سنجش میزان سرب در لعاب‌های سفال و سرامیک لالجین

محمدهادی پروین[۱]، محمد سلیمی[۲]، سید محمدمهدی حسینی‌کیا[۲*]، سجاد رستمی[۲]

[۱] دانشگاه بوعلی سینا همدان، [۲] جهاد دانشگاهی همدان

دکتر سید محمد مهدی حسینی‌کیا، نویسنده‌ی مسئول مقاله، جهاد دانشگاهی همدان

* smmkia@yahoo.com

چکیده: صنعت سفال‌گری، یکی از قدیمی‌ترین صنایع‌دستی در استان همدان است و با توجه به نیاز بازار صادراتی که به‌شدت تحت کنترل محموله‌های سفال و سرامیک صادراتی از کشورهای تولیدکننده هستند لذا رعایت استاندارد تولید در سفال و سرامیک توصیه می‌شود. لعاب‌ها به‌عنوان پوشش‌دهنده سطوح بدنه سفالی یکی از ضروریات صنعت سفال و سفال‌گری هستند. سیلیس، عمده ماده تشکیل‌دهنده لعاب است که دارای نقطه ذوب بالایی است. برای کاهش نقطه ذوب سیلیس، موادی که اصطلاحاً کمک‌ذوب نامیده می‌شوند، به آن اضافه می‌شود. کمک‌ذوب‌ها موادی مانند اکسید سرب هستند که نقطه ذوب سیلیس را کاهش داده و همچنین، منجر به براقیت سطح لعاب می‌شود. وجود ترکیبات سربی در لعاب، برای ظروفی که برای طبخ و نگهداری مواد غذایی استفاده می‌شود، مخاطره‌آمیز است، به‌طوری‌که منجر به بیماری‌هایی نظیر فلج اعصاب، ناباروری و... می‌شوند. بنابراین، اندازه‌گیری سرب آزادشده از لعاب‌ها بسیار حائز اهمیت است و باید موردبررسی و کنترل قرار گیرد.

در این آزمون که از لیوان‌های لعاب‌دار سفالی یک لیتری با لعاب‌های دارای ۱۴ رنگ‌بندی مختلف مورد تجزیه‌وتحلیل قرار گرفت، از محلول اسید استیک ۴ درصد به‌عنوان حلّال، جهت آزادسازی سرب در محدوده دمای ۲۰ تا ۲۴ درجه به مدت ۲۴ ساعت استفاده شد. مواد و حلّال‌های مورداستفاده در این آزمون کاملاً خالص و دارای درجه خلوص بالاتر از ۹۹/۹۹ مورداستفاده قرار گرفتند. سپس برای بررسی مقدار سرب حل‌شده از لعاب در داخل محلول‌ها از دستگاه جذب اتمی با لامپ سرب برای اندازه‌گیری مقدار سرب در محلول‌ها استفاده‌شده است.

کلمات کلیدی: سفال، لعاب، کمک‌ذوب، سرب، دستگاه جذب اتمی.

۱- مقدمه

محصولات سفالی، یکی از قدیمی‌ترین و مهم‌ترین ساخته‌ها و اختراعات دست بشر است که از قدیم‌الایام تاکنون مورداستفاده قرارگرفته است. سفال‌گری یا کوزه‌گری ایرانی، سابقه طولانی در تاریخ ایران دارد که برای مورخان و باستان‌شناسان از مهم‌ترین مظاهر هنری است. باستان‌شناسان از راه سفال‌گری با شرایط اجتماعی، مذهبی و اقتصادی یک دوره یا یک منطقه آشنا می‌شوند. بامطالعه سفال‌ها زندگی، دین، تاریخ، روابط اجتماعی و نگرش جامعه را نسبت به همسایگان تفسیر می‌کنند [۱، ۲]. نمونه‌های متعددی از انواع کاشی‌ها و آجرهای لعاب‌دار به رنگ‌های سفید، آبی و سبز به همراه تعدادی از پیکره‌های کوچک سفالی در «زیگورات چغازنبیل» به‌دست‌آمده است که نشان می‌دهد، در حدود ۱۰۰۰ سال ق. م. سفال‌سازان با فن لعاب‌کاری ظروف آشنایی پیداکرده بودند، به‌طوری‌که کاسه لعاب‌داری که در شوش به‌دست‌آمده و متعلق به ۱۰۰۰ سال ق. م. است را می‌توان در زمره نخستین نشانه‌های صنعت لعاب‌کاری دانست [۱، ۲]. لعاب‌کاری با گذر زمان و به فراخور نیاز جامعه پیشرفت کرده که منجر به تکامل صنعت سفال‌گری شده است. ماده اصلی تشکیل‌دهنده لعاب‌ها، سیلیس است. سیلیس خالص غالباً در ۱۷۱۰ درجه سانتی‌گراد ذوب می‌شود و به شیشه تبدیل می‌گردد. اگر ظروف شیشه‌ای معمولی بدون استفاده از کمک‌ذوب ساخته شوند، به علت دیرگداز بودن سیلیس، بسیار گران تمام می‌شود و بدین‌جهت، ماده‌ای به سیلیس اضافه می‌کنند تا نقطه ذوب آن را پایین بیاورد. موادی که نقطه ذوب سیلیس را پایین می‌آورند، اصطلاحاً کمک‌ذوب نامیده می‌شوند [۳، ۴]. اکسید سرب، کربنات سدیم، کربنات پتاسیم، کربنات لیتیم و بوراکس می‌توانند چنین خاصیتی را داشته باشند. لعابی که بدین طریق تهیه

[Downloaded from jicers.ir on 2024-04-20]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.4.60.5.7]

می‌شود، بی‌رنگ است که برای رنگین نمودن آن می‌بایست از اکسید فلزاتی مانند آهن، مس، کروم، منگنز و... به‌عنوان مواد مولد رنگ‌استفاده شود [۳، ۴]. اکسید سرب یکی از کمک‌ذوب‌های قوی به شمار می‌آید و در بیش‌تر نقاط دنیا از آن استفاده می‌شود. نقطه ذوب این اکسید، پایین و در حدود ۸۸۶ سانتی‌گراد می‌باشد. اکسیدهای رنگ کننده در لعاب‌هایی که اکسید سرب‌دارند به دلیل ضریب شکست نوری بالایی که این اکسید سرب دارد رنگ‌های ویژه‌ای با درخشندگی بالا به وجود می‌آورند. با توجه به اینکه ضریب انبساط حرارتی اکسید سرب نسبت به اغلب کمک‌ذوب‌های مرسوم کمتر است، لعاب‌های سربی با بدنه بیشتر محصولات سفالی سازگار بوده و نیز با داشتن دامنه پخت نسبتاً وسیع، تفاوت ذوب شدن ناشی از ناهمگونی دمایی در نقاط مختلف کوره (به‌ویژه در کوره‌های سنتی) را کاهش می‌دهد. اما لعاب‌های سربی، صرف‌نظر از داشتن مزایای فوق، عیوبی نیز دارد. مثلاً صرفاً بایستی در کوره‌هایی با محیط اکسیداسیون، برای پخت حرارت ببینند (کوره‌ای که در داخل آن جریان هوا وجود دارد، مانند: کوره‌های سنتی) چراکه اگر در محیط احیا ناشی از دود یا شعله قرار گیرد، سیاه می‌شود (محیط احیائی). لعاب‌های سربی معمولاً دماپایین (زیر ۱۰۰۰ درجه سلسیوس) بوده و بنابراین به دلیل تبخیر اکسید سرب در درجه حرارت‌های بالاتر ، آن‌ها را به کار نمی‌برند و به‌جای آن از مواد دیگری استفاده می‌گردد. یکی از عیوب دیگر آن‌که مهم‌تر از همه است، سمی بودن آن است. زیرا سرب در داخل معده و روده‌ها واردشده، جذب خون شده و از طریق بریدگی‌های پوست به‌راحتی جذب می‌شود. معالجه مسمومیت‌های ناشی از سرب کمی مشکل است. مسمومیت ناشی از سرب، یک مسئله جدی است و آن را نبایستی فراموش کرد، بطوریکه وجود کمترین غلظت سرب در داخل غذا می‌تواند مخاطره‌آمیز و خطرناک باشد. سرب، به‌تدریج در بدن جمع شده و عوارض خطرناکی را به وجود می‌آورد. تأثیرات حاد افزایش غلظت سرب در بدن، بر روی سلامتی انسان در جدول(۱) ذکر شده است [۶-۴].

جدول ۱- تأثیرات حاد افزایش غلظت سرب در بدن بر روی سلامتی انسان

شرایط سلامتی	مقدار سرب برحسب (µg/dL) (ppm)
مرگ حتمی	۱۵۰(µg/dL)
مرگ حتمی کودکان در غلظت (µg/dL) ۱۲۵	۱۰۰ (µg/dL)
آسیب به بافت‌ها و کلیه کودکان (µg/dL) ۸۰	۷۵ (µg/dL)
افزایش فشارخون (µg/dL) ۸۰	۴۰ (µg/dL)
کاهش سرعت انتقالات عصبی نرون‌ها (µg/dL) ۳۰	۳۰ (µg/dL)
کاهش ضریب هوشی و رشد کودکان (µg/dL) ۲۰	۲۰ (µg/dL)
تولد زودهنگام و کاهش وزن نوزاد (µg/dL) ۱۰	۱۰ (µg/dL)

سرب موجود در ظروف لعاب‌دار با لعاب‌های سربی، تحت تأثیر اسیدهای ضعیف موجود در مواد غذایی، سرکه و آب‌میوه‌ها به‌صورت محلول آزاد می‌شود. هرچند که مقدار آن در حد ppm است، اما اگر به‌صورت مکرر از آن‌ها استفاده شود، منجر به انباشته شدن سرب در بدن شده و ایجاد مسمومیت می‌کند. بر اساس استانداردهای بین‌المللی، میزان سرب آزادشده از ظروف مختلف نباید از غلظت‌های مشخصی بیشتر باشد (جدول ۲). این طرح، بر اساس استاندارد بین‌الملل سنجش و اندازه‌گیری سرب آزادشده از لعاب‌ها انجام‌شده است [۴، ۷].

[Downloaded from jicers.ir on 2024-04-20]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.4.60.5.7]

جدول ۲–حد مجاز آزادسازی سرب برای ظروف مختلف

نوع ظرف	معیار حد مجاز سرب	مقدار حدی سرب	واحد اندازه‌گیری
ظروف مسطح[1]	میانگین کم‌تر از حد مجاز	۰/۸	mg/dm^2
ظروف کاسه‌ای[2]	تمام نمونه‌ها کم‌تر از حد مجاز	۲/۰	mg/l
مخازن ذخیره‌سازی[3]	تمام نمونه‌ها کم‌تر از حد مجاز	۰/۵	mg/l
فنجان و لیوان[4]	تمام نمونه‌ها کم‌تر از حد مجاز	۰/۵	mg/l
ظروف طباخی	تمام نمونه‌ها کم‌تر از حد مجاز	۰/۵	mg/l

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورداستفاده در این پروژه عبارت‌اند از: استیک اسید بی‌آب[5] ۱۰۰ درصد، نیتریک۶ اسید ۶۵ درصد که از شرکت مرک آلمان تهیه‌شده‌اند. نمک نیترات سرب تهیه‌شده از شرکت آلدریچ با خلوص ۹۹/۹ درصد مورداستفاده قرار گرفت. برای محلول سازی آب مقطر دو بار تقطیرشده بدون یون، مورداستفاده شده است.

۲-۲- تهیه محلول‌ها

- تهیه محلول اسید استیک (۴٪ حجمی):۴۰ میلی‌لیتر اسید استیک بی‌آب به ۹۶۰ میلی‌لیتر آب مقطر دو بار تقطیر اضافه شد.
- تهیه محلول اسید نیتریک (۱۰٪ حجمی): ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک به ۹۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر دو بار تقطیر اضافه شد.
- تهیه محلول نیترات سرب ppm ۱۰۰۰: مقدار ۱/۵۹۸ گرم نیترات سرب ($Pb(NO_3)_2$) در اسید استیک اسید استیک (۴٪ حجمی) حل شد و به حجم یک لیتر با اسید استیک رسید.
- برای تهیه استانداردهای ۱، ۲، ۳، و ppm ۱۰، حجم‌های مشخصی از محلول ppm ۱۰۰۰ با استفاده از میکرو پیپت برداشته شد تا استانداردها تهیه شود.

۲-۳- دستگاه جذب اتمی

دستگاه جذب اتمی با لامپ مخصوص سرب[7] با شعله هوا- استیلن[8] و تصحیح جذب زمینه[9] در طول‌موج ۲۸۳,۳ نانومتر مورداستفاده قرار گرفت. تحت شرایط فوق (شرایط بهینه) برای محلول ppm ۰/۴۵ سرب جذب‌شده باید برابر ۰/۰۰۴۴ باشد.

۲-۴-آماده‌سازی نمونه‌ها برای اندازه‌گیری سرب

چهارده لیوان سفالی یک لیتری تهیه شد. داخل لیوان‌ها با دقت تمیز و زوائد اضافی آن حذف گردید. در مرحله بعد، لعاب‌ها بارنگ بندی مختلف با استفاده از روش آمیزشی جداره داخلی آن‌ها لعاب زنی شدند. سپس، لیوان‌ها در کوره برقی قرار گرفتند. برنامه دمایی پخت با دمای ۵۰ درجه شروع‌شده و به مدت ۱۰۰ دقیقه در دمای ۳۲۰ درجه مرحله دوم پخت ادامه یافت و در مرحله نهایی، دمای کوره به ۸۸۰ درجه سانتی‌گراد با ماندگاری ۳۱ دقیقه اعمال شد تا عمل پخت کامل گردد. در پایان، به کوره زمان داده شد تا به‌آرامی سرد شود چون سرد شدن ناگهانی کوره، منجر به شکسته شدن سفال‌ها می‌شود.

---

[1] Flatware
[2] Hollowware
[3] Storage Hollowware
[4] Cups and Mugs
[5] Acetic acid glacial
[6] Nitric acid
[7] Hollow cathode or electrode less discharge lamps specific for lead
[8] Air-acetylene flame
[9] Background correction

[Downloaded from jicers.ir on 2024-04-20]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.4.60.5.7]

لیوان‌های لعاب‌دارشده (شکل ۱، بخش الف) ابتدا با اسید نیتریک ۱۰٪ حجمی و سپس با آب مقطر تقطیر شستشو داده و در دمای ۱۱۰درجه سانتی‌گراد محیط خشک شد. نصف حجم لیوان‌ها (۵۰۰ میلی‌لیتر) با محلول اسید استیک ۴٪ حجمی پر شد. سپس برای جلوگیری از تبخیر محلول روی لیوان‌ها پوشیده شد (شکل ۱، بخش ب). لیوان‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲±۲۲ قرار گرفتند. درنهایت، محلول داخل لیوان‌ها حجم‌سنجی شد و در صورت کاهش زیاد حجم (کاهش سطح محلول بیش از ۶ میلی‌متر)، به دلیل جذب و عبور از دیواره لیوان‌ها، با استفاده از محلول اسید استیک ۴٪ به حجم نیم لیتر رسیده و محلول‌ها برای قرائت توسط دستگاه جذب اتمی آماده گردید.

الف

ب

شکل ۱- (بخش الف) لیوان‌های لعاب‌دار و (بخش ب) لیوان‌های حاوی محلول اسید استیک ۴٪

۵-۲- اندازه‌گیری سرب با استفاده از دستگاه جذب اتمی و روش منحنی کالیبراسیون

برای اندازه‌گیری محلول سرب با دستگاه جذب اتمی، به ترتیب: چهار استاندارد ۱، ۲، ۳ و ۱۰ ppm تهیه و به دستگاه جهت قرائت و تعین منحنی کالیبراسیون تزریق شد. بین اندازه‌گیری هر استاندارد و نمونه تهیه‌شده، آب مقطر تقطیر به دستگاه تزریق گردید تا اثرات استاندارد و نمونه قبل حذف شود. بعد از اندازه‌گیری استانداردها، نمونه‌ها به ترتیب به دستگاه تزریق شد و سیگنال جذب آن‌ها قرائت گردید. با استفاده از معادله خط منحنی کالیبراسیون حاصل از استانداردها و میزان جذب نمونه‌ها، غلظت سرب از هر نمونه برحسب ppm گزارش گردید.

[Downloaded from jicers.ir on 2024-04-20]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.4.60.5.7]

۳- نتایج و یافته‌ها

میزان سرب لعاب‌ها در جدول ۳) گزارش‌شده است. همان‌گونه که نتایج تحقیق نشان می‌دهند، مقدار سرب آزادشده از لعاب بارنگ کاربنی، بیش‌ترین مقدار را دارد و میزان سرب از لعاب‌های آبی کاربنی، سبز فیروزه‌ای و آبی فیروزه‌ای، از حد مجاز (۰/۵ ppm) بیش‌تر است. در جدول (۳)، لعاب‌هایی که مقادیر سرب کم‌تر از ۰/۰۱ ppm دارند، با خط تیره مشخص‌شده‌اند که علت آن حد تشخیص دستگاه است و دستگاه جذب اتمی ساده بدون کوره گرافیتی، قدرت اندازه‌گیری آن‌ها را ندارد. چون مقدار سرب از این لعاب‌ها بسیار اندک است، اندازه‌گیری سرب آن‌ها ضرورتی ندارد. علت افزایش سرب از لعاب‌های آبی کاربنی، سبز فیروزه‌ای و آبی فیروزه‌ای به دلیل وجود مس در رنگ پایه آن‌ها است [۳،۴]. زمان و دمای پخت لعاب حاوی یون مس موجود در رنگ لعاب می‌تواند سرب موجود در لعاب را احیاء کند و جای سرب در ساختار فریت را بگیرد [۳،۴،۶]. سرب موجود در لعاب در معرض محلول اسید استیک ۴٪ حجمی حل‌شده و به داخل محلول اسید استیک ۴٪ مهاجرت می‌کند. مقدار سرب از لعاب پایه که با علامت "MT60" شناخته می‌شود، کم است و غلظت بیشتر سرب آزادشده در لعاب‌های رنگی بیان‌گر نقش مس در سرب در لعاب‌ها بارنگ‌های سنتی آبی کاربنی، سبز فیروزه‌ای و آبی فیروزه‌ای است.

جدول ۳- لعاب‌ها بارنگ‌های متفاوت و میزان سرب آزادشده

	استاندارد و نمونه‌های تهیه‌شده (ppm)	غلظت قرائت‌شده توسط دستگاه (ppm)
استانداردها	۲/۰۰	۲/۰۲
	۳/۰۰	۲/۹۹
	۱۰/۰۰	۱۰/۰۰
رنگ‌های زمینه با بیش‌ترین مصرف	آبی کاربنی	۱/۱۹
	سبز فیروزه‌ای	۰/۷۰
	آبی فیروزه‌ای	۰/۸۱
رنگ‌های کلیشه‌ای	مشکی	-
	خردلی	-
	نارنجی	-
	قهوه‌ای	-
	قرمز	-
رنگ‌های کم‌مصرف	سبز تیره	۰/۳۶
	سبز آبی	۰/۳۲
	زرد	-
	سبز فسفری	-
	بادنجانی	۰/۴۹
لعاب پایه	MT60	-

۴- بحث و نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست‌آمده از تحقیق حاضر حاکی از آن است که سرب لعاب‌های رنگی بارنگ‌های سنتی و پرکاربرد مانند: آبی کاربنی، سبز فیروزه‌ای، آبی فیروزه‌ای، بیش‌تر از حد مجاز و تعیین‌شده توسط سازمان بین‌المللی استانداردها (ISO) می‌باشد [۴،۳] و باید میزان آزادسازی سرب در این لعاب‌ها با اصلاح فرمولاسیون لعاب‌ها کاهش پیدا می‌کند. با توجه به اینکه در اغلب نقاط دنیا

[Downloaded from jicers.ir on 2024-04-20]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.4.60.5.7]

استفاده از لعاب‌های سربی دماپایین منسوخ و ممنوع شده است، لذا باید با بالا بردن دمای پخت بدنه نیاز به لعاب‌های سربی را کاهش داده و تلاش شود از لعاب‌هائی که از قبل فریت شده‌اند ولی حاوی سرب هستند استفاده نموده و این راه‌حل یکی از روش‌های مناسب پایین آوردن خطرات سرب است. همچنین پیشنهاد می‌شود با توجه به اینکه اغلب کارگاه‌های تولید سفال و سرامیک به خاطر تطابق این نوع لعاب‌ها با بدنه‌های لعابدار ازنظر ترک‌خوردگی لعاب در سطح بدنه لعاب‌دار و به جهت کیفیت پخت بهتر که لعاب‌های پایه سربی دارند، (به دلیل صرفه اقتصادی بالاتر) اکسید سرب لازم را از شمش سرب تهیه می‌کنند به‌راحتی در معرض خطرات تماس و استشمام سرب قرار دارند، از فریت سربی استفاده نمایند.

نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که درصد سرب آزادشده از لعاب‌های مختلف، متفاوت بوده بطوریکه در محدوده کم‌تر از ۰/۰۱ تا ۱/۱۹ قسمت در میلیون (ppm[1]) متغیر می‌باشد. بیش‌ترین مقدار سرب آزادشده مربوط به لعاب بارنگ آبی کاربنی است که دو و نیم برابر حد مجاز آن است.

همچنین سرب آزادشده از لعاب‌های بارنگ بندی آبی کاربنی، سبز فیروزه‌ای، آبی فیروزه‌ای، بیش‌تر از حد مجاز و تعیین‌شده توسط سازمان بین‌المللی استانداردها[2] (ISO) می‌باشد و باید میزان آزادسازی سرب در این لعاب‌ها با اصلاح فرمولاسیون لعاب‌ها کاهش پیدا کند.

مراجع

[1] Daryaee, T. (Ed.). (2012). The Oxford handbook of Iranian history. OUP USA.
[2] Potts, D. T. (Ed.). (2013). The Oxford handbook of ancient Iran. Oxford University Press.
[3] Rhodes, D. (2015). Clay and Glazes for the Potter. Ravenio Books.
[4] Lehman, R. L. (2002). Lead glazes for ceramic foodware. The International Lead Management Center Research Triangle Park.
[5] Gehle, K. (2009). Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) case studies in environmental medicine toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).
[6] Andersen, O. (1919). The Volatilization of Lead Oxide from Lead Silicate Melts. Journal of the American Ceramic Society, 2(10), 784-789.
[7] Standard Test Method for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Determination of Lead and Cadmium Extracted from Ceramic Foodware ASTM C738 - 94 (Reapproved 1999)

[1] Part per million
[2] International Standards organization [ISO]

[Downloaded from jicers.ir on 2024-04-20]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.4.60.5.7]