Αποτίμηση της έκθεσης σε μεταλλοϊόντα εξαιτίας της απελευθέρωσης τους στα τρόφιμα από ΥΑΕΤ από μέταλλα και κράματα.

Απόστολος Κοντογεωργάκος, Ευσταθία Λάμπα, Ευγενία Λαμπή
Γενικό Χημείο του Κράτους
Τσόχα Αν. 16, 11521 Αθήνα
e-mail: b_athens@gcsl.gr

Περίληψη

Τα μεταλλικά αντικείμενα και σκεύη, που προορίζονται για επαφή με τρόφιμα, διέπονται από μη εναρμονισμένη, εθνική νομοθεσία, Κ.Τ.Π. άρθρο 22[1)]. Στο άρθρο αυτό καθορίζονται τα μέταλλα και κράματα που επιτρέπεται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα, ορίζεται η χημική σύσταση αυτών καθώς και τα ανώτατα όρια αυτών σε διάφορες προσμίξεις, όπως ο χαλκός, το μολυβδαίνιο και άλλα. Επίσης ορίζεται και η μέγιστη περιεκτικότητα σε τοξικά μέταλλα όπως το αρσενικό, το κάδμιο και ο μόλυβδος.

Πέραν αυτού, πρέπει να δεχόμαστε στην ελληνική αγορά σκεύη που κυκλοφορούν νομίμως σε άλλες χώρες της Ε.Ε. ακόμα και αν αυτά δεν είναι σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία.

Το Συμβούλιο της Ευρώπης πριν από δέκα χρόνια είχε καλέσει την Ad Hoc Ομάδα Εργασίας Ειδικών Επιστημόνων για Μέταλλα και Κράματα ως υλικά σε επαφή με τρόφιμα, στην οποία συμμετείχαν και χημικοί της Β΄ ΧΥ Αθηνών, και εκπόνησαν τον τεχνικό οδηγό για μέταλλα και κράματα, τα οποία προορίζονται να έρθουν ή βρίσκονται ήδη σε επαφή με τρόφιμα ή με φάρμακα, ο οποίος εκδόθηκε το 2013[2)]. Σε πολλές χώρες της Ε.Ε. έχει ενσωματωθεί ο οδηγός αυτός στην εθνική νομοθεσία. Επίσης ζητείται από εταιρίες ο έλεγχος από το ΓΧΚ μεταλλικών αντικειμένων βάσει του οδηγού αυτού με σκοπό την εξαγωγή τους.

Σύμφωνα με τον παραπάνω οδηγό δεν ελέγχεται η χημική σύσταση των μεταλλικών αντικειμένων, αλλά τα στοιχεία που απελευθερώνονται από αυτά στα τρόφιμα με τα οποία έρχονται σε επαφή. Σύμφωνα με τις μέγιστες ποσότητες των μετάλλων, οι οποίες επιτρέπεται να εισέρχονται καθημερινώς στον ανθρώπινο οργανισμό, βάσει αλγορίθμων, υπολογίστηκαν τα ειδικά όρια απελευθερώσεως των μετάλλων (SRL: Specific Release Limit) για κάθε αντικείμενο. Το κάθε όριο SLR ανά στοιχείο δίδεται σε μονάδες mg στοιχείου/kg τροφίμου ή σε mg/l προσομοιωτή με το οποίο έρχεται σε επαφή το μεταλλικό αντικείμενο. Ως προσομοιωτές έχουν ορισθεί στον οδηγό: α) το κιτρικό οξύ σε συγκέντρωση 5 g/l και β) για τα αντικείμενα πού, βάσει των οδηγιών χρήσεως, δεν επιτρέπεται να έρθουν σε επαφή με όξινα τρόφιμά, όπως τα σκεύη από αλουμίνιο, θα χρησιμοποιείται τεχνητό νερό βρύσης (ATW: Artificial Tap Water) κατά DIN 10531.

Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται τα SRL σε χιλιοστά του γραμμαρίου (mg) για όλα τα ελεγχόμενα στοιχεία, τα οποία μπορούν να απελευθερώνονται ανά χιλιόγραμμο (kg) τροφίμου ή αντιστοίχως ανά λίτρο (l) προσομοιωτικού διαλύματος.

Πίνακας 1: Ειδικά όρια απελευθερώσεως μετάλλων (SRL) σε mg/kg τροφίμου ή mg/l προσομοιωτικού.

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	Fe	Cr	Ni	Al	Ag	As	Ba	Be	Cd	Co	Cu
SRL (mg/kg τροφίμου ή mg/l προσ/κού)	40	0,25	0,14	5	0,08	0,002	1,2	0,01	0,005	0,02	4

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	Hg	Li	Mn	Mo	Pb	Sb	Sn	Tl	V	Zn
SRL(mg/kg τροφίμου ή mg/l προσ/κού)	0,003	0,048	1,8	0,12	0,01	0,04	100	0,0001	0,01	5

Ο σκοπός της δράσεως ήταν να εφαρμοστούν οι μέθοδοι ελέγχου σε διάφορα αντικείμενα που διακινούνται στην ελληνική αγορά, να ελεγχθούν τα όρια ανίχνευσης των μετάλλων στο περιβάλλον των προσομοιωτών.

Στα πλαίσια της μελέτης αυτής συγκεντρώθηκαν δείγματα δύο ειδών μεταλλικών σκευών της ελληνικής αγοράς. Συγκεκριμένα οκτώ (8) ανοξείδωτα σκεύη και επτά (7) σκεύη αλουμινίου, από τα οποία τα έξι (6) είναι μιας χρήσεως.

Συνολικά, σε όλα τα αντικείμενα που εξετάσθηκαν, δε μετρήθηκαν απελευθερώσεις μεταλλοϊόντων μεγαλύτερες των προτεινόμενων ορίων.

Λέξεις-Κλειδιά: μεταλλικά αντικείμενα, σκεύη σε επαφή με τρόφιμα, απελευθέρωση, προσομοιωτή.

Abstract

Metal objects and utensils intended for contact with food are governed by non-harmonized national legislation. The Greek law defines the metals and alloys that are allowed to come into contact with foodstuffs, defines their chemical composition and the limits of alloying components such as copper, molybdenum and others. Furthermore the maximum content of toxic metals such as arsenic, cadmium and lead are defined.

In addition, Greece has to accept articles that are lawfully marketed in other EU countries even if they do not comply with Greek law.

Ten years ago, the Council of Europe convened the ad hoc working group of experts on metals and alloys and they drew up the "Technical Guide for Metals and Alloys". In this group were also involved Chemists from the Greek General State Laboratory.

In many EU countries, this guide has been transposed into national law. Companies that want to export their products to EU countries ask the Greek General State Laboratory for compliance tests

According to the above guideline, is not the chemical composition of the metal objects, but the release of certain elements on the food to be tested.

The Specific Release Limit (SRL) off each element is based on algorithms in consideration of the maximum amounts of this metal, which is allowed to enter daily in the human body. For Each element is given the limit in units of mg element / kg food or in mg / l of the liquid simulator, with which the metal object comes into contact.

As simulators were defined: (a) citric acid at a concentration of 5 g / l; and (b) water (ATW: artificial tap water) according to DIN 10531 for those objects which, according their instructions for use, must not come into contact with acidic foods, such as aluminum articles. The following table lists the SRLs per kg (kg) of food or per liter (l) of stimulant, respectively. The purpose of this work was to apply the "Technical Guidelines" to various goods traded on the Greek market.

For this study samples of two types of metal objects from the Greek market are collected. Eight (8) stainless steel utensils and seven (7) aluminum utensils, of which the six (6) are disposable.

Table 1: Specific metal release limits (SRL) in mg / kg of foodstuff or mg / l stimulant.

Element	Fe	Cr	Ni	Al	Ag	As	Ba	Be	Cd	Co	Cu
SRL (mg/kg food or mg/l simulant)	40	0,25	0,14	5	0,08	0,002	1,2	0,01	0,005	0,02	4

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	Hg	Li	Mn	Mo	Pb	Sb	Sn	Tl	V	Zn
SRL (mg/kg τροφίμου ή mg/l προσ/κού)	0,003	0,048	1,8	0,12	0,01	0,04	100	0,0001	0,01	5

For all examined objects no exceeding of the suggested SRL values was found.

Keywords: The Specific Release Limit (SRL), metal object, contact with food, simulator

1. Εισαγωγή

1.1 Μεταλλικά σκεύη από ανοξείδωτο χάλυβα

Τα μεταλλικά σκεύη που κατασκευάζονται από ανοξείδωτο χάλυβα και επιτρέπεται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα, βάσει του Κ.Τ.Π. άρθρο 22 παράγραφος Β, αποτελούνται από σίδηρο και πρέπει να περιέχουν χρώμιο σε ποσοστό από 12 έως και 30 % κατά βάρος.

Επίσης για καθένα από τα παρακάτω στοιχεία ορίζονται τα όρια: Ταντάλιο (Ta), νιόβιο (Nb) και ζιρκόνιο (Zr) ≤ 1,0%. Μολυβδαίνιο (Mo), τιτάνιο (Ti), αλουμίνιο (Al)και χαλκός (Cu) ≤ 4,0%. Μόλυβδος (Pb) ≤ 0,5%, κάδμιο (Cd) ≤ 0,05% και αρσενικό (As) ≤ 0,05%. Όλα τα ελεγχθέντα αντικείμενα πληρούσαν τα παραπάνω όρια.

1.2 Μεταλλικά σκεύη από αλουμίνιο ή κράματα αλουμινίου

Τα μεταλλικά σκεύη που κατασκευάζονται από αλουμίνιο ή κράματα αλουμινίου και επιτρέπεται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα, βάσει του Κ.Τ.Π. άρθρο 22 παράγραφος Α, αποτελούνται από αργίλιο. Τα όρια των λοιπών στοιχείων που επιτρέπεται να περιέχονται στα σκεύη αλουμινίου αναγράφονται στο ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 2: Μέγιστη περιεκτικότητα επί τοις % κ.β. λοιπών στοιχείων σε σκεύη αλουμινίου.

Στοιχείο	Μέγιστη περιεκτικότητα % κατά βάρος	Στοιχείο	Μέγιστη περιεκτικότητα % κατά βάρος
Πυρίτιο (Si)	13,5	Νικέλιο (Ni)	3,0
Σίδηρος (Fe)	2,0	Ψευδάργυρος (Zn)	0,25
Χαλκός (Cu)	0,6	Αντιμόνιο (Sb)	0,2
Μαγγάνιο (Mn)	4,0	Ζιρκόνιο (Zr)	0,3
Μαγνήσιο (Mg)	11,0	Τιτάνιο (Ti)	0,3
Χρώμιο (Cr)	0,35	Άλλα στοιχεία έκαστο	0,05 έκαστο 0,15 συνολικά

2. Μεθοδολογία

2.1. Αντιδραστήρια

Κιτρικό οξύ (HOOCCH2C(OH)(COOH)CH2COOH) CAS No 77-92-9, καθαρότητας min 99,5 %, της εταιρίας Scharlau. Όξινο ανθρακικό νάτριο ($NaHCO_3$) CAS No: 144-55-8, καθαρότητας min 99,7 %, της εταιρίας Panreac. Ένυδρο θειικό μαγνήσιο ($MgSO_4*7H_2O$) CAS No: 10034-99-8, καθαρότητας min 99,5 %, της εταιρίας Merck. Χλωριούχο ασβέστιο ($CaCl_2$) CAS No: 10043-52-4, καθαρότητας min 95 %, της εταιρίας Panreac. Αφαλατωμένο νερό αγωγιμότητας > 10 μS. 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. Πολυστοιχειακό διαλύμα ICP multi-element standard solution XVI Certipur, Merck ονομαστικής συγκέντρωσης 100mg/l. As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn.

2.2. Εξοπλισμός

Κλίβανος MEMMERT διακριβωμένος από 40 έως 200°C. Φασματοφωτόμετρο εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, ICP-OES Leeman prodigy.

2.3. Δείγματα

Εξετάστηκαν οκτώ (8) δείγματα αντικειμένων από ανοξείδωτο χάλυβα διαφόρων κατασκευαστών. Η περιεκτικότητα αυτών σε χρώμιο, η οποία είναι και μια ένδειξη ποιότητος του εκάστοτε σκεύους, κυμαίνεται από 14 έως 17 % κ.β. ενώ η περιεκτικότητα σε νικέλιο κυμαίνεται από ίχνη έως και 7 % κ.β.

Στο επόμενο πίνακα αναφέρονται αναλυτικά τα στοιχεία των δειγμάτων παρουσιάζονται και απεικονίσεις αυτών.

Πίνακας 3: Δείγματα αντικειμένων ανοξείδωτου χάλυβα.

Κωδικός	Όγκος περιχεομένου (ml)	Περιγραφή (Τεμάχια / συσκευασία)	Χώρα προελεύσεως	Απεικόνιση
BL	1900	Ανοξείδωτο μπωλ	Ινδία	
KSS	2500	Κατσαρόλα 3lt ανοξείδωτη	Κίνα	
PBS	3000	Τρυπητό σκεύος για μακαρόνια	Κίνα	

TB	600	Ανοξείδωτος δίσκος σερβιρίσματος	(*)	
KSB	4900	Κατσαρόλα 5lt ανοξείδωτη	Κίνα	
PNR	2500	Ταψί στρογγυλό	(*)	
PNT	2900	Ταψί τετράγωνο 25χ25	(*)	
MP	220	Μπρίκι	Ελλάδα	

(*) Δεν έγινε δυνατή η ταυτοποίηση της χώρας προελεύσεως

Τα σκεύη αλουμινίου, όπως αναγράφεται και στις συσκευασίες αυτών, είναι ακατάλληλα προς χρήση σε όξινο περιβάλλον ή σε επαφή με αλμυρά τρόφιμα. Ως εκ τούτου αυτό αποκλείει τη χρήση τους από τις περισσότερες κατηγορίες τροφίμων και περιορίζει τη χρήση τους ως επί το πλείστον σε παρασκευές γλυκών. Γι' αυτό τα περισσότερα αντικείμενα που κυκλοφορούν στην αγορά είναι μιας χρήσεως και προορίζονται για το ψήσιμο κέικς και άλλων γλυκισμάτων και αρτοσκευασμάτων.

Πίνακας 4: Δείγματα αντικειμένων αλουμινίου.

Κωδικός	Όγκος περιχεομένου (ml)	Περιγραφή (Τεμάχια / συσκευασία)	Χώρα προελεύσεως	Απεικόνιση
PP	800	Σκεύος με καπάκι Ταψί (4)	Ελλάδα	
DRT	950	Σκεύος με καπάκι Ταψί (6)	Ελλάδα	

TP	1200	Ταψί στρογγυλό πολλαπλής χρήσεως	(*)	
SN	125	Φόρμα κέικ (10)	Ελλάδα	
AB	125	Φόρμα κέικ (10)	Ετικέτα Σουπερ-Μαρκετ	
DR	700	Ορθογώνιο ταψί (4)	Ελλάδα	
DI	350	Ορθογώνιο ταψί (4)	Ελλάδα	

(*) Δεν έγινε δυνατή η ταυτοποίηση της χώρας προελεύσεως

2.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

2.4.1. Αποτελέσματα μετρήσεως στα σκεύη ανοξείδωτου χάλυβα.

Στον πίνακα 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα χημικής αναλύσεως της σύστασης των δειγμάτων, σε mg/kg υλικού, καθώς και τα αποτελέσματα από την χημική ανάλυση του προσομοιωτή μετά τη δοκιμή απελευθερώσεως, σε mg/l προσομοιωτή. Στον κωδικό του δείγματος αναγράφεται το πρόσφυμα Cont, όταν τα αποτελέσματα αφορούν τη χημική σύσταση του αντικειμένου, ή αντιστοίχως ο αριθμός 1, 2 ή 3, όταν πρόκειται για την πρώτη, δεύτερη ή τρίτη δοκιμή μεταναστεύσεως.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με τον πίνακα 1 της σελίδας 2, όπου αναγράφονται τα όρια της ειδικής μεταναστεύσεως ανά στοιχείο (SRL), παρατηρούμε ότι σε κανένα δείγμα δεν υπερβαίνονται αυτά τα όρια. Στα στοιχεία μάλιστα τα οποία δεν αποτελούν συστατικά του ανοξείδωτου χάλυβα, δηλαδή τα αρσενικό, κάδμιο, βάριο και μόλυβδος, δεν ανιχνεύθηκαν αυτά τα στοιχεία στον προσομοιωτή.

Όσον αφορά τα στοιχεία που αποτελούν συστατικά του, όπως το σίδηρο και το χρώμιο, ανιχνεύονται στο διάλυμα του προσομοιωτικού σε τιμές όμως πολύ χαμηλότερες των 40 και 0,25 mg/l όπου είναι τα προτεινόμενα όρια για το σίδηρο και το χρώμιο αντιστοίχως. Επίσης παρατηρείται ότι οι τιμές της πρώτης δοκιμής είναι κατά πολύ υψηλότερες της δευτέρας και της τρίτης δοκιμής όπου υπάρχει μια πτωτική τάση. Αυτό σημαίνει ότι ο καταναλωτής κατά τη διάρκεια της χρήσεως του αντικειμένου επιβαρύνεται όλο και

λιγότερο από αυτά τα μέταλλα. Αυτό βεβαία δεν μπορούμε να ξέρουμε πως εξελίσσεται σε βάθος χρόνου.

Άλλα μέταλλα, που αποτελούν συστατικά του ανοξείδωτου χάλυβα, είναι τα αργίλιο κοβάλτιο, χαλκός. μολυβδαίνιο, μαγγάνιο, βανάδιο και ψευδάργυρος, τα οποία χρησιμοποιούνται σε ποσοστά έως 4 % κατά βάρος και το νικέλιο, το οποίο κυμαίνεται από 0 έως και 10 %. Όλα αυτά τα στοιχεία είναι ανιχνεύσιμα σε τιμές πολύ χαμηλότερες από τις προτεινόμενες στον οδηγό και σε όλα, εκτός του αργιλίου, παρατηρείται μια πτωτική τάση όσο επαναλαμβάνονται οι δοκιμές. Στο αργίλιο όμως, σε όλα τα δείγματα παρατηρείται μία σταθερότητα στις τιμές της μεταναστεύσεως και στις τρεις δοκιμές. Ίσως επειδή το αργίλιο είναι το πιο ευδιάλυτο μέταλλο σε αυτές τις συνθήκες. Θα ήταν ενδιαφέρον να συνεχίσει η παρατήρηση σε μεγαλύτερο πλήθος δοκιμών να ελεγχθεί αν αλλάζει μακροχρόνια η σύσταση του υλικού και πως επηρεάζει αυτό τα αλλά στοιχεία

Πίνακας 5: Αποτελέσματα δειγμάτων αντικειμένων ανοξείδωτου χάλυβα.

Περι-γραφή	Κωδικός	Conc: Σύσταση υλικού σε mg/kg, Απελευθέρωση μεταλλοϊόντων στον προσομοιωτή σε mg/l													
		Fe	Cr	Ni	Al	Co	Cu	Mn	Mo	V	Zn	As	Ba	Cd	Pb
Μπωλ	BL_Cont		161000	7000								< 40		< 10	0
	BL_1	1,6720	0,0570	0,0340	0,0180	< 0,005	0,0340	0,2810			0,0240		< 0,005	< 0,005	< 0,01
	BL_2	0,1980	0,0190	< 0,005	0,0130	< 0,005	0,0100	0,0220			0,0300		< 0,005	< 0,005	< 0,01
	BL_3	0,1770	0,0190	0,0430	0,0180	< 0,005	0,0080	0,0180			0,0430		< 0,005	< 0,005	< 0,01
Κατσα-ρόλα Slt	KSS_Cont		148000	827	< 25	187	204	2878	< 600	640	70	90	< 10	< 10	98
	KSS_1	5,7750	0,1490	< 0,01	0,0557	< 0,005	< 0,005	0,0388			0,0289	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01
	KSS_2	2,0580	0,0500	< 0,01	0,0110	0,0070	< 0,005	0,0135			0,0220	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01
	KSS_3	1,2890	0,0274		< 0,01	< 0,005	< 0,005	0,0085			< 0,005	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01
Τρυπητό σκεύος	PBS_Cont		145000	809	< 25	184	208	2833		643	102	82	< 10	< 10	83
	PBS_1	1,2220	0,0245	< 0,01	0,0154	< 0,005	< 0,005	0,0046	0,0028	< 0,005	0,0072	< 0,01	< 0,005	0,0107	< 0,01
	PBS_2	0,5762	0,0095	< 0,01	0,0203	< 0,005	< 0,005	0,0027	0,0025	< 0,005	0,0085	< 0,01	< 0,005	0,0082	< 0,01
	PBS_3	0,2153	0,0042	< 0,01	0,0264	< 0,005	< 0,005	0,0011	0,0020	< 0,005	0,0068	< 0,01	< 0,005	0,0063	< 0,01
Δίσκος σερβιρί-σματος	TB_Cont		169700	8184	< 25	650	15068	98913	745	390	353	25	< 0,005	< 10	71
	TB_1	0,5766	0,0149	0,0017	0,0280	< 0,005	< 0,005	0,0708	0,0019	< 0,005	0,0164	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01
	TB_2	0,1377	0,0053	0,0010	0,0290	< 0,005	< 0,005	0,0025	0,0012	< 0,005	0,0195	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01
	TB_3	0,0513	0,0065	0,0024	0,0230	< 0,005	< 0,005	0,0047	0,0010	< 0,005	0,0133	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01
Κατσα-ρόλα Slt	KSB_Cont		170000	80138	< 25	1624	291	8870		727	317	72	< 10	< 10	101
	KSB_1	0,1354	0,0083	0,0130	0,0146	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,0083	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01
	KSB_2	0,0267	0,0027	< 0,01	0,0158	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,0066	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01
	KSB_3	0,0284	0,0018	< 0,01	0,0188	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,0056	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01
Ταψί στρογ-γυλό	PNR_Cont		147000	1385	< 25	198	203	2762		719	83	73	10	< 10	115
	PNR_1	0,0236		< 0,01	0,0152	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,0064	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01
	PNR_2	0,0099		< 0,01	0,0150	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,0061	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01
	PNR_3	0,0101		< 0,01	0,0154	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,0044	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01
Ταψί τετράγωνο	PNT_Cont		169000	79543	26	1680	1981	8490		508	298	84	< 10	< 10	90
	PNT_1	0,0586	0,0041	< 0,01	0,0129	< 0,005	0,0022	0,0026	< 0,005	< 0,005	0,0065	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01
	PNT_2	0,0139	0,0016	< 0,01	0,0115	< 0,005	0,0022	0,0006	< 0,005	< 0,005	0,0063	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01
	PNT_3	0,0190	0,0016	< 0,01	0,0195	< 0,005	0,0023	0,0006	< 0,005	< 0,005	0,0065	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,01
Μπρίκι	MP_Cont		138000	68996		1745	4184	10213	10541		313				
	MP_1	8,1560	0,6740	0,6050	0,1723	0,0280	0,0530	0,1532			0,1736	0,0200	0,0590	0,0030	0,0280

Πίνακας 6: Αποτελέσματα δειγμάτων αντικειμένων αλουμινίου.

		Conc: Σύσταση υλικού σε mg/kg, Απελευθέρωση μεταλλοϊόντων στον προσομοιωτή σε mg/l														
Περι-γραφή	Κωδικός	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	V	Zn
Ορθο-γώνια ταψάκια	PP_Conc		0,0070		< 0,009	< 0,009	0,0300	0,1900	0,3900	0,9300	0,0100	0,0180	0,0710	< 0,009	0,0120	0,0600
	PP_1_A	<0,01	< 0,01		< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,007	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
	PP_1_B	<0,01	< 0,01		< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,007	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
	PP_1_C	<0,01	< 0,01		< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,007	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
Ορθο-γώνια φόρμα	DRT_Conc		0,0060		< 0,009	< 0,009	0,0080	0,0800	0,3500	0,9900	0,0030	< 0,005	0,0180	< 0,009	0,0070	0,0190
	DRT_1_A	<0,01	< 0,01	0,0197	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,007	0,0699	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
	DRT_1_B	<0,01	< 0,01	0,0200	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,007	0,0719	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
	DRT_1_C	0,1164	< 0,01	0,0168	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,007	0,0610	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
Ταψί πίτσας	TP_Conc		< 0,005		< 0,009	< 0,009	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,001	< 0,001	< 0,005	< 0,009	< 0,009	< 0,005	< 0,005
	TP_1	0,1138	< 0,01	0,0454	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,007	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
	TP_2	<0,01	< 0,01	0,0295	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,007	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
	TP_3	<0,01	< 0,01	0,0459	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,007	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
Στρογ-γυλή φόρμα	SN_Conc		< 0,005													
	SN_1_A	0,2182	< 0,01	0,0298	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,007	0,0573	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
	SN_1_B	0,2604	< 0,01	0,0281	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,007	0,0560	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
	SN_1_C	1,7604	< 0,01	0,0302	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,007	0,1256	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
Στρογ-γυλή φόρμα	AB_Conc		< 0,005													
	AB_1_A	<0,01	< 0,01	0,0300	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,007	0,0614	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
	AB_1_B	<0,01	< 0,01	0,0288	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,007	0,0293	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
	AB_1_C	<0,01	< 0,01	0,0331	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,007	0,0355	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
Ορθο-γώνια ταψάκια	DR_Conc		< 0,005													
	DR_1_A	0,0393	< 0,01		< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,0093	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
	DR_1_B	0,0150	< 0,01		< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,0605	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
	DR_1_C	<0,01	< 0,01		< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,0082	0,0150	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
Ορθο-γώνια ταψάκια	DI_Conc		< 0,005													
	DI_1_A	<0,01	< 0,01		< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,007	0,0283	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
	DI_1_B	<0,01	< 0,01		< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,0600	0,0380	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005
	DI_1_C	<0,01	< 0,01		< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,0119	0,0350	< 0,005	< 0,005	< 0,010	< 0,020	< 0,005	< 0,005

2.4.2. Αποτελέσματα μετρήσεων στα σκεύη αλουμινίου.

Στον πίνακα 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα χημικής αποπροσρόφησης αναλύσεως των δειγμάτων, σε mg/kg υλικού, καθώς και τα αποτελέσματα από τη χημική ανάλυση του προσομοιωτικού μετά την δοκιμή απελευθέρωσης, σε mg/l προσομοιωτή. Στον κωδικό του δείγματος δοκιμής δείχνει τον σωστήριο αριθμό.

αναγράφεται το πρόσφυμα Cont όταν τα αποτελέσματα αφορούν τη χημική σύσταση του αντικειμένου ή 1_A, B, C, όταν πρόκειται για την πρώτη δοκιμή σε τρία διαφορετικά δοκίμια αντικειμένων μίας χρήσεως ή αντιστοίχως ο αριθμός 1, 2 ή 3 όταν πρόκειται για την πρώτη, δεύτερη ή τρίτη δοκιμή μεταναστεύσεως.

Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρούμε ότι πουθενά δεν έχουμε υπέρβαση των ορίων του πίνακα 1 της σελίδας 2. Εκτός από το αργίλιο, στις δοκιμές μεταναστεύσεως ανιχνεύθηκαν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις τα στοιχεία βάριο, σίδηρος και μαγγάνιο.

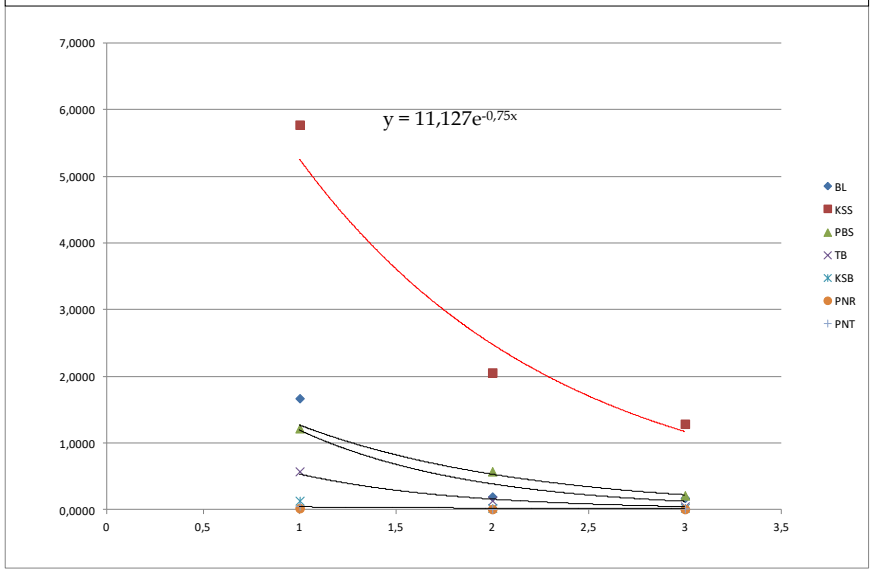
Τα υπόλοιπα στοιχεία, αρσενικό, κάδμιο, κοβάλτιο, χρώμιο, χαλκός, μολυβδαίνιο, νικέλιο, μόλυβδος, βανάδιο και ψευδάργυρος, δεν ανιχνεύθηκαν σε καμία δοκιμή μεταναστεύσεως.

3. Συμπεράσματα – Πρόταση

Σε μια προσπάθεια εκσυγχρονισμού των ελέγχων των αντικειμένων, που αποτελούνται από μέταλλα ή κράματα, τα οποία προορίζονται να έλθουν ή βρίσκονται σε επαφή με τρόφιμα, το συμβούλιο της Ευρώπης εξέδωσε έναν τεχνικό οδηγό[2)], ο οποίος υιοθετήθηκε από πολλές χώρες του Συμβουλίου της Ευρώπης και της Ευρωπαϊκής Ενώσεως. Βάσει του παραπάνω οδηγού, εκτελούνται δοκιμές μεταναστεύσεως και μετρούνται στα τρόφιμα ή σε κατάλληλους προσομοιωτές τα στοιχεία των υλικών, τα οποία απελευθερώνονται στα τρόφιμα ή στους προσομοιωτές αντιστοίχως. Στην Ελλάδα ισχύει η εθνική νομοθεσία και βάσει του ισχύοντος Κώδικα Τροφίμων και Ποτών ελέγχεται η χημική σύσταση των μεταλλικών υλικών σε επαφή με τρόφιμα.

Στα αντικείμενα από ανοξείδωτο χάλυβα σε όλες τις δοκιμές ανιχνεύθηκε σίδηρος και χρώμιο. Ο σίδηρος σα βασικό στοιχείο εμφανίζει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο προσομοιωτικό όμως απέχει πολύ από το όριο των 40 mg/l. Σε όλα τα δείγματα με αυξανόμενο αριθμό επαναλήψεων εμφανίζει πτωτική τάση, η οποία πιθανώς να έχει εκθετική μορφή, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.

Διάγραμμα 1: απελευθερώσεως σιδήρου(mg/l) συναρτήσει αριθμού δοκιμών

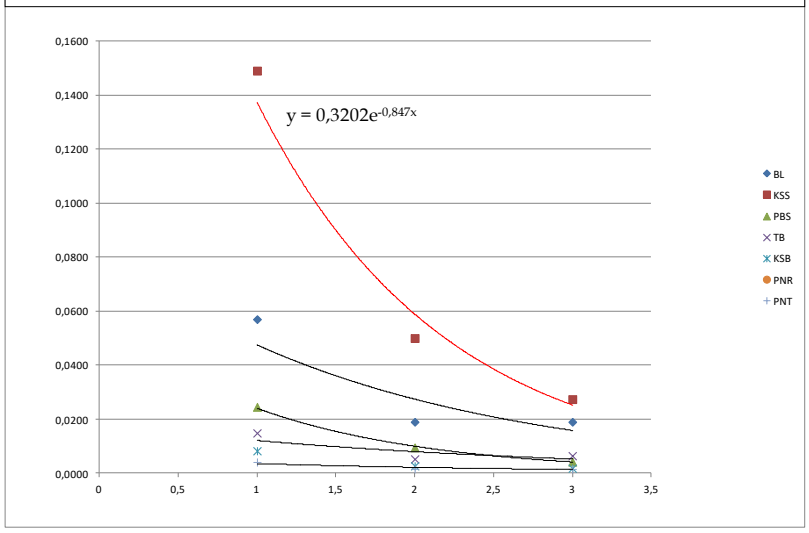


Το ίδιο ισχύει και για το χρώμιο, του οποίου το όριο SRL είναι 0,25 mg/l. Εδώ οι τιμές του δείγματος κατσαρόλα 3lt (KSS) από Κίνα φθάνουν το μέσο του ορίου SRL, αλλά με αύξοντα αριθμό επαναλήψεων παρουσιάζει και αυτό όπως και τα άλλα δείγματα πτωτική τάση με εκθετική μορφή (Διάγραμμα 2).

Άλλα μέταλλα που παρουσιάζουν μετρίσιμες τιμές είναι το νικέλιο, όπου αυτό χρησιμοποιείται ως συστατικό του μετάλλου, καθώς και τα μαγγάνιο, αργίλιο, χαλκός, βανάδιο και ψευδάργυρος. Όλα αυτά τα μέταλλα είναι συστατικά των κραμάτων ανοξείδωτου χάλυβα, όπως αυτά δίνονται στα EN 1.4301 (ASIS304), EN 1.4305 (ASIS303), EN 1.4303 (ASIS305), EN 1.4401 (ASIS316) και άλλα.

Ο προσομοιωτής που χρησιμοποιείται για τα σκεύη αλουμινίου, το τεχνητό νερό βρύσης (ATW), είναι πολύ ηπιότερο από το κιτρικό οξύ και έχει ουδέτερο pH. Αφού τα δείγματα ήταν αντικείμενα μίας χρήσεως δεν έγιναν πολλαπλές επαναλήψεις. Το ένα δείγμα πολλαπλής χρήσεως που εξετάσθηκε παρουσίασε κατά την πρώτη δοκιμή μετανάστευση αργιλίου 0,1 mg/l, έναντι της τιμής SRL που είναι 5 mg/l. Οι μετρήσεις στις επόμενες δύο δοκιμές ήταν κάτω του ορίου ανιχνεύσεως 0,01 mg/l.

Διάγραμμα 2: απελευθερώσεως χρωμίου (mg/l) συναρτήσει αριθμού δοκιμών



Στα σκεύη μίας χρήσεως η μέγιστη μετρηθείσα τιμή μεταναστεύσεως ήταν 1,76 mg/l. Άλλα στοιχεία που παρουσίασαν τιμές πάνω του ορίου ανιχνεύσεως των ήταν:

1) το βάριο, με μέγιστη τιμή 0,046 mg/l με τιμή SRL 1,2 mg/l,

2) ο σίδηρος με μέγιστη τιμή 0,06 mg/l με τιμή SRL 40 mg/l, και τέλος

3) το μαγγάνιο με μέγιστη τιμή 0,13 mg/l με τιμή SRL 1,8 mg/l.

Σύμφωνα με τις μετρηθείσες τιμές τα μεταλλικά μαγειρικά σκεύη αλουμινίου και ανοξείδωτου χάλυβα που κυκλοφορούν στην ελληνική αγορά είναι σύμφωνα και με τα προτεινόμενα όρια του τεχνικού οδηγού του Συμβουλίου της Ευρωπης[2)].

4. Βιβλιογραφία

1. Κώδικας Τροφίμων και Ποτών άρθρο 22

2. Metals and alloys used in food contact materials and articles - A practical guide for manufacturers and regulators prepared by the Committee of Experts on Packaging Materials for Food and Pharmaceutical Products (P-SC-EMB), European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare (EDQM), Council of Europe, STRASBOURG 2013. ISBN: 978-92-871-7703-2, www.edqm.eu.