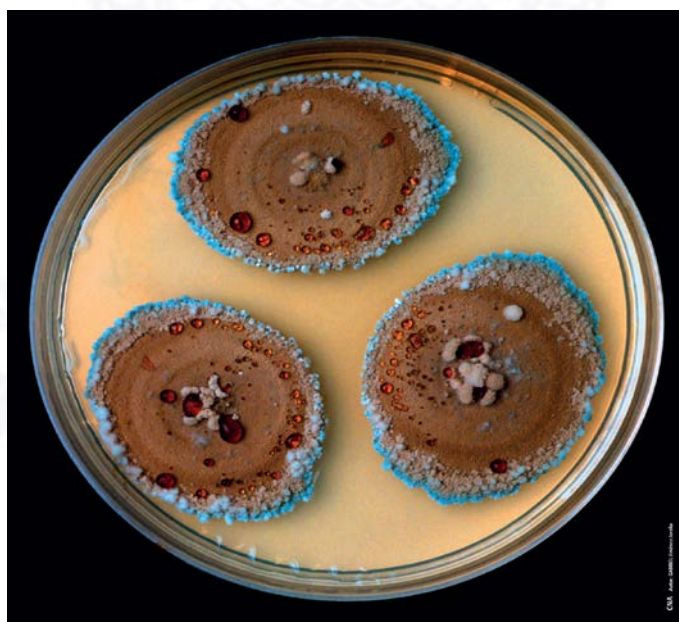


Estudio prospectivo: cesión de elementos de artículos esmaltados para contacto con los alimentos



Francisco Barahona. Servicio de Contaminantes, Centro Nacional Alimentación, AESAN. fbarahona@aesan.gob.es

Jornadas de Referencia CNA
14-15 de junio de 2022



CENTRO NACIONAL DE ALIMENTACIÓN



SERVICIO DE CONTAMINANTES

Sección de Metales Pesados y Elementos Tóxicos

- Dolores Sánchez Pozo
- Carmen Carreras Martínez
- Francisco Barahona Ruiz



CAPACIDADES ANALÍTICAS – CNA – SERVICIO DE CONTAMINANTES METALES PESADOS

ENSAYOS ACREDITADOS EN SIMULANTES

- Espectrometría de absorción atómica electrotérmica, ET-AAS
Pb, Cd
- Espectrometría de absorción atómica de llama, FAAS
Pb, Cd
- Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo, ICPMS
Li, Al, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Ba, Sb, Pb, As, Fe, Ni (LEBA)
Hg, Cr (ATP)

CAPACIDADES ANALÍTICAS – CNA – SERVICIO DE CONTAMINANTES METALES PESADOS

ENSAYOS ACREDITADOS EN SIMULANTES:2022

- Espectrometría de absorción atómica electrotérmica, ET-AAS
Pb, Cd
- Espectrometría de absorción atómica de llama, FAAS
Pb, Cd
- Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo, ICPMS
Li, Al, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Ba, Sb, Pb, As, Fe, Ni (LEBA)
Hg, Cr (ATP)



ARTÍCULOS ESMALTADOS

ESTUDIO PROSPECTIVO DE LA CESIÓN DE METALES DE ARTÍCULOS ESMALTADOS

ÍNDICE DE LA SESIÓN

- INTRODUCCIÓN
- METODOLOGÍA: INSTRUMENTAL Y MUESTREO
- RESULTADOS
- CONCLUSIONES



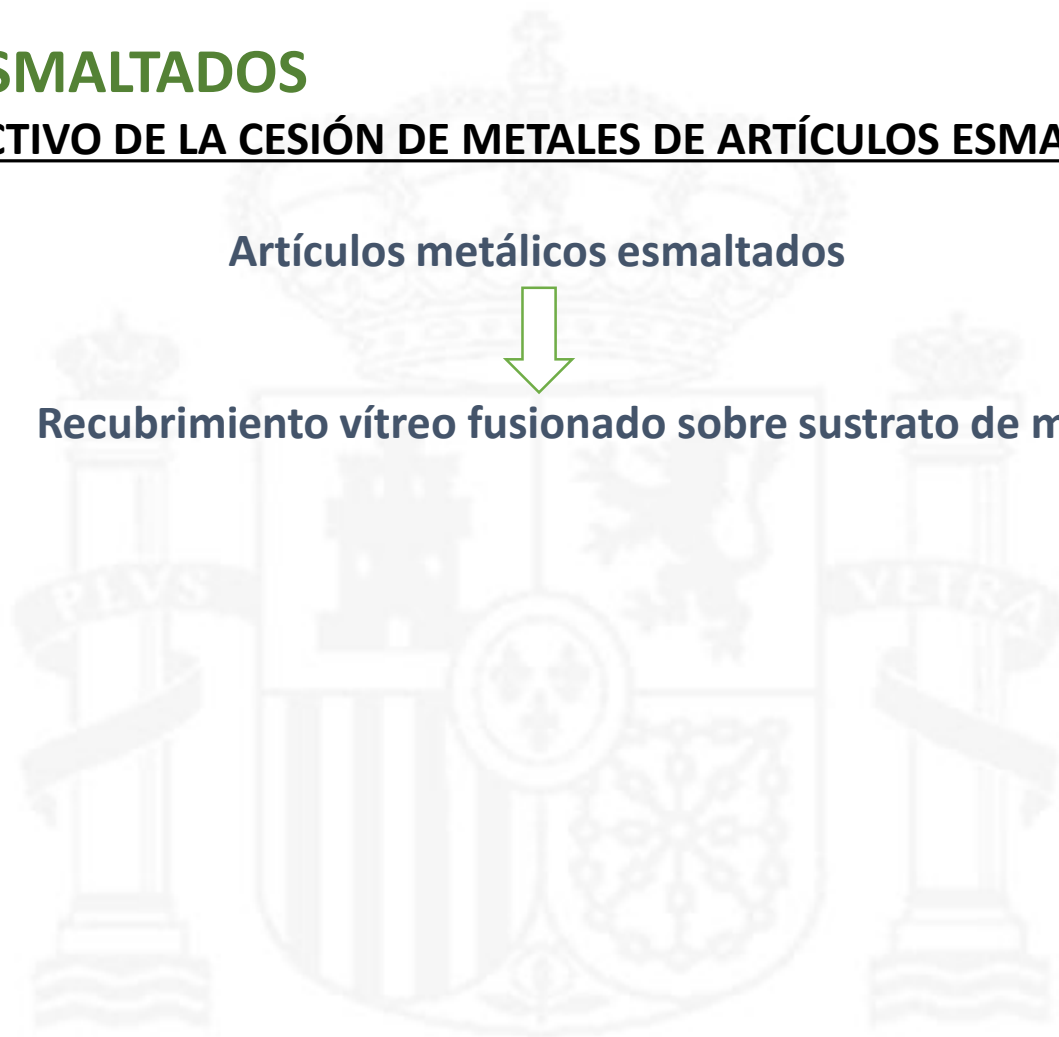
ARTÍCULOS ESMALTADOS

ESTUDIO PROSPECTIVO DE LA CESIÓN DE METALES DE ARTÍCULOS ESMALTADOS

Artículos metálicos esmaltados



Recubrimiento vítreo fusionado sobre sustrato de metal



ARTÍCULOS ESMALTADOS

ESTUDIO PROSPECTIVO DE LA CESIÓN DE METALES DE ARTÍCULOS ESMALTADOS

Artículos metálicos esmaltados



Recubrimiento vítreo fusionado sobre sustrato de metal



ARTÍCULOS ESMALTADOS

ESTUDIO PROSPECTIVO DE LA CESIÓN DE METALES DE ARTÍCULOS ESMALTADOS

Artículos metálicos esmaltados



Recubrimiento vítreo fusionado sobre sustrato de metal



ARTÍCULOS ESMALTADOS

ESTUDIO PROSPECTIVO DE LA CESIÓN DE METALES DE ARTÍCULOS ESMALTADOS

Artículos metálicos esmaltados



Recubrimiento vítreo fusionado sobre sustrato de metal

- No están regulados en la UE.
- En España hay límites de cesión para Cadmio y Plomo: regulación de cerámicos.
- No hay datos oficiales sobre la situación para este tipo de objetos en España.

ARTÍCULOS ESMALTADOS

ESTUDIO PROSPECTIVO DE LA CESIÓN DE METALES DE ARTÍCULOS ESMALTADOS

Artículos metálicos esmaltados



Recubrimiento vítreo fusionado sobre sustrato de metal

- No están regulados en la UE.
- En España hay límites de cesión para Cadmio y Plomo, regulación de cerámicos.
- No hay datos oficiales sobre la situación para este tipo de objetos en España.
- Han participado 7 CCAA (colección de muestras), CNA y LSP de Tarragona (Laboratorios).
- 8 analitos objetivo: Aluminio, Cobalto, Cromo, Litio, Manganeso, Níquel, Cadmio y Plomo (Al, Co, Cr, Li, Mn, Ni, Cd, Pb)



ARTÍCULOS ESMALTADOS

Real Decreto 891/2006, de 21 de julio, por el que se aprueban las normas técnico-sanitarias aplicables a los objetos de cerámica para uso alimentario. (B.O.E. 22.07.2006)

REGLAMENTO (CE) No 1935/2004 sobre los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos.

- Han de ser seguros para la salud humana
- No deben modificar la composición del alimento
- No deben alterar las propiedades organolépticas del alimento

REGLAMENTO (CE) No 2023/2006 sobre buenas prácticas de fabricación de materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos.

ARTÍCULOS ESMALTADOS

Real Decreto 891/2006, de 21 de julio, por el que se aprueban las normas técnico-sanitarias aplicables a los objetos de cerámica para uso alimentario. (B.O.E. 22.07.2006)



- Norma técnica
- **Directiva 84/500/CEE** del Consejo relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros sobre objetos de cerámica destinados a entrar en contacto con productos alimenticios.



ARTÍCULOS ESMALTADOS

Real Decreto 891/2006, de 21 de julio, por el que se aprueban las normas técnico-sanitarias aplicables a los objetos de cerámica para uso alimentario. (B.O.E. 22.07.2006)

Artículo 1. Objeto.

“... definir el método para la determinación de iones **plomo y/o cadmio** extraídos por el alimento simulado ... y establecer los límites de cesión máxima admisibles”

ARTÍCULOS ESMALTADOS

Real Decreto 891/2006, de 21 de julio, por el que se aprueban las normas técnico-sanitarias aplicables a los objetos de cerámica para uso alimentario. (B.O.E. 22.07.2006)

Artículo 1. Objeto.

“... definir el método para la determinación de iones **plomo y/o cadmio** extraídos por el alimento simulado ... y establecer los límites de cesión máxima admisibles”

Artículo 2. Ámbito de aplicación.

“...se aplica a los siguientes materiales cerámicos: Porcelanas, vitreos, lozas, azulejos y otros materiales cerámicos de construcción, gres y alfarería, recubiertos o no de esmaltes cerámicos ...

... y a los metales recubiertos de esmaltes cerámicos vitrificados.”

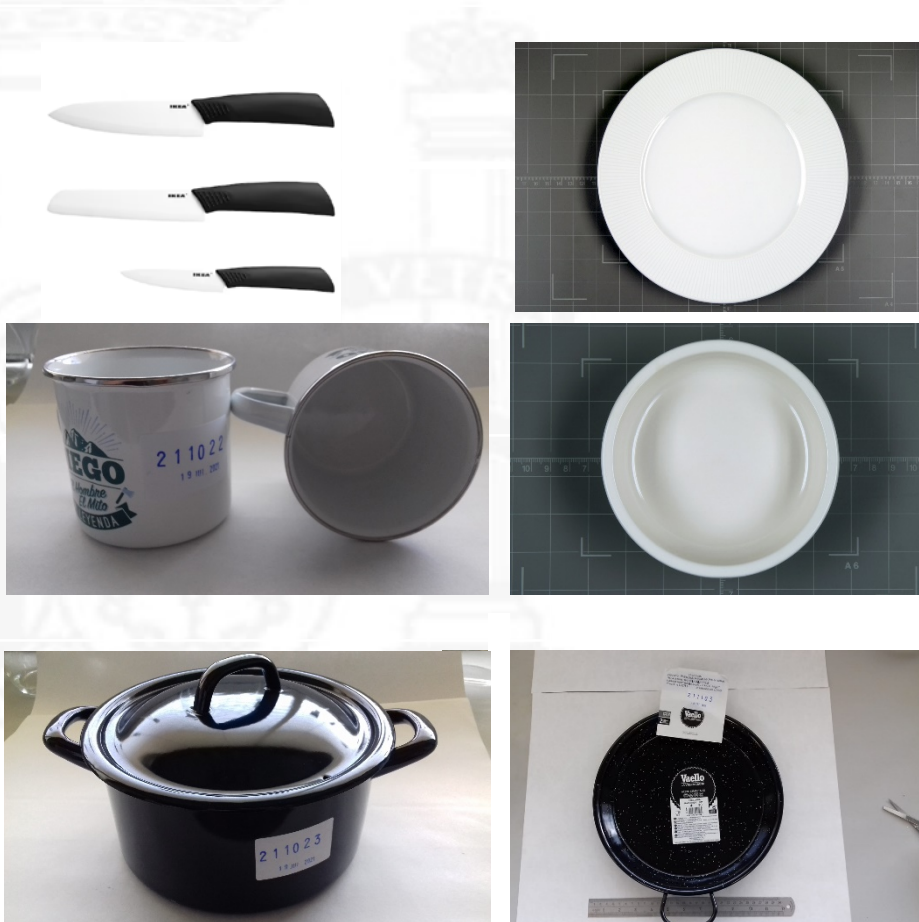
 **Directiva 84/500/CEE**

ARTÍCULOS ESMALTADOS

Real Decreto 891/2006, de 21 de julio, por el que se aprueban las normas técnico-sanitarias aplicables a los objetos de cerámica para uso alimentario. (B.O.E. 22.07.2006)

Artículo 3. Clasificación.

CATEGORIA	TIPO
I	NO LLENABLES PROFUNDIDAD < 25 mm
II	LLENABLES
III	COCCIÓN CAPACIDAD > 3L



ARTÍCULOS ESMALTADOS

Real Decreto 891/2006, de 21 de julio, por el que se aprueban las normas técnico-sanitarias aplicables a los objetos de cerámica para uso alimentario. (B.O.E. 22.07.2006)

Artículo 14. Cesiones máximas admisibles.

CATEGORIA	TIPO	PLOMO	CADMIO
I	NO LLENABLES PROFUNDIDAD < 25 mm	0,8 mg/dm ²	0,07 mg/dm ²
II	LLENABLES	4,0 mg/l	0,3 mg/l
III	COCCIÓN CAPACIDAD > 3L	1,5 mg/l	0,1 mg/l

ARTÍCULOS ESMALTADOS

Real Decreto 891/2006, de 21 de julio, por el que se aprueban las normas técnico-sanitarias aplicables a los objetos de cerámica para uso alimentario. (B.O.E. 22.07.2006)

Artículo 14. Cesiones máximas admisibles.

CATEGORIA	TIPO	PLOMO	CADMIO
I	NO LLENABLES PROFUNDIDAD < 25 mm	0,8 mg/dm ²	0,07 mg/dm ²
II	LLENABLES	4,0 mg/l	0,3 mg/l
III	COCCIÓN CAPACIDAD > 3L	1,5 mg/l	0,1 mg/l



ARTÍCULOS ESMALTADOS

Real Decreto 891/2006, de 21 de julio, por el que se aprueban las normas técnico-sanitarias aplicables a los objetos de cerámica para uso alimentario. (B.O.E. 22.07.2006)

Artículo 4. Declaración de conformidad

Artículo 5. Principio del método de análisis.

Artículo 6. Reactivos.

Artículo 7. Aparatos y material.

Artículo 8. Criterios de realización del método instrumental de análisis.

Artículo 9. Preparación de la muestra.

Artículo 10. Condiciones de ensayo.

Artículo 11. Métodos de ensayo.

Artículo 12. Cálculos.

Artículo 13. Expresión de resultados.

Artículo 15. Tolerancia de resultados.

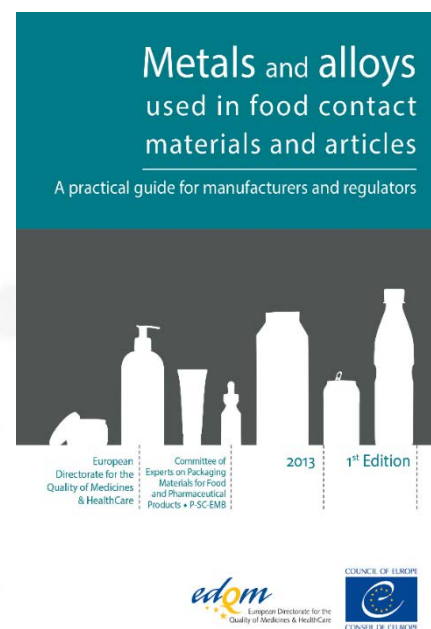
MÉTODO : MUESTREO, ENSAYO, CÁLCULOS, RESULTADOS

Documento GUÍA del Consejo de Europa sobre metales y aleaciones usados en materiales y artículos en contacto con alimentos de 2013(2) (GCEMA).

Metal	Límite específico de cesión (mg/Kg)
Aluminio	5
Cobalto	0,02
Cromo	0,250
Litio	0,048
Manganeso	1,8
Níquel	0,14

Límites Específicos de Cesión (SRLs)

Métodos de ensayo

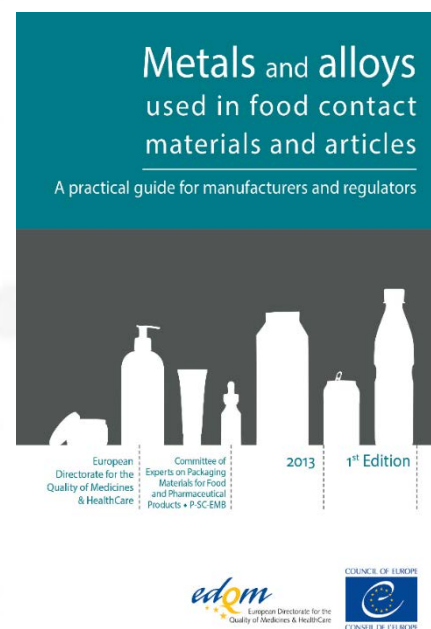


Documento GUÍA del Consejo de Europa sobre metales y aleaciones usados en materiales y artículos en contacto con alimentos de 2013(2) (GCEMA).

Metal	Límite específico de cesión (mg/Kg)
Aluminio	5
Cobalto	0,02
Cromo	0,250
Litio	0,048
Manganeso	1,8
Níquel	0,14
Cadmio	0,005
Plomo	0,01

Límites Específicos de Cesión (SRLs)

Métodos de ensayo





METODOLOGÍA ANALÍTICA

Validación



LEGISLACIÓN CONSOLIDADA

Real Decreto 891/2006, de 21 de julio, por el que se aprueban las normas técnico-sanitarias aplicables a los objetos de cerámica para uso alimentario.

Ministerio de la Presidencia
«BOE» núm. 174, de 22 de julio de 2006
Referencia: BOE-A-2006-13274

TEXTO CONSOLIDADO

Última modificación: 25 de noviembre de 2011

El Real Decreto 1043/1990, de 27 de julio, por el que se aprobó la Instrucción técnico-sanitaria sobre objetos de cerámica para uso alimentario, incorporó a nuestro ordenamiento jurídico la Directiva 84/500/CEE del Consejo, de 15 de octubre de 1984, relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros sobre objetos de cerámica destinados a estar en contacto con productos alimenticios.



Metals and alloys used in food contact materials and articles
A practical guide for manufacturers and regulators

2013 1st Edition

European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare
Committee of Experts on Packaging Materials for Food and Pharmaceutical Products • P-SC-EMB

edqm European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare
COUNCIL OF EUROPE
EUROPEAN COMMISSION

JRC Scientific and Technical Reports



Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials

Stefanka Bratinova, Barbara Raffael, Catherine Simoneau



EUR 24105 EN - 1st edition 2009

METODOLOGÍA ANALÍTICA

Muestra

- Objeto completo ya transformado. En los objetos con tapa cerámica también se ensayará ésta. La suma de las dos tasas de extracción, cuerpo y tapa, se llevará a la superficie o volumen del cuerpo.

$$C_o = \frac{n_c + n_T}{V_c}$$



METODOLOGÍA ANALÍTICA

Condiciones de ensayo.

Tiempo $24 \pm 0,5$ h

Temperatura 22 ± 2 °C

Simulante **Ácido acético 4%**



CAPACIDADES ANALÍTICAS – CNA – SERVICIO DE CONTAMINANTES METALES PESADOS

ENSAYOS ACREDITADOS EN SIMULANTES

- Espectrometría de absorción atómica electrotérmica, ET-AAS
Pb, Cd
- Espectrometría de absorción atómica de llama, FAAS
Pb, Cd
- Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo, ICPMS
Li, Al, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Ba, Sb, Pb, As, Fe, Ni (LEBA)
Hg, Cr (ATP)



CAPACIDADES ANALÍTICAS – CNA – SERVICIO DE CONTAMINANTES METALES PESADOS

ENSAYOS ACREDITADOS EN SIMULANTES

- Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo, ICPMS
Li, Al, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Ba, Sb, Pb, As, Fe, Ni (LEBA)
Hg, Cr (ATP)

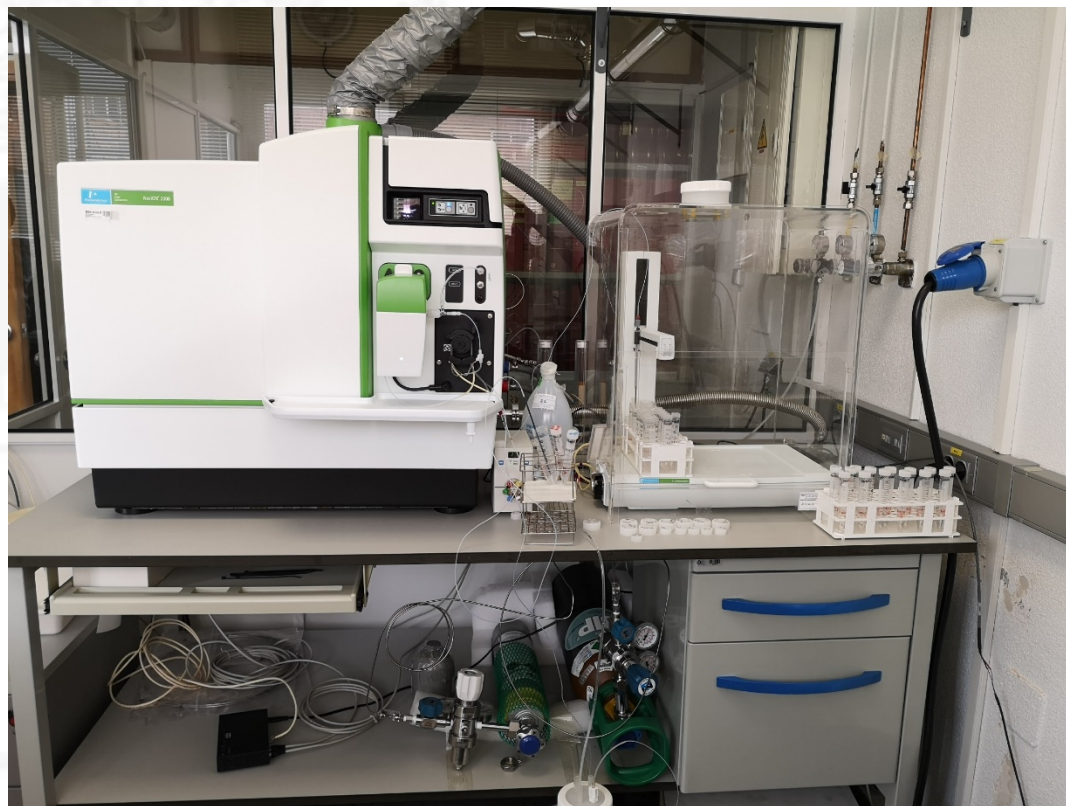


CAPACIDADES ANALÍTICAS – CNA – SERVICIO DE CONTAMINANTES METALES PESADOS

ICPMS

MODELO
PerkinElmer NEXION 2000C

Syngistix V.2.4





ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS

MÉTODO ICPMS

Celda de colisión

Scan	Analyte	Mass (amu)	Scan Mode (*)	MCA Channels	Dwell Time per AMU (ms)	Integration Time (ms)	Corrections	Probe (*)	Ammonia Flow	Helium Flow	Argon Flow	RP a	RP q
1	Y	88.9054	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
2	Sc	44.9559	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
3	Li	7.016	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
4	Al	26.9815	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
5	Mn	54.9381	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
6	Co	58.9332	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
7	Cu	62.9298	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
8	Zn	65.926	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
9	Zn	67.9249	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
10	Rh	102.905	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
11	Cd	110.904	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
12	Ld	113.904	Peak Hopping	1	50	1000	Sn	Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
13	Ba	136.905	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
14	Ba	137.905	Peak Hopping	1	50	1000	Ce, La	Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
15	Sb	120.904	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
16	Sb	122.904	Peak Hopping	1	50	1000	Te	Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
17	Ho	164.93	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
18	Re	186.956	Peak Hopping	1	50	1000	Os	Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
19	Bi	208.98	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
20	Pb	207.977	Peak Hopping	1	50	1000	Pb, Pb	Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
21	Pb	208.98	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	0.5	0	0	0.25
22	Mn-1	54.9381	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	3.5	0	0	0.25
23	Cu-1	62.9298	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	3.5	0	0	0.25
24	Co-1	58.9332	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	3.5	0	0	0.25
25	Zn-1	65.926	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	3.5	0	0	0.25
26	Zn-1	67.9249	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	3.5	0	0	0.25
27	As	74.9216	Peak Hopping	1	100	2000		Helium KED	0	3.5	0	0	0.25
28	Te	129.907	Peak Hopping	1	50	1000	Ba, Xe	Helium KED	0	3.5	0	0	0.25
29	Sc-1	44.9559	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	3.5	0	0	0.25
30	Y-1	88.9054	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	3.5	0	0	0.25
31	Rh-1	102.905	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	3.5	0	0	0.25
32	Sb-1	120.904	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	3.5	0	0	0.25
33	Sb-1	122.904	Peak Hopping	1	50	1000	Te	Helium KED	0	3.5	0	0	0.25
34	Rh-2	102.905	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	4.5	0	0	0.25
35	Fe	55.9349	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	4.5	0	0	0.25
36	Fe	56.9354	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	4.5	0	0	0.25
37	Fe	56.9354	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	4.5	0	0	0.25
38	Cr	51.9405	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	4.5	0	0	0.25
39	Cr	52.9407	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	4.5	0	0	0.25
40	Ni	59.9332	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	4.5	0	0	0.25
41	Ni	61.9283	Peak Hopping	1	50	1000		Helium KED	0	4.5	0	0	0.25

Helio 0,5

Helio 3,5

Helio 4,5

Li, Al, Mn, Co, Cd, Pb

PI: Y (Sc)

Rh Ho

Cr, Ni

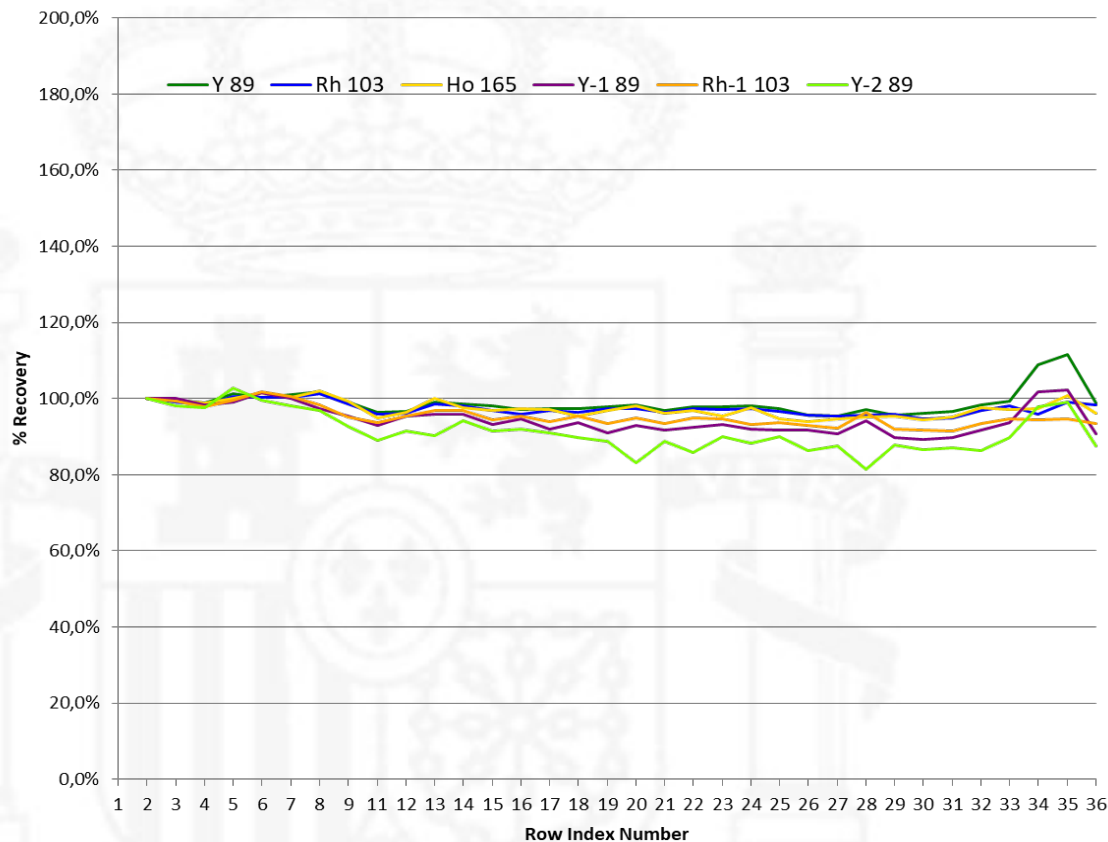
Y (Rh)



MÉTODO ICPMS

Patrón Interno

Internal Standards



Señal PI \pm 30%

Comprobar la deriva
Comprobar recuperación

METODOLOGÍA ANALÍTICA: RECTA DE CALIBRADO

Validación

Elemento	CoE SRL (mg/kg)	Validación CNA		RD 891/2006		
		LC (mg/L)	RANGO (mg/L)	Cat I (mg/dm ²)	Cat II (mg/L)	Cat III (mg/L)
Al	5	0,010	0,010-0,1			
Cd	0,005	0,00005	0,00005-0,1	0,07	0,3	0,1
Co	0,02	0,001	0,001-0,1			
Cr	0,25	0,001	0,001-0,1			
Mn	1,8	0,0005	0,0005-0,1			
Li	0,048	0,0001	0,0001-0,1			
Ni	0,14	0,0005	0,0005-0,1			
Pb	0,01	0,001	0,001-0,1	0,8	4	1,5
As	0,002	0,0001	0,0001-0,1			
Ba	1,2	0,002	0,002-0,1			
Cu	4	0,0005	0,0005-0,1			
Fe	40	0,050	0,050-1,1			
Sb	0,04	0,0005	0,0005-0,1			
Zn	5	0,050	0,050-1,1			



European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare
Committee of Experts on Packaging Materials for Food and Pharmaceutical Products - ESC 018
2013
1st Edition



JRC Scientific and Technical Reports



Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials

Stefanka Bratinova, Barbara Raffael, Catherine Simoneau



EUR 24105 EN - 1st edition 2009

METODOLOGÍA ANALÍTICA: RECTA DE CALIBRADO

Calibrado

Mínimo cuatro puntos además del cero de calibración (5 puntos).

Blanco de calibración será el diluyente utilizado en la preparación de los patrones (AA4%)

Patrón de verificación de la recta de calibrado

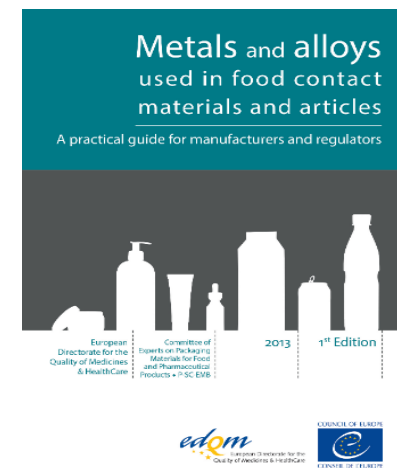
Rango dinámico de trabajo → límite superior abierto

Dilución de las muestras si es necesario (AA4%)




Evaluación de la R (%) en muestra adicionada al nivel encontrado

R (%) entre el 80 y el 120 %

Validación



METODOLOGÍA ANALÍTICA: MUESTREO

ESTUDIO  **análisis duplicado**
1 artículo ensayado  **Directiva 84/500/CEE**
Real Decreto 891/2006  **4 artículos**
ensayados

CC.AA.	Cacerolas	Paelleras	Tazas	Total muestras / CC.AA.	Laboratorios que realizan el análisis
Castilla-La Mancha	2	2	4	8	CNA
Extremadura	2	2	3	7	
Madrid	4	0	5	9	
Pais Vasco	2	3	1	6	
Andalucía	3	3	4	10	LASPT
La Rioja	0	2	3	5	
Murcia	1	3	1	5	
Total	14	15	21	50	

METODOLOGÍA ANALÍTICA: MUESTREO

ESTUDIO \Rightarrow análisis duplicado
1 artículo ensayado \neq Directiva 84/500/CEE
Real Decreto 891/2006 \Rightarrow 4 artículos
ensayados

CC.AA.	Cacerolas	Paelleras	Tazas	Total muestras / CC.AA.	Laboratorios que realizan el análisis
Castilla-La Mancha	2	2	4	8	CNA
Extremadura	2	2	3	7	
Madrid	4	0	5	9	
Pais Vasco	2	3	1	6	
Andalucía	3	3	4	10	LASPT
La Rioja	0	2	3	5	
Murcia	1	3	1	5	
Total	14	15	21	50	




Exterior esmaltado. Interior con **recubrimiento antiadherente** (posiblemente orgánico)



Taza metálica. El aspecto sugiere que está recubierta con **barniz/pintura** de color x 2 (verde y beige)



METODOLOGÍA ANALÍTICA: MUESTREO

ESTUDIO  **análisis duplicado**
1 artículo ensayado  **Directiva 84/500/CEE**
Real Decreto 891/2006  **4 artículos**
ensayados

CC.AA.	Cacerolas	Paelleras	Tazas	Total muestras / CC.AA.	Laboratorios que realizan el análisis
Castilla-La Mancha	2	2	4	8	CNA
Extremadura	2	2	3	7	
Madrid	4	0	3	9	
Pais Vasco	2	2	1	6	
Andalucía	3	3	4	10	LASPT
La Rioja	0	2	3	5	
Murcia	1	3	1	5	
Total	14	14	19	47	

METODOLOGÍA ANALÍTICA: MUESTREO

Real Decreto 891/2006
Directiva 84/500/CEE



**CUERPO
+ TAPA**

47 muestras



56 objetos ensayados

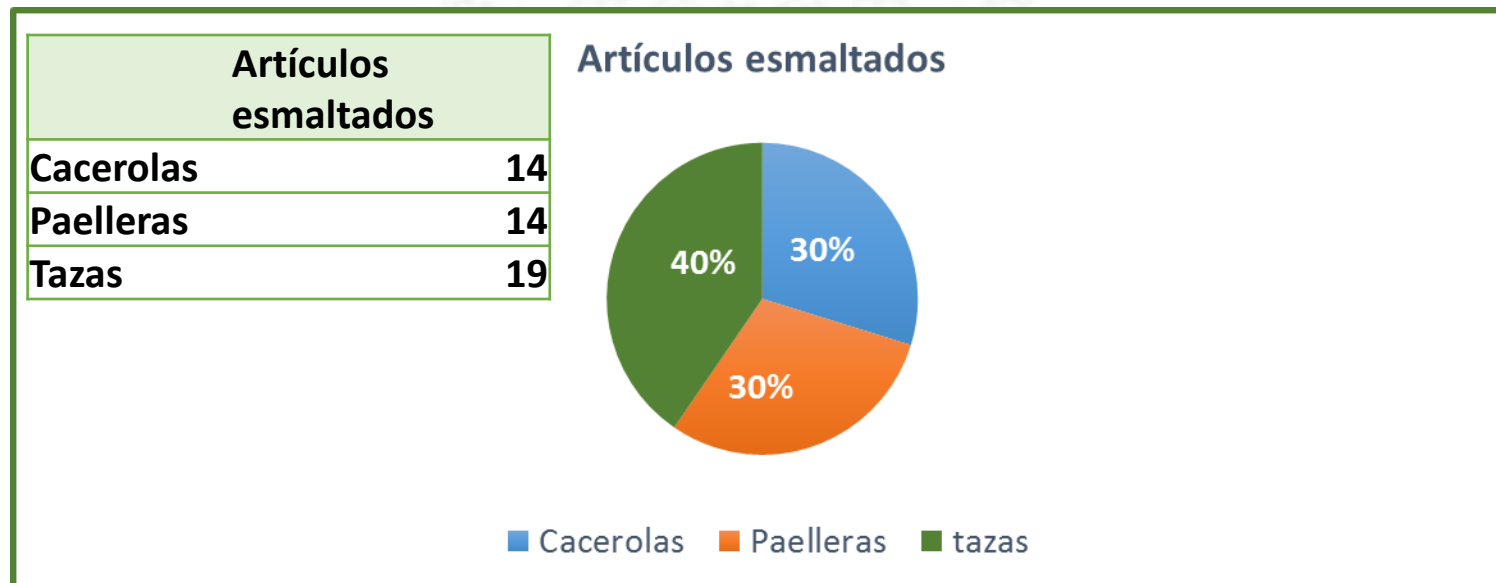
CC.AA.	Cacerolas	TAPAS	Paelleras	Tazas	Total artículos / CC.AA.	Laboratorios que realizan el análisis
Castilla-La Mancha	2		2	4	8	CNA
Extremadura	2		2	3	7	
Madrid	4		0	3	9	
Pais Vasco	2		2	1	6	
Andalucía	3		3	4	10	LASPT
La Rioja	0		2	3	5	
Murcia	1		3	1	5	
Total	14	9	14	19	56	



$$C_o = \frac{n_c + n_T}{V_c}$$

C_o , cesión del objeto
 n_c , tasa (absoluta) cuerpo
 n_T , tasa (absoluta) tapa
 V_c , volumen (capacidad) cuerpo

RESULTADOS ESTUDIO PROSPECTIVO

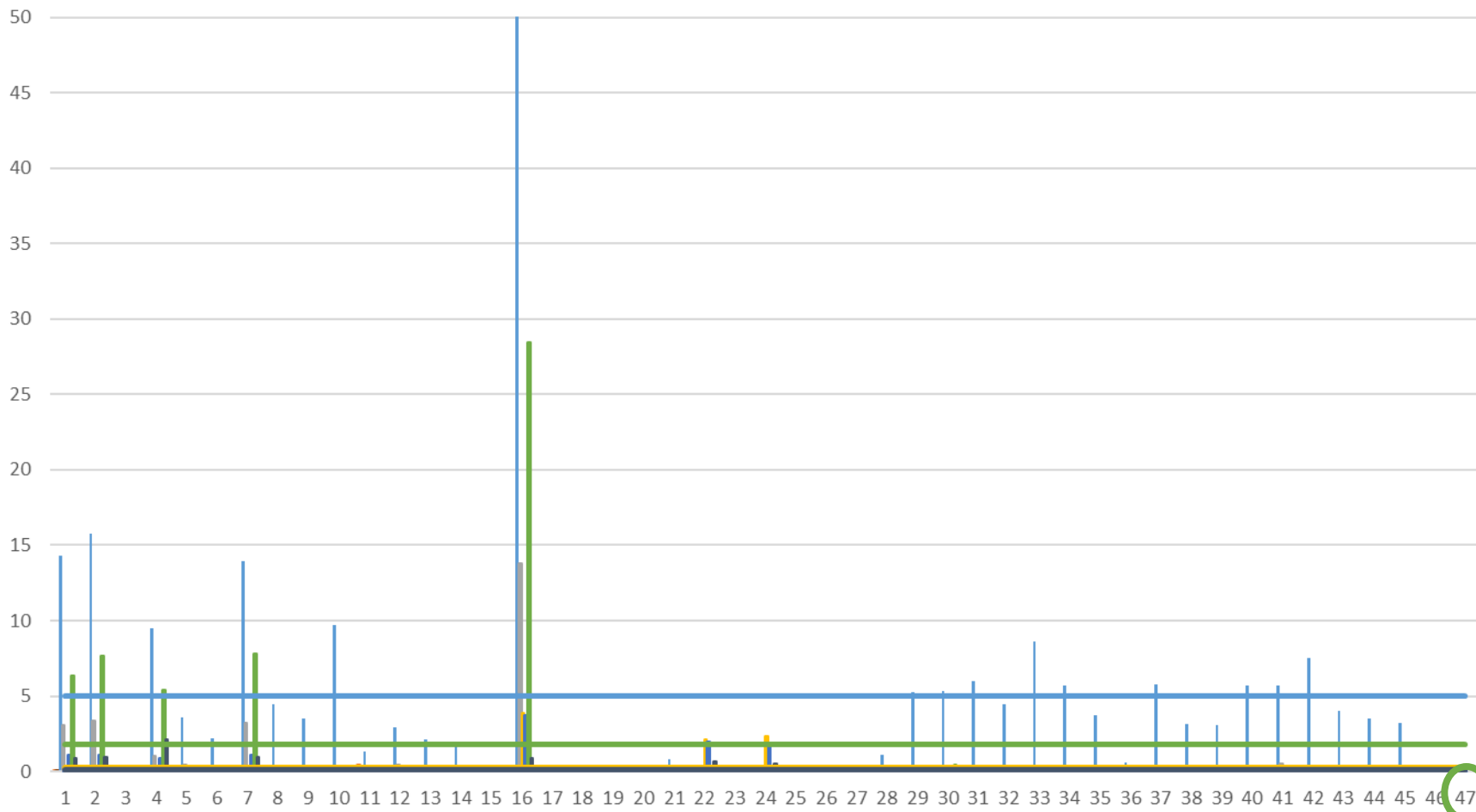




ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS

ARTÍCULOS ESMALTADOS

CESIÓN mg/L



47

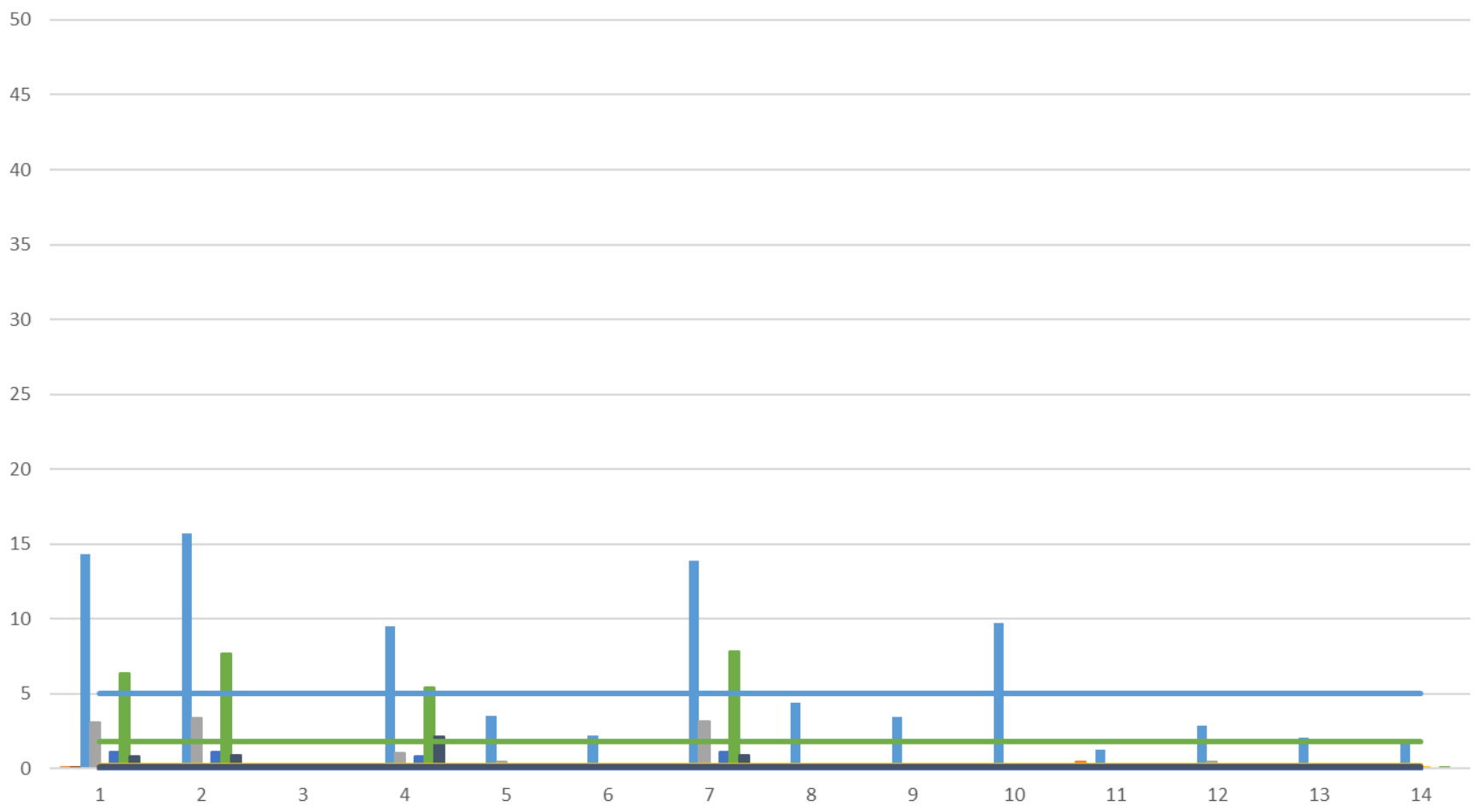


ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS

Cacerolas

CESIÓN mg/L

- Cd
- Pb
- Al
- Co
- Cr
- Li
- Mn
- Ni
- SRL Cd
- SRL Pb
- SRL Al
- SRL Co
- SRL Cr
- SRL Li
- SRL Mn
- SRL Ni

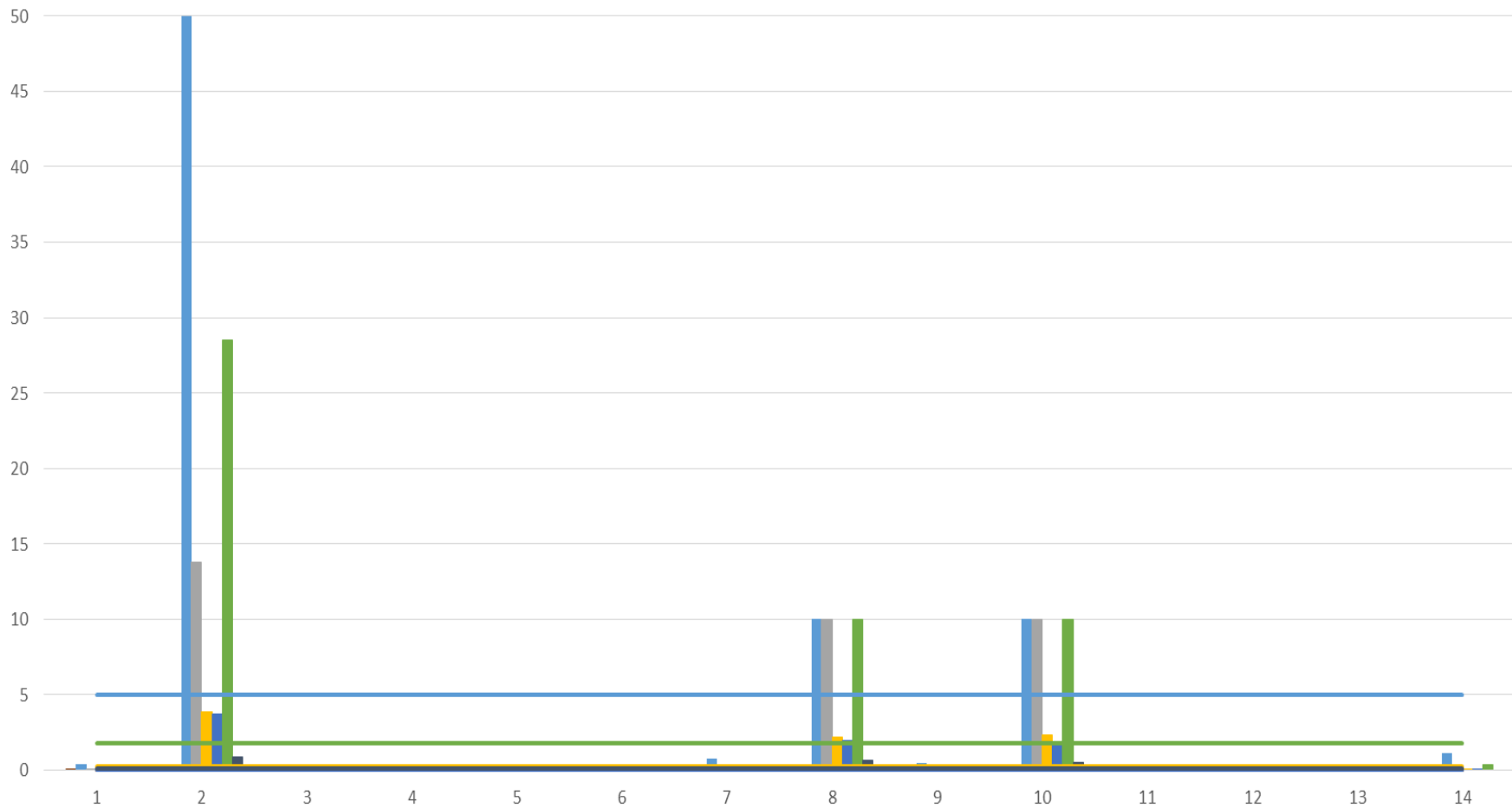




ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS

PAELLERAS

CESIÓN mg/L

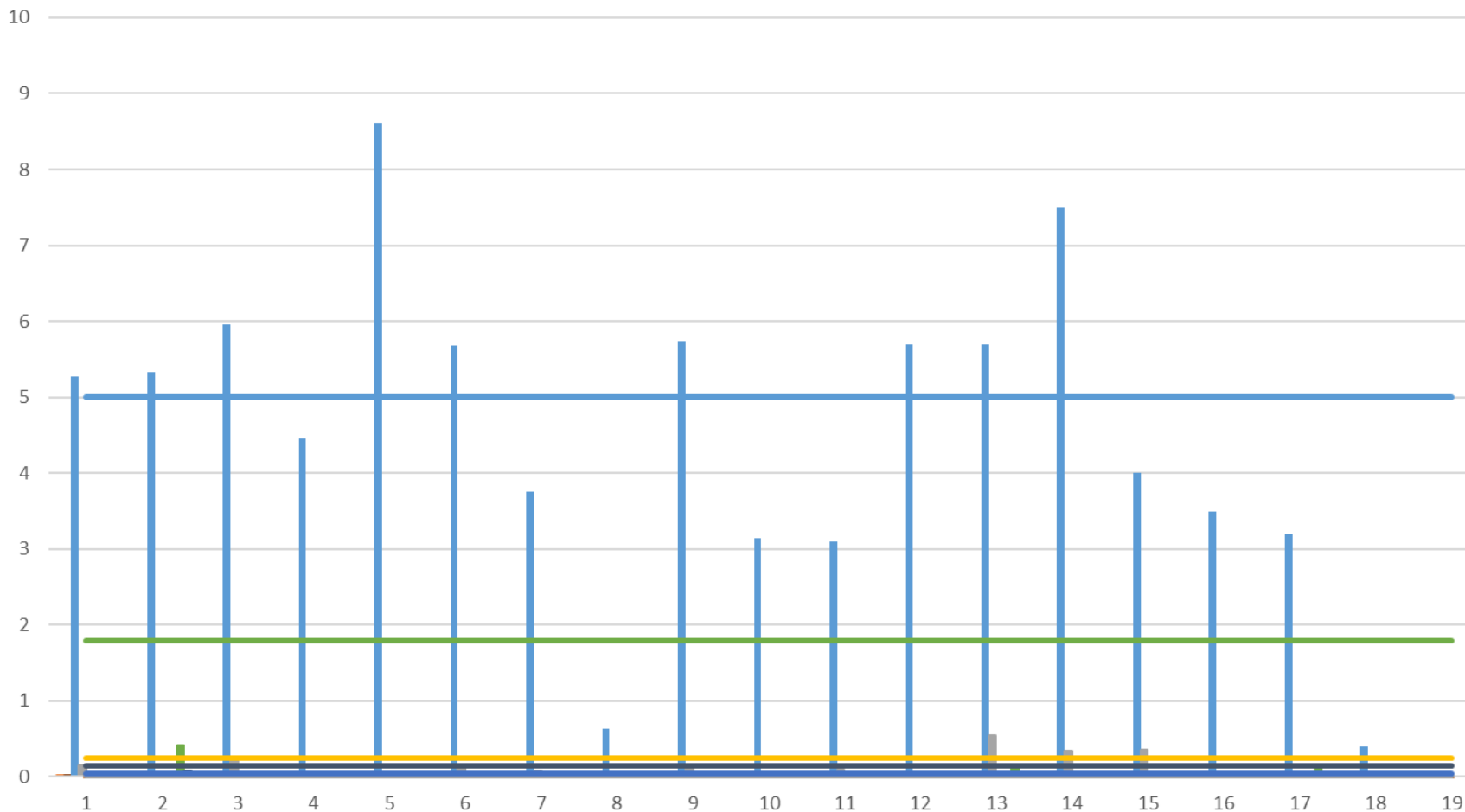




ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS

Tazas

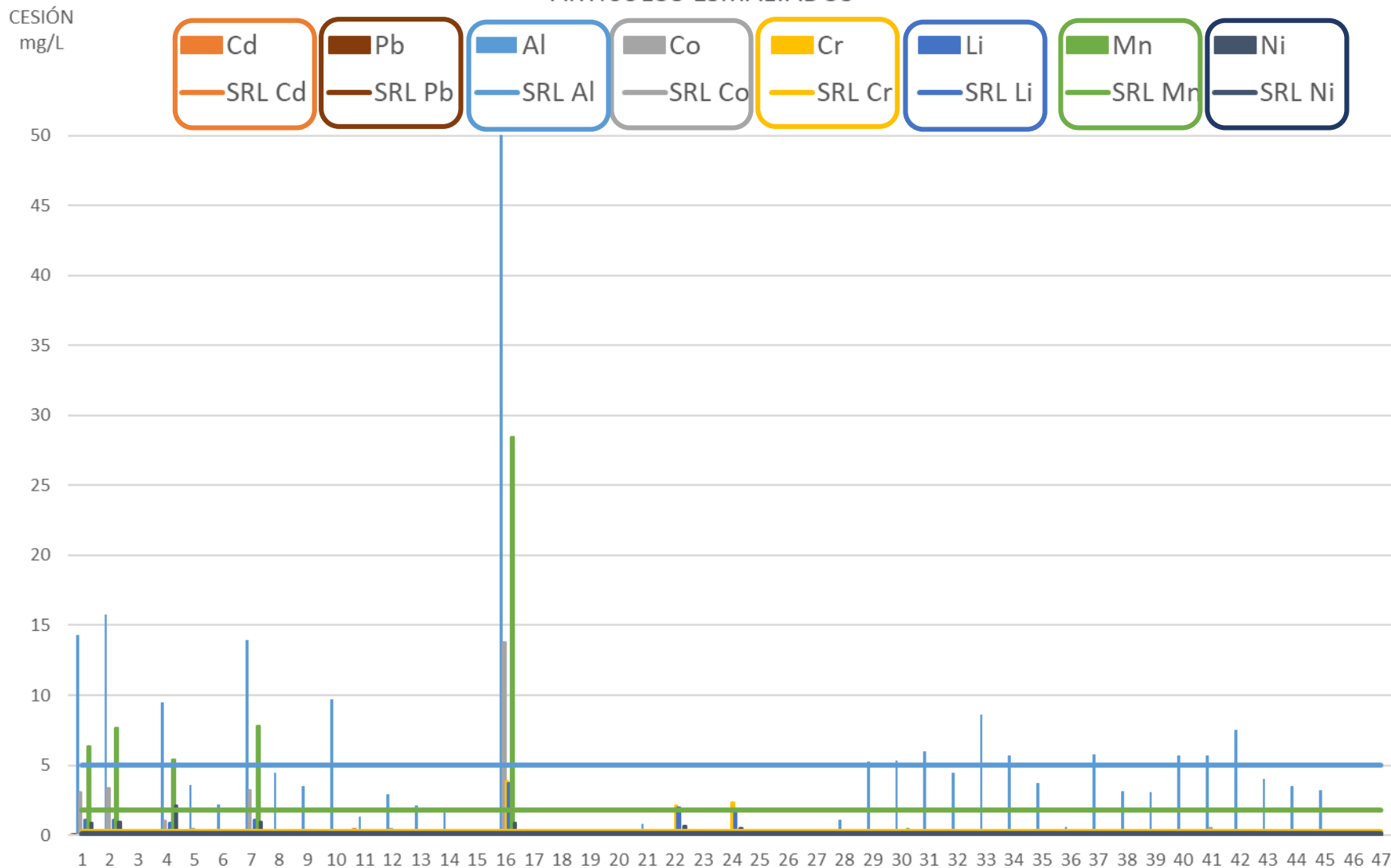
CESIÓN mg/L





ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS

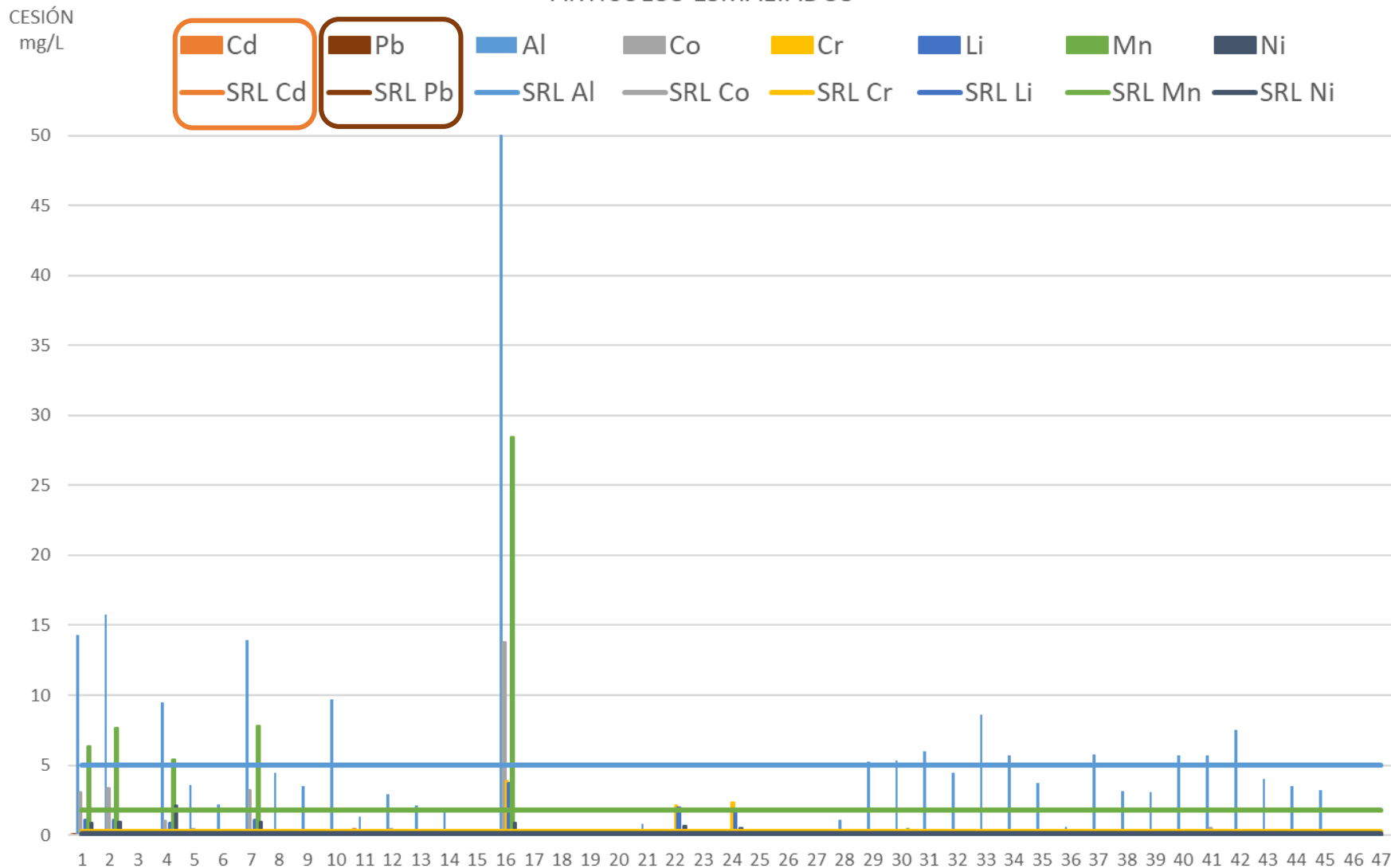
ARTÍCULOS ESMALTADOS





ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS

ARTÍCULOS ESMALTADOS



ARTÍCULOS ESMALTADOS

Real Decreto 891/2006, de 21 de julio, por el que se aprueban las normas técnico-sanitarias aplicables a los objetos de cerámica para uso alimentario. (B.O.E. 22.07.2006)

CAT	TIPO	PLOMO	CADMIO
I	NO LLENABLES PROFUNDIDAD < 25 mm	0,8 mg/dm ²	0,07 mg/dm ²
II	LLENABLES	4,0 mg/l	0,3 mg/l
III	COCCIÓN CAPACIDAD > 3L	1,5 mg/l	0,1 mg/l

ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS

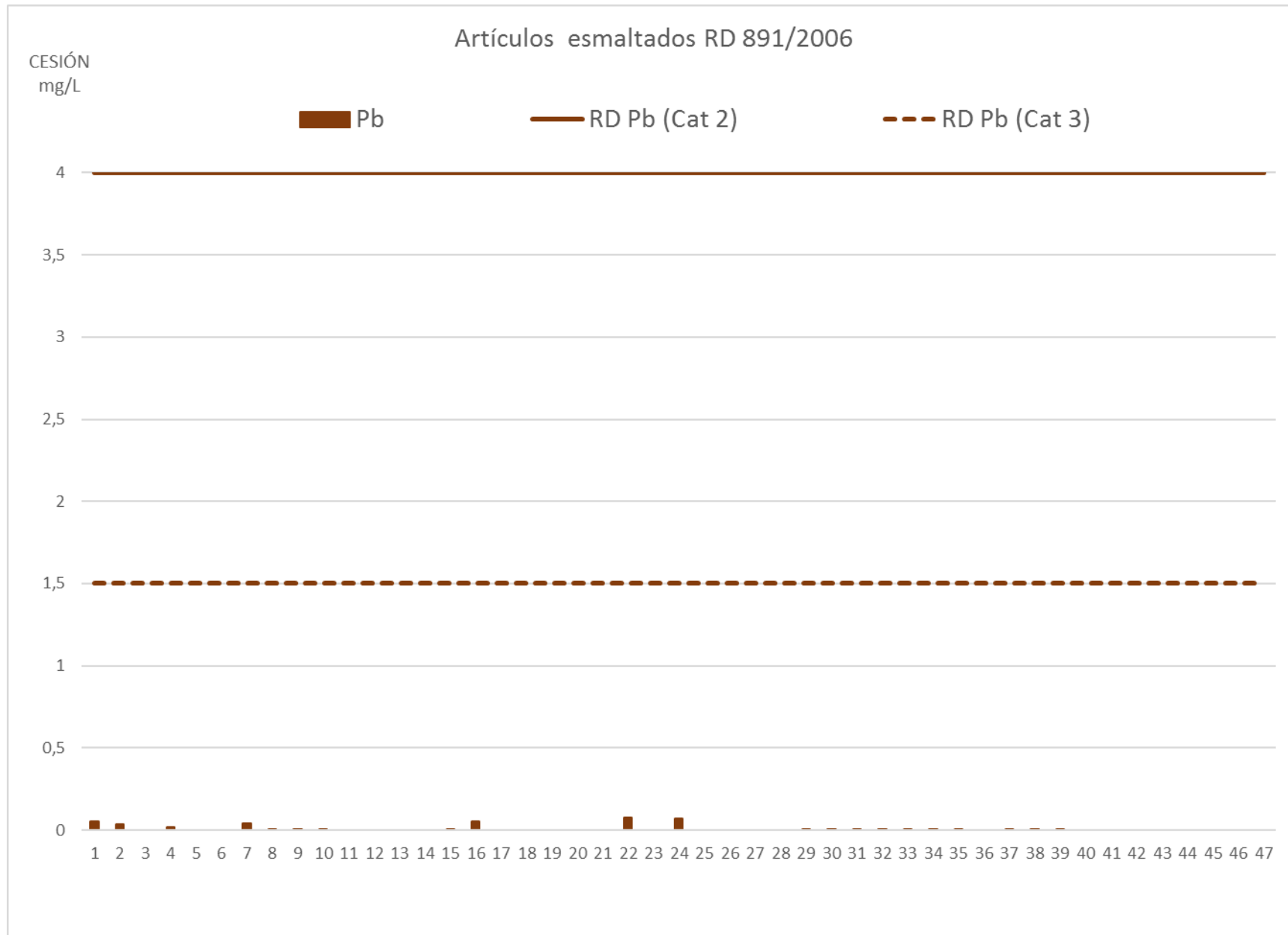
Artículos esmaltados RD 891/2006

CESIÓN mg/L



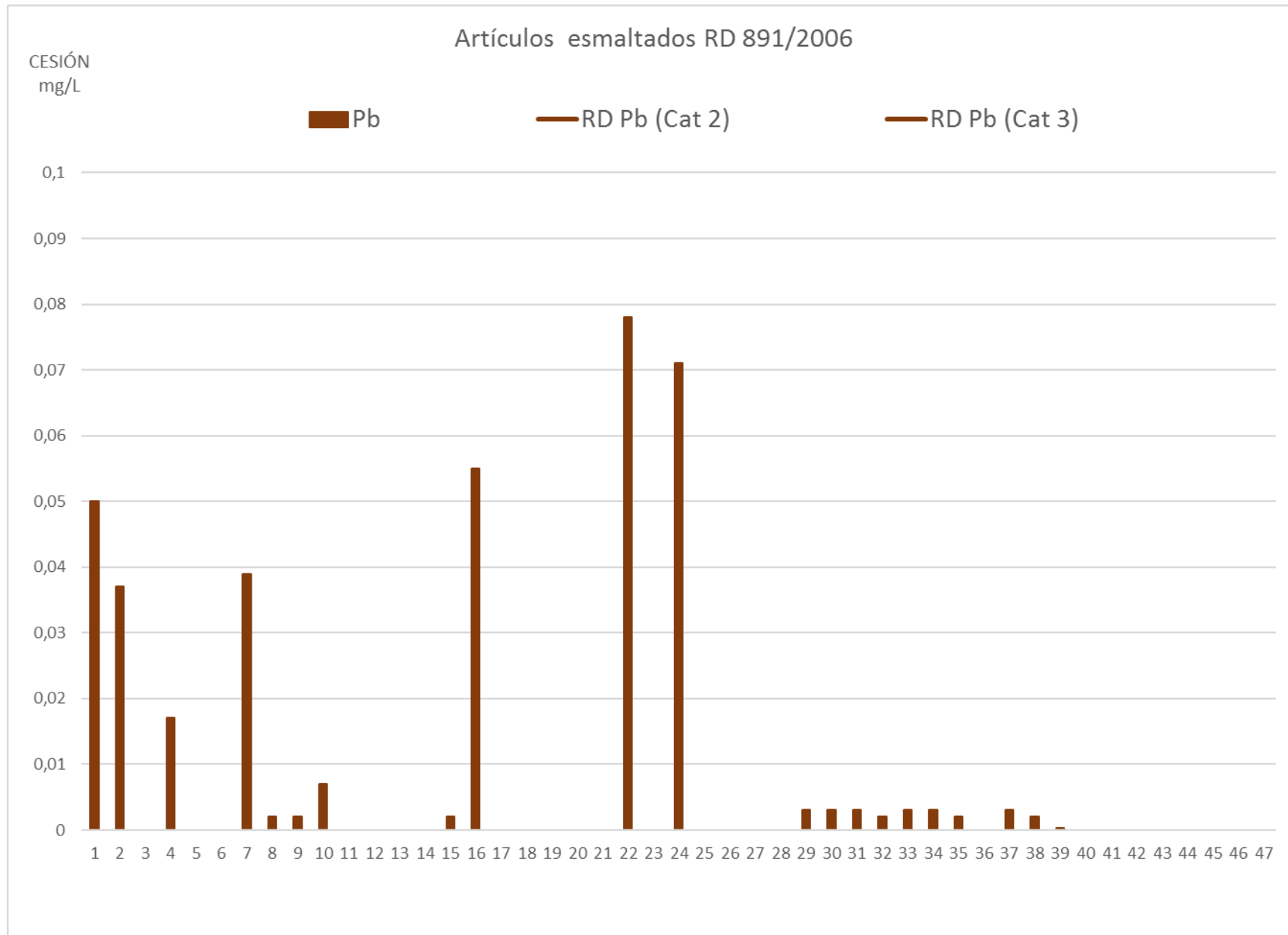


ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS



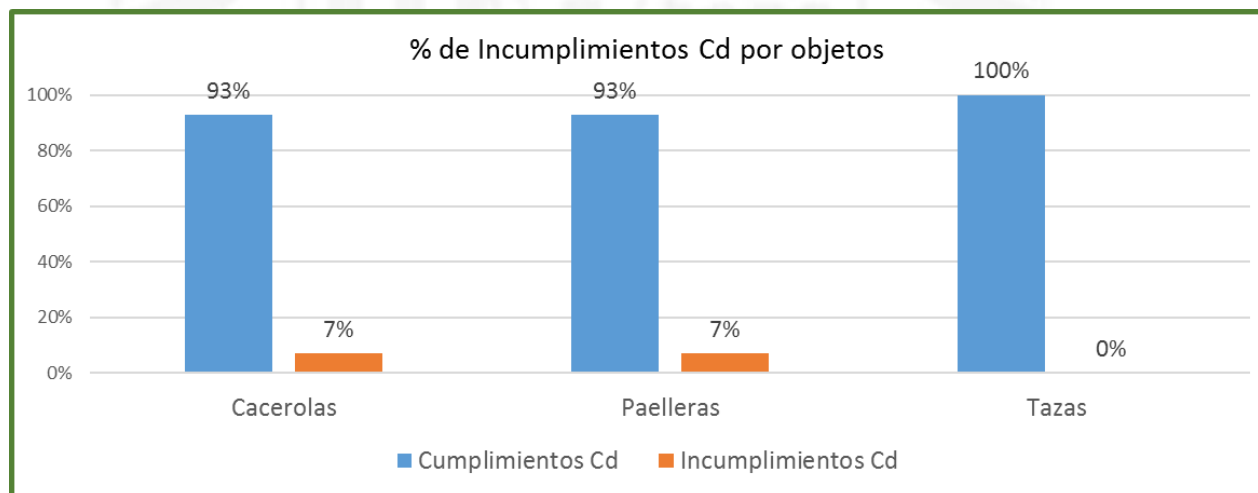
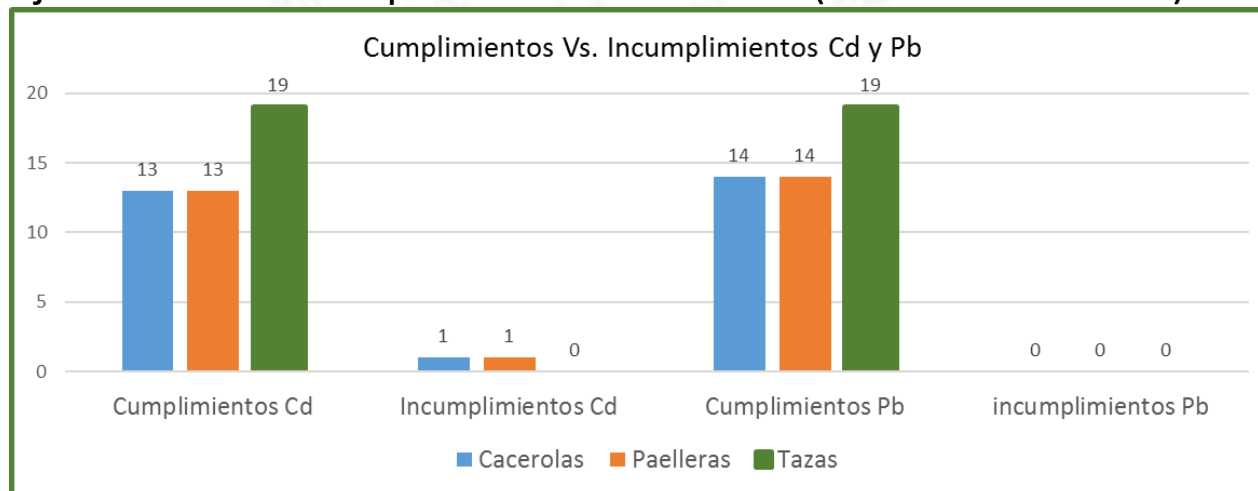


ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS



ARTÍCULOS ESMALTADOS

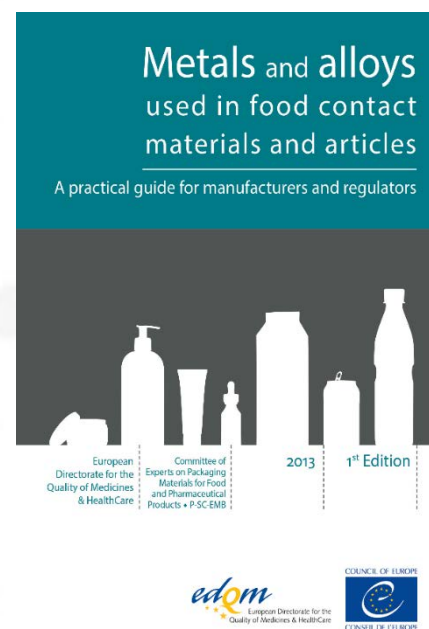
Real Decreto 891/2006, de 21 de julio, por el que se aprueban las normas técnico-sanitarias aplicables a los objetos de cerámica para uso alimentario. (B.O.E. 22.07.2006)





Documento GUÍA del Consejo de Europa sobre metales y aleaciones usados en materiales y artículos en contacto con alimentos de 2013(2) (GCEMA).

Metal	Límite específico de cesión (mg/Kg)
Aluminio	5
Cobalto	0,02
Cromo	0,250
Litio	0,048
Manganeso	1,8
Níquel	0,14
Cadmio	0,005
Plomo	0,01

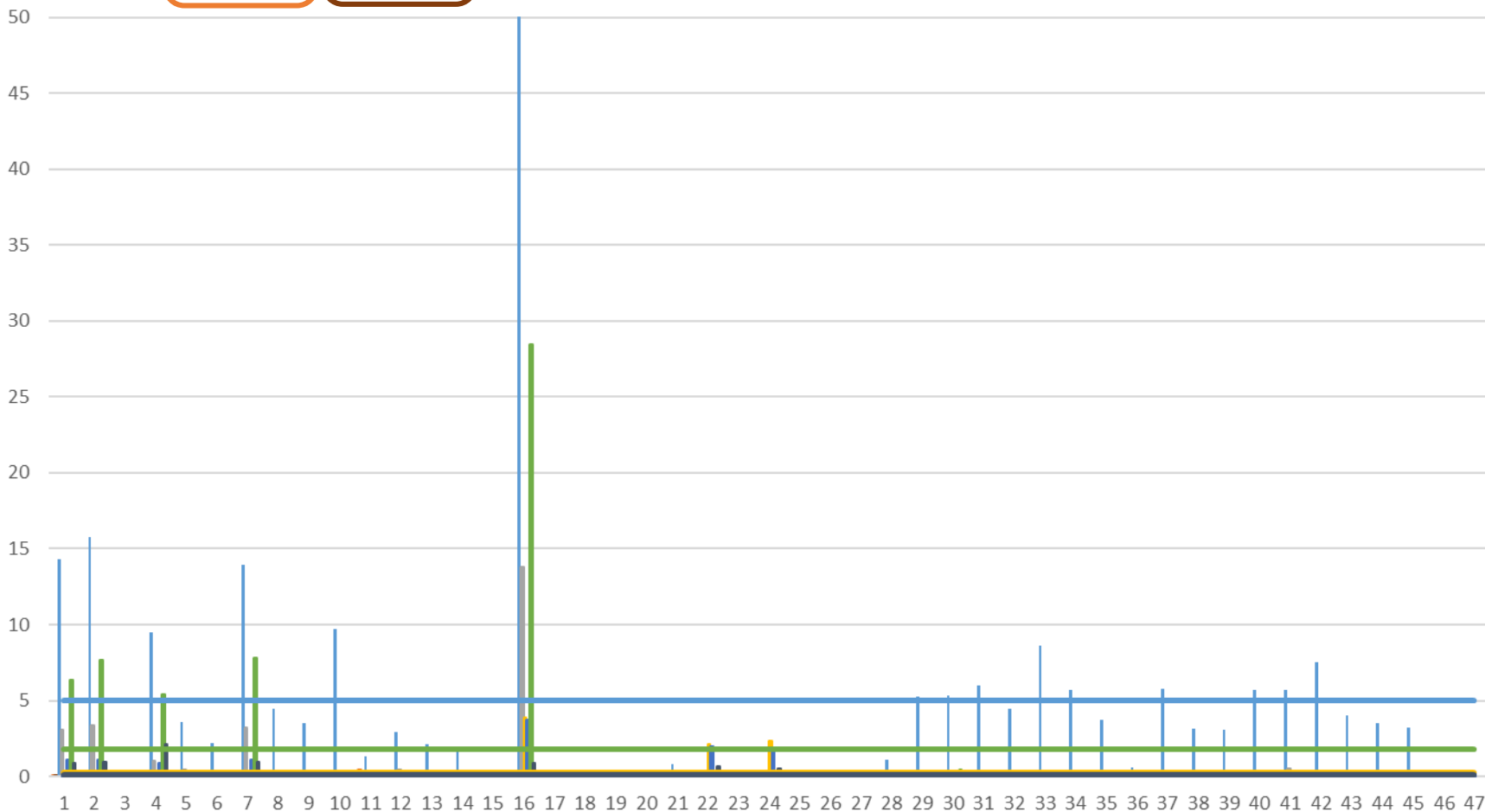




ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS

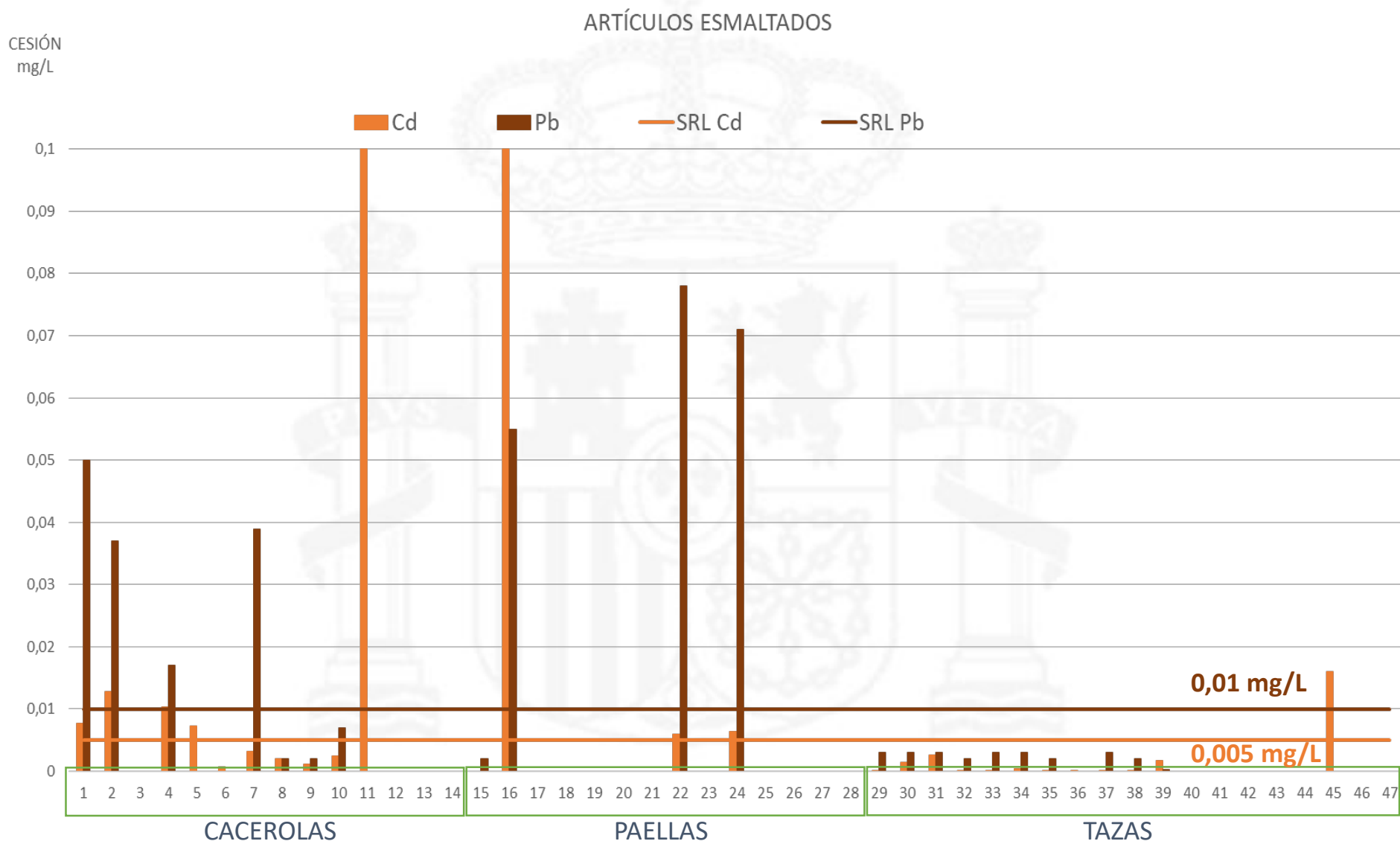
ARTÍCULOS ESMALTADOS

CESIÓN mg/L





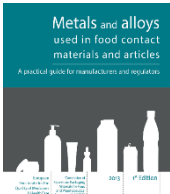
ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS



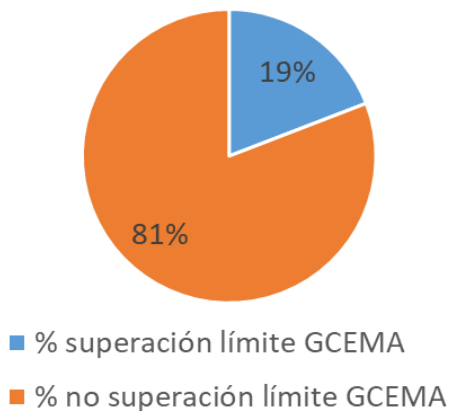
ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS

Cadmio: 9/47 > SRL (0,005 mg/L)

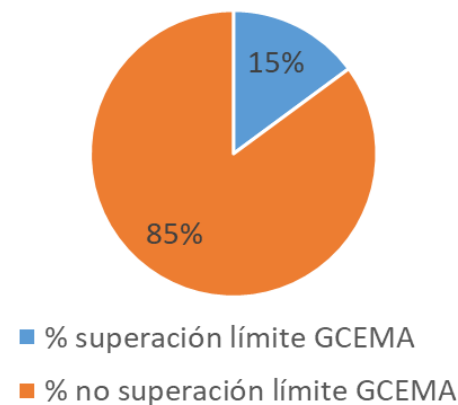
Plomo: 7/47 > SRL (0,010 mg/L)



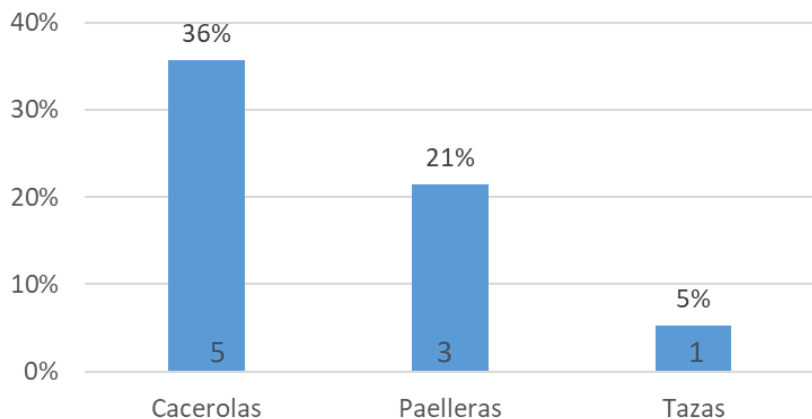
Cadmio: % superación límites GDEMA



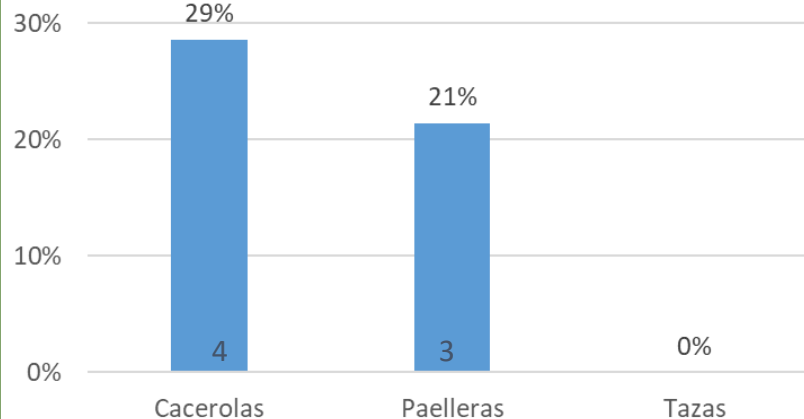
Plomo: % superación límites GDEMA



Cadmio: % superación límite Guía por objetos

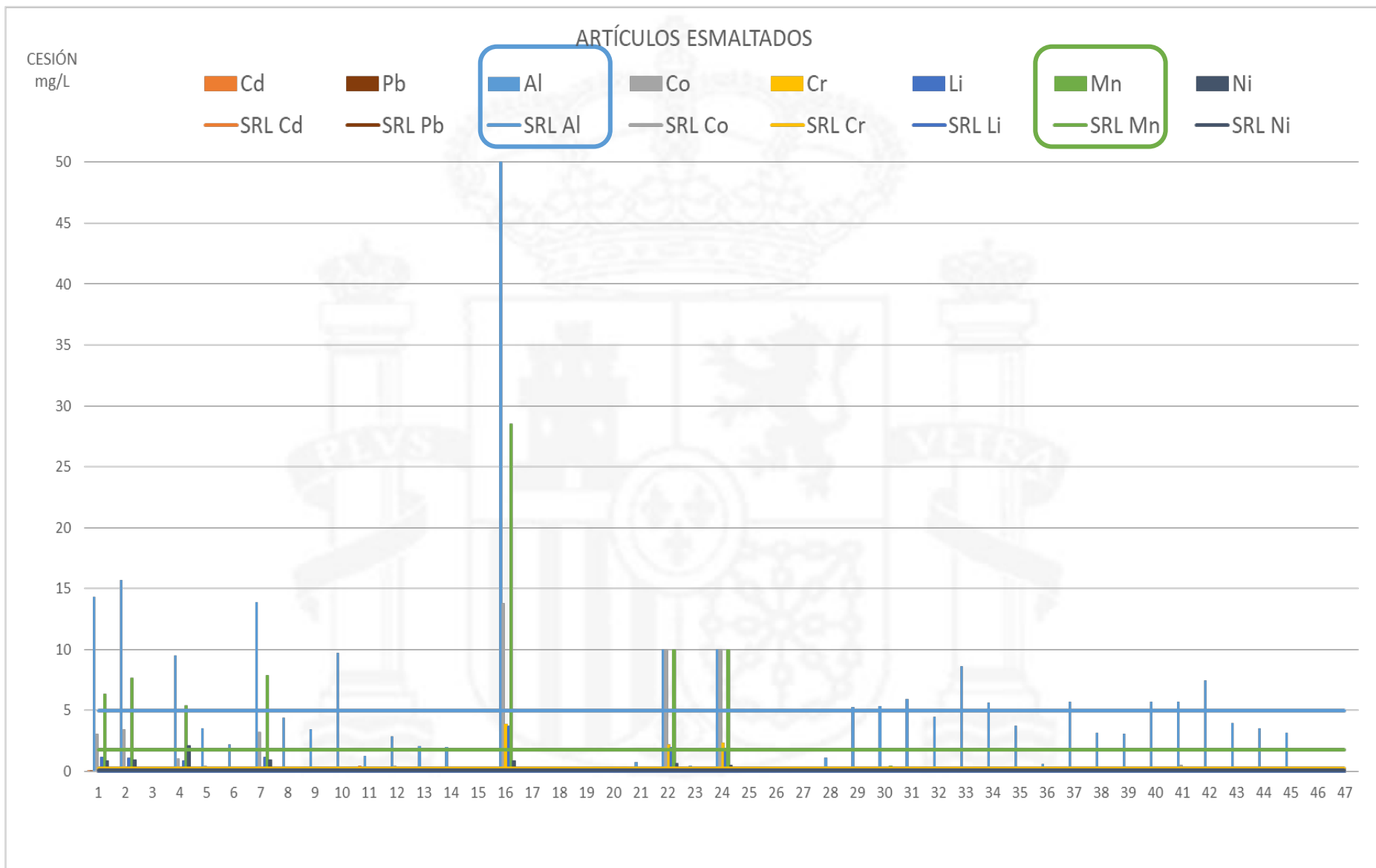


Plomo: % superación límite Guía por objetos





ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS





ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS

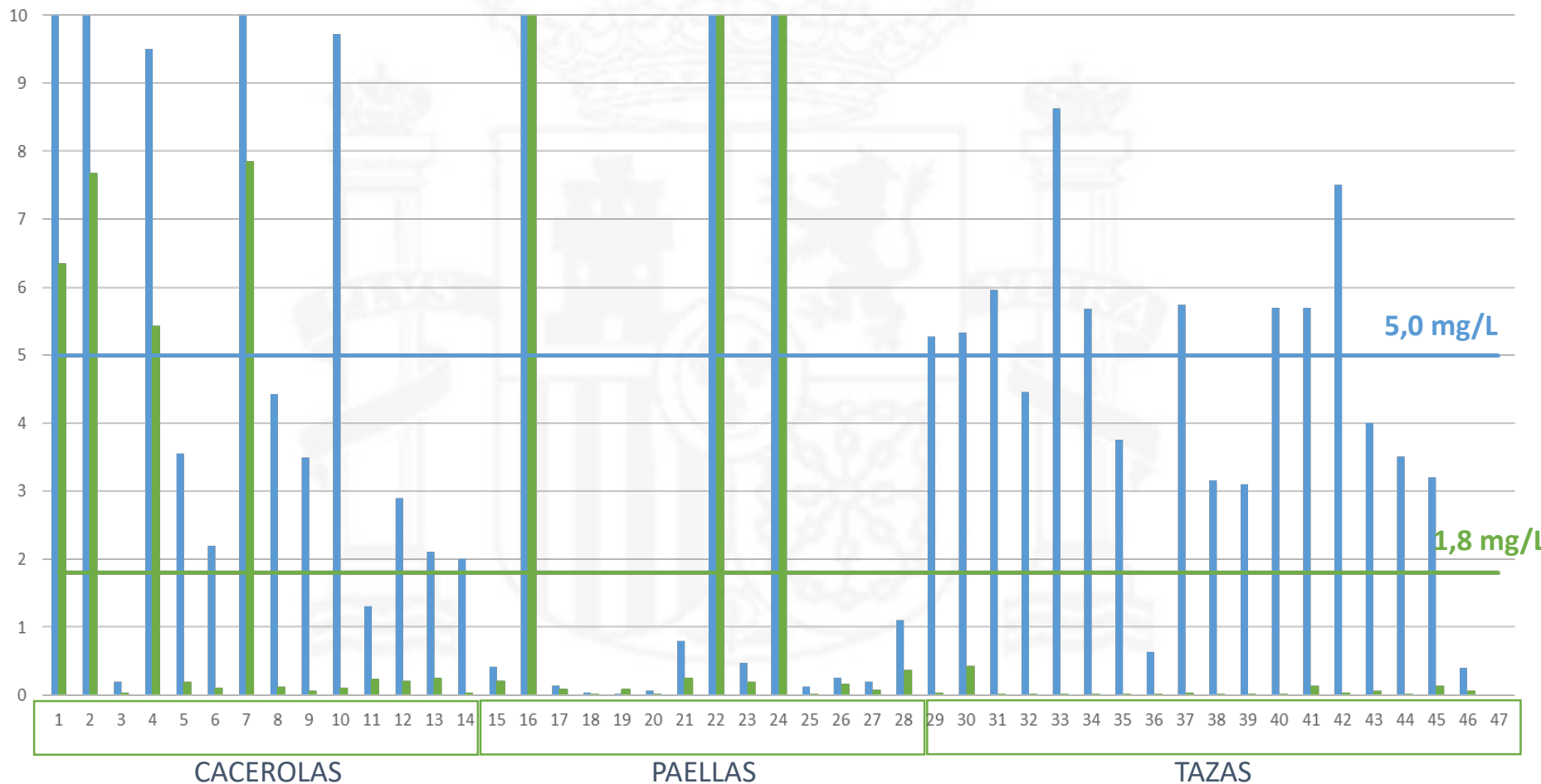
Aluminio

Manganeso

CESIÓN mg/L

ARTÍCULOS ESMALTADOS

■ Al ■ Mn — SRL Al — SRL Mn



5,0 mg/L

1,8 mg/L

CACEROLAS

PAELLAS

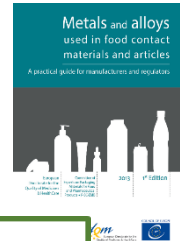
TAZAS



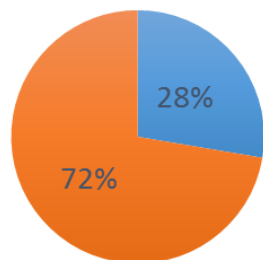
ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS

Aluminio: 13/47 > SRL (5,0 mg/L)

Manganeso: 7/47 > SRL (1,8 mg/L)

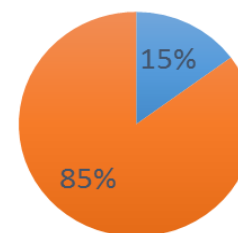


Aluminio: % superación límites GCEMA



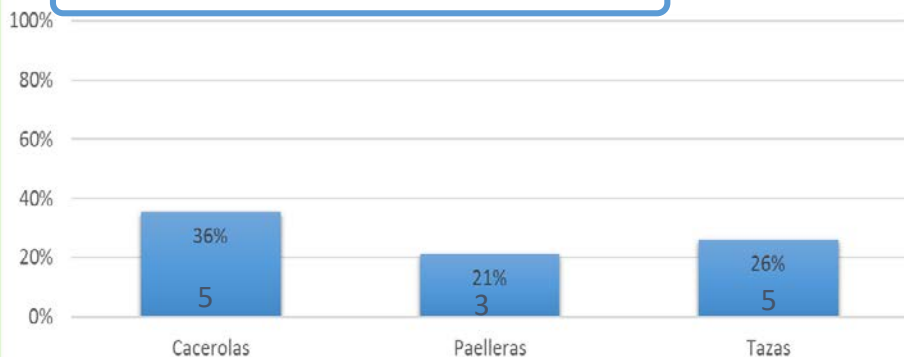
- % superación límite GCEMA
- % no superación límite GCEMA

Manganeso: % superación límites GCEMA

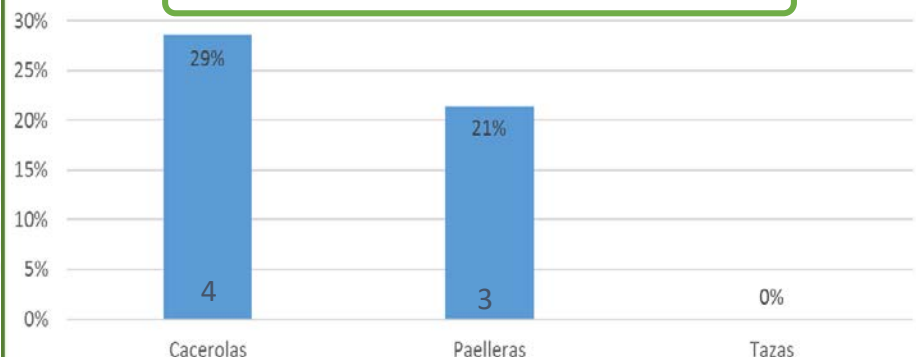


- % superación límite Guía
- % no superación límite Guía

Aluminio: % superación límites GCEMA por objetos



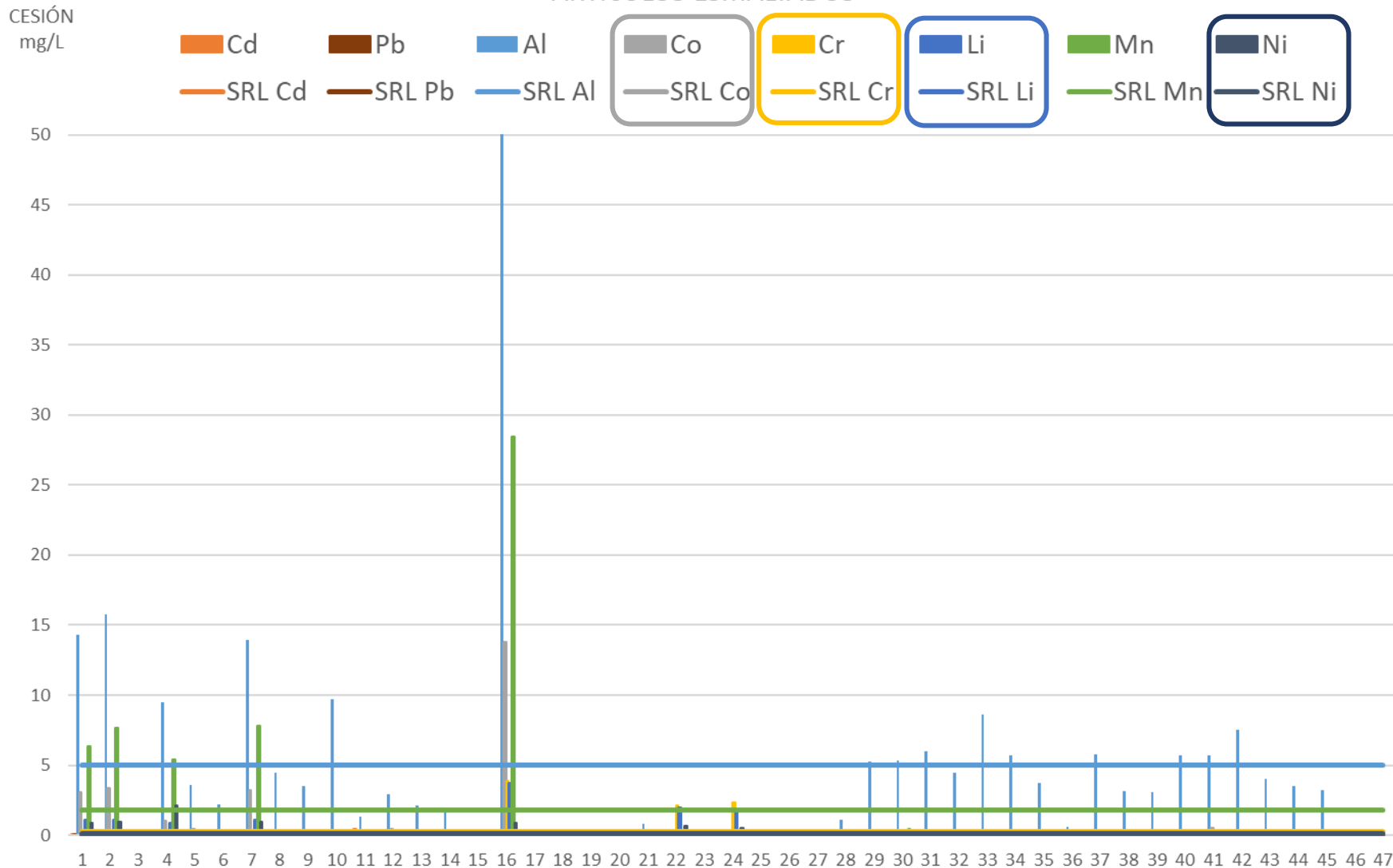
Manganeso % superación límite Guía





ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS

ARTÍCULOS ESMALTADOS





ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS

Cobalto

Cromo

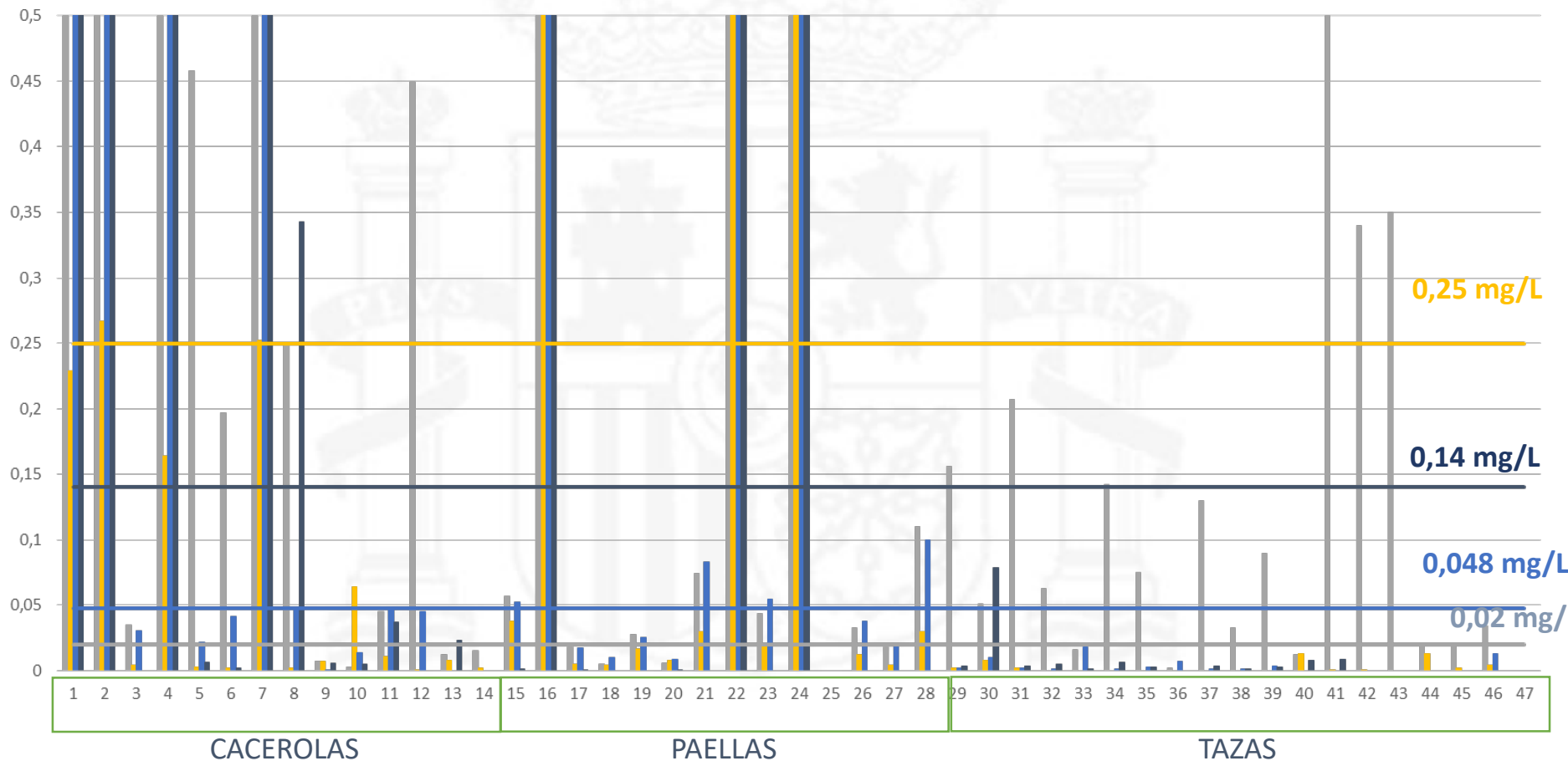
Litio

Níquel

CESIÓN mg/L

ARTÍCULOS ESMALTADOS

Co Cr Li Ni SRL Co SRL Cr SRL Li SRL Ni



0,25 mg/L

0,14 mg/L

0,048 mg/L

0,02 mg/L



ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS

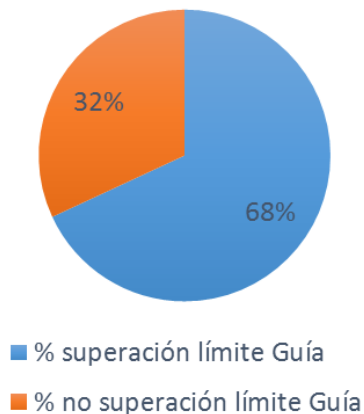
Cobalto: 32/47 > SRL (0,02 mg/L)

Litio: 9/47 > SRL (0,048 mg/L)

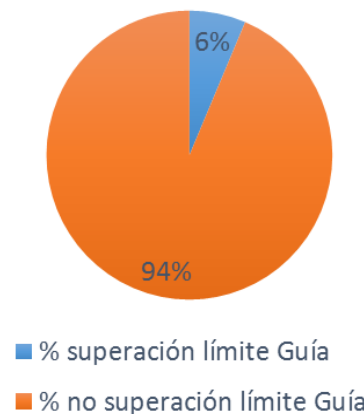
Cromo: 3/47 > SRL (0,25 mg/L)

Níquel: 8/47 > SRL (0,14 mg/L)

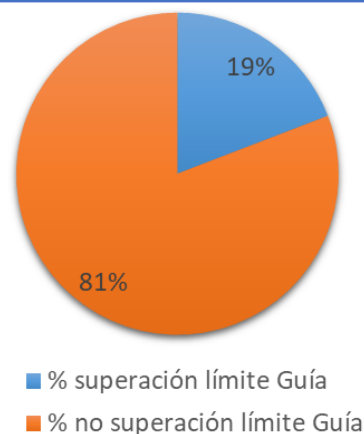
Cobalto: % superación límites GCEMA



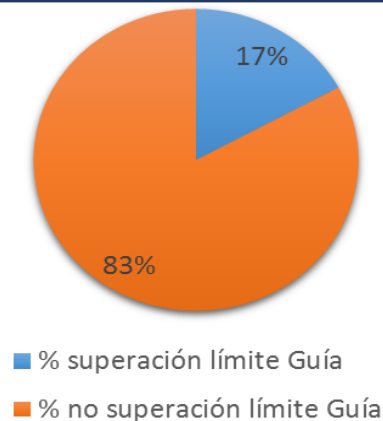
Cromo: % superación límites GCEMA



Litio: % superación límites GCEMA

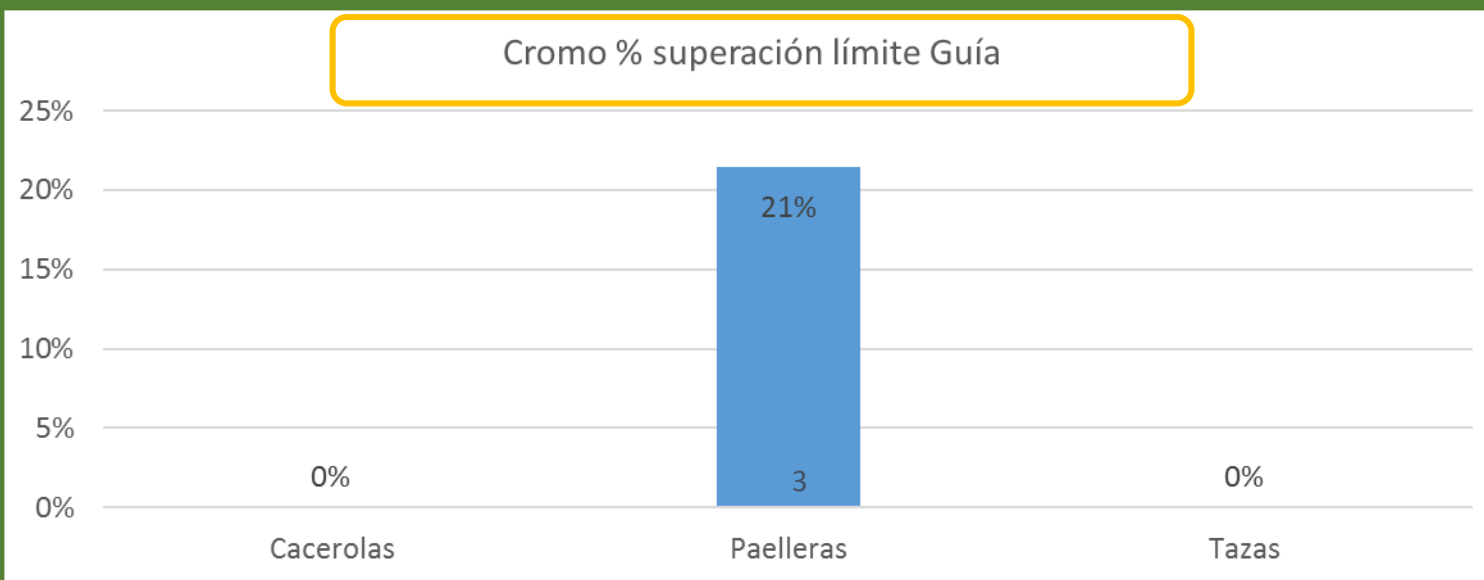
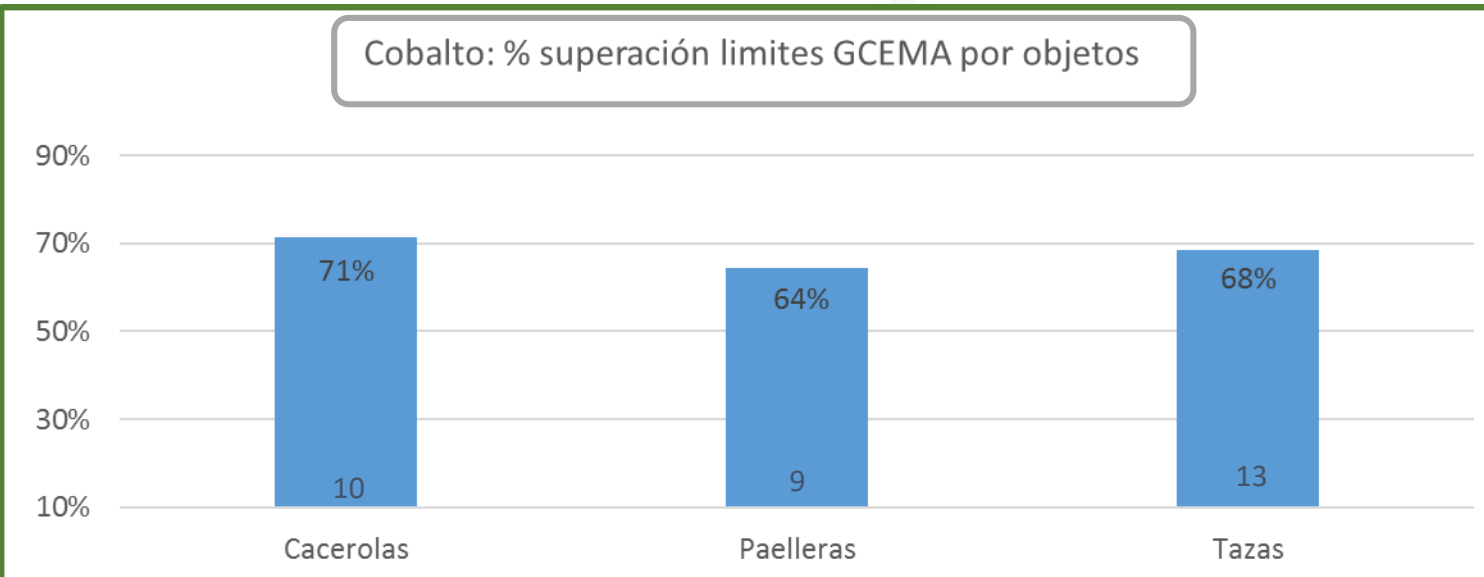


Níquel: % superación límites GCEMA





ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS



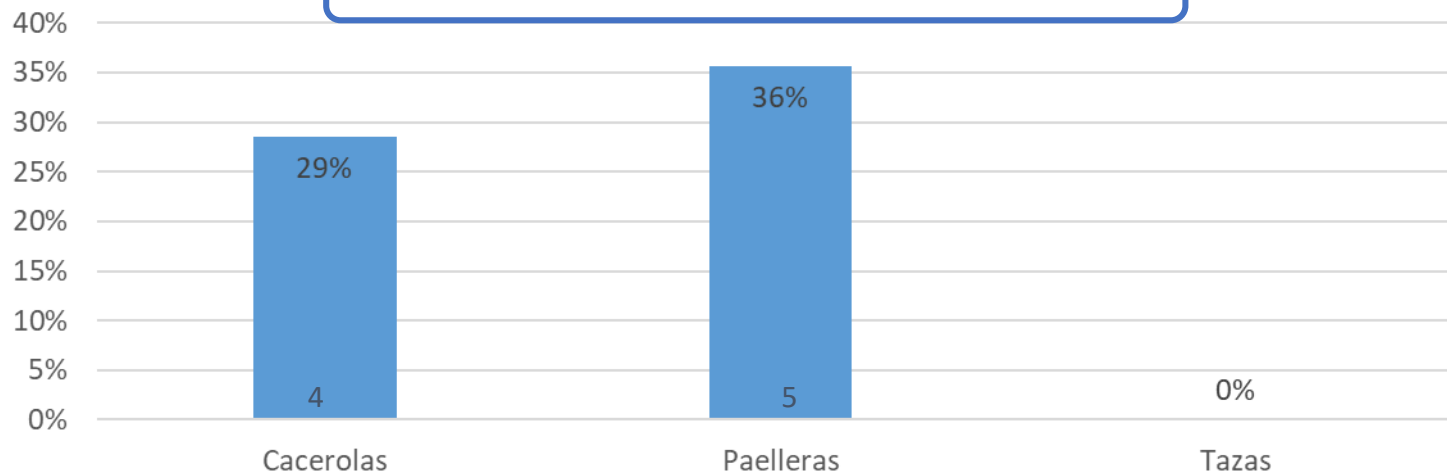
Cobalto
Cromo
Litio
Níquel



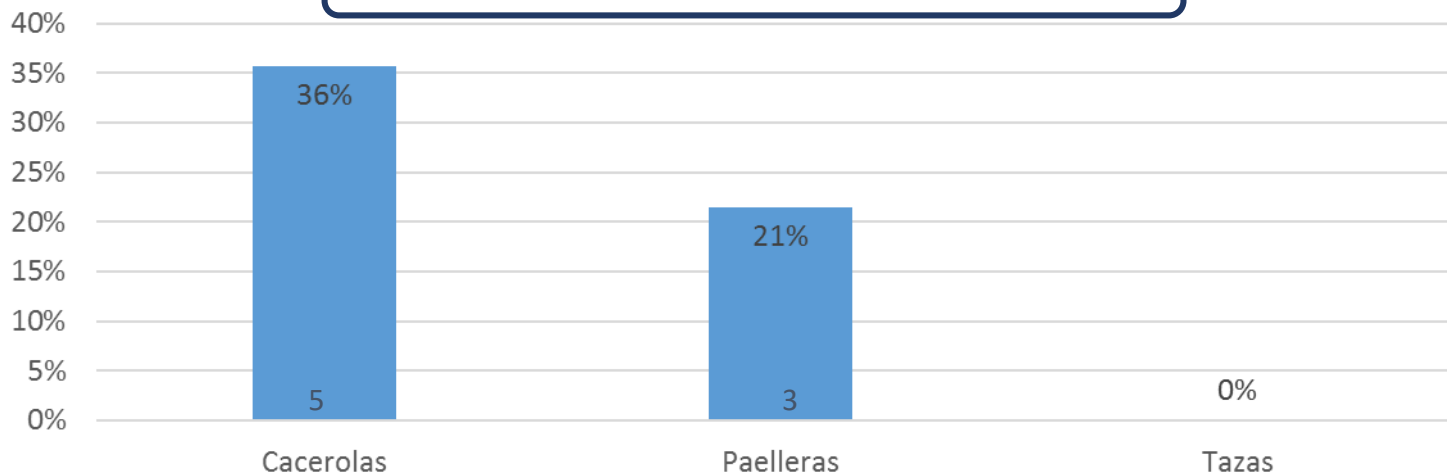


ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS

Litio % superación límite Guía



Níquel % superación límite Guía

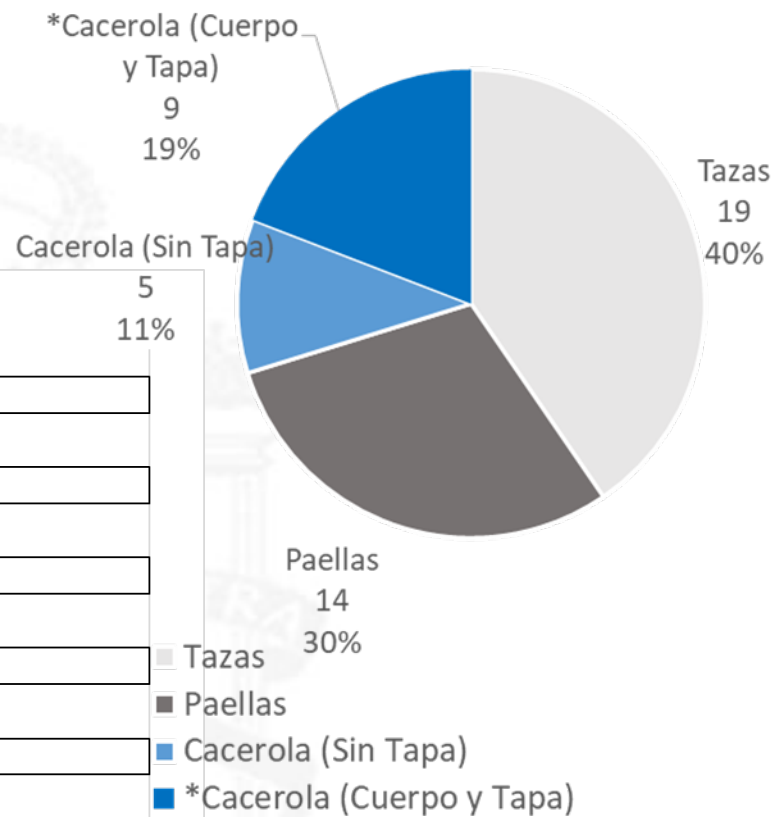
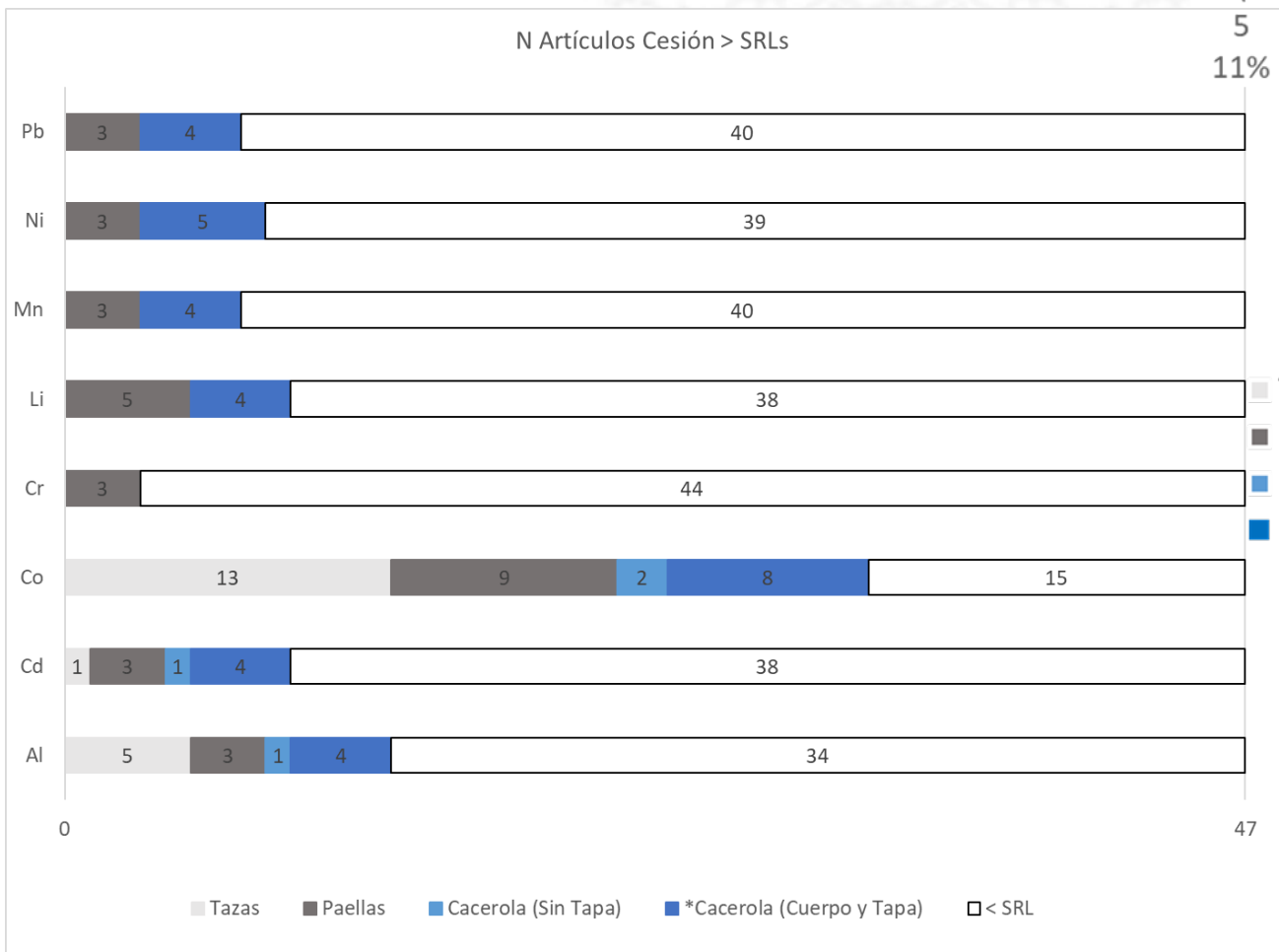


Cobalto
Cromo
Litio
Níquel





RESULTADOS POR OBJETO



RESULTADOS POR OBJETO

Real Decreto 891/2006
Directiva 84/500/CEE



CUERPO
+ TAPA

47 muestras



56 objetos

CC.AA.	Cacerolas	TAPAS	Paelleras	Tazas	Total artículos / CC.AA.	Laboratorios que realizan el análisis
Castilla-La Mancha	2		2	4	8	CNA
Extremadura	2		2	3	7	
Madrid	4		0	3	9	
Pais Vasco	2		2	1	6	
Andalucía	3		3	4	10	LASPT
La Rioja	0		2	3	5	
Murcia	1		3	1	5	
Total	14	9	14	19	56	

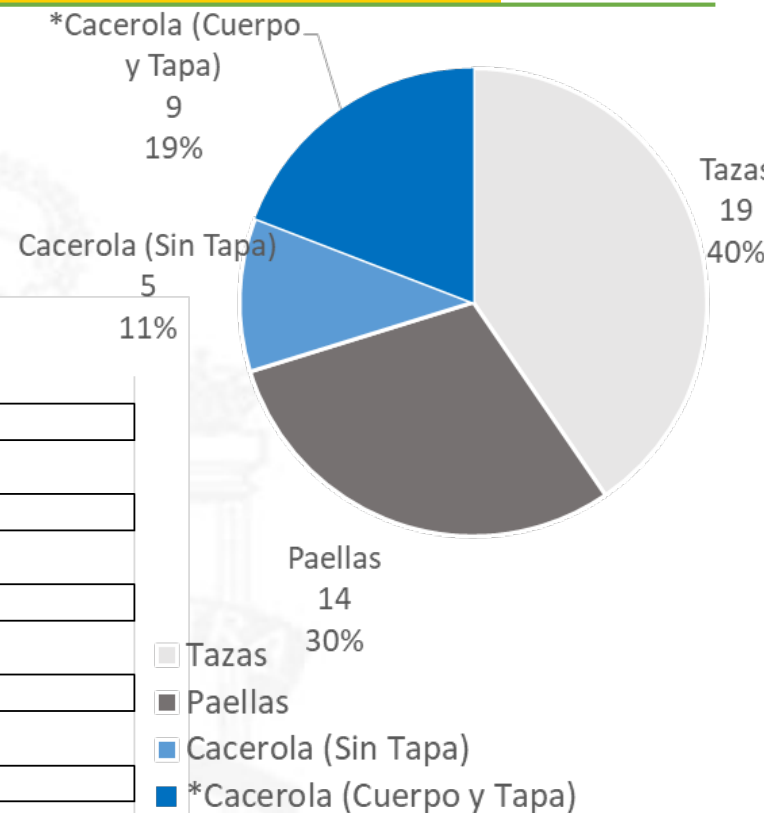
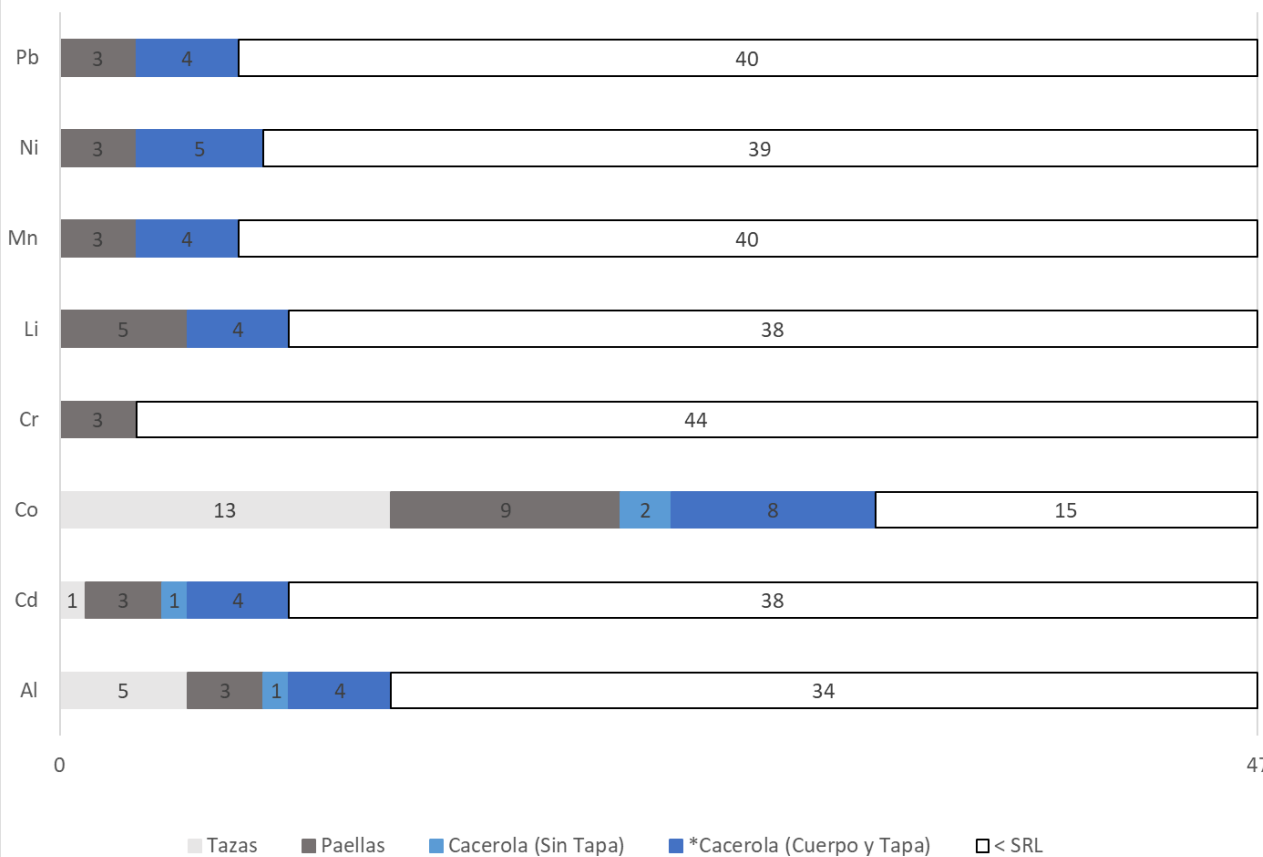
$$C_o = \frac{n_c + n_T}{V_c}$$

C_o , cesión del objeto
 n_c , tasa (absoluta) cuerpo
 n_T , tasa (absoluta) tapa
 V_c , volumen (capacidad) cuerpo

RESULTADOS POR OBJETO

$$C_o = \frac{n_c + n_T}{V_c}$$

N Artículos Cesión > SRLs



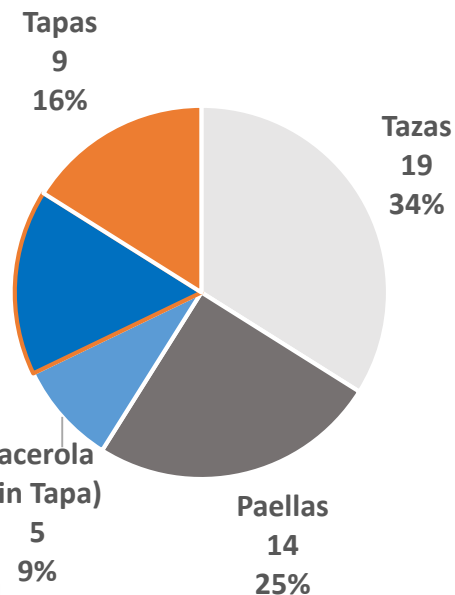
- Tazas
- Paellas
- Cacerola (Sin Tapa)
- *Cacerola (Cuerpo y Tapa)



RESULTADOS POR OBJETO (CON TAPAS)

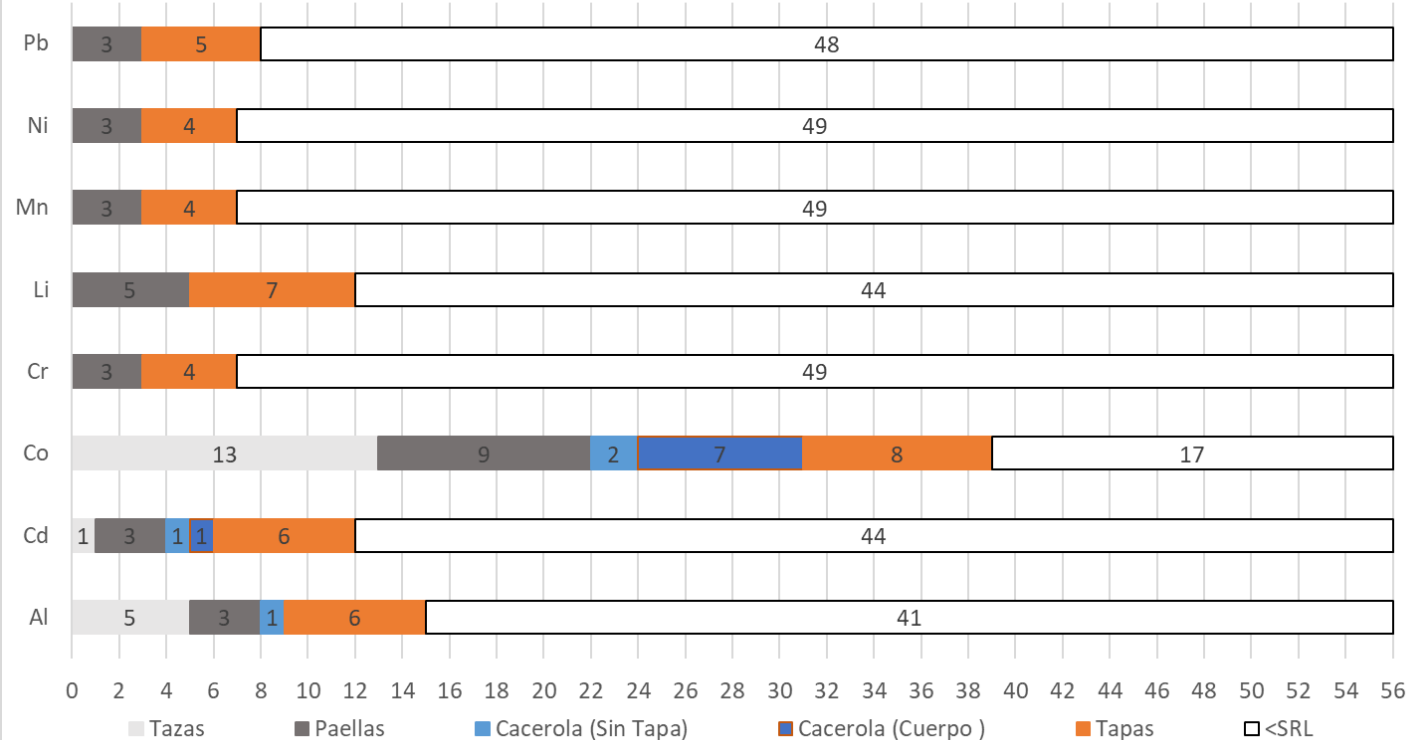
$$C_o = \frac{n_c + n_T}{V_c}$$

Cacerola (Cuerpo)
9
16%



- Tazas
- Paellas
- Cacerola (Sin Tapa)
- Cacerola (Cuerpo)
- Tapas

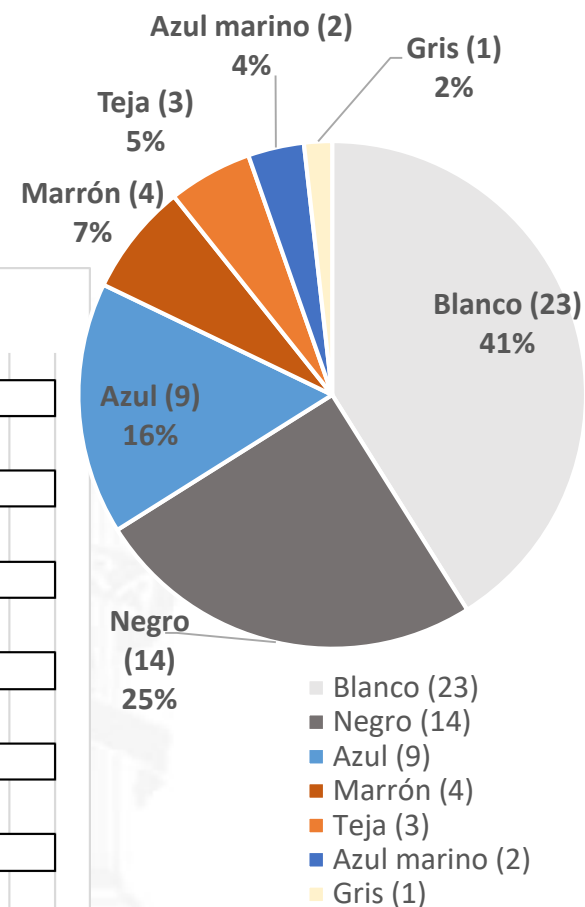
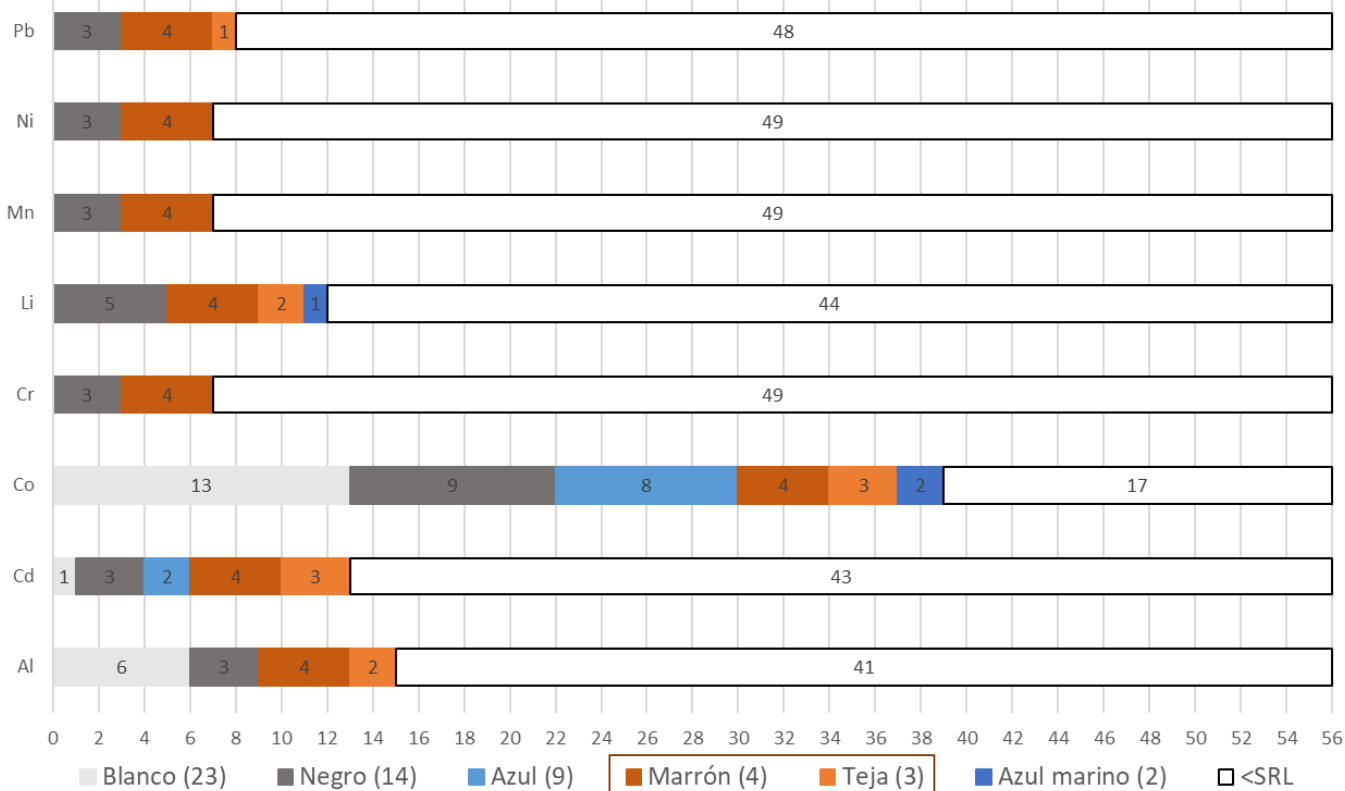
N Artículos Cesión > SRLs





RESULTADOS POR COLOR (CON TAPAS)

N Artículos Cesión > SRLs



TAPAS



ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS

FOTOS-EJEMPLOS

<LC	>SRL	NÚMERO	COLOR	Categoría	COLOR	mL	COLOR SIMULANTE	Cesión (mg/kg)							
								Al	Cd	Co	Cr	Li	Mn	Ni	Pb
		6	Azul	III	Azul	1350		1,13	0,0015	0,132	0,0013	0,0071	0,062	0,0022	<0,001
		7	Marrón	III-T	Marrón	213	Simulante color rojizo	81,04	0,0110	19,398	1,5896	7,1756	49,292	5,8821	0,245
		8		III+III-T			CALCULADO		0,0032						0,039

$$C_o = \frac{n_c + n_T}{V_c}$$

C_o , cesión del objeto

n_c , tasa (absoluta) cuerpo

n_T , tasa (absoluta) tapa

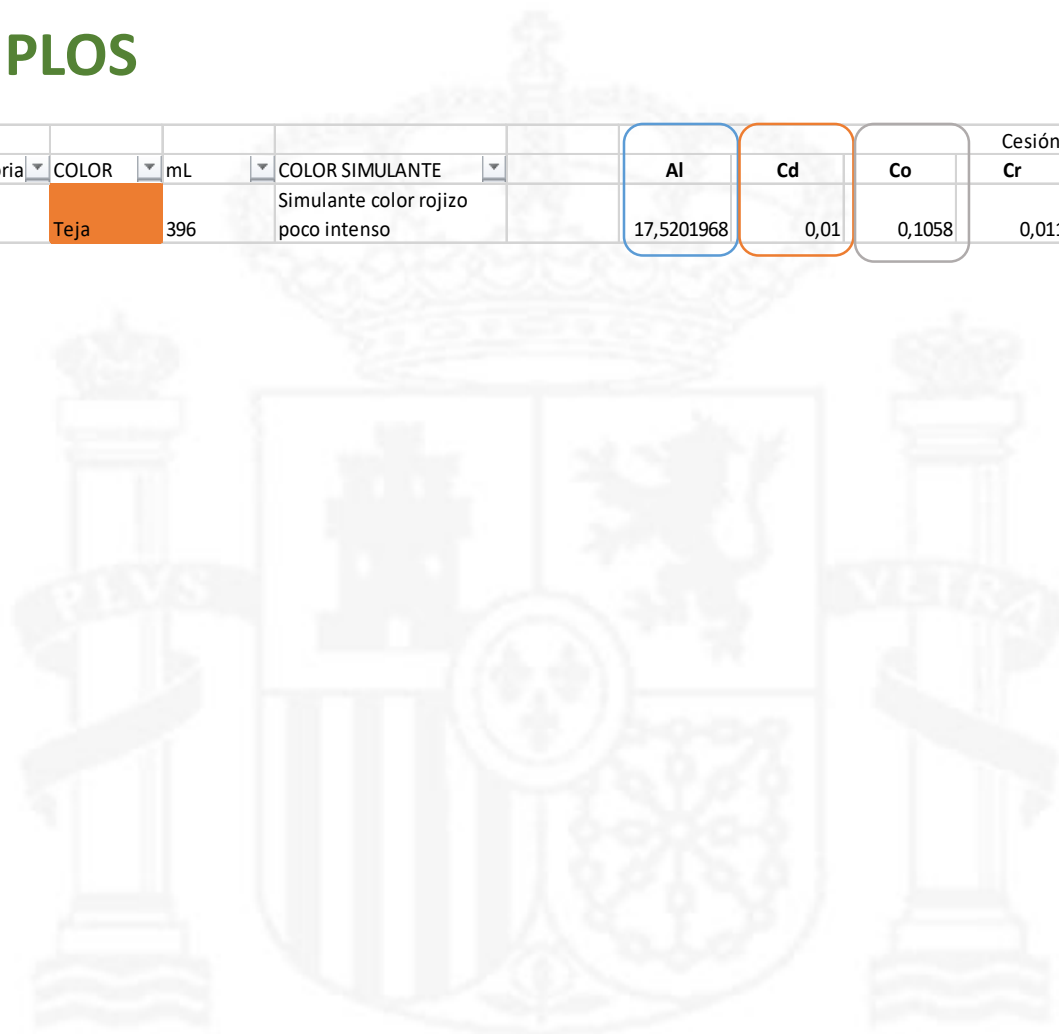
V_c , volumen (capacidad) cuerpo



ESTUDIO PROSPECTIVO DE ESMALTADOS

FOTOS-EJEMPLOS

<LC	>SRL	NÚMERO	COLOR	Categoría	COLOR	mL	COLOR SIMULANTE	Al	Cd	Co	Cesión (mg/kg)		Mn	Ni	Pb
											Cr	Li			
		18	Teja	III-T	Teja	396	Simulante color rojizo poco intenso	17,5201968	0,01	0,1058	0,011	0,0731	0,3372	0,100	0,0117



FOTOS-EJEMPLOS

<LC		COLOR							Cesión (mg/kg)						
>SRL	NÚMERO	COLOR	Categoría	COLOR	mL	COLOR SIMULANTE		Al	Cd	Co	Cr	Li	Mn	Ni	Pb
	5	Negro	III	Negro	2330			0,04	<0,00005	0,005	0,0039	0,0102	0,016	<0,0005	<0,001





CONCLUSIONES

RD 891/2006

Buen nivel de cumplimiento según los niveles actuales

Cadmio: 96 % Cumplimiento

Plomo: 100 % Cumplimiento



CONCLUSIONES

Variabilidad de rango de concentraciones

Metal	Rango de cesión > SRLs (mg/Kg)
Pb	0,017 - 0,078
Al	5,68 - 115,64
Co	0,028 - 13,80
Cr	2,15 - 3,97
Li	0,10 - 3,73
Mn	5,42 - 28,48
Ni	0,343 - 2,12
Cd	0,059 - 0,45

Variabilidad según tipo de objeto

Variabilidad según color

Variabilidad según fabricación

CONCLUSIONES

Cobalto Aproximadamente 2/3 de los artículos > SRL Co (0,020 mg/L) Guía del CoE
Independientemente del tipo y color del artículo

Colores Blanco: 26 % > SRL Al (5,0 mg/L)
Azul: 89% > SRL Co (0,020 mg/L)
Negro: 3 artículos > todos los SRLs

Paellas Negro 3/14 21% > todos los SRLs \Rightarrow Fabricación

Tapas Marrón y Teja > casi todos los SRL \Rightarrow Esmalte exterior
 \Rightarrow Importante contribución

$$C_o = \frac{n_c + n_T}{V_c}$$

CONCLUSIONES

Estudio prospectivo para la determinación de la cesión de metales de artículos esmaltados: NÚMEROS

- 7 CCAA
- 2 laboratorios
- 47 muestras
- 8 analitos
 - 376 resultados
 - 752 duplicados
 - Distintos niveles de dilución
 - Adiciones
 - > 80 controles
 - ...
 - >>> ca. 2000 datos





Gracias ¿PREGUNTAS?

