

# Χημικοί παράγοντες στα τρόφιμα



Νίκος Θωμαΐδης  
Εργ. Αναλυτικής Χημείας,  
Τμ. Χημείας, ΕΚΠΑ

## Περιεχόμενα

- η Εισαγωγή – Νομοθεσία – Έλεγχος
- η Χημικοί κίνδυνοι στα τρόφιμα
- η Επιδράσεις στην υγεία
- η Διατροφική Έκθεση σε χημικούς κινδύνους
- η Εκτίμηση επικινδυνότητας
- η Case study: Διατροφική έκθεση σε οργανοκασσιτερικές ενώσεις

## ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ – ΕΛΕΓΧΟΣ



### η ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ

#### Κανονισμός 178/2002:

- ∅ Καθορίζονται οι αρχές και οι απαιτήσεις της νομοθεσίας για τα τρόφιμα
- ∅ Ιδρύεται η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (**EFSA**)
- ∅ Καθορίζονται οι διαδικασίες σε θέματα ασφάλειας τροφίμων και ζωοτροφών (για πρώτη φορά)
- ∅ Φιλοσοφία: έλεγχος όλης της αλυσίδας, από τις ζωοτροφές και την πρωτογενή παραγωγή, στις επιχειρήσεις τροφίμων, έως τη διάθεση τους στην αγορά

## ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ – ΕΛΕΓΧΟΣ



### η ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ

- ∅ Κτηνιατρική νομοθεσία
- ∅ Έλεγχος καταλοίπων σε προϊόντα από τρίτες χώρες (Επίσημος Έλεγχος: **Οδηγία 93/99/ΕΟΚ**)
- ∅ Κοινοτικά συντονισμένα προγράμματα ελέγχου ανά έτος και παράμετρο
- ∅ Εθνικά προγράμματα: Ενιαία αγορά – η ΕΕ ως προέκταση του εδάφους μας
- ∅ Τέλος, η ΕΕ ασκεί «κοινοτικό» έλεγχο σε κάθε κράτος-μέλος αν εφαρμόζει σωστά τον έλεγχο που επιβάλλει η ευρωπαϊκή νομοθεσία.

## ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ – ΕΛΕΓΧΟΣ



### ◆ ΡΟΛΟΣ

∅ Συντονιστικός και εποπτικός: Χάραξη ενιαίας πολιτικής – προτάσεις και κανονιστικά μέτρα

∅ Εκτελεστικός:

1. Δειγματοληψίες
2. Προγράμματα ελέγχου
3. Εφαρμογή HACCP
4. Σύνδεσμος με τα αντίστοιχα όργανα της ΕΕ και
5. Ενημέρωση του πολίτη



## ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ – ΕΛΕΓΧΟΣ



### η ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΓΕΩΡΓΙΑΣ:

- Κτηνιατρική νομοθεσία (**Οδηγία 96/23/ΕΕ**)
- Έλεγχος πρωτογενή τομέα

### η ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΥΓΕΙΑΣ:

- Υγειονομικός έλεγχος κατά την παρασκευή τροφίμων (χώρους και προσωπικό)

### η ΓΕΝΙΚΟ ΧΗΜΕΙΟ ΤΟΥ ΚΡΑΤΟΥΣ:

- Υποστηρικτικό ρόλο: Εργαστηριακός έλεγχος
- Συνεργασία με όλες τις δειγματοληπτούσες αρχές
- Νομοθετικός ρόλος: Κώδικας Τροφίμων και Ποτών (μεταβιβάζεται στον ΕΦΕΤ)

## ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ – ΕΛΕΓΧΟΣ



### n ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΓΚΑΙΡΗΣ ΠΡΟΕΙΔΟΠΟΙΗΣΗΣ (RASFF)

- Όλα τα κράτη-μέλη είναι συνδεδεμένα σε ένα δίκτυο άμεσης ενημέρωσης όταν εμφανιστεί ένας άμεσος και σοβαρός κίνδυνος
- Όχι τρόφιμα τοπικού ενδιαφέροντος – μόνο εισαγωγές από τρίτες χώρες προϊόντων ευρείας κατανάλωσης
- Συμμετέχουμε ενεργά στον κοινοτικό έλεγχο

## ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ – ΕΛΕΓΧΟΣ



### ΤΙ ΕΙΔΟΥΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΔΙΕΞΑΓΕΤΑΙ;

#### n Έλεγχος:

- **Ποιότητας** (νοθεία): Προστασία Εθνικών Προϊόντων (λάδι, φέτα, κρασί, μέλι)
- **Ασφάλειας (κατάλοιπα)**: Προστασία Δημόσιας Υγείας

#### n Προληπτικός έλεγχος: σταθερό και γνωστό πρόβλημα (π.χ. Φυτοφάρμακα και Β.Μ.)

#### n Έκτακτος έλεγχος: μετά από επεισόδιο ή ακόμα και καταγγελία καταναλωτών

## ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

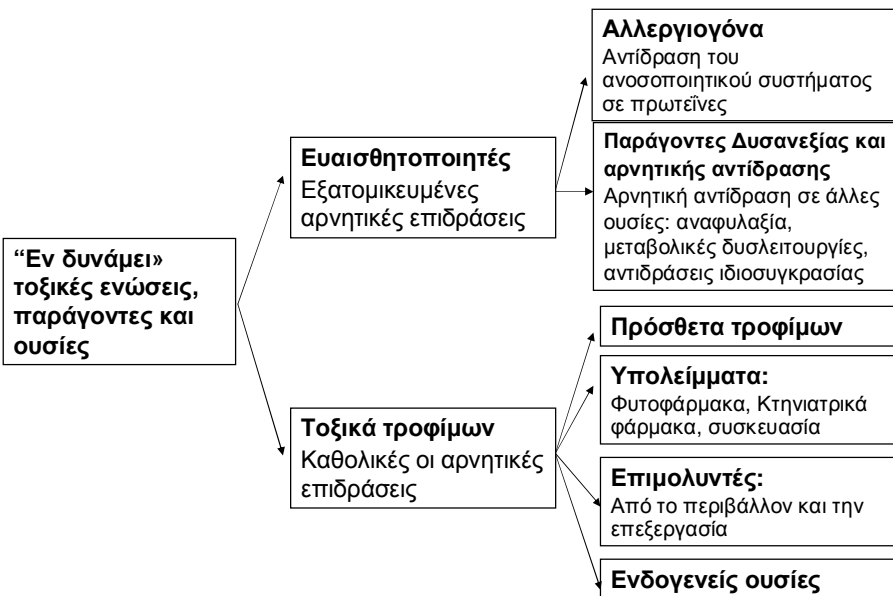
Η νομοθεσία για τα τρόφιμα μπορεί να βρεθεί στην ιστοσελίδα του ΕΦΕΤ, κάτω από το link 'ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ':

<http://www.efet.gr/>

Ειδικά για την Υγιεινή & τον επίσημο έλεγχο τροφίμων μπορεί να βρεθεί στον:

<http://www.efet.gr/health.html>

## Χημικοί κίνδυνοι στα τρόφιμα



## Χημικοί κίνδυνοι και RASFF

n 4-ετής (07/2003 - 07/2007) ανάλυση των Alerts και των πληροφοριών του RASFF:

### Κατηγορίες Κινδύνων:

- Χημικοί Κίνδυνοι	44%	} 71%
- Μυκοτοξίνες	27%	
- Μικροβιολογικοί κίνδυνοι	17%	

### Προέλευση:

- EU	27%
- Ασία	25%
- Μέση Ανατολή & Βόρεια Αφρική	17%
- Υπόλοιπη Ευρώπη (non-EU)	11%

## Χημικοί κίνδυνοι και RASFF

n Κατηγορίες τροφίμων:

- Θαλασσινά (Seafood)	30%
- Μπαχαρικά, Καρυκεύματα	15%
- Λαχανικά, φρούτα, συγκομιδές	15%

n Κατηγορίες ουσιών:

- Χρωστικές (Sudan dyes, Para Red)	21%
- Βαρέα Μέταλλα (Cd, Hg, Pb)	16%
- Κατάλοιπα Κτηνιατρικών Φαρμάκων (NFs, CAP, MG)	14%
- Αλλεργιογόνα (sulfite, histamine)	11%
- Φυτοφάρμακα (OPs, dimethoate)	7%
- Ουσίες από υλικά σε επαφή με τρόφιμα (ITX)	6%

## Χημικοί κίνδυνοι

- n Οι περισσότεροι χημικοί κίνδυνοι δεν εξαλείφονται κατά την επεξεργασία του τροφίμου επειδή συχνά οι ενώσεις είναι **θερμικά σταθερές**.
- n Εστιαζόμαστε στην **πρόληψη** ώστε να αποφευχθεί η είσοδος των χημικών στην τροφική αλυσίδα σε μη αποδεκτά επίπεδα.

## Χημικοί κίνδυνοι

Τι θα πρέπει να λαμβάνουμε υπόψη κατά την εκτίμηση επικινδυνότητας:

- n Την **πηγή προέλευσης των ενώσεων** (άμεση συνέπεια στη λήψη προληπτικών ενεργειών)
- n Τις **ιδιότητες του** (άμεση επίδραση στην εκτίμηση του κινδύνου): λιποδιαλυτότητα - λιποφιλικότητα, πτητικότητα, αποσύνθεση / αποικοδόμηση ή αδρανοποίηση κατά τη διάρκεια μαγειρέματος και επεξεργασίας.
- n Την τοξικότητα τους και την τοξικότητα των προϊόντων αποικοδόμησης ή μεταβολισμού: επιδράσεις σε χαμηλά επίπεδα, άμεσες ή έμμεσες επιδράσεις, ομάδες-στόχοι το πληθυσμού

Κύρια πηγή πληροφοριών:  
<http://www.efsa.europa.eu/>



## Επιστημονικά κείμενα EFSA

n 2004 – 2009:

- **1118** scientific opinions of panels / SC
  - n 64 opinions from CONTAM panel
- 80 statements of panels / SC
- 34 guidance of panels / SC

n EFSA Journal:

<http://www.efsa.europa.eu/cs/Satellite/en/efsajournal/scdoc/e831.htm?emt=1>

# EFSA Journal



## Πηγές πληροφοριών:

n ISI Web of Knowledge - Keywords:

“Dietary exposure” AND “risk assessment”

⇒ 727 άρθρα, των οποίων η κατανομή είναι:

2009:	13.6%	} >73%
2008:	22.8%	
2007:	15.8%	
2006:	10.8%	
2005:	10.5%	

## Πηγές πληροφοριών:

### n Journals:

- JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY
- FOOD AND CHEMICAL TOXICOLOGY
- FOOD CHEMISTRY
- ENVIRONMENTAL HEALTH PERSPECTIVES
- FOOD ADDITIVES AND CONTAMINANTS
- REGULATORY TOXICOLOGY AND PHARMACOLOGY
- HUMAN AND ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT
- ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY
- SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT
- ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY
- RISK ANALYSIS
- FOOD CONTROL
- JOURNAL OF FOOD COMPOSITION AND ANALYSIS
- JOURNAL OF FOOD QUALITY
- CRITICAL REVIEWS IN FOOD SCIENCE AND NUTRITION

## Πηγές πληροφοριών:

<http://www.who.int/ipcs/food/jecfa/en/>

The screenshot displays the website for the International Programme on Chemical Safety (IPCS), specifically the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). The page features a navigation bar with logos for WHO and UNEP, and a search bar. The main content area includes a flowchart illustrating the JECFA process: WHO FAO Meetings lead to Issues & Priorities, which then lead to Call for Data, JECFA Meeting, and Publications. The flowchart also shows Codex Alimentarius and Guidelines leading to the JECFA Meeting. The page also lists various resources such as JECFA main page, JECFA publications, Experts, Guidelines, Call for data, Glossary of terms (pdf 273kb), and JECFA at FAO. A section titled 'WHAT IS JECFA?' provides a brief description of the committee's role in assessing food additives and contaminants.

Πηγές πληροφοριών:  
<http://www.inchem.org/>



## Ανάλυση Κινδύνου

Η εκτίμηση επικινδυνότητας (risk assessment) αποτελείται από 4 συστατικά:

- (i) Ταυτοποίηση κινδύνου,
  - (ii) Χαρακτηρισμός κινδύνου,
  - (iii) εκτίμηση έκθεσης, και
  - (iv) χαρακτηρισμός επικινδυνότητας.
- Συλλογή και εκτίμηση επιστημονικής πληροφορίας

## WHO: Όρια Διατροφικής Έκθεσης

- n PTWI: Provisional Tolerable Weekly Intake  
Προσωρινή ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη
- n TDI ή ADI: Tolerable ή Acceptable Daily Intake  
Ανεκτή Ημερήσια Πρόσληψη
- n Καρκινογόνα: ALARA (As Low as Reasonable Achievable)
- n Πρόσληψη σε  $\mu\text{g}/\text{Kg bw}$   
Σωματικό βάρος: 60 ή 70 kg
- n Μελέτες διατροφικής έκθεσης:  
Total Diet Studies (TDS)  
Household Budget Surveys (HBS) κ.ά.

## Ανάλυση Κινδύνου

Με τη βοήθεια της διαδικασίας **εκτίμησης επικινδυνότητας**, υπολογίζονται οι διατροφικοί κίνδυνοι και αξιολογούνται οι «εν δυνάμει» κίνδυνοι για τον πληθυσμό, διευκολύνοντας τη λήψη δράσεων για τη **διαχείριση κινδύνου (risk management)** και την **δημοσιοποίηση του κινδύνου (risk communication)** μέσω ανακοινώσεων και δελτίων τύπου με σκοπό την προστασία της δημόσιας υγείας.



## Χημικοί κίνδυνοι στα τρόφιμα

- n Πρόσθετα τροφίμων (χρωστικές, συντηρητικά, αντιοξειδωτικά) (Additives)
- n Αρωματικές ουσίες και παράγοντες γεύσης (flavourings)
- n Επιμολυντές (Contaminants)
- n Υπολείμματα φυτοφαρμάκων
- n Υπολείμματα κτηνιατρικών φαρμάκων
- n Υπολείμματα από υλικά σε επαφή με τρόφιμα
- n Βιοτοξίνες - Φυτοτοξίνες
- n Μυκοτοξίνες

[http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/index_en.htm)

**Food Safety - From the Farm to the Fork**

Chemical substances play an important role in food production and distribution. As the EU citizens are concerned about the safety of their food, it is important to ensure that the food is safe and attractive. Other chemicals are pharmacologically active and therefore used to fight off diseases.

To keep food hygienic and attractive, needs to be kept in containers that are made of such as plastic. These clear benefits of the use of plastic in food production and other hand, to be as good with potential risks for the health of the consumer due to the use of these chemicals.

Moreover, a number of chemical substances are present in the environment as pollutants. These contaminants are unintentional present in raw materials used in food production and distribution and can often not be avoided. Commonly food legislation aims at the establishment of the right level of risk and benefit of substances that are used intentionally and of the production technologies in accordance with the high level of consumer protection that is required in Article 152 of the Treaty establishing the European Community.

To achieve this high level of health protection for the consumer, risk analysis procedure that is based on sound scientific evidence and takes into account all relevant data, so the benefits of use of substances in accordance with the legislation in order to be the following areas:

- The legislation should address a need to the standards that will be used to ensure that the substances used in food production are safe, when they are used in accordance with the standards set by the Commission. Food additives are evaluated for their safety.
- The existing legislation as favourable sets limits on the presence of undesirable compounds, while for the chemically defined substances, the Commission is currently working on ongoing. Only substances for which the outcome of the evaluation is favourable will be authorized for use in food production.

<http://legislation.selamat.net/default.aspx>

**SEAMAT** Food legislation portal

**The Global Food Safety Legislation Portal**

This portal gives information on and links to websites containing data on food safety regulations world-wide. The portable is searchable by country, subject and information type. Search results give access to the websites and the information as well as a description of how the information is presented.

The number of subjects, countries and information types will be extended.  
Subjects: Pesticides, Food additives, Contaminants and Veterinary drugs  
Types: general information, MOL texts, Legislation documents, registrations.

Go to the search page to start searching the portal.

## Contaminants

- n Βαρέα Μέταλλα (Pb, Cd, Hg, inorg.Sn)
- n Χλωροπροπανάλη (3-MCPD)
- n PAHs
- n Διοξίνες & PCBs
- n Νιτρικά
- n Μυκοτοξίνες (Αφλατοξίνες, Ωχρατοξίνη, Πατουλίνη, τοξίνες *Fusarium*)

## Contaminants

- n Υπό εξέταση:
  - Ακρυλαμίδιο
  - Φουράνιο
  - Ethyl Carbamate
  - Οργανοκασσιτερικές ενώσεις

## ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ - ΟΡΙΑ

### n Κανονισμός 1881/2006/ΕΚ

Ορίζονται ανώτατες επιτρεπτές περιεκτικότητες (MRL) για **Pb, Cd και Hg**, Sn, νιτρικά, μυκοτοξίνες, ΠΑΥ, διοξίνες και PCBs, 3-μονοχλωροπροπανο-1,2-διόλη (3-MCPD), σε πλήθος τροφίμων.

## Κανονισμός 1881/2006/ΕΚ

### n Pb (Ενδεικτικά MRL)

Γάλα	0,02 mg/Kg
Κρέατα	0,1 mg/Kg
Εντόσθια	0,5 mg/Kg
Σάρκα ψαριού	0,2 mg/Kg, αλλά για
Σαρδέλα, λαβράκι, παλαμίδα, σαργό, κεφαλόπουλο, χέλι, τόνο, κ.ά.	0,4 mg/Kg
Μαλακόστρακα	0,5 mg/Kg, αλλά για
Δίθυρα Μαλάκια	1,5 mg/Kg, και
Κεφαλόποδα	1,0 mg/Kg
Υπάρχουν όρια για σιτηρά, λαχανικά, φρούτα, λίπη και έλαια, χυμούς, οίνους κ.ά.	

## Κανονισμός 1881/2006/ΕΚ

### n Cd (Ενδεικτικά MRL)

Κρέατα	0,05 mg/Kg, αλλά για
Κρέας αλόγου	0,2 mg/Kg
Συκώτι	0,5 mg/Kg
Νεφροί	1,0 mg/Kg
Σάρκα ψαριού	0,05 mg/Kg, αλλά για
Σαρδέλα, γαύρο, παλαμίδα, σαργό, σαυρίδι, κεφαλόπουλο, χέλι, τόνο, κ.ά.	0,1 mg/Kg
Μαλακόστρακα	0,5 mg/Kg, αλλά για
Δίθυρα Μαλάκια	1,0 mg/Kg, και
Κεφαλόποδα	1,0 mg/Kg
Υπάρχουν όρια για σιτηρά, πίτουρα, φύτερες, λαχανικά και φρούτα	

## Κανονισμός 1881/2006/ΕΚ

### n Hg (Ενδεικτικά MRL)

Προϊόντα αλιείας	0,5 mg/Kg,
αλλά για	
Πεσκανδρίτσα, λαβράκι, σελάχια, παλαμίδα, καρχαρίες, οξύρυγχο, κοκκινόψαρο, χέλι, ξιφία, τόνο, κ.ά.	1,0 mg/Kg

## Κανονισμός 333/2007

**Καθορισμός μεθόδων δειγματοληψίας και ανάλυσης για τον επίσημο έλεγχο των επιπέδων Pb, Cd, Hg, ανόργανου Sn, 3-MCPD και βενζο[a]πυρενίου στα τρόφιμα**

### Ορισμοί

**n Παρτίδα:** Η εκάστοτε προσδιοριζόμενη ποσότητα τροφίμου για την οποία έχει διευκρινιστεί από τον αρμόδιο ότι παρουσιάζει κοινά χαρακτηριστικά, όπως είναι η προέλευση, η ποικιλία, το είδος συσκευασίας, ο συσκευαστής, ο αποστολέας ή η σήμανση. Στην περίπτωση των ψαριών πρέπει και το μέγεθος τους να είναι συγκρίσιμο

**n Υποπαρτίδα:** Τμήμα μεγάλης παρτίδας που έχει οριστεί για την εφαρμογή της μεθόδου δειγματοληψίας στο εν λόγω ορισθέν δείγμα. Κάθε υποπαρτίδα πρέπει να διαχωρίζεται με φυσικό τρόπο και να είναι ταυτοποιήσιμη.

## Κανονισμός 333/2007

### Ορισμοί

**n Στοιχειώδη δείγματα:** Ποσότητα υλικού που λαμβάνεται από ένα μόνο σημείο της παρτίδας ή της υποπαρτίδας

**n Συνολικό δείγμα:** Το συνδυασμένο σύνολο όλων των στοιχειωδών δειγμάτων που έχουν ληφθεί από την παρτίδα ή την υποπαρτίδα. Πρέπει να είναι τουλάχιστον 1 kg, εκτός αν δεν είναι δυνατόν.

**n Δείγμα εργαστηρίου:** Δείγμα που προορίζεται για το εργαστήριο. Μπορεί να είναι το δείγμα Α' ελέγχου, το δείγμα έφεσης και πιθανά το δείγμα αναφοράς ή επιβεβαίωσης.

## Κανονισμός 333/2007

### n Συσκευασία και αποστολή δειγμάτων:

Καθαρός περιέκτης, από αδρανή ύλη, χωρίς κίνδυνο επιμόλυνσης, απώλειας ή προσρόφησης. Εξασφαλίζεται η αποφυγή αλλοίωσης του δείγματος κατά τη μεταφορά (ψύξη – κατάψυξη)

### n Σφράγιση και σήμανση δειγμάτων:

Σφραγίζονται στον τόπο δειγματοληψίας και σημαίνονται κατάλληλα. Συντάσσονται πρωτόκολλα δειγματοληψίας (μονοσήμαντη αναγνώριση δείγματος, παρτίδα, ημερομηνία και τόπος δειγματοληψίας, κοκ)

## Κανονισμός 333/2007

### n Σχέδια δειγματοληψίας:

1. Υγρά προϊόντα: η πρόσμειξη είναι ομογενώς κατανομημένη, άρα ένα στοιχειώδες δείγμα ανά παρτίδα (1 kg).
2. Άλλα προϊόντα – όχι σε συσκευασίες:

Βάρος παρτίδας (kg)	Ελάχιστος αριθμός των στοιχειωδών δειγμάτων
<50	3
50 – 500	5
>500	10

## Κανονισμός 333/2007

### n Σχέδια δειγματοληψίας:

3. Προϊόντα που αποτελούνται από μεμονωμένες συσκευασίες:

Αριθμός συσκευασιών ή μονάδων ανά παρτίδα	Ελάχιστος αριθμός των στοιχειωδών δειγμάτων
1 – 25	1 συσκευασία ή μονάδα
25 – 100	Περίπου 5%, τουλάχιστον 2 συσκευασίες ή μονάδες (2-5 συσκευασίες ή μονάδες)
>100	Περίπου 5%, κατ' ανώτατο όριο 10 συσκευασίες ή μονάδες (5-10 συσκευασίες ή μονάδες)

n Το δείγμα εργαστηρίου πρέπει να αρκεί για **2 ανεξάρτητες αναλύσεις**

## Κανονισμός 333/2007

- ♦ Δεν καθορίζονται συγκεκριμένες μέθοδοι – Πρέπει να είναι επικυρωμένες – Χρήση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς
- ♦ Κριτήρια για τις μεθόδους ανάλυσης που χρησιμοποιούνται:

Όριο ανίχνευσης	Όχι περισσότερο από το 1/10 των MRL, εκτός αν MRL Pb <0,1 mg/Kg. Τότε, όχι περισσότερο από το 1/5.
Όριο ποσοτικοποίησης	Όχι περισσότερο από το 1/5 των MRL, εκτός αν MRL Pb <0,1 mg/Kg. Τότε, όχι περισσότερο από το 2/5.
Ακρίβεια (Πιστότητα)	Τιμές Horrat <sub>r</sub> ή Horrat <sub>R</sub> μικρότερες του 2 (επικύρωση με συνεργασία)
Ανάκτηση	80-120% (έλεγχος με CRM)
Ειδίκευση	Ελεύθερη από παρεμποδίσεις μήτρας

## ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

- n Ρύποι πρωταρχικής σημασίας
- n Δεν αποικοδομούνται – μερικά δε μεταβολίζονται → Βιοσυσσωρεύονται
- n Μέσω της τροφικής αλυσίδας καταλήγουν στον άνθρωπο
- n Στα τρόφιμα ορίζονται ως περιβαλλοντικά κατάλοιπα
- n Συστηματικά εξετάζονται: Pb, Cd, Hg
- n Υπό εξέταση: As και TBT (OTCs)

## ΠΗΓΕΣ

### ◆ Μόλυβδος (Pb)

Πηγές: Αυτοκίνητα, Ορυχεία και Χυτήρια Pb, Βιομηχανία χάλυβα και χαλκού, καύση άνθρακα

### ◆ Κάδμιο (Cd)

Πηγές: Χυτήρια ψευδαργύρου, επιμεταλώσεις (Pb,Cu), Βιομηχανικές δραστηριότητες (χρώματα, πλαστικά, μπαταρίες, κράματα, κτλ)

### ◆ Υδράργυρος (Hg)

Πηγές: Ορυχεία και Χυτήρια μετάλλων, Βιομηχανία (χλωροάλακι, χρώματα, τσιμέντα, ηλεκτρικές κατασκευές και μπαταρίες, όργανα μέτρησης, λυχνίες, καταλύτες, εκρηκτικά, οδοντιατρικά παρασκευάσματα, φυτοφάρμακα)

## Επίδραση στην ανθρώπινη υγεία

### n Μόλυβδος

Τοξικό (απενεργοποίηση ενζύμων)  
Διαταραχή της βιοσύνθεσης της αίμης και της ερυθροποίησης  
Εγκεφαλοπάθεια – Νευροτοξικότητα  
Αύξηση αρτηριακής πίεσης

### n Κάδμιο

Συσσωρεύεται στο ήπαρ και στους νεφρούς, σπλήνα και θυροειδή αδένες  
Αντικατάσταση Zn (απαραίτητο ιχνοστοιχείο)  
Νεφρική ανεπάρκεια  
Καρκινογόνο (ομάδα 2B)

### n Υδράργυρος

Νευροτοξικότητα  
Επιβράδυνση ανάπτυξης, εγκεφαλοπάθειες (MeHg)

## Ανθρώπινη έκθεση

### n Μόλυβδος

Τρόφιμα  
< 100 - 500 µg/d  
(10-50% απορρόφηση)

### n Κάδμιο

Τρόφιμα και νερό  
10 - 50 µg/d (5-20% απορρόφηση)

### n Υδράργυρος

Ψάρια (50-1400 ng/g)  
90% ως CH<sub>3</sub>Hg (90% απορρόφηση)

## WHO: Ανεκτή πρόσληψη

### n **Μόλυβδος**

PTWI: 25 µg/kg bw (βρέφη, παιδιά, ενήλικες)

TDI: 3,5 µg/Kg bw

### n **Κάδμιο**

PTWI: 7 µg/kg bw – TDI: 1 µg/Kg bw

### n **Υδράργυρος**

PTWI: 5 µg/kg bw (ολικός Hg)

PTWI: 1,6 µg/kg bw (MeHg - 2003)

### n **Αρσενικό. PTWI: 15 µg/kg bw – TDI: 2 µg/Kg bw**

### n **TBT (ΣΟΤs). TDI: 0.25 µg/Kg bw**

## EN 13804:2002

“Foodstuffs – Determination of trace elements –  
Performance criteria and general considerations”

- n Επικύρωση μεθόδου – Να ικανοποιεί τα κριτήρια που αναφέρθηκαν στον Κανονισμό 333/2007

- n Υποδειγματοληψία στο εργαστήριο

**Σκεύη:** Ανοξείδωτο μαχαίρι, πλαστικό σκεύος ανάδευσης, συσκευή άλεσης (μπλέντερ) με ανοξείδωτες λεπίδες (αν πρόκειται να προσδιοριστούν Cr, Ni, Fe, Mo, τότε κεραμικές λεπίδες ή λεπίδες από Τα), ομογενοποιητής εργαστηρίου (κόστος), φούρνος ξήρανσης, **λυοφιλιωτής**.

**Συντήρηση:** Κατάψυξη, να μην αλλάζει η σύσταση (απώλεια ύδατος!) → **Λυοφιλίωση**

**Λυοφιλίωση:** εξάχνωση ύδατος στους -40°C υπό κενό. Ασφαλέστερη φύλαξη-συντήρηση, προσυγκέντρωση, ουσιαστική ομογενοποίηση, διότι το τελικό προϊόν είναι σκόνη.

EN 13804

“Foodstuffs – Determination of trace elements –  
Performance criteria and general considerations”

**n Προετοιμασία δείγματος**

**Γάλα:** Ανάδευση – Ομογενοποίηση πριν τη λήψη υποδείγματος

**Κρέας:** μόνο το βρώσιμο τμήμα – αντιπροσωπεύτηκα τμήματα από όλο το δείγμα εργαστηρίου

**Ψάρια:** Βρώσιμα τμήματα – μόνο τα ψάρια που τρώγονται ολόκληρα (πχ γαύρος) δεν αφαιρούνται τα κόκαλα και τα εντόσθια

**Μαλάκια, οστρακόδερμα:** Προτιμότερο να μην καταψύχονται και να αναλύονται φρέσκα. Ομογενοποιούνται αμέσως διότι αλλιώς υπάρχει απώλεια ύδατος. Προτιμότερη η λυοφιλίωση αν είναι για φύλαξη και συντήρηση.

**Λαχανικά:** πλύσιμο και εξωτερικό καθάρισμα (απομάκρυνση εξωτερικών φύλλων). Τεμαχισμός και ομογενοποίηση σε μπλέντερ.

EN 13804

“Foodstuffs – Determination of trace elements –  
Performance criteria and general considerations”

**n Προετοιμασία δείγματος**

**Φρούτα:** Τεμαχισμός και ομογενοποίηση σε μπλέντερ ή ομογενοποιητή τύπου stomacher (μαλακά φρούτα). Αντιπροσωπευτική δειγματοληψία: χυμός + σάρκα, μετά από ανάμιξη

**Κρασιά και αλκοολικά ποτά:** αφαίρεση του μεταλλικού περιβλήματος και μετά ο φελλός. Αν είναι αφρώδης οίνος, υποχρεωτικά απαέρωση σε λουτρό υπερήχων. Αν έχει στερεά υπολείμματα, μετάγγιση σε άλλο δοχείο και υποδειγματοληψία με πιπέττα.

**Σιτηρά:** Απομάκρυνση τα άχυρα. Καλή ανάδευση του εργαστηριακού δείγματος και άλεση σε συσκευή άλεσης του καφέ.

**Κονσέρβες:** Η σάλτσα, η άλμη και οποιοδήποτε άλλο μέσο πρέπει να αφαιρούνται με απόχυση και στράγγιση, τουλάχιστον 5 min. Ομογενοποίηση σε μπλέντερ, κατάψυξη και λυοφιλίωση.

## EN 13804

### “Foodstuffs – Determination of trace elements – Performance criteria and general considerations”

#### n Ειδικές απαιτήσεις για προσδιορισμό ιχνοστοιχείων

**Αντιδραστήρια:** υψηλής καθαρότητας (supra pur®, Traceselect® κ.ά.). Νερό υψηλής καθαρότητας, δις απεσταγμένο, απιονισμένο ή από συσκευή αντίστροφης ώσμωσης (ειδική αντίσταση > 5 MΩ cm)

**Πρότυπα διαλύματα:** με πιστοποιητικό, ιχνηλάσιμα.

**Υαλικά – σκεύη:** Υάλινα σκεύη σπάνια χρησιμοποιούνται. Συνήθως PE, PP, PTFE, ή χαλαζία. Προσρόφηση μόνο στα PE ή στο χαλαζία. Δοχεία χώνευσης από πολυμερή φθορίου (PFA).

**Καθαρισμός δοχείων:** Ξέπλυμα με νερό βρύσης, πλύση με διάλυμα σάπωνος αν υπάρχουν λίπη, ξέπλυμα με νερό και εμβάπτιση σε 10% HNO<sub>3</sub> σε πλαστικό δοχείο. Έκπλυση με DD-DI νερό και ξήρανση σε χώρο ελεύθερο σκόνης (υπό κενό ή σε ερμητικά κλειστούς χώρους)

Προσοχή η επιμόλυνση: ειδικά μέτρα για μέταλλα όπως Al, Cr, Zn, Fe, Cu κτλ. Στο χώρο που βρίσκεται το όργανο μέτρησης και η προετοιμασία του δείγματος να υπάρχει καθαριότητα και τάξη.

## EN 13804

### “Foodstuffs – Determination of trace elements – Performance criteria and general considerations”

#### n Έλεγχος ποιότητας κατά την ανάλυση

- Χρήση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς
- Δείγματα ελέγχου ποιότητας – Κατασκευή διαγραμμάτων εσωτερικού ελέγχου ποιότητας
- Συμμετοχή σε διεργαστηριακές ασκήσεις και δοκιμές ικανότητας

## Μέθοδοι

- n ISO: Μεμονωμένες μεθόδους σε συγκεκριμένα υποστρώματα
- n EN: Νέες, λίγες μέθοδοι, πιο generic προσέγγιση
- n AOAC: Πλήθος μεθόδων από τα '70. Ανανεώνονται με αργούς ρυθμούς.
- n EPA: πολλές χρήσιμες πορείες (όχι για τρόφιμα) που περιγράφουν γενικά συνθήκες για τον προσδιορισμό κάθε μετάλλου.
- n NMLK και άλλες εθνικές κανονιστικές αρχές ΚΟΚ

## Μέθοδοι EN

### Προς τελική έγκριση

prEN 14082: Pb, Cd, Zn, Cu, Fe, Cr / AAS/ Dry ashing

prEN 14083: Pb, Cd, Cr, Mo / AAS/ Pressure digestion

prEN 14084: Pb, Cd, Zn, Cu, Fe / AAS/ Microwave digestion

Τρεις πορείες προκατεργασίας δείγματος:

- n Ξηρή αποτέφρωση (Dry ashing)
- n Χώνευση υπό πίεση (Pressure digestion)
- n Χώνευση σε φούρνους μικροκυμάτων (Microwave digestion)

## Ξηρή αποτέφρωση

- Ø Χωνευτήρια από Pt ή χαλαζία (50ml)
- Ø Ζύγιση 10-20 g ομογενοποιημένου δείγματος ( $\pm 10\text{mg}$ )
- Ø Θέρμανση: αρχ. Θ  $100^{\circ}\text{C} \rightarrow 50^{\circ}\text{C/h} \rightarrow 450^{\circ}\text{C}$  (24h)
- Ø Τέφρα: ψύξη, προσθήκη 1-3 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , εξάτμιση και ξανά πύρωση στους  $450^{\circ}\text{C}$  για 1-2 h, έτσι ώστε να αποκτήσει η τέφρα λευκό-γκρί χρώμα.
- Ø Διάλυση σε 5 ml  $\text{HCl}$ , εξάτμιση σε θερμαντική πλάκα, διάλυση σε 10-30 ml  $\text{HNO}_3$
- Ø Μέτρηση (FAAS, GFAAS, ICP-AES, ICP-MS)
- Ø Στάδιο προ-αποτέφρωσης (λάμπα UV, θέρμανση  $200^{\circ}\text{C}$ ) αν τα δείγματα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε λίπος ή σάκχαρα.

## Χώνευση σε μικροκύματα



Φούρνος



Ρότορας



Δοχείο χώνευσης

## Χώνευση σε μικροκύματα

- n Ζύγιση 0,2-0,5 g (< 1 g) – Εξαρτάται από το ποσοστό λίπους ή σακχάρων ή οργανικής ύλης γενικότερα.
- n Προσθήκη 4-5 ml HNO<sub>3</sub> + 1-2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ή όπως προτείνει η βιβλιογραφία ή ο κατασκευαστής του οργάνου
- n Πρόγραμμα φούρνου: έλεγχος πίεσης και θερμοκρασίας

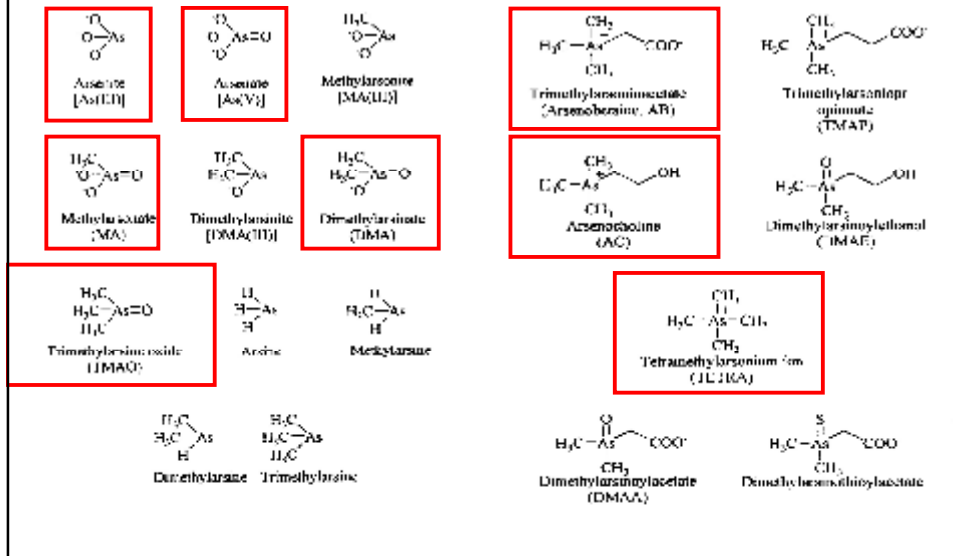
Τυπικό:

Βήμα	Ισχύς (W)	Χρόνος (min)
1	250	3-5
2	600	5
3	450	20-25

## ΕΝΩΣΕΙΣ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ

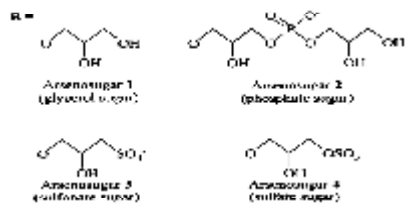
- Το As εμφανίζει πολύπλοκη περιβαλλοντική και βιολογική χημεία
- Οι ανόργανες ενώσεις του As – το **As(III)** και το **As(V)** – είναι αποδεδειγμένα καρκινογόνες. Μεγάλο πρόβλημα το πόσιμο νερό σε κάποιες περιοχές του πλανήτη – όριο : 10 μg L<sup>-1</sup>
- Φυτά και ζώα βιοσυσσωρεύουν εξαιρετικά μεγάλες ποσότητες As, σε μορφές όμως μη τοξικές (οργανικές ενώσεις του As)
- Διάφορα φάρμακα του As έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί στην καταπολέμηση της λευχαιμίας (2002)
- Τι συμβαίνει με το μεταβολισμό του στον άνθρωπο?
- Μπορούμε να έχουμε MRL για το As στα τρόφιμα?

## ΕΝΩΣΕΙΣ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ



## ΕΝΩΣΕΙΣ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ

Dimethylated Arsenolipids:



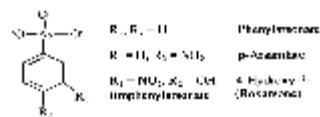
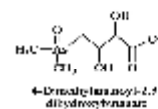
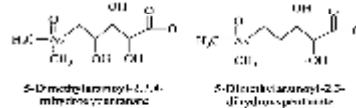
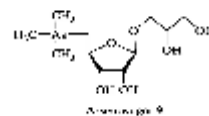
II  
Arsenolipid 5

OH  
Arsenolipid 6

Arsenolipid 7

Arsenolipid 8

Tri- and Tetra-Substituted Arsenolipids:



## ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΙΔΩΝ As

mg As/kg dry mass									
As(III)	DMA <sub>s</sub>	AsBet	AsCol	Gly sugar	Pho sugar	sum of species		sample	
0,06	0,26	5,98		0,87	1,92	9,09	mussels	Gr01	
	0,30	3,50		1,13	1,36	6,29	mussels	Gr02	
	0,20	2,96		1,28	1,58	6,02	mussels	Gr03	
0,10	0,11	5,06		1,42	1,19	7,88	mussels	Gr04	
	0,25	22,59		1,81	3,56	28,21	mussels	Gr05	
		23,11	0,55			23,65	Anchovy	Gr06	
		11,28				11,28	Anchovy	Gr07	
		11,29	0,31			11,60	Anchovy	Gr08	
		1,24				1,24	Seabass	Gr09	
		18,04				18,04	Squid	Gr10	
		0,15	5,97		0,73	1,42	8,27	mussels	Gr15
		0,20	2,72				2,92	Sea bream	Gr16
		0,30	24,18				24,48	Anchovy	Gr17
		0,27	22,11				22,38	Anchovy	Gr18
		0,40	10,57				10,97	Sardines	Gr19
			5,21				5,21	Seabass	Gr20
		0,35	7,18				7,53	Sardines	Gr23
		0,35	5,51				5,86	Sardines	Gr24

### SCIENTIFIC OPINION

#### Scientific Opinion on Arsenic in Food<sup>1</sup>

#### EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM)<sup>2,3</sup>

European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy

This scientific output, published on 1 February 2010, replaces the earlier version published on 22 October 2009<sup>4</sup>.

## Διατροφική έκθεση σε As

Τα τρόφιμα με τα υψηλότερα επίπεδα As:

- Θαλασσινά και ψάρια
- Προϊόντα θάλασσας, βασισμένα σε πλανκτόν (hijiki)
- Δημητριακά και προϊόντα δημητριακών (ειδικά το ρύζι και τα προϊόντα ρυζιού, bran, germ)
- Σημαντική παράμετρος το As στο νερό μαγειρέματος
- Σε κάποια τρόφιμα έως και 70% του ολικού As είναι στην ανόργανη μορφή του
- Πάνω από το 70% του ολικού As απορροφάται από τον οργανισμό και συνήθως το As(V) ανάγεται σε As(III) και μεθυλιώνεται

## Διατροφική έκθεση σε As

n EFSA (2010):

DI: 0,13 – 0,56  $\mu\text{g}/\text{Kg bw}$  (μέση έκθεση)

DI: 0.37 – 1.22  $\mu\text{g}/\text{Kg bw}$  (95<sup>th</sup> perc. καταναλωτές)

- Οι καταναλωτές ρυζιού: 1 – 4  $\mu\text{g}/\text{Kg bw}$
- Η διατροφική έκθεση των παιδιών εκτιμήθηκε ως 2-3πλάσια των ενηλίκων (έως 2.6  $\mu\text{g}/\text{Kg bw}$ ).
- Το PTWI των 15  $\mu\text{g}/\text{kg bw}$  δε θεωρείται πλέον ασφαλές

# ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

Κάθε ουσία ή μίγμα ουσιών, φυσικών ή συνθετικών, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσον καταπολέμησης των εχθρών και ασθενειών των φυτών ή να βελτιώσει την αποτελεσματικότητά τους.

## I. Κατηγοριοποίηση βάσει δραστηριότητας

- § Εντομοκτόνα (*insecticides*)
- § Ζιζανιοκτόνα (*herbicides*)
- § Μυκητοκτόνα (*fungicides*)
- § Ακαρεοκτόνα
- § Νηματοκτόνα
- § Ποντικοφάρμακα

## II. Κατηγοριοποίηση βάσει χημικής δομής

- |                    |                |
|--------------------|----------------|
| ▪ Οργανοχλωριωμένα | ▪ Αζόλες       |
| ▪ Οργανοφωσφορικά  | ▪ Νικοτινοειδή |
| ▪ Καρβαμιδικά      | ▪ Ουρίες       |
| ▪ Πυρεθροειδή      | ▪ Φθαλιμιδικά  |
| ▪ Τριαζίνες        | ▪ Ιμιδαζόλια   |
| ▪ Νιτροανιλίνες    | ▪ Και άλλα..   |

## ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

- Τα φυτοφάρμακα είναι τοξικές ουσίες που μπορούν να προκαλέσουν **ανεπιθύμητα αποτελέσματα στον ανθρώπινο οργανισμό αλλά και στο περιβάλλον.**
  - Άμεση ή πρωτογενής έκθεση: κατά την εφαρμογή αυτών των ουσιών
  - Έμμεση ή δευτερογενής έκθεση: μέσω του περιβάλλοντος ή μέσω της λήψης τροφής
  - Επηρεάζουν κυρίως:
    - § το ΚΝΣ
    - § το ανοσοποιητικό σύστημα
    - § το αναπνευστικό σύστημα
    - § το **αναπαραγωγικό και ενδοκρινικό σύστημα**
- Παρατηρείται επίσης ερεθισμός, καρκινογένεση και διάφορα άλλα.

## ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

- Περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν έκθεση φυτοφαρμάκων:
  - § Χαρακτηριστικά εδάφους και τοπογραφία περιοχής
  - § Καιρικές συνθήκες και κλίμα.
- Παράμετροι που σχετίζονται με τα φυτοφάρμακα:
  - § Τρόποι εφαρμογής
  - § Κατανομή και κινητικότητα των φυτοφαρμάκων
  - § Ανθεκτικότητα.
- Ο καθορισμός των ορίων έκθεσης σε τοξικές ουσίες ορίζεται από παράγοντες όπως η **Ημερήσια Επιτρεπτή Δόση (ADI).**

## NΟΜΟΘΕΣΙΑ

- Κανονισμός 396/2005 : για τα ανώτατα όρια καταλοίπων φυτοφαρμάκων μέσα ή πάνω στα τρόφιμα και τις ζωοτροφές φυτικής και ζωικής προέλευσης.
- Κανονισμός 299/2008:
  - § Σε ισχύ από 1 Σεπτεμβρίου 2008
  - § Τροποποίηση του 396/2005 ως προς τα MRLs και ως προς τις εκτελεστικές αρμοδιότητες της Επιτροπής.
- Κανονισμός 470/2009: τροποποίηση MRLs για ορισμένα φυτοφάρμακα σε τροφές ζωικής προέλευσης.

## MRLs (Maximum Residues Levels)

Ως MRL ορίζεται το ανώτατο νόμιμο όριο συγκέντρωσης καταλοίπου φυτοφαρμάκου εντός ή επί τροφίμων ή ζωοτροφών, το οποίο **βασίζεται στην ορθή γεωργική πρακτική και τη χαμηλότερη απαιτούμενη έκθεση του καταναλωτή για την προστασία των ευάλωτων καταναλωτών.**

[http://ec.europa.eu/sanco\\_pesticides/public/index.cfm](http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm)

EU Pesticides database

Home page Search Download

**Active substances**  
Directive 91/414/EEC

**Pesticide EU-MRLs**  
Regulation (EC) No. 396/2005

Active substance Products Pesticide

Directorate General for Health & Consumers

Information now available in national authorities

Disclaimer

The database is made available solely for the purpose of information. It has no legal value. The Commission declines all responsibility or liability whatsoever for errors or deficiencies in this database. Neither the Commission nor any person acting on behalf of the Commission is responsible with regard to the improper use of the document and its contents. The official MRLs are those published in the Official Journal of the European Union (Pesticide Protection - Pesticide Residues - Community Legislation).

<http://www.pesticides-online.com/>

pesticides-online

Home Registration Residue Data Agricultural Usage Data Strategy Support Countries of Origin Conferences Pesticides Forum

Welcome to Pesticides-Online

Visit Our Forum

Residue Data  
Agricultural Usage Data  
Pesticides

Home Contact Registration Data Submission Terms Glossary What's New Links About Us FAQ Search Us

## Κτηνιατρικά κατάλοιπα

### 1. ΑΝΘΕΛΜΙΝΘΙΚΑ

### 2. ΑΝΤΙΒΙΟΤΙΚΑ

- Αμινογλυκοσίδες
- β-λακτάμες
- Μακρολίδες
- Πεπτιδία
- Σουλφοναμίδια και τριμεθορπίνη
- Τετρακυκλίνες
- Κινολόνες
- Χλωραμφενικόλη
- Πράσινο του Μαλαχίτη

### 3. ΚΟΚΚΙΔΙΟΣΤΑΤΙΚΑ

- Νιτροϊμιδαζόλια
- Νιτροφουράνια

### 4. ΟΡΜΟΝΕΣ

- Αναβολικά Στεροειδή
- Κορτικοστεροειδή
- Θυρεοστατικά

### 5. β-ΑΓΩΝΙΣΤΕΣ

### 6. ΗΡΕΜΙΣΤΙΚΑ

### 7. Μη ΣΤΕΡΟΕΙΔΗ ΑΝΤΙΦΛΕΓΜΟΝΩΔΗ (NSAIDs)

## Κτηνιατρικά κατάλοιπα

Επιδράσεις στον άνθρωπο:

- n Ανάπτυξη αντίστασης στα αντιβιοτικά
- n Αλλεργικές αντιδράσεις (αμινογλυκοσίδες και β-λακτάμες)
- n Άμεση τοξικότητα (χλωραμφενικόλη)
- n Καρκινογόνα και μεταλλαξιογόνα (phenylbutazone, νιτροφουράνια, πράσινο του μαλαχίτη και λευκομαλαχίτης)

## Νομοθεσία

- ✓ Χρήση κτηνιατρικών φαρμάκων: Κανονισμός **2377/90/E.E.** (Παραρτήματα I έως IV)
  - κατάλοιπα κτηνιατρικών φαρμάκων*
  - ανώτατο όριο καταλοίπων*
  - μέγιστο όριο υπολειμμάτων (Maximum Residue Limit, MRL)*
- ✓ Αντικαταστάθηκε με τον Κανονισμό **470/2009/E.E.** και τα νέα MRL παρουσιάζονται στον Κανονισμό **37/2010/E.E.**
- ✓ Απαγόρευση χρήσης παραγόντων αύξησης ανάπτυξης: Οδηγία **96/22/E.E.** και Οδηγία **96/23/E.E.**
  - Ομάδα **A**: απαγορευμένες ουσίες
  - Ομάδα **B**: κτηνιατρικά φάρμακα Παραρτήματα I και III και άλλα υπολείμματα
- ✓ Τεχνικές οδηγίες και κριτήρια απόδοσης μεθόδων ανάλυσης: Οδηγία **2002/657/E.E.**

## Νομοθεσία

[http://www.codexalimentarius.net/mrls/vetdrugs/jsp/vetd\\_q-e.jsp](http://www.codexalimentarius.net/mrls/vetdrugs/jsp/vetd_q-e.jsp)

The screenshot shows the 'Veterinary Drug Residues in Food' search page on the CODEX Alimentarius website. The page features a search interface with three dropdown menus for selecting substances, species, and tissues. The 'Substance' dropdown includes options like Abamectin, Albendazole, and various penicillins. The 'Species' dropdown lists Cattle, Chicken, Deer, Duck, Fish, Game prawn, and Goat. The 'Tissue' dropdown lists Egg, Fat, Fat/Skin, Kidney, Liver, Milk, and Milk. Below the dropdowns, there are radio buttons for 'By Substance' (selected) and 'By Species'. A 'Search' button and a 'Reset' button are located to the right. The page also includes a 'Help' link, a link to 'Click here for the Composition of Methods of Analysis as Testable for Support to Codex MRLs', and a 'Back to HOME' link. The footer contains the text '© FAO and WHO 2010'.

**Απόφαση της επιτροπής της 12ης  
Αυγούστου 2002  
για εφαρμογή της οδηγίας 96/23/ΕΚ του  
Συμβουλίου σχετικά με την επίδοση των  
αναλυτικών μεθόδων  
και την ερμηνεία των αποτελεσμάτων**

**2002/657/ΕΚ**

## ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΔΟΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

### ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΙΒΕΒΑΙΩΣΗΣ ΓΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΑ ΚΑΙ ΠΡΟΣΜΕΙΞΕΙΣ

Τεχνική μέτρησης	Ουσίες Παραρτ. 1 96/23/ΕΚ	Περιορισμοί
LC ή GC - MS	Ομάδα Α και Β	Να προηγείται on-line ή off-line χρωματογραφικός διαχωρισμός. Να χρησιμοποιούνται τεχνικές πλήρους σάρωσης ή τουλάχιστον 3 (ομάδα Β) ή 4 νομάδα Α) μονάδες ταυτοποίησης για τεχνικές οι οποίες δεν καταγράφουν φάσματα πλήρους σάρωσης
LC ή GC - IR	Ομάδα Α και Β	Να πληρούνται ειδικές απαιτήσεις για την απορρόφηση
LC -DAD	Ομάδα Β	Να πληρούνται ειδικές απαιτήσεις για την απορρόφηση
LC-FLD	Ομάδα Β	Εφαρμόζεται στα μόρια που εμφανίζουν φυσική ικανότητα φθορισμού και σε μόρια που εμφανίζουν φθορισμό ύστερα είτε από μετατροπή ή παραγωγοποίηση
2-D TLC-UV/VIS	Ομάδα Β	Η HPTLC δύο διαστάσεων και η συγχρωματογραφία είναι υποχρεωτικές.
GC- FID	Ομάδα Β	Να χρησιμοποιούνται 2 στήλες διαφορετικής πολικότητας
LC-UV/VIS	Ομάδα Β	Να χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικά χρωματογραφικά συστήματα ή μια δεύτερη, ανεξάρτητη μέθοδος ανίχνευσης.

### Κοινά κριτήρια επίδοσης και απαιτήσεις

- Οι μέθοδοι επιβεβαίωσης πρέπει να παρέχουν πληροφορίες για τη χημική δομή της αναλυτέας ουσίας. Οι μέθοδοι που βασίζονται μόνο στη χρωματογραφική ανάλυση χωρίς να χρησιμοποιούν φασματομετρική ανίχνευση δεν είναι κατάλληλες να χρησιμοποιηθούν μόνες τους ως μέθοδοι επιβεβαίωσης.
- Όταν χρησιμοποιείται εσωτερικό πρότυπο πρέπει να προστίθεται στη δόση προς ανάλυση στην αρχή της διαδικασίας εκχύλισης. Χρησιμοποιούνται είτε σταθερές ραδιοεπισημασμένες μορφές της αναλυτέας ουσίας, (ιδιαίτερως κατάλληλες για την ανίχνευση με φασματομετρία μάζας), είτε ενώσεις που έχουν δομική σχέση με την αναλυτέα ουσία.
- Εάν δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατάλληλο εσωτερικό πρότυπο, η ταυτοποίηση της αναλυτέας ουσίας πρέπει να επιβεβαιώνεται με συγχρωματογραφία.

## Κοινά κριτήρια επίδοσης και απαιτήσεις

n Το υλικό αναφοράς ή το εμβολιασμένο υλικό που περιέχει γνωστές ποσότητες της αναλυτέας ουσίας στο επιτρεπόμενο όριο ή στο όριο απόφασης ή πλησίον αυτών (μη συμμορφούμενο δείγμα ελέγχου), τα συμμορφούμενα υλικά ελέγχου και τα τυφλά αντιδραστήρια, πρέπει να διοχετεύονται καθ' όλη τη διαδικασία ταυτόχρονα με κάθε παρτίδα των αναλυόμενων δειγμάτων δοκιμής.

n Συνιστώμενη σειρά για την έγχυση των εκχυλισμάτων στο όργανο της ανάλυσης : τυφλό αντιδραστήριο

συμμορφούμενο δείγμα ελέγχου  
δείγμα (δείγματα) προς επιβεβαίωση,  
ξανά συμμορφούμενο δείγμα ελέγχου  
μη συμμορφούμενο δείγμα ελέγχου.

Κάθε παρέκκλιση από αυτήν τη σειρά πρέπει να αιτιολογείται.

## Κριτήρια επίδοσης και άλλες απαιτήσεις για την ανίχνευση με φασματομετρία μάζας

Οι μέθοδοι φασματομετρίας μάζας είναι κατάλληλες για μέθοδο επιβεβαίωσης μόνο αφού προηγηθεί χρωματογραφικός διαχωρισμός είτε σε γραμμή (on-line) είτε εκτός γραμμής (off-line).

### • Χρωματογραφικός διαχωρισμός

GC-MS → χρωματογραφικός διαχωρισμός με τριχοειδείς στήλες.

LC-MS → χρωματογραφικός διαχωρισμός με κατάλληλες στήλες LC.

• ελάχιστος αποδεκτός χρόνος κατακράτησης για την αναλυτέα ουσία υπό εξέταση: διπλάσιος του χρόνου κατακράτησης που αντιστοιχεί στον νεκρό όγκο της στήλης

• Ο λόγος του χρωματογραφικού χρόνου κατακράτησης της αναλυτέας ουσίας προς αυτόν του εσωτερικού προτύπου, δηλαδή ο σχετικός χρόνος κατακράτησης της αναλυτέας ουσίας, πρέπει να αντιστοιχεί σε αυτόν του διαλύματος βαθμονόμησης με ανοχή  $\pm 0,5\%$  για τη GC και  $\pm 2,5\%$  για τη LC.

## Κριτήρια επίδοσης και άλλες απαιτήσεις για την ανίχνευση με φασματομετρία μάζας

### Ανίχνευση με φασματομετρία μάζας

• Μπορεί να γίνει με τεχνικές MS, όπως η καταγραφή των φασμάτων πλήρους σάρωσης (full scan) ή η παρακολούθηση επιλεγμένου ιόντος (SIM), καθώς και με τεχνικές MS-MS<sup>n</sup>, όπως η παρακολούθηση επιλεγμένης αντίδρασης (SRM), ή άλλες κατάλληλες τεχνικές MS ή MS-MS<sup>n</sup> σε συνδυασμό με τους κατάλληλους τρόπους ιονισμού.

### Μέγιστες επιτρεπόμενες τιμές ανοχής για σχετικές εντάσεις ιόντων με τη χρήση ορισμένων τεχνικών φασματομετρίας μάζας.

Σχετική ένταση (% της βασικής κορυφής)	EI-GC-MS (σχετικές)	CI-CG-MS, CG-MS <sup>n</sup> , LC-MS, LC-MS <sup>n</sup> (σχετικές)
> 50 %	± 10 %	± 20 %
> 20 % έως 50 %	± 15 %	± 25 %
> 10 % έως 20 %	± 20 %	± 30 %
≤ 10 %	± 50 %	± 50 %

## Κριτήρια επίδοσης και άλλες απαιτήσεις για την ανίχνευση με φασματομετρία μάζας

### Σχέση μεταξύ ενός εύρους κατηγοριών θραυσμάτων μάζας και μονάδων ταυτοποίησης.

Τεχνική MS	Μονάδες ταυτοποίησης ανά ιόν
Φασματομετρία μάζας χαμηλής διακριτικής ικανότητας (LR)	1,0
LR-MS <sup>n</sup> Μητρικό ιόν	1,0
LR-MS <sup>n</sup> Προϊόντα μετάπτωσης	1,5
HRMS	2,0
HR-MS <sup>n</sup> Μητρικό ιόν	2,0
HR-MS <sup>n</sup> Προϊόντα μετάπτωσης	2,5

### Κριτήρια επίδοσης και άλλες απαιτήσεις για την ανίχνευση με φασματομετρία μάζας

**Πλήρης σάρωση:** Το μοριακό ιόν πρέπει να περιλαμβάνεται στο φάσμα πλήρους σάρωσης της αναλυτέας ουσίας εάν είναι παρόν στο φάσμα αναφοράς με σχετική ένταση  $\geq 10\%$ . Τουλάχιστον τέσσερα ιόντα πρέπει να κείνται εντός των μέγιστων επιτρεπόμενων τιμών ανοχής για τις σχετικές εντάσεις ιόντων

**SIM:** Για την επιβεβαίωση των ουσιών της ομάδας A του παραρτήματος I της οδηγίας 96/23/EK, απαιτούνται τουλάχιστον 4 μονάδες ταυτοποίησης. Για την επιβεβαίωση των ουσιών της ομάδας B του παραρτήματος I της οδηγίας 96/23/EK, απαιτούνται τουλάχιστον 3 μονάδες ταυτοποίησης

### Κριτήρια επίδοσης και άλλες απαιτήσεις για την ανίχνευση με φασματομετρία μάζας

Παραδείγματα αριθμού μονάδων ταυτοποίησης για ένα φάσμα τεχνικών και συνδυασμών τους (n = ακέραιος)

Τεχνική	Αριθμός ιόντων	Μονάδες ταυτοποίησης
GC-MS (EI ή CI)	N	n
GC-MS (EI και CI)	2 (EI) + 2 (CI)	4
GC-MS (EI ή CI) 2 παράγωγα	2 (Παράγωγο A) + 2 (Παράγωγο B)	4
LC-MS	N	n
GC-MS-MS	1 μητρικό και 2 θυγατρικά	4
LC-MS-MS	1 μητρικό και 2 θυγατρικά	4
GC-MS-MS	2 μητρικά ιόντα, καθένα με 1 θυγατρικό	5
LC-MS-MS	2 μητρικά ιόντα, καθένα με 1 θυγατρικό	5
LC-MS-MS-MS	1 μητρικό, 1 θυγατρικό, 2 θυγ. 2 <sup>ης</sup> γενιάς	5,5
HRMS	N	2n
GC-MS και LC-MS	2 + 2	4
GC-MS και HRMS	2 + 1	4

## ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΑΠΟΦΑΣΗ 2002/657/ΕC

Προκειμένου για εσωτερική επικύρωση ποσοτικών μεθόδων επιβεβαίωσης οι παράμετροι επίδοσης που προσδιορίζονται είναι οι εξής:

1. Ειδικότητα	6. Αναπαραγωγικότητα
2. Ορθότητα/ Ανάκτηση	7. Όριο απόφασης
3. Ανθεκτικότητα	8. Ικανότητα ανίχνευσης
4. Σταθερότητα	9. Καμπύλες βαθμονόμησης
5. Επαναληψιμότητα	

### 1. Ειδικότητα

- n Επιλογή συγγενών ουσιών με δυνητικά παρεμποδίζουσα δράση
- n Ανάλυση 20 τυφλών δειγμάτων εμβολιασμένων με μια ή περισσότερες “παρεμποδίζουσες” ουσίες
- n Μετά την ανάλυση ελέγχεται αν:
  - i. η παρουσία οδηγεί σε ψευδή ταυτοποίηση
  - ii. εμποδίζεται η ταυτοποίηση της ουσίας στόχου
  - iii. ο ποσοτικός προσδιορισμός επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό

## 2.Ορθότητα/Ανάκτηση

- n Αναλύονται 6 αντίγραφα CRM και προσδιορίζεται η συγκέντρωση της ουσίας κάθε δείγματος
- n Υπολογίζεται ο μέσος όρος, η τυπική απόκλιση και ο συντελεστής μεταβλητότητας (%) για τις συγκεντρώσεις αυτές

**ορθότητα (%) = μέση ανιχνευθείσα συγκέντρωση διορθωμένη ως προς την ανάκτηση x 100 / πιστοποιημένη τιμή**

Εάν δεν διατίθεται CRM υπολογίζεται η ανάκτηση ως εξής:

- n Επιλέγονται 18 υποπολλαπλάσια δείγματα ενός τυφλού δείγματος και εμβολιάζονται κάθε φορά 6 υποπολλαπλάσια δείγματα με 1, 1.5 και 2 φορές το MRPL ή 0.5, 1, και 1.5 φορά το MRL
- n Υπολογίζεται η συγκέντρωση και η ανάκτηση  
**% ανάκτηση=100 x μετρηθείσα συγκέντρωση/επίπεδο εμβολιασμού**
- n Υπολογίζεται η μέση ανάκτηση και ο CV από τα 6 αποτελέσματα σε κάθε επίπεδο

Σημείωση: τα δεδομένα που διορθώνονται με τη μέση ανάκτηση είναι αποδεκτά μόνο όταν εμπίπτουν στις τιμές εύρους του παρακάτω πίνακα

## Ελάχιστη ορθότητα των ποσοτικών μεθόδων

Κλάσμα μάζας	Εύρος
< 1 μg/kg	-50% έως +20%
> 1 μg/kg έως 10 μg/kg	-30% έως +10%
> 10 μg/kg	-20% έως +10%

### 3. Πιστότητα

Ο διεργαστηριακός συντελεστής μεταβλητότητας (CV) για την επαναλαμβανόμενη ανάλυση ενός υλικού, υπό συνθήκες αναπαραγωγιμότητας, δεν πρέπει να υπερβαίνει το επίπεδο που υπολογίζεται από την εξίσωση Horwitz:

$$CV=2^{(1-0.5\log C)}$$

όπου C το κλάσμα μάζας (g/g) εκφραζόμενο ως δύναμη του 10

Σημείωση:

για κλάσματα μάζας < 100 μg/kg η εξίσωση δίνει απαράδεκτα υψηλές τιμές

n υπό συνθήκες επαναληψιμότητας πρέπει:

$$1/2CV_{\text{Horwitz}} < CV_{\text{ενδοεργ}} < 2/3CV_{\text{Horwitz}}$$

n υπό συνθήκες ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας πρέπει:

$$CV_{\text{ενδοεργ}} < CV_{\text{αναπαραγ}}$$

n ειδικά για ουσίες με καθορισμένο MRL πρέπει:

$$CV_{\text{ενδοεργ}} < CV_{\text{αναπαραγ}}$$

για συγκέντρωση της τάξης  $0.5 \times \text{MRL}$

#### 4. Ανθεκτικότητα

- εντοπίζονται οι πιθανοί παράγοντες προεπεξεργασίας, καθαρισμού και ανάλυσης του δείγματος που μπορεί να επηρεάσουν το αποτέλεσμα της μέτρησης
- τροποποιείται ελαφρώς ο κάθε παράγοντας και χρησιμοποιώντας την προσέγγιση του Youden διεξάγεται μια δοκιμή ανθεκτικότητας
- Για τους παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά τα αποτελέσματα γίνονται περισσότερα πειράματα για να αποφασιστούν τα όρια αποδοχής αυτών

## 5. Σταθερότητα

- A. Για τη σταθερότητα των διαλυμάτων της αναλυτέας ουσίας
  - n Ετοιμάζονται φρέσκα διαλύματα παρακαταθήκης και με αραίωση δημιουργούνται αρκετά υποπολλαπλάσια δείγματα(πχ.40).Ετοιμάζονται τα διαλύματα αναλυτέας ουσίας που θα χρησιμοποιηθούν για εμβολιασμό και το τελικό διάλυμα προς ανάλυση
  - n Υπολογίζεται η συγκέντρωση κάθε διαλύματος σύμφωνα με τη δοκιμή της μεθόδου

Αποθηκεύονται τα διαλύματα σύμφωνα με το εξής σχέδιο:

	-20°C	+4°C	+20°C
Σκοτάδι	10 υποπολλαπλάσια δείγματα	10 υποπολλαπλάσια δείγματα	10 υποπολλαπλάσια δείγματα
Φως			10 υποπολλαπλάσια δείγματα

Επιλέγεται ο χρόνος αποθήκευσης και καταγράφεται η μέγιστη τιμή του καθώς και οι άριστες συνθήκες αποθήκευσης

Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης της αναλυτέας ουσίας γίνεται χρησιμοποιώντας ως 100% το διάλυμα της αναλυτέας ουσίας που έχει μόλις παρασκευαστεί τη στιγμή της ανάλυσης

$$\text{Αναλυτέα ουσία που παραμένει (\%)} = C_i \times 100 / C_{\text{fresh}}$$

$C_i$  = συγκέντρωση τη χρονική στιγμή  $i$

$C_{\text{fresh}}$  = συγκέντρωση του φρέσκου διαλύματος

B. Για την σταθερότητα της αναλυτέας ουσίας μέσα στη μήτρα

- n Από τυφλό υλικό δημιουργούνται 5 υποπολλαπλάσια δείγματα και το καθένα εμβολιάζεται με την αναλυτέα ουσία
- n Αναλύεται ένα δείγμα αμέσως ενώ τα υπόλοιπα αποθηκεύονται σε τουλάχιστον  $-20^{\circ}\text{C}$  και αναλύονται ύστερα από 1, 2, 4 και 20 εβδομάδες

## 6. Επαναληψιμότητα

- ∅ Αναλύονται τα εξής δείγματα με τις ίδιες μήτρες:
  - n 6 δείγματα εμβολιασμένα με 1MRPL ή 0.5MRL
  - n 6 δείγματα εμβολιασμένα με 1.5MRPL ή 1MRL
  - n 6 δείγματα εμβολιασμένα με 2MRPL ή 1.5MRL
- ∅ Υπολογίζεται η συγκέντρωση κάθε δείγματος, η μέση συγκέντρωση, η τυπική απόκλιση και CV%
- ∅ Επανάληψη 2 φορές (54 δείγματα συνολικά)
- ∅ Υπολογίζονται οι συνολικές μέσες συγκεντρώσεις και οι CV των εμβολιασμένων δειγμάτων

## 7. Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα

- ∅ Αναλύονται τα εξής δείγματα με τις ίδιες ή διαφορετικές μήτρες:
  - n 6 δείγματα εμβολιασμένα με 1MRPL ή 0.5MRL
  - n 6 δείγματα εμβολιασμένα με 1.5MRPL ή 1MRL
  - n 6 δείγματα εμβολιασμένα με 2MRPL ή 1.5MRL
- ∅ Επανάληψη 2 φορές ακόμα (54 δείγματα συνολικά) με διαφορετικές συνθήκες
- ∅ Υπολογίζονται η μέση συγκέντρωση, η τυπική απόκλιση και ο CV(%) των εμβολιασμένων δειγμάτων

## 8. Όριο απόφασης (CCα)

Για ουσίες με καθορισμένο MRL το CCα μπορεί να προσδιοριστεί με τους εξής τρόπους:

- i. από καμπύλη αναφοράς χρησιμοποιώντας για τη χάραξη της τυφλά υλικά εμβολιασμένα κοντά στο MRL με ισοαπέχοντα βήματα. Τότε,

$$CC\alpha = C_{MRL} + 1.64 SD_{\text{ενδοεργ αναπαραγ.}} \quad (\alpha=5\%)$$

- ii. αναλύονται 20 τυφλά υλικά ανά μήτρα εμβολιασμένα με την αναλυτέα ουσία στο MRL. Τότε,

$$CC\alpha = C_{MRL} + 1.64 SD \quad (\alpha=5\%)$$

## 9. Ικανότητα ανίχνευσης

Για ουσίες με καθορισμένο MRL το CCβ μπορεί να προσδιοριστεί με τους εξής τρόπους:

- i. από καμπύλη αναφοράς χρησιμοποιώντας για τη χάραξη της τυφλά υλικά εμβολιασμένα κοντά στο MRL με ισοαπέχοντα βήματα. Υπολογίζεται η τυπική απόκλιση της μέσης μετρηθείσας περιεκτικότητας στο όριο απόφασης. Τότε,

$$CC\beta = CC\alpha + 1.64 SD_{\text{ενδοεργ αναπαραγ.}} \quad (\beta=5\%)$$

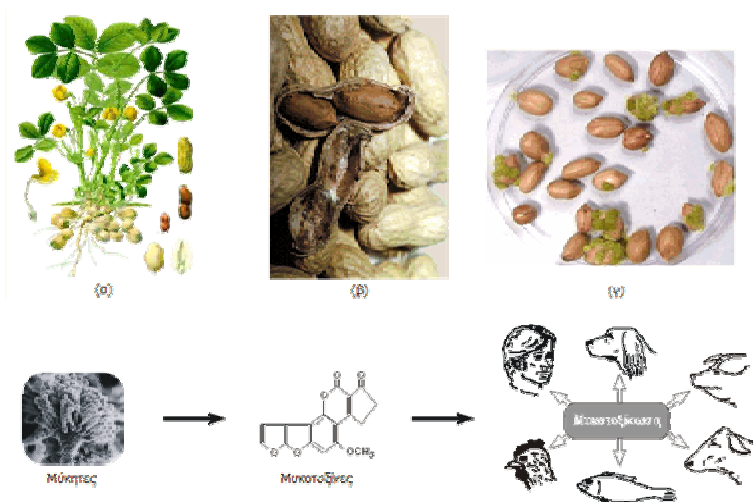
- ii. αναλύονται 20 τυφλά υλικά ανά μήτρα εμβολιασμένα με την αναλυτέα ουσία στο όριο απόφασης. Τότε,

$$CC\beta = CC\alpha + 1.64 SD \quad (\beta=5\%)$$

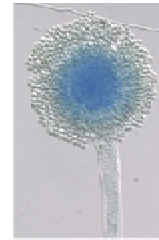
## 10. Καμπύλη βαθμονόμησης

- n Όταν χρησιμοποιείται για ποσοτικό προσδιορισμό:
  - i. τουλάχιστον 5 επίπεδα (συμπεριλαμβανομένου του 0) για τη χάραξη της καμπύλης
  - ii. πρέπει να περιγράφεται το εύρος εργασίας, ο μαθηματικός τύπος και ο έλεγχος καλής προσαρμογής των στοιχείων της καμπύλης. Επίσης το εύρος αποδοχής για τις παραμέτρους της καμπύλης πρέπει να αναφέρεται

## Μυκοτοξίνες



# Μυκοτοξίνες



*Aspergillus flavus*

- n Αφλατοξίνες (*Aspergillus*)
- n Ωχρατοξίνες (*Aspergillus & Penicillium*)
- n Τριχοθεκένια (*Fusarium*)
- n Ζηραλενόνη & φουμονισίνες (*Fusarium*)
- n Πατουλίνη (*Aspergillus, Penicillium & Byssochlamys*)
- n Αλκαλοειδή Ergot
- n Citrinin
- n Cyclopiazonic acid
- n Monilinoformin

και πάρα πολλές άλλες ενώσεις.....προκαλούν:

∅ **Μυκοτοξίκωση (ηπατική ανεπάρκεια και καρκίνος)**

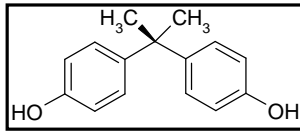
[http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_aflatoxins.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_aflatoxins.htm)

## ΚΑΤΑΛΟΓΠΑ ΑΠΟ ΥΛΙΚΑ ΣΕ ΕΠΑΦΗ ΜΕ ΤΡΟΦΙΜΑ

[http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/foodcontact/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/foodcontact/index_en.htm)

The screenshot shows the EFSA website interface. At the top, there is a navigation menu with links like 'Home', 'About EFSA', 'EFSA's Work', 'EFSA's Structure', 'EFSA's Publications', 'EFSA's Services', 'EFSA's Contact', and 'EFSA's News'. Below the navigation menu, there is a search bar and a list of documents. The main content area is titled 'Food Contact Materials - Introduction' and contains a brief description of food contact materials. Below this, there is a section for 'CEP - Food contact materials, enzymes, flavourings and processing aids' with a list of documents and their dates.

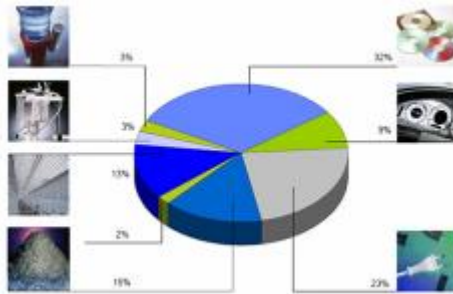
## ΔΙΣΦΑΙΝΟΛΗ Α (ΒΡΑ)



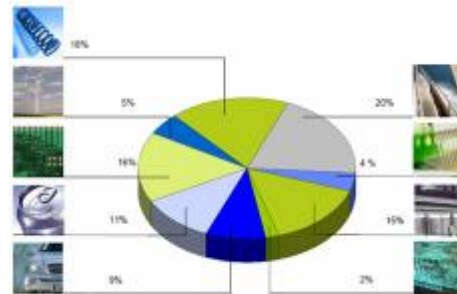
2,2-δισ-[4-υδροξυφαινυλο] προπάνιο  
ΜΒ: 228

Øπολυκαρβονικά πλαστικά (65%)  
Øρητίνες (25%)  
Øπρόσθετο (10%)

Χρήσεις πολυκαρβονικών πλαστικών



Χρήσεις ρητινών



## ΔΙΣΦΑΙΝΟΛΗ Α (ΒΡΑ)

### ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ

- υ επιχρίσματα εσωτερικής επιφάνειας μεταλλικών συσκευασιών τροφίμων (κονσέρβες)
- υ περιέκτες τροφίμων και ποτών από πολυκαρβονικά πλαστικά
- υ μεμβράνες τροφίμων και παιδικά παιχνίδια από πολυβινυλοχλωρίδιο
- **Τι ευνοεί τη μετανάστευση της Δισφαινόλης Α;**
  - ▶ Ατελής πολυμερισμός
  - ▶ Θέρμανση περιεκτών τροφίμων και ποτών (σε  $\theta > 90^{\circ}\text{C}$ )
  - ▶ Χρόνος αποθήκευσης τροφίμου
  - ▶ Είδος τροφίμου (λιπαρό – υδατικό – αλκοολούχο – όξινο)
  - ▶ Επανειλημμένη χρήση-καταπόνηση

### ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Ημερήσια Ανεκτή Δόση (Tolerable Daily Intake), TDI:  $0,05 \text{ mg Kg}^{-1} \text{ bw d}^{-1}$   
Ειδικό Όριο Μετανάστευσης (Specific Migration Limit), SML:  $0,6 \text{ mg Kg}^{-1}$

## ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΔΙΣΦΑΙΝΟΛΗΣ Α

Ευρεία χρήση Δισφαινόλης Α



Ανησυχία ως προς τη «αθωότητά» της



«Χημικές ουσίες που προκαλούν ορμονικές διαταραχές»

### EDCs (Endocrine Disrupting Chemicals)

- Μιμούνται ορμόνες (Η ΒΡΑ μιμείται τη 17β-εστραδιόλη (E2))
- Εμπλέκονται στο μηχανισμό πρόσδεσης οιστρογόνων στον υποδοχέα τους
- Παρεμβάλλονται σε φυσιολογικές λειτουργίες των οιστρογόνων (έλεγχος αναπαραγωγής)

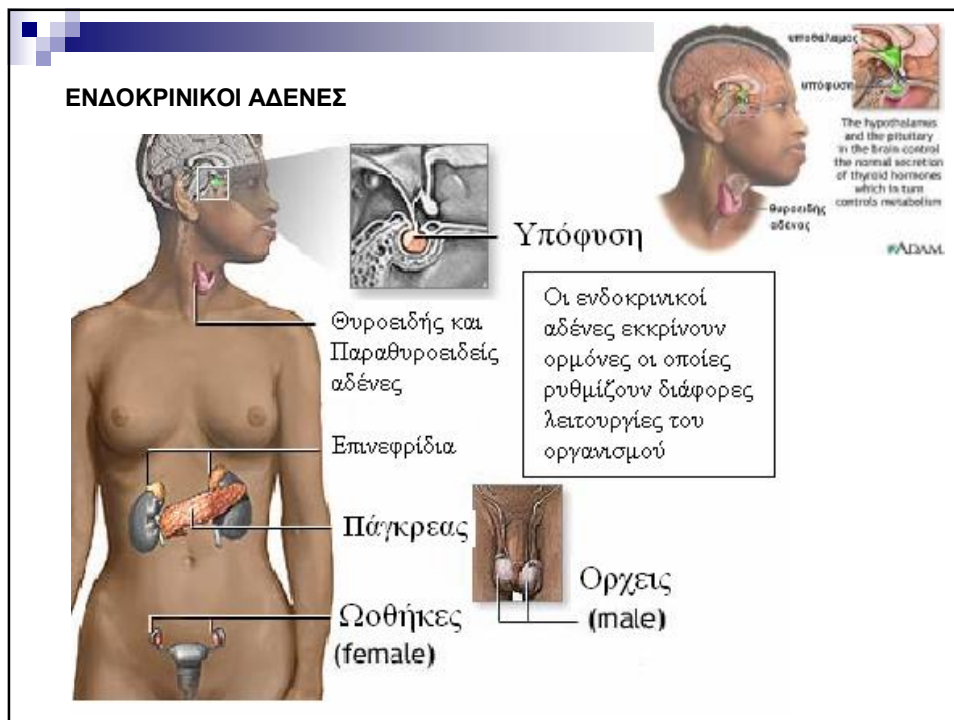
## Ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs)

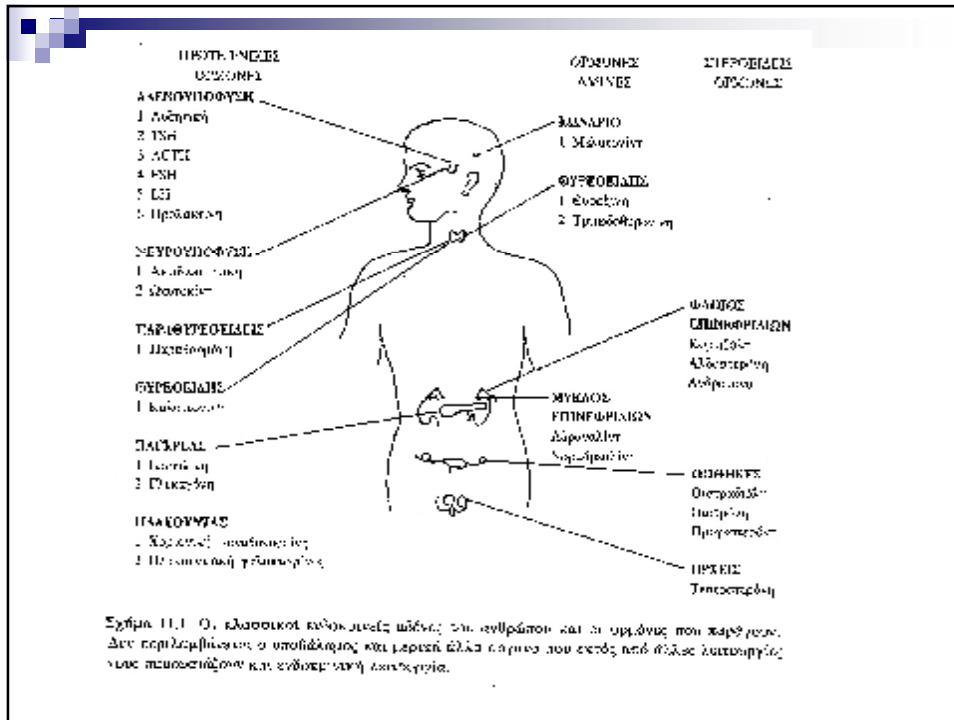
### Το ενδοκρινικό σύστημα

Στους πολυκύτταρους οργανισμούς τα δύο συστήματα που χρησιμοποιούνται για τη ρύθμιση και την ολοκληρωμένη-ενοποιημένη λειτουργία των διαφορετικών κυττάρων είναι το **νευρικό** και το **ενδοκρινικό σύστημα**. Το τελευταίο είναι σημαντικό και για τα φυτά και για τα ζώα, καθώς είναι υπεύθυνο για την **ανάπτυξη**, την **αναπαραγωγή**, τη **συντήρηση**, την **ομοιόσταση** και το **μεταβολισμό**.

## Το ενδοκρινικό σύστημα

Το ενδοκρινικό σύστημα στους πολυκύτταρους οργανισμούς αποτελείται από αδένες σε διάφορα σημεία του σώματος, οι οποίοι εκκρίνουν **ορμόνες** με διαφορετικές λειτουργίες. Οι παραγόμενες ορμόνες μεταφέρονται μέσω της κυκλοφορίας του αίματος σε συγκεκριμένους **ιστούς-στόχους**, και προσδένονται πάνω σ' αυτούς μέσω ειδικών **υποδοχέων**, οι οποίοι έχουν υψηλή συγγένεια για μία συγκεκριμένη ορμόνη. Η πρόσδεση των ορμονών στους υποδοχείς προκαλεί μία φυσική αντίδραση («**μήνυμα**»).



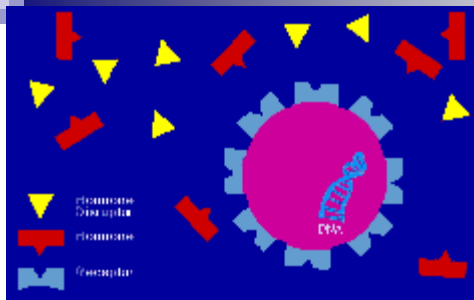


## Διατάραξη ενδοκρινικού συστήματος (A)

- n Η διατάραξη του ενδοκρινικού συστήματος προκύπτει όταν (ξеноβιοτικές) χημικές ενώσεις αλληλεπιδρούν με τους υποδοχείς ορμονών, μεταβάλλοντας τη φυσική αντίδραση του ενδοκρινικού συστήματος.
- n Η αλληλεπίδραση αυτή τείνει να επηρεάζει το σύστημα σε συγκεκριμένες περιόδους της ανάπτυξης, όπως είναι η παιδική ηλικία.
- n Οι περισσότερες ουσίες που διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα είναι μικρά μόρια τα οποία **μιμούνται** ή **ανταγωνίζονται** μικρές ορμόνες, όπως είναι οι στεροειδείς ορμόνες

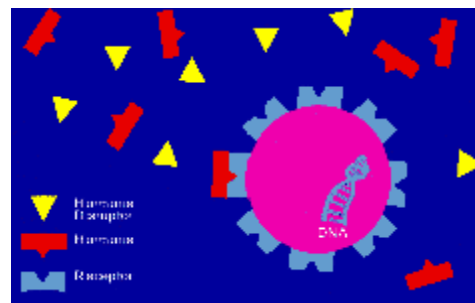
## Διατάραξη ενδοκρινικού συστήματος (B)

- n Κάποια “ελευθέρα” μόρια ορμονών δε θα φτάσουν ποτέ στους υποδοχείς των ιστών-στόχων και είναι απενεργοποιημένα, πριν την απέκκριση, κυρίως από το συκώτι και τα νεφρά, σε μία διαδικασία που καλείται **κάθαρση μεταβολισμού** (metabolic clearance).
- n Οι ορμόνες, γενικά, έχουν μικρό χρόνο ζωής μέσα στο σώμα, με ένα ενεργό διάστημα ζωής μεταξύ λίγων λεπτών και κάποιων ωρών.
- n Όταν οι ενδοκρινικοί διαταράκτες είναι παρόντες, οι μηχανισμοί αυτοί μπορεί να μην εφαρμοστούν. Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες μπορεί να αλληλεπιδράσουν τελικά με το ενδοκρινικό σύστημα, με αποτέλεσμα να εμφανιστούν επιπτώσεις σχετιζόμενες με ορισμένα στάδια της ανάπτυξης του φύλου (sexual development).



Τα κύτταρα έχουν υποδοχείς για μηνύματα από ορμόνες

Οι ορμόνες συνδέονται στους υποδοχείς με σχέση «κλειδιού – κλειδαριάς»





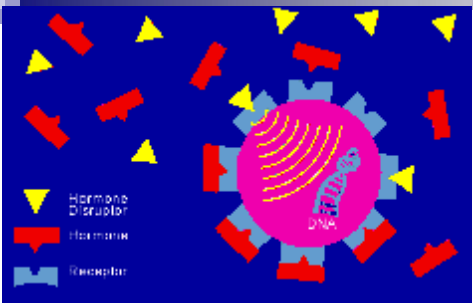
Hormone Disruptor  
 Hormone  
 Receptor

**Το σύμπλοκο ορμόνης – υποδοχέα ενεργοποιεί τα κύτταρα**

**Οι ορμονικοί διαταράκτες ταιριάζουν επίσης στους υποδοχείς με σχέση «κλειδιού – κλειδαριάς»**



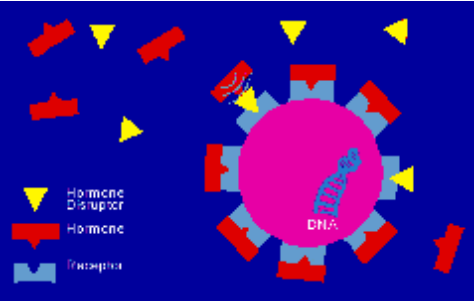
Hormone Disruptor  
 Hormone  
 Receptor



Hormone Disruptor  
 Hormone  
 Receptor

**Οι ορμονικοί διαταράκτες στέλνουν το λάθος «μήνυμα» στα κύτταρα**

**Οι ορμονικοί διαταράκτες επίσης παρεμποδίζουν τα φυσιολογικά «μήνυματα» να φτάσουν στο κύτταρο**



Hormone Disruptor  
 Hormone  
 Receptor

## Μηχανισμοί διατάραξης ενδοκρινικού συστήματος

- n Όταν η χημική ουσία προσδένεται στον υποδοχέα και ενεργοποιεί μία αντίδραση, δρώντας ως **μιμητική ορμόνη**, το φαινόμενο αυτό καλείται **συναγωνιστικό (mimics - agonists)**.
- n Στην περίπτωση όπου η χημική ουσία προσδένεται στον υποδοχέα, χωρίς να προκαλεί κάποια αντίδραση, αλλά εμποδίζοντας τη φυσική ορμόνη ν' αλληλεπιδράσει, τότε δρα **ανταγωνιστικά** (Blockers, antagonists, anti-androgens or anti-estrogens).

## Μηχανισμοί διατάραξης ενδοκρινικού συστήματος

Επιπλέον μπορεί να προκληθεί:

- w **Διέγερση** (Stimulators). Προκαλούν υπερ-παραγωγή ορμονών και η επίδραση πολλαπλασιάζεται
- w **Μεταβολή του μεταβολισμού των ορμονών** (Hormone flushers). Επιταχύνεται η απομάκρυνση των ορμονών από τον οργανισμό.  
π.χ. PCBs και διοξίνες μειώνουν τις ανδρικές ορμόνες, τις θυροειδικές ορμόνες και την ινσουλίνη.
- w **Απενεργοποιούν τη δράση ενζύμων** (Enzyme flushers). Απενεργοποιώντας ένζυμα που αποικοδομούν ορμόνες, οι ορμόνες παραμένουν στον οργανισμό, συνεχίζοντας να στέλνουν «μηνύματα» σε λάθος χρόνο.
- w **Παρεμποδίζουν τη σύνθεση/παραγωγή ορμονών** (Destructors). Μπορούν να αντιδράσουν απευθείας με κάποια ορμόνη.

## Ενδοκρινικοί διαταράκτες

### Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

- ∅ αλλοίωση σεξουαλικής συμπεριφοράς
- ∅ εξασθένηση του ανοσοποιητικού συστήματος
- ∅ δυσκολία στην ικανότητα εκμάθησης

#### ΓΥΝΑΙΚΕΣ

- ∅ καρκίνος του μαστού και των αναπαραγωγικών οργάνων
- ∅ ινοκυστική μαστοπάθεια
- ∅ πολυκυστικό σύνδρομο ωοθηκών
- ∅ ενδομητρίωση
- ∅ ινώματα της μήτρας

#### ΑΝΔΡΕΣ

- ∅ μειωμένη ποιότητα του σπέρματος
- ∅ καρκίνος προστάτη και όρχεων
- ∅ παραμορφωμένα σεξουαλικά όργανα

## Ορισμοί ενδοκρινικών διαταρακτών EDCs

- n «Εξωγενείς ουσίες που προκαλούν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ενός ολοκληρωμένου (intact) οργανισμού ή στους απογόνους του, ακολουθούμενες από αλλαγές στη λειτουργία του ενδοκρινικού συστήματος»

European Commission, 1996

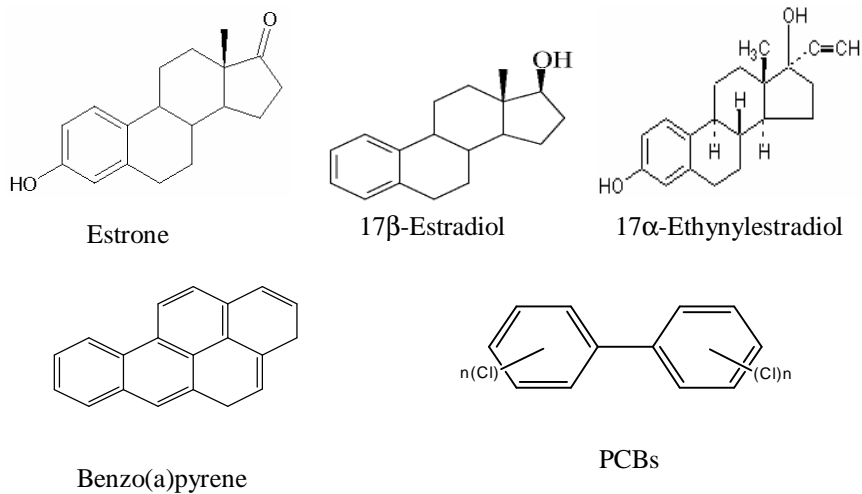
- n «Εξωγενείς παράγοντες οι οποίοι εμπλέκονται στη σύνθεση, στην έκκριση, στην πρόσδεση, στη δράση ή την απέκκριση των φυσικών ορμονών μέσα στο σώμα, οι οποίες ευθύνονται για τη διατήρηση της ομοιόστασης, της αναπαραγωγής, της ανάπτυξης και/ή της συμπεριφοράς»

US EPA, 1997

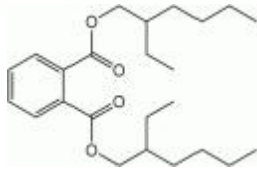
## (Πιθανοί) ενδοκρινικοί διαταράκτες

- ◆ Στεροειδή (Steroids)(?)
- ◆ Αλκυλοφαινόλες (Alkylphenols)
- ◆ Δισφαινόλη Α (Bisphenol A)
- ◆ Φθαλικοί Εστέρες (Phthalates)
- ◆ Παρασιτοκτόνα (Pesticides)
- ◆ Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs)
- ◆ Υπερφθοριωμένες και πολυβρωμιωμένες ενώσεις
- ◆ Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs)
- ◆ TBT (Οργανοκασσιτερικές ενώσεις)
- ◆ Φυτοιστρογόνα (daidzein, genistein)
- ◆ Μυκοτοξίνες (ζηραληνόνη)
- ◆ .... και ο κατάλογος συνεχώς επεκτείνεται

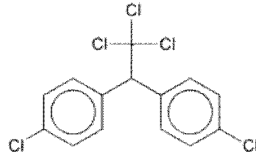
## Δομή κάποιων EDCs



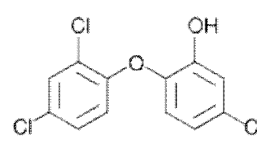
## Δομή κάποιων EDCs



Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)



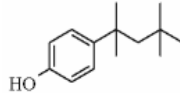
DDT



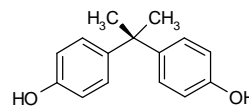
Triclosan



4-*n*-Nonylphenol



4-*tert*-octylphenol



Bisphenol A

## ΟΡΓΑΝΟΚΑΣΣΙΤΕΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (OTs)



όπου,

R = άρυλο ή άλκυλο ομάδα (συνήθως μεθύλιο, βουτύλιο, φαινύλιο)

X = ανιόν π.χ. αλογονίδιο, οξειδίο, υδροξείδιο

n = 1 έως 4

MBT, DBT, TBT

MPhT, DPhT, TPhT..., όκτυλο..., κυκλοέξυλο... κοκ

### ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

#### •Μόνο- και δι- OTs

§ Σταθεροποιητές θερμότητας για το PVC

§ Καταλύτες

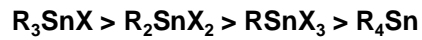
#### •Τρι- OTs

§ Βιοκτόνα (μυκητοκτόνα και εντομοκτόνα στη γεωργία, αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα)

§ Συντηρητικά στην ξυλεία

## ΟΤs ΣΤΟΥΣ ΥΔΡΟΒΙΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ

### ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ



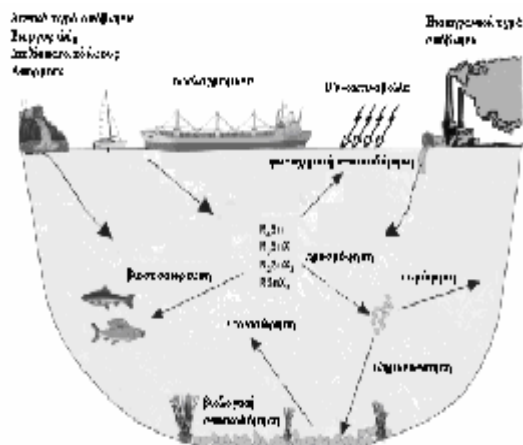
### ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

- n Διατάραξη ενδοκρινικού συστήματος – **imposex**® αναπαραγωγική αποτυχία® μείωση πληθυσμού
  - n Μείωση ανάπτυξης οργανισμού και παραμορφώσεις
  - n Ανοσοποιητικές δυσλειτουργίες
  - n Θάνατος
- Υψηλές συγκεντρώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς και κυρίως στα μαλάκια έχουν ανιχνευθεί παγκοσμίως.

ΘΗΛΑΣΤΙΚΑ  
ΠΟΥΛΙΑ

## ΟΤs ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΝΑ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

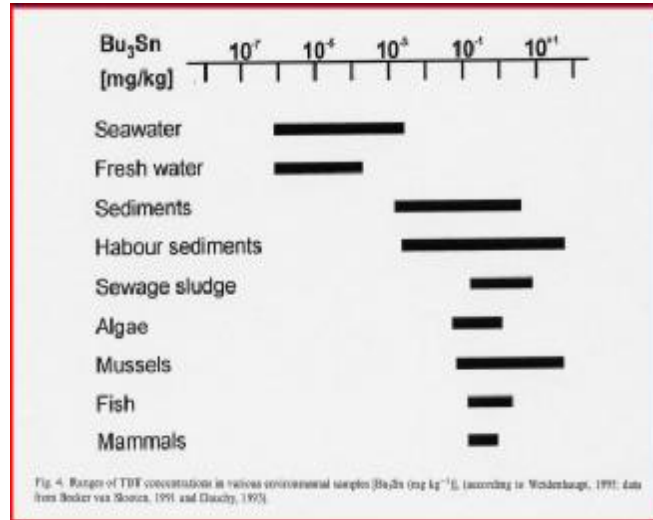
- n Αποικοδόμηση
- o Υπεριώδη ακτινοβολία (UV)
- o Βιολογική δράση
- o Χημική δράση
- n Βιοσυσσώρευση στους οργανισμούς
  - Λιποφιλική ιδιότητα
  - Δείκτες βιοσυγκέντρωσης
- n Προσρόφηση (στα ιζήματα)
- n Βιομεθυλίωση



## OTs

Βιοσυσώρευση

έως και  
 $\sim 10^5$

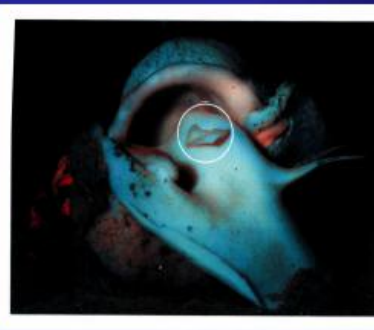


## Τοξικές επιδράσεις ΟΤs



### ΠΑΧΥΝΣΗ ΚΕΛΥΦΟΥΣ

Επίδραση στο μεταβολισμό του  $\text{Ca}^{2+}$



### IMPOSEX

Παραμπόδιση της σύνθεσης θηλυκών ορμονών

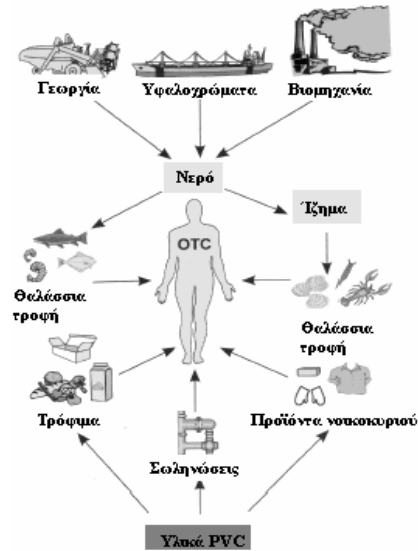
## ΕΚΘΕΣΗ ΤΩΝ ΑΝΘΡΩΠΩΝ ΣΤΙΣ ΟΤs

1. Αλιεύματα
2. Προϊόντα καθημερινής

### χρήσης:

- Υλικά που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα
- Υφάσματα
- Σωληνώσεις πόσιμου νερού από PVC

**ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ:** στο συκώτι, στο κυκλοφορικό, στο νευρολογικό, στο αναπαραγωγικό, στο ενδοκρινικό και στο ανοσοποιητικό σύστημα, καρκινογενετικές επιδράσεις



## Χαρακτηρισμός κινδύνου

- n Ελάχιστα γνωρίζουμε για την έκθεση του ανθρώπου
- n **OTs: Endocrine Disrupting Compounds**
- n **WHO:** TDI for TBT 0.25 µg/day/kg bw, TPhT 0.5 µg/day/kg bw
- n **EFSA:** TDI for **ΣOTs** (BTs+TPhT+DOT) 0.25 µg/day/kg bw
- n Ποια είναι η διατροφική έκθεση του ανθρώπου σε OTs?
- n Πρέπει η EU να λάβει νομοθετικά μέτρα (MRL)?

## ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ ΟΤs

- **TDI** (Tolerable Daily Intake – Ανεκτή Ημερήσια Δόση)

Για τα **BTs** (**MBT, DBT, TBT**), **TRhT, DOT** και τις **ΣΟΤs** προτείνεται η τιμή :

0,25 μg kg βάρους σώματος<sup>-1</sup> ημέρα<sup>-1</sup>



- **TARL** (Tolerable Average Residue Level – Ανεκτό Μέσο Επίπεδο Καταλοίπων)

$$TARL = \frac{[TDI (\mu\text{g kg βάρους σώματος}^{-1})] \times [\text{βάρους σώματος (60kg)}]}{[\text{κατανάλωση θαλάσσιας τροφής (g άτομο}^{-1} \text{ ημέρα}^{-1})]}$$

## ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Επιλέχθηκαν τα αλιεύματα που καταναλώνονται ευρέως στην Ελλάδα σύμφωνα με τα στοιχεία από:

- **Ελληνική Έρευνα Οικιακών Προϋπολογισμών, 1998 – 1999 (Household budget survey)**
  - § 6258 νοικοκυριά από όλη τη χώρα.
  - § Ετήσιος κύκλος συλλογής δεδομένων για να συμπεριλαμβάνεται η εποχιακή μεταβλητότητα της κατανάλωσης αλιευμάτων.
  - § Κατηγοριοποίηση αλιευμάτων.
  - § Δεδομένα μέσης και μέγιστης (95%) κατανάλωσης για το συνολικό πληθυσμό και τους καταναλωτές (g άτομο<sup>-1</sup> ημέρα<sup>-1</sup>).
- **Δεδομένα της εθνικής παραγωγής και εισαγωγών αλιευμάτων, 1999 (Food Balance Sheets)**

## ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΑΛΙΕΥΜΑΤΩΝ

- n **ΨΑ** – Ψάρια νωπά Α' κατηγορίας (μπαρμπούνια, λυθρίνια, τσιπούρες, συναγρίδες, λαβράκια, ξιφίες, σφυρίδες, γλώσσες κλπ).
- n **ΨΒ** – Ψάρια νωπά Β' κατηγορίας (κέφαλοι, βακαλάοι, κουτσομούρες, ροφοί, στείρες, γαλέοι, μελανούρια κλπ).
- n **ΨΓ** – Ψάρια νωπά Γ' κατηγορίας (γόπες, κολιοί, παλαμίδες, σαρδέλες, γαύροι, σαυρίδια κλπ).
- n **ΨΚ** – Ψάρια κατεψυγμένα (Α', Β' και Γ' κατηγορίας).
  
- n **ΜΑΝ** – Άλλα είδη αλιευμάτων νωπά (αστακοί, γαρίδες, караβίδες, χταπόδια, δίθυρα μαλάκια, σαλιγκάρια κλπ).
- n **ΜΑΚ** – Άλλα είδη αλιευμάτων κατεψυγμένα (αστακοί, γαρίδες, караβίδες, χταπόδια, δίθυρα μαλάκια, σαλιγκάρια κλπ).
  
- n **ΚΟΝ** – Επεξεργασμένα είδη αλιευμάτων σε κονσέρβες, ταραμάς, χαβιάρι, μπρικ, πίτες ψαριού.

## ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΑΛΙΕΥΜΑΤΩΝ ΑΝΑ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ (1999)

Κατηγορία αλιεύματος	Συνολικός πληθυσμός (g άτομο <sup>-1</sup> ημέρα <sup>-1</sup> )		Καταναλωτές (g άτομο <sup>-1</sup> ημέρα <sup>-1</sup> )		Ποσοστό των καταναλωτών (%)
	Μέση	Υψηλή (95 <sup>th</sup> )	Μέση	Υψηλή (95 <sup>th</sup> )	
<b>ΨΑ</b>	6,0	36	41	95	15
<b>ΨΒ</b>	6,1	36	37	89	16
<b>ΨΓ</b>	18	71	41	95	41
<b>ΨΚ</b>	5,5	36	39	89	14
<b>ΜΑΝ</b>	2,6	18	37	95	6,4
<b>ΜΑΚ</b>	3,4	24	31	71	9,8
<b>ΚΟΝ</b>	1,5	10	12	34	13
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	45	247	280	672	

## ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

**ΣΥΝΟΛΙΚΑ: 98 δείγματα**

- **ΨΑ : n=6** – (3 λαβράκια, 3 τσιπούρες)
- **ΨΒ : n=2** – (2 βακαλάοι)
- **ΨΓ : n=13** – (8 γαύροι, 5 σαρδέλες)
- **ΨΚ : n=13** – (5 ξιφίες, 1 καρχαριοειδές, 4 βακαλάοι, 2 γαλέοι, 1 πέρκα)
- **ΜΛΝ : n=37** – (8 κυδώνια, 6 χάβαρα, 19 μύδια , 3 χτένια, 1 γυαλιστερή)
- **ΜΛΚ : n=19** – (5 χταπόδια, 5 καλαμάρια, 1 θράψαλο, 1 σουπιά, 3 μύδια, 4 γαρίδες)
- **ΚΟΝ : n=8** – (4 τόνοι, 2 γαύροι μαρινάτοι, 1 τσίρος, 1 σαρδέλα σε σάλτσα)

## ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΟΤ<sub>s</sub> ΠΟΥ ΑΝΙΧΝΕΥΘΗΚΑΝ ΣΤΑ ΑΛΙΕΥΜΑΤΑ

**TBT (ng g<sup>-1</sup>)**

Κατηγορία αλιεύματος	Εύρος	Αριθμητικός μέσος όρος	Διάμεση τιμή	Γεωμετρικός μέσος όρος
ΨΑ (n=6)	<4 – 12,5	7,92	7,50	6,90
ΨΒ (n=2)	29,3 – 31,2	27,55	27,55	27,31
ΨΓ (n=13)	<4 – <b>491</b>	74,11	38,00	<b>27,36</b>
ΨΚ (n=13)	<4 – 54,2	9,40	7,50	5,81
ΜΛΝ (n=37)	<4 – 109	29,79	17,00	17,10
ΜΛΚ (n=19)	<1 – 29,0	5,44	2,00	3,59
ΚΟΝ (n=8)	<15	-	-	-
Συνολικά	<1 – 491	24,93	7,50	10,13

### DBT (ng g<sup>-1</sup>)

Κατηγορία αλιεύματος	Εύρος	Αριθμητικός μέσος όρος	Διάμεση τιμή	Γεωμετρικός μέσος όρος
ΨΑ (n=6)	<13	-	-	-
ΨΒ (n=2)	<13	-	-	-
ΨΓ (n=13)	1,00 – 20,0	5,45	5,00	4,20
ΨΚ (n=13)	<10 – <b>371</b>	67,62	6,50	21,57
ΜΑΝ (n=37)	5,00 – <b>366</b>	43,11	15,00	18,84
ΜΑΚ (n=19)	<1 – 230	49,05	6,50	8,51
ΚΟΝ (n=8)	<10 – <b>1117</b>	173,1	49,40	<b>36,61</b>
Συνολικά	<1 – 1117	50,00	6,50	12,61

### MBT (ng g<sup>-1</sup>)

Κατηγορία αλιεύματος	Εύρος	Αριθμητικός μέσος όρος	Διάμεση τιμή	Γεωμετρικός μέσος όρος
ΨΑ (n=6)	1,00 – 17,3	4,72	2,75	2,74
ΨΒ (n=2)	<7	-	-	-
ΨΓ (n=13)	1,00 – 49,1	7,08	1,50	2,74
ΨΚ (n=13)	<7 – 21,5	6,54	3,50	5,13
ΜΑΝ (n=37)	1,10 – <b>151</b>	17,77	7,87	<b>7,84</b>
ΜΑΚ (n=19)	<1 – 30,9	7,16	3,50	3,09
ΚΟΝ (n=8)	<6 – 18,9	5,33	3,50	4,23
Συνολικά	<1 – 151	10,70	7,50	4,72

## TPhT (ng g<sup>-1</sup>)

Κατηγορία αλιεύματος	Εύρος	Αριθμητικός μέσος όρος	Διάμεση τιμή	Γεωμετρικός μέσος όρος
ΨΑ (n=6)	<13	-	-	-
ΨΒ (n=2)	<13	-	-	-
ΨΓ (n=13)	4,40 – 49,0	10,49	6,00	7,69
ΨΚ (n=13)	<13	-	-	-
ΜΑΝ (n=37)	1,80 – <b>201</b>	18,24	5,00	<b>8,30</b>
ΜΑΚ (n=19)	<1 – 90,4	13,86	5,00	4,30
ΚΟΝ (n=8)	<13	-	-	-
Συνολικά	<1 – 201	12,64	5,00	6,37

## ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ

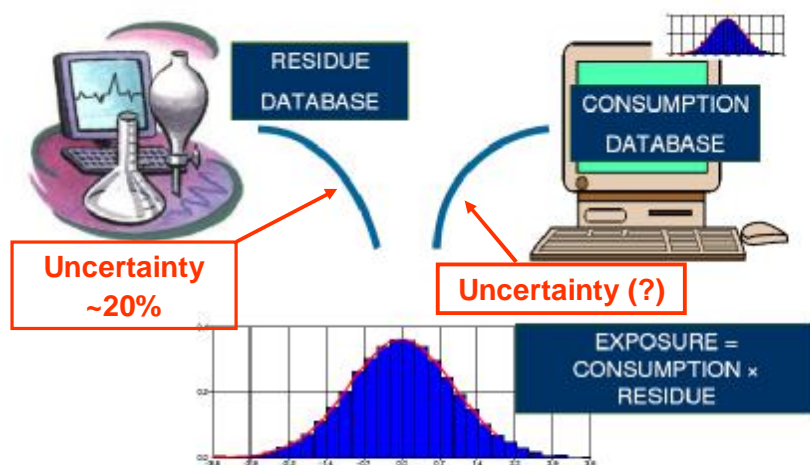
	ΨΑ (n=6)	ΨΒ (n=2)	ΨΓ (n=13)	ΨΚ (n=13)	ΜΑΝ (n=37)	ΜΑΚ (n=19)	ΚΟΝ (n=8)
TBT	<b>72</b>	<b>100</b>	<b>80</b>	18	<b>39</b>	24	0
DBT	0	0	12	<b>66</b>	<b>43</b>	<b>56</b>	<b>90</b>
MBT	28	0	8	16	18	20	10
ΣBTs	100	100	100	100	100	100	100

1. Πιθανή επαφή με πλαστικές συσκευασίες
2. Μεταβολισμός του TBT

## ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΟΤs ΣΤΑ ΑΛΙΕΥΜΑΤΑ ΜΕ TARL

Κατηγορία Αλιεύματος	Ένωση	COTs (ng g <sup>-1</sup> )	TARL συνολικού πληθυσμού (ng g <sup>-1</sup> )	TARL καταναλωτών (ng g <sup>-1</sup> )	%TARL συνολικού πληθυσμού	%TARL καταναλωτών
ΣΥΝΟΛΙΚΑ (n=98)	TBT	10,13	348,0	63,0	2,9	16,0
	DBT	12,61	348,0	63,0	3,6	20,0
	MBT	4,72	348,0	63,0	1,4	7,5
	TPhT	6,37	348,0	63,0	1,8	10,1
	ΣBTs	27,46	348,0	63,0	7,9	43,6
	ΣΟΤs	33,83	348,0	63,0	9,7	53,7

## Εκτίμηση διατροφικής έκθεσης



## ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗΣ ΕΚΘΕΣΗΣ - ΣΕΝΑΡΙΑ

### 1<sup>ο</sup> Σενάριο: Έκθεση του συνολικού πληθυσμού

**Μέση** ημερήσια πρόσληψη ανά βάρος σώματος ( $\mu\text{g kg βάρους σώματος}^{-1} \text{ ημέρα}^{-1}$ ) =  $\text{ADI}_{\text{bw}}$  (Average Daily Intake) :

$$[\text{ADI}_{\text{bw}}] = \frac{[\text{μέση συγκέντρωση } (\mu\text{g g}^{-1})] \times [\text{μέση κατανάλωση πληθυσμού } (\text{g άτομο}^{-1} \text{ ημέρα}^{-1})]}{[\text{βάρος σώματος } (70\text{kg})]}$$

**Μέγιστη** ημερήσια πρόσληψη ανά βάρος σώματος ( $\mu\text{g kg βάρους σώματος}^{-1} \text{ ημέρα}^{-1}$ ) =  $\text{MDI}_{\text{bw}}$  (Maximum Daily Intake) :

$$[\text{MDI}_{\text{bw}}] = \frac{[\text{μέγιστη συγκέντρωση } (\mu\text{g g}^{-1})] \times [\text{μέγιστη κατανάλωση πληθυσμού } 95\% (\text{g άτομο}^{-1} \text{ ημέρα}^{-1})]}{[\text{βάρος σώματος } (70\text{kg})]}$$

## ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗΣ ΕΚΘΕΣΗΣ - ΣΕΝΑΡΙΑ

### 2<sup>ο</sup> Σενάριο : Έκθεση των καταναλωτών

**Μέση** ημερήσια πρόσληψη ανά βάρος σώματος ( $\mu\text{g/kg βάρους σώματος/ημέρα}$ ) =  $\text{ADI}_{\text{bw,c}}$  (Average Daily Intake) :

$$[\text{ADI}_{\text{bw,c}}] = \frac{[\text{μέση συγκέντρωση } (\mu\text{g g}^{-1})] \times [\text{μέση κατανάλωση καταναλωτών } (\text{g άτομο}^{-1} \text{ ημέρα}^{-1})]}{[\text{βάρος σώματος } (70\text{kg})]}$$

**Μέγιστη** ημερήσια πρόσληψη ανά βάρος σώματος ( $\mu\text{g/kg βάρους σώματος/ημέρα}$ ) =  $\text{MDI}_{\text{bw,c}}$  (Maximum Daily Intake)

$$[\text{MDI}_{\text{bw,c}}] = \frac{[\text{μέγιστη συγκέντρωση } (\mu\text{g g}^{-1})] \times [\text{μέγιστη κατανάλωση καταναλωτών } 95\% (\text{g άτομο}^{-1} \text{ ημέρα}^{-1})]}{[\text{βάρος σώματος } (70\text{kg})]}$$

## ΣΥΝΟΛΙΚΟΣ ΠΛΗΘΥΣΜΟΣ

	Ημερήσια πρόσληψη ανά βάρος σώματος (μg kg βάρους σώματος <sup>-1</sup> ημέρα <sup>-1</sup> )	TBT	DBT	MBT	TPhT	ΣBTs	ΣOTs
ΨΒ	Μέση	0,0024	-	-	-	0,0024	0,0024
	Μέγιστη (95%)	0,0160	-	-	-		
ΨΓ	Μέση	0,0070	0,0011	0,0007	0,0020	0,0088	0,0108
	Μέγιστη (95%)	<b>0,4980</b>	0,0203	0,0497	0,0497		

199% της TDI

5% του συνολικού πληθυσμού:  
**512.630**  
ανθρώπους

## ΚΑΤΑΝΑΛΩΤΕΣ

	Ημερήσια πρόσληψη ανά βάρος σώματος (μg kg βάρους σώματος <sup>-1</sup> ημέρα <sup>-1</sup> )	TBT	DBT	MBT	TPhT	ΣBTs	ΣOTs
ΨΓ	Μέση	0,0160	0,0025	0,0016	0,0045	0,0201	0,0246
	Μέγιστη (95%)	<b>0,6664</b>	0,0271	0,0666	0,0665		

267% της TDI

5% του 41% του συνολικού πληθυσμού: **210.180**  
ανθρώπους

## ΚΑΤΑΝΑΛΩΤΕΣ

	Ημερήσια πρόσληψη ανά βάρος σώματος (μg kg βάρους σώματος <sup>-1</sup> ημέρα <sup>-1</sup> )	TBT	DBT	MBT	TRhT	ΣBTs	ΣOTs
ΨΚ	Μέση	0,0032	0,0120	0,0029	-	0,0181	0,0181
	Μέγιστη (95%)	0,0689	<b>0,4719</b>	0,0273	-		

189% της TDI

5% του 14% του συνολικού πληθυσμού: **71.770** ανθρώπους

## ΚΑΤΑΝΑΛΩΤΕΣ

	Ημερήσια πρόσληψη ανά βάρος σώματος (μg kg βάρους σώματος <sup>-1</sup> ημέρα <sup>-1</sup> )	TBT	DBT	MBT	TRhT	ΣBTs	ΣOTs
ΜΑΝ	Μέση	0,0090	0,0100	0,0041	0,0044	0,0231	0,0275
	Μέγιστη (95%)	0,1484	<b>0,4969</b>	0,2049	0,2731		

199% της TDI

5% του 6,4% του συνολικού πληθυσμού: **32.808** ανθρώπους

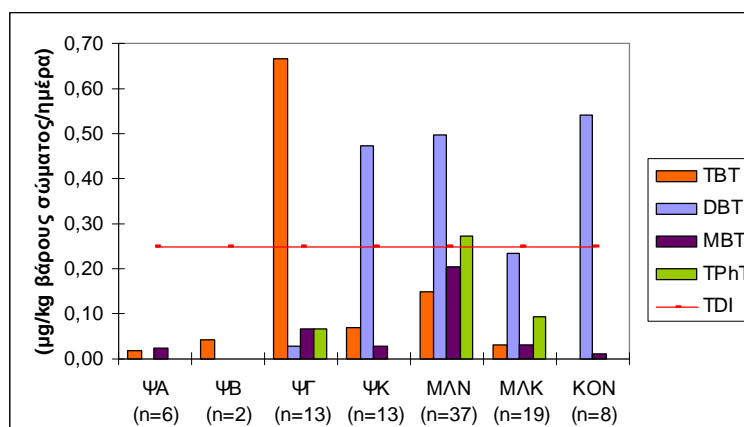
## ΚΑΤΑΝΑΛΩΤΕΣ

	Ημερήσια πρόσληψη ανά βάρος σώματος (μg kg βάρους σώματος <sup>-1</sup> ημέρα <sup>-1</sup> )	TBT	DBT	MBT	TPhT	ΣBTs	ΣOTs
ΜΑΚ	Μέση	0,0016	0,0038	0,0014	0,0019	0,0067	0,0086
	Μέγιστη (95%)	0,0294	0,2332	0,0313	0,0917		
ΚΟΝ	Μέση	-	0,0063	0,0007	-	0,0070	0,0070
	Μέγιστη (95%)	-	0,5425	0,0092	-		

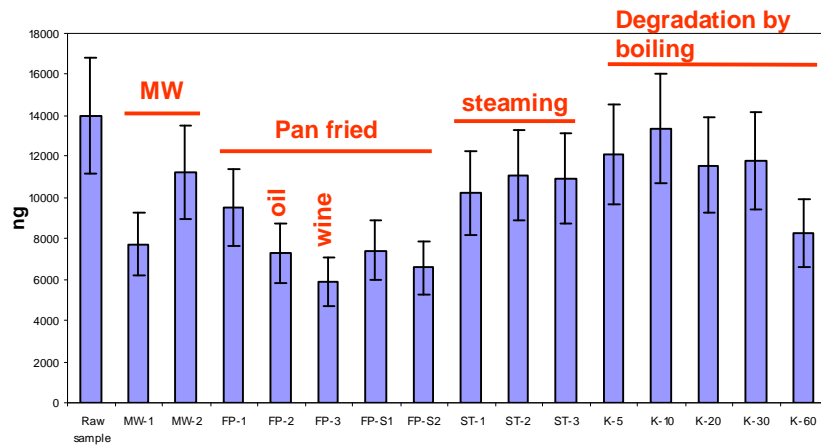
217% της TDI

5% του 13% του συνολικού πληθυσμού: 66.640 ανθρώπους

## ΜΕΓΙΣΤΗ ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΤΩΝ ΥΨΗΛΩΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΤΩΝ (μg kg βάρους σώματος<sup>-1</sup> ημέρα<sup>-1</sup>)



## Εκτίμηση αποικοδόμησης TBT κατά το οικιακό και βιομηχανικό μαγείρεμα



## Εκτίμηση αποικοδόμησης TBT κατά το οικιακό και βιομηχανικό μαγείρεμα



## EFSA adoption



*The EFSA Journal* (2004) 102, 1-119

**Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission to assess the health risks to consumers associated with exposure to organotins in foodstuffs**

(Question N° EFSA-Q-2003-110)

**Adopted on 22 September 2004**

## Συμπεράσματα

- n Οι χημικοί κίνδυνοι στα τρόφιμα είναι πάρα πολλοί και σημαντικοί (ολική έκθεση - συνέργεια?)
- n Ανατρέχουμε στις πηγές για συγκεκριμένη πληροφόρηση (πηγές, επιδράσεις στην υγεία, νομοθεσία – MRLs, τοξικολογικά δεδομένα – TDIs, PTWI, ALARA)
- n Απαιτούνται αξιόπιστα αναλυτικά δεδομένα (επικυρωμένες μέθοδοι – διαπίστευση, έλεγχος ποιότητας, δηλωμένη αβεβαιότητα)
- n Απαιτούνται αξιόπιστα δεδομένα κατανάλωσης (μεγάλη αβεβαιότητα)

## Συμπεράσματα

- n Ο ΕΦΕΤ πρέπει να εκπονεί προγράμματα ελέγχου, όχι μόνο στους νομοθετημένους χημικούς κινδύνους, αλλά και στους αναδυόμενους (emerging contaminants) και σε αυτούς που υποδεικνύονται από τις ευρωπαϊκές αρχές (EFSA, SANCO) μέσα από τις γνώμες και τις οδηγίες που προκύπτουν από την επιστημονική έρευνα και τεκμηρίωση

## Τυπική συγγραφή μεθόδου

Τίτλος:

**ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΕ ΚΡΕΑΣ, ΗΠΑΡ ΚΑΙ ΝΕΦΡΟ**

### **1. ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ**

Σκοπός της μεθόδου αυτής είναι ο ποσοτικός προσδιορισμός του Pb σε δείγματα ζωικής προέλευσης, όπως κρέας, ήπαρ και νεφρά ζώων κτηνοτροφικής παραγωγής.

### **2. ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ**

Ο μόλυβδος (Pb) προσδιορίζεται ποσοτικά με την τεχνική της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη με διόρθωση υποβάθρου Zeeman (Zeeman Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, ZETAAS). Η τεχνική βασίζεται στην καταγραφή της απορρόφησης ακτινοβολίας 283.3 nm των ατόμων Pb, τα οποία παράγονται στην αέρια φάση μετά .....

## Τυπική συγγραφή μεθόδου

### 3. ΟΔΗΓΙΕΣ ΥΓΙΕΙΝΗΣ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ

Η χρήση αντιδραστηρίων όπως πυκνά οξέα ( $\text{HNO}_3$ ) ή πρότυπα διαλύματα τοξικών μετάλλων (Pb) απαιτούν χειρισμό τους σε ειδικό απαγωγό...

### 4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ – ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Αποσταγμένο νερό υψηλής καθαρότητας (MilliQ grade, Millipore).

Νιτρικό οξύ υψηλής καθαρότητας (supra pur  $\text{HNO}_3$ )....

Διάλυμα μικτού τροποποιητή Pd-Mg  $1\text{g L}^{-1} - 0,6\text{g L}^{-1}$  . 100  $\mu\text{L}$  από το διάλυμα Pd και 60  $\mu\text{L}$  από το διάλυμα Mg μεταφέρονται σε φιαλίδιο του αυτόματου δειγματολήπτη και αραιώνονται στο 1 mL με αποσταγμένο νερό.

## Τυπική συγγραφή μεθόδου

### 5. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

#### 5.1. Εργαστηριακός εξοπλισμός

Ανοξειδωτο αιχμηρό μαχαίρι.

Συσκευή ομογενοποίησης του δείγματος με ανοξειδωτες λεπίδες..

#### 5.2. Αναλυτικά όργανα

Φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης. Perkin–Elmer 4110ZL με φούρνο γραφίτη εγκάρσια θερμαινόμενου (Transversely Heated Graphite Atomizer, THGA) και με διόρθωση υποβάθρου Zeeman.

Φούρνος μικροκυμάτων

## Τυπική συγγραφή μεθόδου

### 6. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΗΣ

#### 6.1. Πορεία προετοιμασίας δείγματος

Αντιπροσωπευτικά τμήματα από όλα τα βρώσιμα σημεία της σάρκας του δείγματος τεμαχίζονται, ...

#### 6.2 Πορεία προσδιορισμού

Πριν την έναρξη του προσδιορισμού ελέγχεται το τυφλό διάλυμα και η ευαισθησία με το πρότυπο των 10,0 μg L<sup>-1</sup>. Αν δεν υπάρξουν αποκλίσεις, πραγματοποιείται βαθμονόμηση....

### 7. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΚΦΡΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Ο υπολογισμός των αποτελεσμάτων γίνεται με βάση τον ακόλουθο τύπο:

$$[\text{Pb}] (\mu\text{g/g}) = C_{\text{Pb}} (\mu\text{g/L}) \times V_{\delta} (\text{L}) / m_{\delta} (\text{g})$$

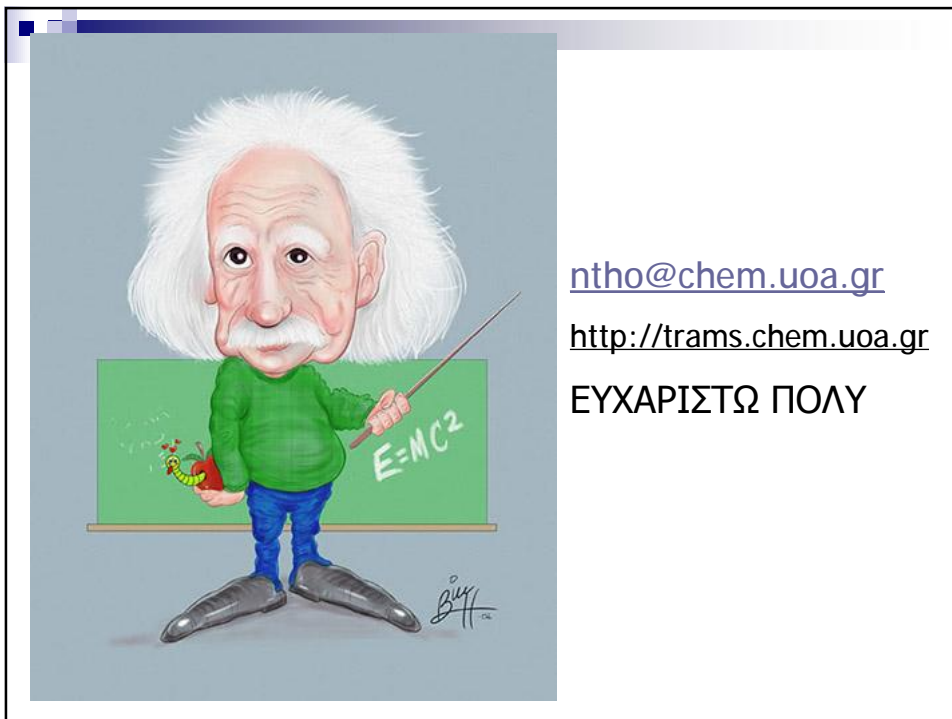
## Τυπική συγγραφή μεθόδου

### 8. ΑΠΟΒΟΛΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ

### 9. ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ

### 10. ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ

### 11. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ



[ntho@chem.uoa.gr](mailto:ntho@chem.uoa.gr)

<http://trams.chem.uoa.gr>

ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΠΟΛΥ