

OTAPANJE OLOVA IZ GLAZURA ZEMLJANOG POSUĐA

D. ĐURIĆ

Institut za medicinska istraživanja, Zagreb

(Primljeno 10. X. 1958.)

U uvodu se ističe rasprostranjenost upotrebe zemljanog posuđa s olovnom glazurom u našoj zemlji, koja izaziva mnogobrojna teška otrovanja olovom među seoskim pa i gradskim stanovništvom. Kod niza slučajeva otrovanja izvršena je analiza olova originalnog uzorka hrane u posudi i nakon toga test topljivosti s octenom kiselinom (tablica I). Na osnovu tih rezultata diskutira se o faktorima, koji uvjetuju otapanje olova.

Budući da je u literaturi prilično proučena zavisnost otapanja olova iz glazura o kemijsko-tehnološkim i mehaničkim osobinama glazure, autor je obratio pažnju proučavanju utjecaja sadržaja posude na topljivost olova iz njezine glazure. U serijama pokusa proučena je zavisnost otapanja olova iz glazure o temperaturi (grafikon 1), pH (grafikon 2) i o prisutnosti različitih anorganskih i organskih kiselina (tablica II).

Na taj način dobiveni su kvantitativni, orijentacioni podaci, koji ilustriraju zavisnost otapanja olova iz glazure o grupi faktora u vezi s osobinama sadržaja posude. Na osnovu toga autor upozorava, da se u takvim posudama nikako ne smije držati hrana ili piće, koje sadržava organske kiseline, a pogotovu se ne smije takav sadržaj zagrijavati ili kuhati.

Proizvodnja i upotreba zemljanog posuđa s olovnom glazurom rasprostranjena je gotovo u cijeloj našoj zemlji. Nema seljačka kuće, u kojoj se ne može naći zemljana posuda s olovnom glazurom, a i mnoga domaćinstva u gradu upotrebljavaju takve posude. Glazura se stavlja iz niza praktičkih i estetskih razloga. U lončarstvu na selu se od davnina upotrebljava isključivo olovna glazura zbog niskog tališta, niza povoljnih osobina i jeftinoće. Olovne glazure sadržavaju čitav niz olovnih spojeva: olovni oksid, -peroksid, -tetraoksid, -karbonat i olovni sulfid.

Potencijalna opasnost olovnih glazura po zdravlje potrošača leži u dobroj topljivosti nekih olovnih spojeva. Olovni spojevi se neznatno tope u vodi, ali već prisustvo zraka i »agresivne« ugljične kiseline pot-

pomaže njihovo otapanje. Mnogo opasnije su različite organske i anorganske kiseline, koje s olovom stvaranju manje ili više topljive soli. Takve kiseline mogu biti prisutne i u sadržaju posuda (hrana i piće) pa mogu dovesti do snažnog otapanja olova.

Zbog široke rasprostranjenosti zemljanog posuda s olovnom glazurom u našoj zemlji može se pretpostaviti, da je to glavni izvor otrovanja olovom među seoskim stanovništvom kod nas. U našoj literaturi opisana su neka od tih otrovanja, kod kojih se jedno i smrtno završilo (1). Broj otrovanih u toku posljednjih godina iznosio je oko petnaestak, uglavnom teških slučajeva. Većina bolesnika potječe sa sela, a dvoje iz grada, a svi su se otrovali hranom ili pićem, koje su držali ili zagrijavali u zemljanom posudu s olovnom glazurom.

U većini slučajeva dobio sam originalnu posudu i uzorak hrane ili pića, kojim su se otrovali. Da bih ispitao, koliku su količinu olova unosili, ponovio sam u laboratoriju isti postupak držanja hrane ili pića u inkriminiranoj posudi, a zatim sam izvršio analizu olova. Da bih dobio uvid u osobine glazure, vršio sam uporedo i test otapanja prema standardnoj metodi. U toku 30 minuta kuha se 4% octena kiselina u posudi i izvrši analiza na olovo. Neke od tih rezultata uz diskusiju i općenita razmatranja o uvjetima otapanja olova iz glazura zemljanog posuda objavio sam prije (2). Ovdje donosim te rezultate u tablici I nadopunjene novijim podacima. U prvoj koloni se nalaze rezultati otapanja olova u uzorcima hrane ili pića, a u drugoj koloni rezultati testa otapanja standardnom metodom. Osim posuda, u kojima su bolesnici držali hranu, test otapanja proveden je i na dvije nove posude (br. 14 i 15).

U predašnjem radu (2) spomenuo sam, da topljivost olova iz glazura zavisi o dvije grupe faktora; to su:

- a) mehaničke i kemijsko-tehnološke osobine glazura,
- b) osobine i uvjeti, pod kojima se drži hrana i piće u posudama.

Druga kolona tablice I daje nam uvid u prvu grupu faktora, jer se otapanje vrši uz standardne uvjete, pa otapanje zavisi o mehaničkim i kemijsko-tehnološkim osobinama glazure. No u našem slučaju radi se o produktima seoskih lončara, koji svoju robu izrađuju na gotovo identičan način u cijelom svijetu i od davnina. Kao sirovina im služi olovo ili olovni oksid, a tehnološki proces je isti, jer se svi služe primitivnim pećima, gdje temperatura ne prelazi 900° C. Zato možemo pretpostaviti, da je kemijski sastav i tehnološki proces kod svih glazura isti. Varijacije u otapanju su posljedica različitih mehaničkih osobina glazure: neravnomjerno nanošenje, izlizanost, ispucalost i t. d. Tako nam druga kolona tablice I daje zapravo uvid u mehaničke osobine glazure. Udara u oči visok rezultat kod posude br. 9. To je tanjur s jako ispucalom glazurom, koja se pri mehaničkom dodiru već mrvlji i troši. Rezultati zavise i o tome, da li je posuda nova ili već dugo upotrebljavana. Posude br. 4, 14 i 15 su potpuno nove.

Prva grupa faktora je prilično proučena (3) naročito s obzirom na kemijski sastav glazure i tehnološke procese pri njezinoj izradi. Za nas je

Tablica 1

| Bolesnik* | Redni broj posude | Tip posude | Način otrovanja | | Standard metoda |
|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|----------------------------------|
| | | | postupak | mg. Pb na 100 ml. otopine | mg. Pb na 100 ml. octene kisline |
| K. S. i K. M. | 1 | ćup | grijano vino | 4,950 | 10,000 |
| | 2 | " | " " | 1,940 | 8,120 |
| | 3 | " | " " | 1,372 | 2,240 |
| | 4 | tanjur | " " | 5,620 | 14,200 |
| P. M. | 5 | ćup | | — | 12,000 |
| B. M. | 6 | " | vino držano 24 h | 0,355 | 8,800 |
| R. Đ. | 7 | " | grijana rakija | 3,570 | 21,000 |
| P. M. | 8 | " | kiseljeno mlijeko | 0,014 | 5,280 |
| I. Đ. | 9 | tanjur | | — | 72,000 |
| R. Z. i M. V. | 10 | ćup | kiseli krastavci | 0,115 | — |
| | 11 | " | držana rakija | 0,810 | — |
| — | 12 | " | " " | 0,716 | — |
| | 13 | " | uzorak mlijeka | 0,013 | — |
| Posude iz Makedonije | 14 | tanjur | | — | 13,280 |
| | 15 | šalica za kavu | | — | 6,650 |

mного zanimljivija druga grupa faktora, koja je slabo proučena. Prva kolona tablice I daje nam o tome neku orijentaciju.

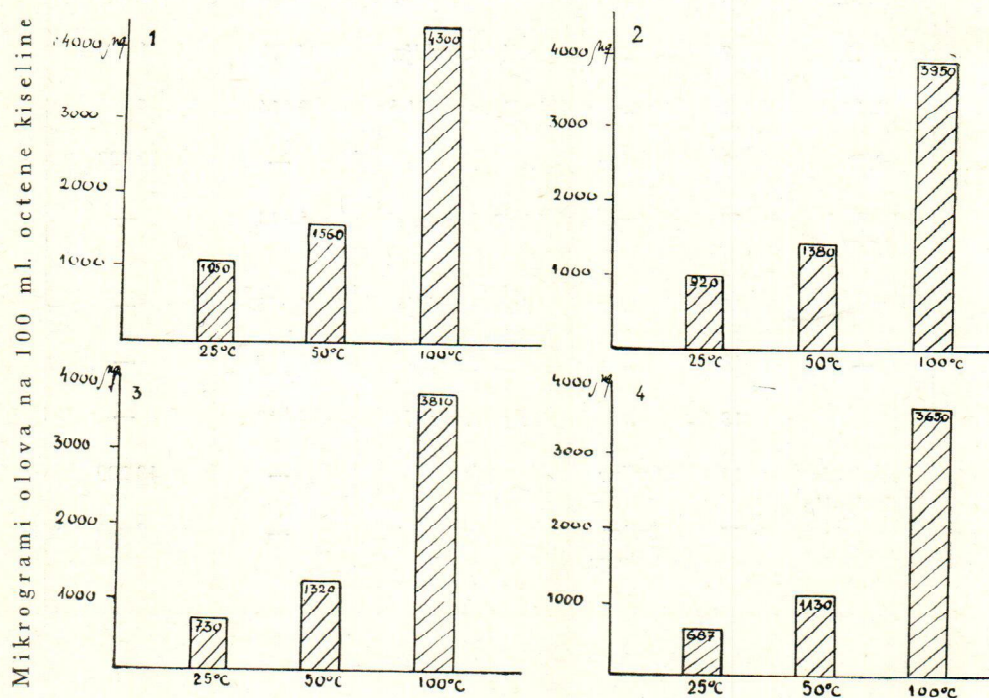
Tako odmah uočavamo, da se zagrijavanjem vina ili rakije otapa mnogo više olova. Rakija otapa više olova nego vino ili kiselo mlijeko. Dakle, topljivost olova zavisi o nekoliko faktora:

1. o temperaturi sadržaja;
2. o pH sadržaja,
3. o vrsti kiseline, koja se nalazi u sadržaju posude, odnosno o kemijskom sastavu sadržaja.

Ja sam pobliže ispitivao navedene faktore u nekoliko serija pokusa, kojih rezultate ovdje iznosim.

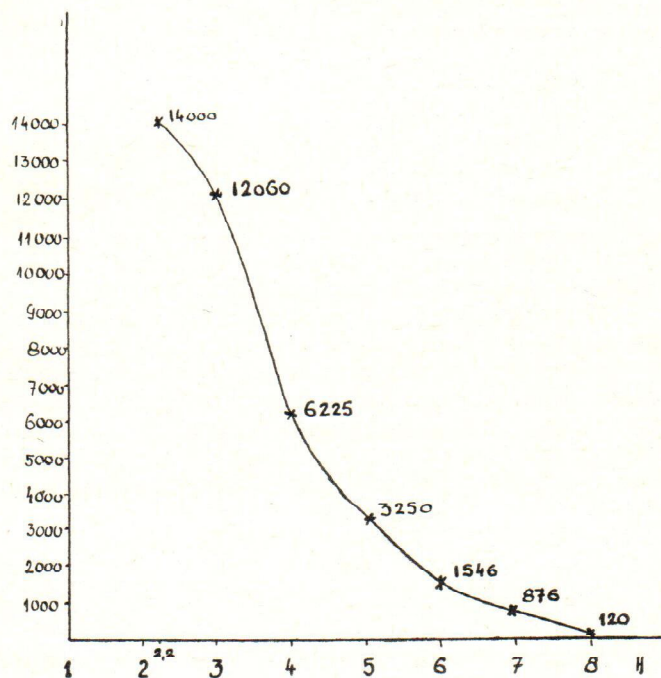
U prvoj seriji pokusa ispitan je utjecaj temperature na otapanje olova iz glazure. U 4 posude držana je po 30 minuta otopina 4% octene kiseline pod 25°, 50° i 100° C. Kvantitativni rezultati analiza olova prikazani su u grafikonu 1, a izraženi u mikrogramima olova na 100 ml octene kiseline. Količina otopljenog olova raste s temperaturom, i to u geometrijskoj progresiji.

Grafikon 1.



U drugoj seriji pokusa ispitana je zavisnost topljivosti olova o pH sadržaja. Načinjena je serija otopina pufera, koji sadržava limunsku kiselinu i Na_2HPO_4 s ovima pH: 2,2, 3, 4, 5, 6, 7 i 8. Odabrana je jedna posuda i u nju stavljena na 24 sata svaka otopina navedenog pH, a zatim je izvršena analiza na olovo. Rezultati su prikazani na grafikonu 2. Kako vidimo, zavisnost otapanja olova o pH predstavljena je

Grafikon 2.



karakterističnom krivuljom s infleksijom. U alkalnom i neutralnom mediju topljivost je slaba, da naglo poraste u kiselom dijelu. Kod niskog pH krivulja dobiva blaži nagib. Izvršena je serija pokusa i s pufer otopinama KH_2HPO_4 identičnih pH. Dobivena je krivulja istog oblika, koja je samo niže postavljena. Olovo se naime topi slabije u tom puferu sastavljenom od dvije soli nego u prvom puferu, koji sadržava limunsku kiselinu.

U trećoj seriji pokusa izvršena su ispitivanja otapanja olova s nizom organskih i anorganskih kiselina ekvivalentnog normaliteta. Načinjene su 0,1 N otopine ovih kiselina: solne, dušične, sumporne, limunske, vinske, oksalne, mliječne i octene. U posudi je svaka otopina držana 30

minuta i nakon toga analizirana na olovo. Rezultati su prikazani u tablici II, gdje su kiseline poredane po jačini otapanja.

Tablica 2

| Kiselina | Mikrogrami otopljenog olova na 100 ml. kiseline |
|--------------------|---|
| Solna | 880 |
| Dušična | 554 |
| Limunska | 475 |
| Mliječna | 323 |
| Vinska | 288 |
| Sumporna | 190 |
| Oksalna | 160 |
| Octena | 160 |

Kako vidimo, od anorganskih kiselina najbolje otapaju olovo iz glazure solna i dušična kiselina. Sumporna kiselina je znatno slabija zbog stvaranja slabo topljivog sulfata. Od organskih kiselina najbolje otapa olovo limunska kiselina, pa mliječna, vinska, oksalna i octena. Budući da se navedene kiseline nalaze kao sastavine u vinu i rakiji, to je razumljivo snažno otapanje olova iz glazura, kad se ta pića drže u takvim posudama. Ako se pritom još poveća i temperatura (kuhanje i zagrijavanje), onda opasnost postaje još veća. Otuda je potpuno razumljivo, otkuda tako velik broj teških slučajeva otrovanja olovom (pa i smrtni slučaj) među stanovništvom iz poljoprivrednih krajeva. Kao što sam napomenuo, većina bolesnika se otrovala, kada je uživala vino i rakiju, kisele krastavce i sličnu hranu pohranjenu ili kuhanu u zemljanom posudu.

Tim pokusima dobio sam orijentacioni uvid u kvantitativne odnose otapanja olova iz glazura zemljanog posuda s obzirom na sastav i držanje hrane i pića. Na osnovu tih rezultata može se zaključiti, da se u zemljanom posudu s olovnom glazurom nikako ne smije držati hrana ili piće, koje sadržava organske kiseline, a pogotovu se takva hrana ne smije zagrijavati. Uživanje takve hrane i pića može imati za posljedicu teška otrovanja, koja se mogu završiti i smrću.

LITERATURA

1. Beritić, T., Đurić, D.: Higijena 8 (1956), 12.
2. Đurić, D.: Medicinski pregled 10 (1957), 210.
3. Singer, F.: Low solubility glazes, Borax Consolidated Ltd, 1948, London.

Summary

EXTRACTION OF LEAD FROM LEAD-GLAZED POTTERY

Lead-glazed pottery is widely used in this country, and is responsible for numerous lead poisonings both among peasants and town people. In a series of cases the analysis of the content of lead-glazed pottery and the test of extraction with acetic acid were carried out. The results are discussed as regards the factors influencing lead extraction. Special attention is paid to the influence of temperature, pH, and the effect of various organic and inorganic acids. It is pointed out that lead-glazed pottery should not be used for storing any food or drink containing organic acids, nor should such a content be warmed up or boiled.

*Institute for Medical Research,
Zagreb*

*Received for publication
October 10, 1958*