



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ « ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ »**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Προσδιορισμός της μεταβολής της περιεκτικότητας
μετάλλων και μεταλλοειδών σε κονσερβοποιημένα
τρόφιμα με χρήση Φασματομετρίας Ατομικής
Απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (GF-AAS)**

**ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΠΕΤΡΟΠΟΥΛΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

Φεβρουάριος 2016

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Προσδιορισμός της μεταβολής της περιεκτικότητας μετάλλων και μεταλλοειδών σε κονσερβοποιημένα τρόφιμα με χρήση Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (GF-AAS)

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΠΕΤΡΟΠΟΥΛΟΣ

A.M.: 51304

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Χαράλαμπος Προεστός, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Χαράλαμπος Προεστός, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Παναγιώτα Μαρκάκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Νικόλαος Θωμαΐδης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

12/02/2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν τα παρακάτω κονσερβοποιημένα τρόφιμα φασολάκια, καλαμπόκι, κόκκινα φασόλια, καρδιές αγκινάρας, τόνος και μανιτάρια, τα οποία και προμηθευτήκαμε από μεγάλες αλυσίδες σουπερ μάρκετ και είναι διαθέσιμα στο ευρύ καταναλωτικό κοινό.

Στο πείραμα μας στοχεύσαμε στη μελέτη της μεταβολής της περιεκτικότητας εννέα μετάλλων και μεταλλοειδών (Cu, As, Cd, Pb, Cr, Ni, Fe, Mn, Sn) από την χρονική στιγμή που ανοίγεται η κονσέρβα και φυλάσσεται υπό ψύξη για 48h μέσα στο ίδιο της το δοχείο, συσκευασία. Η δειγματοληψία έγινε σε έξι διαφορετικά χρονικά διαστήματα $t = 0h, 2h, 4h, 6h, 12h, 24h,$ και $48h$ με σκοπό να προσομοιωθεί η διαδικασία με αυτή που εφαρμόζουν οι καταναλωτές, οι όποιοι συνηθίζουν να κρατούν για κάποιο χρονικό διάστημα ανοιχτές κονσέρβες στο ψυγείο.

Η μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων στα παραπάνω προϊόντα μας δημιουργεί ερωτήματα για την αλληλεπίδραση με το υλικό συσκευασίας, ιδιαίτερα όταν η κονσέρβα είναι ανοιγμένη και το εσωτερικό μέρος του δοχείου είναι συγχρόνως σε επαφή με τον αέρα και το τρόφιμο. Μελετήθηκε η μετανάστευση μετάλλων και μεταλλοειδών στα επιλεγόμενα τρόφιμα που προαναφέρθηκαν.

Συγκεκριμένα ο κασσίτερος είναι το μέταλλο που μας προβληματίζει στα κονσερβοποιημένα προϊόντα και όχι άδικα. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων μας έδειξαν ότι στα πέντε από τα έξι προϊόντα είχαμε αύξηση της περιεκτικότητας, σχεδόν γραμμικά, μέσα σε 48h.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Χημεία Τροφίμων

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Μέταλλα, μεταβολή περιεκτικότητας, μετανάστευση μετάλλων σε κονσερβοποιημένα τρόφιμα, Ατομική Απορρόφηση με φούρνο γραφίτη

ABSTRACT

Specific canned foods namely green beans, corn, red beans, artichoke hearts, tuna and mushrooms, purchased from large local supermarket chains highly available to the general public were tested for changes in the concentration of nine metals and metalloids (Cu, As, Cd, Pb, Cr, Ni, Fe, Mn, Sn) beginning from time of can storage under refrigeration and for maximum preservation of 48h (open container).

Sampling was done at six different time intervals ($t = 0\text{h}, 2\text{h}, 4\text{h}, 6\text{h}, 12\text{h}, 24\text{h}, 48\text{h}$) in order to simulate storage process with that applied by consumers, who tend to keep cans open for some time in the fridge.

Changes of the concentration of metals and metalloids in the aforementioned products created certain questions concerning interaction with the packaging material (migration issues), particularly when the can is opened and the inside of the vessel is simultaneously in contact with air and food.

More specifically, tin is the metal which concerned consumer and our analytical procedure in the examined canned foods. Results showed that five of the six products had increased concentration of Sn almost linearly within 48h.

SUBJECT AREA: Food Chemistry

KEYWORDS: Metals, metalloids, migration in canned food, ETAAS

Στον πρώτο μου δάσκαλο στη χημεία και παντοτινό δάσκαλο στη ζωή....

...Στη μνήμη του πατέρα μου...

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Επιβλέπων της συγκεκριμένης ερευνητικής εργασίας ήταν ο Επίκουρος Καθηγητής Χαράλαμπος Προεστός στον οποίο θα ήθελα να εκφράσω της ευχαριστίες μου, για την διαρκή επιστημονική υποστήριξη και καθοδήγηση.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στα μέλη της τριμελούς επιτροπής, την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ κ. Παναγιώτα Μαρκάκη και τον Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΚΠΑ Νικόλαο Θωμαΐδη για τις εύστοχες παρατηρήσεις και την εποικοδομητική κριτική της εργασίας αυτής.

Το πειραματικό μέρος της εργασίας πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια της Χημείας Τροφίμων και Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών και θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλο το προσωπικό των εργαστηρίων και ιδιαίτερα στον κ. Ιωάννη Πασιά για την πολύτιμη συμβολή του στον σχεδιασμό και την υλοποίηση της συγκεκριμένης εργασίας ειδίκευσης.

Τέλος θα ήταν αμέλεια να μην εκφράσω τις ευχαριστίες στην οικογένεια μου και ιδιαίτερα στη σύζυγο μου για την διαρκή στήριξη κατά την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	25
Μέταλλα στη τροφική αλυσίδα	25
1.1. Διατροφικά μέταλλα	25
1.1.1. Σίδηρος	25
1.1.2. Χαλκός	26
1.1.3. Μαγγάνιο	27
1.1.4. Χρώμιο	27
1.2. Μέταλλα ρυπαντές τροφίμων	28
1.2.1. Κάδμιο	28
1.2.2. Μόλυβδος	28
1.2.3. Κασσίτερος	29
1.2.4. Υδράργυρος	29
1.2.5. Αρσενικό	30
1.2.6. Νικέλιο	31
1.3. Νομοθεσία τροφίμων σχετική με τα μέταλλα	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	35
Μέταλλα στη συσκευασία τροφίμων	35
2.1. Υλικά μεταλλικών δοχείων – κονσερβοποιίας	36
2.1.1. Λευκοσίδηρος	36
2.1.2. Επιχρωμιωμένος χάλυβας (TFS)	37
2.1.3. Αλουμίνιο	38
2.2. Κατασκευή μεταλλικών δοχείων	38
2.3. Διάβρωση μεταλλικών δοχείων	39
Κεφάλαιο 3 ^ο	41
Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού μετάλλων	41
3.1. Προετοιμασία δειγμάτων για την ανάλυση μετάλλων	42
3.2. Ατομική απορρόφηση	43
3.3. Ατομικός φθορισμός	43
3.4. Ατομική εκπομπή	43
3.5. Ατομοποίηση	44
3.5.1 Φλόγα (φλογοφασματοφωτομετρία)	44
3.5.2. Φούρνος γραφίτη (GFAAS)	45
3.5.2.1. Λυχνίες κοίλης καθόδου	48

3.5.2.2. Φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης με σχηματισμό υδριδίων (HGAAS).....	48
3.5.3 Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma ,ICP).....	49
3.5.3.1 ICP-MS.....	50
3.6. Παρεμποδίσεις στη φασματομετρία	51
3.7. Διόρθωση υποβάθρου	52
3.8. Τροποποιητές μήτρας (matrix modifiers).....	53
3.9. Σύγκριση τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο	59
4.1. Σχεδιασμός Πειράματος	59
4.2. Αρχή μεθόδου.....	59
4.3. Αντιδραστήρια.....	59
4.4. Οργανολογία.....	59
4.5. Πειραματική πορεία.....	60
4.6. Έλεγχος της ακρίβειας και της επαναληψιμότητας του πειράματος	62
4.7. Καμπύλες Ποσοτικοποίησης ανά αναλυτή	99
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο	67
Αποτελέσματα ανά τρόφιμο.....	67
5.1. Κονσέρβα Φασολάκια	67
5.1.1. Συζήτηση.....	70
5.2.Κονσέρβα καλαμπόκι.....	71
5.2.1. Συζήτηση.....	74
5.3.Κονσέρβα κόκκινα φασόλια.....	75
5.3.1. Συζήτηση.....	79
5.4.Κονσερβα καρδίες αγκινάρας.....	80
5.4.1 Συζήτηση.....	84
5.5.Κονσερβα φιλέτο τόνου.....	85
5.5.1 Συζήτηση.....	89
5.6 Κονσέρβα μανιτάρια.....	89
5.6.1 Συζήτηση.....	93
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	95
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	103
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	105
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	107

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.Ενδεικτικό θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου γραφίτη	46
Σχήμα 2.Μεταβολή περιεκτικότητας Cu στη κονσέρβα με φασολάκια	68
Σχήμα 3.Μεταβολή περιεκτικότητας Cd στη κονσέρβα με φασολάκια	68
Σχήμα 4.Μεταβολή περιεκτικότητας Cr στη κονσέρβα με φασολάκια.....	68
Σχήμα 5.Μεταβολή περιεκτικότητας Fe στη κονσέρβα με φασολάκια	69
Σχήμα 6.Μεταβολή περιεκτικότητας Mn στη κονσέρβα με φασολάκια	69
Σχήμα 7.Μεταβολή περιεκτικότητας Sn στη κονσέρβα με φασολάκια	69
Σχήμα 8.Μεταβολή περιεκτικότητας Cu στη κονσέρβα με καλαμπόκι	72
Σχήμα 9.Μεταβολή περιεκτικότητας Cd στη κονσέρβα με καλαμπόκι	72
Σχήμα 10.Μεταβολή περιεκτικότητας Pb στη κονσέρβα με καλαμπόκι	72
Σχήμα 11.Μεταβολή περιεκτικότητας Cr στη κονσέρβα με καλαμπόκι.....	73
Σχήμα 12.Μεταβολή περιεκτικότητας Fe στη κονσέρβα με καλαμπόκι.....	73
Σχήμα 13. Μεταβολή περιεκτικότητας Mn στη κονσέρβα με καλαμπόκι.....	73
Σχήμα 14. Μεταβολή περιεκτικότητας Sn στη κονσέρβα με καλαμπόκι	74
Σχήμα 15. Μεταβολή περιεκτικότητας Cu στη κονσέρβα με κοκ.φασόλια	76
Σχήμα 16. Μεταβολή περιεκτικότητας As στη κονσέρβα με κοκ.φασόλια.....	77
Σχήμα 17. Μεταβολή περιεκτικότητας Cd στη κονσέρβα με κοκ.φασόλια	77
Σχήμα 18. Μεταβολή περιεκτικότητας Cr στη κονσέρβα με κοκ.φασόλια	77
Σχήμα 19. Μεταβολή περιεκτικότητας Ni στη κονσέρβα με κοκ.φασόλια	78
Σχήμα 20. Μεταβολή περιεκτικότητας Fe στη κονσέρβα με κοκ.φασόλια.....	78
Σχήμα 21. Μεταβολή περιεκτικότητας Mn στη κονσέρβα με κοκ.φασόλια.....	79
Σχήμα 22. Μεταβολή περιεκτικότητας Sn στη κονσέρβα με κοκ.φασόλια	79
Σχήμα 23. Μεταβολή περιεκτικότητας Cu στη κονσέρβα με καρδιές αγκινάρας	81
Σχήμα 24. Μεταβολή περιεκτικότητας As στη κονσέρβα με καρδιές αγκινάρας	82
Σχήμα 25. Μεταβολή περιεκτικότητας Cd στη κονσέρβα με καρδιές αγκινάρας	82
Σχήμα 26. Μεταβολή περιεκτικότητας Pb στη κονσέρβα με καρδιές αγκινάρας	82
Σχήμα 27. Μεταβολή περιεκτικότητας Cr στη κονσέρβα με καρδιές αγκινάρας.....	83
Σχήμα 28. Μεταβολή περιεκτικότητας Ni στη κονσέρβα με καρδιές αγκινάρας	83
Σχήμα 29. Μεταβολή περιεκτικότητας Fe στη κονσέρβα με καρδιές αγκινάρας	83
Σχήμα 30. Μεταβολή περιεκτικότητας Mn στη κονσέρβα με καρδιές αγκινάρας.....	84
Σχήμα 31. Μεταβολή περιεκτικότητας Sn στη κονσέρβα με καρδιές αγκινάρας	84
Σχήμα 32. Μεταβολή περιεκτικότητας Cu στη κονσέρβα με φιλέτο τόνου	86
Σχήμα 33. Μεταβολή περιεκτικότητας As στη κονσέρβα με φιλέτο τόνου	87
Σχήμα 34. Μεταβολή περιεκτικότητας Cd στη κονσέρβα με φιλέτο τόνου	87
Σχήμα 35. Μεταβολή περιεκτικότητας Pb στη κονσέρβα με φιλέτο τόνου	87
Σχήμα 36. Μεταβολή περιεκτικότητας Cr στη κονσέρβα με φιλέτο τόνου.....	88
Σχήμα 37. Μεταβολή περιεκτικότητας Fe στη κονσέρβα με φιλέτο τόνου	88
Σχήμα 38. Μεταβολή περιεκτικότητας Sn στη κονσέρβα με φιλέτο τόνου	88
Σχήμα 39. Μεταβολή περιεκτικότητας Cu στη κονσέρβα με μανιτάρια.....	91
Σχήμα 40. Μεταβολή περιεκτικότητας Cd στη κονσέρβα με μανιτάρια.....	91
Σχήμα 41. Μεταβολή περιεκτικότητας Pb στη κονσέρβα με μανιτάρια	91
Σχήμα 42. Μεταβολή περιεκτικότητας Cr στη κονσέρβα με μανιτάρια.....	92
Σχήμα 43. Μεταβολή περιεκτικότητας Ni στη κονσέρβα με μανιτάρια	92
Σχήμα 44. Μεταβολή περιεκτικότητας Fe στη κονσέρβα με μανιτάρια	92
Σχήμα 45. Μεταβολή περιεκτικότητας Mn στη κονσέρβα με μανιτάρια	93

Σχήμα 46. Μεταβολή περιεκτικότητας Sn στη κονσέρβα με μανιτάρια	93
Σχήμα 47. Καμπύλη ποσοτικοποίησης Cu	99
Σχήμα 48. Καμπύλη ποσοτικοποίησης As	99
Σχήμα 49. Καμπύλη ποσοτικοποίησης Cd	100
Σχήμα 50. Καμπύλη ποσοτικοποίησης Pb	100
Σχήμα 51. Καμπύλη ποσοτικοποίησης Cr	100
Σχήμα 52. Καμπύλη ποσοτικοποίησης Ni	101
Σχήμα 53. Καμπύλη ποσοτικοποίησης Fe	101
Σχήμα 54. Καμπύλη ποσοτικοποίησης Mn	101
Σχήμα 55. Καμπύλη ποσοτικοποίησης Sn	102

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.Μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα μολύβδου στα τρόφιμα.....	32
Πίνακας 2.Μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα καδμίου στα τρόφιμα.....	33
Πίνακας 3.Μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα υδραργύρου στα τρόφιμα.....	34
Πίνακας 4.Μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα Κασσιτέρου στα τρόφιμα.....	34
Πίνακας 5.Μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα ανόργανου αρσενικού στα τρόφιμα	35
Πίνακας 6.Χημική σύσταση του χάλυβα λευκοσιδήρου.....	37
Πίνακας 7.Συνδυασμοί φλόγας και θερμοκρασίες.....	44
Πίνακας 8.Θερμοκρασιακό πρόγραμμα χώνευσης στη συσκευή φούρνου μικροκυμάτων (microwave)	61
Πίνακας 9.Θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου γραφίτη.....	62
Πίνακας 10. % ανακτήσεις ± τυπικές αποκλίσεις για n=6	62
Πίνακας 11.Συγκεντρώσεις αναλυτών στη κονσέρβα με φασολάκια	67
Πίνακας 12.Συγκεντρώσεις αναλυτών στη κονσέρβα με καλαμπόκι	71
Πίνακας 13.Συγκεντρώσεις αναλυτών στη κονσέρβα κόκκινα φασόλια.....	76
Πίνακας 14.Συγκεντρώσεις αναλυτών στη κονσέρβα καρδιές αγκινάρας.....	81
Πίνακας 15.Συγκεντρώσεις αναλυτών στη κονσέρβα με φιλέτο τόνου	86
Πίνακας 16.Συγκεντρώσεις αναλυτών στη κονσέρβα με τα μανιτάρια.....	90

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.Βιογεωχημικός κύκλος υδραργύρου	30
Εικόνα 2.Το αρσενικό ως δηλητήριο.....	31
Εικόνα 3.Η κονσέρβα στην υπηρεσία της τέχνης.....	36
Εικόνα 4.Διάφορα είδη κονσέρβας	39
Εικόνα 6.Γραφίτης που θερμαίνεται εγκάρσια.....	47
Εικόνα 8.Δοχεία αραίωσης	61
Εικόνα 9.Δοχεία Teflon, ρότορας, φούρνος μικροκυμάτων (microwave).....	61

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η ανάγκη για την συντήρηση και την μεταφορά των τροφίμων έχει οδηγήσει, για πάνω από εκατό χρόνια στην κονσερβοποίηση τους. Μεγάλη ποικιλία τροφίμων συσκευάζεται σε μεταλλικά δοχεία και καταναλώνονται στην χώρα μας την Ευρώπη και τον υπόλοιπο κόσμο σε μεγάλες ποσότητες. Υπάρχει όμως αλληλεπίδραση του μεταλλικού δοχείου με τρόφιμο και κατά πόσο αυτή είναι ακίνδυνη;

Αναλυτικές μέθοδοι, όπως η Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης και η Φασματοφωτομετρία Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος, έχουν συμβάλει σημαντικά στον προσδιορισμό των μετάλλων στα τρόφιμα. Προηγούμενες μελέτες του Πανεπιστημίου Αθηνών έχουν ασχοληθεί με τον προσδιορισμό μετάλλων σε κονσέρβα τομάτας και τη μετανάστευση μετάλλων από το υλικό συσκευασίας. Συγκεκριμένα έχει γίνει προσδιορισμός της περιεκτικότητας κασσίτερου σε κονσέρβες τομάτας, καθώς ο κασσίτερος είναι το μέταλλο που χρησιμοποιείται ευρέως για την κατασκευή τους, με σκοπό να μελετηθεί η μετανάστευση από την συσκευασία.¹

Επίσης έχει μελετηθεί η μετανάστευση μετάλλων, διατροφικών και επιμολυντών, σε κονσέρβες τοματόπαστας που παρέμειναν ανοιχτές, υπό ψύξη, για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η συγκεκριμένη μελέτη έδειξε μια σημαντική και γραμμική αύξηση της περιεκτικότητας του Σιδήρου με την πάροδο του χρόνου και εφάρμοσε και ένα νέο δείκτη ποιότητας στη τοματόπαστα, ιδιαίτερα χρήσιμο για την βιομηχανία και τους καταναλωτές.²

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να μελετήσει την μεταβολή στην περιεκτικότητα των μετάλλων, σε μία ποικιλία κονσερβοποιημένων τροφών από την στιγμή που θα ανοιχτούν και παραμείνουν για σύντομο χρονικό διάστημα υπό ψύξη. Η διαδικασία αυτή προσομοιάζει με την συνήθεια των καταναλωτών να φυλάσσουν για μερικές ημέρες ανοιχτές κονσέρβες στο ψυγείο τους και θα μας δείξει τυχόν αλληλεπίδραση τροφίμου-αέρα-συσκευασίας και ενδείξεις μετανάστευσης από το υλικό συσκευασίας σε σύντομο χρονικό διάστημα .

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Μέταλλα στη τροφική αλυσίδα

Η είσοδος των μετάλλων στην τροφική αλυσίδα οφείλεται σε τρεις παράγοντες, το περιβάλλον, τα υλικά συσκευασίας και τα πρόσθετα των τροφίμων. Το περιβάλλον είναι μια φυσική πηγή μετάλλων και μεταλλοειδών, είναι όμως και αποθήκη μετάλλων που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες όπως, η χρήση φυτοφαρμάκων- λιπασμάτων, η εξόρυξη ορυκτών και η επεξεργασία τους, η χρήση μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και η διαχείριση αποβλήτων. Η συγκέντρωση των μετάλλων και των ενώσεών τους σε γη, αέρα και νερό έχει ως συνέπεια την είσοδό τους στα προϊόντα πρωτόγεννους παραγωγής (αγροτικά, κτηνοτροφικά προϊόντα και αλιεύματα) και συνδυάζεται με τη μετανάστευση από τα υλικά συσκευασίας και τα πρόσθετα σε προϊόντα δευτερογενούς παραγωγής και επεξεργασμένα.

Ο άνθρωπος λοιπόν εκτίθεται στα μέταλλα μέσω του νερού, της τροφής αλλά και μέσω της δερματικής επαφής, αρκετά μέταλλα είναι απαραίτητα για τον οργανισμό (διατροφικά μέταλλα – ιχνοστοιχεία) και πρέπει να προσλαμβάνονται τακτικά σε συγκεντρώσεις που ποικίλουν ανάλογα με το είδος του μετάλλου και την χρήση του από τον ανθρώπινο οργανισμό, άλλα όμως είναι τοξικά ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και πρέπει να αποφεύγεται ακόμα και η δερματική επαφή με αυτά πόσο μάλλον η εισπνοή και η κατάποση τους. Ακόμα όμως και στα διατροφικά μέταλλα είναι απαραίτητος ο έλεγχος της πρόσληψης γιατί σε συγκεντρώσεις ανώτερες του φυσιολογικού είναι ικανά να δημιουργήσουν σοβαρές βλάβες στον οργανισμό.^{3,4,5,6,8}

1.1. Διατροφικά μέταλλα

Τα μέταλλα εκείνα που είναι απαραίτητα θρεπτικά συστατικά των τροφίμων και συμβάλλουν στην ομαλή λειτουργία του οργανισμού ονομάζονται διατροφικά, αφομοιώνονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις από τον άνθρωπο και σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι δυνατό να προκαλέσουν τοξικά φαινόμενα.

1.1.1. Σίδηρος^{9,10,11,12}

Ο σίδηρος απαντάται σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις Fe^{2+} , Fe^{3+} και είναι απαραίτητο μέταλλο για τον άνθρωπο τα ζώα και τα φυτά, καθώς είναι συστατικό πρωτεϊνών και ενζύμων με σημαντική βιολογική δράση. Η μέση ποσότητα σιδήρου στο σώμα ενός υγιούς ανθρώπου είναι περίπου 4,5 g και ο μοναδικός τρόπος πρόσληψης του είναι μέσω της τροφής. Το 65% του σιδήρου βρίσκεται δεσμευμένο στην αιμοσφαιρίνη, το 10% σε μυοσφαιρίνη, κυτοχρώματα και ένζυμα, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό αποθηκεύεται στον οργανισμό με τη βοήθεια των πρωτεϊνών φεριτίνης και αιμοσιδερίνης.

Η έλλειψη σιδήρου στον οργανισμό οδηγεί σε αναιμία δηλαδή σε χαμηλότερη συγκέντρωση αιμοσφαιρίνης και αιματοκρίτη στο αίμα και ονομάζεται σιδηροπενική αναιμία, εμφανίζεται κυρίως σε παιδιά και γυναίκες και σπανιότερα σε άνδρες και αντιμετωπίζεται με κατάλληλη διαίτα πλούσια σε κόκκινο κρέας και λαχανικά καθώς και με συμπληρώματα διατροφής. Η αυξημένη πρόσληψη σιδήρου σε συνδυασμό με την αυξημένη κατανάλωση σε κόκκινο κρέας και λιπαρά σπανίως μπορεί να προκαλέσει στεφανιαία νόσο, καρκίνο, διαβήτη, Πάρκινσον, Αλτςχάιμερ κυρίως λόγω της οξειδωσης των λιποπρωτεϊνών. Δεν έχουν θεσπιστεί όρια για την μέγιστη και την ελάχιστη ποσότητα σιδήρου που πρέπει να λαμβάνει καθημερινά ο άνθρωπος, καθώς πρόκειται για απαραίτητο μέταλλο για την λειτουργία του οργανισμού και συστατικό πολλών τροφίμων που βρίσκονται καθημερινά στο τραπέζι μας όπως κόκκινο κρέας, λαχανικά και όσπρια.

1.1.2. Χαλκός^{13,14,15,16}

Απαραίτητο μέταλλο για τα ζώα, τα φυτά και τον άνθρωπο σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Ο χαλκός απαντάται σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις, Cu^{2+} και Cu^+ , λαμβάνει μέρος σε διάφορες και σημαντικές μεταβολικές λειτουργίες καθώς αποτελεί συμπαράγοντα ενζύμων. Ενζυμα όπως οι οξειδάσες της υπεροξειδάσης Cu-Zn, του κυτοχρώματος c και της τυροσινάσης έχουν ως συμπαράγοντα στην καταλυτική τους δράση το χαλκό.

Ο χαλκός που λαμβάνεται από την τροφή διαφέρει σημαντικά από άνθρωπο σε άνθρωπο καθώς έχει άμεση σχέση με τις διατροφικές συνήθειες. Διατροφή πλούσια σε ξηρούς καρπούς και αποξηραμένα φρούτα, συκώτι και όσπρια είναι πλούσια σε χαλκό. Το συκώτι είναι η κύρια αποθήκη χαλκού στο σώμα μας και η απορρόφησή του γίνεται κυρίως από το λεπτό έντερο. Η απορρόφηση του εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Αμινοξέα όπως, η ιστιδίνη, η κυστεΐνη και η μεθειονίνη βοηθούν, ενώ ο σίδηρος το ασβέστιο και το ασκορβικό οξύ δρουν είτε ανταγωνιστικά είτε απλά εμποδίζουν την απορρόφηση του από τις τροφές. Μειωμένα επίπεδα χαλκού στο αίμα των ενήλικων σχετίζονται με την εμφάνιση αυξημένης αρτηριακής πίεσης, την αυξημένη LDL σε συνδυασμό με τη μειωμένη HDL. Αντίθετα η χρόνια έκθεση σε χαλκό προκαλεί οξειδωτικές βλάβες στα κύτταρα και παρεμποδίζει

σημαντικές διεργασίες, σύμφωνα με μελέτες *in vitro* . Ασθενείς της νόσου WILSON δεν έχουν γενετικά την ικανότητα μεταβολισμού του χαλκού με αποτέλεσμα την συγκέντρωση του χαλκού στο ήπαρ, τον εγκέφαλο και τους νεφρούς και την εκδήλωση νευρολογικών και ψυχιατρικών συμπτωμάτων. Χορηγείται αγωγή για την αποβολή του χαλκού από το σώμα, συχνά όμως απαιτείται μεταμόσχευση ήπατος λόγω κύρωσης.

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας προτείνει μέγιστο όριο πρόσληψης χαλκού τα 12 mg/ημέρα για τους άντρες και τα 10 mg/ημέρα για τις γυναίκες.

1.1.3. Μαγγάνιο^{17,18,19}

Το μαγγάνιο σχετίζεται με τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις των μιτοχονδρίων γι' αυτό και συγκαταλέγεται στα απαραίτητα για τον οργανισμό μέταλλα. Είναι συμπαράγοντας σημαντικών ενζύμων όπως της υπεροξειδικής διμουτάσης, ένα ένζυμο που προστατεύει τους αερόβιους οργανισμούς από την οξείδωση, της καρβοξυλάσης του πυροσταφυλικού οξέος απαραίτητο ένζυμο στην πορεία της γλυκονογένεσης και της αργινάσης η οποία συμμετέχει στο σχηματισμό της ουρίας από την αποικοδόμηση των αμινοξέων.

Το μαγγάνιο είναι φυσικό συστατικό των τροφίμων, αλλά και υλικό συσκευασίας αυτών καθώς βελτιώνει τις ιδιότητες του αλουμινίου, γι' αυτό και συναντάται σε μεγαλύτερες ποσότητες στα κονσερβοποιημένα τρόφιμα. Η συγκέντρωση του μαγγανίου από τον οργανισμό καθορίζεται από μηχανισμό ομοιόστασης που την διατηρεί σταθερή στα κύτταρα και καθορίζει την απορρόφηση και την απέκκριση του. Η υψηλή και παρατεταμένη έκθεση του οργανισμού σε αυτό έχει επιπτώσεις κυρίως στον εγκέφαλο, με κίνδυνο μόνιμης νευρολογικής διαταραχής. Σε αρχικά στάδια μπορεί να χορηγηθεί φαρμακευτική αγωγή. Ο μηχανισμός τοξικότητας του μαγγανίου δεν είναι γνωστός, όμως πιστεύεται ότι εξαρτάται και από την παρουσία άλλων μετάλλων, όπως ο ψευδάργυρος, ο σίδηρος και ο χαλκός . Η ημερήσια έκθεση ενός ενήλικα σε μαγγάνιο θα πρέπει να είναι 9,8 mg/ημέρα, σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) .

1.1.4. Χρώμιο^{17,20,21,22,23,24}

Εμφανίζεται σε δύο καταστάσεις οξείδωσης Cr (III) και Cr(VI) με πιο σταθερή την κατάσταση (III), ιδιαίτερα στο αναγωγικό περιβάλλον των τροφίμων . Στο νερό όμως, είναι συχνή και ή ύπαρξη Cr (VI) με μορφή χρωμικών ανιόντων CrO_4^{2-} , ιδιαίτερα σε μολυσμένα από βιομηχανικά απόβλητα νερά.

Το χρώμιο (III) είναι σημαντικό στοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό, γιατί έχει σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό της γλυκόζης στο αίμα. Δρα

συνεργιστικά με την ινσουλίνη κρατώντας χαμηλά τα επίπεδα γλυκόζης στο αίμα, ιδιαίτερα χρήσιμο σε διαβητικούς. Η συνιστώμενη ημερήσια δόση για το χρώμιο (III) είναι τα 105 mg για έναν ενήλικα 70 kg.

Το χρώμιο (IV) αντίθετα, είναι ιδιαίτερα τοξικό και καρκινογόνο για τον οργανισμό. Η μορφή των χρωμικών ανιόντων CrO_4^{2-} είναι παρόμοιας δομής με τα θειικά SO_4^{2-} και τα φωσφορικά ανιόντα PO_4^{2-} , με αποτέλεσμα να διαπερνά εύκολα και γρήγορα τις βιολογικές μεμβράνες, και να καταστρέφει μακρομόρια όπως τις πρωτεΐνες και το DNA .

1.2. Μέταλλα ρυπαντές τροφίμων

Μέταλλα ρυπαντές θεωρούνται τα μέταλλα εκείνα που δεν έχουν καμία βιολογική αξία, αλλά αντιθέτως έχουν ανεπιθύμητες επιπτώσεις στην υγεία . Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν το κάδμιο, ο μόλυβδος, το νικέλιο, το αρσενικό και ο υδράργυρος των οποίων η παρουσία στα τρόφιμα είναι επιβλαβή για τον καταναλωτή.

1.2.1.Κάδμιο^{17,25,26,27,28}

Το κάδμιο είναι ευρέως διαδεδομένο σε οξειδωτική κατάσταση +2, είτε ελεύθερο είτε σαν σύμπλοκο στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα, καθώς ελευθερώνεται από μεταλλουργίες, τσιμεντοβιομηχανίες και λιπάσματα. Έχει μεγάλη ικανότητα βιοσυσώρευσης καθώς απορροφάται πολύ εύκολα από τα φυλλώδη μέρη των φυτών, αλλά και από την αναπνοή φυτών και θηλαστικών και έχει μεγάλο χρόνο ημιζωής.

Η δράση του καδμίου στον οργανισμό προκαλεί καταστροφή των μιτοχονδρίων κατά συνέπεια και νέκρωση των κυττάρων . Έχει χαρακτηριστεί ως καρκινογόνο πρώτης τάξης για τον άνθρωπο, από τη Διεθνή Υπηρεσία για την Έρευνα του Καρκίνου. Σύμφωνα με μελέτες είναι μια από τις σημαντικότερες αιτίες πρόκλησης καρκίνου του παγκρέατος. Επιπλέον συνδέεται με ασθένειες όπως η οστεοπόρωση, εμφύσημα, αναιμία κ.α. . Για όλους του παραπάνω λόγους έχει θεσπιστεί μέγιστο επιτρεπτό όριο στα λαχανικά τα 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

1.2.2.Μόλυβδος^{25,28}

Ο μόλυβδος υπάρχει στο έδαφος, το νερό, τον αέρα και τα φυτά κυρίως λόγω της χρήσης του ως αντικροτικό κινητήρων κατά την καύση της super βενζίνης στα αυτοκίνητα και τη βιομηχανία με αποτέλεσμα να εισέρχεται στην τροφική αλυσίδα. Μελέτες έχουν δείξει ότι όσο απομακρυνόμαστε από βιομηχανικές περιοχές και αυτοκινητόδρομους μειώνονται κατακόρυφα και τα επίπεδα μολύβδου, τόσο στο αέρα όσο και στο έδαφος. Επιπλέον ο μόλυβδος

εισέρχεται στα τρόφιμα λόγω μετανάστευσης από τα μαγειρικά σκευή, πηλίνα σκευή και κρυστάλλινα ποτήρια.

Χαρακτηρίζεται ως ασθενές μεταλλαξιογόνο, πιο συγκεκριμένα, ο οξικός μόλυβδος προκαλεί χρωμοσωμικές ανωμαλίες στα ανθρώπινα κύτταρα και επιδρά στη σύνθεση του DNA. Η εβδομαδιαία αποδεκτή πρόσληψη μολύβδου για έναν ενήλικα 70 kg είναι 1,75 mg. Αναλύσεις σε τρίχες και κόκαλα ανθρώπων που έζησαν πριν τη βιομηχανική επανάσταση, έδειξαν μεγαλύτερη επιμόλυνση από μόλυβδο σε σχέση με σήμερα και αυτό κυρίως οφείλεται στα τενεκεδένια και κεραμικά σκευή που χρησιμοποιούσαν.

1.2.3.Κασσίτερος^{25,29,30}

Ο κασσίτερος βρίσκεται σε όλους τους ανθρώπινους οργανισμούς και μελέτες τον έχουν ορίσει ως αυξητικό παράγοντα σε ποντίκια, παρόλα αυτά τα τρόφιμα έχουν από την φύση τους ελάχιστη ποσότητα κασσιτέρου . Η κύρια εισαγωγή κασσιτέρου στον οργανισμό γίνεται από κονσερβοποιημένα τρόφιμα σε επικασσιτερωμένα μεταλλικά δοχεία, ιδιαίτερα όξινα τρόφιμα μπορούν να απορροφήσουν από τις κονσέρβες μεγάλη ποσότητα κασσιτέρου, έχει μετρηθεί περιεκτικότητα σε κονσέρβες ανανά και χυμό γκρέιπφρουτ μέχρι και 2 g/L. Η περιεκτικότητα κασσιτέρου σε κονσερβοποιημένα τρόφιμα είναι συνήθως κάτω από 50 mg/kg και δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 250 mg/kg.

Στην ανόργανη μορφή του ο κασσίτερος απορροφάται ελάχιστα από τον οργανισμό, γι' αυτό και είναι ελάχιστα τοξικός, δεν ισχύει όμως το ίδιο και για τις οργανοκασσιτερικές ενώσεις οι οποίες μπορεί να είναι αρκετά τοξικές για τον ανθρώπινο οργανισμό. Αρκετές μελέτες θεωρούν τις οργανοκασσιτερικές ενώσεις ως ορμονικούς διαταράχτες με ιδιαίτερες επιπτώσεις σε εγκύους και παιδιά.

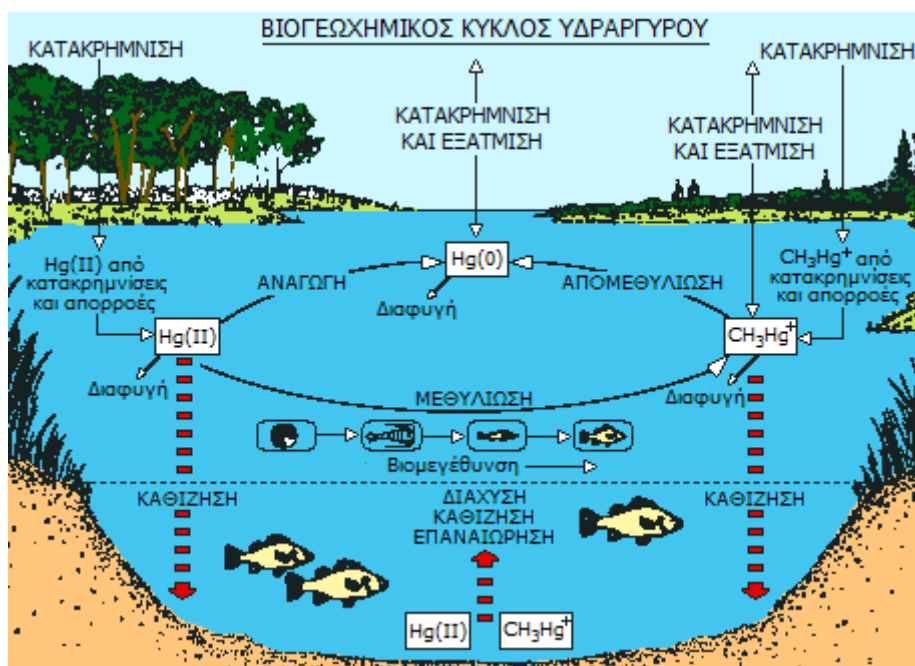
1.2.4.Υδράργυρος^{31,32,33}

Η δηλητηρίαση από υδράργυρο οφείλεται κυρίως στις οργανομεταλλικές ενώσεις του όπως, ο διμέθυλυδράργυρος, τα άλατα του μεθυλυδράργυρου και τα άλατα του φαινυλυδράργυρο . Οι παραπάνω ενώσεις είναι τοξικότερες για τον άνθρωπο καθώς είναι πτητικές και λιπόφυλες και εισέρχονται στο κεντρικό νευρικό σύστημα με μεγάλη ευκολία. Συγκεκριμένα ο διμέθυλυδράργυρος έχει την ικανότητα να διαπερνά τα γάντια latex και χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή και κατάλληλο εξοπλισμό κατά την χρήση του. Οι ανόργανες ενώσεις του υδραργύρου είναι επίσης τοξικές για τον άνθρωπο, ενώ σε θάλασσες, λίμνες και ποτάμια μετατρέπονται σε οργανικές από μικροχλωρίδα. Αποτέλεσμα της ρύπανσης των υδάτινων

πόρων με υδράργυρο είναι η βιοσυσσώρευση των ενώσεων ιδιαίτερα σε μεγαλύτερα ψάρια.

Τα τελευταία χρόνια φαίνεται να σταθεροποιούνται τα επίπεδα υδραργύρου στο περιβάλλον. Οι μαζικές δηλητηριάσεις από υδράργυρο που έχουν καταγραφεί οφείλονται σε κατανάλωση ψαριών που αλιεύτηκαν σε μολυσμένα νερά από βιομηχανικά λήμματα στην Ιαπωνία στην περιοχή Minamata και σε κατανάλωση σπόρων δημητριακών που είχαν επικαλυφθεί με υδράργυρο και προορίζονταν για σπορά στο Ιράκ. Η δηλητηρίαση από υδράργυρο προσβάλλει το κεντρικό νευρικό σύστημα με αποτέλεσμα στον ασθενή να παρατηρείται απώλεια όρασης, τρέμουλο, αδυναμία βαδίσματος και καλείται σύνδρομο Minamata. Στις περισσότερες περιπτώσεις η μόλυνση από τον υδράργυρο είναι θανατηφόρα, ακόμα και αν χορηγηθεί η κατάλληλη θεραπεία (χειλίωση) με την οποία αντιμετωπίζονται οι δηλητηριάσεις από βαρέα μέταλλα.

Η ανεκτή εβδομαδιαία δόση υδραργύρου για έναν ενήλικα 70 kg είναι τα 0,35 mg συνολικά για τον υδράργυρο και 0.2 mg για τον ισχυρά τοξικό μεθυλιδράργυρο που οφείλεται κυρίως στην κατανάλωση ψαριών.



Εικόνα 1.Βιογεωχημικός κύκλος υδραργύρου³¹

1.2.5. Αρσενικό^{34,35,36}

Το αρσενικό φαίνεται να είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για την ανάπτυξη των κοτόπουλων, των ποντικιών και των εριφίων, χωρίς να είναι ακόμη γνωστός ο ακριβής ρόλος του, φαίνεται ότι εμπλέκεται στον

μεταβολισμό της μεθειονίνης. Η καθημερινή ανάγκη του οργανισμού σε αρσενικό εκτιμάται ότι είναι περίπου 12-25 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$, ενώ η ημερήσια πρόσληψη από την τροφή είναι περίπου 20-30 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$ και οφείλεται κυρίως στο νερό, το ψαρί και το ρύζι. Μελέτες έχουν δείξει ότι οι διαφορετικοί τρόποι μαγειρέματος του ρυζιού μπορούν να μειώσουν ακόμα και 50% την συγκέντρωση του ανόργανου αρσενικού που είναι ιδιαίτερα τοξικό σε μεγάλες ποσότητες σε σχέση με τις οργανικές του ενώσεις. Είναι γνωστή άλλωστε η χρήση του ως δηλητήριο από αρχαιοτάτων χρόνων.



Εικόνα 2. Το αρσενικό ως δηλητήριο

1.2.6. Νικέλιο^{17,37}

Το νικέλιο είναι ενεργοποιητής μιας σειράς ενζύμων όπως η αλκαλική φωσφατάση και η οξαλοξική αποκαρβοξυλάση τα οποία μπορούν να ενεργοποιηθούν επίσης και από άλλα μεταλλικά ιόντα. Σε κοτόπουλα και ποντίκια, η ανεπάρκεια νικελίου έχει συνδεθεί με μεταβολή στα μιτοχόνδρια του ήπατος.

Είναι ευρέως γνωστή η δερματίτιδα που προκαλεί σε αρκετούς ανθρώπους, όταν το δέρμα τους έρθει σε επαφή με μεταλλικά αντικείμενα που περιέχουν μεγάλη ποσότητα νικελίου όπως ρολόγια και ψεύτικα κοσμήματα (faux- bijoux). Αρκετές μελέτες θεωρούν το νικέλιο ως παράγοντα φλεγμονής στον ανθρώπινο οργανισμό και γι' αυτό έχει ξεκινήσει και διάλογος μεταξύ των εμπειρογνομώνων των χωρών της ΕΕ και της EFSA για την θέσπιση ορίων για τη περιεκτικότητα νικελίου στα τρόφιμα.

Η ημερήσια πρόσληψη νικελίου έχει υπολογιστεί περίπου σε 150-700 μg , ενώ οι απαιτήσεις του οργανισμού εκτιμώνται στα 35-500 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$.

1.3. Νομοθεσία τροφίμων σχετική με τα μέταλλα³⁸

Η νομοθεσία που καλύπτει τα μέταλλα στα τρόφιμα (Πίνακες 1-5) είναι ο ΕΚ 1881/2006 με τις κατά καιρό τροποποιήσεις και καθορίζει τα μέγιστα επιτρεπτά όρια για ορισμένες ουσίες οι οποίες επιμολύνουν τα τρόφιμα. Τα μέταλλα που αναφέρονται ως επιμολυντές σε αυτόν το κανονισμό είναι ο μόλυβδος, το κάδμιο, ο ανόργανος κασσίτερος, ο υδράργυρος και από 01/01/2016 το ανόργανο αρσενικό αποκλειστικά για το ρύζι και τα προϊόντα του .

Πίνακας 1.Μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα μολύβδου στα τρόφιμα

Μόλυβδος	
Τρόφιμο	Μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα σε mg/kg νωπού προϊόντος
Γάλα	0,020
Παρασκευάσματα βρεφικής ηλικίας	0,020
Κρέας	0,10
Σάρκα ψαριών	0,30
Μαλακόστρακα	0,50
Δίθυρα μαλάκια	1,50
Κεφαλόποδα	1,00
Δημητριακά και όσπρια	0,20
Λαχανικά	0,10
Φρούτα	0,10
Οίνος	0,20
Συμπληρώματα διατροφής	3,00

Πίνακας 2.Μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα καδμίου στα τρόφιμα

Κάδμιο	
Τρόφιμο	Μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα σε mg/kg νωπού προϊόντος
Λαχανικά και φρούτα	0,050
Φυλλώδη λαχανικά	0,20
Μανιτάρια	1,0
Σπόροι δημητριακών εκτός σίτου και ρυζιού	0,10
Σπόροι σίτου, ρυζιού και σόγιας	0,20
Κρέας	0,050
Σάρκα ψαριών	0,050
Μαλακόστρακα	0,50
Δίθυρα μαλάκια	1,00
Κεφαλόποδα	1,00
Παρασκευάσματα για βρέφη	Από 0,005 έως 0,020 ανάλογα την σύσταση και την φυσική κατάσταση

Συμπληρώματα διατροφής	1,00
Συμπληρώματα διατροφής που έχουν ως βάση τα φύκια ή δίθυρα μαλάκια	3,00

Πίνακας 3.Μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα υδραργύρου στα τρόφιμα

Υδράργυρος	
Τρόφιμο	Μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα σε mg/kg νωπού προϊόντος
Προϊόντα αλιείας και σάρκα ψαριών	0,50
Παλαμίδα, χέλι, σελάχι, λυθρίνι, καρχαρίας, ξιφίας, τόνος,	1,00
Συμπληρώματα διατροφής	0,10

Πίνακας 4.Μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα Κασσιτέρου στα τρόφιμα

Κασσίτερος (ανόργανος)	
Τρόφιμο	Μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα σε mg/kg νωπού προϊόντος
Κονσερβοποιημένα τρόφιμα	200
Κονσερβοποιημένα ποτά συμπεριλαμβανομένων χυμών φρούτων και λαχανικών	100
Κονσερβοποιημένα τρόφιμα και παρασκευάσματα για βρέφη	50
Κονσερβοποιημένα διαιτητικά τρόφιμα βρεφών για ιατρικούς σκοπούς	50

Πίνακας 5.Μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα ανόργανου αρσενικού στα τρόφιμα

Αρσενικό (ανόργανο)	
Τρόφιμο	Μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα σε mg/kg νωπού προϊόντος
Ρύζι λευκασμένο μη επεξεργασμένο με βραστό νερό	0,20
Ρύζι αποφλοιωμένο και ρύζι επεξεργασμένο με βραστό νερό	0,25
Γκοφρέτες ρυζιού, γαλέτες ρυζιού και μπισκότα ρυζιού	0,30
Ρύζι που προορίζεται για την παρασκευή τροφίμων για βρέφη και μικρά παιδιά	0,10

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Μέταλλα στη συσκευασία τροφίμων^{39,40}

Η συσκευασία τροφίμων σε μεταλλικά δοχεία ξεκίνησε τον 19^ο αιώνα με την ανάπτυξη της κονσερβοποιίας και διαδόθηκε ευρύτατα, γεγονός που οφείλεται σε σημαντικά πλεονεκτήματα όπως:

- Μηχανική αντοχή που διευκολύνει τη διακίνηση των προϊόντων.
- Δυνατότητα ερμητικού σφραγίσματος που εξασφαλίζει την προστασία .
- Αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες που επιτρέπει την χρήση τους σε θερμικές κατεργασίες τροφίμων
- Εύκολη μορφοποίηση και δυνατότητα κατασκευής διαφόρων σχημάτων
- Δυνατότητα διακόσμησης της επιφάνειας του δοχείου
- Ευχέρεια γεμίσματος και κλεισίματος του μεταλλικού δοχείου με σχετικά απλά μηχανικά μέσα
- Σχετικά χαμηλό βάρος
- Σχετικά χαμηλή τοξικότητα



Εικόνα 3. Η κονσέρβα στην υπηρεσία της τέχνης

2.1. Υλικά μεταλλικών δοχείων – κονσερβοποιίας

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των δοχείων είναι ο **επικασσιτερωμένος χάλυβας** ή **λευκοσίδηρος**, ο **επιχρωμιωμένος χάλυβας** και το **αλουμίνιο**.

2.1.1. Λευκοσίδηρος^{39,40}

Ο λευκοσίδηρος είναι το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο υλικό με μεγάλη διαφορά από τα υπόλοιπα, για την κατασκευή του χρησιμοποιείται ένα φύλλο μαλακού χάλυβα (mild steel) με μικρή περιεκτικότητα σε άνθρακα ($C < 0,13\%$), πάχους 0,13-0,38 mm, καλυμμένο και από τις δύο πλευρές με στρώμα κασσιτέρου πάχους 0,2-2,5 μm. Η μικρή περιεκτικότητα του χάλυβα σε άνθρακα και η σύνθεση του έχει σημαντική επίδραση στην αντοχή, την διάβρωση και τις μηχανικές ιδιότητες του λευκοσιδήρου. Η αντίσταση στην διάβρωση εξαρτάται από την αναλογία Cu/S του χάλυβα.

Για την κατασκευή κονσερβών χρησιμοποιούνται τρεις τύποι χάλυβα:

Ο **τύπος L** είναι υψηλής καθαρότητας και παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στη διάβρωση γι' αυτό και χρησιμοποιείται για έντονα διαβρωτικά προϊόντα.

Ο **τύπος MR** είναι λιγότερο καθαρός και η αντοχή του στη διάβρωση είναι μέτρια και χρησιμοποιείται σε λιγότερο διαβρωτικά τρόφιμα. Ο τύπος αυτός είναι ο ευρύτερα διαδεδομένος στην κονσερβοποιία.

Ο **τύπος MC** είναι παρόμοιος με τον **MR**, αλλά έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε φώσφορο που του προσδίδει μεγαλύτερη αντοχή και δυσκαμψία.

Πίνακας 6.Χημική σύσταση του χάλυβα λευκοσιδήρου

Στοιχείο	Μέγιστη περιεκτικότητα (% w/w)		
	Τύπος L	Τύπος MR	Τύπος MC
C	0,13	0,13	0,13
Mn	0,60	0,60	0,70
P	0,015	0,020	0,025
S	0,05	0,05	0,05
Si	0,010	0,010	0,010
Cu	0,06	0,20	0,20
Ni	0,04	-	-
Cr	0,06	-	-
Mo	0,05	-	-

Η επικασσιτέρωση των φύλλων του χάλυβα αυξάνει την αντοχή στην διάβρωση, μπορεί να κάνει συγκόλληση κατά την παρασκευή της κονσέρβας, είναι το απαραίτητο υπόστρωμα για το λιθογράφημα και γίνεται ηλεκτρολυτικά και στις δύο επιφάνειες του φύλλου, ενώ η επικάλυψη στην εσωτερική επιφάνεια μπορεί να έχει το ίδιο πάχος ή μικρότερο.

Το φύλλο λευκοσιδήρου προστατεύεται εκτός της επικασσιτέρωσης και με δύο ακόμα κατεργασίες, την αδρανοποίηση και την λίπανση. Η αδρανοποίηση σταθεροποιεί την επιφάνεια του κασσιτέρου μέσω του ελέγχου σχηματισμού οξειδίων και γίνεται με την ηλεκτρολυτική απόθεση χρωμικών ή φωσφορικών αλάτων. Η λίπανση γίνεται με πολύ μικρή ποσότητα λιπαντικού που προστατεύει το φύλλο από εκδορές, ενώ παράλληλα διευκολύνει τη μορφοποίηση του .

Νεότερη εξέλιξη στην κονσερβοποιία αποτελεί η κατασκευή λεπτότερων φύλλων χάλυβα διπλής εξέλασης. Η τεχνική αυτή το φύλλο έχει μειώσει μεν το πάχος του αλλά μεγαλύτερη μηχανική αντοχή, αρχικά χρησιμοποιήθηκε σε αεριούχα ποτά αλλά σήμερα επεκτείνεται και σε άλλα κονσερβοποιημένα τρόφιμα .

2.1.2. Επιχρωμιωμένος χάλυβας (TFS)^{39,40}

Ο **επιχρωμιωμένος χάλυβας** καλείται και χάλυβας ελεύθερος κασσιτέρου (tin free steel). Κατασκευάζεται όπως ακριβώς και ο λευκοσίδηρος, αλλά με ηλεκτρολυτική επικάλυψη χρωμίου. Το κύριο πλεονέκτημα του TFS είναι η χαμηλότερη τιμή του, παρουσιάζει όμως μικρότερη αντίσταση στη διάβρωση απ' ότι ο λευκοσίδηρος, μεγαλύτερη δυσκολία στη διαμόρφωση δοχείων και αδυναμία κασσιτεροκόλλησης στις ραφές της κονσέρβας. Η στεγανότητα στη ραφή των δοχείων γίνεται με ηλεκτροσυγκόλληση ή με οργανικές κόλλες. Λόγω της μικρής αντοχής στη διάβρωση τα δοχεία από TFS επικαλύπτονται πάντα με βερνίκι . Η επιφάνεια τους δέχεται καλλίτερα τα βερνίκια και τα μελάνια εκτύπωσης, μια και το υψηλότερο σημείο τήξης επιτρέπει τη

στερεοποίηση των βερνικιών σε ψηλότερη θερμοκρασία και μικρότερο χρόνο απ' ό τι ο λευκοσίδηρος .

2.1.3. Αλουμίνιο^{39,40,41}

Το αλουμίνιο είναι ελαφρύτερο, λιγότερο σκληρό και περισσότερο εύκαμπτο από τα προηγούμενα υλικά, καθώς το καθαρό αλουμίνιο ως πρώτη ύλη είναι πολύ πιο ευλύγιστο και μαλακό από τον χάλυβα και είναι πιο κατάλληλο για την παραγωγή λεπτών φύλλων. Για την παρασκευή δύσκαμπτων περιάκτων χρησιμοποιούνται κράματα του κυρίως με μαγνήσιο και μαγγάνιο. Η προσθήκη αυτών των μετάλλων, ιδιαίτερα του μαγνησίου αυξάνει σημαντικά την μηχανική αντοχή του υλικού αλλά μειώνει την αντοχή του στη διάβρωση. Πλεονεκτήματα εκτός ότι είναι ελαφρύ εύκαμπτο και εύκολα διαμορφώσιμο , είναι και ότι έχει μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα και είναι αδρανές σε προϊόντα που περιέχουν θείο. Επίσης χαράσσεται εύκολα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κονσέρβες με εύκολο άνοιγμα. Τα κύρια μειονεκτήματα του είναι η ακριβή τιμή, η μικρότερη μηχανική αντοχή, η γρηγορότερη διάβρωση από υδαρή προϊόντα και η αντίδρασή του με ορισμένα προϊόντα στα οποία προκαλεί αποχρωματισμό. Για το λόγο αυτό τα δοχεία από αλουμίνιο προστατεύονται από βερνίκι.

Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη συσκευασία μπίρας και αναψυκτικών, σε συσκευασίες θαλασσινών και προϊόντων κρέατος. Επίσης ως πώματα εύκολου ανοίγματος σε δοχεία από λευκοσίδηρο για συσκευασία χυμών ή μπίρας χωρίς να παρατηρείται ηλεκτρολυτική δράση στο άκρο του αλουμινίου και τον κορμό του λευκοσιδήρου. Αντίθετα στην περίπτωση συσκευασίας προϊόντων που περιέχουν χλωριούχο νάτριο, παρουσιάζεται έντονη ηλεκτρολυτική δράση και γρήγορη διάτρηση του δοχείου.

2.2. Κατασκευή μεταλλικών δοχείων^{39,40,41}

Τα μεταλλικά δοχεία διακρίνονται σε δοχεία τριών τεμαχίων και δοχεία δύο τεμαχίων.

Τα δοχεία τριών τεμαχίων αποτελούνται από ένα ορθογώνιο φύλλο το οποίο σχηματίζει το πλευρικό τοίχωμα που κλείνει με διπλή πλάγια ραφή, τον πυθμένα που στερεώνεται στο πλευρικό τοίχωμα με διπλή ραφή και το πώμα που στερεώνεται με τον ίδιο τρόπο στο κονσερβοποιείο. Η πλάγια ραφή συγκολλείται με κασσιτεροκόλληση με κράμα Pb, Sn, Bi (soldering) ή με ηλεκτροσυγκόλληση (welding). Η ηλεκτροσυγκόλληση είναι νεότερη τεχνική, δίνει ισχυρότερη ραφή και έχει τα πλεονεκτήματα της απουσίας μολύβδου, της καλλίτερης εμφάνισης, της δυνατότητας επικάλυψης με βερνίκι και τυπώματος της ραφής. Η ηλεκτροσυγκόλληση γίνεται με διαβίβαση ηλεκτρικού ρεύματος

σε δύο κυλινδρικά ηλεκτρόδια που προκαλεί σύντηξη των δύο ακρών του μεταλλικού φύλλου, ενώ ταυτόχρονα αυτά πιέζονται από τα ηλεκτρόδια ώστε να συγκολληθούν. Η ηλεκτροσυγκόλληση μπορεί να εφαρμοστεί και σε δοχεία TFS στα οποία δεν είναι δυνατή η κασσιτεροκόλληση.

Το δοχείο δύο τεμαχίων αποτελείται από ενιαίο κορμό και πυθμένα στον οποίο στερεώνεται το καπάκι μετά το γέμισμα του δοχείου στο κονσερβοποιείο. Το ενιαίο σώμα του δοχείου σχηματίζεται από ένα μεταλλικό δίσκο με δύο διαφορετικές τεχνικές, την τεχνική DRD (draw and redraw) και την τεχνική DWI (drawn and wall ironed). Τα δοχεία DWI είναι τα πιο ψηλά δοχεία που χρησιμοποιούνται στην μπύρα και τα αναψυκτικά, ενώ τα DRD δοχεία είναι σχετικά αβαθή δοχεία για διάφορα τρόφιμα. Η DRD τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί σε όλα τα υλικά, ενώ η DWI μόνο στον λευκοσίδηρο και το αλουμίνιο. Το υλικό μπορεί να είναι ήδη λακαρισμένο στη τεχνική DRD, αντίθετα η τεχνική DWI προκαλεί ρωγμές στο βερνίκι και η επομένως πρέπει το λακάρισμα να γίνει μετά.

Ανεξάρτητα της τεχνικής διαμόρφωσης τα δοχεία δύο τεμαχίων παρουσιάζουν ορισμένα πλεονεκτήματα. Έχουν μόνο μία ραφή, επομένως είναι ευκολότερο να διασφαλιστεί η ακεραιότητα της συσκευασίας. Η επικάλυψη με βερνίκι και η προστασία από αυτό είναι πιο αποτελεσματική. Γίνεται οικονομία υλικού, ιδιαίτερα σε σχέση με την διπλή ραφή και την κασσιτεροκόλληση. Εφόσον λείπει η ραφή στην πλευρική επιφάνεια η διακόσμηση και η εκτύπωση του δοχείου είναι πιο εύκολη και δημιουργείται καλύτερο αισθητικό αποτέλεσμα.



Εικόνα 4. Διάφορα είδη κονσέρβας

2.3. Διάβρωση μεταλλικών δοχείων^{43,44,45,46,47}

Με την πάροδο του χρόνου το εσωτερικό των δοχείων διαβρώνεται και μέταλλο μεταναστεύει στο τρόφιμο με την μορφή άλατος ή επικάθεται στα τοιχώματα του δοχείου με την μορφή οξειδίου ή υδροξειδίου που μπορεί να υποστεί περαιτέρω οξείδωση. Στα λευκοσιδηρά δοχεία διαλύεται πρώτα ο κασσίτερος που αποτελεί την εξωτερική επίστρωση του φύλλου με ρυθμό που εξαρτάται από την από την διαβρωτικότητα του τροφίμου, τον τύπο του λευκοσιδήρου και την θερμοκρασία αποθήκευσης.

Στην επιφάνεια του επικασσιτερωμένου φύλλου υπάρχουν εκδορές και πόροι που πιθανά έχουν δημιουργηθεί κατά την παρασκευή του δοχείου, στις οποίες είναι εκτεθειμένο το κράμα κασσίτερου σιδήρου ή ακόμα και ο σίδηρος. Όταν ο λευκοσίδηρος έρθει σε επαφή με το τρόφιμο δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο μεταξύ κασσιτέρου σιδήρου με τον σίδηρο να είναι η άνοδος ως προς τον κασσίτερο, με αποτέλεσμα την οξείδωσή και διάλυση του ως ηλεκτροθετικότερου. Η διάβρωση αυτή συμβαίνει τόσο στο εσωτερικό του δοχείου, όταν το τρόφιμο δεν είναι όξινο ή δεν περιέχει συστατικά με τα οποία αντιδρά ο κασσίτερος, όσο και στο εξωτερικό και ονομάζεται διάβρωση με βελονισμό. Καταλήγει σε επιμόλυνση του τροφίμου και σε ακραία κατάσταση σε τρύπημα του μεταλλικού δοχείου.

Αντίθετα το τρόφιμο περιέχει οργανικά οξέα ή αμινοξέα, όπως συνήθως, με τα οποία με τα οποία ο κασσίτερός αντιδρά και δίνει σταθερά σύμπλοκα, έχουμε αναστροφή της πολικότητας του γαλβανικού στοιχείου, οξείδωση και διάλυση του κασσίτερου. Αυτή είναι η πιο συνηθισμένη διάβρωση στο εσωτερικό των δοχείων και εάν προχωρήσει πολύ, εκτίθεται η επιφάνεια σιδήρου και διαλύεται, αφού δεν υπάρχει πια επαρκής προστασία από τον κασσίτερο.

Το οξυγόνο που είναι διαλυμένο στο τρόφιμο ή υπάρχει στον κενό χώρο προκαλεί έντονη διάβρωση να αποκαλυφθεί ο χάλυβας και σε περίπτωση που το συμπύκνωμα στον κενό χώρο του τροφίμου είναι όξινο, σχηματίζεται και σκουριά. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αποφευχθεί με καλή απαέρωση πριν το κλείσιμο του δοχείου και απομάκρυνση του οξυγόνου από τους ιστούς του τροφίμου με ζεμάτισμα.

Η διάβρωση επιταχύνεται στα τρόφιμα που περιέχουν θείο (π.χ. θειούχα αμινοξέα). Το θείο ανάγεται από τον σίδηρο προς σχηματισμό θειούχου σιδήρου και προκαλεί μαύρες κηλίδες στα τρόφιμα.

Τα νιτρικά ιόντα που περιέχονται στα τρόφιμα είναι έντονα οξειδωτικά μέσα σε $pH < 6$ και προκαλούν διάλυση του στρώματος του κασσίτερου σε σύντομο χρόνο.

Αφού εξαντληθούν οι παραπάνω παράγοντες διάβρωσης, η μόνη αντίδραση που μπορεί να συμβεί είναι αναγωγή των υδρογονοκατιόντων και η παραγωγή υδρογόνου, με αποτέλεσμα την διόγκωση της κονσέρβας και την μετανάστευση μεγάλης ποσότητας μετάλλου, πάνω από τα επιτρεπόμενα νομικά όρια.

Τα επιχρωμιωμένα δοχεία υφίσταται ευκολότερα διάβρωση από τα λευκοσιδηρά, ενώ τα αλουμινένια, έχουν μεγαλύτερη αντοχή η οποία μειώνεται όταν έχει προστεθεί μαγνήσιο.

Για προστασία του τροφίμου από την κονσέρβα και αντίστροφα γίνεται επικάλυψη σε όλα τα επιχρωμιωμένα και αλουμινένια δοχεία, όχι όμως πάντα στα λευκοσιδηρά, στα οποία γίνεται όταν κρίνεται απαραίτητο. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για επικάλυψη είναι σμάλτα και βερνίκια που ανήκουν στους ακόλουθους βασικούς τύπους :

Οι **ολεορητίνες** είναι το πιο συνήθη επικαλυπτικά . Ο τύπος **R** είναι ο κοινός τύπος, ενώ ο τύπος **C** περιέχει 15% ZnO που αντιδρά με τα σουλφίδια και προστατεύει από τις αμαυρώσεις.^{48,49}

Τα **φαινολικά** που είναι λιγότερο διαπερατά και ανθεκτικότερα από τις ολεορητίνες και δεν μαλακώνουν από τα λίπη, είναι όμως λιγότερο εύκαμπτα και συχνά δίνουν οσμή σε ορισμένα τρόφιμα. Χρησιμοποιούνται κυρίως για θαλασσινά, κρέας, ζωοτροφές και γενικά σε τρόφιμα πλούσια σε λιπαρά.^{48,49}

Οι **εποξειδικές ρητίνες** εμφανίζουν αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, είναι εύκαμπτες και δεν αφήνουν οσμή στα τρόφιμα.

Τα **βινυλικά** είναι σκληρά και άοσμα, με ιδιαίτερα υψηλή αντοχή σε όξινα προϊόντα. Επειδή έχουν μικρή αντοχή στον ατμό, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνα τους ως επικαλυπτικά υλικά σε προϊόντα που υποβάλλονται σε θερμική κατεργασία ανώτερη των 95°C, γι' αυτό και συνδυάζονται με τα υπόλοιπα επικαλυπτικά υλικά ή χρησιμοποιούνται για πρόσθετη επικάλυψη στις ραφές της κονσέρβας .

Οι παραπάνω τύποι επικαλυπτικών συχνά συνδυάζονται για να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα .^{48,49}

Κεφάλαιο 3°

Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού μετάλλων

Ο προσδιορισμός μετάλλων σε τρόφιμα, και όχι μόνο, βασίζεται στη ατομική φασματομετρία. Η μέτρηση κάθε στοιχείου βασίζεται στο γεγονός ότι τα άτομα στην αέρια φάση απορροφούν ή εκπέμπουν υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία. Τα δείγματα εξαχνώνονται στους 2000-8000 K και αποσυντίθενται σε άτομα. Οι συγκεντρώσεις των ατόμων στην αέρια φάση μετριοούνται μέσω της απορρόφησης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος (**ατομική απορρόφηση**) ή μέσω της εκπομπής ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος (**ατομικός φθορισμός, ατομική εκπομπή**). Λόγω της μεγάλης ευαισθησίας, της ικανότητας να εκτελεί πολυστοιχειακές αναλύσεις και της αυτοματοποίησης της ανάλυσης πολλών δειγμάτων, η ατομική

φασματομετρία αποτελεί σημαντικό εργαλείο της αναλυτικής χημείας. Με τις παραπάνω μεθόδους μπορούμε να μετρήσουμε συγκεντρώσεις σε μέρη στο δισεκατομμύριο (ppb ή μg/kg) με ακρίβεια 1-2% και με την βοήθεια αυτομάτου δειγματολήπτη, το όργανο να λειτουργεί για πολλές ώρες, χωρίς την ανάγκη παρέμβασης του αναλυτή.

Η ποσοτική ανάλυση με φασματοφωτομετρία βασίζεται στο νόμο **Beer-Lambert**, ο οποίος αποδεικνύει πως η απορρόφηση ενός διαλύματος είναι ανάλογη με την συγκέντρωση του διαλύματος, υπό κάποιες προϋποθέσεις

$$A = \log(P_0/P) = -\log T = \epsilon b c_{\text{mol/L}} = a b c_{\text{g/L}}$$

όπου

A: Απορρόφηση

P₀: Ισχύς προσπίπτουσας ακτινοβολίας

P: Ισχύς εξερχόμενης ακτινοβολίας

T: Διαπερατότητα

ε: Μοριακή απορροφητικότητα όταν η συγκέντρωση είναι σε α/L

b: Πάχος κυψελίδας

c: Συγκέντρωση σε α/L ή σε g/L

a: Απορροφητικότητα όταν η συγκέντρωση είναι σε g/L

Για την ισχύ του νόμου πρέπει τα διαλύματα να μην είναι πυκνά (μέχρι 0.01M), έτσι ώστε να μην υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών του διαλύματος. Η μόνη αλληλεπίδραση των συστατικών πρέπει να είναι με την ακτινοβολία. Η ακτινοβολία του δείγματος να είναι μονοχρωματική και η απορρόφηση του διαλύματος να είναι μικρότερη του 1. Όταν δεν ισχύουν αυτές οι προϋποθέσεις χάνεται η γραμμικότητα της καμπύλης απορρόφησης-συγκέντρωσης και προκύπτουν σφάλματα.^{50,51}

3.1. Προετοιμασία δειγμάτων για την ανάλυση μετάλλων

Τα δείγματα που θα αναλυθούν για μέταλλα με μία από τις τεχνικές φασματομετρίας, θα πρέπει συνήθως να χωνευθούν, δηλαδή να απαλλαγούν από τα οργανικά τους στοιχεία και να παραμείνουν τα ανόργανα συστατικά τους. Στη διαδικασία αυτή τα δείγματα βράζουν για αρκετή ώρα σε κλειστά δοχεία με την προσθήκη ισχυρών οξέων όπως HNO₃, HCl, HF ή και ισχυρών οξειδωτικών μέσων όπως H₂O₂ ανάλογα με το είδος του δείγματος. Για τη χώνευση δειγμάτων τροφίμων χρησιμοποιούνται κυρίως νιτρικό και υδροχλωρικό οξύ, ενίοτε σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου. Παλαιότερα για την διαδικασία αυτή χρησιμοποιούνταν μικρές χύτρες, αλλά τα τελευταία χρόνια έχουν αντικατασταθεί με ειδικά δοχεία χώνευσης (vessels) από τεφλόν που εισάγονται σε φούρνο μικροκυμάτων και κάνουν τη χώνευση σε σύντομο χρόνο και με μεγαλύτερη ασφάλεια.^{50,51}

3.2. Ατομική απορρόφηση

Στην ατομική απορρόφηση το υγρό δείγμα αναρροφάται στην φλόγα ή αποτίθεται σε φούρνο γραφίτη, σε θερμοκρασία 2000-3000 K. Ο διαλύτης εξατμίζεται και το στερεό υπόλειμμα ατομοποιείται, η φλόγα ή ο φούρνος γραφίτη έχουν τον ρόλο της κυψελίδας ενός κανονικού φασματοφωτόμετρου. Ταυτόχρονα η λυχνία κοίλης καθόδου του μετάλλου που μετράμε βομβαρδίζεται με ιόντα Ag^+ και εκπέμπει φώς με την ίδια συχνότητα με την οποία απορροφά το μέταλλο που μετράμε στο δείγμα μας. Τελικά ένας ανιχνευτής μετρά την ένταση του φωτός που εξέρχεται από τον φούρνο ή την φλόγα και υπολογίζεται η συγκέντρωση του με το νόμο Beer – Lambert.

Τα φάσματα των ατόμων στην αέρια φάση αποτελούνται από εξαιρετικά οξείες κορυφές πλάτους περίπου 0,001nm με αποτέλεσμα να υπάρχει η ελάχιστη επικάλυψη μεταξύ φασμάτων διαφορετικών στοιχείων και ορισμένα όργανα να έχουν τη δυνατότητα να μετρούν ταυτόχρονα πολλά στοιχεία στο ίδιο δείγμα.^{50,51}

3.3. Ατομικός φθορισμός

Τα άτομα στη φλόγα ακτινοβολούνται από μια δέσμη ηλεκτρονίων (laser) για να διεγερθούν σε υψηλότερες ηλεκτρονιακές καταστάσεις, τα άτομα αυτά κατά την επαναφορά τους στην θεμελιώδη κατάσταση εκπέμπουν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος που καλείται φθορισμός. Ο ατομικός φθορισμός πιο ευαίσθητος από την ατομική απορρόφηση καθώς ανιχνεύουμε ένα ασθενές σήμα φθορισμού σε μαύρο υπόβαθρο, ενώ στην ατομική απορρόφηση ανιχνεύουμε μικρές μεταβολές σε μεγάλες ποσότητες φωτός. Αν και η μέθοδος του ατομικού φθορισμού δεν είναι ευρέως διαδεδομένη, μια σημαντική εφαρμογή είναι στην ανάλυση υδραργύρου σε μήτρες όπως το νερό, το χώμα και τα ψάρια με όριο ποσοτικοποίησης περίπου στα 5 ng/L (μέρη στο τρισεκατομμύριο).^{50,51}

3.4. Ατομική εκπομπή

Η μέθοδος ατομικής εκπομπής χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο από τα αναλυτικά εργαστήρια για τον προσδιορισμό μετάλλων. Η συγκρούσεις των ατόμων σε πλάσμα αδρανούς αερίου (πυρσός αερίου που περιέχει ιόντα και ηλεκτρόνια) διεγείρουν τα άτομα σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις και ανιχνεύεται η εκπομπή της ακτινοβολίας που παράγεται όταν τα άτομα επιστρέφουν στη θεμελιώδη κατάσταση. Η ένταση της εκπομπής είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση του στοιχείου στο δείγμα. Στην ατομική εκπομπή δεν απαιτούνται λυχνίες και τα όργανα μπορούν ταυτόχρονα να

μετρήσουν διαφορετικά στοιχεία, μειώνοντας έτσι κατά πολύ την διάρκεια της ανάλυσης σε μια πλειάδα μετάλλων στο ίδιο δείγμα.^{50,51}

3.5. Ατομοποίηση

Όπως προαναφέρθηκε στην ατομική φασματομετρία το δείγμα ατομοποιείται με την βοήθεια φλόγας ή φούρνου γραφίτη η πλάσματος .

3.5.1 Φλόγα (φλογοφασματοφωτομετρία)^{50,51}

Τα περισσότερα φλογοφασματοφωτόμετρα χρησιμοποιούν ένα καυστήρα προανάμειξης στον οποίο το καύσιμο, το οξειδωτικό και το δείγμα αναμειγνύονται πριν την εισαγωγή τους στη φλόγα . Το διάλυμα του δείγματος εισέρχεται στον εκνεφωτή μέσω της γρήγορης ροής οξειδωτικού (συνήθως αέρας) από το άκρο ενός τριχοειδούς σωλήνα. Το δείγμα διασπάται σε μικρά σταγονίδια καθώς εξέρχεται από τον τριχοειδή σωλήνα και σε ακόμα μικρότερα καθώς συγκρούεται με ένα υάλινο σφαιρίδιο στο εσωτερικό του εκνεφωτή. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται εκνέφωση και το αποτέλεσμα τις είναι η δημιουργία αερολύματος μεταξύ υγρού δείγματος, οξειδωτικού και καυσίμου . Επειδή όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια υγρού στο αερόλυμα, τόσο καλλίτερη είναι και η ατμοποίηση, το αερόλυμα ρέει μέσω διαφραγμάτων που απομακρύνουν τις μεγάλες σταγόνες υγρού να εισέλθουν στη φλόγα. Το αερόλυμα που τελικά εισέρχεται στην φλόγα περιέχει περίπου το 5% του αρχικού δείγματος που εισήχθη στον εκνεφωτή.

Ο συνηθέστερος συνδυασμός καυσίμου-οξειδωτικού είναι το ακετυλένιο- αέρας που παράγει φλόγα με θερμοκρασία 2400-2700 Κ. Στην περίπτωση που τα προς ανάλυση στοιχεία χρειάζονται μεγαλύτερη θερμοκρασία για την ατομοποίηση τους, τότε μπορεί να χρησιμοποιηθούν και άλλοι συνδυασμοί καυσίμου οξειδωτικού όπως παρατηρούμε στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 7. Συνδυασμοί φλόγας και θερμοκρασίες

Καύσιμο	Οξειδωτικό	Θερμοκρασία (Κ)
Φυσικό αέριο	Αέρας	1700-1900
Φυσικό αέριο	Οξυγόνο	2700-2800
Ακετυλένιο	Αέρα	2400-2700
Ακετυλένιο	N ₂ O	2900-3100
Ακετυλένιο	Οξυγόνο	3300-3400
Υδρογόνο	Αέρας	2300-2400
Υδρογόνο	Οξυγόνο	2800-3000
Δικυάνιο	Οξυγόνο	4800

Το αέριο πριν φτάσει στην φλόγα εισέρχεται σε θάλαμο προθέρμανσης στον οποίο θερμαίνεται επαγωγικά από την φλόγα για την αποφυγή μεταβολής του σήματος στον ανιχνευτή από μεταβολή της θερμοκρασίας της φλόγας. Η φλόγα χωρίζεται στον εσωτερικό μπλε κώνο, που είναι και το σημείο που γίνεται η ατομοποίηση και τον εξωτερικό κώνο, όπου η φλόγα αναρροφά και τον περιβάλλοντα αέρα.

Τα σταγονίδια του αερολύματος εξατμίζονται κατά την εισαγωγή στη φλόγα και τα στοιχεία ατομοποιούνται και στη συνέχεια με την βοήθεια των παραπάνω μεθόδων μετρώνται τα φάσματα εκπομπής, απορρόφησης ή φθορισμού. Εάν η φλόγα είναι πλούσια σε καύσιμο λέγεται αναγωγική και η περίσσεια άνθρακα τείνει να ανάγει τα μεταλλικά οξειδία και υδροξειδία που δημιουργούνται στο εξωτερικό κώνο της φλόγας και έτσι αυξάνεται η ευαισθησία της μεθόδου. Ενώ μία οξειδωτική φλόγα (περίσσεια οξειδωτικού) μπορεί να φτάσει σε υψηλότερη θερμοκρασία. Το ύψος της φλόγας στο οποίο παρατηρείται η μέγιστη εκπομπή ή απορρόφηση εξαρτάται από το στοιχείο και τις ταχύτητες ροής του δείγματος, καύσιμου και οξειδωτικού. τα διάφορα στοιχεία απαιτούν διαφορετική φλόγα για να επιτευχθεί η βέλτιστη ανάλυση.

Η φλογοφασματοφωτομετρία χρησιμοποιείται στην ανάλυση τροφίμων στον προσδιορισμό των διατροφικών μετάλλων που βρίσκονται σε μεγάλη συγκέντρωση, καθώς το όριο ανίχνευσης της μεθόδου φτάνει μέχρι τα mg/kg . Είναι όμως γρήγορη μέθοδος και στην ανάλυση διατροφικών μετάλλων δεν είναι απαραίτητο να γίνουν μεγάλες αραιώσεις που προσδίδουν σφάλματα στην ανάλυση.

3.5.2. Φούρνος γραφίτη (GFAAS)^{50,51}

Η ατομοποίηση των στοιχείων μπορεί να γίνει, εκτός της φλόγας και από ένα ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο γραφίτη . Μέσω της οπής που υπάρχει στο κέντρο του εισάγονται, είτε χειροκίνητα (με πιπέτα) είτε με αυτόματο δειγματολήπτη από 5 ως 50 μl δείγματος. Η ακτινοβολία της λυχνίας κοίλης καθόδου διαπερνά τα παράθυρα στα άκρα του σωλήνα γραφίτη και αδρανές αέριο συνήθως αργό διέρχεται μέσα και πάνω από τον φούρνο, προς αποφυγήν οξειδωσης.

Αρχικά το δείγμα εισάγεται και η σταγόνα πρέπει να έρθει σε επαφή με τον εσωτερικό πυθμένα του φούρνου πριν αυτή αποθεθεί για να καταλάβει όσο τον δυνατόν μικρότερη επιφάνεια. Αν εισαχθεί από ύψος πριν αυτή ακουμπήσει στον πυθμένα, τότε το δείγμα διασκορπίζεται και έχουμε κακή αναπαραγωγιμότητα, ενώ στη χειρότερη περίπτωση η σταγόνα του δείγματος παραμένει στο άκρο της πιπέτας και επικάθεται στην οπή του γραφίτη κατά την έξοδο της πιπέτας

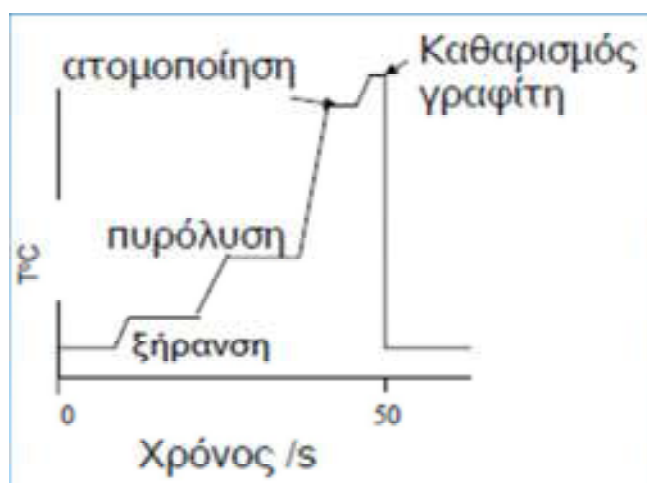
Στη συνέχεια ακολουθεί ένα πρόγραμμα θέρμανσης του φούρνου που είναι κατάλληλο για κάθε τύπο δείγματος. Το πρόγραμμα θέρμανσης έχει συνήθως τέσσερα στάδια για την καλλίτερη ατομοποίηση των στοιχείων:

Το στάδιο της **εξάτμισης** κατά το οποίο απομακρύνεται ο διαλύτης. Στο στάδιο αυτό πρέπει η θερμοκρασία του φούρνου να ανέβει σταδιακά μέχρι περίπου τους 100°C σε χρόνο 25s για να αποφευχθεί ή βίαιη εξάτμιση που μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια δείγματος . Η ροή του αργού βοηθά στην απομάκρυνση του διαλύτη.

Το στάδιο της **πυρόλυσης** στο οποίο γίνεται η απαλλαγή του δείγματος από κάθε οργανική ουσία και μετατροπή της σε ανόργανη. Το στάδιο έχει την μεγαλύτερη διάρκεια από τα υπόλοιπα και η θερμοκρασία φτάνει τους 1500°C για 60s περίπου . Το αργό απομακρύνει τα παραγόμενα καυσαέρια.

Το στάδιο της **ατομοποίησης** κατά το οποίο γίνεται μετατροπή της ανόργανης στερεάς ουσίας που είναι επικαθίμενη στον πυθμένα του φούρνου σε άτομα σε αέρια κατάσταση. Η θερμοκρασία σε αυτό το στάδιο φτάνει τους 2000°C σε 10s. Ταυτόχρονα έχουμε την ακτινοβολήση της λυχνίας στο επιθυμητό μήκος κύματος και τη μέτρηση του μεγίστου της απορρόφησης. Η συγκέντρωση του δείγματος είναι ανάλογη με το εμβαδό η το ύψος της κορυφής της καμπύλης της απορρόφησης. Κατά την διάρκεια της ατομοποίησης σταματά η ροή του αργού για να παραμείνουν όσο το δυνατόν περισσότερο εγκλωβισμένα τα άτομα στο φούρνο γραφίτη.

Τελικό στάδιο είναι αυτό του **καθαρισμού**. Ο φούρνος θερμαίνεται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία για μικρό χρονικό διάστημα 2500°C για 3s με ταυτόχρονη αύξηση της ροής του αργού για να απαλλάξει τον γραφίτη από τυχόν υπολείμματα.



Σχήμα 1.Ενδεικτικό θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου γραφίτη

Στη φλογοφασματοφωτομετρία ο χρόνος παραμονής του δείγματος στο οπτικό παράθυρο είναι λιγότερος από 1s μιας και το δείγμα διαφεύγει μέσω της φλόγας. Ο φούρνος γραφίτη εγκλωβίζει το ατομοποιημένο δείγμα στο οπτικό παράθυρο για αρκετά δευτερόλεπτα με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ευαισθησία της μεθόδου. Η ανάλυση με φλόγα χρειάζεται 1-2 ml δείγματος, με τον φούρνο γραφίτη απαιτούνται 5 μl, όμως ο φούρνος λόγω του θερμοκρασιακού προγράμματος καθυστερεί πολύ περισσότερο την ανάλυση του δείγματος από την φλόγα.

Η τεχνολογία έχει καταφέρει να δημιουργήσει γραφίτες στους οποίους το δείγμα εισέρχεται σε πλακίδιο (πλατφόρμα L'νον) που θερμαίνεται μέσω ακτινοβολίας από τα τοιχώματα του φούρνου και έτσι η θερμοκρασία του ακολουθεί εκείνη των τοιχωμάτων. Το δείγμα δεν εξατμίζεται μέχρι να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία των τοιχωμάτων. Η τεχνολογία αυτή του φούρνου γραφίτη ονομάζεται STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace). Σε σταθερή θερμοκρασία γραφίτη μπορούμε με ασφάλεια να ολοκληρωθεί το εμβαδό κάτω από την καμπύλη απορρόφησης και να βρεθεί η συγκέντρωση του μέταλλου με ακρίβεια.

Οι φούρνοι διαφέρουν σε αυτούς που θερμαίνονται εγκάρσια, ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη θερμοκρασία σε όλο το φούρνο και στους φούρνους με διαμήκη θέρμανση, οι οποίοι έχουν μεγαλύτερη θερμοκρασία στο κέντρο από τα άκρα. Άτομα από το κεντρικό τμήμα συγκεντρώνονται στα άκρα και μπορεί να εξαερωθούν στην ανάλυση του επόμενου δείγματος. Η παρεμπόδιση αυτή ονομάζεται φαινόμενο μνήμης και είναι μειωμένο σε ένα φούρνο εγκάρσιας θέρμανσης. Για περαιτέρω μείωση αυτού του φαινομένου ο γραφίτης επικαλύπτεται από ένα πυκνό στρώμα πυρολυτικού γραφίτη με σκοπό να εμποδιστεί η προσρόφηση ξένων ατόμων στον πορώδη γραφίτη.



Εικόνα 5. Γραφίτης που θερμαίνεται εγκάρσια

Στις μεθόδους με φούρνο γραφίτη συνήθως χρησιμοποιούνται υγρά δείγματα, όμως υπάρχει και η δυνατότητα να αναλυθούν στερεά δείγματα όπως πυρίτιο, τσιμέντο, ιζήματα τα οποία διαλυτοποιούνται δύσκολα ή πτητικά στοιχεία όπως υδράργυρος. Επειδή δεν χρησιμοποιούνται διαλυτές το δείγμα που εισέρχεται στον γραφίτη είναι περισσότερο, με αποτέλεσμα να

χαμηλώνει το όριο ανίχνευσης . Υπάρχει όμως πρόβλημα στην βαθμονόμηση που πρέπει να γίνουν με διαλύματα και η επαναληψιμότητα της μεθόδου που είναι περίπου 10% .

3.5.2.1. Λυχνίες κοίλης καθόδου^{50,51}

Η ατομική απορρόφηση χρειάζεται όσο το δυνατό στενότερες γραμμές συχνότητας ακτινοβολίας γι αυτό τον λόγο χρησιμοποιούνται οι λυχνίες κοίλης καθόδου, στις οποίες η κάθοδος τους είναι φτιαγμένες από το ίδιο υλικό του στοιχείου που αναλύεται . Μια λυχνία κοίλης καθόδου περιέχει αδρανές αέριο συνήθως Ne ή Ar υπό πίεση . Η κάθοδος είναι κατασκευασμένη από το στοιχείο του οποίου την γραμμή εκπομπής θέλουμε. Όταν εφαρμοστεί διαφορά δυναμικού μεταξύ της ανόδου και της καθόδου της λυχνίας, το αέριο ιοντίζεται και τα θετικά ιόντα επιταχύνονται προς την κάθοδο. τα κατιόντα του αέριου προσκρούουν στην κάθοδο με αρκετή ενέργεια ώστε να αποβάλλουν άτομα μετάλλου στην αέρια φάση. Τα αέρια μεταλλικά άτομα διεγείρονται από ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας μέσω συγκρούσεων και εκπέμπουν φωτόνια χαρακτηριστικού μήκους κύματος. τα φωτόνια αυτά έχουν την ίδια συχνότητα με την οποία απορροφά το ατομοποιημένο μέταλλο στη φλόγα ή στο φούρνο. Τα άτομα στη λυχνία έχουν μικρότερη ενέργεια από τα άτομα στη φλόγα, οπότε η ακτινοβολία της λυχνίας είναι σχεδόν μονοχρωματική. Οι μονοχρωμάτορες δεν έχουν την δυνατότητα να διαχωρίσουν τόσο στενές γραμμές μήκους κύματος με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται στην ατομική φασματομετρία για να επιλεγεί μια γραμμή εκπομπής από την λυχνία και να εμποδίζει την ακτινοβολία που προέρχεται από την φλόγα ή τον φούρνο. Για κάθε στοιχείο απαιτείται διαφορετική λυχνία, αν και υπάρχουν λυχνίες που περιέχουν περισσότερα από ένα στοιχεία στην κάθοδο τους.

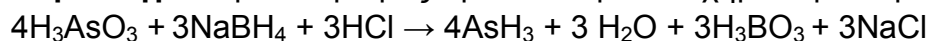
3.5.2.2. Φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης με σχηματισμό υδριδίων (HGAAS)^{50,51}

Σε αρκετά μέταλλα επιλέγεται για την ανάλυση τους, η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης με σχηματισμό υδριδίων. Με αυτή τη μέθοδο επιτυγχάνεται μείωση του ορίου ανίχνευσης σε επίπεδα χαμηλότερα από μg/kg, καθώς γίνεται καλύτερος διαχωρισμός από την μήτρα του δείγματος και αναλύεται μεγαλύτερη ποσότητα δείγματος απαλλαγμένο από υγρό διαλύτη. Επίσης με αυτή τη μέθοδο μπορούν να διαχωριστούν οι διαφορετικοί αριθμοί οξειδωσης των μετάλλων, σε αρκετές περιπτώσεις όμως υπάρχει παρεμπόδιση της ανάλυσης του στοιχείου από τα διαφορετικά προϊόντα που

προκύπτουν από την αντίδραση οξειδοαναγωγής για των σχηματισμό των υδριδίων.

Μέταλλα όπως Ar, Se, Sb, Te, Ge, Bi, Sn, Hg, Zn και Cd μπορούν να προσδιοριστούν με τη μέθοδο αυτή με όριο ανίχνευσης τα μg/kg. Η μετατροπή των μετάλλων σε υδρίδια γίνεται με την αναγωγή των μετάλλων με τετραυδροβορικό νάτριο (NaBH₄), έκτος της περίπτωσης του υδραργύρου στην οποία μετατρέπεται μεταλλικός υδράργυρος με την επίδραση χλωριούχου κασσίτερου (SnCl₂).

Παράδειγμα: Προσδιορισμός Αρσενικού μέσω σχηματισμού αρσίνης



Τα παραγόμενα υδρίδια μεταφέρονται με την βοήθεια αδρανούς αερίου N₂ ή Ar σε κυψελίδα χαλαζία, η οποία θερμαίνεται στους 1000°C και φωτομετρώνται. Εξαίρεση αποτελεί ο υδράργυρος στον οποίο εφαρμόζεται η τεχνική ατομοποίησης ψυχρού ατμού .^{40,42}

3.5.3 Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma ,ICP)^{50,51}

Το δείγμα υπό μορφή διαλύματος εισάγεται αρχικά στον υπερηχητικό εκνεφωτή και κατευθύνεται σε ένα πιεζοηλεκτρικό κρύσταλλο χαλαζία ο οποίος πάλλεται με μία συγκεκριμένη συχνότητα, εξατμίζει τον διαλύτη του δείγματος και δημιουργεί ένα λεπτόκοκκο αερόλυμα ξηρών στερεών σωματιδίων δείγματος . Ο διαλύτης διέρχεται από μια ζώνη ψύξης, στην οποία συμπυκνώνεται και απομακρύνεται. Το αερόλυμα με την ροή αργού αερίου μεταφέρεται στον καυστήρα επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος από χαλαζία. Στον καυστήρα υπάρχει διαρκής ροή αργού το οποίο με την βοήθεια ενός επαγωγικού πηνίου ραδιοσυχνοτήτων ionτίζεται σε Ar⁺ και ηλεκτρόνια, τα οποία επιταχύνονται από το πεδίο ραδιοσυχνοτήτων. Οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα άτομα διατηρεί τη θερμοκρασία του πλάσματος από 6000 έως 10.000 K . Ο πυρσός χαλαζία προστατεύεται από την υπερθέρμανση με αέριο ψύξης αργό.

Μέσω ενός τριχοειδούς σωλήνα το δείγμα διοχετεύεται στο πλάσμα ελεύθερο διαλυτή και ολόκληρη η ενέργεια του πλάσματος χρησιμοποιείται για την ατομοποίηση του δείγματος. Το αερόλυμα που έχει παραχθεί από τον υπερηχητικό εκνεφωτή περιέχει περισσότερη ποσότητα δείγματος από το αερόλυμα της φλόγας και μειώνει το όριο ανίχνευσης κατά μία τάξη μεγέθους. Επίσης η ευαισθησία του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος αυξάνεται περαιτέρω κατά 3-10 φορές με την παρακολούθηση της ατομικής εκπομπής (ICP-AES ή ICP-OES) κατά μήκος του πλάσματος και όχι εγκαρσίως. Η θερμοκρασία του πλάσματος είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή του φούρνου γραφίτη και της φλόγας. Η σταθερότητα της θερμοκρασίας και η αδρανής ατμόσφαιρα του αργού εξαλείφουν τις περισσότερες παρεμπόδισεις

που αντιμετωπίζουν οι δύο προηγούμενες μέθοδοι με αποτέλεσμα τη μείωση του ορίου ανίχνευσης. Με την χρήση του πλάσματος μπορούμε να μετρήσουμε σε ένα δείγμα μεγάλο αριθμό μετάλλων, χωρίς την ανάγκη λυχνιών κοίλης καθόδου, γεγονός που μειώνει τον χρόνο ανάλυσης κατά πολύ. Είναι όμως κατά πολύ ακριβότερη μέθοδος και ως προς την οργανολογία και ως προς την κατανάλωση καθαρού αργού αερίου. Τα σύγχρονα όργανα ατομικής εκπομπής βασίζονται στο επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, του οποίου η θερμοκρασία παραμένει σταθερή. Για την ατομική απορρόφηση δεν χρησιμοποιείτε πλάσμα γιατί διεγείρει μεγάλο ποσοστό ατόμων και ιόντων.

3.5.3.1 ICP-MS^{50,51}

Πρόσθετη ευαισθησία επιτυγχάνεται με την ανίχνευση ιόντων με φασματόμετρο μάζας αντί μέσω οπτικής εκπομπής. Στη φασματομετρία ατομικής εκπομπής παρατηρούνται συνήθως τα μεγαλύτερης αφθονίας ουδέτερα άτομα, ωστόσο το πλάσμα μπορεί να κατευθυνθεί σε φασματόμετρο μάζας (Mass Spectrometer, MS), το οποίο διαχωρίζει και μετρά τα ιόντα ανάλογα με τον λόγο μάζας-φορτίου (m/z^+).

Το πλάσμα κατευθύνεται στον κώνο δειγματοληψίας νικελίου, ο οποίος ψύχεται με νερό και από τον οποίο διέρχεται μικρή ποσότητα πλάσματος. Μετά τον κώνο δειγματοληψίας υπάρχει ένας ακόμη ψυχωμένος κώνος αποκορυφωτή, με ακόμα μικρότερη οπή που στέλνει ακόμα μικρότερη ποσότητα πλάσματος στους φακούς εξαγωγής. Οι φακοί εξαγωγής έχουν μεγάλο αρνητικό δυναμικό με το οποίο έλκουν τα κατιόντα από το πλάσμα και τα εισάγουν στο θάλαμο συγκρούσεων. Ο θάλαμος συγκρούσεων περιέχει αέριο H_2 ή και He , μειώνει την διασπορά των κινητικών ενεργειών των ιόντων κατά 10 φορές, διασπά τα κατιόντα ArO^+ , Ar_2^+ και $ArCl^+$ που δημιουργούν ισοβαρικές παρεμποδίσεις πριν αυτά εισαχθούν στον ανιχνευτή μάζας. Ο ανιχνευτής μάζας διαχωρίζει τα ιόντα από τα φωτόνια του πλάσματος εκτρέποντας με την βοήθεια μαγνητικού πεδίου τετράπολου προς τον ανιχνευτή και τα φωτόνια εξέρχονται χωρίς να παράγουν σήμα.

Το όριο ανίχνευσης είναι εξαιρετικά χαμηλό στην φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος και καθορίζεται κατά πολύ από την μέθοδο παραλαβής του προς ανάλυση δείγματος (καθαρότητα αντιδραστηρίων, υάλινων σκευών, νερού). Τα διαλύματα πρέπει να παρασκευάζονται από HNO_3 χωρίς προσμίξεις μεταλλικών ιχνοστοιχείων και με υπερκάθαρο νερό. Το HCl και H_2SO_4 δεν χρησιμοποιούνται γιατί παράγουν ισοβαρικές παρεμποδίσεις και τα δοχεία που χρησιμοποιούνται πρέπει να είναι από Teflon ή πολυαιθυλένιο απαλλαγμένα από σκόνη. Ο συνδυασμός πλάσματος με φασματόμετρο μάζας δεν μπορεί να συνδυαστεί με δείγματα μεγάλης συγκέντρωσης που ενδέχεται να φράξουν το στόμιο του κώνου

δειγματοληψίας ή να «μολύνουν» το φασματομέτρο μάζας. Το πλάσμα ανάγει την οργανική ύλη σε άνθρακα με κίνδυνο να φράξει το στόμιο, γι αυτό και εισάγεται μικρή ποσότητα οξυγόνου στο πλάσμα για την οξειδωση του άνθρακα. Οι επιδράσεις της μήτρας στην παράγωγή ιόντων είναι σημαντικές γι αυτό και απαιτείται η Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων από τη ίδια μήτρα ή η χρήση εσωτερικού προτύπου με ενεργεία ιοντισμού παρόμοια με αυτή του στοιχείου που μετράται.

3.6. Παρεμποδίσεις στη φασματομετρία^{50,51}

Φασματικές παρεμποδίσεις είναι οι παρεμποδίσεις που οφείλονται σε επικάλυψη του σήματος, είτε από σήματα άλλων στοιχείων, είτε από σήματα μορίων του αναλυτή, είτε από τη φλόγα ή το φούρνο γραφίτη. Οι επικαλύψεις που οφείλονται σε σήματα άλλων στοιχείων αντιμετωπίζονται με την επιλογή διαφορετικού μήκους κύματος. Ενώ οι παρεμποδίσεις από τη φλόγα ή το φούρνο αντιμετωπίζονται με την χρήση λυχνίας δευτερίου και του φάσματος Zeeman. Τα διατομικά οξείδια δεν ατομοποιούνται πλήρως στη θερμοκρασία φλόγας και του φούρνου γραφίτη με αποτέλεσμα να δίνουν πλατιά και περίπλοκα φάσματα που δημιουργούν παρεμποδίσεις σε πολλά μήκη κύματος. Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα έχει πολύ υψηλότερη θερμοκρασία, ώστε μπορεί να ατομοποιεί πλήρως τον αναλυτή και αντιμετωπίζει αυτή την παρεμπόδιση. Επίσης στην φασματομετρία εκπομπής φλόγας, υπάρχει το φαινόμενο, τα άτομα του αναλυτή στο εξωτερικό της φλόγας, που έχει χαμηλότερη θερμοκρασία απορροφούν μέρος της εκπομπής των ατόμων του αναλυτή που βρίσκεται στο εσωτερικό της φλόγας. Το φαινόμενο αυτό καλείται αυτοαπορρόφηση και χαλαεί τη γραμμικότητα της καμπύλης βαθμονόμησης. Η ομοιόμορφη θερμοκρασία του πλάσματος δίνει επίσης λύση στο πρόβλημα αυτό .

Οι **χημικές παρεμποδίσεις** είναι αυτές που οφείλονται σε κάποιο συστατικό του δείγματος και παρεμποδίζουν την ατμοποίηση του αναλυτή. Συστατικά της μήτρας μπορεί να αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια του γραφίτη ή σχηματίζουν δύστηκτες ενώσεις ή πτητικές ενώσεις που δημιουργούν πρόβλημα κατά την πυρόλυση και την ατομοποίηση. Για την αντιμετώπιση των παρεμποδίσεων αυτών, γίνεται προσεκτική επιλογή του θερμοκρασιακού προγράμματος του φούρνου, απομάκρυνση της μήτρας με χώνευση ή εκχύλιση και με την χρήση χημικών τροποποιητών και με την μέθοδο γνωστής προσθήκης.

Στη φασματομετρία μάζας με ICP μπορεί να έχουμε **ισοβαρικές παρεμποδίσεις**, ιόντα δηλαδή που έχουν περίπου τον ίδιο λόγο m/z . Οι παρεμποδίσεις αυτές αντιμετωπίζονται με φασματομέτρα μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας.

3.7. Διόρθωση υποβάθρου^{50,51}

Στην ατομική φασματομετρία παράγεται σήμα από την απορρόφηση, την εκπομπή και την σκέδαση, από την μήτρα του δείγματος την φλόγα ,το φούρνο γραφίτη και το πλάσμα, το οποίο πρέπει να αφαιρεθεί από το σήμα του δείγματος γιατί το αποτέλεσμα της ανάλυσης θα έχει μεγάλο σφάλμα . Το σήμα αυτό ονομάζεται σήμα υποβάθρου και η διαδικασία αφαίρεσης του από το σήμα του δείγματος είναι η διόρθωση υποβάθρου .Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για την αφαίρεση υπόβαθρου.

Ο **τεμαχισμός της οπτικής δέσμης** ή η **ηλεκτρική ρύθμιση** της λυχνίας κοίλης καθόδου (άνοιγμα και κλείσιμο του ρεύματος) μπορούν να χρησιμοποιηθούν να διαχωριστεί το σήμα της φλόγας από το σήμα του δείγματος. Το σήμα που φτάνει στον ανιχνευτή όταν η ακτινοβολία της λυχνίας εμποδίζεται είναι το σήμα που προέρχεται από την εκπομπή της φλόγας, ενώ το σήμα που ανιχνεύεται όταν η ακτινοβολία της λυχνίας δεν εμποδίζεται είναι από το δείγμα και την φλόγα. Με την αφαίρεση των δύο σημάτων προκύπτει το ζητούμενο αναλυτικό σήμα του δείγματος. Η διαδικασία αυτή μπορεί να αφαιρεί την εκπομπή φλόγας αλλά όχι και την σκέδαση, γι αυτό και τα περισσότερα φασματοφωτόμετρα πια έχουν πρόσθετους τρόπους που καλύπτουν τόσο το φαινόμενο της σκέδασης όσο και το φαινόμενο της ευρείας απορρόφησης υποβάθρου.

Με την βοήθεια μιας **λυχνίας δευτερίου** μπορεί να γίνει η διόρθωση υποβάθρου, όταν η ευρεία εκπομπή από την λυχνία δευτερίου διέρχεται εναλλάξ μέσα από την φλόγα ή το φούρνο, με την ακτινοβολία της λυχνίας κοίλης καθόδου. Κατά την εκπομπή της λυχνίας δευτερίου απορροφάται ακτινοβολία από τη φλόγα ή το φούρνο και ένα μέρος της σκεδάζεται. Κατά τη εκπομπή ακτινοβολίας από την λυχνία κοίλης καθόδου υπάρχει απορρόφηση από το δείγμα, την φλόγα ή το φούρνο και ένα μέρος επίσης σκεδάζεται. Η διαφορά των δύο σημάτων είναι η απορρόφηση του δείγματος. Η τεχνολογία αυτή εμφανίζει καλύτερη ευαισθησία και μεγαλύτερη γραμμική περιοχή και είναι οικονομική, όμως η διόρθωση του σήματος δεν έχει μεγάλη ακρίβεια γιατί αφαιρείται ο μέσος όρος του υπόβαθρου, απαιτεί τέλεια ευθυγράμμιση της λυχνίας και μετά τα 350nm έχει χαμηλή ένταση και πρέπει να αντικατασταθεί από λυχνία W-αλογόνου .

Η καλλίτερη μέθοδος διόρθωσης σήματος αλλά δαπανηρή για τον φούρνο γραφίτη είναι η διόρθωση με την εφαρμογή φαινομένου **Zeeman**. Όταν ένα μαγνητικό πεδίο εφαρμοστεί κάθετα με την ακτινοβολία μέσω ενός φούρνου η γραμμή απορρόφησης χωρίζεται σε τρεις συνιστώσες οι δύο μετατοπίζονται σε λίγο μικρότερο και λίγο μεγαλύτερο μήκος κύματος και η τρίτη παραμένει ως έχει . Χωρίς την εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου ανιχνεύεται το σήμα του δείγματος και του υπόβαθρου, ενώ με την εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου μετριέται η απορρόφηση του υπόβαθρου Η διαφορά των δύο σημάτων είναι το διορθωμένο σήμα. Τα πλεονεκτήματα αυτής της

τεχνολογίας είναι ότι μπορεί να διορθωθεί ακόμα και υψηλά σήματα υποβάθρου, χωρίς να χρειάζεται πολωτής σε διαμήκη διάταξη, όμως παρατηρείται μείωση της ευαισθησίας της μεθόδου, ελάττωση της γραμμικής περιοχής απορρόφησης-συγκέντρωσης και έχει υψηλό κόστος.

3.8. Τροποποιητές μήτρας (matrix modifiers)^{50,51}

Οτιδήποτε υπάρχει στο δείγμα πέραν του στοιχείου που αναλύεται ονομάζεται μήτρα. Η μήτρα ιδανικά αποσυντίθενται κατά την διάρκεια της χώνευσης στην προκατεργασία του δείγματος, αλλά και κατά το στάδιο της πυρόλυσης στο θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου γραφίτη. Οι τροποποιητές μήτρας ή αλλιώς χημικοί τροποποιητές μεταβάλλουν την συμπεριφορά του αναλυτή, της μήτρας του δείγματος, των χαρακτηριστικών της επιφάνειας του γραφίτη και της αέριας φάσης. Υπάρχει πλειάδα χημικών τροποποιητών, η χρήση τους δε, εξαρτάται από το προς ανάλυση μέταλλο και το είδος της μήτρας. Η δράση τους διαφέρει από είδος σε είδος:

- Αυξάνουν την πτητικότητα συστατικών της μήτρας
- Μετατρέπουν τους παρεμποδιστές σε λιγότερο δραστικές ουσίες
- Αυξάνουν τη θερμική σταθερότητα του αναλυτή κατά την πυρόλυση
- Αυξάνουν την πτητικότητα του αναλυτή κατά την ατομοποίηση
- Εξισώνουν τα σήματα διαφορετικών μορφών του αναλυτή
- Μεταβάλλουν τη χημική σύσταση της αέριας φάσης
- Μεταβάλλουν τη δραστηριότητα της επιφάνειας του γραφίτη

3.9. Σύγκριση τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας^{50,51}

Η φλογοφασματοφωτομετρία (AAS) ως μέθοδος έχει υψηλή εκλεκτικότητα, το σχετικό σφάλμα κυμαίνεται μεταξύ 0,3 και 1,0% και όρια ανίχνευσης τα mg/kg. Έχει ευκολία χειρισμού και είναι ταχεία μέθοδος με χαμηλό κόστος. Μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε υγρά δείγματα και είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην ανάλυση διατροφικών μετάλλων που βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα τρόφιμα.

Η ατομική απορρόφηση με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη (ETAAS), επίσης υψηλή εκλεκτικότητα και όρια ανίχνευσης το mg/kg. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε στερεά δείγματα, είναι όμως αργή μέθοδος και έχει χημικές παρεμποδίσεις.

Στην φασματομετρία οπτικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES) μπορεί να γίνει πολυστοιχειακή ανάλυση, μπορούν να αναλυθούν στοιχεία που παρουσιάζουν δυσκολίες στις προηγούμενες τεχνικές, λόγω τις υψηλής θερμοκρασίας. Το σχετικό σφάλμα κυμαίνεται από

0.2 μέχρι 5% και το όριο ανίχνευσης είναι σε mg/kg. Είναι ταχεία και εύκολη μέθοδος, όμως παρουσιάζει φασματικές παρεμποδίσεις.

Η φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) έχει χαμηλότερα όρια ανίχνευσης, της τάξης των ng/kg. Μπορεί να κάνει πολυστοιχειακή ανάλυση και ανάλυση ισοτόπων. Η μεγάλη θερμοκρασία του πλάσματος αντιμετωπίζει τυχόν φαινόμενα μήτρας και προσδιορίζει με ακρίβεια δύσκολα μέταλλα. Παρουσιάζονται όμως ισοβαρικές παρεμποδίσεις και έχει υψηλό κόστος.

Σκοπός της εργασίας

- Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των μετάλλων και μεταλλοειδών Cu, As, Cd, Pb, Cr, Ni, Fe, Mn, Sn σε έξι κονσερβοποιημένα τρόφιμα, φασολάκια, καλαμπόκι, κόκκινα φασόλια, καρδιές αγκινάρας, φιλέτο τόνου και μανιτάρια, και η μεταβολή της σε χρονικό διάστημα 48h υπο συνθήκες ψύξης.
- Η σύγκριση της περιεκτικότητας με τα όρια της νομοθεσίας και τις συνιστώμενες ημερήσιες προσλήψεις.
- Η μελέτη τυχόν μετανάστευσης από το υλικό συσκευασίας (κονσέρβα).
- Η σύγκριση με προγενέστερες εργασίες των εργαστηρίων Χημείας Τροφίμων, Αναλυτικής Χημείας και διεθνή βιβλιογραφία σε αντίστοιχα πεδία.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

4.1. Σχεδιασμός Πειράματος

Μελέτη της μεταβολής των συγκεντρώσεων των μετάλλων As, Cu, Cr, Ni, Cd, Pb, Fe, Mn, Sn σε έξι κονσερβοποιημένα τρόφιμα, κόκκινα φασόλια, φασολάκια, τόνος, αγκινάρα, καλαμπόκι και μανιτάρια. Παρακολουθήθηκε η μεταβολή από το άνοιγμα της κονσέρβας και παραμονής του τροφίμου σε θερμοκρασία ψύξης 4°C, στον ίδιο περιέκτη για 48h. Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 6 συσκευασίες για κάθε τρόφιμο με το ίδιο Lot Number.

4.2. Αρχή μεθόδου

Μέτρηση της ατομικής απορρόφησης των δειγμάτων με τη χρήση ηλεκτροθερμαινόμενου φούρνου γραφίτη και βαθμονόμηση με καμπύλης αναφοράς με την βοήθεια προτύπων διαλυμάτων σε διάφορες συγκεντρώσεις για κάθε αναλυτή.

4.3. Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή ήταν: Νιτρικό οξύ υπερκάθαρο (HNO₃ 65%, suprapur), Merck, Germany, και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂ 35% suprapur) Merck, Germany. Για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων των μετάλλων χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα παρακαταθήκης με συγκεντρώσεις [998±2 mg/L] Pb, [994±5 mg/L] Cr, [1001±2 mg/L] Ni, [1000±5 mg/L] As, [1001±2 mg/L] Cu, [1002±2 mg/L] Cd, [1001±2 mg/L] Fe και [1001±2 mg/L] Mn σε HNO₃ 0,5 mol/L (Certipur, Merck, Germany). Τα διαλύματα εργασίας κατασκευάστηκαν με κατάλληλες αραιώσεις του διαλύματος παρακαταθήκης με υπερκαθαρό νερό (MilliQ water, Millipore, Bedford, MA, USA) και οξινίστηκαν με HNO₃ τελικής συγκέντρωσης 1% v/v. Για τον προσδιορισμό του Cd, Pb, Cu, As και Sn χρησιμοποιήθηκαν 1,25 μg Pd (10 g/L Pd ως Pd(NO₃)₂ σε 1% HNO₃, Merck) σαν χημικός τροποποιητής, ενώ για τον προσδιορισμό του Fe και Mn χρησιμοποιήθηκε μίγμα χημικών τροποποιητών 1,25 μg παλλαδίου (10 g/L Pd ως Pd(NO₃)₂ σε 1% HNO₃, Merck) και 0,05 μg μαγνησίου (10 g/L Mg ως Mg(NO₃)₂ σε 1% HNO₃, Merck).

4.4. Οργανολογία

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των μετάλλων ήταν ένα Perkin Elmer SIMAA-6000 (Massachusetts, USA) πολυστοιχειακό φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης με εγκάρσια θερμαινόμενο φούρνο γραφίτη και με πυρολυτικά καλυμμένη πλατφόρμα, με διόρθωση υποβάθρου Zeeman, ικανό να εκτελεί ταυτόχρονους προσδιορισμούς 2 έως 4 στοιχείων. Οι χωνεύσεις των δειγμάτων έγιναν σε φούρνο μικροκυμάτων MARS X-Press (CEM Corporation, NC, USA).

4.5. Πειραματική πορεία

Κάθε κονσέρβα (έξι για κάθε τρόφιμο) ομογενοποιείται ώστε να προκύψει αντιπροσωπευτικό δείγμα και επανατοποθετείται στα δοχεία τους και φυλάσσονται υπό ψύξη σε θερμοκρασία 4°C. Στα χρονικά διαστήματα 0h, 2h, 4h, 6h, 12, 24h και 48h συλλέγεται ποσότητα σε πλαστικό περιέκτη, ώστε να μην είναι πλέον σε επαφή με την κονσέρβα και καταψύχεται. Επίσης μετρήθηκε το pH σε μίγμα τροφίμων 1:10 με νερό τις χρονικές στιγμές 0h και 48h.

Τα δείγματα αποψύχονται και ζυγίζονται περίπου 0,5 g από κάθε δείγμα σε δοχεία teflon κατάλληλα για χώνευση σε φούρνο μικροκυμάτων . Στη συνέχεια προστίθενται 5 mL υπερκάθαρου HNO₃ 65% w/w και 1 mL υπερκάθαρου H₂O₂ 35% w/w. Τα δοχεία teflon σφραγίζονται καλά και αφού αφεθούν για 20 λεπτά σε ηρεμία, ακολουθεί χώνευση στον φούρνο μικροκυμάτων MARS X-Press (CEM Corporation, NC,USA) για 20 λεπτά. Μετά τη χώνευση ακολουθεί αραιώση των δειγμάτων με υπερκάθαρο νερό, σε ειδικά πλαστικά δοχεία, σε τελικό όγκο 20 mL. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται σε κάθε χώνευση και για τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς καθώς και για τα τυφλά διαλύματα.

Ακολουθεί προσδιορισμός των μετάλλων με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη.



Εικόνα 6. Δοχεία αραιώσης

Πίνακας 8. Θερμοκρασιακό πρόγραμμα χώνευσης στη συσκευή φούρνου μικροκυμάτων (microwave)

Στάδιο	Ισχύς (W)	Χρόνος Μεταβολής (s)	Χρόνος Παραμονής (s)	Θερμοκρασία (°C)
1	1600	2	0	165
2	1600	3	5	175



Εικόνα 7. Δοχεία Teflon, ρότορας, φούρνου μικροκυμάτων (microwave)

Πίνακας 9.Θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου γραφίτη

Στάδιο	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος μεταβολής θερμοκρασίας (s)	Χρόνος παραμονής (s)	Ροή Ar (mL min ⁻¹)
Εξάτμιση	110	1	15	250
Ξήρανση	130	15	25	250
Πυρόλυση	500 ^α -800 ^β - 1100 ^γ -800 ^{δ,ε}	10	20	250
Ατομοποίηση	1500 ^α -2000 ^β - 2300 ^{γ,ε} -1900 ^δ	0	5	0
Καθαρισμός	2400	1	3	250

^α Cd-Pb, ^β Cu-As, ^γ Cr-Ni, ^δ Fe-Mn, ^ε Sn

4.6. Έλεγχος της ακρίβειας και της επαναληψιμότητας του πειράματος

Ο έλεγχος της επαναληψιμότητας και τις ακρίβειας της μεθόδου πραγματοποιήθηκε με την χρήση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς (CRM) φύλλων τομάτας NIST 1573a και πουρέ λαχανικών FAPAS T07188QC με πιστοποιημένη περιεκτικότητα μετάλλων. Ως κριτήριο επαναληψιμότητας ορίζεται η σχετική τυπική απόκλιση (%RSD, Relative Standard Deviation) και ως μέτρο της ακρίβειας η % ανάκτηση (%Rec, Recovery) .

Πίνακας 10. % ανακτήσεις ± τυπικές αποκλίσεις για n=6

Αναλυτής	Πιστοποιημένη περιεκτικότητα mg/kg	Προσδιοριζόμενη περιεκτικότητα mg/kg	% Ανάκτηση ± SD (n=15)
Cu	4.7±0.14	4.33	92±0.27
As	0.112±0.004	0.11	101±0.01
Cd	1.52±0.04	1.40	92±0.15
Pb	-	1.13	103±0.10
Cr	1.99±0.06	1.82	91±0.16
Ni	1.59±0.07	1.47	93±0.18
Fe	368±7	351	96±24
Mn	246±8	233	94±19
Sn	258±36	246	95±16

Ο υπολογισμός της %ανάκτησης έγινε από την παρακάτω σχέση:

$$\%Rec = (\text{πιστοποιημένη περιεκτικότητα} / \text{προσδιοριζόμενη περιεκτικότητα}) \times 100$$

Οι %RSD υπολογίστηκαν 6%, 12%, 11%, 9%, 9%, 12%, 7%, 8%, 7% για τους αναλυτές Cu, As, Cd, Pb, Cr, Ni, Fe, Mn, Sn αντίστοιχα.

Η επικύρωση της ορθότητας και της πιστότητας της μεθόδου έγινε με πολλαπλή μέτρηση των πιστοποιημένων υλικών αναφοράς (certified reference materials, crm) NIST 1573a (φύλλα τομάτας) και FAPAS (πουρές λαχανικών) οι ανακτήσεις είναι εντός του $\pm 20\%$ της πιστοποιημένης τιμής γεγονός που επιβεβαιώνει την ακρίβεια της μεθόδου.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°

Αποτελέσματα ανά τρόφιμο

5.1. Κονσέρβα Φασολάκια

Μετρήθηκε το αρχικό pH κατά το άνοιγμα της κονσέρβας και μετά από 48 ώρες σε συνθήκες ψύξης. Το συγκεκριμένο τρόφιμο παρατηρούμε ότι έχει ελαφρώς όξινο pH το οποίο μειώνεται κατά 0,30 μετά από 48 ώρες στο ψυγείο .

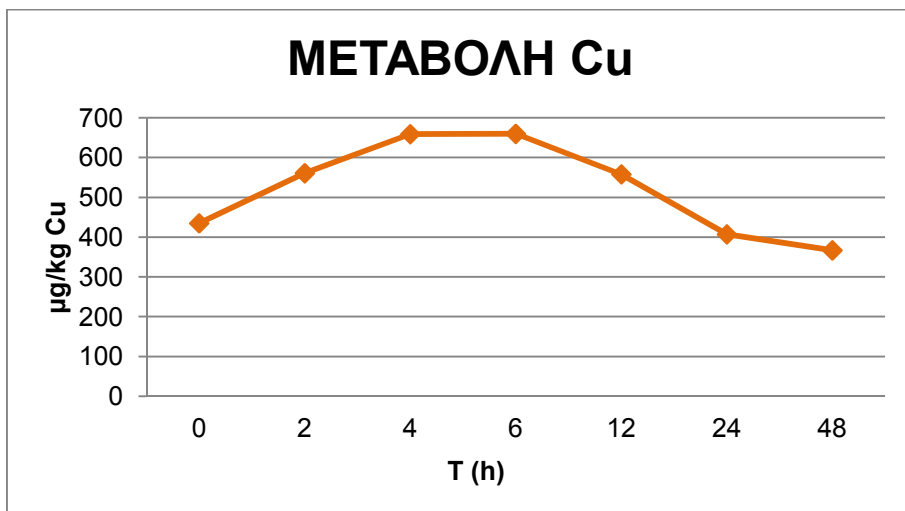
$$pH_{t=0h}=6.30 \quad pH_{t=48h}=6.00 \quad \text{σε θερμοκρασία } 25^{\circ}\text{C}$$

Μετά την ολοκλήρωση της ανάλυσης παρατηρούμε πως ο χαλκός μετά από διακυμάνσεις καταλήγει στα αρχικά επίπεδα και το κάδμιο να είναι σε χαμηλή περιεκτικότητα. Το χρώμιο από 2μg/kg αυξάνεται στα 18,67 μg/kg, ενώ ο σίδηρος και το μαγγάνιο παρουσιάζουν σημαντική μείωση. Ο κασσίτερος αντίθετα παρουσιάζει σημαντική αύξηση στο διάστημα των 48 ωρών. Οι αναλυτές αρσενικό και μόλυβδος μετρήθηκαν αλλά δεν ανιχνεύτηκαν στο συγκεκριμένο τρόφιμο, ενώ τα αποτελέσματα για το νικέλιο δεν είναι στατιστικώς αξιοποιήσιμα, γι αυτό και δεν παρουσιάζονται.

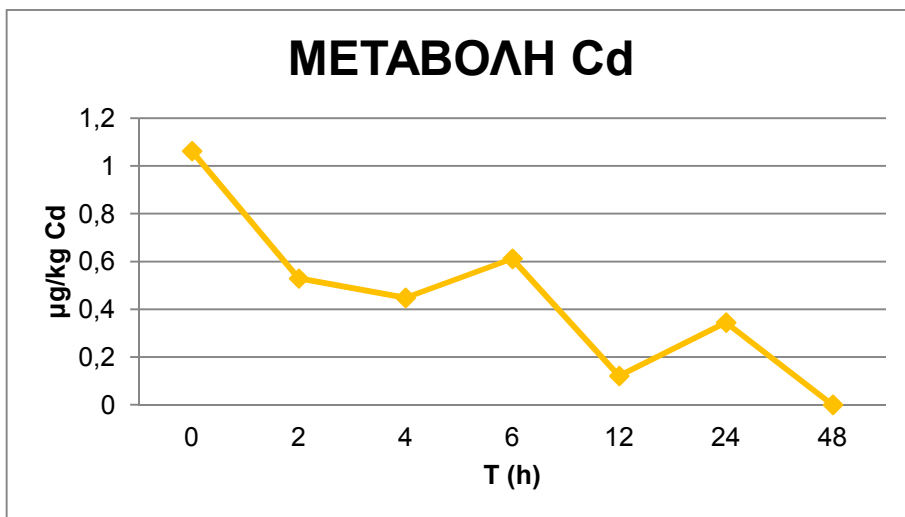
Ακολουθούν ο πίνακας με τις περιεκτικότητες και τα διαγράμματα που παρουσιάζουν τις μεταβολές στα χρονικά διαστήματα που μετρήθηκε το τρόφιμο .

Πίνακας 11. Περιεκτικότητες αναλυτών στη κονσέρβα με φασολάκια

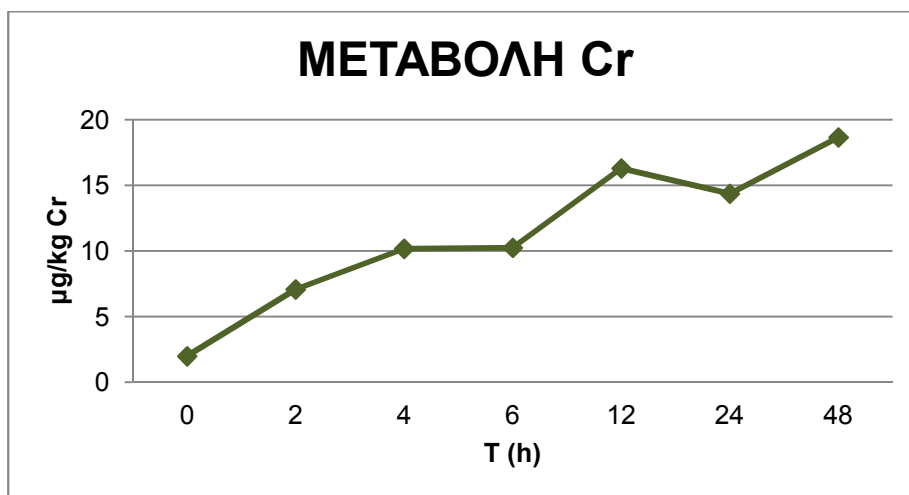
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΑΝΑΛΥΤΩΝ						
t(h)	Cu (mg/kg)	Cd (μg/kg)	Cr (μg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Sn (mg/kg)
0	0,44±0,03	1,1±0,1	2,0±0,2	6,60±0,46	1,34±0,11	0,78±0,06
2	0,56±0,03	0,5±0,1	7,1±0,6	5,99±0,42	1,47±0,12	0,79±0,06
4	0,66±0,04	0,5±0,1	10,2±0,9	6,42±0,45	1,34±0,10	1,33±0,09
6	0,66±0,04	0,6±0,1	10,3±0,9	5,74±0,40	1,20±0,10	1,95±0,14
12	0,56±0,03	0,1±0,01	16,3±1,5	4,39±0,30	0,78±0,06	2,00±0,14
24	0,41±0,02	0,3±0,04	14,4±1,3	4,59±0,32	0,75±0,06	2,51±0,18
48	0,37±0,02	0	18,7±1,7	4,78±0,33	0,84±0,07	2,48±0,18



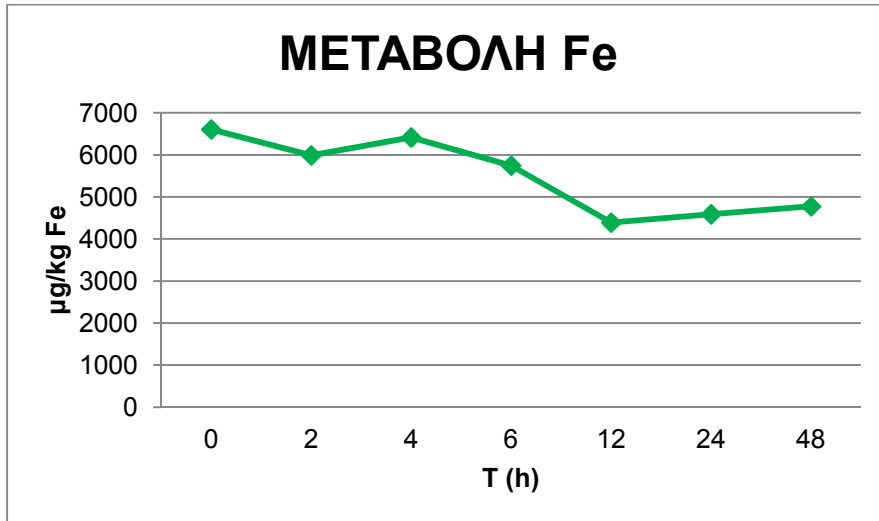
Σχήμα 2.Μεταβολή περιεκτικότητας Cu στη κονσέρβα με φασολάκια



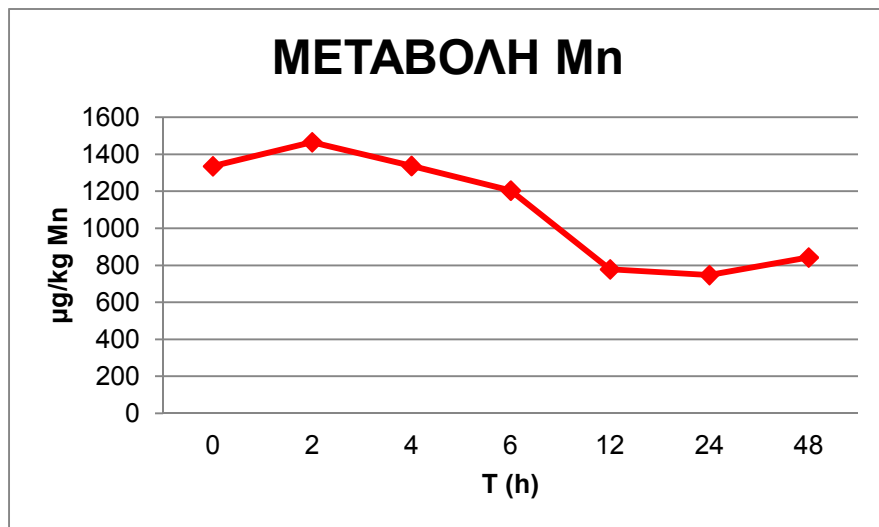
Σχήμα 3.Μεταβολή περιεκτικότητας Cd στη κονσέρβα με φασολάκια



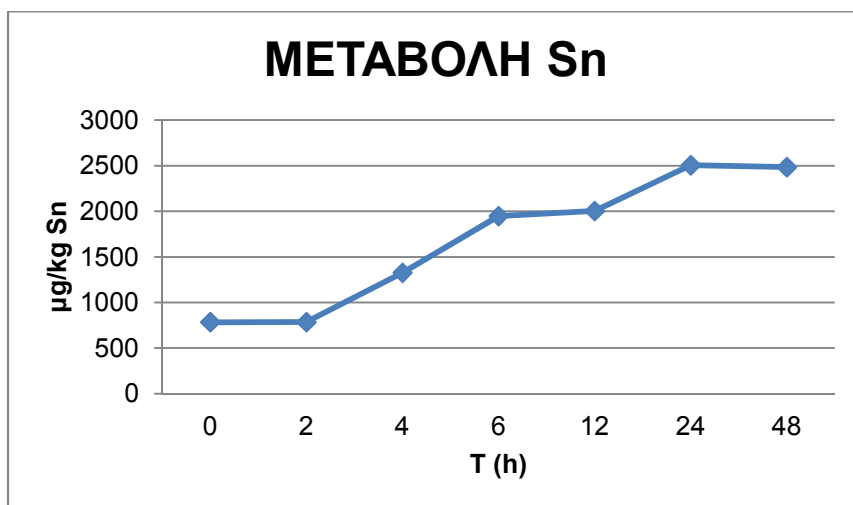
Σχήμα 4.Μεταβολή περιεκτικότητας Cr στη κονσέρβα με φασολάκια



Σχήμα 5.Μεταβολή περιεκτικότητας Fe στη κονσέρβα με φασολάκια



Σχήμα 6.Μεταβολή περιεκτικότητας Mn στη κονσέρβα με φασολάκια



Σχήμα 7.Μεταβολή περιεκτικότητας Sn στη κονσέρβα με φασολάκια

5.1.1. Συζήτηση^{51,52,53}

Στην κονσέρβα με τα φασολάκια παρατηρούμε αύξηση στον χαλκό τις χρονικές στιγμές $t=4h$ και $t=6h$ κατά περίπου 50% στα 660 $\mu g/kg$ και τελικά επαναφορά στα αρχικά επίπεδα 367 $\mu g/kg$ μετά από 48h, αρκετά χαμηλότερα από την συνιστώμενη ημερήσια δόση (RDA) . Πρέπει να επισημανθεί ότι η αρχική περιεκτικότητα που μετρήθηκε είναι αρκετά χαμηλότερη σε σύγκριση με προηγούμενη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στη Τουρκία και δημοσιεύθηκε το 2007 σε κονσερβοποιημένο αρακά, στην οποία η περιεκτικότητα του χαλκού κατά το άνοιγμα ήταν 3 mg/kg .

Στο κάδμιο παρατηρούμε μια αρχικά χαμηλή περιεκτικότητα 1 $\mu g/kg$, η οποία μετά από 48h μηδενίζεται. Αντίθετα στο χρώμιο μια γραμμική σχεδόν αύξηση της περιεκτικότητας κατά 5 φορές, από 2 $\mu g/kg$ σε 19 $\mu g/kg$ σε διάστημα 48h. Στη νομοθεσία δεν υπάρχει όριο για το χρώμιο και η μέγιστη περιεκτικότητα που παρατηρήθηκε, είναι αρκετά μικρότερη από την συνιστώμενη επιτρεπτή δόση (RDA) που είναι τα 25 $\mu g/$ ημέρα για έναν ενήλικα. Σε σύγκριση με την ίδια μελέτη και το χρώμιο είναι σε αρκετά χαμηλότερη περιεκτικότητα απ' αυτήν που μετρήθηκε στον αρακά και ήταν τα 190 $\mu g/kg$.

Ο σίδηρος παρουσιάζει αρχική περιεκτικότητα 6,6 mg/kg και μειώνεται κατά 28% στα 4,8 mg/kg μετά από 48 στο ψυγείο. Η περιεκτικότητα του σιδήρου είναι αρκετά χαμηλή σε σχέση με την συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη που είναι 8 mg/kg για του άνδρες και 18 mg/kg για τις γυναίκες και είναι κατά πολύ χαμηλότερη από αυτή στην κονσέρβα αρακά που ήταν τα 65 mg/kg .

Στο μαγγάνιο έχουμε αρχική περιεκτικότητα 1,3 mg/kg που είναι κατά πολύ μικρότερη από την κονσέρβα αρακά στην Τουρκία, η οποία είχε περιεκτικότητα σε μαγγάνιο 9,5 mg/kg . Μετά από 48h η περιεκτικότητα του μαγγανίου παρουσιάζει μείωση κατά 37% και καταλήγει στα 0,85 mg/kg . Η συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη (RDI) του μαγγανίου για τις γυναίκες είναι τα 1,8 mg και για του άνδρες τα 2,3 mg , άρα η πρόσληψη από το συγκεκριμένο τρόφιμο δεν εμπνέει ανησυχία.

Ο κασσίτερος αυξάνεται σχεδόν γραμμικά κατά 216% στο ίδιο χρονικό διάστημα, από 784 $\mu g/kg$ σε 2,5 mg/kg , αρκετά χαμηλά από το όριο της νομοθεσίας που είναι τα 200 mg/kg . Είναι επίσης αρκετά χαμηλότερα σε σχέση με τη περιεκτικότητα του κασσίτερου σε τοματοπολτό, που κυμαίνεται από τα 5 έως τα 70 mg/kg , σε προηγούμενη μελέτη του Πανεπιστημίου Αθηνών. Η μεγάλη μεταβολή όμως στη περιεκτικότητα, σε διάρκεια 48h, μας προβληματίζει για αλληλεπίδραση του τροφίμου με το μεταλλικό υλικό της συσκευασίας.

5.2.Κονσέρβα καλαμπόκι

Μετρήθηκε το αρχικό pH κατά το άνοιγμα της κονσέρβας και μετά από 48 ώρες σε συνθήκες ψύξης. Το συγκεκριμένο τρόφιμο παρατηρούμε ότι έχει ελαφρώς όξινο pH το οποίο αυξάνεται κατά 0,15 μετά από 48 ώρες στο ψυγείο.

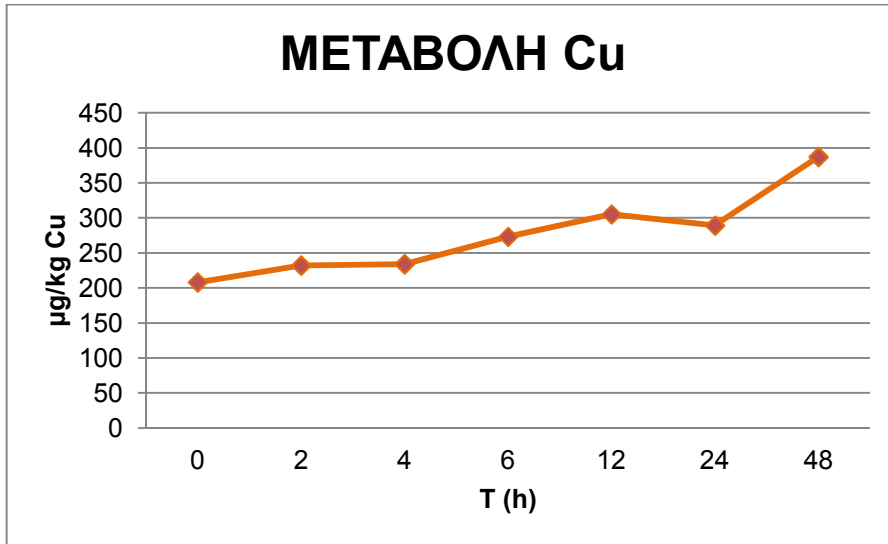
$$pH_{t=0h}=6.60 \quad pH_{t=48h}=6.75 \text{ σε θερμοκρασία } 25^{\circ}\text{C}$$

Μετά την ολοκλήρωση της ανάλυσης παρατηρούμε πως ο χαλκός αυξάνεται από 208 στα 387 $\mu\text{g}/\text{kg}$ και το κάδμιο παραμένει σε χαμηλά επίπεδα της τάξης των 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Η περιεκτικότητα του μολύβδου από τα 33 $\mu\text{g}/\text{kg}$ αυξάνεται στα 52 $\mu\text{g}/\text{kg}$ μέσα σε 48h και το χρώμιο που αρχικά είχε μηδενική περιεκτικότητα, αυξάνεται σε 35 $\mu\text{g}/\text{kg}$ στο ίδιο χρονικό διάστημα. Ο σίδηρος αυξάνεται από 1,8 mg/kg σε 4,5 mg/kg και το μαγγάνιο αυξάνεται σε διάστημα 48h από 0,9 mg/kg σε 2,1 mg/kg . . Στον κασσίτερο παρατηρούμε αύξηση από την 6h έως την 48h από τα 240 στα 960 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Οι αναλυτές αρσενικό και νικέλιο μετρήθηκαν αλλά δεν ανιχνεύθηκαν.

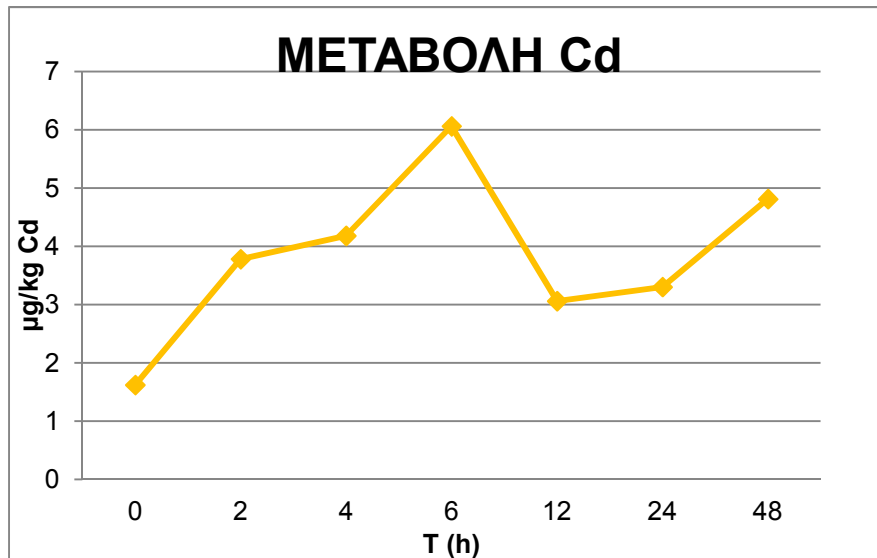
Ακολουθούν ο πίνακας με τις περιεκτικότητες και τα διαγράμματα που παρουσιάζουν τις μεταβολές στα χρονικά διαστήματα που μετρήθηκε το τρόφιμο.

Πίνακας 12. Περιεκτικότητες αναλυτών στη κονσέρβα με καλαμπόκι

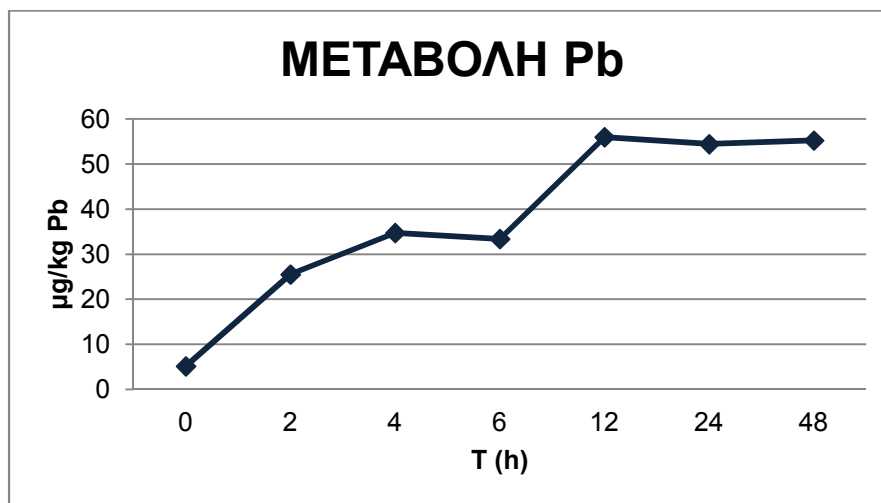
t(h)	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΑΝΑΛΥΤΩΝ						
	Cu mg/kg	Cd $\mu\text{g}/\text{kg}$	Pb $\mu\text{g}/\text{kg}$	Cr $\mu\text{g}/\text{kg}$	Fe mg/kg	Mn mg/kg	Sn $\mu\text{g}/\text{kg}$
0	0,21±0,01	1,6±0,2	5,2±0,5	0	1,76±0,12	0,87±0,07	149±10
2	0,23±0,01	3,8±0,4	25,5±2,3	17,4±1,6	1,43±0,10	1,05±0,08	180±13
4	0,23±0,01	4,2±0,5	34,7±3,1	10,1±0,9	2,83±0,20	1,85±0,15	235±16
6	0,27±0,02	6,1±0,7	33,4±3,0	8,3±0,8	3,12±0,20	1,63±0,13	240±17
12	0,31±0,02	3,1±0,3	56,0±5,0	26,2±2,4	5,81±0,41	2,09±0,17	636±45
24	0,29±0,02	3,3±0,4	54,5±5,0	21,2±1,9	4,77±0,33	1,77±0,14	697±49
48	0,39±0,02	4,8±0,5	55,3±5,	35,5±3,2	4,47±0,31	2,12±0,17	961±67



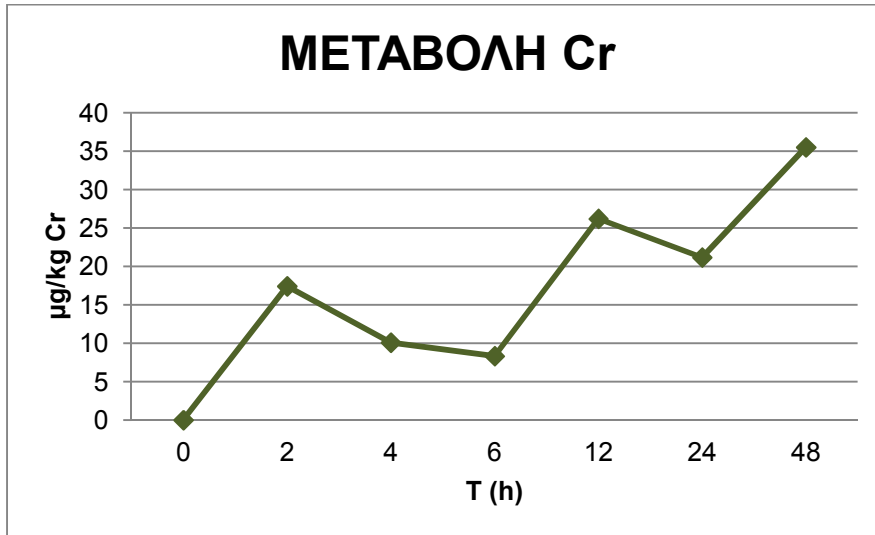
Σχήμα 8. Μεταβολή περιεκτικότητας Cu στη κονσέρβα με καλαμπόκι



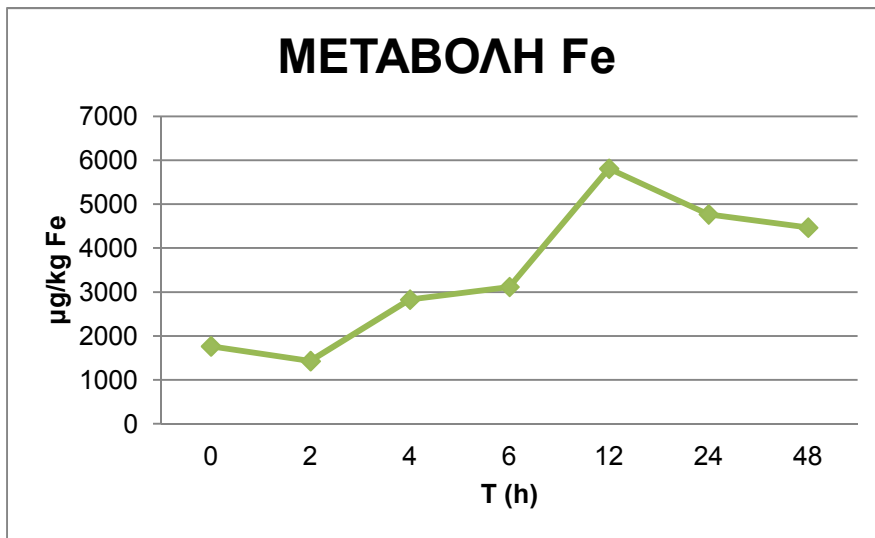
Σχήμα 9. Μεταβολή περιεκτικότητας Cd στη κονσέρβα με καλαμπόκι



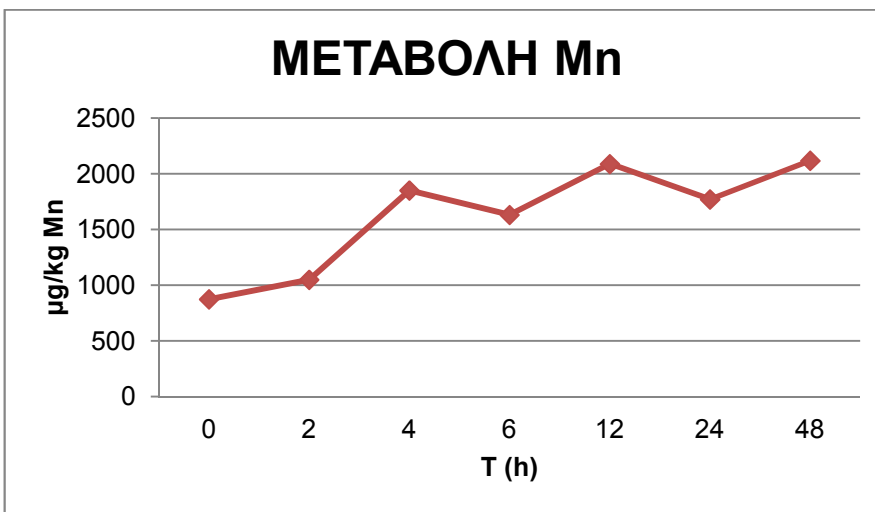
Σχήμα 10. Μεταβολή περιεκτικότητας Pb στη κονσέρβα με καλαμπόκι



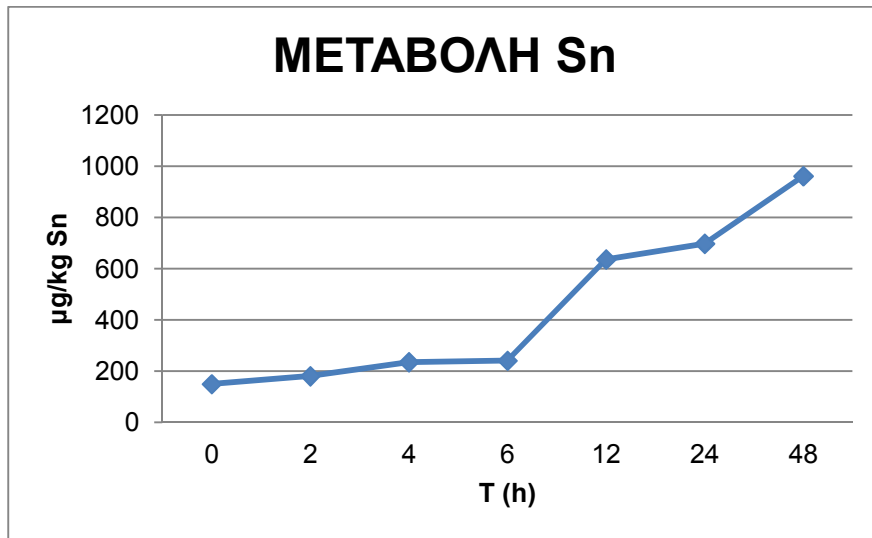
Σχήμα 11. Μεταβολή περιεκτικότητας Cr στη κονσέρβα με καλαμπόκι



Σχήμα 12. Μεταβολή περιεκτικότητας Fe στη κονσέρβα με καλαμπόκι



Σχήμα 13. Μεταβολή περιεκτικότητας Mn στη κονσέρβα με καλαμπόκι



Σχήμα 14. Μεταβολή περιεκτικότητας Sn στη κονσέρβα με καλαμπόκι

5.2.1. Συζήτηση^{51,52,53}

Στη περιεκτικότητα του χαλκού στην κονσέρβα καλαμπόκι παρατηρούμε μία σχεδόν γραμμική αύξηση κατά 86% σε διάστημα 48h από 208 στα 387 μg/kg, χαμηλή σε σχέση με τα 900 μg που είναι η RDA. Επίσης είναι κατά πολύ χαμηλότερες από την περιεκτικότητα σε χαλκό, που μετρήθηκε σε κονσέρβα καλαμπόκι σε προηγούμενη μελέτη στη Τουρκία, και ήταν τα 3mg/kg.

Το κάδμιο παραμένει σε χαμηλά επίπεδα της τάξης των 5 μg/kg αρκετά χαμηλότερα από το όριο της νομοθεσίας που είναι τα. Η περιεκτικότητα μολύβδου από τα 33 μg/kg αυξάνεται στα 52 μg/kg μέσα σε 48h, το όριο της νομοθεσίας τα 200 μg/kg. Αν συγκριθεί η περιεκτικότητα των δύο αυτών μετάλλων στην κονσέρβα καλαμπόκι με την κονσέρβα τοματοπάστας, που μελετήθηκε σε προηγούμενη μελέτη του Πανεπιστημίου Αθηνών, θα παρατηρήσουμε για το κάδμιο είναι περίπου 10 φορές μικρότερη καθώς η κονσέρβα τοματοπάστας περιείχε 60 μg/kg, ενώ στον μολύβδο είναι σε παραπλήσια επίπεδα 47 μg/kg.

Το χρώμιο που αρχικά είχε μηδενική περιεκτικότητα, αυξάνεται σε 35 μg/kg στο ίδιο χρονικό διάστημα. Η περιεκτικότητα αυτή δεν είναι μακριά από την RDA του χρωμίου για ενήλικες (25 μg/ημέρα), αν σκεφτούμε την περαιτέρω πρόσληψη από την υπόλοιπη ημερήσια διατροφή. Η περιεκτικότητα χρωμίου στη κονσέρβα καλαμπόκι από την Τουρκία, κατά το άνοιγμα, έχει μετρηθεί στα 250 μg/kg αρκετά ψηλότερα από την περιεκτικότητα που μετρήσαμε μετά από 48h στο ψυγείο.

Ο σίδηρος αυξάνεται σχεδόν γραμμικά κατά 153% από 1,8 mg/kg σε 4,5 mg/kg αρκετά χαμηλά σε σχέση με την RDI και 10 φορές μικρότερη από

την προσδιορισμένη περιεκτικότητα στο κονσερβοποιημένο καλαμπόκι της Τουρκίας. Η περιεκτικότητα του μαγγανίου αυξάνεται κατά 142% σε διάστημα 48h από 0,9 mg/kg σε 2,1 mg/kg. Τα 2,1 mg/kg είναι μία υπολογίσιμη περιεκτικότητα μαγγανίου, αν λάβουμε υπ' όψιν την RDI και την περαιτέρω πρόσληψη από την ημερήσια διατροφή.

Στον κασσίτερο παρατηρούμε μία γραμμική αύξηση από την 6h έως την 48h από τα 240 στα 960 μg/kg, αρκετά χαμηλότερα από το νομοθετικό όριο των 200 mg/kg και από την περιεκτικότητα σε κονσέρβες τοματόπαστας και τοματοπολτού. Η αύξηση στη περιεκτικότητα κατά 4 φορές σε 48h, είναι ακόμα μία ένδειξη μετανάστευσης από την κονσέρβα, όπως παρατηρήσαμε και στη κονσέρβα με τα φασολάκια.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι στη κονσέρβα καλαμποκιού από την Τουρκία είχε προσδιοριστεί και περιεκτικότητα νικελίου 660 μg/kg, ενώ στις δικές μας μετρήσεις δεν ανιχνεύθηκε

5.3.Κονσέρβα κόκκινα φασόλια

Μετρήθηκε το αρχικό pH κατά το άνοιγμα της κονσέρβας και μετά από 48 ώρες σε συνθήκες ψύξης. Το συγκεκριμένο τρόφιμο παρατηρούμε ότι έχει σχεδόν ουδέτερο pH το οποίο αυξάνεται κατά 0,18 μετά από 48 ώρες στο ψυγείο .

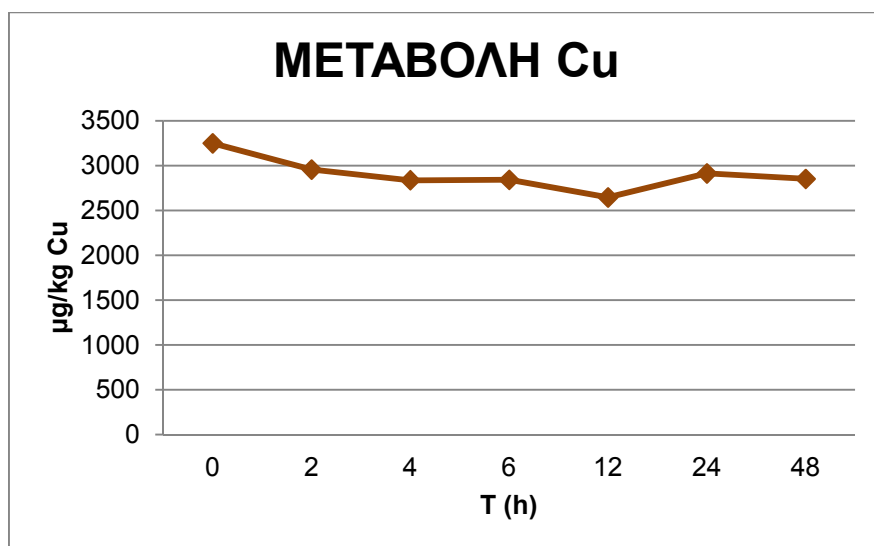
$$pH_{t=0h}=6.78 \quad pH_{t=48h}=6.60 \quad \text{σε θερμοκρασία } 25^{\circ}\text{C}$$

Μετά την ολοκλήρωση της ανάλυσης παρατηρούμε πως στα κόκκινα φασόλια η περιεκτικότητα του χαλκού παραμένει σταθερή στα 3 mg/kg, όπως και η περιεκτικότητα του αρσενικού στα 10 μg/kg. Το κάδμιο βρίσκεται εξ' αρχής σε πολύ χαμηλή περιεκτικότητα, μικρότερη από 1 μg/kg όπου και παραμένει για 48h. Στο νικέλιο παρατηρούμε μία μείωση της τάξης του 22% από 196 σε 154 μg/kg και στο χρώμιο έχουμε μια σταθερή και χαμηλή περιεκτικότητα της τάξης των 5-6 μg/kg. Στον σίδηρο και το μαγγάνιο δεν παρατηρείται μεταβολή στη μέση σε 48h. Ο μόλυβδος μετρήθηκε αλλά δεν ανιχνεύθηκε και στον κασσίτερο τα αποτελέσματα δεν είναι στατιστικά αξιοποιήσιμα.

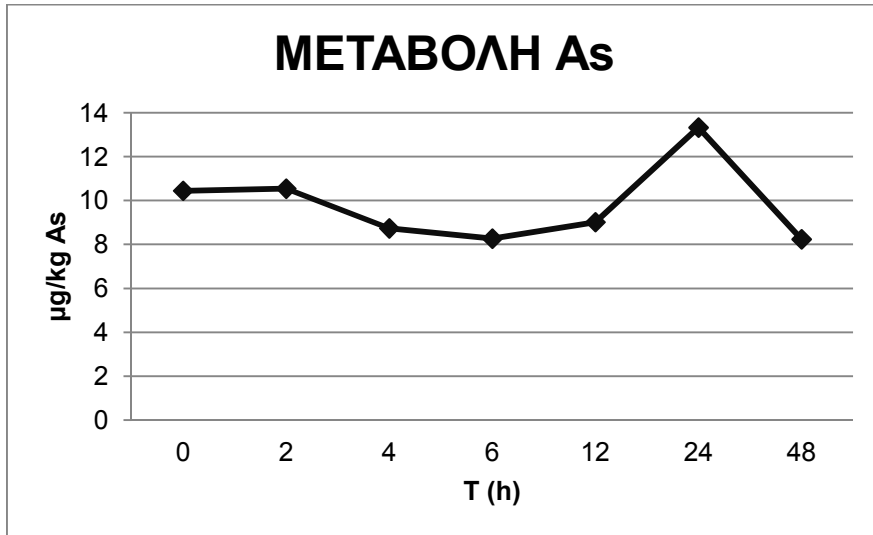
Ακολουθούν ο πίνακας με τις περιεκτικότητες και τα διαγράμματα που παρουσιάζουν τις μεταβολές στα χρονικά διαστήματα που μετρήθηκε το τρόφιμο .

Πίνακας 13. Περιεκτικότητες αναλυτών στη κονσέρβα κόκκινα φασόλια

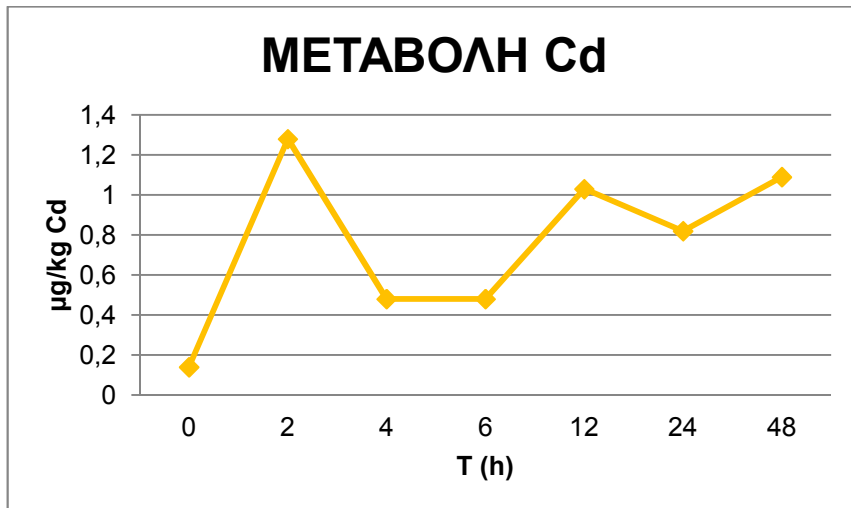
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΑΝΑΛΥΤΩΝ								
t(h)	Cu mg/kg	As µg/kg	Cd µg/kg	Cr µg/kg	Ni µg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	Sn µg/kg
0	3,25 ±0,2	10,4 ±1,3	0,1 ±0,02	6,5 ±0,6	196 ±24	7,45 ±0,52	2,45 ±0,20	33±2
2	2,96 ±0,18	10,5 ±1,3	1,3 ±0,1	3,3 ±0,3	182 ±22	7,59 ±0,53	2,56 ±0,21	56±4
4	2,84 ±0,17	8,71 ±1,1	0,5 ±0,05	10,3 ±0,9	157 ±19	7,09 ±0,50	2,70 ±0,22	39±3
6	2,84 ±0,17	8,2 ±1,0	0,5 ±0,05	12,1 ±1,1	163 ±20	7,48 ±0,52	2,57 ±0,21	11±0,8
12	2,65 ±0,16	9,0 ±1,1	1,0 ±0,1	5,7 ±0,5	155 ±19	8,04 ±0,56	2,59 ±0,21	6,7±0,5
24	2,91 ±0,18	13,3 ±1,6	0,8 ±0,1	6,1 ±0,6	169 ±20	7,66 ±0,54	2,61 ±0,21	40±3
48	2,85 ±0,17	8,2 ±1,0	1,1 ±0,1	5,1 ±0,5	154 ±11	7,40 ±0,52	2,52 ±0,21	8,5±0,6



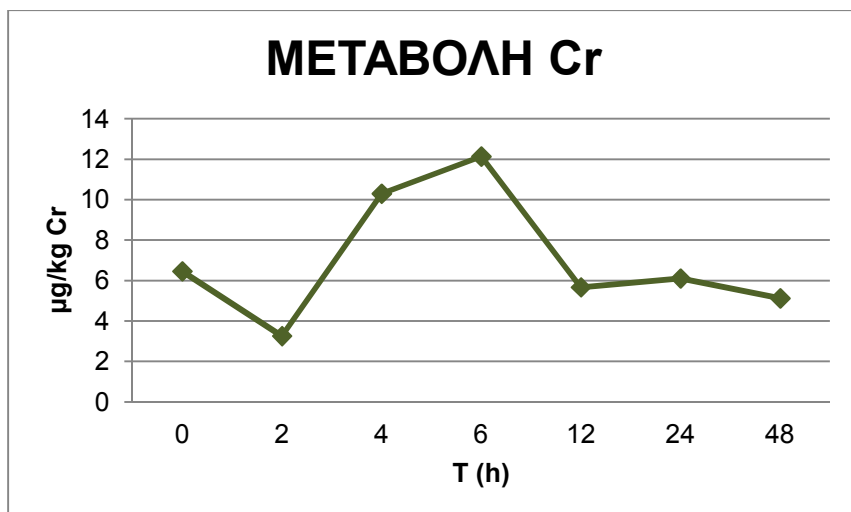
Σχήμα 15. Μεταβολή περιεκτικότητας Cu στη κονσέρβα με κοκ.φασόλια



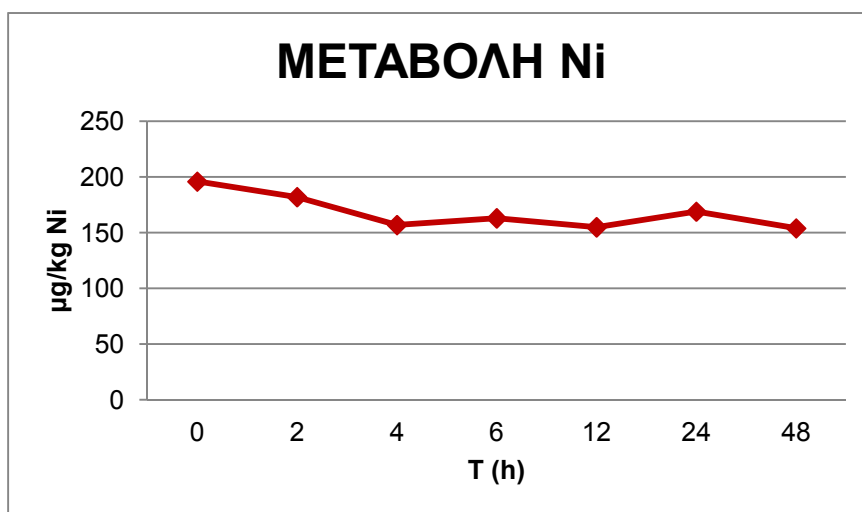
Σχήμα 16. Μεταβολή περιεκτικότητας As στη κονσέρβα με κοκ.φασόλια



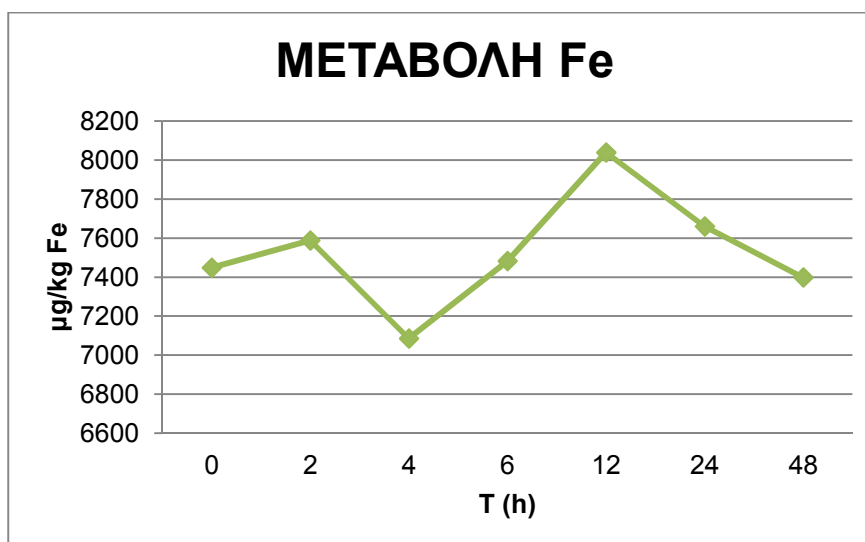
Σχήμα 17. Μεταβολή περιεκτικότητας Cd στη κονσέρβα με κοκ.φασόλια



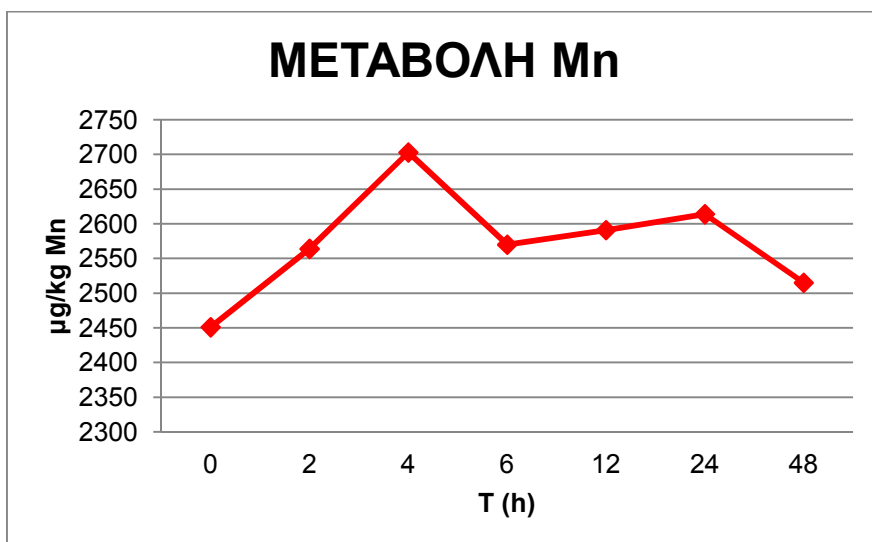
Σχήμα 18. Μεταβολή περιεκτικότητας Cr στη κονσέρβα με κοκ.φασόλια



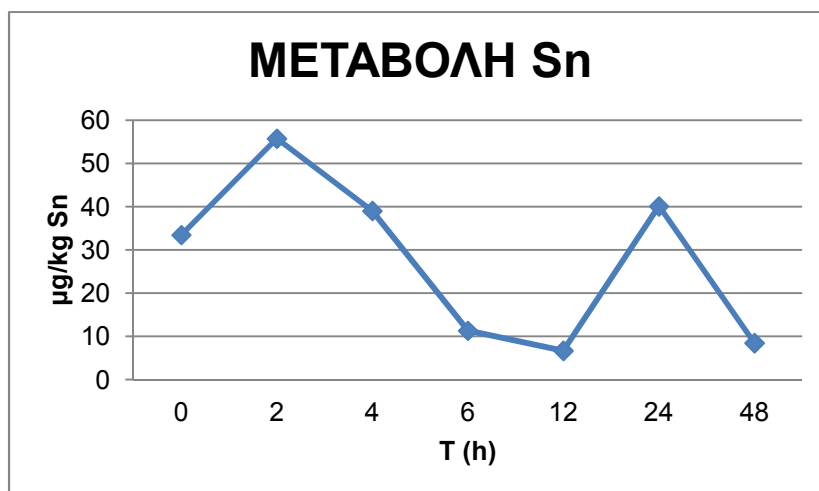
Σχήμα 19. Μεταβολή περιεκτικότητας Ni στη κονσέρβα με κοκ.φασόλια



Σχήμα 20. Μεταβολή περιεκτικότητας Fe στη κονσέρβα με κοκ.φασόλια



Σχήμα 21. Μεταβολή περιεκτικότητας Mn στη κονσέρβα με κοκ.φασόλια



Σχήμα 22. Μεταβολή περιεκτικότητας Sn στη κονσέρβα με κοκ.φασόλια

5.3.1. Συζήτηση^{51,52,53}

Η περιεκτικότητα του χαλκού στα κόκκινα φασόλια παραμένει σταθερή στα 3 mg/kg κατά την διάρκεια των 48h, είναι όμως μια σχετικά υψηλή σε σχέση με την RDA του χαλκού, που είναι τα 900 μg/kg. Το συγκεκριμένο τρόφιμο θα λέγαμε πως δεν θα πρέπει να καταναλώνεται συχνά και σε μεγάλες ποσότητες, καθώς ο οργανισμός θα δέχεται σεβαστές σημαντικές ποσότητες χαλκού αθροιστικά με την υπόλοιπη διατροφή. Σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της μελέτης σε κονσέρβα φασόλια από στην Τουρκία (περιεκτικότητα χαλκού 7,8 mg/kg), θα λέγαμε πως τα κονσερβοποιημένα φασόλια έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε χαλκό ικανή να προκαλέσει ανεπιθύμητες ενέργειες στον οργανισμό, όταν καταναλώνονται μεγάλες ποσότητες.

Η περιεκτικότητα του αρσενικού παραμένει σταθερή σε χαμηλά επίπεδα και 10 μg/kg, όπως και το κάδμιο όπου και παραμένουν για 48h. Στο νικέλιο παρατηρούμε μία μείωση της τάξης του 22% από 196 σε 154 μg/kg. Η ανώτερη ανεκτή πρόσληψη (TUIL, Tolerable Upper Intake Level) του νικελίου είναι το 1 mg/ημέρα, άρα η περιεκτικότητα που ανιχνεύτηκε είναι σχετικά χαμηλή. Είναι χαμηλότερη επίσης και από την αντίστοιχη στην κονσέρβα φασολιών σε προηγούμενη μελέτη που είχε περιεκτικότητα 500 μg/kg.

Στο χρώμιο επίσης έχουμε μια σταθερή και χαμηλή περιεκτικότητα της τάξης των 5-6 μg/kg, εξαιρετικά χαμηλή από προηγούμενες μελέτες που μετρήθηκε 370 μg/kg και σε σχέση με την RDA του χρωμίου που είναι τα 25μg, όπως προαναφέρθηκε.

Στον σίδηρο και το μαγγάνιο δεν παρατηρείται μεταβολή στη περιεκτικότητα μέσα σε 48h, είναι όμως αρχικά υψηλές σε σχέση με την RDI, 7.5 mg/kg και 2.5 mg/kg αντίστοιχα. Προηγούμενη μελέτη είχε μετρήσει περιεκτικότητα 31,3 mg/kg σε σίδηρο και 15,5 mg/kg σε μαγγάνιο σε κονσέρβα με φασόλια. Φαίνεται λοιπόν πως τα κονσερβοποιημένα φασόλια έχουν μεγάλη περιεκτικότητα τόσο σε χαλκό, όσο και σε σίδηρο και μαγγάνιο και θα πρέπει να καταναλώνονται με μέτρο.

5.4.Κονσέρβα καρδίες αγκινάρας

Μετρήθηκε το αρχικό pH κατά το άνοιγμα της κονσέρβας και μετά από 48 ώρες σε συνθήκες ψύξης. Το συγκεκριμένο τρόφιμο παρατηρούμε ότι έχει όξινο pH το οποίο μειώνεται κατά 0,20 μετά από 48 ώρες στο ψυγείο .

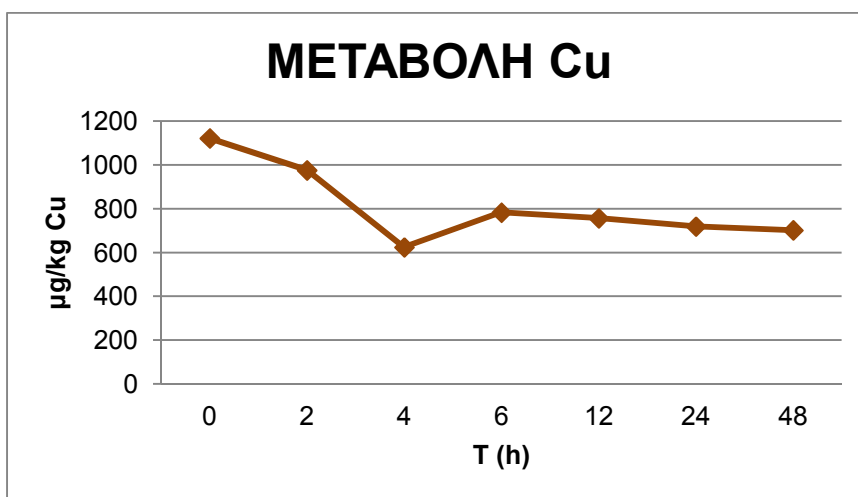
$$pH_{t=0h}=4,00 \quad pH_{t=48h}=3.80 \text{ σε θερμοκρασία } 25^{\circ}\text{C}$$

Μετά την ολοκλήρωση της ανάλυσης παρατηρούμε πως στη κονσέρβα με τις καρδίες αγκινάρας η περιεκτικότητα σε χαλκό μειώνεται από 1,1 mg/kg σε 0,7 mg/kg. Η περιεκτικότητα του αρσενικού παραμένει σταθερή κάτω από 2 μg/kg όπως και του καδμίου και του νικελίου 48h μετά το άνοιγμα της κονσέρβας. Ο μόλυβδος όμως αυξάνεται από τα 22 μg/kg στα 43,6 μg/kg, ενώ η περιεκτικότητα χρωμίου μειώνεται από 68 μg/kg στα 44 μg/kg. Ο σίδηρος παραμένει στα ίδια επίπεδα 5 mg/kg, ενώ το μαγγάνιο μειώνεται από 1,6 σε 1,2 mg/kg. Αντίθετα η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα του κασσιτέρου αυξάνεται περαιτέρω από 125 mg/kg σε 159 mg/kg σε 48h.

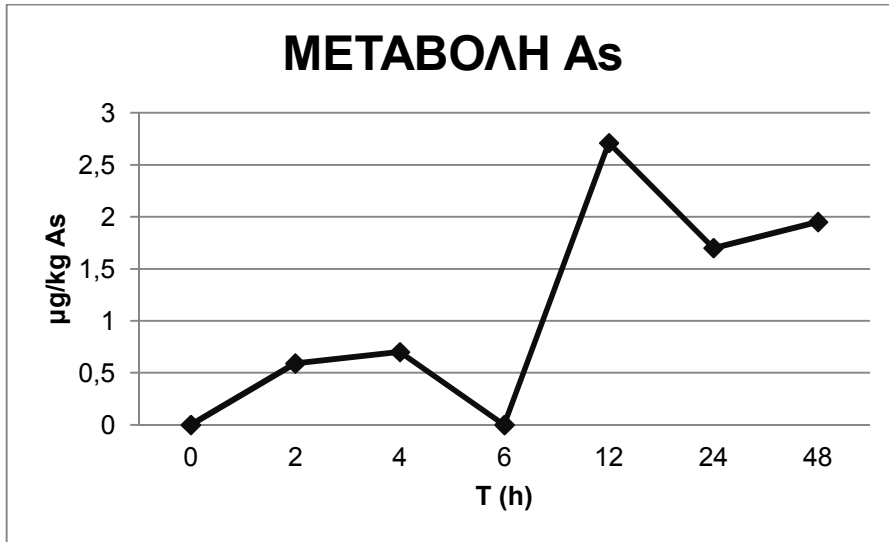
Ακολουθούν ο πίνακας με τις περιεκτικότητες και τα διαγράμματα που παρουσιάζουν τις μεταβολές στα χρονικά διαστήματα που μετρήθηκε το τρόφιμο .

Πίνακας 14. Περιεκτικότητες αναλυτών στη κονσέρβα καρδιάς αγκινάρας

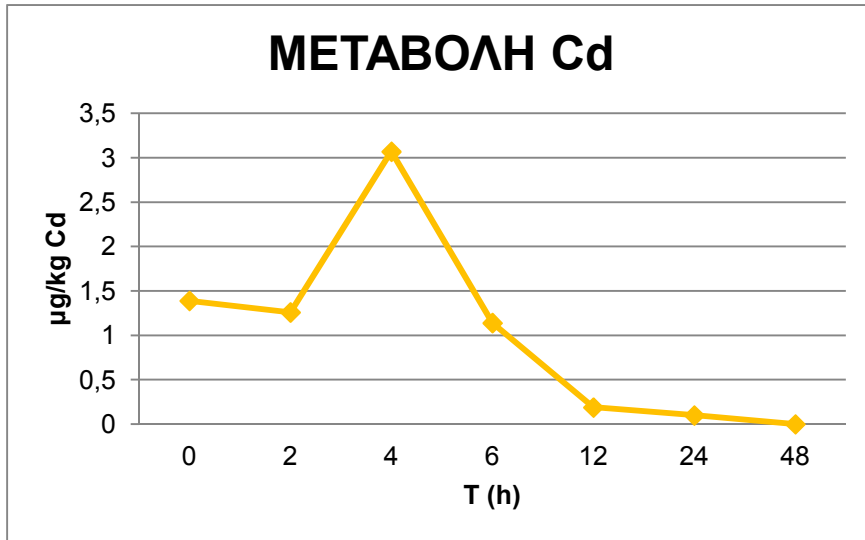
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΑΝΑΛΥΤΩΝ									
t(h)	Cu mg/kg	As µg/kg	Cd µg/kg	Pb µg/kg	Cr µg/kg	Ni µg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	Sn mg/kg
0	1,12 ±0,07	0	1,4 ±0,2	21,8 ±2,0	68±6	2,2 ±0,3	4,57 ±0,32	1,60 ±0,13	125±9
2	0,98 ±0,06	0,6 ±0,1	1,3 ±0,1	24,1 ±2,2	77±7	2,5 ±0,3	6,13 ±0,43	1,79 ±0,14	135±9
4	0,62 ±0,04	0,7 ±0,1	3,1 ±0,3	32,5 ±2,9	56±5	1±0,1	3,45 ±0,24	1,30 ±0,10	138 ±10
6	0,78 ±0,05	0	1,1 ±0,1	29,2 ±2,6	58±5	1,9 ±0,2	3,48 ±0,24	1,33 ±0,11	136 ±10
12	0,76 ±0,04	2,7 ±0,3	0,2 ±0,02	40,9 ±3,7	56±5	1,3 ±0,2	3,98 ±0,28	1,00 ±0,08	156 ±11
24	0,72 ±0,04	1,7 ±0,2	0,1 ±0,01	32,4 ±2,9	42±4	0,40 ±0,05	5,42 ±0,38	1,16 ±0,09	155 ±11
48	0,70 ±0,04	2±0,2	0	43,7 ±3,9	44±4	0,5 ±0,05	5,53 ±0,39	1,28 ±0,10	159 ±11



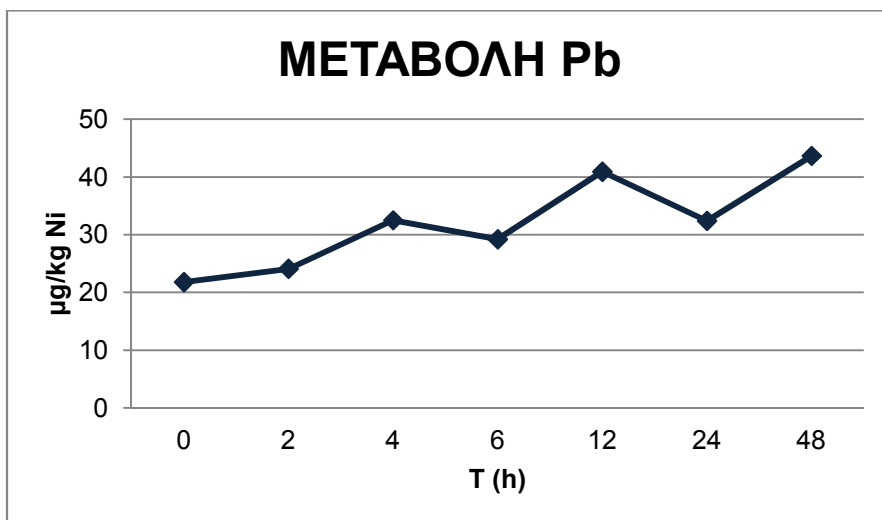
Σχήμα 23. Μεταβολή περιεκτικότητας Cu στη κονσέρβα με καρδιάς αγκινάρας



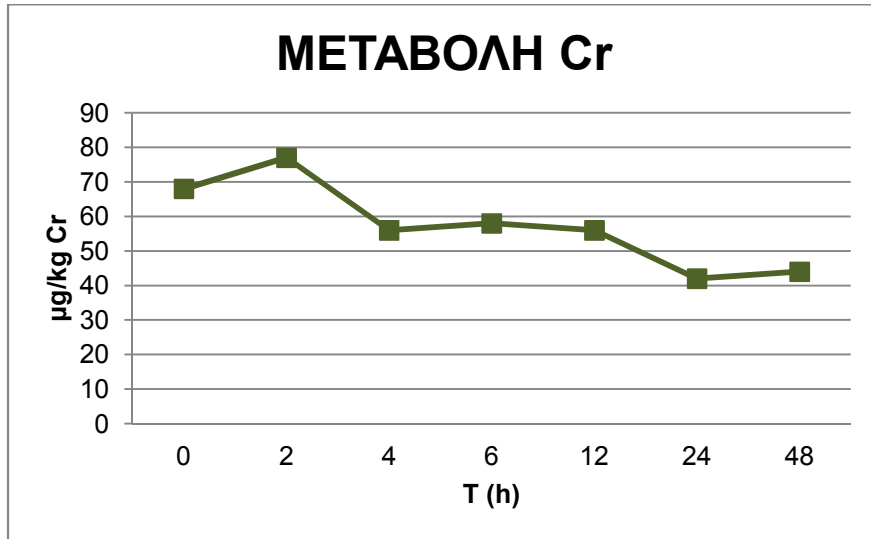
Σχήμα 24. Μεταβολή περιεκτικότητας As στη κονσέρβα με καρδιές αγκινάρας



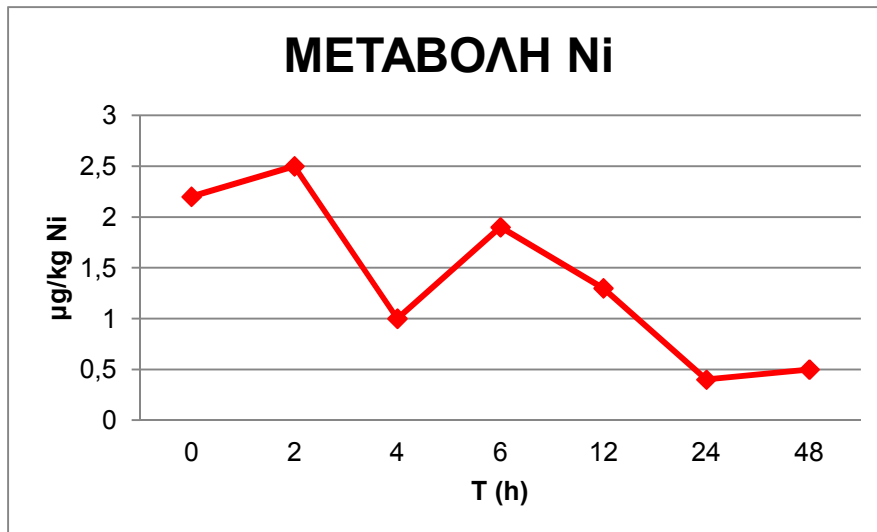
Σχήμα 25. Μεταβολή περιεκτικότητας Cd στη κονσέρβα με καρδιές αγκινάρας



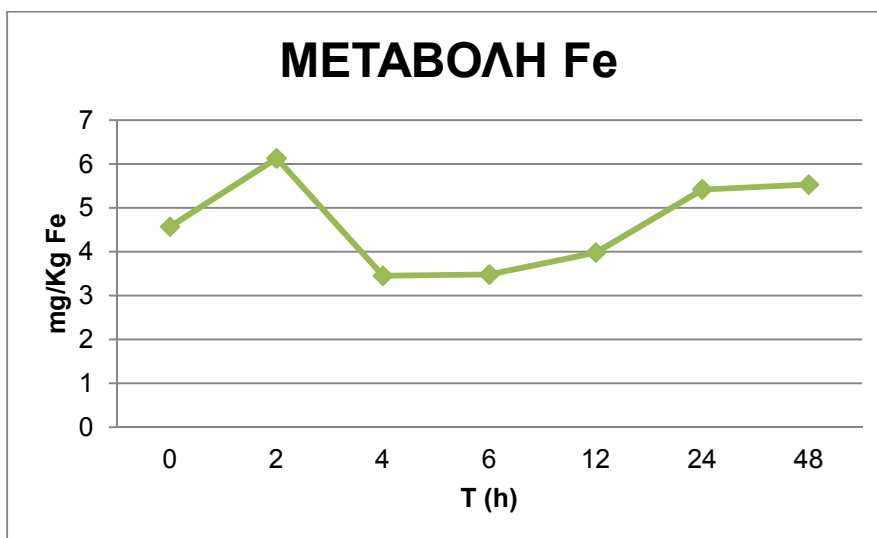
Σχήμα 26. Μεταβολή περιεκτικότητας Pb στη κονσέρβα με καρδιές αγκινάρας



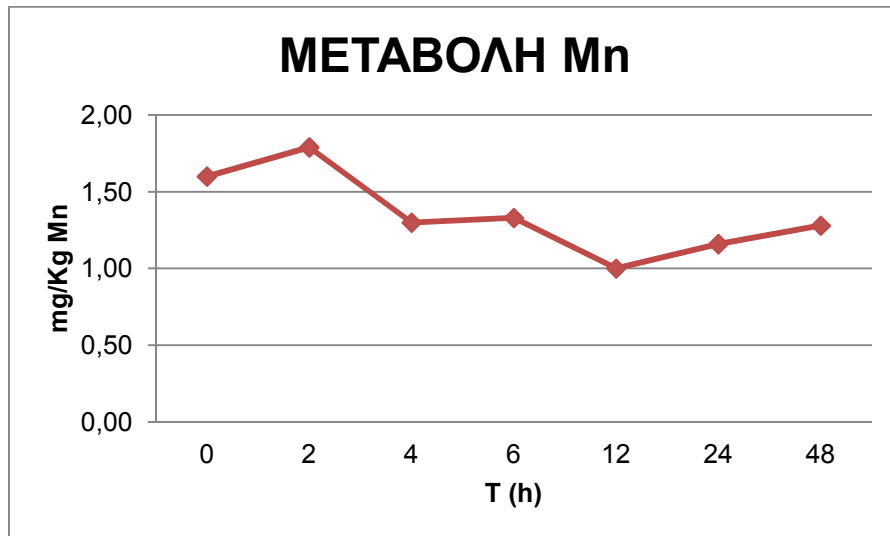
Σχήμα 27. Μεταβολή περιεκτικότητας Cr στη κονσέρβα με καρδιές αγκινάρας



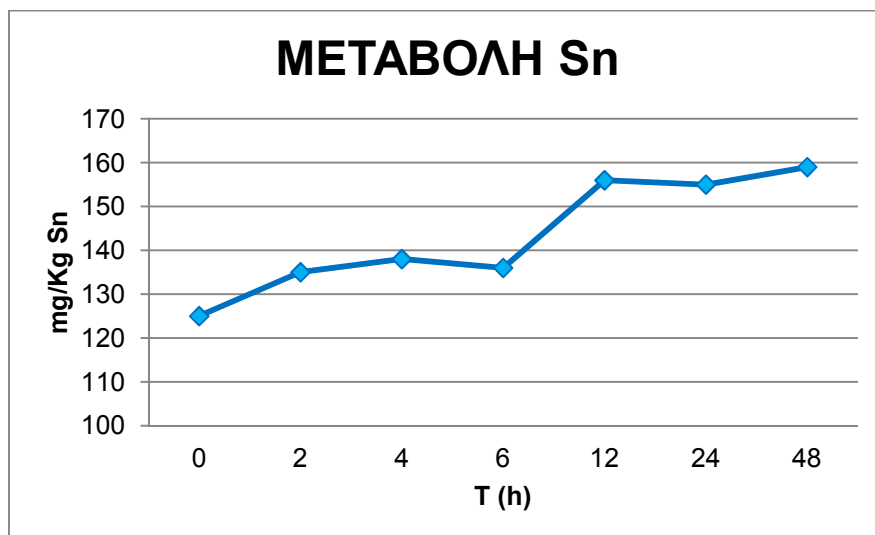
Σχήμα 28. Μεταβολή περιεκτικότητας Ni στη κονσέρβα με καρδιές αγκινάρας



Σχήμα 29. Μεταβολή περιεκτικότητας Fe στη κονσέρβα με καρδιές αγκινάρας



Σχήμα 30. Μεταβολή περιεκτικότητας Mn στη κονσέρβα με καρδιές αγκινάρας



Σχήμα 31. Μεταβολή περιεκτικότητας Sn στη κονσέρβα με καρδιές αγκινάρας

5.4.1 Συζήτηση^{1,2,54}

Παρατηρούμε μείωση στη περιεκτικότητα του χαλκού κατά 38% από 1,1 mg/kg σε 0,7 mg/kg, ωστόσο η περιεκτικότητά του είναι υψηλή σε σχέση με την RDA. Η αύξηση του αρσενικού από 0 μg/kg σε 2 μg/kg δεν έχει μεγάλη σημασία καθώς η περιεκτικότητά αυτή είναι ιδιαίτερα χαμηλή. Η αρχικά χαμηλή περιεκτικότητά του καδμίου μηδενίζεται μετά από 48h, ενώ αντίθετα ο μόλυβδος αυξάνεται κατά 100% από 22 μg/kg σε 43 μg/kg, χαμηλότερα από το όριο της νομοθεσίας που είναι τα 100 μg/kg. Η σχετικά χαμηλή περιεκτικότητά χρωμίου μειώνεται περαιτέρω κατά 36%, ενώ στο νικέλιο η ήδη χαμηλή περιεκτικότητά μηδενίζεται. Ο σίδηρος παραμένει στα ίδια

επίπεδα 5 mg/kg, ενώ το μαγγάνιο μειώνεται από 1,6 σε 1,2 mg/kg. Η περιεκτικότητα του μαγγανίου θα λέγαμε ότι είναι σημαντική σε σχέση με την RDI που είναι τα 2.3mg και την πρόσληψη από την υπόλοιπη διατροφή.

Συγκρίνοντας τις περιεκτικότητες στην κονσέρβα με τις καρδιές αγκινάρας με τις τιμές της κονσερβοποιημένης τοματόπαστας, δύο όξινα τρόφιμα με παραπλήσιο pH θα παρατηρήσουμε πως οι καρδιές αγκινάρας έχουν αρκετά χαμηλότερες τιμές σε όλα τα μέταλλα, εκτός του μολύβδου που κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα περιεκτικότητας, περίπου 45 μg/kg και τον κασσίτερο.

Η περιεκτικότητα κασσιτέρου θα λέγαμε ότι εξ αρχής είναι υψηλή 125 mg/kg και αυξάνεται γραμμικά περαιτέρω στα 159 mg/kg σε 48h μετά το άνοιγμα, χωρίς να ξεπερνά βέβαια το όριο της νομοθεσίας, τα 200 mg/kg. Είναι όμως σημαντικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα, από αυτή που έχει μετρηθεί στην σε διάφορες κονσέρβες τοματόπαστας και κυμαίνεται από 5 mg/kg έως 70mg/kg. Είναι ένα ακόμα τρόφιμο που παρατηρείται μεγάλη μεταβολή στη περιεκτικότητα του κασσιτέρου, και μάλιστα σε επίπεδα που είναι συγκρίσιμα με το όριο της νομοθεσίας.

5.5.Κονσέρβα φιλέτο τόνου

Μετρήθηκε το αρχικό pH κατά το άνοιγμα της κονσέρβας και μετά από 48 ώρες σε συνθήκες ψύξης. Το συγκεκριμένο τρόφιμο παρατηρούμε ότι έχει ελαφρά όξινο pH το οποίο αυξάνεται κατά 0,30 μετά από 48 ώρες στο ψυγείο.

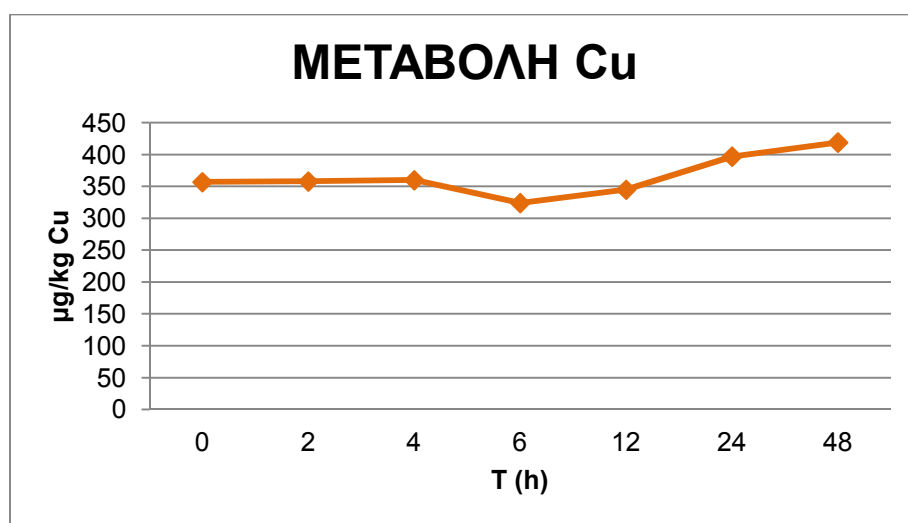
$$pH_{t=0h}=6.00 \quad pH_{t=48h}=6.30 \quad \text{σε θερμοκρασία } 25^{\circ}\text{C}$$

Μετά την ολοκλήρωση της ανάλυσης παρατηρούμε πως στη κονσέρβα με το φιλέτο τόνου στη περιεκτικότητα του χαλκού παρατηρείται μία μικρή αύξηση από 357 μg/kg σε 419 μg/kg. Η περιεκτικότητα του αρσενικού αυξάνεται σημαντικά 48h μετά το άνοιγμα της κονσέρβας από τα 8,4 μg/kg στα 26,5 μg/kg Το κάδμιο και ο μόλυβδος παρουσιάζουν αύξηση από 6,5 μg/kg σε 14 μg/kg και από 14 μg/kg σε 33 μg/kg, ενώ η περιεκτικότητα του χρωμίου παραμένει σταθερή σε χαμηλά επίπεδα. Ο σίδηρος αντίθετα έχει μία σημαντική μείωση μετά από 48h στο ψυγείο από τα 6,2 mg/kg στα 2,5 mg/kg. Αντίθετα η περιεκτικότητα του κασσιτέρου αυξάνεται από τα 43 μg/kg στα 168 μg/kg. Οι αναλυτές νικέλιο και μαγγάνιο μετρήθηκαν αλλά δεν ανιχνευτήκαν.

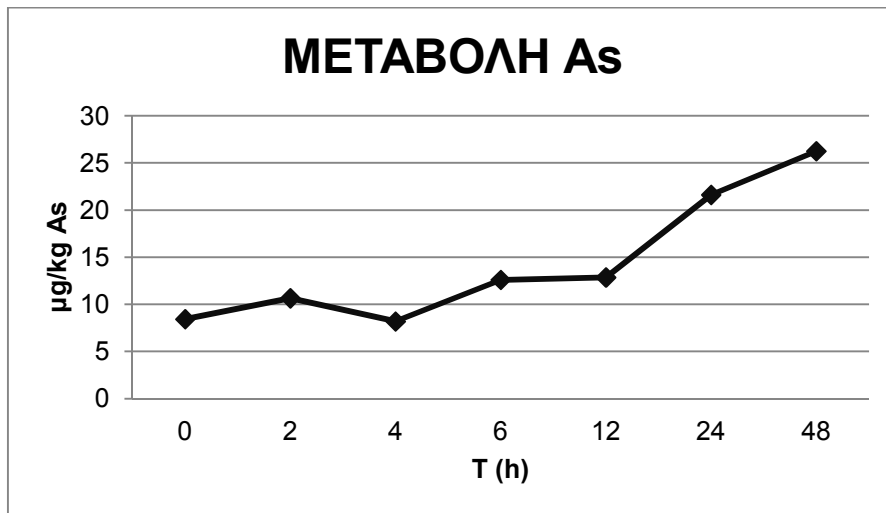
Ακολουθούν ο πίνακας με τις περιεκτικότητες και τα διαγράμματα που παρουσιάζουν τις μεταβολές στα χρονικά διαστήματα που μετρήθηκε το τρόφιμο.

Πίνακας 15. Περιεκτικότητες αναλυτών στη κονσέρβα με φιλέτο τόνου

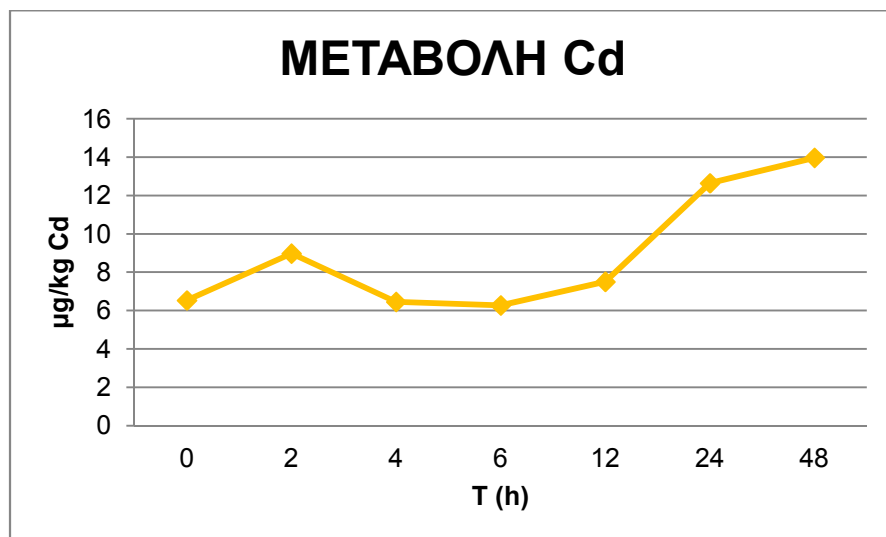
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΑΝΑΛΥΤΩΝ							
t(h)	Cu mg/kg	As µg/kg	Cd µg/kg	Pb µg/kg	Cr µg/kg	Fe mg/kg	Sn µg/kg
0	0,36±0,02	8,4±1,0	6,5±0,7	13,7±1,2	31,9±2,9	6,20 ±0,43	43±3
2	0,36±0,02	10,6±1,3	8,9±1,0	14,9±1,3	54,4±4,9	4,78 ±0,34	58±4
4	0,36±0,02	8,1±1,0	6,4±0,7	21,7±2,0	56,9±5,1	4,67 ±0,33	62±4
6	0,32±0,02	12,6±1,5	6,2±0,7	22,4±2,0	26,5±2,7	4,22 ±0,30	76±5
12	0,35±0,02	12,8±1,5	7,5±0,8	36,8±3,3	37,3±3,4	2,82 ±0,20	71±5
24	0,40±0,02	21,6±2,6	12,6±1,4	32,8±3,0	35,5±3,2	2,73 ±0,19	146±10
48	0,42±0,03	26,2±3,1	13,9±1,5	32,9±3,6	32,4±2,5	2,45 ±0,17	168±12



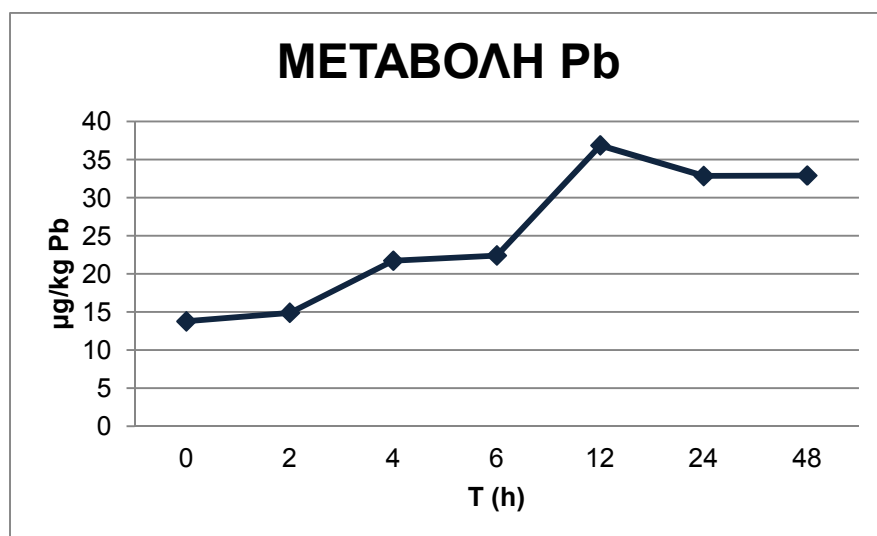
Σχήμα 32. Μεταβολή περιεκτικότητας Cu στη κονσέρβα με φιλέτο τόνου



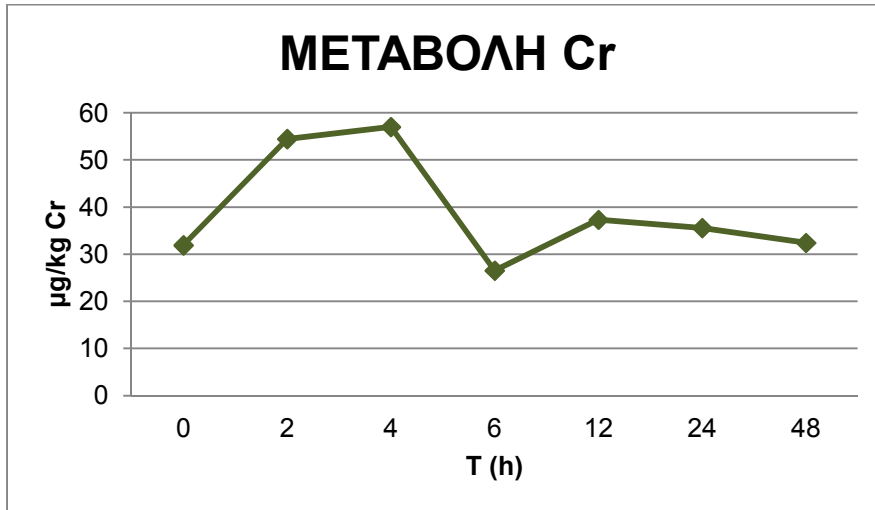
Σχήμα 33. Μεταβολή περιεκτικότητας As στη κονσέρβα με φιλέτο τόνου



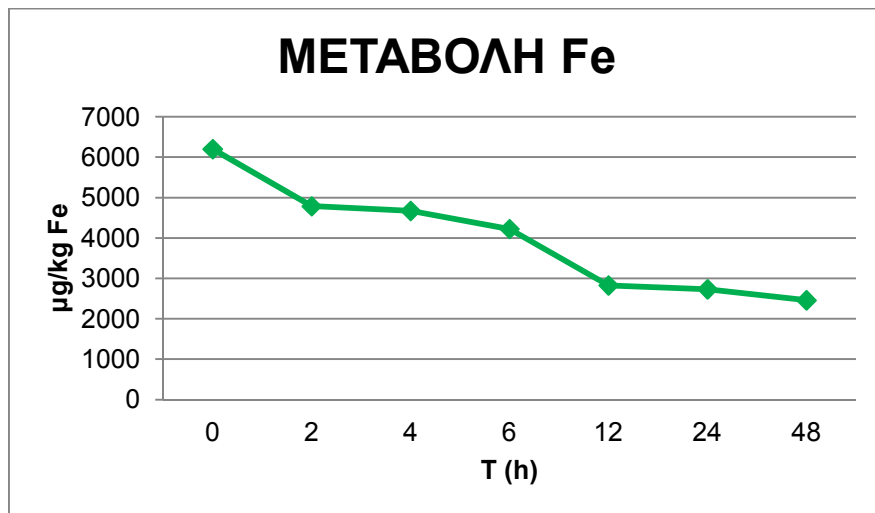
Σχήμα 34. Μεταβολή περιεκτικότητας Cd στη κονσέρβα με φιλέτο τόνου



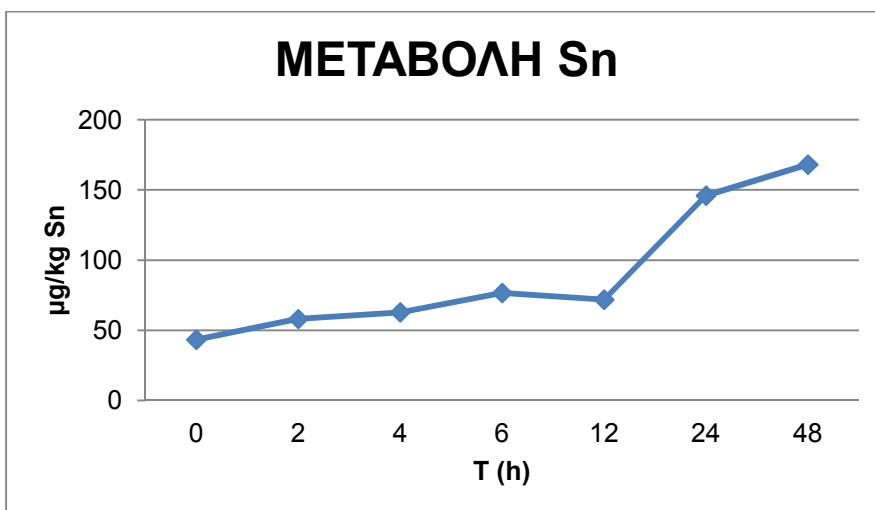
Σχήμα 35. Μεταβολή περιεκτικότητας Pb στη κονσέρβα με φιλέτο τόνου



Σχήμα 36. Μεταβολή περιεκτικότητας Cr στη κονσέρβα με φιλέτο τόνου



Σχήμα 37. Μεταβολή περιεκτικότητας Fe στη κονσέρβα με φιλέτο τόνου



Σχήμα 38. Μεταβολή περιεκτικότητας Sn στη κονσέρβα με φιλέτο τόνου

5.5.1 Συζήτηση⁵⁵

Στη περιεκτικότητα του χαλκού παρατηρείται μία μικρή αύξηση κατά 17% στην κονσέρβα του τόνου, παραμένει όμως σε χαμηλά επίπεδα 400 µg/kg και συνάδει με την περιεκτικότητα του χαλκού που μετρήθηκε σε δείγματα κονσερβοποιημένου τόνου στην αγορά της Georgia και της Alabama στις ΗΠΑ. Στη μελέτη αυτή η περιεκτικότητα του χαλκού σε δείγματα κονσερβοποιημένου τόνου κυμάνθηκε από 10 µg/kg έως 510 µg/kg.

Το αρσενικό παρουσιάζει αύξηση 211% σε 48h από 8,5 µg/kg σε 26 µg/kg, παραμένει όμως και αυτό σε χαμηλά επίπεδα, αν λάβουμε υπ' όψιν την μικρή ημερήσια κατανάλωση φιλέτου τόνου, καθώς και το γεγονός ότι στην μελέτη που προαναφέρθηκε στις ΗΠΑ τα επίπεδα αρσενικού κυμάνθηκαν από 0 mg/kg έως 1,72 mg/kg.

Το κάδμιο και ο μόλυβδος παρουσιάζουν αύξηση 100% και 139 % από 6,5 µg/kg σε 14 µg/kg και από 14 µg/kg σε 33 µg/kg. Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι χαμηλότερες από τα όρια της νομοθεσίας για την σάρκα ψαριών που είναι το 100 µg/kg για το κάδμιο και για τον μόλυβδο 300 µg/kg. Στη συγκριτική μελέτη που προαναφέραμε το κάδμιο κυμάνθηκε από 0µg/kg έως 54µg/kg και η περιεκτικότητα του μολύβδου από 0 µg/kg έως 31 µg/kg, αποτελέσματα που συμβαδίζουν με τις μετρήσεις μας στα δείγματα κονσέρβας τόνου που προμηθευτήκαμε από την ελληνική αγορά.

Η περιεκτικότητα του σιδήρου παρουσιάζει σχεδόν γραμμική μείωση κατά 61% από 6,2 σε 2.5 mg/kg,στη αντίστοιχη μελέτη στις ΗΠΑ ο σίδηρος κυμάνθηκε από 0,01 έως 88,4 mg/kg.

Στον κασσίτερο έχουμε τριπλασιασμό της αρχικής περιεκτικότητας από 43 σε 168 µg/kg άλλα παραμένει σε χαμηλά επίπεδα τόσο σε σχέση με τα 200 mg/kg που είναι το όριο της νομοθεσία, όσο και την περιεκτικότητα κασσίτερου που προσδιορίστηκε στη προαναφερθείσα μελέτη και ήταν μεταξύ 0,28 και 1,00 mg/kg.

5.6 Κονσέρβα μανιτάρια

Μετρήθηκε το αρχικό pH κατά το άνοιγμα της κονσέρβας και μετά από 48 ώρες σε συνθήκες ψύξης. Το συγκεκριμένο τρόφιμο παρατηρούμε ότι έχει ουδέτερο pH το οποίο μειώνεται κατά 0,75 μετά από 48 ώρες στο ψυγείο.

$$pH_{t=0h}=7.00 \quad pH_{t=48h}=6.25 \quad \text{σε θερμοκρασία } 25^{\circ}\text{C}$$

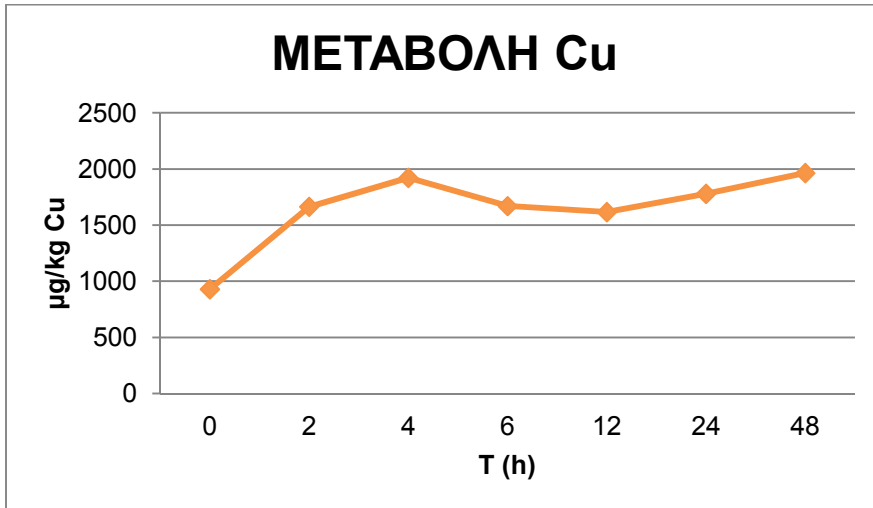
Μετά την ολοκλήρωση της ανάλυσης παρατηρούμε πως στη κονσέρβα με το φιλέτο τόνου στη περιεκτικότητα του χαλκού παρατηρείται αύξηση από

930 µg/kg σε 1964 µg/kg. Το κάδμιο και ο μόλυβδος παρουσιάζουν αύξηση από 0,7 µg/kg σε 7 µg/kg και από 33 µg/kg 52 µg/kg, ενώ στη περιεκτικότητα του χρωμίου από μηδενικά επίπεδα έχουμε μία αύξηση στα 43 µg/kg. Στο νικέλιο, ενώ τις πρώτες 6h παρουσιάζεται μια αύξηση της περιεκτικότητας στα 18,6 µg/kg, τελικά στις 48h βρισκόμαστε στα αρχικά περίπου επίπεδα των 8 µg/kg. Ο σίδηρος επίσης παρουσιάζει αύξηση μετά από 48h στο ψυγείο από τα 1,9 mg/kg στα 2,8 mg/kg, σε αντίθεση με το μαγγάνιο που μειώνεται από 600 µg/kg στα 160 µg/kg . Η περιεκτικότητα του κασσιτέρου αυξάνεται από τα 1,6 mg/kg στα 2.2 mg/kg. Ο αναλυτής αρσενικό μετρήθηκε αλλά δεν ανιχνεύτηκε.

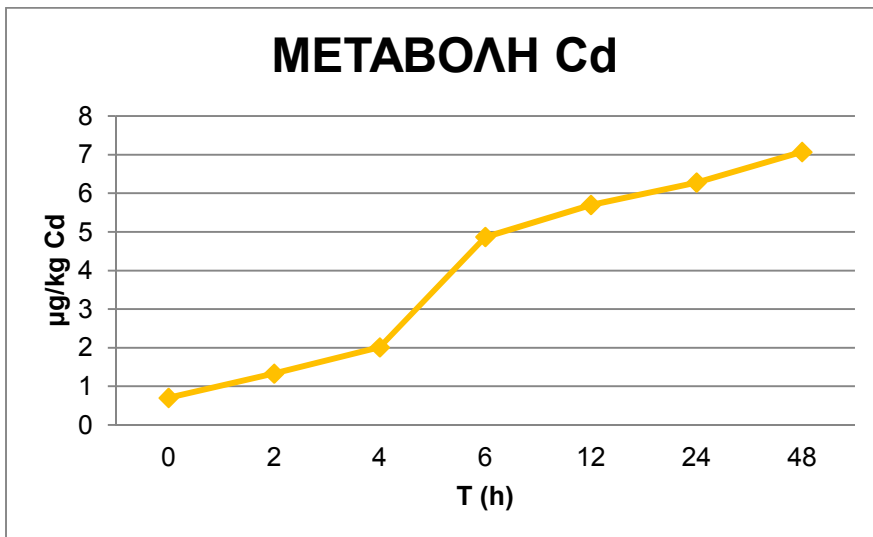
Ακολουθούν ο πίνακας με τις περιεκτικότητες και τα διαγράμματα που παρουσιάζουν τις μεταβολές στα χρονικά διαστήματα που μετρήθηκε το τρόφιμο.

Πίνακας 16. Περιεκτικότητες αναλυτών στη κονσέρβα με τα μανιτάρια

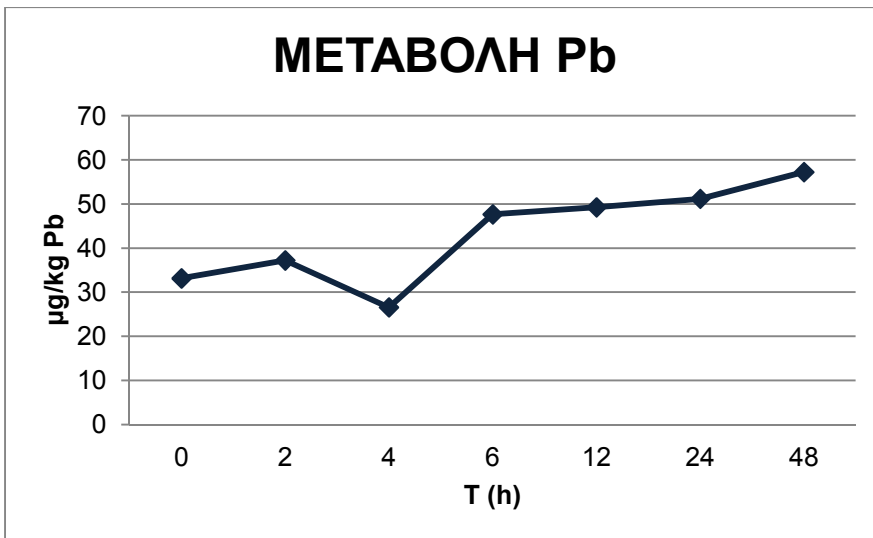
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΑΝΑΛΥΤΩΝ								
t(h)	Cu mg/kg	Cd µg/kg	Pb µg/kg	Cr µg/kg	Ni µg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	Sn mg/kg
0	0,93 ±0,06	0,7 ±0,1	33,1 ±3,0	0	5,2 ±0,6	1,90 ±0,13	0,60 ±0,05	1,62 ±0,11
2	1,66 ±0,1	1,3 ±0,1	37,2 ±3,3	8,7 ±0,8	8,7 ±1,0	2,06 ±0,14	0,82 ±0,07	2,44 ±0,17
4	1,92 ±0,12	2,0 ±0,2	26,5 ±2,4	17,1 ±1,5	16,8 ±2,0	3,60 ±0,25	0,84 ±0,07	2,12 ±0,15
6	1,67 ±0,1	4,9 ±0,5	47,6 ±4,3	30,8 ±2,8	18,6 ±2,2	2,82 ±0,20	0,52 ±0,04	2,57 ±0,18
12	1,61 ±0,09	5,7 ±0,6	49,2 ±4,4	39,3 ±3,5	13,5 ±1,6	3,16 ±0,22	0,57 ±0,05	2,93 ±0,20
24	1,77 ±0,11	6,3 ±0,7	51,1 ±4,6	39,2 ±3,5	11,6 ±1,4	2,53 ±0,18	0,22 ±0,02	1,98 ±0,14
48	1,96 ±0,12	7,0 ±0,8	57,2 ±5,2	43,5 ±3,9	9,1 ±1,1	2,84 ±0,20	0,16 ±0,01	2,17 ±0,15



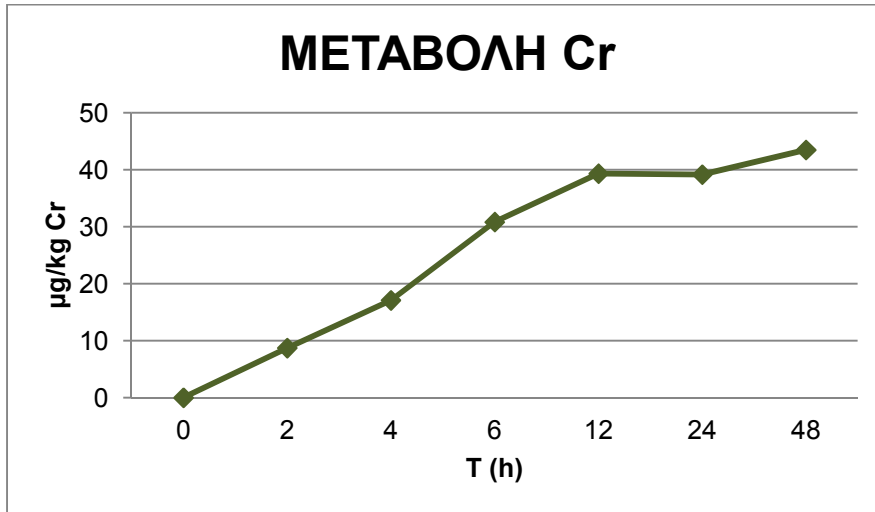
Σχήμα 39. Μεταβολή περιεκτικότητας Cu στη κονσέρβα με μανιτάρια



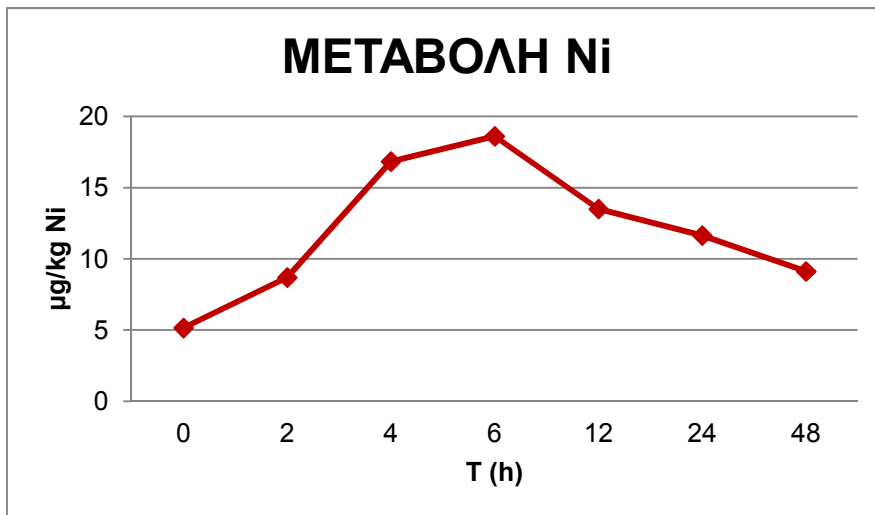
Σχήμα 40. Μεταβολή περιεκτικότητας Cd στη κονσέρβα με μανιτάρια



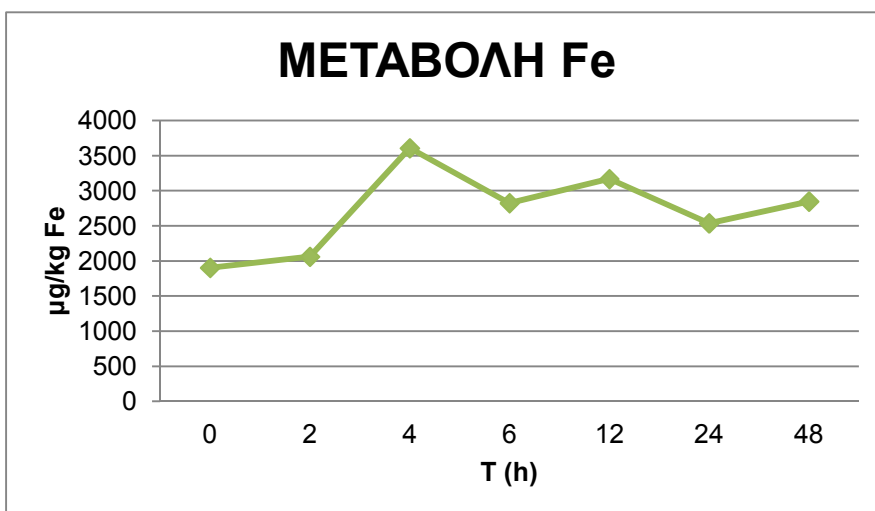
Σχήμα 41. Μεταβολή περιεκτικότητας Pb στη κονσέρβα με μανιτάρια



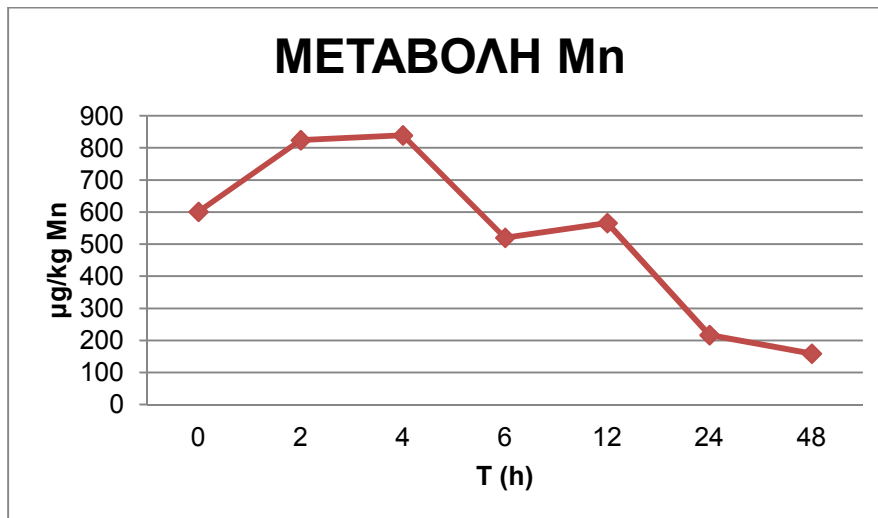
Σχήμα 42. Μεταβολή περιεκτικότητας Cr στη κονσέρβα με μανιτάρια



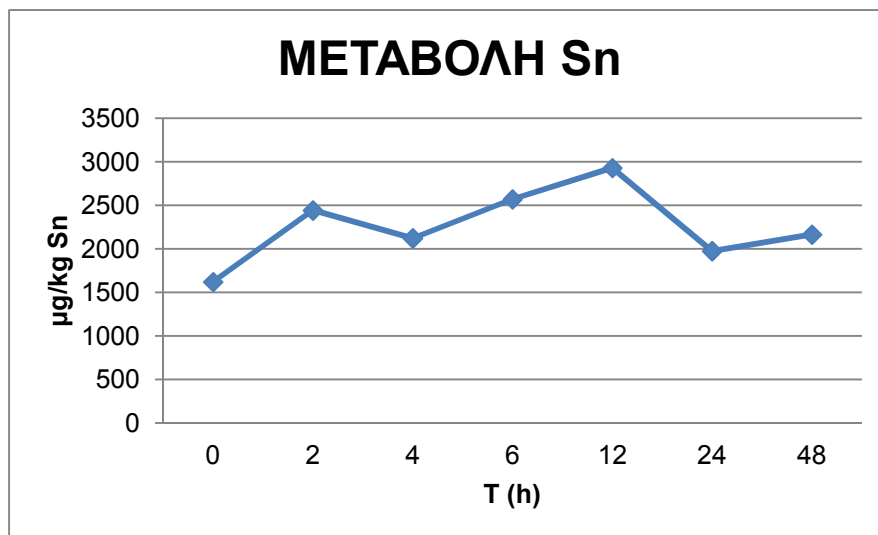
Σχήμα 43. Μεταβολή περιεκτικότητας Ni στη κονσέρβα με μανιτάρια



Σχήμα 44. Μεταβολή περιεκτικότητας Fe στη κονσέρβα με μανιτάρια



Σχήμα 45. Μεταβολή περιεκτικότητας Mn στη κονσέρβα μεμανιτάρια



Σχήμα 46. Μεταβολή περιεκτικότητας Sn στη κονσέρβα μεμανιτάρια

5.6.1 Συζήτηση^{51.52.53}

Παρατηρούμε ότι η περιεκτικότητα του χαλκού σταμανιτάρια παρουσιάζει σημαντική αύξηση κατά 1 mg, με τελική περίπου τα 2 mg/kg. Η συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη για τον χαλκό είναι τα 900 μg. Θα λέγαμε λοιπόν ότι η πρόσληψη από την κονσέρβαμανιτάρια δεν είναι εμπνέει ανησυχία δεδομένης της μικρής ημερήσιας κατανάλωσης τους. Ακόμα και σε σύγκριση με τις τιμές της περιεκτικότητας χαλκού που μετρήθηκαν σε κονσερβοποιημέναμανιτάρια από στην Τουρκία (4,8 mg/kg), οι τιμές που μετρήθηκαν είναι χαμηλές.

Στο κάδμιο έχουμε αύξηση της περιεκτικότητας κατά 10 φορές από 0,7 μg/kg σε 7 μg/kg και στον μόλυβδο αύξηση 72% με τελική μετά από 48h τα 52 μg/kg. Οι τιμές της περιεκτικότητας και στα δύο μέταλλα επιμολυντές είναι

εντός ορίων της νομοθεσίας και δεν προκύπτει κάποιο θέμα ασφαλείας στην κατανάλωση του τροφίμου.

Στο χρώμιο από μηδενικά επίπεδα περιεκτικότητας έχουμε μία αύξηση στα 43 μg/kg. Η RDA του χρωμίου είναι τα 25 μg, θα λέγαμε λοιπόν πως δεδομένης της μικρής ημερήσιας κατανάλωσης κονσερβοποιημένων μανιταριών, η πρόσληψη από το τρόφιμο δεν αναμένεται να δημιουργήσει ανεπιθύμητες ενέργειες στον καταναλωτή. Η συγκριτική μελέτη στα μανιτάρια κονσέρβας της Τουρκίας, είχε προσδιορίσει την περιεκτικότητα χρώμιο στα 400μg/kg, αρκετά ψηλότερα από τις δικές μας τιμές.

Στο νικέλιο, ενώ τις πρώτες 6h παρουσιάζεται μια αύξηση στα 18,6 μg/kg, τελικά στις 48h βρισκόμαστε στα αρχικά περίπου επίπεδα περιεκτικότητας 8 μg/kg, αρκετά χαμηλή σε σύγκριση με την ανώτερη ανεκτή πρόσληψή για το νικέλιο που είναι το 1 mg και με την αντίστοιχη μελέτη στην Τουρκία που η περιεκτικότητα σε νικέλιο των κονσερβοποιημένων μανιταριών ήταν τα 750μg/kg .

Ο σίδηρος παρουσιάζει αύξηση 50% από τα 2 mg/kg στα 3 mg/kg, μετά από 48h στο ψυγείο. Παραμένει όμως σε χαμηλά επίπεδα και σε σχέση με την RDA του σιδήρου και σε σχέση με τα 80 mg/kg σιδηρού που μετρήθηκαν στη συγκριτική μελέτη.

Η ήδη χαμηλή περιεκτικότητα σε μαγγάνιο παρουσιάζει μείωση 74% από 0,6 mg/kg στα 0,16 mg/kg. Ακόμα μία φορά παρατηρούμε τεράστια διαφορά στη περιεκτικότητα σε σχέση με τη συγκριτική μελέτη που προσδιόρισε 18,6 mg/kg.

Ο κασσίτερος και σε αυτό το τρόφιμο αυξάνεται κατά 33%, από 1,6 mg/kg σε 2,1 mg/kg, μια αρκετά χαμηλή περιεκτικότητα σε σχέση με το όριο της νομοθεσίας. Είναι όμως το πέμπτο από τα έξι τρόφιμα που παρατηρείται γραμμική αύξηση της περιεκτικότητας του κασσίτερου μέσα σε 48h, γεγονός που αποδεικνύει την μετανάστευση από το υλικό συσκευασίας.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κονσερβοποιημένα τρόφιμα που μελετήθηκαν για πρώτη φορά σε Ελληνικό επίπεδο και αποτέλεσε την καινοτομία της διατριβής ήταν τα φασολάκια, καλαμπόκι, κόκκινα φασόλια, καρδιές αγκινάρας, τόνος και μανιτάρια, τα οποία και προμηθευτήκαμε από μεγάλες αλυσίδες σουπερ μάρκετ και είναι διαθέσιμα στο ευρύ καταναλωτικό κοινό. Το πείραμα μας προσπάθησε να μελετήσει την μεταβολή της περιεκτικότητας των εννέα μετάλλων και μεταλλοειδών (Cu, As, Cd, Pb, Cr, Ni, Fe, Mn, Sn) από την χρονική στιγμή που ανοίγεται η κονσέρβα και φυλάσσεται υπό ψύξη για 48h μέσα ίδιο της δοχείο. Η δειγματοληψία έγινε σε έξι διαφορετικά χρονικά διαστήματα $t= 0h, 2h, 4h, 6h, 12h, 24h, 48h$ με σκοπό να προσομοιωθεί η διαδικασία με την διαδικασία που εφαρμόζουν καταναλωτές, οι όποιοι συνηθίζουν να κρατούν για κάποιο χρονικό διάστημα ανοιχτές κονσέρβες στο ψυγείο.

Στην Ελλάδα η μέση διαιτητική πρόσληψη κονσερβοποιημένων φαριών για έναν ενήλικά είναι τα 3,68 g/ημέρα, για τα κονσερβοποιημένα λαχανικά 1,85 g/ημέρα, ενώ γενικά για τα μανιτάρια είναι τα 1,58 g/ημέρα. Αν συνδυάσουμε την μέση διαιτητική πρόσληψη ενός ενήλικά για τα τρόφιμα που εξετάσαμε και τις συγκεντρώσεις των μετάλλων που μετρήσαμε, θα παρατηρήσουμε ότι σε όλα είμαστε αρκετά χαμηλότερα από τις συνιστώμενες ημερήσιες προσλήψεις (RDA) για τα διατροφικά μέταλλα. Για τα μέταλλα που θεωρούνται επιμολυντές τροφίμων θα παρατηρήσουμε ότι όλες οι συγκεντρώσεις, από τις αρχικές $t=0h$ έως τις τελικές $t=48h$, είναι εντός των ορίων νομοθεσίας που ορίζει ο ΕΚ 1881/2006 και είναι ασφαλή προς κατανάλωση.^{16,18,56,57}

Οι ανώτερες τιμές περιεκτικότητας των μετάλλων στα κονσερβοποιημένα τρόφιμα που αναλύθηκαν συγκριθήκαν με τέσσερεις προηγούμενες μελέτες που είχαν πραγματοποιηθεί σε κονσέρβα τοματόπαστας από το Πανεπιστήμιο Αθηνών σε κονσέρβα τόνου από τις αγορές της Georgia και της Alabama στις ΗΠΑ και σε κονσερβοποιημένα τρόφιμα από την αγορά της Τουρκίας.^{1,2,53,55}

Συγκρίθηκε η κονσέρβα με τις καρδιές αγκινάρας με τις τιμές περιεκτικότητας των μετάλλων σε τοματόπαστα, καθώς είναι δύο τρόφιμα με όξινο pH και να έχουν την ίδια συμπεριφορά στην αλληλεπίδραση με το μεταλλικό υλικό συσκευασίας. Παρατηρήθηκε ότι οι καρδιές αγκινάρας έχουν αρκετά χαμηλότερες τιμές σε όλα τα μέταλλα, έκτος του μολύβδου που κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα περιεκτικότητας, περίπου 45 $\mu\text{g}/\text{kg}$ και τον κασσίτερο, στο οποίο οι καρδιές αγκινάρας είχαν πάνω από την διπλάσια περιεκτικότητα της τοματόπαστας.^{1,2}

Η ανώτερη περιεκτικότητα στους αναλυτές που μετρήθηκαν στην κονσέρβα με το φιλέτο τόνου είναι σε απόλυτη συμφωνία με το εύρος των τιμών περιεκτικότητας των δειγμάτων τόνου από την αγορά των ΗΠΑ. Είναι

θα λέγαμε μία ένδειξη πιστότητας της ανάλυσης μας και της κανονικότητας του τροφίμου που αναλύσαμε.⁵⁵

Οι κονσέρβες με τα φασολάκια, τα φασόλια, το καλαμπόκι και τα μανιτάρια συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα προϊόντα της αγοράς της Τουρκίας για τους αναλυτές (Cu, Cr, Ni, Fe, Mn,). Παρατηρούμε οι περιεκτικότητες των συγκεκριμένων μετάλλων από την ελληνική αγορά σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα. Πιθανές αίτιες της μεγάλης απόκλισης των τιμών να είναι η καλύτερη ποιότητα στο υλικό συσκευασίας και η μικρότερη περιεκτικότητα των μετάλλων αυτών στο πρωτογενές τρόφιμο.⁵³

Πρέπει όμως να επισημάνουμε ότι παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στις συγκεντρώσεις των μετάλλων. Σε τέσσερα από τα έξι τρόφιμα παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του χαλκού έως και δύο φορές, σε ένα παρέμεινε σταθερή και σε ένα μειώθηκε. Το αρσενικό αυξήθηκε σε ένα μόνο τρόφιμο, αλλά παρέμεινε σε χαμηλή περιεκτικότητα. Σε ένα παρέμεινε σε σταθερή χαμηλή περιεκτικότητα και στα υπόλοιπα τέσσερα τρόφιμα δεν ανιχνεύτηκε. Στο κάδμιο παρατηρήθηκε αύξηση της περιεκτικότητας σε τρία από τα έξι τρόφιμα, με μεγαλύτερη την αύξηση κατά δέκα φορές στα μανιτάρια. Στα υπόλοιπα τρία τρόφιμα το κάδμιο παρέμεινε σε σταθερά χαμηλές συγκεντρώσεις. Η περιεκτικότητα του μόλυβδου αυξήθηκε στα τέσσερα τρόφιμα με μεγαλύτερη αύξηση αυτή του τόνου κατά 139% και ακολουθούν οι καρδιές αγκινάρας κατά 100% . Στα υπόλοιπα δύο τρόφιμα δεν ανιχνεύτηκε μόλυβδος. Το χρώμιο αυξήθηκε στα δύο από τα έξι τρόφιμα, σε δυο παρέμεινε σταθερό και σε δύο μειώθηκε. Στα μανιτάρια το χρώμιο από μηδενική αρχική περιεκτικότητα έφτασε στα 43 μg/kg σε 48h. Η περιεκτικότητα νικελίου σε όλα τα τρόφιμα που εξεταστήκαν, είτε ήταν μηδενική, είτε παρέμεινε σταθερή σε χαμηλά επίπεδα . Ο σίδηρος σε δύο τρόφιμα παρέμεινε σταθερός, σε δυο αυξήθηκε και σε δύο μειώθηκε. Η μέγιστη αύξηση περιεκτικότητας παρατηρήθηκε στο καλαμπόκι αλλά παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα. Η περιεκτικότητα μαγγανίου αυξήθηκε μόνο σε ένα τρόφιμο, ενώ μειώθηκε σε τρία. Σε ένα παρέμεινε σταθερή και στην κονσέρβα τόνου δεν ανιχνεύτηκε. Η αστάθεια της περιεκτικότητας των μετάλλων στα παραπάνω προϊόντα μας δημιουργεί ερωτήματα για την αλληλεπίδραση με το υλικό συσκευασίας, ιδιαίτερα όταν η κονσέρβα είναι ανοιγμένη και το εσωτερικό μέρος του δοχείου είναι συγχρόνως σε επαφή με τον αέρα και το τρόφιμό.

Ο κασσίτερος είναι το μέταλλο που μας προβληματίζει στα κονσερβοποιημένα προϊόντα και όχι άδικα. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων μας έδειξαν ότι στα πέντε από τα έξι προϊόντα είχαμε αύξηση της περιεκτικότητας, σχεδόν γραμμικά, μέσα σε 48h. Στη κονσέρβα με τα φασολάκια είχαμε γραμμική αύξηση στη περιεκτικότητα κατά δύο φορές στο καλαμπόκι κατά πέντε φορές στον τόνο κατά τέσσερις φορές, στα μανιτάρια κατά 33% και στα κόκκινα φασόλια παρέμεινε σταθερή. Στην κονσέρβα αγκινάρας παρατηρήθηκε μια σχετικά υψηλή αρχική περιεκτικότητα 125

mg/kg, ή οποία αυξήθηκε περαιτέρω στα 159 mg/kg σε 48h. Αξίζει να σημειωθεί ότι το pH της αγκινάρας ήταν 4 (παρουσία κιτρικού οξέος 0,32% για την αποφυγή αμαύρωσης), ενώ των υπολοίπων τροφίμων ήταν από 6 έως 7 και ότι δεν υπήρχε επικάλυψη στο εσωτερικό μέρος της κονσέρβας. Αυτό πιθανόν να εξηγεί το γεγονός ότι στα υπόλοιπα τρόφιμα η περιεκτικότητα κασσίτερου ήταν σε mg/kg ενώ στις καρδιές αγκινάρας ανιχνεύτηκε σε mg/kg, εντός βεβαία των ορίων νομοθεσίας για τα κονσερβοποιημένα τρόφιμα. Συμφώνα με τον ΕΚ 1881/2006 οι συγκεντρώσεις αυτές οφείλονται κατά κύριο λόγο σε μετανάστευση από το υλικό συσκευασίας.³⁸

Προηγούμενη εργασία του Πανεπιστημίου Αθηνών σε ανοιχτή κονσερβοποιημένη τοματόπαστα υπό ψύξη έδειξε συνεχή αύξηση της περιεκτικότητας του σιδήρου στις σαράντα ημέρες αποθήκευσης με αρχική τα 50 mg/kg και τελική τα 80 mg/kg. Τα πειράματά μας δεν έδειξαν αντίστοιχη αύξηση στη περιεκτικότητα του σιδήρου στις 48h αποθήκευσης υπό ψύξη, παρατηρήθηκε όμως όπως προαναφέρθηκε γραμμική αύξηση στη περιεκτικότητα του κασσίτερου. Ερευνητική εργασία που πραγματοποιήθηκε το 2003 από Πανεπιστήμιο της Χιλής, που είχε σκοπό να μελετήσει τη μετανάστευση από διάφορα είδη κονσερβοκουτιών, με την προσθήκη διαλύματος κιτρικού οξέος 0,1 M και τον προσδιορισμός της συγκέντρωσης σιδήρου και κασσίτερου ανά τρεις μήνες. Παρατηρήθηκε αρχικά η αύξηση στη συγκέντρωση του κασσίτερου στο διάλυμα κιτρικού τον τρίτο και τον έκτο μήνα και στη συνέχεια αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου από τον έκτο έως τον δωδέκατο μήνα, με παράλληλη μείωση της συγκέντρωσης του κασσίτερου. Φαίνεται λοιπόν πως στα κονσερβοποιημένα τρόφιμα με όξινο pH, αρχικά μεταναστεύει ο κασσίτερος, σε σύντομο χρονικό διάστημα και στη συνέχεια ο σίδηρος.^{2,58}

Στης κονσέρβες της αγκινάρας, του τόνου και του καλαμποκιού δεν υπήρχε καμία επισήμανση για την συντήρηση του τροφίμου μετά το άνοιγμα. Στα φασολάκια, τα μανιτάρια και τα κόκκινα φασόλια υπήρχε η επισήμανση « **Μετά το άνοιγμα μεταφέρεται το περιεχόμενο σε μη μεταλλικό δοχείο και καταναλώστε το εντός 48h**», βέβαια στις περισσότερες των περιπτώσεων ήταν με πολύ μικρά γράμματα με αποτέλεσμα να είναι δυσανάγνωστο.

Όπως αναφέρθηκε η εργασία πραγματοποιήθηκε σε συσκευασίες λιανικής, οι οποίες περιέχουν μικρές ποσότητες τροφίμου για ένα ή δύο γεύματα, υπάρχουν όμως στο εμπόριο και συσκευασίες χονδρική με αρκετά μεγάλες ποσότητες τροφίμων και οι οποίες πιθανόν να αποθηκεύονται για περισσότερο χρονικό διάστημα υπό ψύξη. Σε αυτές τις συσκευασίες πιθανόν να παρατηρούνται τα παραπάνω φαινόμενα σε μεγαλύτερη κλίμακα, κάτι που χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Μία ασφαλής πρόταση προς τους καταναλωτές, πέραν της ισορροπημένης διατροφής, θα ήταν να αγοράζουν μικρές συσκευασίες κονσέρβας τις οποίες και να καταναλώνουν αμέσως μετά το άνοιγμα. Αν

χρειάζεται να το αποθηκεύσουν να γίνει για όσο το δυνατό μικρό χρονικό διάστημα και σε μη μεταλλικό δοχείο. Να αποφεύγουν τις επαγγελματικές συσκευασίες με μεγάλη ποσότητα τροφίμου που θα χρειαστεί να το αποθηκεύσουν για μεγάλο χρονικό διάστημα, ασχέτως αν είναι σε συμφέρουσα τιμή.

Η ερευνητική εργασία μας σε συνδυασμό με τις προηγούμενες εργασίες του Πανεπιστημίου Αθηνών σε κονσερβοποιημένα τρόφιμα, φωτίζουν κάποιες πτυχές της μετανάστευσης μετάλλων από την κονσέρβα στο τρόφιμο, δημιουργούν όμως και περαιτέρω προβληματισμούς για ερευνητικές εργασίες. Θα ήταν ενδιαφέρον να γίνει αντίστοιχη έρευνα σε περισσότερα είδη κονσερβοποιημένων τροφίμων και για περισσότερα μέταλλα, ιδιαίτερα σε τρόφιμα με όξινο pH, όπως κομπόστες φρούτων. Επίσης θα ήταν ενδιαφέρον να δούμε μια σύγκριση της μεταβολής της περιεκτικότητας του κασσιτέρου με τις περιεκτικότητες των υπολοίπων μετάλλων και ιδιαίτερα του σιδήρου σε ποικιλία κονσερβοποιημένων τροφίμων, που συντηρούνται υπό ψύξη για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από τις 48h.

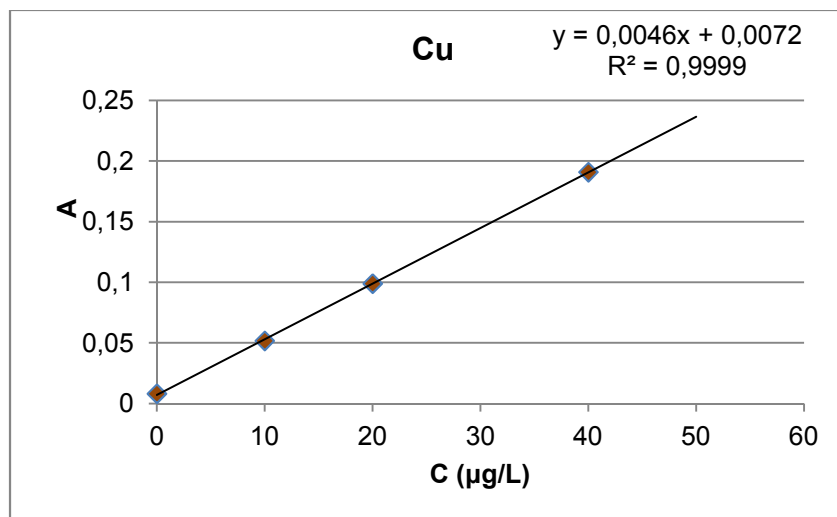
Πιθανόν μια τέτοια ερευνά να εισήγαγε ένα νέο δείκτη ποιότητας στα κονσερβοποιημένα τρόφιμα που να συσχετίζει την περιεκτικότητα του κασσίτερου και του σιδήρου σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα είχε και μια αντίστοιχη ερευνητική εργασία που θα συνδίαζε το υλικό της κονσέρβας και τα υλικά επικάλυψης (ριτίνες), με τη μεταβολή στις περιεκτικότητες των μετάλλων. Ταυτόχρονα θα ήταν σημαντικό να μελετηθεί η μεταβολή στην υγρασία των τροφίμων κατά την αποθήκευση σε κατάψυξη ή ψύξη, για να παρατηρηθούν τυχόν μεταβολές στην περιεκτικότητα των μετάλλων που οφείλονται σε απώλεια νερού.

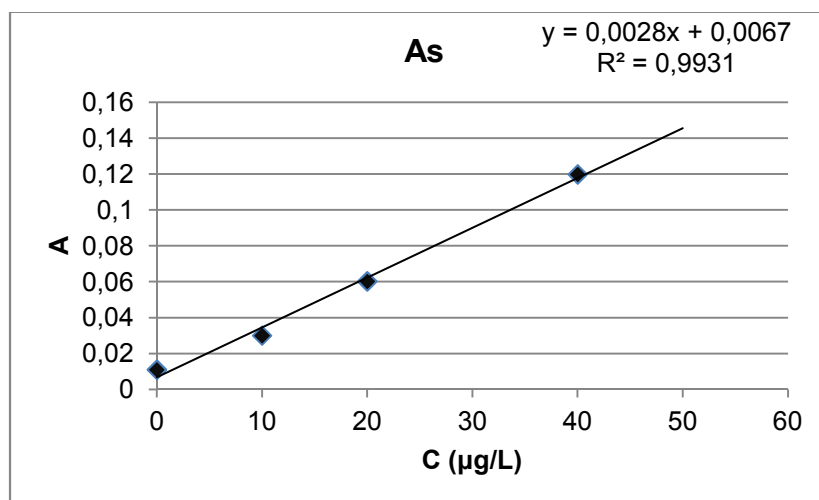
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Καμπύλες Ποσοτικοποίησης ανά αναλυτή

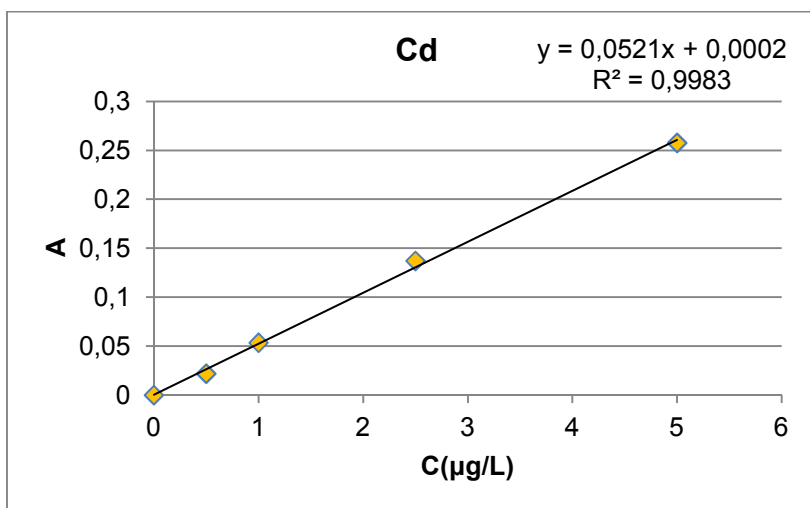
Παρουσιάζονται οι καμπύλες ποσοτικοποίησης ανά αναλυτή που πραγματοποιήθηκαν με πρότυπα διαλύματα, που παρασκευάστηκαν από τα διαλύματα παρακαταθήκης που αναφέρονται στην παράγραφο 4.3. Παρατηρούμε ότι η διακύμανση (R^2) σε όλες τις καμπύλες μεγαλύτερη από 99%, γεγονός που επιτρέπει την ακριβή ποσοτικοποίηση στη μέτρηση του κάθε αναλυτή στα δείγματα μας.



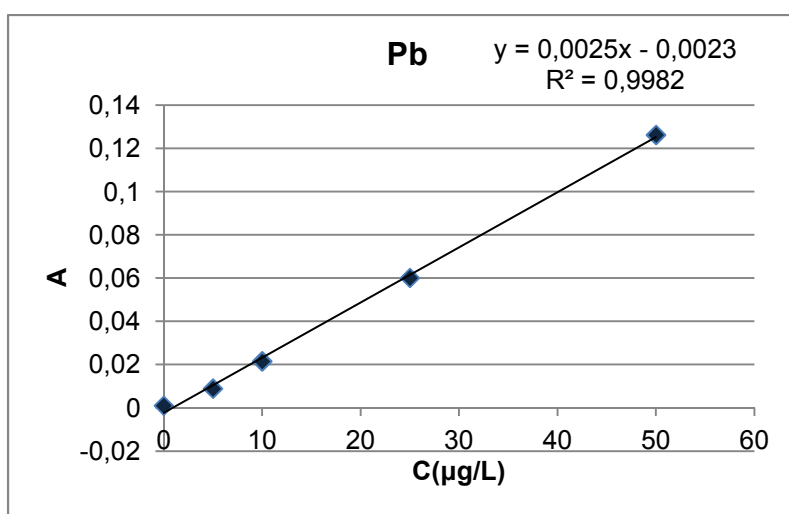
Σχήμα 47. Καμπύλη ποσοτικοποίησης Cu



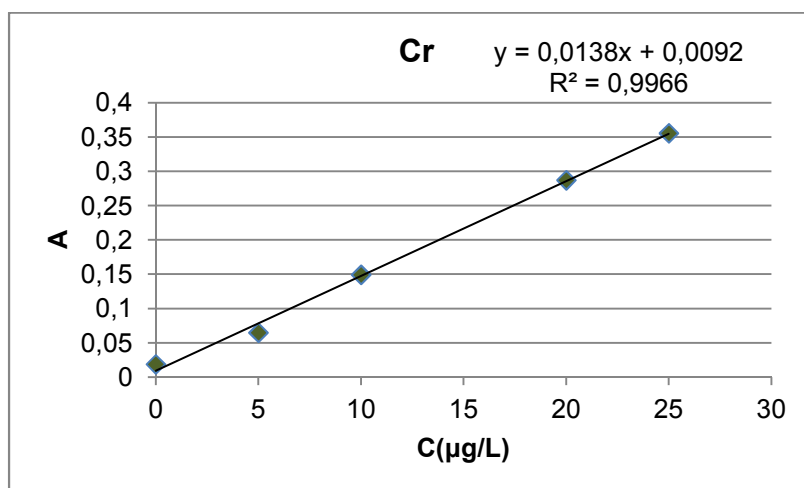
Σχήμα 48. Καμπύλη ποσοτικοποίησης As



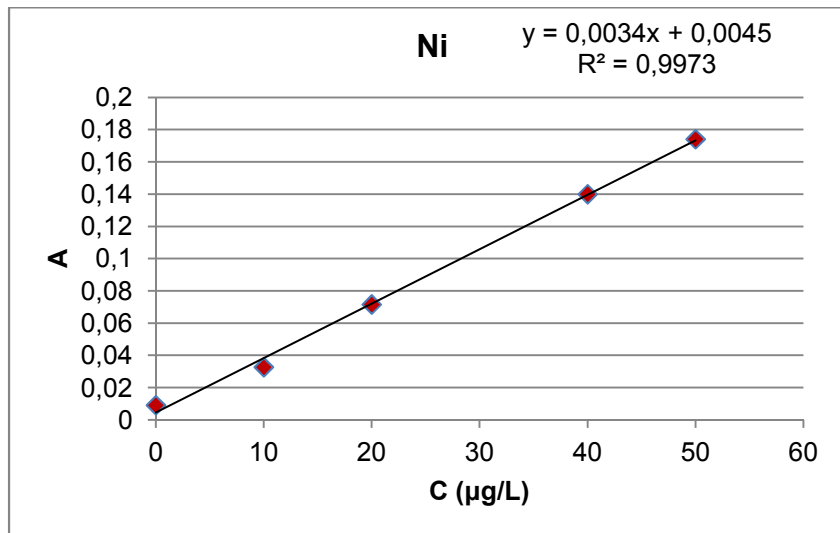
Σχήμα 49. Καμπύλη ποσοτικοποίησης Cd



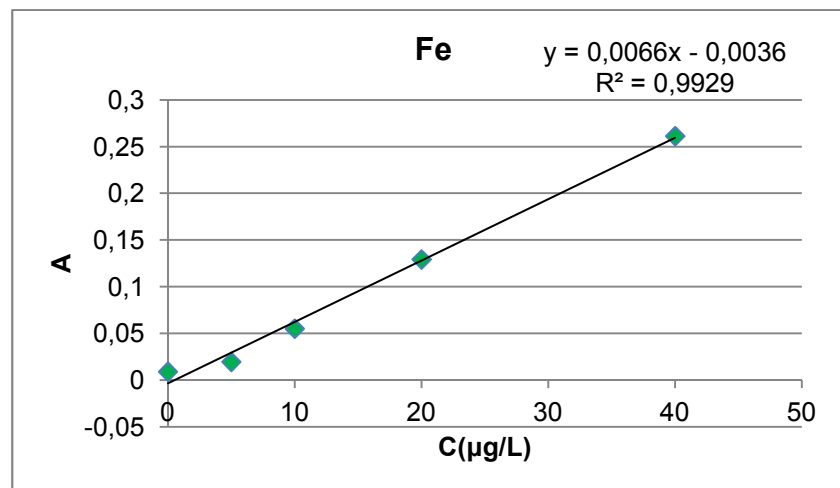
Σχήμα 50. Καμπύλη ποσοτικοποίησης Pb



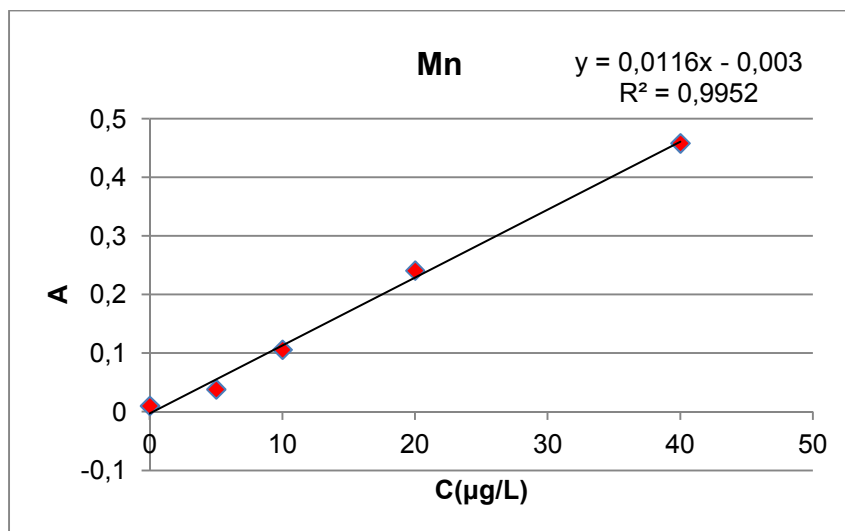
Σχήμα 51. Καμπύλη ποσοτικοποίησης Cr



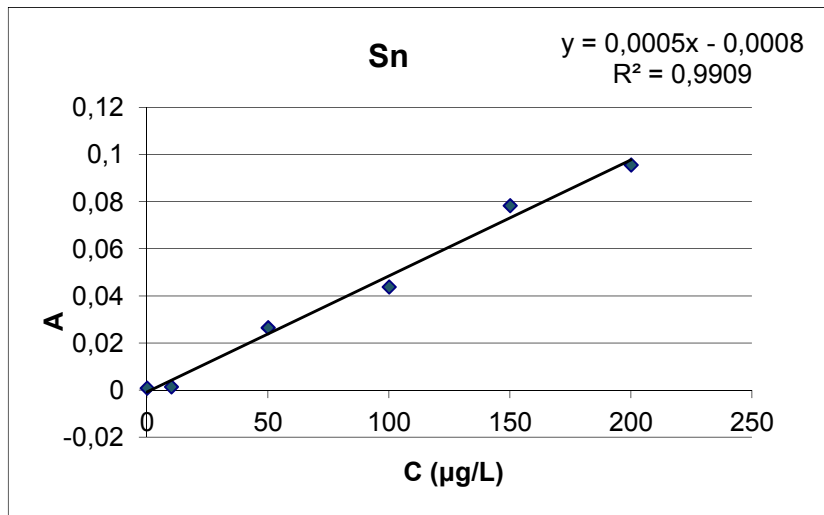
Σχήμα 52. Καμπύλη ποσοτικοποίησης Ni



Σχήμα 53. Καμπύλη ποσοτικοποίησης Fe



Σχήμα 54. Καμπύλη ποσοτικοποίησης Mn



Σχήμα 55. Καμπύλη ποσοτικοποίησης Sn

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 17. Πίνακας ορολογίας

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
GF-AAS	Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη
teflon	τεφλόν
LOD	όριο ανίχνευσης
LOQ	όριο ποσοτικοποίησης
AAS	Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης
ICP-AES	Φασματομετρία ατομικής εκπομπής σε συνδυασμό με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα
DAFNE	Δίκτυο δεδομένων για τρόφιμα
WHO	Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας
FAO	Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας
LTI	κατώτατο επίπεδο πρόσληψης
EC	Ευρωπαϊκός Κανονισμός
ROS	Δραστικές οξυγονούχες ενώσεις
DNA	δεσοξυριβονουκλικό οξύ

LDL	λιποπρωτεΐνη χαμηλής πυκνότητας
HDL	λιποπρωτεΐνη υψηλής πυκνότητας
EPA	Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος
IARC	Διεθνής υπηρεσία για την έρευνα του καρκίνου
in vivo	σε πειραματόζωα
in vitro	σε δοκιμαστικό σωλήνα
ETAAS	Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμαινόμενο γραφίτη

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Πίνακας 18. Συντμήσεις- Αρτικόμεξα- Ακρωνύμια

GF-AAS	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantification
AAS	Atomic Absorption Spectrometry
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry
ΗΠΑ	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής
DAFNE	Data Food Network
WHO	World Health Organization
FAO	Food and Agriculture Organization
LTI	Lowest Threshold Intake
PTWI	Provisional Tolerable Weekly Intake
MTWI	Maximum Tolerable Weekly Intake
EK	Ευρωπαϊκός Κανονισμός
ROS	Reactive Oxygen Species
DNA	Deoxyribonucleic acid
LDL	Low Density Lipoprotein
HDL	High Density Lipoprotein
EPA	Environmental Protection Agency
REC	Recovery
%RSD	% Relative Standard Deviation
SD	Standard Deviation
ETAAS	Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry

ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
ISO	International Standard Organization
s	seconds

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. I. N. Pasiás, V. Papageorgiou, N. S. Thomaidis, C. Proestos, Development and Validation of an ETAAS Method for the Determination of Tin in Canned Tomato Paste Samples, *Food Analytical Methods*, (2012) 5, 835-840.
2. K.G.Raptopoulou, I.N.Pasiás, N.S.Thomaidis, C.Proestos, Study of the migration phenomena of specific metals in canned tomatopaste before and after opening. Validation of a new quality indicator for opened cans, *Food and Chemical Toxicology*, (2014) 69, 25-31.
3. H. Cao, J. Chen, J. Zhang, H. Zhang, Li Qiao, Y. Men, Heavy metals in rice and garden vegetables and their potential health risks to inhabitants in the vicinity of an industrial zone in Jiangsu, China, *Journal of Environmental Sciences*, (2010) 22(11), 1792–1799.
4. E. Rojas, L. A. Herrera, L. A. Poirier, P. Ostrosky-Wegman, Are metals dietary carcinogens?, *Mutation Research*, (1999) 443, 157–181.
5. C. G. Kirkillis, I. N. Pasiás, S. Miniadis-Meimaroglou, N. S. Thomaidis, I. Zabetakis, Concentration Levels of Trace Elements in Carrots, Onions, and Potatoes Cultivated in Asopos Region, Central Greece, *Analytical Letters*, (2012) 45:5-6, 551-562.
6. Κ.Γ.Ραπτοπούλου, Προσδιορισμός Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, As, Fe και Mn σε κονσέρβα τοματόπαστας με χρήση Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (GF-AAS), *Εργασία Ειδίκευσης*, Αθήνα, (2004) 29-41.
7. S. G. Capar, W. R. Mindak, J. Cheng, Analysis of food for toxic elements, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2007) 389,159–169.
8. J. R. Peralta-Videa, M. L. Lopeza, M. Narayana, G. Saupea, J. Gardea-Torresdey, The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain, *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, (2009) 41, 1665–1677.
9. C. G. Fraga, P. I. Oteiza, Iron toxicity and antioxidant nutrients, *Toxicology*, (2002) 180, 23-32.

10. M. E. Letelier, S. Sanchez-Jofri, L. Peredo-Silva, J. Cortis-Troncoso, P. Aracena-Parks, Mechanisms underlying iron and copper ions toxicity in biological systems: Pro-oxidant activity and protein-binding effects, *Chemico-Biological Interactions*, (2010) 188, 220–227.
11. I. Kato, A. M. Dnistrian, M. Schwartz, P. Toniolo, K. Koenig, R. E. Shore, A. Zeleniuch-Jacquotte, A. Akhmedkhanov, E. Riboli, Iron Intake, Body Iron Stores And Colorectal Cancer Risk in Women: a Nested Case-Control Study, *International Journal of Cancer*, (1999) 80, 693-698 .
12. M. L. Rasmussen, A. R. Folsom, D. J. Catellier, M. Y. Tsai, U. Garg, J. H. Eckfeldt, A prospective study of coronary heart disease and the hemochromatosis gene (*HFE*) C282Y mutation: the Atherosclerosis Risk in Communities (ARIC) study, *Atherosclerosis*, (2001) 154, 739–746.
13. L. M. Gaetke, C. K. Chow, Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients, *Toxicology*, (2003) 189, 147-163.
14. Ricardo Uauy, Manuel Olivares, and Mauricio Gonzalez, Essentiality of copper in humans, *American Journal of Clinical Nutrition*, (1998), 67(suppl):952S–9S.
15. D. Lopez de Romana, M. Olivares, R. Uauy, M. Araya, Risks and benefits of copper in light of new insights of copper homeostasis, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, (2011) 25, 3–13.
16. WHO, trace elements in human nutrition and health, Geneva, WHO press 1996; 72–104.
17. K. Khan, Y. Lu, H. Khan, M. Ishtiaq, S. Khan, M. Waqas, L. Wei, T. Wang, Heavy metals in agricultural soils and crops and their health risks in Swat District, northern Pakistan, *Food and Chemical Toxicology*, (2013) 58, 449–458.
18. J. Crossgrove, W. Zheng, Manganese toxicity upon overexposure, *NMR in Biomedicine*, (2004) 17:544–553.
19. C. Santos-Burgoa, C. Rios, L. A. Mercado, R. Arechiga-Serrano, F. Cano-Valle, R. A. Eden-Wynter, J. L. Texcalac-Sangrador, J. P. Villa-Barragan, Y. Rodriguez-Agudelo, S. Montes, Exposure to Manganese:

- Health Effects on the General Population, a Pilot Study in Central Mexico, *Environmental Research Section A*, (2001) 85, 90-104.
- 20.H. Stern, A quantitative assessment of the carcinogenicity of hexavalent chromium by the oral route and its relevance to human exposure, *Environmental Research*, (2010) 110, 798–807.
- 21.M. Costa, C. B. Klein, Toxicity and Carcinogenicity of Chromium Compounds in Humans, *Critical Reviews in Toxicology*, 2006, 36:155–163.
- 22.K. P. Nickensa, S. R. Patierno, S. Ceryak, Chromium genotoxicity: A double-edged sword, *Chemico-Biological Interactions*, (2010) 188, 276–288.
- 23.X. F. Wang, M. L. Xing, Y. Shen, X. Zhua, L. H. Xu, Oral administration of Cr(VI) induced oxidative stress, DNA damage and apoptotic cell death in mice, *Toxicology*, (2006) 228, 16–23.
- 24.W. Banner, JR., M. Koch, D. M. Capin, S. B. Hopf, S. Chang, T. G. Tong, Experimental Chelation Therapy in Chromium, Lead, and Boron Intoxication with N-Acetylcysteine and Other Compounds, *Toxicology And Applied Pharmacology*, (1986) 83, 142-147.
- 25.H.-D.belitz, W.Grosch, P.Schieberle, *Food Chemistry*, 4th revised and extended Edition,(2009) 468-470
- 26.M. Waisberg, P. Joseph, B. Hale, D. Beyersmann, Molecular and cellular mechanisms of cadmium carcinogenesis, *Toxicology*, 192 (2003) 95–117.
- 27.S. M. Gallego, L. B. Pena, R. A. Barcia, C. E. Azpilicueta, M. F. Iannone, E. P. Rosales, M. S. Zawoznik, M. D. Groppa, M. P. Benavides, Unravelling cadmium toxicity and tolerance in plants: Insight into regulatory mechanisms, *Environmental and Experimental Botany*, (2012) 83, 33– 46.
- 28.P. Koedritha, H. Kimb, J. Weonc, Y. R. Seo, Toxicogenomic approaches for understanding molecular mechanisms of heavy metal mutagenicity and carcinogenicity, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, (2013), in press.

29. Jane Muncke, *Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: Is packaging a relevant source?*, *Science of The Total Environment*, Volume 407, Issue 16, 1 August 2009, Pages 4549-4559
30. Jane Muncke, Endocrine disrupting chemicals and other substances of concern in food contact materials: An updated review of exposure, effect and risk assessment, *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, Volume 127, Issues 1–2, October 2011, Pages 118-127
31. Κωνσταντίνος Ευσταθίου, Η Ένωση του μήνα, Ιανουάριος 2010, http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_Me2Hg.htm
32. Richard W Siegler, David W Nierenberg, William F Hickey, Fatal poisoning from liquid dimethylmercury: A neuropathologic study, *Human Pathology*, Volume 30, Issue 6, June 1999, Pages 720-723
33. Diem HaMai, Stephen C. Bondy, Dimethylmercury, *Encyclopedia of Toxicology (Second Edition)*, 2005, Pages 54-57
34. M. F. Hughes, Arsenic toxicity and potential mechanisms of action, *Toxicology Letters*, (2002) 133, 1–16.
35. V. K. Sharma, M. Sohn, Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation, *Environment International*, (2009) 35, 743–759.
36. F. Burlo, I. Guijarro, A. A. Carbonell-Barrachina, D. Valero, F. Martinez-Sanchez, Arsenic Species: Effects on and Accumulation by Tomato Plants, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 1999, 47, 1247-1253.
37. E. Denkhaus, K. Salnikow, Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity, *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, (2002) 42, 35–56.
38. European Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, L 364/5-L 364/24.
39. M.R. Berry, I.J. Pflug, CANNING | Principles, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, 2003, Pages 816-824

40. M. de F. Filipe Poças, CANNING | Cans and their Manufacture, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (Second Edition), 2003, Pages 824-832
41. Luis Fernando Folle, Sergio Eglan Silveira Netto, Lirio Schaeffer, Analysis of the manufacturing process of beverage cans using aluminum alloy, *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 205, Issues 1–3, 26 August 2008, Pages 347-352
42. P. Rutledge, CANNING | Food Handling, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (Second Edition), 2003, Pages 841-845
43. R.J. Pither, CANNING | Quality Changes During Canning, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (Second Edition), 2003, Pages 845-851
44. A.M Vivar-Quintana, M.L González-San José, M Collado-Fernández, Influence of canning process on colour, weight and grade of mushrooms, *Food Chemistry*, Volume 66, Issue 1, July 1999, Pages 87-92
45. J.E. Charbonneau, investigation of corrosion and container integrity in metal food containers, using Scanning Electron Microscopy-Xray-Microanalysis, *Scanning*, vol 23, (2001)198-203
46. M.G. Kontominas, M.I. Prodromidis, E.K. Paleologos, A.V. Badeka, D. Georgantelis, Investigation of Fish Product-Metal Container Interaction Using Scanning Electron Microscopy-Xray-Microanalysis, *Food Chem.* 98 (2006) 225-23.
47. A.C.A de Vooy, B. Boelen, D.H. Van der Weijde, Screening of coated metal packaging cans using EIS, *Progress in Organic Coatings*, 73 (2012) 202-210
48. Berend Boelen, Hansden Hartog, Hans van der Weijde, Product performance of polymer coated packaging steel, study of the mechanism of defect growth in cans, *Progress in Organic Coatings*, 50 (2004) 40-46
49. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*, Αθήνα, 2005, σελ 228-320

50. Θ.Π.Χατζηγιάννου, Μ.Α.Κουπάρης, *Ενόργανη Ανάλυση*, Αθήνα, 1997, σελ 266-306, 334-336
51. U. Rafique, S. Iqbal, S. Faiz, A. Hashmi, Analysis Of Variation In Concentration Of Essential And Non Essential Elements In Canned And Fresh Food, *Journal of Food Processing and Preservation*, (2009) 33, 186–203.
52. K. Bakkali, N. R. Martos, B. Souhail, E. Ballesteros, Characterization of trace metals in vegetables by graphite furnace atomic absorption spectrometry after closed vessel microwave digestion, *Food Chemistry*, (2009) 116, 590–594.
53. M. Tuzen, M. Soylak, Evaluation of trace element contents in canned foods marketed from Turkey, *Food Chemistry*, (2007) 102, 1089–1095.
54. David I., Ş. M. Nela, Balcu I., Berbentea F., The heavy metals analyses in canned tomato paste, *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies* , (2008) 14, 341-345.
55. Abua Ikem, Nosa O. Egiebor, Assesment of trace elements in canned fishes (mackerel, tuna, salmon, sardines and herrings) marketed in Georgia and Alabama (USA), *Journal of Food Composition and Analysis* 18 (2005) 771-787
56. DAFNE-ANEMOS, Data Food Networking, <http://www.hhf-greece.gr/dafnesoftware/Main.aspx?type=multi>
57. P. Trumbo, A. A. Yates, S. Schlicker, M. Poos, Dietary Reference Intakes: Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, Zinc, *Journal of the American Dietetic Association*, Vol.101, (2001) 3, 294-301.
58. E. Zumelzu, C. Cabezas, F. Delgado, Performance and degradation analyses of traditional and ECCS canning tinplates in citric-citrate medium, *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 152, Issue 3, 30 October 2004, Pages 384-388

