

Kovine in zlitine uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živili

Praktični vodnik za proizvajalce in pripravljavce
predpisov



Evropski direktorat
za kakovost zdravil
in zdravstveno
varstvo (EDQM)

Odbor strokovnjakov
za embalažne
materiale za živila in
farmacevtske izdelke
(P-SC-EMB)

2013

Prva izdaja

Prva izdaja

Kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živili

Praktični vodnik za proizvajalce in pripravljavce predpisov, ki ga je

pripravil

Odbor strokovnjakov za embalažne materiale za živila in
farmacevtske izdelke (P-SC-EMB)

Ministrstvo za zdravje Republike Slovenije

Uradno verzijo dokumenta *Kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živili*, je objavil European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare (EDQM, Direktorat za kakovost zdravil in zdravstveno varstvo Sveta Evrope) v angleščini in francoščini.

Naslov izvirnika: Metals and alloys used in food contact materials and articles

© Svet Evrope, 2013

Direktorica publikacije: dr. S. Keitel

European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare (EDQM),
Council of Europe
7 allée Kastner
CS 30026
F-67081 STRASBOURG
FRANCE

Spletna stran: www.edqm.eu

Edine verodostojne različice te izdaje so različice objavljene v angleščini in francoščini. EDQM, Svet Evrope, ne prevzema nikakršne odgovornosti za morebitne razlike med slovensko ter angleško ali francosko verzijo dokumenta.

© Ministrstvo za zdravje RS, 2016, za slovenski prevod

Ministrstvo za zdravje
Štefanova ulica 5
1000 Ljubljana
SLOVENIJA

Za izdajatelja: Milojka Kolar Celarc, ministrica za zdravje

Vse pravice do slovenske izdaje, ki se podeljujejo na podlagi Mednarodne konvencije o avtorskih pravicah si izrecno pridržuje Ministrstvo za zdravje in je za vsako razmnoževanje potrebno pridobiti pisno soglasje izdajatelja.

Postavitev strani: Ministrstvo za zdravje

Oblikovanje ovitka: EDQM

CIP - Kataložni zapis o publikaciji
Narodna in univerzitetna knjižnica, Ljubljana

663/664(0.034.2)

614.31(0.034.2)

KOVINE in zlitine uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živili
[Elektronski vir] : praktični vodnik za proizvajalce in pripravljalce predpisov /
pripravil Odbor strokovnjakov za embalažne materiale za živila in
farmacevtske izdelke (P-SC-EMB). - 1. izd. - El. knjiga. - Ljubljana :
Ministrstvo za zdravje, 2016

ISBN 978-961-6523-61-5 (pdf)

285321984

Vsebina

Predgovor	7
Zahvala	9
Resolucija Sveta Evrope CM/Res CM/Res(2013)9 o kovinah in zlitinah, ki se uporabljajo v materialih in izdelkih v stiku z živili.....	10
Tehnični vodnik za kovine in zlitine, ki se uporabljajo v materialih in izdelkih v stiku z živili	14
Kratice, uporabljene v tehničnem vodniku	15
1. poglavje – Splošna določila in mejne vrednosti specifičnega sproščanja (SRL) za kovine.....	18
Uvod.....	18
Cilji.....	18
Postopek izdelave in deležniki.....	19
Pravni status resolucije in povezava z Evropsko unijo.....	20
Splošna določila	20
2. poglavje – Pregled varnosti in priporočila	29
Sestavine kovin in zlitin.....	29
Aluminij (Al)	30
Antimon (Sb)	38
Krom (Cr)	42
Kobalt (Co).....	49
Baker (Cu).....	53

Železo (Fe)	58
Magnezij (Mg)	64
Mangan (Mn)	68
Molibden (Mo)	73
Nikelj (Ni)	77
Srebro (Ag)	84
Kositer (Sn)	88
Titan (Ti)	95
Vanadij (V)	98
Cink (Zn)	102
Kontaminanti kovin in nečistoče	108
Arzen (As)	109
Barij (Ba)	114
Berilij (Be)	118
Kadmij (Cd)	122
Svinec (Pb)	128
Litij (Li)	135
Živo srebro (Hg)	138
Talij (Tl)	144
Nerjavno jeklo in druge zlitine	147
Nerjavna jekla	150
3. poglavje – Analizne metode za preskušanje sproščanja iz materialov in izdelkov, narejenih iz kovin in zlitin	157
Zahteve, postavljene v skladu s splošnimi določili	157
Merila za izbiro postopka preskusa	158
Vzorčenje materialov in izdelkov	160
Predpriprava materialov in izdelkov	161
Preskušanje sproščanja v živila	162
Preskušanje sproščanja v simulante za živila	165
Analizne metode	168
Meritve in poročanje	172

Izračun specifičnega sproščanja (SR).....	173
Priloga I (informativna): Eksperimentalni protokol nacionalnega pristojnega organa za določanje aluminija v živilih ali simulantih za živila.....	175
Priloga II Metode merjenja izdelkov, ki jih ni mogoče napolniti	186
4. poglavje – Izjava o skladnosti za kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živilo	196

Predgovor

Tehnični vodnik je kot dopolnitev **Resolucije Sveta Evrope CM/Res(2013)9** namenjen zagotavljanju varnosti in ustrezne kakovosti **materialov in izdelkov, ki prihajajo v stik z živili in so narejeni iz kovin in zlitin**. V sedanji izdaji so navedeni kemijski elementi, ki jih vsebujejo kovinski izdelki v stiku z živili, ki so lahko prisotni v določenih zlitinah, in kjer je to primerno, so bile za vsak element določene mejne vrednosti specifičnega sproščanja (SRL). Ta novi komplet dokumentov nadomešča pred tem pripravljene Smernice o kovinah in zlitinah (prvič izdane 9. marca 2001 in revidirane 13. februarja 2002 v skladu z nekdanjim Delnim sporazumom Sveta Evrope na socialnem področju in v javnem zdravstvu).

Revizijo smernic iz leta 2002 je sprožila vrsta pripomb, ki so jih poslale uradne inšpekcijske službe in analitski kontrolni laboratoriji iz več evropskih držav. Pri preskušanju materialov in izdelkov, ki prihajajo v stik z živili, so bili zaznani nekateri kovinski ioni, ki bi lahko ogrožali zdravje potrošnikov, če bi se v pomembnih količinah sproščali v hrano. V zadnjih letih se je povečalo število notifikacij v sistemu EU za hitro obveščanje za živila in krmo (RASFF) povezanih s kovinskimi ioni iz materialov, ki prihajajo v stik z živili.

Informacije, predstavljene v tem vodniku

- **1. poglavje:** Splošna določila in mejne vrednosti specifičnega sproščanja (SRL) za kovine
- **2. poglavje:** Pregled varnosti in priporočila
- **3. poglavje:** Analizne metode za preskušanje sproščanja iz materialov in izdelkov, narejenih iz kovin in zlitin
- **4. Poglavje:** Izjava o skladnosti za kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živili

Splošna določila in priporočila so namenjena v pomoč nacionalnim oblikovalcem politik in v spodbudo harmonizacije tehničnih standardov med državami pogodbenicami Konvencije o izdelavi Evropske farmakopeje.

Kjer je to ustrezno, jih je treba razlagati v povezavi s prvim odstavkom 3. člena Uredbe (ES) št. 1935/2004 Evropskega parlamenta in Sveta z dne 27. oktobra 2004 o materialih in izdelkih, namenjenih za stik z živili.

Dokumente je pripravil **Odbor strokovnjakov za embalažne materiale za živila in farmacevtske izdelke (P-SC-EMB).**

Zahvale

Posebej se zahvaljujemo poročevalcem iz Belgije, ki so dali pobudo za projektno delo, zagotovili osnovne informacije in pripravili osnutek priporočil.

Odbor strokovnjakov Sveta Evrope za embalažne materiale za živila in farmacevtske izdelke (P-SC-EMB) ter nacionalni strokovnjaki iz javnega in zasebnega sektorja so dokumente kritično pregledali in prispevali bistvene spremembe. Njihov prispevek cenimo in smo jim zanj hvaležni.

Delo je bilo dokončano ob podpori nacionalnih predstavnikov v Odboru za zaščito zdravja potrošnikov (CD-P-SC) in mu je sledilo sprejetje Resolucije CM/Res(2013)9, ki je predstavljena v nadaljevanju.

Velika zahvala gre tudi Direktoratu za kakovost zdravil in zdravstveno varstvo Sveta Evrope (EDQM) za usklajevanje dela, prevode določenih prispevkov in končno redakcijo dokumenta.

Resolucija Sveta Evrope CM/Res
CM/Res(2013)9 o kovinah in zlitinah, ki
se uporabljajo v materialih in
izdelkih v stiku z živili

ki jo je sprejel Odbor ministrov junija 2013 na 1173. zasedanju namestnikov
ministrov

Odbor ministrov, katerega sestava je omejena na predstavnike držav pogodbenic Konvencije¹ o izdelavi Evropske farmakopeje (»Konvencija«),

ob sklicevanju na deklaracijo in akcijski načrt tretjega vrha voditeljev držav in vlad Sveta Evrope (Varšava, 16. in 17. maj 2005), III. poglavje – »Zgradimo humanejšo in bolj vključujočo Evropo«, 1. člen »Zagotavljanje socialne kohezije«, ki določa zlasti varovanje zdravja kot človekovo socialno pravico in bistven pogoj za socialno kohezijo in gospodarsko stabilnost;

ob ponovni potrditvi Resolucije (59) 23 z dne 16. novembra 1959 o razširitvi dejavnosti Sveta Evrope na socialnem področju in v javnem zdravstvu na podlagi Delnega sporazuma in resolucij Res (96) 34 in Res (96) 35 z dne 2. oktobra 1996, ki revidira pravila Delnega sporazuma;

ob upoštevanju odločitev Odbora ministrov z dne 2. julija 2008 (CM/Del/Dec (2008) 1031) o razveljavitvi Delnega sporazuma na socialnem področju in v javnem zdravstvu ter prenosu dejavnosti, povezanih s kozmetiko in embalažo za živila, na Evropski direktorat za kakovost zdravil in zdravstveno varstvo (EDQM) s 1. januarjem 2009, s tem pa o prenosu odgovornosti za razvoj usklajenih pristopov za zagotovitev kakovosti in varnosti izdelkov na področju kozmetičnih izdelkov in embalažnih materialov za hrano in farmacevtske izdelke na EDQM;

ob upoštevanju pristojnosti in nalog Odbora za varstvo potrošnikov (Delni sporazum) (CD P-SC), kakor ga je potrdil Odbor ministrov 11. marca 2009 (CM/Del/Dec (2009) 1050) in je bil revidiran 21. septembra 2011 (CM/Del/Dec (2011) 1121);

ob upoštevanju večletnih prizadevanj (v okviru nekdanjega Delnega sporazuma Sveta Evrope na socialnem področju in v javnem zdravstvu) za uskladitev nacionalnih določil na področju javnega zdravstva in zlasti na področju materialov v stiku z živili;

¹ Avstrija, Belgija, Bolgarija, Bosna in Hercegovina, Češka, Črna gora, Ciper, Danska, Estonija, Finska, Francija, Grčija, Hrvaška, Irska, Islandija, Italija, Latvija, Litva, Luksemburg, Madžarska, Malta, Nekdanja jugoslovanska republika Makedonija, Nemčija, Nizozemska, Norveška, Poljska, Portugalska, Romunija, Slovaška, Slovenija, Srbija, Španija, Švedska, Švica, Turčija, Ukrajina in Združeno kraljestvo.

ob upoštevanju tveganja, ki ga za človekovo zdravje pomenijo kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živili, zaradi sproščanja kovinskih ionov v živila;

ob upoštevanju Uredbe (ES) št. 1935/2004 z dne 27. oktobra 2004 o materialih in izdelkih, namenjenih za stik z živili, Uredbe (ES) št. 2023/2006 z dne 22. decembra 2006 o dobri proizvodni praksi za materiale in izdelke, namenjene za stik z živili, in Uredbe (ES) št. 852/2004 z dne 29. aprila 2004 o higieni živil, ki bi jih morale izvajati vse države pogodbenice konvencije, čeprav niso zavezujoče za vse;

ob upoštevanju, da so Smernice za kovine in zlitine, ki jih je Svet Evrope prvič objavil 3. februarja 2001 in revidiral 13. februarja 2002, zagotavljale uporabne informacije in podporo strokovnjakom v industriji materialov, ki prihajajo v stik z živili, nacionalnim organom oblasti in drugim deležnikom, vključenim v zagotavljanje skladnosti z določili omenjene Uredbe (ES) št. 1935/2004 in zlasti z njenimi splošnimi zahtevami, določenimi v prvem odstavku 3. člena;

ob upoštevanju, da na evropski ravni glede kovin in zlitin ni posebnih zahtev, je Odbor strokovnjakov za embalažne materiale za živila in farmacevtske izdelke (P-SC-EMB) pripravil tehnični vodnik, ki zamenjuje zgoraj omenjene smernice;

ob upoštevanju, da bo Odbor strokovnjakov za embalažne materiale za živila in farmacevtske izdelke (P-SC-EMB) redno posodabljal ta tehnični vodnik, Odbor za zaščito zdravja potrošnikov (CD-P-SC, usmerjevalni odbor v pristojnosti Odbora ministrov) ga bo potrjeval, objavljen pa bo pod pokroviteljstvom Evropskega direktorata za kakovost zdravil in zdravstveno varstvo (EDQM);

ob mnenju, da bo vsaka pogodbenica, ki se bo srečala s potrebo po določilih na tem področju, imela koristi od usklajenih določil na evropski ravni,

priporoča vladam držav pogodbenic konvencije, naj sprejmejo zakonodajne in druge ukrepe, usmerjene k zmanjševanju tveganj za zdravje, ki nastajajo zaradi izpostavljenosti potrošnikov določenim kovinskim ionom, ki se sproščajo v hrano pri stiku s kovinami in zlitinami med izdelavo,

Kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živili

skladiščenjem, distribucijo in uporabo, v skladu z načeli in smernicami, določenimi v Tehničnem vodniku za kovine in zlitine, ki se uporabljajo v materialih in izdelkih v stiku z živili. Ta priporočila ne preprečujejo vladam, da ohranijo ali sprejmejo nacionalne ukrepe, ki uvajajo strožja pravila in predpise.

Tehnični vodnik za kovine in zlitine, ki
se uporabljajo v materialih in
izdelkih v stiku z živili

Kratice, uporabljene v tehničnem vodniku

ADI	sprejemljivi dnevni vnos (Acceptable Daily Intake)
AFNOR	Francoski urad za standardizacijo (Association Francaise de Normalisation)
AFSSAPS	Francoska agencija za varnost zdravstvenih proizvodov (French Agency for the Safety of Health Products)
Anses/AFSSA	Francoska agencija za varnost živil, okoljsko zdravje in varnost pri delu (French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety (nekdanja kratica AFSSA))
ALARA	tako nizko, kolikor je razumno še dosegljivo (As Low As Reasonably Achievable)
BMD	referenčni odmerek ocenjen na podlagi prileganja matematičnega modela vsem eksperimentalnim podatkom odnosa med odmerkom in učinkom, z upoštevanjem intervalov zaupanja (Benchmark dose)
CoE	Svet Evrope (Council of Europe)
COT	Odbor za toksičnost kemikalij v hrani, predmetih splošne uporabe in okolju (Committee on Toxicity of Chemicals in Food, Consumer Products and the Environment)
DGCCRF	Direktorat za politiko konkurenčnosti, potrošniške zadeve in nadzor nad prevarami (Directorate for Competition policy, Consumers affairs and Fraud control) (Ministrstvo za gospodarstvo in finance, Francija)
EFSA	Evropska agencija za varnost hrane (European Food Safety Authority)
EMA/EMA	Evropska agencija za zdravila (European Medicines Agency (nekdanja kratica EMA))
EPA	Agencija za varovanje okolja (Environmental Protection Agency (ZDA))
EVM	Strokovna skupina Združenega kraljestva za vitamine in minerale (UK Expert Group on Vitamins and Minerals)
FAO	Organizacija Združenih narodov za prehrano in kmetijstvo (United Nations Food and Agriculture Organisation)
FCM	material(i) v stiku z živili (Food Contact Material(s))
FSA	Agencija za živilske standarde (Food Standards Agency (Združeno kraljestvo))

GMP	dobra proizvodna praksa (Good Manufacturing Practice)
IPCS INCHEM	Mednarodni program za kemijsko varnost – informacije o kemijski varnosti od medvladnih organizacij (International Programme on Chemical Safety – Chemical Safety Information from Intergovernmental Organisations)
JECFA	Skupni strokovni odbor FAO/WHO za aditive v živilih (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)
LOAEL	najnižji odmerek z opaznim škodljivim učinkom (Lowest Observed Adverse Effect Level)
NOAEL	odmerek pri katerem ne opazimo škodljivega učinka (No Observed Adverse Effect Level)
PDE	dovoljena dnevna izpostavljenost (Permitted Daily Exposure) (kakor je uporabljena v farmacevtskih smernicah (EMA/CHMP/SWP/4446/2000 guideline))
PMTDI	največji začasno dopustni dnevni vnos (Provisional Maximum Tolerable Daily Intake)
P-SC-EMB	Odbor strokovnjakov za embalažne materiale za živila in farmacevtske izdelke (Committee of Experts on Packaging Materials for Food and Pharmaceutical Products) (P-SC-EMB).
PTMI	začasni dopustni mesečni vnos (Provisional Tolerable Monthly Intake)
PTWI	začasni dopustni tedenski vnos (Provisional Tolerable Weekly Intake)
QM	največja dopustna količina snovi v materialu v stiku z živilom (Maximum permitted Quantity of a substance in a food contact material)
RASFF	sistem hitrega obveščanja za živila in krmo (Rapid Alert System for Food and Feed)
RDI	priporočeni dnevni vnos (Recommended Daily Intake)
RfD	referenčni odmerek (Reference Dose) (ki ga je določila EPA – največji sprejemljivi odmerek zaužite toksične snovi, izpeljan iz NOAEL)
RIVM	Nacionalni inštitut za javno zdravje in okolje (National Institute for Public Health and the Environment) (Nizozemska)
SCF	Znanstveni odbor za živila EU (EU Scientific Committee on Food)
SR	specifično sproščanje (Specific Release)
SRL	mejna vrednost specifičnega sproščanja (Specific Release Limit)
SML	mejna vrednost specifične migracije (Specific Migration Limit)
SML (T)	mejna vrednost specifične migracije (Specific Migration Limit) (izražena kot skupni delež navedenih snovi)

Kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živili

TDI	dopustni dnevni vnos (Tolerable Daily Intake)
TWI	dopustni tedenski vnos (Tolerable Weekly Intake)
WHO	Svetovna zdravstvena organizacija (World Health Organisation)

1. poglavje – Splošna določila in mejne vrednosti specifičnega sproščanja (SRL) za kovine

Uvod

Kovine in zlitine se uporabljajo za izdelavo opreme za predelavo živil, posode in gospodinjskih pripomočkov kakor tudi za folije za zavijanje živil. Ti materiali se pogosto uporabljajo kot varnostna pregrada med živilom in okoljem. Pogosto so prekriti s premazi, ki zmanjšajo sproščanje ionov v živila.

Iz kovinskih materialov se lahko sproščajo kovinski ioni v živila, in če sproščanje preseže toksikološke referenčne vrednosti, lahko ogrozi zdravje potrošnikov ali tako spremeni sestavo živila ali njegove organoleptične lastnosti, da to ni sprejemljivo. Zaradi tega je bila sprejeta odločitev, da se na tem področju vzpostavijo tehnične smernice.

Cilji

Tehnični vodnik za kovine in zlitine, ki se uporabljajo v materialih in izdelkih v stiku z živilom, je namenjen v pomoč nacionalnim oblikovalcem politik. Njegova splošna določila bi bilo treba upoštevati pri nacionalnih predpisih in pri izvajanju zakonodaje v zvezi z materiali v stiku z živilom, ki so narejeni iz kovin in zlitin, da se doseže harmonizacija predpisov in njihovo izvajanje na evropski ravni.

Splošna določila opredeljujejo obseg, specifikacije in omejitve v zvezi s kovinami in zlitinami, ki se uporabljajo v materialih in izdelkih v stiku z živilom.

Pregled varnosti in priporočila so namenjena za dajanje napotkov o kovinah in zlitinah, ki se uporabljajo v materialih in izdelkih v stiku z živili. Redno bodo posodobljeni, da bodo sledili znanstvenemu in tehničnemu napredku.

Ti dokumenti zaradi svoje tehnične narave niso predloženi Odboru ministrov v odobritev.

Postopek priprave in deležniki

Pri pripravi dokumentov so dejavno sodelovale vlade držav članic Sveta Evrope¹. Njihovi predstavniki v Odboru strokovnjakov Sveta Evrope za embalažne materiale za živila in farmacevtske izdelke (P-SC-EMB) in Odboru za zaščito zdravja potrošnikov (CD-P-SC) so strokovnjaki na področju materialov v stiku z živili, ki so tudi odgovorni za izvajanje vladnih politik njihovih nacionalnih ministrstev.

Odbor strokovnjakov Sveta Evrope za embalažne materiale za živila in farmacevtske izdelke (P-SC-EMB) je pripravil Resolucijo CM/Res(2013)9 o kovinah in zlitinah, ki se uporabljajo v materialih in izdelkih v stiku z živili, ter tehnični vodnik. Po odobritvi Odbora za zaščito zdravja potrošnikov (CD-P-SC) je Odbor ministrov resolucijo sprejel.

Evropska komisija je sodelovala pri delu odbora strokovnjakov in usmerjevalnega odbora.

Oblikovana je bila ad hoc skupina za preskušanje sproščanja, za pomoč odboru strokovnjakov. Ad hoc skupine niso pooblašene za sprejemanje uradnih odločitev.

Med pripravo tehničnega vodnika so bila v zvezi z njim opravljena posvetovanja z ustreznimi strokovnimi združenji in predstavniki industrije.

¹ Zadevne države: Avstrija, Belgija, Bolgarija, Bosna in Hercegovina, Češka, Črna gora, Ciper, Danska, Estonija, Finska, Francija, Grčija, Hrvaška, Irska, Islandija, Italija, Latvija, Litva, Luksemburg, Madžarska, Malta, Nekdanja jugoslovanska republika Makedonija, Nemčija, Nizozemska, Norveška, Poljska, Portugalska, Romunija, Slovaška, Slovenija, Srbija, Španija, Švedska, Švica, Turčija, Ukrajina in Združeno kraljestvo.

Pravni status Resolucije in povezava z Evropsko unijo

Resolucija CM/Res(2013)9, ki temelji na izkušnjah in sodelovanju nacionalnih ministrstev, pristojnih zdravstvenih organov in izvršilnih organov, zagotavlja razlago določil za materiale in izdelke v ustreznih predpisih EU.

Resolucija Sveta Evrope za države članice ni pravno zavezujoča, temveč je referenca za izvajanje prvega odstavka 3. člena Uredbe (ES) št. 1935/2004.

Splošna določila

1. člen Pomen izrazov

1.1. Kovine

Za kovine so značilne njihove kemijske in fizikalne lastnosti v trdnem stanju:

- odbojnost, ki daje značilen kovinski lesk;
- električna prevodnost, ki pada z naraščanjem temperature;
- toplotna prevodnost;
- mehanske lastnosti, kot sta trdnost in razteznost.

Kovine so vrsta materialov, v katerih so atomi povezani s kovinskimi vezmi. Lahko si jih predstavljamo kot razporeditev kovinskih ionov, ki sestavljajo dolge kristalne mreže, v katerih so valenčni elektroni enakomerno razporejeni po vsej strukturi.

1.2. Zlitine

Zlitina je kovinski material, sestavljen iz dveh ali več elementov. Zlitine so v makroskopskem merilu homogene in njihovih sestavin ni mogoče ločiti na mehanski način.

1.3. Sproščanje

Sproščanje je tukaj opredeljeno kot nenamerni prenos kovinskih ionov iz materialov in izdelkov, ki so v stiku z živili na živila.

1.4. Mejna vrednost specifičnega sproščanja

»Mejna vrednost specifičnega sproščanja« (SRL) opisuje največjo dovoljeno količino (v mg) določenega kovinskega iona ali iona polkovine, ki se iz določene površine materiala ali izdelka sprosti na kg živila ali simulanta za živila.

2. člen Področje uporabe

2.1 Materiali in izdelki, ki so vključeni

Določila tega poglavja veljajo za nenamensko sproščanje določenih kovinskih ionov iz materialov in izdelkov pri končnem uporabniku, s premazom ali brez, v celoti ali delno narejeni iz kovin in zlitin, izdelani v Evropi ali uvoženi, in so v svojem končnem stanju:

- a. namenjeni, za stik z živili, ali
- b. so že v stiku z živili in so bili za to namenjeni ali
- c. je zanje mogoče utemeljeno pričakovati, da bodo prišli v stik z živili ali bodo njihove sestavine pri normalnih ali predvidljivih pogojih uporabe prehajale v živila.

Primer: *gospodinjski pripomočki in oprema za predelavo, kot so multipraktiki, folije za zavijanje, posoda, lonci, mešalniki, noži, vilice, žlice itd.*

2.2 Materiali in izdelki, ki niso vključeni

Ta določila ne veljajo za:

- a. kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živili, ki so prekrte z organskim premazom, za katerega je dokazano, da omejuje sproščanje kovinskih ionov do vrednosti, ki je nižja od veljavne mejne vrednosti specifičnega sproščanja (SRL);

- b. keramiko, kristalno steklo, tiskarska črnila, pripomočke za polimerizacijo in druge vrste materialov v stiku z živili, za katere velja posebna zakonodaja v EU ali na nacionalni ravni ali resolucije Sveta Evrope;
- c. materiale v stiku z živili, ki so bili izdelani za sproščanje določenih snovi v živila (tako imenovane »aktivne materiale v stiku z živili«); take materiale obravnava zakonodaja EU o aktivnih materialih v stiku z živili (Uredba (ES) št. 1935/2004 in Uredba (ES) št. 450/2009);
- d. cevovode za pitno vodo, za katere velja posebna mednarodna zakonodaja;
- e. igrače, čeprav se večkrat nahajajo v stiku z živili (npr. v žitih za zajtrk).

Prispevki k skupnemu vnosu kovinskih ionov iz drugih virov izpostavljenosti, kot so kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živili, so upoštevani z uporabo alokacijskih faktorjev, kadar je to primerno, pri izpeljavi mejnih vrednosti specifičnega sproščanja (SRL).

3. člen Splošne zahteve

3.1 Zahteve glede kakovosti in varnosti

Kovine in zlitine, ki se uporabljajo v materialih in izdelkih v stiku z živili, se izdelujejo v skladu s prvim odstavkom 3. člena Uredbe (ES) št. 1935/2004 tako, da se pri normalnih in predvidljivih pogojih uporabe njihove sestavine ne prenašajo v živila v količinah, ki bi lahko:

- a. ogrožale zdravje ljudi ali
- b. povzročile nesprejemljivo spremembo sestave živila ali
- c. povzročile poslabšanje njihovih organoleptičnih lastnosti.

Sproščanje snovi bi moralo biti zmanjšano toliko, kolikor je smiselno še dosegljivo, ne samo iz zdravstvenih razlogov, temveč tudi zaradi ohranjanja integritete živil, ki so v stiku z njo.

Kovinski materiali in izdelki v stiku z živili se izdelujejo v skladu z Uredbo (ES) št. 2023/2006 o dobri proizvodni praksi za materiale in izdelke, namenjene za stik z živili.

Ustrezati morajo tudi zahtevam iz prvega odstavka 5. poglavja Priloge II k Uredbi (ES) št. 852/2004 o higieni živil:

»Vsi predmeti, pribor in oprema, s katerimi so živila v stiku, morajo biti:

- (a) učinkovito očiščeni in, kadar je to potrebno, razkuženi. Čiščenje in razkuževanje je treba opravljati tako pogosto, da se prepreči tveganje za kontaminacijo;*
- (b) izdelani iz takih materialov in dobro vzdrževani, da se čim bolj zmanjša kakršno koli tveganje za kontaminacijo;*
- (c) razen posod in embalaže za enkratno uporabo, izdelani iz takih materialov in tako vzdrževani, da se omogoča čiščenje in, kadar je to potrebno, tudi razkuževanje; in*
- (d) nameščeni tako, da je opremo in okolico mogoče ustrezno čistiti.«*

Upoštevati je treba tudi tehnične specifikacije za kovine in zlitine, določene z evropskimi standardi (EN ISO), ter nacionalno zakonodajo o sestavi kovin in zlitin.

3.2 Izjava o skladnosti in dokumentacija

Materiale in izdelke za stik z živili, izdelane iz kovin in zlitin, mora spremljati izjava o skladnosti z zahtevami določil iz 3. člena Uredbe (ES) št. 1935/2004.

Za dokazovanje skladnosti mora biti na voljo ustrezna dokumentacija, ob upoštevanju, kjer je to primerno, 16. člena Uredbe (ES) št. 1935/2004 in Uredbe (ES) št. 2023/2006 in jo pristojni organi lahko zahtevajo.

Informacije, ki naj jih izjava o skladnosti za materiale v stiku z živili narejene iz kovin in zlitin, vsebuje, so navedene v 4. poglavju.

3.3 Označevanje

Kovinskim materialom in izdelkom v stiku z živili morajo biti priložena posebna navodila za varno in ustrezno uporabo, kadar je to potrebno, kot to določa točka b prvega odstavka 15. člena Uredbe (ES) št. 1935/2004.

Kadar je to potrebno, morajo izdelovalci kovinskih materialov in izdelkov v stiku z živili zagotoviti podatke o njihovi sestavi in uporabi, da bi se čim bolj zmanjšalo nenamerno sproščanje. Znano je, da temperatura in čas hranjenja vplivata na sproščanje določenih ionov iz kovin in zlitin, ki se uporabljajo v materialih in izdelkih v stiku z živili, v določene vrste živil. Zato se lahko uporabi označevanje, v katerem se navedejo omejitve glede hranjenja in obdelave močno kislih, bazičnih ali slanish živil, da se čim bolj zmanjša pojav korozije. Označevanje lahko vključuje navodila glede temperature hranjenja živil, da se čim bolj zmanjša sproščanje.

Označevanje lahko na primer vsebuje navedbe:

- »Informacija za potrošnika: te opreme ne uporabljajte s kislimi, bazičnimi ali slanimi živili« ali
- »Samo za uporabo z nevtralnimi živili, shranjenimi v hladilnikih«, ali
- »Skladiščite na temperaturi pod 5 °C, če živilo hranite dlje kot 24 ur«.

Če morajo uporabniki material najprej oprati, potem mora označevanje vsebovati ustrezna navodila za čiščenje.

Opomba: Zavedati se je treba, da se lahko industrijska in gospodinjstva uporaba izdelkov v stiku z živili zelo razlikujeta.

Industrijsko okolje običajno pomeni:

- medfazne kontrole;
- večkratno uporabo iste opreme v skladu s standardnimi pogoji;
- izbiro in oceno lastnosti materiala za stik z živili (opreme ali embalaže) glede stika z določenimi vrstami živil in njegovo uporabo;
- možno odgovornost proizvajalca v primeru škode, povzročene potrošnikom.

Gospodinjstva običajno pomeni:

- širok obseg živil in pogojev stika;
- nenadzorovano uporabo pripomočkov, omejeno le s koncepti, kot sta »obstoječa praksa« ali pogoji razumne predvidljive uporabe.

4. člen Mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL)

Kovine in zlitine, ki se uporabljajo v materialih in izdelkih v stiku z živili, so glede specifičnega sproščanja v skladu z vrednostimi SRL opredeljenimi v preglednici 1 in preglednici 2. Mejne vrednosti specifičnega sproščanja so izražene v mg/kg.

Preglednica 1 – SRL za sestavine kovin in zlitin

Simbol	Ime	SRL [mg/kg živila]
Al	aluminij	5
Sb	antimon	0,04
Cr	krom	0,250
Co	kobalt	0,02
Cu	baker	4
Fe	železo	40
Mg	magnezij	—
Mn	mangan	1,8
Mo	molibden	0,12
Ni	nikelj	0,14
Ag	srebro	0,08
Sn*	kositer	100
Ti	titan	—
V	Vanadij	0,01
Zn	cink	5

* Razen na področju uporabe Uredbe (ES) št. 1881/2006.

Preglednica 2 – SRL za kovine kot kontaminante in nečistoče

Simbol	Ime	SRL [mg/kg živila]
As	arzen	0,002
Ba	barij	1,2
Be	berilij	0,01
Cd	kadmij	0,005
Pb	svinec	0,010
Li	litij	0,048
Hg	živo srebro	0,003
Tl	talij	0,0001

Opombe:

Pri antimonu, kobaltu, kromu, molibdenu, niklju, vanadiju ter pri kontaminantih arzenu, živemu srebru in taliju je odstopanje od SRL dovoljeno zaradi omejitev analitskih metod, ob predhodni odobritvi pristojnega organa.

Pri kadmiju in svincu je lahko, ob predhodni odobritvi pristojnega organa, odstopanje od SRL dovoljeno za določeno uporabo. Vendar je treba uporabljati načelo ALARA.¹

Določitev SRL:

P-SC-EMB je preučil toksikološke podatke, načelo ALARA, kjer je bilo primerno, ali ustrezno zakonodajo. Za vsak kovinski ion je bil za določitev SRL potreben poseben pristop ob izogibanju ali preveč strogih mejnih vrednosti specifičnega sproščanja ali mejnih vrednosti, pri katerih skladnost ne bi bila mogoča.

Pri določanju mejne vrednosti specifičnega sproščanja je treba upoštevati naslednja merila:

- ustrezne toksikološke referenčne vrednosti (npr. JECFA, EFSA ali nacionalnih organov za oceno tveganj);
- ustrezne ocene izpostavljenosti, temelječe na podatkih o oralnem vnosu z živili in pitno vodo in iz drugih virov iz različnih evropskih držav;
- specifični prispevek materialov v stiku z živili, ki so eden izmed možnih virov izpostavljenosti ljudi (poleg živil in prehranskih dopolnil): izražen v odstotkih toksikološke referenčne vrednosti;
- podatke o dejanskem sproščanju: namesto določitev SRL na podlagi toksikoloških referenčnih vrednosti, se lahko uporabijo podatki o dejanskem sproščanju in se opredelijo tehnično še izvedljive ravni (ALARA)
- upoštevanje vseh predpisov, ki urejajo prisotnost kovinskih ionov v živilih, da bi se izognili neskladju med standardi.

Na podlagi navedenih meril je bil za določitev SRL kovin, ki se uporabljajo v materialih v stiku z živili uporabljen naslednji pristop:

¹ ALARA je kratica za »tako nizko, kolikor je razumno še dosegljivo« (As Low As Reasonably Achievable). Izraz »načelo ALARA« se uporablja za ravni kemične ali radiacijske izpostavljenosti, pri katerih si socialni, tehnični, ekonomski, praktični interesi ali interesi javne politike prizadevajo doseči majhno, vendar sprejemljivo raven tveganja.

1. merilo: Na voljo so ustrezne toksikološke referenčne vrednosti in podatki o oralnem vnosu, ki so zadostne kakovosti.

Izračun SRL:

(i) Za podatke o oralnem vnosu, ki so zadostne kakovosti in ne presegajo toksikološke mejne vrednosti: na podlagi toksikološke referenčne vrednosti in največjega dnevnega vnosa, v primeru razlike med največjim oralnim dnevnim vnosom (95. percentil) in toksikološko referenčno vrednostjo.

Primeri v tem vodniku: *Cu, Mo, Zn.*

(ii) Za podatke o oralnem vnosu, ki so zadostne kakovosti in presegajo toksikološke mejne vrednosti: na podlagi načela ALARA.

Primer v tem vodniku: *Al.*

2. merilo: Na voljo so ustrezne toksikološke referenčne vrednosti, vendar podatki o oralnem vnosu niso zadostni ali pa niso na voljo.

Izračun SRL: na podlagi toksikološke referenčne vrednosti in fiksnega 20-odstotnega specifičnega prispevka, ki je v skladu s Smernicami za pitno vodo Svetovne zdravstvene organizacije (WHO, 1993, 2008 in 2011).

Primeri v tem vodniku: *Co, Mn in Ni.*

3. merilo: Ustrezni toksikološki referenčni vrednosti ni na voljo, so pa na voljo podatki o oralnem vnosu .

Izračun SRL:

(i) samo na podlagi ustreznih podatkov o oralnem vnosu ; ker ni toksikološko izpeljane mejne vrednosti, specifičnega prispevka ni mogoče uporabiti;

Primeri v tem vodniku: *Ag, Cr in V.*

(ii) za spreminjajoče se podatke o oralnem vnosu ; ker ni toksikološko izpeljane mejne vrednosti, na podlagi načela ALARA.

Primer v tem vodniku: *Fe.*

4. merilo: Kovine brez SRL.

P-SC-EMB je sklepal, da za Mg in Ti določitev SRL ni potrebna.

5. merilo: Kovine in ioni polkovin, ki veljajo za nečistoče.

Izračun SRL: uporabi se 10-odstotni fiksni specifični prispevek toksikoloških referenčnih vrednosti neodvisno od podatkov o oralnem vnosu razen pri Cd (25-odstotni specifični prispevek) in Pb (26-odstotni specifični prispevek).

Primeri v tem vodniku: *As, Ba, Be, Cd, Hg, Li, Pb in Tl.*

5. člen Skladnost s SRL in preskušanje sproščanja

Skladnost materiala ali izdelka s SRL se preveri z eksperimentalnim preskušanjem sproščanja.

- a. Preskušanje sproščanja iz materiala ali izdelka v živilo se opravi pod pogoji razumnih najstrožjih pogojev uporabe, ki povzročajo sproščanje kovine pri stiku z živilo med proizvodnjo, hranjenjem, distribucijo in normalno ali predvidljivo uporabo, ob upoštevanju časa, temperature in sestave živila (zlasti pH in narave vseh prisotnih soli in kislin).
- b. Če preskušanje sproščanja v živila ni mogoče, je treba uporabiti simulante za živila, kot je opisano v 3. poglavju.

6. člen Posodabljanje splošnih določil

Odbor strokovnjakov za embalažne materiale za živila in farmacevtske izdelke (P-SC-EMB) bo ta tehnični vodnik redno posodabljal, Odbor za zaščito zdravja potrošnikov (CD-P-SC) Sveta Evrope ga bo potrjeval, objavljen pa bo pod pokroviteljstvom Evropskega direktorata za kakovost zdravil in zdravstveno varstvo (EDQM);

2. poglavje – Pregled varnosti in priporočila

Sestavine kovin in zlitin

Naslednje kovine so pomembne sestavine kovin in zlitin, ki se uporabljajo v materialih in izdelkih v stiku z živili:

Al	aluminij
Sb	antimon
Cr	krom
Co	kobalt
Cu	baker
Fe	železo
Mg	magnezij
Mn	mangan
Mo	molibden
Ni	nikelj
Ag	srebro
Sn	kositer
Ti	titan
V	vanadij
Zn	cink



Aluminij (Al)

Aluminij je tretji najbolj razširjen element v zemeljski skorji in je razširjen v mineralih.

Aluminij se zaradi svoje reaktivnosti v naravi ne nahaja v elementarni obliki (Beliles, 1994). Mnoge njegove spojine v naravi so pri nevtralnem pH netopne in zato so koncentracije tega elementa tako v sladki kot slani vodi običajno nizke, nižje od 0,1 mg/l. Anorganske aluminijeve spojine običajno vsebujejo Al(III). Čisti aluminij ima dobre obdelovalne in oblikovalne lastnosti ter visoko razteznost, vendar pa slabšo mehansko trdnost. Zato je aluminij pogosto uporabljen v zlitinah (Beliles, 1994).

Viri in ravni vnosa

Glavni vir vnosa aluminija je njegova naravna vsebnost v živilih. Izmerjene koncentracije aluminija v nepredelanih živilih segajo od manj kot 0,1 mg/kg v jajcih, jabolkah, surovem zelju, koruzi in kumaricah do 4,5 mg/kg v čaju (Pennington in Jones, 1989; Pennington in Schoen, 1995; MAFF, 1993). Precej višje koncentracije so ugotovljene v nekaterih industrijsko predelanih živilih, v katerih so aluminijeve soli dodane kot aditivi za živila. Vendar je uporaba aluminijevih soli kot aditivov za živila omejena le na določene izdelke, kot so kolački, in aluminij kot tak je sprejet za dekoracije v slaščičarstvu (Direktiva 95/2/ES).

Pokazale so se velike razlike med povprečno prehransko izpostavljenostjo prek vode in hrane pri nepoklicno izpostavljenih odraslih v različnih državah in med različnimi raziskavami znotraj ene države. Ugotovljena je izpostavljenost v območju od 0,2 do 1,5 mg/kg telesne teže/teden. Pri otrocih je ocenjena izpostavljenost pri 97,5 percentilu v območju od 0,7 do 1,7 mg/kg telesne teže/teden.

Videti je, da žito in žitni izdelki, vrtnine in pijača največ prispevajo (>10 %) k izpostavljenosti prebivalstva aluminiju iz hrane (EFSA, 2008).

Pomembni neprehranski viri izpostavljenosti aluminiju so zdravila (npr. antacidi ali aspirin, z dodatkom pufra) (Krewski, 2007) in kozmetični izdelki zaradi vnosa skozi kožo (npr. antiperspiranti) (AFSSAPS, 2011).

Kovinski materiali v stiku z živili

Aluminij ima široko uporabo pri materialih v stiku z živili, kot so ponve, z aluminijem prevlečeni kuhinjski pripomočki, lončki za kuhanje kave ter embalažni izdelki, kot so pladnji za živila, pločevinke in zapirala pločevink (Elinder in Sjögren, 1986). Aluminijski materiali v stiku z živili so pogosto prevlečeni s premazi na osnovi smole. Aluminijeve zlitine za materiale v stiku z živili lahko vsebujejo elemente, kot so magnezij, silicij, železo, mangan, baker in cink (evropski standard EN 601; evropski standard EN 602).

Drugi materiali v stiku z živili

Določene aluminijeve spojine se uporabljajo v pigmentih (Elinder in Sjögren, 1986).

Sproščanje

Aluminij in njegove različne zlitine so visoko odporni proti koroziji (Beliles, 1994). Pri izpostavljenosti zraku se na kovini skoraj takoj oblikuje tanka plast Al_2O_3 . Potem se reakcija upočasni, ker ta neprepustna plast prepreči dostop kisiku, kar preprečuje nadaljnjo oksidacijo ali kemično reakcijo. Plast je brezbarvna, odporna in se ne lušči. Raztopijo jo lahko redke kemikalije (Beliles, 1994).

Aluminij reagira s kislinami. Čisti aluminij reagira z večino razredčenih mineralnih kislin. Pri nevtralnem pH ima aluminijev hidroksid omejeno topnost. Vendar se topnost izrazito poveča pri pH pod 4,5 in nad 8,5 (Elinder in Sjögren, 1986). Baze hitro reagirajo s čistim in nečistim aluminijem ter raztopijo kovino (Hughes, 1992). Torej se aluminij lahko sprošča iz neprevlečenih površin v stiku z živili.

Poleg tega se aluminij lahko sprošča iz prevlečenih materialov v stiku z živili, če prevleka ne deluje kot funkcionalna pregrada. Sproščanje aluminija iz materialov v stiku z živili je v veliki meri odvisno od pH živil. Sproščanje ionov lahko povečajo tudi visoke koncentracije soli (nad 3,5-odstotkov NaCl). Uporaba aluminijastih ponev in z aluminijem prevlečenih kuhinjskih pripomočkov in posode lahko poveča vsebnost aluminija v določenih vrstah živil, zlasti med dolgotrajnim hranjenjem zelo kislih, bazičnih ali slanih živil. V splošnem je kuhanje v aluminijastih posodah povečalo vsebnost aluminija v živilih za manj kot 1 mg/kg pri približno polovici živil in za več kot 10 mg/kg pri 85 % živil, ki sta jih preiskala Pennington in Jones (1989). Kuhanje vode iz pipe v aluminijasti ponvi 10 ali 15 minut lahko povzroči sproščanje aluminija do 1,5 mg/l, kar je odvisno od kislosti vode in kemične sestave aluminijastih pripomočkov (Gramiccioni *et al.*, 1996; Mulier *et al.*, 1993; Mei *et al.*, 1993; Nagy *et al.*, 1994), vendar so bile v eni študiji poročane vrednosti do 5 mg/l (Liukkonen-Lilja in Piepponen, 1992). Kisla živila, kot so paradižnik, zelje, rabarbara in številno mehko sadje, najpogosteje prevzamejo več aluminija iz posode (Hughes, 1992). Medtem ko se s kislinami dobijo najvišje vrednosti, alkalna živila (manj pogosta) in živila z veliko dodane soli tudi povečujejo vnos aluminija (Hughes, 1992; Gramiccioni *et al.*, 1996).

Znano je, da temperatura in čas hranjenja vplivata na sproščanje aluminija v živila. V študiji sproščanja je bilo ob uporabi 3 % očetne kisline sproščanje pri 40 °C 10-krat višje od sproščanja pri 5 °C po 24 urah (Gramiccioni *et al.*, 1989). Običajne vrednosti sproščanja aluminija iz folije so bile < 0,05 mg/dm² pri 5 °C in, ustrezno, 6 mg/dm² pri 40 °C. Vendar je bilo po 10 dneh sproščanje precej večje: 0,5 mg/dm² pri 5 °C v primerjavi s 96 mg/dm² pri 40 °C (Gramiccioni *et al.*, 1989). Pečenje različnih vrst mesa, zavitega v aluminijasto folijo, je pokazalo povečano sproščanje aluminija v primerjavi s surovim mesom, tudi do 5-krat, odvisno od temperature (do 17,2 mg Al/kg mokre teže (Turhan, 2006).

Kombinirani učinki visokih temperatur med pečenjem ali pečenjem na žaru in soli/nizkega pH (dodatek kisa) na sproščanje aluminija so bili prikazani s pečenjem ribe v aluminijasti foliji. Pečenje ribe brez dodatka soli ali kisa je vodilo v do 4-krat povečano vsebnost aluminija (do 0,4 mg Al/kg mokre teže) v primerjavi s surovo ribo. Ko sta bila dodana sol in kis,

se je vsebnost aluminija povečala do 68-krat (do 5 mg Al/kg mokre teže) (Ranau *et al.*, 2001).

Varnostni vidiki

- Leta 1988 je JECFA določila PTWI 7 mg/kg telesne teže/teden za skupni vnos aluminija, vključno z uporabo aluminijevih soli v aditivih za živila, kar je bilo pozneje, leta 2006, znižano na 1 mg/kg telesne teže/teden (JECFA, 1989 in 2006). Z vidika novih podatkov je JECFA leta 2011 ponovno ocenila aluminij in uvedla novo PTWI 2 mg/kg telesne teže/teden na podlagi NOAEL, ki je 30 mg/kg telesne teže/dan in s faktorjem negotovosti 100 (JECFA, 2011).
- Po podatkih WHO za pitno vodo ni priporočene vrednosti na podlagi zdravstvenih podatkov (WHO, 1993, 2008 in 2011). Vendar v zadnji (četrty) izdaji iz leta 2011 WHO navaja, da bi bila »vrednost, ki ne škoduje zdravju, 0,9 mg/l lahko izpeljana iz JECFA PTWI (2006), vendar ta vrednost presega praktično dosegljive ravni, temelječe na optimizaciji procesa koagulacije v napravah za pitno vodo, ki uporabljajo koagulate ne osnovi aluminija« (WHO 2011).
- Direktiva 98/83/ES o kakovostni vode, namenjene za oskrbo ljudi, postavlja standardno vrednost 0,2 mg/l za pitno vodo, kot kompromis med praktično uporabo aluminijevih soli pri čiščenju in razbarvanju pitne vode .
- Aluminij se izloči skozi ledvice in le majhna količina aluminija se absorbira (JECFA, 1989). Vendar se topne aluminijeve soli lažje absorbirajo. Bolniki z okvaro ledvične funkcije, ki so zdravljeni z dializo, imajo lahko večjo koncentracijo aluminija v krvi. V preteklosti je nekaj teh dializnih bolnikov kazalo nevrološke znake zastrupitve z aluminijem zaradi neustreznega zdravljenja, ki se ne izvaja več; te bolezenske znake so včasih pomotoma zamenjali za znake Alzheimerjeve bolezni. WHO (IPCS 1997) je zaključila, da aluminij ni vzrok za nastanek Alzheimerjeve bolezni.
- Leta 2008 je EFSA (2008) potrdila vrednost PTWI 1 mg/kg telesne teže/teden, ki jo je pred tem določila JECFA leta 2006.

Ugotovitve in priporočila

»SRL 5 mg/kg je smiselno še dosegljiva raven.«

V primeru aluminija je izpostavljenost prebivalstva blizu ali presega PTWI 2 mg/kg telesne teže/teden (JECFA, 2011). Določeni materiali in izdelki v stiku z živili prispevajo k prehranskemu vnosu aluminija. Zato je P-SC-EMB sprejel odločitev, da je treba mejno vrednost specifičnega sproščanja aluminija določiti na tako nizki ravni, kolikor je razumno še dosegljiva (ALARA). Tak pristop zagotavlja, da proizvajalec uporablja ukrepe za preprečevanje in zmanjševanje sproščanja aluminija iz materialov in izdelkov v stiku z živili, kolikor je to le mogoče, da se zaščiti zdravje ljudi.

Podatki, ki so jih predložile industrija in države članice, kažejo, da je mejna vrednost 5 mg/kg smiselno še dosegljiva.

To mejno vrednost specifičnega sproščanja je treba pregledati najpozneje tri leta po sprejetju tega tehničnega vodnika, da se upoštevajo napredek znanstvenega in tehničnega znanja ter izboljšave dobre proizvodne prakse.

Poudariti je treba, da morajo materiali in izdelki, ki so narejeni iz aluminija in prihajajo v stik z živili, ustrezati naslednjim dodatnim priporočilom:

- Hranjenje kislih (npr. sadnih sokov), bazičnih (npr. izdelkov iz luženega testa) ali slanih, tekočih živil v aluminijastih pripomočkih brez premaza mora biti omejeno, da se sproščanje zmanjša na najmanjšo mogočo mero.
- Aluminij brez premaza mora proizvajalec za uporabnike posebej označiti. Pri embalaži, ki se prodaja na drobno morajo dobavitelji zagotoviti, da bo označena z ustreznimi informacijami za končnega porabnika. Primera takih oznak bi bila lahko: »Informacije za uporabnika: ne uporabljajte teh pripomočkov za hranjenja in predelavo kislih, bazičnih ali slanih živil« ali »Uporabljati samo za hranjenje živil v hladilniku«.
- Proizvajalci aluminijastih pripomočkov brez premaza bi morali priložiti navodila glede uporabe teh izdelkov z močno kislimi, bazičnimi ali slanimi živili.

Literatura

- AFNOR (2002). NF A36-712-2 Unpackaged steels - Metallic coated flat steel products intended for contact with foodstuffs, products and beverages for human and animal consumption - Part 2: Aluminium coated or aluminium-silicon alloy coated (non stainless) steels. Na voljo na spletu na www.boutique.afnor.org/NEL5DetailNormeEnLigne.aspx?CLE_ART=FAi204i7&nivCtx=NELZNELZiAioAioiAio7&ts=i048140.
- AFNOR (2006). NF A36-712-6 Unpackaged steels - Metallic coated flat steel products intended for contact with foodstuffs, products and beverages intended for human and animal consumption - Part 6: aluminium and zinc alloy coated (non- stainless). Na voljo na spletu na www.boutique.afnor.org/NEL5DetailNormeEnLigne.aspx?CLE_ART=FAi4i950&nivCtx=NELZNELZiAioAioiAio7&ts=59i9o83.
- AFSSAPS (2011). Assessment of the risks of using aluminium in cosmetic products. Na voljo na spletu na www.afssaps.fr/content/download/36959/4845i3/version/3/file/Rapport-evaluation-aluminium-Cosmetiques-2011.pdf.
- Beliles, R.P. (1994). The metals. In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
- COT (2008). COT Statement on the 2006 UK Total Diet Study of Metals and Other Elements. Na voljo na spletu na atcot.food.gov.uk/pdfs/cotstatementtds200808.pdf
- Direktiva 95/2/ES: Evropska skupnost. Direktiva Evropskega parlamenta in Sveta o aditivih za živila razen barvil in sladil (Directive 95/2/EC: European Community. European Parliament and Council Directive on food additives other than colours and sweeteners).
- DGCCRF (2004). Information Notice No. 2004-64 on materials in contact with foodstuffs. Aluminium and aluminium alloys.
- Directive 98/83/EC: Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
- EFSA (2008). Safety of aluminium from dietary intake - Scientific Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Food Contact Materials (AFC). Na voljo na spletu na www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/754.pdf.
- Elinder, C-G., Sjögren, B. (1986). Aluminium. In: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B.: Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
- European Standard CEN EN 601. Aluminium and aluminium alloys - Castings - Chemical composition of castings for use in contact with food.
- European Standard CEN EN 602. Aluminium and aluminium alloys - Wrought products - Chemical composition of semi products used for the fabrication of articles for use in contact with food.

Kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živil

French decree of 27 August 1987 related to aluminium and aluminium alloys.

Gramiccioni, L. *et al.* (1989). An experimental study about aluminium packaged food. V: "Nutritional and Toxicological aspects of food processing". Proceedings of an international symposium, Rim, 14.–16. april, 1987. Walker, R., in Quattrucci Eds. Tavior & Francis London, str. 331–336.

Gramiccioni, L., Ingraio, G., Milana, M.R., Santaroni, P., Tomassi, G. (1996). Aluminium levels in Italian diets and in selected foods from aluminium utensils. *Food Additives and Contaminants*. Vol. 13(7) str. 767–774.

Hughes, J.T. (1992). Aluminium and your health. British Library Cataloguing in Publication Data, Rimes House.

IPCS (1997). IPCS report no. 194: Environmental Health Criteria - aluminium. World Health Organization.

JECFA (1989). Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants. WHO Food Additives Series, No. 24.

JEFCA (2006). Evaluation of certain food additives and contaminants. Report of the Joint FAOAVHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organisation. Na voljo na spletu na www.who.int/ipcs/publications/jecfa/reports/trs940.pdf

JECFA (2011). Evaluation of certain food contaminants. Seventy-fourth meeting of the Joint FAOAVHO Expert Committee on Food Additives. FAOAVHO, Rome. Na voljo na spletu na www.who.int/foodsafety/chem/jecfa/summaries/Summary74.pdf

Krewski, D., Yokel, R.A., Nieboer, E., Borchelt, D., Cohen, J., Harry, J., Kacew, S., Lindsay, J., Mahfouz, A.M., Rondeau, V. (2007). Human health risk assessment for aluminium, aluminium oxide, and aluminium hydroxide. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part B: Critical Reviews*, 10 (SUPPL. 1), str. 1–269.

Liukkonen-Lilja, H. Piepponen, S. (1992). Leaching of aluminium from aluminium dishes and packages. *Food Additives and Contaminants*, Vol. 9 (3), str. 213–223.

Mei, L., Yao, T. (1993). Aluminium contamination of food from using aluminium ware. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* Zvezek št. 50, str. 1–8.

Muller, J.P., Steinegger, A., Schlatter, C. (1993). Contribution of aluminium from packaging materials and cooking utensils to the daily aluminium intake. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* Zvezek št. 197, str. 332–341.

Nagy, E., Jobst, K. (1994). Aluminium dissolved from kitchen utensils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* Vol. 52, 9., str. 396–399.

Pennington, J.A.T., Jones, J.W. (1989). Dietary intake of aluminium. *Aluminium and Health - A critical review*. Gitelman, str. 67–70.

Pennington, J.A.T., Schoen, S.A. (1995). Estimates of dietary exposure to aluminium. *Food Additives and Contaminants*, Vol. 12, no. 1, str. 119–128.

2. poglavje – aluminij (Al)

- Ranau, R., Oehlenschläger, J., Steinhart, H. (2001). Aluminium levels of fish fillets baked and grilled in aluminium foil. *Food Chemistry*, Vol. 73 (1), str. 1–6.
- Turhan, S. (2006). Aluminium contents in baked meats wrapped in aluminium foil. *Meat Science*, Vol. 74 (4), str. 644–647.
- WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations.
- WHO (2008). Guidelines for drinking-water quality. Third edition, incorporating first and second addenda. Volume 1, Recommendations. Na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/
- WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition, na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/

Antimon (Sb)

Sb

Antimon je naravno prisoten v zemeljski skorji in se sprošča v zrak iz naravnih virov in virov, ki jih povzroča človek.

Od antimona, ki je sproščen v zrak, ga 41 % izvira iz naravnih virov, tj. delcev prsti, ki jih prenaša veter, vulkanov, morskih aerosolov, gozdnih požarov in biogenih virov (ATSDR, 1992). Viri izpustov, ki jih v ozračje sprošča človek, vključujejo proizvodnjo barvnih kovin (rudniki, talilnice in rafinerije) ter zgorevanje premoga in odpadkov. Antimon sproščajo v vodo panoge, ki proizvajajo in izkoriščajo antimon in njegove spojine (ATSDR, 1992).

Viri in ravni vnosa

Antimon so določili v večini živil, razen v oljih, maščobah, mleku in jajcih. Najvišje koncentracije so bile izmerjene v sladkorju (8,8 µg/kg), čokoladi (4,2 µg/kg), pecivu (3,8 µg/kg), mesnih izdelkih (9,9 µg/kg) in ribah (2,6 µg/kg) (Anses, 2011; FSA, 2009).

Leta 2006 so bile v britanski prehranski študiji navedene povprečne in visoke ravni prehranske izpostavljenosti odraslih antimonu 0,03 µg/kg telesne teže na dan oziroma 0,06 µg/kg telesne teže na dan (FSA, 2009). Anses (2011) je ocenil povprečni dnevni vnos na 0,03 µg/kg telesne teže na dan pri odraslih in 0,04 µg/kg telesne teže na dan pri otrocih.

Kovinski materiali v stiku z živili

Antimon se uporablja pri proizvodnji zlitin svinca, kositra in bakra (uporablja se za ojačitev svinca). Skupaj s kositrom se uporablja pri proizvodnji »belih kovin«. Skupaj s svincem in kositrom se uporablja pri obdelavi kovinskih površin in za potemnitev železa.

Evropski standard EN 610/1995 se nanaša na izdelke iz kositra in kositrovih zlitin, ki imajo prevleko izključno iz kositra ali kositrove zlitine ali so iz materialov, delno prevlečenih s kositrom, in kot končni izdelki večkrat prihajajo v neposredni stik z živili. Določa tudi mejno vrednost specifične migracije za antimon (0,01 mg/kg).

Antimon je mogoče najti kot nečistočo v aluminijevih zlitinah in kositru.

V Franciji je največja dopustna vsebnost antimona 2,5 % določena v Informativnem obvestilu št. 2004-64 o materialih v stiku z živili.

Drugi materiali v stiku z živili

Antimon se uporablja kot zaviralec gorenja v tekstilnih in polimernih materialih, kot sredstvo za motnjenje stekla, keramike in emajlov, kot pigment v barvah in kot kemični katalizator.

Sproščanje

Med hranjenjem mineralne vode v PET plastenkah, katalizator antimonov trioksid (Sb_2O_3 , ki obstaja v dimerni obliki) migrira in se koncentrira sorazmerno s časom stika z mineralno vodo (Shotyk, 2006). Koncentracije (< 1 ppb) so vedno pod priporočenimi najvišjimi vrednostmi in videti je, da ni takojšnje nevarnosti za zdravje.

Varnostni vidiki

– WHO (2008 in 2011) je določila priporočeno vrednost 0,02 mg/l, izpeljano iz dopustnega dnevnega vnosa (TDI) 0,006 mg/kg telesne teže/dan (0,36 mg/dan). Ta vrednost je temeljila na odmerku pri katerem ne opazimo škodljivega učinka (NOAEL) 6 mg/kg telesne teže/dan iz subkronične študije pitne vode na podganah, ki je poročala o zmanjšanem pridobivanju telesne teže ter zmanjšanem vnosu hrane in vode.

TDI je izračunan iz NOAEL in faktorja negotovosti 1000 (100 za variacijo znotraj vrste in variacijo med vrstami ter 10 za uporabo subkronične študije) in znaša 0,006 mg/kg telesne teže/dan (WHO, 2003).

- Evropska agencija za varnost hrane (EFSA) (2004) je določila mejno vrednost specifične migracije (SML) 0,04 mg/kg za antimon na podlagi TDI, ki jo je izpeljala WHO. Ta vrednost je bila sprejeta tudi z Direktivo EU 2002/72.

Ugotovitve in priporočila

»Za antimon je določena mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL) 0,04 mg/kg.«

SRL je bila izpeljana iz ocene WHO (2003) 0,36 mg/dan. Ker antimon velja za nečistočo v kovinskem materialu, je Odbor strokovnjakov Sveta Evrope za embalažne materiale za živila in farmacevtske izdelke (P-SC-EMB) sklepal, da je 10-odstotni specifični prispevek toksikoloških referenčnih vrednosti sprejemljiv. Ob predpostavki, da oseba s telesno težo 60 kg zaužije na dan 1 kg živil, ki so embalirana v materiale in/ali pripravljena z materiali iz kovin in zlitin v stiku z živili, je za antimon določena mejna vrednost specifičnega sproščanja 0,04 mg/kg.

Literatura

- Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.
- ATSDR (1992). Toxicological profile for antimony. US Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- DGCCRF (2004). Information Notice No. 2004-64 on materials in contact with foodstuffs. Tin and tin alloys. Na voljo na spletu na www.contactalimentaire.com/fileadmin/ImageFichier_Archive/contact_alimentaire/Fichiers_Documents/Brochure_JO/Note_2004_64_anglaise/Tin.pdf.
- EFSA (2004). Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to a 2nd list of substances for food contact materials adopted on 7 January 2004, The EFSA Journal (2004) 24,1–13. Na voljo na spletu na www.efsa.europa.eu/cs/BlobServer/Scientific_Opinion/opinion_afc_o6_eni.pdf?ssbinary=true.
- European Standard EN 610/1995 of 01 July 1995 on tin and tin alloys.

2. poglavje – antimon (Sb)

- FSA (2009). Survey on measurement of the concentrations of metals and other elements from the 2006 UK total diet study. Food Survey Information Sheet 01/09. Na voljo na spletu na <http://tna.europarchive.org/20140306205048/http://multimedia.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis0109metals.pdf>
- Shotyk, W.; Krachler, M.; Chen, B. (2006). Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers. *Journal of Environmental Monitoring*, 8, str. 288–292.
- WHO (2003). Background document for development of guidelines for drinking-water quality, WHO/SDE/WSH/o3.04/74. Na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antimony.pdf.
- WHO (2008). Guidelines for drinking-water quality. Third edition, incorporating first and second addenda. Volume 1, Recommendations na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/.
- WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition, na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Krom (Cr)

Cr

Krom se nahaja v okolju večinoma v trivalentni obliki. Mogoče je najti tudi šestvalentni krom ali kromat v zelo majhnih količinah, običajno izvira iz antropogenih virov (Beliles, 1994). Cr(III) tvori močne inertne komplekse s širokim spektrom v naravi nahajajočih se organskih in anorganskih ligandov (Florence in Batley, 1980). V večini prsti in kamnin je krom vezan v trivalentni obliki (Florence in Batley, 1980). Krom je esencialni element za človeka. Nizke koncentracije kroma se nahajajo v večini bioloških materialov.

Viri in ravni vnosa

Glavni viri kroma so žita, meso, zelenjava, bela riba in rastlinska olja, sadje pa ga vsebuje le v manjših količinah (EVM, 2002). Večina živil vsebuje manj kot 0,1 mg/kg kroma (EVM, 2002; Nordijski svet ministrov, 1995). Krom je v prehrani večinoma prisoten kot Cr(III) (EVM, 2002). Po podatkih EVM večina kroma v živilih izvira iz predelave živil z uporabo multipraktikov in posode iz nerjavnega jekla (EVM, 2002).

Prehranski vnos kroma iz živilskih virov po podatkih več evropskih držav znaša med 61 in 160 µg/dan za odrasle, najvišjim vnosom 580 µg/osebo/dan (EFSA, 2010).

Anses (2011) je ocenil povprečni dnevni vnos celotnega kroma na 277 µg/osebo/dan pri odraslih in 223 µg/osebo/dan pri otrocih.

Kovinski materiali v stiku z živili

Krom se nahaja v nekaterih vrstah pločevink in gospodinjskih pripomočkov. V pločevinkah je namenjen za pasivizacijo površin pokositrene pločevine. Krom se uporablja pri proizvodnji nerjavnega jekla različnih vrst in v zlitinah z železom, nikljem in kobaltom. Fero-krom in kovinski krom sta najpomembnejši vrsti kroma, ki se uporabljata v proizvodnji zlitin (Langaard in Norseth, 1986). Vsa nerjavna jekla vsebujejo krom (najmanj 10,5% – glej poglavje o nerjavnem jeklu) in so pomembni materiali v stiku z živili, ki se uporabljajo za prevoz (npr. tovornjaki za mleko), za predelovalno opremo (npr. v mlečnopredelovalni industriji in industriji čokolade), pri predelavi sadja (kot so jabolka, grozdje, pomaranče in paradižniki), za posode (kot so sodi za vino, kotli za varjenje piva in sodčki za pivo), za predelavo suhih živil (kot so žita, moka in sladkor), za gospodinjske pripomočke (kot so mešalniki in gnetilniki testa), v klavnicah, pri predelavi rib, za skoraj vso opremo v profesionalnih kuhinjah (v restavracijah in bolnišnicah), pri električnih kotlih, kuhinjski posodi in kuhinjskih pripomočkih vseh vrst (kot so korita in odtoki, skleda, noži, žlice in vilice). Krom se uporablja za prevleke drugih kovin, ki so tako zaščitene pred korozijo zaradi pasivne tanke plasti, oblikovane na površini kroma.

Drugi materiali v stiku z živili

Kromove spojine se nahajajo v lončarskih izdelkih, glazurah, papirju in barvilih (Langaard in Norseth, 1986).

Sproščanje

Ker krom v šestvalentno stanje ne oksidira hitro, se pričakuje, da se iz materialov in izdelkov v stiku z živili sprošča kot Cr(III) in ne kot Cr(VI) (Guglhofer in Bianchi, 1991).

O sproščanju kroma iz kovin in zlitin, ki se uporabljajo v materialih in izdelkih v stiku z živili, je na voljo le malo informacij. V eni študiji je bila narejena primerjava med obroki hrane, pripravljenimi v različnih ponvah iz nerjavnega jekla in stekla.

Količina kroma, izmerjena v obrokih, skuhanih v posodah iz nerjavnega jekla, je bila v primerjavi z obroki, kuhanimi v steklenih posodah (Accominotti, 1998), pri nekaterih višja, pri drugih pa ne.

Druga študija je raziskovala sproščanje kroma iz različnih loncev iz nerjavnega jekla pri uporabi hladne in vrele 5 % očetne kisline. Medtem ko z eno izjemo ni bilo izmerjenega nič kroma pri uporabi hladne očetne kisline, je bilo sproščanje v vrelo očetno kislino po 5 minutah od 0,010 mg/kg do 0,315 mg/kg (Kuligowski, 1992).

Nadalje, raziskava jedilnega pribora iz nerjavnega jekla odvzetega na trgu, ki so jo naredili nemški nadzorni organi, je pokazala povišane koncentracije kroma (do 43 mg/l). Sproščanje je bilo preskušano z uporabo 3 % očetne kisline 2 uri pri 70 °C. Pristojni organi navajajo, da je bilo zlasti pri poceni, nizkokakovostnemu jedilnem priboru zaznati najvišje sproščanje (CVUA-OWL, 2009).

Kromirani izdelki bi morali biti preskušeni tudi glede sproščanja niklja.

Varnostni vidiki

- JECFA kroma ni ocenila.
- V prvi izdaji Smernic za kakovost pitne vode WHO, objavljeni leta 1984, je bila določena priporočena vrednost 0,05 mg/l za celotni krom (WHO, 1984). Vendar je druga izdaja smernic (1993) to vrednost postavila pod vprašaj zaradi negotovosti v toksikološki zbirki podatkov (WHO, 1993). Zato je bila priporočena vrednost 0,05 mg/l za skupni krom označena kot »začasna« ter ohranjena v tretji in četrti izdaji smernic (WHO, 2008 in 2011).
- Specijacija kroma je velikega pomena za toksičnost. Cr(III), najstabilnejša oksidacijska oblika v bioloških materialih, je esencialni element za normalen metabolizem glukoze, medtem ko je Cr(VI) zelo toksičen (Beliles, 1994; Costa, 1997; Nordijski svet ministrov, 1995). Cr(III) ima nizko toksičnost zaradi nizke absorpcije (približno 0,5 %) (Nordijski svet ministrov, 1995). Toksični vidiki kroma so povezani s Cr(VI) (Nordijski svet ministrov, 1995) zaradi njegove visoke absorpcije, lahkega prodora skozi membrane celic in njegove genotoksičnosti ter oksidacijskih lastnosti (Codex, 1995).

Znanstveni odbor za živila (SCF) je (2003) v svojem mnenju o dopustni zgornji ravni trivalentnega kroma za živila za posebne prehranske namene in za prehranska dopolnila ugotovil, da ni nobenih dokazov o škodljivih učinkih, povezanih z vnosom kroma s prehranskimi dopolnili do odmerka 1 mg kroma/dan.

WHO (1996) je mnenja, da vnos kroma s prehranskimi dopolnili ne bi smel preseči 250 µg/dan.

EVM (COT EVM, 2003) je ocenil krom, vendar ni mogel opredeliti varne zgornje ravni vnosa. Ni pa se pričakovalo, da bi 0,15 mg Cr(III)/kg telesne teže/dan imelo škodljiv učinek. To temelji na odmerku 15 mg Cr/kg telesne teže/dan, ki je bil dan podganam kot kromov klorid, ki ni pokazal škodljivega učinka. Uporabljen je bil faktor negotovosti 100 (10 za variacijo med vrstami in 10 za variacijo znotraj vrste). Te smernice veljajo samo za spojine Cr(III) in izključujejo kromov pikolinat (sintetična kromova spojina z višjo topnostjo in lipofilnostjo, kot jo imajo druge spojine Cr(III), ki dokazano povzroča poškodbe DNA v celicah sesalcev *in vitro*).

Leta 2010 je EFSA Panel za aditive za živila in hranilne vire, dodane živilom (ANS), ugotovil, da »dopustna zgornja meja za krom« ni na voljo. Panel je tudi ugotovil, da obe, tako mejna vrednost 1 mg kroma/dan, ki jo je predlagal SCF, kakor tudi 250 µg kroma/dan za vnos s prehranskimi dopolnili, ki jo je predlagala WHO, temeljita na študijah, ki niso bile namenjene za preskušanje varnosti kroma. Panel je tudi ugotovil, da bi bilo 250 µg kroma/dan iz vnosa s prehranskimi dopolnili v območju vnosa kroma iz redne prehrane. Zato je Panel odločil, da dokler o kromu ni znanega več, se zdi vrednost, ki jo je določila WHO, najprimernejša za omejitev vnosa kroma z živilo za posebne prehranske namene in z živilo, namenjenimi za splošno populacijo (vključno s prehranskimi dopolnili).

Krom se uporablja pri sintezi farmacevtskih snovi in je vključen v Smernico Evropske agencije za zdravila o specifikacijskih mejah za ostanke kovinskih katalizatorjev ali kovinskih reagentov. V skladu s to smernico EMA so ostanki kroma v farmacevtskih izdelkih običajno izmerjeni kot celotni krom. Vnos kroma z zdravili je verjetnejši v obliki Cr(III) kot pa Cr(VI). Smernica uvršča krom v razred 1C, kovin z velikim varnostnim tveganjem, ki vključuje tudi molibden, nikelj in vanadij.

V smernici je predlagan konzervativni pristop k izpeljavi dovoljene dnevne oralne izpostavljenosti (PDE) preko živil z upoštevanjem dopustnega dnevnega vnosa (TDI) za Cr(VI) 0,005 mg/kg/dan, ki izhaja iz izpeljave nizozemskega Nacionalnega inštituta za javno zdravje in okolje (RIVM). Zato je za oralni vnos predlagana dovoljena dnevna izpostavljenost (PDE) 0,250 mg/dan za posameznika s težo 50 kg.

Ugotovitve in priporočila

»Za krom je določena mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL) 0,250 mg/kg.«

Vnos kroma (kot trivalentnega kroma) ne sme preseči 250 µg/dan. Ker ta meja ni bila izpeljana toksikološko, se specifični prispevek k izpostavljenosti prek izdelkov iz kovin in zlitin v stiku z živili ne more uporabljati.

P-SC-EMB priporoča določitev mejne vrednosti specifičnega sproščanja (SRL) na podlagi mnenja EFSA. Ob predpostavki, da oseba s telesno težo 60 kg zaužije na dan 1 kg živil, ki so embalirana v materiale in/ali pripravljena z materiali iz kovin in zlitin v stiku z živili, je za krom določena SRL 0,250 mg/kg.

Literatura

- Accominotti, M., Bost, M., Haudrechy, P., Mantout, B., Cunat, P.J., Comet, R., Mouterde, C., Plantard, R., Chambon, R., Vallon, J.J., (1998). Contribution to chromium and nickel enrichment during cooking of foods in stainless steel utensils. *Contact Dermatitis*, 38 (6), str. 305–310.
- AFNOR (2005). NF EN 10335 Steel for packaging - Flat steel products intended for use in contact with foodstuffs, products or beverages for human and animal consumption - Non allowed electrolytic chromium/chromium oxide coated steel. Na voljo na spletu na www.boutique.afnor.org/NEL5DetailNormeEnLigne.aspx?CLE_ART=FAi23028&nivCtx=NELZNELZiAioAioiAio7&ts=5229056
- AFNOR (2003). NF A36-712-3 Unpackaged steels - Metallic coated flat steel products intended for contact with foodstuffs, products and beverages for human and animal consumption – 3. del: chromium plated (non stainless) steels. Na voljo na spletu na www.boutique.afnor.org/NEL5DetailNormeEnLigne.aspx?CLE_ART=FAi204i8&nivCtx=NELZNELZiAioAioiAio7&ts=2560745
- Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.

2. poglavje – krom (Cr)

- Beliles, R.P. (1994). The metals. V: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Četrta izdaja, Zvezek št. 2, Del C. Uredila Clayton, G.D. in Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
- Chemical and Veterinary Investigation Office Westphalia-Lippe (OWL CVUA), Annual Report 2009. Na voljo na spletu na www.cvua-owl.de/download/pdf/files/jahresbericht-2009/Warenobergruppen.pdf
- Costa, M. (1997). Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans. Critical Reviews in Toxicology. 27(5), str. 431–442.
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Na voljo na spletu na cot.food.gov.uk/pdfs/vitamin2003.pdf
- EFSA (2010). Scientific Opinion on the safety of trivalent chromium as a nutrient added for nutritional purposes to foodstuffs for particular nutritional uses and foods intended for the general population (including food supplements). December 2010, Parma. Na voljo na spletu na www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/1882.pdf
- EMA/CHMP/SWP/4446/2008 (2008). Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents. Na voljo na spletu na www.ema.europa.eu
- EVM (2002). Expert Group on Vitamins and Minerals. Review of Chromium www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/reviewofchromium.pdf
- Florence, T.M., Batley, G.E. (1980). Chemical speciation in natural waters. CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, str. 219–296.
- Guglihofer, J., Bianchi, V. (1991). Metals and their compounds in the environment. VCH Verlag, Weinheim, Nemčija.
- Kuligowski, J., Halperin, K.M., (1992). Stainless steel cookware as a significant source of nickel, chromium, and iron. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 23 (2), str. 211–215.
- Langaard, S., Norseth, T. (1986). Chromium. V: Friberg, L., Nordberg, G.E., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
- Nordic Council of Ministers (1995). Risk evaluation of essential trace elements - essential versus toxic levels of intake. Report of a Nordic project group. Ur.: Oskarsson, A. Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Danska.
- RIVM (2001) report No. 711701025. National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, the Netherlands.
- SCF (1993). Report of the Scientific Committee for Food (31. serija, 1993). Nutrient and Energy Intakes for the European Community. Commission of the European Communities.
- SCF (2003). Opinion of the Scientific Committee on Food on the Tolerable Upper Intake Level of Trivalent Chromium (expressed on 4 April 2003), SCF/CS/NUT/

Kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živil

UPPLEV/67 Final 23 April 2003. Na voljo na spletu na http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/Out197_en.pdf

Veien, N.K., Hattel, T., Laurberg, G. (1994). Chromate-allergic patients challenged orally with potassium dichromate. Contact Dermatitis. 31, str. 137–139.

WHO (1984). Guidelines for drinking-water quality. First Edition. Volume 1. Recommendations.

WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Second Edition. Volume 1. Recommendations.

WHO (1996). Trace elements in human nutrition and health (A report of a re-evaluation of the role of trace elements in human health and nutrition).

WHO (2008). Guidelines for drinking-water quality. Third edition, incorporating first and second addenda.

Volume 1, Recommendations. Na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/index.html

WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition, na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/index.html

Kobalt (Co)



Kobalt je zelo redek element, ki sestavlja približno 0,001 % zemeljske skorje (Beliles, 1994). Kobalt se pogosto pojavlja v povezavi z nikljevo, srebrovo, svinčevo, bakrovo in železovo rudo (Elinder in Friberg, 1986). Kobalt se nahaja v vitaminu kobalaminu ali vitaminu B12 (Elinder in Friberg, 1986).

Viri in ravni vnosa

Kobalt se običajno nahaja v zelo nizkih koncentracijah v živilih (približno 0,01–0,05 mg/kg) (Beliles, 1986), večinoma v zeleni listnati zelenjavi. Običajne rastline, kot so zelena solata, pesa, zelje, špinača in sladki krompir, so viri prehranskega kobalta, s špinačo, ki vsebuje med 0,1 in 0,7 mg/kg na suho snov (Beliles, 1994).

Anses (2011) je ocenil povprečni dnevni vnos na 0,18 µg/kg telesne teže na dan pri odraslih in 0,31 µg/kg telesne teže na dan pri otrocih.

Kovinski materiali v stiku z živili

Kobalt se uporablja za proizvodnjo zlitin z visoko trdnostjo (Elinder in Friberg, 1986). Lahko znaša med 0,05 % in 0,1 % sestave določenih jekel.

Drugi materiali v stiku z živili

Pri proizvodnji stekla in keramike se uporabljajo majhne količine kobaltovega oksida za nevtralizacijo rumenega odtenka zaradi prisotnosti železa v steklu, keramiki in emajlih.

Večje količine se uporabljajo za obarvanje teh izdelkov z modro barvo (Beliles, 1994). Kobaltov oksid se uporablja pri prevlekah emajlov na jeklu za izboljšanje oprijema emajla s kovino (Beliles, 1994).

Sproščanje

Kobalt je razmeroma nereaktivna kovina, ne oksidira na suhem ali vlažnem zraku (Beliles, 1994). Reagira z večino kislin, vendar postane pasiven v koncentrirani dušikovi kislini. Ne reagira z bazami bodisi v raztopini ali pri taljenju, vendar se veže s halogeni, če se segreva (Beliles, 1994).

Varnostni vidiki

- Kobalt je esencialni element za človeka. Potrebna količina vitamina B12 v telesu je 5 mg, da ne pride do perniciozne anemije, ki je smrtna bolezen. Običajno ima kobalt nizko toksičnost. Absorpcija topnih kobaltovih spojin prek prebavil se lahko oceni na približno 25 % (Elinder in Friberg, 1986). Kobalt se uporablja v umetnih gnojilih, ker lahko nizke koncentracije kobalta v prsti povzročijo pomanjkanje kobalta pri ovcah in živini. Uporablja se pri zdravljenju ljudi za zdravljenje določene anemije, pri kateri zdravljenje z železom ni učinkovito (Elinder in Friberg, 1986). Čeprav je esencialnega pomena za ljudi in živali, je bilo ugotovljenih nekaj zastrupitev z njim. Vpliv na srce, krvni tlak, bolečine v trebuhu, težave z dihanjem in v najhujših primerih smrt so bili opaženi po vnosu kobalta z velikimi količinami kontaminiranega piva (kobalt se uporablja za preprečevanje fermentacije) (Elinder in Friberg, 1986).
- Znanstveno mnenje SCF (1993) glede vitamina B12 priporoča, naj dnevni vnos ne preseže 0,2 mg/dan.
- EFSA (2003) je v mnenju o kobaltovih soleh oleinske kisline potrdila uvrstitev kobalta na seznam SCF št. 3 z omejitvijo na 0,05 mg/kg. Ta vrednost je bila sprejeta z Direktivo 2002/72/ES in jo je izpeljal nizozemski RIVM v letu 1991 na temelju ocen celotnih dnevnih vnosov.
- Leta 2003 je kobalt ocenila Strokovna skupina Združenega kraljestva za vitamine in minerale (EVM). Čeprav so bili podatki za ugotovitev

varne zgornje ravni nezadostni, so predlagali, da naj vnos 0,023 mg/kg telesne teže/dan ne bi imel škodljivega učinka. To je temeljilo na podatkih za živali, ki so kazali manjši vpliv kobalta na moda pri 23 mg Co/kg telesne teže/dan s celotnim faktorjem negotovosti 1000 (10 za ekstrapolacijo z LOAEL na NOAEL in 10 za variacijo med vrstami in 10 za variacijo znotraj vrste) (COT EVM, 2003).

- RIVM (2001) je izpeljal TDI 0,0014 mg/kg telesne teže/dan (0,08 mg/osebo/dan) iz podatkov za ljudi, pri čemer je bil mogoč dodaten vpliv zaradi uživanja alkohola v preučevani populaciji.

Ugotovitve in priporočila

»Za kobalt je določena mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL) 0,02 mg/kg.«

Dopustni dnevni vnos (Tolerable Daily Intake), ki ga je določil Nacionalni inštitut za javno zdravje in okolje (RIVM) leta 2001, je bil izpeljan iz podatkov za ljudi. Ker so evropski podatki o vnosu redki, je bil privzet 20-odstotni specifični prispevek za izpostavljenost prek materialov in izdelkov iz kovin in zlitin v stiku z živili uporabljen za TDI 0,0014 mg/kg telesne teže/dan. Ob predpostavki, da oseba s telesno težo 60 kg zaužije na dan 1 kg živil, ki so embalirana v materiale in/ali pripravljena z materiali iz kovin in zlitin v stiku z živili, je določena SRL za kobalt 0,02 mg/kg.

Literatura

- Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.
- Beliles (1986). Cobalt. V: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B.: Handbook on the Toxicology of Metals, zvezek št. 2, pogl. 9, str. 215.
- Beliles, R.R (1994). The metals. V: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, četrta izdaja, zvezek št. 2, Del C. Uredila Clayton, G.D. in Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Na voljo na spletu na cot.food.gov.uk/pdfs/vitamin2003.pdf.
- EFSA (2003). Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing

2. poglavje – kobalt (Co)

Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to a ^{1st} list of substances for food contact materials, na voljo na spletu na www.efsa.europa.eu/EFSA/efsa_locale-ii786207538i2_ii78620769783.htm

Elinder, C.-G., Friberg, L. (1986). Cobalt. V: Friberg, L., Nordberg, G.E, Vouk, V.B.

Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.

RIVM (1991). Proposal for the Human-Toxicological MPR-Levels for Derivation of C Values. RIVM, Bilthoven, RIVM Report 725201005 (v nizozemščini).

RIVM (2001). Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. RIVM Report 711701025.

SCF (1993). Reports of the Scientific Committee for Food. 31* series, Food Science and Techniques: Nutrient and Energy Intakes for the European Community. Komisija Evropskih skupnosti, 1993.

Baker (Cu)

Baker se nahaja v zemeljski skorji v koncentraciji 70 mg/kg (Beliles, 1994). Obstaja v dveh oksidacijskih stanjih: enovalentni Cu(I) in dvovalentni Cu(II) baker. Lahko se pojavi tudi v trivalentnem stanju zaradi določenih kemičnih reakcij. Je med najučinkovitejšimi kovinskimi biokemičnimi oksidanti. Je esencialni element za človeka (Aaseth in Norseth, 1986). Ima sposobnost, da omejuje rast bakterij, npr. legionelo v sistemih pitne vode (Rogers *et al.*, 1994).

Viri in ravni vnosa

Baker je naravno prisoten v večini živil v obliki bakrovih ionov ali bakrovih soli. Na splošno je koncentracija bakra v živilih približno 2 mg/kg ali manj, glavni viri so meso, drobovina, ribe, orehi, mlečna čokolada in zelena zelenjava (Aaseth in Norseth, 1986). Vendar so poročali o koncentracijah do 39 mg/kg v jetrih in kakavu.

V Evropskem poročilu o oceni tveganj (EU-RAR, 2008) izpostavljenost bakru z uživanjem hrane in pijač, ocenjena iz širokega nabora dvojnih prehranskih študij in analize nakupovalne košarice, dosledno kaže vnos bakra < 2 mg/dan. Izpeljana je bila skupna mediana vnosa bakra 1,25 mg Cu/dan (EU-RAR, 2008).

Anses (2011) je ocenil povprečni dnevni vnos na 1,94 mg/osebo/dan pri odraslih in za 95. percentil 4,1 mg/osebo/dan.

Poleg tega lahko izpostavljenost bakru iz prehranskih dopolnil prispeva do 2 mg/dan k celotnemu vnosu (EU-RAR, 2008).

Kovinski materiali v stiku z živili

Bakrena posoda se tradicionalno uporablja v številnih dejavnostih predelave živil, kot so pivovarne in žganjarne, pri proizvodnji sira, čokolade, sušene zelenjave, marmelade in slaščic. Na splošno se baker uporablja nelegiran za kuhinjske pripomočke, na primer ponve, ki so običajno znotraj prevlečene s kositrom ali nerjavnim jeklom. Baker se uporablja v zlitinah, zlasti medenini, bronu in novem srebru (alpaki).

Drugi materiali v stiku z živili

Podatkov ni na voljo.

Sproščanje

Baker počasi reagira z razredčeno klorovodikovo kislino ali razredčeno žveplovno kislino in je topen v vodni raztopini amoniaka. Kisla živila lahko reagirajo z bakrom v gospodinjskih pripomočkih. Torej je lahko baker prisoten v živilih zaradi sproščanja iz materialov v stiku z živili, npr. iz bakrenih gospodinjskih pripomočkov, bakrenih cevi itd. ali zaradi uporabe pitne vode iz bakrenih cevi za pripravo živil. V nekaterih primerih lahko intenzivno sproščanje bakra povzroči nekaj razbarvanosti.

Varnostni vidiki

- JECFA (1982) je za največji začasni dopustni dnevni vnos (PMTDI) določila 0,5 mg/kg telesne teže/dan.
- Dnevna potreba je 0,05 mg/kg telesne teže/dan, ki jo je JECFA določila leta 1982.
- WHO (1993) je določila začasno priporočeno vrednost na podlagi zdravstvenih podatkov za baker 2 mg/l v pitni vodi kot posledico negotovosti razmerja med odmerkom in odzivom glede na vsebnost bakra v pitni vodi in akutne učinke na prebavila ljudi. Ta vrednost je bila vključena tudi v zadnjo, četrto izdajo (WHO, 2011).
- Tveganje za zdravje je večje pri pomanjkanju bakra kakor pa zaradi prevelikega vnosa bakra. Akutna zastrupitev zaradi zaužitja bakra je pri ljudeh redka.

Toda če pride do akutne zastrupitve, je le-ta običajno posledica sproščanja bakra v pijačo (vključno v pitno vodo) ali nenamernega ali namernega zaužitja velikih količin bakrovih soli. Simptomi vključujejo bruhanje, letargijo, akutno hemolitično anemijo, poškodbo ledvic ali jeter, nevrotoksičnost, povečan krvni tlak in hitrejše dihanje. V nekaterih primerih nastopita koma in smrt (Okoljski zdravstveni kriteriji za baker (Environmental Health Criteria for Copper), 1996). Kronične zastrupitve splošnega prebivalstva z bakrom ni opisane (Aaseth in Norseth, 1986).

- SCF (2003) in EFSA (2006) sta izpeljala zgornjo mejno vrednost za odrasle 5 mg/osebo/dan iz študije o prehranskih dopolnilih. Ta vrednost je izhajala iz odmerka za baker 10 mg/dan, pri čemer ni bilo zaznanih škodljivih učinkov, ter faktorja negotovosti 2 zaradi variabilnosti populacije. Vendar je bilo za to študijo značilno omejeno število sodelujočih ($n = 7$) in v njej ni bilo ugotovljenega razmerja med odmerkom in odzivom. Za otroke v starosti od 1 do 3 let je bila izpeljana zgornja mejna vrednost 1 mg/dan ob upoštevanju njihove manjše telesne teže.
- Strokovna skupina Združenega kraljestva za vitamine in minerale je ocenila baker in izpeljala varno zgornjo mejo 0,16 mg/kg telesne teže/dan na podlagi NOAEL 16 mg/kg telesne teže/dan v subkronični študiji toksičnosti pri podganah in z uporabo faktorja negotovosti 100 (COT EVM, 2003).
- Baker se uporablja pri sintezi farmacevtskih snovi in je vključen v Smernico Evropske agencije za zdravila o specifikacijskih mejah za ostanke kovinskih katalizatorjev ali kovinskih reagentov (EMA/CHMP/SWP/4446/2000 (2008)). Ta smernica uvršča baker v razred 2, med kovine z nizkim varnostnim tveganjem, ki vključuje tudi mangan. V tej smernici dovoljena dnevna izpostavljenost (PDE) prek oralnega vnosa 2500 µg/dan ali 50 µg Cu/kg/dan velja za primerno pri osebi, ki tehta 50 kg, za subkronični in kronični oralni vnos, kar je določeno na podlagi subkronične ravni brez opaznih učinkov (NOEL), ki so jo ugotovili z zaužitjem 5 mg Cu/kg/dan pri podganah in psih z upoštevanjem varnostnega faktorja 100 ($2 \times 10 \times 5 \times 1 \times 1$).
- Leta 2008 je industrija bakra Evropski komisiji predložila prostovoljno poročilo o oceni tveganja, ki sta ga ocenila Tehnični odbor za nove in obstoječe snovi (Technical Committee for New and Existing Substances – TCNES) in Znanstveni odbor za tveganja za človekovo zdravje in okolje (Scientific Committee for Health and Environmental Risk – SCHER). Odmerek pri katerem ne opazimo škodljivega učinka (NOEL) 16,3 mg/kg telesne teže/dan je bil izpeljan iz 90-dnevne subkronične študije na podganah, ki je bila potrjena tudi s študijo reproduktivne toksičnosti na dveh generacijah podgan.

Po uporabi faktorja negotovosti 100 je bila določena vrednost 0,16 mg/kg telesne teže/dan, ki ustreza 9,8 mg/dan (EU-RAR, 2008).

Ugotovitve in priporočila

»Za baker je določena mejna vrednost specifičnega sproščanja

(SRL) 4 mg/kg.«

Ker je zgornja mejna vrednost, ki sta ju izpeljala SCF (2003) in EFSA (2006), temeljila na študiji s prehranskimi dopolnili, ki je bila izvedena na samo sedmih odraslih osebah in ni pokazala nobenih škodljivih učinkov, je P-SC-EMB sklenil vzpostaviti SRL na temelju ocene EU-RAR z vrednostjo 9,8 mg/dan, izpeljano za ljudi.

Podatki o oralnem vnosu so bili uporabljeni za oceno najstrožjega primera izpostavljenosti bakru prek oralnega vnosa. Ob predpostavki najhujšega primera vnosa z živili/pitno vodo, ki pri 95. percentilu znaša 4 mg/dan in dodatnem vnosu bakra 2 mg/dan je mogoče izračunati celoten vnos 6 mg/dan. Ker je najstrožji primer vnosa pod toksično izpeljano mejno vrednostjo 9,8 mg/dan, je razliko mogoče pripisati izpostavljenosti z materiali iz kovin in zlitin v stiku s hrano.

Posledično ob predpostavki, da oseba s telesno težo 60 kg zaužije na dan 1 kg živil, ki so embalirana v materiale in/ali pripravljena z materiali iz kovin in zlitin v stiku z živili, je za baker določena SRL 4 mg/kg.

Otroci kot ranljiva podpopulacija niso bili upoštevani kot pri SCF(2003) in EFSA (2006) zaradi zanemarljive izpostavljenosti otrok materialom in izdelkom iz bakra v stiku s hrano (Foster, 2010).

Sproščanje zaradi tradicionalne rabe, kot je navedeno v Uredbi (ES) št. 1935/2004, ne sodi v področje uporabe te mejne vrednosti.

Literatura

Aaseth, J., Norseth, T. (1986). Copper. V: Friberg, L., Nordberg, G.E., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.

Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.

Kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živil

- Beliles, R.P. (1994). The metals. V: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Na voljo na spletu na cot.food.gov.uk/pdfs/vitmin2003.pdf
- EFSA (2006). Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Scientific Committee on Food, Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies, February 2006
- EMEA/CHMP/SWP/4446/2000 (2008). Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents. Na voljo na spletu na www.ema.europa.eu/.
- Environmental Health Criteria for Copper (1996). PCS/EHC 96.28, neredigiran, stran 9.
- European Risk Assessment Report. (2008) Copper Voluntary Risk Assessment Report. European Copper Institute. Na voljo na spletu na http://echa.europa.eu/chem_data/transit_measures/vrar_en.asp.
- Foster, E., Mathers, J.C, Adamson, A.J. (2010). Packaged food intake by British children aged 0 to 6 years. Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment, 27 (3), 380–388.
- JECFA (1982). Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-sixth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 683.
- Rogers, J., Dowsett, A.B., Dennis, P. J., Lee, J. V., Keevil, C.W. (1994). Influence of plumbing materials on bio film formation and growth of *Legionella pneumophila* in potable water systems. Appl. Environ. Microbiol. str. 1842–1851.
- SCF (2003). Opinion of the Scientific Committee on Food on the Tolerable Upper Intake Level of Copper. European Commission. Na voljo na spletu na http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out76_en.pdf.
- WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Second Edition. Volume 1. Recommendations.
- WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition, na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Železo (Fe)

Železo je četrti najbolj razširjen element (5 %) v zemeljski skorji (Beliles, 1994). Železo se uporablja za proizvodnjo jekla. Osnovni obliki železa sta dvovalentno Fe(II) in trivalentno Fe(III) železo (Beliles, 1994). Železo je esencialno za sintezo krvnih pigmentov. Pri normalnih pogojih telo vsebuje približno 4 g železa (Beliles, 1994). Hemoglobin vsebuje največjo količino železa v telesu (67%) in ta je večinoma v rdečih krvnih celicah (Beliles, 1994).

Viri in ravni vnosa

Železo se nahaja v večini živil in pijač. Na splošno imajo jetra, ledvice, govedina, šunka, jajčni rumenjak in soja koncentracije železa od 30–150 mg/kg (Elinder, 1986). V več državah je najpogostejše zaužito žito, npr. moka iz pšenice, obogateno z železom, da bi zagotovili potrebno količino železa v prehrani (Nordijski svet ministrov, 1995).

Povprečni vnos s prehrano v različnih evropskih državah sega od 10 do 22 mg/dan in pri 97,5 percentilu od 16 do 72 mg/dan (SCF, 2003, in EFSA, 2006).

Anses (2011) je ocenil povprečni dnevni vnos na 7,71 mg/osebo/dan pri odraslih in 6,57 mg/osebo/dan pri otrocih.

Kovinski materiali v stiku z živili

Železo se uporablja v veliko različnih kuhinjskih pripomočkih. Najdemo ga v jeklenih posodah in pokrovkah ter pokrovčkih za steklenice in kozarce. Lito železo se uporablja tudi za lonce in ponve. Železo je glavna sestavina jekla, ki vsebuje tudi majhne količine določenih drugih kovin, kot so krom, mangan, molibden in nikelj (Elinder, 1986).

Drugi materiali v stiku z živili

Železovi oksidi (različne oblike) se uporabljajo kot pigmenti za barve (Beliles, 1994), od katerih so nekatere dovoljene tudi kot barve za živila. Kot pigmenti se v materialih v stiku z živili na različne načine uporabljajo topne soli železa (Beliles, 1994).

Sproščanje

Kontaminacija živil z železom lahko izvira iz opreme za predelavo živil, posod in drugih pripomočkov za živila. Preskusi, ki so bili narejeni na različnih ponvah iz nerjavnega jekla z uporabo vrele 5 % očetne kisline kot simulanta pri času stika 5 minut, so pokazali rezultate sproščanja železa med 0,22 in 2,85 mg/kg (Kuligowski, 1992). Podobno je preiskava čajnikov pokazala sproščanje železa med 0,1 mg/l in 4,7 mg/l pri uporabi raztopine citronske kisline (1 g/l) kot simulanta pri kontaktnem času 30 minut. (Bolle, 2011). Zelo redki so bili primeri sproščanja zelo velikih količin železa iz materialov v stiku z živili, kot so na primer kuhinjski pripomočki. Na primer, opaženo je sproščanje 2500 mg/kg železa iz voka in kozice iz litega železa pri zgoraj omenjenih pogojih (Kuligowski, 1992).

Varnostni vidiki

- JECFA (1983) je za največji začasni dopustni dnevni vnos (PMTDI) določila 0,8 mg/kg telesne teže/dan. Vrednost se nanaša na železo iz vseh virov, razen iz železovih oksidov, ki se uporabljajo kot barvila, prehranskih dopolnil železa, ki se jemljejo med nosečnostjo in dojenjem, ter prehranskih dopolnil železa za posebne klinične namene. Vrednost je osemkrat nižja od akutnega toksičnega odmerka.

- SCF (1993) je ocenil, da je v zvezi z železom v glavnem težava zaradi njegovega pomanjkanja.
- WHO je predlagala, naj bi se za železo v pitni vodi ne določila priporočena vrednost na podlagi zdravstvenih podatkov (WHO, 1993). To je bilo ohranjeno tudi v njihovi zadnji, četrti izdaji (WHO, 2011).
- Priporočeni vnos je 10–15 mg/dan (Nordijski svet ministrov, 1995).
- Železo je pomembna kovina v sledovih (JECFA, 1983). V glavnem je težava z železom zaradi njegovega pomanjkanja in ne zaradi toksičnosti. Pomanjkanje železa je splošno priznано kot najpogostejša prehranska pomanjkljivost tako v državah v razvoju kot v razvitih državah (Nordijski svet ministrov, 1995). Nekatere železove soli, v glavnem železov sulfat in železov sukcinat, se pogosto uporabljajo za zdravljenje in preprečevanje pomanjkanja železa pri ljudeh (Beliles, 1994). Pri normalnih pogojih se absorbira približno 5–15 % železa (Elinder, 1986). Zaužitje topnih železovih soli lahko pri otrocih pri odmerkih, ki presegajo 0,5 g železa, povzroči hude razjede v prebavilih, ki jim sledijo metabolična acidoza, šok in toksični hepatitis (Elinder, 1986).
- Dodajanje železa, ki presega 30 mg/dan, bi lahko povezali z indikatorji akumulacije železa pri starejših odraslih (Fleming, 2002).
- Belgijski kraljevi odlok (Belgian Royal Decree) z dne 3. marca 1992 o trženju hranil in živil z dodanimi hranili določa najvišji dovoljeni vnos s prehranskimi dopolnili 28 mg/dan.
- Leta 2006 Znanstveni odbor za dietetične proizvode, prehrano in alergije EFSA ni mogel določiti dopustne zgornje meje vnosa, ker so bili podatki, ki so bili na voljo, nezadostni. Za prebivalstvo kot celoto je odbor menil, da tveganje škodljivih učinkov zaradi rednega vnosa železa s prehrano, vključno z obogatenimi živili v nekaterih državah, vendar brez prehranskih dopolnil, ni visoko, razen pri osebah, ki so homozigotne zaradi dedne hemokromatoze. Povprečni vnos železa s prehrano je bil za vso EU v območju 10–22 mg/osebo/dan, pri 97,5 percentilu pa med 16–72 mg/osebo/dan (EFSA, 2006).
- EVM je menil, da ni zadostnih podatkov za izpeljavo varne zgornje ravni vnosa železa, je pa domneval, da dodatni vnos 0,28 mg/kg telesne teže/dan (17 mg/dan) ne bi imel škodljivega učinka pri večini ljudi (COT EVM, 2003).

To temelji na uporabi podatkov, ki kažejo, da odmerki med 50 in 220 mg/dan učinkujejo na ljudi inob uporabi spodnje vrednosti tega območja, z upoštevanjem faktorja negotovosti 3 za ekstrapolacijo z LOAEL na NOAEL.

Za variacijo med vrstami ni bil zahtevan noben faktor, in ker so bili podatki zbrani za veliko število ljudi, se ni zdelo potrebno, da se uporabi faktor negotovosti za variacijo med posamezniki.

- Železo (Fe) se uporablja pri sintezi farmacevtskih snovi in je vključeno v Smernico Evropske agencije za zdravila o specifikacijskih mejah za ostanke kovinskih katalizatorjev ali kovinskih reagentov. Ta smernica uvršča železo v razred 3, med kovine z nizkim varnostnim tveganjem, ki vključuje tudi cink. V tej smernici je dovoljena dnevna izpostavljenost (PDE) prek oralnega vnosa 13 mg/dan (260 µg Fe/kg/dan za pacienta, ki tehta 50 kg) na podlagi priporočene vrednosti vnosa s prehranskimi dopolnili glede na priporočeni vnos ZDA (US RDA) in Združenega kraljestva s prehranskimi dopolnili. To je podprto z dejstvom, da je v Združenem kraljestvu prehranski vnos pri 97,5 percentilu 26 mg/dan. Poleg tega je esencialni del prehranskega Fe v obliki železa s hemom, ki se dobro absorbira v primerjavi z železom brez hema (oblika, katero se verjetno pojavi kot katalitični ostanek v farmacevtskih izdelkih).

Ugotovitve in priporočila

»SRL 40 mg/kg je smiselno še dosegljiva raven.«

Ker ni mogoče določiti toksikološko izpeljane zgornje mejne vrednosti, se je P-SC-EMB odločil, da je treba mejno vrednost specifičnega sproščanja železa določiti na ravneh, ki so tako nizke, da so razumno še dosegljive (ALARA). Tak pristop zagotavlja, da proizvajalec uporablja ukrepe za preprečevanje in zmanjševanje sproščanja železa iz materialov in izdelkov v stiku z živili, kolikor je to le mogoče, za zaščito zdravja ljudi.

Podatki, ki so jih predložili industrija in države članice, kažejo, da je SRL 40 mg/kg trenutno smiselno še dosegljiva raven.

To mejno vrednost specifičnega sproščanja bi bilo treba ponovno preveriti najpozneje tri leta po sprejetju tega tehničnega vodnika ob upoštevanju napredka znanosti in tehnike ter izboljšav pri dobri proizvodni praksi.

Literatura

- Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.
- Beliles, R.R. (1994). The metals. V: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. Fourth Edition. Volume 2, part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
- Belgian Royal Decree of 3 March 1992 on marketing of nutriment and foodstuffs with added nutriment (Belgian Official Journal of 15 April 1992).
- Bolle, E, Brian, W., Petit, D., Boutakhrit, K., Feraille, G., van Loon, J. (2011). Tea brewed in traditional metallic teapots as a significant source of lead, nickel and other chemical elements. Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment, 28 (9), str. 1287–1293.
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Na voljo na spletni strani <http://cot.food.gov.uk/pdfs/vitamin2003.pdf>.
- EFSA (2006). Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Scientific Committee on Food, Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies. February 2006, Parma. Na voljo na spletni strani www.efsa.europa.eu/en/scdocs/oldsc/upper_level_opinions_full-part33.pdf.
- Elinder, C.-G. (1986). Iron. V: Friberg, L., Nordberg, G.E., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
- EMA/CHMP/SWP/4446/2000 (2008). Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents. Na voljo na spletni strani www.ema.europa.eu.
- Fleming, D.J., Tucker, K.L., Jaques, P.F., Dallal, G.E., Wilson, R.W.E, Wood, R.J. (2002). Dietary factors associated with risk of high iron stores in the elderly Framingham heart study cohort. Am J Clin Nutr 76:1375-1384.
- IPCS INCHEM (1983). WHO Food Additives Series, No. 18, Iron. Na voljo na spletni strani www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v18je18.htm.
- JECFA (1983). Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 696.
- Kuligowski, J., Halperin, K.M., (1992). Stainless steel cookware as a significant source of nickel, chromium, and iron. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 23 (2), str. 211–215.
- Nordic Council of Ministers (1995). Risk evaluation of essential trace elements - essential versus toxic levels of intake. Report of a Nordic project group. Ur.: Oskarsson, A. Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Danska.

2. poglavje – železo (Fe)

SCF (1993). Reports of the Scientific Committee for Food (31st series, 1993). Nutrient and Energy Intakes for the European Community. Commission of the European Communities.

WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Second Edition. Volume 1. Recommendations.

WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition, na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Magnezij (Mg)

Magnezij je zemljoalkalijska kovina. Je osmi najbolj razširjen element v zemeljski skorji ter je za aluminijem in železom tretja najpogostejša kovina. Je tudi tretja najpogostejša sestavina soli, raztopljenih v morski vodi. Magnezij je kovina, ki ima malo uporabnih mehanskih lastnosti, vendar je zelo lahek (za tretjino lažji od aluminija), je srebrno bele barve in pri izpostavljenosti zraku rahlo potemni.

Viri in ravni vnosa

Magnezij se veliko uporablja v medicini in farmakologiji. V človeški prehrani ima zelo pomembno vlogo. Posledica pomanjkanja magnezija so lahko številne bolezni: depresija, razdražljivost, diabetes, mišični krči, krči, kardiovaskularne bolezni, visok krvni tlak in osteoporoza. Ima dejavno vlogo pri prenosu informacij po živčevju (Giannini, 1997; Giannini, 2000).

Presežek vnosa se izloči po naravni poti. Vnos velikih količin magnezija povzroči drisko. Magnezij učinkovito filtrirajo ledvice pri odraslih, vendar se lahko zastrupitev s presežkom magnezija pojavi pri otrocih in v primerih ledvične insuficience (Kontani, 2005).

Magnezijev hidroksid $Mg(OH)_2$, ki nastane pri reakciji med natrijevim hidroksidom in magnezijevo soljo, se v medicini uporablja kot antacid in tudi kot laksativ (magnezijevo mleko) ter pri rafiniranju sladkorja.

Morski sadeži (razen užitnih morskih polžev) vsebujejo 410 mg magnezija /100 g, zato je to brez dvoma najbogatejši vir magnezija v prehrani, ki mu sledijo melasa (od 197 do 242 mg/100 g), kakav (od 150 do 400 mg/100 g) in cela zrna (od 100 do 150 mg/100 g).

Vendar pa polisaharidi in fitinske kisline, ki jih te vsebujejo, zavirajo absorpcijo magnezija, zlasti pri kvašenem polnozrnatem kruhu. Špinača vsebuje med 50 in 100 mg/100 g, vendar vsebuje tudi oksalno kislino, ki lahko ovira presnovo magnezija. Ribe, drobovina in rafinirana žita vsebujejo med 25 in 50 mg/100 g magnezija. Magnezij vsebuje tudi nekaj drugih živil, npr. sveža zelenjava; ajda, bob, mandlji, Nigari (magnezijev klorid) in banane.

Anses (2011) je ocenil povprečni dnevni vnos na 304 µg/osebo/dan pri odraslih in 227 µg/osebo/dan pri otrocih. V francoski prehranski študiji (TDS) so bile najvišje koncentracije izmerjene v tofuju (1340 mg/kg), čokoladi (1143 mg/kg), mehkužcih in raki, (811 mg/kg) in keksih (514 mg/kg).

Kovinski materiali v stiku z živil

Magnezij se večinoma uporablja v zlitinah aluminija in magnezija. Uporablja se tudi v jeklarski in železarski industriji za odstranjevanje žvepla. Lahko se uporablja pri proizvodnji sferoidnega grafitnega litega železa, pri čemer grafit dobi obliko nodulov (sferoid) ali litega železa (jeklarska in železarska industrija).

Magnezij se pogosto uporablja v aluminijevih zlitinah za pridelavo trajnih kompletov, kar omogoča izdelavo profilov ali konzerv za pijačo, pri čemer se porabijo velike količine kovine (Luo, 2001).

Drugi materiali v stiku z živil

Podatkov ni na voljo.

Sproščanje

Podatkov ni na voljo.

Varnostni vidiki

- SCF (2001) je določil dopustno zgornjo mejo 250 mg Mg na dan za magnezijeve soli in spojine, ki popolnoma disociirajo, ter za spojine, kot je MgO v prehranskih dopolnilih, v vodi ali dodan živilom in pijačam. Ta zgornja meja ne vključuje Mg, ki je normalno prisoten v živilih in pijačah.
- Magnezij se uporablja v proizvodnji številnih zlitin, zlasti aluminijevih zlitin. Lahko sestavlja 11 % nekaterih zlitin. SCF (2001) in AFSSA (Francija) (2001) sta priporočila, naj dnevni vnos ne preseže 700 mg/dan. Belgijski kraljevi odlok z dne 3. marca 1992 o trženju hranil in živil z dodanimi hranili določa najvišji dovoljeni vnos s prehranskimi dopolnili 450 mg/dan (priporočeni dnevni vnos).
- EVM Združenega kraljestva je ocenil magnezij in je bil mnenja, da so podatki nezadostni, da bi lahko izpeljali varno zgornjo mejo (COT EVM, 2003). Na podlagi podatkov, ki so na voljo iz ene študije, ki prikazuje le milo, ozdravljivo drisko pri majhnem odstotku ljudi, ki so prehrani dodajali približno 400 mg magnezija/osebo/dan, je za ta odmerek veljalo, da nima pomembnih škodljivih učinkov. To ustreza 6,7 mg/kg telesne teže/dan za odraslega, ki tehta 60 kg.

Ugotovitve in priporočila

»Določitev SRL ni bila potrebna.«

Glede na varnostne vidike, navedene zgoraj, se lahko predvideva, da sproščanje magnezija iz materialov, narejenih iz kovin in zlitin v stiku z živili, na ravni, na kateri se pojavijo škodljivi učinki, ni verjetno. Zato je P-SC-EMB sklepal, da določitev SRL ni potrebna.

Literatura

AFSSA-CNERNA-CNRS (2001). Recommended dietary allowances for the French population, 3rd edition, Co-ord. A. Martin, Eds tech doc, 2001.

2. poglavje – magnezij (Mg)

- Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.
- Belgijski kraljevi odlok (Belgian Royal Decree) z dne 3. marca 1992 o trženju hranil in živil z dodanimi hranili (Belgijski uradni list z dne 15. aprila 1992).
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Na voljo na spletu na <http://cot.food.gov.uk/pdfs/vitamin2003.pdf>.
- Giannini, A. J. (1997). Drugs of Abuse. Second Edition. Los Angeles, Physicians Management Information Co.
- Giannini, A.J., Bowman, R.K., Melemis, S.M. (2000). Magnesium oxide enhances verapamil- maintenance therapy in chronic manic patients. Psychiatry Research. 93:83-87.
- Kontani, M., Hara, A., Ohta, S., Ikeda, T. (2005). Hypermagnesemia induced by massive cathartic ingestion in an elderly woman without pre-existing renal dysfunction. Intern. Med. 44 (5): 448-52.
- Luo, A.A., Powell, B.R. (2001). Tensile and Compressive Creep of Magnesium-Aluminium- Calcium Based Alloys. Materials & Processes Laboratory, General Motors Research & Development Center.
- SCF (2001). Opinion of the Scientific Committee on Food on the Tolerable Upper Intake Level of Copper. level of magnesium. (expressed on 26 September 2001), SCF/CS/NUT/UPPLEV/54 Final 11 October 2001. Na voljo na spletu na http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/Out105_en.pdf.

Mangan (Mn)

Mangan je esencialni element, široko razširjen v okolju, in sestavlja približno 0,1 % zemeljske skorje (Florence in Batley, 1980). Približno 90 % celotne proizvodnje mangana se uporablja pri izdelavi jekla kot dezoksidacijski in desulfurizacijski aditiv ter kot sestavini element zlitin (Beliles, 1994; Saric, 1986). Mangan obstaja v dveh običajnih oksidacijskih oblikah, kot dvovalentni (II) in štirivalentni mangan (IV) (Florence in Batley, 1980).

Viri in ravni vnosa

Mangan se nahaja v večini živil in pijač. Glavni viri mangana v prehrani so žita (10–30 mg/kg) ter zelenjava in sadje (0,5–5 mg/kg) (Beliles, 1994). Visoka vsebnost mangana je lahko tudi v oreščkih. V nekaterih državah je mangan kot aditiv v bencinu nadomestil organski svinec. To lahko v prihodnosti povzroči naraščajoče koncentracije mangana v okolju in živilih.

Povprečni vnos je 2–3 mg/dan (SCF, 1993). Nedavni podatki o vnosu iz britanske prehranske študije (2006) so ocenili povprečno raven vnosa za odrasle na 4,02 mg/osebo/dan in visoko raven vnosa za odrasle na 7,44 mg/osebo/dan (FSA, 2009).

Anses (2011) je ocenil, da je povprečni dnevni vnos 2,16 mg/osebo/dan pri odraslih in 1,46 mg/osebo/dan pri otrocih.

Kovinski materiali v stiku z živili

Mangan se uporablja v jeklu in drugih zlitinah (Saric, 1986).

Drugi materiali v stiku z živili

Mangan se uporablja pri izdelavi stekla za posvetlitev obarvanja, ki ga povzroča prisotno železo (Saric, 1986). Uporablja se v pigmentih, glazurah in drugih proizvodih.

Sproščanje



Sproščanje mangana iz šestih vrst nerjavnega jekla, ki so vsebovale 0,21–2,0 masnih odstotkov mangana, je bilo raziskano z uporabo pitne vode in vode z dodatkom 500 mg/l klorida ali 3 mg/l prostega klora. Sproščanje mangana je bilo pod 0,002 mg/l pri vseh preskusih (Lewus *et al.*, 1998).

Varnostni vidiki

- JECFA mangana ni ocenila.
- WHO (1993) priporoča dnevni vnos 2–3 mg/dan.
- SCF (1993) priporoča 1–10 mg/dan kot sprejemljiv obseg vnosa.
- SCF (1996) priporoča najvišjo mejno vrednost 0,5 mg/l za mangan v naravnih mineralnih vodah.
- V svojem priporočilu iz leta 2001 AFSSA (Francija) določa varnostno mejno vrednost 10 mg/dan (AFSSA-CNERNA-CNRS, 2001).
- Belgijski kraljevi odlok z dne 3. marca 1992 določa najvišji dovoljeni vnos s prehranskimi dopolnili 5,25 mg/dan (RDI – priporočeni dnevni vnos).
- WHO (2003) je izpeljala mejno vrednost 0,06 mg/kg telesne teže/dan (3,6 mg/dan) v okviru smernic za pitno vodo. Ta mejna vrednost je bila izpeljana iz povprečnega prehranskega vnosa mangana za odraslo osebo 11 mg/dan in faktorja negotovosti 3 (za možno višjo biološko razpoložljivost mangana v vodi), rezultat česar je referenčna vrednost 0,4 mg/l.

Vendar je WHO v revidiranih smernicah iz leta 2011 navedla, da je ta »priporočena vrednost na podlagi zdravstvenih podatkov precej nad koncentracijami mangana, ki jih je običajno najti v pitni vodi, in se ne zdi potrebno, da bi izpeljali uradno priporočeno vrednost« (WHO, 2011).

- Tako SCF (2000) kot EFSA (2006) sta sklepala, da zgornja mejna vrednost mangana ne more biti določena zaradi omejitev podatkov, ki se nanašajo na ljudi in nedostopnosti NOAEL vrednosti za kritične končne točke iz študij na živalih, kar povzroča precej negotovosti. Do zdaj so bili najnižji odmerki z opaznim škodljivim učinkom (LOAEL) po zaužitju 0,28 mg/kg telesne teže/dan pri samcih podgan v obdobju rasti in 0,36 mg/kg telesne teže/dan pri odraslih samicah podgan (SCF, 2000; EFSA, 2006).
- Mangan je kot esencialni element v sledovih pomemben pri mineralizaciji kosti, metabolizmu proteinov in energije, uravnavanju metabolizma, zaščiti celic pred škodljivimi radikali in nastajanju glukozaminoglikanov (ATSDR, 2008). Čeprav je mangan esencialno hranilo, pa ima lahko izpostavljenost visokim ravnam z vdihavanjem ali zaužitjem nekatere škodljive učinke na zdravje (ATSDR, 2008). Preveč mangana vpliva na centralni živčni sistem in opaženi so bili nevrološki učinki v primerih poklicne izpostavljenosti. O težavah v zvezi s prehranskim vnosom mangana se ni poročalo, saj mangan velja za eno najmanj strupenih kovin. V skladu z vlogo mangana kot esencialnega elementa imajo mangan in njegove anorganske spojine razmeroma nizko stopnjo akutne toksičnosti (Beliles, 1994). Vendar je absorpcija mangana povečana pri posameznikih, ki jim primanjkuje železa (Beliles, 1994). Pri ljudeh je stopnja absorpcije mangana iz prebavil na splošno nizka, 3 odstotna (Beliles, 1994).
- EVM ni mogel izpeljati zgornje mejne vrednosti vnosa (COT EVM, 2003). Vendar so bile tam, kjer ni pričakovanih škodljivih učinkov, izpeljane orientacijske vrednosti z uporabo dveh retrospektivnih študij. V teh študijah so bile skupine ljudi izpostavljene bodisi dvema ali trem različnim koncentracijam mangana v pitni vodi. Študija, v kateri so bile uporabljene tri različne koncentracije mangana, je ugotovila pomembne nevrološke učinke in znake v skupini z najvišjo izpostavljenostjo. Na temelju NOAEL za te učinke je EVM izpeljal orientacijsko vrednost dnevnega vnosa za starejše ljudi 0,15 mg/kg telesne teže/dan (9 mg/dan).

V drugi študiji ni bilo opaženih nobenih pomembnih učinkov pri nobeni od dveh koncentracij. Zato je EVM izpeljal orientacijsko vrednost za splošno prebivalstvo 0,2 mg/kg telesne teže/dan (12 mg/dan) z uporabo višje koncentracije.

- Mangan se uporablja pri sintezi farmacevtskih snovi in je vključen v Smernico Evropske agencije za zdravila o specifikacijskih mejah za ostanke kovinskih katalizatorjev ali kovinskih reagentov. Ta smernica uvršča mangan v razred 2, kovine z nizkim varnostnim tveganjem, ki vključuje tudi baker. V tej smernici velja, da je stroga PDE za prehranski vnos z zaužitjem mangana 2,5 mg Mn/dan primerna.

Ugotovitve in priporočila

*»Za mangan je določena mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL)
1,8 mg/kg.«*

Ker je bila mejna vrednost WHO **izpeljana** iz podatkov o prehranskem vnosu, se je P-SC-EMB odločil, da bo uporabil oceno, ki jo je izdelal EVM. Zato je bila v skladu s konceptom zaščite ranljivih podpopulacij kot začetna točka uporabljena orientacijska vrednost 9 mg/dan za starejše ljudi. Ker podatki o oralnem vnosu pri različnih/večih evropskih držav niso bili na voljo, je v tem primeru ustrezno, da se uporabi 20 % specifični prispevek materialov v stiku z živili. Ob predpostavki, da oseba s telesno težo 60 kg zaužije na dan 1 kg živil, ki so embalirana in/ali pripravljena z materiali iz kovin in zlitin v stiku z živili, je SRL za mangan določena na 1,8 mg/kg.

Literatura

- AFSSA-CNERNA-CNRS (2001). Recommended dietary allowances for the French population, 3rd edition, Co-ord. A. Martin, Eds tech doc, 2001.
- Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.
- ATSDR (2008). Draft Toxicological profile for manganese. US Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Na voljo na spletu na www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp151.pdf.
- Belgian Royal Decree of 3 March 1992 on marketing of nutriment and foodstuffs with added nutriment (Belgian Official Journal of 15 April 1992).

Kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živil

- Beliles, R.P. (1994). The metals. V: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. Fourth Edition. Volume 2, part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Na voljo na spletu na <http://cot.food.gov.uk/pdfs/vitmin2003.pdf>.
- EFSA (2006). Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Scientific Committee on Food, Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies. February 2006.
- EMEA/CHMP/SWP/4446/2000 (2008). Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents. Na voljo na spletu na www.ema.europa.eu.
- Florence, T.M., Batley, G.E. (1980). Chemical speciation in natural waters. CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, str. 219–296.
- FSA (2009). Survey on measurement of the concentrations of metals and other elements from the 2006 UK total diet study. Food Survey Information Sheet 01/09 Na voljo na spletu na www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsiso109metals.pdf.
- Lewus, M.O., Hambleton, R., Dulieu, D., Wilby, R.A. (1998). Behavior of ferritic, austenitic and duplex stainless steels with different surface finishes in tests for metal release into potable waters based upon the procedure 887766:1994. Stainless Steel Conference proceedings.
- Saric, M. (1986). Manganese. V: Friberg, L., Nordberg, G.E., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
- SCF (1993). Reports of the Scientific Committee for Food (31st series, 1993). Nutrient and Energy Intakes for the European Community. Commission of the European Communities.
- SCF (1996). Scientific Committee for Food. Opinion on arsenic, barium, boron, fluoride and manganese in natural mineral waters. CS/CNTM/NMW/%. Rev. 13, December 1996.
- SCF (2000). Opinion of the Scientific Committee on Food on the tolerable upper intake level of manganese, European commission, 2000. SCF/CS/NUT/UPPLEV/21 Final 28 November 2000. Na voljo na spletu na http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out80f_en.pdf
- WHO (2003). Manganese in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/ SDEAVSH/03.04/104).
- WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition, na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Molibden (Mo)

Molibden je trda bela kovina z gostoto $10,2 \text{ g/cm}^3$ (pri sobni temperaturi). Nahaja se povsod, v živalih in rastlinah. Človeško telo vsebuje približno 6 mg Mo (Winter, 2007).

Viri in ravni vnosa

Glavni naravni viri molibdena so jetra, grah, fižol, špinača, pšenični kalčki, paradižnik in limone.

EFSA je ocenila, da je vnos z zaužitjem živil za odrasle do $500 \text{ } \mu\text{g/dan}$. Pri otrocih v starosti 1–3 let je vnos do $89 \text{ } \mu\text{g/dan}$ (EFSA, 2009). Britanska prehranska študija iz leta 2006 je ocenila, da je povprečna raven vnosa pri odraslih $96,6\text{--}98,4 \text{ } \mu\text{g/osebo/dan}$ in visoka raven vnosa pri odraslih $181,8\text{--}184,8 \text{ } \mu\text{g/osebo/dan}$ (FSA, 2009).

Anses (2011) je ocenil povprečni dnevni vnos na $93,9 \text{ } \mu\text{g/osebo/dan}$ pri odraslih in pri 95. percentilu 155 mg/osebo/dan .

Kovinski materiali v stiku z živili

Dodatek majhne količine molibdena pomaga k trdnosti jekla. Več kot dve tretjini proizvodnje molibdena se uporabita za zlitine. Molibden se uporablja v proizvodnji številnih železovih zlitin (nekatera nerjavna jekla vsebujejo več kot 4 % Mo).

Molibden se uporablja pri visoko odpornih zlitinah in visokotemperaturnih jeklih. Posebne zlitine, ki vsebujejo molibden, kot je na primer Hastelloy®, so visoko odporne in ne korodirajo niti pri visokih temperaturah.

Drugi materiali v stiku z žvili

Molibdenovi oksidi so sestavni del pigmentov, ki se običajno uporabljajo v keramiki.

Sproščanje

Ni podatkov.

Varnostni vidiki

- SCF (2000) in EFSA (2006) sta določila zgornjo mejno vrednost za molibden 0,6 mg/dan. Ta mejna vrednost je temeljila na faktorju negotovosti 100 z uporabo NOAEL 0,9 mg/kg telesne teže/dan iz 9-tedenske študije na podganah (ki je vključevala faktor negotovosti 10 za dodatni učinek pomanjkanja Cu v metabolizmu in faktor negotovosti 10 za učinek na reprodukcijo pri ljudeh). Nadalje, za otroke v starosti 1–3 let je bila zgornja mejna vrednost 0,1 mg/dan ekstrapolirana iz zgornje mejne vrednosti za odrasle zaradi škodljivega učinka na rast, opaženega pri mladih podganah. EFSA (2009) je potrdila te izpeljane zgornje mejne vrednosti v mnenju Panela ANS.
- EVM je ocenil molibden in odločil, da so za določitev varne zgornje meje podatki nezadostni (COT EVM, 2003). Študije so pokazale, da bi bil oralni vnos 1 mg/osebo/dan in več lahko povezan z znaki, podobnimi protinu. Vendar ni bilo pričakovati, da bi v prehrani Združenega kraljestva oralni vnos (največ 0,23 mg/osebo/dan) pomenil nevarnost.
- Molibden se uporablja pri sintezi farmacevtskih snovi in je vključen v Smernico Evropske agencije za zdravila o specifikacijskih mejah za ostanke kovinskih katalizatorjev ali kovinskih reagentov. Smernica uvršča molibden v razred 1C, med kovine z velikim varnostnim tveganjem, ki vključuje tudi nikelj, krom in vanadij. Ta smernica določa dnevno izpostavljenost (PDE) prek oralnega vnosa na 300 µg Mo/dan za posameznika, ki tehta 50 kg (v skladu s pristopom Nacionalnega inštituta za javno zdravje in okolje (RIVM) (iz Nizozemske) v katerem je dopustni dnevni vnos 10 µg Mo/kg/dan; telesna teža 50 kg in varnostni faktor 0,6).

Ugotovitve in priporočila

*»Za molibden je določena mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL)
0,12 mg/kg.«*

Ker EVM ni mogel izpeljati zgornje mejne vrednosti za molibden in je ocenil le največji prehranski vnos, se je P-SC-EMB odločil, da se pridruži mnenju, ki ga je predložila EFSA (2006, 2009) z izpeljano zgornjo mejno vrednostjo 0,6 mg/dan.

Podatke o vnosu pri večih evropskih državah je zagotovila EFSA (2009). Toda podatki, ki jih je uporabila EFSA leta 2009, so bili iz predhodnih mnenj SCF in so vsebovali podatke, ki so izvirali iz osemdesetih let dvajsetega stoletja. Ker so bili novejši podatki o vnosu na voljo le iz dveh evropskih držav, je bil privzet 20% specifični prispevek za izpostavljenost prek materialov in izdelkov iz kovin in zlitin v stiku z živili, uporabljen za zgornjo mejno vrednost 0,6 mg/dan. Ob predpostavki, da oseba s telesno težo 60 kg zaužije na dan 1 kg živil, ki so embalirana in/ali pripravljena z materiali iz kovin in zlitin v stiku z živili, je SRL za molibden določena na 0,12 mg/kg.

Otroci ne veljajo za ranljivo podpopulacijo zaradi zanemarljive izpostavljenosti otrok materialom in izdelkom v stiku s hrano, ki vsebujejo molibden (Foster, 2010).

Literatura

- Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.
- Considine, G.D. (2005). Molybdenum. Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry, New York: Wiley-Interscience, pp. 1038-1040, 0-471-61525-0.
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Na voljo na spletu na <http://cot.food.gov.uk/pdfs/vitmin2003.pdf>.
- EFSA (2006). Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Scientific Committee on Food, Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies.
- EFSA (2009). Scientific Opinion of the Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food on potassium molybdate as a source of molybdenum added for nutritional purposes to food supplements following a request from the European Commission.

2. poglavje – molibden (Mo)

- The EFSA Journal 2009; 9(12): 2470. Na voljo na spletu na www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/ii36.pdf.
- EMA/CHMP/SWP/4446/2000 (2008). Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents. Na voljo na spletu na www.ema.europa.eu
- Emsley, J. (2001). *Nature's Building Blocks*. Oxford: Oxford University Press, 262–266. 0-19-850341-5.
- Foster, E., Mathers, J.C., Adamson, A.J. (2010). Packaged food intake by British children aged 0 to 6 years. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 27 (3), 380–388.
- FSA (2009). Survey on measurement of the concentrations of metals and other elements from the 2006 UK total diet study. Food Survey Information Sheet 01/09 Na voljo na spletu na www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsiso109metals.pdf.
- Lide, D.R. (1994). Molybdenum. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 4, Chemical Rubber Publishing Company, pp. 18, 0-8493-0474-1.
- Lide, D.R. (2006). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 11, CRC, pp. 87-88, 0-8493-0487-3
- RIVM (2001) report No. 711701025. National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, the Netherlands.
- SCF. (2000). Opinion of the Scientific Committee on Food on the tolerable upper intake levels of Molybdenum, European Commission.
- Winter, M. (2007) "Chemistry". Molybdenum. The University of Sheffield. Retrieved on 2007-06-10. Na voljo na spletu na [atwww.webelements.com/molybdenum/](http://www.webelements.com/molybdenum/).

Nikelj (Ni)

Nikelj se v kombinaciji z drugimi elementi naravno nahaja v zemeljski skorji, v vseh vrstah prsti in se sprošča tudi iz vulkanov. Je 24. najbolj razširjen element in se nahaja v okolju primarno kot oksid ali sulfid (ATSDR, 2005). Narašča zanimanje za možne učinke niklja v žvilih, tj. možno poslabšanje z nikljem povezanega dermatitisa. Nikelj je verjetno esencialni element pri živalih, ne pa pri ljudeh (ATSDR, 2005).

Viri in ravni vnosa

Nikelj se nahaja v majhnih količinah v številnih žvilih (0,001–0,01 mg/kg) in v višjih koncentracijah v žvilih, kot so zrna, oreščki, izdelki iz kakava in semena (do 0,8 mg/kg) (Danska agencija za žvila (National Food Agency of Denmark), 1995).

V prehrani ga najdemo kot kompleksno vezane Ni^{2+} ione. Nedavno je britanska prehranska študija (2006) ocenila srednje ravni vnosa niklja za odrasle na 0,09–0,1 mg/dan (1,49–1,63 $\mu\text{g/kg}$ telesne teže/dan) in visoke ravni vnosa niklja za odrasle na 0,18–0,19 mg/dan (3,01–3,08 $\mu\text{g/kg}$ telesne teže/dan) (FSA, 2009).

Anses (2011) je ocenil povprečni dnevni vnos na 2,33 $\mu\text{g/kg}$ telesne teže/dan pri odraslih in 3,83 $\mu\text{g/kg}$ telesne teže/dan pri otrocih.

Kovinski materiali v stiku z žvili

85 % svetovne proizvodnje niklja se uporablja za proizvodnjo zlitin, 9 % za prevleke in 6 % za drugo uporabo (npr. baterije) (Nickel Institute, 2011).

Obstaja vsaj 3.000 različnih zlitin, ki vsebujejo nikelj. Večinoma se nikelj uporablja pri proizvodnji visokokakovostnih, proti koroziji odpornih zlitin z železom, bakrom, aluminijem, kromom, cinkom in molibdenom.

Nerjavno jeklo, ki vsebuje nikelj, je zelo odporno proti koroziji. Večina materialov v stiku z živili, ki vsebujejo nikelj, so nerjavna jekla. Nerjavna jekla, ki vsebujejo nikelj (glej smernice o nerjavnem jeklu), so pomembni materiali v stiku z živili, ki se uporabljajo za prevoz, npr. tovornjaki za mleko, za predelovalno opremo npr. v mlečnopredelovalni industriji in proizvodnji čokolade, pri predelavi sadja, kot so jabolka, grozdje, pomaranče in paradižniki, za posode, kot so sodi za vino, kotli za varjenje in sodčki za pivo, za predelavo suhih živil, kot so žita, moka in sladkor, za gospodinjske pripomočke, kot so mešalniki in gnetilniki testa, v klavnicah, pri predelavi rib, za skoraj vso opremo v profesionalnih kuhinjah, kot so restavracije in bolnišnice, pri električnih kotličkih, kuhinjski posodi in kuhinjskih pripomočkih vseh vrst, kot so korita in odtoki, za skleda, nože, žlice in vilice.

Ponikljani izdelki so manj trajni, manj odporni proti koroziji kot nerjavno jeklo in se zato običajno ne uporabljajo za izdelke v stiku z živili in pijačo. Za kromirane predmete se materialom zaporedno dodajo baker, nikelj in potem plast kroma. Tipični materiali in izdelki v stiku z živili so kuhinjski pripomočki in z nikljem prevlečene spirale v električnih kotličkih.

Drugi materiali v stiku z živili

Nikljev oksid, NiO, se uporablja pri proizvodnji emajliranih kalciniranih zmesi in keramičnih glazur ter pri izdelavi stekla (Beliles, 1994). Bazični nikljev karbonat se uporablja za barvanje keramike in za glazure (Beliles, 1994).

Sproščanje

Študija, ki je primerjala živila, pripravljena v različnih ponvah iz nerjavnega jekla in stekla, je ugotovila visoko vsebnost niklja v živilih, skuhanih v posodah iz nerjavnega jekla. Vendar je dodatni prispevek iz nerjavnega jekla pomenil le manjšo frakcijo vsebnosti niklja v živilih (Accominotti, 1998).

V podobni študiji se je pokazalo, da so kislja živila, kot je rabarbara, skuhana v novih ponvah iz nerjavnega jekla, pokazala bistveno več vsebnosti niklja samo po prvem kuhanju (Flint, 1997). Pri uporabi vrele 5 % očetne kisline kot stimulant pri 5 minutnem stiku s ponvijo iz nerjavnega jekla je bilo sproščanje niklja v območju med 0,08 in 0,21 mg/kg (Kuligowski, 1992). Raziskava čajnikov je pokazala sproščanje niklja med 1,2 mg/l in 35 mg/l pri uporabi raztopine citronske kisline (1 g/l) kot simulanta in časa stika 30 minut (Bolle, 2011). Nadalje, v letih od 2009 do 2011 je bilo objavljenih 17 RASFF notifikacij o sproščanju niklja iz izdelkov iz nerjavnega jekla do 49 mg/kg (RASFF, 2011).

Varnostni vidiki

- JECFA niklja ni ocenila.
- Leta 2008 je AFSSA v skladu z WHO (2005) določila dopustni dnevni vnos na 22 µg/kg telesne teže/dan na podlagi študije dveh generacij podgan.
- EFSA (2005) ni mogla določiti dopustne zgornje meje vnosa za nikelj pri oceni varnosti obogatenih živil in prehranskih dopolnil zaradi odsotnosti ustreznih podatkov o odzivu na odmerke za kožne reakcije pri osebah, občutljivih na nikelj.
- Na absorpcijo in retencijo niklja v prebavilih vplivata postenje in vnos živil. Vnos živil in praznjenje želodca sta bistvenega pomena za biološko razpoložljivost niklja iz vodnih raztopin. Absorpcija sproščenih prostih nikljevih ionov v prebavilih je lahko 40-krat višja od absorpcije kompleksno vezanega niklja iz živil (Sunderman *et al.*, 1989). Absorpcija niklja iz pitne vode se poveča s postenjem (Nielsen *et al.*, 1999). Iz prebavil se vsrka do 10 % spojin anorganskega niklja (Norseth, 1986). Vnos niklja z živili večini porabnikov ne povzroča nevarnosti. Podskupina prebivalstva (približno 10 %, večinoma ženske) ima kontaktno alergijo na nikelj. Alergije na nikelj povzroči samo absorpcija niklja skozi kožo. Vendar pa se lahko pri nekaterih pacientih z določeno vrsto dermatitisa pojavi izbruh ekcema zaradi oralnega vnosa majhnih količin niklja prek t.j. vnosa niklja iz živil, ki so bogata z nikljem, ali vnosa niklja s pijačo, onesnaženo z materiali, ki vsebujejo nikelj (Veien, 1989; Veien in Menne, 1990).

- WHO (2008 & 2011) je izpeljala TDI 0,012 mg/kg telesne teže/dan (0,7 mg/dan) iz podatkov za ljudi. Ta vrednost je bila izpeljana iz LOAEL 0,012 mg/kg telesne teže/dan iz provokacijske študije oralnega vnosa, v kateri so sodelovali posamezniki, ki so se postili in ki so imeli alergijo na nikelj (Nielsen, 1999). Ker je LOAEL temeljil na zelo občutljivem prebivalstvu, je WHO navedla, da dodaten faktor negotovosti ni potreben.
- Tudi EVM je ocenila nikelj; medtem ko varne zgornje meje niso izpeljali, so določili, da se za vnos 0,0043 mg/kg telesne teže/dan ne pričakujejo škodljivi učinki pri nesenzibiliziranih posameznikih (COT EVM, 2003). Ta smernica temelji na LOAEL za povečano perinatalno smrtnost v študiji več generacij podgan za 1,3 mg/kg telesne teže/dan in z uporabo faktorjev negotovosti 10 za variacijo med vrstami, 10 za variacijo znotraj vrst in 3 za ekstrapolacijo z LOAEL na NOAEL.
- V svojem poročilu iz leta 2008 je bil COT mnenja, da je prehranska izpostavljenost v Združenem kraljestvu, nad orientacijsko vrednostjo EVM, vendar v okviru WHO TDI 0,012 mg/kg telesne teže/dan, verjetno ne pomeni toksikološkega tveganja, čeprav je opozoril, da lahko nikelj poslabša dermatitis/ekcem pri že senzibiliziranih posameznikih (COT, 2008). COT je pred tem sklepal, da je za predšolske otroke (ki imajo najvišje izpostavljenosti) manj verjetno kot za odrasle, da bi bili senzibilizirani, in naj se zato ne štejejo za občutljivo podskupino.
- Nikelj se uporablja pri sintezi farmacevtskih snovi in je vključen v Smernico Evropske agencije za zdravila o specifikacijskih mejah za ostanke kovinskih katalizatorjev ali kovinskih reagentov. Smernica uvršča nikelj v razred 1C, kovine z velikim varnostnim tveganjem, ki vključuje tudi molibden, krom in vanadij. Ta smernica predlaga PDE prek oralnega vnosa 300 µg Ni/dan (6 µg Ni/kg/dan za osebo, ki tehta 50 kg) na podlagi NOEL 5 mg/kg/dan (iz 2-letne študije na podganah, Ambrose *et al.*, 1976) in varnostnega faktorja, ki je precej nad 800. Ta priporočeni PDE je enakovreden 30 % RfD za Ni, ki ga je predlagala EPA.

Ugotovitve in priporočila

»Mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL) je določena pri 0,14 mg/kg.«

P-SC-EMB se je odločil, da bo uporabil WHO TDI 0,012 mg/kg telesne teže/dan (0,7 mg/dan), ki temelji na podatkih za na nikelj občutljive posameznike, raje kot tistega od EVM, ki temelji na podatkih za živali.

Ker evropskih podatkov o vnosu ni veliko, je bil za TDI uporabljen privzet 20% specifični prispevek za izpostavljenost prek materialov in izdelkov iz kovin in zlitin v stiku z živili. Ob predpostavki, da oseba s telesno težo 60 kg zaužije na dan 1 kg živil, ki so embalirana in/ali pripravljena z materiali iz kovin in zlitin v stiku z živili, je SRL določena na 0,14 mg/kg. Ta SRL ščiti tudi posameznike, občutljive za nikelj.

Neodvisno od mejne vrednosti sproščanja je treba opozoriti, da ponikljani izdelki niso primerni za direktni stik s hrano.

Literatura

- Accominotti, M., Bost, M., Haudrechy, R., Mantout, B., Cunat, P.J., Comet, R., Mouterde, C., Plantard, R., Chambon, R., Vallon, J.J., (1998). Contribution to chromium and nickel enrichment during cooking of foods in stainless steel utensils. *Contact Dermatitis*, 38 (6), str. 305–310.
- AFSSA (2008) Opinion of 1 July 2008 on the application of general information on the toxicity of nickel in the food chain.
- Ambrose, A.M., D.S. Larson, J.R. Borzelleca and G.R. Hennigar, Jr. 1976. Long-term toxicologic assessment of nickel in rats and dogs. *J. Food Sci. Technol.* 13:181–187.
- Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.
- ATSDR (2005). Toxicological profile for nickel. US Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Na voljo na spletu na [atwww.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf).
- Beliles, R.P. (1994). The metals. V: *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*. Fourth Edition. Volume 2, part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, F.E. John Wiley & Sons, Inc.

2. poglavje 2 – nikelj (Ni)

- Bolle, E., Brian, W., Petit, D., Boutakhrit, K., Feraille, G., van Loco, J. (2011). Tea brewed in traditional metallic teapots as a significant source of lead, nickel and other chemical elements. Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment, 28 (9), str. 1287–1293.
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Na voljo na spletu na <http://cot.food.gov.uk/pdfs/vitamin2003.pdf>.
- COT (2008). COT Statement on the 2006 UK Total Diet Study of Metals and Other Elements. Na voljo na spletu na <http://cot.food.gov.uk/pdfs/cotstatementtds200808.pdf>.
- EFSA. (2006). Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Scientific Committee on Food, Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies. February 2006.
- EFSA (2005) Opinion of the Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA) on a request from the Commission related to the Tolerable Upper Intake Level of Nickel. EFSA, Parma. Na voljo na spletu na www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/i46.pdf.
- EMA/CHMP/SWP/4446/2000 (2008). Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents. Na voljo na spletu na www.ema.europa.eu.
- Flint, G.N., Packirisamy, S. (1997). Purity of food cooked in stainless steel utensils, Food Additives and Contaminants, 14 (2), str. 115–126.
- FSA (2009). Survey on measurement of the concentrations of metals and other elements from the 2006 UK total diet study. Food Survey Information Sheet 01/09 Na voljo na spletu na www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsiso109metals.pdf.
- Kuligowski, J., Halperin, K.M., (1992). Stainless steel cookware as a significant source of nickel, chromium, and iron. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 23 (2), str. 211–215.
- National Food Agency of Denmark (1995): Food monitoring 1988-1992.
- Nickel Institute (2011) Where & Why Nickel is Used. Na voljo na spletu na www.nickelinstitute.org/NickelUseInSociety/AboutNickel/WhereWhyNickelIsUsed.aspx
- Nielsen, G.D., Søderberg, U., Jørgensen, P.J., Tempelton, D.M., Rasmussen, S.N., Andersen, K.E., Grandjean, P. (1999). Absorption and retention of nickel from drinking water in relation to food intake and nickel sensitivity. Toxicology and Applied Pharmacology. Vol. 154(1) str. 67–75.
- Norseth, T. (1986). Nickel. V: Friberg, L., Nordberg, G.E., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.

Kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živili

- RASFF (2011). Notification detail - 2011. CKW. Na voljo na spletu na https://webgate.ec.europa.eu/rasff-window/portal/indexxfm?event=notificationDetail&NOTIF_REFERENCE=2011.CKW.
- SCF (2003). Reports of the Scientific Committee for Food (jⁱ⁸¹ series, 1993). Nutrient and Energy Intakes for the European Community. Commission of the European Communities.
- Sunderman, F.W. Jr, Hopfer, S.M., Sweeney, K.R., Marcus, A.H., Most, B.M., Creason, J. (1989). Nickel absorption and kinetics in human volunteers. *Pro. Soc. Exp. Biol. Med.* Zvezek št. 191 str. 5–11.
- Veien, N.K. (1989). Nickel dermatitis: Its relationship to food and experimental oral challenge. In: Maibach, H.L., Menne, T. Nickel and the skin: Immunology and toxicology, str. 165–178. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- Veien, N.K., Menne, T. (1990). Nickel contact allergy and a nickel-restricted diet. *Seminars in Dermatology*, vol. 9, no. 39. 197–205.
- WHO (2008). Guidelines for drinking-water quality. Third edition, incorporating first and second addenda. Volume 1, Recommendations. Na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/.
- WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition, na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Srebro (Ag)

Čisto srebro je od vseh kovin najbolj toplotno in električno prevodno. Srebro v zlitini s 7,5 % bakra je poznano kot sterling srebro (Beliles, 1994).

Viri in ravni vnosa

Srebro se lahko vnese v telo z uživanjem morskih organizmov, ki vsebujejo nizke koncentracije, in z majhnimi količinami, ki se sprostijo iz zobnih plomb (Fowler in Nordberg, 1986). Srebrove soli se zaradi razkuževalnih lastnosti v nekaterih državah uporabljajo za dezinfekcijo pitne vode (Beliles, 1994; Fowler in Nordberg, 1986). Srebro se uporablja kot barvilo za dekoracije v slaščičarstvu in v alkoholnih pijačah.

Na podlagi dejanskih koncentracij srebra v pitni vodi, ki so bile na splošno pod 0,005 mg/l (WHO, 1993), je WHO ocenila vnos na približno 0,007 mg/dan (0,12 µg/kg telesne teže na dan).

Anses (2011) je ocenil, da je povprečni dnevni vnos med 1,29 in 2,65 µg/kg telesne teže/dan (v skladu s spodnjimi in zgornjimi predpostavkami vezave) pri odraslih in med 1,60 in 3,47 µg/kg telesne teže/dan pri otrocih.

Ag

Kovinski materiali v stiku z živili

Srebro se uporablja pri izdelavi jedilnega in namiznega pribora in posode (Fowler in Nordberg, 1986).

Pozornost bi bilo treba nameniti Evropskim standardom EN ISO 8442-2 (AFNOR, 1997) in EN ISO 8442-3 (AFNOR, 1997), ki veljajo za s srebrom prevlečeno novo srebro ali s srebrom prevlečen jedilni pribor iz nerjavnega železa in za s srebrom prevlečeno medenino, baker, novo srebro, kositrno posodo in čajno posodo iz nerjavnega jekla ter ustrezne z njimi povezane izdelke.

Drugi materiali v stiku z živili

Podatkov ni na voljo.

Sproščanje

Podatki o sproščanju srebra so omejeni. Čisto srebro je razmeroma mehka kovina (Beliles, 1994). Kemično je srebro najbolj reaktivno med žlahtnimi kovinami, vendar ne oksidira zlahka, namesto tega »potemni«, ko se poveže z žveplom ali H_2S . Dušikove ali žveplove kisline lahko oksidirajo srebro do enovalentnega iona, oblike, v kateri obstaja v večini svojih spojin (Beliles, 1994).

Varnostni vidiki

- JECFA srebra ni ocenila.
- Največ 10–20 % srebrovih soli se lahko absorbira po zaužitju (Fowler in Nordberg, 1986). Biološka razpolovna doba srebra je od nekaj dni pri živalih do približno 50 dni v človeških jetrih (Fowler in Nordberg, 1986). Vodotopne srebrove spojine, kot so srebrov nitrat, imajo lokalni korozijski učinek in lahko povzročijo smrtno zastrupitev, če jih zaužijemo po nesreči. Ponavljajoča se izpostavljenost srebru lahko povzroči anemijo, povečanje srca, zaostanek v rasti in degenerativne spremembe v jetrih (Fowler in Nordberg, 1986).
- Akutna zastrupitev s srebrom pri ljudeh ni znana, vendar je nekaj srebrovih spojin, kot sta srebrov oksid in srebrov nitrat, dražilnih in je izpostavljenost povezana s krvavitvami iz nosu in trebušnimi krči (Beliles, 1994).
- Leta 1980 je EPA analizirala in opisala vrsto preskusov z ugotovitvijo, da srebrovi ioni s koncentracijo $> 0,2 \text{ mg/l}$ v pitni vodi nimajo škodljivega učinka na laboratorijske živali, ki so jih stalno uživale 11 mesecev (EPA, 1980).

- WHO ni določila nobene vrednosti za srebro v 4. izdaji Smernic za kakovost pitne vode ki je skladna s predhodnimi izdajami (WHO, 1993, 2008 & 2011). Ob uporabi argirije (preobremenitve s srebrom) (Gaul, 1935) kot končne točke, je WHO izpeljala oralni vnos v času trajanja življenja, pri katerem ni za pričakovati nobenih vplivov 10 g srebra (ki je enako 0,39 mg/osebo/dan).
- EFSA je določila, da je skupinska omejitev za snovi, ki vsebujejo srebro 0,05 mg/kg živila. Pri svoji odločitvi je EFSA upoštevala mejno vrednost 0,39 mg/osebo/ dan iz Smernic za kakovost pitne vode WHO in sklepala, da bi omejitev na 0,05 mg Ag/kg živila prispevala približno 12,5 % k odmerku pri katerem ne opazimo nobenega škodljivega učinka za ljudi NOAEL (EFSA, 2005).
- Opomba: Materiali v stiku z živili, ki vsebujejo srebro v velikosti nanodelcev, niso bili upoštevani in jih je treba oceniti ločeno za vsak primer posebej.

Ugotovitve in priporočila

»Mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL) je določena pri 0,08 mg/kg.«

Zaradi pomanjkanja podatkov in nejasnosti povezanih z WHO izpeljanim skupnim življenjskim oralnim vnosom, ki znaša približno 10 g, se je P-SC-EMB odločil uporabiti Ansesove podatke o vnosu (2011). Ob uporabi nižje vrednosti 1,29 µg/kg telesne teže/dan (0,08 mg/dan) in ob predpostavki, da oseba s telesno težo 60 kg zaužije na dan 1 kg živil, ki so embalirana in/ali pripravljena z materiali iz kovin in zlitin v stiku z živili, je določen SRL 0,08 mg/kg. Ker je bila mejna vrednost izpeljana iz podatkov o vnosu za kovinske materiale v stiku z živili, specifični prispevek kovinskih materialov v stiku z živili ni bil uporabljen.

Literatura

- AFNOR (1997) EN ISO 8442-3. European Standard. Materials and articles in contact with foodstuffs - cutlery and table hollow-ware - Part 3. Requirements for silver-plated table and decorative hollow-ware (ISO/DIS 8442-3:1997). Final draft, May 1997.
- AFNOR (1997) EN ISO 8442-2. European Standard. Materials and articles in contact with foodstuffs - cutlery and table hollow-ware - Part 2. Requirements for stainless steel and silver-plated cutlery (ISO/DIS 8442-2:1997). Final draft, May 1997.

2. poglavje – srebro (Ag)

- Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.
- Beliles, R.R (1994). The metals. V: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. Fourth Edition. Volume 2, part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, E.E. John Wiley & Sons, Inc.
- EFSA (2004). Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to a 7th list of substances for food contact materials. EFSA, Parma. Na voljo na spletni strani www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/s201a.pdf.
- EFSA (2004). Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a 4th list of substances for food contact materials adopted on 26 May 2004, EFSA Journal (2004) 65,1-17 www.efsa.europa.eu/cs/BlobServer/Scientific_Opinion/afc_op_ej65_List4_op_en.pdf?ssbinary=true.
- EPA (1980). Ambient water quality criteria: silver. NTIS Document No. PB 81-117882, US Environmental Protection Agency Environmental Criteria and Assessment Office, October 1980.
- EPA (1987). Integrated Risk Information System, Silver (CASRN 7440-22-4), doc n°0099. Na voljo na spletni strani www.epa.gov/IRIS/subst/0099.htm.
- Fowler, B.A., Nordberg, G.F. (1986). Silver. V: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
- Gaul, L.E., Staud, A.H. (1935). Clinical spectroscopy. Seventy cases of generalized argyrosis following organic and colloidal silver medication. J. Am. Med. Assoc. 104: 1387-1390.
- WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations.
- WHO (2008). Guidelines for drinking-water quality. Third edition, incorporating first and second addenda. Volume 1, Recommendations. Na voljo na spletni strani www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/.
- WHO (2003). Silver in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDEAVSH/03.04/14).
- WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition. Na voljo na spletni strani www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Kositer (Sn)

Kositer se v zemeljski skorji pojavlja s povprečno razširjenostjo 2 mg/kg in se najbolj nahaja na področjih bogatih z minerali, ki vsebujejo kositer, kot je kasiterit ali kositrova ruda (SnO_2), ki je glavni vir za proizvodnjo kositra (Beliles, 1994). Majhne količine kositra sprošča v zrak zgorevanje fosilnih goriv (CICAD, 2005). Sekundarni viri kositra so na splošno zlitine na osnovi kositra, svinca in bakra ter zlasti spajka iz električnih in elektronskih naprav. Kositer se ponovno pridobiva iz proizvodnje pločevine in konzerv (Magos, 1986).

Viri in ravni vnosa

Anorganski kositer se nahaja v večini živil, lahko se pojavlja v kationski obliki (kositrove spojine) ali v obliki anorganskih anionov (staniti ali stanati). Koncentracije so običajno nižje od 1 mg/kg v nepredelanih živilih. Višje koncentracije se nahajajo v konzerviranih živilih v pločevinkah zaradi raztapljanja pokositrene pločevine in nastanka anorganskih kositrovih spojin ali kompleksov (WHO, 2005).

Običajna prehrana brez konzerviranih živil ali pijač vsebuje približno 0,2 mg kositra/dan (WHO, 2005). Skupni prehranski vnos kositra je 4 mg/dan (Beliles, 1994). Britanska prehranska študija iz leta 2006 navaja, da sta povprečna prehranska izpostavljenost odraslih niklju 1,4 mg/dan (23 µg/telesne teže na dan) in visoka prehranska izpostavljenosti niklju 4,9 mg/dan (82 µg/kg telesne teže na dan) (FSA, 2009).

Anses (2011) je ocenil, da je povprečni dnevni vnos celotnega kositra 3,9 mg/osebo/dan pri odraslih in 7,3 mg/osebo/dan pri otrocih. Najvišje koncentracije so bile izmerjene v dušenem sadju (8,55 mg/kg) in siru (1,94 mg/kg).

Kovinski materiali v stiku z živili

Trenutno je glavni vnos kositra v prehrani iz materialov v stiku z živili zlasti sproščanje iz kositrnih pločevink v kislila živila (WHO, 2005). Kositrne pločevinke so dejansko jeklene pločevinke s tanko prevleko kovinskega kositra (pokositrena pločevina) (Beliles, 1994). Pogosto se na pokositreni pločevini na notranji strani nahaja premaz na osnovi smole. Pokositrena pločevina se večinoma uporablja za pločevinke ter zapirala in pokrovčke za steklenice in kozarce. Kositer se nahaja tudi v posodi iz kositrne zlitine (pewter). Kositer se uporablja v različnih zlitinah, na primer z bakrom da nastane bron in s cinkom za galvanizacijo (Beliles, 1994). Kositer se uporablja tudi za prevleke kuhinjskih pripomočkov.

Medtem ko je v ZDA uporaba kositra v pločevinkah v zadnjih letih nekoliko upadla, pa pokositrena pločevina ostaja največje področje porabe kositra v EU, kjer uporabljene količine ostajajo enake že več let. V drugih regijah se je poraba pokositrene pločevine bistveno povečala.

Drugi materiali v stiku z živili

Anorganske kostirove spojine se uporabljajo kot pigmenti v keramični industriji (Magos, 1986).

Kositrov(IV) oksid se uporablja tako kot sredstvo za motnost kakor tudi kot sestavina barvnih pigmentov v visokokakovostni posodi, npr. porcelanu in izdelkih iz porcelana. Tanki sloji kositrovega(IV) oksida na steklu se lahko uporabljajo tudi za ojačitev in zagotavljanje odpornosti proti praskam na kozarcih za pivo, steklenicah za mleko itd.

Sproščanje

Kositer je amfoteran, reagira z močnimi kisljinami in bazami, vendar je razmeroma nereaktiven z nevtralnimi raztopinami (Beliles, 1994). Prisotnost kisika zelo pospeši reaktivnost v raztopini (Beliles, 1994).

Pokositrena pločevina v posodah za hrano le počasi oksidira. Vsebnost kositra v živilih je odvisna od:

– tega, ali so pokositrene pločevinke polakirane;

- prisotnosti kakršnih koli oksidacijskih sredstev ali pospeševalcev korozije (npr. nitrat);
- kislosti izdelka v pločevinki;
- tega, kako dolgo in pri kakšni temperaturi so pločevinke skladiščene, preden so odprte;
- tega, kako dolgo je bil izdelek hranjen v pločevinki, potem ko je bila odprta.

Oksidacija pokositrene pločevine, ki ji sledi sproščanje kositrovih ionov v živilo, je poznana kot »učinek žrtvene anode«, fizikalno-kemični mehanizem, ki ščiti jeklo pod ositrovo prevleko pred korozijo. Raztapljanje kositra ščiti pločevinko pred možno perforacijo, vsebino pa pred kvarjenjem (spremembami barve in okusa) med toplotno sterilizacijo in skladiščenjem.

Koncentracija kositra v živilih, shranjenih v nelakiranih pločevinkah, lahko preseže 100 mg/kg, medtem ko živila, shranjena v lakiranih pločevinkah, na splošno kažejo vsebnosti kositra pod 25 mg/kg (WHO, 2005).

Shranjevanje živil v odprtih nelakiranih pločevinkah bistveno poveča koncentracije kositra v živilih (WHO, 2005). Sadje in zelenjava, zaužita iz nelakiranih pločevink, prispevata le majhen odstotek prehranskega vnosa sadja in zelenjave (glede na težo celotnega vnosa živil), vendar njun prispevek k prehranskemu vnosu kositra znaša 85 %. Debelina laka zelo vpliva na obnašanje lakirane pločevinke (WHO, 2005).

Pri izpostavljenosti zraku se na kovinskem kositru (čistem ali v obliki zlitin) in pokositrenih materialih (ki nastanejo s potapljanjem ali galvanizacijo) oblikuje oksidni sloj. Sloj je dokaj stabilen in preprečuje nadaljnjo oksidacijo. Pri vrednostih pH med 3 in 10 ter odsotnosti kompleksirajočih reagentov oksidna pregrada ščiti kovino pred živilom. Vendar se zunaj tega območja pH pojavlja korozija kositra (Murphy in Amberg-Muller, 1996).

Kositrna posoda (pewter) lahko vsebuje svinec kot kontaminant, ki se lahko tudi sprošča. Lahko, da je bila starinska kositrna posoda izdelana z zlitinami, ki so vsebovale svinec, vendar to za moderno kositrno posodo ne drži več. Danes so za kositrno posodo, ki vsebuje svinec, določene mejne vrednosti svinca.

Varnostni vidiki

- JECFA (1989) je leta 1988 določila PTWI pri 14 mg/kg telesne teže/teden, vključno s kositrom iz aditivov za živila. JECFA tudi navaja, da bi morale biti koncentracije kositra tako nizke, kolikor je to razumno še dosegljivo, zaradi možnega draženja želodca. V letu 2005 je JECFA ohranila PTWI pri 14 mg/kg/teden (JECFA, 2005).
- WHO (1993 in 2011) je sklenila, da je lahko zaradi nizke toksičnosti anorganskega kositra izpeljana pogojna priporočena vrednost treh razredov velikosti višja, kot je normalna koncentracija kositra v pitni vodi. Zaradi tega je bila mnenja, da numerična priporočena vrednost za anorganski kositer ni potrebna.
- Codex Standard 193-1995 je določil najvišjo mejno vrednost 250 mg/kg za kositer v živilih v pločevinkah in najvišjo mejno vrednost 150 mg/kg za kositer v pijačah v pločevinkah.
- V skladu z Direktivo 2003/114/ES o aditivih za živila, razen za barvila in sladila, je kositrov klorid odobren kot aditiv za živila za beluše, konzervirane v konzervah in kozarcih, do 25 mg/kg (kot kositer).
- Za kronično zastrupitev ljudi s kositrom ni indikacij (WHO, 2005). Anorganske kositrove spojine, zlasti v okolju prevladujoči tetravalentni kositer, se slabo absorbira iz prebavil (Magos, 1986). Kositrove spojine delujejo dražilno na sluznico prebavil in povzročajo slabost, bruhanje, drisko, omedlevico in glavobol (WHO, 2005). Samo omejeno število primerov navaja možno draženje prebavil, o katerih je bilo poročano po zaužitju v pločevinkah konzerviranih sadnih sokov, paradižnika, češenj, belušev, slanikov in marelic. V teh primerih domnevne akutne zastrupitve, točne koncentracije kositra niso bile znane, vendar so bile verjetno v območju 300–500 mg/kg (WHO, 1980). Zgodnejše študije kažejo, da bi kositer lahko motil absorpcijo železa in tvorjenje hemoglobina. Kositer deluje zaviralno tudi na absorpcijo bakra, cinka in kalcija (WHO, 2005). Kronična izpostavljenost visokim koncentracijam kositra lahko povzroči zastoj v rasti in spremenjeno delovanje imunskega sistema, verjetno zaradi medsebojnega delovanja med kositrom in cinkom ali selenom (WHO, 2005).
- EFSA (2006) je citirala študijo, ki je ugotovila zmanjšanje presnove cinka po absorpciji 50 mg SnCl₂ na dan.

EFSA je kositer ocenila leta 2005, vendar je bila mnenja, da so podatki, ki so bili na voljo, nezadostni za izpeljavo dopustne zgornje meje dnevnega vnosa (EFSA, 2005). Pripomnili so, da je videti, da so trenutni dnevni vnosi v EU, ki segajo do 6 mg/dan v Združenem kraljestvu, precej pod ravnmi, povezanimi s škodljivimi učinki.

- EVM je menil, da ni zadostnih podatkov za izpeljavo varne zgornje ravni, je pa domneval, naj dodatni vnos 0,22 mg/kg telesne teže/dan (13,2 mg/dan) ne bi imel škodljivega učinka pri večini ljudi (COT EVM, 2003). To je temeljilo na NOAEL za jetrne celice in anemijo 22–33 mg/kg telesne teže/dan iz subkronične študije na podganah s faktorjem negotovosti 10 za variacije med vrstami in 10 za variacije znotraj vrst.
- COT je v svojem poročilu iz leta 2008 menil, da PTWI ne velja neposredno za dolgoročno prehransko izpostavljenost, saj se zdi, da temelji na akutni toksičnosti (COT, 2008). Oceno EVM je uporabil kot orientacijsko vrednost.
- Leta 2010 je REACH Tin Metal Consortium opravil na podganah študijo toksičnosti oralnega vnosa kositra v obliki prahu, in sicer 28-dnevno s ponavljajočim se odmerkom. Preučenih je bilo več končnih točk, celo pri najvišjem odmerku (1.000 mg/kg telesne teže/dan) ni bilo zaznanih nobenih škodljivih učinkov. Vendar je P-SC-EMB študijo ponovno preučil in bil mnenja, da ni ustrezna, ker je bil kositer zaužit v obliki prahu, kar se ne dogaja v človeški prehrani
- V skladu z Uredbo (ES) št. 1881/2006 o določitvi mejnih vrednosti nekaterih onesnaževal v živilih morajo biti mejne vrednosti za kositer (anorganski) določene na:
 - 50 mg/kg za določena živila v pločevinkah za dojenčke in majhne otroke;
 - 50 mg/kg dietne hrane v pločevinkah za posebne zdravstvene namene za dojenčke;
 - 100 mg/kg za pijačo v pločevinkah, vključno s sadnimi in zelenjavnimi sokovi;
 - 200 mg/kg za živila v pločevinkah, ki niso pijača.

Ugotovitve in priporočila

»Zaradi uskladitve z Uredbo (ES) št. 1881/2006 je določena mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL) za kositer 100 mg/kg.«

Treba bi se bilo izogibati kositrovim materialom v stiku z živili, ki so v stiku z zrakom pri nizkem pH in visokih temperaturah, saj se »učinek žrtvene anode«, ki ga zagotavlja zatesnjena pokositrena pločevinka, izgubi in jeklo spodaj ni več zaščiteno.

Kupcem je treba svetovati, naj v odprtih pokositrenih pločevinkah ne hranijo živil.

Zaradi opaženih akutnih učinkov (draženje želodca) in zaradi približevanja Uredbi (ES) št. 1881/2006 je določena mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL) za kositer 100 mg/kg. Ta mejna vrednost ne velja za uporabo v stiku z živili, ki jo zajema Uredba (ES) št. 1881/2006.

Spodnja mejna vrednost za dojenčke in majhne otroke ni bila preučena, ker je izpostavljenost otrok kositru iz uporabe živil v stiku, ki je ne zajema Uredba (ES) št. 1881/2006, zanemarljiva (Foster, 2010).

Literatura

- AFNOR (2005). NF EN 10333 Steel for packaging - Flat steel products intended for use in contact with foodstuffs, products and beverages for human and animal consumption - Tin coated steel (tinplate). Na voljo na spletu na www.boutique.afnor.org/NEL5DetailNormeEnLigne.aspx?CLE_ART=FAi229i4&ni_vCtx=NELZNELZiAioAioiAio7&ts=252o611
- Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.
- Beliles, R.R (1994). The metals. V: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, E.E. John Wiley & Sons, Inc.
- Codex Standard 193-1995. Codex General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed; Adopted 1995; Revised 1997, 2006, 2008, 2009; Amended 2009, 2010.
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Na voljo na spletu na <http://cot.food.gov.uk/pdfs/vitmin2003.pdf>.

Kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živilom

- Directive 95/2/EC: European Community. European Parliament and Council Directive on food additives other than colours and sweeteners.
- EFSA (2005). Opinion of the Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA) related to the tolerable upper intake level of tin. EFSA, Parma. Na voljo na spletu na www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/254.pdf.
- EFSA (2006). Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Scientific Committee on Food, Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies. February 2006.
- Foster, E., Mathers, J.C., Adamson, A.J. (2010). Packaged food intake by British children aged 0 to 6 years. Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment, 27 (3), 380–388.
- JECFA (1989). Evaluation of certain food additives and contaminants. Thirty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 776.
- JECFA (2005). Evaluation of certain food contaminants: sixty-fourth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 930. Na voljo na spletu na <http://whqlibdoc.who.int/trs/>. http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_930_eng.pdf.
- Magos, L. (1986). Tin. V: Friberg, L., Nordberg, G.E., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
- Murphy, T.R., Amberg-Muller, J.P. (1996). Migration from Food Contact Materials. Katan, L.L. (ed). Blackie Academic and Professional, Glasgow, United Kingdom, str. 111–144.
- The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals and The Dutch Expert Committee on Occupational Standards (2002). 130. Tin and inorganic tin compounds. (2002:10).
- WHO (1980). Tin and organotin compounds: a preliminary review.
- WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations.
- WHO (2005). Concise International Chemical Assessment Document 65; Tin and Inorganic Tin Compounds. World Health Organisation 2005.
- WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition, na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Titan (Ti)

Titan je deveti najpogostejši element v zemeljski skorji in se pojavlja v številnih mineralih (Beliles, 1994). Je srebrno siva kovina, ki spominja na polirano jeklo (Beliles, 1994). Nobenih dokazov ni, da je titan esencialni element za človeka (Nordman in Berlin, 1986).

Viri in ravni vnosa

Titan se uporablja v obliki titanovega dioksida kot aditiv (barvilo) v slaščičarstvu, mlečnih izdelkih in brezalkoholnih pijačah itd. (Direktiva 95/2/ ES). Uporablja se tudi kot dodatek barvam za živila, zobni pasti in farmacevtskim izdelkom (Whitehead, 1991).

Kovinski materiali v stiku z živili

Titan se pogosto uporablja v obliki zlitin, ki so močnejše in odpornejše proti koroziji kot kovina sama (Nordman in Berlin, 1986). Vendar pa njegova uporaba v materialih v stiku z živili ni poznana. Predlaga se uporaba titana s korozivnimi ali občutljivimi tekočinami, kot so mlečni izdelki, sadni sokovi in v vinarstvu (Feliciani *et al.*, 1998). Titan se uporablja tudi v določenih tako imenovanih »stabiliziranih« oblikah nerjavnih jekel, ki na splošno vsebujejo manj kot 1 % titana.

Drugi materiali v stiku z živili

Izjemna belina in svetlost titanovega dioksida sta pripeljali do njegove obsežne uporabe kot belega pigmenta v barvah, lakih, emajlih, premazih za papir in plastiki (Beliles, 1994; Nordman in Berlin, 1986). Titanove spojine se uporabljajo kot katalizatorji pri proizvodnji plastike.

Sproščanje

Titan se zdi praktično inerten zaradi pojava pasivizacije titanove površine zaradi tvorjenja molekularne plasti TiO_2 . Ta plast, ki je dobro spojena s kovinsko podlago, je težko odstranljiva celo z agresivno 3% V/V raztopino očetne kisline, nasičeno z 18- do 20-% natrijevega klorida (Feliciani *et al.*, 1998).

Varnostni vidiki

- Titanov dioksid je JECFA ocenila leta 1969 in določen je bil neomejen ADI (JECFA, 1970).
- Ocenjeni vnos titana je 0,3–1 mg/dan (Beliles, 1994; Whitehead, 1991).
- Za titanove spojine na splošno velja, da se ob zaužitju slabo absorbirajo (Nordman in Berlin, 1986). Študije titanovih zlitin, uporabljenih pri vsadkih, in titanove spojine, uporabljene v kozmetiki in farmaciji, ne kažejo nobenih lokalnih učinkov na tkivo (Nordman in Berlin, 1986). Razločna toksikološka dvojnost obstaja med TiO_2 , netopno, nereaktivno obliko, ki se ne presnavlja in ni toksična, ter topnimi, anorganskimi solmi, ki se presnavljajo normalno z absorpcijo, distribucijo in izločanjem (Beliles, 1994). Vendar obstaja malo podatkov o tem, kako titan toksično deluje, ti podatki, ki so na voljo, pa imajo za razumevanje toksičnega delovanja titana malo vrednosti ali pa je nimajo (Beliles, 1994).
- EFSA (2005) je v sodelovanju z JECFA (1970) ocenila titanov dioksid in ga preučila na podlagi novejših študij o kronični toksičnosti in rakotvornosti.

Ugotovitve in priporočila

»Primerno je, da se za titan ne določi mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL).«

Titanova biološka vloga ni znana. Količina titana v človeškem telesu je zaznavna in čeprav ga večina gre skozi človeško telo, je bilo ocenjeno, da se približno 0,8 mg titana/dan absorbira. Človeško telo lahko prenaša titan v velikih odmerkih. Titan (titanov dioksid) je bil ocenjen kot aditiv za živila.

Zato je primerno, da se za titan ne določi nobena mejna vrednosti specifičnega sproščanja (SRL).

Literatura

- Beliles, R.P. (1994). The metals. V: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, FE. John Wiley & Sons, Inc.
- Directive 95/2/EC: European Community. European Parliament and Council Directive on food additives other than colours and sweeteners.
- EFSA (2005) Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on titanium dioxide. EFSA, Parma. Na voljo na spletu na www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/163.pdf.
- Feliciani, R., Migliorelli, D., Maggio, A., Gramiccioni, L. (1998). Titanium: a promising new material for food contact. A study of titanium resistance to some aggressive food simulants. Food Additives and Contaminants. Vol. 15 (2), str. 237–242.
- JECFA (1970). Thirteenth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (Rome, 27 May–4 June 1969). World Health Organization, Geneva.
- Nordman, H., Berlin, M. (1986). Titanium. V: Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
- Whitehead, J. (1991). Titanium. V: Metals and their compounds in the environment. Occurrence, analysis and biological relevance. Ur.: Merian, E. VCH.

Vanadij (V)

Vanadij je bela, bleščeča, mehka, duktilna kovina. Je visoko odporen proti koroziji z alkalnimi spojinami ter proti klorovodikovi in žveplovni kislini. Mogoče ga je najti v nekaterih rudah in se večinoma uporablja v zlitinah.

Viri in ravni vnosa

Vanadij se v glavnem nahaja v morski hrani in gobah ter tudi v številnih vrstah sadja in zelenjave, čeprav v zelo majhnih količinah.

V ZDA je bil prehranski vnos ocenjen na 6 do 18 µg/dan za odrasle (Pennington in Jones, 1987). Na podlagi rezultatov podvojene prehranske študije v Španiji je bilo ocenjeno, da je prehranski vnos vanadija 156 µg/dan (Domingo, 2011).

Anses (2011) je ocenil da je povprečni dnevni vnos 52 µg/dan (0,86 µg/kg telesne teže na dan) za odrasle in 1,06 µg/kg telesne teže na dan za otroke.

Kovinski materiali v stiku z živili

Vanadij se lahko uporablja v zlitinah za izdelavo orodja, kot so rezila nožev. Vanadijevo jeklo je izredno primerno za izdelavo orodja, sekir, nožev, pa tudi rezervnih delov rotirajočih strojev. Dodajanje vanadija jeklu v razmerju približno 1 % da zlitino, visoko odporno proti udarcem.

Francosko Informativno obvestilo št. 2004-64 o materialih v stiku z živili določa naslednje mejne vrednosti za vanadij:

- jeklo (razen jekla za embalažo) v masnem odstotku: 0,30;
- jeklo brez premaza, za embalažo (črna pločevina) v masnem odstotku: 0,10.



Drugi materiali v stiku z živili

Vanadijev oksid se uporablja v keramičnih pigmentih.

Sproščanje

Informacij ni na voljo.

Varnostni vidiki

- EVM (COT EVM, 2003) je vanadij ocenil, vendar ni mogel določiti zgornje mejne vrednosti.
- Ameriški odbor za živila in prehrano (FNB, 2001) je za vanadij določil zgornjo mejno vrednost (UL) 1,8 mg/dan. Ta vrednost je bila izpeljana iz LOAEL 7,7 mg/kg telesne teže/dan (460 mg/dan) iz študije na podganah z uporabo povprečne telesne teže 68,5 kg na dan in faktorja negotovosti 300. Health Canada je prevzela to zgornjo mejno vrednost.. Vendar je Health Canada navedla: »Čeprav ni videti, da bi vanadij v živilih povzročal škodljive učinke pri ljudeh, pa ni nobene utemeljitve, da bi vanadij dodajali živilom, in bi se morala vanadijeva prehranska dopolnila uporabljati s previdnostjo. Zgornja mejna vrednost temelji na škodljivih učinkih na laboratorijske živali in bi se lahko ti podatki uporabili za določitev UL za odrasle, ne pa tudi za otroke in najstnike« (Health Canada, 2004)
- EFSA (2004, 2009) je ponovno pregledala ugotovitve Ameriškega Sveta za živila in prehrano (FNB) (2001). Odsotnost NOAEL ter podatkov o razmerju med odmerkom in odzivom je preprečila, da bi EFSA določila zgornjo mejno vrednost. EFSA je tudi opozorila, da je bilo opaženo, da je imel vanadij škodljive učinke na ledvice, vranico, pljuča in krvni tlak pri živalih. Poleg tega je bila pri potomcih podgan opažena razvojna toksičnost . Vendar je bilo ugotovljeno, da je izpostavljenost 0,01 do 0,02 mg/dan najmanj za trikratni red velikosti pod odmerkom, ki povzroča prebavne učinke pri bodibilderjih, ki so jemali vanadij kot prehransko dopolnilo (EFSA, 2004; 2009).
- Vanadij se uporablja pri sintezi farmacevtskih snovi in je vključen v Smernico Evropske agencije za zdravila o specifikacijskih mejah za ostanke kovinskih katalizatorjev ali kovinskih reagentov.

Ta smernica uvršča vanadij v razred 1C, med kovine z velikim varnostnim tveganjem, ki vključuje tudi molibden, nikelj in krom. Smernica predlaga PDE za oralni vnos 300 µg/dan (6 µg V/kg/dan za osebo, ki tehta 50 kg) na podlagi NOEL 0,5 mg/kg/dan (iz 6-tedenske študije na ljudeh, Dimond *et al.*, 1963) in z uporabo varnostnega faktorja 80. Ta priporočena PDE je enakovredna 50 % subkroničnemu RfD za NaVO₃, ki ga je predlagala EPA, in 20 % kroničnemu RfD za VOSO₄.

Ugotovitve in priporočila

»Za vanadij je določena mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL) 0,01 mg/kg.«

P-SC-EMB se je odločil, da se pridruži mnenju, ki ga je izdala EFSA. Glede na podatke o toksičnosti in možnosti škodljivih učinkov na zdravje je odločil, da ne more podpreti uporabe mejne vrednosti specifičnega sproščanja (SRL), določene z uporabo zgornje mejne vrednosti FNB/Health Canada. Zato se je P-SC-EMB strinjal, da SRL temelji na EFSA podatkih o izpostavljenosti. Ob uporabi nižjega ocenjenega vnosa 0,01 mg/kg telesne teže/dan in ob predpostavki, da oseba s telesno težo 60 kg zaužije na dan 1 kg živil, ki so embalirana in/ali pripravljena z materiali iz kovin in zlitin v stiku z živili, je SRL za vanadij določena na 0,01 mg/kg. Ker je bila mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL) izpeljana iz podatkov o izpostavljenosti, uporaba alokacijskega faktorja ni potrebna.

Literatura

- Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Na voljo na spletu na <http://cot.food.gov.uk/pdfs/vitmin2003.pdf>
- Dimond, E.G., Caravaca J., Benchimol A. (1963). Vanadium: excretion, toxicity, lipid effect in man. *American Journal of Clinical Nutrition*, 12:49-53.
- Domingo, J.L., Perello, G., Gine Bordonaba, J. (2011). Dietary Intake of Metals by the Population of Tarragona County (Catalonia, Spain): Results from a Duplicate Diet Study. *Biological Trace Element Research*, str. 1–6.
- EFSA (2004) Opinion of the Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA) related to the Tolerable Upper Intake Level of Vanadium. EFSA, Parma. Na voljo na spletu na www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/33.pdf.

2. poglavje – vanadij (V)

- EFSA (2006). Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Scientific Committee on Food", Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies. February 2006.
- EFSA (2009). Vanadium citrate, bismaltolato oxo vanadium and bisglycinato oxo vanadium added for nutritional purposes to foods for particular nutritional uses and foods (including food supplements) intended for the general population and vanadyl sulphate, vanadium pentoxide and ammonium monovanadate added for nutritional purposes to food supplements - Scientific Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food. Dostopno na www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/634.pdf.
- EMEA/CHMP/SWP/4446/2000 (2008). Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents. Na voljo na spletu na www.ema.europa.eu.
- Evans, W.W.H., Read, J.L., Caughlin, D. (1985). Quantification of results for estimating elemental dietary intakes of lithium, rubidium, strontium, molybdenum, vanadium and silver. *Analyst*, 110, 873–877.
- FNB (2001). American Food and Nutrition Board, Institute of Medicine. Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc. (FNB).
- Health Canada (2004). Canadian Community Health Survey Cycle 2.2 Nutrition (2004): A guide to accessing and interpreting the data. Dietary Reference Intakes - Reference Values for Elements (part 3). Na voljo na spletu na www.hc-sc.gc.ca/fn-an/alt_formats/hpfb-dgpsa/pdf/surveill/cchs-guide-escc-eng.pdf
- Pennington, J.A.T., Jones, J.W. (1987). Molybdenum, nickel, cobalt, vanadium, and strontium in total diets. *Journal of the American Dietetic Association*, 87 (12), str. 1644–1650.
- French Information Notice No. 2004-64 of 6 May 2004 on materials in contact with foodstuffs.

Cink (Zn)

Cink je esencialna kovina v sledovih (Elinder, 1986). Je 25. najpogostejši element in je v naravi zelo razširjen (Beliles, 1994). Pojavlja se v obliki cinkovih ionov ali cinkovih soli. Najpomembnejša uporaba cinka je galvanizacija, proces, ki vključuje nanašanje tanke plasti cinka na železo in jeklo za preprečitev korozije (Beliles, 1994). Cink ščiti železo pred rjavenjem, ker je močnejši reducent (Beliles, 1994). Uporablja se tudi v umetnih gnojilih.

Viri in ravni vnosa

Cink se pojavlja v večini živil in pijač (ATSDR, 2005). K vnosu cinka predvsem prispevajo meso, drobovina, polnovredna žita in mlečni izdelki, vključno s sirom. Ostrige lahko vsebujejo do 100 mg/kg cinka in zemeljski oreščki do 30 mg/kg cinka.

Britanska prehranska študija iz leta 2006 je ocenila, da je povprečna raven vnosa cinka pri odraslih 8,5 mg/dan (141 µg/telesne teže na dan) in visoka raven vnosa pri odraslih 16,1 mg/dan (268 µg/telesne teže na dan) (FSA, 2009). Nedavno je bilo na podlagi izsledkov dvojne prehranske študije v Španiji ocenjeno, da je prehranski vnos cinka enak 6,8 mg/dan (Domingo, 2011). Na Irskem je bil povprečni vnos in vnos za 95. percentil iz vseh virov, vključno s prehranskimi dopolnili, enak 10,4 mg/dan oziroma 19,4 mg/dan, (IUNA, 2011). Anses (2011) je ocenil povprečni dnevni vnos na 7,9 mg/osebo/dan pri odraslih in pri 95. percentilu na 13,3 mg/osebo/dan.

Kovinski materiali v stiku z živili

Glavna uporaba cinka je v proizvodnji nekorodirajočih zlitin, medenine in galvaniziranega jekla ter izdelkov iz železa (Elinder, 1986). Kovinski cink se na splošno uporablja za prevleke železa ali drugih kovin, da ne rjavijo ali korodirajo (ATSDR, 2005). Kovinski cink se meša z drugimi kovinami in nastanejo zlitine, kot sta medenina in bron (ATSDR, 2005). Galvanizirani izdelki se široko uporabljajo kot gospodinjski aparati (Elinder, 1986). Cink lahko vsebuje majhne količine bolj toksičnih kovin, npr. kadmija (0,01–0,04 %) in svinca (Elinder, 1986), kot nečistoče. Uporaba cinka, cinkovih zlitin ali galvaniziranega cinka kot materialov v stiku z živili je omejena.

S cinkom prevlečena jekla se uporabljajo v silosih za skladiščenje živil.

Drugi materiali v stiku z živili

Cinkov sulfid je sivobel ali rumenobel, cinkov oksid pa je bel. Obe soli se uporabljata za izdelavo barv, keramike in več drugih izdelkov (ATSDR, 2005).

Sproščanje

Cink je razmeroma mehka kovina in zlahka reagira z anorganskimi spojinami, tako, da tvori okside in organske spojine (Elinder, 1986). Cisterne iz galvaniziranega železa, v katerih so bile kisle pijače, kot so pomarančni sok ali alkoholne pijače, so povzročile številne ugotovljene zastrupitve. Cink zlahka raztopijo razredčene kisline in baze (Beliles, 1994). S cinkom galvanizirani pripomočki lahko sproščajo cink in kadmij. V zaprtih prostorih lahko sproščajo tudi cinkov hidrogenkarbonat, če so izpostavljeni zraku in vlagi.

Ni veliko podatkov o sproščanju cinka iz materialov v stiku z živili.

Raziskava čajnikov je pokazala sproščanje cinka med 0,9 mg/l in 40 mg/l z uporabo raztopine citronske kisline (1 g/l) kot simulanta pri času stika 30 min. (Bolle, 2011).

Varnostni vidiki

- JECFA (1982) je za največji začasni dopustni dnevni vnos (PMTDI) določila 0,3–1 mg/kg telesne teže/dan.
- Priporočen dnevni vnos za odrasle je približno 15 mg/dan. Vendar je potreba odvisna od starosti (JECFA, 1982).
- WHO (1993, 2008, 2011) je navedla, da za pitno vodo določitev priporočene vrednosti na osnovi zdravstvenih podatkov ni potrebna. Vendar pa pitna voda, ki vsebuje koncentracije nad 3 mg/l, za porabnike mogoče ni sprejemljiva.
Cink je najbolj razširjen esencialni element v sledovih (Florence in Batley, 1980). Absorpcija zaužitega cinka se zelo razlikuje (10–90 %) (Elinder, 1986). Cink je esencialni element, potreben za delovanje številnih metaloenzimov (ATSDR, 2005; Beliles, 1994). Cink znižuje toksičnost kadmija in bakra (Florence in Batley, 1980). Cink mogoče modificira rakotvorni odziv; pomanjkanje cinka ali pretirano visoke ravni cinka lahko povečajo dovzetnost za nastanek raka (Beliles, 1994).
- V svoji oceni je EVM (COT EVM, 2003) izpeljal varno zgornjo mejo 0,42 mg/kg telesne teže/dan (25 mg/dan) za prehranska dopolnila s cinkom. Ta temelji na LOAEL 50 mg/osebo/dan, za inhibicijo superoksid dismutaze eritrocitov (eSOD), ki je povezana z blagim pomanjkanjem bakra. Za ekstrapolacijo z LOAEL na NOAEL je bil uporabljen faktor negotovosti 2, saj je učinek majhna, nekonsistentna sprememba v biokemičnem parametru. Ob predpostavki, da se vnese 17 mg/osebo/dan z živili, se za celotni vnos 0,7 mg/kg telesne teže/dan ne pričakuje nobenih škodljivih učinkov.
- Na podlagi novejših študij sta SCF (2003) in EFSA (2006) za isto končno točko (inhibicijo eSOD) postavila NOAEL vrednost na 50 mg/dan. Ob uporabi faktorja negotovosti 2, zaradi upoštevanja majhnega števila oseb, ki so bile vključene v raziskavo, je bila določena zgornja mejna vrednost 25 mg/dan. Nadalje, za otroke v starosti od 1 do 3 let je bila zgornja mejna vrednost 7 mg/dan ekstrapolirana iz zgornje mejne vrednosti za odrasle.
- Leta 2008 je bila v Evropskem poročilu o oceni tveganja (European Risk Assessment Report) potrjena NOAEL 50 mg/dan ob uporabi istih študij, kot jih je uporabil SCF (2003). Ni pa bil uporabljen dodaten faktor negotovosti (JRC, 2008).

- Cink se uporablja pri sintezi farmacevtskih snovi in je vključen v Smernico o specifikacijskih omejitvah za ostanke kovinskih katalizatorjev ali kovinskih reagentov Evropske agencije za zdravila (EMA). Cink tvori vrsto kovalentnih organskih spojin, ki so uporabni kot reagenti pri organski sintezi. Smernica uvršča cink v razred 3, med kovine z majhnim varnostnim tveganjem, ki vključuje tudi železo. V smernici je določena dovoljena dnevna izpostavljenost (PDE) prek oralnega vnosa cinka 13,000 mμ/dan (260 μg Zn/kg/dan za pacienta, ki tehta 50 kg) na podlagi LOEL za ljudi (US EPA, 2001) 50 mg/dan, tj. 1 mg/kg/dan, ter ob upoštevanju podatkov o prehranskih vnosih (do 0,2 mg Zn/kg/ dan) in uporabe dopolnil, ki vsebujejo Zn. To dopušča faktor negotovosti 4, kar je več kot zadostno za ekstrapolacijo z LOEL na NOAEL. Ta priporočena PDE je enakovredna 87 % RfD za Zn, ki ga je predlagala EPA.

Ugotovitve in priporočila

»Za cink je določena mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL) 5 mg/kg.«

P-SC-EMB se je odločil, da se pridruži mnenju, ki sta ga izdala SCF (2003) in EFSA (2006) z izpeljano zgornjo mejo 25 mg/dan.

Poleg tega so bili na voljo podatki o vnosu iz več evropskih držav, ki ocenjujejo najhujše primere izpostavljenosti cinku z zaužitjem. Ocenjeni najhujši primer izpostavljenosti z zaužitjem z živili in prehranskimi dopolnili je pri 95. percentilu znašal 20 mg/dan. Ker je ta vrednost pod toksikološko izpeljano mejo 25 mg/dan, je razliko mogoče pripisati izpostavljenosti materialom, izdelanim iz kovin in zlitin, ki so v stiku z živili.

Posledično ob predpostavki, da oseba s telesno težo 60 kg zaužije na dan 1 kg živil, ki so embalirana in/ali pripravljena z materiali iz kovin in zlitin v stiku z živili, je za cink določena SRL 5 mg/kg.

Literatura

AFNOR (2002). NF A36-712-1 Unpackaged steels - Metallic coated flat steel products intended for contact with foodstuffs, products and beverages for human and animal consumption
- Part 1: zine or zine alloy coated (non-stainless) steels.

Kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živil

- Na voljo na spletu na www.boutique.afnor.org/NEL5DetailNormeEnLigne.aspx?CLE_ART=FAi204i6&nivCtx=NELZNELZiAioAioiAio7&ts=943550i.
- AFNOR (2006). NF A36-712-6 Unpackaged steels - Metallic coated flat steel products intended for contact with foodstuffs, products and beverages intended for human and animal consumption - Part 6: aluminium and zinc alloy coated (non-stainless) steels. Na voljo na spletu na www.boutique.afnor.org/NEL5DetailNormeEnLigne.aspx?CLE_ART=FAi4i950&nivCtx=NELZNELZiAioAioiAio7&ts=9849903.
- Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.
- ATSDR (2005). Toxicological profile for zinc. US Department of Health & Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Na voljo na spletu na www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.pdf.
- Beliles, R.P. (1994). The metals. V: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, E.E. John Wiley & Sons, Inc.
- Bolle, E, Brian, W., Petit, D., Boutakhrit, K., Feraille, G., van Loco, J. (2011). Tea brewed in traditional metallic teapots as a significant source of lead, nickel and other chemical elements. Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment, 28 (9), str. 1287–1293.
- COT EVM (2003). Expert Group on Vitamins and Minerals. Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals. Na voljo na spletu na <http://cot.food.gov.uk/pdfs/vitmin2003.pdf>.
- Domingo, J.L., Perello, G., Gine Bordonaba, J. (2011). Dietary Intake of Metals by the Population of Tarragona County (Catalonia, Spain): Results from a Duplicate Diet Study. Biological Trace Element Research, str. 1–6.
- EFSA (2006). Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Scientific Committee on Food, Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies.
- Elinder, C.-G. (1986). Zinc. V: Friberg, L., Nordberg, G.E, Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
- EMA/CHMP/SWP/4446/2000 (2008). Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents. Na voljo na spletu na www.ema.europa.eu.
- Florence, T.M., Batley, G.E. (1980). Chemical speciation in natural waters. CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, str. 219–296.
- FSA (2009). Survey on measurement of the concentrations of metals and other elements from the 2006 UK total diet study. Food Survey Information Sheet 01/09 Na voljo na spletu na www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsiso109metals.pdf.
- IUNA (2011). National Adult Nutrition Survey. Irish Universities Nutrition Alliance. Na voljo na spletu na www.iuna.net/wp-content/uploads/2011/04/Mineral-Tables-3.48-to-3.56.pdf.

2. poglavje – cink (Zn)

- JECFA (1982). Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-sixth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 683.
- JRC (2008). European Union risk assessment report: Zinc oxide. Na voljo na spletu na http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/REPORT/zincoxidereporto73.pdf.
- SCF (2003). Opinion of the Scientific Committee on Food on the tolerable upper intake level of Zinc, European Commission, 2003. Na voljo na spletu na http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out177_en.pdf.
- WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations.
- WHO (2008). Guidelines for drinking-water quality. Third edition, incorporating first and second addenda. Volume 1, Recommendations. Na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/.
- WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition, na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Kontaminanti kovin in nečistoče

Naslednje kovine so kontaminanti in nečistoče, ki se lahko pojavijo v materialih in izdelkih v stiku z živili.

As	Arzen
Ba	Barij
Be	Berilij
Cd	Kadmij
Pb	Svinec
Li	Litij
Hg	Živo srebro
Tl	Talij

Arzen (As)

Arzen je 54. najbolj razširjen element v zemeljski skorji, ki vsebuje 1,8 mg/kg arzena do globine 16 km.

Je splošno znana toksična kovina, ki ima številne alotropne oblike:

- rumena (nekovinski alotrop),
- različne črne in sive (polkovine).

Poznanih je več sto teh mineralnih vrst. Arzen in njegove spojine se uporabljajo kot pesticidi, herbicidi in insekticidi. Vsebnost arzena v nekaterih železovih rudah je podobna njihovi vsebnosti fosforja. Obe snovi vstopata v proizvodnjo jekla kot nečistoče iz surovin in/ali procesna onesnaževala in lahko škodljivo vplivata na kakovost jekla.

Prisotnost arzena zmanjšuje udarno žilavost jekla.

Viri in ravni vnosa

Morski sadeži in ribe so živila, bogata z arzenom. Arzen vsebujejo tudi številne vrste zelenjave (npr. zelje in špinača) (Schoof, 1999; Gueguen, 2011; Arnich, 2012). Nahaja setudi v nekaterih virih pitne vode.

Z uporabo številnih predpostavk glede prispevka anorganskega arzena k celotnemu arzenu je bilo za izpostavljenost anorganskemu arzenu s hrano in vodo v 19 evropskih državah ob upoštevanju spodnjih in zgornjih meja koncentracije ocenjeno, da izpostavljenost sega od 0,13 do 0,56 µg/kg telesne teže/dan pri povprečnem porabniku in od 0,37 do 1,22 µg/kg telesne teže/dan za 95. percentil porabnikov.

Na splošno je ocenjeno, da je prehranska izpostavljenost otrok do treh let starosti arzenu od 2- do 3-krat večja od izpostavljenosti, ocenjene za odrasle (EFSA, 2009). Anses (2011) je ocenil, da je povprečni dnevni vnos anorganskega arzena 0,28 µg/kg telesne teže na dan pri odraslih in 0,39 µg/kg telesne teže na dan pri otrocih (glede na zgornje meje koncentracij).

Kovinski materiali v stiku z živili

Arzen lahko vsebujejo nekatere manj pogosto uporabljane zlitine v stiku z živili. Nekatere vrste medenine se izdelujejo z vključitvijo enega ali več dodatnih elementov, kot so kositer, aluminij, mangan, nikelj, železo, silicij ali celo arzen, kar izboljša nekatere njihove lastnosti, zlasti mehanske, v glavnem zaradi povečanja njihove odpornosti proti koroziji.

V Franciji kositer ali kositrove zlitine in izdelki, prevlečeni izključno s kositrom, ali s kositrovimi zlitinami ali izdelki, ki so deloma pokositreni in so kot končni izdelki namenjeni, neposrednemu, ponavljajočemu se stiku z živili, ne smejo presegati najvišje vsebnosti arzena 0,030 % (francoska uredba z dne 28. junija 1912).

Drugi materiali v stiku z živili

Arzen se uporablja pri predelavi naslednjih izdelkov: stekla, pigmentov, tekstila, papirja, lepil za kovine, keramike in sredstev za zaščito lesa.

Mineral orpiment je arzenov sulfid, ki se nahaja v naravi ali je izdelan umetno. V Franciji je poznan tudi kot *jaune d'arsenic*. Je nežne, zlato rumene barve in je poznan že od drugega tisočletja pred našim štetjem. Kot pigment se je prenehal uporabljati po prihodu kadmijevih pigmentov v 19. stoletju.

Sproščanje

Informacij ni na voljo.

Varnostni vidiki

- WHO (1993) je za arzen v pitni vodi določila priporočeno vrednost 0,01 mg/l. Ta vrednost je bila potem naprej uporabljana v naslednjih izdajah (WHO 2008 in 2011).
- JECFA PTWI vrednost 15 µg/kg telesne teže/teden (2,1 µg/kg /kg telesne teže/dan) je bila za arzen določena leta 1988 (JECFA, 1989). Leta 2010, na 72. srečanju JECFA, je bil arzen ponovno ocenjen in za oceno razpoložljivih epidemioloških podatkov je bil uporabljen pristop referenčnega odmerka. Na podlagi epidemioloških študij je bilo določeno, da spodnja meja referenčnega odmerka anorganskega arzena za 0,5 % povečano pojavnost pljučnega raka (BMDL_{0,5}) znaša 3,0 µg/kg telesne teže/dan (2–7 µg/kg telesne teže/dan na podlagi mnogih ocenjenih prehranskih izpostavljenosti) ob uporabi številnih predpostavk za oceno celotne prehranske izpostavljenosti anorganskemu arzenu prek pitne vode in živil. Ker je prejšnji začasni dopustni tedenski vnos (PTWI) (JECFA1989) v okviru tega območja, ni več veljal za primerne in je bil zato umaknjen (JECFA, 2010).
- V svojem poročilu iz leta 2008 je bil COT mnenja, da je anorganski arzen genotoksičen in znan karcinogen za ljudi ter bi zato morala biti izpostavljenost arzenu tako nizka, kot je to smiselno še dosegljivo (COT 2008).
- EFSA (2009) je za oceno arzena uporabila pristop referenčnega odmerka (BMD) z uporabo podatkov iz ključnih epidemioloških študij in upoštevanjem drugih rezultatov modeliranja. Izbran je odziv referenčnega odmerka za 1 % dodatnega tveganja ter obseg 95 % spodnje meje intervala zaupanja referenčnega odmerka (BMDL₀₁). Pljučni rak je imel najnižji BMDL₀₁ s celotnim obsegom 0,3–8,0 µg/kg telesne teže/dan. Obstaja zelo majhen prag izpostavljenosti med ocenjeno prehransko izpostavljenostjo in tem območjem ali pa ga ni, zato možnost nevarnosti za porabnike ne more biti izključena.

Ugotovitve in priporočila

*»Za arzen je določena mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL)
0,002 mg/kg.«*

Arzen se nahaja v obliki nečistoč v številnih kovinah in zlitinah. Zato si je treba prizadevati za preprečitev njegovega možnega sproščanja.

Z vidika nedavnih ocen COT, EFSA in JECFA (COT, 2008; EFSA, 2009; JECFA, 2010) se JECFA (1989) PTWI ni zdel primeren kot osnova za izpeljavo mejne vrednosti specifičnega sproščanja. Namesto tega je bil uporabljen spodnji del BMDL₀₁ iz ocene EFSA (2009), kar je dalo mejno vrednost 0,0003 mg/kg telesne teže/dan (0,018 mg/dan). Ker arzen velja za nečistočo v kovinah, je Odbor strokovnjakov Sveta Evrope za embalažne materiale za živila in farmacevtske izdelke (P-SC-EMB) sklepal, da je 10 % specifični prispevek toksikoloških referenčnih vrednosti smislen. Ob predpostavki, da oseba s telesno težo 60 kg zaužije na dan 1 kg živil, ki so embalirana in/ali pripravljena z materiali iz kovin in zlitin v stiku z živili, je SRL za arzen določena na 0,002 mg/kg.

Literatura

- Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.
- Arnich (2012). Dietary exposure to trace elements and health risk assessment in the 2nd French Total Diet Study, N. Arnich, V. Sirot, G. Riviere, J. Jean, L. Noel, T. Guerin J.C. Leblanc, Food and Chemical Toxicology 50 (2012) 2432–2449.
- COT (2008). COT Statement on the 2006 UK Total Diet Study of Metals and Other Elements. Na voljo na spletu na <http://cot.food.gov.uk/pdfs/cotstatementtds200808.pdf>
- EFSA (2009). Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM) on Arsenic in Food. EFSA, Parma. Na voljo na spletu na www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/i35i.pdf.
- French decree of 28 June 1912 on coloration of food products. Na voljo na spletu na www.contactalimentaire.com/fileadmin/ImageFichier_Archive/contact_alimentaire/Fichiers/Documents/Brochure TO/Arr t du 28 iuin 1912.pdf.
- Gueguen (2011). Shellfish and Residual Chemical Contaminants: Hazards, Monitoring, and Health Risk Assessment Along French Coasts, M. Gueguen, J.C. Amiard, N. Arnich, P.M. Badot, D. Claisse, T. Guerin, J.P. Vernoux, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2011, Volume 213, str. 55–111.
- JECFA (1989). Evaluation of certain food additives and contaminants. Thirty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization. Geneva. Na voljo na spletu na http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_776.pdf.

Kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živili

- JECFA (2010). Evaluation of certain food contaminants. Seventy-second meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. FAO/WHO, Rome. Na voljo na spletu na www.who.int/foodsafety/chem/summary72_rev.pdf
- Schoof, R.A., Yost, L.J., Eickoff, J., Crecelius, E.A., Cragin, W., Meacher, D.M., Menzel, D.B. (1999). A market basket survey of inorganic food. Food and Chemical Technology, 37. 839–846.
- WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations.
- WHO (2008). Guidelines for drinking-water quality. Third edition, incorporating first and second addenda. Volume 1, Recommendations. Na voljo na spletu na www.who.int/foodsafety/chem/summary72_rev.pdf
- WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition, na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Barij (Ba)

Mineral barit je surovina, iz katere so pridobljene praktično vse barijeve spojine.

Svetovna proizvodnja barita je bila v letu 1985 ocenjena na 5,7 milijona ton (WHO, 1990). Barij in njegove spojine se uporabljajo v različnih industrijskih izdelkih od keramike do maziv. Barij se uporablja tudi pri izdelavi zlitin, kot polnilo za papir, milo, gumo in linolej ter pri izdelavi ventilov (WHO, 1990).

Viri in ravni vnosa

Glavni viri barija v človeški prehrani so mleko, krompir in moka. Nekateri žitni izdelki in oreščki imajo visoko vsebnost barija, npr. zemeljski oreščki, kosmiči iz otrobov in brazilski oreščki (WHO, 1990). Nekatere vrste rastlin kopičijo barij med rastjo v prsti, ki je bogata s tem elementom (WHO, 1990).

Leta 2006 sta bili v britanski prehranski študiji navedeni povprečna raven prehranske izpostavljenosti odraslih bariju 0,56 mg/kg telesne teže na dan (9,4 µg/kg telesne teže na dan) in visoka raven prehranske izpostavljenosti odraslih bariju 2,72 mg/na dan (45,3 µg/kg telesne teže (FSA, 2009).

Anses (2011) je ocenil povprečni dnevni vnos na 0,38 mg/dan (6,4 µg/kg telesne teže/dan pri odraslih in 10,2 µg/kg telesne teže/dan pri otrocih).

Kovinski materiali v stiku z živili

Barij se nahaja v določenih kovinah in zlitinah v obliki nečistoč. Barij hitro reagira s kovinami in nastanejo zlitine.

Železo je najodpornejša kovina proti bariju. Barij tvori medkovinske spojine in zlitine s svincem, kalijem, platino, magnezijem, silicijem, cinkom, aluminijem in živim srebrom (Hansen, 1958). Kovinski barij reducira okside, halide, sulfide in večino manj reaktivnih kovin, ki preidejo v svoje elementarno stanje. Zato se uporablja v kopelih staljene soli za termalno obdelavo kovin. Kovinski bromati $[\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2]$ se uporabljajo za pripravo bromatov redkih zemelj in za inhibicijo korozije nizko karbonskih jekel. Uporablja se pri rafiniranju aluminija in strojenju usnja. Kromat (BaCrO_4) je antikorozijski pigment za kovine. Uporablja se v zlitinah z aluminijem, magnezijem in nikljem za posebne aplikacije.

Drugi materiali v stiku z živili

Barij in barijeve spojine se uporabljajo v keramiki in kot polnilo za papir, gumo in pri izdelavi ventilov.

Klorid, BaCl_2 , se uporablja v industriji pigmentov, lakov in stekla. V industriji barv in pri barvanju tekstilnih vlaken se uporablja kot čimža (sredstvo za vezavo, barvil na tekstil) in polnilo. Kromat BaCrO_4 se uporablja tudi za barvanje stekla, keramike in porcelana.

Sproščanje

Podatkov ni na voljo.

Varnostni vidiki

- EPA (1985) je izpeljala referenčni odmerek (RfD) 0,2 mg/kg/dan. Leta 2005 je EPA ponovno ocenila barij in potrdila RfD za barij 0,2 mg/kg telesne teže/dan. Upoštevane so bile nove študije, izbran pa je bil pristop spodnje meje zaupanja referenčnega odmerka (BMDL). Posledično je bil RfD izpeljan iz BMDL_5 za 63 mg/kg telesne teže/dan, za 5-odstotno povečano tveganje poškodbe ledvic pri miših s faktorjem tveganja 300 (100 za variacije znotraj vrste in med vrstami in 3 za pomanjkljivosti podatkovne zbirke).

- Priporočila Health Canada (Federal Ministry) (1990) za pitno vodo ocenjujejo, da je povprečni vnos barija 1 mg/dan.
- WHO (2001) je določila TDI 0,02 mg/kg telesne teže/dan (1,2 mg/dan) iz epidemiološke študije. V tej študiji je bila narejena raziskava prebivalstva dveh mest, ki sta imeli 70-kratno razliko v koncentracijah barija v pitni vodi. Vendar pa ni bilo mogoče zaznati bistvenih razlik v kardiovaskularnih učinkih. Z uporabo višje koncentracije barija v pitni vodi dveh primerjanih mest je bil izpeljan TDI 0,21 mg/kg telesne teže/dan in deljen s faktorjem negotovosti 10, da so bile upoštevane pomanjkljivosti podatkovne zbirke in možne razlike med odraslimi in otroki.
- WHO (1993) je za barij v pitni vodi določila priporočeno vrednost 0,7 mg/l iz epidemiološke študije, kjer ni bilo opaženih nobenih učinkov. Ta vrednost je bila potem naprej uporabljana v naslednjih izdajah (WHO 2008 in 2011).
- V svojem poročilu iz leta 2008 je bil UK COT mnenja, da ker je WHO TDI temeljil na študijah, ki niso pokazale statistično pomembnih učinkov, je mogoče, da bi bil lahko LOAEL precej višji kot NOAEL in zato bi bil lahko TDI pretirano strog (COT, 2008). COT je sklepal, da ni nujno, da bi izpostavljenosti do 4-krat nad TDI vzbujala zaskrbljenost zaradi zastrupitve.

Ugotovitve in priporočila

»Za barij je določena mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL) 1,2 mg/kg.«

P-SC-EMB se je odločil, da za izpeljavo SRL uporabi EPA RfD 0,2 mg/kg telesne teže/dan (12 mg/dan). Ker barij velja za nečistočo v kovinah, je sklepal, da je specifični prispevek 10 % toksikoloških referenčnih vrednosti sprejemljiv. Ob predpostavki, da oseba s telesno težo 60 kg zaužije na dan 1 kg živil, ki so embalirana in/ali pripravljena z materiali iz kovin in zlitin v stiku z živili, je SRL za barij določena na 1,2 mg/kg.

Literatura

- Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.
- COT (2008). COT Statement on the 2006 UK Total Diet Study of Metals and Other Elements. Na voljo na spletu na <http://cot.food.gov.uk/pdfs/cotstatementtds200808.pdf>
- EPA (1985). US Environmental Protection Agency Health advisory - Barium. Office of Drinking Water.
- EPA (2005). Toxicological Review of Barium and Compounds. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). US Environmental Protection Agency. Washington, DC. EPA/635/R-05/001. Na voljo na spletu na www.epa.gov/IRIS/toxreviews/0010tr.pdf.
- FSA (2009). Survey on measurement of the concentrations of metals and other elements from the 2006 UK total diet study. Food Survey Information Sheet 01/09 Na voljo na spletu na www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsiso109metals.pdf.
- Hansen, M. (1958). Constitution of binary alloys. New York, McGraw-Hill Book Company, Inc.
- Health Canada (1990). Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Technical Documents, Barium. Na voljo na spletu na www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/barium-baryum/index-fra.php.
- WHO (1990). World Health Organization Geneva Environmental Health Criteria 107 - Barium. Na voljo na spletu na [at www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc107.htm](http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc107.htm).
- WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations.
- WHO (2001). Concise International Chemical Assessment Document 33 - Barium and Barium Compounds. World Health Organization, Geneva. Na voljo na spletu na <http://whqlibdoc.who.int/publications/2001/9241530332.pdf>.
- WHO (2008). Guidelines for drinking-water quality. Third edition, incorporating first and second addenda. Volume 1, Recommendations. Na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/.
- WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition, na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Berilij (Be)

Be

Berilij ima najvišje tališče od vseh lahkih kovin.

Je lažji in šestkrat prožnejši od aluminija. Je približno za $1^{1/3}$ -krat bolj duktilen od jekla. Je izvrsten toplotni prevodnik, ni magneten in je odporen proti koncentrirani dušikovi kislini. Pri standardni temperaturi in tlaku je berilij na zraku odporen proti oksidaciji. Oblikuje se tanka plast oksida, zaradi katere je dovolj trd, da opraska steklo.

V naravi je v glavnem v obliki oksidov ali kompleksnih berilijevih alumosilikatov, poznanih kot berili, najbolj znana od teh dragih kamnov sta smaragd in akvamarin.

Glede na redkost berilija v naravi (3 mg/kg) ni zaradi njega nobene posebne zaskrbljenosti za okolje, pač pa njegova uporaba v industriji in premogovništvu, letalstvu in industriji jedrskega orožja vodi do njegove razpršitve v zrak in odlaganja v okolje ter s tem do onesnaževanja vode, prsti, zraka in človeškega telesa (Mroz, 2001). Sporna je tudi njegova uporaba v zobozdravstvu za protetiko (Mroz, 2001). V glavnem se uporablja kot sredstvo za strjevanje v zlitinah, kot je moldamax, zlitina bakra in berilija, ki se uporablja za izdelavo kalupov za plastiko. Njegove zlitine so lahke, neelastične, odporne na vročino in imajo nizek koeficient raztezanja. Vgrajen je v nekatere posebne zlitine, npr. materiale, ki se jih uporablja zaabrazijo.

Viri in ravni vnosa

Po oceni EPA (1998) je v ZDA vnos 0,42 µg/dan z vodo in živili (0,12 µg/dan iz živil in 0,3 µg/dan iz vode). Zdi se torej, da je veliko vnosa s pitno vodo. Po drugi strani pa WHO (2008 in 2011) navaja, da je bolj malo verjetno, da bi se berilij pojavljal v pitni vodi, in je bil zato »izključen iz izpeljave priporočene vrednosti«. Na podlagi rezultatov dvojne prehranske študije v Španiji je bilo ocenjeno, da prehranski vnos berilija znaša 19 µg/dan (Domingo, 2011).

Kovinski materiali v stiku z živili

Berilij se nahaja v obliki nečistoč v nekaterih kovinah in zlitinah, čeprav redko kot sestavina zlitin. Čeprav je zelo malo verjetno, da bi berilij prišel v stik z živili, pa njegova uporaba pri vodovodnih napeljavah ter izdelavi kotlov in cevovodov ne more biti izključena.

Drugi materiali v stiku z živili

Mogoča bi bila uporaba berilijevega oksida v keramični industriji, vendar ni dokazov, da bi ob uporabi v keramiki prihajal v stik z živili.

Sproščanje

Podatkov ni na voljo.

Varnostni vidiki

- EPA (EPA, 1998) je za berilij priporočila referenčni odmerek (RfD) 0,002 mg/kg telesne teže/dan (tj. 0,12 mg/dan z za osebo, ki tehta 60 kg). EPA (1987) je ocenila vnos berilija v ZDA na 0,423 µg/dan z vodo in živili, kar je zanemarljivo v primerjavi z RfD.
- Dokument o kriterijih okoljskega zdravja WHO (Environmental Health Criteria document) (WHO, 1990) in novejši Zgoščeni dokument mednarodnih

kemijskih ocen (Concise International Chemical Assessment Document) (IPCS INCHEM, 2001) kažeta, da je na voljo malo podatkov o toksičnosti berilija za oralni vnos, saj se večina informacij, ki so na voljo, nanaša na toksičnost vdihavanja in zlasti na učinke vdihavanja pri delavcih, ki so mu izpostavljeni pri svojem poklicnem delu. CICAD je izpeljal dopustni oralni vnos 0,002 mg/kg telesne teže/dan (CICAD, 2001). Ta vrednost je bila ocenjena z uporabo BMD₁₀ na 0,46 mg/kg telesne teže/dan pri spodnji 95-odstotni meji zaupanja za 10-odstotno pojavnost manjših razjed na prebavilih pri psih, ki so bili kronično izpostavljeni berilijevemu sulfatu tetrahidratu in je upoštevana za NOAEL. Poleg tega je bil uporabljen faktor negotovosti 300 (10 za variacije med vrstami, 10 za variacije znotraj vrste in 3 za pomanjkljivosti podatkovne zbirke zaradi pomanjkanja podatkov o razvojnih pomanjkljivostih ali podatkih o mehanizmih povzročanja bolezni, kar bi lahko bil problem).

Ugotovitve in priporočila

»Za berilij je določena mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL) 0,01 mg/kg.«

Dokazana visoka toksičnost berilija pomeni, da mora biti kakršno koli možno sproščanje omejeno.

SRL za berilij je bil izpeljan na temelju dopustnega oralnega vnosa, za katerega je leta 2001 CICAD določil, da je 0,002 mg/kg telesne teže/dan (0,12 mg/dan) (IPCS INCHEM, 2001). Ker berilij velja za nečistočo v kovinah, je Odbor strokovnjakov Sveta Evrope za embalažne materiale za živila in farmacevtske izdelke (P-SC-EMB) sklepal, da je 10-odstotni specifični prispevek toksikoloških referenčnih vrednosti sprejemljiv. Ob predpostavki, da oseba s telesno težo 60 kg zaužije na dan 1 kg živil, ki so embalirana in/ali pripravljena z materiali iz kovin in zlitin v stiku z živili, je za berilij določena SRL 0,01 mg/kg.

Literatura

Domingo, J.L., Perello, G., Gine Bordonaba, J. (2011). Dietary Intake of Metals by the Population of Tarragona County (Catalonia, Spain): Results from a Duplicate Diet Study. Biological Trace Element Research, str. 1–6.

EPA (1987). Health Assessment Document for Beryllium. EPA/600/8-84/026F

EPA (1998). Toxicological review of Beryllium and compounds. EPA/635/R-98/008. Na voljo na spletu na www.epa.gov/iris/toxreviews/0012tr.pdf.

2. poglavje – berilij (Be)

- IPCS INCHEM (2001). Beryllium and beryllium compounds. Na voljo na spletu na www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad32.htm.
- Mroz, M.M., Balkissoon, R., Newman, L.S. (2001). Beryllium. V: Bingham E., Cohns B., Powell C. (eds.). Patty's Toxicology, Fifth Edition. New York: John Wiley & Sons 2001,177–220.
- WHO (1990). Environmental Health Criteria 106. Beryllium. Na voljo na spletu na www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc106.htm.
- WHO (2008). Guidelines for drinking-water quality. Third edition, incorporating first and second addenda. Volume 1, Recommendations. Na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/.
- WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition, na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Kadmij (Cd)

Kadmij je eden izmed kovinskih elementov, katerega prisotnost v živilih in človekovem okolju povzroča največjo zaskrbljenost.

Kadmij je široko razširjen, pojavlja se v vseh vrstah prsti in skalah, vključno s premogom, v zelo nizkih koncentracijah ($< 0,1$ mg/kg) (ATSDR, 2008; Lind, 1997). Tudi cinkove rude vsebujejo kadmij, ki se sprošča med taljenjem cinka (Friberg *et al.*, 1986). Kadmij je razmeroma redek element (Codex Standard 193-1995), zaradi izboljšanih tehnik vzorčenja in analitskih tehnik pa trenutni analitski postopki nakazujejo veliko nižje koncentracije kovine v okolju, kot so to kazale prejšnje meritve (WHO, 1992). Precejšen vir kadmija so lahko fosfatna gnojila in blato iz čistilnih naprav, ki se uporabljajo na kmetijskih zemljiščih (Friberg *et al.*, 1986). Kovinski kadmij se je v preteklosti uporabljal kot protikorozijska galvanska prevleka jekla (Friberg *et al.*, 1986). Kadmij je mogoče nadomestiti z drugimi manj strupenimi materiali, na primer v baterijah.

Viri in ravni vnosa

Kadmij se v večini živil nahaja v koncentracijah od 0,005 do 0,1 mg/kg (Friberg *et al.*, 1986). Nekatera živila, npr. gobe, ledvice in ostrige, lahko vsebujejo precej višje koncentracije (Friberg *et al.*, 1986). Najnižje koncentracije kadmija so ugotovili v mlečnih izdelkih in pijačah (Evropska komisija, 2004). K vnosu kadmija največ prispevajo zelenjava, žita in izdelki iz žit.

Povprečna evropska prehranska izpostavljenost je bila ocenjena na 2,3 µg/kg telesne teže/teden in visoka izpostavljenost na 3,0 µg/kg telesne teže/teden. Zaradi visoke porabe žit, oreščkov, oljnih semen in stročnic je prehranska izpostavljenost vegetarijancev večja, do 5,4 µg/kg telesne teže/teden. Večja prehranska izpostavljenost 4,6 oziroma 4,3 µg/kg telesne teže/teden je bila tudi ugotovljena tudi za redne uživalce školjk in gozdnih gob. Anses (2011) je ocenil povprečni dnevni vnos na 1,12 µg/kg telesne teže/dan pri odraslih in 1,68 µg/kg telesne teže/dan pri otrocih.

Kajenje tobaka lahko prispeva k podobni izpostavljenosti znotraj telesa kot prehrana. Hišni prah je lahko pomemben vir izpostavljenosti otrok (EFSA, 2009).

Kovinski materiali v stiku z živili

Uporaba pripomočkov prevlečenih s kadmijem za predelavo in pripravo hrane je v skladu z Uredbo (ES) št. 1907/2006 strogo prepovedana. Kadmij se lahko kot nečistoča nahaja v ceveh galvaniziranih s cinkom in pri spajkih (Friberg *et al.*, 1986).

Drugi materiali v stiku z živili

Kadmijev sulfid in kadmijev selenid se uporabljata kot rdeča, rumena in oranžna pigmenta za plastiko in v barvah različnih vrst (Friberg *et al.*, 1986). Kadmijev stearat se je v preteklosti uporabljal kot stabilizator za plastiko (Friberg *et al.*, 1986). Kadmij se lahko uporablja kot pigment v določenih emajlih v materialih v stiku z živili. Topni kadmij v emajlirani keramiki in glazurah je lahko vir kontaminacije.

Sproščanje

Podatki o sproščanju kadmija so omejeni. Kadmij tako kot cink izgubi svoj lesk na vlažnem zraku in hitro korodira z vlažno NH₃ in SO₂. Reagira z večino kislin, vendar počasneje kot cink (Beliles, 1994).

Ugotovljena je bila ena sama študija sproščanja kadmija iz skodelic, izdelanih iz kositra (pewter). Bilo je določeno sproščanje kadmija v različne pijače (npr. vino, pivo) in simulante (kis, 3 % očetno kislino) območju od < LOD (pivo) do 8,2 µg/l (3 % očetna kislina) (Dessuy, 2011).

Varnostni vidiki

- JECFA (1993) je določila PTWI 0,007 mg/kg telesne teže/teden z navedbo, da »PTWI ne vključuje varnostnega faktorja« in »da obstaja samo majhna varnostna meja med izpostavljenostjo pri normalni prehrani in izpostavljenostjo, ki prinaša škodljive učinke«. To vrednost je JECFA potrdila leta 2003. Na svojem 73. srečanju leta 2010 je JECFA umaknila PTWI 0,007 mg/kg telesne teže/teden in ga nadomestila z začasnim dopustnim mesečnim vnosom (PTMI) 0,025 mg/kg telesne teže/teden zaradi izjemno dolge razpolovne dobe kadmija (JECFA, 2010).
- WHO (1993) je za kadmij v pitni vodi določila priporočeno vrednost 0,003 mg/l. Ta vrednost je bila potem uporabljana še v naslednjih izdajah (WHO 2008 in 2011).
- V EU je bila mejna vrednost za kadmij v pitni vodi postavljena na 0,005 mg/l (Direktiva Sveta 98/83/ES).
- Kadmij je edinstven med kovinami zaradi svoje kombinacije strupenosti pri majhnih odmerkih, dolge biološke življenjske razpolovne dobe (približno 30 let pri ljudeh), nizke stopnje izločanja iz telesa in dejstva, da se pretežno odlaga v mehkih tkivih (jetra in ledvice) (Beliles, 1994). PTWI temelji na poškodbi ledvic in dolgi razpolovni dobi kadmija. Učinki kadmija na ljudi so nefrotoksičnost, toksičnost za kosti, kardiovaskularna toksičnost, genotoksičnost ter učinki na razmnoževanje in razvoj (Evropska komisija, 1996). Poškodbe ledvic se pojavijo tudi zaradi izpostavljenosti kadmiju (Beliles, 1994). Občasne visoke vrednosti vnosa kadmija lahko povzročijo izrazito povečanje frakcionalne absorpcije kadmija (Lind, 1997). Zaužitje zelo onesnaženih živil ali pijač povzroča akutne prebavne učinke v obliki driske in bruhanja (Friberg *et al.*, 1986). Približno 5 % zaužitega kadmija se absorbira (Friberg *et al.*, 1986). Za oceno zdravstvenih tveganj, povezanih z področji, ki so onesnažena s kadmijem ali visokim vnosom kadmija, je lahko pomembna speciacija kadmija v živilih (WHO, 1992).

Biološka razpoložljivost kadmija je različna, odvisno od oblike prisotnega kadmija. Na primer, dokazano je bilo, da ima pri miših kadmij živalskega izvora nižjo biološko razpoložljivost kot kadmij rastlinskega izvora (Lind, 1997). Videti je, da kuhanje ne vpliva na biološko razpoložljivost kadmija živalskega izvora.

- EFSA (2009) je izpeljala TWI za kadmij, ki je 0,0025 mg/kg telesne teže/teden. Ta TWI je bil izpeljan iz podatkov o odzivu na odmerke med koncentracijo kadmija v urinu in beta-2-mikroglobulinom (B2M) v urinu, ki je marker okvare tubulnega delovanja v ledvicah. Uporaba spodnje meje zaupanja referenčnega odmerka za 5-odstotno povečano razširjenost povišanega B2M (BMDL₅) je dala mejno vrednost 1 µg Cd/g kreatinina. Posledično je bil prehranski vnos kadmija, ki ustreza koncentracijam pod 1 µg Cd/g kreatinina v urinu, ocenjen iz podatkov o izpostavljenosti, na podlagi katerih je nastal zgoraj omenjen TWI.

Ugotovitve in priporočila

»P-SC-EMB se je odločil, da določi mejno vrednost specifičnega sproščanja (SRL) 0,005 mg/kg.«

Uporaba kadmija v kovinah in zlitinah v materialih v stiku z živili ni sprejemljiva zaradi njegove dolge biološke razpolovne življenjske dobe (približno 30 let pri ljudeh) in njegove visoke strupenosti. Opremo, ki je prevlečena s kadmijem, je treba prekriti z drugimi prevlekami ali premazi.

SRL je bolj izpeljana iz ocene EFSA (2009) kot pa iz ocene JECFA (2010), ker je bila tako določena strožja mejna vrednost. Ob uporabi EFSA (2009) TWI 0,0025 mg/kg telesne teže/teden kot začetne točke je bila dobljena TDI 0,00036 mg/kg telesne teže/dan (0,02 mg/osebo/ dan). Ob uporabi specifičnega prispevka 10 % toksikološke referenčne vrednosti in ob predpostavki, da oseba s telesno težo 60 kg zaužije na dan 1 kg živil, ki so embalirana in/ali pripravljena z materiali iz kovin in zlitin v stiku z živili, bi bila ocenjena mejna vrednost za kadmij 0,002 mg/kg.

Vendar se je P-SC-EMB odločil, da določi mejno vrednost specifičnega sproščanja (SRL) pri 0,005 mg/kg, kar je v skladu z mejno vrednostjo za kadmij, ki je navedena v Direktivi Sveta 98/83/ES (Evropske komisija, 1998). To je 25 % specifičnega prispevka toksikološke referenčne vrednosti.

Literatura

- Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.
- ATSDR (2008). Draft Toxicological profile for cadmium. US department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Na voljo na spletu na www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf
- Codex Standard 193-1995. Codex General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed; Adopted 1995; Revised 1997, 2006, 2008, 2009; Amended 2009, 2010.
- Beliles, R.P. (1994). The metals. V: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, FE. John Wiley & Sons, Inc.
- Dessuy, M.B., Vale, M.G.R., Welz, B., Borges, AR., Silva, M.M., Martelli, PB. (2011). Determination of cadmium and lead in beverages after leaching from pewter cups using graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 85 (1), p. 681-686.
- EFSA (2009). Cadmium in food - Scientific opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). EFSA, Parma. Na voljo na spletu na www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/980.pdf.
- European Commission (1998). Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
- European Commission (2004). Directorate-General Health and Consumer Protection. Assessment of the dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of EU Member States. March 2004. Na voljo na spletu na http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/scoop_3-2-11_heavy_metals_report_en.pdf.
- Friberg, L., Kjellstrom, T., Nordberg, G.E (1986). Cadmium. V: Friberg, L., Nordberg, G.E, Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second Edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
- JECFA (1993). Evaluation of certain food additives and contaminants. Forty-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 837.
- JECFA (2003). Evaluation of certain food additives and contaminants: sixty-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO technical report series; 922.

2. poglavje – kadmij (Cd)

JECFA (2010). Joint FAO/WHO expert committee on food additives. Seventy-third meeting. JECFA/73/SC

Lind, Y. (1997). Bioavailability of cadmium in food. Influence of cadmium binding components. Acta Univ. Ups., Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 319. 45 pp. Uppsala ISBN 91-554-4066-5.

Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH).

WHO (1992). World Health Organization Environmental Health Criteria 134. Cadmium. Ur.: Friberg, L., Elinder, C.G., Kjellstrom, T. IPCS, Geneva.

WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations.

WHO (2008). Guidelines for drinking-water quality. Third edition, incorporating first and second addenda. Volume 1, Recommendations. Na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/.

WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition, na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Svinec (Pb)

Svinec se kot kontaminant nahaja v zraku, vodi in prsti.

Zemeljska skorja vsebuje približno 15 mg/kg svinca (Beliles, 1994).

Svinec je v okolju prisoten v obliki kovinskega svinca, anorganskih ionov in soli ter organo-kovinskih spojin (SE, 1994). Obstajajo številni viri onesnaževanja, vključno z akumulatorji, nafto, recikliranjem svinčevih baterij in zgorevanjem industrijskih in gospodinjskih odpadkov. Onesnaževanje s svincem se v večini delov sveta zmanjšuje, ker se kemikalije, ki vsebujejo svinec, kot sta tetraetil svinec in tetrametil svinec, ki sta bila uporabljana kot aditiva k nafti za zvišanje oktanske stopnje, nadomeščajo z drugimi aditivi (ATSDR, 2007) ter zaradi recikliranja akumulatorjev in baterij. K vnosu svinca lahko bistveno prispeva izpostavljenost prek pitne vode, kjer se še vedno uporabljajo svinčene cevi ali s svincem spajkane cevi. Smernice za kakovost zraka za Evropo WHO (WHO Air Quality Guidelines for Europe) navajajo, da svinec v zraku prispeva približno 1–2 % človeškega vnosa. Danes je največja posamezna uporaba kovinskega svinca za avtomobilske akumulatorje (Beliles, 1994). Večina svinca v okolju je prisotna kot kompleksno vezani ioni svinca ali kot slabo topne dvovalentne Pb(II) soli.

Viri in ravni vnosa

Korenine rastlin svinec iz zemlje slabo vsrkavajo in se iz korenin ne prenaša v druge dele rastlin. Zato so koncentracije svinca v rastlinah predvsem odvisne od onesnaženosti s svincem iz zraka, ki so mu najbolj izpostavljeni listi in listnata zelenjava (EFSA, 2010).

Dokazano je, da zrna žit absorbirajo precejšnje količine svınca iz zraka (CCFAC, 1995). Glavni viri vnosa svınca so živila, kot so zelenjava, žita ali izdelki iz žit, in pitna voda (EFSA, 2010). Visoke količine svınca lahko vsebujejo tudi divjačina in školjke (EFSA, 2010).

V Evropi prehranska izpostavljenost svincu sega od 0,36 do 1,24 µg/kg telesne teže/dan pri povprečnih odraslih porabnikih in do 2,43 µg/kg telesne teže/dan pri porabnikih, ki navedena živila uživajo pogosteje kot povprečni porabniki. Izpostavljenost majhnih otrok sega od 0,21 do 0,94 µg/kg telesne teže/dan in otrok od 0,80 do 3,10 µg/kg telesne teže/dan (povprečni porabniki) in do 5,51 µg/kg telesne teže/dan (pri porabnikih, ki navedena živila uživajo pogosteje kot povprečni porabniki) (EFSA, 2010). Anses (2011) je ocenil, da je povprečni dnevni vnos 0,20 µg/kg telesne teže/dan pri odraslih in 0,27 µg/kg telesne teže/dan pri otrocih.

Poleg tega sta prah in prst lahko precejšen neprehranski vir pri otrocih (EFSA, 2010).

Kovinski materiali v stiku z živili

Živila, konzervirana v pločevinkah, so v preteklosti vsebovala izrazito višje koncentracije svınca kakor sveža živila, kar je bilo najočitnejše pri sadju (Tsuchiya, 1986). Vendar se zdaj za konzerviranje v pločevinkah običajno uporabljajo sodobne tehnike brez spajkanja s svincem (Tsuchiya, 1986), kar je pripomoglo k zmanjšanju vnosa svınca iz tega vira. Kovinski svinec v živilih verjetno izhaja iz prisotnosti svınca zaradi krogel ali delno oplaščenih krogel v divjačini (SE, 1994). Svinec se nahaja tudi v svinčeni spajki, ki se uporablja za popravilo opreme. Oprema za proizvodnjo in gospodinjstvi pripomočki lahko vsebujejo dele, ki so v celoti ali delno iz svınca, taki deli pa lahko sproščajo svinec, če pridejo v stik s hrano. Težave zaradi onesnaženja so povzročale tudi svinčene cevi ali svinčena spajka, ki se uporablja za popravilo opreme. Sprošča se lahko tudi svinec, ki je kot kontaminant lahko prisoten v kositrni posodi. Kositer naj bi sproščal svinec tudi zaradi njegove prisotnosti v obliki nečistoč v kovini; standardna specifikacija kositra (v skladu z Evropskim standardom EN 610:1995) določa največjo dopustno vsebnost svınca 0,050 %. Evropska direktiva o embalaži (94/62/ES) omejuje vsebnost Pb v kositrnih pločevinkah na manj kot 100 ppm.

Drugi materiali v stiku z živili

V preteklosti so se svinčevi pigmenti pogosto uporabljali v keramičnih glazurah (Beliles, 1994). Ker pa so svinčevi pigmenti strupeni, je njihova uporaba zdaj omejena. V EU sproščanje svineca zdaj ureja Direktiva 84/500/EGS, ki določa mejne vrednosti sproščanja svineca iz materialov in izdelkov iz keramike. Še vedno pa zahtevajo posebno pozornost izdelki in ročna dela, uvoženi iz nekaterih držav. Beli svinec je najpomembnejši svinčev pigment (Beliles, 1994). Tudi kristalno steklo običajno vsebuje 24 % svineca.

Sproščanje

Podatki o sproščanju svineca iz kovinskih materialov v stiku z živili so omejeni. Izdelana je bila študija, ki preučuje sproščanje svineca iz čaš, izdelanih iz trdega kositra (pewter). Ob uporabi različnih pijač (npr. vina, piva) in simulantov (npr. kisa, 3% ocetne kisline) je bilo izmerjeno sproščanje svineca v območju od < LOD (pivo) do 1,1 µg/l (3% ocetna kislina) pri času stika 24 ur (Dessuy, 2011). Poleg tega je raziskava čajnikov, narejenih iz medenine, pokazala sproščanje svineca med 1,1 mg/l in 62 mg/l z uporabo raztopine citronske kisline (1 g/l) kot simulanta pri času stika 30 min. (Bolle, 2011).

Varnostni vidiki

- JECFA (1993) je določila PTWI 0,025 mg/kg telesne teže/teden ali 0,214 mg/dan/osebo (s povprečno telesno težo ~ 60 kg). To mejno vrednost je JECFA potrdila leta 2000. Na svojem 73. srečanju leta 2010 pa je JECFA umaknila PTWI ob sklepanju, da za ta PTWI nič več ne more veljati, da varuje zdravje (JECFA, 2010). Pri otrocih je bila raven 1,9 µg/kg telesne teže na dan povezana z zmanjšanjem inteligenčnega kvocienta (IQ) za 3 točke, o čemer je odbor menil, da je skrb vzbujajoče.
- WHO (1993) je za svinec v pitni vodi določila priporočeno vrednost na podlagi zdravstvenih podatkov pri 0,01 mg/l glede na PTWI, ki jo je določila JECFA leta 1993. V tretji in četrti izdaji Smernic za kakovost pitne vode WHO (2008 in 2011) priporočena vrednost na podlagi zdravstvenih podatkov za svinec v pitni vodi ostaja enaka.

Vendar je bilo v 4. izdaji na podlagi učinkovitosti zdravljenja in zmogljivosti analiznih metod določeno, da je vrednost začasna (WHO, 2011).

- V EU je bila mejna vrednost za svinec v pitni vodi določena na 0,01 mg/l (Direktiva Sveta 98/83/ES).
- Prebivalstvo je svincu izpostavljeno predvsem z zaužitjem, nekaj pa prispeva tudi vdihavanje (EFSA, 2010). Pri odraslih se približno 15–20 % zaužitega svinca absorbira v prebavilih (EFSA, 2010). Vendar se zdi, da je pri otrocih absorpcija hitrejša (EFSA, 2010). Razpolovna življenjska doba svinca v krvi je približno mesec dni, v kosteh pa tudi do 30 let (EFSA, 2010). Toksičnost svinca izvira iz njegove sposobnosti, da veže življenjsko pomembne molekule in tako moti njihovo delovanje (EFSA, 2010). Najobičajnejša oblika akutne zastrupitve s svincom so kolike prebavil (Beliles, 1994). Prehranska izpostavljenost svincu verjetno ne pomeni velikega tveganja za nastanek raka (EFSA, 2010).
- Poudariti je treba, da se najbolj kritičen učinek svinca na otroke kaže kot zmanjšan kognitivni razvoj in zmanjšana intelektualna učinkovitost. Dokazov o pragu tega učinka ni. To vprašanje je bilo obravnavano v dokumentu JECFA o najvišjih ravneh za svinec v ribah (JECFA, 2006).
- COT je bil v svojem poročilu iz leta 2008 mnenja, da za PTWI, ki ga je navedla JECFA, ne more veljati, da zagotavlja popolno zaščito vseh starostnih skupin, in ker ni mogoče določiti praga za povezavo med izpostavljenostjo svincu in zmanjšanjem inteligenčnega kvocienta, bi si bilo treba še naprej prizadevati za zmanjšanje izpostavljenosti svincu iz vseh virov (COT, 2008).
- Leta 2010 je EFSA objavila mnenje o svincu z uporabo pristopa referenčnega odmerka BMD (EFSA, 2010). Kot ustrezne končne točke za svinec so bili ugotovljeni razvojna nevrotoksičnost pri majhnih otrocih ter kardiovaskularni učinki in nefrotoksičnost pri odraslih. Pri tem je EFSA ugotovila, da so učinki na nevrološki razvoj pri trenutnih ravneh izpostavljenosti skrb vzbujajoči pri dojenčkih, otrocih in nosečih ženskah. Ker ni mogoče določiti praga učinkov za kritične končne točke, je EFSA posledično sklepala, da PTWI, ki ga je navedla JECFA, ni več primeren in da bi si bilo treba še naprej prizadevati za izpeljavo PTWI. EFSA je izpeljala naslednje 3 spodnje meje zaupanja referenčnega odmerka (BMDL):

- razvojna nevrotoksičnost BMDL₀₁: 0,50 µg/kg telesne teže/dan,
- učinki na sistolični krvni tlak BMDL₀₁: 1,50 µg/kg telesne teže/dan (90 µg/dan),
- učinki na prevalenco kronične bolezni ledvic BMDL₁₀: 0,63 µg/telesne teže/dan (38 µg/dan).

Ugotovitve in priporočila

»P-SC-EMB se je odločil, da določi mejno vrednost specifičnega sproščanja (SRL) 0,01 mg/kg.«

Ker prehranski vnos svine v določenih skupinah prebivalstva presega ravni, pri katerih so povzročeni škodljivi učinki, mora biti njegovo sproščanje iz materialov v stiku z živili, ki so narejeni iz kovin in zlitin, zmanjšano na najmanjšo možno mero.

P-SC-EMB se je odločil, da za določitev SRL za svinec uporabi BMDL₁₀ 0,63 µg/kg telesne teže/dan (38 µg/dan) za kronične bolezni ledvic. Ker svinec velja za nečistočo v kovinskih materialih in bi bil vnos lahko višji od BMDL, specifični prispevek sproščanja svine iz materialov in izdelkov v stiku z živili ne bi smel presegati 10 % toksikološke referenčne vrednosti.

Ob predpostavki, da oseba s telesno težo 60 kg zaužije na dan 1 kg živil, ki so embalirana in/ali pripravljena z materiali iz kovin in zlitin v stiku z živili, bi bila izračunana mejna vrednost za svinec 0,004 mg/kg.

Vendar se je P-SC-EMB odločil, da določi mejno vrednost specifičnega sproščanja (SRL) pri 0,01 mg/kg, kar je v skladu z mejno vrednostjo za svinec, ki je navedena v Direktivi Sveta 98/83/ES. To je enako specifičnemu prispevku 26 % toksikoloških referenčnih vrednosti.

Literatura

Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.

ATSDR (2007). Toxicological profile for lead. US Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Na voljo na spletu na www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf.

2. poglavje – svinec (Pb)

- Beliles, R.P. (1994). The metals. V: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. Fourth Edition. Volume 2, part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, EE. John Wiley & Sons, Inc.
- Bolle, E, Brian, W., Petit, D., Boutakhrit, K., Feraille, G., van Loco, J. (2011). Tea brewed in traditional metallic teapots as a significant source of lead, nickel and other chemical elements. Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment, 28 (9), str. 1287–1293.
- CCFAC (1995). Revised discussion paper on lead. Codex Committee on Food Additives and Contaminants. CX/FAC 95/18 add. 2.
- COT (2008). COT Statement on the 2006 UK Total Diet Study of Metals and Other Elements. Na voljo na spletu na <http://cot.food.gov.uk/pdfs/cotstatementtds200808.pdf>
- Dessuy, M.B., Vale, M.G.R., Welz, B., Borges, AR., Silva, M.M., Martelli, PB. (2011). Determination of cadmium and lead in beverages after leaching from pewter cups using graphite furnace atomic absorption spectrometry. Talanta, 85 (1), str. 681–686.
- Directive 84/500/CEE: European Community. Council Directive on ceramics intended for food contact. L 277, p. 12.
- EFSA (2004). Assessment of the dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of EU Member States. March 2004 (125 pages). Na voljo na spletu na http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/scoop_3-2-11_heavy_metals_report_en.pdf.
- EFSA (2006). Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. Scientific Committee on Food, Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies. February 2006.
- EFSA (2010). Lead in Food - Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). EFSA, Parma. Na voljo na spletu na www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/1570.pdf.
- European Commission (1998). Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
- JECFA (1993). Evaluation of certain food additives and contaminants. Forty-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 837.
- JECFA (2000). Evaluation of certain food additives and contaminants: fifty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO technical report series; 896.
- JECFA (2006). Discussion paper on lead, Thirty-eighth meeting of the Joint FAO/WHO Codex Committee on Food Additives, 24–28. April, The Hague 2006.

Kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živili

- JECFA (2010). Joint FAO/WHO expert committee on food additives. Seventy-third meeting. JECFA/73/SC. Regulation (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.
- Tsuchiya, K. (1986). Lead. V: Friberg, L., Nordberg, G.E, Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
- WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations.
- WHO (2008). Guidelines for drinking-water quality. Third edition, incorporating first and second addenda. Volume 1, Recommendations. Na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/.
- WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. 4th edition, Na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Litij (Li)

Litij je mehka, srebrnkasto bela kovina, ki v stiku z zrakom in vodo zelo hitro potemni in oksidira (Winter, 2007).

Litij je široko razširjen po vsej Zemlji, vendar zaradi svoje visoke reaktivnosti ni v kovinski obliki (Beliles, 1994). V glavnem nanj naletimo kot na nečistočo v soleh drugih alkalijskih kovin. Litij je najlažji trdni element. V glavnem se uporablja pri izdelavi visokokakovostnih zlitin, ki se uporabljajo v letalstvu. Litij je kovina z najnižjo molsko maso in tudi najlažja kovina z gostoto, pol manjšo od gostote vode. V skladu z Dulong-Petitovim zakonom je trdna snov, z najvišjo specifično toploto (Winter, 2007). Litijeve soli, kot so litijev karbonat, citrat in orotat, se uporabljajo kot stabilizatorji razpoloženja za zdravljenje bipolarnе motnje in motnje spanja (Winter, 2007).

Viri in ravni vnosa

Litij se nahaja v živilih v koncentracijah v območju 0,012–3,4 mg/kg.

Ugotovljeno je bilo, da k vnosu litija največ prispevajo zrna in zelenjava (Schrauzer, 2002).

Povprečni dnevni vnos z živili v različnih državah je bil ocenjen na vrednost med 350 in 1500 µg/dan (Schrauzer, 2002). Anses (2011) je ocenil povprečni dnevni vnos na 48,2 µg/osebo/dan pri odraslih in 19,8 µg/osebo/dan pri otrocih. K vnosu litija pri odraslih največ prispevajo voda (35 %), kava in drugi topli napitki.

Kovinski materiali v stiku z živili

Visokokakovostne zlitine litija z aluminijem, kadmijem, bakrom in manganom se uporabljajo pri izdelavi visokokakovostnih mehanskih delov, ni pa podatkov o temali take zlitine prihajajo v stik z živili.

Drugi materiali v stiku z živili

Litij se včasih uporablja za stekla in keramiko z nizkim toplotnim raztezanjem.

Sproščanje

Podatkov ni na voljo.

Varnostni vidiki

- RIVM (1991) je izpeljal TDI 0,008 mg/kg telesne teže/dan (0,48 mg/dan). Ta mejna vrednost je bila izpeljana iz 90-dnevne oralne študije na podganah, podatkov o mutagenosti in terapevtske rabe litijevih soli.

Ugotovitve in priporočila

»Za litij je določena mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL) 0,048 mg/kg.«

Na podlagi omejenih podatkov, ki so na voljo, je bila SRL izpeljana iz TDI 0,008 mg/kg telesne teže/dan (0,48 mg/dan), ki ga je določil RIVM (1991). Ker litij velja za nečistočo v kovinah, je Odbor strokovnjakov Sveta Evrope za embalažne materiale za živila in farmacevtske izdelke (P-SC-EMB) sklepal, da je 10-odstotni specifični prispevek toksikoloških referenčnih vrednosti sprejemljiv. Ob predpostavki, da oseba s telesno težo 60 kg zaužije na dan 1 kg živil, ki so embalirana in/ali pripravljena z materiali iz kovin in zlitin v stiku z živili, je SRL za litij določena pri 0,048 mg/kg.

Literatura

- Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens.
- Beliles, R.R (1994). The metals. V: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, FE. John Wiley & Sons, Inc.
- RIVM (1991). Summary based on the report RIVM Nr. 105/76 Tox, prepared for EEC SC-Food Working Group Packaging Materials, Sept. 1991.
- Schrauzer, G.N. (2002). Lithium: Occurrence, dietary intakes, nutritional essentiality. Journal of the American College of Nutrition, 21 (1), str. 14–21.
- Winter, M.J. (2007) Chemistry: Periodic Table: lithium: historical information. Na voljo na spletu na www.webelements.com/lithium/history.html.

Živo srebro (Hg)

Živo srebro, predvsem organsko živo srebro, sodi med kovine, ki povzročajo največjo zaskrbljenost za zdravje ljudi. Živo srebro v okolju izvira v glavnem iz vulkanske dejavnosti in industrije (Codex Standard 193-1995). Približno 100 ton živega srebra se vsako leto sprosti v zemeljsko atmosfero z izgorevanjem fosilnih goriv, taljenjem sulfidnih rud, proizvodnjo cementa in segrevanjem drugih materialov, ki vsebujejo živo srebro (Florence in Batley 1980). Metil živo srebro je biosintetizirano iz anorganskega živega srebra kot rezultat mikrobne aktivnosti (ATSDR, 1999). Metil živo srebro se nahaja v živilih ter zlasti v ribah in morskih sadežih. V zadnjem desetletju je bilo precej narejenega za odpravo ali zmanjšanje onesnaženja živil z živim srebrom.

Viri in ravni vnosa

Živo srebro se nahaja v živilih v koncentracijah od 0,005 do 0,05 mg/kg. K temu najbolj prispeva metil živo srebro iz rib, ki vsebujejo med 2 in 4 mg/kg. Povprečna koncentracija živega srebra v ribah je 0–0,08 mg/kg (National Food Agency of Denmark, 1995). Glavni vir živega srebra iz rib je metil živo srebro (Beliles, 1994; Berlin, 1986). Uredba (ES) št. 1881/2006 določa najvišje dovoljene koncentracije živega srebra v ribah in prehranskih dopolnilih.

Evropska komisija, DG-SANCO (2004), je ocenila, da je povprečni prehranski vnos živega srebra v 13 evropskih državah 0,006 mg/dan (0,1 µg/kg telesne teže/dan).

V britanski prehranski študiji iz leta 2006 je ocenjena povprečna raven vnosa živega srebra pri odraslih na 0,02 do 0,05 µg/telesne teže na dan in visoko raven na 0,1 do 0,13 µg/telesne teže na dan (FSA, 2009).

Anses (2011) je ocenil povprečni dnevni vnos anorganskega živega srebra na 0,006 do 0,18 µg/kg telesne teže/dan (v skladu z spodnjimi in zgornjimi mejami koncentracije) pri odraslih in 0,014 do 0,26 µg/kg telesne teže/dan pri otrocih. Povprečni dnevni vnos organskega živega srebra z ribami in morskimi sadeži je bil ocenjen na 0,017 µg/kg telesne teže/dan pri odraslih in 0,022 µg/kg telesne teže/dan pri otrocih.

Drugi viri živega srebra so lahko proizvodnja klor-alkalnih izdelkov, elektroindustrija, proizvodnja barv, instrumentov, kemikalij za kmetijstvo in drugih specialističnih izdelkov.

Živo srebro ima sposobnost tvorjenja zlitin (amalgamov) s skoraj vsemi drugimi kovinami, razen z železom (Beliles, 1994). Zobni amalgam vsebuje kositer in srebro (in včasih zlato), raztopljene v živem srebru (Beliles, 1994).

Varnost uporabe zobnega amalgama in njegovih nadomestkov ocenjuje s posebno oceno tveganja Znanstveni odbor za nastajajoča in novo ugotovljena zdravstvena tveganja (SCENIHR)). Uporaba zobnega amalgama je bila prepovedana na Danskem, Norveškem in Švedskem, njegove uporabe pa odsvetujejo tudi v drugih evropskih državah (norveško ministrstvo za okolje, 2007; švedsko ministrstvo za okolje, 2009; Evropska komisija, 2008).

Kovinski materiali v stiku z živili

Živo srebro se zaradi fizikalno-kemijskih lastnosti in zlasti zaradi znane toksičnosti ne uporablja v materialih v stiku z živili.

Sproščanje

Podatkov ni na voljo.

Varnostni vidiki

- JECFA (1978, 1988) je določila PTWI 0,005 mg/kg telesne teže/teden za živo srebro, za metil živo srebro pa največ 0,0033 mg/kg telesne teže/teden. Navedeno pa je bilo, da ta PTWI mogoče ustrezno ne ščiti fetusov. Leta 2010 je bil določen novi PTWI 0,004 mg/kg telesne teže/teden za anorgansko živo srebro v živilih, razen v ribah in školjkah (JECFA, 2010). Prejšnji PTWI za skupno živo srebro je bil umaknjen. Novi PTWI 0,004 mg/kg telesne teže/teden je temeljil na spodnji meji referenčnega odmerka ($BMDL_{10} = 0,06$ mg/kg telesne teže dan) za 10-odstotno povečanje relativne teže ledvic pri podganjih samcih, uporabi faktorja negotovosti 100 in ekstrapolaciji na tedensko mejno vrednost.
- WHO (1993) je določila priporočeno vrednost za živo srebro v pitni vodi 0,001 mg/l; vendar pa je bila v tretji izdaji Smernic za pitno vodo določena priporočena vrednost 0,006 mg/l samo za anorgansko živo srebro v pitni vodi (WHO, 2008). Ta vrednost je bila potem uporabljena tudi v četrti izdaji (WHO, 2011).
- Malo verjetno je, da bi živo srebro v svoji kovinski obliki povzročalo zastupitev z zaužitjem, medtem, pa so njegovi hlapci strupeni. Metil živo srebro je najbolj strupena oblika organskega živega srebra (Codex Standard 193-1995). Absorpcija z zaužitjem elementarnega živega srebra je omejena in je mogoče približno 0,1 % (Beliles, 1994). Nekaterne anorganske soli živega srebra in spojine živega srebra se mogoče lažje absorbirajo, npr. metil živo srebro, ki se absorbira v celoti (Beliles 1994). Toksične lastnosti hlapov živega srebra zaradi kopičenja živega srebra v možganih povzročajo nespecifično psihastenijo in vegetativno nevrozo (merkurializem) (Berlin, 1986). Pri visokih ravneh izpostavljenosti je opazen merkuradni tremor, ki ga spremljajo hude vedenjske in osebnostne spremembe, povečana razdražljivost, izguba spomina in nespečnost (Berlin, 1986). Nizke koncentracije metilnega živega srebra povzročajo smrt celic in zaviranje razmnoževanja celic v kulturi celic, kjer živosrebrov klorid primarno povzroča spremembe celične membrane (Braeckman *et al.*, 1997). Metil živo srebro sodi med šest najnevarnejših kemikalij v okolju. Anorgansko živo srebro je razvrščeno kot rakotvorno. Vendar pa je premalo podatkov o nevarnosti, ki jo pomeni za ljudi (Beliles, 1994).

Živo srebro in srebro motita distribucijo bakra. Splošno prebivalstvo je metilnemu živemu srebru izpostavljeno predvsem prek prehrane (organsko živo srebro) in amalgamskih zobnih zalivk (anorgansko živo srebro) (ATSDR, 1999).

- Delovna skupina IPCS (IPCS, 2003) je priporočila TDI 0,002 mg/kg telesne teže/dan za anorgansko Hg na podlagi NOAEL 0,23 mg/kg telesne teže/dan za vplive na ledvice iz 26-tedenske študije na podganah (NTP, 1993) in z uporabo faktorja negotovosti 100 (za variacije med vrstami in variacije znotraj vrste) po prilagoditvi doziranja 5 dni/teden. Podoben TDI je bil dobljen z uporabo faktorja negotovosti 1.000 (dodaten faktor negotovosti 10 za prilagoditev z LOAEL na NOAEL) glede LOAEL za učinke na ledvicah pri 1,9 mg/kg telesne teže/dan iz 2-letne študije na podganah (NTP, 1993).

Ugotovitve in priporočila

»Za živo srebro je določena mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL) 0,003 mg/kg.«

Živo srebro je ena najnevarnejših kovin za človekovo zdravje.

SRL je bil izpeljan iz ocene JECFA (2010). Ob uporabi TWI 0,004 mg/kg telesne teže/teden kot začetne točke je bil dobljen TDI 0,0006 mg/kg telesne teže/dan (0,03 mg/osebo/ dan). Ker živo srebro velja za nečistočo v kovinah, je Odbor strokovnjakov Sveta Evrope za embalažne materiale za živila in farmacevtske izdelke (P-SC-EMB) sklepal, da je 10-odstotni specifični prispevek toksikoloških referenčnih vrednosti sprejemljiv. Ob predpostavki, da oseba s telesno težo 60 kg zaužije na dan 1 kg živil, ki so embalirana in/ali pripravljena z materiali iz kovin in zlitin v stiku z živili, je SRL za živo srebro določena na 0,003 mg/kg.

Literatura

Anses (2011). Second French Total Diet Study (TDS 2), Report 1: inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxin.

ATSDR (1999). Toxicological profile for mercury. US Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Na voljo na spletu na www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.pdf.

Kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živili

- Beliles, R.P. (1994). The metals. V: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth edition, Volume 2, Part C. Edited by Clayton, G.D., and Clayton, FE. John Wiley & Sons, Inc.
- Berlin, M. (1986). Mercury. V: Friberg, L., Nordberg, G.E, Vouk, V.B. Handbook on the toxicology of metals. Second edition. Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford.
- Braeckman, B., Raes, H., Van Hove, D. (1997). Heavy-metal toxicity in an insect cell line. Effects of cadmium chloride, mercuric chloride and methylmercuric chloride on cell viability and proliferation in *Aedes albopictus* cells. *Cell Biology and Toxicology*, 13, str. 389–397.
- Codex Standard 193-1995. Codex General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed; Adopted 1995; Revised 1997, 2006, 2008, 2009; Amended 2009, 2010.
- Florence, T.M., Batley, G.E. (1980). Chemical speciation in natural waters. *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*. str. 219–296.
- Commission Regulation (EC) No. Regulation (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.
- European Commission (2008). Directorate-General Environment. Options for reducing mercury use in products and applications, and the fate of mercury already circulating in society. Na voljo na spletu na www.chem.unep.ch/mercury/Sector-Specific-Information/Docs/ECstudy_report2008.pdf.
- European Commission (2004). Directorate-General Health and Consumer Protection. Assessment of the dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of EU Member States. March 2004. Na voljo na spletu na http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/scoop_3-2-11_heavy_metals_report_en.pdf.
- FSA (2009). Survey on measurement of the concentrations of metals and other elements from the 2006 UK total diet study. Food Survey Information Sheet 01/09 Na voljo na spletu na www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsiso109metals.pdf.
- IPCS INCHEM (2003). Elemental Mercury and Inorganic Mercury Compounds: Human Health Aspects. Na voljo na spletu na www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad50.htm.
- JECFA (1978). Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-second report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 631.
- JECFA (1988). Evaluation of certain food additives and contaminants. Thirty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 776.
- JECFA (2010) Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives Seventy-second meeting (Rome, 16-25 February 2010) - Summary and conclusions. World Health

2. poglavje – živo srebro (Hg)

- Organization, Geneva. Na voljo na spletu na www.who.int/foodsafety/chem/summary72_rev.pdf.
- National Food Agency of Denmark (1995). Food monitoring 1988-1992.
- Norway Ministry of the Environment (2007). Bans mercury in products. Press Release, 21.12.2007. Na voljo na spletu na www.regjeringen.no/en/dep/md/Press-Centre/Press-releases/2007/Bans-mercury-in-products.html?id=495138.
- NTP (1993) Toxicology and carcinogenesis studies of mercuric chloride in F344/N rats and B6C3F1 mice (gavage studies). National Institutes of Health, National Toxicology Program (NTP TR 408; NIH Publication No. 91-3139).
- Swedish Ministry of the Environment (2009). Sweden will ban the use of mercury on 1 June 2009. Na voljo na spletu na www.sweden.gov.se/sb/d/574/a/119559
- WHO (1993). Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations.
- WHO (2008). Guidelines for drinking-water quality. Third edition, incorporating first and second addenda. Volume 1, Recommendations. Na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/.
- WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition, na voljo na spletu na www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/.

Talij (Tl)

Zemeljska skorja vsebuje približno 0,7 % talija (USGS, 2010).
Talij je v cinkovi, bakrovi, železovi in svinčevi rudi (John Peter, 2005).
Vsebujejo ga le redki minerali (lorandit, krukazit itd.) (Shaw, 1952).
Precej ga je lahko v piritovem pepelu, ki se uporablja za izdelavo cementa (John Peter, 2005).

Viri in ravni vnosa

Po podatkih, ki so trenutno na voljo, je tveganje obsežne izpostavljenosti prebivalstva taliju nizko. Do zdaj je bilo narejenih samo nekaj študij o nevarnostih za zdravje ljudi, povezanih s prašnimi usedlinami iz nekaterih proizvodenj (npr. obratov za proizvodnjo cementa (Brockhaus *et al.*, 1981). Talij se lahko nahaja v zelenjavi, krompirju in ribah v koncentracijah približno 0,001 mg/kg (FSA, 2009).

Prehranski vnos je bil ocenjen na < 5 µg/dan (Sherlock, 1986). Leta 2006 je britanska prehranska študija navedla, da so bile povprečne ravni prehranske izpostavljenosti odraslih taliju 0,01 µg/telesne teže/dan (0,6 µg/dan), visoke ravni prehranske izpostavljenosti pa 0,02 µg/telesne teže/dan (FSA, 2009).

Kovinski materiali v stiku z živili

To zelo toksično kovino je mogoče najti kot nečistočo v zlitinah. Francoska uredba z dne 27. avgusta 1987 določa QM talija v aluminiju na 0,05 %. Poleg tega dodatek talija določenim kovinam očitno poveča njihovo odpornost proti deformaciji in koroziji.

O kakršni koli uporabi talija v povezavi s hrano ni dokazov niti ni bila dokazana njegova odsotnost (kot sestavina ali nečistoča) v kovinah ali zlitinah.

Drugi materiali v stiku z živili

Podatkov ni na voljo.

Sproščanje

Podatkov ni na voljo.

Varnostni vidiki

- EPA (2009) je določila RfD 0,00001 mg/kg telesne teže/dan (0,001 mg/dan). To je temeljilo na NOAEL 0,04 mg/ kg telesne teže/dan iz subkronične študije na podganah s faktorjem negotovosti 3.000 (10 za ekstrapolacijo s subkroničnih podatkov na kronične podatke, 10 za upoštevanje variabilnosti med vrstami, 10 za upoštevanje variabilnosti znotraj vrste in 3 za upoštevanje pomanjkanja podatkov o reproduktivnosti in toksičnosti).
- V poročilu COT iz leta 2008 ni bilo izraženih nobenih priporočenih vrednosti na podlagi zdravstvenih podatkov za talij, vendar je veljalo, da takratna prehranska izpostavljenost v Združenem kraljestvu verjetno ne pomeni tveganja zastrupitve (COT, 2008).
- WHO (1996) je bila mnenja, da izpostavljenost, ki v urinu povzroči ravni talija 5 µg/l, verjetno ne bo povzročila škodljivih zdravstvenih učinkov. Ta raven ustreza oralnemu vnosu 0,17 µg/kg telesne teže/dan za odraslega, ki tehta 60 kg.

Ugotovitve in priporočila

»Za talij je določena mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL) 0,0001 mg/kg.«

SRL je bila izpeljana iz RfD 0,001 mg/dan, ki jo je navedla EPA (2009). Ker talij velja za nečistočo v kovinah, je Odbor strokovnjakov Sveta Evrope za embalažne materiale za živila in farmacevtske izdelke (P-SC-EMB) sklepal, da je 10-odstotni specifični prispevek toksikoloških referenčnih vrednosti sprejemljiv.

Ob predpostavki, da oseba s telesno težo 60 kg zaužije na dan 1 kg živil, ki so embalirana in/ali pripravljena z materiali iz kovin in zlitin v stiku z živili, je SRL za talij določena na 0,0001 mg/kg.

Literatura

- Brockhaus, A., Dolgner, R., Ewers, U. (1981) Intake and health effects of thallium among a population living in the vicinity of a cement plant emitting thallium containing dust. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 48 (4), str. 375–389.
- COT (2008). COT Statement on the 2006 UK Total Diet Study of Metals and Other Elements. Na voljo na spletu na <http://cot.food.gov.uk/pdfs/cotstatementtds200808.pdf>
- EPA (2009). Thallium (I) soluble salts; CASRN various. Na voljo na spletu na www.epa.gov/iris/subst/1012.htm.
- FSA (2009). Survey on measurement of the concentrations of metals and other elements from the 2006 UK total diet study. Food Survey Information Sheet 01/Na voljo na spletu na www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsiso109metals.pdf.
- John Peter, A.L., Viraraghavan, T. (2005) Thallium: a review of public health and environmental concerns, *Environment International*, 31(4), str. 493–501.
- Shaw, Denis M. (1952) The geochemistry of thallium, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2 (2), str. 118–154.
- Sherlock, J.C., Smart, G.A. (1986). Thallium in foods and the diet. *Food Additives and Contaminants*, 3: str. 363–370.
- USGS (2010). Thallium. Statistics and Information. US Geological Survey. Na voljo na spletu na <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/thallium/>.
- WHO (1996). Environmental Health Criteria, 182. Thallium. World Health Organization, Geneva. Na voljo na spletu na www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc182.html.

Nerjavno jeklo in druge zlitine

Zlitina je kovinski material, sestavljen iz dveh ali več elementov. Zlitine so na makroskopski ravni homogene in njihovih sestavin ni mogoče ločiti z mehanskimi sredstvi. Elementi zlitine so vključeni v kovinski matriks tako, da tvorijo novo metalurško strukturo, ki izboljša določene lastnosti kovine (npr. natezno trdnost, odpornost proti koroziji, električno ali toplotno prevodnost). Metalurška struktura je odvisna od sestave zlitine ter tudi od različnih toplotnih in mehanskih postopkov, uporabljenih med izdelavo materiala.

Jeklo je zlitina, narejena iz železa in ogljika (manj kot 2 % ogljika). Drugi elementi so tudi dodani (npr. do 3 % niklja, kroma in/ali molibdena). Nerjavna jekla sestavljajo skupino posebnih jekel, ki so visoko odporna proti koroziji, zaradi česar so »nerjavna«.

Glavne vrste zlitin

Večina kovin se v glavnem uporablja v obliki zlitin. Med najpogostejšimi zlitinami so:

- Nerjavna jekla so zlitine železa in kroma, ki vsebujejo najmanj 10,5 % kroma (običajno 17–18 %) in manj kot 2 % ogljika ter ki so pogosto legirane z drugimi elementi, kot so nikelj, molibden itd., da dajo želene lastnosti (glej poglavje o nerjavnih jeklih).
- Bron vsebuje 80–95 % bakra in 5–20 % kositra.
- Medenina vsebuje 60–70 % bakra in 30–40 % cinka.
- Argentan ali nemško srebro je zlitina, ki temelji na bakru, niklju in cinku, s sestavo npr. 60 % bakra, 20 % niklja in 20 % cinka.
- Trdi kositer (pewter) je zlitina narejena iz kositra, antimona in bakra v teh odstotkih: kositer 91–95 %, antimon 2,5–8 %, baker 0,05–2,5 %.
- Druge zlitine se uporabljajo v majhnih količinah, na primer zlitina niklja in titana, zlitina niklja in bakra in kvazikristal.

Sestava zlitine je običajno predstavljena z razponom koncentracij vsakega posameznega elementa. To je zato, ker nacionalni in mednarodni standardi določajo dovoljene razpone koncentracij. Znotraj območij, ki jih določajo ti standardi, bodo lastnosti zlitine enake. Poleg osnovnih elementov zlitine, ki določajo vrsto zlitine, se lahko dodajo drugi »manjši« elementi zlitine, da izboljšajo določeno lastnost materiala (npr. 1- do 6-odstotni dodatek Pb v medenino za izboljšanje obdelovalnosti materiala). Zlitine lahko vsebujejo tudi kovinske nečistoče iz proizvodnega procesa. Največje dovoljene koncentracije nečistoč so določene v specifikaciji zlitine in so običajno manj kot 0,5-odstotne, odvisno od vrste zlitine.

Sproščanje

Ko so kovinski ioni v stiku z določenimi živil, je njihovo sproščanje iz zlitin zmanjšano v primerjavi s sproščanjem iz čistih kovin, povečana pa je tudi kemična stabilnost izdelkov.

V živila se lahko sproščajo merljive količine kovin iz zlitin zaradi priprave in kuhanja živil, kar vodi do oralnega vnosa kovin. Ali tako sproščanje lahko povzroči škodljive učinke na zdravje, je treba še preučiti.

Preskušanje sproščanja je bilo narejeno iz posode za pripravo kave (kafetiere), ki je imela različno sestavo aluminijevih zlitin. Lončki za kavo so bili narejeni iz zlitin, ki so vsebovale 0,09–0,77 % cinka, 0,19–5,5 % bakra, 0,02–0,5 % svinca in druge kovine. Ugotovljeno je bilo sproščanje bakra, cinka in svinca. Rezultati so pokazali, da naraščajoče količine bakra v začetni zlitini niso ustrezale povečanemu sproščanju bakra. Ponavljajoča se uporaba je prinesla tudi sproščanje vseh preskušanih kovin ne po pričakovanjih, a vendar padajoče (Gramiccioni *et al.*, 1996).

Varnostni vidiki

- Pri oceni tveganja uporabe ene ali več snovi, vključenih v posebne pripravke (na primer zlitine), je treba upoštevati način, kako so sestavine vezane v kemijski matriks (Uredba (ES) št. 1907/2006).

- Za neposredni stik z živili posameznih zlitin ni posebnih toksikoloških ocen in zato vsaka ocena varnosti običajno temelji na podatkih, ki so na voljo za posamezne elemente.
- Sestavine zlitine se sproščajo iz zlitine kot posamezni elementi.
- Običajno je iz zlitin manj sproščanja elementov kot iz čistih kovin zaradi mikrostrukture in površinskih lastnosti zlitin. V večini zlitin so sestavine kemično vezane skupaj, zaradi tega v glavnem tvorijo trdne raztopine in nove spojine, ti elementi niso prosti, da bi neodvisno prehajali na površino ali s površine.

Ugotovitve in priporočila

- Vsaka kovina, ki se sprosti iz zlitine, bi morala biti v skladu z ustrezno mejno vrednostjo specifičnega sproščanja (SRL, 1. poglavje).
- Ker ni specifične varnostne ocene zlitine, je treba oceniti varnost sproščenih količin posameznih elementov.
- Kadmij se ne sme dodajati namenoma.

Literatura

Gramiccioni, L., Beccaloni, E., Ciaralli, L. *et al.* (1996) Study on the potential migration of metals for the coffee-makers in alloys based on Al. Aluminium Magazine 9 (10), str. 14–19.

Regulation (EC) No. 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as amended. Chapter 0.11.

Nerjavna jekla

Nerjavna jekla se pogosto uporabljajo v stiku s hrano zaradi njihove odpornosti proti koroziji pod pogoji, ki povzročajo, da železo ali »ne nerjavna jekla« korodirajo ali začnejo rjaveti, ter zaradi njihove trpežnosti in sposobnosti, da se lahko očistijo in sterilizirajo brez poslabšanja kakovosti. Živilom in pijači ne dajo ne barve ne okusa.

Nerjavnim jeklom daje odpornost proti koroziji zelo tanek, naravno tvorjen zaščitni površinski sloj, ki ga pogosto imenujejo pasivna plast. Ta plast se oblikuje v prisotnosti kroma. Povečanje vsebnosti kroma z najmanj 10,5 % na 17 ali 20 % poveča tudi stabilnost pasivne plasti. Ta plast, debela samo nekaj Å, se tvori skoraj hipoma ob stiku s kisikom v zraku ali vodi. Agitacija ali abrazija ne povzroči zlahka uničenja plasti, in če je plast poškodovana, se hitro ponovno tvori. Nikelj spodbuja repasivizacijo, molibden pa je zelo učinkovit pri stabilizaciji plasti v prisotnosti kloridov. Zato se ta dva elementa zlitin uporabljata v številnih nerjavnih jeklih, ki prihajajo v stik z živili.

Glavne vrste nerjavnega jekla

Nerjavna jekla se po sestavi razlikujejo, vendar vedno vsebujejo visok odstotek kroma (najmanj 10,5 %). Večina nerjavnih jekel, ki se uporabljajo v stiku z živili, vsebuje 16–18 % kroma (razen martenzitnega nerjavnega jekla za pribor), saj je bilo ugotovljeno, da je to optimalna koncentracija kroma za odpornost proti koroziji za veliko živil in pijač.

Nerjavna jekla so glede na svojo metalurško strukturo razdeljena v družine. Razredi nerjavnega jekla, ki se običajno uporabljajo v stiku z živili, so določeni v evropskem standardu EN 10088:

- Martenzitna nerjavna jekla: 11,5–19 % kroma z nizko(0–2 %) ali srednjo vsebnostjo (4–7 %) niklja. Lahko vsebujejo molibden (do 2,8 %) in vanadij (do 0,2 %).

Podružine z različnimi količinami ogljika z molibdenom ali brez njega se uporabljajo za določene namene. Nekatere običajne sestave in uporabe so:

- 13 % kroma, 0,2 % ogljika brez niklja ali molibdena se uporablja za jedilni pribor srednjega cenovnega razreda,
 - 13 % kroma, 0,4 % ogljika z molibdenom se uporablja za visokokakovosten jedilni pribor,
 - 14–15 % kroma, > 0,4 % ogljika, 0,5–0,8 % molibdena, 0,1–0,2 % vanadija brez niklja se uporablja za profesionalne kuhinjske nože.
- Feritna nerjavna jekla: vsebujejo najmanj 10,5–30 % kroma in največ 1 % niklja. Nekateri razredi lahko vsebujejo do 4 % molibdena in aluminij se lahko uporablja kot element zlitine. 16–21 % kroma se uporablja za jedilni pribor, posodo, površine miz, pultov in delovnih površin.
- Avstenitna nerjavna jekla: za uporabo v stiku z živili, običajno vsebujejo najmanj 16 % kroma in 6 % niklja. Avstenitni razredi z različnimi količinami kroma in niklja, včasih z drugimi elementi (npr. z molibdenom, bakrom), se uporabljajo za posebne namene. Razredi avstenitnih nerjavnih jekel se uporabljajo v zelo širokem območju aplikacij v stiku z živili tako doma kot v industriji (jedilni pribor, posoda in kuhinjski pripomočki, ki imajo običajno 18 % kroma in 8–10 % niklja; višji razredi zlitin, ki se uporabljajo za opremo za predelavo, hrambo in prevoz živil, cevovode itd., pa imajo 17 % kroma, 11 % niklja in 2 % molibdena). Razredi, ki vsebujejo molibden (približno 2 % ali 4,5 %), so še posebej odporni proti koroziji, ki jo povzročajo slana živila. V zadnji letih se je povečala uporaba nerjavnih jekel tako imenovane serije 200, pri kateri so za uporabo v stiku z živili nikelj (do 8 %) nadomestili z manganom. Ti razredi jekel vsebujejo tudi dušik in baker za nadaljnjo stabilizacijo avstenitne faze, pa tudi za dodatno trdnost (N) in izboljšane lastnosti hladnega oblikovanja (Cu). Čeprav so avstenitna jekla serije 200 nerjavna, njihova odpornost proti koroziji ni enaka odpornosti proti koroziji nerjavnih jekel serije 300. V skladu z EN ISO 8442-1 so avstenitna nerjavna jekla za jedilni pribor razdeljena v dve skupini:

- CrNi – najmanj 17 % Cr, 8 % Ni,
- CrMn – najmanj 17 % Cr, 4 % Ni, 7,5 % Mn.

Superavstenitni razredi so namenjeni za podobno uporabo in tudi za ogrevalne sisteme na paro, kotle itd.

- Avstenitno-feritna jekla, poznana tudi kot dupleks jekla, vsebujejo 21–28 % kroma, 0–4,5 % molibdena, 1,35–8 % niklja, 0,05–0,3 % dušika in do 1 % volframa. Ta nerjavna jekla se lahko uporabljajo v stiku s korozivnimi živili, saj so visoko odporna proti koroziji, ki jo povzročajo na primer raztopine soli pri visokih temperaturah.

Omejitve sestave

Pri nerjavnih jeklih, ki se uporabljajo v stiku z živili, ni splošnih omejitev sestave, čeprav obstajajo zakonodajne omejitve v Franciji in Italiji. V Franciji morajo nerjavna jekla, ki se uporabljajo za izdelke v stiku z živili, vsebovati najmanj 13 % kroma, ne smejo pa vsebovati niklja in mangana. Za določene druge elemente zlitin so predpisane največje dovoljene meje (4 % za Mo, Ti, Al in Cu; 1 % za Ta, Nb in Zr). V Italiji obstaja seznam razredov nerjavnega jekla, ki se lahko uporabljajo za stik z živili. Ti razredi morajo ustrezati glede korozije v destilirani vodi, olivnem olju, vodni raztopini etanola in 3% ocetni kislini pod določenimi pogoji. Po ustreznem preskušanju se novi razredi lahko dodajo na seznam. V Združenem kraljestvu obstajajo številne specifikacije za široko območje uporabe nerjavnih jekel v stiku z živili. Tudi druge države imajo podobne predpise. Spodaj so navedeni sklici na nekatere italijanske, francoske, britanske in nemške predpise/zakonodajo (npr. DIN 18 865 in DIN 18 866).

Poleg tega za določene aplikacije nerjavnih jekel obstajajo evropski standardi. Omejitve sestave nerjavnih jekel za namizni jedilni pribor so določene v EN ISO 8442-2. Sestava je odvisna od uporabe namiznega jedilnega pribora.

Podatke o sestavi nekaterih drugih razredov nerjavnih jekel, ki se uporabljajo v stiku z živili, je mogoče najti v 10. izdaji Outokumpujevega priročnika o koroziji nerjavnega jekla, 2009 (Outokumpu Stainless Corrosion Handbook 10th edition 2009).

Nerjavno jeklo, uporabljeno v stiku z živili

Nerjavno jeklo se v stiku z živili pogosto uporablja za:

- i. cisterne za shranjevanje in prevoz npr. mleka, sode za vino,
- ii. opremo za predelavo živil, ki se uporablja v industrijskih obratih, npr. predelavo sadja in zelenjave, suhe hrane, kot so žita, moka, hrana, predelavo rib, kotle za varjenje in sodčke za pivo, pripomočke, kot so mešalniki in gnetilniki testa,
- iii. opremo za predelavo živil in opremo v obratih za pripravo hrane, kot so restavracije, bolnišnice in industrijske kuhinje,
- iv. opremo za klavnice,
- v. opremo za gospodinjstvo, npr. za električne kotličke, kuhinjsko posodo, kuhinjsko opremo (korita, pulti in odtoki) ter skleda, nože, žlice in vilice.

Širok izbor nerjavnih jekel je visoko odporen proti koroziji v očetni kislini (območje koncentracije 1–20 %) pri temperaturah do vrelišča (Outokumpujev priročnik o koroziji nerjavnega jekla, 10. izdaja 2009). Podobno odpornost proti koroziji je opaziti za pivo, citronsko kislino (do 5 %), kavo, sadne sokove, mlečno kislino, mleko in različne detergente. Dobro je znano, da molibden izboljšuje odpornost nerjavnih jekel proti koroziji v stiku z živili ali tekočinami, ki vsebujejo klorove ione. V Italiji morajo nerjavna jekla izpolnjevati določena merila glede sproščanja v različnih raztopinah, preden so lahko odobrena za stik z živili. Seznam odobrenih nerjavnih jekel vključuje standardne avstenitne razrede 304 (18 % Cr, 10 % Ni) in 316 (17 % Cr, 12 % Ni + Mo). Poleg tega nekateri evropski standardi (npr. EN ISO 8442-2) določajo končno kakovost izdelkov in njihovo sposobnost, da izpolnjujejo merila preskušanja, kar na najmanjšo možno mero zmanjša verjetnost jamičaste ali špranjske korozije, ki se pojavi v normalni življenjski dobi izdelka.

Sproščanje

Na splošno velja da je sproščanje kovinskih ionov iz nerjavnega jekla časovno odvisno.

Vendar so preskusi pokazali, da se sproščanje niklja iz nerjavnih jekel zmanjšuje odvisno od časa na minimalno vrednost, ki je pod $0,1 \text{ mg/m}^2$ (običajno pod $0,1 \text{ mg/kg}$ živil) za vse nove lonce, ki so bili preskušani (Vrochte *et al.*, 1991).

Priprava živil, kot so rabarbara, kislo zelje in rdeča vinska omaka, v popolnoma novih loncih za kuhanje iz nerjavnega jekla lahko povzroči kemijske spremembe površine nerjavnega jekla. Te spremembe se nanašajo na razvoj zaščitne plasti, ki zmanjšuje nadaljnje sproščanje niklja (Vrochte *et al.*, 1991). Količina niklja, ki izvira iz kuhinjskih pripomočkov v standardnih porcijah različnih korozivnih živil, je $0\text{--}0,008 \text{ mg}$ (Flint in Packirisamy, 1995).

Največ sproščanja kroma in niklja iz ponev je bilo zaznanega pri novih ponvah ob prvi uporabi (Flint in Packirisamy, 1997). Sproščanje niklja in kroma je bilo preskušano z rabarbaro, marelicami, limonovo marmelado, paradižnikovim kečapom in kuhanim krompirjem. Sproščanje niklja je bilo približno $0,2 \text{ mg/kg}$ pri marelicah in rabarbari po prvem postopku kuhanja. Po prvih dveh postopkih kuhanja se je sproščanje niklja pri marelicah zmanjšalo na približno $0,07 \text{ mg/kg}$ in rabarbari na $0,01 \text{ mg/kg}$. Ustrezno temu je bilo sproščanje kroma pri marelicah $0,05 \text{ mg/kg}$ in rabarbari $0,01 \text{ mg/kg}$.

Študije sproščanja kroma in niklja pri uporabi kuhinjskih pripomočkov, izdelanih iz feritnih in avstenitnih nerjavnih jekel ter stekla, so pokazale, da je sproščanje niklja in kroma pri povprečni vsakdanji prehrani zanemarljivo v primerjavi z naravno vsebnostjo teh elementov živilih. Poleg tega niso bile ugotovljene nobene bistvene razlike med temi jekli in steklom v sproščanju ionov.

Varnostni vidiki

- Narejene so različne korozijske študije z različnimi raztopinami in določeni vnosi kovin z živil skuhanimi v ponvah iz nerjavnega jekla, ki pa so pokazali, da ni razlogov za skrb zaradi čezmernega vnosa niklja ali kroma.
- Na voljo za uporabo so posebni razredi nerjavnega jekla o (npr. tisti, ki vključujejo stik z razmeroma visokimi koncentracijami klorovih ionov) tam, kjer so zahtevane določene lastnosti odpornosti proti koroziji.

Skladnost z mejnimi vrednostmi specifičnega sproščanja, kot so predstavljene v teh smernicah, bo pripomogla k zmanjšanju tveganja za zdravje, ki bi lahko nastalo zaradi uporabe nekaterih nerjavnih jekel, ki niso dobro znana ali niso bila individualno preskušana.

Literatura

DIN 10528 Food hygiene - Guideline for the selection of materials used in contact with foodstuffs - General principles.

EN ISO 8442-2. European Standard. Materials and articles in contact with foodstuffs
- cutlery and table hollow-ware - Part 2. Requirements for stainless steel and silver-plated cutlery, May 1997.

European Standard EN 10088-1:2005 (CEN - European Committee for Standardization, June 2005).

Flint, G.N., Packirisamy, S. (1995). Systemic nickel: the contribution made by stainless-steel cooking utensils. *Contact Dermatitis*. 32, str. 218–224.

Flint, G.N., Packirisamy, S. (1997). Purity of food cooked in stainless steel utensils. *Food Additives and Contaminants*. 14(2), str. 115–126.

French Decree of 13 January 1976 related to stainless steels in contact with foodstuffs.

French standard NF A 36-711. Stainless steel intended for use in contact with foodstuffs, products and beverages for human and animal consumption - 1/4/2002.

Germany: Technical regulations for large-scale kitchen equipment DIN 18 865 and DIN 18 866.

Hygiene control of packaging, containers, tools, intended to come into contact with foodstuffs or with substances for personal use. *Official Gazette of the Italian Republic*, 20 April 1973.

Outokumpu Stainless Corrosion Handbook, 10th edition 2009.

Standardi v Združenem kraljestvu:

- Specification for domestic pressure cookers BS 1746:1987 (1987-02-27).
- Specification stainless steel catering containers and lids BS 5312:1996 (1976-02-27).
- Stainless steel tubes and fittings for the food industry and other hygienic applications (1992-01-31)
 - BS 4825-1 (1992-01-31) - Specification for tubes;
 - BS 4825-2 - Specification for bends and tees;
 - BS 4825-3 - Specification for clamp type couplings;
 - BS 4825-4 - Specification for threaded (IDF type) coupling;

Kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živil

BS 4825-5 - Specification for recessed ring joint type couplings. - Specification for table cutlery BS 5577:1984 (1984-02-29).

Vrochte, H. *et al.* (1991). Studies on the question of nickel release from stainless steel saucepans. *Journal of Food Science*. 30 p. 181-191.

3. poglavje – Analizne metode za preskušanje sproščanja iz materialov in izdelkov, narejenih iz kovin in zlitin

Zahteve, postavljene v skladu s splošnimi določili

Mejna vrednost specifičnega sproščanja (SRL) – 4. člen

4. člen navaja:

Kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živili, so v skladu z mejnimi vrednostmi specifičnega sproščanja (SRL), ki so določene spodaj in v preglednicah 1 in 2. SRL so izražene v mg/kg.

Skladnost s SRL in preskusi sproščanja – 5. člen

5. člen navaja:

Skladnost materiala ali izdelka s SRL se preveri z eksperimentalnim preskušanjem sproščanja.

(a) Preskušanje sproščanja iz materiala ali izdelka v živilo se izvede pri razumnih najstrožjih pogojih uporabe, ki povzročajo sproščanje kovine med proizvodnjo, hranjenjem, distribucijo in normalno ali predvidljivo uporabo, ob upoštevanju časa, temperature in sestave živila (zlasti pH in lastnosti vseh prisotnih soli in kislin).

(b) Če sproščanja v živila ni mogoče preskusiti, se uporabijo simulanti za živila.

Merila za izbiro postopka preskusa

Da bi ocenili skladnost, je treba materiale in izdelke preskusiti glede relevantnega specifičnega sproščanja (npr. tiste kovine in nečistoče, za katere je verjetno, da bodo prisotne v znatnih količinah) v živila ali simulante za živila v skladu z naslednjimi merili.

Preskušanje sproščanja iz materialov in izdelkov v živila

Na sproščanje iz kovinske embalaže za živila v živila vplivajo lastnosti embalažnega materiala, kemijske in fizikalne lastnosti živil, pogoji okolja, kot je toplotna obdelava napolnjenih posod, čas hranjenja in temperatura ter preostali kisik po zaprtju posod.

Da se preveri skladnost materialov ali izdelkov z ustreznim SRL, je treba preskusiti dejansko živilo ali ga uporabiti pri preskušanju pod realnimi pogoji uporabe v teh primerih:

- če je material ali izdelek, ki je dan na trg, že v stiku z živilom (npr. v pločevinki vloženo živilo, sodčki za pivo itd.) ali je namenjen za embalaranje (npr. prazne pločevinke, namenjene za živilsko industrijo): preskušanje je treba izvesti kolikor je to mogoče, ob koncu roka uporabnosti;
- če material ali izdelek še ni v stiku z živilom (npr. npr. izdelek, ki ni namenjen za embalaranje živil, na primer pripomočki za predelavo živil), vendar je izdelovalec jasno navedel namensko rabo za določena živila ali skupine živil ali pa je nedvomno prepoznana (npr. stiskalci česna, cedila za čaj itd.);
- če je pri normalni uporabi pričakovati stroge fizikalne pogoje ali abrazijo, ki jih ni mogoče reproducirati z uporabo tekočih simulantov (npr. mlinčki za poper, mlinčki za kavo ali drugi mlinčki za orehe, žita itd.);
- če naravna vsebnost kovin v živilih lahko bistveno vpliva na analizne rezultate. V tem primeru mora biti izbira alternativnega reprezentativnega živila znanstveno utemeljena.

Preskušanje sproščanja iz materialov in izdelkov v simulante

Simulante za živila je treba uporabiti za preskušanje sproščanja, če:

- lahko material ali izdelek pride v stik z živili, katerih raznolikosti se ne more zajeti v določeni kategoriji živil (npr. kuhinjski pripomočki ali drugi izdelki pri končnem uporabniku)
- predvidena uporaba za določeno živilo (živila) ali skupino (skupine) živil ni jasno navedena ali znana;
- ni izvedljivo, da bi preskusili sproščanje iz materialov in izdelkov v stiku z živili neposredno v živila bodisi zaradi tehničnih razlogov [npr. če analiza tehnično ni mogoča za določeno živilo (živila) ali skupino (skupine) živil] ali zaradi praktičnih razlogov [npr. če določeno živilo (živila) ali skupina (skupine) živil niso na voljo].

Izdelki za ponavljajočo se uporabo

Za materiale ali izdelke, ki še niso v stiku z živili (npr. neembalažna raba), vendar so namenjeni za ponavljajočo se stik z živili, je treba opraviti preskus (e) sproščanja trikrat zapored. Med preskusi je treba z vzorci ravnati, kakor je opisano v navodilih o predhodnem ravnanju z materiali in izdelki. Če se ta navodila nanašajo samo na prvo uporabo ali če navodila navajajo, da pred ali med uporabo pomivanje ni potrebno, je treba to upoštevati.

Skladnost se ugotavlja na podlagi ugotovitev tretjega preskusa, pri čemer se upošteva proces pasivacije, ki poteka na nekaterih zlitinah ali kovinah.

Vendar pa seštevek rezultatov prvega in drugega preskusa ne sme preseči ekvivalenta izpostavljenosti pri dnevni uporabi za en teden (tj. sedemkratni SRL) po formuli:

$$\text{REZULTAT 1. preskus} + \text{REZULTAT 2. preskus} < 7 \times \text{SRL}.$$

To se upošteva za ugotavljanje končne sprejemljivosti izdelka za stik z živili.

Izdelke za ponavljajočo se stik z živili, kot so naprave za vroče napitke (npr. avtomati za kavo), je treba preskusiti po dekalifikaciji in drugih postopkih čiščenja, ki so navedeni v ustreznem priročniku z navodili. Preskus sproščanja mora biti izveden v skladu z DIN 10531.

Opomba:

Če pri določenih preskusnih pogojih na preskusnem vzorcu nastanejo fizikalne spremembe, je treba preskus izvesti pri pogojih, ki ne vodijo v fizikalne spremembe, vendar še vseeno odražajo najstrožje predvidljive pogoje uporabe.

Vzorčenje materialov in izdelkov

Vzorčenje za namen analize pomeni jemanje izdelkov, materialov ali že pakiranih živil zato, da bi preverili njihovo skladnost s predpisanimi zahtevami, kot so na primer ustrezne SRL.

Vzorčenje je treba izvajati na vseh stopnjah dobavne verige materialov za stik z živilom.

Določiti je treba strategijo vzorčenja, ki omogoča ustrezen in reprezentativen vzorec proizvodne šarže. Natančno je treba določiti vsaj vrsto, količino, velikost in tipične lastnosti vzorca.

Število vzorčenih preskusnih vzorcev in velikost vzorca morata zadoščati za izvedbo ponovljene analize za potrditev rezultatov ob morebitnih razhajanjih.

Za vsako vzorčenje je treba pripraviti ustrezen obrazec protokola vzorčenja, ki ga je treba izpolniti med vzorčenjem.

Pri vzorčenju za namen uradnega nadzora je treba odvzeti več enakih vzorcev za primarno analizo, zaradi možnosti razhajanj v rezultatih (v primeru katerih je treba analizo ponoviti) in za potrditvene analize (če se rezultati izpodbijajo, mora analizo opraviti drug laboratorij), razen če je tak postopek v nasprotju s predpisi držav članic glede pravic proizvajalca hrane.

Embalažni materiali (npr. pločevinke v katerih so konzervirana živila)

Razviti je treba učinkovito shemo vzorčenja, da se preveri skladnost šarže za embalažne materiale na stopnji proizvodnje ali distribucije, kar mora biti razvidno iz spremne dokumentacije vsake izjave o skladnosti. Ustrezen načrt vzorčenja za ta namen je naveden v preglednici 1 in se lahko uporabi.

Preglednica 1: Število embalaž ali enot, ki jih je treba vzorčiti, odvisno od velikosti šarže

Število embalaž ali enot v šarži	Število embalaž ali enot za vzorčenje
< 25	najmanj tri
26 do 100	približno 5 %, najmanj tri
> 100	približno 5 %, največ 10

Materiali in izdelki, ki niso embalažni materiali (npr. kuhinjski pripomočki)

Vzorčiti je treba najmanj tri vzorce materialov ali izdelkov, ki niso embalažni material.

Pristojni organi/inšpektorati

Za namene nadzora trga (npr. kot del načrtovanega vzorčenja) število vzorcev in velikost vzorca lahko odstopa od zgornje sheme vzorčenja.

Predpriprava materialov in izdelkov

Preden se s preskusnimi vzorci opravi preskus sproščanja, je treba izvesti predpripravo preskusnih vzorcev (npr. čiščenje) po navodilih, ki jih predloži proizvajalec.

Kadar je zahtevano pomivanje in niso predložena podrobna navodila o izvedbi, je treba preskusne vzorce pomiti z gospodinjskim tekočim detergentom v vodi (pH 6–8,5 pri temperaturi približno 40 °C), nato splakniti z vodo iz pipe in na koncu z destilirano vodo ali vodo podobne kakovosti. Treba jih je pustiti, da se odtečejo in posušijo. Izogniti se je treba kakršnim koli madežem. Površine, ki se bo preskušala, se po čiščenju ne sme dotikati.

Med pripravo vzorca se je treba izogibati spremembam fizikalnih lastnosti površine materiala ali izdelka v stiku z živili, zlasti pri s kovino prevlečenih izdelkih.

Preskušanje sproščanja v živila

Predpriprava vzorcev in rokovanje med preskusi, kadar je to potrebno, je opisano v poglavju "Predpriprava materialov in izdelkov".

Če je to primerno, se lahko izberejo pogoji preskušanja z izbiro časa in temperature, kot so določeni v poglavju " Preskusi sproščanja v simulante za živila".

Izbira živil

Material ali izdelek, ki se preskuša, je treba dati v stik z živilom, za katerega je namenjen, če je na voljo.

Če ni navedeno nobeno posebno živilo, je treba izbrati reprezentativno živilo, zlasti tako, ki ima enako pH-vrednost in vsebnost organskih kislin, soli, maščobe in alkohola. Uporabiti je treba načelo razumno pričakovanih najstrožjih pogojev uporabe. Na primer, preskus je treba opraviti z znanimi pospeševalci korozije, kot sta žveplov dioksid ali nitrat, v koncentracijah, ki so blizu običajnim zgornjim mejnim koncentracijam.

Kadar je primerno, bo reprezentativno živilo določeno v spremni dokumentaciji izjave o skladnosti, in če je potrebno, bodo začetne koncentracije kovine (kovin) v živilu določene pred preskušanjem sproščanja. S tem se zagotovi, da se preskusi lahko ponovijo, če je potrebno.

OPOMBA: Souci (2008)¹ ponuja preglednice sestave živil in prehrane (Food Composition and Nutrition Tables), ki bodo mogoče bralcu v pomoč. Na primer, ta vir navaja živila z najvišjimi koncentracijami običajnih organskih kislin.

Naravna vsebnost kovin v živilih

Potrebno je predhodno poznavanje naravno prisotnih koncentracij kovin v živilih, ki se preskušajo. Zato morajo biti koncentracije kovin v živilih izmerjene pred stikom s kovinskim materialom ali izdelkom in po njem.

¹ **Preglednice sestave živil in prehrane (Food Composition and Nutrition Tables)**, S. W. Souci, W. Fachmann, H. Kraut. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 7. izdaja, 2008.

Če so podatki o pričakovanih naravno prisotnih koncentracijah kovin in njihovi spremenljivosti v živilih na voljo, jih mora proizvajalec živil v spremni dokumentaciji izjave o skladnosti navesti.

Preskušanje embalažnih materialov

Pri preskusu z reprezentativnim živilom in kadar v določenih preskusnih pogojih pri preskusnem vzorcu nastanejo fizikalne spremembe, je treba preskus izvesti pri pogojih, ki ne vodijo v fizikalne spremembe, vendar še vedno odražajo najstrožje realne pogoje uporabe.

Med pripravo vzorca se je treba izogibati spremembam fizikalnih lastnosti površine materiala ali izdelka v stiku z živili, zlasti pri galvaniziranih izdelkih.

Pogoji predelave in embaliranja¹

Pri preverjanju skladnosti morajo biti pogoji preskusa, kolikor je le mogoče, podobni dejanskim pogojem predelave in embaliranja, da bi se izognili pretirani ali podcenjeni oceni sproščanja kovin. Prisotnost kisika med preskusom lahko na primer poveča sproščanje železa in kositra iz pločevink iz pokositrene pločevine ali aluminija iz aluminijastih posod. Kovinske posode morajo biti nepredušno zatesnjene (tj. zaprte tako, da je onemogočen dostop /izstop zraka v /iz zaprte posode).

Če se po zatesnitvi v posodi oblikuje vakuum pri dejanskih pogojih embaliranja, je treba ustvariti enak vakuum tudi v preskusni embalaži.

Če se industrijsko embalirajo vroča živila, potem je treba enako narediti tudi za namene preskusa.

Pogoji skladiščenja¹

Večina nepredušno zaprtih kovinskih posod za živila se uporablja za izdelke z dolgim rokom uporabnosti, ki je lahko v nekaterih primerih do 5 let.

Verjetno je, da bo sproščanje kovin zaradi medsebojnega vpliva med živili in kontaktno površino kovinske posode potekalo v času celotnega roka uporabnosti izdelka.

¹ Ti pogoji lahko ustrezajo proizvajalcem, medtem ko pa pristojni organi (laboratoriji) mogoče ne bodo mogli uporabiti industrijskih pogojev. Zato primerjava njihovih rezultatov morda ne bo mogoča.

Povečanje koncentracije kovin v embaliranih živilih mogoče ni linearno v vseh primerih. Zato ni mogoče natančno napovedati koncentracije kovine ob koncu roka trajanja na podlagi meritev, narejenih šele po kratkem času shranjevanja.

Zato je priporočljivo, da se za namen uporabe podatkov za izjave o skladnosti preskusni vzorec shranjuje v dejanskih pogojih shranjevanja v celotnem času njegovega roka trajanja.

Če so potrebni čimprejšnji rezultati, je sproščanje kovin mogoče pospešiti z uporabo strožjih pogojev hranjenja, kot so na primer višje temperature, redno pretresanje posode ali izmenjevanje hranjenja na toplem in mrzlem. Ekstrapolacijo teh podatkov je treba utemeljiti s primerjavo s podatki, pridobljenimi pri normalnih pogojih. Na primer, po preverjanju njihove uporabnosti (znanstveno ocenjene) se lahko uporabijo preglednice kontaktnega časa in temperatur, ki so navedene v Prilogi V Uredbe 10/2011.

Za namen ugotavljanja skladnosti, mora biti ta podatek naveden v izjavi o skladnosti.

Določanje kovin v živilih

Koncentracijo kovin v živilih je običajno mogoče določiti z uporabo istih analiznih metod, kot se uporabljajo za določanje koncentracije kovin v simulantih za živila (glej 8.7). Da bi se izognili interferencam iz matriksa, so v določenih primerih potrebni razklop vzorca ali drugi postopki. Pri kakršni koli posebni obdelavi vzorca je treba v poročilo o preskusu vključiti temeljit opis instrumentalnih pogojev.

Rezultati preskusov in zaključki

Sproščanje določene kovine iz materiala ali izdelka v stiku s kovino (MR) v živilo je mogoče določiti z odštetjem naravno prisotne koncentracije kovine v živilu (MF) od skupne koncentracije v živilu po stiku z materialom ali

$$MR = MT - MF$$

Preskušanje sproščanja v simulante za živila

Simulanti za živila

Ker ni vedno mogoče preskusiti sproščanja iz materialov in izdelkov v dejansko živilo, so bili uvedeni simulanti za živila, ki imajo določene enake lastnosti kot ena ali več vrst živil. V praksi so mogoče različne mešanice vrst živil, na primer maščobna živila in vodna živila.

Ob upoštevanju dobrega strokovnega znanja, preskusov opravljenih na način opisan v tem tehničnem dokumentu in načela n razumno pričakovanih najstrožjih pogojev uporabe, je priporočljivo uporabiti naslednje simulante za živila:

Preglednica 2: Vrste živil in simulanti za živila

Vrsta živila	Simulant
vodna živila ali alkoholna živila ali maščobna živila	umetna pitna voda DIN 10531*
kisla živila (pH ≤ 4,5)	citronska kislina 5 g/l

* DIN 10531 (2011-06) Higiena živil – Proizvodnja in razdeljevanje vročih napitkov iz naprav za vroče napitke – higienske zahteve, migracijski preskus. Približne koncentracije ionov: kalcij 16,4 mg/l, magnezij 3,3 mg/l, natrij 16 mg/l, hidrogen karbonat 44 mg/l, klorid 28,4 mg/l, sulfat 13 mg/l.

Lahko se uporabi kateri koli drug simulant, ki velja za primernejšega za preskušanje, pod pogojem, da njegova uporaba temelji na znanstvenih podatkih ali pa je preverjen z ustreznim eksperimentom.

Kadar je to primerno, glej Smernice JRC¹ o preskusnih pogojih za izdelke v stiku z živili (JRC Guideline¹ on testing conditions for articles in contact with foodstuffs).

Med preskusom sproščanja je treba dodajati destilirano vodo enake temperature, kot je preskusni material, da se nadomesti količina simulanta, izgubljenega zaradi izhlapevanja.

¹ JRC Guideline¹ on testing conditions for articles in contact with foodstuffs (with a focus on kitchenware)
Publikacija CRL-NRL-FCM, 1. izdaja, 2009. Urad za uradne publikacije Evropskih skupnosti EUR 23814, 2009).
Dostopno na <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/111111111/8793>.

Za pokritje (zaprtje) posode, če ta nima pokrova, se lahko uporabi ustrezno pokrivalo (npr. fluoroplastična folija). Posode, ki imajo pokrov, je treba zapreti kot v dejanskih pogojih uporabe.

Izdelki, ki se lahko napolnijo

Kadar je to primerno, se vsebina tega poglavja uporablja za izdelke, kot so mešalne sklede, lonci, ponve, čutare, kotlički, posoda za peko in pladnji za živila.

Preskusni pogoji

Izdelek je treba napolniti s simulantom do približno 2/3 celotnega volmna in potem ustrezno pokriti, da se zmanjša izhlapevanje.

Treba je razlikovati med uporabo pri sobni temperaturi (npr. za solate) in uporabo, ki vključuje vroče polnjenje ali vretje tekočin.

Izdelke je treba preskusiti pri dejanskih pogojih uporabe, če to ni mogoče, pa z uporabo naslednjih pogojev, kadar je to primerno:

- za uporabo pri sobni temperaturi je treba izdelek preskušati 10 dni pri 40 °C;
- za uporabo za vroče polnjenje in kratkotrajno hranjenje pri sobni temperaturi je treba izdelek preskušati 2 uri pri 70 °C, čemur sledi še preskušanje 24 ur pri 40 °C;
- za uporabo za polnjenje z vrelimi tekočinami je treba izdelek preskušati 2 uri pri ustrezni temperaturi vrelišča simulanta.

Za druge vrste uporabe glej Smernice JRC o preskusnih pogojih ¹ (JRC Guideline¹ on testing conditions for articles in contact with foodstuffs).

Izdelki, ki jih ni mogoče napolniti in za katere je nepraktično ocenjevati razmerje med površino in količino živila, ki je v stiku z njo

To velja za izdelke, kot so namizni pribor, kuhinjski pripomočki, cedila, mečkalci krompirja in strgalniki za sir.

Preskusni pogoji

Izdelek je treba preskusiti intakten, s potopitvijo do globine, ki odraža običajno uporabo izdelka (glej prilogo II za podrobnejši postopek)

Za namen preskušanja morajo preskusni kontaktni čas in temperature posnemati namen uporabe in najstrožje predvidljive pogoje uporabe materiala ali izdelka (glej Smernice JRC o preskusnih pogojih ¹).

Materiali in izdelki za končno uporabo, ki jih ni mogoče napolniti, kot na primer podloge, folije za peko

To velja za materiale in izdelke, kot so aluminijaste folije, deske za rezanje, kuhinjska korita z odcejalniki in vrhnje dele kuhinjskih pultov.

»Končna uporaba« se lahko opredeli kot tista uporaba izdelka za stik z živilom ali tista funkcija, za katero je bil material ali izdelek izdelan ali za katero se končno uporablja, npr. aparati za mletje ali mesoreznice.

Lahko se preskuša celoten izdelek ali njegov vzorec. V drugem omenjenem primeru mora biti celotna preskušana površina dela izdelka (vzorca) 1 dm². Toleranca teh mer je ± 1 mm. Pri določanju specifične vrednosti sproščanja se upošteva samo kontaktna površina živila. Površine odrezanih robov se upoštevajo samo, če debelina robov presega 2 mm.

Priprava robov izdelkov iz nerjavnega jekla

Postopek priprave robov izdelkov iz nerjavnega jekla vključuje ustrezno poliranje. Na primer, površina nerjavnega jekla se lahko polira pod vodo z uporabo brusnega papirja SiC 1200 da zaobljimo robove, ne da bi poškodovali sosednjo površino. Po poliranju je treba izdelek oprati posebej pozorno, tako da na površini vzorca ne ostanejo nobeni kontaminanti (kot so kovinski delci). Na koncu je treba pustiti izdelek najmanj 24 ur v čistem in suhem prostoru, tako da se pasivni sloj lahko ponovno naravno tvori.

Preskusni pogoji

Izdelke je treba preskusiti, kjer je to primerno, s potopitvijo površin, namenjenih stiku z živili.

- Za deske za rezanje se predvideva kratkotrajen stik z vročimi živili. Zato je treba izvajati preskus 2 uri pri 70 °C.

1 JRC Guidelines on testing conditions for articles in contact with foodstuffs (with a focus on kitchenware). A CRL-NRL-FCM Publication, 1st Edition 2009. Office for Official Publications of the European Communities EUR 23814, 2009). Available at: <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/111111111/8793>.

- Za izdelke, kot so vrhnji deli pultov, za katere je predvideno dolgotrajno shranjevanje pri sobni temperaturi, morajo biti preskusni pogoji 10 dni pri 40 °C.
- Za izdelke, kot je folija za peko, morajo biti preskusni pogoji 2 uri pri 100 °C.

Aparati za predelavo živil

To velja za izdelke, kot so kavni aparati, sokovniki, avtomati za pijače in hrano, električni kuhalniki in rezalniki mesa ter tudi njihovi dodatki.

Preskusni pogoji

Izdelke (ali njihove sestavne dele, za katere je upravičeno verjetno, da bodo v stiku s hrano) je treba preskusiti pri pogojih uporabe v skladu z navodili proizvajalca.

Pri napravah za vroče napitke je treba preskus opraviti v skladu z DIN 10531.¹

Analizne metode

Analizne metode, ki se uporabljajo za preskuse sproščanja iz materialov in izdelkov v stiku z živili, morajo ustrezati določilom v Prilogi III (Opredelitev analitskih metod) Uredbe (ES) št. 882/2004. Laboratoriji, ki izvajajo analize, morajo uporabljati metode za določanje kovin in drugih elementov, ki so validirane v skladu s smernicami in merili, posebej določenimi v Mreži laboratorijev EURL-NRL FCM (EUR 24105, 2009).

Kot primer, v informacijo, je v prilogi I tega tehničnega dokumenta opisan analizni postopek nacionalnega pristojnega organa za določitev aluminija.

Obseg

Metode za določanje kovin, ki se sproščajo iz materialov v stiku z živili, ki so izdelani iz kovin in zlitin v živila in simulante

¹ DIN 10531 (2011-06)

Food hygiene - Production and dispense of hot beverages from hot beverage appliances - Hygiene requirements, migration test.

Princip

Koncentracija kovin v živilih ali simulantih je določena z instrumentalno analizno metodo, ki izpolnjuje spodaj opisane izvedbene kriterije.

Homogenizacija in razklop vzorcev živil

Vzorci živil je treba homogenizirati in izvesti razklop z mineralno kislino z ustrežno metodo, pri čemer se je treba izogniti kakršnemu koli onesnaženju ali izgubi materiala.

Pri jemanju živil iz kovinskih izdelkov se je treba izogniti abraziji površin, ki se preskušajo.

Predpriprava preskusnih vzorcev materialov ali izdelkov

Glej pod "Predpriprava materialov in izdelkov".

Kakovost reagentov

Vsi reagenti in topila morajo biti analitske kakovosti, razen če ni drugače določeno.

Voda mora biti destilirana ali demineralizirana ali voda podobne kakovosti, kot na primer prečiščena voda Ph. Eur. 008.¹

Kakovost in priprava analiznega pribora

Posode, ki se uporabljajo pri preskušanju in posode za shranjevanje vzorcev/raztopin naj bodo, izdelane iz polietilena nizke gostote za enkratno uporabo ali iz kvarca. Sprejemljiv je tudi polietilen visoke gostote (HDPE), polipropilen (PP) pa je sprejemljiv, če je bil preverjen.

Kjer je potrebno je priporočljiva fluoroplastika, razen politetrafluoretilena (PTFE).

¹ Water, purified, monograph 0008. Ph. Eur. 8th Edition. Strasbourg, France: Council of Europe; 2013

OPOMBA: Prednostno se mora uporabljati kvarčna posoda . Če se uporabi steklene posode ni mogoče izogniti, jo je treba pred uporabo previdno očistiti

Vsa oprema, pribor, ki se uporablja za pripravo in izvedbo preskusov s potapljanjem, mora biti očiščena s kislino, v stiku z 10 % HNO_3 mora biti najmanj 24 ur , pred uporabo pa jo nato še skrbno speremo z ultračisto vodo, s čimer zmanjšamo tveganje za onesnaženja s kovinami.

Instrumenti

OPOMBA: Analizni instrumenti in oprema so opredeljeni samo, kadar je potrebno, sicer se lahko uporablja standardna laboratorijska oprema.

Uporabiti je treba ustrezne analizne metode z uporabo instrumentov, kot so:

- plamenski atomski absorpcijski spektrometer (FAAS),
- elektrotermični atomski absorpcijski spektrometer (atomizacija v električno greti grafitni kivet) (GF-AAS),
- elementni optični emisijski spektrometer z vzbujanjem v induktivno sklopljeni plazmi (ICP-AES, ICP-OES),
- elementni masni spektrometer z vzbujanjem v induktivno sklopljeni plazmi (ICP MS).

Lahko se uporabijo druge metode, kot je polarografija, posebne elektrode itd.

Slepi preskusi

Za določitev začetne koncentracije kovin v homogeniziranem/razklopljenem živilu ali simulantu mora biti narejen slepi preskus, preden ta pride v stik z materialom ali izdelkom, ki se preučuje. Slepi preskus je treba opraviti za vsako serijo preskusov.

Zahteve za izvedbo analiznega postopka

Za določanje kovin v živilih ali simulantih morajo laboratoriji uporabljati validirano analizno metodo, ki izpolnjuje spodaj navedene izvedbene karakteristike, kadar koli je to mogoče.

Meja zaznavnosti je opredeljena kot koncentracija elementa v slepem vzorcu, ki daje signal, enak trikratniku šuma ozadja instrumenta.

Meja določljivosti je opredeljena kot koncentracija elementa v živilu ali simulantu, ki daje signal, ki je enak šestkratniku šuma ozadja instrumenta.

Kolikor je to mogoče:

1. Meja zaznavnosti (LOD) < 1/10 SRL.
2. Meja določljivosti (LOD) < 1/5 SRL.
3. Izkoristek postopka od 80% do 120%.
4. Standardni odmik znotraj laboratorija (sWR) za ponovitve analiz referenčnega materiala ali materiala z dodatkom analita pri pogojih obnovljivosti ne sme presegati vrednosti, izračunane po Horwitzovi enačbi¹ (glej preglednico 3).

Preglednica 3: Predvidena vrednost za standardni odmik znotraj laboratorija (sWR), glede na koncentracijo – na osnovi Horwitzove enačbe

% analita	Delež analita	Enota	Predvidena RSD (%)
0,01	10 ⁻⁴	100 ppm	8,0
0,001	10 ⁻⁵	10 ppm	11,3
0,0001	10 ⁻⁶	1 ppm	16,0
0,00001	10 ⁻⁷	100 ppb	22,6

5. Specifičnost: rezultat čim bolj neodvisen od matriksa in spektralnih interferenc. Vpliv spektralnih interference se lahko izključi z merjenjem različnih spektralnih linij.

Upoštevati je treba *Smernice za izvedbene karakteristike in validacijo analiznih metod, uporabljenih pri kontroli materialov v stiku z živili**.

¹The Certainty of Uncertainty J. AOAC International, 86, 109 (2003).

²Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials EUR 24105 EN 109 (2edition 2009. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection.

Meritve in poročanje

Izvesti je treba tri neodvisne meritve, rezultate je treba korigirati za izkoristek in jih navesti v mg/kg. Povprečno koncentracijo kovine v živilu ali simulantu je treba navesti skupaj z analizno metodo in s kakršno koli negotovostjo meritve.

Če so izdelki sestavljeni iz ločenih delov (vključno z njihovimi dodatki) in je razmerje med površino ali količino živila v stiku za posamezne dele znano, ni pa znano za sestavljen izdelek, je treba izračunati skupno maso vsakega sproščenega elementa za vse dele v stiku z živilom pri končni uporabi izdelka.

Ta skupna masa sproščenih elementov se pretvori v mg/kg ob upoštevanju največje količine živil, ki pridejo v stik s posameznimi deli izdelka.

Kadar količina živila ni znana, se ustrezno uporablja referenčna masa za posamezne dele.

Za izdelke s kapaciteto več kot 10 kg živila, je treba upoštevati dejansko razmerje med površino in maso.

Primeri: *mesoreznica / rezalnik za meso / aparat za kavo*



Izračun specifičnega sproščanja (SR)

SR je rezultat povprečja večih ponovitev (najmanj treh).

Če se SR meri v mg/kg:

$$SR \text{ [mg Me/kg]} = c_1 \text{ Me [mg Me/kg]} - c_0 \text{ Me [mg Me/kg]}$$

kjer je SR [mg Me/kg] koncentracija elementa, ki je sproščen iz kovine ali zlitine v živilo/simulant;

C_1 Me [mg Me/kg] koncentracija elementa v živilu/simulantu po stiku s kovino/zlitino in

C_0 Me [mg Me/kg] koncentracija elementa v živilu/simulantu pred stikom s kovino/zlitino.

SR < SRL = skladen

SR > SRL = neskladen

Ob upoštevanju merilne negotovosti rezultatov je neskladnost mogoče ugotoviti na podlagi standardnega odmika, tj. na spodnjem nivoju negotovosti za C_1 Me [Me mg/kg] in na zgornjem nivoju negotovosti za C_0 Me [Me mg/kg]

Primer: ob 20% merilni negotovosti :

C_0 Me: $2 \pm 0,4$ mg/kg → zgornji nivo : 2,4 mg/kg

C_1 Me: $8 \pm 1,6$ mg/kg → spodni nivo : 6,4 mg/kg

$$SR \text{ [mg Me/kg]} = C_1 \text{ Me [Me mg / kg]} - C_0 \text{ Me [Me mg/kg]}$$

$$SR = 6,4 - 2,4 = 4 \text{ mg/kg}$$

Izračun SR za izdelke, kot so opredeljeni v prilogi II

Rezultati so izraženi v mg/kg v skladu z naslednjim postopkom:

¹²Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials EUR 24105 EN 109 (2edition 2009. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection

1. Dimenzije izdelka se izmerijo z uporabo merilnega instrumenta (npr. Vernierjevega kljunastega merila).
2. Največja dolžina, širina in višina (X, Y in Z) se zabeležijo kot ena od naslednjih šestih fiksnih vrednosti: 5, 10, 15, 20, 25 in 30 cm (največja vrednost, ki je lahko pripisana, je 30 cm).

Izmerjena vrednost v cm	Pripisana vrednost
< 5 cm	5 cm
5 cm < X, Y ali Z < 10 cm	10 cm
10 cm < X, Y ali Z < 15 cm	15 cm
15 cm < X, Y ali Z < 20 cm	20 cm
20 cm < X, Y ali Z < 25 cm	25 cm
X, Y ali Z > 25 cm	30 cm

3. Ovojni volumen se izračuna kot $X \times Y \times Z$.
4. Referenčna masa (RW) se določi glede na ovojni volumen (V) z uporabo formule:
referenčna masa (kg) = ovojni volumen (cm^3)/1000.
5. SR dobimo tako, da maso elementa, ki ga sprosti izdelek (M), delimo z določeno referenčno maso (RW).
 - a) $M = C \times V$
V = volumen simulanta uporabljenega pri preskušanju
C = koncentracija elementa, ki se določi v simulantu
 - b) $SR = M / RW$
M = masa elementa, ki ga sprosti izdelek
RW = referenčna masa

Če se SR meri v mg/dm^2 (SRs):¹

$$SR [\text{mg Me}/\text{kg}] = SRs [\text{mg Me}/\text{dm}^2] \times 6 = (c_1 \text{ Me} [\text{mg Me}/\text{dm}^2] - c_0 \text{ Me} [\text{mg Me}/\text{dm}^2]) \times 6$$

SRs: specifično sproščanje, izraženo v mg/dm^2

¹ Uporablja se izdelke, opisane v poglavju "Materiali in izdelki za končno uporabo, ki jih ni mogoče napolniti, kot na primer podloge za peko, folije "

Priloga I (informativna): Eksperimentalni protokol nacionalnega pristojnega organa za določanje aluminija v živilih ali simulantih za živila

Kazalo

- 1 Namen in področje uporabe
- 2 Opredelitev pojmov in okrajšave
- 3 Princip metode
- 4 Varnost
- 5 Odvzem vzorcev
- 6 Sprejem, distribucija, shranjevanje in odstranitev vzorcev
- 7 Eksperimentalna metoda
 - 7.1 Potrošni material
 - 7.2 Laboratorijska oprema in naprave
 - 7.3 Okoljski pogoji
 - 7.4 Priprava raztopin
 - 7.5 Operativni postopek
 - 7.5.1 Priprava vzorcev

- 7.5.2 Operativni postopek
- 7.5.3 Kalibracija
- 7.5.4 Program meritev
- 7.6 Čiščenje in spiranje laboratorijskega pribora
- 8 Potrditev rezultatov
- 9 Izračuni
- 10 Validacija metode
- 11 Poročila o preskusih
- 12 Kontrola kakovosti
- 13 Standardi in reference

1 Namen in področje uporabe

Ta postopek opisuje analizo aluminija z elementnim optičnim emisijskim spektrometrom z vzbujanjem v induktivno sklopljeni plazmi (ICP-AES).

Namen analize je preveriti skladnost živil, kot so kislá živila ali sestavine, ki so bile skuhane v posodah iz aluminijaste folije. Iz teh posod se pogosto sprošča aluminij v živila.

2 Opredelitev pojmov in okrajšave

Posoda iz aluminijaste folije: poltrda aluminijasta embalaža za shranjevanje in kuhanje pripravljenih živil.

Sestavina: sestavina za kuhanje je snov, razen aditivov za živila, ki se uporablja pri proizvodnji ali pripravi živila in je prisotna v končnem izdelku (Codex alimentarius).

Kislo živilo: vsako živilo s kislim pH (< 4.5), kot je limonin sok ali paradižnikova mezga. Taka živila vsebujejo naravne kisline, kot so citronska, askorbinska ali očetna kislina.

SOP: Standardni operativni postopek

3 Princip metode

Vzorec živila stehtamo na analitski tehtnici in vstavimo v posodico za razklop. Nato izvedemo razklop z dušikovo kislino in segrevanjem, nastalo raztopino uparimo do določenega volumna in jo nato naprej obdelamo z vodikovim peroksidom. Raztopino razredčimo z Milli-Q vodo do izbranega volumna.

Raztopino nato analiziramo z uporabo ICP-AES.

Programska oprema instrumenta izračuna koncentracijo aluminija v vzorcu na podlagi (prej izdelane) kalibracijske krivulje.

4 Varnost

Pri pomivanju laboratorijske steklene posode z raztopinami, ki imajo pH < 3 , je treba nositi rokavice.

Pri jemanju vzorcev iz peči je treba nositi rokavice odporne proti vročini.

Poleg razklopa vzorca, ki ga je treba izvajati v digestoriju z aktiviranim vlekrom, morajo biti dobro ventilirani tudi prostori, da se prepreči vdihavanje hlapov dušikovih oksidov.

Med analizami se morajo izvajalci izogibati temu, da bi preveč časa preživel pri napravi zaradi vpliva hrupa.

5 Odvzem vzorcev

Vzorci se odvzamejo z lokalnega trga (velikega supermarketa).

6 Sprejem, distribucija, hranjenje in odstranitev vzorcev

- Pri sprejemu, distribuciji in registraciji vzorcev se upošteva SOP za ravnanje z vzorci
- Hranjenje vzorcev: pred analizo se vzorci hranijo v omari. Ker se vzorci pri analizi uničijo, jih po analizi ni mogoče hraniti. Zato v tem primeru načina shranjevanja ni treba omenjati v poročilu.

7 Eksperimentalna metoda

7.1 Potrošni material

- Milli-Q voda > 18 M Ω
- Dušikova kislina: 69–70 %, Baker instra-analysed, izdelek št. 9598-34 ali enaka kemikalija (za analizo elementov v sledih), shranjena mora biti v digestoriju.
- Vodikov peroksid min. 30 %, Baker instra-analysed, izdelek št. 9598- 34 ali enaka kemikalija (za analizo elementov v sledih).
- Standardne raztopine posameznih elementov: koncentracija aluminija 1 g/l, Perkin- Elmer ali C.P.A. (skupina ACS D) ali enaka raztopina, shranjujemo zaščiteno pred svetlobo in pri sobni temperaturi.
- Plin argon za analizo: 99,99 %, tekoči zrak, hranjen v rezervoarju zunaj stavbe.
- Detergent inčistilo: Rbs 35, Chemical Products R. Borghgraefs.a.

7.2 Laboratorijska oprema in naprave

- Analitska tehtnica: največja masa tehtanja 220 g z negotovostjo $\pm 0,1$ mg.
- Merilne bučke: s prostornino od 50 ml do 10 l, steklene ali plastične.
- Pipete in mikropipete: z različno prostornino, od 20 μ l do 25 ml.
- Epruvete: za enkratno uporabo, 15- in 50 ml, ki se uporabijo za shranjevanje raztopin po preskusu sproščanja in za vzorčevalnik.
- 20-mililitrske PFA (perfluoroalkoksi) posodice - epruvete za razklop

- Peči: Binder, za razklop s segrevanjem
- Optični emisijski spektrometer z vzbujanjem v induktivno sklopljeni plazmi ICP-AES.

7.3 Okoljski pogoji

Vstopni zrak v prostore z opremo se filtrira in se stalno obnavlja, da prostori z opremo ostanejo čisti.

Predpražniki za preprečevanje vnosa prahu so nameščeni na vstopu v prostore, da se omeji vnos kakršnega koli prahu vanje.

OPOMBA: Za vzdrževanje zahtevanih pogojev je potrebno zagotoviti delovanje klimatskih naprav.

7.4 Priprava raztopin

- Vmesna raztopina: raztopina aluminija 100 mg/l, dobljena z desetkratno razredčitvijo osnovne raztopine 1 g/l. Razredčite z 2 % dušikovo kislino (V/V).
- Standardne raztopine: Standardne raztopine se dobijo z razredčenjem vmesne raztopine z 2 % HNO_3 (V/V). Vlijete 1 ml koncentrirane HNO_3 v 50 ml Falcon plastično posodico in potem pripravite standarde:

Za standard 100 $\mu\text{g/l}$: vlijete 50 μl vmesne raztopine aluminija (100 mg/l) v 50-mililitrsko merilno posodico in jo napolnite z milli-Q vodo do oznake.

Za standard 200 $\mu\text{g/l}$: vlijete 100 μl vmesne raztopine aluminija (100 mg/l) v 50-mililitrsko merilno posodico in jo napolnite z milli-Q vodo do oznake.

Za standard 300 $\mu\text{g/l}$: vlijete 150 μl vmesne raztopine aluminija (100 mg/l) v 50-mililitrsko merilno posodico in jo napolnite z milli-Q vodo do oznake.

Za standard 500 $\mu\text{g/l}$: vlijete 250 μl vmesne raztopine aluminija (100 mg/l) v 50 ml merilno posodico in jo napolnite z milli-Q vodo do oznake.

Te raztopine so stabilne v 2% dušikovi kislini nekaj tednov, vendar je priporočljivo, da se preverijo glede kakršne koli bistvene spremembe v kalibracijski krivulji, ki bi lahko pomenile onesnaženje ali kakšno drugo težavo.

Če do tega pride, je potrebno takoj, ko to ugotovimo, pripraviti nove raztopine.

7.5 Operativni postopek

7.5.1 Priprava vzorcev

- *Sproščanje med kuhanjem:*

Živilo odstranite iz embalaže, ki ne sme biti narejena iz aluminija. Premešajte ga z mešalnikom in homogenizirajte.

Po mešanju in homogeniziranju živila ter tik preden ga date v posodo iz aluminijaste folije, ki se preskuša, odtehtajte $0,5 \pm 0,1$ g živila (stehtano s tehtnico z natančnostjo $\pm 0,1$ mg) v posodico za razklop za določitev vsebnosti Al v živilu pred kuhanjem.

Homogenizirano živilo pecite v posodi iz aluminijaste folije v peči pri $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 minut. Po ohladitvi odzemite vzorec $0,5 \pm 0,1$ g živila (stehtano s tehtnico z natančnostjo $\pm 0,1$ mg) v posodico za razklop za določitev vsebnosti Al v živilu po pečenju.

Posodice za razklop so oštevilčene z uporabo številke sekcije za vsak vzorec.

- *Razklop*

Dodajte 3 ml Suprapur (69- do 70 %) dušikove kisline k prej stehtanemu vzorcu. Posodice za razklop zaprite, vendar ne tesno (da lahko hlapi izhajajo), in date v peč pri $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Razklop naj poteka, dokler volumen tekočine posodicah ne doseže nivoja okroglega dna.

Po razklopu izvedite končno oksidacijo z uporabo 3 ml vodikovega peroksida v vsaki posodici in segrevajte v peči pri $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, dokler se volumen na zmanjša na 1 ml.

- *Dopolnjevanje volumna in shranjevanje*

Raztopino, dobljeno po izparevanju, vlijte v 15 mililitrsko plastično (Falcon) epruveto in dopolnite do oznake z milli-Q vodo. Raztopina je tako pripravljena za analizo.

Vsi podatki o pripravi vzorca se vnesejo v Excelovo preglednico (preglednico tehtanja).

Ti podatki so: datum tehtanja, matriks, elementi, ki jih je treba določiti, volumni reagentov, uporabljenih za razklop, št. vzorca in št. epruvete.

Vzorci ali standardi so stabilni v dušikovi kislini in jih je mogoče shranjevati več mesecev.

7.5.2 Operativni postopek

- Vključite izvor plazme najmanj pol ure pred analizo.
- Vsak mesec preverite nastavitev valovne dolžine (ali preverite če je v izvoru sprememba).
- Preverite cevi peristaltične črpalke.
- Vsak mesec očistite vzorčevalnik z 2 % raztopino dušikove kisline (V/V).
- Če so v raztopinah vidne oborine ali suspendirane snovi, jih pred analizo na instrumentu filtrirajte.

7.5.3 Kalibracija

Naprava se kalibrira v naslednjih pogojih:

- Moč generatorja: 1500 W
- Pogled : aksialni
- Hitrost injeciranja: 2,0 ml/min.
- Hitrost pretoka argona: plazma = 15 l/min.; dodatni = 0,2 l/min.; razprševanje = 0,5 l/min.
- Razpršilnik: GemCone ali meinhard
- Čas odčitavanja: 5 do 10 sekund in zamik odčitavanja najmanj 45 sekund
- 3 preskusi (ponovitve) na vzorec.

Naprava se kalibrira z uporabo slepega kalibracijskega vzorca, ki je podoben topilu, ki se uporablja za dopolnjevanje raztopin standardov (2 % dušikova kislina (V/V)) in 5 standardov.

Intenziteta se določi s površino pika (vrha), enačba kalibracijske krivulje pa je izračunana z linearno regresijo z izračunanim presečiščem z Y osjo.

7.5.4 Program meritev

- Analiza slepega vzorca za kalibracijo(2 % dušikova kislina (V/V)).
- Analiza standarda Al 50 µg/l
- Analiza standarda 100 µg/l
- Analiza standarda 200 µg/l
- Analiza standarda 300 µg/l
- Analiza standarda 500 µg/l

Potrditev rezultatov kalibracije: intenziteta slepega kalibracijskega vzorca, vrednost naklona in vrednost R^2 . Če so vrednosti ustrezne, nadaljujte analizo:

- Analiza slepega vzorca (ki je bil uporabljen za kalibracijo)
- Analiza standarda: 50 µg/l
- Analiza slepega vzorca
- Analiza vzorcev (največ 10, vključno z 2 slepima vzorcema postopka)
- Analiza slepega vzorca
- Analiza standarda: 50 µg/l
- Analiza slepega vzorca
- Analiza vzorcev (največ 10)
- Analiza slepega vzorca
- Analiza standarda: 50 µg/l
- Analiza slepega vzorca

Ponovite cikle: analiza slepega vzorca, analiza standarda 50 µg/l, analiza slepega vzorca med vsako serijo 10 vzorcev.

Opomba: po analizi so neobdelani podatki razvrščeni v mapo, ki je dodana datoteki.

7.6 Čiščenje in spiranje laboratorijskega pribora

Raztopine lahko pripravimo ali v steklenih ali plastičnih posodah.

Pred kakršno koli pripravo (standardov, vzorcev), je treba stekleno posodo očistiti z 10 % dušikovo kislino (V/V), v stiku s kislino mora biti najmanj 12 ur, nato jo še trikrat sprati z milli-Q vodo.

Če je mogoče, za spiranje uporabite raztopino vzorca/standardov.

Plastične Falcon epruvete za enkratno uporabo, ki se uporabljajo za shranjevanje, se odvijajo iz embalaže in/ali odprejo takrat, ko jih potrebujemo.

Očistite PFA-posodice (epruvete) za razklop z 10-% dušikovo kislino (V/V) in segrevanjem. S kislino naj ostanejo napolnjene, dokler jih ne uporabite.

Če so v raztopini vzorca, ki ga analizirate, suspendirane snovi ali je usedlina, za filtriranje ne uporabljajte filtrov z (injekcijsko) brizgalko, ker vsebujejo precejšnjo količino aluminija, ki bo onesnažil raztopino.

Priporočljivo je raztopino centrifugirati ali uporabiti filter papir, ki je bil predhodno preverjen, da je brez aluminija.

Ker instrument po vsaki analizi izvede cikel spiranja, zato da se prepreči kakršno koli onesnaženje, ne pozabite napolniti rezervoarja za spiranje z 2% dušikovo kislino(V/V).

8 Potrditev rezultatov

Rezultati se dobijo z izračunom površin emisijskih vrhov pri valovni dolžini 396.153.927 za aluminij, po optimizaciji.

Pred analizo vzorcev in po kalibraciji instrumenta preverite merila sprejemljivosti kalibracijske krivulje:

Element	Naklon je večji od	R^2 je večji od
Al	100	0,995

Po izvedbi serij analiz 10 vzorcev, standard 50 µg/l ne sme presegati ± 10 % povprečne vrednosti.

Med analizo slepi vzorci ne smejo presegati: 5 µg/l.

Poročana LOQje: 200 µg/kg.

9 Izračuni

Rezultati dobljeni na instrumentu se smejo popraviti, če so bile pripravljene razredčitve ali če je slepi vzorec postopka vseboval znatne koncentracije v primerjavi z izmerjenimi koncentracijami vzorca Co.

$$C_e = (C_o - C_{BLpr}) \cdot FD$$

C_e: efektivna koncentracija (mg/l)

C_o: koncentracija, izmerjena na instrumentu (mg/l)

C_{BLpr}: koncentracija slepega vzorca postopka (mg/l)

FD: faktor redčenja

Vsebnost aluminija na kg izdelka (mg/kg) ali na liter vzorca (mg/l) se izračuna, kot sledi:

$$W = C_e \cdot V/m$$

C_e: efektivna (mg/l)

V: volumen raztopine pri razklopu (v ml)

m: masa vzorca (v g)

Količina aluminija, ki je bila sproščena iz posode iz aluminijaste folije med kuhanjem, se izračuna kot razlika med vsebnostjo Al v živilu po kuhanju in vsebnostjo Al v živilu pred kuhanjem.

10 Validacija metode

Interni postopek

11 Poročila o preskusih

Interni postopek

12 Kontrola kakovosti

Prvi način kontrole

Potem ko je bila naprava kalibrirana, preverite, ali so nakloni in korelacijski koeficienti znotraj območja sprejemljivosti.

Med analizo se prepričajte, da ni bilo odstopanj pri kalibraciji z analizo standarda 50 µg/l in slepega vzorca, uporabljenega za kalibracijo.

Za spremljanje teh parametrov tekom časa bo izdelana kontrolna karta.

Drugi način kontrole

Vzorec, ki je bil prej že analiziran, lahko ponovno analizirate kot neznani vzorec dvakrat na leto; mogoče je uporabiti tudi certificiran referenčni material (CRM), katerega vsebnost aluminija z določeno gotovostjo je znana.

Tretji način kontrole

Laboratorij sodeluje v medlaboratorijskih primerjavah, ki jih organizirajo ali CRL ali FAPAS ali druge uradne organizacije, če so take primerjave organizirane.

Uporabljajo se kontrolne karte (interni postopek).

13 Standardi in reference

- Priročniki: Perkin Elmer; Postavitev, vzdrževanje in opis sistema (Installation, maintenance and description of the system)
- Direktiva Sveta 96/23/ES, Odločba Komisije (2002/657/ES)
- Uredba Komisije (ES) št.: 333/2007, z dne 28. marca 2007
- Priprava analiznega postopka (interni postopek)

Priloga II Metode merjenja izdelkov, ki jih ni mogoče napolniti za določitev ovojnega volumna

Ta metoda je drugačna od empiričnih metod, ki se trenutno uporabljajo v Evropski uredbi (ES) št. 10/2011 o polimernih materialih, ker se zdi ustrežnejša za številne pripomočke, pri katerih površina ni v korelaciji z izpostavljenostjo uporabnika.

Meritev površine pripomočkov je zahtevna in ni objektivno povezana z izpostavljenostjo uporabnika. Naslednja metoda zagotavlja neposreden in enostaven izračun v mg/kg ter ga povezuje z izpostavljenostjo uporabnika. Za vsak tridimenzionalni objekt so z uporabo nekaj enostavnih dogovorov ocenjene tri dimenzije (X = globina, Y = širina, Z = višina). Tako dobimo paralelepiped (enostavno geometrijsko obliko), ki se uporablja kot referenca v metodi za izračun ustreznosti izdelka.

Meritve za izračun ovojnega volumna pripomočkov

Vrednosti, izbrane za to meritev, so 5, 10, 15, 20, 25 in 30 cm.

5 cm je najmanjša, 30 cm pa največja pripisana vrednost.

Izbira vrednosti X, Y, ali Z	
Izmerjena vrednost (cm)	Pripisana vrednost
< 5 cm	5 cm
5 cm < X, Y ali Z < 10 cm	10 cm
10 cm < X, Y ali Z < 15 cm	15 cm

Izmerjena vrednost (cm)	Pripisana vrednost
15 cm < X, Y ali Z < 20 cm	20 cm
20 cm < X, Y ali Z < 25 cm	25 cm
X, Y ali Z > 25 cm	30 cm

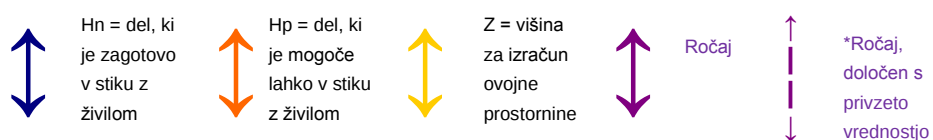
Meritev vzdolž osi X, Y in Z

Izmerite vrednosti X, Y in Z za kovinski del posode (razen ročaja*) z uporabo merilnega instrumenta (npr. Vernierjevega kljunastega merila).

Prvi pogoj: meritev Z

Pri izdelkih, katerih funkcionalni del (del, ki je zagotovo v stiku z žvilom) je nekoliko oddaljen od ročaja, se pripiše za celotno višino vrednost 2/3 višine, brez ročaja (npr. penovka, mečkalec za krompir).

Legenda za shemo, v kateri je prikazano določanje višine kuhinjskih pripomočkov na naslednjih straneh:



(1) Če je $H_p \leq 0,5 H_n \rightarrow Z = H_r$

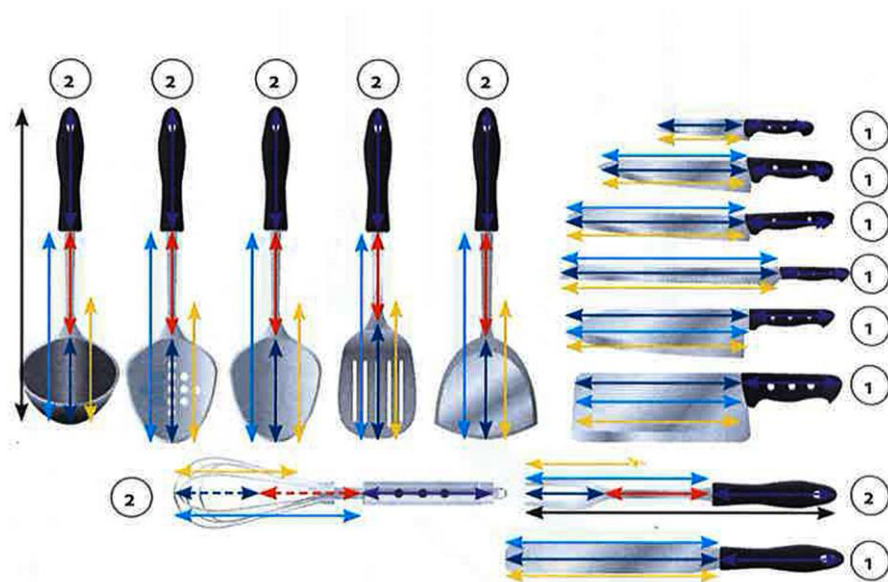
(2) Če je $H_p > 0,5 H_n \rightarrow Z = 2/3 H_r$



* Če je ročaj narejen iz kovine in ni jasno ločen od preostalega izdelka, se mu pripiše privzeta vrednost 1/3 celotne višine.

Shema za določitev višine pripomočkov



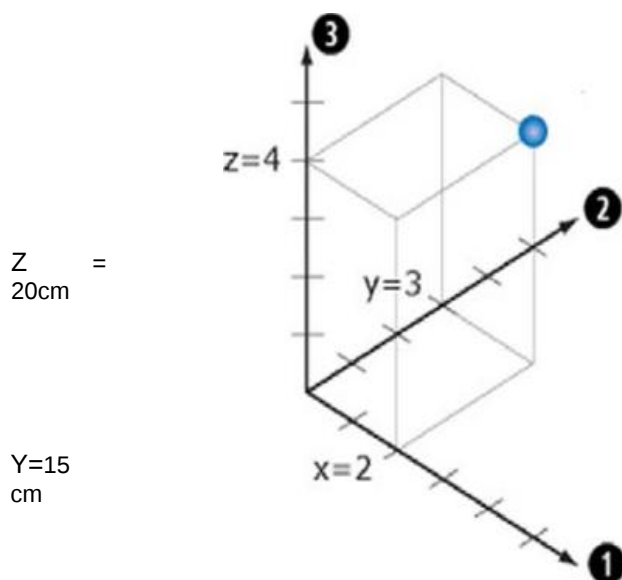


Postopek merjenja

Za izračun ovojnega volumna je uporabljen paralelepiped (geometrijska oblika) na podlagi 3 osi (X, Y in Z).

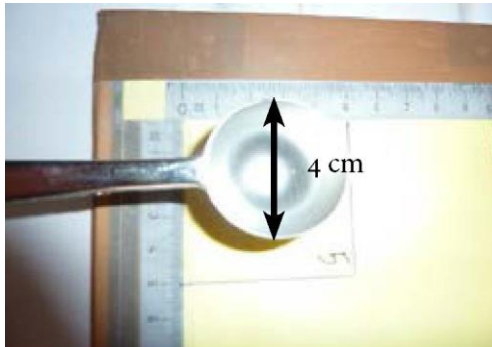
Diagram 3 prikazuje vrednosti X, Y in Z v tridimenzionalnem diagramu, ki določa ovojni volumen:

Diagram treh osi za določanje ovojnega volumna

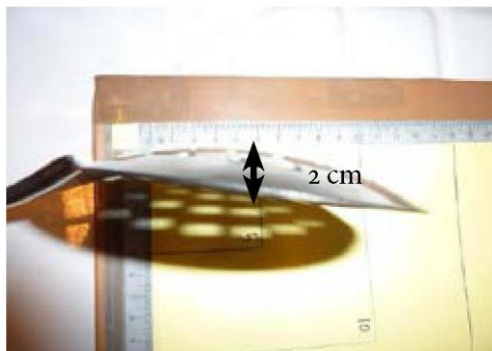


Praktični primeri meritev kuhinjskih pripomočkov

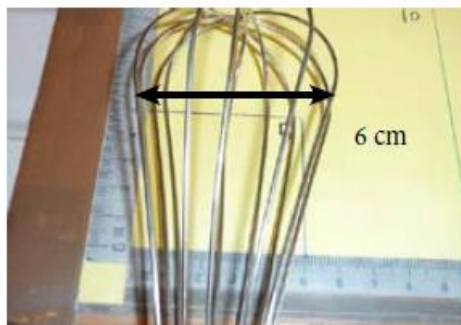
Meritev X:



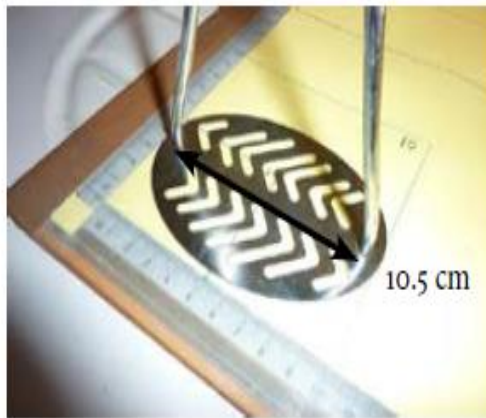
X = 4 cm: pripisano je
torej 5 cm



X = 2 cm: pripisano je
torej 5 cm



X = 6 cm: pripisano je torej
10 cm



X = 10.5 cm: pripisano
je torej 15 cm

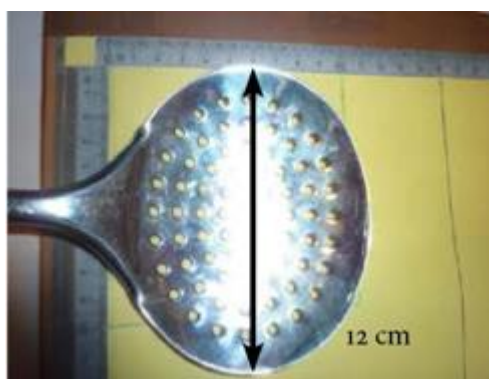
Meritev Y:



Y = 3.5 cm: pripisano je
torej 5 cm

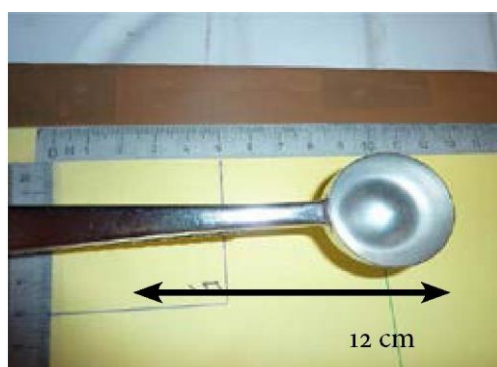


Y = 7 cm: pripisano je
torej 10 cm



$Y = 12 \text{ cm}$: pripisano je
torej 15 cm

Meritev Y:

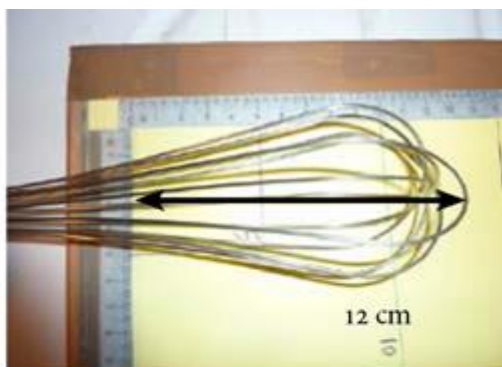


$Z = 12 \text{ cm}$: pripisano je torej
15 cm

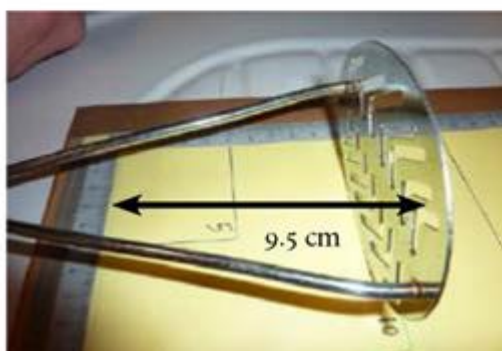


$Z = 16 \text{ cm}$: pripisano je torej
20 cm

Kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živili



Z = 12 cm: pripisano je torej
15 cm



Z = 9,5 cm: pripisano je torej
10 cm

Izračun ovojnega volumna

Potem ko so bile določene dimenzije paralelipeda, izračunajte ovojni volumen, kot sledi:

$$\text{Ovojni volumen} = X \times Y \times Z \text{ (v cm}^3\text{)}$$

Določitev referenčne mase (RW)

Določite referenčno maso (RW) glede na ovojni volumen (V) z uporabo formule:

$$\text{RW (kg)} = \text{ovojni volumen (cm}^3\text{)} / 1000$$

Primeri:

- mečkalec za krompir: $15 \times 10 \times 10 = 1500$ —► referenčna masa
= 1,5 kg
- penovka: $5 \times 15 \times 20 = 1500$ —► referenčna masa
= 1,5 kg
- mala zajemalka za sladoled: $5 \times 5 \times 15 = 375$ —► referenčna masa
= 0,375 kg

Določitev sproščene mase posameznega elementa

Izdelek potopite v določen volumen simulanta pri taki temperaturi in za toliko časa, kolikor je priporočeno v 3. poglavju.

Ta volumen ni nujno enak, kot je ovojni volumen. Lahko je večji (odvisno od razpoložljivih velikosti steklene posode v katerih izvajamo preskuse) ali manjši (da bi čim bolj povečali koncentracijo in torej zmanjšali mejo zaznavnosti pri vzorcu), zaradi praktičnih razlogov.

Potem ko je bil posamezni element sproščen in je bila njegova koncentracija v simulantu izmerjena, izračunajte sproščeno maso posameznega elementa:

$$\text{Sproščena masa (M)} = V \times C$$

V = volumen uporabljenega simulanta

C: koncentracija določenega elementa

Določitev specifičnega sproščanja

Kot splošno pravilo velja: $SR = M/RW$

4. poglavje – Izjava o skladnosti za kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živili

Splošne zahteve

Uredba (ES) št. 1935/2004 Evropskega parlamenta in Sveta z dne 27. oktobra 2004 o materialih in izdelkih, namenjenih za stik z živili, in o razveljavitvi direktiv 80/590/EGS in 89/109/EGS v 16. členu določa, da se materialom in izdelkom, namenjenim za stik z živili, če zanje veljajo posebni ukrepi, priloži pisna izjava, da so skladni s predpisi, ki se zanje uporabljajo.

Poleg tega navaja, da bo v dokazilo te skladnosti na voljo ustrezna dokumentacija. Ta dokumentacija bo dana na voljo pristojnim organom na zahtevo.

Uredba tudi določa, da lahko države članice za izjave o skladnosti ohranijo ali sprejmejo nacionalna določila.

Za uskladitev pristopa bi morale države članice Sveta Evrope na enak način pripraviti Izjave o skladnosti za kovine in zlitine, ki se uporabljajo v materialih in izdelkih v stiku z živili.

Za to izjavo o skladnosti velja, da:

- jo mora izdati proizvajalec ali uvoznik, s sedežem na ozemlju, držav članic Sveta Evrope;
- mora vsebovati spodaj določene podatke in

- mora biti na voljo na vseh stopnjah trženja, razen pri prodaji na drobno.

Izjava o skladnosti mora omogočati enostavno prepoznavanje kovin in zlitin, uporabljenih v materialih in izdelkih v stiku z živili, za katere je izdana. Treba jo je obnoviti, kadar se v sestavi ali proizvodnji pojavijo bistvene spremembe, ki bi lahko spremenile sproščanje kovinskih ionov iz materialov ali izdelkov, ali kadar so na voljo novi znanstveni podatki.

Ta izjava se ne nanaša na materiale ali izdelke v stiku z živili, za katere obstajajo posebne pravne zahteve za izjavo o skladnosti, npr. za keramične izdelke, polimerne materiale, reciklirane polimerne materiale, aktivne in inteligentne materiale in regenerirano celulozno folijo.

Ustrezno dokumentacijo v dokaz, da so kovine in zlitine, ki se uporabljajo v materialih in izdelkih v stiku z živili, skladne s 3. členom Uredbe (ES) 1935/2004 in zahtevami te resolucije, mora proizvajalec dati na voljo pristojnim nacionalnim organom na zahtevo.

Ta dokumentacija mora vsebovati pogoje in rezultate preskušanja, izračune ter druge analize in dokazila, povezana z varnostjo, ali z utemeljenim dokazovanjem skladnosti materialov ali izdelkov v stiku z živili. Navodila za eksperimentalno dokazovanje skladnosti so navedena v 3. poglavju.

Podatki, ki jih je treba predložiti v izjavi o skladnosti:

1. ime in naslov proizvajalca ali uvoznika materiala ali izdelka v stiku z živili, s sedežem na ozemlju, držav članic Sveta Evrope;
2. identiteto materiala/izdelka v stiku z živili;
3. datum izjave;
4. potrdilo, da material ali izdelek v stiku z živili ustreza zahtevam zakonodaje Evropske unije, resolucijam Sveta Evrope, in kadar je na voljo, nacionalni zakonodaji za določene pogoje uporabe, npr. »Podpisani (ki predstavlja podjetje) izjavljam, da material ali izdelek, namenjen za stik z živili, ustreza ...«;

5. če nacionalne ali evropske zakonodaje ni, kakršne koli ustrezne informacije (standardi, referenčne vrednosti, mednarodne omejitve) v zvezi z vsemi snovmi, za katere take specifikacije obstajajo;
6. navesti je treba enega ali več od naslednjih pogojev uporabe:
 - vrsto živila, s katerim naj bi material ali izdelek prišel v stik;
 - temperaturo shranjevanja in rok uporabe materiala/izdelka v stiku z živili;
 - kakršno koli potrebno ravnanje z materialom/izdelkom v stiku z živili;
 - razmerje med površino in volumenom, da se določi skladnost materiala ali izdelka.

Kovine in zlitine, uporabljene v materialih in izdelkih v stiku z živilo

Odbor strokovnjakov za embalažne materiale za živila in farmacevtske izdelke (Committee of Experts on Packaging Materials for Food and Pharmaceutical Products) (P-SC-EMB).

EDQM je direktorat Sveta Evrope, mednarodne organizacije, ustanovljene leta 1949, ki zajema skoraj celotno Evropo. Cilj Sveta Evrope je razvijati demokratična in pravna načela na temelju Evropske konvencije o človekovih pravicah in temeljnih svoboščinah ter drugih referenčnih besedil o zaščiti posameznikov.

www.edqm.eu

