

ΕΞΕΛΙΞΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΤΑ ΑΜΠΕΛΟΦΥΛΛΑ ΩΣ ΜΙΑ ΕΙΔΙΚΗ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΠΡΟΙΟΝΤΟΣ

Γεώργιος Μηλιάδης¹, Τακτικός Ερευνητής, Ph.D., Πέννυ Μαλάτου¹, Γεωπόνος, Διονύσης Βλάχος², Γεωπόνος

1. Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο, Εκάλης 7, Κηφισιά, 14561, G.Miliadis@bpi.gr
2. Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, Λ. Συγγρού 150.

Περίληψη

Μία ειδική κατηγορία φυτικού ιστού ως προς την περιεκτικότητά του σε υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων είναι τα αμπελόφυλλα. Αυτό συμβαίνει για τους εξής λόγους: α) τα υπολείμματα προέρχονται από φυτοπροστατευτικά προϊόντα που χρησιμοποιήθηκαν στο αμπέλι για την προστασία του σταφυλιού και όχι του αμπελόφυλλου, β) οι οδηγίες χρήσης στην ετικέτα των φυτοπροστατευτικών προϊόντων που χρησιμοποιούνται στο αμπέλι αφορούν την ορθή γεωργική πρακτική για το παραγόμενο σταφύλι και όχι για το αμπελόφυλλο και γ) η συγκομιδή των αμπελόφυλλων είναι εξαιρετικά πιο πρόωμη από αυτήν του σταφυλιού και συμπίπτει με τη χρονική περίοδο έντασης των εφαρμογών φυτοπροστασίας του σταφυλιού. Ως αποτέλεσμα έχουμε την ανεύρεση υπολειμμάτων με αυξημένη συχνότητα, με πολλαπλά υπολείμματα επί του ίδιου δείγματος και με αυξημένες υπερβάσεις των ορίων, οπότε και πραγματοποιείται στο δείγμα εκτίμηση επικινδυνότητας του για ανθρώπινη κατανάλωση.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα ευρήματα αναλύσεων δειγμάτων αμπελόφυλλων σε σύγκριση με τα ευρήματα υπολειμμάτων σε άλλες καλλιέργειες. Οι αναλύσεις των 2 τελευταίων ετών πραγματοποιήθηκαν με τη χρησιμοποίηση αναλυτικού εξοπλισμού τελευταίας τεχνολογίας GC-MS/MS, LC-MS/MS και LC-TOF/MS για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό υπολειμμάτων 270 φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι από τα 26 δείγματα που αναλύθηκαν τα 3 ήταν εγχώρια χωρίς ανιχνεύσιμα υπολείμματα. Τα υπόλοιπα 23 δείγματα ήταν εισαγωγής, 21 από Τουρκία και 2 από Αίγυπτο. Σε 19 από τα δείγματα αυτά εντοπίστηκαν 217 υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών (μέση τιμή 9,4 ουσίες ανά εισαγόμενο δείγμα) και υπήρχαν 87 υπερβάσεις των ανώτατων ορίων υπολειμμάτων (μέση τιμή 3,8

υπερβάσεις ορίων ανά εισαγόμενο δείγμα). Οι τιμές αυτές είναι πολύ μεγαλύτερες των αντίστοιχων τιμών σε άλλες καλλιέργειες και για το λόγο αυτό το αμπελόφυλλο θεωρείται από την πολιτεία ως προϊόν που χρειάζεται ιδιαίτερη παρακολούθηση και επιβάλλονται αυξημένοι έλεγχοι υπολειμμάτων. Από τα 26 αναλυθέντα δείγματα, μετά από ανάλυση επικινδυνότητας που έγινε ως προς την ανθρώπινη κατανάλωση, βρέθηκε ότι 1 από αυτά ήταν επικίνδυνο για κατανάλωση και πάρθηκαν όλα τα απαραίτητα μέτρα για την καταστροφή ή την επιστροφή του φορτίου στη χώρα προέλευσης. Πρέπει όμως να ληφθεί υπ' όψη το γεγονός ότι σε Ευρωπαϊκό επίπεδο η αξιολόγηση της διατροφικής επικινδυνότητας πραγματοποιείται ξεχωριστά για το κάθε φυτοπροστατευτικό προϊόν και όχι για την ταυτόχρονη παρουσία πολλών, καθώς και ότι συχνά τα ανιχνευόμενα υπολείμματα οφείλονται σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα που έχουν αποσυρθεί από την Ε.Ε. με αποτέλεσμα να μην υφίστανται τιμές για τους τοξικολογικούς δείκτες σε αυτά και να μην είναι δυνατή η ανάλυση της επικινδυνότητας τους.

Λέξεις κλειδιά: Υπολείμματα, φυτοπροστατευτικά προϊόντα, αμπελόφυλλα

Abstract

A special category of plant tissue as for the content of pesticide residues is the vine leaves. This is for the following reasons: a) residues result from pesticides that are used in vineyards to protect the grape, not the vine leaves, b) the instructions on the label of the plant protection products used in the vineyard refer to the good agricultural practices for grapes, not for vine leaves and c) the time of harvest of vine leaves is much more earlier than that of grapes and coincides with the period of intensive applications for plant protection. As a result residues are detected with increased frequency, with multiple residues on the same sample and with increased exceedances of the limits, cases in which risk assessment is performed in the sample as for its suitability for human consumption.

This paper presents the findings of analysis of samples of vine leaves in comparison with the findings of residues in other crops. Analyses of the last 2 years were performed using high accuracy analytical equipments GC-MS/MS, LC-MS/MS and LC-TOF/MS for the detection and quantitation of 270 residues of plant protection products. The results show that from the 26 analyzed samples, 3 were domestic with no detectable residues. The remaining 23 samples were imported, 21 from Turkey and 2 from Egypt. In 19 of these samples 217 pesticides residues were found (average 9.4 substances per imported sample)

and 87 exceeded the maximum residue limits (average 3.8 exceedances per imported sample). These values are much larger than the corresponding values in other crops and so the vine leaves are considered by the state as a product that needs special monitoring and requires increased controls. Of the 26 analyzed samples, after risk analysis for human consumption, 1 sample was found dangerous for consumption and all necessary steps were taken to destroy or return the cargo to the country of origin. However it must be taken into consideration that, assessment of nutritional risk at European level is carried out separately for each plant protection product and not for the simultaneous presence of many; additionally the detected residues are often from plant protection products withdrawn from the E.U., with no values for the toxicological indexes for these compounds, something that does not allow risk analysis to be performed.

Keywords: *residues, pesticides, vine leaves*

ΕΙΣΑΓΩΓΗ:

150 περίπου εργαστήρια της Ε.Ε. πραγματοποιούν αναλύσεις επισήμων ελέγχων για υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων (φ.π.). Το 97,5% των 70.000 δειγμάτων που αναλύονται ετήσια σε Ευρωπαϊκό Επίπεδο βρίσκονται εντός των ανώτατων αποδεκτών ορίων (MRL) (1). Οι Έλληνες καταναλωτές κατατάσσονται όμως, σύμφωνα με έρευνα του Eurobarometer το 2010, πρώτοι στην Ευρώπη σε ανησυχία ως προς τα υπολείμματα φ.π. στα τρόφιμα, θεωρώντας τα ως τον υπ' αριθμόν 1 κίνδυνο που σχετίζεται με τα τρόφιμα (2).

Ο επίσημος έλεγχος τροφίμων για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων φ.π. πραγματοποιείται στη χώρα μας από 13 κρατικά εργαστήρια του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, του Μπενακείου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου (ΜΦΙ) και του Γενικού Χημείου του Κράτους. Το εργαστήριο του ΜΦΙ έχει οριστεί ως Εθνικό Εργαστήριο Αναφοράς της χώρας σε 4 τομείς, έναντι των υποχρεώσεων της προς την Ε.Ε. Οι 4 τομείς αφορούν σε υπολείμματα φ.π. ως εξής: α) σε φρούτα-λαχανικά, β) σε τρόφιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά, γ) σε δημητριακά και δ) σχετικά με τις μεθόδους προσδιορισμού μεμονωμένου υπολείμματος.

Οι δυνατότητες του εργαστηρίου του ΜΦΙ είναι αντίστοιχες μεγάλων Ευρωπαϊκών εργαστηρίων, με χρησιμοποίηση πολυδύναμων μεθόδων, όσο και με χρησιμοποίηση

μεθόδων μεμονωμένου υπολείμματος, με ικανότητα προσδιορισμού 307 ουσιών ανά δείγμα. Από τα αποτελέσματα πολυετών μετρήσεων σε πανευρωπαϊκό επίπεδο προκύπτει ότι υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων ανιχνεύονται περίπου στο 50% των δειγμάτων τροφίμων φυτικής προέλευσης, με ένα ποσοστό 2,5% των δειγμάτων να αποτελεί υπερβάσεις των θεσπισμένων ορίων. Τα αντίστοιχα ποσοστά αυτά στη χώρα μας είναι 30% και 4,5%, διαφοροποιούμενα από τα μέσα ευρωπαϊκά για διάφορους λόγους, όπως οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι, η προέλευση των δειγμάτων, κ.ά. Ενδιαφέρον έχει το γεγονός ότι και μεταξύ των εργαστηρίων της χώρας μας παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 1. Αντίστοιχη διαφοροποίηση στα ευρήματα υφίσταται μεταξύ των εργαστηρίων διαφορετικών χωρών της Ε.Ε.

Πίνακας 1: Στοιχεία έτους 2010 για τα Ελληνικά εργαστήρια επίσημων ελέγχων υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε τρόφιμα φυτικής προέλευσης (3). Μ.Α. = μη ανιχνεύσιμα υπολείμματα, MRL = maximum residue limit (μέγιστο όριο υπολείμματος).

	Αριθμός δειγμάτων 2010	Αριθμός προσδιοριζόμενων ουσιών	Αποτελέσματα		
			Μ.Α. (%)	≤ MRL(%)	> MRL (%)
Μέση τιμή όλων των εργαστηρίων	224	106	70	25,5	4,5
Εργαστήριο Μ.Φ.Ι.	595	307	56,3	34,6	9,1

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα ευρήματα αναλύσεων από το Εργαστήριο του ΜΦΙ των δειγμάτων αμπελόφυλλων, μιας ειδικής κατηγορίας φυτικού ιστού, σε σύγκριση με τα ευρήματα υπολειμμάτων άλλων καλλιεργειών.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αμπελόφυλλα αποτελούν μία ειδική κατηγορία φυτικού ιστού ως προς την περιεκτικότητά του σε υπολείμματα φ.π. για τους εξής λόγους: α) οι αγροί από τους οποίους συλλέγονται δεν καλλιεργούνται με σκοπό τη συλλογή αμπελόφυλλων αλλά την

παραγωγή επιτραπέζιων σταφυλιών ή οίνου, β) είναι συχνό το φαινόμενο η ελεγχόμενη παρτίδα αμπελόφυλλων και κατά συνέπεια το αναλυθέν δείγμα να προέρχεται από αμπελόφυλλα που συλλέχθηκαν από περισσότερους από έναν αγρούς γ) τα υπολείμματα προέρχονται από χρήση φ.π. που χρησιμοποιήθηκαν στο αμπέλι για την προστασία του σταφυλιού και όχι του αμπελόφυλλου, δ) οι οδηγίες χρήσης στην ετικέτα των φ.π. που χρησιμοποιούνται στο αμπέλι αφορούν στην ορθή γεωργική πρακτική για το παραγόμενο σταφύλι και όχι για το αμπελόφυλλο και ε) η συγκομιδή των αμπελόφυλλων είναι εξαιρετικά πιο πρώιμη από αυτήν του σταφυλιού και συμπίπτει με τη χρονική περίοδο έντασης των εφαρμογών φυτοπροστασίας του σταφυλιού. Ως αποτέλεσμα έχουμε την ανεύρεση υπολειμμάτων με αυξημένη συχνότητα, με πολλαπλά υπολείμματα επί του ίδιου δείγματος και με αυξημένες υπερβάσεις των ορίων.

Πρέπει να επισημανθεί ότι από τα δείγματα που βρίσκονται με υπολείμματα άνω του μέγιστου ορίου υπολείμματος (maximum residue limit, MRL) ένα μικρό ποσοστό μόνο αποδεικνύεται ότι είναι επικίνδυνα για την υγεία του καταναλωτή. Για να διαπιστωθεί αυτό όλα τα δείγματα με υπολείμματα άνω των ορίων ελέγχονται για την ασφάλεια κατανάλωσής τους, με βάση ανάλυση επικινδυνότητας που πραγματοποιείται από το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων. Η ανάλυση αυτή γίνεται με το μοντέλο «EFSA model for chronic and acute risk assessment / rev. 2_0», το οποίο αναπτύχθηκε για την αξιολόγηση της οξείας και χρόνιας επικινδυνότητας από την Ευρωπαϊκή Αρχή Ασφάλειας Τροφίμων (EFSA) (<http://www.efsa.europa.eu>). Το ίδιο μοντέλο χρησιμοποιείται για εκτιμήσεις ασφάλειας ορίων MRL καθώς και για προτάσεις ορίων MRL. Λαμβάνει υπόψη τις εθνικές τιμές κατανάλωσης τροφίμων στα κράτη μέλη και άλλα διατροφικά στοιχεία, ενώ εφαρμόζει μεθοδολογίες διεθνώς συμφωνημένες, έτσι ώστε να γίνεται εκτίμηση τόσο της βραχυπρόθεσμης (οξείας) όσο και της μακροπρόθεσμης (χρόνιας) έκθεσης των καταναλωτών.

Από την ανάλυση επικινδυνότητας στη χώρα μας για το 2010 βρέθηκε ότι από τα 102 δείγματα φυτικών προϊόντων που περιείχαν υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοπροστατευτικών προϊόντων άνω των ορίων MRL, μόνο 1 περίπτωση δείγματος αμπελόφυλλων με υψηλή συγκέντρωση carbaryl υπερέβαινε σημαντικά το σχετικό δείκτη οξείας τοξικότητας (Acute Reference Dose, ARfD), όσον αφορά την κατανάλωση του προϊόντος από κάθε κατηγορία καταναλωτή. Πρέπει ακόμα να επισημανθεί ότι σε όλα τα

δείγματα που βρίσκονται με υπολείμματα άνω των ορίων MRL, ασχέτως επικινδυνότητας, επιβάλλονται διοικητικές κυρώσεις σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία.

Οι αναλύσεις δειγμάτων αμπελόφυλλων των 2 τελευταίων ετών από το εργαστήριο του ΜΦΙ πραγματοποιήθηκαν με τη χρησιμοποίηση αναλυτικού εξοπλισμού τελευταίας τεχνολογίας GC-MS/MS, LC-MS/MS και LC-TOF/MS για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό υπολειμμάτων 270 φ.π. Από τα 26 δείγματα που αναλύθηκαν τα 3 ήταν εγχώρια χωρίς ανιχνεύσιμα υπολείμματα. Τα υπόλοιπα 23 δείγματα ήταν εισαγωγής, 21 από Τουρκία και 2 από Αίγυπτο. Σε 4 από τα δείγματα αυτά δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα φ.π., ενώ από τα υπόλοιπα 19 στα οποία ανιχνεύθηκαν υπολείμματα, 16 δείγματα είχαν υπολείμματα πάνω από τα όρια MRL. Η διαπίστωση αυτή, ότι δηλαδή το 62% των αναλυθέντων δειγμάτων αμπελόφυλλων περιείχε υπολείμματα πάνω από τα όρια MRL, ποσοστό κατά πολύ μεγαλύτερο απ ό τι στα υπόλοιπα φυτικά προϊόντα (9,1%), οφείλεται κυρίως στο γεγονός της πραγματοποίησης φυτοπροστασίας στο αμπέλι από τους παραγωγούς με στόχο το σταφύλι και όχι το αμπελόφυλλο και καταδεικνύει την ορθότητα των ελεγκτικών αρχών για πολύ αυξημένους ελέγχους στα φορτία εισαγόμενων αμπελόφυλλων σε σχέση με τη μικρότερη συχνότητα ελέγχων στα υπόλοιπα προϊόντα.

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται η συχνότητα του αριθμού των ανιχνευθέντων υπολειμμάτων φ.π. ανά δείγμα κατά το 2010, σε σύγκριση μεταξύ δειγμάτων αμπελόφυλλων και δειγμάτων όλων των υπολοίπων φυτικών προϊόντων. Από τα στοιχεία του Πίνακα προκύπτει ότι σε κανένα από τα δείγματα φυτικών προϊόντων πλην αμπελόφυλλων δε βρέθηκαν ταυτόχρονα υπολείμματα περισσότερων των 10 ουσιών σε ένα δείγμα. Αντίθετα σημαντικό ποσοστό 26,6% των δειγμάτων αμπελόφυλλων που εξετάστηκαν περιείχαν υπολείμματα από 11 ως 28 ουσιών ανά δείγμα. Επισημαίνεται ότι ο μέγιστος αριθμός υπολειμμάτων που έχει βρεθεί στην Ε.Ε. σε ένα δείγμα είναι 29.

Πίνακας 2: Συχνότητα αριθμού υπολειμμάτων φ.π. ανά δείγμα.

Αριθμός ουσιών που ανιχνεύθηκαν	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
% δείγματα πλην αμπελόφυλλων	46	12	12	16	4	4	1	2	1	0,5
% δείγματα αμπελόφυλλων	27	0	0	7,7	11,5	0	0	7,7	3,8	7,7

Αριθμός ουσιών που ανιχνεύθηκαν	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
% δείγματα πλην αμπελόφυλλων	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
% δείγματα αμπελόφυλλων	7,7	3,8	0	3,8	3,8	0	0	0	3,8	0

Αριθμός ουσιών που ανιχνεύθηκαν	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
% δείγματα πλην αμπελόφυλλων	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
% δείγματα αμπελόφυλλων	0	0	0	0	3,8	0	3,8	0	3,8	0

Η ανεύρεση τόσο μεγάλου αριθμού πολλαπλών υπολειμμάτων (28) σε ένα δείγμα οφείλεται, εκτός από τους προαναφερθέντες λόγους, στο γεγονός ότι τα ελεγχόμενα φορτία αμπελόφυλλων προέρχονται συνήθως από ανάμειξη πολλών φορτίων διαφορετικών παραγωγών, που έχουν χρησιμοποιήσει για φυτοπροστασία διαφορετικά φ.π. ο καθένας από αυτούς. Άλλωστε η χρησιμοποίηση 28 φ.π. σε ένα αμπέλι είναι έξω από κάθε λογική φυτοπροστασίας, το αντίθετο μάλιστα, είναι δυνατόν να προκαλέσει φυτοτοξικότητα και να καταστρέψει την καλλιέργεια.

Αξίζει ακόμα να σχολιαστεί το γεγονός ότι στα 23 δείγματα εισαγωγής ανιχνεύθηκαν συνολικά υπολείμματα 217 φ.π. (μέση τιμή 9,4 ουσίες ανά εισαγόμενο δείγμα) και υπήρχαν 87 υπερβάσεις των ανώτατων ορίων υπολειμμάτων (μέση τιμή 3,8 υπερβάσεις ορίων ανά εισαγόμενο δείγμα). Οι τιμές αυτές είναι κατά πολύ πολλαπλάσιες των αντίστοιχων τιμών σε άλλες καλλιέργειες και επιβεβαιώνουν το γεγονός ότι το αμπελόφυλλο είναι ένα προϊόν που χρήζει εντατικών ελέγχων.

Από τα 16 δείγματα που περιείχαν υπολείμματα άνω των ορίων, μετά από ανάλυση επικινδυνότητας που έγινε ως προς την ανθρώπινη κατανάλωση, βρέθηκε ότι 1 μόνο από αυτά ήταν επικίνδυνο για κατανάλωση και πάρθηκαν όλα τα απαραίτητα μέτρα με ταυτόχρονη ενημέρωση του συστήματος έγκαιρης προειδοποίησης (RASFF) της Ε.Ε. Πρέπει όμως να ληφθεί υπ' όψη το γεγονός ότι σε Ευρωπαϊκό επίπεδο η αξιολόγηση της

διατροφικής επικινδυνότητας πραγματοποιείται ξεχωριστά για το κάθε φυτοπροστατευτικό προϊόν και όχι για την ταυτόχρονη παρουσία πολλών, καθώς και ότι συχνά τα ανιχνευόμενα υπολείμματα οφείλονται σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα που έχουν αποσυρθεί από την Ε.Ε. από πολλά χρόνια, με αποτέλεσμα να μην υφίστανται τιμές για τους τοξικολογικούς δείκτες (ARfD) σε αυτά και να μην είναι δυνατή η ανάλυση της επικινδυνότητας τους. Το γεγονός αυτό δε δημιουργεί πρόβλημα στην ασφάλεια των τροφίμων που έχουν υπολείμματα άνω των ορίων MRL, δεδομένου ότι τα φορτία αυτά δεν απελευθερώνονται στην αγορά, ανεξάρτητα των αποτελεσμάτων της ανάλυσης επικινδυνότητας. Έτσι έγινε και στις 16 περιπτώσεις δειγμάτων αμπελόφυλλων με υπολείμματα άνω των ορίων. Τα φορτία τους δε διατέθηκαν στην αγορά, δεσμεύτηκαν και καταστράφηκαν ή επιστράφηκαν στη χώρα προέλευσης, ενώ στους εισαγωγείς των φορτίων κινήθηκε διαδικασία επιβολής διοικητικών κυρώσεων σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. 2008 Annual Report on Pesticide Residues according to Article 32 of Regulation (EC) No 396/2005. *EFSA Journal* 2010; 8(7):1646 [442 pp].
2. Κίνδυνοι που σχετίζονται με τα τρόφιμα, *Eurobarometer*, European Commission, <http://www.efsa.europa.eu/en/factsheet/docs/ebele1.pdf>
3. <http://www.minagric.gr/>