

Migracija teških metala iz čeličnog posuđa uslijed pripreme i čuvanja hrane

Marić, Martina

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:535028>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-04**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Martina Marić

DIPLOMSKI RAD

Sisak, studeni 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Martina Marić

**MIGRACIJA TEŠKIH METALA IZ ČELIČNOG POSUĐA USLIJED
PRIPREME I ČUVANJA HRANE**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof.dr.sc. Anita Štrkalj

Komentor: prof.dr.sc. Zoran Glavaš

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

Predsjednik: prof.dr.sc. Damir Hršak

Član: prof.dr.sc. Anita Štrkalj

Član: prof.dr.sc. Zoran Glavaš

Član: prof.dr.sc. Ivan Brnardić

Član: prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić

Zamjenski član: doc.dr.sc. Ivana Ivanić

Sisak, studeni 2022.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: Martina

PREZIME: Marić

MATIČNI BROJ: 0124124145

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / **diplomski** / doktorski rad pod naslovom:

MIGRACIJA TEŠKIH METALA IZ ČELIČNOG POSUĐA USLIJED PRIPREME I ČUVANJA HRANE

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 14. studenog 2022.

(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.

Zahvala

Zahvaljujem se mentorici prof.dr.sc. Aniti Štrkalj što mi je omogućila izradu ovog diplomskog rada te na savjetima i pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Posebno hvala mojim roditeljima, mojoj sestri Anamariji i dečku Dominiku koji su mi bili podrška tijekom studiranja i tako omogućili bolje studiranje.

MIGRACIJA TEŠKIH METALA IZ ČELIČNOG POSUĐA USLIJED PRIPREME I ČUVANJA HRANE

SAŽETAK

Izrada i primjena posuđa od metala, posebno čelika, omogućila je bržu i jednostavniju pripremu hrane. Međutim, pri pripremi hrane posuđe je izloženo visokim temperaturama. Osim toga, hrana zbog kiselog ili lužnatog pH također utječe na posuđe. Budući da se posuđu od čelika pri proizvodnji dodaju određeni elementi radi poboljšavanja svojstava gotovog proizvoda, postoji mogućnost migracije navedenih elemenata u hranu.

U ovom radu praćena je migracija teških metala (As, Cd, Cr, Ni, Pb i Zn) u ovisnosti o temperaturi i vremenu kontakta s hranom. Za ispitivanje su korištene dvije modelne otopine koje su predstavljale kiselu i lužnatu hranu. Također su korištene i dvije vrste posuđa: posuđe od nehrđajućeg čelika i posuđe od ugljičnog nelegiranog čelika s prevlakom od emajla. Dobiveni rezultati su pokazali da uslijed kontakta posuđa s hranom dolazi do migracije ispitivanih elemenata. Koncentracija migriranih elemenata ovisi o vremenu kontakta posuđa s hranom, pH vrijednosti hrane, temperaturi i starosti posuđa.

Ključne riječi: čelik, posuđe, teški metali, migracija iona

MIGRATION OF HEAVY METALS FROM STEEL DISHES DUE TO PREPARATION AND STORAGE OF FOOD

ABSTRACT

The production and use of dishes made of metal, especially steel, enabled faster and simpler food preparation. However, dishes are exposed to high temperatures when preparing food. In addition, food due to acidic or alkaline pH also affects dishes. Since certain elements are added during the production of steel dishes in order to improve the properties of the finished product, there is a possibility of migration of these elements into food.

In this graduate thesis, the migration of heavy metals (As, Cd, Cr, Ni, Pb and Zn) depending on the temperature and time of contact with food was monitored. Two model solutions representing acidic and alkaline foods were used for the research. Two types of dishes were also used: stainless steel dishes and enamel-coated carbon steel dishes. The obtained results showed that there is a migration of the analysed elements due to the contact of dishes with food. The concentration of migrated elements depends on the time of contact of the dishes with food, the pH value of the food, the temperature, and the age of the dishes.

Keywords: steel, dishes, heavy metals, ion migration

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1 MATERIJALI	2
2.1.1 Metalni materijali	4
2.1.1.1 Čelik	5
2.1.2 Materijali koji dolaze u dodir s hranom	14
2.1.2.1 Metalni materijali koji dolaze u dodir s hranom	18
2.1.2.1.1 Predmeti koji dolaze u dodir s hranom izrađeni od nehrđajućeg čelika	20
2.1.3 Proizvodnja posuđa od čelika	25
3. EKSPERIMENTALNI DIO	28
3.1 Materijali	28
3.2 Metode rada	29
4. REZULTATI I RASPRAVA	33
5. ZAKLJUČAK	42
6. LITERATURA	44
Životopis	47

1. UVOD

U prošlosti se mjesto gdje se pripremala hrana smatralo središtem obiteljskog života. U početku civilizacije se hrana pripremala u oklopima kornjača ili velikih mekušaca koji su prvenstveno služili kao vodootporne posude za kuhanje, odnosno zagrijavanje vode. Iako su se kamene zdjele klesale 7000 godina prije Krista i trajno ugrađivale u ognjišta, prvim posuđem smatraju se posude napravljene od gline. Budući da svaka glina nije bila prikladna za izradu posuđa, čovjek je u nju dodavao različite dodatke. Glina s dodacima predstavljala je keramiku. Napredak u proizvodnji keramike dosegnuo je svoj vrhunac oko 600. godine kada je u Kini proizveden porculan koji je tek u XIV. stoljeću došao u Europu.

Ubrzo nakon otkrića metala započinje proizvodnja metalnog posuđa. Lijeivano željezo je prvi metal od kojeg je čovječanstvo počelo industrijski izrađivati posuđe. Posuđe od lijevanog željeza i danas je vrlo popularno uz posuđe od nehrđajućeg čelika i aluminijska. Ipak, posuđe od nehrđajućeg čelika najčešće se koristi zbog njegovih dobrih svojstava. Naime, nehrđajući čelik je otporan na korozijsko djelovanje različitih medija što omogućava pripremu i čuvanje hrane različitih pH vrijednosti. Osim toga, dobro provodi toplinu i moguće ga je zagrijati na visoku temperaturu. Proizvodnja posuđa od ovog materijala je relativno jednostavna (duboko izvlačenje iz hladno valjanog lima) i osigurava mogućnost izrade u različitim oblicima. Za proizvodnju posuđa koristi se čelik legiran s najmanje 17 % kroma što mu osigurava otpornost na koroziju. Uz krom se kao legirajući elementa koristi i nikal.

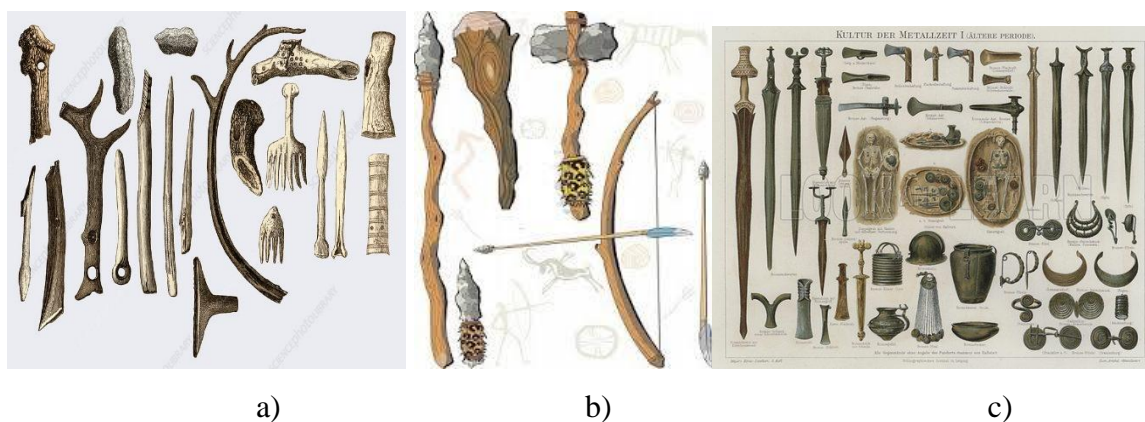
Osim nehrđajućeg čelika, za izradu posuđa može se koristiti i nelegirani hladno valjani niskouglični čelik koji je nešto jeftiniji, ali je podložan koroziji. Da bi se osigurala korozijska postojanost posuđa izrađenog od nelegiranog hladno valjanog niskougličnog čelika neophodno je na takav materijal nanijeti prevlaku, najčešće emajl.

Iako je posuđe od čelika najprikladnije i najčešće primjenjivano, postoji mogućnost migracije legirajućih elemenata (iz nehrđajućeg čelika) ili elemenata iz prevlaka (obično kadmija i olova iz emajla) u hranu. Stoga se posebna pažnja treba obratiti na smanjenje dugotrajne upotrebe ovakvog posuđa kao i na eventualna oštećenja u unutrašnjosti posuđa koja pospješuju migraciju metala u hranu.

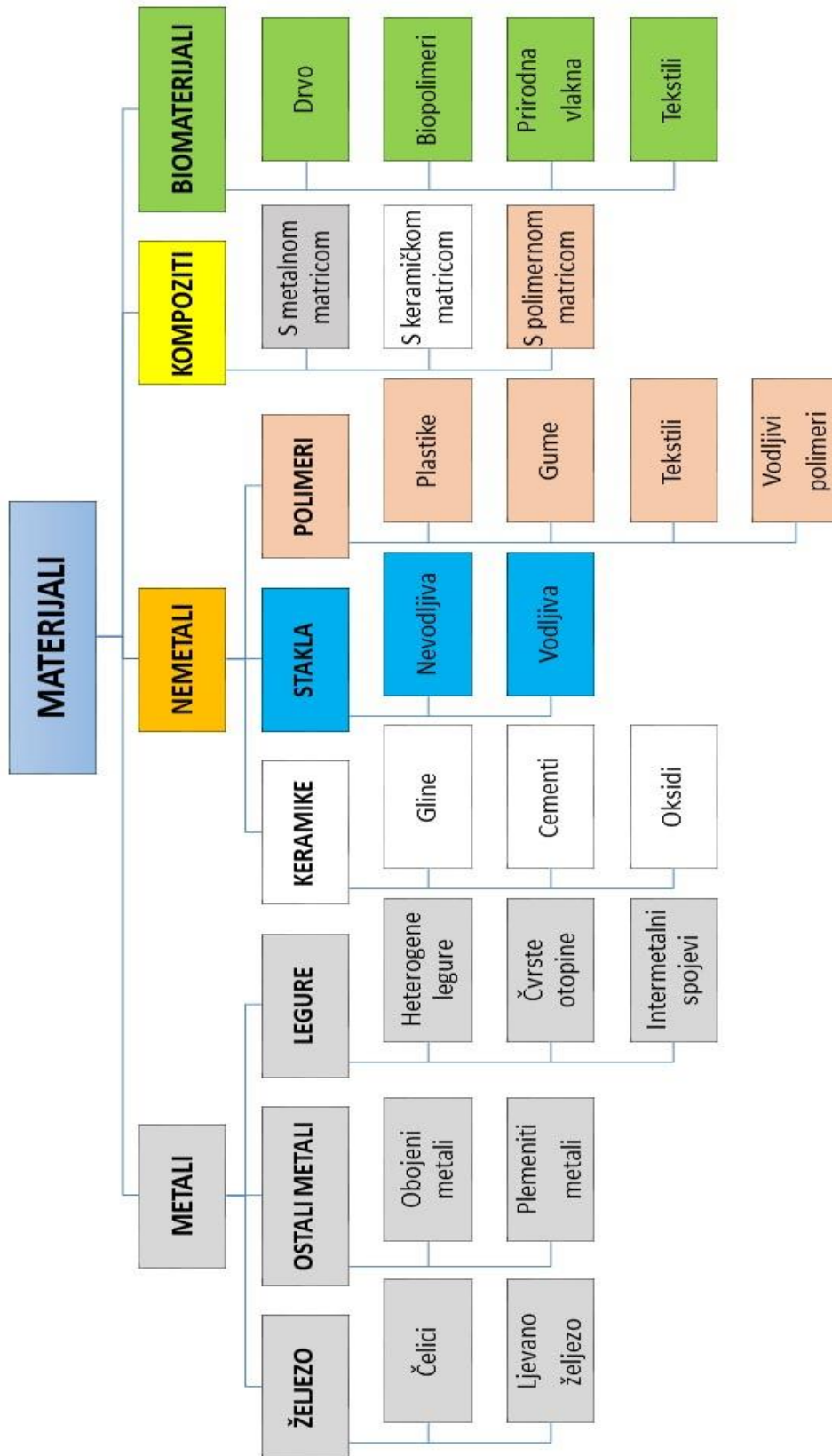
2. TEORIJSKI DIO

2.1 MATERIJALI

Prema općenitoj i najjednostavnijoj definiciji, materijali su čvrste tvari koje imaju masu i zauzimaju prostor. Tijekom razvoja čovječanstva mijenjala se i proširivala definicija materijala. U početku je čovjek koristio materijale iz prirode, kao što su glina, kamen, drvo, rogovi, kosti, koža, dlaka itd. Razvojem civilizacije, odnosno razvojem vještina počinje prerada i obrada materijala, prvenstveno kamena i gline pa tako nastaje oruđe i oružje, posude za kuhanje i spremanje hrane. Prženjem različitih stijena dobivaju se prvi metali (bronca i željezo) koji se prvenstveno koriste za izradu oružja i oruđa, a pronalaskom samorodnih metala započinje izrada nakita. Daljnjim razvojem civilizacije, primjenom znanja, vještina, iskustva, ali i znanstvenog pristupa broj materijala raste eksponencijalno te je danas poznato 70 000 do 100 000 različitih vrsta [1, 2]. Na slici 1 prikazano je oruđe i oružje od različitih materijala.



S obzirom na velik broj različitih materijala, postoji i veći broj podjela materijala ovisno o kemijskom sastavu, strukturi, svojstvima i primjeni. Tehnički materijali se najčešće dijele u pet osnovnih kategorija: metali, keramike, polimeri, kompoziti i poluvodiči. Prve tri kategorije međusobno se razlikuju po tipovima atomskih veza. Četvrta kategorija (kompoziti) uključuje kombinaciju dva ili više materijala prethodne tri kategorije. Peti tip (poluvodiči) su posebna kategorija elektronskih materijala. Na slici 2 prikazana je još jedna od velikog broja mogućih podjela materijala.

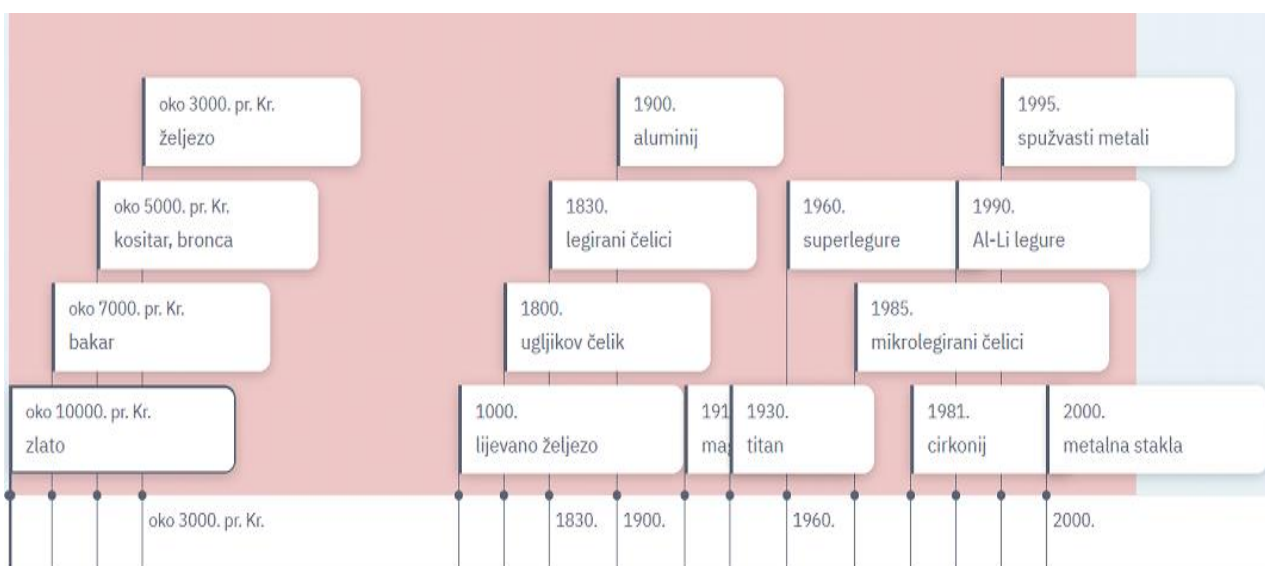


Slika 2. Podjela materijala [6]

2.1.1 METALNI MATERIJALI

Pod pojmom metalnih materijala podrazumijevaju se čisti metali i legure. Metali su elementarne tvari koje karakterizira dobra provodnost topline, duktilnost, kovkost, metalni sjaj i sl. Iako je njihova rasprostranjenost na zemlji svega 25 %, približno 80 % svih kemijskih elemenata pripada metalima.

Otkriće i primjena metala poznata je još od davnina (slika 3), pa tako zlato, srebro, bakar i olovo čovjek koristi već oko 8000 godina, a od starog vijeka koristi željezo, živu, kositar i cink. U periodu od XIV. do XVIII. stoljeća otkriveni su bizmut, nikal, titan, krom, mangan, volfram, platina, molibden i dr., a u XIX. stoljeću većina tehnički važnih metala [7].



Slika 3. Otkriće metala i legura kroz povijest [6]

Bez obzira na dugu povijest primjene čistih metala, danas se oni vrlo rijetko koriste. Primjena je svedena na elektrotehniku, i to bakar i aluminij zbog dobre toplinske vodljivosti, te volfram i molibden zbog visoke temperature taljenja. Neki čisti metali poput bakra, cinka, kadmija, olova i titana koriste se kao prevlake na drugim materijalima te ih na taj način štite od korozije. Krom, nikal, zlato i srebro također se koriste kao prevlake i to najčešće na nakitu, prvenstveno iz estetskih razloga, odnosno kao ukrasne prevlake, ali i kao antikorozivna zaštita.

Razlog zbog kojeg se čisti metali malo koriste je prvenstveno zbog toga što se teško dobivaju u pročišćenom stanju. Osim toga, imaju nisku čvrstoću, nepovoljna svojstva, teško se obrađuju i imaju visoku cijenu. Upravo iz navedenih razloga u praksi se koriste legure kao smjese dvaju i više metala ili metala i nemetala. Danas je u primjeni oko 3000 dvokomponentnih i oko 80 000 tro ili višekomponentnih legura [8]. Dodatkom (legiranjem) jednog ili više metala ili nemetala osnovnom metalu dobivaju se legure čija se svojstva razlikuju od svojstava osnovnog metala. Na taj način se može povećati otpornost na koroziju, trošenje, toplinu itd. Dobivaju se legure koje imaju veću čvrstoću, tvrdoću, posebna magnetska i/ili električna svojstva.

2.1.1.1 ČELIK

Čelik spada u skupinu legura na bazi željeza. Odnosno, čelik je legura željeza i ugljika u kojoj je maseni udio ugljika maksimalno 2,03 %. Čeliku se prilikom proizvodnje mogu dodavati još neki elementi (metali i/ili nemetali) ovisno o tome kakva se svojstva čelika žele postići.

Čelik je najrasprostranjeniji i najpoznatiji tehnički materijal. Budući da je proizvodnja i upotreba čelika pet puta veća u odnosu na ostale materijale, teško je zamisliti život bez ovog materijala. Međutim, ovo nije materijal koji se koristi unazad nekoliko godina. Čelik je bio poznat već u antičko doba. Prema nekim zapisima najstariji predmet izrađen od čelika pronađen je u Anatoliji još od oko 2.000 prije Krista. Također postoje dokazi da čelik iz drevne Afrike datira iz 1400. godine prije Krista. Prvi tekući čelik dobiven je 1740. godine. Od tada do danas postupci proizvodnje čelika su modificirani i usavršavani pa se tako 1878.g. uvodi Thomasov postupak, 1856. g. Bessemerov postupak, 1856. g. Simens-Martinov postupak, 1900. g. proizvodnja u elektrolučnim pećima itd. Proizvodnja, ali i gotovi proizvod se prilagođava tržištu i primjeni te čelik do danas ostaje strateški materijal po kojem se mjeri ekonomska moć pojedine zemlje [9]. Proizvodnja, ali i potrošnja čelika u svijetu je u stalnom porastu. U 2019. godini ukupna svjetska proizvodnja čelika iznosila je 1 869,9 milijuna tona, u 2020. godini 1 877,5 milijuna tona, u 2021. godini 1 950,5 milijuna tona [9]. U tablici 1 prikazano je 10 zemalja koje su najveći proizvođača čelika u 2020. i 2021. godini.

Tablica 1. Najveći proizvođača čelika u 2020. i 2021. godini [10]

ZEMLJA	PROIZVODNJA ČELIKA, milijuni tona	
	2021. godina	2020. godina
Kina	1 032,8	1 064,7
Indja	118,1	100,3
Japan	96,3	83,2
Sjedinjene Američke Države	86	72,7
Rusija	76	71,6
Sjeverna Koreja	70,6	67,1
Turska	40,4	35,8
Njemačka	40,1	35,7
Brazil	36	31,4
Iran	28,5	29

S obzirom na različite načine proizvodnje, sastav, strukturu, primjenu i sl. čelik je moguće razvrstati na nekoliko načina. Tako se čelik najčešće dijeli prema kemijskom sastavu, mikrostrukturi, kvaliteti i primjeni [9].

Prema kemijskom sastavu čelici mogu biti:

- ugljični (nelegirani),
- legirani (s jednim ili više elemenata, niskolegirani, visokolegirani),

Prema mikrostrukturi se dijele na:

- feritne,
- feritno-perlitne,
- martenzitne,
- austenitne,
- ledeburitne,
- bainitne,
- austenitno-feritne.

Prema namjeni razlikuju se :

- konstrukcijski,
- alatni,
- čelici s posebnim svojstvima.

Prema kvaliteti čelici se dijele na :

- osnovne,
- kvalitetne,
- plemenite.

Unatoč podjeli čelika na različite načine, najveću ulogu u njegovoj primjeni ipak ima kemijski sastav, što direktno utječe i na mikrostrukturu čelika. Ovisno o kemijskom sastavu čelik se može podijeliti na nelegirani (ugljični) i legirani. Nelegirani, odnosno ugljični čelik je čelik kod kojeg je najvažniji prateći element ugljik. Obično je maseni udio ugljika u nelegiranom čeliku od 0,1 do 0,6 %. Osim ugljika, u ugljičnom čeliku su mogući još neki drugi, prateći elementi masenog udjela do 0,5 % silicija, 0,1 % aluminijska, 0,8 % mangana, 0,1 % titana, 0,05 % sumpora, 0,25 % bakara i 0,05 % fosfora. Navedeni elementi se dodaju namjerno u čelik radi poboljšanja svojstava ili ulaze u čelik iz sirovina tijekom postupka proizvodnje s tim da neki (poput S i P) mogu imati negativan utjecaj na svojstva čelika. Svojstva ugljičnih čelika ovise o udjelu ugljika. Povećanjem udjela ugljika u čeliku povećava se tvrdoća te smanjuje plastičnost i žilavost. S obzirom na navedeno ugljični čelici se obično koriste u strojarstvu i građevinarstvu [9].

Prema sadržaju ugljika ugljične čelike je moguće podijeliti na:

- niskougljične,
- srednjeugljične,
- visokougljične.

Niskougljični čelici obično imaju udio ugljika od 0,05 % do 0,25 %, a struktura im je feritna. Prema svojstvima su slični čistom željezu. Imaju mogućnost zavarivanja i koriste se kao konstrukcijski čelici. U ovu skupinu spadaju i tzv. meki čelici u kojima je udio ugljika od

0,16 % do 0,29 %. Nemaju veliku vlačnu čvrstoću, ali se lako obrađuju te im se površina može očvrstnuti postupkom cementiranja. Čelici koji spadaju u skupinu niskougljičnih su najzastupljeniji čelici na tržištu zbog niske cijene i zadovoljavajućih svojstava što im omogućuje široku primjenu.

Srednjeugljični čelici imaju udio ugljika od 0,25 % do 0,60 %, a struktura im je perlitno-feritna. Imaju veću čvrstoću i tvrdoću u odnosu na niskougljične čelike, ali manju istezljivost i žilavost, te se teže zavaruju zbog povećanog udjela ugljika. Ova vrsta čelika također se koristi kao konstrukcijski čelik, a ako im je udio ugljika od 0,5 % do 0,6 % mogu se koristiti za izradu dijelova koji su otporni na trošenje, kao i sitnih strojnih dijelova.

Visokougljični čelici imaju sadržaj ugljika od 0,6 % do 1,7 % , a struktura im je perlitno-cementitna. Imaju smanjenu istezljivost i žilavost, ali povećanu tvrdoću i dobru kaljivost u odnosu na ostale ugljične čelike. Zbog navedenih svojstava također se koriste kao konstrukcijski, ali i kao alatni čelici.

Legirani čelici su ona vrsta čelika kod kojih se legirajući elementi namjerno dodaju sa svrhom poboljšanja kemijskih, toplinskih i mehaničkih svojstava. Osnovna podjela je na nisko i visoko legirane čelike. Niskolegirani čelici imaju do 5 % dodanih elemenata, a visokolegirani više od 5 %. Najčešće se za legiranje čelika koriste nikal, krom, mangan, silicij, molibden, vanadij i volfram. Ponekad se kao legirajući elementi koriste i titan, aluminij i niobij. Legirajući elementi u čeliku mogu biti prisutni kao nemetalni, ali i otopljeni u feritu ili austenitu.

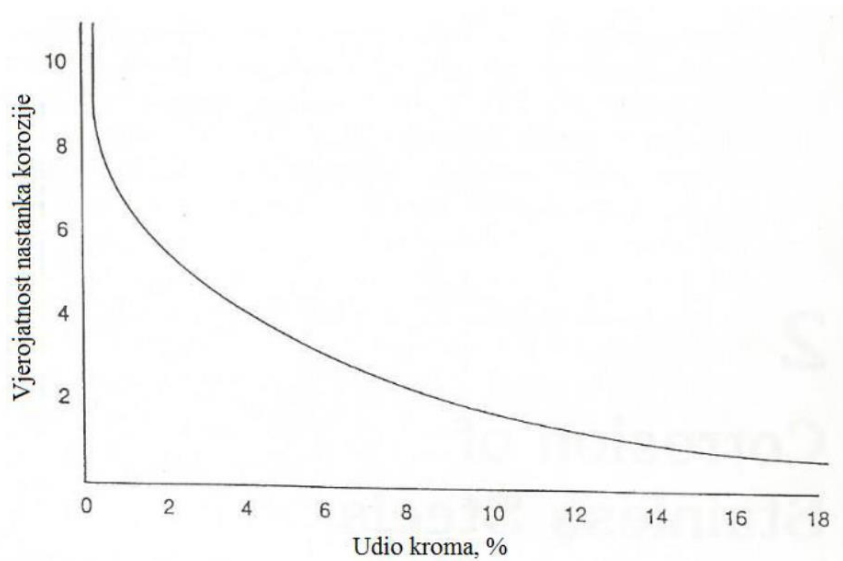
Legirajući elementi imaju različit afinitet prema ugljiku, stoga se mogu podijeliti na karbidotvorce i nekarbidotvorce. Karbidotvorci su krom, titan, molibden, vanadij i dr. te se mogu s ugljikom spajati u karbide, ali mogu tvoriti i intermetalne spojeve suspsituirajući se u kristalnu rešetku željeza. Nekarbidotvorci su obično nikal, kobalt i mangan. Bez obzira na to koji se legirajući elementi dodaju, te tvore li karbide ili ne legirajući elementi mijenjaju kemijski sastav čelika, njegova svojstva te značajno utječu na kvalitetu čelika [9, 11, 12].

Jedan od vrlo čestih zahtjeva koji se postavlja pri primjeni čelika je njegova otpornost na koroziju. Svjetska korozijska organizacija (World Corrosion Organization, WCO) [13], kao nevladino tijelo Ujedinjenih naroda procjenjuje da su troškovi korozije na globalnoj svjetskoj razini približno 2000 milijardi američkih dolara. Posebna vrsta čelika koja se dobiva dodatkom odgovarajućih elemenata (legiranjem) čini čelik korozijski postojanim na različite promjene u radnom okruženju ili okolišu. Ova vrsta čelika naziva se nehrđajući ili korozijski postojani čelik. Upravo zbog svojih svojstava najveći porast potrošnje čelika od 1950. godine do danas imaju nehrđajući čelici.

Da bi čelik bio korozijski postojan, istovremeno moraju biti ispunjena dva uvjeta [14]:

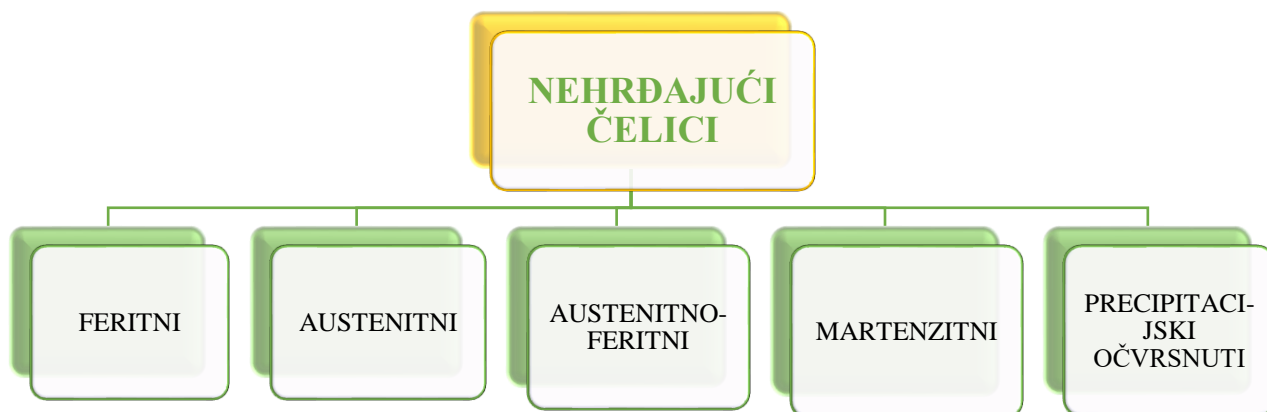
- sadržaj kroma u čvrstoj otopini barem 12 %,
- homogena monofazna struktura.

Korozijska postojanost nehrđajućih čelika pripisuje se pasivaciji, odnosno stvaranju pasivnog filma. U kontaktu s kisikom iz zraka, kisikom iz vode ili kisikom iz nekog drugog medija stvara se pasivni sloj koji predstavlja zaštitnu prevlaku. Uz površinu s čelikom formira se prvi tanki sloj koji se sastoji od oksida željeza i kroma, $(Fe,Cr)_2O_3$ i na njemu drugi sloj koji se sastoji od hidroksida kroma $Cr(OH)_3 \cdot H_2O$. Pasivna prevlaka je obično debljine od 1 do 10 nm. Specifičnost ove prevlake je u tome što se može samostalno „popraviti“ nakon grebanja. Dovoljna je ponovna izloženost kisiku uslijed čega će se formirati novi sloj oksida i hidroksida koji će štititi od korozije [14]. Na slici 4 prikazana je ovisnost vjerojatnosti nastanka korozije u ovisnosti o udjelu kroma u čeliku.



Slika 4. Ovisnost vjerojatnosti nastanka korozije u ovisnosti o udjelu kroma u čeliku [15]

Osim kroma, nehrđajućim čelicima se dodaju još neki elementi (prvenstveno nikal) koji osiguravaju određenu mikrostrukturu i povećavaju otpornost na koroziju. Na slici 5 prikazane su vrste nehrđajućih čelika s obzirom na mikrostrukturu.



Slika 5. Vrste nehrđajućih čelika

Feritni nehrđajući čelici sadrže nizak udio ugljika, koji obično iznosi oko 0,06 % te 12-30 % kroma. Zbog malog udjela ugljika ograničeno je pomicanje feritno-austenitnog područja i proširivanje austenitnog područja, što rezultira postojanjem feritne strukture. Dodatkom kroma stvaraju se karbidi, što također onemogućava proširenje austenitnog područja. Feritni nehrđajući čelici imaju neka mehanička svojstva bolja u usporedbi sa austenitnim čelicima.

Prvenstveno se to odnosi na veću čvrstoću, istežljivost i obradljivost odvajanjem čestica. Međutim imaju slabiju deformabilnost i zavarljivost, te su sklonost pojavi krhkosti kada su izloženi višim, ali i nižim temperaturama. Krhkost na višim temperaturama im se može smanjiti dodatkom nikla. Feritni čelici su relativno mekani i magnetični.

Imaju korozijsku otpornost prema djelovanju oksidirajućih medija i dimnih plinova koji sadrže sumpor, te neosjetljivost na pojavu napetosne korozije. Međutim, loša im je korozijska postojanost u koloidnim otopinama, posebno morskoj vodi. Korozijska svojstva im se mogu poboljšati dodatkom molibdena (1 do 4 %) koji povećava otpornost na jamičastu koroziju. Još jedna prednost ovih čelika je niska cijena. Ekonomski su prihvatljiviji od ostalih vrsta nehrđajućih čelika budući da ne sadrže nikal. Najčešće se koriste za izradu pribora za jelo, u prehrambenoj i petrokemijskoj industriji, kao i u izradi dijelova kućanskih aparata [16].

Austenitni nehrđajući čelici obično sadrže od 0,03 do 0,15 % ugljika, te 16 do 26 % kroma. Kao legirajući element dodaje se još i nikal. Najčešće je to legura s 18 % kroma i 8 % nikla. Osim ovih elemenata, dodaju se još i dušik i molibden koji povećavaju otpornost na koroziju. U pravilu će se postići austenitna struktura i osigurati korozijska postojanost kada je maseni udio ugljika ispod 0,15 % što će smanjiti mogućnost nastanka kromovog karbida Cr_{23}C_6 , maseni udio kroma iznad 18 % i maseni udio nikla iznad 8 %. Poželjno je legiranje s molibdenom, niobijem, titanom, i dušikom. Dušik će povećati čvrstoću ovih čelika i spriječiti jamičastu i napetosnu koroziju, a ostali elementi će pospješiti nastanak malog udjela delta ferita, što će rezultirati povećanjem otpornosti prema interkristalnoj koroziji. Prilikom legiranja posebnu pozornost treba obratiti na mikrostrukturu. Veliki udio kroma će djelovati tako da se stvara feritna struktura, zbog čega je neophodan dodatak nikla koji osigurava proširenje austenitnog područja. Dodatak dušika, osim povećanja korozijske otpornosti, djeluje tako što pomaže niklu u povećavanju i stabiliziranju austenitne kristalne rešetke. Dodatak molibdena također povećava otpornost na koroziju, ali proširuje feritno područje zbog čega je neophodno povećati udio nikla.

Općenito se može reći da su ovi čelici izuzetno dobrih mehaničkih svojstava uz posebno visoku otpornost na koroziju. Imaju dobru deformabilnost, žilavost i čvrstoću, te postižu dobru istežljivost tijekom vlačnog naprezanja. Legiranjem s vanadijem, volframom i molibdenom postiže se dobra otpornost prema puzanju na povišenim temperaturama (iznad

600 °C). Nedostatak ovog čelika je taj što se ne mogu kaliti. Dulje izlaganje visokim temperaturama ima za posljedicu porast zrna ili krhkosti. Također se prilikom zavarivanja javljaju veće napetosti i deformacije nego kod feritnih čelika. Korozijska otpornost ovih čelika je vrlo velika, osim kada se radi o napetosnoj koroziji. Iz tog razloga se ne preporuča njihova primjena u medijima koji sadrže kloride, poput morske vode te u jako korozivnim medijima. Austenitni čelici su nemagnetični i estetski vrlo dojmivi.

Cijena im je viša od feritnih i martenzitnih čelika zbog većeg dodatka legirajućih elemenata. Primjenjuju se u prehrambenoj industriji, industriji celuloze, brodogradnji, građevinarstvu, ali i za izradu medicinskog pribora [17].

Austenitno-feritni nehrđajući čelici imaju 0,03 do 0,04 % ugljika i 21 do 24 % kroma. Nazivaju se još i duplex čelici budući da su dvofazni, odnosno sastoje se od austenita i ferita u volumnim udjelima 50:50 do 70:30. Omjer ferita i austenita ovisi o kemijskom sastavu, točnije o udjelu feritotvornih (Cr, Mo) i austenitotvornih (Ni, N) elemenata. Veličina i raspored ferita i austenita u strukturi ovisi i o toplinskoj obradi. Nakon njihovog otkrića koristili su se vrlo malo jer je nisu bili korozijski otporni, teško su se zavarivali i bili su krhki. Dodatkom dušika u ove čelike poboljšavaju im se navedena svojstva i njihova upotreba raste. Osim dodatka dušika, moguće je legiranje s bakrom, molibdenom i volframom. Ovi elementi djeluju na povećanje korozijske otpornosti. Današnji duplex čelici imaju povećanu otpornost prema koroziji (općoj, napetosnoj, rupičastoj i interkristalnoj) u odnosu na austenitne čelike, teže stvaraju karbide, imaju bolju čvrstoću, te bolja ili slična ostala mehanička i toplinska svojstva od feritnih i austenitnih nehrđajućih čelika. Magnetični su i ne mogu se kaliti. Primjenjuju se u kemijskoj i petrokemijskoj industriji, industriji papira, industriji nafte i plina, brodogradnji, za izradu posuda pod tlakom i izmjenjivača topline.

Martenzitni nehrđajući čelici sadrže 0,2 do 1 % ugljika i iznad 13 % kroma, obično je ograničen na 12 do 18 %. Osim ugljika i kroma, mogu sadržavati i do 1,3 % molibdena i 2,5 % nikla. Martenzitni čelici kristaliziraju iz taline u delta ferit, a zatim pri hlađenju prelaze u austenit, koji daljnjim hlađenjem prelazi u martenzit. Zbog višeg udjela ugljika i nižeg udjela kroma, ovi čelici imaju lošija svojstva u odnosu na druge vrste nehrđajućih čelika. Poboljšanje mehaničkih svojstava i otpornost na koroziju može se postići kaljenjem na zraku

ili u ulju uz naknadno popuštanje na temperaturi ispod austenitnog područja. Bolja otpornost na koroziju može se dobiti i toplinskom obradom. Martenzitni čelici su jeftiniji od drugih nehrđajućih čelika jer sadrže manje kroma, ali i drugih legirajućih elemenata. Koriste se u uvjetima gdje se traži manja korozijska otpornost (osjetljivi su na vodikovu krhkost), ali veća čvrstoća i tvrdoća. Koriste se za izradu pribora za jelo, kirurških instrumenata, zubarskog alata, žileta, opruga, u prehrambenoj industriji i industriji papira.

Precipitacijski očvrnuti nehrđajući čelici imaju udio ugljika obično od 0,5 do 0,9 %, a udio kroma od 13 do 18 %. Ovim elementima dodaju se još i titan, molibden, bakar i aluminij da bi došlo do precipitacijskog očvršćivanja. Posebnu pažnju treba obratiti na kemijski sastav koji osigurava nastanak određenih faza i precipitata i osigurava određena svojstva precipitacijski očvrnutih čelika [17]. U tablici 2 prikazane su razlike u kemijskom sastavu nekih nehrđajućih čelika.

Tablica 2. Kemijski sastav nekih nehrđajućih čelika [17, 18]

VRSTA ČELIKA / OZNAKA	KEMIJSKI SASTAV, mas. %					
	C	Cr	Ni	Mn	Si	ostali elementi
Feritni / AISI 430	0,12	16-18	0,75	1,00	1,00	0,03 % S
Austenitni / AISI 316	≤ 0,07	16,5 – 18,5	10 - 13	≤ 2	≤ 1	2 – 2,5 % Mo, 0,03 % S
Duplex	0,03	24,00	2,9	2,00	1,00	0,45 Mo
Martenzitni	0,05	13,00	-	1,00	0,50	-
Precipitacijski	0,09	18,00	7,75	1,00	0,04	1,50 Al

2.1.2 MATERIJALI KOJI DOLAZE U DODIR S HRANOM

Namirnice su tvari ili proizvodi (voće, povrće, gotov hrana, pića, konditorski proizvodi, začini i prehrambeni aditivi i sl.) u neprerađenom, poluprerađenom ili prerađenom obliku namijenjeni za ljudsku konzumaciju. Predstavljaju heterogene sustave koji se međusobno kvalitativno i kvantitativno razlikuju. Budući da sadrže ugljikohidrate, lipide, proteine, vodu, vitamine, mineralne tvari i sl. predstavljaju i svojevrzne kemijske sustave koji mogu reagirati s atmosferom ili drugim tvarima s kojima su u kontaktu (ambalaža, posuđe, pribor za jelo itd.) i na taj način mijenjati svojstva. Promjena svojstava namirnica može rezultirati promjenom boje, organoleptičkih svojstava, ali vrlo često i promjenom kvalitete i zdravstvene ispravnosti. Do promjene kvalitete i zdravstvene ispravnosti može doći uslijed djelovanja mikroorganizama, ali i uslijed interakcije namirnica s ambalažom ili posudama u kojima se hrana priprema ili čuva. Stoga je na svjetskoj razini, pa tako i u Hrvatskoj, propisana zakonska regulativa. Donesene su smjernice u suradnji sa Svjetskom zdravstvenom organizacijom (*World Health Organization, WHO*) [19], Organizacijom za prehranu i poljoprivredu (*Food and Agriculture Organization, FAO*) [20], Vijećem Europe i Europskom agencijom za sigurnost hrane (*European Food Safety Authority, EFSA*) [21] kojima se propisuju maksimalne razine zagađivača u hrani, pri čemu se dio smjernica odnosi i na predmete i materijale koji su u neposrednom dodiru s hranom.

U Hrvatskoj su materijali i predmeti koji dolaze u neposredan dodir s hranom kategorizirani kao predmeti opće uporabe, i u skladu s tim su regulirani propisima o zdravstvenoj ispravnosti, odnosno Zakonom o predmetima opće uporabe [22], Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom [23] i Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti predmeta široke potrošnje [24]. Prema navedenoj zakonskoj regulativi materijalima koji dolaze u neposredan dodir s hranom smatraju se metali i njihove legure, emajl, cement, keramika i porculan, staklo, polimerni materijal, drvo, i tekstil., dok se predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom smatraju posuđe, pribor, oprema i uređaji, ambalaža koja se rabi u poslovanju s hranom, ali i cijevi i oprema koja služi za transport vode za piće. Na slici 6 prikazani su najčešći predmeti koji dolaze u dodir s hranom tijekom pripreme i čuvanja hrane.



Slika 6. Najčešći predmeti koji dolaze u dodir s hranom tijekom pripreme i čuvanja hrane [25]

Migracije tvari iz materijala i predmeta koji su u neposrednom dodiru s hranom mogu nastati na nekoliko načina [26]:

- zbog manjka informacija o proizvodu koje potrošače može dovesti u zabludu,
- zbog neadekvatne upotrebe materijala, odnosno predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom od strane potrošača,
- zbog krivog odabira pojedine vrste materijala za određenu vrstu hrane (neutralna, kisela, masna hrana) s kojom dolazi u neposredan dodir,
- zbog pogrešaka koje se javljaju tijekom tehnološkog procesa proizvodnje materijala i predmeta koji su u neposrednom dodiru s hranom.

Toksične tvari koje migriraju u hranu iz predmeta i materijala koji dolaze u neposredan dodir s hranom mogu se podijeliti na sljedeći način [26]:

- namjerno dodane tvari (najčešće polazne sirovine u proizvodnji polimera),
- nenamjerno dodane tvari (nusprodukti, nečistoće i produkti razgradnje),
- katalizatori,
- otapala,
- dodatci (tvari koje su namjerno dodane radi poboljšavanja svojstava materijala).

Osim navedenog, migracija toksičnih tvari iz predmeta i materijala koji dolaze u neposredan dodir s hranom ovisi o još nekoliko čimbenika koji su prikazani na slici 7.



Slika 7. Čimbenici koji utječu na migraciju toksičnih tvari iz materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom [27]

Unatoč gore navedenim činjenicama, kao i zakonskoj regulativi, ne postoje potpuno inertni materijali koji bi se mogli koristiti za proizvodnju, preradu, pripremu i čuvanje hrane. Stoga je bitno da se migracija tvari iz materijala i predmeta koji su u dodiru s hranom u hranu ne smije biti u količinama koje ugrožavaju zdravlje ljudi.

Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom [23] propisani su opći i posebni uvjeti koji se odnose na zdravstvenu ispravnost materijala od kojih su izrađeni predmeti koji dolaze ili mogu doći, direktno ili

indirektno u dodir s hranom. Tako je općenito propisano da „posuđe, pribor, oprema i uređaji koji se koriste u pripremi, proizvodnji, mjerenju, preradi, doradi, prijevozu ili uporabi hrane ne smiju biti izrađeni od materijala koji otpušta sastojke štetne za zdravlje, ili u količinama štetnim za zdravlje, ili nepovoljno utječe na organoleptička, fizikalna ili kemijska svojstva hrane kao i na njeno održavanje u zdravstveno ispravnom stanju. Oni ne smiju biti izrađeni od materijala koji je propustljiv i porozan i koji ne štiti hranu od nepovoljnog vanjskog utjecaja.“ Osim toga, propisane su maksimalne količine tvari koje materijali i predmeti smiju otpuštati tijekom dodira s hranom. Tako je za metalno posuđe, pribor, opremu i uređaje propisano da „ne smiju stajanjem tijekom 1 do 24 sata pri temperaturi od 23 °C odnosno 100 °C u direktnom dodiru s destiliranom vodom ili odgovarajućom modelnom otopinom, otpuštati više od: 0,6 mg/L olova, 0,05 mg/L kadmija, 0,01 mg/L arsena, 50,0 mg/L cinka, 0,1 mg/L kroma niti više od 0,1 mg/L nikla.“ „Emajlirane površine posuđa, pribora, opreme i uređaja moraju biti postojane spram octene kiseline, 4 % (v/v) tijekom 24 sata pri temperaturi od 22 ± 2 °C. One pritom ne smiju otpuštati više od 50 mg emajla, računato na površinu od 1 dm². Osim toga, za stolno posuđe, opremu i uređaje koji su emajlirani propisano je da u modelne otopine ne smiju otpuštati više od 0,1 do 0,8 mg olova/dm² 0,05 do 0,07 mg kadmija/dm² ovisno o unutarnjoj visini posuđa, opreme i uređaja“ [23]. Na isti način propisane su i maksimalne vrijednosti ostalih elemenata za druge vrste posuđa, opreme i uređaja kao i metode analize za određivanje migracije pojedinih komponenti.

Iako ne postoje inertni materijali i predmeti koji dolaze u dodir s hranom, potrebno je naglasiti da nemaju negativnog utjecaja na zdravlje ljudi pod uvjetom da se poštuju načela dobre proizvođačke prakse (postupak proizvodnje, kontrola i sljedivost sirovina i gotovog proizvoda), ali i pravilan odabir vrste materijala za pojedinu vrstu hrane.

2.1.2.1 METALNI MATERIJALI KOJI DOLAZE U DODIR S HRANOM

Metalni materijali koji dolaze u dodir s hranom su metali i legure. Najčešće su to materijali od kojih je izrađena procesna oprema s kojom je hrana u dodiru prilikom proizvodnje. Osim toga, to može biti i posuđe koje se koristi za pripremu i kratkotrajno čuvanje hrane kao i pribor za jelo. Također, hrana je često i duži vremenski period (prilikom transporta ili skladištenja i čuvanja) u dodiru s ambalažnim materijalima, kao što su aluminijska folija, limenke i spremnici. Navedeni materijali i predmeti mogu biti izrađeni sa i bez prevlaka.

Osnovna uloga metalnih materijala u pripremi i čuvanju hrane je da stvaraju zaštitnu barijeru između hrane i okoliša. Osim toga omogućavaju lakšu proizvodnju i pripremu hrane.

U slučaju da su metalni materijali i predmeti u kojima se proizvodi, priprema i čuva hrana oštećeni postoji velika vjerojatnost da će iz takvih materijala i predmeta doći do migracije metala koji mogu dovesti do promjene boje hrane, izazvati neželjene organoleptičke promjene, ali i nerijetko dovesti u opasnost zdravlje ljudi. Da bi se dodatno smanjila migracija metala u hranu, neki metalni materijali i predmeti se zaštićuju određenim premazima ili prevlakama, poput emajla ili kositra na unutrašnjosti limenki [26].

Za proizvodnju metalnih predmeta koji se koriste za proizvodnju i čuvanje hrane obično se koriste legure. Legure su kemijski stabilnije te se pri dodiru s hranom ponašaju drukčije u odnosu na čiste metale, odnosno migracija metala iz legura u hranu je manja. Tome pridonosi i mikrostruktura, odnosno način vezanja elemenata unutar legure. Uglavnom se radi o čvrstim kemijskim vezama. Nažalost, ne postoje podaci o točnoj količini i načinu migracije pojedinih elemenata iz legure. Oni ovise prvenstveno o sastavu legure, ali i sastavu hrane kao i debljini predmeta, temperaturi, vremenu kontakta i dr. Ono što je poznato je činjenica da iz legure mogu migrirati svi sastavni elementi.

Osim toga, posebnu pažnju treba obratiti i na prevlake i premaze koji mogu biti na bazi metala i iz kojih je također moguća migracija. Ponekad se prije nanošenja premaza predmeti dodatno tretiraju tzv. „*priemerima*“ radi što boljeg prijanjanja premaza, ali se predmeti i bojaju radi zaštite, kao i u dekorativne svrhe. Prilikom proizvodnje predmeta koji su u dodiru s hranom ponekad je neophodno provesti zavarivanje ili lemljenje za što se također koriste odgovarajuće legure. Iako su navedene komponente u malim količinama u odnosu na

materijal, odnosno leguru od koje su izrađeni predmeti koji su u dodiru s hranom, mogu biti izvor elemenata koji migriraju u hranu.

Najčešće legure koje se koriste za izradu predmeta za proizvodnju, preradu, pripremu i čuvanje hrane su [26, 28]:

- nehrđajući čelici,
- bronca,
- mjed,
- legure aluminijske,
- njemačko srebro,
- ostale slitine.

Nehrđajući čelici su najčešće korištene legure za izradu predmeta za proizvodnju, preradu, pripremu i čuvanje hrane. Najčešće su to željezo-krom legure uz dodatak još nekih elemenata (najčešće nikla) radi postizanja odgovarajućih svojstava. Bronca koja se koristi za izradu predmeta koji su u dodiru s hranom najčešće je legura sastava 80 – 95 % bakra i 5 – 20 % kositra. Mjed sadrži 60 – 70 % bakra i 30 – 40 % cinka. Često se u praksi posuđe od bronce i mjedi neispravno naziva bakreno posuđe. Ovo posuđe osigurava brzo i jednoliko zagrijavanje, ali je zbog velikog udjela bakra relativno skupo. Osim toga, mekano je, zahtjeva često poliranje te u dodiru s određenim vrstama hrane može biti reaktivno. Reaktivnost se smanjuje oblaganjem s kositrom i nehrđajućim čelikom što značajno povećava cijenu. Aluminijske legure se često koriste za izradu predmeta koji su u dodiru sa hranom, folije i meki ambalažni materijali. Legure aluminijske koriste se i za izradu posuđa, najčešće kao Al-Si-Mg legure. Posuđe od ove legure je vrlo popularno budući da je lagano, dobro provodi toplinu, ne korodira i ekonomski je vrlo prihvatljivo. Međutim, ovo posuđe reagira s kiselim hranom što pospješuje migraciju elemenata u hranu. Zbog toga se na ovo posuđe često nanosi zaštitni sloj na bazi keramike, teflona ili mineralnog kamena. Njemačko srebro je još poznato pod nazivom kina srebro, novo srebro, odnosno alpaka. Po kemijskom sastavu je to legura koja sadrži 60 % bakra, 20 % nikla i 20 % cinka. Ostale legure se nešto manje koriste i obično su to legure nikal-barij ili nikal-titan [26, 28].

2.1.2.1.1 PREDMETI KOJI DOLAZE U DODIR S HRANOM IZRAĐENI OD NEHRĐAJUĆEG ČELIKA

Kao što je već ranije navedeno najčešća legura od koje se izrađuju metalni materijali i predmeti koji su u neposrednom dodiru s hranom je čelik. U Hrvatskoj ne postoji zakonska regulativa koja propisuje točan sastav čelika od kojeg će se izrađivati navedeni predmeti. Iz prakse je poznato da se od ugljičnog (nelegiranog) čelika najčešće izrađuje povratna ambalaža za praškaste i tekuće proizvode dok se od legiranog čelika izrađuje procesna oprema za proizvodnju i preradu hrane, cisterne za prijevoz kiselih proizvoda, spremnici za pivo i vino, posuđe i pribor za jelo itd. (slika 8).



a)



b)

Slika 8. Predmeti koji su u dodiru s hranom: a) kuhinjski pribor i oprema,
b) industrijski pribor i oprema [29]

U praksi se za izradu predmeta koji dolaze u dodir s hranom najčešće koristi nehrđajući čelik koji ima minimalno 13 % kroma te može sadržavati i druge elemente kao što su nikel i krom. Dodatak drugih (legirajućih) elemenata nehrđajućem čeliku mijenja (poboljšava) svojstva

čelika, prvenstveno otpornost na koroziju, što je od iznimne važnosti za materijale koji su u dodiru sa hranom. U tablici 3 prikazane su najčešće vrste i kemijski sastav nehrđajućih čelika koji se koriste za izradu pribora za jelo i procesne opreme.

Tablica 3. Najčešće vrste i kemijski sastav nehrđajućih čelika koji se koriste za izradu pribora za jelo i procesne opreme [30]

Primjena	Mikrostruktura	KEMIJSKI SASTAV, mas. %							
		C	P max.	S max.	Cr min.	Ni min.	Mo max.	V	Mn max.
Pribor za jelo	Austenit	0,07- 0,15	0,015- 0,045	0,015	17,0	4,0- 8,0	2,0	-	10,5
Procesna oprema	Ferit	0,07	0,040	0,015	16,0	-	1,30	-	-
Procesna oprema	Martenzit	0,16	0,040	0,015	12,0	-	-	-	-
Oštrica noža	Martenzit	0,26	0,040	0,015	12,0	-	1,30	0,20	-

Upravo su legirajući elementi ti koji migriraju i pri tome mijenjaju izgled, organoleptička svojstva, kvalitetu i zdravstvenu ispravnost hrane. Budući da većina legirajućih elemenata spada u skupinu teških metala koji mogu u većim količinama biti štetni za zdravlje, posebna se pozornost obraća upravo njima. Najčešće se radi o kromu, niklu, olovu, kadmiju, arsenu i cinku, iako mogu biti prisutni i molibden, vanadij, mangan, bakar i dr. Zakonski su propisane maksimalne dozvoljene količine navedenih elemenata koje su u hranu dospjele uslijed migracije iz materijala i predmeta koji su bili u dodiru s hranom [23].

Željezo je element koji je u najvećem udijelu zastupljen u posuđu od nehrđajućeg čelika budući da je željezo osnovni element koji čini ovu leguru. Željezo je prisutno u velikom broju namjernica. U namjericama se prirodno nalazi, ponekad i dodaje radi obogaćivanja hrane željezom, a često dolazi iz pigmenata koji se koriste za bojanje pri industrijskoj proizvodnji i preradi hrane.

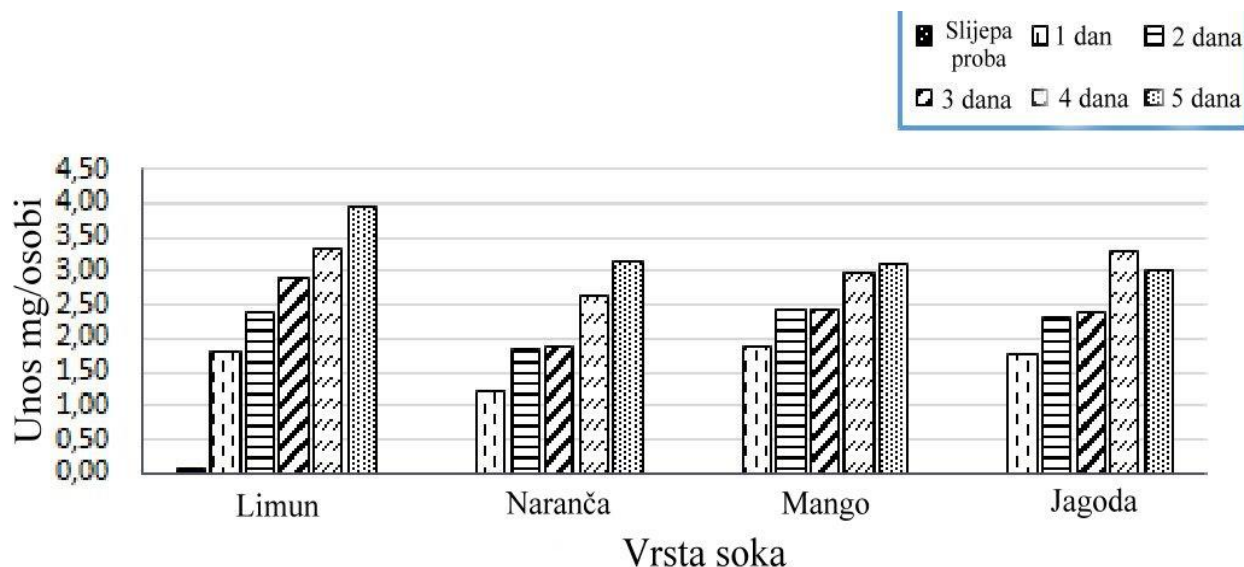
Količina željeza u ljudskom organizmu prvenstveno ovisi o apsorpciji željeza iz okoline (najčešće hrane). Ljudski organizam nema mehanizme koji bi omogućili prirodnu eliminaciju željeza iz organizma. Iako je neophodan za normalno funkcioniranje organizma, prvenstveno pri prijenosu kisika, njegov višak može biti štetan posebno za jetru, srce, gušteraču ili pluća. Najčešći poremećaju u organizmu izazvani povećanim sadržajem željeza su dijabetes melitus, hipertenzija gušterače i hormonski poremećaji [31]. Kontaminacija hrane željezom može nastati uslijed proizvodnje, pripreme i čuvanja hrane, odnosno iz pogonske opreme i posuđa. Najčešće se kontaminacija željezom ne događa, odnosno nema ili je vrlo mala migracija ovog elementa iz predmeta od čelika koji su u dodiru s hranom.

Krom je element koji se u prirodi pojavljuje kao trovalentan i šesterovalentan. Za ljudski organizam je šesterovalentan krom toksičan, visoko je na listi poznatih alergena. Unosom u povećanim koncentracijama izaziva jaku acidozu, gastrointestinalno krvarenje, oštećenje jetre i burega te u nekim slučajevima i smrt. Trovalentni krom je esencijalan i kao takav je prisutan u namirnicama. Toksičnost trovalentnog kroma je rijetka upravo zbog njegove slabe apsorpcije. Većina prehrambenih proizvoda sadrži manje od 0,1 mg/kg kroma. Iako je krom od svih legirajućih elemenata najviše zastupljen u čeliku, njegova migracija u hranu je vrlo mala. Razlog tome je stvaranje pasivnog filma na čeliku koji nastaje upravo zbog legiranja kromom, što ovaj materijal štiti od korozije. Vrlo male migracije mogu se dogoditi kada je posuđe ili procesna oprema od nehrđajućeg čelika u kontaktu s hranom čiji je pH manji od pet, što je npr. kod voćnih sokova.

Unatoč tome što se smatra da je trovalentni krom koji se nalazi u hrani uslijed mogućih migracija iz procesne opreme i posuđa netoksičan, provode se odgovarajuće kontrole i ispitivanja vezano uz njegovu migraciju zbog toga što je krom poznat kao vrlo jak alergen [32].

Nikal se u hrani nalazi u količinama od 0,001 do 0,01 mg/kg. U ovako malim količinama se smatra esencijalnim elementom dok je u povećanim količinama (15 mg/cm³) vrlo toksičan. Smatra se najalergenijim elementom. Svjetska zdravstvena organizacija klasificirala je spojeve s niklom (soli) u prvu grupu kancerogena tj. kao ljudski kancerogen, dok je u metalnom obliku klasificiran u drugu B skupinu kao mogući kancerogen za ljudsku populaciju. Budući da se za poboljšanje korozijske otpornosti nehrđajući čelici vrlo često

legiraju ovim elementom, postoji velika mogućnost migracije nikla u hranu koja je u dodiru s ovakvim materijalima i predmetima. Kisela hrana koja je u kontaktu s posuđem može izazvati migraciju nikla iz nehrđajućeg čelika, pogotovo uslijed zagrijavanja, odnosno kuhanja hrane. Pretpostavlja se da je migracija nikla u hranu niža od 0,1 mg/kg [32]. Na slici 9 prikazana je migracija nikla iz posuđa od nehrđajućeg čelika u različite sokove.



Slika 9. Migracija nikla iz posuđa od nehrđajućeg čelika u različite sokove [33]

Poznato je da su biljke sklone akumuliranju **olova** u svojim dijelovima. Dio olova ulazi iz zemlje u korijenje (i u većini slučajeva tamo i ostaje), dok dio ulazi iz zraka i može se akumulirati u svim dijelovima biljaka. Isto tako školjkaši i ribe mogu apsorbirati veće količine olova. Iako je većina teških metala i esencijalna i toksična za ljudski organizam (što ovisi o koncentraciji pojedinih teških metala), olovo je isključivo toksični element. Ima biološki poluživot 10 - 20 godina. U ljudskom organizmu dovodi do smanjenja količine hemoglobina, uzrokuje i hemolizu, negativno utječe na reproduktivni sustav, oštećuje bubrege i sl. Iako se olovo ne dodaje kao legirajući element u nehrđajuće čelike, otporno je na djelovanje većine kiselina, uključujući i sumpornu kiselinu, a zbog njegove velike toksičnosti postoji zakonska regulativa koja prati mogućnost njegove migracije iz predmeta, posebno posuđa koje je u dodiru s hranom [32].

Kadmij se nalazi u različitim prehrambenim proizvodima u koncentraciji 0,005 - 0,1 mg/kg. Obično u biljke ulazi kao i olovo, te također kao i olovo nema esencijalnu ulogu u ljudskom organizmu. Nakuplja se u krvi, jetri, kostima i mišićima te dugotrajno izlaganje kadmiju izaziva disfunkciju bubrega, osteoporozu, respiratorne probleme i sl. Iako nije legirajući element, može biti prisutan u posuđu budući da se koristi kao pigment prilikom emajliranja posuđa, ali se koristi i kod lemljenja nekih dijelova posuđa i procesne opreme. Konzumiranjem pića ili hrane u kojoj je prisutan kadmij može dovesti do dijareje i povraćanja. Iz tog razloga se provodi testiranje i praćenje migracije kadmija iz posuđa i procesne opreme [32].

Arsen u hrani može biti prisutan kao anorganski ili organski vezan arsen. Obično se u ribi i morskim plodovima nalazi kao organski arsen, dok se u riži i vodi za piće arsen nalazi kao anorganski. Štetni učinci su povezani s anorganskim arsenom. Tipični prehrambeni unos anorganskog arsena kreće se od 0,13 do 1,22 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tjelesne težine/dan. Predstavlja još jedan od elemenata koji nemaju esencijalnu ulogu u ljudskom organizmu. Anorganski arsen izaziva kancerogene promjene na koži, plućima, bubrezima i mokraćnom mjehuru. Akutno trovanje uzrokuje povraćanje, proljev s krvlju i bol u jednjaku i želucu. Organski arsen nije zdravstveni problem. Arsen nije legirajući element u čeliku te nije za očekivati njegovu migraciju u hranu. Međutim, zbog velike toksičnosti prati se migracija kadmija iz nehrđajućih čelika (a i ostalih materijala i predmeta) koji su u dodiru s hranom [32].

Cink je prisutan u većini hrane i pića. Spada u skupinu esencijalnih elemenata, ali u povećanim koncentracijama može djelovati toksično. Unošenjem cinka u organizam u količini većoj od 300 mg/danu (što je 20 puta više od potrebne količine) mogu se pojaviti mučnina i povraćanje. Pored toga velika količina cinka u organizmu može smanjiti apsorpciju željeza i bakra. Cink se lako otapa u kiselim i lužnatim otopinama što može uzrokovati njegovu migraciju iz materijala koji su u dodiru s hranom.

2.1.3 PROIZVODNJA POSUĐA OD ČELIKA

Posuđe od čelika izrađuje se od korozijski otpornih (nehrđajućih) čelika i nelegiranih hladno valjanih niskougličnih čelika koji se emajliraju. Od nehrđajućih čelika koriste se austenitni čelici AISI serije 300 (najčešće 304 i 316) i feritni serije 400 (najčešće 430) (prema Međunarodnom standardu za materijale za prehrambenu opremu Nacionalne sanitarne zaklade (eng. *National Sanitation Foundation*, NSF)) [34, 35]. Prema normi EN 10209:2013 [36] nelegirani hladno valjani niskouglični čelici koji se koriste za izradu posuđa najčešće su kvalitete DCO1EK (maks. 0,08 % C, maks. 0,6 % Mn, maks. 0,045 % P, maks. 0,050 % S) i DC04EK (maks. 0,08 % C, maks. 0,5 % Mn, maks. 0,030 % P, maks. 0,050 % S) (oznake čelika su prema normi EN 10027-1). Na slici 10 prikazano je posuđe izrađeno od nehrđajućeg čelika i od nelegiranog hladno valjanog niskougličnog čelika.



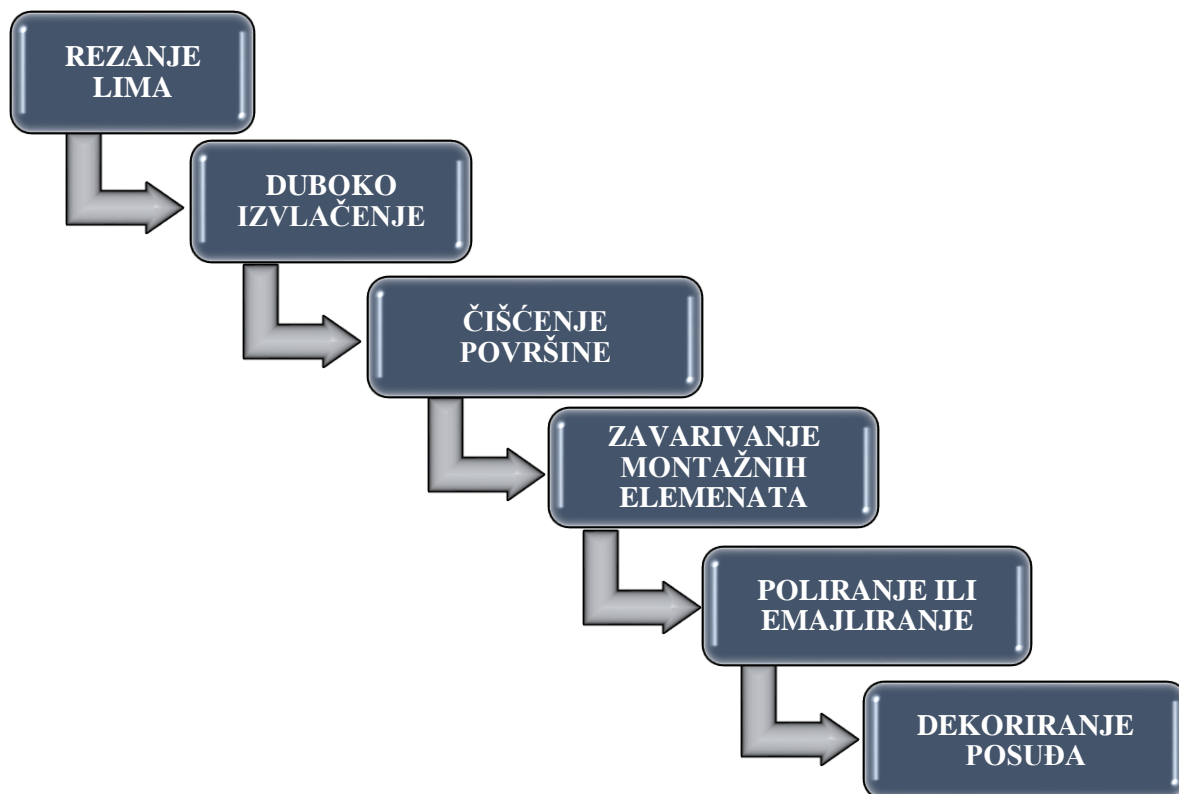
a)



b)

Slika 10. Posuđe od: a) nelegiranog hladno valjanog niskougličnog čelika (emajlirano),
b) nehrđajućeg čelika [37]

Tehnološki postupak izrade posuđa je vrlo sličan za oba materijala. Jedina razlika je u završnom koraku u kojem se posuđe izrađeno od nehrđajućeg čelika polira, a posuđe izrađeno od nelegiranog hladno valjanog niskougličnog čelika emajlira. Na slici 11 prikazan je tehnološki postupak izrade posuđa.



Slika 11. Shema tehnološkog postupka izrade posuđa [38-40]

Tehnološki proces proizvodnje posuđa od čelika započinje rezanjem lima. Limovi koji se koriste za izradu posuđa obično su debljine 0,5 do 2 mm. Nakon toga slijedi oblikovanje lima u posude koje se provodi dubokim izvlačenjem u jednoj ili više faza. Provode se i dodatna izvlačenja u kojima se formira rub posude koji omogućava lakše izlijevanje (za posuđe od nehrđajućeg čelika) ili tzv. podavijeni rub na koji se u završnoj fazi proizvodnje stavlja prsten od nehrđajućeg čelika (za posuđe od nelegiranih hladno valjanih niskougličnih čelika). Čišćenje površine podrazumijeva odmašćivanje u otopini industrijskog deterdženta. Na taj način se uklanjaju ulja koja su zaostala iz postupka dubokog izvlačenja. Nakon pranja u deterdžentu posuđe se ispiru u toploj i hladnoj vodi. Daljnji postupak proizvodnje se u ovoj fazi može razlikovati ovisno o vrsti čelika od kojeg

se izrađuje posuđe. Posuđe od nehrđajućeg čelika se obično nakon pranja polira ručno i/ili na odgovarajućim strojevima za poliranje. Nakon toga mu se zakivaju ili zavaruju ručke te prolazi proces vizualne kontrole kako bi se provjerilo ima li ogrebotina ili oštećenja. Svaki komad se briše i po potrebi dodatno ručno polira da se dobije visoki sjaj, te se nakon toga pakira i otprema na tržište. Posuđe izrađeno od nelegiranih hladno valjanih niskougljičnih čelika se nakon pranja u deterdžentu i ispiranja u vodi uranja u otopinu sulfatne kiseline, ispire u toploj i hladnoj vodi, te mu se neutralizira i pasivizira površina. Ovi koraci su neophodni i ujedno podrazumijevaju pripremu površine posuđa za emajliranje. Prije samog emajliranja na posude se zavaruju metalne ručkice ili mostići za montažu bakelitnih ručkica. Postupak emajliranja započinje pripremom emajla. Emajl je vrsta borosilikatnog stakla. Dobiva se nepotpunim taljenjem kvarca, feldspata, boraksa i različitih metalnih oksida. Prilikom emajliranja koriste se osnovni i pokrovni emajl. Osnovni emajl se nanosi direktno na lim i osigurava vezu između metalne površine i pokrovnog emajla. Preko njega se nanose pokrovni emajli koji je nositelj svojstava emajliranog posuđa. Pokrovni emajli može biti titanski, polutitanski i transparentni. Često se emajl boja određenim pigmentima što osigurava dekorativni izgled emajliranih posuda. Pigmenti su različiti anorganski oksidi koji su postojani prema svjetlosti, visokoj temperaturi i atmosferskim utjecajima. Da bi emajl imao određenu konzistenciju pri nanošenju na lim, emajlu se dodaju tzv. mlinski dodaci. Kao mlinski dodaci koriste se glina, kvarc, NaAlO_2 , KCl , K_2CO_3 , NaNO_2 , boraks visoke čistoće i sl. Priprema emajla provodi se mljevenjem sirovina (emajla, pigmenata i mlinskih dodataka) i miješanjem s vodom. U ovom koraku dolazi do bubrenja gline što osigurava stabilnost suspenzije nakon mljevenja. Ovako pripremljeni emajl može se nanositi ručno potapanjem posuda u emajl ili strojno polijevanjem posuda. Bez obzira radi li se ručno ili strojno, nanose se dva sloja emajla (osnovni i pokrovni). Osnovni sloj se suši i peče ($830\text{ }^\circ\text{C}$). Pri pečenju osnovnog emajla stvara se vezivni sloj između lima i emajla. Pokrovni emajl se nanosi na osnovni, suši i peče ($810 - 820\text{ }^\circ\text{C}$). Pri pečenju se stapanjem formira veza između osnovnog i pokrovnog emajla. Pokrovni emajli osim estetskog izgleda osiguravaju kemijsku i mehaničku otpornost emajliranog posuđa. Kao završna faza u proizvodnji posuđa od nelegiranih hladno valjanih niskougljičnih čelika provodi se dekoriranje posuđa. Obavlja se lijepljenjem naljepnica nakon čega slijedi sušenje i pečenje ($800\text{ }^\circ\text{C}$). Uloga naljepnica je isključivo dekorativne prirode. Na gotove posude montira se prsten od nehrđajućeg čelika, ručkice i poklopci, pakiraju se i otpremaju na tržište [38-40].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovog rada izrađen je na Metalurškom fakultetu u Sisku i u Zavodu za ispitivanje kvalitete u Sisku.

Cilj rada bio je odrediti kemijsku postojanost posuđa izrađenog od nehrđajućeg čelika i od nelegiranih hladno valjanih niskougljičnih čelika (emajlirano posuđe). Praćena je migracija teških metala iz posuđa tijekom ekstrakcije s modelnim otopinama. Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom [23] definirano je da se u otopini nakon ekstrakcije prati koncentracija određenih elemenata koji su migrirali u modelne otopine i to na način da se u posuđu izrađenom od nehrđajućeg čelika određuje koncentracija arsena, kadmija, kroma, nikla, olova i cinka, a u posuđu koje je izrađeno od nelegiranih hladno valjanih niskougljičnih čelika (emajlirano) određuje koncentracija kadmija i olova. Koncentracija svih navedenih elemenata određivana je u ovom radu.

3.1 MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korištene su sljedeće kemikalije, instrumenti i laboratorijski pribor:

- ultra čista voda,
- 4 % otopina octene kiseline,
- standardne otopine olova, kadmija, arsena, cinka, kroma i nikla,
- uređaj za proizvodnju ultra čiste vode, Smart2pure, TKA,
- spektrometar s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES), Optima 2100 DV, Perkin Elmer,
- sušionik, Instrumentarija,
- pH/konduktometar, LeV 1,
- plamenik,
- termometar,
- odmjerne tikvice,
- pipeta,
- menzura.

3.2 METODE RADA

U ovom radu su kao uzorci korištene dvije vrste posuda, posude izrađeno od nehrđajućeg čelika i emajlirano posude izrađeno od nelegiranog hladno valjanog niskougljičnog čelika. Radi usporedbe dobivenih rezultata korišteno je novo posude i posude koje se već ranije koristilo za pripremu hrane.

Na slikama 12 i 13 prikazani su uzorci korišteni za navedeno ispitivanje.



a)



b)

Slika 12. Posude izrađeno od nehrđajućeg čelika: a) novo posude, b) korišteno posude



a)



b)

Slika 13. Posuđe izrađeno od nelegiranog hladno valjanog niskougličnog čelika (emajlirano): a) novo posuđe, b) korišteno posuđe

Prije provođenja eksperimenta posuđe je oprano u otopini tekućeg kućanskog deterdženta pri temperaturi od približno 40 °C. Uzorci su isplahnuti najprije s tekućom vodom, zatim s ultra čistom vodom, te osušeni na zraku tako da na njima ne ostanu mrlje. Očišćene površine za ispitivanje više nisu dodirivane.

Svi uzorci su prije i nakon izvođenja svake serije eksperimenta vizualno pregledani da bi se ustanovilo ima li oštećenje ili drugih promjena na unutrašnjosti uzoraka.

Eksperiment je proveden u skladu sa Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom [23] pri čemu je posuđe od obje vrste materijala stavljano u kontakt sa dvije modelne otopine hrane, modelnom otopinom A i modelnom otopinom B. Kao modelna otopina A korištena je ultra čista voda koja predstavlja hranu s visokim sadržajem vode ili hranu vlažnu na površini koja ima pH vrijednost 4,5 i više. Kao modelna otopina B korištena je 4 % (v/v) octena kiselina koja predstavlja kiselu hranu s visokim sadržajem vode ili hranu vlažnu na površini koja ima pH vrijednost manju od 4,5. Prije početka eksperimenta izmjerene su pH vrijednosti modelnih otopina. Modelna otopina A imala je pH vrijednost od 4,38, dok je modelna otopina B imala pH vrijednost 2,7 pri 21,8 °C. Uzorci su napunjeni odgovarajućim modelnim otopinama do razine najmanje 1 mm od točke prelijevanja; razmak se mjeri od gornjega ruba uzorka. Površina uzoraka jednaka je površini meniskusa slobodne površine tekućine, s kojom je napunjen uzorak prema spomenutim uvjetima (1 mm od točke prelijevanja). Ekstrakcija je provedena s modelnim otopinama na sobnoj temperaturi (22 ± 2 °C) i na temperaturi od 100 °C. Na ovaj način su simulirani uvjeti koji se događaju prilikom pripreme, odnosno kuhanja kisele i lužnate hrane (100 °C, obje modelne otopine) i čuvanja kisele i lužnate hrane na sobnoj temperaturi. Uzorci su bili u kontaktu s modelnim otopinama određeni vremenski period, kao što je prikazano u tablici 4.

Tablica 4. Uvjeti u kojima je provedeno ispitivanje

MODEL OTOPINA A (ultračista voda)		MODEL OTOPINA B (4 % octena kiselina)	
NOVO POSUĐE 1	STARO POSUĐE 1	NOVO POSUĐE 2	STARO POSUĐE 2
	voda 2 h, 22 °C	24 h, 22 °C	2 h, 22 °C
	voda 24 h, 22 °C		24 h, 22 °C
	2 h, od toga 1 h zagrijavanje na 100 °C	24 h, od toga zagrijavanje 2 h na 100 °C	2 h, od toga zagrijavanje 1 h na 100 °C
	24 h, od toga zagrijavanje 2 h na 100 °C		24 h, od toga zagrijavanje 2 h na 100 °C
	4 dana, 22 °C	4 dana, 22 °C	4 dana, 22 °C
10 dana, 22 °C	10 dana, 22 °C	10 dana, 22 °C	10 dana, 22 °C

Nakon isteka vremena kontakta, u otopinama nakon ekstrakcije praćena je migracija teških metala iz posuđa i to ovisno o vrsti materijala od kojeg je posuđe izrađeno. U otopini koja je bila u kontaktu sa posuđem od nehrđajućeg čelika određivani su olovo, kadmij, arsen, cink, krom i nikal, a u otopinama koje su bile u kontaktu s emajliranim posuđem (posuđe od nelegiranog hladno valjanog niskougličnog čelika) određivano je olovo i kadmij. Određivanje teških metala provedeno je na spektrometru s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) (slika 14).



Slika 14. Spektrometar s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES)

4. REZULTATI I RASPRAVA

Budući da je Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom [23] definirano da: „Posuđe, pribor, oprema i uređaji izrađeni od nehrđajućeg čelika moraju imati glatke površine, bez udubljenja i pukotina i moraju biti izrađeni tako da se mogu lako i uspješno čistiti, prati i dezinficirati. Rubovi i druga mjesta na kojima se sastaju dvije površine takvih predmeta moraju biti zaobljeni. Površine i rubovi emajliranog posuđa, pribora, opreme i uređaja moraju biti glatki i sjajni, bez mjehurića i mjesta na kojima je emajl ispucao ili otpao“, prije i nakon svakog od eksperimenata posuđe je pregledano vizuelno. Nakon pregleda posuđa prije izvođenja eksperimenta ustanovljeno je da novo i prethodno korišteno posuđe od nehrđajućeg čelika nema vidljivih oštećenja. Novo emajlirano posuđe također nije imalo vidljivih oštećenja, dok je prethodno korišteno emajlirano posuđe (staro posuđe) u unutrašnjosti posude imalo smeđe obojene dijelove koji su nastali tijekom prethodne upotrebe i nisu se mogli odstraniti pranjem koje je provedeno prije eksperimenta (slika 15). Ostalih vidljivih oštećenja nije bilo.



Slika 15. Unutrašnjosti prethodno korištene posude od emajla prije provođenja eksperimenta

Nakon provođenja svake serije eksperimenata posuđe je svaki put ponovo vizualno pregledano. U svim posudama bez obzira na materijal od kojeg su izrađene, starost posuda, vrstu modelne otopine za ekstrakciju kao i vremena kontakta nije bilo dodatnih oštećenja tijekom eksperimenta niti bilo kojih drugih promjena (slike 16 i 17).



a)



b)

Slika 16. Slika unutrašnjosti posuđa od nehrđajućeg čelika nakon ekstrakcije od 10 dana u modelnoj otopini B: a) prethodno korišteno posuđe, b) novo posuđe



a)



b)

Slika 17. Slika unutrašnjosti emajliranog posuđa nakon ekstrakcije od 10 dana u modelnoj otopini B: a) prethodno korišteno posuđe, b) novo posuđe

S obzirom da je u Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom [23] također definirano da: “Posuđe, pribor, oprema i uređaji koji se koriste u pripremi, proizvodnji, mjerenju, preradi, doradi, prijevozu ili uporabi hrane ne smiju biti izrađeni od materijala koji otpušta sastojke štetne za zdravlje, ili u količinama štetnim za zdravlje, ili nepovoljno utječe na organoleptička, fizikalna ili kemijska svojstva hrane kao i na njeno održavanje u zdravstveno ispravnom stanju. Oni ne smiju biti izrađeni od materijala koji je propustljiv i porozan i koji ne štiti hranu od nepovoljnog vanjskog utjecaja“ provedena je analiza modelnih otopina nakon ekstrakcije i to u ovisnosti o vremenu kontakta i temperaturi za sve ispitivane uzorke, te su dobiveni rezultati prikazani u nastavku ovog rada. U tablicama 5 i 6 prikazana je koncentracija metala koji su migrirali tijekom ekstrakcije posuđa u modelnoj otopini A u ovisnosti o vremenu ekstrakcije.

Tablica 5. Koncentracija metala koji su migrirali tijekom ekstrakcije posuđa od nehrđajućeg čelika u modelnoj otopini A ovisno o vremenu ekstrakcije pri temperaturi od 22 °C

UZORAK	VRIJEME KONTAKTA	ELEMENT mg/l					
		As	Cd	Cr	Ni	Pb	Zn
Staro posuđe	2 h	IGK	IGK	IGK	IGK	IGK	IGK
Staro posuđe	24 h	IGK	IGK	IGK	IGK	IGK	IGK
Staro posuđe	4 dana	IGK	IGK	IGK	0,0011	IGK	IGK
Staro posuđe	10 dana	IGK	IGK	IGK	0,0013	IGK	IGK
Novo posuđe	10 dana	IGK	IGK	IGK	IGK	IGK	IGK

*IGK-ispod granice kvantifikacije

Iz tablice 5 vidljivo je da su koncentracije arsena, kadmija, kroma, olova i cinka u modelnoj otopini A nakon provedenog eksperimenta ispod granice kvantifikacije (IGK) instrumenta (granica kvantifikacije: As < 0,014 mg/l, Cd < 0,0002 mg/l, Pb < 0,005 mg/l, Zn < 0,001 mg/l) te se može zaključiti da ne dolazi do migracije navedenih elemenata ili u slučaju da dolazi, njihove su koncentracije toliko niske da se ne mogu detektirati. Staro posuđe od nehrđajućeg čelika koje je bilo u kontaktu s modelnom otopinom A otpušta nikal nakon kontakta od 4 i 10 dana. Koncentracija nikla koji je migrirao iz posuđa raste s porastom vremena kontakta. Dobiveni rezultati su u skladu s rezultatim drugih istraživanja [41, 42].

Međutim, koncentracije navedenog elementa su daleko ispod koncentracija koje su propisane Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom [23] prema kojem je propisano da metalno posuđe „ne smije stajanjem od 1 do 24 sata pri temperaturi od 23 °C odnosno 100 °C u direktnom kontaktu s destiliranom vodom ili odgovarajućom modelnom otopinom, sve ovisno o namjeni i načinu uporabe otpuštati više od: 0,6 mg/l olova, 0,05 mg/l kadmija, 0,01 mg/l arsena, 50,0 mg/l cinka, 0,1 mg/l kroma niti više od 0,1 mg/l nikla.“ Iz tablice 5 također je vidljivo da novo posuđe od nehrđajućeg čelika ne otpušta niti jedan od ispitivanih elemenata u periodu kontakta s modelnom otopinom A od 10 dana. S obzirom da posuđe od nehrđajućeg čelika (staro i novo posuđe) ne otpušta olovo, kadmij, arsen, cink niti krom, odnosno otpušta samo nikel (staro posuđe) u koncentraciji manjoj od dopuštene tijekom dužeg perioda kontakta, smatra se da je sigurno za upotrebu. Iako je migracija nikla vrlo mala, preporuka je da se upotreba posuđa ograniči na kraće vrijeme (na nekoliko sati), odnosno da se u takvom posudu ne čuva hrana na duži vremenski period.

Budući da je prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom [23], a koji se odnosi na emajlirano posuđe propisano da se prati samo migracija kadmija i olova u tablici 6 su prikazane koncentracije navedenih elemenata.

Tablica 6. Koncentracija metala koji su migrirali tijekom ekstrakcije emajliranog posuđa u modelnoj otopini A ovisno o vremenu ekstrakcije pri temperaturi od 22 °C

UZORAK	VRIJEME KONTAKTA	ELEMENT mg/l	
		Cd	Pb
Staro posuđe	2 h	IGK	IGK
Staro posuđe	24 h	IGK	IGK
Staro posuđe	4 dana	IGK	IGK
Staro posuđe	10 dana	IGK	IGK
Novo posuđe	10 dana novo	IGK	IGK

*IGK-ispod granice kvantifikacije

Iz tablice 6 vidljivo je da se iz emajlirnog posuđa koje je bilo u kontaktu s modelnom otopinom A ne otpušta ili otpušta vrlo mala količina olova i kadmija. Do ovakvog zaključka se došlo jer su sve izmjerene vrijednosti ispod granice kvantifikacije instrumenta (IGK) (granica kvantifikacije: Cd < 0,0002 mg/l, Pb < 0,005 mg/l).

Budući da je vizualnim pregledom posuđa uočeno da se na starom posuđu (posebno emajliranom, slika 13 b) nalaze oštećenja koja su nastala tijekom upotrebe, provedena su ispitivanja starog posuđa u modelnoj otopini A na povišenoj temperaturi (100 °C) kako bi se simulirali uvjeti prilikom čuvanja, ali i pripreme hrane. Dobiveni rezultati su prikazani u tablicama 7 i 8.

Tablica 7. Koncentracija metala koji su migrirali tijekom ekstrakcije posuđa od nehrđajućeg čelika u modelnoj otopini A ovisno o vremenu i temperaturi ekstrakcije (zagrijavanje na 100 °C)

UZORAK	VRIJEME KONTAKTA	ELEMENT mg/l					
		As	Cd	Cr	Ni	Pb	Zn
Staro posuđe	2 h od toga 1 h zagrijavanje na 100 °C	IGK	IGK	IGK	IGK	IGK	IGK
Staro posuđe	24 sata od toga 2 h zagrijavanje na 100 °C	IGK	IGK	IGK	0,0018	IGK	IGK

*IGK-ispod granice kvantifikacije

Tablica 8. Koncentracija metala koji su migrirali tijekom ekstrakcije emajliranog posuđa u modelnoj otopini A ovisno o vremenu i temperaturi ekstrakcije (zagrijavanje na 100 °C)

UZORAK	VRIJEME KONTAKTA	ELEMENT mg/l	
		Cd	Pb
Staro posuđe	2 h od toga 1 h zagrijavanje na 100 °C	IGK	IGK
Staro posuđe	24 sata od toga 2 h zagrijavanje na 100 °C	IGK	0,0058

*IGK-ispod granice kvantifikacije

Iz tablica 7 i 8 vidljivo je da prilikom zagrijavanja posuđa dolazi do migracije iona nikla (posuđe od nehrđajućeg čelika) i olova (emajlirano posuđe) i to nakon zagrijavanja modelne otopine A u posuđu u periodu od 2 h na 100 °C što simulira pripremu hrane i ukupnog kontakta modelne otopine A s posuđem od 24 h što simulira pripremu i čuvanje hrane u posuđu. U oba slučaja otpuštanje iona Ni, odnosno Pb je ispod granica koje su propisane Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom [23] (Ni < 0,1 mg/l, Pb < 0,4 mg/l). Svi ostali ispitivani elementi su ispod granice kvantifikacije instrumenta, što navedeno posuđe i dalje čini ispravnim za upotrebu i čuvanje hrane.

U tablicama 9 i 10 prikazana je koncentracija metala koji su migrirali tijekom ekstrakcije posuđa u modelnoj otopini B u ovisnosti o vremenu ekstrakcije.

Tablica 9. Koncentracija metala koji su migrirali tijekom ekstrakcije posuđa od nehrđajućeg čelika u modelnoj otopini B ovisno o vremenu ekstrakcije pri temperaturi od 22 °C

UZORAK	VRIJEME KONTAKTA	ELEMENT mg/l					
		As	Cd	Cr	Ni	Pb	Zn
Staro posuđe	2 h	IGK	IGK	IGK	0,0329	IGK	IGK
Staro posuđe	24 h	IGK	IGK	IGK	0,0164	IGK	IGK
Staro posuđe	4 dana	IGK	IGK	IGK	0,0064	IGK	IGK
Staro posuđe	10 dana	IGK	IGK	IGK	0,0117	IGK	IGK
Novo posuđe	24 h	IGK	IGK	0,0080	0,0226	IGK	IGK
Novo posuđe	4 dana	IGK	IGK	0,0089	0,0328	IGK	IGK
Novo posuđe	10 dana	IGK	IGK	0,0130	0,0372	IGK	IGK

*IGK-ispod granice kvantifikacije

Iz tablice 9 vidljivo je da je djelovanje modelne otopine B nešto agresivnije u odnosu na modelnu otopinu A. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da kod starog posuđa od nehrđajućeg čelika dolazi do migracije iona nikla nakon kontakta u svim ispitivanim vremenskim periodima. Međutim, migracija nikla nije u potpunosti linearna. U početku migracija nikla opada, pa nakon kontakta od 10 dana vrlo malo raste. Ovakva promjena može se pripisati

oštećenjima koja su prisutna u unutrašnjosti posuđa. Osim toga, vrijednosti koncentracija nikla u modelnoj otopini B nakon ekstrakcije od 24 h, te 4 i 10 dana vrlo su slična (sve vrijednosti su oko 0,01 mg/l). Budući da su razlike u trećoj decimali, moglo bi se zaključiti da nakon 24 h kontakta starog posuđa od nehrđajućeg čelika i modelne otopine migracija iona nikla stagnira. Kod novog posuđa primjećena je migracija kroma uz migraciju nikla. Koncentracija oba iona raste s porastom vremena kontakta što je u skladu sa rezultatima ispitivanja drugih istraživača [41-43]. Bez obzira na otpuštanje navedenih iona u obje vrste posuđa od nehrđajućeg čelika (staro i novo) migracije su vrlo male, ispod vrijednosti dozvoljenih Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom [23]. Također je vidljivo da su koncentracije ostalih ispitivanih iona u modelnoj otopini B nakon ekstrakcije ispod granice kvantifikacije. Stoga bi se moglo zaključiti da je i novo i staro posuđe koje je napravljeno od nehrđajućeg čelika sigurno za upotrebu i čuvanje hrane. Međutim, ipak bi trebalo ograničiti duži kontakt hrane s navedenim posuđem.

Tablica 10. Koncentracija metala koji su migrirali tijekom ekstrakcije emajliranog posuđa u modelnoj otopini B ovisno o vremenu ekstrakcije pri temperaturi od 22 °C

UZORAK	VRIJEME KONTAKTA	ELEMENT mg/l	
		Cd	Pb
Staro posuđe	2 h	0,0068	IGK
Staro posuđe	24 h	0,0012	IGK
Staro posuđe	4 dana	0,0006	IGK
Staro posuđe	10 dana	IGK	IGK
Novo posuđe	24 h	0,0017	IGK
Novo posuđe	4 dana	0,0013	IGK
Novo posuđe	10 dana novo	IGK	IGK

*IGK-ispod granice kvantifikacije

Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom [23] „emajlirane posude, ne smiju stajanjem u octenoj kiselini 4 % (v/v)

tijekom 24 sata pri temperaturi od $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ otpuštati više od 0,4 mg/l olova i 0,07 mg/l kadmija.“ Navedeno se odnosi na posuđe, opremu i uređaje za kuhanje i pečenje te čuvanje hrane čija je zapremina veće od 3 dm^3 . Iz tablice 10 vidljivo je da tijekom kontakta emajliranog posuđa s modelnom otopinom B (octena kiselina) ne dolazi do migracije iona olova, ali dolazi do migracije iona kadmija i kod starog i kod novog posuđa. Kod obje vrste posuđa koncentracija se smanjuje s vremenom kontakta. Koncentracija migriranih iona je manja od 0,07 mg/l što je u skladu s Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom [23]. U tablicama 11 i 12 prikazana je koncentracija metala koji su migrirali tijekom ekstrakcije posuđa u modelnoj otopini B u ovisnosti o vremenu i temperaturi ekstrakcije.

Tablica 11. Koncentracija metala koji su migrirali tijekom ekstrakcije posuđa od nehrđajućeg čelika u modelnoj otopini B ovisno o vremenu i temperaturi ekstrakcije (zagrijavanje na 100°C)

UZORAK	VRIJEME KONTAKTA	ELEMENT mg/l					
		As	Cd	Cr	Ni	Pb	Zn
Staro posuđe	2 h od toga 1 h zagrijavanje na 100°C	IGK	IGK	0,0043	0,0151	IGK	IGK
Staro posuđe	24 sata od toga 2 h zagrijavanje na 100°C	IGK	IGK	0,0047	0,0124	IGK	IGK
Novo posuđe	24 h od toga 2 h zagrijavanje na 100°C	IGK	IGK	0,5131	0,0426	IGK	IGK

*IGK-ispod granice kvantifikacije

Iz tablice 11 vidljivo je da prilikom kontakta starog posuđa od nehrđajućeg čelika s modelnom otopinom B uz zagrijavanje dolazi do migracije iona nikla i kroma. Migracija iona kroma se vrlo malo povećava, dok se migracija nikla smanjuje s povećanjem vremena kontakta. Kod novog posuđa od nehrđajućeg čelika također dolazi do migracije kroma i nikla. Posebnu pažnju treba obratiti na činjenicu da je migracija kroma veća od 0,1 mg/l, odnosno veća od koncentracije koja je dopuštena Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom [23]. Prema navedenom

Pravilniku maksimalna dopuštena koncentracija iona kroma je 0,1 mg/l. Ova činjenica upućuje na to da ispitivano novo posuđe nije sigurno za upotrebu na povišenim temperaturama za hranu čija je pH vrijednost manja od 4,5.

Tablica 12. Koncentracija metala koji su migrirali tijekom ekstrakcije emajliranog posuđa u modelnoj otopini B ovisno o vremenu i temperaturi ekstrakcije (zagrijavanje na 100 °C)

UZORAK	VRIJEME KONTAKTA	ELEMENT mg/l	
		Cd	Pb
Staro posuđe	2 h od toga 1 h zagrijavanje na 100 °C	0,0008	IGK
Staro posuđe	24 sata od toga 2 h zagrijavanje na 100 °C	0,0019	IGK
Novo posuđe	24 h od toga 2 h zagrijavanje na 100 °C	0,0055	IGK

*IGK-ispod granice kvantifikacije

Emajlirano posuđe u kontaktu s modelnom otopinom B tijekom zagrijavanja ne otpušta ione olova, ali otpušta ione kadmija (tablica 12). Migracija iona kadmija raste s porastom vremena kontakta na povišenoj temperaturi, ali je koncentracija migriranih iona manja od 0,07 mg/l, što je u skladu s Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom [23].

U konačnici se može zaključiti da posuđe izrađeno od nehrđajućeg čelika otpušta manje količine nikla i/ili kroma, ovisno o uvjetima ispitivanja i starosti posuđa. Budući da je navedeno posuđe izrađeno od čelika koji je legiran niklom i kromom, dobiveni rezultati su očekivani. Kod emajliranog posuđa dolazi do otpuštanja kadmija i/ili olova što je također očekivano budući su ovi elementi sastavni dio emajla. Sa stanovišta zdravstvene ispravnosti sve ispitivano posuđe može se koristiti u uvjetima pri kojima je provedeno ispitivanje, osim novog posuđa od nehrđajućeg čelika pri kontaktu od 24 sata uz zagrijavanje od 2 h na 100 °C.

5. ZAKLJUČAK

Iz rezultata dobivenih nakon provođenja eksperimenta zaključeno je sljedeće:

- Iz posuđa od nehrđajućeg čelika ne dolazi do migracije iona olova, arsena, kadmija i cinka, ali dolazi do otpuštanja iona nikla i/ili kroma ovisno o uvjetima ispitivanja što je očekivano budući da su nikal i krom korišteni za legiranje čelika od kojeg je posuđe napravljeno.
- Iz posuđa od nelegiranog hladno valjanog niskougljičnog čelika koje je emajlirano dolazi do migracije olova i/ili kadmija koji su sastavni dio emajla. Migracija navedenih iona ovisi o uvjetima ispitivanja.
- Iz posuđa od nehrđajućeg čelika dolazi do migracije iona nikla nakon kontakta s modelnom otopinom A (ultra čista voda) u periodu od 4 i 10 dana (pri sobnoj temperaturi) i to samo kod starog posuđa. Do migracije nikla dolazi i tijekom zagrijavanja starog posuđa s modelnom otopinom A na 100 °C 2 h uz ukupni kontakt otopine i posuđa od 24 h.
- Iz starog i novog posuđa od nelegiranog hladno valjanog nisko ugljičnog čelika takozvanog emajliranog posuđa ne dolazi do migracije ispitivanih iona (olova i kadmija) nakon kontakta s modelnom otopinom A (ultra čista voda) u svim ispitivanim intervalima (pri sobnoj temperaturi). Tijekom kontakta s modelnom otopinom A na 100 °C tijekom 2 h uz ukupni kontakt otopine i posuđa od 24 h dolazi do otpuštanja olova iz starog posuđa.
- Iz posuđa od nehrđajućeg čelika dolazi do migracije iona nikla nakon kontakta s modelnom otopinom B (4 % octena kiselina) pri temperaturi od 22 °C u svim ispitivanim vremenskim intervalima kod starog posuđa i nikla i kroma kod novog posuđa. Tijekom kontakta s modelnom otopinom B na 100 °C tijekom 2 h uz ukupni kontakt otopine i posuđa od 24 h dolazi do migracije nikla i kroma iz starog, ali i iz novog posuđa.

Kod novog posuđa od nehrđajućeg čelika migracija kroma je veća od 0,1 mg/l, odnosno veća od koncentracije koja je dopuštena Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom

- Iz starog emajliranog posuđa dolazi do migracije kadmija, ali ne i olova nakon kontakta s modelnom otopinom B pri temperaturi od 22 °C u svim ispitivanim vremenskim intervalima. Tijekom kontakta s modelnom otopinom B na 100 °C uz ukupni kontakt otopine i posuđa od 24 h dolazi do otpuštanja kadmija i kod novog i kod starog posuđa.
- Koncentracija svih ispitivanih iona koji su migrirali iz posuđa su manji od Pravilnikom dozvoljenih koncentracija osim u slučaju kontakta novog posuđa od nehrđajućeg čelika s modelnom otopinom B na 100 °C tijekom 2 h uz ukupni kontakt otopine i posuđa od 24 h.
- Sve ispitivano posuđe može se koristiti za upotrebu pri ispitivanim uvjetima osim novog posuđa od nehrđajućeg čelika na 100°C tijekom 2 h uz ukupni kontakt posuđa i kisele hrane od 24 h.

6. LITERATURA

- [1] T. Filetin, Pregled razvoja i primjene suvremenih materijala, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju Zagreb, Zagreb 2000.
- [2] M. F. Ashby, Materials Selection in Mechanical Design, Pergamon Press, Oxford 1992.
- [3] <https://pixels.com/featured/prehistoric-reindeer-bone-tools-sheila-terry.html>
20.8.2022.
- [4] <https://www.pixtastock.com/illustration/74820535> 25.8.2022.
- [5] <https://www.lookandlearn.com/history-images/M550980/Bronze-Age-artefacts>
25.8.2022.
- [6] <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/2123880b-c639-43fd-bb08-2085eed0f91b/vrste-i-funkcije-materijala.html>
25.8.2022.
- [7] Metali. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. 3.9.2022.
- [8] I. Gabrić, S. Šitić, Materijali I, Sveučilište u Splitu, Split, 2012.
- [9] G. Krauss, Steel, Processing, Structure and Performance, ASM International, Ohio, 2006.
- [10] <https://worldsteel.org/media-centre/press-releases/2022/december-2021-crude-steel-production-and-2021-global-totals/>3.9.2022.
- [11] E. T. Turkdogan, Fundamentals of steelmaking, The institute of Materials, London, 1996.
- [12] <https://hr.weblogographic.com/difference-between-alloy> 3.9.2022.
- [13] <https://corrosion.org/>3.9.2022.
- [14] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, V. Alar, Mehanizmi zaštite od korozije, autorizirana predavanja, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [15] R. H. Jones, Stress Corrosion Cracking, ASM International, Ohio,1992.
- [16] S. Brkić, Nehrđajući čelici u farmaceutskoj prehrambenoj i kemijskoj industriji, priručnik, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2007.
- [17] J. R. Davis, ASM Specialty Handbook, Stainless Steels, ASM International, Ohio,1992.

- [18] <https://matmatch.com/learn/material/difference-between-aisi-316-316l-316ln-stainless-steel>, 5.9.2022.
- [19] <https://www.who.int/> 5.9.2022.
- [20] <https://www.fao.org/home/en> 5.9.2022.
- [21] https://european-union.europa.eu/institutions-law-budget/institutions-and-bodies/institutions-and-bodies-profiles/efsa_hr 5.9.2022.
- [22] Zakon o predmetima opće uporabe, Narodne novine 53/2022.
- [23] Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, Narodne novine 31/2011.
- [24] Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti predmeta široke potrošnje, Narodne novine 125/2009.
- [25] <https://literaryenglish.com/kitchen-utensils-vocabulary-with-images/> 5.9.2022.
- [26] D. L. Cederberg, M. Christiansen, S. Ekroth, J. Engman , B. Fabech, K. Guðjónsdóttir, J. T. Håland, I. Jónsdóttir, P. Kostaomo, C. Legind, B. Mikkelsen, G. Ólafsson , K. Svensson, Food contact materials – metals and alloys, Nordic guidance for authorities, industry and trade, Nordic Council of Ministers, Copenhagen, 2015.
- [27] L.S. Kato, C. A. Conte, Safety of Plastic Food Packaging: The Challenges about Non-Intentionally Added Substances (NIAS) Discovery, Identification and Risk Assessment, *Polymers*, 13(2021)13, 1-43.
- [28] E. Partington, *Stainless Steel in the Food & Beverage Industry Euro Inox Luxembourg*, 2006.
- [29] <https://www.serto-bel.com/> 5.9.2022.
- [30] International standard, EN ISO 8442-2:1997
- [31] M. Đokić, N. Bilandžić, Željezo - toksikološki i nutritivni aspekti u organizmu, *Meso*, 14(2012)3, 232-238.
- [32] H. Makun, *Significance, Prevention and Control of Food Related Diseases*, IntechOpen, London, 2016.
- [33] G. Bassioni, A. Korin, A. E. Salama, Stainless Steel as a Source of Potential Hazard due to Metal Leaching into Beverages, *International Journal of electrochemical science*, 10(2015), 3792-3802.
- [34] <https://www.nsf.org/> 5.9.2022.
- [35] <https://www.simplecoat.com/blog/food-safe-stainless-steel> 6.9.2022.

- [36] International standard, EN ISO 10209:2013
- [37] <https://www.metalacposudje.com/> 6.9.2022.
- [38] Interni materijal tvornice posuđa Metalac.
- [39] S. Ikeda, Technical progress of stainless steel and its future trend, Nippon steel technical report No. 99, 2010.
- [40] <https://www.heritagesteel.us/pages/manufacturing> 6.9.2022.
- [41] K. Barnes, R. Sinclair, D. Watson, Chemical Migration and Food Contact Materials, Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Abington, 2006
- [42] K. L. Kamerud, K. A. Hobbie, K. A. Anderson, Stainless Steel Leaches Nickel and Chromium into Foods During Cooking Journal of Agricultural and Food Chemistry, 61(2013)39, 9495–9501.
- [43] V. Haberle, J. Pongračić, J. Grgić, Krom, nikal i mangan u posuđu od nehrđajućeg čelika i zakonski propisi, Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, 48(1997), 235-239.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime: Martina Marić

Datum i mjesto rođenja: 13.06.1997. Korbach, Njemačka

E-mail: martina.marić1306@gmail.com

OBRAZOVANJE

2004. – 2012. – Osnovna škola Komarevo

2012. – 2016. – Strukovna škola Sisak, tehničar za cestovni promet

2016. – 2020. – Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski
sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

2020. – 2022. – Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, diplomski
sveučilišni studij Metalurgija, usmjerenje Industrijska ekologija

VJEŠTINE:

Rad na računalu: Microsoft Office, AutoCAD

Strani jezik: Engleski