

KROM, NIKAL I MANGAN U POSUĐU OD NEHRĐAJUĆEG ČELIKA I ZAKONSKI PROPISI

VJERA HABERLE¹, JADRANKA
PONGRAČIĆ¹ I JERICA GRGIĆ²

*Hrvatski zavod za javno zdravstvo,
Zagreb¹, Zavod za javno zdravstvo,
Osijek²*

Primljeno 18. travnja 1996.

U okviru ispitivanja zdravstvene ispravnosti posuđa od nehrđajućeg čelika obvezatno je određivanje specifične migracije kroma, nikla i mangana u 4%-tnu octenu kiselinu pod određenim uvjetima vremena i temperature. Rutinskom kontrolom uvezenog posuđa u većem je broju uzoraka ustanovljena više ili manje povišena specifična migracija u odnosu prema zakonski dopustivim vrijednostima za krom i/ili nikal, a rjeđe i za mangan. Dodatna obavljena ispitivanja pokazala su da su kod većine neispravnih uzoraka, nakon ponovljene (druge) ekstrakcije, nađene vrijednosti za sva tri metala unutar dopustivih granica. Na temelju dobivenih podataka i uzimajući u obzir dužu uporabu posuđa, zaključeno je da je opravdana izmjena i dopuna postojećih zakonskih propisa uvođenjem ispitivanja ponovljenom ekstrakcijom.

Ključne riječi:
dopuna zakonskih propisa, kontrola posuđa, ponavljana ekstrakcija, zdravstvena ispravnost

Krom, nikal i mangan ubrajaju se u esencijalne elemente, a mogu biti i toksični (1). Je li svojstvo nekog kemijskog elementa za organizam esencijalno i/ili toksično ovisi o primijenjenoj dozi, oksidacijskom stanju i kemijskom obliku u kojem se element nalazi. Udruženo stručno povjerenstvo za dodatke u hrani (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA) Organizacije za hranu i poljoprivredu (Food and Agriculture Organisation, FAO) i Svjetske zdravstvene organizacije (World Health Organisation, WHO) nije niti utvrdilo vrijednosti za maksimalne prihvatljive količine dnevnog unosa kroma, nikla i mangana u organizam čovjeka.

Nekad najčešće upotrebljavano emajlirano posuđe za kuhanje danas sve više ustupa mjesto posuđu izrađenom od nehrđajućeg čelika. U okviru kontrole zdravstvene ispravnosti ovog posuđa obvezatno je ispitivanje mogućeg prijelaza kroma, nikla i mangana iz posuđa u namirnicu koja se u njemu termički obrađuje. Ispitivanje se

sastoji u ekstrakciji posuđa s octenom kiselinom i analitičkom određivanju metala u ekstraktu. O važnosti takovog ispitivanja kazuju podaci o ovim elementima.

Krom

Učinci kroma na ljudsko zdravlje ovise o njegovu oksidacijskom stanju. U obliku trovalentnih spojeva krom je esencijalni nutrijent i relativno je netoksičan. Rezultati mnogih istraživanja potvrdili su važnost Cr(III) za normalan metabolizam glukoze i, djelomično, masti. Nacionalno istraživačko vijeće (National Research Council, NRC) Američke akademije znanosti odredilo je neškodljiv i prihvatljiv dnevni unos od 50 do 200 μg kroma za odraslog čovjeka (2). Spojevi Cr(VI) lako prolaze kroz staničnu membranu i mogu reagirati s konstituentima stanice, uključujući i genetski materijal, koji tako može biti oštećen oksidacijom Cr(VI) i/ili kompleksiranjem s nastalim Cr(III). Štetni učinci kroma na zdravlje očituju se kao kontaktni dermatitis, ulcerozne kožne promjene, iritacija sluznica oka i nosa, perforacije nosne pregrade, bronhijalna astma, karcinom bronha, gastroenteritis te oštećenja funkcija bubrega i jetre.

Nikal

Izloženost populacije niklu moguća je ingestijom i perkutano. Ovisno o prehranbenim navikama dnevni unos nikla iznosi 150–700 μg . Rezultati istraživanja u Velikoj Britaniji pokazuju da dnevni unos nikla od 250 do 270 μg uključuje i 100 μg nikla otpuštenog iz metalnog posuđa za pripremu hrane (3). Rasprostranjenost nikla u robi široke potrošnje (nakit, kovani novac, alati, odjeća, pribor za kuhanje i nehrđajuće kuhinjsko posuđe) odražava se u stalnom povećanju broja pacijenata s kontaktnim dermatitisom. Slično kao i u slučaju kroma, ostala moguća štetna djelovanja nikla na zdravlje jesu: ulcerozne kožne promjene, iritacije sluznice oka i nosa, perforacija nosne pregrade, bronhijalna astma i karcinom bronha.

Mangan

Mangan je esencijalni element nuždan za oblikovanje vezivnog tkiva i kostiju, rast, metabolizam ugljikohidrata i masti i za funkciju rasplodivanja. Poglavitni izvor izloženosti opće populacije manganu je hrana. Dnevni unos iznosi 2–10 μg , što ovisi o količini konzumiranih namirnica s visokim udjelom mangana, kao što su čaj i žitarice. Neškodljiv i prihvatljiv dnevni unos mangana prema preporuci NRC jest 2,0–5,0 mg (2). Najčešći štetni učinci viših doza u profesionalno izloženih osoba jesu psihičke smetnje (apatije, konfuzije, halucinacije) i parkinsonizam (intencijski tremor, ukočenost mišića, smetnje govora).

Svrha ovog rada bila je utvrditi da li ponavljanjem postupka ekstrakcije dolazi do smanjivanja količine kroma, nikla i mangana koja prelazi iz metala u 4%-tnu octenu kiselinu do zakonski dopustivih koncentracija.

MATERIJAL I METODE

Rezultati prikazani u radu dobiveni su ispitivanjem zdravstvene ispravnosti posuđa izrađenog od nehrđajućeg čelika u Hrvatskom zavodu za javno zdravstvo i Zavodu za

javno zdravstvo Osječko-baranjske županije tijekom godine 1995. prilikom postupka odobravanja uvoza predmeta opće uporabe u Republiku Hrvatsku. U radu su prikazani rezultati mjerenja samo onih uzoraka kod kojih je vrijednost, barem za jedan od ispitivanih metala, bila iznad zakonski dopustivih granica, pa su ocijenjeni zdravstveno neispravnima (4).

Za priređivanje uzoraka posuđa u kojima je trebalo odrediti količinu kroma, nikla i mangana koja može prijeći iz metala u namirnicu koristili smo se propisanom metodom ekstrakcije (4). U tu svrhu, u svakom je uzorku posuđa kuhana tijekom 30 minuta 4%-tna (v/v) octena kiselina, a u dobivenim ekstraktima određena je masena koncentracija ispitivanih analita. Za kvantitativno određivanje koncentracija Cr, Ni i Mn primijenjena je tehnika atomske apsorpcijske spektrometrije atomizacijom u plamenu (zrak – acetilen) s pomoću Perkin-Elmer modela 603. Radni standardi pripremljeni su razrjeđenjem u 4%-tnoj (v/v) octenoj kiselini iz osnovnih standarda (SIGMA St. Louis, SAD) koncentracije 1 mg/ml. Ekstrakcija s octenom kiselinom ponavljana je jedan ili dva puta, zbog uobičajene duže uporabe istog posuđa u praksi.

REZULTATI I RASPRAVA

Pojedinačne vrijednosti izmjerenih koncentracija kroma, nikla i mangana prikazane su na tablici 1. Na tablici 2. dani su rasponi vrijednosti utvrđeni za svaki metal posebno po pojedinom stupnju ekstrakcije. Ocjenjivani su prema najvišim zakonski dopustivim granicama za specifičnu migraciju, koja za svaki pojedini od ova tri metala iznosi 0,1 mg/L (4). U uzorcima kod kojih su nađene vrijednosti za ispitivane metale nakon druge ekstrakcije bile iznad dopustivih granica, utvrđene su više ili manje vidljive senzorske promjene na unutarnjim stijenkama posuđa u obliku blago izražene korozije.

Iz podataka navedenih na tablicama 1. i 2. vidljivo je da je nakon 1. ekstrakcije najčešće nađen povišen sadržaj nikla (92% uzoraka), zatim kroma (89% uzoraka), a najrjeđe mangana (39% uzoraka) i da su najveće vrijednosti specifične migracije nađene za nikal, manje za krom, a najmanje za mangan.

Nakon prve ekstrakcije najveće vrijednosti za sadržaj kroma i nikla nađene su u uzorku br. 19, a mangana u uzorku br. 2; nakon druge ekstrakcije najveća vrijednost za sadržaj kroma nađena je u uzorku br. 19, a nikla i mangana u uzorku br. 2; nakon treće ekstrakcije najveća vrijednost za sadržaj kroma nađena je u uzorcima br. 3 i 19, a nikla i mangana u uzorku br. 2. To upućuje na najlošiju kakvoću materijala od kojeg je izrađeno posuđe pod br. 2 i 19, kao i najlošiju, ili uopće izostalu, obradu ovih dvaju gotovih proizvoda (poliranje i slično), što potvrđuju i najveće zapažene promjene na dodirnim površinama metala i octene kiseline upravo kod ova dva uzorka.

Najveće smanjenje nađenih vrijednosti daljim ekstrakcijama utvrđeno je kod nikla.

Nakon prve ekstrakcije zdravstveno su neispravni bili, zbog povišene specifične migracije jednog, dvaju ili svih triju metala, svi uzorci, a nakon druge neispravnima je ocijenjeno 9 uzoraka (34%). Nakon treće ekstrakcije, od ukupno ispitanih 7 uzoraka, samo su kod dva vrijednosti specifičnih migracija svih triju metala bile niže od zakonski dopustivih.

Tablica 1. Specifične migracije kroma, nikla i mangana u posuđu za kuhanje od nehrdajućeg čelika (mg/L)

Table 1 Chromium-, nickel- and manganese-specific migrations in stainless steel cooking utensils (mg/L).

Broj uzorka	1. ekstrakcija			2. ekstrakcija			3. ekstrakcija		
	Cr	Ni	Mn	Cr	Ni	Mn	Cr	Ni	Mn
1	0,12	2,82	0,22	0,12	1,90	0,16	0,10	0,36	0,09
2	0,15	4,15	0,24	0,14	3,18	0,18	0,13	0,76	0,13
3	0,33	2,05	0,12	0,27	1,30	0,10	0,20	0,50	0,06
4	0,10	1,00	0,06	0,10	0,66	0,05	0,10	0,44	0,03
5	0,07	0,11	0,06	0,05	0,10	0,03	0,05	0,09	0,02
6	0,12	0,11	0,06	0,10	0,10	0,05	-	-	-
7	0,42	0,68	0,15	0,18	0,11	0,04	0,06	0,02	<0,01
8	0,14	0,09	0,05	<0,05	<0,01*	<0,01	-	-	-
9	<0,05*	0,20	0,18	<0,05	0,10	0,09	-	-	-
10	0,29	0,49	0,07	<0,05	<0,01	<0,01	-	-	-
11	0,35	0,42	0,08	0,05	0,07	<0,01	-	-	-
12	0,10	0,17	0,02	0,05	<0,01	<0,01	-	-	-
13	0,46	0,63	0,12	0,12	0,25	0,04	-	-	-
14	0,31	0,37	0,07	0,08	0,08	<0,01	-	-	-
15	0,50	0,06	<0,01*	0,11	<0,01	<0,01	-	-	-
16	0,14	0,17	0,04	0,10	0,06	<0,01	-	-	-
17	0,49	0,82	0,13	0,10	0,09	0,02	-	-	-
18	0,35	0,43	0,08	0,08	0,09	<0,01	-	-	-
19	1,32	7,5	0,22	0,36	1,09	0,04	0,20	0,45	0,02
20	0,23	0,18	0,08	0,05	0,01	0,02	-	-	-
21	0,16	0,19	0,09	0,07	<0,01	0,02	-	-	-
22	0,17	0,17	0,09	<0,05	<0,01	<0,01	-	-	-
23	0,40	0,31	0,17	0,11	0,06	0,02	-	-	-
24	0,42	0,53	0,07	0,09	0,07	<0,01	-	-	-
25	0,20	0,22	0,07	0,13	0,06	<0,01	-	-	-
26	0,34	0,54	0,11	0,16	0,06	0,03	-	-	-

* Vrijednosti predstavljaju granice detekcije metode za pojedini metal.

Tablica 2. Raspon vrijednosti za specifičnu migraciju kroma, nikla i mangana po stupnju ekstrakcije

Table 2. Range of specific migration values for chromium, nickel and manganese at three extractions

Specifična migracija (mg/L)								
nakon 1. ekstrakcije			nakon 2. ekstrakcije			nakon 3. ekstrakcije		
Cr	Ni	Mn	Cr	Ni	Mn	Cr	Ni	Mn
<0,05-1,32	0,06-7,5	<0,01-0,24	<0,05-0,36	<0,01-3,18	<0,01-0,18	0,05-0,21	0,02-0,76	<0,01-0,13

ZAKLJUČAK

Uzimajući u obzir dužu uporabu istog posuđa u kućanstvu, a na temelju dobivenih podataka o smanjenju sadržaja ispitivanih metala nakon svake sljedeće ekstrakcije, smatramo opravdanim traženje izmjene i dopune postojećih zakonskih propisa (4) u smislu uvođenja ponavljane ekstrakcije. Ocjene ispitivanog posuđa trebalo bi pritom dati na temelju podataka za specifičnu migraciju kroma, nikla i mangana u drugom ekstraktu.

LITERATURA

1. Katz SA. The toxicity/essentiality of dietary minerals. Arh hig rada toksikol 1995; 46: 333-45.
2. Committee on Dietary Allowances, Food and Nutrition Board, National Research Council: Recommended Dietary Allowances. 10th edition. Washington: National Academy of Science, 1988.
3. Smart GA, Sherlock JC. Nickel in food and the diet. Food Addit Contam 1987; 4: 61-71.
4. Pravilnik o uvjetima u pogledu zdravstvene ispravnosti predmeta opće uporabe koji se mogu stavljati u promet. Narodne novine 46/94.

Summary

CHROMIUM, NICKEL AND MANGANESE IN STAINLESS STEEL COOKING UTENSILS AND PERTINENT REGULATIONS

Assaying chromium nickel and manganese for specific migrations with a 4%-acetic acid under specific time and temperature related conditions is an obligatory part of the hygienic safety surveillance.

Routine surveillance of a larger number of imported cooking utensils has shown the specific migrations to be more or less above the maximum allowances for chromium and/or nickel, and less frequently so for manganese. Further tests with repeated extraction, however, revealed that the levels of all three metals in most of the unfit samples were within the allowed limits. With respect to our findings, and to a longer period of use of the cooking utensils, amendments to the current regulations demanding obligatory testing after repeated extraction seem justified.

Key words:

amendments, hygienic safety, regulations, repeated extraction, testing cooking utensils

Requests for reprints:

Vjera Haberle
Hrvatski zavod za javno zdravstvo
Rockefellerova 7
10000 Zagreb