

HALINA MAZUR

PRZECHODZENIE ANTYMONU Z NACZYŃ EMALIOWANYCH DO ŻYWNOŚCI

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku PZH

WSTĘP

Od dawna znano działanie niektórych związków antymonu, mianowicie w starożytnym Rzymie używano jako środka wymiotnego wina, przetrzymywanego przez kilka dni w naczyniach o dużej zawartości antymonu. W średniowieczu właściwościami fizjologicznymi antymonu interesowali się alchemicy, a poza tym wiele jego związków wprowadzono w tym czasie do preparatów medycznych.

Toksyczność metalicznego antymonu i jego pięciu połączeń zbadali na 357 małych zwierzętach *Bradley* i *Fredrick* (1). Związki te podawali oni zwierzętom dootrzewnowo i doustnie za pomocą sondy. Ustalili następującą kolejność toksyczności, zaczynając od związku najbardziej toksycznego: winian antymonylopotasowy, antymon metaliczny, trójsiarczek antymonu, pięciosiarczek antymonu, trójtlenek antymonu, pięcioletek antymonu.

TOKSYCZNOŚĆ ANTYMONU DLA CZŁOWIEKA

Działanie związków antymonu zależy z jednej strony od ich rozpuszczalności, z drugiej od stopnia ich utlenienia. Antymon trójwartościowy tworzy rozpuszczalne połączenia takie, jak emetyk. Związek ten w dawkach powyżej 0,06 g powoduje wymioty, od 0,01 do 0,06 g działa osłabiająco na serce, zaś dawka od 0,003 do 0,008 g wzmaga pocenie się. Zgon może nastąpić w ciągu paru godzin do paru dni, zależnie od dawki.

Bamford (2) podaje, że kumulacja 200 mg antymonu w ciele dorosłego człowieka może spowodować śmierć. Wielu badaczy stwierdza możliwość alergii w stosunku do antymonu, zaobserwowano objawy podobne do wstrząsu anafilaktycznego, zapaść i śmierć. Według *Łazarewa* (3) dawka śmiertelna antymonu trójwartościowego wynosi dla ludzi od 0,12 do 1,0 g, dawka trująca 0,2 g. Według *Perpérot* i *Lefaux* (4) dawka trująca dla człowieka wynosi 1,43 mg/1 kg wagi ciała.

Bywają zatrucia spowodowane obecnością związków antymonu w spożywanej żywności. Antymon może do niej przechodzić z następujących źródeł: a) emaliowane naczynia kuchenne, b) cienka folia do zawijania serów, zawierająca antymon, c) pierścienie gumowe, służące jako uszczelki do konserw, d) rury gumowe, e) opryskiwanie owoców środkami owadobójczymi, zawierającymi antymon. Najważniejszą z wymie-

nionych przyczyn są naczynia emaliowane. *Monier-Williams* (5) opisuje następujące przypadki zatrucia antymonem, który znalazł się w żywności przygotowanej i przechowywanej w naczyniach emaliowanych.

W 1928 r. w Newcastle 70 osób zatrulo się lemoniadą, przygotowaną i pozostawioną przez noc w biało emaliowanych wiadrach. Emalie rozpuścił kwas winowy, znajdujący się w lemoniadzie. 56 osób wymagało leczenia szpitalnego. W lemoniadzie znaleziono 0,013% antymonu.

W 1929 r. skutkiem wypicia lemoniady, zrobionej z plasterków świeżych cytryn w biało emaliowanych dzbankach, zachorowało 30 osób. W lemoniadzie stwierdzono obecność antymonu. Zbadano, że emalia dzbanków zawierała 9% tlenku antymonu.

W 1932 r., również skutkiem wypicia lemoniady przygotowanej w biało emaliowanych dzbankach, zachorowało 65 osób. Emalia rozpuściła się w kwasie cytrynowym i w lemoniadzie stwierdzono obecność dużej ilości antymonu. *Perpérot* i *Lefaux* (4) podają, że miało również miejsce zatrucie jabłecznikiem i szpinakiem, przyrządzonymi w naczyniach emaliowanych, zawierających antymon.

Co do innych źródeł pochodzenia antymonu w żywności *Monier-Williams* (6) podaje, że znaleziono 17 mg antymonu w 1 kg sera Gruyère, który zapakowany był w folię, zawierającą 3,2% Sb. Tenże autor podaje (7), że antymon znaleziono w japońskich pomarańczach w puszkach. Niektóre próbki przetworów zawierały 20 mg Sb/kg.

Bleyer i *Spiegelberg* (8) stwierdzili, że piwo, lemoniada i wino czerpią z rur gumowych, barwionych pięciosiarczkiem Sb, poważne jego ilości. 400 ml każdego z tych płynów pozostawiono w zetknięciu z 20 g węża gumowego na 16 do 69 dni. Nowy wąż gumowy oddawał od 4 do 28 mg Sb/100 g gumy, a mający 20 lat wąż gumowy oddawał od 30 do 326 mg Sb.

Z uwagi na wyżej wymienione przypadki celowe było przebadanie serii obecnie produkowanych polskich naczyń kuchennych, pokrytych emalią z dodatkiem antymonu.

Emalie produkuje się z następujących składników: boraks, skaień, kwarc, fluoryt, kriolit, wapń, magnez, węglan sodu, azotan sodu i niekiedy inne materiały. Substancje te spiekane są w piecu w temp. 1 200°. Spieczoną masę proszkuje się, a następnie rozrabia z wodą i małą ilością glinki porcelanowej, ażeby powstała zawiesina. W niej zanurza się naczynia, po czym suszy i ogrzewa w piecu emalierskim w temp. 700 — 900°. Powłoka, którą naczynie jest pokryte, stapia się z metalem i po ostudzeniu daje twardą, lśniącą emalię. Emalię matowi się za pomocą substancji, która nie topi się w temperaturze pieca i nie tworzy przeświecających krzemianów. Najlepszy do tego celu jest tlenek cyny, lecz z powodu jego wysokiej ceny wprowadza się szereg innych substancji, z których najbardziej rozpowszechniony jest tlenek antymonu. Używa się głównie trójtlenku antymonu, ale również i pięciotlenku w postaci metaantymonianu sodu. Zmętniacze dodawane są do mieszaniny z chwilą włożenia jej do pieca spiekającego lub po spieczeniu w czasie procesu proszkowania. *Dąbrowski* (9) podaje, że emalia o tym samym składzie chemicznym poddana różnym procesom technologicznym może być bardziej lub mniej rozpuszczalna. Emalie topione dokładniej i wolniej chłodzone posiadają mniejszą rozpuszczalność i są bardziej kwasoodporne. Rozpuszczalność emalii zależy w dużym stopniu od zawartości krzemionki. Niskokrzemianowe „miękkie” emalie są znacznie

łatwiej rozpuszczalne niż emalie wysokokrzemianowe, czyli „twarde”. Naczynia emaliowane ze szwem pokrywa się na ogół miękką emalią, która dokładniej pokrywa szew.

Wszystkie wymienione zbiorowe zatrucia antymonem spowodowane były użyciem naczyń ze szwem. Niektóre z nich oddawały do gorącego 2%owego kwasu winowego do 17,5 mg antymonu na dcm^2 powierzchni. Jak z powyższego widać, jakość emalii w dużej mierze zależy od możliwości korzystnego doboru składników i właściwie przeprowadzonego procesu produkcji.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Dąbrowski (9) badając emalie produkowanych w Polsce naczyń nie wykrywał prawie zupełnie antymonu pięciowartościowego, natomiast wykrywał antymon trójwartościowy. Na podstawie piśmiennictwa, omawiającego przypadki zatrucia antymonem, przechodzącym z naczyń emaliowanych (4, 5) założyłam, że w badaniach moich do przygotowywanej w naczyniach emaliowanych żywności przechodzić będą miligramowe ilości antymonu. Wychodząc z tego założenia, jak również biorąc pod uwagę badania Dąbrowskiego, ze znanych metod oznaczania antymonu (6, 10—17) wybrałam fotokolorymetryczną metodę oznaczania antymonu trójwartościowego Finkelsteina i Kriuczkowej (13), której czułość mieści się w granicach zawartości od 0,1 do 0,5 mg antymonu w oznaczanej próbie. Metoda ta polega na tworzeniu żółtozielonawej barwy kompleksu jodkowo-antymonowego z tiomocznikiem. Nadmiar jodu usuwany jest za pomocą tiomocznika, który równocześnie wiąże szereg substancji towarzyszących, tworząc z nimi bezbarwne, rozpuszczalne kompleksy. Stężenia barwnych roztworów bada się za pomocą fotometru Pulfricha. W płynie oznaczanym niepożądana jest obecność bizmutu, który w opisanych warunkach daje czterokrotnie bardziej intensywne zabarwienie niż antymon.

OPIS METODY

1. Roztwór wzorcowy antymonu.

Roztwór A. Odważyć 0,1 g antymonu metalicznego, rozpuścić w 25 ml stężonego kwasu siarkowego na gorąco, szybko ostudzić, przelać do kolby miarowej pojemności 100 ml i dopełnić wodą do kreski. 1 ml tego roztworu zawiera 1 mg antymonu.

Roztwór B. Z roztworu A pobrać pipetą 10 ml, wlać do kolby miarowej poj. 100 ml, dodać 8 ml stęż. kwasu siarkowego i dopełnić wodą do kreski. 1 ml tego roztworu zawiera 100 μg antymonu.

2. Roztwór jodku potasu i tiomocznika.

W kolbie miarowej poj. 250 ml rozpuścić w wodzie 2,5 g tiomocznika i 37,5 g jodku potasu. Płyn dopełnić wodą do kreski. Odczynnik ten należy przygotowywać zawsze w dniu oznaczania, ponieważ z biegiem czasu rozkłada się i barwa powstałego kompleksu staje się coraz słabsza. W zasadzie można go używać do dwóch tygodni, ale wówczas przy każdej serii oznaczeń trzeba robić nową krzywą wzorcową, co jest kłopotliwe.

3. Kwas siarkowy o ciężarze właściwym 1,42.

470 g stęż. kwasu siarkowego rozcieńczyć wodą do objętości 1 litra.

4. Kwas siarkowy 10%owy.

5. Azotan amonu 10%owy.

WYKONANIE OZNACZENIA

25 ml badanego roztworu wlewa się do kolby miarowej pojemności 50 ml, dodaje 10 ml kwasu siarkowego o c.wł. 1,42, 10 ml roztworu jodku potasu i tiomocznika, dopełnia wodą do kreski i miesza. Po upływie pół godziny porównuje się stężenie powstałej barwy w fotometryrze Pulfricha z próbą zerową — bez dodatku antymonu.

Stosując powyższą metodę wykonałam serię oznaczeń na roztworach wzorcowych. Stwierdziłam, że najmniejsza ilość antymonu dająca się w tych warunkach oznaczyć wynosi 0,05 mg.

Najkorzystniejsze jest używanie kiuwety dużej, o wysokości 30 mm oraz filtru fioletowego (nr 8), wówczas wartość ekstynkcji dla badanego barwnego roztworu jest największa. Maksimum natężenia barwy badanych płynów występuje po 30 minutach i utrzymuje się bez zmiany do następnego dnia. Badalam również płyny wzorcowe z dodatkiem różnych ilości żelaza, uważając, że metal ten może występować w moich próbach. Zgodnie z *Finkelsteinem* i *Kriuczkową* (13) nie stwierdziłam żadnego wpływu obecności żelaza na natężenie barwy. Dalsze próby przeprowadziłam na artykułach żywności, do których dodawałam określone ilości antymonu. Żywność ugotowaną uprzednio w zlewkach szklanych odważałam do parownic, po czym dodawałam wzorzec. Próbkę podsuszałam na łaźni piaskowej, ostrożnie zwęglalam na palniku, a następnie spopielalam w piecu elektrycznym w temp. 450° przez trzy godziny. Po ostudzeniu zwilżałam pozostałość 10% -owym roztworem azotanu amonu, suszyłam na łaźni wodnej i ponownie umieszczałam w piecu elektrycznym na dalsze 3 godziny. Popiół po ostudzeniu rozpuszczałam w 15 do 35 ml (zależnie od ilości produktu wziętego do badania) 10% -owego kwasu siarkowego i ogrzewałam 20 minut na łaźni wodnej. Roztwór przenosiłam ilościowo do kolb miarowych pojemności 100 ml lub 50 ml. W wypadku kolb 100 ml dopełniałam je wodą do kreski i z roztworu tego pobierałam do oznaczenia 25 ml, a wypadku kolb 50 ml dodawałam od razu odczynniki i bezpośrednio wykonywałam oznaczenie. Kolby poj. 50 ml stosowałam w wypadku spalania próbek kapusty kiszonej z dodatkiem wzorca antymonu, ponieważ popiół ten doskonale się rozpuszczał w małej ilości płynu. Przy mineralizacji każdego artykułu żywności z dodatkiem antymonu spalałam równolegle ślepa próbę. Żadna ze ślepych prób nie wykazała obecności antymonu. Otrzymane wyniki ilustruje tabela I.

Z Centralnego Zarządu Przemysłu Wyrobów Blaszanych otrzymałam serię garnków emaliowanych o następującej procentowej zawartości tlenku antymonu w powłoce wewnętrznej: 3; 5; 5,5; 8%.

Do badań użyłam 15 garnków pojemności 1,5 litra oraz 3 garnki poj. 2,5 l. Garnki te podzieliłam na grupy i wykonałam w nich kolejno następujące badania:

1. G o t o w a n i e 3% - o w e g o r o z t w o r u k w a s u w i n o w e g o

Zgodnie z Materiałami do Polskiego Kodeksu Żywnościowego (18) garnki emaliowane o pojemności większej niż 0,5 l nie mogą oddawać do 3% -owego roztworu kwasu winowego więcej antymonu niż 6 mg/litr pojemności naczynia. Na każdy litr objętości naczynia daje się 200 ml roztworu kwasu winowego i gotuje pół godziny.

T a b e l a I

Produkt	Dodano Sb mg	Ilość prób	Wykryto Sb mg (średnio)
10 g kaszy jęczmiennej	0,05	2	0,08
	0,1	2	0,127
	0,2	2	0,220
	0,3	2	0,287
	0,4	2	0,4
	0,5	8	0,5
50 g „ „	0,2	2	0,190
	0,4	2	0,4
10 g kapusty kiszzonej	0,05	3	0,065
	0,1	3	0,125
	0,2	3	0,212
	0,3	3	0,287
	0,4	3	0,390
	0,5	3	0,498
100 g „ „	0,5	2	0,51
500 g rozgotowanych jabłek	0,5	2	0,52

W 3 garnkach o 3, 5 i 5,5%-owej zawartości tlenku antymonu w emalii czterokrotnie gotowałam przez 30 minut 300 ml 3%-owego kwasu winowego. Garnki nakryte były szkłem jenajskim. pH kwasu wynosiło 1,7. Po ostudzeniu płyny z garnków przenosiłam do zlewek. Do badania brałam całkowitą ilość płynu, którą w zlewce odparowywałam na łaźni piaskowej, po czym postępowалаm jak przy próbach żywności z dodatkiem wzorców, z tym że uzyskany popiół rozpuszczałam w 30 ml 10%-owego kwasu siarkowego. Otrzymane wyniki podaje tabela II.

T a b e l a II

Nr garnka	% Sb ₂ O ₃ w emalii	3%-owy kwas winowy ml	Wykryto antymonu w mg			
			gotowanie pierwsze	gotowanie drugie	gotowanie trzecie	gotowanie czwarte
1	3,0	300	0,8	0,44	0,44	0,26
	5,0	300	0,86	0,40	0,40	0,20
3	5,5	300	1,84	1,32	1,20	0,92

Odparowywanie roztworu kwasu winowego trwa dosyć długo, należy używać do tego celu zlewki o jak największej średnicy. Popiół w 10%-owym kwasie siarkowym rozpuszcza się dobrze.

2. Gotowanie pomidorów

7 kg pomidorów umyłam, pokroiłam i starannie wymieszałam, ażeby wyeliminować ewentualne różnice w kwasowości. pH pomidorów wynosiło 4,2. W 3 garnkach o 3; 5 i 5,5⁰/₀-owej zawartości tlenku antymonu w emalii trzykrotnie przez 30 minut gotowałam 0,5 kilogramowe ilości pomidorów pod przykryciem ze szkła jenajskiego, mieszając co parę minut. Próby pozostawiałam w garnkach przez godzinę, następnie wykladałam do dużych parownic i całość spopielałam sposobem podanym wyżej, po czym oznaczałam zawartość antymonu. Wyniki w przeliczeniu na kg produktu zebrane są w tabeli III.

Próby długo suszyły się na łaźni piaskowej. Pozostałość dwukrotnie zwilżano 10 ml 10⁰/₀-owego azotanu amonu, ponieważ niezbyt dobrze spopielała się. Popiół rozpuszczano w 30 ml 10⁰/₀-owego kwasu siarkowego.

T a b e l a III

Nr garnka	% Sb ₂ O ₃ w emalii	Pomidory g	Wykryto antymonu mg/kg produktu		
			gotowanie pierwsze	gotowanie drugie	gotowanie trzecie
4	3,0	500	0,16	0,08	0,16
5	5,0	500	0,32	0,36	0,28
6	5,5	500	0,36	0,32	0,28

3. Gotowanie jabłek

10 kg jabłek antonówek umyłam, pokroiłam w kawałki, odrzucając gniazda nasienne i wymieszałam. pH jabłek wynosiło 3,15.

W 4 garnkach o 3; 5; 5,5 i 8⁰/₀-owej zawartości tlenku antymonu w emalii gotowałam trzykrotnie przez godzinę pod przykryciem 0,5 kilogramowe próby jabłek z dodatkiem 100 ml wody. Próby pozostawiałam w garnkach przez następną godzinę, a następnie wykladałam do parownic i postępowałam jak poprzednio. Ponieważ próby mimo dwukrotnego zwilżenia azotanem amonu nie spopieliły się całkowicie i popiół niezupełnie rozpuścił się w 35 ml 10⁰/₀-owego kwasu siarkowego, oznaczałam antymon podwójnie: z płynu i z osadu, odsączając osad na sączkach ilościowych i mineralizując go powtórnie. Sumy wyników w przeliczeniu na kg produktu podane w tabeli IV.

T a b e l a IV

Nr garnka	% Sb ₂ O ₃ w emalii	Jabłka g	Wykryto antymonu mg/kg produktu		
			gotowanie pierwsze	gotowanie drugie	gotowanie trzecie
7	3,0	500	0,12	0,36	0,16
8	5,0	500	0,28	0,12	0,52
9	5,5	500	0,36	0,20	0,12
10	8,0	500	0,64	0,60	0,36

4. G o t o w a n i e w i n a

Wino owocowe czerwone zlałam z 6 butelek do dużej butli i wymieszałam. pH płynu wynosiło 3,55. W 4 garnkach o poprzednio podanej kolejnej procentowej zawartości tlenku antymonu w emalii gotowałam trzykrotnie przez godzinę pod przykryciem 300 mililitrowe próby wina. Próby pozostawiałam w garnkach jeszcze godzinę, a następnie przelewałam do zlewek i odparowywałam do małej objętości, po czym przenosiłam je do parowniczek. Zwęglanie prób było utrudnione, ponieważ produkt skutkiem dużej zawartości cukru pienił się. Tak jak poprzednio popiół nie rozpuścił się w kwasie siarkowym całkowicie, oznaczałam więc antymon podwójnie. Wyniki w przeliczeniu na liter produktu zebrane są w tabeli V.

T a b e l a V

Nr garnka	% Sb ₂ O ₃ w emalii	Wino ml	Wykryto antymonu mg/litr produktu		
			gotowanie pierwsze	gotowanie drugie	gotowanie trzecie
11	3,0	300	0,13	0,2	0,266
12	5,0	300	—	—	0,13
13*	5,5	300	1,33	0,86	0,67
14	8,0	300	0,6	0,53	—

* garnek pojemności 2,5 litra.

5. G o t o w a n i e k i s z o n e j k a p u s t y

8 kg kiszonej kapusty wymieszałam starannie i umieściłam w szklanym słoju. pH kapusty wynosiło 3,7. Kolejno odważałam do 4 garnków o ww. procentowościach tlenku antymonu w emalii 0,5 kilogramowe porcje kapusty i gotowałam je pod przykryciem przez dwie godziny, dodając 300 ml wody. Próby pozostawiałam w garnkach na 24 godziny. Każdy garnek trzykrotnie używałam do gotowania kapusty. Popioły nie rozpuściły się w kwasie siarkowym całkowicie, pozostało sporo białego, sypkiego osadu. W badanym roztworze oznaczyłam antymon, a osad zidentyfikowałam jako siarczan wapnia, mineralizowanie go powtórne byłoby więc bezcelowe. Być może, że osad ten zakładował pewne ilości antymonu. Wyniki oznaczania antymonu w roztworze w przeliczeniu na kg produktu przedstawione są w tabeli VI.

T a b e l a V I

Nr garnka	% Sb ₂ O ₃ w emalii	Kapusta g	Wykryto antymonu mg/kg produktu		
			gotowanie pierwsze	gotowanie drugie	gotowanie trzecie
15	3,0	500	0,56	0,32	0,24
16*	5,0	500	0,56	0,44	0,56
17*	5,5	500	0,76	0,88	0,52
18	8,0	500	0,56	0,48	0,36

Oprócz wymienionych przeprowadziłam jeszcze następujące badania dodatkowe: W zakupionym garnku pojemności 0,5 litra o nieznanym składzie emalii ugotowałam 300 g kapusty kiszzonej, dodając 250 ml wody. Kapustę pozostawiłam na noc. Próbę tę powtórzyłam dwukrotnie, a za trzecim razem ugotowałam w garnku kaszę jęczmienną i również pozostawiłam na noc. Z ugotowanych produktów odważyłam po 100 g, spopieliłam i oznaczyłam zawartość antymonu. Zawartość ta wynosiła w produkcie gotowanym po raz pierwszy 0,21 mg Sb, po raz drugi 0,15 mg Sb i po raz trzeci 0,06 mg Sb.

W zakupionych 4 garnkach emaliowanych pojemności 2 litrów, wyprodukowanych przez fabrykę w Olkuszu jednorazowo przez pół godziny gotowałam pod przykryciem po 400 ml 3%-owych roztworów kwasów: octowego, winowego, mlekowego i cytrynowego. Po ostudzeniu przelałam płyny do zlewek, odparowałam do małej objętości, przeniosłam do parownic, a następnie spopieliłam i w pozostałości oznaczyłam antymon. Po wylaniu kwasów na powierzchnię wewnętrznej garnków pozostał biały osad, który zebrałam bagietką i również przeniosłam do zlewek. W garnku, w którym gotowałam kwas octowy, osadu nie było. Popiół niezupełnie rozpuścił się w kwasie siarkowym, w kolbach pozostała na dnie niewielka mineralna pozostałość. Otrzymałam następujące wyniki:

3%-owy kwas octowy — nie wykryto obecności antymonu,
 „ „ winowy — 0,4 mg antymonu,
 „ „ mlekowy — 1,12 mg antymonu,
 „ „ cytrynowy — 1,12 mg antymonu.

pH badanych kwasów wynosiło dla kwasu octowego 2,55, dla winowego — 1,7, dla mlekowego — 1,9 i dla cytrynowego — 1,8.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

1. Wyniki moich doświadczeń wskazują na to, że prawidłowo wyprodukowane naczynia pokryte emalią, zawierającą tlenek antymonu w zasadzie nie przedstawiają niebezpieczeństwa dla zdrowia człowieka, ponieważ do przygotowywanej w nich żywności przechodzą ilości antymonu dalekie od dawki toksycznej.

2. Co do 3%-owego roztworu kwasu winowego można zauważyć stopniowe zmniejszanie się ilości antymonu, przechodzącego do kolejno gotowanych prób, jak również zależność pomiędzy zawartością tlenu antymonu w emalii, a jego przechodzeniem do kwasu. W przypadku produktów żywnościowych zależności tej nie widać. Z pewnością ma tu wpływ wiele czynników, takich jak skład emalii, temperatura wypalania, jak również rozmaite, niezupełnie dotychczas zbadane procesy fizykochemiczne, zachodzące w czasie topienia emalii.

3. Zastosowana metoda nadaje się do oznaczania większych ilości antymonu trójwartościowego w żywności, ponieważ jest prosta i nie wymaga skomplikowanych odczynników. Do oznaczania małych ilości jest ona za mało czuła i ażeby oznaczyć wykrywalną zawartość antymonu w badanej próbce trzeba mineralizować duże ilości żywności, co jest uciążliwe.

4. Badania moje wykazały, że obecnie znajdujące się w sprzedaży naczynia emaliowane są produkowane prawidłowo, o czym świadczą minimalne ilości antymonu przechodzące do kwasów organicznych oraz do artykułów żywności.

X. Мазур

ПРОНИКАНИЕ СУРЬМЫ ИЗ ЭМАЛИРОВАННОЙ ПОСУДЫ
В ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ

Содержание

В восемнадцати эмалированных горшках, эмалия которых совмещала окись сурьмы (Sb_2O_3) в количестве 3; 5; 5,5; и 8% специально приготовленных в фабрике и в пяти горшках о неизвестном количестве сурьмы исследовано ее проникание в варёную в этих горшках различных сортов пищи, а также в раствор винной кислоты. При исследовании применено колориметрический метод вызывающий желтое окрашивание комплексного соединения иода, сурьмы и тиомочевины. Насыщение окраски исследовано при помощи фотометра Пульфриха, применяя фильтр №8. Чувствительность метода заключается в границах от 0,1 до 0,5 мг Sb_2O_3 в исследуемой пробе. В каждом из горшков варили поочередно три раза один и тот же продукт, а именно помидоры, кислую капусту, яблока, вино, кашу а также 3% раствор винной кислоты. Проба подвергалась сухой минерализации. Количества обнаруженного Sb_2O_3 были ничтожны и колебались в границах от 0,08 мг до 1,84 мг пересчитывая на 1 кг продукта или 300 мл вина. Относительно 3%-ой винной кислоты констатировано, что количество Sb_2O_3 в неё проникающего уменьшается до очередного наступающего исследования, а также зависимость между количеством Sb_2O_3 находящимся в эмалии а его прониканием в кислоту.

Исследования пищевых продуктов такой зависимости не показали.

Полученные результаты указывают, что правильно приготовленная эмаль содержащая Sb_2O_3 в действительности не опасна для здоровья так как количества проникаемые в пищу многим меньше, нежели предвиденные токсические дозы.

H. M a z u r

THE PASSING OF ANTIMONY FROM ENAMELLED UTENSILS INTO FOODS

Summary

In 18 enamelled pots containing antimony trioxide in the enamel: 3; 5; 5.5; and 8% specially made by the factory and 5 pots of unknown Sb_2O_3 content, the passing of antimony into the different kinds of food cooked in them and into tartaric acid were investigated. The colorimetric method was employed for these investigations; it consisted of the appearance of yellow coloured complex of antimonous iodide with thiourea. The intensity of colour was examined by means of Pulfrich's photometer, employing No 8 filter. The sensitivity of the method is in the range of Sb_2O_3 content from 0.1 to 0.5 mg in the final determination. In the different pots the same product was cooked three times in succession, viz.: tomatoes, saurkraut, apples, wine, grits and 3% solutions of tartaric acid. Before determination the samples were dry ashed. The amounts of Sb_2O_3 detected were not very large and were between 0.08 mg to 1.84 mg for 1 kg of food or 300 ml of acid. In reference to 3% tartaric acid there was found gradual decrease of the amount of antimony passing into the successively cooked samples. There was also found relation between the content of antimony oxide in enamel and its passing into the acid. This was not noted in the foods in question. The results obtained point that properly made utensils coated with enamel containing Sb_2O_3 do not as a rule present any danger for man because the amounts of antimony which pass into the food from the said utensils are far from the toxic dose.

PIŚMIENNICTWO

1. *Bradley W. R., Fredrick W. G.*: Industrial Medicine 10, 4, 171, 1941. — 2. *Bamford F.*: The Analyst 59, 695, 101, 1934. — 3. *Łazariew N. W.*: Wrednyje Wieszczestwa w promyszlennosti, 196, 1954. — 4. *Perpérot M. M. H., Lefaux R.*: Annales des falsification et des Fraudes 499, 213, 1950. — 5. *Monier-Williams G. W.*: Reports on Public Health and Medical Subjects 73, 1934. — 6. *Monier-Williams G. W.*: Trace elements in food, 207, Londyn 1949. — 7. *Annual Rept. of the Chief Medical Officer, Ministry of Health*, 129, 1934. *H.M. Stationery Office.* — 8. *Bleyer B., Spiegelberg E.*: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 65, 328, 1953. — 9. *Dąbrowski T.*: Roczniki PZH 6, 4a, 449, 1955. — 10. *Fairhall L. T., Hyslep F.*: Public Health Reports, Supplement Nr 195, 1947.
11. *Figgis B.*: Analytica Chimica Acta 7, 313, 1952. — 12. *Cimerman Ch., Ariel M.*: Analytica Chimica Acta 7, 441, 1952. — 13. *Finkelstein D. N., Kriuczkowa G. N.*: Żurnał Analitycznej Chymii IX, 3, 151, 1954. — 14. *Zajkowski F. W.*: Żurnał Analitycznej Chymii IX, 3, 155, 1954. — 15. *Szatko P. P.*: Żurnał Analitycznej Chymii 12, 2, 1957. — 16. *Babko A. K., Pilipienko A. T.*: Kolorimetryczeskij Analiz 218, Leningrad, 1951. — 17. *Jacobs M.*: The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvents 253, Londyn 1949. — 18. *Krauze S.*: Materiały do Polskiego Kodeksu Żywnościowego 649. Warszawa 1948.

Otrzymano: 3.VII.1959 r.

Adres autora: PZH, Warszawa, Chocimska 24.