

ΔΡΑΣΗ Δ.3.17

Απελευθέρωση μετάλλων από κεραμικά αντικείμενα που προορίζονται για τρόφιμα



Αρμόδια Υπηρεσία	Β' Χ.Υ. Αθηνών, Χ.Υ. Μετρολογίας		
Συντονιστής ή Υπεύθυνος Δράσης (Project Manager)*	Ειρήνη Πουλιμά		
Στοιχεία Επικοινωνίας (e-mail, τηλέφωνα)*	fcm@gcsl.gr, 2106479335		
Συνολικό Χρονοδιάγραμμα Δράσης	Από	Έως	Μήνες
	1/1/2016	31/12/2016	12
Ονομ/νυμο Υποβάλλοντος	Ευγενία Λαμπή		
Υπηρεσία Υποβάλλοντος	Β' Χ. Υ. Αθηνών		

Απελευθέρωση μετάλλων από κεραμικά αντικείμενα που προορίζονται για τρόφιμα.

Περίληψη

Τα κεραμικά αντικείμενα και σκεύη που προορίζονται για τρόφιμα διέπονται από ειδικά μέτρα της ενωσιακής νομοθεσίας (Οδηγία 84/500/ΕΕC του Συμβουλίου), στα οποία καθορίζονται ανώτατα επιτρεπόμενα όρια απελευθέρωσης Μολύβδου (Pb) και Καδμίου (Cd). Πρόσφατα, ενόψει νεώτερων επιστημονικών δεδομένων τα όρια αυτά θεωρήθηκαν πολύ υψηλά και προέκυψε η ανάγκη αναθεώρησης της ισχύουσας νομοθεσίας, προτείνοντας τη δραματική μείωσή τους κατά 400 και 60 φορές αντιστοίχως. Συγχρόνως προτάθηκαν μέγιστα όρια απελευθέρωσης και άλλων μετάλλων, εκτός του Μολύβδου και του Καδμίου, που συνήθως βρίσκονται στα κεραμικά αντικείμενα, όπως πχ του Κοβάλτιου (Co), του Αργιλίου (Al), του Μαγγανίου (Mn), του Νικελίου (Ni) κ.ά.

Η μελέτη αυτή σχεδιάστηκε με σκοπό να διερευνηθεί η ελληνική παραγωγή και αγορά των κεραμικών αντικειμένων που προορίζονται για τρόφιμα, να μετρηθούν τα επίπεδα απελευθέρωσης των μετάλλων, δίνοντας έμφαση στην απελευθέρωση των Pb και Cd, από διάφορες κατηγορίες κεραμικών αντικειμένων και σκευών της ελληνικής αγοράς και να συγκριθούν με τα νέα προτεινόμενα νομοθετικά όρια, ώστε να μπορέσουν τόσο οι εθνικές αρχές ελέγχου όσο και η βιομηχανία-βιοτεχνία των κεραμικών να προετοιμαστούν κατάλληλα για την ομαλή προσαρμογή στη νέα επερχόμενη κατάσταση.

Στα πλαίσια της μελέτης αυτής συγκεντρώθηκαν δείγματα κεραμικών σκευών & αντικειμένων της ελληνικής αγοράς, τόσο βιομηχανοποιημένων, όσο και προϊόντων βιοτεχνικής παραγωγής, από κεραμοποιούς χειροτέχνες. Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε διαδικασία προσομοίωσης με 4% οξικό οξύ, για 24 ώρες στους 22°C. Στη συνέχεια μετρήθηκε η απελευθέρωση των μετάλλων στα διαλύματα προσομοιωτών που προέκυψαν, με κατάλληλη αναλυτική μέθοδο που φτάνει σε ικανοποιητικά χαμηλά επίπεδα ανίχνευσης και ποσοτικού προσδιορισμού, (ICP-HR-MS).

Συνολικά σε 10 κεραμικά αντικείμενα από τα 70 που αναλύθηκαν, μετρήθηκε απελευθέρωση Μολύβδου (Pb) υψηλότερη του χαμηλότερου προτεινόμενου ορίου απελευθέρωσής του. Ήτοι, το 14,3% των συνολικά αναλυθέντων δειγμάτων βρέθηκε να υπερβαίνει το νέο προτεινόμενο όριο απελευθέρωσης του Μολύβδου (Pb). Σε κανένα

δείγμα δε μετρήθηκε υπέρβαση του νέου προτεινόμενου ορίου απελευθέρωσης του Καδμίου (Cd).

Τα κεραμικά δείγματα από χειροτέχνες κεραμοποιούς που υπερβαίνουν το προτεινόμενο όριο απελευθέρωσης του Μολύβδου (Pb) αντιπροσωπεύουν ποσοστό 12,8% επί του συνολικού αριθμού των αναλυθέντων δειγμάτων (70), ενώ τα κεραμικά δείγματα βιομηχανικής παραγωγής που υπερβαίνουν το όριο αυτό αντιπροσωπεύουν ποσοστό 1,4% επί του ίδιου συνολικού αριθμού των αναλυθέντων δειγμάτων (70).

Abstract

Ceramic materials and articles in contact with foods fall under a specific legislation at the EU level (Directive 84/500/EEC of the Council), in which specific limits are imposed on potential release of Lead (Pb) and Cadmium (Cd). Recent scientific data has shown the need to update the current legislation and to dramatically lower the current limits, 400 times for Lead and 60 times for Cadmium. Limits to the release of other metals such as Cobalt (Co), Aluminum (Al), Manganese (Mn), Nickel (Ni), etc., are also under consideration.

The aim of this study is to investigate the levels of metal release from ceramic articles of the Greek market which intended to contact with food, emphasizing the release of Pb and Cd. The findings will be compared with the new proposed limits in order to properly prepare both the national authorities and the ceramic industry for a smooth adaption to the new upcoming state.

In the present work ceramic articles from the Greek market were analyzed by using of acetic acid 4% as simulating liquid, under test conditions of 22o C for 24 hours. Some of the analyzed samples were artisanal ceramics and the others were industry products. The release of metals was determined by a sensitive analytical method (ICP-HR-MS), with low detection and quantification limits.

In 10 ceramic articles to 70 analyzed, measured release of Lead (Pb) above the proposed release limit of 10μg/kg. Namely, 14.3% of the total analyzed samples was found to exceed the new proposed release limit of Lead (Pb). No one sample exceeded the new proposed release limit of Cadmium (Cd).

The ceramic artisanal samples that exceeded the new proposed release limit of Lead (Pb) represent the 12.8% of the total number of the analyzed samples (70),

while the ceramic samples of industrial production above the same limit represent the 1.4 % of the total number of analyzed samples (70).

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κεραμικό υλικό είναι κάθε ανόργανο μη μεταλλικό υλικό το οποίο έχει υποστεί θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες, $>1000^{\circ}\text{C}$ (European Ceramic Society & American Ceramic Society). Τα κεραμικά αντικείμενα παρασκευάζονται από μίγμα ανόργανων ενώσεων αποτελούμενων από μεταλλικά και μη μεταλλικά στοιχεία, όπως π.χ. Al_2O_3 , SiO_2 , MgAl_2O_4 . Οι περιεχόμενες ενώσεις συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς και ακολουθούν ή περιοδική διάταξη (κρυσταλλικά κεραμικά) ή τυχαία διάταξη (άμορφα γυαλιά). Πριν τη θερμική κατεργασία τους τα κεραμικά συνήθως επικαλύπτονται με υάλωμα. Κατά τη θερμική κατεργασία που ακολουθεί το υάλωμα τήκεται και καλύπτει ομοιόμορφα όλη την κεραμική επιφάνεια, προσδίδοντας στο τελικό προϊόν στεγανότητα, λάμψη και καλύτερη εμφάνιση.

Στα υαλώματα προστίθενται ενώσεις διαφόρων μετάλλων για την επίτευξη του επιθυμητού χρωματισμού του αντικειμένου, όπως π.χ. οξείδιο του Co για μπλε, οξείδιο του Cr για πράσινο, οξείδιο του Cd για κόκκινο, κίτρινο κλπ. Επίσης ο χαλκός (Cu), το Μαγνήσιο (Mg), το Αντιμόνιο (Sb), και το Βανάδιο (V) προσδίδουν σταθερότητα ή και βάθος στο χρώμα, ενώ το ασβέστιο (Ca) και ο μόλυβδος (Pb) χρησιμοποιούνται για να ρυθμίσουν το χρωματικό τόνο. Παρά τις υπάρχουσες μελέτες και προτάσεις για την αποφυγή χρήσης του μολύβδου στα υαλώματα των κεραμικών, το οξείδιο του μολύβδου συνεχίζει να χρησιμοποιείται ακόμα ευρέως.

Κατά την επαφή των κεραμικών αντικειμένων με τα τρόφιμα, απελευθερώνονται ίχνη μετάλλων προς τα τρόφιμα. Έχει αποδειχτεί ότι η απελευθέρωση αυτή εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων της σύνθεσης του υαλώματος, των συνθηκών έψησης, του PH, της θερμοκρασίας, των φυσικών ιδιοτήτων του τροφίμου και του χρόνου επαφής.

Τα κεραμικά αντικείμενα και σκεύη που προορίζονται για τρόφιμα διέπονται από την Οδηγία 84/500/EEC του Συμβουλίου, στην οποία καθορίζονται ανώτατα επιτρεπόμενα όρια απελευθέρωσης Μολύβδου και Καδμίου και βασικοί κανόνες για τον προσδιορισμό της απελευθέρωσής τους από τα κεραμικά. Βάσει νεότερων επιστημονικών δεδομένων προέκυψαν αναθεωρημένες γνωμοδοτήσεις της EFSA* για τα στοιχεία αυτά, και

κατόπιν αυτού προτάθηκε η αναθεώρηση της ισχύουσας Οδηγίας 84/500/EEC. Τα νέα προτεινόμενα όρια απελευθέρωσης του μολύβδου και του καδμίου είναι κατά 400 και 60 φορές αντιστοίχως, χαμηλότερα από τα ισχύοντα (Πίνακας 1). Στα πλαίσια αυτής της συζήτησης προτείνεται επίσης να συμπεριληφθούν μέγιστες τιμές-όρια απελευθέρωσης και άλλων μετάλλων που μπορεί να βρίσκονται στα κεραμικά αντικείμενα και δεν καλύπτονται σήμερα από την ενωσιακή νομοθεσία (Πίνακας 2). Οι προτεινόμενες αυτές τιμές (Discussing Starting Values-DSV) για τα μέταλλα εκτός του Μολύβδου και του Καδμίου, αποτελούν ενδεικτικές τιμές για να διευκολύνουν την έναρξη των συζητήσεων και σε καμία περίπτωση δεν προορίζονται για προτεινόμενα όρια απελευθέρωσης (SMLs).

Πίνακας 1: Ισχύοντα όρια απελευθέρωσης του Pb και του Cd & νέα προτεινόμενα όρια (DSVs)

κατηγορία	Ισχύοντα όρια		DSVs	
	Pb	Cd	Pb	Cd
1	0.8mg/dm ²	0.07 mg/dm ²	2.0μg/dm ²	1.0 μg/dm ²
2	4.0mg/l	0.3mg/l	10 μg/Kg	5 μg/Kg
3	1.5mg/l	0.1mg/l	3.8 μg/Kg	1.9 μg/Kg

1: Αντικείμενα που δεν μπορεί να πληρωθούν & αντικείμενα που μπορεί να πληρωθούν.

Το βάθος τους δεν ξεπερνά τα 25mm

2: Αντικείμενα που μπορεί να πληρωθούν. Το βάθος τους είναι μεγαλύτερο των 25mm

3: Σκεύη μαγειρικής, περιέκτες μεταφοράς και αποθήκευσης, χωρητικότητας μεγαλύτερης των 3L

Πίνακας 2: Προτεινόμενα μέγιστα όρια απελευθέρωσης (DSVs) άλλων μετάλλων, εκτός Pb και Cd, σε μg/kg

μέταλλο	DSV	μέταλλο	DSV	μέταλλο	DSV	μέταλλο	DSV
Al	1000	Cr	100000	Sn	50000	Zn	1500
As	18	Cu	1000	Ni	72	Li	600
Ba	1000	Fe	2500	Ag	50	V	1200
Co	84	Mn	400	Sb	40		

* Η ομάδα CONTAM της EFSA έχει καταλήξει τελευταία στο συμπέρασμα ότι η σημερινή PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake) των 25 μg/kg σ.β. δεν είναι

πλέον κατάλληλη, καθώς δεν υπάρχει καμία απόδειξη για ένα κατώτατο όριο για τις κρίσιμες επιδράσεις που προκαλεί ο μόλυβδος. Στους ενήλικες, τα παιδιά και τα βρέφη τα περιθώρια έκθεσης ήταν τέτοια ώστε η πιθανότητα επίδρασης σε ορισμένους καταναλωτές, ιδιαίτερα σε παιδιά από 1-7 ετών, δεν μπορεί να αποκλειστεί. Ο κίνδυνος για κλινικά σημαντικές επιδράσεις είτε στο καρδιαγγειακό σύστημα ή τα νεφρά των ενηλίκων καταναλωτών, στα σημερινά επίπεδα έκθεσης μολύβδου είναι χαμηλός έως αμελητέος. Για τα βρέφη, τα παιδιά και τις έγκυες γυναίκες, υπάρχει πιθανή ανησυχία, ότι τα σημερινά επίπεδα έκθεσης έχουν νευροαναπτυξιακές επιπτώσεις. Προστασία των παιδιών και των γυναικών σε ηλικία τεκνοποίησης από τον δυνητικό κίνδυνο από νευροαναπτυξιακές επιπτώσεις θα είναι προστατευτική για όλες τις άλλες δυσμενείς επιδράσεις του μολύβδου, σε όλους τους πληθυσμούς.

Η γνωμοδότηση αυτή της EFSA οδήγησε στην ανάγκη επαναξιολόγησης των ανώτατων επιτρεπτών ορίων έκθεσης στο μόλυβδο από διάφορα τρόφιμα και από ΥΕΤ. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η πρόταση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για μείωση του ορίου μετανάστευσης Pb από κεραμικά ΥΕΤ από 4000 $\mu\text{g/Kg}$ τροφίμου σε 10 $\mu\text{g/Kg}$ τροφίμου (400 φορές!) και η υιοθέτηση το 2014 από τον CODEX της σύστασης για μείωση του ανώτατου επιτρεπτού ορίου του Pb στη βρεφική τροφή (infant formula) από 20 $\mu\text{g/Kg}$ σε 10 $\mu\text{g/Kg}$. Τα 10 $\mu\text{g/Kg}$ είναι επίσης η τρέχουσα ανώτατη αποδεκτή συγκέντρωση μολύβδου στο πόσιμο νερό.

2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ, ΔΕΙΓΜΑΤΑ & ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

2.1. Αντιδραστήρια

- Οξικό οξύ παγόμορφο, καθαρότητας 99,8%, με μέγιστη περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα 0,00005% κ.β. , της εταιρείας PENTA
- Υπερκάθαρο νερό, $\geq 18,3 \text{ M}\Omega$
- Μητρικά μονοστοιχειακά διαλύματα μετάλλων B, Sr, Pd, Ag, Cd, Eu, Gd, Pb, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Y, Mo, Rh, In, Sn, Sb, Re, Os, Pt, Au, Tl, Th, ονομαστικής συγκέντρωσης 1000mg/l
- Πυκνό πολυστοιχειακό διάλυμα μετάλλων συγκέντρωσης 10mg/L

- Πολυστοιχειακά διαλύματα εργασίας & βαθμονόμησης, συγκέντρωσης 1, 2, 10, 20, 50, 100, 300 µg/L

2.2. Εξοπλισμός

- 2.2.1. Επωαστικός κλίβανος VELP. Θερμοστατούμενος χώρος στον οποίο γίνονται οι δοκιμές μετανάστευσης, στους $22\pm 2^{\circ}\text{C}$.
- 2.2.2. Συσκευή ICP-HR-MS. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε μέταλλα, των διαλυμάτων του προσομοιωτή 4% οξικό οξύ, μετά την προσομοίωση έγινε με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα σε συνδυασμό με φασματόμετρο μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (ICP-HR-MS), της Thermo Scientific, μοντέλο ELEMENT 2. Το συγκεκριμένο φασματόμετρο λειτουργεί σε επιλογές μεσαίας και υψηλής διακριτικής ικανότητας και είναι ελεύθερο από ισοβαρείς παρεμποδίσεις. Διαθέτει μεγάλη δυναμική περιοχή και πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης. Ταχύτητα σάρωσης m/z 7 to 240 to 7 < 150 ms. Χρησιμοποιήθηκε μέθοδος εξωτερικού προτύπου.

2.3. Δείγματα

Συγκεντρώθηκαν 70 διαφορετικά δείγματα κεραμικών και γυάλινων αντικειμένων που προορίζονται για χρήση και επαφή με τρόφιμα και 12 υποδείγματα τριών εξ αυτών. Συνολικά αναλύθηκαν 82 δείγματα.

Εξ αυτών τα πέντε δείγματα ήταν από γυαλί και τα υπόλοιπα 77 κεραμικά.

Επίσης από τα 82 συνολικά δείγματα, τα 12 ήταν ρηχά, κατηγορίας 1, τα 66 ήταν βαθιά, κατηγορίας 2, και τα υπόλοιπα 4 ήταν μαγειρικά σκεύη μεγάλου όγκου, κατηγορίας 3 (βλ. Πίνακα 1, στην Εισαγωγή).

Τέλος, από το συνολικό αριθμό των δειγμάτων που συγκεντρώθηκαν, τα 42 (30+12) ήταν βιομηχανικής παραγωγής και τα υπόλοιπα 40 προήλθαν από κεραμοποιούς

χειροτέχνες/βιοτέχνες. Κατά τη συλλογή των δειγμάτων έγινε, κατά το δυνατόν, επιλογή αντικειμένων με πολλά και έντονα χρώματα.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για την προετοιμασία των δειγμάτων και τη διαδικασία της προσομοίωσής τους, ακολουθήθηκαν οι βασικοί κανόνες της επισήμου μεθόδου εξέτασης που καθορίζονται στην Οδηγία 84/500/EEC του Συμβουλίου.

Η προσομοίωση έγινε σε προσομοιωτή 4% οξικό οξύ, σε θερμοστατούμενο θάλαμο στους $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ επί $24\pm 0,5$ ώρες. Μετά το πέρας της διαδικασίας προσομοίωσης συλλέχθηκαν οι προσομοιωτές σε καθαρούς* πλαστικούς περιέκτες και αναλύθηκαν με την τεχνική ICP-MS. Χρησιμοποιήθηκε αναλυτική μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού με εξωτερική καμπύλη βαθμονόμησης. Σε κάθε αναλυτική σειρά μετρήθηκαν:

-λευκά δείγματα (για έλεγχο τυχόν επιμολύνσεων)

-διαλύματα μετάλλων (εμβολιασμός, εκτίμηση ανάκτησης) και

-δείγματα ελέγχου ποιότητας (υπόλοιπα δείγματα διεργαστηριακών δοκιμών SCHEMA για έλεγχο ορθότητας καμπύλης βαθμονόμησης).

Από τα αναλυθέντα δείγματα επιλέχτηκαν τρία, στα οποία μετρήθηκαν σχετικά υψηλές τιμές απελευθέρωσης ορισμένων μετάλλων, και αναλύθηκαν υποδείγματά τους για να εκτιμηθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων, υπό την έννοια της ομοιογένειας των αντικειμένων.

* με επιπλέον ολονύκτια παραμονή σε διάλυμα 2% νιτρικού οξέος, για καλύτερο καθαρισμό.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου μέτρησης υπολογίστηκαν από την τυπική απόκλιση του λευκού. Έγιναν 10 προσδιορισμοί του λευκού δείγματος με την ίδια αναλυτική μέθοδο που μετρήθηκαν τα δείγματα (4% οξικό οξύ) και μετρήθηκε η τυπική απόκλιση. Τα όρια ανίχνευσης υπολογίστηκαν από τη σχέση $LOD = x_{bl} + 3sd_{bl}$, όπου x_{bl} είναι ο μέσος όρος

των 10 προσδιορισμών του λευκού δείγματος και sd_{bl} είναι η τυπική τους απόκλιση. Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης που μετρήθηκαν παρατίθενται στον ακόλουθο Πίνακα 4.1. Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται στον ίδιο Πίνακα και τα αντίστοιχα προτεινόμενα νέα όρια απελευθέρωσης των μετάλλων, (DSV).

Πίνακας 4.1. :

Μέταλλο	Pb	Cd	Co	Fe	Mn	Ni	Al	Zn
LOD ($\mu\text{g/kg}$)	1.6	0.2	0.6	16	3.6	2	21	16.5
LOQ ($\mu\text{g/kg}$)	5	0.5	2	49	11	6	62	50
DSV ($\mu\text{g/kg}$)	10	5	84	2500	400	72	1000	1500
DSV ($\mu\text{g/dm}^2$)	2	1	16.8	500	80	14.4	200	300

Αναλύθηκαν συνολικά 82 δείγματα. Από αυτά, τα 30 δείγματα είναι βιομηχανικής παραγωγής, τα επόμενα 12 αποτελούν υποδείγματα τριών εξ αυτών και τα υπόλοιπα 40 δείγματα προέρχονται από βιοτέχνες κεραμοποιούς και παραδοσιακά εργαστήρια.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έχουν εκφραστεί σε $\mu\text{g/dm}^2$ για τα ρηχά αντικείμενα (κατηγορίας 1) και σε $\mu\text{g/kg}$ για τα βαθιά αντικείμενα (κατηγορίας 2) και για τα μαγειρικά σκεύη μεγάλου όγκου (κατηγορίας 3).

Συνολικά μετρήθηκαν 8 μέταλλα πάνω από τα όρια ποσοτικού προσδιορισμού της μεθόδου. Στον Πίνακα 4.2 παρατίθενται τα αποτελέσματα μέτρησης των 30 κεραμικών και γυάλινων αντικειμένων βιομηχανικής παραγωγής.

Πίνακας 4.2.: Κεραμικά & γυάλινα δείγματα βιομηχανικής παραγωγής

Κωδικός εργ/ριου	Είδος δείγματος	Pb	Cd	Co	Fe	Mn	Ni	Al	Zn
		(μg/kg)							
1	Κεραμικό βάζο "SUGAR"								
2	Γυάλινο ποτήρι μπύρας								
3	Κεραμική κούπα CAFE								
4	Κεραμικό ποτήρι παγωτού								
Κωδικός εργ/ριου	Είδος δείγματος	Pb	Cd	Co	Fe	Mn	Ni	Al	Zn
		(μg/kg)							
5	Κεραμική κούπα café-espresso- caruccino								
6	Φλυτζάνι "coffee house		4,5			6,4	3,8		72
7	κεραμικό μπωλ "soup"								
8	Κεραμικό φλιτζάνι του καφέ	81,5		117		619			184
9	Φόρμα ψησίματος "crème brulee"								
10	Κεραμική κούπα "coffee time"								
11	Κεραμική κούπα «Αϊ Βασίλης»								
12	Κεραμικός περιέκτης για γιαούρτι				471	24	4	1481	
22	Κεραμική κούπα								
29	Ποτήρι γυάλινο πράσινο διαφανές								
30	Ποτήρι γυάλινο								

	κόκκινο διαφανές								
31	Πορσελάνης μπωλ, λευκό								
32	Κεραμική κούπα, μωβ								
33	Κεραμική κούπα,coffee break								
34	Κεραμικό κουταλάκι, μπλε								
35	Κεραμική κούπα, Corfu								70
36	Κεραμικό μπωλ, μπλε				118			68	421
Κωδικός εργ/ριου	Είδος δείγματος	Pb	Cd	Co	Fe	Mn	Ni	Al	Zn
		(µg/kg)							
37	Κεραμική κούπα, Winter celebration								
38	Κεραμική κούπα, εξωτερ. γαλάζια								
39	Κεραμική κούπα, εξωτερ. λαχανί								
40	Κεραμικό πιάτο γκρι								
65	Κούπα COFFEE μαύρο (εσωτ)/ κόκκινο (εξωτ)			7	833				
66	Κούπα COFFEE λευκή								
67	Σφηνάκι «Πορτάρα»								
68	Σφηνάκι «Σύλλογος κρασοπατέρων»								
72	Κεραμικό πιατάκι**	50 ή		141 ή	81 ή	992 ή			

		2μg/dm ²		5μg/dm ²	3μg/dm ²	38μg/dm ²			
--	--	---------------------	--	---------------------	---------------------	----------------------	--	--	--

**** κατηγορίας 1** (DSV: Pb=2μg/dm², Co=16.8μg/dm², Fe=500μg/dm², Mn=80μg/dm²)

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του ανωτέρω Πίνακα με τα νέα προτεινόμενα όρια (Πίνακας 2), φαίνεται ότι η απελευθέρωση του μολύβδου (Pb) υπερβαίνει το νέο προτεινόμενο όριο απελευθέρωσής του (DSV=10μg/kg) σε ένα δείγμα από τα τριάντα, στο κεραμικό φλιτζάνι με κωδικό 8. Επίσης στο πιατάκι με κωδικό 72, που ανήκει στην κατηγορία 1, η απελευθέρωση του μολύβδου (Pb) βρέθηκε ίση με το νέο προτεινόμενο όριο (DSV=2.0μg/dm²), για την κατηγορία αυτή.

Σε κανένα δείγμα δεν ξεπερνιέται το νέο προτεινόμενο όριο απελευθέρωσης του καδμίου (Cd), DSV=5μg/kg ή DSV=1.0μg/dm²

Στο κεραμικό φλιτζάνι του καφέ, δείγμα με κωδικό εργαστηρίου 8, μετρήθηκε επίσης υπέρβαση του προτεινόμενου ορίου απελευθέρωσης του κοβαλτίου (Co), DSV=84μg/kg και του προτεινόμενου ορίου απελευθέρωσης του μαγγανίου (Mn), DSV=400μg/kg.

Η απελευθέρωση του αργιλίου (Al) υπερβαίνει το προτεινόμενο όριο απελευθέρωσής του (DSV=1000μg/kg), στο δείγμα «κεραμικός περιέκτης για γιαούρτι», με κωδικό εργαστηρίου 12.

Σε κανένα δείγμα δε μετρήθηκε απελευθέρωση Fe, Ni, Zn μεγαλύτερη από το αντίστοιχο προτεινόμενο όριο απελευθέρωσης του σιδήρου (Fe), DSV=2500μg/kg ή DSV=500μg/dm², του νικελίου (Ni), DSV=2500μg/kg ή DSV=500μg/dm² και του ψευδαργύρου (Zn), DSV=1500μg/kg ή DSV=300μg/dm².

Συνοψίζοντας βρέθηκε ότι σε ένα δείγμα μετρήθηκε υπέρβαση των προτεινόμενων ορίων απελευθέρωσης των Pb, Co & Mn και σε ένα άλλο μετρήθηκε υπέρβαση του προτεινόμενου ορίου απελευθέρωσης του Al. Συνολικά, σε δύο δείγματα από τα τριάντα βρέθηκε υπέρβαση έστω και ενός «ορίου»-DSV, δηλαδή η υπέρβαση αναλογεί σε ποσοστό 6,7% επί του συνολικού αριθμού των κεραμικών δειγμάτων βιομηχανικής παραγωγής, που αναλύθηκαν.

Η υπέρβαση μόνο του νέου προτεινόμενου ορίου απελευθέρωσης του μολύβδου (Pb) αντιστοιχεί στο 1,4% των 30 αναλυθέντων δειγμάτων κεραμικών βιομηχανικής παραγωγής. Ενώ υπέρβαση του νέου προτεινόμενου ορίου απελευθέρωσης του καδμίου (Cd) δε βρέθηκε σε κανένα δείγμα από αυτά.

Σε κανένα από τα πέντε γυάλινα αντικείμενα που εξετάστηκαν (κωδικοί:2,29,30,67,68) δε μετρήθηκε απελευθέρωση μετάλλων πάνω από τα όρια ανίχνευσής τους.

Στον επόμενο Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις των 40 κεραμικών αντικειμένων, που προήλθαν από βιοτέχνες-χειροτέχνες κεραμοποιούς. Τα περισσότερα από τα δείγματα αυτά έχουν έντονα φωτεινά χρώματα και στην επιφάνεια που έρχεται σε επαφή με τα τρόφιμα.

Πίνακας 4.3.: Κεραμικά δείγματα από βιοτέχνες-χειροτέχνες κεραμοποιούς

Κωδικός εργ/ριου	Είδος δείγματος	Pb	Cd	Co	Fe	Mn	Ni	Al	Zn
		(μg/kg)							
13	Κούπα μαύρη	15						52	
14	Κούπα μπλε	73,2							
15	Κούπα λευκή	35,9							330
16	Φλιτζάνι 1	175							287
17	Φλιτζάνι vicks								
18	Πιάτο 1								
19	Πιάτο 2								
20	Πιάτο 3 **	98,2 ή 11μg/dm ²							
21	Πιάτο 4 **	55,9 ή 6,2μg/dm ²							
23	Σαλατιέρα με σμάλτο πράσινο σκούρο			5,6	135				71
24	Σαλατιέρα με κίτρινο σμάλτο				95	5		267	
25	Μπωλ (εσωτ.κεραμιδί - εξ.κίτρινο)								
26	Κούπα με θαλασσί σμάλτο								
27	Φλυτζάνι τσαγιού (εσ. κίτρινο - εξ.μπλε)	1436				10		320	

28	Πιάτο βαθύ κόκκινο-λευκό								
41	M-03 Πράσινο μπωλάκι								
42	M-03 Γαλάζιο- λευκό μπωλάκι								
43	Κουρουπάκι Βεραμάν								
44	Κουρουπάκι Γαλάζιο								
Κωδικός εργ/ριου	Είδος δείγματος	Pb	Cd	Co	Fe	Mn	Ni	Al	Zn
		(μg/kg)							
45	Λ-62 Μπεζ λεκανάκι	21							
46	M-00 Γαλάζιο λεκανάκι/σαλατιέρ α								
47	Λ-63 Μπεζ- λευκό λεκανάκι								
48	M-01Π Μπέζ- λευκό λεκανάκι								
49	Λ-31 Βεραμάν λε- κανάκι/σαλατιέρα								
50	Ποτήρι καφέ/ολέ								
51	Λ-70 Λεκάνη άσπρο/βεραμάν/ καφέ--μπεζ								
52	Λεκάνη/σαλατιέρα βεραμάν (εσωτ)- - καφέ/μπεζ (εξωτ)								

53	Φλυτζανάκι βεραμάν			3					
54	Φλυτζανάκι γαλάζιο								
55	Πήλινο ταψί/γάστρα με βεραμάν -λευκή διακόσμηση (εξωτ)	19							
56	Πήλινο ταψί/γάστρα με λευκή διακόσμηση (εξωτ)								
Κωδικός εργ/ριου	Είδος δείγματος	Pb	Cd	Co	Fe	Mn	Ni	Al	Zn
		(μg/kg)							
57	Καφέ λεκάνη για ζύμωμα								
58	Καφέ λεκανάκι χωρίς διακόσμηση (1)				112				
59	Καφέ λεκανάκι χωρίς διακόσμηση (2)								
60	Λ-61 Λεκάνη /σαλατιέρα λευκό -βεραμάν (εσωτ)								
61	Μ-00 Σαλατιέρα Βεραμάν/Λευκό								
62	Λ-31 Καφέ-Λευκό / Σαλατιέρα								
63	Μ-00 Σαλατιέρα Γαλάζιο/Λευκό								

64	Πήλινο ταψί/γάστρα (διαμέτρ. 40cm) χωρίς διακόσμηση				569	15	6		
82	M-03 Γαλάζιο μπωλάκι								

Από τα 40 δείγματα βιοτεχνικής ή χειροτεχνικής παραγωγής που αναλύθηκαν βρέθηκε ότι στα 9 η απελευθέρωση του Pb υπερβαίνει τα νέα προτεινόμενα όρια απελευθέρωσής του (10μg/kg ή 2.0 μg/dm²). Σε κανένα άλλο μέταλλο δεν παρατηρήθηκε υπέρβαση των αντίστοιχων προτεινόμενων ορίων.

Στην περίπτωση αυτή, η υπέρβαση του νέου προτεινόμενου ορίου απελευθέρωσης Pb αντιπροσωπεύει το 22,5% του συνόλου των 40 δειγμάτων βιοτεχνικής ή χειροτεχνικής παραγωγής.

Από τα τριάντα δείγματα κεραμικών δειγμάτων βιομηχανικής παραγωγής επιλέχτηκαν τα δείγματα με κωδικούς 8, 12 και 72, στα οποία μετρήθηκαν υπερβάσεις των προτεινόμενων ορίων, και αναλύθηκαν υποδείγματά τους για να εκτιμηθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων, υπό την έννοια της ομοιογένειας των αντικειμένων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4.: Μελέτη ομοιογένειας σε κεραμικά δείγματα βιομηχανικής παραγωγής

Κωδικός εργ/ριου	Είδος δείγματος	Pb	Cd
		(μg/l)	(μg/l)
8	Κεραμικό φλιτζάνι για καφέ υπόδειγμα 1	81,5	
69	Κεραμικό φλιτζάνι για καφέ υπόδειγμα 2	96	
70	Κεραμικό φλυτζάνι για καφέ υπόδειγμα 3	88	
71	Κεραμικό φλιτζάνι για καφέ ι υπόδειγμα 4	76	

72	Κεραμικό πιατάκι υπόδειγμα 1	50	
73	Κεραμικό πιατάκι υπόδειγμα 2	69	
74	Κεραμικό πιατάκι υπόδειγμα 3	88	
75	Κεραμικό πιατάκι υπόδειγμα 4	65	

Στα 4 υποδείγματα του δείγματος «Κεραμικό φλιτζάνι για καφέ», με κωδικό εργαστηρίου 8, οι τιμές απελευθέρωσης του Pb παρουσιάζουν σχετική τυπική απόκλιση 10,1%.

Στα 4 υποδείγματα του δείγματος «Κεραμικό πιατάκι», με κωδικό εργαστηρίου 72, οι τιμές απελευθέρωσης του Pb παρουσιάζουν σχετική τυπική απόκλιση 23%.

Για τα 7 υποδείγματα του κεραμικού περιέκτη για γιαούρτι (με κωδικό εργαστηρίου 12) που αναλύθηκαν, η απελευθέρωση του Al που στο υπόδειγμα 1 ήταν αρκετά υψηλή, έδωσε τιμές με πολύ κακή επαναληψιμότητα. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί σε ανομοιογένεια του υλικού, αλλά και σε μη τυποποιημένες συνθήκες κατεργασίας .

Στον επόμενο Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται συγκεντρωμένα όλα τα αντικείμενα στα οποία η απελευθέρωση των μετάλλων ξεπερνάει τα νέα προτεινόμενα όρια.

Πίνακας 4.5.: Κεραμικά δείγματα στα οποία βρέθηκαν υπερβάσεις των νέων προτεινόμενων ορίων απελευθέρωσης μετάλλων

Κωδικός εργ/ριου	Είδος δείγματος	Pb	Cd	Co	Fe	Mn	Ni	Al	Zn
		(µg/kg)							
8	Κεραμικό φλιτζάνι του καφέ 	81,5		117		619			184
12	Κεραμικός περιέκτης για γιαούρτι 				471	24	4	1481	

13	Κούπα μαύρη 	15						52	
14	Κούπα μπλε 	73,2							
15	Κούπα λευκή 	35,9							330
16	Φλιτζάνι 1 	175							287
Κωδικός εργ./ριου	Είδος δείγματος	Pb	Cd	Co	Fe	Mn	Ni	Al	Zn
		(μg/kg)							
20	Πιάτο 3 	98,2 ή 11 μg/dm ²							
21	Πιάτο 4 	55,9 ή 6,2 μg/dm ²							
27	Φλιτζάνι τσαγιού (εσ. κίτρινο - εξ. μπλε) 	1436				10		320	
45	Λ-62 Μπεζ λεκανάκι	21							

									
55	Πήλινο ταψί/γάστρα με βεραμάν -λευκή διακόσμηση (εξωτ) 	19							

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σε κανένα από τα πέντε γυάλινα αντικείμενα που εξετάστηκαν δε μετρήθηκε απελευθέρωση μετάλλων πάνω από τα όρια ανίχνευσής τους.

Συνολικά σε 10 κεραμικά αντικείμενα από τα 70 που αναλύθηκαν, μετρήθηκε απελευθέρωση μολύβδου (Pb) υψηλότερη του χαμηλότερου προτεινόμενου ορίου απελευθέρωσής του ($10\mu\text{g}/\text{kg}$ για την κατηγορία 2 & $2.0\mu\text{g}/\text{dm}^2$, για την κατηγορία 1). Ήτοι, το 14,3% των συνολικά αναλυθέντων δειγμάτων βρέθηκε να υπερβαίνει το νέο προτεινόμενο όριο απελευθέρωσης του μολύβδου (Pb). Σε κανένα δείγμα δε μετρήθηκε υπέρβαση του νέου προτεινόμενου ορίου απελευθέρωσης του Καδμίου (Cd).

Τα κεραμικά δείγματα από χειροτέχνες κεραμοποιούς που υπερβαίνουν το προτεινόμενο όριο απελευθέρωσης μολύβδου (Pb) αντιπροσωπεύουν ποσοστό 12,8% επί του συνολικού αριθμού των αναλυθέντων δειγμάτων (70), ενώ τα κεραμικά δείγματα βιομηχανικής παραγωγής που υπερβαίνουν το όριο αυτό αντιπροσωπεύουν ποσοστό 1,4% επί του ίδιου συνολικού αριθμού των αναλυθέντων δειγμάτων (70).

Το εύρος των τιμών απελευθέρωσης μολύβδου από τα 10 κεραμικά δείγματα που υπερβαίνουν τα νέα προτεινόμενα όρια απελευθέρωσής του κυμαίνονται από 15 έως $1436\mu\text{g}/\text{kg}$. Η υψηλότερη αυτή τιμή απελευθέρωσης μολύβδου προήλθε από δείγμα κεραμικής κούπας με έντονο κίτρινο χρώμα στην εσωτερική επιφάνεια που έρχεται σε επαφή με το τρόφιμο.

Οι υπερβάσεις των προτεινόμενων τιμών DSV (Discussing Starting Values) για τα άλλα μέταλλα, εκτός μολύβδου (Pb) και καδμίου (Cd), που βρέθηκαν δεν αξιολογούνται διότι αφ ενός μεν αφορούν σε δύο μόνο δείγματα από τα 70, με μικρές υπερβάσεις* και με κακή επαναληψιμότητα, αφ ετέρου δε και κυρίως διότι οι προτεινόμενες τιμές DSV για τα μέταλλα αυτά που δεν διέπονται ακόμα από ενωσιακή νομοθεσία, αποτελούν κάποιες ενδεικτικές τιμές για τη διευκόλυνση των συζητήσεων και σε καμία περίπτωση δεν προορίζονται για όρια απελευθέρωσής τους (SMLs).

*Co: 117μg/kg (DSV=84μg/kg), Mn: 619μg/kg (DSV=400μg/kg), Al: 1481μg/kg (DSV=1000μg/kg)

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Cadmium in food. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. (Question No EFSA-Q-2007-138), Adopted on 30 January 2009

EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on Lead in Food. EFSA Journal 2010; 8(4):1570. [151 pp.].
doi:10.2903/j.efsa.2010.1570. Available online: www.efsa.europa.eu

Οδηγία 84/500/EEC του Συμβουλίου, για την προσέγγιση των νομοθεσιών των κρατών μελών όσον αφορά τα κεραμικά αντικείμενα που προορίζονται να έλθουν σε επαφή με τα τρόφιμα

Testing approaches for the release of metals from ceramic articles. In support of the revision of the Ceramic Directive 84/500/EEC, G. Beldì, N. Jakubowska, M.A. Peltzer and C. Simoneau