

**ΕΛΕΓΧΟΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ ΣΕ ΕΠΑΦΗ ΜΕ ΤΡΟΦΙΜΑ ΣΤΗ ΚΥΠΡΟ
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥ ΚΑΙ
ΙΔΙΑΙΤΕΡΟΤΗΤΕΣ ΣΤΗΝ ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ**

**ΕΛΕΝΗ ΙΩΑΝΝΟΥ-ΚΑΚΟΥΡΗ, ΕΙΡΗΝΗ ΠΟΛΥΝΕΙΚΗ, ΕΥΓΕΝΙΑ ΒΑΤΥΛΙΩΤΟΥ,
ΑΝΤΙΓΟΝΗ ΑΧΙΑΛΛΕΩΣ, ΝΕΚΤΑΡΙΑ ΒΑΡΝΑΒΑ, ΜΑΡΙΛΛΙΖ ΑΧΙΑΛΛΕΩΣ**

**Γενικό Χημείο του Κράτους, Κίμωνος 44, 1451 Λευκωσία, Κύπρος
e-mail: ekakouri@sgl.moh.gov.cy**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ποικιλία υλικών και αντικειμένων που προορίζονται για επαφή με τρόφιμα (πλαστικά, κεραμικά, μεταλλικά, αντικολλητικά, όπως: μαγειρικά σκεύη, φλιτζάνια, πιάτα, κονσέρβες, σακούλια, μεμβράνες, θήλαστρα κ.α) επιτόπια και εισαγόμενα, ελέγχονται στην Κύπρο από το 1992. Ο έλεγχος πραγματοποιείται σύμφωνα με τις απαιτήσεις των σχετικών νομοθεσιών και προτύπων της Ε.Ε. Τα δείγματα λαμβάνονται στα πλαίσια του Εθνικού πολυετούς προγράμματος παρακολούθησης και ελέγχου, το οποίο επικεντρώνεται σε υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται συχνά και που ενδέχεται να απελευθερώνουν τοξικές ουσίες, που χρησιμοποιούνται από παιδιά και υλικά για τα οποία παρατηρήθηκαν παραβιάσεις της σχετικής νομοθεσίας ή και σχετικές ανακοινώσεις στο σύστημα ταχείας ενημέρωσης RASFF της Ε.Ε. Οι συνήθεις εξετάσεις των δειγμάτων περιλαμβάνουν έλεγχο της ταυτότητας του υλικού από το οποίο είναι κατασκευασμένα (με την τεχνική FTIR) και έλεγχο της ολικής και ειδικής μετανάστευσης, της ορθότητας της σήμανσης κ. α. Ο έλεγχος της ειδικής μετανάστευσης περιλαμβάνει: βαρέα μέταλλα (Pb, Cd) πρόσθετους πλαστικοποιητές (φθαλικούς εστέρες, DEHA κ.α.) και μονομερή (δισφαινόλη Α, BADGE, στυρένιο, τερεφθαλικό οξύ, μελαμίνη, φορμαλδεύδη κ.α.) τα οποία αναλύονται με διάφορες μεθόδους/τεχνικές (ICP, ICP-MS, AAS-GF, HPLC και GC-MS) και σε διάφορους προσομοιωτές. Οι παρατηρηθείσες κατά καιρούς παραβιάσεις περιλάμβαναν επιτόπια και εισαγόμενα κεραμικά όσον αφορά τη μετανάστευση Pb ή και Cd, πλαστικές μεμβράνες για μετανάστευση πλαστικοποιητή DEHA και λανθασμένη σήμανση όσον αφορά τον τύπο του τροφίμου για το οποίο προορίζονται, πλαστικά μαύρα κουζινικά σκεύη για πρωτοταγείς αρωματικές αμίνες, πλαστικά παρεμβίσματα για φθαλικούς εστέρες DIDP ή DEHP και παιδικά νερά σε πλαστικά μπουκάλια για DEHP, μπιμπερό για μειωμένη αντίσταση στο βρασμό, αντικολλητικά κ. α. σκεύη, εισαγόμενα κυρίως από τρίτες χώρες. Στη παρούσα εργασία πέραν των ευρημάτων του πιο πάνω ελέγχου, θα σχολιαστεί η αποτελεσματικότητα του, καθώς και οι ιδιαιτερότητες στη επικύρωση μεθόδων στο πεδίο αυτό των εξετάσεων. Το σχετικό εργαστήριο του ΓΧΚ, είναι διαπιστευμένο από το 2002 σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN ISO/IEC 17025:2005 για μερικές από τις προαναφερθείσες μεθόδους/ τεχνικές.

**CONTROL OF FOOD CONTACT MATERIALS IN CYPRUS
EFFECTIVENESS OF THE CONTROL AND
SPECIFICITIES FOR THE VALIDATION OF METHODS**

**ELENI IOANNOU – KAKOURI, IRINI POLINIKI, EVI VATILIOU, ANTIGONI
ACHILLEOS, NEKTARIA VARNAVA, MARILLIZ ACHILLEOS**

**State General Laboratory, 44 Kimonos Street, 1451 Nicosia, Cyprus.
e-mail: ekakouri@sgl.moh.gov.cy**

ABSTRACT

Several food contact materials, plastic, ceramic, metallic and non stick cookware, bottles, cups, plates, cans, jars, baby bottles, bags, membranes etc, locally produced and imported, have been monitored and controlled since 1992 in Cyprus. The control has been carried out according to the requirements of the relevant EU legislation and standards. The samples have been collected according to the relevant National Multiannual Control Plan, giving attention and priority to materials which are frequently used, may release toxic substances, are used for baby feeding and have been found non-compliant or notified by the EU RASFF system. The samples have been examined for identity of the material by FT-IR, overall and specific migration, correct labeling and corrosion resistance. Specific migration has been carried out for heavy metals Pb, Cd by ICP and ICP-MS techniques, for plasticizer additives (phthalates and DEHA) for monomers (Bisphenol A, BADGE, styrene, terephthalic acid, melamine, formaldehyde) using aqueous, acidic, alcoholic and fatty foodstuff simulants by HPLC and GC-MS and other techniques. Most of the examined samples were within the relevant EU requirements. Some non compliant samples have been found: ceramic samples for migration of lead and or cadmium, plastic membranes (cling films) for migration of the plasticizer DEHA and incorrect labeling concerning the types of food for which they were intended, black nylon kitchen utensils for primary aromatic amines, plastic gaskets of metallic lid for DIDP (di iso decyl phthalate) or DEHP, baby waters in plastic containers for DEHP, one baby feeding bottle for low resistance to boiling water, some non stick cookware, most of them imported from third countries. In this report, the findings, the effectiveness of the applied control plan and the specific requirements for validation of the used methods will be discussed. The relevant laboratory of SGL dealing with control of food contact materials is accredited for some of the above methods since 2002.

1. Εισαγωγή

Μια ποικιλία υλικών και αντικειμένων που προορίζονται για επαφή με τρόφιμα, πλαστικά, κεραμικά, μεταλλικά, αντικολλητικά, όπως: μαγειρικά σκεύη, φλιτζάνια, πιάτα, κονσέρβες, σακούλια, μεμβράνες, θήλαστρα κ. α. επιτόπια και εισαγόμενα, ελέγχονται από το Γενικό Χημείο του Κράτους (ΓΧΚ) της Κύπρου από το 1992. Αποτελέσματα αυτού του ελέγχου έχουν παρουσιασθεί ή δημοσιευθεί παλαιότερα ¹⁻⁴. Ο έλεγχος πραγματοποιείται σύμφωνα με τις απαιτήσεις των σχετικών νομοθεσιών και προτύπων της Ε.Ε. Τα δείγματα λαμβάνονται από τις Υγειονομικές Υπηρεσίες (ΥΥ) του Υπουργείου Υγείας, στα πλαίσια του σχετικού Εθνικού

πολυετούς προγράμματος παρακολούθησης και ελέγχου, το οποίο σχεδιάζεται από το ΓΧΚ σε συνεργασία με τις ΥΥ⁵.

Το πρόγραμμα είναι κατά το δυνατό προληπτικής φύσεως και τα δείγματα λαμβάνονται από κρίσιμα κυρίως σημεία ελέγχου (εισαγωγή, βιομηχανία, μεγάλες αποθήκες) και την αγορά. Η δειγματοληψία είναι συνδυασμός στοχευόμενης και τυχαίας δειγματοληψίας και επικεντρώνεται σε υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται συχνά και που ενδέχεται να απελευθερώνουν τοξικές ουσίες, που χρησιμοποιούνται από παιδιά και υλικά για τα οποία παρατηρήθηκαν παραβιάσεις της σχετικής νομοθεσίας ή και υπήρξαν σχετικές ανακοινώσεις στο σύστημα ταχείας ενημέρωσης RASFF της Ε.Ε .

Σημειώνεται ότι το ΓΧΚ έχει οριστεί από το νόμο ως το Επίσημο Εργαστήριο Ελέγχου Τροφίμων (Κανονισμός, ΕΚ αριθ. 882/2004⁶ άρθρο12) και ως το Εθνικό Εργαστήριο Αναφοράς (Κανονισμός, ΕΚ αριθ. 882/2004 άρθρο 33) σε πολλά πεδία της ποιότητας και ασφάλειας των τροφίμων, συμπεριλαμβανομένων και των υλικών σε επαφή με τρόφιμα. Είναι διαπιστευμένο από το 2002 σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN ISO/IEC 17025:2005 για ένα μεγάλο εύρος αναλυτικών πεδίων του τομέα των τροφίμων, νερών, περιβάλλοντος κ. α. από το Ελληνικό Συμβούλιο Διαπίστευσης ΕΣΥΔ (www.esyd.gr).

Συγκεκριμένα το εργαστήριο του ΓΧΚ για τον έλεγχο των υλικών σε επαφή με τρόφιμα (εργ. 12) είναι διαπιστευμένο στις πιο κάτω τέσσερις μεθόδους (βλ. κατωτέρω 2.μέθοδοι).

Ο έλεγχος διενεργείται βάσει των απαιτήσεων της σχετικής νομοθεσίας της Ε.Ε. καθώς και αντίστοιχης εναρμονισμένης Κυπριακής Νομοθεσίας:

- Κυπριακή Νομοθεσία⁷, “Περί Υλικών και Αντικειμένων για Επαφή με Τρόφιμα Κανονισμοί του 2004 έως 2009”, εναρμονισμένη πλήρως με την αντίστοιχες Οδηγίες⁸ της ΕΕ 2002/72/ΕΚ, 84/500/ΕΟΚ και 2005/31/ΕΚ.
- Ευρωπαϊκή Νομοθεσία, Κανονισμοί⁹ (ΕΚ) αριθ.1935/2004, 1895/2005, 2023/2006, 372/2007, 282/2008, 597/2008, 450/2009, 975/2009.

2. Μέθοδοι– Στοιχεία επικύρωσης

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω το εργ. 12 του ΓΧΚ είναι διαπιστευμένο στις πιο κάτω τέσσερις μεθόδους, το αναλυτικό όμως πεδίο του, είναι πολύ πιο ευρύ και περιλαμβάνει : Έλεγχο της ταυτότητας του υλικού από το οποίο είναι κατασκευασμένα (με την τεχνική FTIR) και έλεγχο της ολικής και ειδικής μετανάστευσης, της ορθής σήμανσης κ. α. Ο έλεγχος της ειδικής μετανάστευσης περιλαμβάνει: βαρέα μέταλλα (Pb, Cd) πρόσθετους πλαστικοποιητές (φθαλικούς εστέρες και DEHA κ. α.) και μονομερή (δισφαινόλη Α, BADGE και στυρένιο, τερεφθαλικό οξύ, μελαμίνη, φορμαλδεΐδη) τα οποία αναλύονται με διάφορες μεθόδους/ τεχνικές (ICP, ICP-MS, AAS-GF, HPLC και GC-MS) και σε διάφορους προσομοιωτές⁷.

- Προσδιορισμός ολικής μετανάστευσης από πλαστικά υλικά και αντικείμενα προοριζόμενα για επαφή με τρόφιμα σε υδατικούς προσομοιωτές τροφίμων με ολική βύθιση (EN 1186-1 & 3: 2002, σταθμική μέθοδος).

- Προσδιορισμός ολικής μετανάστευσης από πλαστικά υλικά και αντικείμενα προοριζόμενα για επαφή με τρόφιμα σε υδατικούς προσομοιωτές τροφίμων με πλήρωση αντικειμένου (CYS EN 9:2002 & CYS EN 1186-1:2002, σταθμική μέθοδος).
- Προσδιορισμός μεταφερόμενου μολύβδου και καδμίου από κεραμικά δοχεία και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τα τρόφιμα με τεχνική ICP και ICP-MS (Οδηγία 84/500/ΕΟΚ και η τροποποίηση της 2005/31/ΕΚ).
- Ποσοτικός προσδιορισμός δισφαινόλης Α σε υδατικούς προσομοιωτές τροφίμων με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (Βασίζεται στη μέθοδο ISSN 1018-5593, EC, MAT1-CT92-0006, PM/Ref.N.13480).

Τα συνοπτικά στοιχεία επικύρωσης των τεσσάρων μεθόδων παρουσιάζονται στους πιο κάτω Πίνακες 1-4. Τα πειράματα έγιναν σε διάφορους προσομοιωτές, οι εμβολιασμοί έγιναν σε διάφορα επίπεδα σε αυτούς και από διαφορετικούς αναλυτές.

Πίνακας 1: Μέθοδος προσδιορισμού ολικής μετανάστευσης από πλαστικά -ολική βύθιση (EN 1186-1 & 3: 2002)- συνοπτικά αποτελέσματα επικύρωσης

<i>Καταλληλότητα προσομοιωτή -Και οι τρεις προσομοιωτές πληρούν την απαίτηση της μεθόδου. Το υπόλειμμα τους είναι μικρότερο του μέγιστου επιτρεπτού ορίου, το οποίο είναι 5 mg/L</i>			
<i>Επαναληψιμότητα</i>	Περιοχή τιμών χ _i	2.0 – 3.0 mg/dm ²	1.9 – 2.8 mg/dm ²
	Μέση τιμή (x)	2.52 mg/dm ²	2.45 mg/dm ²
	Τυπική απόκλιση (Sr)	0.22 mg/dm ²	0.20 mg/dm ²
	Επαναληψιμότητα (r)	0.61 mg/dm ²	0.56 mg/dm ²
	Σχετική τυπική απόκλιση (RSD _r) % Σημ: 1,2 αναλυτές	8.5	8.2
<i>Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα</i>			
	Περιοχή τιμών χ _i	2.38 – 2.65 mg/dm ²	
	Μέση τιμή x	2.48 mg/dm ²	
	Τυπική απόκλιση (S _L)	0.12 mg/dm ²	
	Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα R _L	0.34 mg/dm ²	
	Σχετική τυπική απόκλιση (RSD _{RL}) %	4.8	
	Συνδυασμένη σχετική αβεβαιότητα	0.12 mg/dm ² (4.8%)	
<i>Αβεβαιότητα</i>	Εκτεταμένη αβεβαιότητα U(95%) για επίπεδο OM 2.58 mg/dm ²	0.25 mg/dm ² (9.6%)	
<i>Όριο ανίχνευσης</i>		1 mg/Kg ή 0.4 mg/dm ²	
<i>Όριο ποσοτικού προσδιορισμού</i>		6 mg/Kg ή 1 mg/dm ²	

Πίνακας 2 Μέθοδος προσδιορισμού ολικής μετανάστευσης από πλαστικά- Πλήρωση Αντικειμένου (CYS EN 9:2002 & CYS EN 1186-1:2002)- συνοπτικά αποτελέσματα επικύρωσης

<i>Καταλληλότητα προσομοιωτή</i> - Και οι τρεις προσομοιωτές πληρούν την απαίτηση της μεθόδου. Το υπόλειμμα τους είναι μικρότερο του μέγιστου επιτρεπτού ορίου, το οποίο είναι 5 mg/ kg		
<i>Επαναληψιμότητα</i>	Περιοχή τιμών xi	57 - 62 mg/kg
	Μέση τιμή (x)	59 mg/kg
	Τυπική απόκλιση (Sr)	1.7 mg/kg
	Επαναληψιμότητα (r)	4.8 mg/kg
	Σχετική τυπική απόκλιση (RSDr) %	2.9
<i>Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα</i>		
	Περιοχή τιμών xi	58 - 60 mg/kg
	Μέση τιμή x	59 mg/kg
	Τυπική απόκλιση (SL)	1.1 mg/ kg
	Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα RL	3.1 mg/kg
	Σχετική τυπική απόκλιση (RSDRL) %	1.9
<i>Αβεβαιότητα</i>	Εκτεταμένη αβεβαιότητα Uεκτ.+ (95%)	2.2mg/Kg
<i>Ανάκτηση(%)</i>		98
<i>Όριο ανίχνευσης</i>		2 mg/Kg ή 0,35mg/dm ²
<i>Όριο ποσοτικού προσδιορισμού</i>		6 mg/Kg ή 1 mg/dm ²

+Κατά την επαναξιολόγηση της μεθόδου το 2006 υπολογίστηκε εκ νέου η αβεβαιότητα της μεθόδου για τα ίδια επίπεδα συγκέντρωσης, με τα εξής αποτελέσματα:

Συνδυασμένη Σχετική Τυπική Αβεβαιότητα = 1,37 mg/kg

Εκτεταμένη Τυπική Αβεβαιότητα για κ=2 και επίπεδο εμπιστοσύνηςU 95% = 2,74 ή 4,6%

Πίνακας 3Α-Β: Μέθοδος προσδιορισμού μεταφερόμενου μολύβδου και καδμίου από κεραμικά δοχεία και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τα τρόφιμα με τεχνική ICP και ICP-MS (Οδηγία 84/500/ΕΟΚ και η τροποποίηση της 2005/31/ΕΚ)- συνοπτικά αποτελέσματα επικύρωσης

A) Επαναληψιμότητα (με ICP)

	Pb			Cd		
C (mg/L)	1	2.5	5	0.1	0.25	0.5
Sr	0.023	0.032	0.047	0.003	0.003	0.010
r	0.064	0.090	0.132	0.008	0.008	0.028

RSDr %	2.234	1.270	0.962	3.188	1.066	2.020
--------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

B) Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα (με ICP)

	Pb			Cd		
C (mg/L)	1	2.5	5	0.1	0.25	0.5
S _L	0.018	0.039	0.071	0.006	0.007	0.009
R _L	0.050	0.109	0.199	0.017	0.020	0.025
RSD _{RL} %	1.749	1.548	1.432	5.825	2.724	1.822
U (95%)	0.036	0.078	0.142	0.012	0.014	0.018
Ανάκτηση %	102,9	100,7	99,7	103,0	102,8	98,8

Όριο ποσοτικοποίησης: Pb=0,2 mg/L Cd=0,020 mg/L

Όριο ανίχνευσης: Pb=0,1 mg/L Cd=0,01 mg/L

Επαλήθευση στοιχείων της μεθόδου με ICP-MS

Έγινε επαλήθευση της μεθόδου αφού κατασκευάστηκε καμπύλη αναφοράς με πιο χαμηλής συγκέντρωσης πρότυπα διαλύματα για το μόλυβδο και το κάδμιο και με μια σειρά εμβολιασμένων δειγμάτων, εξαιρέτως από ένα αναλύτη σε δύο επίπεδα συγκέντρωσης. Για τον έλεγχο επαναληψιμότητας απόκρισης του συστήματος η επαναληψιμότητα ελέγχεται με πρότυπα διαλύματα μολύβδου 1 mg/L και καδμίου 0.1mg/L.

Για έλεγχο της ορθότητας και επαναληψιμότητας: το επίπεδο εμβολιασμού επιλέχθηκε να είναι για το 1^ο επίπεδο για το Pb το 0.2 mg/L και για το Cd το 0.02 mg/L για επαλήθευση LOQ σύμφωνα με την Οδηγία 2005/31/EK, ενώ για το 2^ο επίπεδο για το Pb το 4mg/L και για το Cd το 0.3 mg/L αυτό αντιστοιχεί στα μέγιστα όρια της κατηγορίας 2 για τα κεραμικά.

Ελέγχθηκε με τον τρόπο αυτό η ανάκτηση (R%) και η επαναληψιμότητα RSDr και είναι πολύ ικανοποιητικές και μέσα στα πλαίσια που καθορίζονται από την Οδηγία 2005/31/EK και εντός των σχετικών απαιτήσεων της ΤΔΛ Α 00 07 01..

Πίνακας 4: Μέθοδος προσδιορισμού μεταφερόμενης δισφαινόλης Α σε υδατικούς προσομοιωτές τροφίμων)- συνοπτικά αποτελέσματα επικύρωσης

<i>A) Εκτίμηση Ορθότητας</i>			
1) Ανάκτηση Δισφαινόλης Α σε προσομοιωτή Α (εμβολιασμός παράδειγμα στο προσομοιωτή Α)			
Εμβολιασμένη συγκέντρωση (mg/L)	R (AVER X)	S _{n-1}	RSD(%)
0.1	105.9	6.7	6.4
1.5	98.3	5.5	5.6
3.8	101.4	1.0	1.0
2) Με χρήση υλικών αναφοράς, Δείγμα FAPAS 1219 BPA σε 3% οξικό οξύ, assigned value (μ) 0.11mg/L, πραγματική τιμή BPA 0.10mg/L			
<i>B) Εκτίμηση Πιστότητας</i>			
1) Ενδοεργαστηριακή επαναληψιμότητα (εμβολιασμός παράδειγμα στο προσομοιωτή Α)			

Εμβολιασμένη συγκέντρωση (mg/L)	Sr	r	RSDr(%)	
0.1	0.007	0.020	6.4	
1.5	0.083	0.232	5.6	
3.8	0.039	0.109	1.0	
2) Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγικότητα (εμβολιασμός παράδειγμα από δύο αναλυτές)				
Εμβολιασμένη συγκέντρωση (mg/L)	SL	RL	RSDRL(%)	Uεκτ%
1.5 (Α προσομοιωτής)	0.057	0.160	3.8	16,0
1.5 (Β προσομοιωτής)	0.097	0.272	6.6	12,0
1.5 (Γ προσομοιωτής)	0.056	0.157	4.2	18,2

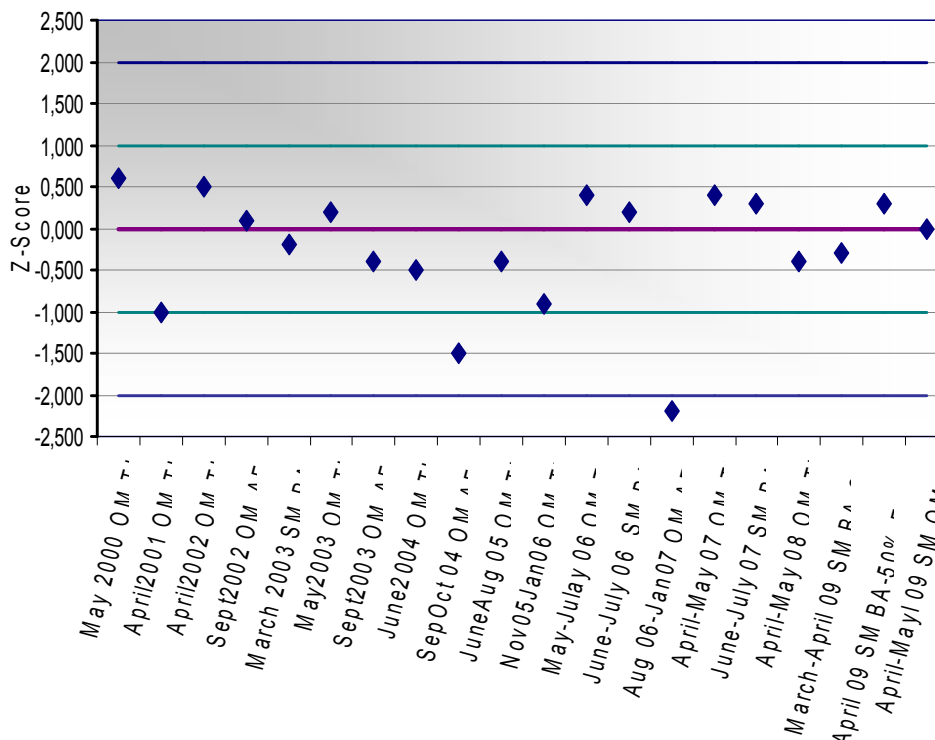
Η εκτίμηση του ορίου ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικού ορίου ανίχνευσης (LOQ) έγινε με δύο τρόπους: Από το λόγο σήμα προς θόρυβο 3:1 με ένεση 20μl και συγκέντρωση 15-20 μg/L BPA και με ανάλυση δείγματος που περιέχει εμβολιασμένη μικρή αλλά μετρήσιμη ποσότητα BPA(10 φορές, και επίπεδα 0.1- 0.2 mg/L).Επίσης έγινε επιβεβαίωση του LOQ σε συγκεντρώσεις 25 και 50μg/L.

Η όλη μέθοδος επικυρώθηκε με την τεχνική HPLC και ανιχνευτή UV, σε περίπτωση όμως, που η ειδική μετανάστευση της Δισφαινόλης Α υπερβαίνει το περιοριστικό κριτήριο SML = 0,6 mg/Kg το αποτέλεσμα του προσδιορισμού θα πρέπει να επιβεβαιώνεται με ανιχνευτή φθορισμού

Διεργαστηριακοί έλεγχοι

Το εργ. 12 του ΓΧΚ συμμετέχει επιτυχώς (βλ. Σχήμα 1) σε διάφορους διεργαστηριακούς ελέγχους με επιτυχία όπως FAPAS, CHECK, NFA καθώς και εκείνους που διοργανώνονται από το Κοινοτικό Εργαστήριο Αναφοράς CRL.

Σχήμα 1 : Γραφική απεικόνιση συμμετοχής στους διεργαστηριακούς ελέγχους FAPAS, 2000-2009.

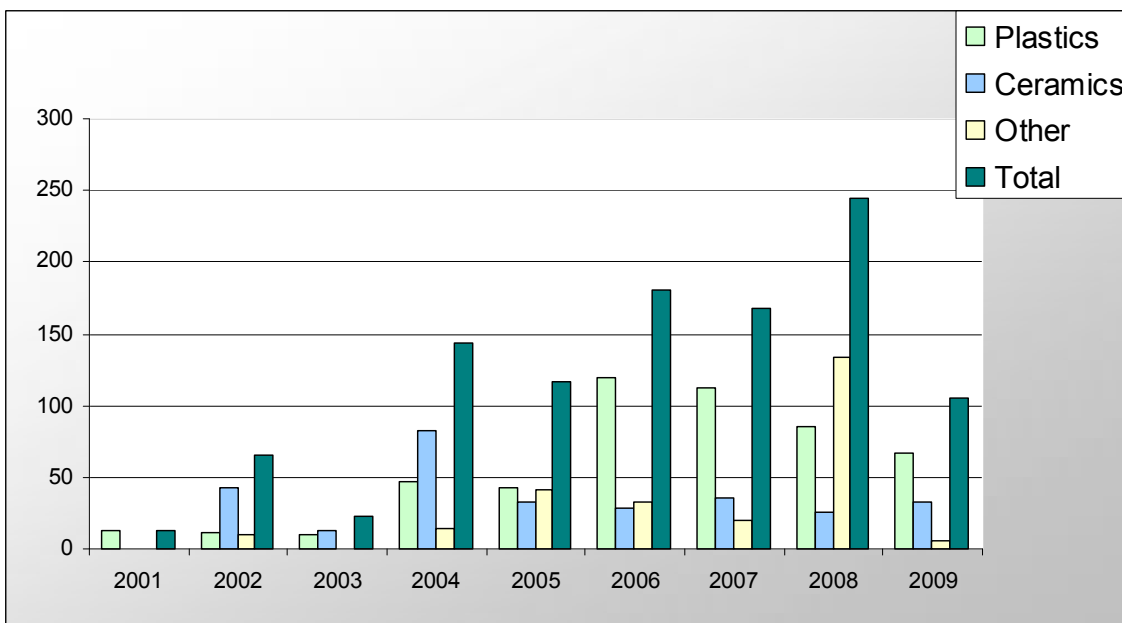


2. Αποτελέσματα ελέγχου

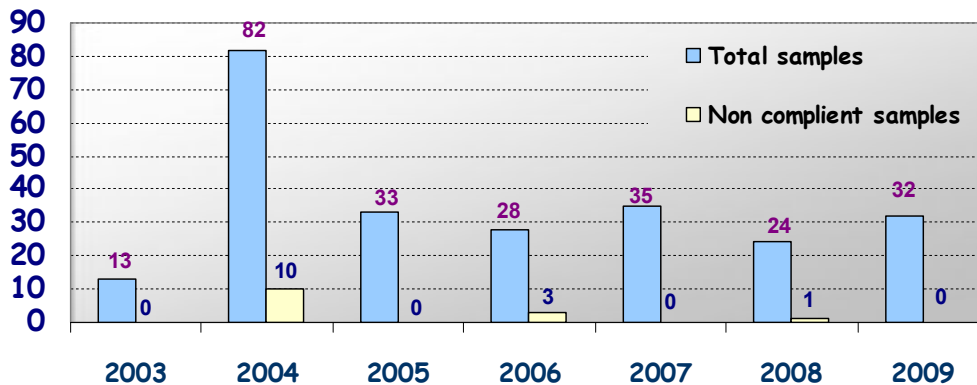
Τα αποτελέσματα του διαχρονικού ελέγχου για το συνολικό αριθμό εξετασθέντων δειγμάτων κατά είδη παρουσιάζονται στο Σχήμα 2. Ιδιαίτερα για τα κεραμικά και πλαστικά ειδικά παρουσιάζονται στα Σχήματα 3 και 4 αντίστοιχα., όπου φαίνεται ο συνολικός αριθμός δειγμάτων και ο αριθμός των παραβιάσεων της σχετικής νομοθεσίας.

Στο Πίνακα 5 παρουσιάζονται τα είδη και ο αριθμός των δειγμάτων για τα οποία παρατηρήθηκαν παραβιάσεις της σχετικής νομοθεσίας, καθώς και η συγκεκριμένη παραβίαση.

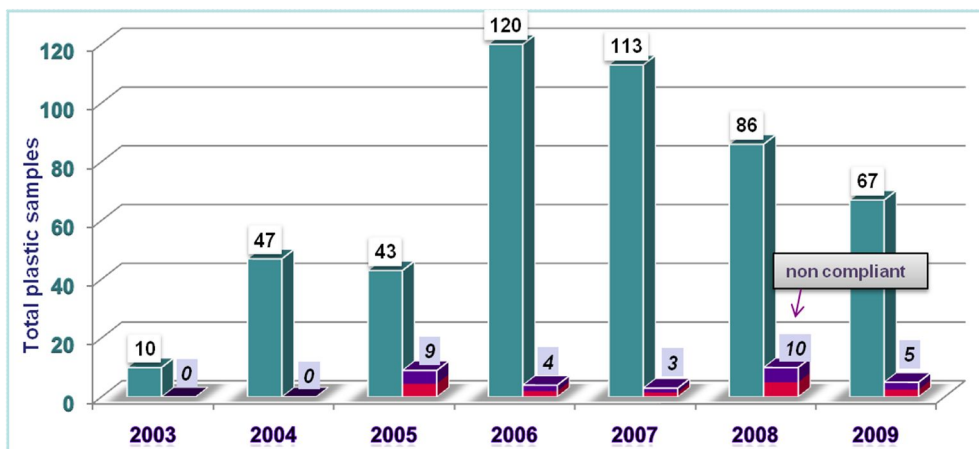
Σχήμα 2 : Αριθμοί και είδη δειγμάτων που ελέγχθησαν κατά τα έτη 2001- 2009



Σχήμα 3: Διαχρονικά αποτελέσματα ελέγχου κεραμικών για τα έτη 2003-2009



Σχήμα 4: Διαχρονικά αποτελέσματα ελέγχου πλαστικών για τα έτη 2003-2009



Πίνακας 5: Μη ικανοποιητικά δείγματα (2006-2009)

- Κατά 2009: 3 πλαστικές μεμβράνες, PVC από 16 (18% εξετασθέντων δειγμάτων) λανθασμένη σήμανση, μετανάστευση DEHA (Εισαγωγή από Λίβανο)
- 1 από 11 μεταλλικό καπάκι με παρέμβυσμα προσδιορισμός 0,38% DIDP (Εισαγωγή από Αίγυπτο)
- 1 μιμπερό (PP) από 9 - χαμηλή αντοχή σε συνθήκες βρασμού(1000C,10 min) μη ικανοποιητικό σύμφωνα CYS EN 14350-1 5.6.1 και 6.1.1 (Εισαγωγή από Κίνα)
- 1 σχάρα - μη ικανοποιητική σύμφωνα με το ISO 8442-1 & 2 για stainless steel αντικείμενα - τεστ διάβρωσης (Εισαγωγή από Κίνα)
- 2 παιδικά νερά σε πλαστικά δοχεία περιείχαν 63 και 187ug/L DEHP και απορρίφθηκαν
- Βάσει του άρθρου 14 του Καν. 178/2002 (διότι υπερέβαιναν το 10% του TDI EFSA DEHP= 0.05mg/kg b.w./day ,WHO TDI - DEHP = 0.025mg/Kg b.w./day που δικαιολογείται για πρόσληψη μέσω νερό)
- Κατά το 2008: 10 από τα 25 δείγματα (40%) μαύρων κουζινικών κουτάλων όσον αφορά τη μετανάστευση πρωτοταγών αρωματικών αμινών (EN 13130)
- 2 από τα 8 δείγματα (25%) παρεμβυσμάτων εισαγωγής από Αίγυπτο περιείχαν 20.9% και 21.3% DEHP δεν ήταν σύμφωνα με Καν. (ΕΚ) αριθ. 372/2007
- Κατά το 2007: 3 από τα 13 μεταλλικά δείγματα ήταν μη ικανοποιητικά.
- 2 αντικολλητικά και 1 δείγμα μεταλλικού κουταλιού όσον αφορά το τεστ διάβρωσης (ISO 8442-1 & 2), 1 αντικολλητικό holloware όσον αφορά την οσμή και λανθασμένη ετικέτα, Ικονσέρβα όσον αφορά την ολική μετανάστευση σε οξικό οξύ
- 1 πλαστικός περιέκτης όσον αφορά την ολική μετανάστευση σε λιπαρό προσομοιωτή
- Κατά το 2006: 5 από 16 δείγματα γυάλινων ποτηριών όσον αφορά την μετανάστευση μολύβδου και καδμίου από την εξωτερική πλευρά, σε ποσότητες μεγαλύτερες των Εθνικών ορίων των Ευρωπαϊκών χωρών

4. Συζήτηση

4.1. Στοιχεία επικύρωσης

Από τα στοιχεία επικύρωσης (βλ. παρ.2) και τα στοιχεία των Πινάκων 1-4 παρατηρούμε ότι οι μέθοδοι πληρούν τις απαιτήσεις της ΤΔΛ 00 07 01 για τη επικύρωση μεθόδων που ικανοποιεί τις απαιτήσεις του Προτύπου διαπίστευσης EN ISO/IEC 17025:2005 και τις ιδιαίτερες απαιτήσεις των σχετικών νομοθετικών απαιτήσεων της σχετικής νομοθεσίας 7-9 (καταλληλότητα προσομοιωτών, όρια ανίχνευσης κ.α.). Επισημαίνεται επιπλέον η ιδιαιτερότητα της ανάγκης υπολογισμού των ανακτήσεων με διεξαγωγή πειραμάτων εμβολιασμού στους κατάλληλους προσομοιωτές και σε διαφορά επίπεδα.

Όσο αφορά την μέθοδο προσδιορισμού μεταφερόμενου μολύβδου και καδμίου από κεραμικά, πέραν των ιδιαίτερων απαιτήσεων της Οδηγίας 84/500/ΕΟΚ και της τροποποιητικής Οδηγ.2005/31/ΕΚ βάσει των οποίων έγινε καταρχήν η επικύρωση της για την συσκευή ICP έγινε επιπλέον επαλήθευση της μεθόδου για την συσκευή ICP-MS. Η επαλήθευση αφορούσε την καμπύλη αναφοράς με πρότυπα διαλύματα πιο χαμηλών συγκεντρώσεων από τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν στο ICP με μια σειρά εμβολιασμένων δειγμάτων εις εξαπλούν σε δυο επίπεδα συγκέντρωσης (Pb 0.2 και 4mg/L, Cd 0.02 και 0.3mg/L). Υπολογίστηκε η Sr και RSDr για όλα τα επίπεδα και το όριο ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης. Η ανάλυση εμβολιασμένων στη πιο χαμηλή τιμή του LOQ απαιτείται από την Οδηγία 2005/31/ΕΚ και ικανοποιεί τις απαιτήσεις της Οδηγίας αυτής .

Επιπλέον το εργ. 12 του ΓΧΚ συμμετέχει επιτυχώς σε διάφορους διεργαστηριακούς ελέγχους FAPAS, CHECK, NFA όπου υπάρχουν (βλ. Σχήμα 1) και στους διεργαστηριακούς ελέγχους CRL-NRL που οργανώνονται από το κοινοτικό εργαστήριο αναφοράς, υπό την ιδιότητα του ως το Εθνικό Εργαστήριο Αναφοράς της Κύπρου στον τομέα των υλικών σε επαφή με τρόφιμα.

4.2. Εφαρμοζόμενος έλεγχος και αποτελεσματικότητα του

Όσο αφορά τον εφαρμοζόμενο έλεγχο, όπως αναφέραμε και πιο πάνω, μια ποικιλία υλικών και αντικειμένων που προορίζονται για επαφή με τρόφιμα, πλαστικά διαφόρων ειδών και υλικών (PETE, HDPE, PVC, LDPE,PP,PS κ.α.) κεραμικά (κατηγορίας 1,2,3) μεταλλικά, αντικολλητικά, όπως: μαγειρικά σκεύη, φλιτζάνια, πιάτα, κονσέρβες, σακούλια, μεμβράνες, θήλαστρα κ. α. επιτόπια και εισαγόμενα, ελέγχονται από το Γενικό Χημείο του Κράτους (ΓΧΚ) της Κύπρου από το 1992.

Ο έλεγχος διενεργείται βάσει των γενικών απαιτήσεων του Κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1935/2004 κ.α. και ιδιαίτερα για τα κεραμικά βάσει των απαιτήσεων της Οδηγίας 84/500/ΕΟΚ και 2005/31/ΕΚ, για τα πλαστικά βάσει της Οδηγίας 2002/72/ΕΚ και των τροποποιήσεων της,, για τις θηλές και θήλαστρα βάσει της Οδηγίας 93/11/ΕΟΚ για νιτροζαμίνας και νιτροζώσιμες ουσίες, (τεχνική GC-MS) για τα πλαστικά παρεμβύσματα βάσει του Κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 372/2007 και της Οδηγίας 2002/72/ΕΚ.

Οι παρατηρηθείσες κατά καιρούς παραβιάσεις περιλάμβαναν επιτόπια και εισαγόμενα κεραμικά όσον αφορά τη μετανάστευση Pb ή και Cd, (βλ. Σχήμα 3), για δε τα πλαστικά(βλ. Σχήμα 4) πλαστικές μεμβράνες για μετανάστευση πλαστικοποιητή DEHA και λανθασμένη σήμανση όσον αφορά τον τύπο του τροφίμου για το οποίο προορίζονται, πλαστικά μαύρα κουζινικά σκεύη για πρωτοταγείς αρωματικές αμίνες, πλαστικά παρεμβύσματα και παιδικά νερά σε πλαστικά μπουκάλια

για το φθαλικό εστέρα DEHP, μπιμπερό για μειωμένη αντίσταση στο βρασμό, αντικολλητικά κ. α. σκεύη, εισαγόμενα κυρίως από τρίτες χώρες (βλ. Πίνακα 5).

Ιδιαίτερα όσο αφορά τον έλεγχο των κεραμικών (ντόπιων και εισαγομένων) παρατηρούμε από το Σχήμα 3 πτωτική διαχρονική τάση στα εκτός ορίου δείγματα, γεγονός που καταδεικνύει την αποτελεσματικότητα του εφαρμοζόμενου ελέγχου. Η βελτίωση της ασφάλειας των κυπριακών κεραμικών οφείλεται και στο ότι δόθηκαν συμβουλές στους ντόπιους κατασκευαστές σε σχέση με την θερμοκρασίες και τον χρόνο που χρησιμοποιούταν στους φούρνους, την ποιότητα των πρώτων υλών και τη ανάγκη χρήσης προσθέτων, χρωμάτων κ.α. υλών χαμηλών σε περιεκτικότητα καδμίου και μολύβδου.

Όσο αφορά τον έλεγχο των πλαστικών από το Σχήμα 4 παρατηρούμε αυξομειωτικές τάσεις στο ποσοστό των μη συμμορφούμενων δειγμάτων, ανάλογα και με το είδος των εξεταζόμενων δειγμάτων, γεγονός που καταδεικνύει την ανάγκη εντατικοποίησης του ελέγχου και της στόχευσης του σε εκείνα στα οποία παρατηρούνται παραβιάσεις (βλ. Πίνακα 5) και στις κοινοποιήσεις στο σύστημα RASFF της Ε.Ε., ιδιαίτερα σε εκείνα που εισάγονται από τρίτες χώρες.

Επιπλέον επιβάλλεται η ανάγκη προσκόμισης από τους εισαγωγείς και εμπορευόμενους των πιστοποιητικών καταλληλότητας, ιχνηλασιμότητας και καλής βιομηχανικής πρακτικής, που απαιτούνται βάσει της σχετικής νομοθεσίας (Κανονισμοί 1935/2004, 2023/2006, Οδηγία 2002/72/ΕΚ κ.α.).

4. 3 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα του διαχρονικού ελέγχου δείχνουν αφενός μεν την αποτελεσματικότητα του, αλλά και την ανάγκη συνέχισης του σε κρίσιμα σημεία ελέγχου (εισαγωγή, μεγάλες αποθήκες) και αγορά για καλύτερη προστασία της υγείας των καταναλωτών. Ο έλεγχος πρέπει επιπλέον να επεκταθεί στα πολυστρωματικά και χάρτινα υλικά και να καλύψει πιο συστηματικά τα αντικολλητικά σκεύη, ιδιαίτερα εκείνα που εισάγονται από τρίτες χώρες. Τονίζεται επίσης η ανάγκη αυστηρότερων επιθεωρήσεων των υποστατικών κατασκευής ντόπιων υλικών σε επαφή με τρόφιμα και της ανάγκης προσκόμισης των πιο πάνω πιστοποιητικών καταλληλότητας.

Τέλος το εργαστήριο απαιτείται να διατηρήσει , επεκτείνει ή και τροποποιήσει το πεδίο διαπίστευσης του σε τεχνικές αντί μεθόδους ώστε να καλύψει μεγαλύτερο εύρος αναλυτικών απαιτήσεων σύμφωνα με τις σχετικές νομοθεσίες για τα υλικά σε επαφή με τρόφιμα ⁷⁻⁹.

5. Βιβλιογραφία

1. Michael C., et al, Testing of Food Packaging Materials in Cyprus. International Symposium of Food Packaging: Ensuring the quality and safety of Foods, ILSI EUROPE, 11-13 September 1996, Budapest Hungary, page 78-79.
2. Ioannou-Kakouri E., Polyniki I et al, CRL-NRL Network of Food Contact Materials Labs. Meeting 30/11-2/12/2004 JRC Ispra.

3. Ioannou-Kakouri E., Polyniki I., Vatyliotou E., Achilleos A., Varnava N., (2008), “Surveillance and Control of Plastic Materials in Contact with Food and Toys in Cyprus”, Presented and published in the proceedings of the “19th Polymer Networks Group Meeting”, 22-26 June 2008, Larnaca, Cyprus.
4. Ioannou-Kakouri E., Polyniki I., Vatyliotou E., Achilleos A., Varnava N. et al., (2009), “Surveillance and Control of Food Contact Materials- The experience of a small member State ”, Presented and published in the proceedings/CD of the “26th Annual Plastics and Paper in Contact with Foodstuffs Conference”, 8-11 December 2009, Dublin, Northwood, Ireland.
5. Ενιαία Ολοκληρωμένα Πολυετή Εθνικά Σχέδια Ελέγχου, Γενικό Χημείο του Κράτους, 2007-2009 και 2010-2012, Λευκωσία, Κύπρος, www.sgl.moh.gov.cy.
6. Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 882/2004 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 29ης Απριλίου 2004 για τη διενέργεια επισήμων ελέγχων της συμμόρφωσης προς τη νομοθεσία περί ζωοτροφών και τροφίμων και προς τους κανόνες για την υγεία και την καλή διαβίωση των ζώων, Ε.Ε. L. 191/1, 25.5.2004.
7. Κυπριακή Νομοθεσία, “Περί Υλικών και Αντικειμένων για Επαφή με Τρόφιμα Κανονισμοί του 2004 έως 2009”, Ε.Ε.Παρ. ΙΙΙ(Ι) αρ.3850, 30.4.2004, ΚΔΠ.450/2004 και τροποποιήσεις τους.
8. Οδηγίες της Ε.Ε. 2002/72/ΕΚ, 84/500/ΕΟΚ και 2005/31/ΕΚ.
9. Κανονισμοί (ΕΚ) αριθ.1935/2004, 1895/2005, 2023/2006, 372/2007, 282/2008, 597/2008, 450/2009, 975/2009.

ΕΚ/ΝΑ ΓΧΚ 25.1.2010