ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΟΦΗ ΚΑΙ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Π. Τσιάντας, Γ. Μηλιάδης, Γ. Σειραγάκης
Food Allergens Laboratory, Κ. Βάρναλη 40, Νέα Ιωνία, Αθήνα
E-mail: info@foodallergenslab.com

Περίληψη

Η μεσογειακή διατροφή αποτελεί αναπόσπαστο τμήμα των σύγχρονων διατροφικών συνηθειών σε χώρες της Μεσογείου και όχι μόνο. Κάποια από τα κύρια χαρακτηριστικά της μεσογειακής διατροφής είναι η ημερήσια κατανάλωση φρούτων, λαχανικών και δημητριακών τα οποία αποτελούν βασική πηγή φυτικών ινών. Επιπρόσθετα, η ημερήσια κατανάλωση ελαιολάδου αποτελεί την κύρια πηγή λιπαρών που περιέχει μονοακόρεστα λιπαρά οξέα. Ωστόσο, η εντατική εφαρμογή φυτοπροστατευτικών προϊόντων με στόχο την αποτελεσματικότερη αντιμετώπιση ασθενειών και εχθρών των φυτών παραμένει από τη μια το βασικότερο εργαλείο στα χέρια των παραγωγών και από την άλλη αποτελεί το φόβο των καταναλωτών για την ασφάλεια των προϊόντων αυτών. Ακόμα και όταν η εφαρμογή των χημικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων γίνεται σύμφωνα με τους κανόνες της Ορθής Γεωργικής Πρακτικής, οι ουσίες αυτές είναι πιθανό να αφήσουν υπολείμματα στο τελικό προϊόν. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται η διαδικασία επικύρωσης μεθόδου προσδιορισμού οργανοχλωριωμένων και πυρεθρινοειδών ουσιών με χρήση αέριας χρωματογραφίας σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας τριπλού τετραπόλου (GC-MS/MS), καθώς και τα αποτελέσματα από αναλύσεις δειγμάτων τροφίμων μεσογειακής διατροφής.

Λέξεις - κλειδιά: *φρούτα-λαχανικά, GC-MS/MS, επικύρωση, οργανοχλωριωμένα, πυρεθρινοειδή*

Abstract

Mediterranean diet is an integral part of modern dietary habits in Mediterranean countries and beyond. Some of the main features of the Mediterranean diet are the daily consumption of fruits, vegetables and cereals, which are a basic source of fiber. In addition, daily consumption of olive oil is the main source of fat containing mono-unsaturated fatty acids. However, the intensive application of pesticides in order to more effectively address plant diseases and pests, remains the main tool of producers but also consumers' fear of safety of these products. Even when application of pesticides is in accordance with good agricultural practices, these substances are likely to leave residues in the final product. In this paper we present the procedure for the validation of a method for the determination of organochlorine and pyrethroid pesticides, by gas chromatography combined with triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS), as well as, the results of analyzes of Mediterranean diet food.

Keywords: *fruit & vegetables, GC-MS/MS, validation, organochlorines, pyrethroids*

1. Εισαγωγή

1.1 Μεσογειακή διατροφή

Ως παραδοσιακή Μεσογειακή διατροφή ορίζεται το πρότυπο διατροφής των ελαιοπαραγωγών περιοχών της Μεσογείου μέχρι τη δεκαετία του 1960. Ειδικότερα η παραδοσιακή Μεσογειακή διατροφή χαρακτηρίζεται από υψηλή κατανάλωση ελαιολάδου, λαχανικών, οσπρίων, φρούτων και ανεπεξέργαστων δημητριακών, μέτρια ως υψηλή κατανάλωση ψαριών, χαμηλή κατανάλωση κρέατος και προϊόντων κρέατος, και χαμηλή ως μέτρια κατανάλωση γαλακτοκομικών προϊόντων. Η επιστημονική δραστηριότητα των τελευταίων δεκαετιών έχει συμβάλει σημαντικά στην κατανόηση της συσχέτισης της διατροφής με την υγεία. Στο πλαίσιο αυτό, τα τεκμηριωμένα οφέλη για την υγεία των διατροφικών παραδόσεων των πληθυσμών της Μεσογείου έχουν οδηγήσει στην αποδοχή της Μεσογειακής διατροφής ως ενός υγιεινού διατροφικού προτύπου. Σύμφωνα με επιδημιολογικές έρευνες μια διατροφή πλούσια σε φρούτα και λαχανικά, φυτικά έλαια, δημητριακά ολικής άλεσης, και φτωχή σε κόκκινο κρέας, αλατισμένα ή κατεργασμένα τρόφιμα και ζωικό λίπος, μειώνει μακροχρόνια τα δύο σημαντικότερα αίτια νοσηρότητας και θνησιμότητας στον άνθρωπο, τις καρδιαγγειακές ασθένειες και τα κακοήθη νεοπλάσματα (Boeing et al., 2012).

1.1.1 Φρούτα-λαχανικά

Ο εξαιρετικός ρόλος των φρούτων και των λαχανικών οφείλεται κυρίως στα μικροθρεπτικά συστατικά τους (το 90% είναι νερό και φυτικές ίνες). Τα φρούτα και τα λαχανικά είναι γνωστό ότι περιέχουν μεγάλο αριθμό χημικών συστατικών με αντιοξειδωτικές, αντιφλεγμονώδεις, αντιθρομβωτικές και αντικαρκινικές ιδιότητες. Επί δεκαετίες έγιναν συστηματικές αναλυτικές μελέτες για την ακριβή σύστασή τους. Μεταξύ των άλλων περιέχουν πρωτεΐνες, φυτικές ίνες (κυτταρίνη), ιχνοστοιχεία (διάφορα χρήσιμα μεταλλικά ιόντα και άλατα), υδατάνθρακες (σάκχαρα και γλυκοζίτες) και χρωστικές (ανθοκυανιδίνες). Επίσης, τα φρούτα και τα λαχανικά περιέχουν υδατοδιαλυτές και λιποδιαλυτές βιταμίνες, καροτενοειδή (β-καροτένιο, ζεαξανθίνη, λυκοπένιο), πολλές κατηγορίες φλαβονοειδών και ισοφλαβονοειδών, ορισμένες θειούχες ενώσεις (αλλυλικό δισουλφίδιο, αλλισίνη), φυτοστερόλες (β-σιτοστερόλη, σιγμαστερόλη), κουμαρίνες, ινδόλια, τερπένια κ.ά. Αν και οι φυτοχημικές ουσίες των φρούτων και των λαχανικών βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις, είναι επαρκείς σε καθημερινή βάση ώστε να παίξουν σημαντικό ρόλο στα διάφορα στάδια μεταβολισμού. Αυτός είναι και ο λόγος που καθιστά απαραίτητα τα φρούτα και τα λαχανικά στην καθημερινή διατροφή (de la Rosa L et al., 2010).

1.1.2 Φυτικά έλαια-ελαιόλαδο

Τα φυτικά έλαια παράγονται κυρίως από ελαιούχους σπόρους (ηλιόσπορους και ελαιοκράμβη), καρπούς (αμύγδαλα, καρύδια), όσπρια (σόγια) και τη σάρκα ορισμένων φρούτων (ελιά). Ο ρόλος της ελιάς ως φάρμακο αναγνωρίστηκε από νωρίς. Στον Ιπποκράτειο κώδικα αναφέρονται περισσότερες από εξήντα φαρμακευτικές χρήσεις του ελαιολάδου. Η κύρια πηγή λιπαρών οξέων στο ελαιόλαδο είναι τα μονοακόρεστα λίπη και συγκεκριμένα το ελαϊκό οξύ. Επιπλέον το ελαιόλαδο περιέχει όλα εκείνα τα λιπαρά οξέα όπως το λινελαϊκό, λινολενικό και το αραχιδονικό οξύ τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη και την υγεία του ανθρώπινου οργανισμού. Επίσης, αποτελεί μία πλούσια πηγή από βιταμίνες και αντιοξειδωτικές ουσίες (βιταμίνη Ε, καροτενοειδή όπως β-καροτένη, αντιοξειδωτικές φαινόλες όπως η ελαιοευρωπαίνη, υδροξυτυροσόλη,

τυροσόλη κ.α.). Για το λόγο αυτό το ελαιόλαδο συστήνεται ως η καταλληλότερη πηγή πρόσληψης λιπαρών (Visioli & Galli, 2001).

1.1.3 Δημητριακά

Εδώ και χιλιάδες χρόνια τα δημητριακά αποτελούν την κύρια τροφή για τον άνθρωπο, γιατί καλλιεργούνται εύκολα σε κάθε μέρος της γης, αλλά κυρίως γιατί αποτελούν βασική πηγή ενέργειας για τον ανθρώπινο οργανισμό. Η πλειοψηφία των θρεπτικών συστατικών των δημητριακών εντοπίζεται στο φλοιό και το πίτυρο, στις δύο δηλαδή εξωτερικές στιβάδες οι οποίες απομακρύνονται κατά τη διαδικασία της άλεσης, με αποτέλεσμα τα δημητριακά ολικής άλεσης να περιέχουν έως και 75% περισσότερα θρεπτικά συστατικά από τα επεξεργασμένα. Τα δημητριακά ολικής άλεσης είναι πλούσια σε διαλυτές και αδιάλυτες φυτικές ίνες. Περιέχουν ακόμη βιταμίνες του συμπλέγματος Β, φυλλικό οξύ και ω-3 λιπαρά οξέα, μέταλλα όπως μαγνήσιο, σίδηρο, φώσφορο και ψευδάργυρο και διάφορα αντιοξειδωτικά όπως βιταμίνη Ε, σελήνιο, χαλκό και φυτοοιστρογόνα (λιγνάνες).

1.2 Φυτοφάρμακα και τα υπολείμματά τους

Βασικός παράγοντας για την αποκόμιση των πολλαπλών ευεργετικών ιδιοτήτων από την κατανάλωση προϊόντων Μεσογειακής Διατροφής, αποτελεί η ασφάλεια των εν λόγω προϊόντων. Η ασφάλεια των τροφίμων, που αφορά στην υγεία των καταναλωτών, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, μεταξύ των οποίων είναι και τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Η εντατική εφαρμογή χημικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων με στόχο την αποτελεσματικότερη αντιμετώπιση ασθενειών και εχθρών των φυτών παραμένει το πιο σημαντικό εργαλείο στα χέρια των παραγωγών. Ακόμα και όταν η εφαρμογή των χημικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων γίνεται σύμφωνα με τους κανόνες της Ορθής Γεωργικής Πρακτικής, οι ουσίες αυτές είναι πιθανό να αφήσουν υπολείμματα στο τελικό προϊόν.

1.2.1 MRL, ArfD, ADI

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει θεσπίσει το ανώτατο επίπεδο υπολείμματος (Maximum Residue Level, MRL) δηλαδή, το υψηλότερο όριο του υπολείμματος φυτοφαρμάκου που είναι νομικά ανεκτό μέσα ή πάνω στα τρόφιμα ή τις ζωοτροφές, όταν τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα εφαρμόζονται ορθά, σύμφωνα δηλαδή με την ορθή γεωργική πρακτική. Μαζί με το MRL, οι εταιρίες παραγωγής φυτοπροστατευτικών προϊόντων παρέχουν τοξικολογικά δεδομένα που αφορούν τα φυτοφάρμακα. Έτσι, η ποσότητα της ουσίας σε τροφή, εκφρασμένη βάσει του σωματικού βάρους, που μπορεί να καταναλωθεί σε βραχύ χρονικό διάστημα, συνήθως μια ημέρα, χωρίς αξιόλογο κίνδυνο για τον καταναλωτή, αποτελεί την οξεία δόση αναφοράς (Acute reference dose-ArfD), ενώ η ποσότητα της ουσίας σε τροφή, εκφρασμένη βάσει του σωματικού βάρους, που μπορεί να καταναλώνεται ημερήσια για όλη τη διάρκεια της ζωής χωρίς αξιόλογο κίνδυνο για τον καταναλωτή, αποτελεί την αποδεκτή ημερήσια λήψη (Acceptable daily intake-ADI). Οι δείκτες ArfD και ADI κάθε φυτοφαρμάκου σε συνδυασμό με τη συγκέντρωσή του σε ένα τρόφιμο είναι καθοριστικής σημασίας για την επικινδυνότητα ή μη του τροφίμου.

1.2.2 Χημικές ομάδες φυτοφαρμάκων – Οργανοχλωριωμένα και πυρεθρινοειδή

Γενικά, τα βασικότερα προβλήματα που συναντώνται στις καλλιέργειες γεωργικών προϊόντων είναι οι ασθένειες, τα έντομα και τα ζιζάνια. Υπάρχουν πολλές χημικές κατηγορίες φυτοπροστατευτικών προϊόντων που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση των εχθρών και ασθενειών των φυτών, όπως τριαζόλες, τριαζίνες,

διθειοκαρβαμιδικά, οργανοφωσφορικά, στρομπιλουρίνες, πυρεθρινοειδή, δινιτροανιλίνες, αμίδια, οργανοχλωριομένα κ.α. Τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα (DDT, aldrin, endosulfan, κ,ά.) είναι ουσίες στις οποίες το χλώριο συνδέεται χημικά με τον άνθρακα. Οι περισσότερες είναι τοξικές, πολύ σταθερές και έχουν την τάση να συσσωρεύονται στους ζωϊκούς οργανισμούς, ιδιότητες που τις κάνουν να είναι πολύ επικίνδυνες χημικές ουσίες στις οποίες μπορούν να εκτεθούν τα φυσικά συστήματα. Τα πυρεθρινοειδή φυτοφάρμακα, από την άλλη, είναι συνθετικά ανάλογα της φυσικής πυρεθρίνης Ι και μπορεί να είναι εστέρες χρυσανθεμικού οξέος με διάφορες αλκοόλες (allethrin), εστέρες διαλογονομένων παραγώγων του χρυσανθεμικού οξέος με 3- φαίνοξυ βενζυλική αλκοόλη (permethrin) ή με α-κυάνο-3φαίνοξυ βενζυλική αλκοόλη (cypermethrin), εστέρες υποκατεστημένων αλειφατικών οξέων με αλκοόλες της προηγούμενης ομάδας ή άλλες όπως fenvalerate, fluvalinate, είτε μη εστερικά πυρεθρινοειδή (etofenprox). Τα οργανοχλωριωμένα και τα πυρεθρινοειδή αποτελούν ισχυρότατα εντομοκτόνα.

1.3 Σκοπός εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διαδικασία επικύρωσης οργανοχλωριωμένων και πυρεθρινοειδών φυτοφαρμάκων (SANTE Document 11813/2017) σε προϊόντα που χρησιμοποιούνται στη Μεσογειακή διατροφή με χρήση αέριας χρωματογραφίας σε συνδυασμό με φασματομετρία μαζών τριπλού τετραπόλου (GC-MS/MS), καθώς και η παρουσίαση των ευρημάτων φυτοφαρμάκων στα εν λόγω προϊόντα σε ένα γενικότερο πλαίσιο για το τι επικρατεί στην παγκόσμια αλλά και στην εγχώρια αγορά.

2. Μεθοδολογία

2.1 Μέθοδος εκχύλισης

Οι αναλύτες (φυτοπραστατευτικές ενώσεις) εκχυλίζονται με ακετονιτρίλιο (CEN 15662). Στη συνέχεια προστίθεται μίγμα αλάτων (θειϊκό μαγνήσιο, χλωριούχο νάτριο και κιτρικά ρυθμιστικά άλατα), το εκχύλισμα ανακινείται και φυγοκεντρείται. Ένα κλάσμα της οργανικής φάσης καθαρίζεται με εκχύλιση διασποράς αντίστροφης φάσης, χρησιμοποιώντας προσροφητικό primary secondary amine (PSA) και θειϊκό μαγνήσιο για την απομάκρυνση του νερού. Το εκχύλισμα οξινίζεται με μικρή ποσότητα μυρμηγκικού οξέος για προστασία των αναλυτών που είναι ευαίσθητοι σε αλκαλικό περιβάλλον. Σε περιπτώσεις λιπαρών τροφίμων όπως το λάδι, ύστερα από την εκχύλιση με ακετονιτρίλιο το δείγμα αφήνεται στην κατάψυξη για 12 ώρες για καθίζηση των λιπαρών και ακολουθεί ο καθαρισμός με τη παρουσία και ενεργού άνθρακα. Το τελικό εκχύλισμα αφού διηθηθεί από φίλτρο 0,45μ εγχύεται σε αεριοχρωματογράφο συζευγμένο με τριπλό τετράπολο (GC-MS/MS).

2.2 Αεριοχρωματογραφία GC-MS/MS

2.2.1 Παράμετροι GC (TRACE GC ULTRA, Thermo SCIENTIFIC)

Εγχυτής PTV, με πρόγραμμα έγχυσης 70^{o}C (0,1 min), άνοδο στους 280^{o}C με ρυθμό 8^{o}C/min και κάθοδο στους 75^{o}C με ρυθμό 14,5^{o}C/min. Στήλη τύπου DB-5-MS, ροή He 1,3 ml/min. Θερμοκρασιακό πρόγραμμα διαχωρισμού 70^{o}C (2min), άνοδο στους 180^{o}C με ρυθμό 30^{o}C/min, άνοδο στους 230^{o}C με ρυθμό 1,8^{o}C/min και άνοδο στους 280^{o}C με ρυθμό 30^{o}C/min.

2.2.2 Παράμετροι MS/MS (TSQ QUANTUM XLS, Thermo SCIENTIFIC)

Θετικός ιονισμός EI^+, θερμοκρασία πηγής 250^oC, θερμοκρασία διασυνδετή (transfer line) 280^oC, υστέρηση διαλύτη 7min, λειτουργία SRM. Εγχύεται 1μL εκχυλίσματος.

2.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες αναλυτών

Οι χημικές ομάδες και αριθμός φυτοφαρμάκων που μελετήθηκαν, σε σχέση με την ESYD G-FYTOPROST/01/02/20-10-2016 φαίνονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1: Χημικές ομάδες και αριθμός φυτοφαρμάκων

Χημική ομάδα (ΕΣΥΔ)	αριθμός ουσιών που μελετήθηκαν	Απαίτηση ESYD G-FYTOPROST
Πυρεθρινοειδή	12	8
Οργανοχλωριωμένα	5	3

Οι επιλεχθέντες αναλύτες είναι αντιπροσωπευτικοί της κατηγορίας τους, δηλαδή οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες έχουν εύρος τιμών που καλύπτει το εύρος τιμών των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ενώσεων της κατηγορίας, όπως προκύπτει στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Φυσικοχημικές ιδιότητες των φυτοφαρμάκων που μελετήθηκαν, χημικές ομάδες στις οποίες ανήκουν (Pesticide Manual και Data Pool of the EURL for Residues of Pesticides).

Αναλύτης	Χημική Ομάδα	Διαλυτότητα σε H2O, mg/L	k_{ow}	V.p., mPa
acrinathrin	Πυρεθρινοειδές	0.02	5.6	$4,4x10^{-8}$
bifentrhin	Πυρεθρινοειδές	0.001	6.6	0.0178
cyfluthrin	Πυρεθρινοειδές	0.002	6.0	$9,6x10^{-07}$
cyhalothrin lamda	Πυρεθρινοειδές	0,0012	5,9	$8,5x10^{-08}$
cypermethrin	Πυρεθρινοειδές	0.002	6.0	$2,3x10^{-07}$
deltamethrin	Πυρεθρινοειδές	0.0002	4.6	$1,24x10^{-08}$
fenpropathrin	Πυρεθρινοειδές	0.014	6.0	0,00073
fenvalerate	Πυρεθρινοειδές	0,001	5,01	0.0192
fluvalinate	Πυρεθρινοειδές	0.001	7.02	$9x10^{-11}$
flucythrinate	Πυρεθρινοειδές	0.5	4.7	0.0012
resmethrin	Πυρεθρινοειδές	0.01	5.43	0.0015
tefluthrin	Πυρεθρινοειδές	0.016	6.4	8.4
endosulfan beta	Οργανοχλωριωμένο	0.45	3.83	0.83
endosulfan sulfate	Οργανοχλωριωμένο	0.22	3.66	$1x10^{-11}$
HCH-a	Οργανοχλωριωμένο	2.0	3.82	5.99
HCH-b	Οργανοχλωριωμένο	7.3	3.8	0.7
lindane	Οργανοχλωριωμένο	8.52	3.50	4.4

2.4 Επίπεδα εμβολιασμού - υποστρώματα

Η επικύρωση έγινε σε δύο επίπεδα εμβολιασμού (0,03 και 0,1mg/kg) σύμφωνα με τις οδηγίες του πρωτοκόλου επικύρωσης για φυτοφάρμακα (KO_FYTOPROST). Μελετήθηκαν τρόφιμα μεσογειακής διατροφής. Από την κατηγορία φρούτων-λαχανικών επιλέχθηκαν τα μήλο, καρότο, αγγούρι, μαρούλι, πορτοκάλι, από τα δημητριακά το

σιτάρι και από τα προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά το ελαιόλαδο. Πραγματοποιήθηκαν 8 αναλύσεις σε κάθε επίπεδο συγκέντρωσης για το κάθε υπόστρωμα.

3. Συμπεράσματα

3.1 Ορθότητα, πιστότητα, γραμμικότητα, όριο ανίχνευσης

Από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων παρατηρήθηκαν ικανοποιητικές τιμές πιστότητας και ορθότητας της μεθόδου για το σύνολο των αναλυτών σε όλα τα υποστρώματα βάσει της οδηγίας SANTE. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης έγινε με την τεχνική της απευθείας σύγκρισης με πρότυπα διαλύματα τα οποία περιείχαν και το υπόστρωμα έτσι ώστε να αναιρεθεί το φαινόμενο της επίδρασης του υποστρώματος (matrix effect). Παρ' ότι η μέτρηση δεν πραγματοποιείται με χρήση καμπύλης αναφοράς, ωστόσο έγινε μελέτη της γραμμικότητας, από την οποία προκύπτει ότι όλοι οι αναλύτες παρουσιάζουν ικανοποιητικές τιμές γραμμικότητας με τιμές r>0,99. Με βάση μετρήσεις σήματος προς θόρυβο σε επίπεδο 0,01 mg/kg, προκύπτει ότι το επίπεδο αυτό είναι το όριο ανίχνευσης της μεθόδου. Η μέθοδος διαπιστεύτηκε από το ΕΣΥΔ.

3.2 Ευρήματα φυτοφαρμάκων σε προϊόντα μεσογειακής διατροφής

Στο εργαστήριό μας αναλύονται κάθε χρόνο, περίπου 1000 δείγματα γεωργικών προϊόντων Μεσογειακής Διατροφής. Από τα δεδομένα των αναλύσεων προκύπτει πως το 30% των δειγμάτων περιέχουν ανιχνεύσιμη συγκέντρωση φυτοφαρμάκων. Οι κατηγορίες δειγμάτων με τη μεγαλύτερη συχνότητα είναι τα φρούτα-λαχανικά, οι ελιές και το ελαιόλαδο και τα δημητριακά, όπως αναλυτικά φαίνεται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Ποσοστά δειγμάτων Μεσογειακής Διατροφής με υπολείμματα φυτοφαρμάκων

Κατηγορίες δειγμάτων	**% δειγμάτων με ανιχνεύσιμα υπολείμματα**
φρούτα-λαχανικά	36
ελιές/ελαιόλαδο	20
δημητριακά	20

3.2.1 Φρούτα-λαχανικά

Όσον αφορά στα φρούτα-λαχανικά το 36% των δειγμάτων περιείχαν υπολείμματα πάνω από το όριο ανίχνευσης 0,01 mg/kg. Στα δείγματα των φρούτων και λαχανικών που αναλύθηκαν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα 36 διαφορετικών φυτοφαρμάκων, εκ των οποίων μεγαλύτερη συχνότητα είχαν τα: boscalid, chlorpyrifos ethyl, imazalil, acetamiprid, imidacloprid και azoxystrobin. Στον πίνακα 4 παρουσιάζεται η συχνότητα ανίχνευσης των τους και η τοξικολογική παράμετρος ADI. Το chlopryrifos ethyl εκτός της συχνής ανίχνευσης του έχει και μικρή τιμή ADI, κάτι το οποίο το καθιστά ιδιαίτερα σημαντικό ως εύρημα.

Πίνακας 4: Μεγαλύτερα % υπολειμμάτων και τιμές ADI, σε φρούτα-λαχανικά

Φυτοφάρμακο	**% δειγμάτων με ανιχνεύσιμα υπολείμματα**	**ADI (mg/kg bw per day)**

boscalid	4.5	0.04
chlorpyrifos ethyl	4.1	0.001
imazalil	3.6	0.025
acetamiprid	3.6	0.07
imidacloprid	2	0.06
azoxystrobin	2	0.2

3.2.2 Ελιές/ελαιόλαδο

Από τα δείγματα ελιάς και ελαιολάδου που αναλύθηκαν στο 20% ανιχνεύθηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Βρέθηκαν υπολείμματα 16 διαφορετικών φυτοφαρμάκων, με μεγαλύτερη συχνότητα τα: chlorpyrifos ethyl, dimethoate, λ-cyhalothrin, cyfluthrin και deltamethrin. Στον πίνακα 5 παρουσιάζεται η συχνότητα ανίχνευσης των τους και η τοξικολογική παράμετρος ADI. Τα chlopryrifos ethyl και dimethoate εκτός της συχνής ανίχνευσης του έχουν και μικρές τιμές ADI, που τα καθιστά ιδιαίτερα σημαντικά ως ευρήματα.

Πίνακας 5: Μεγαλύτερα % υπολειμμάτων και τιμές ADI, σε ελιές/ελαιόλαδα

Φυτοφάρμακο	**% δειγμάτων με ανιχνεύσιμα υπολείμματα**	**ADI (mg/kg bw per day)**
chlorpyrifos ethyl	6.7	0.001
dimethoate	5.2	0.001
λ-cyhalothrin	2.22	0.0025
cyfluthrin	0.74	0.003
deltamethrin	0.74	0.01

3.2.3 Δημητριακά

Στα δημητριακά το 20% των δειγμάτων ανιχνεύθηκαν με υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Συνολικά ανιχνεύτηκαν υπολείμματα 7 διαφορετικών φυτοφαρμάκων. Το piperonyl butoxide που είναι το συχνότερο, αποτελεί συνεργιστική ουσία για την καλύτερη εφαρμογή της κύριας δραστικής ουσίας. Ωστόσο, η εύρεση του αποτελεί δείκτη για την ύπαρξη φυτοφαρμάκου. Στον πίνακα 6 παρουσιάζεται η συχνότητα ανίχνευσης φυτοφαρμάκων και η τοξικολογική παράμετρος ADI.

Πίνακας 6: Μεγαλύτερα % υπολειμμάτων και τιμές ADI, σε δημητριακά

Φυτοφάρμακο	**% δειγμάτων με ανιχνεύσιμα υπολείμματα**	**ADI (mg/kg bw per day)**
piperonyl butoxide	11	-
pirimiphos methyl	2.98	0.004
chlorpyrifos ethyl	2.13	0.001
chlopryrifos methyl	1.28	0.01

etofenprox	1.28	0.03

3.3. Συμπεράσματα

Τα φρούτα-λαχανικά αποτελούν την κατηγορία εκείνη των προϊόντων με συχνότερα υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Ωστόσο, στο λάδι και στα δημητριακά τα φυτοφάρμακα που ανιχνεύτηκαν είναι σαφώς πιο επικίνδυνα για τους καταναλωτές αφού, οι τιμές ADI των φυτοφαρμάκων που ανιχνεύονται σε αυτά είναι σημαντικά μικρότερες από τις αντίστοιχες των φρούτων-λαχανικών. Το γεγονός αυτό αμβλύνεται όμως από την κατά πολύ μεγαλύτερη κατανάλωση φρούτων-λαχανικών από τον καταναλωτή, σε σχέση με τις ελιές ή το ελαιόλαδο, ενώ τα δημητριακά καταναλώνονται συνήθως μεταποιημένα και μετά από μαγείρεμα, διαδικασίες που μειώνουν κατά πολύ τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Σε κάθε περίπτωση κρίνεται απαραίτητος ο έλεγχος των τροφίμων από εργαστήρια που χρησιμοποιούν εξειδικευμένες, αξιόπιστες και διαπιστευμένες μεθόδους. Η FOOD ALLERGENS LABS με εξειδικευμένο επιστημονικό προσωπικό, τα πλέον σύγχρονα αναλυτικά όργανα και με διαπιστευμένες μεθόδους, συμβάλλει αποφασιστικά στον τομέα αυτό.

4. Βιβλιογραφία

Boeing H, Bechthold A, Bub A, et al. Critical review: vegetables and fruit in the prevention of chronic diseases. Eur J Nutr 2012.

CEN 15662, Foods of plant origin – Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and cleanup by dispersive SPE – QuEChERS-method.

Commission of the European Union, Doc No SANTE Document 11813/2017. Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed.

De la Rosa L, Alvarez-Parrilla E, Gonzales-Aguitar GA (eds). Fruit and Vegetable Phytochemicals. chemistry, nutritional value and stability. London, Wiley and Sons-Blackwell, London, 2010.

www.esyd.gr/pweb/s/20/files/kanonismoi/kritiriaOdigies/KO_FYTOPROST.pdf

Visioli F. & Galli G. The role of antioxidants in the mediterranean diet. Lipids (2001).