

ΔΡΑΣΗ Δ.3.18

Εκπόνηση συγκριτικής μελέτης παρουσίας και μετανάστευσης βαρέων μετάλλων από χαρτί και χαρτόνι.



Αρμόδια Υπηρεσία	Β' Χ.Υ. Αθηνών, Χ.Υ. Μετρολογίας		
Συντονιστής ή Υπεύθυνος Δράσης (Project Manager)*	Ευγενία Δεσούπη		
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		

ΔΡΑΣΗ Δ.3.18

Εκπόνηση συγκριτικής μελέτης παρουσίας και μετανάστευσης βαρέων μετάλλων από χαρτί και χαρτόνι.

Περίληψη

Στην παρούσα μελέτη, επιβεβαιώσαμε την παρουσία μολύβδου, σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις, σε χαρτιά και χαρτόνια που προορίζονται για επαφή με τρόφιμα. Παρά το γεγονός ότι η Βιομηχανία της Ευρώπης έχει προσπαθήσει να υποβαθμίσει το πρόβλημα με το επιχείρημα ότι ο μόλυβδος αυτός δε μεταφέρεται από το χαρτί στο τρόφιμο, αποδείξαμε ότι δεν μπορεί να αποκλειστεί η μετανάστευση του μολύβδου σε όξινα υδατικά τρόφιμα. Έτσι, ενώ επιβεβαιώσαμε την ισχύουσα άποψη ότι η μετανάστευση μολύβδου σε μη όξινα υδατικά και σε λιπαρά τρόφιμα είναι αμελητέα, βρήκαμε ότι η μετανάστευση σε προσομοιωτή όξινων τροφίμων (4% v/v οξικό οξύ) είναι σε πολλές περιπτώσεις μεγαλύτερη από το θεωρητικά ανώτατο "ασφαλές" όριο των 10 µg/Kg τροφίμου και μέχρι και 200 µg/Kg τροφίμου. Παράλληλα δείξαμε ότι η παρουσία του μολύβδου είναι ενδεικτική της χρήσης ανακυκλωμένου χαρτιού και συνοδεύεται από την παρουσία οργανικών ρυπαντών όπως ορυκτελαίων, φθαλικών εστέρων, δισφαινόλης-A, και πολλών μη ταυτοποιήσιμων και μη αξιολογημένων ουσιών, δυνητικά επικίνδυνων για τη δημόσια υγεία.

Abstract

In the present study, we reconfirmed relatively high concentrations of lead in paper and board intended for contact with food. Despite the fact that the European Industry has tried to undermine this issue with the argument that lead is not transferred from the paper to the food, we showed that one cannot exclude the possibility of lead migration into acidic food. While reconfirming the widely accepted opinion that the migration of lead into non-acidic aqueous and lipophilic food is negligible, we found that the migration of lead in simulant of acidic food (4% v/v acetic acid) is, in several cases, higher than the theoretically "safe" upper limit of 10 µg/Kg of food and up to 200 µg/Kg of food. At the same time we proved that the presence of lead is indicative of the use of recycled paper and is accompanied by the presence of organic pollutants such as mineral oils, phthalate esters, Bisphenol-A and several non-identifiable, non-evaluated substances that could present potential risk to human health.

1. Εισαγωγή

1.1 Γενικά για το χαρτί και το χαρτόνι/Ανακύκλωση

Το χαρτί και το χαρτόνι αποτελούν το πιο αειφόρο υλικό συσκευασίας στην Ευρώπη. Στην άμεση συσκευασία **τροφίμων** καταναλώνονται ετησίως 13,8 εκατομμύρια τόνοι χαρτιού¹ καθιστώντας το υλικό αυτό το υπ' αριθμόν ένα πιο χρησιμοποιούμενο υλικό στον κλάδο. Το χαρτί και το χαρτόνι είναι βιοδιασπώμενα, ανανεώσιμα και άμεσα ανακυκλώσιμα. Όταν χρησιμοποιούνται στη συσκευασία συνδυάζονται συχνά με υλικά όπως αλουμίνιο, πλαστικά ή κηροί. Αυτοί οι συνδυασμοί επιλέγονται με βάση τις επιθυμητές τελικές ιδιότητες κατά τον πιο αποτελεσματικό τρόπο. Σε ότι αφορά τη συσκευασία για τη μεταφορά το κυματοειδές χαρτόνι που χρησιμοποιείται έχει εν γένει μεγάλα ποσοστά ανακυκλωμένου υλικού.

¹ <http://www.cepi.org/node/20740>

Η ανακύκλωση είναι σημαντική για την αειφόρο χρήση χαρτιού. Η Ευρώπη πανηγυρίζει την επιτυχία της πολιτικής της για την "κυκλική οικονομία" στον τομέα του χαρτιού με τα στοιχεία του European Recovered Paper Council (ERPC) να δείχνουν ότι το 2014 το 71,7% του χαρτιού που καταναλώθηκε (81 εκατομμύρια τόνοι) ήταν ανακυκλωμένο². Από την άλλη, οι χρήσεις του χαρτιού πριν τη συλλογή του για ανακύκλωση μπορεί να οδηγούν στην επιμόλυνσή του με ουσίες επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία. Πολλές από αυτές τις ουσίες μπορεί να παραμένουν στο χαρτί μετά την ανακύκλωση και είναι δύσκολο να εξασφαλιστεί ότι δεν μεταναστεύουν στα τρόφιμα με τα οποία το χαρτί έρχεται σε επαφή³.

Το χαρτί διακρίνεται σε διάφορες κατηγορίες αναλόγως της χρήσης του, του είδους της χαρτόμαζας από την οποία παρήχθη και των πρόσθετων που περιέχει. Όλα τα προϊόντα του αποτελούνται από ίνες, κατά βάση φυτικής προέλευσης, και περιέχουν πληρωτικά υλικά σε ποσοστό που κυμαίνεται από 0 έως και 40% περίπου. Υπάρχουν περίπου 3.000 διαφορετικά είδη προϊόντων χάρτου. Τα περισσότερα προϊόντα που έχουν επιφανειακή πυκνότητα μικρότερη από 225 g/m² κατατάσσονται στην κατηγορία των χαρτιών, ενώ τα προϊόντα με επιφανειακή πυκνότητα άνω των 225 g/m² εντάσσονται στην κατηγορία των χαρτονιών. Τα όρια αυτά δεν είναι ακριβώς καθορισμένα και, ως εκ τούτου, οι δύο προαναφερθείσες γενικές κατηγορίες υπερκαλύπτονται. Σε ότι αφορά στη χρήση των προϊόντων χάρτου διακρίνονται οι εξής βασικές κατηγορίες⁴.

1. Γραφικά χαρτιά (graphic papers).
2. Χαρτιά συσκευασίας και χαρτόνια (packaging paper and board grades).
3. Χαρτιά υγιεινής και καθαριότητας (hygienic papers).
4. Ειδικές κατηγορίες χαρτιού και χαρτονιού (specially paper and board grades).

Η πρώτη ύλη για την κατασκευή του χαρτιού, είναι όλα εκείνα τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του ινώδους εναιωρήματος, που μετά την κατάλληλη επεξεργασία (καθαρισμό, εξευγενισμό, διύλιση) εισάγεται στην χαρτοποιητική μηχανή η οποία με την προσθήκη βοηθητικών προϊόντων παρασκευάζει τα διάφορα είδη χαρτιού.

Για το εναιώρημα, χρειάζεται καταρχάς νερό, και ανάλογα με την ποιότητα και τον τύπο χαρτιού που θα παραχθεί, χρησιμοποιούνται ίνες κυτταρίνης (φυτικές ίνες που περιέχονται στο βαμβάκι, το λινάρι, την κάνναβη, το ξύλο), διάφοροι χαρτοπολτοί (από κομμάτια υφάσματος ή ξυλοπολτός), ορυκτές ή και τεχνητές ίνες. Κατά τη διαδικασία παραγωγής, τα υλικά απαλλάσσονται πρώτα από τις ακαθαρσίες, ακολουθεί η βελτίωση των ιδιοτήτων τους με διάφορες χημικές κατεργασίες (εξευγενισμός), προστίθενται τα βοηθητικά προϊόντα (ρητίνη, ζωικές κόλλες, άμυλο, καολίνη, ταλκ) και διωλίζονται λίγο πριν εισαχθούν στην χαρτοποιητική μηχανή. Το ινώδες εναιώρημα, εκχέεται στην υφασμάτινη επιφάνεια μιας κυλιόμενης ταινίας όπου αποστραγγίζεται και οδηγείται στο ξηραντήριο. Η μηχανή, στο άκρο εξόδου της, οδηγεί την παραγόμενη χάρτινη ξηρή ταινία σε ειδικές μηχανές που την μετατρέπουν σε πηνία (τυλίγοντάς τη σε κυλίνδρους), ή σε κοπτικό εργαστήριο που δημιουργεί φύλλα προτύπων διαστάσεων, για να καταλήξει κατόπιν στο εμπόριο.

Οι φυσικοί πόροι της ξυλείας που χρησιμοποιούνται για τον ξυλοπολτό (pulpwood), προέρχονται από κωνοφόρα δέντρα, όπως ελάτη (spruce leather), πεύκο (pine), έλατο (fir),

² http://www.paperrecovery.org/uploads/Modules/Publications/Final_MonitoringReport2014.pdf

³ Maurus Biedermann, Koni Grob; *Journal of Chromatography A*, **1293** (2013) 107– 119.

⁴ Δ. Τσάτσης, Διπλωματική εργασία: "Ανάλυση περιβαλλοντικών επιπτώσεων ανακυκλωμένου χαρτιού συσκευασίας", ΕΜΠ, 2008.

αγριόπευκο (larch), κώνειο (hemlock), και από φυλλοβόλα δέντρα, όπως ευκάλυπτος, λεύκη (aspen) και σημύδα (birch).

Το χαρτί ανάλογα με τη χρήση που προορίζεται υφίσταται και ανάλογη επεξεργασία παρασκευής.

Στο δημοσιογραφικό χαρτί (εφημερίδες, περιοδικά), το οποίο παράγεται κατά τρόπο ώστε να συνδυάζει λειτουργικότητα και οικονομία, χρησιμοποιείται κυρίως μηχανική χαρτόμαζα, καθώς προορίζεται για εφήμερη χρήση και δεν απαιτούνται υψηλές αντοχές σε ιδιαίτερες συνθήκες (υγρασία, ακραίες θερμοκρασίες, μηχανικά καταπόνηση, ακτινοβολία κ.α.). Από την άλλη πλευρά το χαρτί που χρησιμοποιείται για γραφή παρασκευάζεται με υψηλότερες προδιαγραφές σχετικά με την αντοχή του στο χρόνο και τις συνθήκες περιβάλλοντος και χρησιμοποιείται για αυτό το σκοπό χημική χαρτόμαζα.

Η μηχανική χαρτόμαζα παράγεται από τη μηχανική πολτοποίηση και αποϊνωση του ξύλου. Οι ίνες απελευθερώνονται με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη απόδοση σε χαρτόμαζα και μικρή απώλεια συστατικών (κάποια υδατοδιαλυτά εκχυλίσματα συστατικά). Η απόδοση κυμαίνεται από 90 έως 98%.

Η χημική χαρτόμαζα παράγεται από χημική πολτοποίηση των ινών, δηλαδή συνδυασμό από ροκανίδια ξύλου και χημικά σε μεγάλα δοχεία, γνωστά ως χωνευτήρες, όπου η θερμότητα και τα χημικά διασπούν τη λιγνίνη που συγκρατεί ενωμένες τις ίνες κυτταρίνης, χωρίς όμως να τις αποδομεί. Η απόδοση λόγω αυτής της διαδικασίας μειώνεται αρκετά, κυμαίνεται από 40 έως 60%. Χρησιμοποιείται συνήθως για υλικά που πρέπει να έχουν αντοχή ή σε συνδυασμό με το μηχανικό πολτό δίνει στο προϊόν διαφορετικά χαρακτηριστικά. Απαιτείται μεγαλύτερη κατανάλωση δέντρων (ξύλου) για την παρασκευή ίσης ποσότητας χαρτιού με χημική χαρτόμαζα (χαρτί εκτύπωσης) σε σχέση με τη μηχανική. Η χημική χαρτόμαζα αποτελεί περίπου το 72% της χαρτόμαζας που παράγεται από ξύλο δέντρων.

Η κάθε μια από αυτές τις τεχνικές παρουσιάζει και ξεχωριστά πλεονεκτήματα. Για το λόγο αυτό δεν είναι λίγες οι φορές που εφαρμόζεται ένας συνδυασμός των ανωτέρω διεργασιών ώστε να παραχθούν τα βέλτιστα κατά το δυνατόν προϊόντα. Στην περίπτωση αυτή, η μεθοδολογία και οι συνθήκες επεξεργασίας της χαρτόμαζας είναι αντίστοιχες με αυτές των επιμέρους διεργασιών, πλην όμως οι συνθήκες είναι ηπιότερες.

Οι πλέον συνηθισμένες διαδικασίες **ανακύκλωσης** του χαρτιού είναι:

- η πολτοποίηση του παλαιόχαρτου.
- μια διεργασία η οποία συνδυάζει την πολτοποίηση, με τον καθαρισμό με χημικές και μηχανικές μεθόδους και τη συμπίκνωση της χαρτόμαζας.
- μια διαδικασία η οποία μοιάζει με την προηγούμενη με τη διαφορά ότι μετά τον καθαρισμό ακολουθεί, κλασμάτωση των ινών, συμπίκνωση και διασπορά.

1.2. Νομοθετικό Πλαίσιο για το Χαρτί και Χαρτόνι σε Επαφή με Τρόφιμα

1.2.1 Ευρωπαϊκοί Κανονισμοί

Για όλα τα ΥΕΤ ισχύουν οι Κανονισμοί (ΕΚ) Νο. 1935/2004 και 2023/2006.

Οι γενικές απαιτήσεις του Κανονισμού (ΕΚ) Νο. 1935/2004 συνοψίζονται στο Άρθρο 3 Παρ. 1.

"Τα υλικά και αντικείμενα, συμπεριλαμβανομένων των ενεργών και των νοημόνων υλικών και αντικειμένων, κατασκευάζονται σύμφωνα με τις ορθές πρακτικές κατασκευής ώστε, υπό τις κανονικές ή προβλεπόμενες συνθήκες χρησιμοποίησής τους, **να μην μεταφέρουν στα τρόφιμα συστατικά σε ποσότητα που είναι δυνατόν:**

- α) να θέσει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία, ή
- β) να επιφέρει απαράδεκτη τροποποίηση στη σύσταση των τροφίμων, ή
- γ) να επιφέρει αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών τους."

Παράλληλα ο Κανονισμός(ΕΚ) Νο. 1935/2004 ορίζει (στο Άρθρο 5) ότι μπορούν να θεσπίζονται ειδικά μέτρα για τις διάφορες ομάδες των ΥΕΤ⁵ και, όπου χρειάζεται, για συνδυασμούς αυτών των υλικών και αντικειμένων ή για τα ανακυκλωμένα υλικά και αντικείμενα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των εν λόγω υλικών και αντικειμένων και (στο Άρθρο 6) ότι ελλείψει ειδικών μέτρων, δεν εμποδίζει τα κράτη μέλη να διατηρούν ή να θεσπίζουν εθνικές διατάξεις, υπό την προϋπόθεση ότι συμβιβάζονται με τους κανόνες της συνθήκης.

Ο Κανονισμός (ΕΚ) Νο. 2023/2006 αφορά τις ορθές πρακτικές παραγωγής και την ιχνηλασιμότητα.

1.2.2 Κώδικας Τροφίμων και Ποτών

Το άρθρο 24 του ΚΤΠ, η Εθνική Διάταξη της Ελλάδας για το χαρτί και το χαρτόνι ορίζει μεταξύ άλλων ότι:

Απαγορεύεται η χρησιμοποίηση άλλου χαρτιού εκτός από **καινούριο**, χρώματος λευκού ή αργυρόχρους ή χρωματισμένου με αβλαβείς χρωστικές.

Απαγορεύεται η **περιεκτικότητα** σε κάδμιο, μόλυβδο, υδράργυρο και πενταχλωροφαινόλη του χαρτιού και χαρτονιού που έρχεται σε επαφή με τα τρόφιμα, να υπερβαίνει τα ακόλουθα όρια:

- Κάδμιο 0,002 mg/dm² χαρτιού και χαρτονιού
- Μόλυβδος 0,003 mg/dm² χαρτιού και χαρτονιού
- Υδράργυρος 0,002 mg/dm² χαρτιού και χαρτονιού
- Πενταχλωροφαινόλη 0,15 mg/kg χαρτιού και χαρτονιού

Τα όρια δεν ισχύουν για τις επιστρώσεις από πλαστικό ή άλλο υλικό όπως αλουμίνιο, κηρούς και παραφίνες, για χαρτιά φίλτρων και χαρτιά ή χαρτόνια που έρχονται σε επαφή αποκλειστικά με ξηρά τρόφιμα ή τρόφιμα τα οποία πριν τη χρήση τους θα αποφλοιωθούν, ξεφλουδιστούν ή πλυθούν. Όταν τα υλικά και αντικείμενα συνίστανται από ένα ή περισσότερα στρώματα, αποκλειστικά ή όχι αποκλειστικά από χαρτί και χαρτόνι, για κάθε στρώμα που αποτελείται από χαρτί ή χαρτόνι ισχύουν τα ανωτέρω όρια.

Η Υπηρεσία μας έχει αντιμετωπίσει επί μακρόν προβλήματα με τις εταιρείες που διακινούν χαρτί και ιδιαίτερα ανακυκλωμένο, σχετικά με την αμφισβήτηση της εθνικής μας νομοθεσίας η οποία διαφέρει από εθνικές νομοθεσίες άλλων Κ.Μ. Πολλές από αυτές τις υποθέσεις έχουν πάρει ήδη τη δικαστική οδό.

⁵ Στο Παράρτημα Ι του κανονισμού ορίζονται 17 ομάδες μεταξύ των οποίων και το χαρτί και χαρτόνι.

Με βάση την αρχή της αμοιβαίας αναγνώρισης, εάν ένα προϊόν κυκλοφορεί νόμιμα σε ένα Κ-Μ, η απαγόρευση της κυκλοφορίας του σε ένα άλλο μπορεί να στηρίζεται σε επιχειρήματα προστασίας της ασφάλειας. Τα όρια στην **περιεκτικότητα** των βαρέων μετάλλων στο χαρτί δε συνδέονται άμεσα με την ασφάλεια των καταναλωτών εάν αποδεικνύεται ότι τα βαρέα μέταλλα δε μεταφέρονται από το χαρτί ή το χαρτόνι στο τρόφιμο.

1.2.3 Ψηφίσματα του Συμβουλίου της Ευρώπης

Οι περισσότερες κατηγορίες υλικών και αντικειμένων που προορίζονται για επαφή με τρόφιμα δεν καλύπτονται από ευρωπαϊκή κάθετη νομοθεσία (Non Harmonized FCM). Η έλλειψη εναρμονισμένης Νομοθεσίας δημιουργεί σύγχυση και δυσχεραίνει την ελεύθερη διακίνηση των προϊόντων στην Ευρωπαϊκή αγορά. Το Συμβούλιο της Ευρώπης έρχεται να καλύψει το κενό αυτό εκδίδοντας Ψηφίσματα/Συστάσεις, μη δεσμευτικού χαρακτήρα. Τα Κράτη – Μέλη μπορούν να ενσωματώνουν τα Ψηφίσματα αυτά στην εθνική τους Νομοθεσία. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η καλύτερη αξιοποίηση των πόρων όλων των Κρατών-Μελών για την ανάπτυξη Εθνικής Νομοθεσίας και διευκολύνεται η ελεύθερη διακίνηση των προϊόντων από την εναρμόνιση της Νομοθεσίας όλων των Κρατών-Μελών.

Μία τέτοια κατηγορία αποτελεί το Χαρτί και το Χαρτόνι. Το ισχύον Ψήφισμα του Συμβουλίου της Ευρώπης (ResAP (2002) 1) για αυτή την κατηγορία υλικών που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα, έχει αποτελέσει τη βάση για τη θέσπιση εθνικών διατάξεων για το χαρτί και το χαρτόνι [άρθρο 24 του Κώδικα Τροφίμων και Ποτών (ΚΤΠ)]. Το Ψήφισμα δεν έχει μεταφραστεί ούτε υιοθετηθεί αυτούσιο στον ΚΤΠ, καθώς δεν υπάρχει κατά κανένα τρόπο, υποχρέωση ενσωμάτωσής του στο εθνικό δίκαιο, δεδομένου ότι δεν είναι νομικά δεσμευτικό.

Από το 2014 έχει συγκροτηθεί Ομάδα Εργασίας στο Συμβούλιο της Ευρώπης και συζητείται αναθεωρημένο Ψήφισμα για το Χαρτί και το Χαρτόνι. Το υπό διαμόρφωση αναθεωρημένο κείμενο του Ψηφίσματος αυτού (draft) θα αποτελέσει και πάλι τη βάση ώστε να επικαιροποιηθούν οι εθνικές διατάξεις, στον ΚΤΠ.

Η τάση είναι για α) θέσπιση θετικού καταλόγου επιτρεπόμενων μόνο προσθέτων ουσιών, β) χρήση ανακυκλωμένου χαρτιού μόνο πίσω από λειτουργικό φραγμό, γ) σύνθεση ενδεικτικού Πίνακα ρυπαντών, η μετανάστευση των οποίων πρέπει να ελέγχεται και να βρίσκεται χαμηλότερη από τα όρια που αναφέρονται στον εν λόγω Πίνακα.

Τα βαρέα μέταλλα (μόλυβδος, κάδμιο, και υδράργυρος) δεν έχουν προς το παρόν συμπεριληφθεί στον Πίνακα αυτό με το επιχείρημα ότι η μετανάστευσή τους δεν έχει βρεθεί ποτέ ανιχνεύσιμη και έτσι δε χρειάζεται να γίνονται οι αναλύσεις αυτές. Εκφράστηκαν επιφυλάξεις από την Ελλάδα αλλά και τη Γαλλία. Ειδικότερα στην Ελλάδα έχουμε βρει πολλά δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο και με δεδομένη την τοξικότητα του ρυπαντή το θέμα χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

1.3. Αξιολόγηση του κινδύνου από την έκθεση στο μόλυβδο από την EFSA⁶

Ο μόλυβδος βρίσκεται κυρίως σε ανόργανη μορφή στο περιβάλλον. Η έκθεση του ανθρώπου είναι κυρίως μέσω της τροφής και του νερού, και λιγότερο μέσω του αέρα, της σκόνης και του χώματος. Η διατροφική έκθεση ενός ενήλικα καταναλωτή στο μόλυβδο, κυμαίνεται κατά μέσο όρο από 0,36 με 1,24, έως μέχρι και 2,43 $\mu\text{g} / \text{kg}$ σωματικού βάρους (σ.β.) ημερησίως σε υπερκαταναλωτές στην Ευρώπη. Η έκθεση των βρεφών κυμαίνεται από 0,21 έως 0,94 $\mu\text{g} / \text{kg}$ σ.β. ανά ημέρα και των παιδιών από 0,80 με 3,10 (μέσος καταναλωτής), έως 5.51 (υψηλή καταναλωτής) $\mu\text{g} / \text{kg}$ σ.β. ανά μέρα. Τα προϊόντα δημητριακών συμβάλλουν περισσότερο στην διαιτητική έκθεση στο μόλυβδο, ενώ η σκόνη και το χώμα μπορεί να είναι σημαντικές μη διατροφικές πηγές στα παιδιά. Ο μόλυβδος απορροφάται περισσότερο στα παιδιά από ότι στους ενήλικες και συσσωρεύεται σε μαλακούς ιστούς και, με την πάροδο του χρόνου, στα οστά. Ο χρόνος ημίσειας ζωής του μολύβδου στο αίμα και τα οστά είναι περίπου 30 ημέρες και 10-30 χρόνια αντίστοιχα, και η απέκκριση είναι κυρίως στα ούρα και τα κόπρανα. Η Ομάδα για τις μολυσματικές προσμείξεις στην τροφική αλυσίδα της EFSA (CONTAM Panel) προσδιόρισε ως κρίσιμες συνέπειες για την αξιολόγηση του κινδύνου από την έκθεση στο μόλυβδο την αναπτυξιακή νευροτοξικότητα σε μικρά παιδιά και τις καρδιαγγειακές επιδράσεις και νεφροτοξικότητα σε ενήλικες. Τα αντίστοιχα BMDLs (benchmark dose lower limits) όπως προκύπτουν από τα επίπεδα μολύβδου στο αίμα σε $\mu\text{g}/\text{L}$ (που αντιστοιχούν σε διατροφική πρόσληψη σε $\mu\text{g}/\text{kg}$ σ.β. ημερησίως) ήταν: αναπτυξιακή νευροτοξικότητα BMDL_{01} , 12 (0,50), επιδράσεις στην συστολική πίεση του αίματος BMDL_{01} , 36 (1,50), αποτελέσματα σχετικά με τον επιπολασμό της χρόνιας νεφρικής νόσου BMDL_{10} , 15 (0,63). Η ομάδα CONTAM κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η σημερινή PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake) των 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 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 EFSA⁶ οδήγησε στην ανάγκη επαναξιολόγησης των ανώτατων επιτρεπτών ορίων έκθεσης στο μόλυβδο από διάφορα τρόφιμα και από YET. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η πρόταση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για μείωση του ορίου μετανάστευσης Pb από κεραμικά YET από 4000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ τροφίμου σε 10

⁶ 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

μg/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 μg/Kg σε 10 μg/Kg. Τα 10 μg/Kg είναι επίσης η τρέχουσα ανώτατη αποδεκτή συγκέντρωση μολύβδου στο πόσιμο νερό.

1.4. Κίνητρο για την εκπόνηση της δράσης - Επιλογή δειγμάτων.

Την περίοδο 2010-2011 είχε βρεθεί, στον επίσημο έλεγχο της αγοράς, μεγάλο ποσοστό δειγμάτων κυρίως χαρτονιού με πολύ υψηλές περιεκτικότητες σε μόλυβδο. Τα περισσότερα δείγματα ήταν δείγματα από χαρτόκουτα μεταφοράς πίτσας ή και τα εσωτερικά κυματοειδή χαρτόνια που χρησιμοποιούνται σε αυτά. Πολλά από τα δείγματα αυτά είχαν περιεκτικότητα δεκαπλάσια από την επιτρεπόμενη με βάση τον Κ.Τ.Π. δηλαδή γύρω στα 30 μg/dm². Τα δείγματα αυτά **δεν** είχαν εξεταστεί για τη "**μετανάστευση**" του μολύβδου στο τρόφιμο. Όμως, στη χειρότερη περίπτωση που ο μόλυβδος αυτός θα μετανάστευε όλος στο τρόφιμο θα οδηγούσε σε επιμόλυνση του τροφίμου με 180 μg/Kg μολύβδου, επιβάρυνση που αξιολογείται ως μη ασφαλής (βλέπε 1.3). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι σε δείγμα χαρτόδισκου με πολύ υψηλή επιφανειακή πυκνότητα (19,6 g/dm²) η συγκέντρωση του μολύβδου είχε βρεθεί 102,1 μg/dm² που θα μπορούσε να οδηγήσει σε επιβάρυνση με μόλυβδο της τάξης των 612 μg/Kg τροφίμου. Αναλυτικά τα δείγματα που επιλέχτηκαν από την περίοδο αυτή με την περιγραφή τους παραθέτονται στον Πίνακα 1. Στα παλιά αυτά δείγματα προστέθηκαν 3 τυχαία δείγματα χαρτονιού που δεν ανήκουν σε υλικά σε επαφή με τρόφιμα και αναμένεται να είναι από ανακυκλωμένο χαρτί. Ο αριθμός ταυτοποίησης δόθηκε αυθαίρετα για τις ανάγκες της μελέτης. Στον Πίνακα 2 παραθέτονται πιο πρόσφατα δείγματα που επιλέχτηκαν για τη μελέτη, από πολυστρωματικά κυρίως υλικά καθώς και η περιγραφή τους.

Πίνακας 1: Αρχικά δείγματα χαρτονιών από την περίοδο 2010-2011 με υψηλές τιμές περιεκτικότητας σε Pb.

Αριθμ. Ταυτ/σης	ΠΡΟΗΓ. ΑΡ. ΔΕΙΓΜ.	Περιγραφή
1	013/010/505/2010A	Χαρτόκουτο πίτσας Α' Μπλε επάνω
2	013/010/505/2010A	Χαρτόκουτο πίτσας Α' Πάτος λευκός
3	013/010/505/2010B	Χαρτόκουτο πίτσας Β' Ανοιγμένο, μπλέ επάνω
4	013/010/503/2010A	Ένθετο κυματοειδές όλο Α' δείγμα
5	013/010/503/2010B	Χαρτόκουτο πίτσας Β' πάνω χρωματιστό
6	013/314/2011A	Χαρτόκουτο πίτσας πάτος Α
7	013/314/2011B	Χαρτόκουτο πίτσας χρωματιστό επάνω Β
8	013/010/503/2010B	Χαρτόκουτο πίτσας Β' πάτος

9	013/790/2011A	A δείγμα χαρτόνι κουτιού ζαχαροπλαστείου
10	013/010/498/2010A	A' εσωτερικός ένθετος πάτος
11	013/010/498/2010B	Χαρτόκουτο πίτσας B' δείγμα επάνω
12	013/383/2011A	Ένθετο κυματοειδές A δειγμα όλο μαζί
14	013/382/2011A	Ένθετο κυματοειδές A δειγμα όλο μαζί
15	013/010/25/2011B	Χαρτόκουτο πίτσας κάτω κόκκινος B
16	013/384/2011B	Ένθετο κυματοειδές B' δείγμα όλο μαζί
18	013/315/2011B	Χαρτόκουτο πίτσας χρωματιστό B' σφραγ.
20	013/315/2011B	Χαρτόκουτο πίτσας λευκό B' σφραγ.
21	013/267/2011	Χαρτόδισκος A'
23	013/300/2011B	Ένθετο κυματοειδές B' δείγμα όλο μαζί
24	013/300/2011B	Χαρτόκουτο πίτσας B' δείγμα επάνω
25	013/319/2011	Χαρτόκουτο πίτσας αχρωμο όλο μαζί
26	013/319/2011	Χαρτόκουτο πίτσας εγχρωμο κυματ.+χρωματ.
27	013/319/2011	Χαρτόκουτο πίτσας εσωτερική επιφ. μονο
31	013/010/25/2011A	Ένθετο κυματοειδές A δείγμα όλο μαζί
32	013/010/25/2011	Χαρτόκουτο πίτσας χρωματιστό
33	013/010/27/2011B	Ένθετο κυματοειδές B' δείγμα όλο μαζί
34	013/010/27/2011B	Χαρτόκουτο πίτσας B' δείγμα κάτω κόκκινο
35	013/010/26/2011B	Ένθετο κυματοειδές B' δείγμα όλο μαζί
36	013/010/26/2011B	Χαρτόκουτο πίτσας B' δείγμα επάνω πράσινο
40	Δεν υπάρχει	Εσωτερικό Ρολού Κουζίνας
41	Δεν υπάρχει	Χαρτόκουτο μεταφοράς
42	Δεν υπάρχει	Διαχωριστικό Μπουκαλιών

Πίνακας 2: Δείγματα χαρτιών και χαρτονιών από πολυστρωματικά κυρίως υλικά.

Αριθμ. Ταυτ/σης	ΠΡΟΗΓ. ΑΡ. ΔΕΙΓΜ. ΓΧΚ	Περιγραφή
43	013/000/34630/2015	Κουτί ζαχαροπλαστείου με ΡΕ
44	013/000/34626/2015	Χαρτί για τυριά/κρέατα (Σκλαβενίτης)
45	013/000/34627/2015	Κουτί ζαχαροπλαστείου – πάνω επιφάνεια
46	013/000/34627/2015	Κουτί ζαχαροπλαστείου – κάτω επιφάνεια+χαρτί+κόλλα
47	013/000/34628/2015	Χαρτί κρεοπωλείου
48	013/000/34631/2015	Ρολό για κουτί ζαχαροπλαστικής/ αλουμίνιο/ΡΕ
49	013/000/32478/2015	Χαρτί για τυριά/αλλαντικά Deli bazaar
50	013/000/32477/2015	Χαρτί τυριά/αλλαντικά Μαρινόπουλος
51	013/000/34629/2015	Σακούλα για κοτόπουλα
52	013/000/2361/2014 013/000/158/2015	Σακουλάκι για τυρόπιττες
52_glue	013/000/2361/2014 013/000/158/2015	Σακουλάκι για τυρόπιττες – ραφή με κόλλα
53	013/000/3745/2015 013/000/3746/2015	Κουτί πίτσας επάνω με εκτύπωση
54	013/000/3745/2015 013/000/3746/2015	Κουτί πίτσας κάτω + κόλλα +χαρτί
55	013/000/1598/2014 013/000/1602/2014	Χαρτί για τυρόπιττες
56	013/000/3743/2015 013/000/3744/2015	Χαρτοσακούλα για τυρόπιττες
56_glue	013/000/3743/2015 013/000/3744/2015	Χαρτοσακούλα για τυρόπιττες– ραφή με κόλλα
57	013/000/1608/2014 013/000/1610/2014	Φόρμα για κεικ
58	013/000/3749/2015 013/000/3757/2015	Χαρτόκουτο για πλιγούρι
59	013/000/34632/2015	Περιτύλιγμα ΒΙΤΑΜ
60	013/000/3747/2015 013/000/3748/2015	Κουτί πίτσας επάνω με εκτύπωση
61	013/000/3747/2015 013/000/3748/2015	Κουτί πίτσας κάτω χωρίς εκτύπωση
62	013/000/34633/2015	Αναγεννημένη κυτταρίνη
63	013/000/32482/2015	Χαρτόσακκος αλεύρου

64	χωρίς	Περιτύλιγμα λιπαρής ύλης για επάλειψη (ημ. Λήξης 16/2/2017)_A
65	χωρίς	Περιτύλιγμα βουτύρου (ημ. Λήξης 11/12/2016)
66	χωρίς	Περιτύλιγμα λιπαρής ύλης για επάλειψη (ημ. Λήξης 21/12/2016)
67	χωρίς	Περιτύλιγμα βουτύρου αγελάδος (ημ. Λήξης 28/1/2017)
68	χωρίς	Περιτύλιγμα βουτύρου (ημ. Λήξης 23/2/2017)_A
69	χωρίς	Greaseproof ρολό
70	χωρίς	Περιτύλιγμα λιπαρής ύλης για επάλειψη (ημ. Λήξης 16/2/2017)_B
71	χωρίς	Περιτύλιγμα βουτύρου (ημ. Λήξης 23/2/2017)_B

Όπως προαναφέρθηκε, οι συνεργάτες μας στο Συμβούλιο της Ευρώπης ήταν καθησυχαστικοί ότι δεν έχει ανιχνευτεί ποτέ μετανάστευση από το χαρτί σε θερμό υδατικό εκχύλισμα. Ωστόσο, η μείωση στην έκθεση που επιβάλλεται με βάση τη γνωμοδότηση της EFSA απαιτεί τη χρήση τεχνικών ανίχνευσης υψηλής ανάλυσης όπως η HR-ICP-MS για τη διασφάλιση ικανοποιητικά χαμηλών ορίων ανίχνευσης. Η χρήση τέτοιων τεχνικών από τα διάφορα εργαστήρια ελέγχου δεν είναι αυτονόητη.

Επιπλέον, στη βιβλιογραφία αναφέρονται περιπτώσεις εκχύλισης χαρτιού με όξινο διάλυμα που έδωσαν ενδείξεις για "μετανάστευση" μολύβδου^{7,8}. Για το λόγο αυτό αποφασίστηκε να ακολουθηθεί συγκριτικά και η ανάλογη διαδικασία εκχύλισης. Ακόμα, εφόσον δεν μπορεί κανείς να αποκλείσει *a priori* την παρουσία και μετανάστευση οργανικού, λιποδιαλυτού μολύβδου, συμπεριλάβαμε στη μελέτη εκχύλιση περιορισμένου αριθμού δειγμάτων με ισοοκτάνιο και προσδιορισμό της συγκέντρωσης του μολύβδου στο εκχύλισμα μετά από εξάτμιση και χώνευση.

Σε κάθε περίπτωση, η παρουσία του μολύβδου στο χαρτί στα επίπεδα αυτά δε μπορεί να αποδοθεί στο φυσικά ενεχόμενο μόλυβδο στο ξύλο και επομένως αποδίδεται σε επιμόλυνση και ένδειξη παρουσίας ανακυκλωμένου χαρτιού. Καθώς στη βιβλιογραφία αναφέρονται και οργανικοί δείκτες της ανακύκλωσης^{9,10}, έγινε συσχέτιση της παρουσίας των "οργανικών δεικτών" και του μολύβδου.

⁷ M.E. Conti, M. Boccacci Mariani, M.R. Milana, L. Gramiccioni, " Heavy Metals and Optical Whitenings as Quality Parameters of Recycled Paper for Food Packaging, J. Food Process. Preserv. 20 (1996) 1.

⁸ M.E. Conti, " The content of heavy metals in food packaging paper boards: an atomic absorption spectroscopy investigation" Food Research International, Vol. 30, No. 5, pp. 343±348, 1997

⁹ R. Lorenzina, M. Biedermann, K. Grobb, D. Garbinic, M. Barbanera and I. Braschia, "Migration kinetics of mineral oil hydrocarbons from recycled paperboard to dry food:

Β' ΧΗΜΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΑΘΗΝΩΝ , ΕΡΓ. ΥΛΙΚΩΝ Σ' ΕΠΑΦΗ ΜΕ ΤΡΟΦΙΜΑ Εκπόνηση συγκριτικής μελέτης παρουσίας και μετανάστευσης βαρέων μετάλλων από χαρτί και χαρτόνι.

2. Πειραματικό Μέρος

2.1. Αντιδραστήρια

Για όλα τα υδατικά διαλύματα και τις αραιώσεις χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό (18,3 ΜΩ). Το οξικό οξύ (παγόμορφο) (99,8%), αγοράστηκε από την PENTA, έχει μέγιστη περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα 0,00005% κ.β. Το ισοοκτάνιο (for spectroscopy) αγοράστηκε από την Merck K.G.A., ο διαιθυλαιθέρας (99,8% puriss p.a.) από την SIGMA-ALDRICH, η απόλυτη αιθανόλη από την AnalaR, Normapur. Για την παρασκευή του αντιδραστηρίου Herzberg¹¹ χρησιμοποιήθηκαν χλωριούχος ψευδάργυρος, ιωδιούχο κάλιο, και κρύσταλλοι ιωδίου όλα αναλυτικής καθαρότητας. Χρησιμοποιήθηκε αέριο αργό για το HR-ICP-MS καθαρότητας Ar 99.996 min.

2.2. Όργανα

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε μόλυβδο (Pb) του εκχυλίσματος σε νερό και σε νιτρικό οξύ έγινε με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα σε συνδυασμό με φασματόμετρο μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (ICP-HR-MS) (HP, High resolution) της Thermo Scientific, μοντέλο ELEMENT 2 στη Χημική Υπηρεσία Μετρολογίας. 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.

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε μόλυβδο (Pb) του εκχυλίσματος σε οξικό οξύ καθώς και σε νιτρικό οξύ έγινε με φασματομετρία εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος αργού (ICP-OES: Inductively Coupled Plasma- optical emission spectrometry) στο Β' Τμήμα της Β' Χημικής Υπηρεσίας Αθηνών. Ο στοιχειακός αναλυτής είναι ο PRODIGY/PRISM High dispersion ICP της εταιρίας Teledyne instruments (ΗΠΑ). Η ισχύς της γεννήτριας ραδιοσυχνότητας ήταν ρυθμισμένη στα 1,3 kW. Για την εισαγωγή του δείγματος χρησιμοποιήθηκε περισταλτική αντλία τεσσάρων (4) καναλιών με παροχή 1,3 ml/min. Η μέτρηση έγινε στη γραμμή εκπομπής του Pb των 220,353 nm με αξονική παρατήρηση (axial view) και χρόνο ολοκλήρωσης της μετρήσεως (integration time) 65 δευτερόλεπτα. Χρησιμοποιήθηκε μέθοδος εξωτερικού προτύπου.

Η ταυτοποίηση των οργανικών συστατικών στο εκχύλισμα του αιθέρα έγινε με αέριο χρωματογράφο Agilent 6890N με ανιχνευτή φασματόμετρο μάζας Agilent 5973 (GC-MSD).

monitoring of two real cases", Food Additives & Contaminants: Part A, 2013, Vol. 30, No. 4, 760–770, <http://dx.doi.org/10.1080/19440049.2013.766765>.

¹⁰ Adam Vavrou, Lukas Vapenka, Jitka Sosnovcova, Kristina Kejlova, Karel Vrbík, Dagmar Jírova, "Method for analysis of 68 organic contaminants in food contact paper using gas and liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry", Food Control 60 (2016) 221-229, <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.07.043>

¹¹ ISO 9184 :1990 "Paper, board and pulps – Part 3": Herzberg staining test: Παρασκευή αντιδραστηρίου Herzberg.

Χρησιμοποιήθηκε στήλη Supelco SPB-35 (30 m × 250μm × 0.25 μm). Αρχική θερμοκρασία 60°C για 5 λεπτά, αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 10°C/min έως τους 290°C, παραμονή στους 290°C για 20 λεπτά - συνολικός χρόνος 48 λεπτά. Splitless, inlet temperature 250°C.

Για τον προσδιορισμό του ποσοστού ανακύκλωσης χρησιμοποιήθηκε οπτικό μικροσκόπιο προβολής του Α' Τμήματος της Β' Χημικής Υπηρεσίας Αθηνών.

2.3 Δείγματα - Μέτρηση επιφανειακής πυκνότητας

Για όλα τα δείγματα αφού δόθηκε ένας αυθαίρετος αριθμός ταυτοποίησης μετρήθηκε η επιφανειακή τους πυκνότητα. Για το σκοπό αυτό κόπηκαν 2 δείγματα διαστάσεων 1 dm² το καθένα και ζυγίστηκαν σε θερμοκρασία και υγρασία περιβάλλοντος. Ο μέσος όρος των δύο μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε στους περαιτέρω υπολογισμούς ως η επιφανειακή πυκνότητα (g/dm²). Τα δοκίμια φυλάχτηκαν για να είναι διαθέσιμα σε μέτρηση υπό ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας σε περίπτωση που η παράμετρος αυτή θεωρηθεί κρίσιμη. Οι μετρήσεις δίνονται στο Παράρτημα Ι.

2.4 Διαδικασίες Εκχύλισης

2.4.1 Εκχύλιση με π. HNO₃ για την προσέγγιση της συνολικής περιεκτικότητας του χαρτιού σε Pb: Δείγμα χαρτιού (0,5 g), κόπηκε σε πολύ μικρά κομμάτια με το χέρι, ζυγίστηκε με ακρίβεια (0,1 mg) και μεταφέρθηκε σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml. Το δείγμα διαβρέχτηκε με μικρή ποσότητα HNO₃ (0,2%). Προστέθηκε μαγνητικός αναδευτήρας και 40 mL απεσταγμένου νερού. Προστέθηκαν 12 ml π. HNO₃ (65%) και το ποτήρι τοποθετήθηκε σε θερμαντήρα/αναδευτήρα καλυμμένο με ύαλο ωρολογίου και παρέμεινε σε βρασμό υπό αναρροή για 2 ώρες. Στη συνέχεια το μίγμα αφέθηκε να ψυχτεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν μεταφερθεί ποσοτικά σε ογκομετρική των 50ml. Ο όγκος συμπληρώθηκε με υπερκάθαρο νερό σε θερμοκρασία 20°C.

Το μίγμα φυγοκεντρήθηκε και το υπερκείμενο μετρήθηκε ως έχει στο ICP-OES ενώ αραιώθηκε 1:10 με υπερκάθαρο νερό πριν τη μέτρηση με HR-ICP-MS.

2.4.2 Εκχύλιση με υπερκάθαρο νερό. Τροποποιημένο EN 647. Δείγμα χαρτιού (2 gr) κόπηκε με ψαλίδι σε πολύ μικρά κομμάτια (1-2 mm²), ζυγίστηκε με ακρίβεια (0,1 mg) και μεταφέρθηκε σε σωλήνα φυγοκέντρου. Ο σωλήνας τοποθετήθηκε σε υδατόλουτρο θερμοστατημένο στους 80 °C και προστέθηκαν σε αυτόν 40 mL υπερκάθαρου νερού σε θερμοκρασία βρασμού. Ο σωλήνας πωματίστηκε (χαλαρά) και μετά από το 2 ώρες μεταφέρθηκε σε παγωμένο νερό. Στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκε (5 λεπτά, 3000rpm). Το υπερκείμενο μεταφέρθηκε σε καθαρό σωλήνα φυγοκέντρωσης, ενώ το υπόλοιπο εκπλύθηκε με 5 mL υπερκάθαρου νερού, επαναφυγοκεντρήθηκε και το υπερκείμενο προστέθηκε στο αρχικό. Το διάλυμα σταθεροποιήθηκε με την προσθήκη 0,5 mL HNO₃ και πληρώθηκε μέχρι όγκου 50 mL. Φυλάχτηκε στο ψυγείο (2-8 °C) μέχρι τη μέτρηση.

2.4.3 Εκχύλιση με 4% οξικό οξύ. Δείγμα χαρτιού (0,8 gr) κόπηκε με ψαλίδι σε πολύ μικρά κομμάτια (1-2 mm²), ζυγίστηκε με ακρίβεια (0,1 mg) και μεταφέρθηκε σε σωλήνα

φυγοκέντρου. Στο σωλήνα προστέθηκαν 20 ml διαλύματος οξικού οξέως 4% (v/v) και τοποθετήθηκε σε πυριαντήριο στους 40 °C για 24 ώρες. Το υπερκείμενο μεταφέρθηκε σε φυγοκέντρους των 20 mL και φυλάχθηκε στο ψυγείο μέχρι τη μέτρηση. Οι προσπάθειες μέτρησης στο HR-ICP-MS δεν ήταν επιτυχείς καθώς το εκχύλισμα περιέχει οργανικό φορτίο που παρεμποδίζει την ανάλυση. Ωστόσο τα διαλύματα μετρήθηκαν με ICP-OES.

2.4.4 Εκχύλιση με ισοοκτανίο. Δείγμα χαρτιού (0,8 gr) κόπηκε με ψαλίδι σε πολύ μικρά κομμάτια (1-2 mm²), ζυγίστηκε με ακρίβεια (0,1 mg) και μεταφέρθηκε σε γυάλινο φιαλίδιο των 20 mL. Στο φιαλίδιο προστέθηκαν 15 mL ισοοκτανίου και ακολούθησε εκχύλιση με υπερήχους (10 λεπτά) και παραμονή σε θερμοστατούμενο πυριαντήριο στους 20 °C για 1 ημέρα. Το υπερκείμενο εξατμίστηκε μέχρι ξηρού και στη συνέχεια χωνεύτηκε με 5 mL π. HNO₃ στους 80 °C. Μετρήθηκε ως έχει στο ICP-OES ενώ αραιώθηκε 1:100 με υπερκάρθαρο νερό πριν τη μέτρηση με HR-ICP-MS.

2.4.5 Εκχύλιση με αιθέρα (σύμφωνα με τη μέθοδο EM4 - GC MSD που χρησιμοποιείται στα πλαστικά για την ταυτοποίηση υπολειπόμενων μονομερών και προσθέτων). Δείγμα χαρτιού (0,3 gr) κόπηκε με ψαλίδι σε πολύ μικρά κομμάτια (1-2 mm²), ζυγίστηκε και μεταφέρθηκε σε γυάλινο φιαλίδιο των 20 mL. Στο φιαλίδιο προστέθηκαν 2 mL πρότυπου διαλύματος δωδεκανίου, εικοσανίου και εικοσιτετρανίου σε αιθέρα (συγκέντρωσης 30mg/L). Ακολούθησε εκχύλιση με υπέρηχους (3×10 λεπτά) υπό ψύξη ώστε η θερμοκρασία να μην υπερβαίνει τους 35 °C. Το υπερκείμενο μεταφέρθηκε με απόχυση σε φιαλίδιο των 2 mL και υποβλήθηκε σε χρωματογραφική ανάλυση (GC-MSD).

2.5 Προσδιορισμός του είδους του χαρτονιού και του ποσοστού ανακύκλωσης.

Για τον προσδιορισμό του ποσοστού ανακύκλωσης και ενδεχόμενη συσχέτιση με την περιεκτικότητα σε Pb και τους "οργανικούς δείκτες ανακύκλωσης" επιλέχθηκαν όλα τα "κυματοειδή χαρτόνια", ώστε να υπάρχει ομοιομορφία στο είδος και να μην υπάρχει επιβάρυνση σε οργανικά συστατικά από εκτυπωτικά μελάνια. Ο προσδιορισμός έγινε από το Τμήμα Α' της Β' Χημικής Υπηρεσίας Αθηνών με τη μέθοδο που ακολουθείται για τον προσδιορισμό του είδους χαρτιού και που βασίζεται στα:

- ISO 9184 :1990 "Paper, board and pulps- Fibre furnish analysis – Part 1: general method": περιγραφή διαδικασίας προετοιμασίας δοκιμών για μικροσκόπιο
- ISO 9184 :1990 "Paper, board and pulps – Part 2: staining guide": λίστα προτεινόμενων αντιδραστηρίων. Επιλέχτηκε το αντιδραστήριο Herzberg.

3. Αποτελέσματα

3.1 Περιεκτικότητα χαρτιών σε Pb

Η διαδικασία της εκχύλισης με π. HNO₃ (2.4.1) χρησιμοποιήθηκε για την προσέγγιση της περιεκτικότητας των χαρτιών του Πίνακα 1 σε Pb. Το εκχύλισμα μετρήθηκε ως έχει σε ICP-OES και μετά από αραιώση 1:10 με υπερκάρθαρο νερό σε ICP-MS. Και με τις δύο τεχνικές επιβεβαιώθηκαν οι πολύ υψηλές περιεκτικότητες σε μόλυβδο που είχαν βρεθεί στις

αρχικές αναλύσεις. Επειδή προβλήματα επιμόλυνσης με μόλυβδο είναι δυνατό να αλλοιώνουν τα αποτελέσματα, χρησιμοποιήθηκε ως "λευκό" δείγμα ελέγχου, εργαστηριακό φίλτρο που είναι γνωστό ότι είναι ελεύθερο μολύβδου. Η απουσία μολύβδου στο εκχύλισμα του λευκού αποδεικνύει ότι δεν υφίσταται πρόβλημα επιμόλυνσης με μόλυβδο με τις διαδικασίες που ακολουθήθηκαν στο εργαστήριο και ότι οι υψηλές τιμές που βρέθηκαν είναι η πραγματική περιεκτικότητα σε μόλυβδο.

Πίνακας 3: Επιβεβαίωση της υψηλής περιεκτικότητας σε Pb των χαρτονιών με μετρήσεις HR-ICP-MS.

Αριθμ. Ταυτ/σης	Μέτρηση Pb στο Εκχύλισμα (μg/L)	Περιεκτικότητα χαρτιού σε Pb (μg/g)	Περιεκτικότητα χαρτιού σε Pb (μg/dm ²)	Μέγιστη μετανάστευση Pb (μg/Kg τροφίμου) ¹²
1	16,8	18,2	65,9	395
2	8,0	6,2	22,1	133
3	4,3	3,5	12,7	76
4	6,9	5,5	15,3	92
5	9,3	8,1	28,5	171
6	6,3	7,7	34,5	207
7	7,2	6,5	29,4	177
8	15,9	11,9	42,1	253
9	6,9	7,1	28,8	173
10	10,4	13,9	36,6	220
11	7,2	9,1	35,5	213
12	13,2	10,9	29,4	176
14	4,8	5,0	14,0	84
15	6,9	5,5	30,2	181
16	5,1	6,3	19,4	116
18	16,2	13,6	82,4	494

¹² Θεωρώντας ότι 1 Kg τροφίμου έρχεται σε επαφή με 6 dm² υλικού συσκευασίας (κλασική σύμβαση) και ότι όλη η ποσότητα του Pb θα περάσει στο τρόφιμο (χειρότερο σενάριο).

Β' ΧΗΜΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΑΘΗΝΩΝ, ΕΡΓ. ΥΛΙΚΩΝ Σ' ΕΠΑΦΗ ΜΕ ΤΡΟΦΙΜΑ
Εκπόνηση συγκριτικής μελέτης παρουσίας και μετανάστευσης βαρέων μετάλλων από χαρτί και χαρτόνι.

20	7,5	6,1	36,7	220
21	6,9	2,7	51,0	306
23	22,6	21,0	60,4	362
24	4,5	5,6	20,7	124
25	7,3	6,9	27,4	165
26	7,1	6,8	18,9	113
27	7,0	7,8	9,3	56
31	6,7	7,0	21,9	131
32	4,8	4,2	23,0	138
33	8,2	9,0	24,2	145
34	6,8	5,9	29,8	179
35	9,4	9,1	26,6	160
36	6,3	5,8	28,8	173
40	7,3	7,3		
41	3,5	3,5		
42	3,5	3,5		

Τα δείγματα με αριθμούς ταυτοποίησης 40, 41 και 42 είναι δείγματα που δεν αποτελούν υλικά σε επαφή με τρόφιμα (βλέπε Πίνακα 1). Επιλέχθηκαν ώστε να αποτιμηθεί η περιεκτικότητα σε μόλυβδο σε πρόσφατο ανακυκλωμένο χαρτί που δεν είναι ιδιαίτερα επιλεγμένο ως υλικό σε επαφή με τρόφιμα. **Επιβεβαιώνεται ότι ο Pb είναι και σήμερα βασικός ρυπαντής στο ανακυκλωμένο χαρτί.**

3.2 Μετανάστευση μολύβδου σε υδατικά μη όξινα τρόφιμα

Η διαδικασία εκχύλισης με απεσταγμένο νερό (2.4.2) χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της ενδεχόμενης μετανάστευσης μολύβδου σε υδατικά μη όξινα τρόφιμα. Η συγκέντρωση του Pb σε όλα τα εκχυλίσματα ήταν μη ανιχνεύσιμη, με όριο ανίχνευσης τα 0,2 µg/L στο εκχύλισμα. Λαμβάνοντας υπόψη την επιφανειακή πυκνότητα των χαρτιών και την τυπική σύμβαση για τα ΥΕΤ ότι 6 dm² έρχονται σε επαφή με 1 Kg τροφίμου, το όριο αυτό αντιστοιχεί σε 0,015 µg/Kg τροφίμου έως 0,6 µg/Kg τροφίμου, για το χαρτί με τη

Β' ΧΗΜΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΑΘΗΝΩΝ, ΕΡΓ. ΥΛΙΚΩΝ Σ' ΕΠΑΦΗ ΜΕ ΤΡΟΦΙΜΑ

ΔΡΑΣΗ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟΥ ΣΧΕΔΙΟΥ ΓΓΔΕ 2016

Α/Α ΔΡΑΣΗΣ Δ.3.18

Εκπόνηση συγκριτικής μελέτης παρουσίας και μετανάστευσης βαρέων μετάλλων από χαρτί και χαρτόνι.

Σελ. 16 of 28

μικρότερη και μεγαλύτερη επιφανειακή πυκνότητα, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι πολύ μικρότερες από το ανώτατο αποδεκτό όριο για τη συγκέντρωση του μολύβδου στο πόσιμο νερό (10 µg/Kg), γεγονός που αποδεικνύει ότι **δεν υπάρχει ανησυχία για μετανάστευση Pb από το χαρτί σε υδατικά μη όξινα τρόφιμα.**

3.3 Μετανάστευση μολύβδου σε όξινα τρόφιμα

Η διαδικασία εκχύλισης με οξικό οξύ (2.4.3) χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της ενδεχόμενης μετανάστευσης μολύβδου σε όξινα τρόφιμα. Η διαδικασία αυτή είναι σχεδιασμένη να υπερεκτιμά τη μετανάστευση. Ωστόσο τα αποτελέσματα που δίνονται στον Πίνακα 4 είναι ενδεικτικά του γεγονότος ότι δε μπορεί να αποκλειστεί πλήρως το ενδεχόμενο μετανάστευσης του μολύβδου από τις χάρτινες συσκευασίες στα όξινα τρόφιμα.

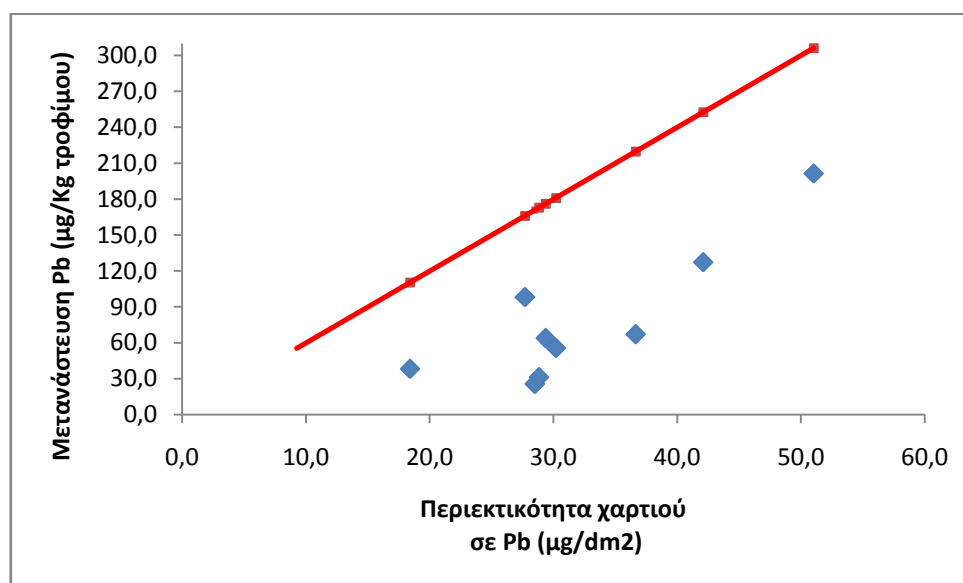
Πίνακας 4: Πιθανή μετανάστευση Pb από χαρτί και χαρτόνι σε όξινα τρόφιμα (μετρήσεις ICP-OES).

Αριθμ. Ταυτ/σης	Μέτρηση Pb στο Εκχύλισμα (µg/L)	Εκχυλίσιμη στο Οξικό Οξύ περιεκτικότητα χαρτιού σε Pb (µg/g)	Εκχυλίσιμη στο Οξικό Οξύ περιεκτικότητα χαρτιού σε Pb (µg/dm ²)	Πιθανή μετανάστευση Pb σε όξινα τρόφιμα (µg/Kg τροφίμου) ¹³
1	48	1,18	4,28	25,7
8	240	6,01	21,22	127,3
10	171	4,25	11,19	67,1
12	158	3,95	10,65	63,9
15	68	1,71	9,29	55,8
18	108	2,70	16,38	98,3
21	73	1,77	33,56	201,4
23	89	2,23	6,41	38,4
36	< LOQ (48)			< LOQ (35,1)
43	< LOQ (48)			< LOQ (34,4)
44	< LOQ (48)			< LOQ (6,2)
45	197	4,85	20,78	124,7
46	187	4,54	21,39	128,3
47	< LOD (16)			< LOD (2,3)
48	69	1,71	7,27	43,6
49	< LOQ (48)			< LOQ (6,1)
50	< LOQ (48)			< LOQ (3,8)
51	< LOQ (48)			< LOQ (7,1)
52	< LOD (16)			< LOD (1,1)

¹³ Θεωρώντας ότι 1 Kg τροφίμου έρχεται σε επαφή με 6 dm² υλικού συσκευασίας (κλασική σύμβαση).

53	55	1,35	6,29	37,8
54	< LOQ (48)			< LOQ (37,0)
55	< LOQ (48)			< LOQ (3,2)
56	< LOQ (48)			< LOQ (3,7)
57	< LOQ (48)			< LOQ (12,2)
58	52	1,30	4,51	27,1
59	< LOD (16)			< LOD (1,9)
60	83	2,07	13,21	79,2
61	80	1,98	12,87	77,2
62	< LOQ (48)			< LOQ (8,1)
63	< LOD (16)			< LOD (1,7)

Παρατηρούμε ότι Pb βρίσκεται κυρίως στα δείγματα του χαρτονιού. Η συσχέτιση της περιεκτικότητας σε μόλυβδο με την εκχυλίσιμη σε οξικό οξύ ποσότητα του μολύβδου φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 1: Συσχέτιση της περιεκτικότητας του χαρτιού σε Pb με την εκτιμώμενη μετανάστευση του σε όξινα τρόφιμα (μπλέ τετράγωνα) (μg/Kg τροφίμου). Η κόκκινη γραμμή είναι η μέγιστη δυνατή μετανάστευση με βάση την περιεκτικότητα.

Η παρουσία μολύβδου στο εκχύλισμα του οξικού οξέως, σε πολύ ψηλές συγκεντρώσεις, σε ορισμένες περιπτώσεις, **καταρρίπτει το επιχείρημα ότι ο μόλυβδος που βρίσκεται στο χαρτί δεν εκχυλίζεται και δε μπορεί να μεταναστεύσει στα τρόφιμα**. Το αποτέλεσμα αυτό έχει προαναφερθεί στη βιβλιογραφία^{7,8} αλλά αφορούσε πολύ παλιά δείγματα και δεν έχει συζητηθεί το πόσο επίκαιρο είναι για τη σημερινή αγορά με τους εταίρους μας στο Συμβούλιο της Ευρώπης. Τα αποτελέσματα αυτά θα πρέπει να σταλούν και στα άλλα Κ-Μ

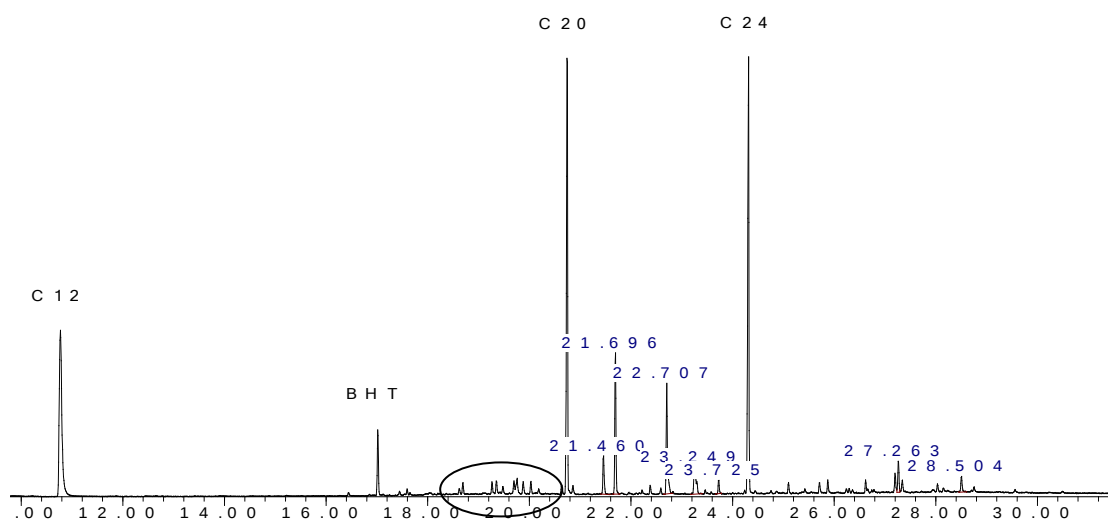
ώστε να αποφασιστεί η αναγκαιότητα μετρήσεων της περιεκτικότητας/εκχυλισιμότητας μολύβδου στο χαρτί ως έναν από τους πιο συνηθισμένους και επικίνδυνους ρυπαντές που μπορεί να μεταναστεύουν στα τρόφιμα. Επίσης θα πρέπει να συζητηθεί η μέθοδος προσομοίωσης της μετανάστευσης από το χαρτί (εκχύλισης) καθώς και το όριο μετανάστευσης. Με τη συγκεκριμένη δοκιμασία μετανάστευσης που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται ότι το όριο των 10 μg/Kg τροφίμου είναι ρεαλιστικό για τα σύγχρονα χαρτιά ενώ καταδεικνύει την επικινδυνότητα των ανακυκλωμένων χαρτονιών.

3.4 Μετανάστευση μολύβδου σε λιπαρά τρόφιμα

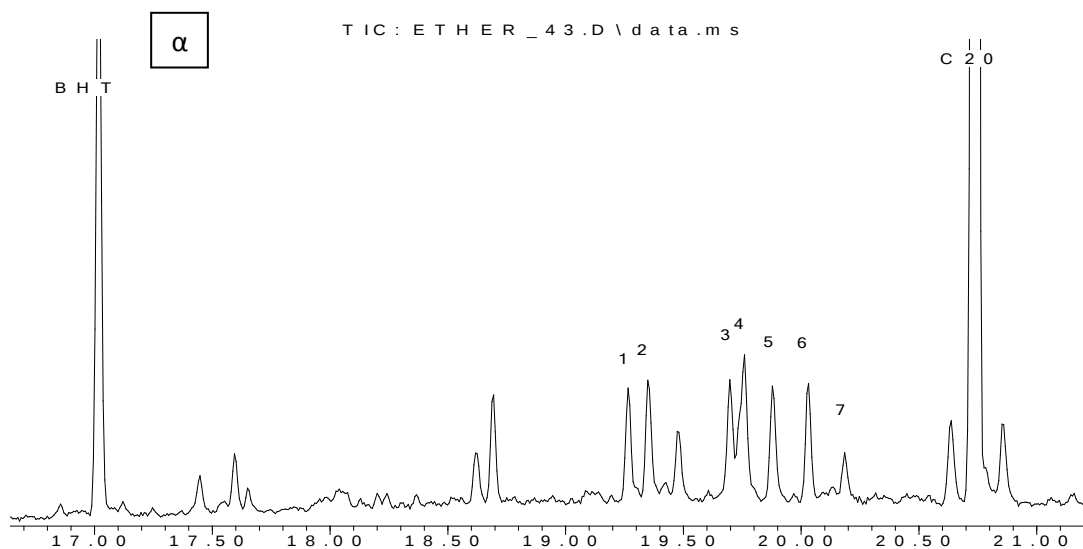
Η διαδικασία εκχύλισης με ισοοκτάνιο (2.4.4) χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση της ενδεχόμενης μετανάστευσης μολύβδου σε λιπαρά τρόφιμα. Η συγκέντρωση του Pb σε όλα τα εκχυλίσματα ήταν μη ανιχνεύσιμη, με όριο ανίχνευσης τα 30 μg/L στο εκχύλισμα (με HR-ICP-MS). Λαμβάνοντας υπόψη την επιφανειακή πυκνότητα των χαρτιών και την τυπική σύμβαση για τα YET ότι 6 dm² έρχονται σε επαφή με 1 Kg τροφίμου, το όριο αυτό αντιστοιχεί σε 2,25 μg/Kg τροφίμου έως 90 μg/Kg τροφίμου, για το χαρτί με τη μικρότερη και μεγαλύτερη επιφανειακή πυκνότητα, αντίστοιχα. Οι μετρήσεις έγιναν και με ICP-OES που έχει μεν υψηλότερο όριο ανίχνευσης αλλά δεν απαιτεί αραιώση του δείγματος και **επαληθεύτηκε η απουσία οργανικά εκχυλίσμου μολύβδου σε όλα τα δείγματα που μετρήθηκαν.**

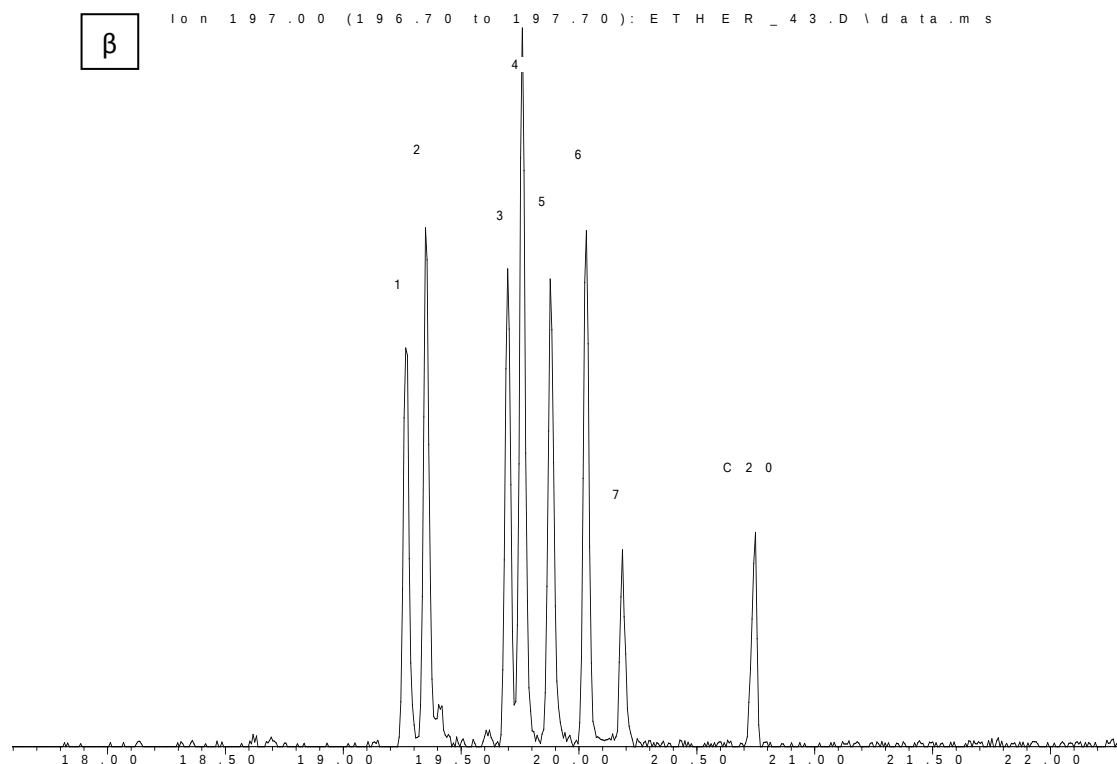
3.5 Οργανικοί "δείκτες" ανακύκλωσης στο χαρτί

Οι ουσίες που εκχυλίζονται από το χαρτί/χαρτόνι και ανιχνεύονται με τη διαδικασία που περιγράφεται στην 2.4.5 είναι σχετικά χαμηλής πολικότητας οργανικοί ρυπαντές. Ανάλογα με την διαδικασία παραγωγής και τη χρήση του χαρτιού πριν τη συλλογή του για να ανακυκλωθεί, το χαρτί εκτίθεται σε πολλούς οργανικούς ρυπαντές που μπορεί να είναι επικίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία. Πολλοί από αυτούς τους ρυπαντές μπορεί να βρεθούν στο χαρτί ή το χαρτόνι και μετά από τη διαδικασία της ανακύκλωσης. Ανάμεσα στις ουσίες αυτές εύκολα εκχυλίσιμες και ανιχνεύσιμες είναι οι ισομερείς μορφές του δισοπροπυλο-ναφθαλενίου. Στο Σχήμα 2 δίνεται ένα χαρακτηριστικό χρωματογράφημα εκχυλίσματος και στο Σχήμα 3 μεγέθυνση της περιοχής όπου εκλούνται τα δισοπροπυλοναφθαλένια. Η ταυτοποίησή του έγινε με σύγκριση του φάσματος μάζας στο συγκεκριμένο χρόνο έκλουσης με το φάσμα μάζας προτύπου της βιβλιοθήκης (Σχήμα 4).

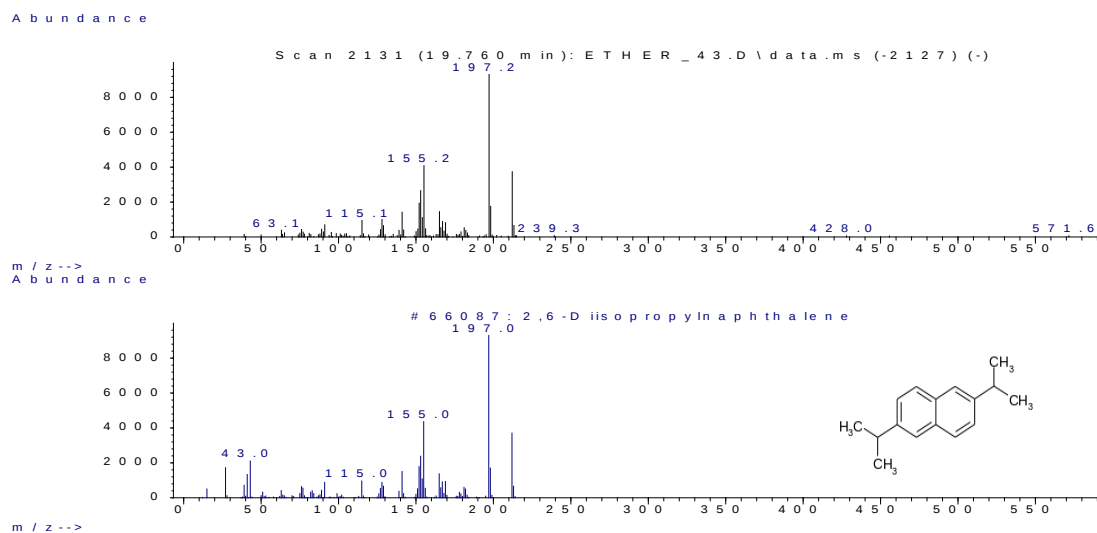


Σχήμα 2: Χαρακτηριστικό χρωματογράφημα εκχυλίσματος χαρτιού σε αιθέρα. Οι κορυφές που επισημαίνονται με C12, C20 & C24 αντιστοιχούν στα εσωτερικά πρότυπα (30 ppm). Οι κορυφές που βρίσκονται στον κύκλο αποδίδονται στα ισομερή του διισοπροπυλο ναφθαλενίου και φαίνονται καλύτερα σε μεγέθυνση στο σχήμα 3.





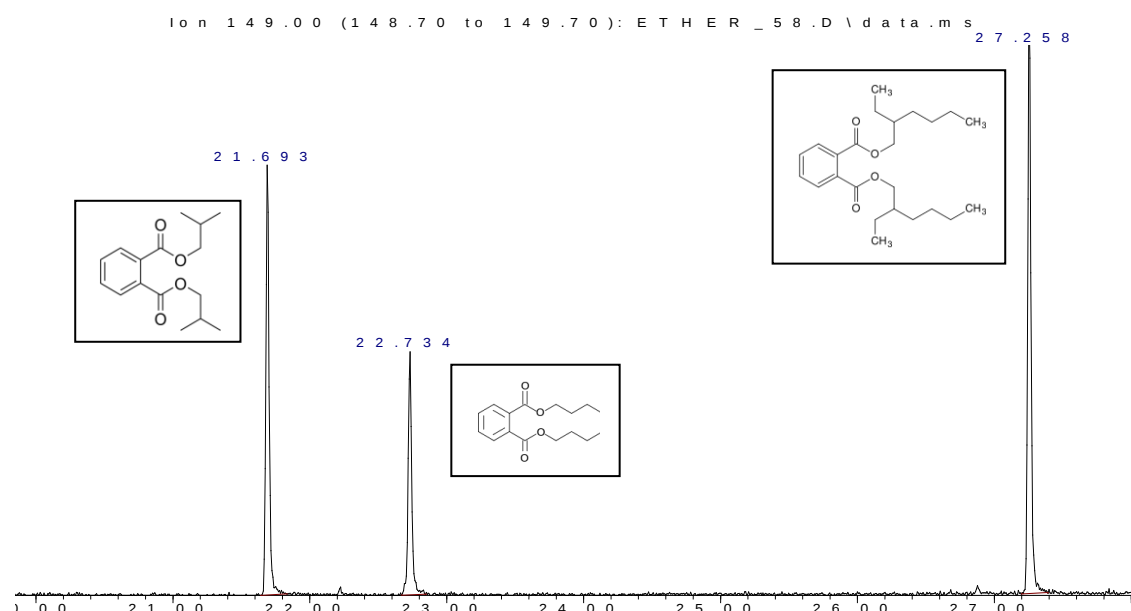
Σχήμα 3: Μεγέθυνση της περιοχής όπου εκλύονται τα ισομερή του διισοπροπυλοναφθαλενίου σε α) TIC και σε β) extract ion 197.



Σχήμα 4: Ταυτοποίηση του φάσματος μάζας του διισοπροπυλοναφθαλενίου με σύγκριση με το φάσμα μάζας της βιβλιοθήκης.

Το διισοπρόπυλο ναφθαλένιο βρίσκεται στο ανακυκλωμένο χαρτί/χαρτόνι γιατί χρησιμοποιείται ως διαλύτης, υποκατάστατο των PCBs στο αυτογραφικό χαρτί (carbonless

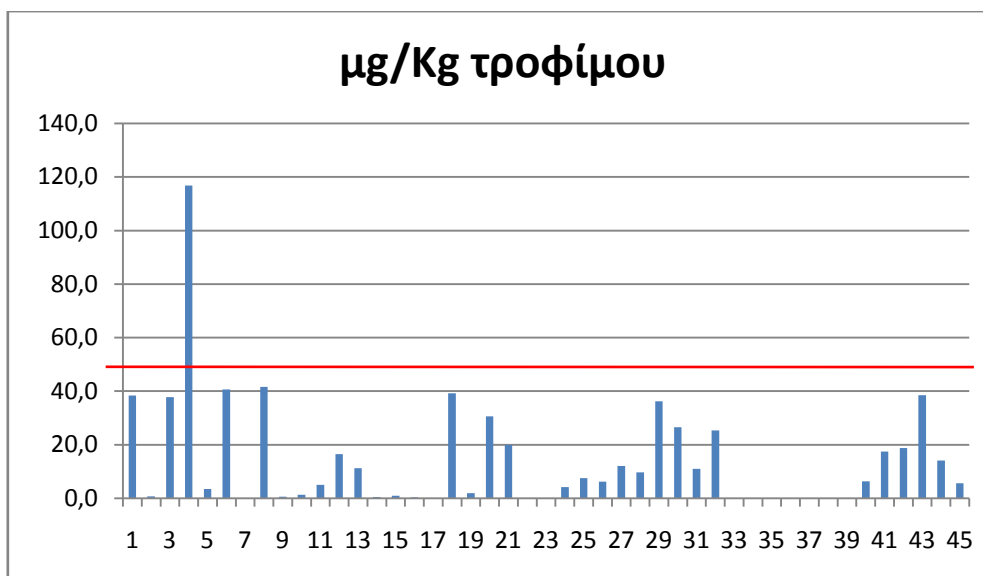
cory paper)^{14, 15} που ανακυκλώνεται. Επειδή το διισοπρόπυλο ναφθαλένιο δεν είναι εν γένει πολύ κοινός ρυπαντής και επειδή ανιχνεύεται εύκολα, έχει προταθεί ως δείκτης για την παρουσία ανακυκλωμένου χαρτιού. Στη μελέτη βρήκαμε διισοπρόπυλο ναφθαλένιο στα 37 από τα 43 δείγματα που εκχυλίστηκαν με αυτή τη μέθοδο. Παράλληλα είναι και η επιμόλυνση με 3 φθαλικούς εστέρες, φθαλικό διισοβουτυλεστέρα, φθαλικό διβουτυλεστέρα και φθαλικό δισ(2-αιθυλεξυλεστέρα) (Χαρακτηριστικό χρωματογράφημα από εκχύλισμα δείγματος δίνεται στο Σχήμα 5). Η παρουσία και σχετική αναλογία των τελευταίων εξαρτάται τόσο από τη χρήση ανακυκλωμένου χαρτιού όσο και από την προσθήκη τους στα συστατικά των εκτυπωτικών μελανιών. Πολύ κοινός οργανικός ρυπαντής στα χαρτόνια αποδείχτηκε ακόμα η Δισφαινόλη-Α. Οι ποσότητες που εκχυλίστηκαν είναι χαμηλότερες από το ειδικό όριο μετανάστευσης της συγκεκριμένης ουσίας από τα πλαστικά (όπως αναμένεται να ισχύσει) εκτός από μία περίπτωση που αποδεικνύεται ότι δεν προερχόταν από το ανακυκλωμένο χαρτί αλλά από την κόλλα (Σχήμα 6). Ρυπαντές όπως η βενζοφαινόνη, ο διβενζοϊκός διαιθυλενογλυκολεστέρας, ο αδιπικός δισ(2-αιθυλεξυλεστέρας) απαντώνται λιγότερο συχνά.



Σχήμα 5: Χαρακτηριστικό χρωματογράφημα εκχυλίσματος χαρτιού σε αιθέρα στην περιοχή που εκλούνται οι φθαλικοί εστέρες και σε extract ion 149.

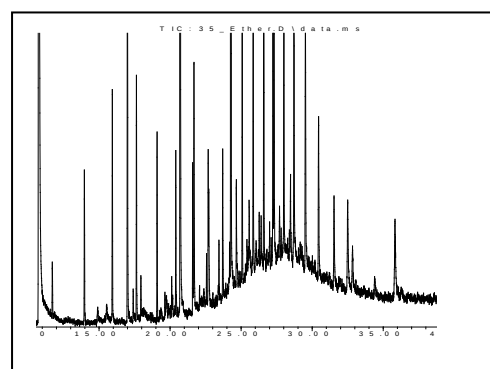
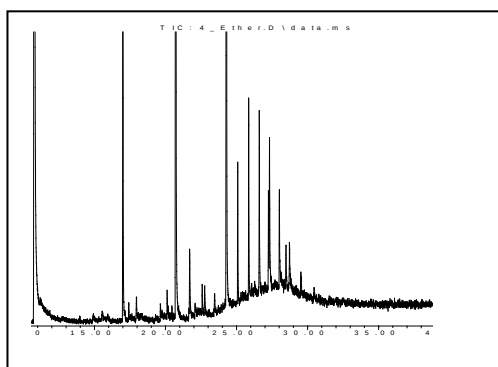
¹⁴ Parigoridi, I.-E., Akrida-Demertzi, K. and Demertzi, P. (2010) A Study on the Suitability of Recycled Paper and Board Intended for Use as Food Packaging Materials. Pre 10-Protection and Restoration of the Environment Conference, Corfu Island.

¹⁵ Sturaro, A. and Doretta, L. (1994) Food Contamination by Diisopropylphthalates from Cardboard Packages. International Journal of Food Science and Technology, 29, 593-603. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1994.tb02102.x>



Σχήμα 6: Μέγιστη μετανάστευση Δισφαινόλης-Α (μg/Kg τροφίμου)¹⁶. Το όριο των 50 μg/Kg τροφίμου έχει προταθεί ως αναθεωρημένο όριο ειδικής μετανάστευσης στα πλαστικά και επιχρισμένα ΥΕΤ (σημερινό όριο 600 μg/Kg τροφίμου). Η υψηλή τιμή στο δείγμα 4 αποδεικνύεται ότι οφείλεται στην προσθήκη Δισφαινόλης-Α στην κόλλα που χρησιμοποιήθηκε.

Ιδιαίτερη μνεία απαιτείται για στην παρουσία ορυκτελαίων σε μεγαλύτερες ή μικρότερες ποσότητες στα χαρτόνια. Ο διαχωρισμός, η ταυτοποίηση και η ποσοτικοποίησή τους απαιτούν ιδιαίτερη οργανολογία που δε διαθέτουμε επί του παρόντος στο Γ.Χ.Κ. Ενδεικτικά και μόνο παρατίθενται στο Σχήμα 7 τα χρωματογραφήματα από δύο εκχυλίσματα με μικρότερη και μεγαλύτερη ποσότητα ορυκτελαίων όπου φαίνεται ο χαρακτηριστικός "κώδωνας" που σχηματίζεται από τις κορυφές που συνεκλούνται.



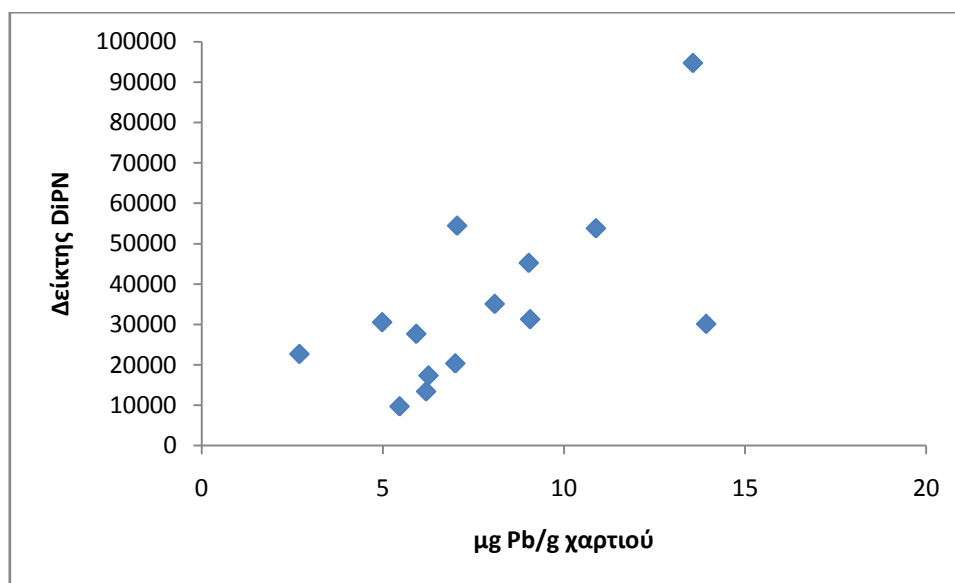
Σχήμα 7: Χαρακτηριστικά χρωματογραφήματα εκχυλίσματος χαρτιών σε αιθέρα στην περιοχή που εκλούνται ορυκτέλαια και σε TIC. Παρατηρείται η χαρακτηριστική μορφή του "κώδωνας" και πολλαπλές κορυφές μεταβλητής έντασης ανάλογα με τη συγκέντρωση των

¹⁶ Θεωρώντας ότι 1 Kg τροφίμου έρχεται σε επαφή με 6 dm² υλικού συσκευασίας (κλασική σύμβαση) και ότι όλη η ποσότητα της Δισφαινόλης Α θα περάσει στο τρόφιμο (χειρότερο σενάριο).

ρυπαντών στο δείγμα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός κάθε συγκεκριμένου ρυπαντή δεν είναι εφικτός με αυτή τη μέθοδο.

3.6 Συσχέτιση περιεκτικότητας σε μόλυβδο με το βαθμό ανακύκλωσης.

Το παρακάτω σχήμα δείχνει τη συσχέτιση της συγκέντρωσης σε Pb με έναν αυθαίρετο δείκτη αναλογικό της συγκέντρωσης σε DiPN.



Σχήμα 8: Συσχέτιση της συγκέντρωσης Pb με τη συγκέντρωση DiPN στο ανακυκλωμένο χαρτί.

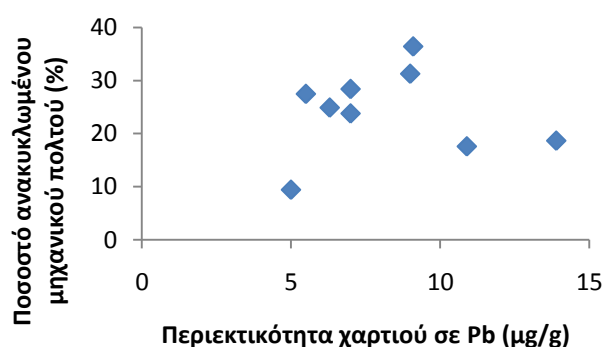
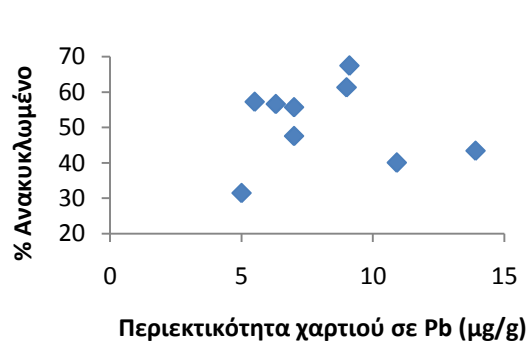
Η αύξηση της περιεκτικότητας σε μόλυβδο συνοδεύεται από αύξηση της περιεκτικότητας σε DiPN με μια διακύμανση στη συσχέτιση. Αυτό είναι αναμενόμενο εφόσον τόσο η συγκέντρωση του Pb όσο και η συγκέντρωση του DiPN στο ανακυκλωμένο χαρτί εξαρτώνται από το χαρτί που τροφοδοτεί την ανακύκλωση και ενδεχόμενες μετέπειτα πηγές επιμόλυνσης που δεν αναμένεται να είναι σταθερές.

Σε περιορισμένο αριθμό δειγμάτων (όλα τα κυματοειδή χαρτόνια και μια σακούλα πολυστρωματική για κοτόπουλο) έγινε και ανάλυση για το ποσοστό μηχανικού και χημικού πολτού και το ποσοστό ανακύκλωσης. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5: Είδος χαρτιού και ποσοστό ανακύκλωσης.

Αριθμ. Ταυτ/σης	Είδος Πολτού		Χημικός Πολτός		Ανακυκλωμένος Πολτός	
	Χημικός	Μηχανικός	Πρωτογενής	Ανακυκλωμένος	Μηχανικός	Χημικός
4	62	38	52	48	48	52
10	75	27	67	33	43	57
12	80	20	72	28	44	56
14	76	24	71	29	30	70
16	66	34	52	48	44	56
23	61	39	61	39	50	50
31	62	38	56	44	51	49
33	77	23	61	39	51	49
35	62	38	50	50	54	46
51	99	1	77	23	21	79

Στο παρακάτω σχήμα συσχετίζεται το ποσοστό ανακυκλωμένου χαρτιού και το ποσοστό ανακυκλωμένου μηχανικού πολτού με την περιεκτικότητα του χαρτιού σε μόλυβδο. Και πάλι παρατηρείται μία τάση αλλά δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική συσχέτιση.



Σχήμα 9: Συσχέτιση του ποσοστού ανακύκλωσης του χαρτιού με την περιεκτικότητά του σε μόλυβδο.

4. Συμπεράσματα

Η χρήση του ανακυκλωμένου χαρτιού σε υλικά σε επαφή με τρόφιμα αποτελεί πιθανή αιτία επιμόλυνσης των τροφίμων με ρυπαντές που μπορεί να θέτουν σε κίνδυνο την υγεία των καταναλωτών. Ανάμεσα σε αυτούς, ο μόλυβδος από τα βαρέα μέταλλα, αποδεικνύεται ότι είναι εκχυλίσιμος με αραιό οξικό οξύ (προσομοιωτής των όξινων τροφίμων) και επομένως δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο μετανάστευσής του σε όξινα τρόφιμα. Τα αποτελέσματα αυτά θα σταλούν στο ΣτΕ για να ληφθούν υπόψη στον υπό διαμόρφωση Τεχνικό Οδηγό που θα αποτελέσει και τη βάση της αναθεωρημένης νομοθεσίας μας. Επιπλέον, η παρουσία μολύβδου είναι δείκτης της παρουσίας ανακυκλωμένου χαρτιού και συνοδεύεται από την παρουσία πολλών άλλων οργανικών ρυπαντών που μπορεί να μεταναστεύουν στα τρόφιμα.

Πολλοί από τους οργανικούς αυτούς ρυπαντές προκύπτουν κυρίως από την ανακύκλωση εκτυπωμένων χαρτιών. Κατά την ανακύκλωση εκτυπωμένου χαρτιού τα συστατικά των μελανιών δεν απομακρύνονται αποτελεσματικά και έτσι υπολείμματα τους εμφανίζονται στο ανακυκλωμένο χαρτί. Η παρουσία όμως των συγκεκριμένων ρυπαντών, συστατικών των μελανιών και της κόλλας, δεν είναι μόνο πρόβλημα του ανακυκλωμένου χαρτιού (όπως η παρουσία του μολύβδου). Οι συγκεντρώσεις των φθαλικών εστέρων και της Δισφαινόλης-Α π.χ. βρέθηκαν ιδιαίτερα υψηλές όχι εξαιτίας της χρήσης ανακυκλωμένου χαρτιού αλλά σε περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στο υλικό στην εκτύπωση ή σε κόλλες. Για το λόγο αυτό, και με δεδομένο ότι πολλοί από τους οργανικούς ρυπαντές (όπως οι φθαλικοί εστέρες και η Δισφαινόλη-Α) κατηγορούνται ως επικίνδυνοι στην ανάπτυξη των βρεφών και των μικρών παιδιών, έχει προταθεί να ακολουθηθεί μελέτη σε εκτυπωμένα υλικά με επίκεντρο τα υλικά που προορίζονται για βρεφικές/παιδικές τροφές.

Παράρτημα Ι: Επιφανειακή πυκνότητα δειγμάτων.

Αριθμ. Ταυτ/σης	Ζύγιση 1 (gr/dm²)	Ζύγιση 2 (gr/dm²)	Μέσος Όρος (gr/dm²)
1	3,6201	3,6098	3,6150
2	3,5774	3,5570	3,5672
3	3,6465	3,5916	3,6191
4	2,8166	2,7815	2,7991
5	3,5515	3,5046	3,5281
6	4,4975	4,5064	4,5020
7	4,5044	4,5326	4,5185
8	3,5259	3,5328	3,5294
9	4,0584	4,0378	4,0481
10	2,6319	2,6298	2,6309
11	3,8608	3,9234	3,8921
12	2,7039	2,6932	2,6986
14	2,8030	2,8045	2,8038
15	5,4325	5,4554	5,4440
16	3,0946	3,0989	3,0968
18	6,0643	6,0872	6,0758
20	6,0506		6,0506
21	18,2605	19,5882	18,9244
23	2,8795	2,8798	2,8797
24	3,7118		3,7118
25	3,9615	3,9360	3,9488
26	2,7608	2,7580	2,7594
27	1,1973	1,1813	1,1893
31	3,1049	3,0984	3,1017
32	5,5451	5,4786	5,5119
33	2,7005	2,6634	2,6820

34	4,9753	5,1022	5,0388
35	2,9407	2,9319	2,9363
36	4,9712	4,9514	4,9613
43	4,8247	4,7617	4,7932
44	0,8606	0,8743	0,8675
45	4,2194	4,3552	4,2873
46	4,7165	4,7002	4,7084
47	0,9384	0,9629	0,9507
48	4,2515	4,2282	4,2399
49	0,8408	0,8578	0,8493
50	0,5262	0,5193	0,5228
51	0,9909	0,9864	0,9887
52	0,4524	0,4421	0,4473
53	4,6458	4,7110	4,6784
54	5,2946	5,3479	5,3213
55	0,4506	0,4599	0,4553
56	0,5186	0,5200	0,5193
57	1,7384	1,6832	1,7108
58	3,4575	3,4896	3,4736
59	0,8062	0,7879	0,7971
60	6,3711	6,3598	6,3655
61	6,4798	6,4919	6,4859
62	1,1344	1,1208	1,1276
63	0,7041	0,6906	0,6974