають поливою і випалюють.

Надполивні фарби являють собою дрібнодисперсну суміш пігментів з флюсами. Флюси - суміш безбарвних мінеральних оксидів та солей кременію, натрію, калію, бору. Флюсами для надполивних фарб служать спеціальні легкоплавкі скла. Призначення флюсів зводиться до закріплення керамічних фарб на глазурованій поверхні виробу, а також для надання їм відповідного блиску.

Змішування флюсів з пігментами дозволяє отримувати при нагріванні кольорові розплави, практично аналоги кольорового скла якщо вони прозорі або смальти якщо вони непрозорі. Звичайні керамічні фарби виходять шляхом помелу в кульових млинах охолодженого спеціальним чином розплаву мінеральних компонентів - фрити. Дисперсність помелу (середня величина часточок фарби) становить 4 – 8 мкм, що дозволяє застосовувати керамічні фарби для всіх використовуваних сьогодні методів нанесення.

Сучасне різноманіття харчового декорованого керамічного посуду може бути досягнуте з допомогою трафаретного друку, де керамічна фарба

використовується чи у вигляді сухої порошкової форми чи у вигляді пасти. Такі ж форми керамічної фарби дозволяють друкувати деколі, здійснювати напилення, відведення, робити штампи та використовувати їх для ручного розпису.

Надполивні фарби в порівнянні з підполивними відрізняються меншим блиском і стираються при довгій службі. В процесі використання керамічного виробу, розфарбованого керамічною фарбою на основі сполук кадмію, важкий метал кадмій легко і систематично переходить у людський організм. Підполивні фарби, які не піддаються безпосередній дії атмосферних і інших агентів (будучи захищеними шаром поливи), є порівняльно довговічними. Та в процесі експлуатації при появі уже мікротріщин у поливі вивільнення кадмію відбуватиметься легко і постійно.

Характер нанесення фарб (надполивні, підполивні, міжполивні) залежить від співвідношення пігмент-флюс. У високотемпературній області надполивного декорування в фарбах більше пігменту, а отже і сполук кадмію і менше флюсу (зразкове співвідношення - близько 80% пігменту і близько 20% флюсу). Таке декорування несе найбільшу частку кадмію. Для міжполивних, надполивних фарб це співвідношення послідовно змінюється таким чином, що частка пігменту зменшується. Фарби для тонкостінного посуду, навпаки, містять близько 80% флюсу і близько 20% пігменту. Відповідно, чим більше пігменту і менше флюсу, тим вища температура випалу фарби і її покривна здатність. Пігменти однієї області застосування можуть змішуватися один з одним. Кількість пігменту, що вводиться у флюси, поливи, керамічні маси і т.п. залежить від виду керамічного виробу і художнього задуму виробника.

Для зручності декорування керамічні фарби об'єднані в колекції. Використання колекцій фарб дозволяє обпалювати багатобарвний виріб в один випал. Для отримання проміжних відтінків керамічні фарби змішують. Змішуваність використовується часто, але вона не універсальна. З точки зору змішуваності керамічні фарби діляться на дві групи: кадмієві (червоні, помаранчеві, теплі жовті тони) і безкадмієві (всі інші кольори). В середині кожної з груп фарби змішуються універсально, тобто в будь-яких співвідношеннях. Змішування кадмієвих фарб з безкадмієвими можливо тільки обмежено, але можливо і застосовується. Це обумовлено тим, що кадмієві фарби менш вогнестійкі. Змішування фарб між групами ще більше знижує вогнестійкість суміші. Тому конкретні співвідношення при змішуванні залежать від температури випалу. Змішування кадмієвих фарб з безкадмієвими в рівних частках, як правило, веде до утворення брудно-сірого відтінку, але в інших пропорціях дає велику гаму кольорів від усіх відтінків зеленого до яскравих відтінків фіолетового.

Було досліджено, що нешкідливою може бути керамічна фарба наступних кольорів: кремового, білого, сіро-блакитного, чорного і синього. Всі інші кольори, особливо яскраві, можуть містити сполуки

кадмію [8].

Використання кадмієвих фарб і / або їх сумішей можливо тільки при щільному накладанні. Історично вважалося, що внаслідок зниженою вогнестійкості використання кадмієвих фарб в високотемпературній (понад 950°C) області неможливо (таблиця 1). Однак, з появою близько 50 років тому так званих «включених» пігментів ця проблема була вирішена. «Включеним» називається фарбувальний пігмент, укладений в прозору оболонку з оксиду цирконію. Це дозволило використовувати кадмієві пігменти при температурах до 1350°C в міжполивній і підполивній областях декорування, а також при фарбуванні керамічних мас. Таким чином у багатьох виробників керамічної продукції з'явилося більше можливостей створювати нові колекції і активно застосовувати кадмієві керамічні фарби.

Крім яскравого декору, кольорової поливи, харчовий керамічний виріб може бути оздоблений люстром. Люстрами називають розчини металів або їх сполук в ефірних оліях. Нанесений на поливану поверхню керамічних виробів люстр утворює тонку плівку з характерним металічним блиском і перламутровим відтінком. Металічний відблиск люстра є результатом дифузії найдрібніших частинок металу в поверхневий шар розм'якшеної поливи. Різниця коефіцієнтів заломлення світла і поверхневої люстрової плівки приводить до розкладання світлових променів. Серед усіх видів люстрів розрізняють і безкольорові (вісмутові, глиноземні, свинцеві, цинкові) і зафарбовані (залізни, хромові, кобальтові, мідні, кадмієві) та металічні (з вмістом благородних металів – срібла, золота, платини). Тому люстри також можуть бути джерелом кадмієвої інтоксикації людського організму.

Виявлення кадмію в керамічних матеріалах проводилось методом прискореного виділення [9], згідно методики експерименту та методом атомно-адсорбційної спектроскопії з використанням муфельної печі та спектрофотометру С-115ПК, довжина хвилі Cd – 228,8 нм, чутливість приладу не менше 0,05 мг/л кадмію.

Висновки

Досліджено різні види харчового керамічного посуду. Усі вироби, при виготовленні яких використовувались сполуки кадмію, можуть стати джерелом кадмієвої інтоксикації людського організму. До них, насамперед, належать керамічні вироби, виготовлені з використанням надполивних фарб на основі мінерального пігменту кадмій сульфід, зафарбовані кадмій сульфідом керамічні маси, підполивні фарби, поливи, до складу яких входять сполуки кадмію та люстри, компонентом яких є сполуки, що містять хімічний елемент кадмій.

Виявлено, що найінтенсивніше вивільнення кадмію з поверхні керамічного виробу відбувається з надполивної фарби та керамічної маси, що й несе найбільшу небезпеку щодо забруднення цим важким металом людського організму. Процес отруєння може тривати роками, сполуки кадмію мають

властивість накопичуватися в організмі протягом тривалого часу. Тому використання красивого ззовні кольорового керамічного посуду, але шкідливого за хімічним складом, може бути небезпечним для здоров'я людини, яка використовуватиме такий посуд з харчовою метою.

В подальшому дослідження будуть спрямовані на визначення частки керамічних виробів вироблених в

Україні та імпортного походження, які несуть небезпеку для здоров'я громадян України через вміст у них важкого металу кадмію, та визначення найбільш оптимальних методів їх ідентифікації.

Бабчук Л.Р. - асистент кафедри біологічної та медичної хімії ім. Г.О. Бабенка.

- [1] International programme on chemical safety and environmental health criteria 134 Cadmium (WHO, Geneva, 1992).
- [2] S.V.Zalavina, A.V. Skalnyiy, S.V. Efimov, E.A., Vaskina, *Mikroelementy v meditsyne*, 8(4), 25 (2007).
- [3] K. Krupka, S. Puczkowski, *Laboratorium pierwiastkow nieznachney ilosci* (Lodz, 2004).
- [4] L.R. Babchuk, *Nauchnyie trudyi SWorld*. 30(3), 13 (2014)
- [5] S.M. Babchuk, L. R. Babchuk, *Vostochno-evropeyskiy zhurnal peredovyih tehnologiy*, 62(2/10), 18 (2013).
- [6] S.M.Babchuk, L. R. Babchuk, *Vostochno-evropeyskiy zhurnal peredovyih tehnologiy*, 60(6/2), 14 (2012).
- [7] L.R. Babchuk, *Desyata mizhnarodna naukovopraktychna konferentsiya «Rozvytok naukovyih doslidzhen – 2014»* (InterGrafika, Poltava, 2014), s. 67.
- [8] L.R. Babchuk, *Naukovopraktychna konferentsiya z mizhnarodnoyu uchastyu «BabchenkivskI chytannia»* (IFNMU, Ivano-Frankyivsk, 2013), s. 16.
- [9] S.M. Babchuk, L. R. Babchuk Patent na korysnu model № 83550 «Sposib vydilennia kadmiu z keramichnoho posudu», Derzhavnyi reiestr patentiv Ukrainy na korysni modeli vid 10.09.2013.

L.R. Babchuk

Food's Ceramic Pot Source of Cadmium's Intoxication the Body Human

SHEE "Ivano-Frankivsk National Medical University", st. Galytska, 2., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, e-mail: telure@ukr.net

Heavy metal cadmium is classified to the World Health Organization to the most hazardous substances for human health. The aim is to study the food pottery as an object that can be a source of cadmium in the human body. Considered various kinds of food ceramic products, which may contain pigments based on cadmium compounds. It was found that the cadmium sulfide can be an integral part of underglaze or onglaze ceramic paints, glazes, ceramic mass and a chandelier. The most intense release of cadmium comes with glaze and paint ceramic mass and carries the greatest risk in respect of these heavy metal pollution of the human body. Process cadmium poisoning human body compounds can last for years, cadmium tends to accumulate in the body for a long time. Therefore, the use of externally beautiful, but the harmful chemical composition, color of ceramic tableware harmful to human health.

Key words: ceramic tableware, heavy metal cadmium, cadmium sulfide, ceramic colors, glazes, chandelier.