

**Συγκριτική μελέτη μετανάστευσης βαρέων μετάλλων σε
τρόφιμα κατά τη χρήση κεραμικών σε συμβατικούς
φούρνους και φούρνους μικροκυμάτων, για τον έλεγχο
της έκθεσης των καταναλωτών σε τοξικούς παράγοντες**

ΕΡΓΟ 20Ε.2.15

**Β΄ ΧΗΜΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΑΘΗΝΩΝ
ΓΕΝΙΚΗ ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΓΕΝΙΚΟΥ ΧΗΜΕΙΟΥ ΤΟΥ ΚΡΑΤΟΥΣ**



ΑΑΔΕ

Ανεξάρτητη Αρχή
Δημοσίων Εσόδων

Περίληψη

Οι φούρνοι μικροκυμάτων αποτελούν από καιρό μέρος της καθημερινής ζωής στα περισσότερα νοικοκυριά, όπου συνήθως χρησιμοποιούνται κυρίως για απόψυξη και ζέσταμα τροφίμων. Αν και τα κεραμικά σκεύη χρησιμοποιούνται συχνά σε φούρνους μικροκυμάτων, δεν έχει μελετηθεί επαρκώς σε αυτές τις συνθήκες χρήσης ο δυνητικός κίνδυνος για τους καταναλωτές που σχετίζεται με τη μετανάστευση τοξικών μετάλλων στα τρόφιμα, προερχόμενων κυρίως από το υάλωμα των κεραμικών. Η ελληνική νομοθεσία σε εναρμόνιση με την Οδηγία 84/500/ΕΟΚ, θέτει όρια για τη μετανάστευση Pb και Cd από κεραμικά αντικείμενα που προορίζονται να έλθουν σε επαφή με τρόφιμα. Η δοκιμή για τον έλεγχο συμμόρφωσης των δειγμάτων κεραμικών με τα όρια μετανάστευσης διενεργείται σε θερμοκρασία 22 °C επί 24 h, μετά από πλήρωση των αντικειμένων με διάλυμα οξικού οξέος 4 % v/v. Η ισχύουσα νομοθεσία είναι υπό αναθεώρηση και αναμένεται να οδηγήσει σε πολύ χαμηλότερα όρια για το Pb και το Cd, καθώς και στη θέσπιση νέων ορίων για περισσότερα μέταλλα.

Σε αυτό το πλαίσιο, στην παρούσα μελέτη συγκρίθηκαν τα επίπεδα μετανάστευσης των μετάλλων: Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr και Zn από 18, συνολικά, πληρούμενα δείγματα κεραμικών που υποβλήθηκαν σε δοκιμές, αφενός, σε φούρνο μικροκυμάτων μέχρι βρασμού του προσομοιωτή και, αφετέρου, σε εργαστηριακό φούρνο στις συνθήκες δοκιμής που ορίζονται από τη νομοθεσία. Οι μετρήσεις έγιναν με την τεχνική της φασματομετρίας οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES).

Από τα αποτελέσματα των συγκριτικών δοκιμών προκύπτει ότι η μετανάστευση των μετάλλων Na, K, Mg και Zn, καθώς και του B, ήταν σημαντικά υψηλότερη κατά τη συμβατική δοκιμή σε φούρνο από ό,τι σε φούρνο μικροκυμάτων για το 78% (Na), 47% (K), 42% (Mg), 54% (Zn) και 80% (B) των δειγμάτων, ενώ στα υπόλοιπα δείγματα τα επίπεδα μετανάστευσης ήταν συγκρίσιμα, λαμβάνοντας υπόψη την αβεβαιότητα της μεθόδου και τη διακύμανση των τιμών λόγω ανομοιογένειας των δειγμάτων. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε για το Ca, Al και Ba στα δείγματα με υψηλά επίπεδα μετανάστευσης. Τα επίπεδα μετανάστευσης των Cd, Bi, Cr, Cu, Ni στα δείγματα που εξετάστηκαν ήταν χαμηλότερα ή κοντά στο όριο ανίχνευσης της μεθόδου και για τις δύο τεχνικές. Τέλος, για τα μέταλλα Pb, Co, Li, Mn, Sr, βρέθηκε τουλάχιστον ένα δείγμα με μετρήσιμη τιμή μετανάστευσης, η οποία ήταν σημαντικά υψηλότερη κατά τη συμβατική δοκιμή σε φούρνο σε σύγκριση με τη δοκιμή σε φούρνο μικροκυμάτων.

Με βάση τα δεδομένα αυτά, τα επίπεδα μετανάστευσης μετάλλων από κεραμικά αντικείμενα, σε συνθήκες αντιπροσωπευτικές της χρήσης τους σε φούρνους μικροκυμάτων για τη θέρμανση τροφίμων προς κατανάλωση, είναι χαμηλότερα από τα επίπεδα της μετανάστευσης που παρατηρούνται κατά τη συμβατική δοκιμή σε φούρνο στους 22 °C επί 24 h. Συνεπώς, επιβεβαιώνεται ότι η δοκιμή που προβλέπεται από τη νομοθεσία για τον έλεγχο συμμόρφωσης με τα όρια μετανάστευσης των κεραμικών αντικειμένων που προορίζονται να έλθουν σε επαφή με τρόφιμα, καλύπτει και τη χρήση τους σε φούρνο μικροκυμάτων. Φαίνεται, επίσης, ότι η χρήση κεραμικών σε φούρνο μικροκυμάτων δεν συνδέεται με υψηλότερη έκθεση των καταναλωτών σε τοξικά μέταλλα, σε σύγκριση με άλλες οικιακές χρήσεις.

Comparative study of the migration of metals in food when using ceramics in conventional ovens and in microwave ovens

Abstract

Microwave ovens have long been part of everyday life in most households, where they are commonly used particularly for thawing and heating food. Although ceramics are often used in microwave ovens, the potential risk for the consumers associated with the migration of toxic metals into food, mainly from the ceramic glazes, under these particular conditions of use, has not been adequately studied. Greek legislation in harmonization with Directive 84/500/EEC, sets limits for the migration of Pb and Cd from ceramic articles intended to come into contact with food. In order to check their compliance with the migration limits, a migration test is carried out at a temperature of 22 °C for 24 h, after filling the articles with 4% v/v acetic acid solution. The existing legislation is currently under revision, which is expected to result to much lower migration limits for Pb and Cd, as well as to the introduction of new limits for more metals.

In this context, in the present study, the migration levels of Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr and Zn from 18, in total, ceramic samples that were subjected to alternative migration tests, in a microwave oven until boiling of the simulant (4% v/v acetic acid solution), and following the conventional test conditions prescribed by the legislation, were compared. The measurements were performed using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).

The results of the comparative tests show that the migration of the metals Na, K, Mg and Zn and of B, under the conventional test conditions was significantly higher than from the microwave oven test for the 78% (Na), 47% (K), 42% (Mg), 54% (Zn) and 80% (B) of the samples, while for the rest the migration levels were comparable, taking into account the uncertainty of the analytical procedure and the variation of the measurements due to the inhomogeneity of the samples. The same effect was observed for the high migrating Ca, Al and Ba. The migration levels of Cd, Bi, Cr, Cu, Ni in all the samples tested were lower or close to the LOD of the method, for both tests. Finally, for the metals Pb, Co, Li, Mn, Sr, measurable migration was found for one sample at least, which was higher for the conventional test.

Based on these data, the migration levels of metals from ceramic articles, in conditions representative of their normal use in microwave ovens for heating food for consumption, are lower than those observed under conventional tests in oven at 22 °C for 24 h. Therefore, it is confirmed that the conventional test applied also covers the use in microwave ovens. It seems, also, that the use of ceramics in microwave ovens is not associated with higher consumer exposure to toxic metals, compared to other household uses.

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

A.1. Θέρμανση με μικροκύματα.

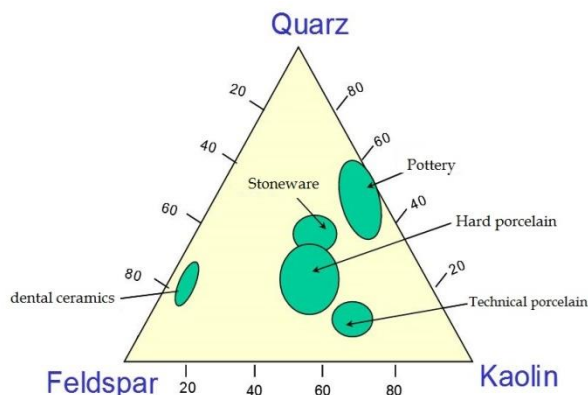
Κατά τη συμβατική θέρμανση τροφίμων με χρήση υπέρυθρης ακτινοβολίας (π.χ. φωτιά, γκριλ, φούρνος, γυάλινη κεραμική εστία) η απορρόφηση θερμότητας πραγματοποιείται από την επιφάνεια των τροφίμων και κατανέμεται σε διαδοχικές στιβάδες προς το εσωτερικό τους, καθώς η θερμική (υπέρυθρη) ακτινοβολία στο σχετικό εύρος μήκους κύματος 750 – 3500 nm έχει πολύ χαμηλό βάθος διείσδυσης.

Ένας εντελώς διαφορετικός μηχανισμός λειτουργεί κατά τη θέρμανση με μικροκύματα, καθώς η θερμότητα παράγεται στο εσωτερικό του τροφίμου, λόγω της αυξημένης κινητικότητας των μορίων του νερού (κύριο συστατικό των περισσότερων τροφίμων) και ιόντων, κατά την έκθεσή τους στα μικροκύματα. Συγκεκριμένα, υπό την επίδραση της ακτινοβολίας μικροκυμάτων, μόρια με διπολική ροπή μπορούν να περιστραφούν από το εναλλασσόμενο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Αυτή η κινητικότητα δεν είναι δυνατή σε κρυσταλλική δομή, όπως σε στερεό νερό (πάγος). Στο υγρό νερό, από την άλλη πλευρά, οι δεσμοί υδρογόνου που αναστέλλουν την κίνηση είναι πολύ βραχύβιοι, της τάξης των 200 fs (femtoseconds: 10^{-15} sec). Η περίοδος της ταλάντωσης στους οικιακούς φούρνους μικροκυμάτων είναι 2,45 GHz, περισσότερο από δύο χιλιάδες φορές μεγαλύτερη, έτσι ώστε τα μόρια του νερού να κινούνται με επαρκή ταχύτητα, με τελικό αποτέλεσμα την μετατροπή της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας σε θερμότητα. Η απορρόφηση των μικροκυμάτων απευθείας από τα τρόφιμα σε βάθος 3 cm περίπου, επιτρέπει την ταχύτερη θέρμανσή τους σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης. Ως σκεύη για τη θέρμανση τροφίμων με μικροκύματα χρησιμοποιούνται αυτά που αποτελούνται από υλικά χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς, όπως κεραμικά, υάλινα και πλαστικά, τα οποία επιτρέπουν τη διέλευση των μικροκυμάτων, ενώ, αντίθετα αποφεύγονται τα μέταλλα διότι απορροφούν τα μικροκύματα και δεν επιτρέπουν τη διέλευση προς το τρόφιμο.

A.2. Κεραμικά αντικείμενα που προορίζονται να έλθουν σε επαφή με τρόφιμα

Τα κεραμικά υλικά είναι ανόργανα -μη μεταλλικά-υλικά, υψηλής συνήθως περιεκτικότητας σε άργιλο ή πυριτικό ασβέστιο, τα οποία έχουν υποστεί θερμική κατεργασία (πυροσυσσωμάτωση) σε θερμοκρασίες από 800 έως 1600 °C. Τα τρία βασικά συστατικά για τη παραγωγή παραδοσιακών κεραμικών: άργιλος /καολίνης, άστριος (feldspar) και χαλαζίας (quartz) είναι τα ίδια από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα^{1,2} (Σχήμα 1).

Τα κεραμικά προϊόντα, τα οποία προορίζονται για επαφή με τρόφιμα, υποβάλλονται σε εφυάλωση για να καταστεί αδιαπέραστη από υγρά ή πορώδης επιφάνεια τους, καθώς και πιο ανθεκτική σε μηχανικές καταπονήσεις. Το υάλωμα χρησιμεύει επίσης για να χρωματίσει και να διακοσμήσει ένα αντικείμενο.



Σχήμα 1. Αναλογία συστατικών (χαλαζία-καολίνη-αστρίου) για την παραγωγή κεραμικών υλικών για διαφορετικές εφαρμογές²

Τα συστατικά του υαλώματος περιλαμβάνουν, αφενός, υαλοποιητές (σχηματιστές δικτύου), όπως το διοξείδιο του πυριτίου SiO_2 (με τη μορφή σκόνης χαλαζία), και, αφετέρου, ρευστοποιητές (fluxes), όπως οξείδια αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, κυρίως οξείδια νατρίου και ασβεστίου, και οξείδια μολύβδου, τα οποία προστίθενται στο υάλωμα για να μειώσουν το σημείο τήξεως του SiO_2 . Τέλος, η χρώση του υαλώματος επιτυγχάνεται με την παρουσία ή προσθήκη μετάλλων, όπως οξειδίων χρωμίου (Cr), χαλκού(Cu), μαγγανίου (Mn), κοβαλτίου (Co). Η θερμοκρασία πύρωσης του υαλώματος εξαρτάται από τη σύνθεσή του και κυμαίνεται από 900 έως 1300 °C.

Κατά την επαφή κεραμικών σκευών με τρόφιμα, τοξικά μέταλλα προερχόμενα από το υάλωμα, όπως μόλυβδος, κάδμιο, χρώμιο, κοβάλτιο, δύνανται να μεταφερθούν στα τρόφιμα, σε ποσότητες που εξαρτώνται από την ποιότητα και τη θερμοκρασία πύρωσης του υαλώματος, το είδος του τροφίμου και τις συνθήκες επαφής του με το κεραμικό αντικείμενο^{3,4,5,6,7,8}. Η απελευθέρωση μετάλλων από κεραμικά υλικά σε όξινα υδατικά διαλύματα ($\text{pH} < 5$) γίνεται μέσω ανταλλαγής μεταλλοϊόντων - κατιόντων υδρογόνου που λαμβάνει χώρα στην διεπιφάνεια υαλώματος/διαλύματος. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ή/και σε υψηλό pH (>9), ο επικρατέστερος μηχανισμός απελευθέρωσης των μετάλλων είναι μέσω υδρόλυσης και διαλυτοποίησης της υαλώδους επίστρωσης⁹.

A.3. Νομοθετικό πλαίσιο - Σκοπός της μελέτης

Η ελληνική νομοθεσία (άρθρο 25 του Κώδικα Τροφίμων και Ποτών), σε εναρμόνιση με την Οδηγία 84/500/ΕΟΚ, θέτει όρια για τη μετανάστευση του μολύβδου (Pb) και του καδμίου (Cd) από κεραμικά αντικείμενα που προορίζονται να έλθουν σε επαφή με τρόφιμα και, ταυτόχρονα, καθορίζει τις συνθήκες της δοκιμής στην οποία υποβάλλονται τα κεραμικά αντικείμενα για τον έλεγχο της συμμόρφωσής τους με τα όρια αυτά (Πίνακας 1). Η προβλεπόμενη δοκιμή διενεργείται σε θερμοκρασία 22 °C και επί 24 h, μετά από πλήρωση των αντικειμένων με διάλυμα οξικού οξέος 4 % v/v (ή βύθιση των μη πληρούμενων αντικειμένων στο διάλυμα αυτό). Με βάση τα στοιχεία μελέτης που πραγματοποιήθηκε από το Ευρωπαϊκό Εργαστήριο Αναφοράς για τα

υλικά σε επαφή με τρόφιμα, φαίνεται ότι οι συνθήκες δοκιμής που προβλέπονται από τη νομοθεσία διασφαλίζουν την ασφαλή χρήση των κεραμικών αντικειμένων ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες για το μαγείρεμα τροφίμων με συμβατικές μεθόδους θέρμανσης¹⁰. Ωστόσο, δεν έχει τεκμηριωθεί ότι βάσει της δοκιμής προσομοίωσης διασφαλίζεται εξίσου η καταλληλότητά τους για χρήση σε φούρνους μικροκυμάτων.

Πίνακας 1. Όρια τιμών μετανάστευσης Pb και Cd από κεραμικά είδη σύμφωνα με εθνική νομοθεσία σε εναρμόνιση προς την Οδηγία 84/500/ΕΟΚ

Κατηγορία κεραμικών αντικειμένων	Pb	Cd
Κατηγορία 1: Πληρούμενα ή μη πληρούμενα αντικείμενα των οποίων τα βάθος των εσωτερικών τοιχωμάτων είναι κατώτερο ή ίσο προς 25 mm	0,8 mg/dm ²	0,07 mg/dm ²
Κατηγορία 2: Όλα τα υπόλοιπα πληρούμενα δοχεία	4,0 mg/L	0,3 mg/L
Κατηγορία 3: (i) Μαγειρικά σκεύη (ii) Συσκευασίες και δοχεία αποθήκευσης, περιεκτικότητας μεγαλύτερης των 3 λίτρων	1,5 mg/L	0,1 mg/L

Σημειώνεται ότι η Οδηγία 84/500/ΕΟΚ είναι υπό αναθεώρηση, μετά από συστάσεις που διατυπώθηκαν από την Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA) για τη μείωση των επιπέδων έκθεσης των καταναλωτών σε Pb από πηγές που σχετίζονται με τα τρόφιμα, καθώς και τη μείωση από την EFSA της τιμής ανεκτής εβδομαδιαίας πρόσληψης (TWI) για το Cd σε 2,5 mg/kg bw σε γνωμοδότηση που δημοσιεύτηκε το 2009^{11,12,13,14}. Το σχέδιο του νέου Κανονισμού, που θα αντικαταστήσει την ισχύουσα Οδηγία, προβλέπει δραστική μείωση των ορίων μετανάστευσης του Pb και του Cd από κεραμικά αντικείμενα που προορίζονται να έλθουν σε επαφή με τρόφιμα, κατά 400 και 60 φορές, αντιστοίχως. Ο νέος αυτός Κανονισμός θα εισάγει όρια και για άλλα τοξικά μέταλλα, όπως αργίλιο (Al), βάριο (Ba), κοβάλτιο (Co), χρώμιο (Cr), νικέλιο (Ni).

Λαμβάνοντας υπόψη τις δυσμενείς επιπτώσεις για την υγεία των καταναλωτών από την ενδεχόμενη έκθεση σε βαρέα μέταλλα που μεταναστεύουν από κεραμικά αντικείμενα, αλλά και τις επικείμενες αλλαγές στη σχετική νομοθεσία, κρίνεται σημαντικό να επιβεβαιωθεί εάν οι εργαστηριακές δοκιμές που διενεργούνται για τον έλεγχο της ασφάλειας των εν λόγω αντικειμένων καλύπτουν όλες τις προβλέψιμες συνθήκες χρήσης τους. Σε αυτό το πλαίσιο, σκοπός της παρούσας μελέτης είναι να συγκριθεί η μετανάστευση βαρέων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων του Pb και του Cd, καθώς και άλλων στοιχείων, από πληρούμενα κεραμικά σκεύη που υποβάλλονται σε θέρμανση σε συμβατικό φούρνο στις συνθήκες που υπαγορεύει η νομοθεσία (22°C/24h) και σε φούρνο μικροκυμάτων σε συνθήκες αντιπροσωπευτικές της συνήθους χρήσης τους από τους καταναλωτές.

Η μελέτη εντάσσεται με κωδικό έργου 20Ε.2.15 στον στρατηγικό στόχο 2, Άξονας 2 «Προστασία δημόσιας υγείας και περιβάλλοντος» του επιχειρησιακού σχεδιασμού της ΑΑΔΕ για το 2020.

B. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ – ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ - ΔΕΙΓΜΑΤΑ

B.1. Αντιδραστήρια

- Διάλυμα οξικού οξέος $\geq 99,8\%$ (CH_3OOH) CAS No: 64-19-7, της εταιρίας Sigma-Aldrich.
- Αφαλατωμένο νερό αγωγιμότητας $>10\ \mu\text{S}$.
- Πολυστοιχειακό διάλυμα ICP multi-element standard solution IV Certipur, Merck ονομαστικής συγκέντρωσης 1000mg/l: Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn.

B.2. Εξοπλισμός

- Συσσκευή μικροκυμάτων, ETHOS 1600.
- Φασματοφωτόμετρο εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, ICP-OES Leeman prodigy.
- Εργαστηριακός φούρνος.

B.3. Δείγματα

Εξετάστηκαν 18 δείγματα πληρούμενων κεραμικών σκευών, χωρητικότητας από 180 έως 830 mL διαφόρων κατασκευαστών, εκ των οποίων τα 14 είναι επιτραπέζια είδη σερβιρίσματος και τα 4 είναι μαγειρικά σκεύη. Στον πίνακα 2 αναφέρονται αναλυτικά τα στοιχεία των δειγμάτων καθώς και ο χρόνος θέρμανσης στον φούρνο μικροκυμάτων.

Πίνακας 2. Αναλυτική περιγραφή και χρόνος θέρμανσης δειγμάτων σε φούρνο μικροκυμάτων (500 W)

Κωδικός δείγματος	Περιγραφή	Χρώμα εσωτερικής επιφάνειας	Χωρητικότητα (mL)	Χρόνοςθέρμανσης (sec)
1_A18	μπωλ μαύρο	μαύρο	180	115
2_B22	ταψάκι στρογγυλό	καφέ	225	144
3_G27	κούπα γαλάζια /λευκή	λευκό	270	173
4_M27	κούπα μπλε /λευκή	λευκό	270	173
5_G28	κούπα γκρι / πορτοκαλί	πορτοκαλί	280	180
6_K30	κούπα κόκκινη	κόκκινο	300	192
7_M34	κούπα μπλε /λευκή	λευκό	340	218
8_G34	κούπα γαλάζια /λευκή	λευκό	340	218
9_B34	κούπα μαύρη	κόκκινο	345	221
10_M34	κούπα μπλε /λευκή	λευκό	345	221
11_L35	κούπα λευκή	λευκό	355	227

12_P44	πιάτο 20 cm	λευκό	440	280
13_G54	σκεύος για γιουβέτσι πήλινο 13 cm	καφέ	540	340
14_G57	σκεύος για γιουβέτσι πήλινο 15 cm	καφέ	570	358
15_L65	μπωλ σούπας	λευκό	650	404
16_O69	σκεύος για μαγείρεμα οβάλ	καφέ	690	427
17_L78	μπολ πρωινού γκρι / πορτοκαλί	πορτοκαλί	780	478
18_L83	μπολ πρωινού 16 cm	πορτοκαλί	830	505

Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για τον σχεδιασμό των πειραμάτων έγινε η υπόθεση ότι ο καταναλωτής θερμαίνει στο σκεύος το τρόφιμο μέχρι βρασμού και το καταναλώνει μέσα στην επόμενη ώρα. Ως προσομοιωτής τροφίμου χρησιμοποιήθηκε το διάλυμα οξικού οξέος 4 % v/v, όπως προβλέπεται στον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών (Κ.Τ.Π.), άρθρο 25, σε εφαρμογή της Οδηγίας 84/500/ΕΟΚ για τα κεραμικά αντικείμενα που προορίζονται να έλθουν σε επαφή με τα τρόφιμα.

Γ.1. Επιλογή συνθηκών φούρνου μικροκυμάτων

Η ονομαστική ισχύς των μικροκυμάτων επιλέχθηκε να είναι τα 500 W, καθώς χρησιμοποιείται στις περισσότερες οικιακές εφαρμογές.

Για την επιλογή του χρόνου εφαρμογής έγιναν οι παρακάτω δοκιμές με ποτήρια ζέσεως, τα οποία ελέγχθηκε ότι δεν παρουσιάζουν αύξηση της θερμοκρασίας τους όταν είναι κενά.

Πίνακας 3. Επιλογή ρύθμισης χρόνου(sec) σε φούρνο μικροκυμάτων (500 W) για τη θέρμανση μέχρι βρασμού διαλυμάτων οξικού οξέος 4% v/v διαφορετικών όγκων

V (mL)	Θερμοκρασία προσομοιωτή (°C)				
	120 sec	240 sec	360 sec	420 sec	480 sec
200	81,3	ΒΡΑΣΜΟΣ			
350	65,4	95,4	ΒΡΑΣΜΟΣ		
500	51	76,9	ΒΡΑΣΜΟΣ		
650	45,5	66,3	97,6	ΒΡΑΣΜΟΣ	
800		59,3	83,6	ΒΡΑΣΜΟΣ	
950		54,3	77,2	91,1	ΒΡΑΣΜΟΣ

Γ.2. Χειρισμός δειγμάτων– Συνθήκες συγκριτικών δοκιμών

Δύο υποδείγματα, από κάθε δείγμα, μετά από την πλήρωσή τους με διάλυμα οξικού οξέος 4 % v/v, τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό φούρνο στους 22° C για διάστημα 24 h, και δύο άλλα υποδείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο μικροκυμάτων μέχρι βρασμού του προσομοιωτή. Ο χρόνος θέρμανσης των δειγμάτων στο φούρνο μικροκυμάτων ήταν ανάλογος με τη χωρητικότητά τους (Πίνακας 2). Τα δείγματα, στη συνέχεια, παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου για 1 h, πριν τα διαλύματα του προσομοιωτή μεταγγισθούν σε υάλινα δοχεία προς μέτρηση.

Γ.3. Προσδιορισμός μετανάστευσης μετάλλων στα διαλύματα δοκιμής

Για τη συγκριτική μελέτη της μετανάστευσης μετάλλων από τα εξετασθέντα δείγματα, αναλύθηκαν τα διαλύματα των προσομοιωτών για τον προσδιορισμό με την τεχνική της φασματομετρίας οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES), αφενός, των επιπέδων του καδμίου (Cd) και του μολύβδου (Pb), μέταλλα που εμπίπτουν στην εθνική και ενωσιακή νομοθεσία για τα κεραμικά υλικά που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα, και, αφετέρου, των ακόλουθων μετάλλων που επιλέχθηκαν διότι χρησιμοποιούνται συχνά στην παρασκευή του υαλώματος: Αργίλιο (Al), βόριο (B), βάριο (Ba), βισμούθιο (Bi), ασβέστιο (Ca), κοβάλτιο (Co), χρώμιο (Cr), χαλκός (Cu), κάλιο (K), λίθιο (Li), μαγνήσιο (Mg), μαγγάνιο (Mn), νάτριο (Na), νικέλιο (Ni), στρόντιο (Sr) και ψευδάργυρος (Zn).

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται, για κάθε μέταλλο, το μήκος κύματος που επιλέχθηκε για τη μέτρηση της εκπομπής και το αντίστοιχο όριο ανίχνευσης της μεθόδου (LOD).

Πίνακας 4. Μήκος κύματος εκπομπής και LOD της μεθόδου ICP-OES

Στοιχείο	λ (nm)	LOD (μg/L)	Στοιχείο	λ (nm)	LOD (μg/L)
Al	396,152	20	K	766,491	20
B	249,677	10	Li	670,784	20
Ba	455,403	5	Mg	279,553	10
Bi	223,061	10	Mn	257,61	10
Ca	317,933	20	Na	589,592	20
Cd	214,441	5	Ni	231,604	10
Co	228,615	10	Pb	220,353	20
Cr	267,716	10	Sr	407,771	10
Cu	324,754	10	Zn	213,856	10

Δ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Δ.1. Στατιστική επεξεργασία

Για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων των μετρήσεων των συγκριτικών δοκιμών, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη, αφενός, η διακύμανση των μετρήσεων που οφείλεται στην

εφαρμοζόμενη αναλυτική μεθοδολογία, και αφετέρου, η διακύμανση που οφείλεται στην ανομοιογένεια των δειγμάτων.

Από τα αποτελέσματα των διεργαστηριακών δοκιμών στις οποίες έχει συμμετάσχει το εργαστήριο την περίοδο 2017-2020 για τον προσδιορισμό της μετανάστευσης Pb, Cd, Co, Al από δοκίμια κεραμικών καθώς και της συγκέντρωσης μετάλλων, όπως Pb, Cd, Al, Co, Cu Mn, Zn σε όξινα διαλύματα προσομοιωτών σε επίπεδα από 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ έως 8 mg/kg περίπου (διοργανωτές: SCHEMA και EuRL-FCM), προκύπτει ότι η εκατοστιαία σχετική τυπική απόκλιση των μετρήσεων στους προσομοιωτές είναι $\leq 15\%$ και των μετρήσεων της μετανάστευσης από δοκίμια κεραμικών είναι $\leq 30\%$. Παράλληλα, έχει διαπιστωθεί ότι μεταξύ μεμονωμένων τεμαχίων της ίδιας παρτίδας κεραμικών αντικειμένων, τα επίπεδα μετανάστευσης των μετάλλων διαφοροποιούνται σε μεγάλο βαθμό, φαινόμενο που αποδίδεται στην ίδια την παραγωγική διαδικασία των κεραμικών, λόγω για παράδειγμα της ανομοιογένειας των πρώτων υλών ή της διακύμανσης της θερμοκρασίας εντός του κλιβάνου¹⁵. Σύμφωνα, άλλωστε, με την Οδηγία 84/500/ΕΟΚ θεωρείται αποδεκτή η απόκλιση από τα υφιστάμενα όρια μετανάστευσης έως 50 % μεμονωμένων δειγμάτων κεραμικών. Για τους σκοπούς της παρούσας μελέτης, θεωρούμε ότι η διαφορά των μέσων όρων των τιμών μετανάστευσης, σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων, μεταξύ των δοκιμών σε εργαστηριακό φούρνο και σε φούρνο μικροκυμάτων, είναι σημαντική όταν υπερβαίνει το 50 %.

Δ.2. Αποτελέσματα συγκριτικών δοκιμών

Στους Πίνακες 5-7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μετανάστευσης 18 συνολικά μετάλλων σε διάλυμα οξικού οξέος 4 % v/v εκφρασμένα σε μικρογραμμάρια ανά λίτρο διαλύματος δοκιμής ($\mu\text{g}/\text{L}$). Τα υποδείγματα, τα οποία μετά τον κωδικό δείγματος φέρουν την κατάληξη _TH, έχουν υποβληθεί σε δοκιμή σε εργαστηριακό φούρνο, ενώ αυτά με την κατάληξη _MW έχουν υποβληθεί σε δοκιμή σε φούρνο μικροκυμάτων, όπως περιγράφεται παραπάνω (§ Γ.2.).

Πίνακας 5. Σύγκριση μεταξύ των επιπέδων (μg/L) μετανάστευσης Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd και Co από δείγματα κεραμικών σε διάλυμα οξικού οξέος 4 % v/v κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων (MW) και σε συμβατικό εργαστηριακό φούρνο (TH). Κάθε αποτέλεσμα είναι ο μέσος όρος δύο δοκιμών (n=2).

Κωδικός δείγματος	Μετανάστευση (μg/L)						
	Al	B	Ba	Bi	Ca	Cd	Co
1_A18_MW	125	14	64	<LOD	235	<LOD	<LOD
1_A18_TH	138	21	60	<LOD	256	<LOD	<LOD
2_B22_MW	31	27	<LOD	<LOD	26	<LOD	<LOD
2_B22_TH	61	56	7	<LOD	43	<LOD	<LOD
3_G27_MW	<LOD	<LOD	6	<LOD	295	<LOD	<LOD
3_G27_TH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	224	<LOD	<LOD
4_M27_MW	111	185	86	<LOD	547	<LOD	<LOD
4_M27_TH	542	466	164	<LOD	2551	<LOD	<LOD
5_G28_MW	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
5_G28_TH	<LOD	<LOD	6	<LOD	20	<LOD	<LOD
6_K30_MW	24	<LOD	<LOD	<LOD	147	<LOD	<LOD
6_K30_TH	30	30	<LOD	<LOD	155	<LOD	<LOD
7_M34_MW	31	13	52	<LOD	56	<LOD	96
7_M34_TH	65	36	69	<LOD	78	<LOD	585
8_G34_MW	56	<LOD	<LOD	<LOD	300	<LOD	<LOD
8_G34_TH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	82	<LOD	<LOD
9_B34_MW	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	48	<LOD	<LOD
9_B34_TH	<LOD	<LOD	5	<LOD	70	<LOD	<LOD
10_M34_MW	<LOD	<LOD	5	<LOD	38	<LOD	<LOD
10_M34_TH	66	77	62	<LOD	354	<LOD	<LOD
11_L35_MW	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	47	<LOD	<LOD
11_L35_TH	71	73	<LOD	<LOD	190	<LOD	<LOD
12_P44_MW	<LOD	<LOD	15	<LOD	358	<LOD	<LOD
12_P44_TH	<LOD	<LOD	31	<LOD	343	<LOD	<LOD
13_G54_MW	90	<LOD	26	<LOD	185	<LOD	<LOD
13_G54_TH	46	<LOD	52	<LOD	377	6	<LOD
14_G57_MW	776	1043	345	11	6956	<LOD	<LOD
14_G57_TH	7597	3114	939	12	59899	<LOD	<LOD
15_L65_MW	<LOD	<LOD	96	<LOD	742	<LOD	<LOD
15_L65_TH	<LOD	<LOD	42	<LOD	495	<LOD	<LOD
16_O69_MW	<LOD	<LOD	7	<LOD	30	<LOD	<LOD
16_O69_TH	<LOD	17	6	<LOD	359	<LOD	<LOD
17_L78_MW	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	63	<LOD	<LOD
17_L78_TH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	12	<LOD	<LOD
18_L83_MW	71	60	14	<LOD	230	<LOD	<LOD
18_L83_TH	<LOD	37	6	<LOD	401	<LOD	<LOD

Πίνακας 6. Σύγκριση μεταξύ των επιπέδων (μg/L) μετανάστευσης Cr, Cu, K, Li, Mg, Mn, και Na από 18 δείγματα κεραμικών σε διάλυμα οξικού οξέος 4 % v/v κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων (MW) και σε συμβατικό εργαστηριακό φούρνο (TH). Κάθε αποτέλεσμα είναι ο μέσος όρος δύο δοκιμών (n=2).

Κωδικός δείγματος	Μετανάστευση (μg/L)						
	Cr	Cu	K	Li	Mg	Mn	Na
1_A18_MW	10	<LOD	88	<LOD	29	13	<LOD
1_A18_TH	10	<LOD	84	<LOD	32	14	<LOD
2_B22_MW	<LOD	<LOD	36	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2_B22_TH	<LOD	<LOD	33	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
3_G27_MW	<LOD	<LOD	29	<LOD	15	<LOD	53
3_G27_TH	<LOD	<LOD	43	<LOD	14	<LOD	103
4_M27_MW	<LOD	<LOD	247	<LOD	67	<LOD	165
4_M27_TH	<LOD	<LOD	366	<LOD	469	<LOD	281
5_G28_MW	<LOD	<LOD	24	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
5_G28_TH	<LOD	<LOD	20	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
6_K30_MW	<LOD	<LOD	34	<LOD	20	<LOD	50
6_K30_TH	<LOD	<LOD	47	<LOD	23	<LOD	120
7_M34_MW	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
7_M34_TH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
8_G34_MW	<LOD	<LOD	29	<LOD	52	<LOD	53
8_G34_TH	<LOD	<LOD	44	<LOD	15	<LOD	107
9_B34_MW	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	28
9_B34_TH	<LOD	<LOD	43	<LOD	11	<LOD	107
10_M34_MW	<LOD	<LOD	24	<LOD	<LOD	<LOD	55
10_M34_TH	<LOD	<LOD	56	<LOD	25	<LOD	<LOD
11_L35_MW	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	54
11_L35_TH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	62	<LOD	<LOD
12_P44_MW	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	73
12_P44_TH	<LOD	<LOD	81	<LOD	<LOD	<LOD	146
13_G54_MW	<LOD	28	95	<LOD	33	78	132
13_G54_TH	<LOD	<LOD	332	<LOD	54	188	227
14_G57_MW	<LOD	14	1068	33	4959	18	916
14_G57_TH	<LOD	32	8801	156	20224	257	7104
15_L65_MW	<LOD	<LOD	38	<LOD	22	<LOD	82
15_L65_TH	<LOD	<LOD	54	<LOD	18	<LOD	118
16_O69_MW	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
16_O69_TH	<LOD	<LOD	62	<LOD	53	<LOD	128
17_L78_MW	<LOD	<LOD	46	<LOD	<LOD	<LOD	21
17_L78_TH	<LOD	<LOD	61	<LOD	<LOD	<LOD	53
18_L83_MW	<LOD	25	201	<LOD	21	<LOD	195
18_L83_TH	<LOD	20	433	<LOD	27	<LOD	435

Πίνακας 7. Σύγκριση μεταξύ των επιπέδων (μg/L) μετανάστευσης Ni, Pb, Sr και Zn, από 18 δείγματα κεραμικών σε διάλυμα οξικού οξέος 4 % v/v κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων (MW) και σε συμβατικό εργαστηριακό φούρνο (TH). Κάθε αποτέλεσμα είναι ο μέσος όρος δύο δοκιμών (n=2).

Κωδικός δείγματος	Μετανάστευση (μg/L)			
	Ni	Pb	Sr	Zn
1_A18_MW	<LOD	<LOD	<LOD	53
1_A18_TH	<LOD	<LOD	<LOD	47
2_B22_MW	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2_B22_TH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
3_G27_MW	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
3_G27_TH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
4_M27_MW	<LOD	910	<LOD	<LOD
4_M27_TH	<LOD	1820	<LOD	<LOD
5_G28_MW	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
5_G28_TH	<LOD	<LOD	<LOD	14
6_K30_MW	<LOD	<LOD	<LOD	13
6_K30_TH	<LOD	<LOD	<LOD	13
7_M34_MW	<LOD	<LOD	14	154
7_M34_TH	<LOD	<LOD	20	856
8_G34_MW	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
8_G34_TH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
9_B34_MW	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
9_B34_TH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
10_M34_MW	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
10_M34_TH	<LOD	<LOD	<LOD	125
11_L35_MW	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
11_L35_TH	<LOD	<LOD	<LOD	131
12_P44_MW	<LOD	<LOD	<LOD	24
12_P44_TH	<LOD	<LOD	<LOD	55
13_G54_MW	<LOD	<LOD	<LOD	40
13_G54_TH	<LOD	24	<LOD	68
14_G57_MW	<LOD	<LOD	23	236
14_G57_TH	14	25	112	635
15_L65_MW	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
15_L65_TH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
16_O69_MW	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
16_O69_TH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
17_L78_MW	<LOD	<LOD	<LOD	28
17_L78_TH	<LOD	<LOD	<LOD	23
18_L83_MW	<LOD	71	59	132
18_L83_TH	<LOD	<LOD	24	110

Τα επίπεδα μετανάστευσης των Cd, Cr, Cu, Ni, καθώς και του Bi, που χρησιμοποιείται συχνά ως υποκατάστατο του Pb, στα 18 συνολικά δείγματα κεραμικών σκευών που εξετάστηκαν, ήταν χαμηλότερα ή κοντά στο LOD της μεθόδου.

Αμελητέα ήταν και τα επίπεδα μετανάστευσης των Li και Sr στα εξετασθέντα δείγματα, με εξαίρεση ένα δείγμα (πήλινο μαγειρικό σκεύος με κωδικό 14_G57) με μετανάστευση σε συμβατικό φούρνο ίση με 156 μg/L και 112 μg/L, για Li και Sr, πενταπλάσια από ότι σε φούρνο μικροκυμάτων, όπου οι τιμές ήταν 33 και 22 μg/L, αντιστοίχως.

Υψηλή μετανάστευση Pb, ίση με 1,8 mg/L, με νομοθετικό όριο για τα πληρούμενα δοχεία 4,0 mg/L, βρέθηκε σε ένα δείγμα (κούπα με κωδικό 4_M27) κατά τη συμβατική δοκιμή στους 22°C επί 24 h, ενώ η μετανάστευση κατά τη δοκιμή στο φούρνο μικροκυμάτων ήταν μικρότερη κατά το ήμισυ. Σημειώνεται ότι η μετανάστευση των 1,8 mg/L υπερβαίνει κατά 36 φορές το όριο των 50 μg/L που προβλέπεται για τον Pb στο σχέδιο του νέου Κανονισμού για τα κεραμικά. Η μετανάστευση του Pb στα υπόλοιπα δείγματα ήταν σε χαμηλά επίπεδα.

Υψηλή μετανάστευση σε ένα μόνο δείγμα παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του Co. Στο δείγμα αυτό, κούπα χρώματος μπλε (7_M34), η μετανάστευση του Co σε συμβατικό φούρνο βρέθηκε κατά 6 φορές περίπου μεγαλύτερη από την αντίστοιχη σε φούρνο μικροκυμάτων, και μάλιστα ανέρχεται σε 585 μg/L ενώ το υπό συζήτηση όριο μετανάστευσης¹⁰ για το Co είναι 84 μg/L.

Η μετανάστευση του Mn ήταν υψηλότερη από το LOD της μεθόδου σε δύο δείγματα. Στα δείγματα αυτά η μετανάστευση σε συμβατικό φούρνο ήταν ίση με 188 μg/L και 257 μg/L ενώ στο φούρνο μικροκυμάτων ήταν πολύ χαμηλότερη, 78 μg/L και 18 μg/L, αντιστοίχως.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών για τα μέταλλα Al, Ba, B, Ca, Na, K, Mg και Zn, για τα οποία ικανός αριθμός δειγμάτων έδωσε μετρήσιμες τιμές μετανάστευσης, απεικονίζονται διαγραμματικά στα Σχήματα 2A και 3A. Στα Σχήματα 2B και 3B παρουσιάζονται, μόνο για τα δείγματα με τιμές μετανάστευσης >LOD, τα αντίστοιχα διαγράμματα της εκατοστιαίας (%) σχετικής διαφοράς της μετανάστευσης μεταξύ των δοκιμών σε συμβατικό φούρνο (TH) και σε φούρνο μικροκυμάτων (MW) προς τον μέσο όρο των τιμών μετανάστευσης.

Το Ca, το οποίο είναι από τα κύρια συστατικά του υαλώματος, παρουσιάζει σε όλα σχεδόν τα δείγματα μετρήσιμες τιμές μετανάστευσης που φτάνουν έως και τα 60 mg/L περίπου. Σε 7 δείγματα η μετανάστευση σε συμβατικό φούρνο ήταν σημαντικά υψηλότερη από ότι σε φούρνο μικροκυμάτων ενώ σε 2 δείγματα παρατηρήθηκε το αντίστροφο. Για τα δείγματα 4_M27 και 14_G57 με τις υψηλότερες τιμές μετανάστευσης Ca σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, η μετανάστευση σε συμβατικό φούρνο ήταν κατά 5 και 9 φορές μεγαλύτερη, αντιστοίχως, αυτής που αντιστοιχεί σε φούρνο μικροκυμάτων. Η μέση εκατοστιαία (%) σχετική διαφορά μεταξύ της μετανάστευσης σε συμβατικό εργαστηριακό φούρνο (TH) και σε φούρνο μικροκυμάτων (MW) ήταν + 41 % (με τυπικό σφάλμα ± 41 %), δηλαδή το κάτω όριο εμπιστοσύνης της μέσης διαφοράς ταυτίζεται με το μηδέν.

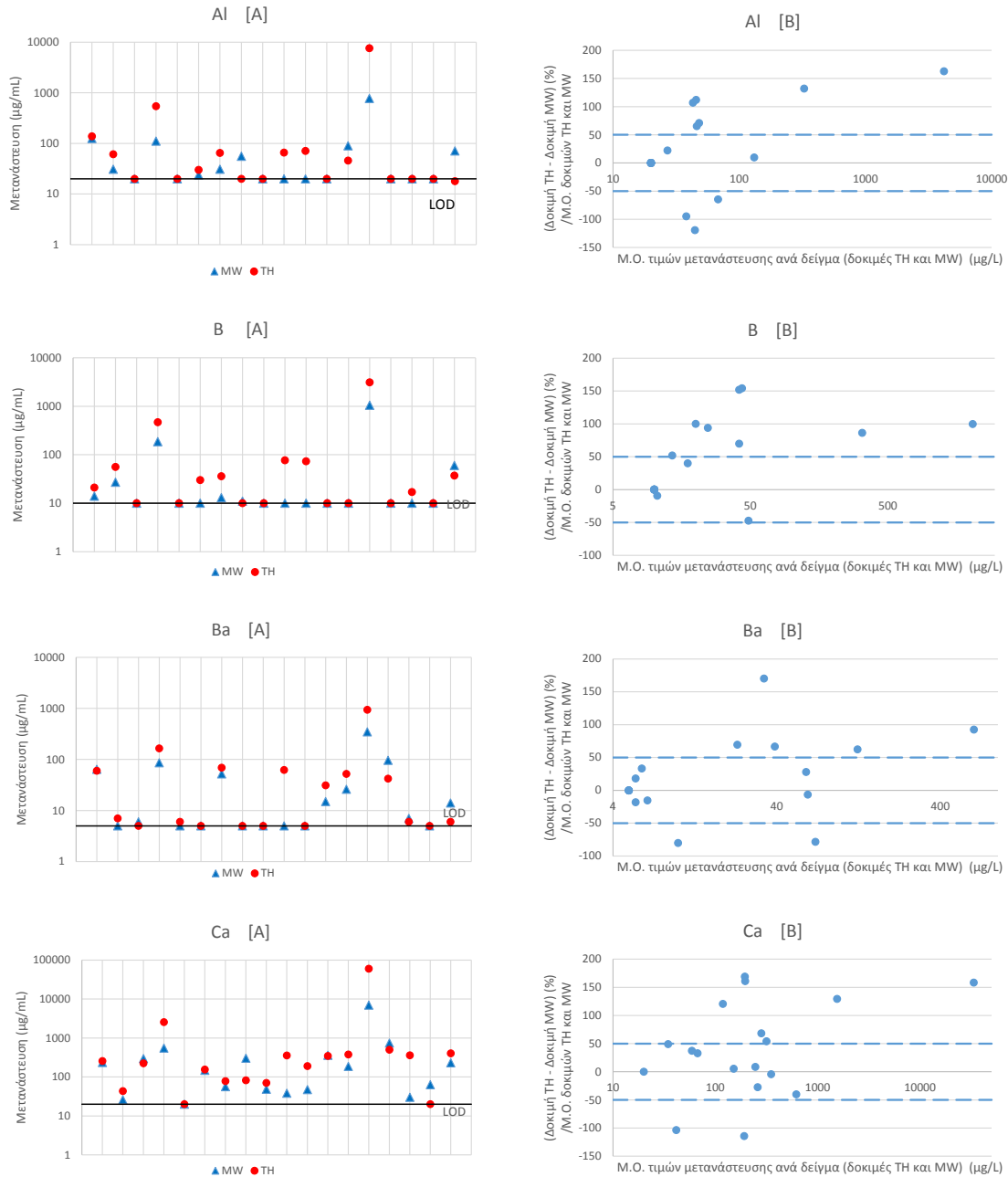
Οι τιμές μετανάστευσης του Al και του Ba ήταν υψηλότερες από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου σε 11 και σε 13 από τα 18 συνολικά δείγματα, αντιστοίχως. Και πάλι, στα δείγματα με κωδικούς 4_M27 και 14_G57, η μετανάστευση σε συμβατικό φούρνο ήταν πολλαπλάσια αυτής που αντιστοιχεί σε φούρνο μικροκυμάτων, έως 10 φορές για το Al και έως 3 φορές περίπου για το Ba. Στα υπόλοιπα δείγματα οι διαφορές μεταξύ των τιμών μετανάστευσης Al και Ba σε φούρνο μικροκυμάτων και σε συμβατικό φούρνο είχαν στην ίδια περίπτωση αναλογία θετικό και αρνητικό πρόσημο, όταν δεν ήταν αμελητέες. Η μέση εκατοστιαία (%) σχετική διαφορά των δοκιμών ήταν + 36 % (με τυπικό σφάλμα ± 44 %) για το Al, και + 26 % (με τυπικό σφάλμα ± 32 %) για το Ba.

Για το στοιχείο B παρατηρείται σαφέστερα υψηλότερο δυναμικό μετανάστευσης σε συμβατικό φούρνο από ό,τι σε φούρνο μικροκυμάτων. Η μετανάστευση που παρατηρήθηκε σε συμβατικό φούρνο για τα 8 από τα 10 δείγματα με επίπεδα μετανάστευσης >LOD ήταν σημαντικά υψηλότερη από ότι σε φούρνο μικροκυμάτων, ενώ στα υπόλοιπα δείγματα οι τιμές μεταξύ των δοκιμών ήταν συγκρίσιμες. Η υψηλότερη συγκέντρωση B στα εξετασθέντα δείγματα ήταν περίπου 3 mg/L (δείγμα με κωδικό 14_G57). Η μέση εκατοστιαία (%) σχετική διαφορά μεταξύ της μετανάστευσης σε συμβατικό εργαστηριακό φούρνο (TH) και σε φούρνο μικροκυμάτων (MW) ήταν + 80 % (με τυπικό σφάλμα ± 27 %)

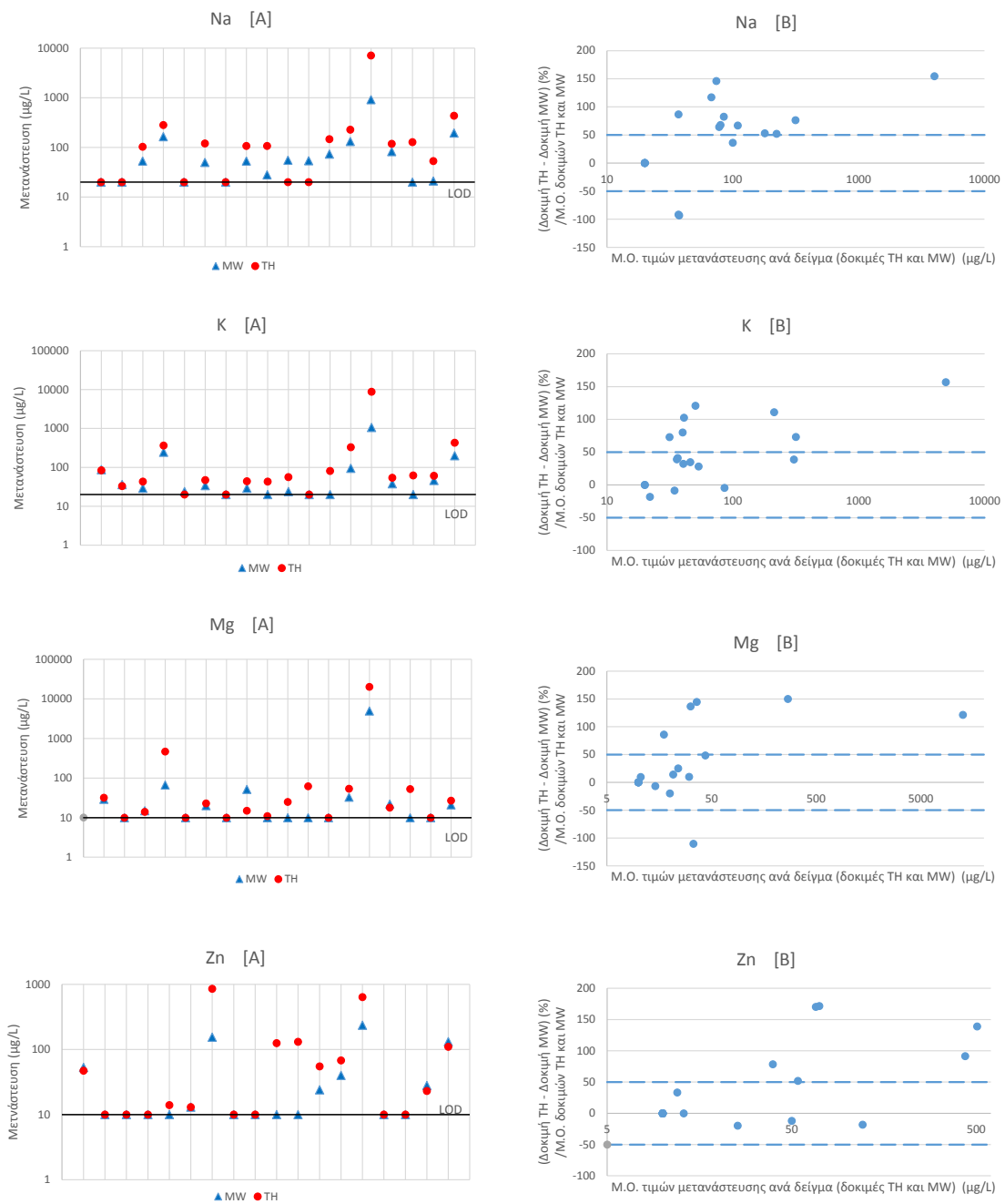
Και για τα αλκάλια Na και K, όπως και για τα μέταλλα Mg και Zn, η συμβατική δοκιμή θέρμανσης συνδέεται με υψηλότερες τιμές μετανάστευσης.

Τα επίπεδα Na και K ήταν μετρήσιμα σε τουλάχιστον 14 από τα 18 δείγματα προσομοιωτών, με υψηλότερα επίπεδα τα 9 mg/L περίπου. Η μετανάστευση Na σε συμβατικό φούρνο ήταν σημαντικά υψηλότερη από ό,τι σε φούρνο μικροκυμάτων για το 78 % των θετικών δειγμάτων. Σε 2 δείγματα από τα 14, με αμελητέα επίπεδα μετανάστευσης, η διαφορά είχε αντίστροφο πρόσημο. Η μετανάστευση του K σε συμβατικό φούρνο ήταν υψηλότερη από ό,τι σε φούρνο μικροκυμάτων σε όλα τα δείγματα σχεδόν, ενώ για το 47 % των δειγμάτων η διαφορά αυτή είναι σημαντική. Η μέση εκατοστιαία (%) σχετική διαφορά μεταξύ της μετανάστευσης σε συμβατικό εργαστηριακό φούρνο (TH) και σε φούρνο μικροκυμάτων (MW) για το Na και το K ήταν + 58 % (με τυπικό σφάλμα ± 34 %) και + 61 % (με τυπικό σφάλμα ± 22 %).

Η υψηλότερη τιμή μετανάστευσης Mg και Zn στα δείγματα ήταν 20 mg/L και 0,9 mg/L, αντιστοίχως. Ποσοστό ίσο με το 42 % των θετικών δειγμάτων για το Mg και 54 % για τον Zn, βρέθηκε να έχει σημαντικά υψηλότερη μετανάστευση σε συμβατικό φούρνο από ό,τι σε φούρνο μικροκυμάτων. Η μέση εκατοστιαία (%) σχετική διαφορά μεταξύ της μετανάστευσης σε συμβατικό φούρνο (TH) και σε φούρνο μικροκυμάτων (MW) ήταν + 50 % (με τυπικό σφάλμα ± 38 %) για το Mg και + 62 % (με τυπικό σφάλμα ± 35 %) για τον Zn. Για τα υπόλοιπα δείγματα οι διαφορές μεταξύ των δοκιμών δεν ήταν σημαντικές. Εξαιρέση αποτελεί ένα δείγμα στην περίπτωση του Mg αλλά η μετανάστευση ήταν χαμηλή (< 60 $\mu\text{g/mL}$).



Σχήμα 2 [A] Διαγραμματική απεικόνιση των επιπέδων (μg/L) μετανάστευσης των Al, B, Ba και Ca, από 18 δείγματα κεραμικών σε διάλυμα οξικού οξέος 4 % v/v κατά τη δοκιμή σε συμβατικό εργαστηριακό φούρνο (TH) και σε φούρνο μικροκυμάτων (MW). [B] Διάγραμμα της εκατοστιαίας (%) σχετικής διαφοράς της μετανάστευσης μεταξύ των δοκιμών σε συμβατικό φούρνο (TH) και σε φούρνο μικροκυμάτων (MW) προς τον μέσο όρο των τιμών μετανάστευσης ανά δείγμα. Κάθε αποτέλεσμα είναι ο μέσος όρος δύο δοκιμών (n=2).



Σχήμα 3 Διαγραμματική απεικόνιση των επιπέδων (µg/L) μετανάστευσης των Na, K, Mg και Zn, από 18 δείγματα κεραμικών σε διάλυμα οξικού οξέος 4 % v/v κατά τη δοκιμή σε συμβατικό εργαστηριακό φούρνο (TH) και σε φούρνο μικροκυμάτων (MW). [B] Διάγραμμα της εκατοστιαίας (%) σχετικής διαφοράς της μετανάστευσης μεταξύ των δοκιμών σε συμβατικό φούρνο (TH) και σε φούρνο μικροκυμάτων (MW) προς τον μέσο όρο των τιμών μετανάστευσης ανά δείγμα. Κάθε αποτέλεσμα είναι ο μέσος όρος δύο δοκιμών (n=2).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συγκρίθηκαν τα επίπεδα μετανάστευσης 18 μετάλλων από 18, συνολικά, πληρούμενα δείγματα κεραμικών που υποβλήθηκαν σε δοκιμές, αφενός, σε φούρνο μικροκυμάτων (MW) μέχρι βρασμού του προσομοιωτή (διάλυμα οξικού οξέος 4 % v/v) και, αφετέρου, σε συμβατικό εργαστηριακό φούρνο (TH) στους 22 °C επί 24 h.

Από τα αποτελέσματα των δοκιμών προκύπτει ότι η μετανάστευση των μετάλλων Na, K, Mg και Zn, καθώς και του B, ήταν σημαντικά υψηλότερη σε συμβατικό φούρνο από ό,τι σε φούρνο μικροκυμάτων για το 78% (Na), 47% (K), 42% (Mg), 54% (Zn) και 80% (B) των δειγμάτων, ενώ για στα υπόλοιπα δείγματα τα επίπεδα μετανάστευσης ήταν συγκρίσιμα, λαμβάνοντας υπόψη την αβεβαιότητα της μεθόδου αλλά και τη διακύμανση των τιμών λόγω ανομοιογένειας των δειγμάτων. Η ίδια τάση παρατηρείται σε μικρότερο βαθμό και για το Ca. Για τα μέταλλα Al και Ba, τα αποτελέσματα των δοκιμών είναι αμφίρροπα για τα χαμηλά επίπεδα μετανάστευσης, αλλά σε δύο δείγματα με υψηλά επίπεδα μετανάστευσης, η μετανάστευση σε συμβατικό φούρνο ήταν πολλαπλάσια, έως 10 φορές, αυτής που αντιστοιχεί σε φούρνο μικροκυμάτων.

Η σύγκριση της μετανάστευσης του Cd και των Bi, Cr, Cu, Ni δεν ήταν εφικτή, καθώς η συγκέντρωσή τους στα διαλύματα του προσομοιωτή ήταν χαμηλότερη ή κοντά στο LOD της μεθόδου. Το ίδιο ισχύει και για τον Pb, καθώς και για τα μέταλλα: Co, Li, Mn, Sr, με τη διαφορά ότι για κάθε ένα από τα μέταλλα αυτά, βρέθηκε τουλάχιστον ένα δείγμα με μετρήσιμη τιμή μετανάστευσης και, ταυτόχρονα, η μετανάστευση σε συμβατικό εργαστηριακό φούρνο (TH) ήταν σημαντικά υψηλότερη από τη μετανάστευση σε φούρνο μικροκυμάτων.

Με βάση τα ανωτέρω, τα επίπεδα μετανάστευσης μετάλλων από κεραμικά αντικείμενα, σε συνθήκες αντιπροσωπευτικές της χρήσης τους σε φούρνους μικροκυμάτων για τη θέρμανση τροφίμων προς κατανάλωση, είναι χαμηλότερα από τα επίπεδα της μετανάστευσης που παρατηρούνται κατά τη δοκιμή σε φούρνο στους 22 °C επί 24 h. Συνεπώς, επιβεβαιώνεται ότι η δοκιμή που προβλέπεται από τη νομοθεσία για τον έλεγχο συμμόρφωσης των κεραμικών αντικειμένων που προορίζονται να έλθουν σε επαφή με τρόφιμα με τα όρια μετανάστευσης, καλύπτει και τη χρήση τους σε φούρνο μικροκυμάτων. Επίσης, φαίνεται ότι η χρήση κεραμικών σε φούρνο μικροκυμάτων δεν συνδέεται με υψηλότερη έκθεση των καταναλωτών σε τοξικά μέταλλα, σε σύγκριση με άλλες οικιακές χρήσεις. Στην παρούσα μελέτη, δεν ελέγχθηκε η χρήση των φούρνων για το μαγείρεμα των φαγητών αλλά η πρακτική αυτή δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη.

Σε κανένα δείγμα δεν σημειώθηκε υπέρβαση των υφιστάμενων ορίων μετανάστευσης Pb και Cd. Ωστόσο, σε ένα δείγμα η μετανάστευση Pb, ήταν 36 φορές περίπου υψηλότερη από το όριο που προβλέπεται για τον Pb στον υπό διαμόρφωση νέο Κανονισμό για τα κεραμικά ΥΑΕΤ που είναι 50 μg/L και σε ένα άλλο δείγμα σημειώθηκε υπέρβαση ως προς το νέο όριο του Co.

Τέλος, σημειώνουμε ότι ορισμένα δείγματα, (όπως αυτά με κωδικούς 5_G28 και 9_B34) εμφανίζουν πολύ χαμηλά επίπεδα μετανάστευσης όσον αφορά τα 18 συνολικά μέταλλα που εξετάστηκαν, τόσο κατά την εφαρμογή της επίσημης μεθόδου όσο και κατά τη δοκιμή σε

φούρνο μικροκυμάτων. Αυτό δείχνει ότι η μετανάστευση μετάλλων από προϊόντα καλής ποιότητας, παρασκευασμένα σύμφωνα με τους κανόνες ορθής πρακτικής, είναι αμελητέα.

Z. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Shackelford J., Doremus R. H., *Ceramic and Glass Materials. Structure, Properties and Processing*, Springer 2008, ISBN 978-0-387-73361-6
2. L. J. Gauckler, D-Matl. Materialwissenschaft I, Keramik, ETH Zürich 2005. http://www.nonmet.mat.ethz.ch/education/courses/Materialwissenschaft_1/Downloads_HS_2007/manuscript_chap_1.pdf
3. Li Y., *Migration of metals from ceramic food contact materials. 1: Effects of pH, temperature, food simulant, contact duration and repeated-use*, Food Packaging and Shelf Life, 24, 2020
4. Li Y., *Migration of metals from ceramic food contact materials. 2: Migration kinetics under various conditions and the influence of conventional thermal heating and microwave heating on migration*, Food Packaging and Shelf Life, 24, 2020
5. Mania M., Szynal T., Rebeniak M., Postupolski J., *Exposure assessment to lead, cadmium, zinc and copper released from ceramic and glass wares intended to come into contact with food*, Oland Rocznik Hig, 69 (4), 2018;69(4)
6. Priyanka M., Suchismita D., *Leachable lead and cadmium in microwave-heated ceramic cups: possible health hazard to human*. Environ Sci Pollut Res, 25, 2018.
7. Demont M., Butakhrit K., Fekete V., Bolle F., Van Loco J., *Migration of 18 trace elements from ceramic food contact material: Influence of pigment, pH, nature of acid and temperature*, Food and Chemical Toxicology, 50, 2012
8. Bolle F., Fekete V., Demont M., Butakhrit K., Petit D., Brian W., Ferraille G., and Van Loco J., *Lead Migration from Ceramicware in Contact with Foodstuff: Effect of Glaze, Temperature, pH and Food Simulant*, Journal of Food Science and Engineering, 2, 2012.
9. Dong Z., Lu L. & Liu Z., *Migration Model of Toxic Metals from Ceramic Food Contact Materials into Acid Food*, Packaging Technology and Science, 28(6), 2015
10. Simoneau, C., Beldi, G., Jakubowska, N. and Peltzer, M., *Towards suitable tests for the migration of metals from ceramic and crystal tableware: Work in support of the revision of the Ceramic Directive 84/500/EEC*, EUR 28872 EN, 2017
11. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), *Scientific Opinion Cadmium in Food*, EFSA Journal, 980, 2009
12. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), *Scientific Opinion on Lead in Food*, EFSA Journal, 8(4), 2010
13. EFSA, *Cadmium dietary exposure in the European population*, EFSA Journal, 10(1), 2012
14. EFSA, *Lead dietary exposure in the European population*, EFSA Journal, 10(7), 2012
15. Bolle F., Parmentier K., Baeyens W., De Beer J., and Goeyens L., *Cadmium and lead concentrations in acid food simulants: The values of validation parameters are predominantly affected by interspecific differences of utensils*, Food Additives and Contaminants, 17 (9), 2000