



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

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

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Προσδιορισμός Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, As, Fe και Mn σε
κονσέρβα τοματόπαστας με χρήση
Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης με
φούρνο γραφίτη (GF-AAS).**

**Ραπτοπούλου Γ. Καλομοίρα
Χημικός**

**ΑΘΗΝΑ
ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2013**



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

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

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Προσδιορισμός Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, As, Fe και Mn σε
κονσέρβα τοματόπαστας με χρήση
Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης με
φούρνο γραφίτη (GF-AAS).**

**Ραπτοπούλου Γ. Καλομοίρα
Χημικός**

**ΑΘΗΝΑ
ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2013**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Προσδιορισμός Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, As, Fe και Mn σε κονσέρβα τοματόπαστας με χρήση Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη (GF-AAS).

Ραπτοπούλου Γ. Καλομοίρα

A.M: 51103

Επιβλέπων Καθηγητής:
Χαράλαμπος Προεστός, Λέκτορας ΕΚΠΑ.

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Χαράλαμπος Προεστός, Λέκτορας ΕΚΠΑ

Ιωάννης Ζαμπετάκης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Νικόλαος Θωμαΐδης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

22/01/2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτή την εργασία αναπτύχθηκαν και επικυρώθηκαν 4 διαφορετικές μέθοδοι για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό των μετάλλων και μεταλλοειδών Cd-Pb, Cr-Ni, Cu-As και Fe-Mn σε δείγματα τοματόπαστας σε κονσέρβα. Η διαδικασία επικύρωσης έγινε σύμφωνα με τους Ευρωπαϊκούς Κανονισμούς για τον επίσημο έλεγχο συστατικών των τροφίμων. Για την επικύρωση της μεθόδου, η πιστότητα (επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα) και η ακρίβεια της μεθόδου, όπως υπολογίστηκε από πειράματα ανακτήσεων και αναλύσεων δύο πιστοποιημένων υλικών αναφοράς, χρησιμοποιήθηκαν ως κριτήρια επίδοσης. Οι ανακτήσεις υπολογίστηκαν μεταξύ 80-120% και οι % σχετικές τυπικές αποκλίσεις υπολογίστηκαν μικρότερες από τις θεωρητικά προβλεπόμενες. Οι επικυρωμένες μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό μετάλλων και μεταλλοειδών σε 13 διαφορετικά δείγματα τοματόπαστας. Επιπλέον, παρουσιάζεται ένας νέος δείκτης με σκοπό να παρέχει πληροφορίες για την ποιότητα της τοματόπαστας και τον κατάλληλο χρόνο συντήρησής της μετά το άνοιγμα. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν διάφορες δοκιμές μετανάστευσης βασιζόμενες στο ισοζύγιο μάζας και στη σύγκριση της περιεκτικότητας μετάλλων και μεταλλοειδών, ανάμεσα σε μεταλλικές και ασηπτικές χάρτινες συσκευασίες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το κάδμιο, και σε ορισμένες περιπτώσεις ο μόλυβδος, υπερέβαιναν τα Ευρωπαϊκά νομοθετικά όρια, ενώ οι περιεκτικότητες των υπόλοιπων μετάλλων ανιχνεύτηκαν σε περιεκτικότητες μεταξύ $\mu\text{g}/\text{kg}$ και mg/kg . Αυτό αποδεικνύει την αναγκαιότητα θέσπισης νέων νομοθετικών ορίων που να αφορούν τα κονσερβοποιημένα τρόφιμα. Μετά το άνοιγμα της κονσέρβας, ο σίδηρος φαίνεται να μεταναστεύει από τη μεταλλική συσκευασία, και με βάση αυτή την παρατήρηση ένας νέος δείκτης ποιότητας εφαρμόστηκε και μελετήθηκε.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Χημεία Τροφίμων

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: μετανάστευση μετάλλων και μεταλλοειδών, κονσέρβα και ασηπτική χάρτινη συσκευασία τοματόπαστας, δείκτης ποιότητας, Ατομική Απορρόφηση με Φούρνο Γραφίτη.

ABSTRACT

In this study four different methods for the simultaneous determination of Cd-Pb, As-Cu, Cr-Ni and Fe-Mn in canned tomato paste samples were developed and validated. The validation procedure was conducted according to the terms of the European regulation for the official control of contaminants in foods. For method validation, precision (repeatability and reproducibility) and accuracy by recovery tests, with two different certified materials, have been assessed as performance criteria. The calculated recoveries ranged between 80.0%-120.0% and the (%) relative standard deviation values were lower than the theoretical one. The validated methods were applied for the determination of these essential and non essential contaminants in 13 different tomato paste samples. Furthermore, a new quality indicator was evaluated in order to provide information about tomato paste quality and the appropriate storage time of an opened canned tomato paste. Finally, a migration test was accomplished based on the calculation of mass balance and the comparison of the elemental content in tomato paste samples packed in aseptic paper package and in canned tomato paste samples.

The results showed that lead and cadmium exceeded the European legislation limits for some of the samples, and all other elements were detected in the range of $\mu\text{g kg}^{-1}$ to mg kg^{-1} . This shows that EC should consider about establishing new limits for canned foods.

After can opening, migration was taking place only for iron, thus a new quality indicator was applied and evaluated.

SUBJECT AREA: Food Chemistry

KEYWORDS: migration of metals and metalloids, canned and aseptic paper packed tomato paste, quality indicator, ETAAS.

Στην οικογένειά μου.

Ευχαριστίες

Το μεταπτυχιακό αυτό δίπλωμα ειδίκευσης εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών κατά την περίοδο Νοέμβρη 2012 – Μάρτιο 2013.

Επιβλέπων της ερευνητικής μου εργασίας ήταν ο Λέκτορας κ. Χαράλαμπος Προεστός, στον οποίο οφείλω να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες για την συνεχή και καθοριστική για την διεξαγωγή της εργασίας μου καθοδήγηση.

Θεωρώ ιδιαίτερα σημαντικό να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Επίκουρο Καθηγητή ΕΚΠΑ κ. Ζαμπετάκη Ιωάννη και τον Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΚΠΑ κ. Θωμαΐδη Νικόλαο.

Θα ήταν παράληψη να μην ευχαριστήσω τον κ. Πασιά Ιωάννη για την συνεχή καθοδήγησή του καθ' όλη την διάρκεια διεξαγωγής του μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης, καθώς και όλο το προσωπικό του εργαστηρίου της Αναλυτικής Χημείας για την άψογη συνεργασία.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT	5
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	8
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	9
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	12
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	15
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	16
ΠΡΟΛΟΓΟΣ..... Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	18
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Η τομάτα και τα προϊόντα τομάτας.	20
1.1 Η τομάτα.	20
1.2 Τα βασικά προϊόντα τομάτας.	21
1.2.1 Χυμός τομάτας.	21
1.2.2 Τοματόπαστα ή τοματοπολτός.	22
1.2.3 Κέτσαπ.	22
1.2.4 Αποφλοιωμένη ολόκληρη τομάτα	22
1.2.5 Αποφλοιωμένη τομάτα σε κύβους.	22
1.3 Διαδικασία βιομηχανικής παραγωγής των προϊόντων τομάτας.	23
1.4 Διατροφική αξία των προϊόντων τομάτας.	23
1.5 Μεταφορά των μετάλλων στο φυτό της τομάτας.	25
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Είσοδος των μετάλλων και μεταλλοειδών στην τροφική αλυσίδα	29
2.1 Γενικά για τα μέταλλα.	29
2.2 Νομοθετικά όρια.	30
2.3 Τοξικολογική δράση μετάλλων.	31
2.4 Απαραίτητα ή διατροφικά μέταλλα.	32

2.4.1	Χαλκός (Cu)	32
2.4.2	Σίδηρος (Fe)	34
2.4.3	Μαγγάνιο (Mn)	35
2.4.4	Χρώμιο (Cr)	37
2.5	Μέταλλα και μεταλλοειδή ως ρυπαντές τροφίμων	38
2.5.1	Κάδμιο (Cd)	38
2.5.2	Μόλυβδος (Pb)	39
2.5.3	Νικέλιο (Ni)	40
2.5.4	Αρσενικό (As)	41
2.6	Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού μετάλλων και μεταλλοειδών σε τρόφιμα	42
2.6.1	Φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη	42
2.6.2	Όρια ανίχνευσης διαφόρων μεθόδων	42
3.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Διαπίστευση χημικού εργαστηρίου κατά ISO 17025	44
3.1	Γενικά για το ISO 17025	44
3.2	Επικύρωση αναλυτικής μεθόδου με βάση το ISO 17025	46
4.	Σκοπός της εργασίας	48
5.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Υλικά και μέθοδοι	50
4.1	Σχεδιασμός πειράματος	50
4.2	Αρχή της μεθόδου	50
4.3	Αντιδραστήρια	51
4.4	Οργανολογία	52
4.5	Πειραματική πορεία	52
4.6	Βελτιστοποίηση της μεθόδου	54
4.7	Έλεγχος της επαναληψιμότητας και της ακρίβειας της μεθόδου	55

4.8 Προσδιορισμός των ορίων ανίχνευσης (limit of detection, LOD) και ποσοτικοποίησης (limit of quantification, LOQ) της μεθόδου.....	57
4.9 Έλεγχος της ορθότητας και της πιστότητας της μεθόδου με χρήση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς.	62
4.10 Προσδιορισμός των μετάλλων και μεταλλοειδών Cu-As, Pb-Cd, Fe-Mn και Cr-Ni σε δείγματα κονσέρβας τοματόπαστας.....	67
4.10.1 Συζήτηση.....	69
4.11 Προσδιορισμός των μετάλλων και μεταλλοειδών Cu-As, Pb-Cd, Fe-Mn και Cr-Ni σε δείγματα τοματόπαστας σε χάρτινη συσκευασία.....	73
4.11.1 Συζήτηση.....	74
4.12 Έλεγχος της μετανάστευσης των μετάλλων Cu-As, Pb-Cd, Fe-Mn και Cr-Ni από τη μεταλλική συσκευασία.	75
4.12.1 Πρώτη δοκιμή μετανάστευσης.....	75
4.12.2 Δεύτερη δοκιμή μετανάστευσης.....	76
4.12.3 Συζήτηση.....	77
4.13 Προσδιορισμός του χρόνου συντήρησης τοματόπαστας σε ανοιχτή κονσέρβα, με βάση την περιεχόμενη συγκέντρωση μετάλλων.	79
6. Συμπεράσματα.....	82
7. Παράρτημα.	84
8. ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....	95
9. ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	97
10. ΑΝΑΦΟΡΕΣ	98

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Πρόσληψη και μεταφορά μετάλλων στα φυτά.....	27
Σχήμα 2. Τοξικολογική δράση μετάλλων στα φυτά.	28
Σχήμα 3. Διάγραμμα πυρόλυσης-ατομοποίησης για το κάδμιο και τον μόλυβδο.....	55
Σχήμα 4. Καμπύλη ποσοτικοποίησης καδμίου.....	59
Σχήμα 5. Καμπύλη ποσοτικοποίησης μολύβδου.	59
Σχήμα 6. Καμπύλη ποσοτικοποίησης χρωμίου.....	60
Σχήμα 7. Καμπύλη ποσοτικοποίησης νικελίου.....	60
Σχήμα 8. Καμπύλη ποσοτικοποίησης χαλκού.....	61
Σχήμα 9. Καμπύλη ποσοτικοποίησης αρσενικού.....	61
Σχήμα 10. Καμπύλη ποσοτικοποίησης μαγγανίου.....	62
Σχήμα 11. Καμπύλη ποσοτικοποίησης σιδήρου.	62
Σχήμα 12. Διάγραμμα ελέγχου ποιότητας καδμίου.	63
Σχήμα 13. Διάγραμμα ελέγχου ποιότητας μολύβδου.	64
Σχήμα 14. Διάγραμμα ελέγχου ποιότητας χρωμίου.	64
Σχήμα 15. Διάγραμμα ελέγχου ποιότητας νικελίου.	65
Σχήμα 16. Διάγραμμα ελέγχου ποιότητας σιδήρου.....	65
Σχήμα 17. Διάγραμμα ελέγχου ποιότητας μαγγανίου.....	66
Σχήμα 18. Διάγραμμα ελέγχου ποιότητας χαλκού.	66
Σχήμα 19. Καμπύλη των δεικτών k_1 και k_2 σε σχέση με τον αριθμητικό μέσο.....	80
Σχήμα 20. Καμπύλη των δεικτών k_1 και k_2 σε σχέση με τον γεωμετρικό μέσο.....	80
Σχήμα 21. Καμπύλη των δεικτών k_1 και k_2 σε σχέση με την διάμεση τιμή.....	81
Σχήμα 22α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 1, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	84
Σχήμα 22β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cu, Fe, Mn στο δείγμα 1, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	84

Σχήμα 23α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 2, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	85
Σχήμα 23β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cu, Fe, Mn στο δείγμα 2, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	85
Σχήμα 24α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 3, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	86
Σχήμα 24β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cu, Fe, Mn στο δείγμα 3, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	86
Σχήμα 25α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 4, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	87
Σχήμα 25β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cu, Fe, Mn στο δείγμα 4, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	87
Σχήμα 26α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 5, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	88
Σχήμα 26β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cu, Fe, Mn στο δείγμα 5, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	88
Σχήμα 27α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 6, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	89
Σχήμα 27β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cu, Fe, Mn στο δείγμα 6, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	89
Σχήμα 28α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 7, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	90
Σχήμα 28β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cu, Fe, Mn στο δείγμα 7, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	90
Σχήμα 29α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 8, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	91
Σχήμα 29β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cu, Fe, Mn στο δείγμα 8, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	91

Σχήμα 30α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 9, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	92
Σχήμα 30β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cu, Fe, Mn στο δείγμα 9, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	92
Σχήμα 31α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 10, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	93
Σχήμα 31β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cu, Fe, Mn στο δείγμα 10, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	93
Σχήμα 32α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 11, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	94
Σχήμα 32β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cu, Fe, Mn στο δείγμα 11, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης.	94

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Η τομάτα <i>Lycopersicon Solanaceae</i>	20
Εικόνα 2. Δοχεία χώνευσης teflon.....	52
Εικόνα 3. Δοχεία αραίωσης δειγμάτων.	53
Εικόνα 4. Καμπύλη απορρόφησης για το κάδμιο.....	67
Εικόνα 5. Καμπύλη απορρόφησης για τον μόλυβδο.....	68

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Παραγωγή τομάτας με προορισμό τη μεταποίηση σε tn.	21
Πίνακας 2. Ποσοστά κατανάλωσης διαφόρων προϊόντων τομάτας ως προς την ολική κατανάλωση.	24
Πίνακας 3. Περιεκτικότητες μετάλλων στο φυτό της τομάτας, ανάλογα με την περιοχή καλλιέργειας.	27
Πίνακας 4. Μέταλλα τα οποία συναντώνται πιο συχνά στα τρόφιμα.	30
Πίνακας 5. Ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη για διάφορα τρόφιμα.	31
Πίνακας 6. Δραστικές ελεύθερες ρίζες.	32
Πίνακας 7. Παθολογικές καταστάσεις που σχετίζονται με υπερδοσολογία σιδήρου.	35
Πίνακας 8. Όρια ανίχνευσης σε ng/mL για επιλεγμένα στοιχεία.	43
Πίνακας 9. Θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου γραφίτη για το φασματοφωτόμετρο SIMAA 6000.	53
Πίνακας 10. Θερμοκρασιακό πρόγραμμα χώνευσης δειγμάτων, φούρνου μικροκυμάτων MARS X-Press.	54
Πίνακας 11. Βέλτιστες θερμοκρασίες πυρόλυσης και ατομοποίησης.	55
Πίνακας 12. % ανακτήσεις±τυπική απόκλιση για τους αναλύτες που προσδιορίστηκαν.	57
Πίνακας 13. Τιμές LOD και LOQ μεθόδου, για κάθε μέταλλο.	58
Πίνακας 14. Αποτελέσματα προσδιορισμού μετάλλων εκφρασμένα σε mg/kg σε είγματα κονσέρβας τοματόπαστας.	68
Πίνακας 15. Αποτελέσματα προσδιορισμού μετάλλων εκφρασμένα σε mg/kg, σε δείγματα τοματόπαστας σε χάρτινη συσκευασία.	74
Πίνακας 16. Αποτελέσματα πρώτης δοκιμής μετανάστευσης.	75
Πίνακας 17. Αποτελέσματα δεύτερης δοκιμής μετανάστευσης.	77
Πίνακας 18. Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.	95

Πίνακας 19. Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους.	97
---	----

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η ολοένα και αυξανόμενη παρουσία μετάλλων και μεταλλοειδών στο περιβάλλον, ως φυσικά του συστατικά αλλά και λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας, έχει σαν συνέπεια την μεταφορά τους στα φυτά και ως επέκταση και στη τροφική αλυσίδα. Το γεγονός ότι κάποια από αυτά, όπως το κάδμιο και ο μόλυβδος, έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερος τοξικά για τον άνθρωπο ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις, έχει αυξήσει το ενδιαφέρον για τη δημόσια υγεία. Η ύπαρξη πολλών αναλυτικών μεθόδων, όπως η Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) και η Φασματοφωτομετρία Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-AES), έχει συμβάλει σημαντικά στην ανάπτυξη νέων μεθόδων προσδιορισμού μετάλλων σε διάφορα τρόφιμα.

Τα τελευταία χρόνια ολοένα και περισσότερες μελέτες γίνονται για τον προσδιορισμό των περιεχόμενων μετάλλων σε τομάτες αλλά και σε προϊόντα αυτών, λόγω της ευρείας κατανάλωσής τους σε πολλές χώρες εξαιτίας της υψηλής διατροφικής τους αξίας.

Σε προηγούμενη μελέτη του Πανεπιστημίου Αθηνών, έγινε προσδιορισμός της περιεκτικότητας κασσιτέρου σε κονσέρβα τομάτας ώστε να μελετηθεί η μετανάστευση από τη συσκευασία.¹ Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι ο προσδιορισμός και άλλων μετάλλων, όπως σιδήρου, χαλκού, μαγγανίου, τα οποία μπορεί να μεταναστεύουν από το υλικό συσκευασίας, σε σχέση με την πάροδο του χρόνου συντήρησης του τροφίμου, μετά το άνοιγμα της συσκευασίας, υπό συνθήκες ψύξης. Επιπλέον, θα μελετηθεί η συμπεριφορά των ίδιων μετάλλων και σε ασηπτική χάρτινη συσκευασία τοματόπαστας για λόγους σύγκρισης με τη μεταλλική. Τέλος, θα γίνουν δοκιμές για την επιβεβαίωση της μετανάστευσης των μετάλλων από τη μεταλλική συσκευασία στο προϊόν.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Η τομάτα και τα προϊόντα τομάτας

1.1 Η τομάτα

Η τομάτα είναι φυτικό είδος του γένους *Lycopersicon* και ανήκει στην οικογένεια *Solanaceae*. Αποτελείται από έναν εξωτερικό φλοιό, ένα ενδιάμεσο κομμάτι το οποίο αποτελείται από χρωστικές, πηκτικές ουσίες και πηκτικά ένζυμα, και το εσωτερικό κομμάτι το οποίο αποτελείται από πολλά μικρά σπόρια.² Τα τελευταία χρόνια το παγκόσμιο εμπόριο τομάτας παρουσίασε άνθιση, καθώς η τομάτα είναι το δεύτερο μεγαλύτερο λαχανικό. Ενδεικτικά, το 2008 το Μεξικό κατείχε την πρώτη θέση στο παγκόσμιο εμπόριο τομάτας, σύμφωνα με την υπηρεσία του Τμήματος Γεωργίας της Η.Π.Α ενώ η Κίνα από το 2003 αποτελεί τον βασικότερο εξαγωγέα κονσερβοποιημένης τομάτας, και ακολουθούν διάφορες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ιταλία, Γαλλία, Ισπανία) αλλά και άλλες χώρες όπως η Τουρκία και η Ινδία. Η καλλιέργεια τομάτας μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες, ως καλλιέργεια θερμοκηπίου και ως ανοικτή καλλιέργεια. Οι τομάτες οι οποίες προέρχονται από θερμοκήπια συνήθως διατίθενται φρέσκες στην αγορά, ενώ οι τομάτες που προέρχονται από ανοικτή καλλιέργεια προορίζονται για βιομηχανική χρήση. Η παγκόσμια παραγωγή τομάτας σύμφωνα με στατιστικές μελέτες ανήλθε για το 2010 στους 146 εκατομμύρια τόνους.^{3,4}



Εικόνα 1. Η τομάτα *Lycopersicon Solanaceae*

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η παραγωγή τομάτας για βιομηχανική χρήση σύμφωνα με το Υπουργείο Τροφίμων και Αγροτικής ανάπτυξης:

Πίνακας 1. Παραγωγή τομάτας με προορισμό την μεταποίηση σε τόνους.

	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Ευρωπαϊκή Ένωση	10450	8190	8 634	8 874	11152	9127
Υπ. Ευρώπη και Μέση Ανατολή	5184	4614	5186	6628	6181	5020
Βόρεια Αμερική	9867	10222	12054	11737	13142	12209
Νότια Αμερική	2441	2154	2411	2170	2329	3144
Αφρική	240	225	212	201	240	195
Ασία και Ειρηνικός	4050	5121	5342	7075	9440	7932

1.2 Τα βασικά προϊόντα τομάτας.

Η τομάτα μπορεί να καταναλωθεί, όταν είναι φρέσκια, σαν ωμό λαχανικό αλλά και ύστερα από επεξεργασία μπορεί να δώσει διάφορα προϊόντα, τα κυριότερα από τα οποία είναι ο χυμός τομάτας, η τοματόπαστα ή τοματοπολτός, η κέτσαπ, η αποφλοιωμένη ολόκληρη τομάτα και η αποφλοιωμένη τομάτα σε κύβους.⁴

1.2.1 Χυμός τομάτας.

Ως χυμός τομάτας αναφέρεται ο ασυμπύκνωτος χυμός που προκύπτει μετά την έκθλιψη ολόκληρων τοματών από τις οποίες έχει πρώτα αφαιρεθεί ο φλοιός και τα σπόρια με ψυχρή ή θερμή επεξεργασία και διήθηση, και ο οποίος μπορεί να καταναλωθεί άμεσα χωρίς περαιτέρω αραίωση ή συμπύκνωση.⁴

1.2.2 Τοματόπαστα ή τοματοπολτός.

Ως τοματοπολτός χαρακτηρίζεται το τελικό προϊόν μετά από τη συμπύκνωση του χυμού που προκύπτει από την έκθλιψη της τομάτας, αφού έχουν αφαιρεθεί ο φλοιός, τα σπόρια και οι ίνες, και περιέχει 24% ή και περισσότερα φυσικά διαλυτά στερεά. Με βάση τα φυσικά στερεά που περιέχει καθορίζονται τα παρακάτω είδη τοματοπολτού:

- Τοματοπολτός τριπλής συμπύκνωσης, ο οποίος περιέχει 36% τουλάχιστον στερεά συστατικά.
- Τοματοπολτός διπλής συμπύκνωσης, ο οποίος περιέχει 28% τουλάχιστον στερεά συστατικά.
- Τοματοπολτός απλής συμπύκνωσης, ο οποίος περιέχει 22% τουλάχιστον στερεά συστατικά.
- Ημισυμπυκνωμένος τοματοπολτός, ο οποίος περιέχει 16% τουλάχιστον στερεά συστατικά.⁴

1.2.3 Κέτσαπ.

Ως κέτσαπ χαρακτηρίζεται το ειδικό παρασκεύασμα που γίνεται με βάση τον τοματοπολτό και την προσθήκη ζάχαρης, ξυδιού και διάφορων καρυκευμάτων και αρωμάτων. Το στερεό υπόλειμμα του κέτσαπ είναι μεταξύ 16-35% ανάλογα τον τύπο τοματοπολτού που χρησιμοποιείται κάθε φορά ως πρώτη ύλη.⁴

1.2.4 Αποφλοιωμένη ολόκληρη τομάτα.

Ως αποφλοιωμένες τομάτες χαρακτηρίζονται οι ολόκληρες τομάτες χωρίς φλοιό που είναι συσκευασμένες σε γυάλινα δοχεία ή κουτιά από λευκοσίδηρο, με ή χωρίς χυμό τομάτας. Χρησιμοποιούνται κυρίως στη μαγειρική και σπανιότερα ως ωμές.⁴

1.2.5 Αποφλοιωμένη τομάτα σε κύβους.

Η αποφλοιωμένη τομάτα σε κύβους (κονκασέ) είναι υποπροϊόν της ολόκληρης αποφλοιωμένης τομάτας, ακολουθεί την ίδια διαδικασία κονσερβοποίησης με

αυτή, με μοναδική διαφοροποίηση το γεγονός ότι κομματιάζεται αμέσως μετά την αποφλοιώση.⁴

1.3 Διαδικασία βιομηχανικής παραγωγής των προϊόντων τομάτας.

Για τη βιομηχανική επεξεργασία της τομάτας ακολουθούνται τα παρακάτω στάδια:

1. Συγκομιδή και μεταφορά στο εργοστάσιο μεταποίησης
2. Ποιοτικός έλεγχος και παραλαβή
3. Τροφοδότηση, πλύσιμο και διαλογή
4. Σπάσιμο και προθέρμανση
5. Παραγωγή χυμού
6. Συμπύκνωση
7. Παστερίωση τοματοπολτού
8. Γέμισμα και κλείσιμο συσκευασιών (διαφόρων σταδίων μεταποίησης της τομάτας)
9. Συμπληρωματική παστερίωση, ψύξη και στέγνωμα των συσκευασιών
10. Εγκιβωτισμός, παλετάρισμα, αποθήκευση
11. Τοποθέτηση ετικετών, συσκευασία και διάθεση.

Όλα τα μηχανήματα και οι σωληνώσεις συνδέσεως και επικοινωνίας που έρχονται σε επαφή με τις τομάτες, τον χυμό και κάθε παραγόμενο προϊόν πρέπει να είναι από ανοξείδωτο χάλυβα, να πλένονται σε τακτικά διαστήματα και να μην υπάρχει πουθενά χαλκός, που είναι επικίνδυνος για την υγεία του ανθρώπου.⁴

1.4 Διατροφική αξία των προϊόντων τομάτας.

Δεδομένα της βάσης δεδομένων για τρόφιμα (Data Food Network, DAFNE) για το μέσο διαιτολόγιο ενός ανθρώπου έδειξαν ότι ο άνθρωπος καταναλώνει περίπου 27g τομάτας ημερησίως, κάνοντας έτσι την τομάτα το πιο δημοφιλές τρόφιμο στην Ευρώπη.⁵ Η ημερήσια κατανάλωση ανά άτομο για τα προϊόντα της τομάτας φαίνεται ενδεικτικά στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2. Ποσοστά κατανάλωσης διαφόρων προϊόντων τομάτας ως προς την ολική κατανάλωση.

Είδος προϊόντος	Ποσοστό κατανάλωσης κάθε είδους ως προς την ολική κατανάλωση
Ωμές τομάτες	36,2
Επεξεργασμένες τομάτες	
Σούπες	8,8
Κονσέρβα τομάτας	7,0
Ψητές	5,4
Τηγανιτές	3,2
Κέτσαπ	0,4
Τρόφιμα που περιέχουν τομάτα	
Κονσερβοποιημένα τρόφιμα	29,5
Πίτσα	2,3
Άλλα	7,1

Η τομάτα καθώς και τα προϊόντα της (χυμός τομάτας, τοματόπαστα) χρησιμοποιούνται ευρέως στο καθημερινό διαιτολόγιο του ανθρώπου εξαιτίας της υψηλής θρεπτικής τους αξίας, καθώς περιέχουν σε μεγάλο ποσοστό σάκχαρα (γλυκόζη, φρουκτόζη), β-καροτένιο, λυκοπένιο, βιταμίνη C και E, φλαβονοειδή, οργανικά οξέα (κιτρικό οξύ, μηλικό οξύ), φαινολικά οξέα και χλωροφύλλες.^{6,7} Επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι μία διατροφή πλούσια σε προϊόντα τομάτας σχετίζεται με την μείωση της εμφάνισης καρκίνων του πεπτικού σωλήνα όπως ο καρκίνος του στομάχου και του

εντέρου, καθώς και του καρκίνου του προστάτη αλλά φαίνεται ότι έχουν και προστατευτικές ιδιότητες απέναντι σε καρδιαγγειακές ασθένειες. Η ικανότητά τους αυτή φαίνεται να συσχετίζεται κυρίως με την ύπαρξη του λυκοπένιου στην τομάτα, το οποίο προλαμβάνει την οξειδωτική βλάβη του DNA αλλά και των λιπιδίων των κυτταρικών μεμβρανών.⁸ Επιπλέον, φαίνεται να προκαλεί την παραγωγή ορμονών, την αφύπνιση του ανοσοποιητικού συστήματος αλλά και άλλων μηχανισμών. Σύμφωνα με έρευνες, το 50% της ποσότητας λυκοπένιου που λαμβάνει ένας άνθρωπος από το καθημερινό του διαιτολόγιο, φαίνεται να προέρχεται από κατανάλωση ωμής τομάτας, ενώ το υπόλοιπο 50% προέρχεται από επεξεργασμένα προϊόντα τομάτας, κυρίως χυμό τομάτας, τοματόπαστα και σάλτσες τομάτας.⁹

1.5 Μεταφορά των μετάλλων στο φυτό της τομάτας.

Οι τομάτες καθώς και τα προϊόντα τους περιέχουν διάφορα μέταλλα, κάποια από τα οποία όπως ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος, ο κασσίτερος, το αντιμόνιο, το αλουμίνιο, το μαγγάνιο και το χρώμιο είναι χρήσιμα για το φυτό αλλά μπορεί να καταστούν τοξικά αν υπερβούν τις συνήθεις συγκεντρώσεις, ενώ άλλα όπως το κάδμιο, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος και το αρσενικό είναι τοξικά ακόμη και σε πολύ μικρές ποσότητες. Γι αυτό τον λόγο έχουν θεσπιστεί αυστηρά όρια για την ύπαρξη αυτών των μετάλλων τόσο στο έδαφος όσο και στο τελικό προϊόν.¹⁰

Τα μέταλλα μεταφέρονται στο φυτό της τομάτας από το έδαφος, το νερό αλλά και τον αέρα, όπου υπάρχουν σε διάφορες ποσότητες τόσο σαν φυσικά συστατικά όσο και σαν ρυπαντές, εξαιτίας της χρήσης λιπασμάτων, των φυτοφαρμάκων, των βιομηχανικών εκπομπών και της διάθεσης αποβλήτων στο περιβάλλον.^{11,12} Για τα βιομηχανοποιημένα προϊόντα τομάτας, επιπλέον παράγοντες που συνεισφέρουν στην μεταφορά των μετάλλων είναι η παραγωγική διαδικασία, τα υλικά συσκευασίας αλλά και τα πρόσθετα τροφίμων όπως ο χλωριούχος κασσίτερος SnCl_2 . Τα προϊόντα αυτά αποθηκεύονται μερικές εβδομάδες μέχρι και κάποια χρόνια μέχρι να καταναλωθούν με αποτέλεσμα πολλά μέταλλα όπως ο κασσίτερος, ο σίδηρος, και ο χαλκός να μεταναστεύουν από την συσκευασία στο τρόφιμο. Έτσι, η

περιεχόμενη ποσότητα μετάλλων στα κονσερβοποιημένα προϊόντα τομάτας διαφέρει και εξαρτάται άμεσα από το υλικό συσκευασίας, το pH, την θερμοκρασία και τον χρόνο συντήρησης.¹¹

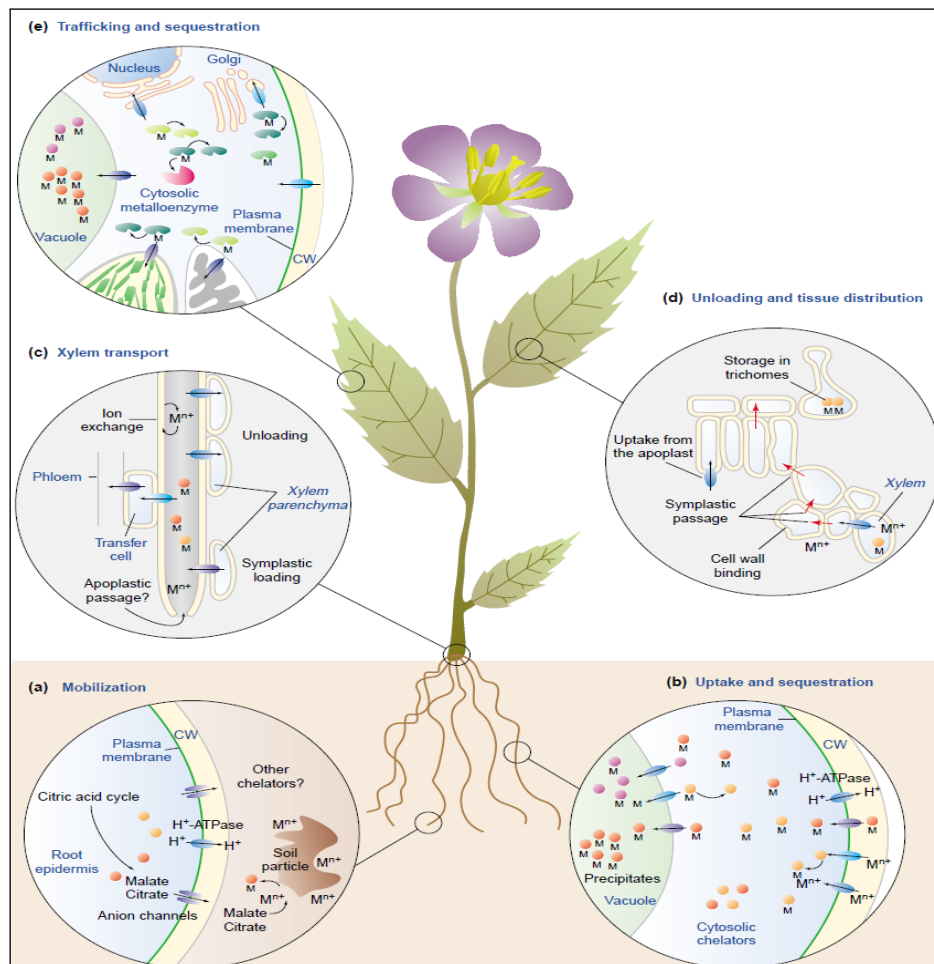
Το έδαφος είναι η κύρια πηγή πρόσληψης μετάλλων για τα φυτά, καθώς τα μέταλλα, από όπου και αν προέρχονται, έχουν την τάση να συσσωρεύονται σε αυτό μόλις φτάσουν στην επιφάνειά του. Τα φυτά προσλαμβάνουν τα μέταλλα μέσω των ριζών και στη συνέχεια, αφού διαπεράσουν τις κυτταρικές μεμβράνες, μεταφέρονται σε όλα τα μέρη του φυτού μέσω διαδικασιών που δεν είναι ακόμη επακριβώς γνωστές. Η μεταφορά των μετάλλων στα υπόλοιπα μέρη του φυτού φαίνεται να γίνεται από πρωτεΐνες-μεταφορείς οι οποίες παίζουν ρόλο και στην ομοιοστάση των μετάλλων αυτών.^{13,14}

Η όλη διαδικασία αφομοίωσης των μετάλλων από τα φυτά μπορεί να περιγραφεί σε 5 στάδια: α) πρόσληψη από το έδαφος, β) η διαμερισματοποίηση μέσα στην ρίζα, γ) μεταφορά στα ξυλώδη μέρη του φυτού, δ) διανομή μεταξύ των κενών χώρων και τέλος ε) μεταφορά και αποθήκευση στα φύλλα.¹⁵

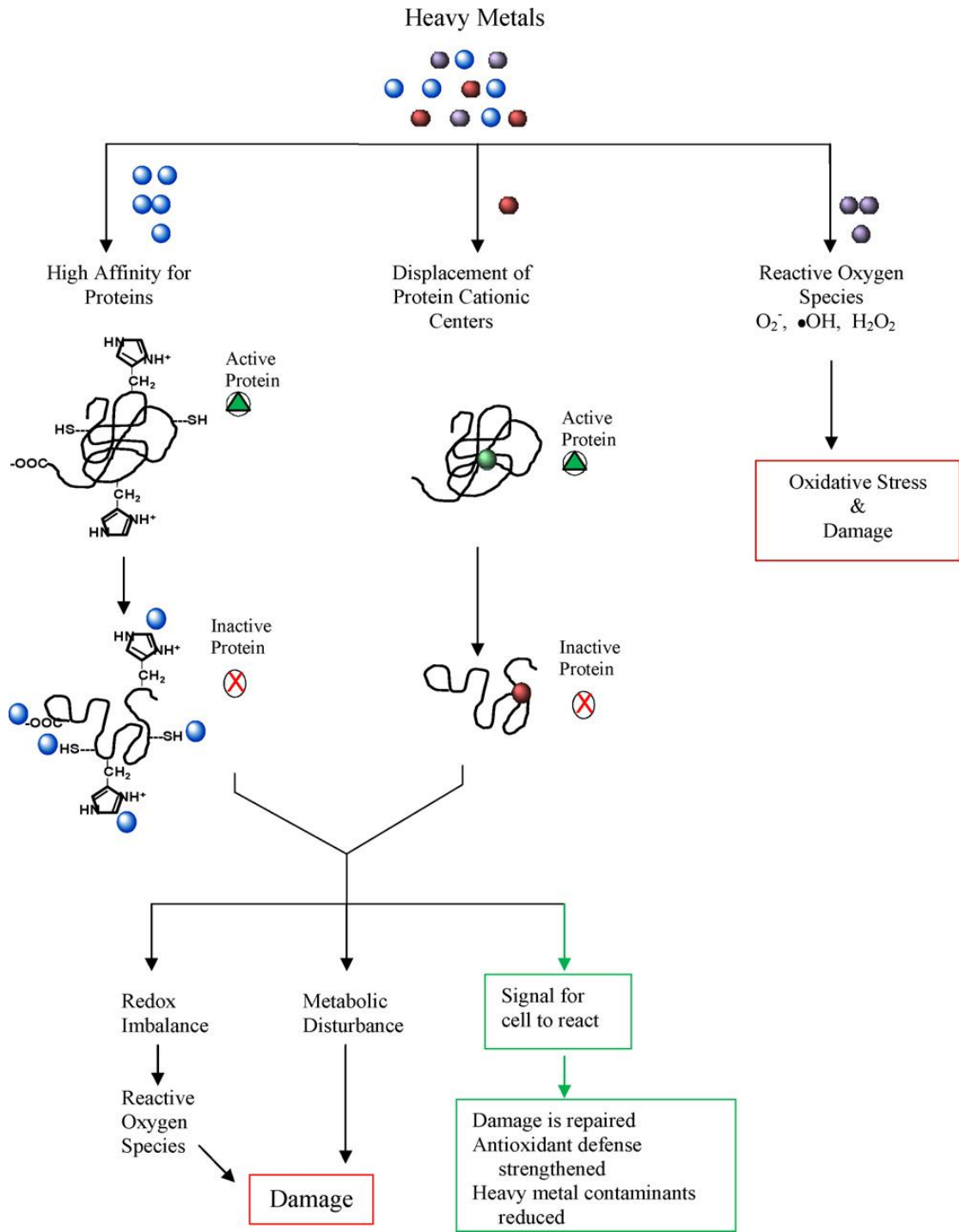
Η συσσώρευση των μετάλλων στο φυτό της τομάτας και η μεταφορά τους στην τροφική αλυσίδα, εξαρτάται από τις ιδιότητες του εδάφους στο οποίο αυτές καλλιεργούνται, καθώς αυτές επηρεάζουν την ποσότητα των μετάλλων που μπορούν να μεταφερθούν στο φυτό. Έτσι, η ποσότητα που προσλαμβάνουν τα φυτά εξαρτάται από το pH του εδάφους, την παρουσία άλλων ιόντων μετάλλων, το οργανικό φορτίο, την ποιότητα του νερού, την ικανότητα μεταφοράς του μετάλλου, την παρουσία οξειδίων σιδήρου και αλουμινίου και τον τρόπο ανάπτυξης του φυτού. Επιπλέον παράμετροι που επηρεάζουν την πρόσληψη μετάλλων από το φυτό είναι η μέθοδος καλλιέργειας, η ωριμότητα αλλά και το είδος του φυτού. Για παράδειγμα έχει βρεθεί ότι σε εδάφη με χαμηλά pH μεταφέρεται μικρότερη ποσότητα μετάλλων από το έδαφος στο φυτό.¹⁶

Πίνακας 3. Περιεκτικότητες μετάλλων στο φυτό της τομάτας, σε mg/kg, ανάλογα με την περιοχή καλλιέργειας.¹⁶

Χώρα	Fe	Cu	Mn	Cr	Cd	Pb
Ισπανία	1,8-2,19	0,24-0,32	0,54-0,66			
Ελλάδα				0,06-0,13		
Τουρκία	1,98-2,41	12,9-18,7			0,61-0,71	0,38-0,48
Αμερική	5,5	4,3	1			



Σχήμα 1. Πρόσληψη και μεταφορά των μετάλλων στο φυτό¹⁵



Σχήμα 2. Τοξικολογική δράση των μετάλλων στα φυτά.¹⁷

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Είσοδος των μετάλλων και μεταλλοειδών στην τροφική αλυσίδα

2.1 Γενικά για τα μέταλλα.

Τα μέταλλα εισέρχονται στο περιβάλλον (αέρας, έδαφος, νερό) τόσο από φυσικές πηγές όσο και από ανθρωπογενείς παράγοντες, όπως είναι η χρήση λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων, οι μεταλλευτικές εκμεταλλεύσεις, η διαχείριση των αποβλήτων και η απορροή από βιομηχανίες εξευγενισμού μετάλλων.¹⁸ Αυτό σε συνδυασμό με άλλους παράγοντες, όπως τα υλικά συσκευασίας τροφίμων και τα πρόσθετα, έχουν σαν αποτέλεσμα την είσοδό τους στην τροφική αλυσίδα.¹⁹

Εφόσον τα μέταλλα και οι ενώσεις τους είναι ευρέως διαδεδομένα στον αέρα, στο νερό, στο έδαφος και στα τρόφιμα, ο άνθρωπος εκτίθεται σε αυτά μέσω της εισπνοής, της κατάποσης και της δερματικής διείσδυσης. Η συνεχής αυτή πρόσληψη μετάλλων είναι ιδιαίτερος επιβλαβής για την υγεία του ανθρώπου καθώς τα μέταλλα έχουν την ικανότητα να συσσωρεύονται στον ανθρώπινο οργανισμό και εξαιτίας του μεγάλου χρόνου ημιζωής τους, αργούν να μεταβολιστούν και παραμένουν για χρόνια προκαλώντας άμεσες (δηλητηρίαση) ή μακροπρόθεσμες βλάβες (καρκίνος του στομάχου) στην υγεία του ανθρώπου.^{19,20}

Μέταλλα όπως ο σίδηρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο και το χρώμιο είναι χρήσιμα για τον ανθρώπινο οργανισμό σε χαμηλές συγκεντρώσεις αφού πολλά από αυτά συμμετέχουν σε βιολογικές διεργασίες, σαν ένζυμα ή σαν ενεργοποιητές ενζύμων, αλλά μπορεί να καταστούν τοξικά σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Αντιθέτως άλλα μέταλλα όπως το κάδμιο, ο μόλυβδος, το νικέλιο και το αρσενικό είναι τοξικά ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, προκαλώντας κυρίως καρδιαγγειακές παθήσεις, νεφρική δυσλειτουργία, νευρολογικές διαταραχές αλλά και παθήσεις των οστών.^{21,22} Επιδημιολογικές μελέτες αλλά και πειράματα σε ζώα έχουν επισημάνει την ικανότητα πρόκλησης καρκινογένεσης και τερατογένεσης ορισμένων μετάλλων όπως το κάδμιο, το νικέλιο και το χρώμιο καθώς και των ενώσεών τους, ενώ σε ανθρώπους

παρατηρήθηκε καρκινογένεση μετά από σχεδόν καθημερινή έκθεση στα μέταλλα αυτά. Από την άλλη μέταλλα όπως το αρσενικό μπορούν να δράσουν ως καρκινογόνα επιλεκτικά, ανάλογα με τον ιστό στον οποίο συσσωρεύονται ή την ύπαρξη και άλλων καρκινογόνων παραγόντων.^{20,22}

Τα μέταλλα τα οποία απαντώνται πιο συχνά στα τρόφιμα είναι το κάδμιο Cd, το αρσενικό As, ο υδράργυρος Hg, ο μόλυβδος Pb και λιγότερο ο κασσίτερος Sn και το αλουμίνιο Al. Από τα διατροφικά μέταλλα, τα οποία σε μεγάλες συγκεντρώσεις γίνονται τοξικά, πιο συχνά απαντώνται ο σίδηρος Fe, ο χαλκός Cu, το χρώμιο Cr και το μαγγάνιο Mn.²²

Πίνακας 4. Μέταλλα τα οποία απαντώνται πιο συχνά στα τρόφιμα.

Μέταλλα	Τρόφιμα
Fe	Κόκκινο κρέας, λαχανικά
Cd	λαχανικά, σιτηρά
Pb	κονσέρβες
Cu	Λαχανικά, όσπρια
As	ψάρια, όστρακα, σιτηρά
Hg	ψάρια
Sn	κονσέρβες

2.2 Νομοθετικά όρια.

Τόσο ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organization, WHO) όσο και ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας (Food and Agriculture Organization, FAO) έχουν θεσπίσει διάφορα κρίσιμα όρια, για την πρόσληψη μετάλλων και μεταλλοειδών. Τα κρίσιμα αυτά όρια είναι: α) το κατώτατο επίπεδο πρόσληψης, (Lowest Threshold Intake, LTI) το οποίο αντιστοιχεί στην απαραίτητη ποσότητα που πρέπει να λαμβάνεται από κάποιο απαραίτητο μέταλλο ώστε να συντηρείται ο οργανισμός καθώς και η μεταβολική και φυσιολογική του λειτουργία για ένα υγιές άτομο, β) η προσωρινή ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη, (Provisional Tolerable Weekly

Intake, PTWI) η οποία αντιστοιχεί στην αποδεκτή δόση ενός τοξικού μετάλλου που μπορεί να ληφθεί σε εβδομαδιαίο επίπεδο, και γ) η μέγιστη ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη, (Maximum Tolerable Weekly Intake, MTWI) που αντιστοιχεί στην ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί να λαμβάνεται σε εβδομαδιαίο επίπεδο και εφ' όρου ζωής χωρίς να επιφέρει αξιόλογο κίνδυνο στην υγεία του ανθρώπου.²²

Η Ευρωπαϊκή Κοινότητα έχει θεσπίσει μέγιστα επιτρεπτά όρια για το κάδμιο και τον μόλυβδο σε λαχανικά, σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό (ΕΚ) (European Commission Regulation EC) No 1881/2006 τα οποία έχουν καθοριστεί στα 50μg/kg και 100μg/kg αντίστοιχα.²³

Τα όρια που συνιστώνται για κάθε μέταλλο εκφράζονται συνήθως σε περιεκτικότητες επί ξηρού βάρους.²²

Πίνακας 5. Ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη για διάφορα μέταλλα.²²

Μέταλλα	PTWI (mg/ Kg βάρους σώματος)
Pb	0,0025
Cd	0,007
Hg	0,0016 για οργανικό Hg 0,05 για ολικό Hg
Al	1
Sn	14 για ανόργανο Sn

2.3 Τοξικολογική δράση μετάλλων.

Τα ιόντα των μετάλλων έχουν την ικανότητα να προκαλούν οξειδωτικές βλάβες στα κύτταρα των βιολογικών οργανισμών, μέσω μηχανισμών που δεν είναι ακόμη επακριβώς γνωστοί. Έχει όμως αποδειχθεί ότι έχουν την ικανότητα να παράγουν δραστικές οξυγονούχες ενώσεις (Reactive Oxygen Species, ROS), όταν αντιδρούν με το οξυγόνο που υπάρχει στα κύτταρα, οι οποίες στη συνέχεια μπορούν να προκαλέσουν λιπιδική υπεροξείδωση, οξείδωση των πρωτεϊνών και οξειδωτικές βλάβες στο DNA.

Σαν ελεύθερη ρίζα χαρακτηρίζεται κάθε χημική ένωση, η οποία διαθέτει ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια στα εξωτερικά της τροχιακά. Ο ορισμός αυτός περιλαμβάνει το άτομο του υδρογόνου, τα περισσότερα στοιχεία μεταπτώσεως και το μοριακό οξυγόνο. Οι περισσότερες ελεύθερες ρίζες είναι εξαιρετικά δραστικές και έχουν μικρή διάρκεια ζωής της τάξεως των 10^{-6} με 10^{-3} s.²⁴

Πίνακας 6. Δραστικές ελεύθερες ρίζες.²⁴

Δραστικές οξυγονούχες ενώσεις	O ₂ , H ₂ O ₂
Δραστικές οξυγονούχες ρίζες	O ₂ ⁻ , ·OH, HO ₂ [·] , ROO [·] , RO [·] , NO [·] , NO ₂ [·]

2.4 Απαραίτητα ή διατροφικά μέταλλα.

Ως διατροφικά μέταλλα θεωρούνται εκείνα που είναι απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ομαλή λειτουργία του οργανισμού, όπως ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο και το χρώμιο. Καθώς όμως αφομοιώνονται εύκολα από τον ανθρώπινο οργανισμό και έχουν την ικανότητα να συσσωρεύονται σε αυτόν μπορούν επίσης να αποτελέσουν αιτία πρόκλησης τοξικών φαινομένων.²⁰

2.4.1 Χαλκός (Cu).

Ο χαλκός είναι απαραίτητο μέταλλο σε μικρές ποσότητες για τα ζώα, τα φυτά και για τον άνθρωπο καθώς παίζει σημαντικό ρόλο σε διάφορες μεταβολικές διεργασίες. Μπορεί να βρεθεί σε διαλυτή ή σε σωματιδιακή μορφή στο περιβάλλον, σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις ως Cu²⁺ ή ως Cu⁺, με πιο σταθερή την οξειδωτική κατάσταση +2. Εξαιτίας της αντιμικροβιακής του ικανότητας χρησιμοποιείται ευρέως σαν υλικό συσκευασίας τροφίμων. Ο χαλκός λειτουργεί σαν συμπράγοντας πολλών σημαντικών ενζύμων, για την ανάπτυξη και συντήρηση του οργανισμού, όπως της οξειδάσης του κυτοχρώματος c, της τυροσινάσης, της υπεροξειδάσης Cu-Zn, καθώς έχει ιδιαίτερο ρόλο στις δομικές και καταλυτικές τους ιδιότητες.^{25,26,27} Τα

αποτελέσματα της έλλειψης χαλκού σε ενήλικες περιλαμβάνουν εμφάνιση μειωμένων επιπέδων χαλκού στο πλάσμα, αύξηση της αρτηριακής πίεσης, καρδιακή αρυθμία, αυξημένη LDL και μειωμένη HDL στο αίμα, καθώς και μείωση της δραστηριότητας ενζύμων όπως της υπεροξειδικής δισμουτάσης Cu-Zn.

Παρότι ο χαλκός βρίσκεται συνδεδεμένος με τις πρωτεΐνες, μπορεί εύκολα να ελευθερωθεί και να καταλύσει τον σχηματισμό δραστικών ριζών υδροξυλίου. Σύμφωνα με μελέτες, *in vitro* αλλά και σε καλλιέργειες κυττάρων, ο χαλκός είναι ικανός να προκαλέσει οξειδωτική βλάβη σε κύτταρα αλλά και να παρέμβει σε κυτταρικές διαδικασίες μετά από χρόνια κατανάλωση ή έκθεση σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτές που είναι χρήσιμες για τον ανθρώπινο οργανισμό. Επιπλέον, υψηλή πρόσληψη χαλκού συνδέεται με την πρόκληση της ασθένειας του Wilson.²⁶

Η απορρόφηση του χαλκού από τον ανθρώπινο οργανισμό εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η μορφή στην οποία βρίσκεται ο χαλκός καθώς και η παρουσία άλλων θρεπτικών συστατικών τα οποία μπορούν να επιδράσουν με τον χαλκό και να μεταβάλλουν την τοξικότητά του. Για παράδειγμα, η βιταμίνη E καθώς και η παρουσία ασκορβικού οξέος και ψευδαργύρου φαίνονται να λειτουργούν προστατευτικά έναντι στην οξειδωτική δράση του χαλκού. Παρόμοια προστασία προσφέρει και το σελήνιο, το β-καροτένιο και οι πολυφαινόλες.

Η ποσότητα χαλκού η οποία λαμβάνεται μέσω της διατροφής διαφέρει σημαντικά καθώς εξαρτάται από τις διαιτητικές συνήθειες και την επιλογή των τροφίμων από άνθρωπο σε άνθρωπο. Τρόφιμα πλούσια σε χαλκό είναι τα στρείδια, το συκώτι, τα όσπρια, οι ξηροί καρποί και τα αποξηραμένα φρούτα.²⁵ Το 30-50% του λαμβανομένου χαλκού απορροφάται κυρίως στο λεπτό έντερο και λιγότερο στο στομάχι και αποθηκεύεται στο συκώτι. Αμινοξέα, όπως η μεθειονίνη, η ιστιδίνη και η κυστεΐνη συνδέονται με τον χαλκό και βοηθούν στην απορρόφησή του, ενώ ο ψευδάργυρος, ο σίδηρος, το ασβέστιο, ο φώσφορος και η βιταμίνη C εμποδίζουν την απορρόφησή του. Σαν αποτέλεσμα της τοξικότητας του χαλκού είναι η εμφάνιση κίρρωσης του ήπατος, με επεισόδια αιμόλυσης και καταστροφής των νεφρών, του εγκεφάλου και άλλων οργάνων.^{25,26}

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) έχει προτείνει ως μέγιστο όριο πρόσληψης τα 10 mg/ημέρα για τις γυναίκες και τα 12 mg/ημέρα για τους άντρες λαμβάνοντας υπόψη την ημερήσια πρόσληψη χαλκού από ένα συνηθισμένο διαιτολόγιο.²⁸

2.4.2 Σίδηρος (Fe).

Ο σίδηρος είναι ένα από τα πιο απαραίτητα μέταλλα τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τα ζώα και τα φυτά καθώς πλήθος κυτταρικών ενζύμων εξαρτάται από την παρουσία σιδήρου για την βιολογική τους λειτουργία. Ο σίδηρος εμφανίζεται σε δυο οξειδωτικές καταστάσεις ως Fe^{3+} και Fe^{2+} , με σταθερότερη την +2 κατάσταση στην οποία και μετατρέπεται συνήθως. Το ανθρώπινο σώμα περιέχει περίπου 4,5g σιδήρου τα οποία προσλαμβάνει ο άνθρωπος μέσω της τροφής. Η μεγαλύτερη ποσότητα από αυτή, περίπου το 65%, είναι δεσμευμένη σαν αιμογλοβίνη, 10% αποτελεί συστατικό της μυογλοβίνης, των κυτοχρωμάτων και ενζύμων, ενώ το 20-30% περιέχεται στις πρωτεΐνες φερριτίνη και αιμοσιδερίνη, οι οποίες αποτελούν τις αποθήκες σιδήρου του ανθρώπινου οργανισμού. Μόνο πολύ μικρές ποσότητες υπάρχουν σε αδέσμευτη μορφή στο σώμα.²⁹

Όπως είναι ευρέως γνωστό η έλλειψη σιδήρου οδηγεί σε αναιμία, η οποία αντιμετωπίζεται με λήψη συμπληρωμάτων, ενώ η υπερβολική λήψη σιδήρου, που παρατηρείται πολύ πιο σπάνια, προκαλεί νευροεκφυλιστικές διαταραχές, όπως Πάρκινσον και Αλτςχάιμερ, διαβήτη, καρκίνο, ηπατικές δυσλειτουργίες, ορμονικές ανωμαλίες και ανωμαλίες του ανοσοποιητικού συστήματος.

Η αυξημένη πρόσληψη σιδήρου έχει μελετηθεί αρκετά σε σχέση με την πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου του παχέως εντέρου και έχει βρεθεί ότι υπερβολική κατανάλωση σιδήρου σε συνδυασμό με διατροφή πλούσια σε λίπη αυξάνει την πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου του παχέως εντέρου.³⁰

Επιπλέον μελέτες έχουν δείξει ότι αυξημένη αποθήκευση σιδήρου στον οργανισμό ευνοεί την ανάπτυξη στεφανιαίας νόσου εξαιτίας της αύξησης της οξειδωσης των λιποπρωτεϊνών.³¹

Η τοξικότητα του σιδήρου οφείλεται στην ικανότητα του να προσλαμβάνει και να αποβάλλει ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα να δημιουργεί ελεύθερες ρίζες. Ο Fe^{2+} μπορεί να αντιδράσει με το οξυγόνο που βρίσκεται στα κύτταρα και έτσι συμβάλλει α) στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου οι οποίες μπορούν

μεταγενέστερα να προκαλέσουν λιπιδική υπεροξειδωση ή να οξειδώσουν σχεδόν οποιοδήποτε μόριο συμμετέχει στα βιολογικά συστήματα, και β) στην διάδοση των αντιδράσεων ελευθέρων ριζών αποσυνθέτοντας υπεροξειδία.^{29,30} Μια δίαιτα πλούσια σε αντιοξειδωτικά, όπως οι πολυφαινόλες και τα φλαβονοειδή, καθώς και η συνύπαρξη άλλων μετάλλων, όπως ο ψευδάργυρος, έχουν προστατευτική δράση απέναντι στην υπερκατανάλωση σιδήρου.

Δυστυχώς δεν είναι εύκολο να καθοριστεί ένα ελάχιστο ή μέγιστο όριο ημερήσιας πρόσληψης σιδήρου, αφενός επειδή ο σίδηρος είναι πολύ απαραίτητο μέταλλο για την ομαλή λειτουργία του οργανισμού, και αφετέρου επειδή αποτελεί συστατικό πολλών τροφίμων όπως το κόκκινο κρέας και τα λαχανικά.³² Όπως φαίνεται και στον πίνακα 3 οι τομάτες αποτελούν καλή πηγή πρόσληψης σιδήρου, ενώ τα κονσερβοποιημένα προϊόντα τομάτας εμφανίζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από αυτές της ωμής τομάτας, εξαιτίας της μετανάστευσης σιδήρου από το υλικό συσκευασίας.

Πίνακας 7. Παθολογικές καταστάσεις που σχετίζονται με υπερδοσολογία σιδήρου²⁹

Επιπτώσεις από την απορρόφηση σιδήρου	Επιπτώσεις από την μεταφορά σιδήρου	Άλλες δυσλειτουργίες
Κληρονομική αιμοχρωμάτωση	Νόσος του Wilson	Χρόνια ηπατίτιδα C
Νεανική αιμοχρωμάτωση	Σύνδρομο Menkes	Alzheimer
		Parkinson
		Διαβήτης
		Αρθρίτιδα
		Καρκίνος

2.4.3 Μαγγάνιο (Mn).

Το μαγγάνιο είναι απαραίτητο μέταλλο το οποίο παίζει σημαντικό ρόλο για τον άνθρωπο καθώς σχετίζεται κυρίως με ένζυμα και οξειδωτικές διαδικασίες των μιτοχονδρίων. Για παράδειγμα, το μαγγάνιο είναι απαραίτητος

συμπαράγοντας για την αργινάση, η οποία είναι υπεύθυνη για την παραγωγή της ουρίας στο συκώτι, για την υπεροξειδική δισμουτάση η οποία προστατεύει τα κύτταρα από την οξειδωση, και την καρβοξυλάση του πυροσταφυλικού οξέος, η οποία είναι απαραίτητο ένζυμο για την γλυκονεογέννεση.³³

Το μαγγάνιο χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο συστατικό στα τρόφιμα αλλά και στα υλικά συσκευασίας τροφίμων καθώς βελτιώνει τις ιδιότητες του αλουμινίου και καθιστά το υλικό πιο ανθεκτικό. Γι αυτό και βρίσκεται σε μεγαλύτερες ποσότητες στα κονσερβοποιημένα προϊόντα τομάτας απ' ότι στις ωμές τομάτες.^{34,35}

Αν και οι μηχανισμοί τοξικότητας του μαγγανίου δεν είναι ακόμη επακριβώς γνωστοί, πιστεύεται ότι σχετίζονται άμεσα με την παρουσία άλλων μετάλλων όπως του ψευδαργύρου, του χαλκού και του σιδήρου. Όσο αφορά την πρόσληψη του μαγγανίου υπάρχουν μηχανισμοί ομοιόστασης που κρατάνε σταθερή την ποσότητα μαγγανίου στους ιστούς ρυθμίζοντας την απορρόφηση και την απέκκριση του μετάλλου από τον οργανισμό. Παρ' όλα αυτά έκθεση του οργανισμού σε υψηλές δόσεις μαγγανίου έχει δυσμενείς επιπτώσεις στο νευρολογικό, αναπαραγωγικό και αναπνευστικό σύστημα. Ο εγκέφαλος αποτελεί το βασικό όργανο-στόχο της τοξικότητας του μαγγανίου, αφού διατηρεί το μαγγάνιο για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα απ' ότι άλλα όργανα. Χρόνια πρόσληψη μαγγανίου σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να προκαλέσει προοδευτικά μόνιμη νευρολογική διαταραχή με λίγες πιθανότητες θεραπείας. Σε αρχικά στάδια εμφάνισης συμπτωμάτων γίνεται θεραπεία με λήψη φαρμάκων, απομάκρυνση του ασθενούς από την αιτία πρόσληψης μαγγανίου και μέσω της αντίδρασης αποσιδήρωσης.³⁴

Λαμβάνοντας υπόψη ότι η μέση ημερήσια κατανάλωση τομάτας και προϊόντων τομάτας υπολογίζεται περίπου στα 20-25 g στην Ευρώπη, και το περιεχόμενο ποσό μαγγανίου είναι περίπου στα 4 mg/kg, συμπεραίνουμε ότι μόνο από τις τομάτες και τα προϊόντα τους λαμβάνουμε 0,08 mg μαγγανίου ημερησίως, που αντιστοιχεί στο 0,8% της προτεινόμενης δόσης που είναι 9,8 mg/ημέρα, σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency, EPA).³⁵

2.4.4 Χρώμιο (Cr).

Το χρώμιο εμφανίζεται σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις την +3 και την +6, με πιο σταθερή την +3 κατάσταση. Σε φυσιολογικές τιμές pH το χρώμιο Cr(VI) υπάρχει υπό τη μορφή του ιόντος CrO_4^{2-} το οποίο είναι παρόμοιο με τα θειικά και φωσφορικά ιόντα SO_4^{2-} και PO_4^{2-} . Εξαιτίας αυτής της ικανότητας, τα χρωμικά ιόντα μεταφέρονται και αφομοιώνονται στο εσωτερικό των κυττάρων αντικαθιστώντας τα θειικά και φωσφορικά ιόντα.

Οι τομάτες αποτελούν καλή πηγή χρωμίου για τον άνθρωπο, αλλά είναι σημαντικό να γνωρίζουμε υπό ποια μορφή περιέχεται το χρώμιο στο τρόφιμο, καθώς τα ιόντα Cr^{+6} και Cr^{+3} έχουν τελείως διαφορετική χημική συμπεριφορά και βιολογική δραστηριότητα. Το χρώμιο(III) φαίνεται να έχει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στον μεταβολισμό της γλυκόζης στο αίμα, σε συνδυασμό με την ινσουλίνη, και ωφελεί τους διαβητικούς κρατώντας τα επίπεδα γλυκόζης στο αίμα τους σε χαμηλό επίπεδο. Αντιθέτως, το χρώμιο (VI) έχει τοξικές και καρκινογόνες επιπτώσεις στον οργανισμό εξαιτίας της οξειδωτικής του ικανότητας και της γρήγορης διαπέρασης των βιολογικών μεμβρανών. Έτσι το εξασθενές χρώμιο καταστρέφει διάφορα μακρομόρια των κυττάρων όπως τις πρωτεΐνες και το DNA.^{36,37,38,39}

Η ημερήσια πρόσληψη χρωμίου μέσω της τομάτας, κυμαίνεται από 50 έως 200 $\mu\text{g}/\text{ημέρα}$. Η απόκλιση αυτή οφείλεται καθαρά στην επιρροή της περιοχής όπου καλλιεργείται το φυτό.¹⁷ Ένα ποτήρι χυμού τομάτας παρέχει στον ανθρώπινο οργανισμό το 7,5% της ημερήσιας συνιστώμενης δόσης χρωμίου και επιπλέον προσφέρει ιδιαίτερα οφέλη στους διαβητικούς, οι οποίοι έχουν αυξημένη πιθανότητα καρδιαγγειακών νοσημάτων.⁴⁰

Η υπολογιζόμενη ημερήσια πρόσληψη για το χρώμιο, από τις τομάτες και τα προϊόντα τους, είναι περίπου 3 μg και είναι σημαντικά χαμηλότερη από την συνιστώμενη ημερήσια δόση, η οποία είναι 105 $\text{mg}/\text{ημέρα}$ για έναν ενήλικα 70 kg. Η θεραπεία από την τοξικότητα του χρωμίου βασίζεται επίσης στην αντίδραση αποσιδήρωσης.⁴¹

2.5 Μέταλλα και μεταλλοειδή ως ρυπαντές τροφίμων.

Ως μέταλλα ρυπαντές θεωρούνται τα μέταλλα εκείνα που δεν χρησιμεύουν σε καμία βιολογική λειτουργία του οργανισμού αλλά αντιθέτως ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις έχουν ανεπιθύμητες επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου. Αυτή η κατηγορία μετάλλων περιλαμβάνει μέταλλα όπως το κάδμιο, ο μόλυβδος, το νικέλιο, το αρσενικό και ο υδράργυρος. Η παρουσία αυτών των μετάλλων στα τρόφιμα είναι ανεπιθύμητη όχι μόνο γιατί υποβαθμίζουν την θρεπτική αξία των τροφίμων αυτών αλλά κυρίως γιατί είναι επιβλαβή για την υγεία του καταναλωτή.^{42,43} Σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό (ΕΚ) (European Commission Regulation EC) No 1881/2006 τα μέγιστα επιτρεπτά όρια για το κάδμιο και τον μόλυβδο σε λαχανικά έχουν καθοριστεί στα 50 µg/kg και 100 µg/kg αντίστοιχα.²³

2.5.1 Κάδμιο (Cd).

Το κάδμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στα εδάφη, στο νερό και στην ατμόσφαιρα. Ελευθερώνεται στο περιβάλλον από τις μεταλλουργίες, τις βιομηχανίες τσιμέντων, τα απόβλητα και τα φωσφορικά λιπάσματα, των οποίων αποτελεί συστατικό. Εξαιτίας της μεγάλης ζήτησης καδμίου, κυρίως στην βιομηχανία μπαταριών καδμίου-νικελίου, περίπου 30 000 τόνοι καδμίου ελευθερώνονται στο περιβάλλον κάθε χρόνο. Η παρουσία του προκαλεί έντονη ανησυχία εξαιτίας της ικανότητάς του να βιοσυσσωρεύεται, μέσω της τροφικής αλυσίδας αλλά και της εισπνοής, στον ανθρώπινο οργανισμό, έχοντας χρόνο ημιζωής 2-3 δεκαετίες.

Η τοξικολογική δράση του καδμίου προκαλεί καταστροφή των μιτοχονδρίων που έχει σαν αποτέλεσμα τον θάνατο των κυττάρων είτε λόγω απόπτωσης είτε λόγω νέκρωσης. Το κάδμιο έχει χαρακτηριστεί ως καρκινογόνο 1^{ης} τάξης για τον άνθρωπο, από το Διεθνές Γραφείο για την Έρευνα του Καρκίνου (International Agency for Research on Cancer, IARC).¹² Επιπλέον μπορεί να προκαλέσει οστεοπόρωση, εμφύσημα, αναιμία, χρόνια ρινίτιδα και ηωσινοφιλία, ενώ υπάρχουν μελέτες που συνδέουν την παρουσία καδμίου με την πρόκληση καρκίνου στο πάγκρεας.⁴⁴

Στο έδαφος βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση +2 είτε ελεύθερο σαν ιόν, είτε ενωμένο σε χηλικά σύμπλοκα. Μεταφέρεται στο εσωτερικό των κυτταρικών μεμβρανών μέσω πολύπλοκων μηχανισμών, στους οποίους συμμετέχουν πρωτεΐνες μεταφορείς.¹²

2.5.2 Μόλυβδος (Pb).

Ο μόλυβδος όπως και το κάδμιο μπορεί να βρεθεί σε διάφορες ποσότητες στο έδαφος ως αποτέλεσμα κυρίως βιομηχανικών εκπομπών και να εισέλθει στην τροφική αλυσίδα. Οι περισσότεροι άνθρωποι λαμβάνουν ποσότητες μολύβδου κυρίως μέσω της διατροφής, καθώς τα φρούτα και τα λαχανικά προσλαμβάνουν μεγάλες ποσότητες μέσω των ριζών τους, αλλά σε περιοχές με υψηλές περιεκτικότητες μετάλλων σημαντικό ρόλο παίζει και η εισπνοή.^{18,43} Επιπλέον πηγές πρόσληψης είναι η μετανάστευση του μολύβδου από μαγειρικά σκεύη και κρυστάλλινα ποτήρια.

Σύμφωνα με *in vivo* και *in vitro* μελέτες έχει αποδειχθεί ότι ο μόλυβδος είναι ασθενές μεταλλαξιογόνο ενώ η ικανότητά του αυτή ενισχύεται παρουσία και άλλων μεταλλαξιογόνων. Πιο συγκεκριμένα, ο οξικός μόλυβδος προκαλεί χρωμοσωμικές ανωμαλίες σε ανθρώπινα κύτταρα και επιδρά στην σύνθεση του DNA.¹⁸

Ο μόλυβδος θεωρείται ως πιθανό καρκινογόνο και σχετίζεται με την πρόκληση πολλών παθήσεων κυρίως καρδιαγγειακών, του νευρικού συστήματος, αλλά και ασθένειες των οστών. Σε μελέτες που έγιναν σε περιοχές με αυξημένη ρύπανση από βαρέα μέταλλα, βρέθηκε ότι ο μόλυβδος μειώνει την μέση ηλικία κατά 9-10 χρόνια, ενώ στα παιδιά που ζούσαν στην περιοχή αυτή, ανιχνεύτηκαν πολύ υψηλά επίπεδα μολύβδου στο αίμα τους. Έτσι η εμφάνιση μεγάλου αριθμού καρκίνων του γαστρεντερικού συστήματος, στην περιοχή αυτή, είναι άμεση συνέπεια των πολύ υψηλών επιπέδων μολύβδου στο έδαφος, τα φρούτα και τα λαχανικά.^{45,46} Ποντίκια τα οποία έπιναν νερό με μόλυβδο εμφάνισαν στη συνέχεια καρκίνο των νεφρών. Το Διεθνές Γραφείο για την Έρευνα του Καρκίνου έχει προσθέσει στη λίστα των καρκινογόνων τις ανόργανες ενώσεις του μολύβδου, όπως τον φωσφορικό και τον χρωμικό μόλυβδο, αλλά και τα οξειδιά του.

Η ημερήσια πρόσληψη μολύβδου εξαρτάται από την ποσότητα στην οποία βρίσκεται στον αέρα, στο έδαφος, στο νερό, στα τρόφιμα και τα ποτά. Έχει βρεθεί σε γαλακτοκομικά προϊόντα, σε λαχανικά, σε εμφιαλωμένες μπίρες και λιγότερο σε κρέας, ψάρι και πουλερικά.¹⁸

2.5.3 Νικέλιο (Ni).

Το νικέλιο είναι ένα μεταλλικό στοιχείο το οποίο είναι φυσικό συστατικό του φλοιού της Γης. Εξαιτίας των ιδιαίτερων φυσικών και χημικών του ιδιοτήτων, το νικέλιο και οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία ολοένα και περισσότερο. Η υψηλή κατανάλωση προϊόντων νικελίου οδηγεί αναπόφευκτα σε περιβαλλοντική ρύπανση κατά τα στάδια παραγωγής, ανακύκλωσης και διάθεσης.

Η ανθρώπινη έκθεση στο νικέλιο συμβαίνει κυρίως μέσω της εισπνοής και της κατάποσης. Σημαντικά ποσά νικελίου, σε διαφορετικές μορφές, εναποτίθενται στον ανθρώπινο οργανισμό μετά από έκθεση στο εργασιακό περιβάλλον αλλά και μέσω της διατροφής.

Εφ' όσον το νικέλιο δεν αποτελεί απαραίτητο μέταλλο για τον άνθρωπο, δεν έχει ακόμη διευκρινιστεί η διαδικασία μεταβολισμού του αλλά είναι γνωστό ότι οι ενώσεις του έχουν ξεκάθαρες επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου. Η πιο συχνή από αυτές είναι η κοινή δερματίτιδα λόγω αλλεργίας στο νικέλιο, αλλά εκτεταμένη έκθεση επιφέρει φίμπρωση των πνευμόνων, καρδιαγγειακές και νεφρικές ασθένειες, με πιο σημαντική την πρόκληση καρκίνου. Έτσι μετά από μελέτες διαπιστώθηκε ότι όλες οι ενώσεις του νικελίου, εκτός από το μεταλλικό νικέλιο, είναι καρκινογόνες για τον άνθρωπο και από το 1990 ανήκουν επίσης στα καρκινογόνα σύμφωνα με το Διεθνές Γραφείο για την Έρευνα του Καρκίνου.

Η ικανότητα καρκινογένεσης των ενώσεων του νικελίου έχει σαν αποτέλεσμα την πρόκληση οξειδωτικών βλαβών στο DNA και την αναστολή των διαδικασιών επιδιόρθωσης, αν και οι ενώσεις νικελίου είναι ασθενή μεταλλαξιγόνα. Επιπλέον φαίνεται ότι οι ενώσεις νικελίου υποκαθιστούν τον σίδηρο, αλλάζοντας έτσι τον μεταβολισμό των κυττάρων και ενεργοποιώντας μια πλασματική κατάσταση υπόξιας. Τέλος σημαντικό ρόλο παίζει και η

παρουσία άλλων καρκινογόνων ενώσεων οι οποίες διευκολύνουν την δράση του νικελίου και δρουν συνεργιστικά.⁴⁷

2.5.4 Αρσενικό (As).

Το αρσενικό είναι ένα μέταλλο που βρίσκεται στο νερό, στο έδαφος και στον αέρα από φυσικές αλλά και ανθρωπογενείς πηγές. Βρίσκεται σε ανόργανη και σε οργανική μορφή σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις, -3, 0, +3 και +5. Οι τοξικολόγοι ερευνούν περισσότερο την +3 και +5 οξειδωτική κατάσταση του αρσενικού, καθώς είναι οι πιο συχνά εμφανιζόμενες όπου υπάρχει περιβαλλοντική ρύπανση. Οι πιο κοινώς εμφανιζόμενες ενώσεις του αρσενικού είναι το αρσενικό και το αρσενικό ιόν.

Ο μεταβολισμός του αρσενικού παίζει σημαντικό ρόλο στην τοξική του δράση. Το ανόργανο αρσενικό μεταβολίζεται μέσα από διαδοχικές διεργασίες οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα την μείωση του αριθμού οξείδωσης από +5 σε +3, ενώ ακολουθεί οξειδωτική μεθυλίωση σε +5 οργανικό αρσενικό.⁴⁸

Η τοξικότητα του αρσενικού εξαρτάται από την μορφή και την οξειδωτική κατάσταση στην οποία βρίσκεται. Είναι τοξικό τόσο για τα φυτά και τα ζώα όσο και για τον άνθρωπο, ενώ τα αποτελέσματα της τοξικότητάς του ποικίλουν, από δερματικές βλάβες μέχρι καρκίνο του εγκεφάλου, του συκωτιού, των νεφρών και του στομάχου. Γενικά, οι ανόργανες μορφές του αρσενικού είναι περισσότερο τοξικές απ' ό,τι οι οργανικές για τον άνθρωπο, ενώ το αρσενικό ιόν(III) είναι συνήθως πιο τοξικό από το αρσενικό(V).^{48,49} Για παράδειγμα, κατανάλωση 70-80 mg τριοξειδίου του αρσενικού έχει αναφερθεί ως θανατηφόρα για τον άνθρωπο. Ομοίως οι μεθυλιωμένες ενώσεις του As(III) είναι περισσότερο τοξικές και γονοτοξικές από αυτές του As(V), εξαιτίας της εύκολης απορρόφησης των ενώσεων του τρισθενούς αρσενικού από τα ενδοθηλιακά κύτταρα. Η τοξικότητα του τρισθενούς αρσενικού εξηγείται και με την υψηλή συγγένεια που εμφανίζει με σουλφιδικές ενώσεις όπως η γλουταθειόνη και το λιποϊκό οξύ, που είναι κατάλοιπα πολλών ενζύμων. Ο σχηματισμός δεσμών με αυτές τις ομάδες έχει βλαβερές επιπτώσεις καθώς παρεμποδίζει την δραστηριότητα πολλών ενζύμων όπως της ρεδοκτάσης της γλουταθειόνης.⁴⁹

2.6 Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού μετάλλων και μεταλλοειδών σε τρόφιμα.

Για την πλειοψηφία των μετάλλων και μεταλλοειδών χρησιμοποιείται μεγάλη ποικιλία αναλυτικών τεχνικών, όπως η φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη (Electrothermal atomic absorption spectrometry, ETAAS), φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Flame Atomic Absorption Spectrometry, AAS) και φασματοφωτομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively coupled plasma–mass spectrometry ICP–MS).

2.6.1 Φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη.

Η φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη είναι μια τεχνική που επιλέγεται συχνά για αναλύσεις ρουτίνας γιατί είναι πιο ευαίσθητη από την ατομική απορρόφηση με φλόγα, έχει χαμηλότερο κόστος από την ICP-MS και μπορούν να μετρηθούν πολλά δείγματα σε μικρό χρονικό διάστημα, χρησιμοποιώντας μόνο λίγα μL από κάθε δείγμα.

Στον ηλεκτροθερμικό ατομοποιητή εισάγεται πολύ μικρή ποσότητα δείγματος (μL). Αρχικά εξατμίζεται ο διαλύτης σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και ακολουθεί πυρόλυση σε μεγαλύτερη θερμοκρασία και στη συνέχεια ατομοποίηση του δείγματος σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες 2000-3000°C. Έτσι η ατομοποίηση του δείγματος πραγματοποιείται σε χρονικό διάστημα μερικών δευτερολέπτων. Η απορρόφηση των ατομοποιηθέντων σωματιδίων μετράται στην περιοχή η οποία βρίσκεται αμέσως επάνω από την περιοχή της θερμανθείσας επιφάνειας.⁵⁰

2.6.2 Όρια ανίχνευσης διαφόρων μεθόδων.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα όρια ανίχνευσης ενός αριθμού συνηθισμένων στοιχείων σε ng/mL , κατά τον προσδιορισμό με ατομική απορρόφηση φλόγας, ηλεκτροθερμική ατομοποίηση και χρήση επαγωγικά

συζευγμένου πλάσματος. Τα όρια ανίχνευσης της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη βρίσκονται, για τα περισσότερα μέταλλα, στην περιοχή 0,002-0,01 ng/mL.

Πίνακας 8. Όρια ανίχνευσης σε ng/mL για επιλεγμένα στοιχεία⁵⁰

Στοιχείο	AAS φλόγας	AAS ηλεκτροθερμική	ICP
As	100	0,02	40
Cd	1	0,0001	2
Cr	3	0,01	0,3
Cu	2	0,002	0,1
Fe	5	0,0005	0,3
Mn	2	0,0002	0,06
Ni	5	0,02	0,4
Pb	10	0,002	2

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Διαπίστευση χημικού εργαστηρίου κατά ISO 17025

3.1 Γενικά για το ISO 17025.

Το ISO 17025 είναι ένα πρότυπο σύστημα διαχείρισης ποιότητας το οποίο χρησιμοποιείται για τη δημιουργία, οργάνωση και διαπίστευση εργαστηρίων, μετρήσεων, δοκιμών και διακριβώσεων. Η διαπίστευση ενός χημικού εργαστηρίου κατά ISO 17025 σημαίνει πως το εργαστήριο αυτό έχει τις τεχνικές και διοικητικές ικανότητες να διεξάγει συγκεκριμένες δοκιμές, μετρήσεις και διακριβώσεις σύμφωνα με συγκεκριμένες πρότυπες ή ενδοεργαστηριακές (in house) μεθόδους, με συγκεκριμένο εξοπλισμό και εντός συγκεκριμένων και δηλωμένων ορίων ακριβείας.

Η διαπίστευση ενός χημικού εργαστηρίου αποτελεί την επίσημη αναγνώριση της τεχνικής επάρκειας και της αξιοπιστίας του, χαρακτηριστικά ιδιαίτερα σημαντικά για την διεξαγωγή δοκιμών που σχετίζονται με δημόσιους και ιδιωτικούς φορείς. Τα οφέλη από την εφαρμογή ενός τέτοιου συστήματος ποιότητας, είναι:

- Αύξηση του κύρους του εργαστηρίου σε εθνικό και διεθνές επίπεδο.
- Έγκυρα αποτελέσματα τα οποία μπορεί ο πελάτης να εμπιστευθεί.
- Καλύτερη οργάνωση του εργαστηρίου.
- Αναγνώριση της ικανότητας του προσωπικού.
- Αναγνώριση των δυνατοτήτων του εξοπλισμού του εργαστηρίου.
- Διερεύνηση των δυνατοτήτων βελτίωσης των παρεχόμενων υπηρεσιών.

Οι τομείς που καλύπτονται από την εγκατάσταση ενός συστήματος σύμφωνα με το πρότυπο ISO 17025 παρατίθενται παρακάτω:

- Ανεξαρτησία, αμεροληψία, ακεραιότητα και εμπιστευτικότητα: Εφαρμογή Διαδικασιών για τη διασφάλιση των διενεργούμενων εξετάσεων και δοκιμών από εξωτερικούς παράγοντες, καθώς και διασφάλιση αμερόληπτου τρόπου διενέργειάς τους. Εξασφάλιση της εμπιστευτικότητας των πληροφοριών, που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια των δοκιμών.

- Διαχείριση και οργάνωση: Επάρκεια μόνιμου έμπειρου προσωπικού, με κατάλληλα προσόντα, εγκατάσταση τεκμηριωμένου συστήματος κατάρτισης

προσωπικού. Εκπαίδευση προσωπικού στα ανατιθέμενα αντικείμενα εργασίας.

- Προσωπικό: Καταλληλότητα περιβάλλοντος για τη διενέργεια δοκιμών, εισαγωγή κανόνων πρόσβασης και προστασίας εγκαταστάσεων και εξοπλισμού. Καθορισμός αρχείων εξοπλισμού, οδηγίες προληπτικής συντήρησης εξοπλισμού, πρόγραμμα διακρίβωσης εξοπλισμού και υλικών αναφοράς, διαδικασίες για χειρισμό ελαττωματικού εξοπλισμού.
- Εγκαταστάσεις και εξοπλισμός: Ορισμός οδηγιών χρήσης και λειτουργίας εξοπλισμού, μέθοδοι και τεχνικές προδιαγραφές δοκιμών και χειρισμού δοκιμών. Τεκμηρίωση μη προτύπων μεθόδων και διαδικασιών δοκιμών. Διασφάλιση τεχνικών ηλεκτρονικής επεξεργασίας δεδομένων.
- Διαδικασίες και μέθοδοι εργασίας: Διαδικασίες για την περιγραφή της μεθοδολογίας καθορισμού του σφάλματος, που υπεισέρχεται στις δοκιμές, λόγω των περιβαλλοντικών συνθηκών.
- Καθορισμός Σφαλμάτων λόγω Συνθηκών: Δημιουργία μεθοδολογίας σύνταξης εκθέσεων αποτελεσμάτων δοκιμών. Καθορισμός περιεχομένων εκθέσεων και διαδικασία διορθώσεων ή προσθηκών στις εκθέσεις.
- Εκθέσεις δοκιμών: Μονοσήμαντη ταυτοποίηση των προς δοκιμή ή διακρίβωση δειγμάτων και αντικειμένων, εισαγωγή διαδικασιών για την αποφυγή αλλοιώσεων ελεγχόμενων δειγμάτων ή αντικειμένων και για την ελεγχόμενη αποθήκευση δειγμάτων.
- Αρχεία: Καθορισμός περιεχομένων και μεθόδου αρχειοθέτησης των αρχείων, που να επιτρέπει την επανάληψη των δοκιμών. Τρόπος φύλαξης των αρχείων. Χειρισμός δειγμάτων και αντικειμένων προς δοκιμή: Διασφάλιση και απόδειξη της ικανότητας του υπεργολάβου να εκτελέσει ικανοποιητικά την ανατιθέμενη εργασία, τήρηση καταλόγου υπεργολάβων.
- Συνεργασία: Καθορισμός τρόπου συνεργασίας του εργαστηρίου με τους πελάτες του, με τους φορείς χορήγησης της διαπίστευσης, καθώς και με άλλα εργαστήρια, που εκπονούν πρότυπα και κανονισμούς για την ανταλλαγή πληροφοριών.⁵¹

3.2 Επικύρωση αναλυτικής μεθόδου με βάση το ISO 17025.

Η αξιολόγηση της αναλυτικής μεθόδου επιτυγχάνεται ακολουθώντας τα κριτήρια που επιβάλλει η επικύρωσή της. Η ορθότητα, η πιστότητα, η γραμμικότητα, τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης, η εκλεκτικότητα και η ανθεκτικότητα είναι οι παράμετροι εκείνοι που πρέπει να υπολογιστούν ώστε να ελεγχθεί η επιτυχία της μεθόδου.

Η ορθότητα της μεθόδου ελέγχεται είτε με προσθήκη γνωστής συγκέντρωσης αναλύτη σε δείγμα και υπολογισμό της ανάκτησης, είτε με ανάλυση πιστοποιημένου υλικού αναφοράς, είτε με συμμετοχή σε διεργαστηριακές δοκιμές ικανότητας.

Η πιστότητα της μεθόδου εκφράζεται μέσα από πειράματα επαναληψιμότητας (πολλαπλή μέτρηση δειγμάτων σε διάφορα επίπεδα συγκεντρώσεων) και αναπαραγωγιμότητας (πολλαπλή μέτρηση δειγμάτων σε διάφορα επίπεδα συγκεντρώσεων είτε σε διαφορετικές ημέρες είτε από άλλο αναλυτή είτε με τη χρήση διαφορετικού οργάνου) και υπολογισμό της επί τοις εκατό σχετικής τυπικής απόκλισης (%Relative Standard Deviation ή %RSD). Η γραμμικότητα ελέγχεται με υπολογισμό του συντελεστή συσχέτισης, αφού ακολουθηθεί κάποια από τις τεχνικές ποσοτικοποίησης.

Για τον υπολογισμό του ορίου ανίχνευσης (Limit of detection ή LOD) του οργάνου ή της μεθόδου μετρώνται 10 λευκά δείγματα αντιδραστηρίων ή μήτρας μηδενικής συγκέντρωσης αναλύτη. Στη συνέχεια, υπολογίζεται το LOD του οργάνου από τη σχέση:

$$LOD = \frac{3,3 \times SD}{b} \quad (1)$$

όπου SD, η τυπική απόκλιση των 10 λευκών δειγμάτων αντιδραστηρίων ή μήτρας και b, η κλίση της καμπύλης υδατικών διαλυμάτων.

Για τον υπολογισμό του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου, η κλίση b προέρχεται από την καμπύλη προσαρμοσμένης στη μήτρα (αν αυτή επηρεάζει τον αναλύτη) και το αποτέλεσμα που προκύπτει πολλαπλασιάζεται με τον όγκο αραιώσης και διαιρείται με τη μάζα του λευκού δείγματος. Αντίστοιχα προκύπτουν και τα όρια ποσοτικοποίησης (Limit of Quantification ή LOQ) του οργάνου και της μεθόδου με μόνη διαφορά ότι ο συντελεστής στην εξίσωση 1 ισούται με 10.

Η εκλεκτικότητα της μεθόδου είναι χρήσιμη σε τεχνικές εκλεκτικού προσδιορισμού συγκεκριμένης μορφής αναλύτη (π.χ εξασθενές χρώμιο) και αφορά το ποσοστό της μη επιθυμητής μορφής του αναλύτη που είναι δυνατό να προσδιοριστεί. Τέλος η ανθεκτικότητα της μεθόδου εκτιμάται με υπολογισμό της διαφοροποίησης της ανάκτησης του αναλύτη όταν μικρές διαφοροποιήσεις των αναλυτικών συνθηκών λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της αναλυτικής πορείας (όπως π.χ μικρές μεταβολές στην τιμή του pH, μικρές διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις των οξέων, κ.ά).

Όλες αυτές οι παράμετροι πρέπει να συνεκτιμηθούν έτσι ώστε να κριθεί αν η μέθοδος είναι κατάλληλη για το σκοπό που αναπτύχθηκε.

Σκοπός της εργασίας.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν:

- Ο προσδιορισμός μετάλλων και μεταλλοειδών (Fe, Mn, Cr, Ni, Cd, Pb, Cu, As) σε κονσέρβα τοματόπαστας, κατά το άνοιγμα και μετά το άνοιγμα της συσκευασίας σε συνάρτηση με τον χρόνο συντήρησης της τοματόπαστας.
- Ο προσδιορισμός των παραπάνω μετάλλων και μεταλλοειδών σε δείγματα σε ασηπτική χάρτινη συσκευασία, ώστε να γίνει σύγκριση με την περιεκτικότητα των μετάλλων στα κονσερβοποιημένα δείγματα.
- Ο έλεγχος της μετανάστευσης των παραπάνω μετάλλων και μεταλλοειδών από την κονσέρβα, σε συνάρτηση με τον χρόνο συντήρησης της τοματόπαστας, μετά το άνοιγμα του μεταλλικού περιέκτη.
- Ο έλεγχος των νομοθετικών ορίων που θέτει ο Ευρωπαϊκός Κανονισμός για ορισμένα από τα παραπάνω μέταλλα, και τέλος
- Ο υπολογισμός της μέσης ημερήσιας πρόσληψης για κάθε μέταλλο από τα παραπάνω μέσω της διατροφής, λαμβάνοντας υπόψη μόνο την πρόσληψη από τα προϊόντα τοματόπαστας.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Υλικά και μέθοδοι

4.1 Σχεδιασμός πειράματος.

Η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε περιλάμβανε επιγραμματικά τα εξής στάδια:

1. Βελτιστοποίηση της μεθόδου ταυτόχρονου προσδιορισμού Cu-As, Pb-Cd, Fe-Mn, Cr-Ni.
2. Έλεγχος της επαναληψιμότητας της μεθόδου με προσδιορισμό των μετάλλων και μεταλλοειδών σε διαφορετικά επίπεδα περιεκτικότητας και έλεγχος της ακρίβειας της μεθόδου με πειράματα ανακτήσεων.
3. Προσδιορισμός των ορίων ανίχνευσης (limit of detection, LOD) και ποσοτικοποίησης (limit of quantification, LOQ) της μεθόδου.
4. Έλεγχος της ορθότητας και της πιστότητας της μεθόδου με πολλαπλή ανάλυση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς (certified reference materials, crm) και την κατασκευή διαγραμμάτων ελέγχου ποιότητας (quality control charts, QC).
5. Προσδιορισμός των μετάλλων και μεταλλοειδών Cu-As, Pb-Cd, Fe-Mn και Cr-Ni σε δείγματα κονσέρβας τοματόπαστας από την ελληνική αγορά.
6. Προσδιορισμός των μετάλλων Cu-As, Pb-Cd, Fe-Mn και Cr-Ni σε δείγματα τοματόπαστας σε ασηπτική χάρτινη συσκευασία από την ελληνική αγορά, για την σύγκριση της περιεκτικότητας των μετάλλων σε σχέση με την συσκευασία.
7. Έλεγχος της μετανάστευσης των μετάλλων και μεταλλοειδών Cu-As, Pb-Cd, Fe-Mn και Cr-Ni από τη μεταλλική συσκευασία, με δυο διαφορετικές δοκιμές μετανάστευσης.

4.2 Αρχή της μεθόδου.

Ακολουθήθηκε η μέθοδος καμπύλης προσαρμοσμένης στη μήτρα του δείγματος. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στις περιπτώσεις όπου το μητρικό υλικό του δείγματος ασκεί μεγάλη επίδραση στο λαμβανόμενο σήμα ατομικής απορρόφησης και δεν είναι δυνατή η παρασκευή προτύπων όμοιας σύστασης

με τα άγνωστα. Απαιτείται γραμμική σχέση της καμπύλης βαθμονόμησης και υποχρεωτική διέλευση από την αρχή των αξόνων. Εκτελείται μέτρηση του σήματος του αγνώστου P_0 , προσθήκη στο άγνωστο προτύπων διαφορετικών συγκεντρώσεων C_x του αναλύτη, έτσι ώστε να προκύψει γνωστή αύξηση της συγκέντρωσης ΔC και ακολούθως επαναμέτρηση του σήματος P_1 . Η επιλογή της συγκέντρωσης των προστιθέμενων προτύπων πρέπει να είναι τέτοια ώστε $\Delta C/C_x = 0,5-2$.

Με τη συγκεκριμένη τεχνική είναι δυνατόν να αντιμετωπιστούν μία σειρά παρεμποδίσεων που αφορούν το μητρικό υλικό. Παρόλα αυτά απαιτείται γνώση της περιεκτικότητας των αγνώστων δειγμάτων καθώς και υπερκάθαρα αντιδραστήρια. Αποτελεί εύκολη τεχνική ποσοτικοποίησης, αλλά αυξάνει το χρόνο ανάλυσης.

4.3 Αντιδραστήρια.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή ήταν: Νιτρικό οξύ υπερκάθαρο (HNO_3 65%, suprapur), Merck, Germany, και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2 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 HNO_3 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 HNO_3 τελικής συγκέντρωσης 1% v/v. Για τον προσδιορισμό του Cd, Pb, Cu, και As, χρησιμοποιήθηκαν 1,25 μg Pd (10 g/L Pd ως $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ σε 1% HNO_3 , 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 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ σε 1% HNO_3 , Merck) και 0,05 μg μαγνησίου (10 g/L Mg ως $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ σε 1% HNO_3 , Merck).

4.4 Οργανολογία.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των μετάλλων ήταν ένα Perkin Elmer SIMAA-6000 (Tokyo, Japan) πολυστοιχειακό φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης με εγκάρσια θερμαινόμενο φούρνο γραφίτη και με πυρολυτικά καλυμμένα 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.

Τα δείγματα ομογενοποιούνται ώστε να προκύψει αντιπροσωπευτικό δείγμα και ζυγίζονται 0,5 g από κάθε δείγμα σε δοχεία teflon κατάλληλα για χώνευση σε φούρνο μικροκυμάτων. Στη συνέχεια προστίθενται 5 mL υπερκάθαρου HNO_3 65% w/w και 1 mL υπερκάθαρου H_2O_2 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 αραίωση των δειγμάτων με υπερκάθαρο νερό, σε ειδικά 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 2. Δοχεία χώνευσης δειγμάτων teflon.



Εικόνα 3. Δοχεία αραιώσης.

Πίνακας 9. Θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου γραφίτη για το φασματοφωτόμετρο SIMAA 6000.

Στάδια	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος ανόδου (s)	Χρόνος παραμονής (s)	Ρυθμός ροής Αργού (mL min ⁻¹)
Ξήρανση 1	110	1	15	250
Ξήρανση 2	130	15	25	250
Πυρόλυση	500 ^α -800 ^β -1100 ^γ -800 ^δ	10	20	250
Ατομοποίηση	1500 ^α -2000 ^β -2300 ^γ -1900 ^δ	0	5	0
Καθαρισμός	2400	1	3	250

^α για τον προσδιορισμό Cd-Pb.

^β για τον προσδιορισμό Cu-As.

^γ για τον προσδιορισμό Cr-Ni.

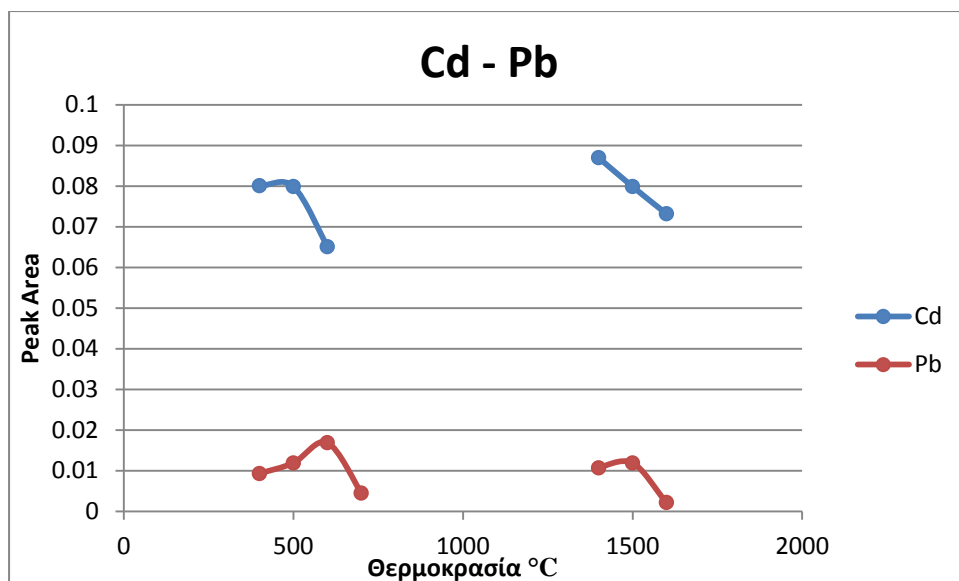
^δ για τον προσδιορισμό Fe-Mn.

Πίνακας 10. Θερμοκρασιακό πρόγραμμα χώνευσης δειγμάτων με χρήση του φούρνου μικροκυμάτων MARS X-Press .

Στάδια	Ισχύς (W)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος ανόδου (min)	Χρόνος παραμονής (min)
1	1600	165	2	0
2	1600	175	3	5

4.6 Βελτιστοποίηση της μεθόδου.

Στη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο ηλεκτροθερμαινόμενου γραφίτη οι συνήθεις παράμετροι που βελτιστοποιούνται είναι οι θερμοκρασίες πυρόλυσης και ατομοποίησης. Η επιλογή των βέλτιστων θερμοκρασιών πυρόλυσης και ατομοποίησης πραγματοποιείται με την κατασκευή των διαγραμμάτων πυρόλυσης/ατομοποίησης που παρέχουν τη μεταβολή του εμβαδού κορυφής απορρόφησης του αναλύτη σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Η βελτιστοποίηση πραγματοποιείται μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία πυρόλυσης/ατομοποίησης κατά εκατό περίπου βαθμούς Κελσίου, διατηρώντας παράλληλα τη θερμοκρασία ατομοποίησης/πυρόλυσης σταθερή. Οι βέλτιστες θερμοκρασίες είναι αυτές που παρέχουν το υψηλότερο εμβαδό κορυφής ατομικής απορρόφησης. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι βέλτιστες θερμοκρασίες πυρόλυσης και ατομοποίησης για όλα τα μέταλλα που προσδιορίστηκαν, καθώς και ένα ενδεικτικό διάγραμμα πυρόλυσης/ατομοποίησης (Σχήμα 3). Πρέπει να τονιστεί ότι κατά τον ταυτόχρονο προσδιορισμό δύο ή περισσότερων αναλυτών η βέλτιστη θερμοκρασία πυρόλυσης προσδιορίζεται από το περισσότερο πτητικό στοιχείο ενώ η θερμοκρασία ατομοποίησης προσδιορίζεται από το λιγότερο πτητικό.



Σχήμα 3. Διάγραμμα πυρόλυσης- ατομοποίησης για το κάδμιο και τον μόλυβδο.

Πίνακας 11. Βέλτιστες θερμοκρασίες πυρόλυσης και ατομοποίησης.

Αναλύτες	Θερμοκρασία πυρόλυσης °C	Θερμοκρασία ατομοποίησης °C
Κάδμιο - Μόλυβδος	500	1500
Χρώμιο - Νικέλιο	1100	2300
Χαλκός - Αρσενικό	800	2000
Σίδηρος-Μαγγάνιο	800	1900

4.7 Έλεγχος της επαναληψιμότητας και της ακρίβειας της μεθόδου.

Ο έλεγχος της επαναληψιμότητας και της ακρίβειας της μεθόδου, έγινε με πολλαπλή ανάλυση εμβολιασμένων δειγμάτων με γνωστή περιεκτικότητα μετάλλων και μεταλλοειδών. Ως μέτρο της επαναληψιμότητας ορίζεται η % σχετική τυπική απόκλιση (% Relative Standard Deviation, RSD), ενώ ως μέτρο της ακρίβειας ορίζεται η % ανάκτηση (%Recovery, %REC).

Μηδενικό επίπεδο: δείγμα τοματόπαστας

1^ο επίπεδο: δείγμα τοματόπαστας

+ 25 µg/kg Cd + 100 µg/kg Pb
+ 100 µg/kg Cr + 100 µg/kg Ni
+ 500 µg/kg Cu + 100 µg/kg As
+ 1000 µg/kg Fe + 1000 µg/kg Mn

2^ο επίπεδο: δείγμα τοματόπαστας

+ 50 µg/kg Cd + 500 µg/kg Pb
+ 500 µg/kg Cr + 500 µg/kg Ni
+ 3000 µg/kg Cu + 500 µg/kg As
+3000 µg/kg Fe + 3000 µg/kg Mn

3^ο επίπεδο: δείγμα τοματόπαστας

+ 400 µg/kg Cd + 2000 µg/kg Pb
+ 2000 µg/kg Cr + 2000 µg/kg Ni
+ 6000 µg/kg Cu + 2000 µg/kg As
+ 6000 µg/kg Fe + 6000 µg/kg Mn

Ο υπολογισμός της % ανάκτησης (%REC) γίνεται από την σχέση:

$$\% \text{ REC} = [(C_{\text{εμβ}} - C_{\text{αγν}})/\Delta C] \cdot 100 \quad (2)$$

όπου $C_{\text{εμβ}}$ η συγκέντρωση του εμβολιασμένου δείγματος

$C_{\text{αγν}}$ η συγκέντρωση του αγνώστου δείγματος, και

ΔC η γνωστή μεταβολή μετά την προσθήκη γνωστής συγκέντρωσης αναλύτη.

Οι ανακτήσεις, που υπολογίστηκαν για τους αναλύτες που προσδιορίστηκαν, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 12. % ανακτήσεις±τυπική απόκλιση για τους αναλύτες που προσδιορίστηκαν. (n=6)

Αναλύτης	% Ανάκτηση±τυπική απόκλιση
Σίδηρος, Fe	95±10
Μαγγάνιο, Mn	119±11
Κάδμιο, Cd	91±9
Μόλυβδος, Pb	112±11
Νικέλιο, Ni	111±15
Χρώμιο, Cr	128±7
Χαλκός, Cu	103±8
Αρσενικό, As	107±12

Οι %RSD υπολογίστηκαν μικρότερες του 23%, 16%, 16%, 3,7%, 16%, 19%, 11% και 9,3% για το Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, As, Fe και Mn, αντίστοιχα, για τα επίπεδα περιεκτικότητας που προαναφέρθηκαν.

4.8 Προσδιορισμός των ορίων ανίχνευσης (limit of detection, LOD) και ποσοτικοποίησης (limit of quantification, LOQ) της μεθόδου.

Για τον υπολογισμό του ορίου ανίχνευσης (Limit of detection ή LOD) της μεθόδου μετρώνται 10 λευκά δείγματα αντιδραστηρίων ή μήτρας μηδενικής συγκέντρωσης αναλύτη. Ο υπολογισμός του LOD του οργάνου υπολογίζεται από τη σχέση 1, ενώ ο υπολογισμός του LOQ του οργάνου, γίνεται από την σχέση:

$$LOQ = \frac{10 SD}{b} \quad (3)$$

Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου υπολογίζονται αν ληφθεί υπόψη η μάζα του δείγματος και ο όγκος τελικής αραιώσης.

Έτσι,

$$LOD = \frac{3,3 SD}{b (mL/ng)} \frac{V (mL)}{m (g)} \quad (4)$$

$$LOQ = \frac{10 SD}{b (mL/ng)} \frac{V (mL)}{m (g)} \quad (5)$$

Όπου SD: η τυπική απόκλιση των 10 λευκών δειγμάτων

b: η κλίση της καμπύλης προσαρμοσμένης στη μήτρα

V: ο όγκος της τελικής αραίωσης σε mL, και

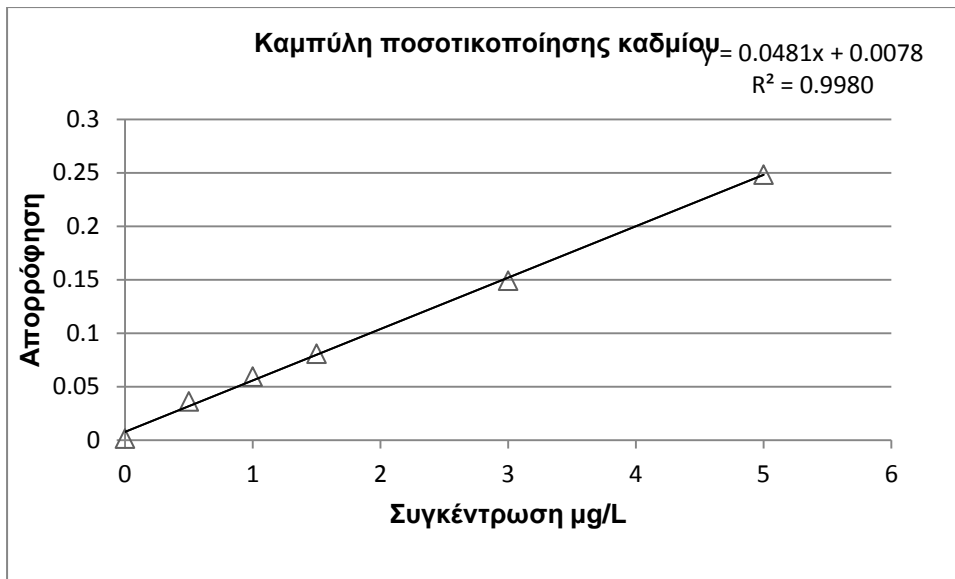
m: η μάζα του δείγματος σε g.

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι τιμές των LOD σε $\mu\text{g/kg}$ και LOQ σε $\mu\text{g/kg}$, που υπολογίστηκαν για κάθε μέταλλο:

Πίνακας 13. Τιμές LOD και LOQ μεθόδου, για κάθε μέταλλο.

Μέταλλο	LOD ($\mu\text{g/kg}$)	LOQ ($\mu\text{g/kg}$)
Cd	2,00	6,00
Pb	7,4	22,3
Cu	68,7	206
As	33,7	101
Cr	21,3	64,0
Ni	31,8	95,4
Fe	80,0	240
Mn	22,8	68,3

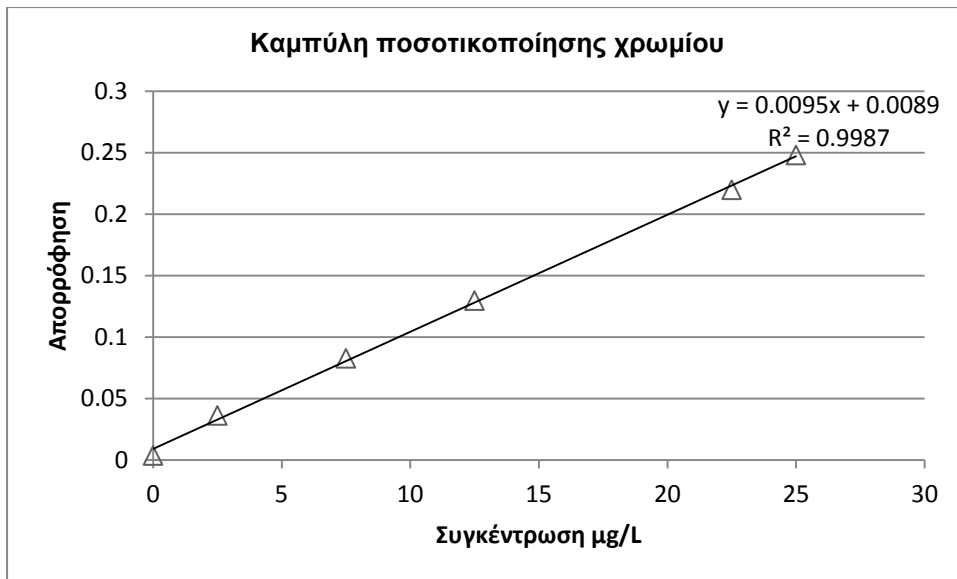
Παρακάτω δίνονται οι καμπύλες ποσοτικοποίησης για τα μέταλλα τα οποία προσδιορίστηκαν:



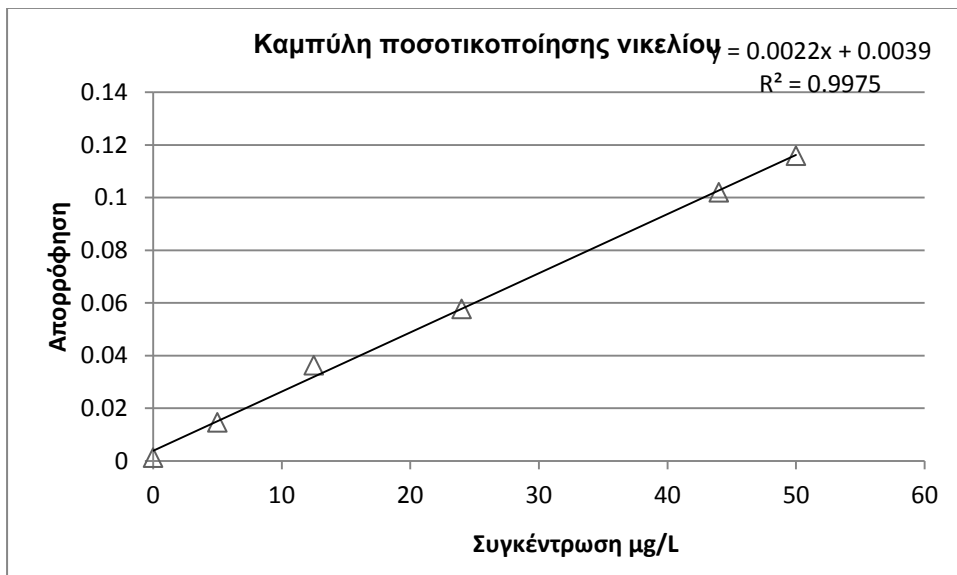
Σχήμα 4. Καμπύλη ποσοτικοποίησης καδμίου.



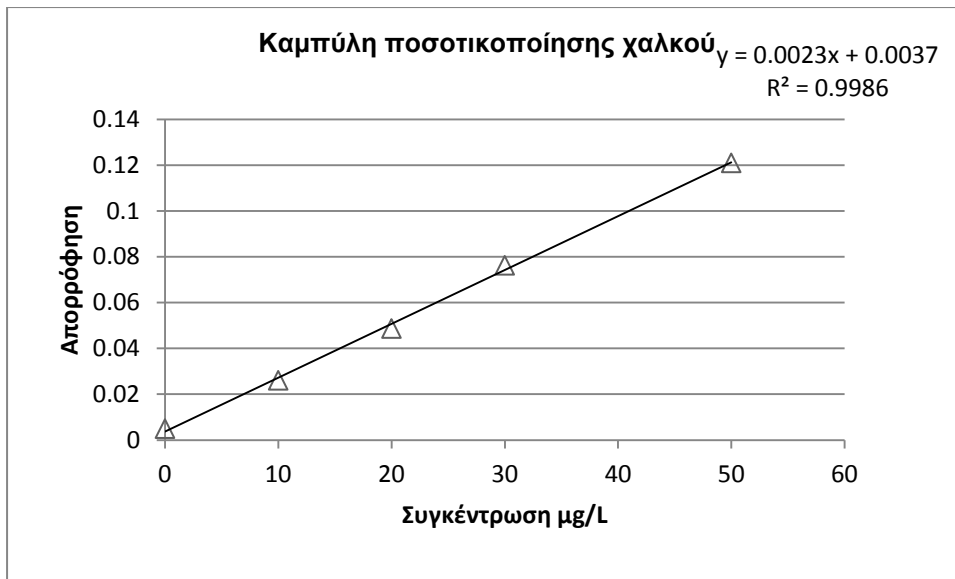
Σχήμα 5. Καμπύλη ποσοτικοποίησης μολύβδου.



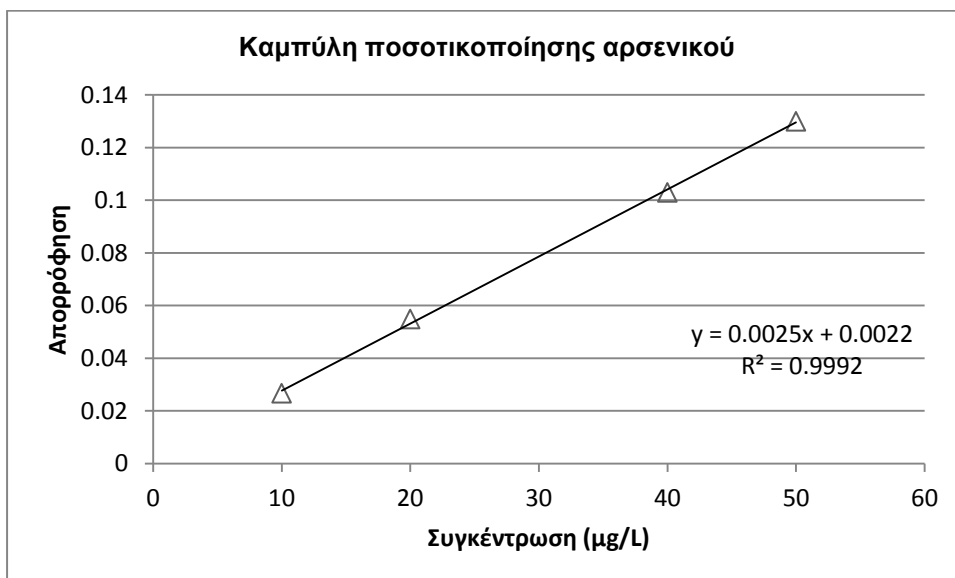
Σχήμα 6. Καμπύλη ποσοτικοποίησης χρωμίου.



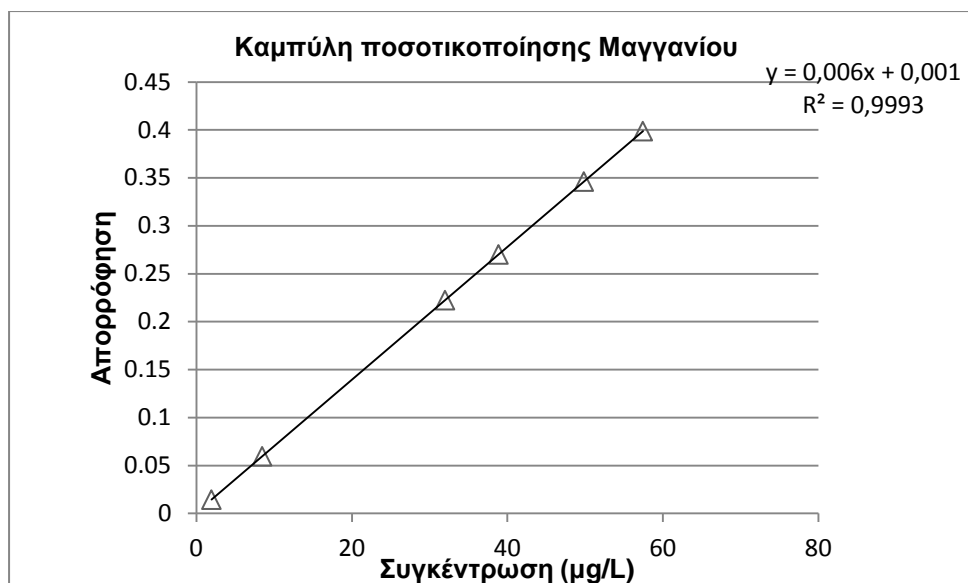
Σχήμα 7. Καμπύλη ποσοτικοποίησης νικελίου.



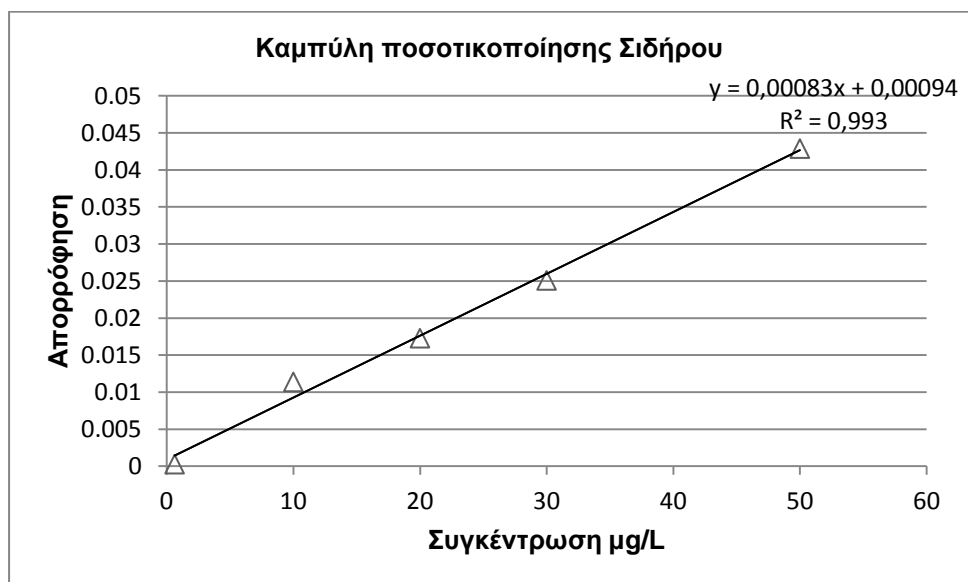
Σχήμα 8. Καμπύλη ποσοτικοποίησης χαλκού.



Σχήμα 9. Καμπύλη ποσοτικοποίησης αρσενικού.



Σχήμα 10. Καμπύλη ποσοτικοποίησης μαγγανίου.



Σχήμα 11. Καμπύλη ποσοτικοποίησης σιδήρου.

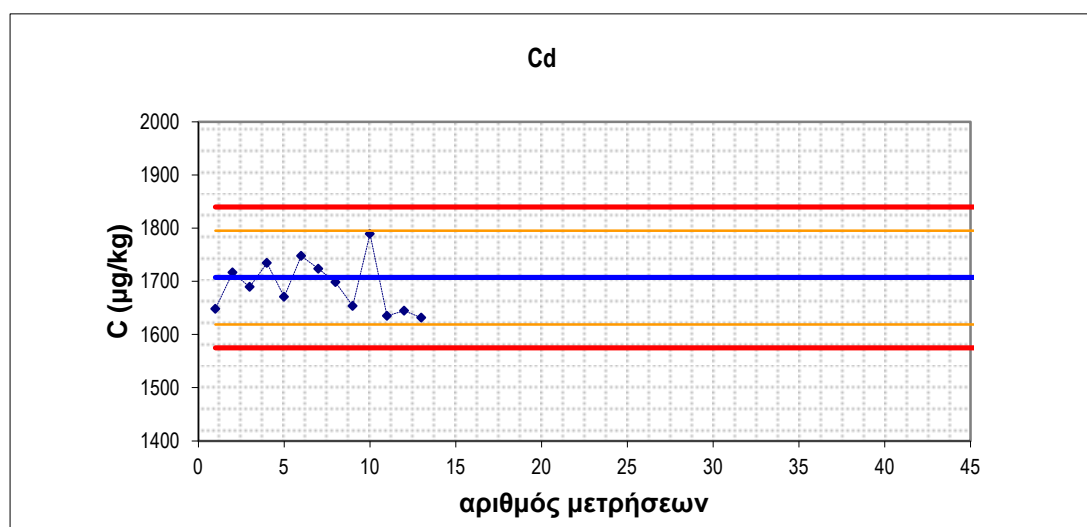
4.9 Έλεγχος της ορθότητας και της πιστότητας της μεθόδου με χρήση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς.

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 ERM-BC084a (τοματόπαστα). Οι συγκεντρώσεις σε mg/kg για το κάδμιο και τον μόλυβδο, για το ERM-BC084a (tomato paste) βρέθηκαν ίσες με $0,118 \pm 0,02$ (n=6) και $0,290 \pm 0,036$ (n=6), αντίστοιχα (οι αντίστοιχες πιστοποιημένες τιμές για το

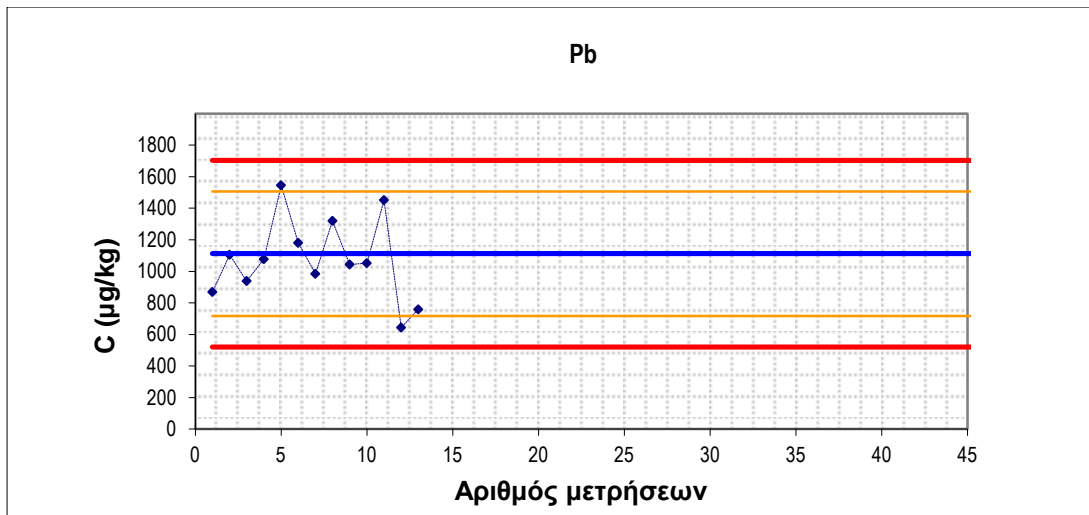
κάδμιο και τον μόλυβδο ήταν $0,112 \pm 0,007$, και $0,316 \pm 0,021$, αντίστοιχα). Οι συγκεντρώσεις σε mg/kg των μετάλλων και μεταλλοειδών που προσδιορίστηκαν για το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς NIST 1573a (n=20) είναι: $1,70 \pm 0,04$ για το κάδμιο (πιστοποιημένη τιμή $1,52 \pm 0,04$), $1,10 \pm 0,09$ για τον μόλυβδο (δεν αναγράφεται πιστοποιημένη τιμή), $0,110 \pm 0,006$ για το αρσενικό (πιστοποιημένη τιμή $0,112 \pm 0,004$), $4,10 \pm 0,14$ για τον χαλκό (πιστοποιημένη τιμή $4,70 \pm 0,14$), $1,79 \pm 0,09$ για το χρώμιο (πιστοποιημένη τιμή $1,99 \pm 0,06$), $1,40 \pm 0,04$ για το νικέλιο (πιστοποιημένη τιμή $1,59 \pm 0,07$), 337 ± 12 για τον σίδηρο (πιστοποιημένη τιμή 368 ± 7), και 293 ± 20 για το μαγγάνιο (πιστοποιημένη τιμή 246 ± 8). Οι % ανακτήσεις είναι εντός του ± 20 % της τιμής στόχου, άρα η μέθοδος εξυπηρετεί το σκοπό εφαρμογής της.

Για να ελεγχθεί επίσης ότι η μέθοδος και κατ' επέκταση η πειραματική διαδικασία βρίσκονται εντός ελέγχου, κατασκευάστηκαν διαγράμματα ελέγχου ποιότητας (quality control charts, QC). Τα τελευταία κατασκευάστηκαν μετά από πολλαπλή ανάλυση (n=20) του πιστοποιημένου υλικού αναφοράς NIST 1573a. Στη συνέχεια, μαζί με κάθε σειρά δειγμάτων αναλύεται και το υλικό αναφοράς και η τιμή του πρέπει να είναι εντός των προκαθορισμένων ορίων ($\pm 2SD$ όρια προειδοποίησης, $\pm 3SD$ όρια δράσης).

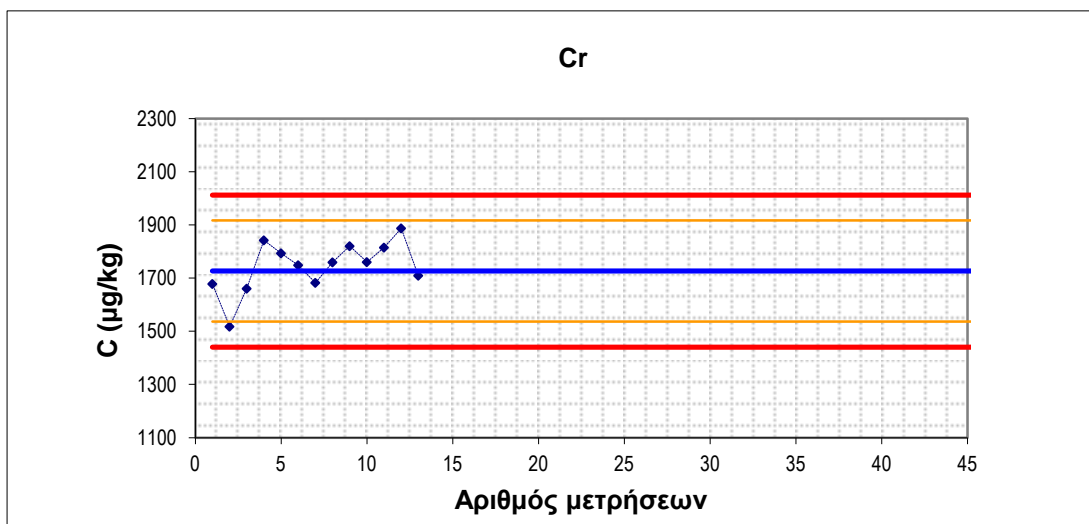
Από τα διαγράμματα (σχήματα 12-18) γίνεται φανερό πως η πειραματική πορεία βρισκόταν εντός ελέγχου καθ' όλη τη διάρκεια των αναλύσεων αφού το 5% των μετρούμενων τιμών δεν υπερέβαινε τα όρια προειδοποίησης ενώ καμία τιμή δεν υπερέβαινε τα όρια δράσης.



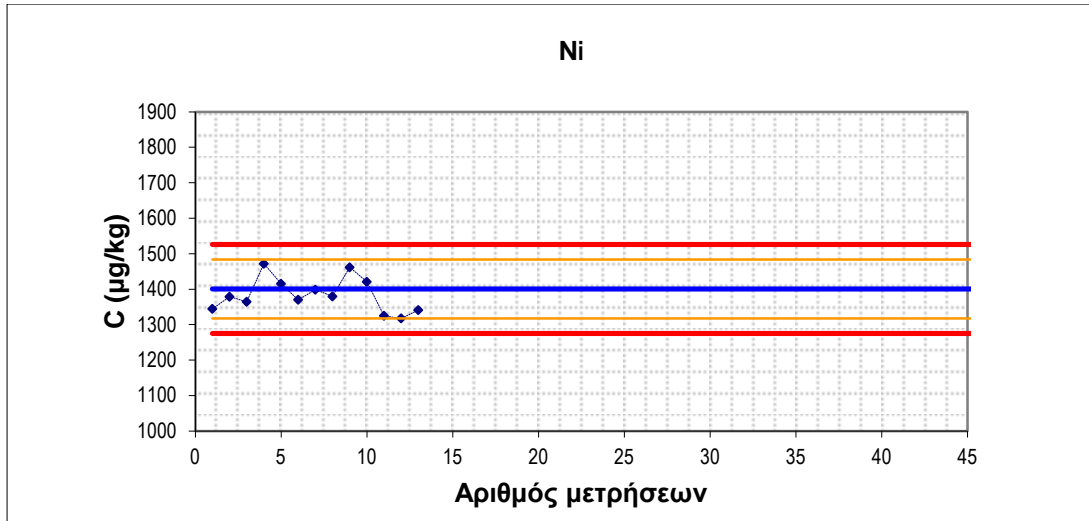
Σχήμα 12. Διάγραμμα ελέγχου ποιότητας καδμίου.



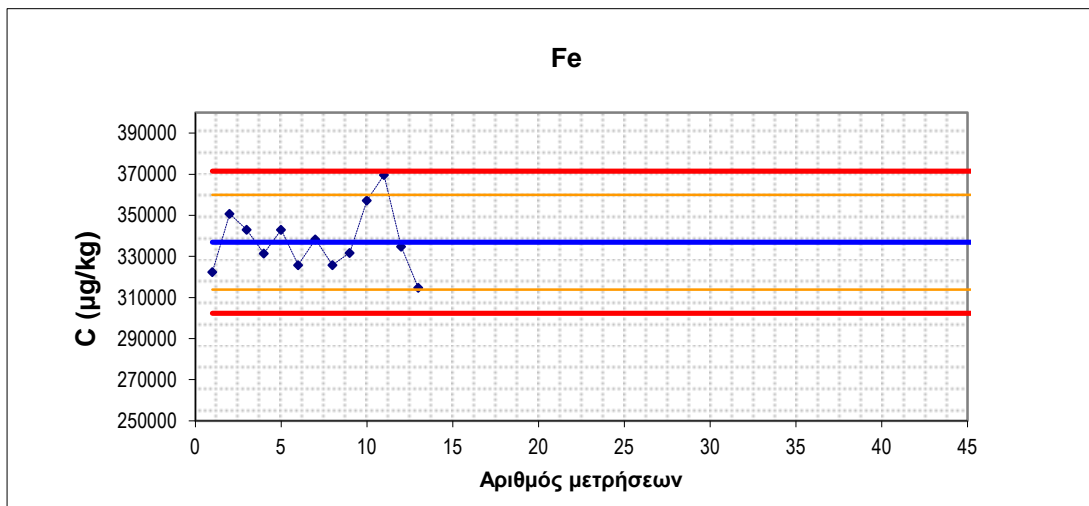
Σχήμα 13. Διάγραμμα ελέγχου ποιότητας μολύβδου.



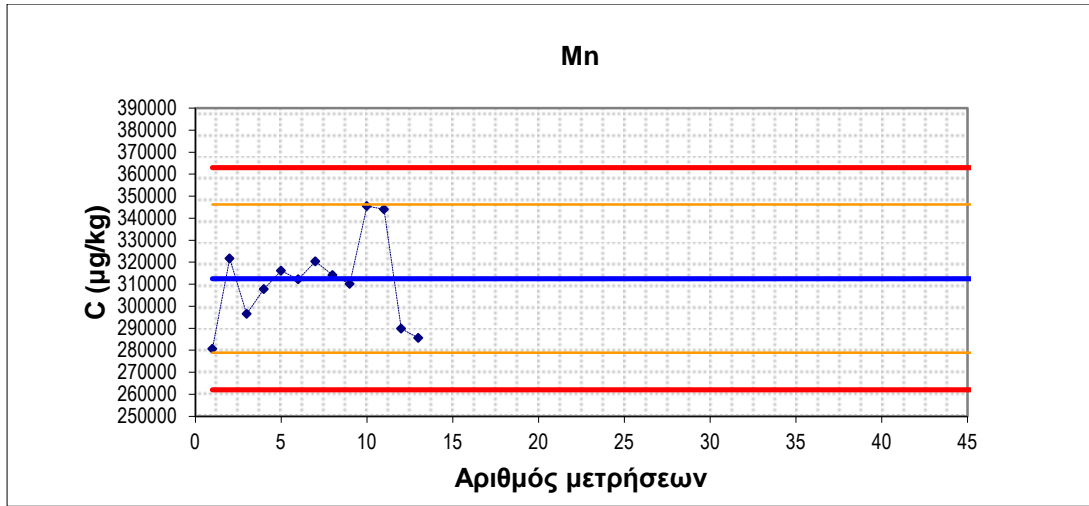
Σχήμα 14. Διάγραμμα ελέγχου ποιότητας χρωμίου.



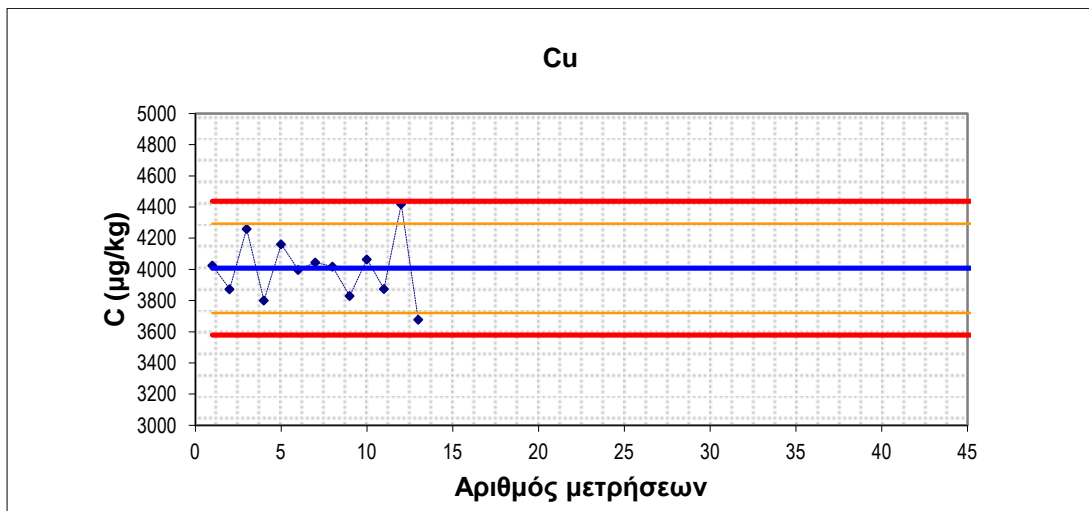
Σχήμα 15. Διάγραμμα ελέγχου ποιότητας νικελίου.



Σχήμα 16. Διάγραμμα ελέγχου ποιότητας σιδήρου.



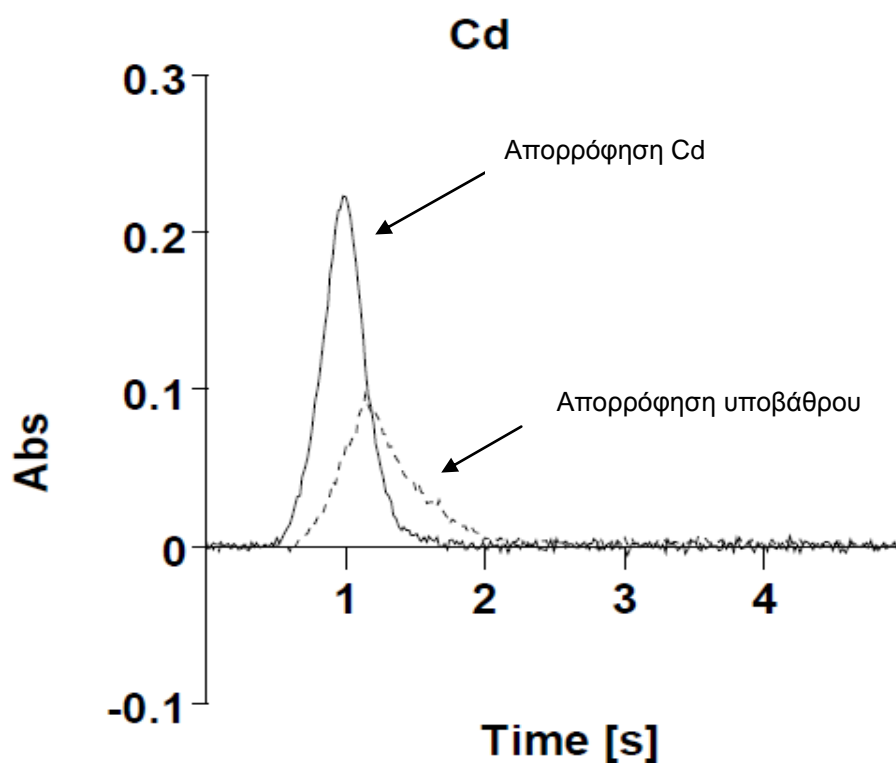
Σχήμα 17. Διάγραμμα ελέγχου ποιότητας μαγγανίου.



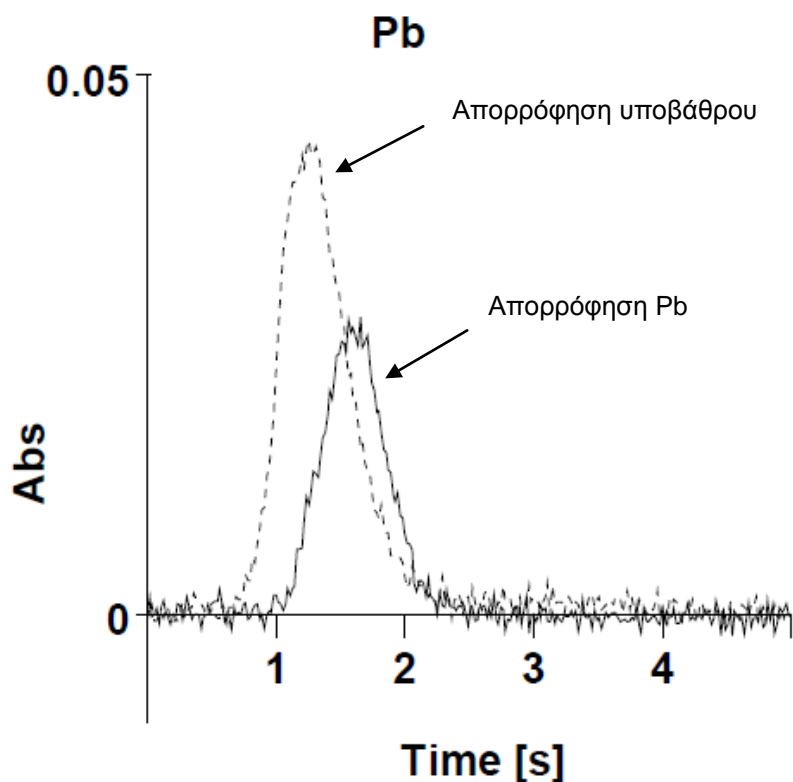
Σχήμα 18. Διάγραμμα ελέγχου ποιότητας χαλκού.

4.10 Προσδιορισμός των μετάλλων και μεταλλοειδών Cu-As, Pb-Cd, Fe-Mn και Cr-Ni σε δείγματα κονσέρβας τοματόπαστας.

Συλλέχθηκαν 11 δείγματα τοματόπαστας σε κονσέρβα, από την ελληνική αγορά, μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο και ακολούθησε προσδιορισμός των μετάλλων και μεταλλοειδών χαλκού, αρσενικού, καδμίου, μολύβδου, σιδήρου, μαγγανίου, χρωμίου και νικελίου με χρήση της ETAAS, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.5. Ο προσδιορισμός των μετάλλων επαναλήφθηκε μετά την παραμονή των δειγμάτων στις συσκευασίες τους και σε συνθήκες ψύξης (4°C) για 7, 28, 35 και 41 ημέρες. Παρακάτω φαίνονται χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης των μετάλλων που προσδιορίστηκαν:



Εικόνα 4. Καμπύλη απορρόφησης για το κάδμιο.



Εικόνα 5. Καμπύλη απορρόφησης για τον μόλυβδο.

Στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα περιεκτικότητας των μετάλλων εκφρασμένα ως η μέση τιμή ($\mu\text{g}/\text{kg}$) των έντεκα διαφορετικών δειγμάτων με την πάροδο του χρόνου συντήρησης.

Πίνακας 14. Αποτελέσματα προσδιορισμού μετάλλων εκφρασμένα σε mg/kg σε δείγματα κονσέρβας τοματόπαστας ($n=11$).

	Ημέρες φύλαξης στους 4° C				
Αναλύ της	0	7	28	35	41
Cd	0,061±0,032	0,058±0,029	0,061±0,026	0,066±0,029	0,067±0,031
Pb	0,047±0,043	0,052±0,044	0,047±0,014	0,066±0,016	0,038±0,016
As	<0,034	<0,034	<0,034	<0,034	<0,034
Cu	4,12±0,66	4,89±0,88	3,64±0,70	4,26±0,93	4,23±0,97

Cr	0,30±0,16	0,26±0,15	0,33±0,20	0,23±0,13	0,30±0,18
Ni	0,34±0,30	0,42±0,30	0,45±0,28	0,43±0,29	0,49±0,29
Fe	31±14	47±9,0	61±17	117±30	147±40
Mn	10,7±2,4	13,8±3,9	7,7±4,5	10,6±2,1	8,7±2,1

4.10.1 Συζήτηση.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 14, υπάρχει μεγάλη διακύμανση των τιμών της συγκέντρωσης καδμίου στα δείγματα τοματόπαστας της μεταλλικής συσκευασίας κατά την πρώτη ημέρα μέτρησης, με μεγαλύτερη την τιμή 96,9 µg/kg του δείγματος 6. Συνολικά σε έξι από τα έντεκα δείγματα η συγκέντρωση καδμίου υπερβαίνει το νομοθετικό όριο που έχει τεθεί από την Ευρωπαϊκή νομοθεσία, δηλαδή των 50 µg/kg το οποίο όμως απευθύνεται σε νωπά λαχανικά και όχι σε κονσερβοποιημένα προϊόντα αυτών. Γενικότερα παρατηρείται πως μόνο στα δείγματα 1 και 8, η συγκέντρωση καδμίου παραμένει εντός του νομοθετικού ορίου για όλες τις ημέρες παραμονής τους υπό συνθήκες ψύξης. (Σχήματα 22α και 29α αντίστοιχα, Παράρτημα).

Σύμφωνα με προηγούμενες εργασίες οι συγκεντρώσεις καδμίου σε δείγματα κονσέρβας τοματόπαστας βρέθηκαν στα 70 µg/kg²⁰, ενώ σε δείγματα σάλτσας τομάτας και μη επεξεργασμένης τομάτας βρέθηκαν σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις της τάξεως των 13 µg/kg και 12 µg/kg, αντίστοιχα.⁵²

Η μεταβολή της συγκέντρωσης καδμίου σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης των δειγμάτων υπό συνθήκες ψύξης, φαίνεται να παραμένει σταθερή χωρίς μεγάλες διακυμάνσεις μετά την πρώτη εβδομάδα όπως φαίνεται στον ίδιο πίνακα.

Λαμβάνοντας υπόψη ένα μέσο διαιτολόγιο, ένας ενήλικας (70 kg) φαίνεται να λαμβάνει ημερησίως περίπου 2 g τομάτα από κονσέρβα,⁵ που αντιστοιχεί σε μέση εβδομαδιαία πρόσληψη 0,85 µg καδμίου, σύμφωνα με τις τιμές συγκεντρώσεων του πίνακα 14.

Σε ότι αφορά τα επίπεδα συγκέντρωσης μολύβδου, όπως φαίνονται στον πίνακα 14 και από τα σχήματα 22α-32β (Παράρτημα), είναι εντός των νομοθετικών ορίων, δηλαδή κάτω από τα 100 μg/kg νωπού λαχανικού

σύμφωνα με την ΕΚ 1881/2006, για εννέα από τα έντεκα δείγματα της πρώτης ημέρας μέτρησης, ενώ δύο δείγματα υπερβαίνουν το όριο αυτό, με μεγαλύτερη την τιμή των 138 μg/kg του δείγματος 10 (σχήμα 31α, Παράρτημα). Η συγκέντρωση μολύβδου παραμένει εντός των επιτρεπτών ορίων σε όλα τα δείγματα με την αύξηση των ημερών συντήρησής τους υπό συνθήκες ψύξης. (σχήματα 22α-32β, Παράρτημα).

Σύμφωνα με προηγούμενες εργασίες έχει προσδιοριστεί μόλυβδος σε διάφορες συγκεντρώσεις, σε σάλτες τομάτας μεταξύ 200-740 μg/kg⁵³, σε κονσέρβα τομάτας στα 20 μg/kg⁵⁴, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις έχει προσδιοριστεί και σε μη επεξεργασμένες τομάτες σε συγκεντρώσεις των 30-68 μg/kg⁵⁵ και 300 μg/kg⁵⁶.

Η συγκέντρωση μολύβδου φαίνεται να έχει αυξητική τάση σε σχέση με την πάροδο του χρόνου συντήρησης των δειγμάτων υπό συνθήκες ψύξης, για την πρώτη εβδομάδα, ενώ μετά την έβδομη ημέρα οι συγκεντρώσεις παραμένουν στα ίδια επίπεδα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 14 και στα σχήματα 22α-32β του παραρτήματος.

Λαμβάνοντας υπόψη ένα μέσο διαιτολόγιο, ένας ενήλικας (70 kg) φαίνεται να λαμβάνει ημερησίως περίπου 2 g τομάτα από κονσέρβα,⁵ που αντιστοιχεί σε μέση εβδομαδιαία πρόσληψη 0,74 μg μολύβδου, σύμφωνα με τις τιμές συγκεντρώσεων του Πίνακα 14.

Από τον Πίνακα 14 αποδεικνύεται επίσης ότι οι τιμές της συγκέντρωσης χρωμίου στα δείγματα της μεταλλικής συσκευασίας παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση, κατά την πρώτη ημέρα μέτρησης, με μεγαλύτερη την τιμή 623 μg/kg του δείγματος 6 και μικρότερη την τιμή 127 μg/kg του δείγματος 9.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων συμφωνούν με τα αποτελέσματα προηγούμενων εργασιών, στις οποίες έχει γίνει προσδιορισμός χρωμίου σε κονσέρβα τοματόπαστας, και τα οποία κυμαίνονται μεταξύ 150-280 μg/kg,⁵⁴ ενώ χρώμιο έχει προσδιοριστεί και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις έως και 520 μg/kg⁵⁷. Νομοθετικό όριο για την ύπαρξη χρωμίου

σε κονσερβοποιημένα προϊόντα ή σε νωπά λαχανικά δεν υπάρχει, αλλά ως συνιστώμενη επιτρεπτή δόση (Recommended Dietary Allowance, RDA) για έναν ενήλικα έχουν οριστεί τα 25 μg/ημέρα.⁵⁸ Σύμφωνα με το μέσο διαιτολόγιο ενός ενήλικα, η μέση ημερήσια πρόσληψη χρωμίου, από την κατανάλωση τομάτας σε κονσέρβα, υπολογίζεται στα 0,6 μg χρωμίου, σύμφωνα με τις τιμές του Πίνακα 14, τιμή που είναι περίπου 42 φορές μικρότερη από την ημερήσια συνιστώμενη πρόσληψη χρωμίου.

Οι τιμές της περιεκτικότητας νικελίου, σε δείγματα τοματόπαστας σε μεταλλική συσκευασία, κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα με τις αντίστοιχες τιμές χρωμίου, με εξαίρεση το δείγμα 2 που εμφάνισε περιεκτικότητα ίση με 1050 μg/kg.

Σύμφωνα με προηγούμενες εργασίες όπου έγινε προσδιορισμός νικελίου σε προϊόντα τομάτας, τα επίπεδα νικελίου βρέθηκαν στα 180 μg/kg σε κονσέρβα τομάτας⁵⁷ και στα 40-530 μg/kg σε σάλτσα τομάτας⁵⁹. Η απόκλιση των αποτελεσμάτων των δειγμάτων της μεταλλικής συσκευασίας οφείλεται αφενός στα διαφορετικά υλικά συσκευασίας και αφετέρου στα διαφορετικά ποσοστά συμπίκνωσης των δειγμάτων (τοματόπαστα ή σάλτσα τομάτας). Νομοθετικό όριο για την ύπαρξη νικελίου σε κονσερβοποιημένα προϊόντα ή σε νωπά λαχανικά δεν υπάρχει, όπως και στην περίπτωση του χρωμίου, αλλά ως ανώτερη ανεκτή πρόσληψη (Tolerable Upper Intake Level, TUIL) για έναν ενήλικα έχει οριστεί το 1 mg/ημέρα.⁵⁸ Σύμφωνα με το μέσο διαιτολόγιο ενός ενήλικα, η μέση ημερήσια πρόσληψη νικελίου, από την κατανάλωση τομάτας σε κονσέρβα, υπολογίζεται στα 0,7 μg, σύμφωνα με τις τιμές του Πίνακα 14, τιμή που είναι περίπου 140 φορές μικρότερη από την ημερήσια ανεκτή πρόσληψη νικελίου.

Τις υψηλότερες περιεκτικότητες απ' όλα τα μέταλλα που προσδιορίστηκαν, εμφάνισε ο σίδηρος. Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις σιδήρου στα δείγματα τοματόπαστας της μεταλλικής συσκευασίας κυμαίνονται μεταξύ 12-51 mg/kg.

Οι περιεκτικότητες αυτές είναι σύμφωνες με τις αντίστοιχες που απαντώνται στη διεθνή βιβλιογραφία σε κονσέρβες τοματόπαστας, όπου η συγκέντρωση σιδήρου κυμαίνεται μεταξύ 18-31 mg/kg⁵⁴. Υπάρχουν επίσης αναφορές για περιεκτικότητες σιδήρου της τάξης των 50 mg/kg⁶⁰, ενώ σε σάλτσα τομάτας έχουν προσδιοριστεί συγκεντρώσεις σιδήρου μέχρι και 16 mg/kg⁵⁹ και σε μη

επεξεργασμένα τομάτα έχουν βρεθεί πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις της τάξεως των 2-3 mg/kg⁶¹.

Ιδιαίτερη έμφαση πρέπει να δοθεί στο γεγονός ότι η συγκέντρωση σιδήρου στα δείγματα της μεταλλικής συσκευασίας παρουσίασε συνεχή αύξηση με την αύξηση των ημερών συντήρησης των δειγμάτων σε συνθήκες ψύξης, όπως φαίνεται και από τα σχήματα 22α-32β του παραρτήματος. Λεπτομερής αναφορά στο συγκεκριμένο φαινόμενο γίνεται στην επόμενη ενότητα.

Ως ανώτερη ανεκτή πρόσληψη (TUIL) σιδήρου για έναν ενήλικα έχουν οριστεί τα 45 mg/ημέρα και ως συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη (RDI) έχουν οριστεί τα 8 mg για τους άντρες και τα 18 mg για τις γυναίκες.⁵⁸ Σύμφωνα με το μέσο διαιτολόγιο ενός ενήλικα,⁵ η μέση ημερήσια πρόσληψη σιδήρου, μόνο από την κατανάλωση τομάτας σε κονσέρβα, υπολογίζεται στα 61 μg, σύμφωνα με τις τιμές του Πίνακα 14, τιμή που είναι περίπου 140 φορές μικρότερη από την συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη σιδήρου.

Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις μαγγανίου στα δείγματα τοματόπαστας σε μεταλλική συσκευασία κυμαίνονται μεταξύ 6-13 mg/kg σύμφωνα με τον Πίνακα 14. Η συγκέντρωση μαγγανίου φαίνεται να παρουσιάζει αυξομειώσεις σε διαφορετικές μέρες αποθήκευσης των δειγμάτων υπό συνθήκες ψύξης, η οποία φαίνεται στα σχήματα 22α-32β του παραρτήματος.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι ως ανώτερη ανεκτή πρόσληψη (TUIL) για έναν ενήλικα έχουν οριστεί τα 11 mg/ημέρα και ως συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη (RDI) έχουν οριστεί τα 1,8 mg για τις γυναίκες και τα 2,3 mg για τους άντρες⁵⁸ η μέση ημερήσια πρόσληψη μαγγανίου, μόνο από την κατανάλωση τομάτας σε κονσέρβα, ισούται με 22 μg τιμή που είναι 500 φορές μικρότερη από την ανώτερη ανεκτή πρόσληψη.

Σε ότι έχει σχέση με τις περιεκτικότητες του χαλκού στα δείγματα τοματόπαστας σε μεταλλική συσκευασία, αυτές κυμαίνονται από 3,0-5,2 mg/kg. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με προηγούμενες εργασίες που δίνουν συγκεντρώσεις χαλκού μεταξύ 4,7-9,0 mg/kg σε σάλτσα τομάτας⁵³, ενώ εργασίες που προσδιορίζουν χαλκό στη τομάτα δίνουν πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις, περίπου στα 0,9 mg/kg.⁶⁰ Οι διαφορές αυτές προφανώς

οφείλονται στη διαφορετική φύση του δείγματος αλλά και στην επεξεργασία που έχει υποστεί η σάλτσα τομάτας σε σχέση με το νωπό προϊόν.

Επιπλέον, η συγκέντρωση του χαλκού δεν εμφανίζει σημαντικές διαφορές μετά το άνοιγμα της συσκευασίας και την πάροδο του χρόνου συντήρησης υπό συνθήκες ψύξης, όπως φαίνεται στα σχήματα 22α-32β του παραρτήματος. Νομοθετικό όριο για την ύπαρξη χαλκού σε κονσερβοποιημένα προϊόντα ή σε νωπά λαχανικά δεν υπάρχει, αλλά ως ανώτερη ανεκτή πρόσληψη (TUIL) για έναν ενήλικα έχουν οριστεί τα 10 mg/ημέρα και ως συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη (RDA) έχουν οριστεί τα 900 μg.⁵⁸ Σύμφωνα με το μέσο διαιτολόγιο ενός ενήλικα, η μέση ημερήσια πρόσληψη χαλκού, από την κατανάλωση τομάτας σε κονσέρβα, υπολογίζεται στα 8,2 μg, σύμφωνα με τις τιμές του Πίνακα 14, τιμή που είναι περίπου 110 φορές μικρότερη από την συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη χαλκού.

Τέλος, τα επίπεδα συγκέντρωσης αρσενικού βρέθηκαν κάτω από το όριο ανίχνευσης για όλα τα δείγματα τοματόπαστας σε κονσέρβα. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν και με προηγούμενες εργασίες όπου έγινε προσδιορισμός αρσενικού σε δείγματα σάλτσας τομάτας σε μεταλλική συσκευασία, και οι συγκεντρώσεις βρέθηκαν κάτω από το όριο ανίχνευσης του αρσενικού.⁵⁴

4.11 Προσδιορισμός των μετάλλων και μεταλλοειδών Cu-As, Pb-Cd, Fe-Mn και Cr-Ni σε δείγματα τοματόπαστας σε χάρτινη συσκευασία.

Για συγκριτικούς λόγους συλλέχθηκαν και 2 δείγματα τοματόπαστας σε ασηπτική χάρτινη συσκευασία, από την ελληνική αγορά, μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο και ακολούθησε προσδιορισμός των μετάλλων και μεταλλοειδών με χρήση της ETAAS, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.5. Τα αποτελέσματα προσδιορισμού φαίνονται στον Πίνακα 15:

Πίνακας 15. Αποτελέσματα προσδιορισμού μετάλλων εκφρασμένα σε µg/kg, σε δείγματα τοματόπαστας σε χάρτινη συσκευασία.

Αναλύτης	Δείγμα χάρτινης συσκευασίας	
	1	2
Cd	22,6	61,9
Pb	4,4	15,4
As	<34	<34
Cu	3385	3476
Cr	125	41,5
Ni	186	520
Fe	9746	26419
Mn	3293	3893

4.11.1 Συζήτηση.

Από τον Πίνακα 15 αποδεικνύεται ότι η περιεκτικότητα σχεδόν όλων των μετάλλων είναι μικρότερη στα δείγματα τοματόπαστας σε ασηπτική χάρτινη συσκευασία. Πιο συγκεκριμένα, η μέση τιμή της συγκέντρωσης καδμίου για τα δείγματα τοματόπαστας είναι έως και δύο φορές χαμηλότερη από εκείνη των δειγμάτων της μεταλλικής συσκευασίας, ενώ το ένα από τα δύο δείγματα της ασηπτικής χάρτινης συσκευασίας υπερβαίνει και πάλι το όριο που έχει τεθεί από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή.

Σημαντικά μικρότερες συγκεντρώσεις μολύβδου και χρωμίου εμφανίζονται στα δείγματα της χάρτινης συσκευασίας, ενώ για το νικέλιο δεν μπορεί να εξαχθεί

ασφαλές συμπέρασμα αφού το ένα δείγμα εμφάνισε υψηλότερη συγκέντρωση από την αντίστοιχη της μεταλλικής.

Σημαντικά μικρότερες ήταν επίσης και οι περιεκτικότητες σιδήρου και μαγγανίου στα δείγματα τοματόπαστας της ασηπτικής χάρτινης συσκευασίας που πιθανόν να οφείλεται στα υλικά συσκευασίας.

Τέλος παρεμφερείς συγκεντρώσεις με εκείνες της μεταλλικής συσκευασίας εμφανίζει ο χαλκός, ενώ το αρσενικό δεν ανιχνεύτηκε ούτε στα συγκεκριμένα δείγματα.

4.12 Έλεγχος της μετανάστευσης των μετάλλων Cu-As, Pb-Cd, Fe-Mn και Cr-Ni από τη μεταλλική συσκευασία.

4.12.1 Πρώτη δοκιμή μετανάστευσης.

Η οξύτητα των τροφίμων μπορεί να επηρεάσει την συσσώρευση των μετάλλων στα κονσερβοποιημένα τρόφιμα. Για τον λόγο αυτό σχεδιάστηκε μια δοκιμή μετανάστευσης χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές μεταλλικές συσκευασίες, οι οποίες αφού καθαρίστηκαν σχολαστικά, πληρώθηκαν με κιτρικό και νιτρικό οξύ (pH=4) αντίστοιχα, και αποθηκεύτηκαν στους 4^ο C για 4 ημέρες. Ταυτόχρονα παρασκευάστηκαν τυφλά διαλύματα ίδιου pH. Ακολούθησε προσδιορισμός των μετάλλων χαλκού, αρσενικού, καδμίου, μολύβδου, σιδήρου, μαγγανίου, χρωμίου και νικελίου με χρήση της ETAAS, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.5. Τα αποτελέσματα προσδιορισμού φαίνονται στον Πίνακα 16:

Πίνακας 16. Αποτελέσματα πρώτης δοκιμής μετανάστευσης.

Συγκεντρώσεις σε µg/L		
Αναλύτης	δοκιμασία νιτρικού οξέος	δοκιμασία κιτρικού οξέος
Cd	0,049	<0,04
Pb	0,77	0,35
Cu	<1,2	<1,2
As	<0,85	<0,85

Cr	2,34	1,18
Ni	2,57	1,58
Fe	256	230
Mn	15,8	12

4.12.2 Δεύτερη δοκιμή μετανάστευσης.

Συλλέχθηκαν συνολικά 6 δείγματα τοματόπαστας από την Ελληνική αγορά, 4 δείγματα τοματόπαστας σε ασηπτική χάρτινη συσκευασία και 2 σε μεταλλική συσκευασία. Στη συνέχεια το περιεχόμενο των μεταλλικών δοχείων αντικαταστάθηκε από το περιεχόμενο των χάρτινων συσκευασιών, γνωστής περιεκτικότητας μετάλλων Cu-As, Pb-Cd, Fe-Mn και Cr-Ni (δείγμα ελέγχου), και αφέθηκε υπό συνθήκες ψύξης (4° C) για 4 ημέρες ώστε να διαπιστωθεί η μεταβολή της περιεχόμενης συγκέντρωσης μετάλλων λόγω μετανάστευσης από τη μεταλλική συσκευασία (δείγμα εξέτασης από χάρτινη σε μεταλλική). Για να προκύψουν συγκρίσιμα αποτελέσματα, παράλληλα με τα δυο δείγματα μεταλλικής συσκευασίας αφέθηκαν ανοιχτά, υπό τις ίδιες συνθήκες, και δυο δείγματα χάρτινης συσκευασίας της ίδιας επωνυμίας (δείγμα εξέτασης σε χάρτινη). Ακολούθησε προσδιορισμός των μετάλλων και μεταλλοειδών χαλκού, αρσενικού, καδμίου, μολύβδου, σιδήρου, μαγγανίου, χρωμίου και νικελίου με χρήση της ETAAS, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.5. Η διαδικασία επαναλήφθηκε δύο φορές και η % μεταβολή των μετάλλων υπολογίστηκε με βάση τον τύπο 6.

$$\% \text{απορρόφηση} = \frac{([\text{δείγμα εξέτασης}] - [\text{δείγμα ελέγχου}]) \times 100}{[\text{δείγμα ελέγχου}]} \quad (6)$$

Όπου:

[δείγμα εξέτασης], η περιεχόμενη συγκέντρωση μετάλλων σε mg/kg στο δείγμα μεταλλικής συσκευασίας μετά από 4 ημέρες.

[δείγμα ελέγχου], η περιεχόμενη συγκέντρωση μετάλλων σε mg/kg στο δείγμα ελέγχου.

Τα αποτελέσματα προσδιορισμού φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 17. Αποτελέσματα δεύτερης δοκιμής μετανάστευσης.

Περιεκτικότητα σε µg/kg								
Δείγμα	Cd	Pb	Cr	Ni	Cu	As	Fe	Mn
δείγμα ελέγχου 1	91,7	<7,43	26	196	1609	<34	13941	2608
δείγμα ελέγχου 2	84,9	11,5	<21	<31,8	1349	<34	10781	3663
δείγμα εξέτασης 1 σε χάρτινη	74,4	10,1	<21	182	1351	<34	15700	2624
δείγμα εξέτασης 2 σε χάρτινη	36,9	<7,43	<21	<31,8	2124	<34	10174	1650
δείγμα εξέτασης 1 από χάρτινη σε μεταλλική	76,3	20,3	28	163	1411	<34	18765	2781
δείγμα εξέτασης 2 από χάρτινη σε μεταλλική	50,8	33,3	<21	<31,8	2081	<34	13474	1790

4.12.3 Συζήτηση.

Σύμφωνα με τη δεύτερη δοκιμή μετανάστευσης δεν παρατηρείται μεταφορά καδμίου ή χαλκού από τη μεταλλική συσκευασία στο προϊόν (Πίνακας 17), πράγμα που συμφωνεί και με τη πρώτη δοκιμή μετανάστευσης με διαλύματα οξέων (Πίνακας 16), καθώς τα επίπεδα χαλκού κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα σε όλα τα δείγματα και των δυο συσκευασιών, ενώ για την περιεκτικότητα του καδμίου δεν παρατηρήθηκε καμία ιδιαίτερη μεταβολή.

Αντίθετα για τον μόλυβδο παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητάς του κατά την μεταφορά της τοματόπαστας σε μεταλλική συσκευασία, κατά περίπου 3 φορές, ενώ οι ασηπτικές χάρτινες συσκευασίες εμφανίζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις μολύβδου σε σχέση με τις μεταλλικές για τον ίδιο χρόνο παραμονής υπό συνθήκες ψύξης (Πίνακας 17).

Όσο αφορά τα μέταλλα χρώμιο και νικέλιο δε μπορούμε να βγάλουμε ασφαλή συμπεράσματα καθώς, σύμφωνα με τον Πίνακα 17, μόνο σε ένα από τα δύο δείγματα παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης χρωμίου κατά την μεταφορά της τοματόπαστας από την ασηπτική χάρτινη στη μεταλλική

συσκευασία, ενώ τα δείγματα της χάρτινης συσκευασίας παραμένουν στα ίδια επίπεδα συγκέντρωσης χρωμίου με αυτά της μεταλλικής, για τον ίδιο χρόνο παραμονής τους υπό συνθήκες ψύξης, ενώ οι συγκεντρώσεις νικελίου της χάρτινης συσκευασίας είναι μεγαλύτερες από εκείνες της μεταλλικής. Τα συμπεράσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τον Πίνακα 16, όπου παρατηρείται ελάχιστη αύξηση στις περιεκτικότητες χρωμίου και νικελίου κατά την πρώτη δοκιμή μετανάστευσης.

Μεγάλη αύξηση, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 17, παρατηρείται στη συγκέντρωση σιδήρου κατά τη μεταφορά τοματόπαστας από τη χάρτινη στη μεταλλική συσκευασία, η οποία ανέρχεται περίπου στα 4 mg/kg, ενώ οι χάρτινες συσκευασίες εμφανίζουν πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με εκείνες της μεταλλικής συσκευασίας, για τον ίδιο χρόνο παραμονής τους υπό συνθήκες ψύξης. Η μετανάστευση σιδήρου από τη μεταλλική συσκευασία επιβεβαιώνεται και από την πρώτη δοκιμή μετανάστευσης όπως συμπεραίνουμε και από τον Πίνακα 16.

Τέλος, παρατηρείται μετανάστευση από τη μεταλλική συσκευασία και για το μαγγάνιο, αλλά φαίνεται να παραμένει σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα από εκείνα του σιδήρου, περίπου στα 100 μg/kg, ενώ οι συγκεντρώσεις μαγγανίου στις ασηπτικές χάρτινες συσκευασίες είναι λίγο χαμηλότερες από εκείνες των δειγμάτων της μεταλλικής. Τα συμπεράσματα του Πίνακα 17 επιβεβαιώνονται και από την περιεκτικότητα μαγγανίου που βρέθηκε κατά την πρώτη δοκιμή μετανάστευσης, όπως φαίνεται στον Πίνακα 16.

Σε ότι αφορά την % μεταβολή, όπως εκφράζεται από την εξίσωση 6, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι για το Cr, Ni, Cd, Mn και Cu ήταν ίση με το μηδέν τόσο για τα δείγματα εξέτασης σε χάρτινη όσο και για τα δείγματα εξέτασης από ασηπτική χάρτινη σε μεταλλική. Αντίθετα, η μέση % μεταβολή στην περίπτωση του Pb για τα δείγματα ελέγχου από χάρτινη σε μεταλλική ήταν 150% (n=2) ενώ στα δείγματα ελέγχου της χάρτινης δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για τον Fe. Συγκεκριμένα, η μέση % μεταβολή στα δείγματα εξέτασης από χάρτινη σε μεταλλική ισούταν με 29.8% (n=2) ενώ καμία μεταβολή δεν παρατηρήθηκε στα δείγματα ελέγχου της χάρτινης συσκευασίας.

4.13 Προσδιορισμός του χρόνου συντήρησης τοματόπαστας σε ανοιχτή κονσέρβα, με βάση την περιεχόμενη συγκέντρωση μετάλλων.

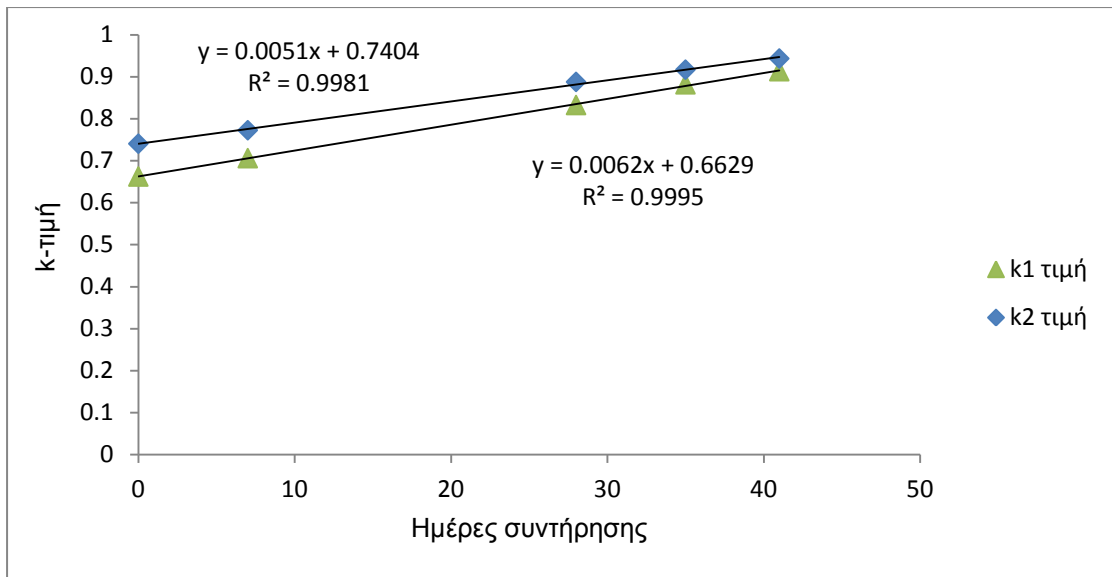
Ο υπολογισμός του χρόνου συντήρησης μιας κονσέρβας τοματόπαστας μπορεί να λειτουργήσει σαν δείκτης ποιότητας της κονσέρβας και ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τις βιομηχανίες τροφίμων, καθώς και για τους καταναλωτές.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η συγκέντρωση σιδήρου εμφανίζει γραμμική συσχέτιση με τον χρόνο συντήρησης της κονσέρβας τοματόπαστας. Οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων μετάλλων δεν εμφανίζουν καμία γραμμική συσχέτιση αλλά συνεισφέρουν στον υπολογισμό του δείκτη ποιότητας. Οι δείκτες ποιότητας προσδιορίζονται από τους τύπους:

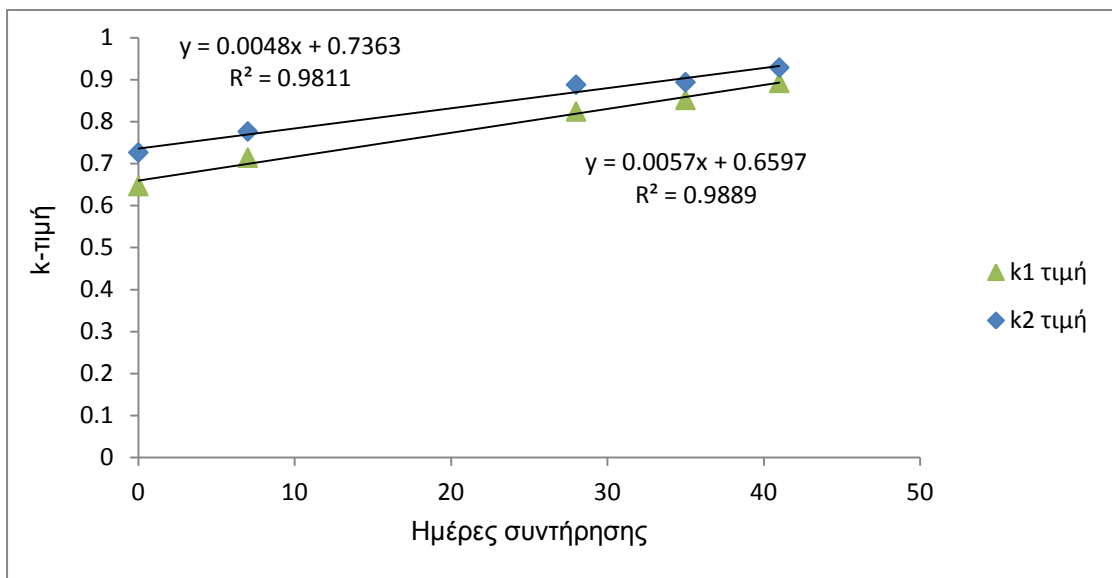
$$k_1 = \frac{[Fe]}{[Cd]+[Pb]+[Ni]+[Cr]+[Cu]+[Fe]+[Mn]} \quad (7)$$

$$k_2 = \frac{[Fe]}{[Fe]+[Mn]} \quad (8)$$

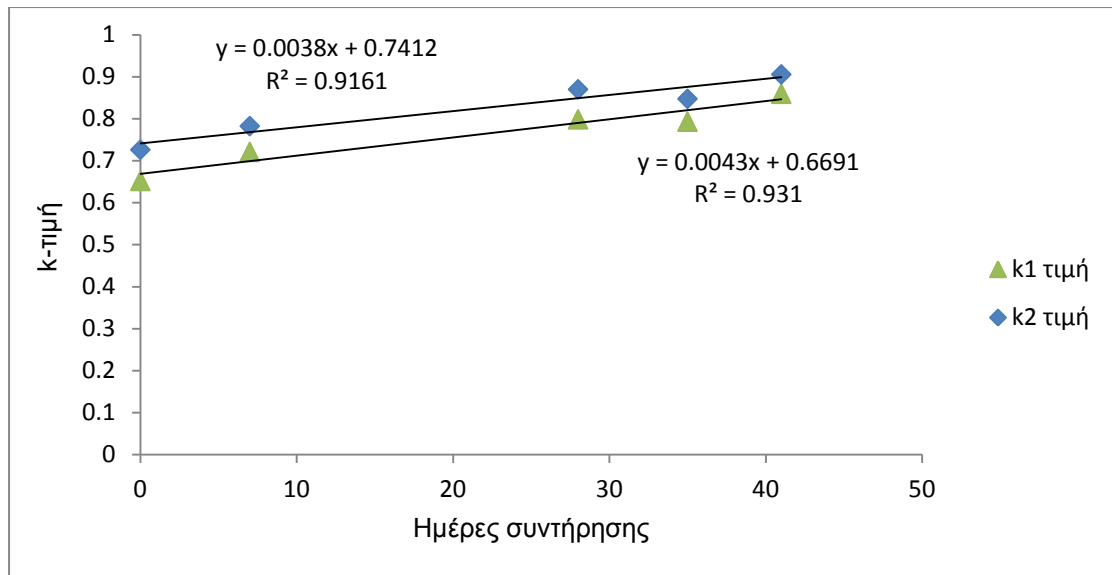
Όπως φαίνεται από το σχήμα 19 υπάρχει σημαντική συσχέτιση μεταξύ των τιμών k_1 και k_2 και του χρόνου συντήρησης των δειγμάτων. Για να αποφύγουμε την υπερεκτίμηση των συγκεκριμένων δεικτών λόγω εμφάνισης έκτροπων τιμών, κατασκευάστηκαν οι καμπύλες των τιμών k_1 και k_2 σε σχέση με τον αριθμητικό μέσο (σχήμα 19), με τον γεωμετρικό μέσο (σχήμα 20) και με τη διάμεση τιμή (σχήμα 21). Πρέπει να τονιστεί ότι η περιεκτικότητα του σιδήρου από μόνη της δεν εμφανίζει έντονη γραμμική συσχέτιση με τον χρόνο συντήρησης, όπως φαίνεται και από τα σχήματα 22β-32β ($R^2 \leq 0.83$).



Σχήμα 19. Καμπύλη των δεικτών k_1 και k_2 σε σχέση με τον αριθμητικό μέσο.



Σχήμα 20. Καμπύλη των δεικτών k_1 και k_2 σε σχέση με τον γεωμετρικό μέσο.



Σχήμα 21. Καμπύλη των δεικτών k_1 και k_2 σε σχέση με τη διάμεση τιμή.

Συγκρίνοντας τους δείκτες ποιότητας k_1 και k_2 , μπορούμε να συμπεράνουμε ότι ο δείκτης k_1 εμφανίζει μεγαλύτερη συσχέτιση που δείχνει πως οι συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων που προσδιορίστηκαν παίζουν σημαντικό ρόλο στις τιμές k . Έτσι ο δείκτης k_1 φαίνεται να είναι ως ο πιο κατάλληλος δείκτης για τον υπολογισμό της ποιότητας της κονσέρβας τοματόπαστας. Λαμβάνοντας υπόψη τις τρεις καμπύλες για τις τιμές k_1 , μπορούμε να συμπεράνουμε ότι όταν ο δείκτης k_1 είναι μικρότερος από 0,66 η κονσέρβα τοματόπαστας έχει μόλις ανοιχτεί, ενώ όταν η τιμή του δείκτη k_1 είναι μεγαλύτερη του 0,66 και μικρότερη των 0,72, 0,77, 0,83 και 0,88 η κονσέρβα τοματόπαστας έχει παραμείνει ανοιχτή για 10, 20, 30 και 40 ημέρες, αντίστοιχα.

Συμπεράσματα.

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκαν και εφαρμόστηκαν τέσσερις μέθοδοι για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό των μετάλλων και μεταλλοειδών Fe-Mn, Cu-As, Cr-Ni και Cd-Pb σε συνολικά 13 δείγματα τοματόπαστας, σε σχέση με τον χρόνο συντήρησης υπό συνθήκες ψύξης μετά το άνοιγμα της συσκευασίας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέση συγκέντρωση καδμίου υπερέβαινε το μέγιστο επιτρεπτό όριο των 50 μg/kg που έχει τεθεί από τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό 1881/2006. Παρόμοια ήταν και τα αποτελέσματα για τον μόλυβδο, του οποίου η μέση τιμή βρέθηκε στο μισό του ανώτατου ορίου που έχει τεθεί από τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό, δηλαδή των 100 μg/kg, ενώ υπήρχαν δείγματα που ξεπερνούσαν το όριο αυτό. Αξίζει εδώ να τονιστεί ότι τα όρια αυτά έχουν τεθεί για τα νωπά λαχανικά και όχι για κονσερβοποιημένα τρόφιμα.

Η εσωτερική επίστρωση της κονσέρβας φάνηκε ότι δεν παίζει κανένα ρόλο στα επίπεδα συγκεντρώσεων των μετάλλων, για κανένα μέταλλο, ενώ τα επίπεδα συγκέντρωσης των μετάλλων ήταν χαμηλότερα στα δείγματα της ασηπτικής χάρτινης συσκευασίας για όλα τα μέταλλα εκτός από το νικέλιο, το οποίο εμφάνιζε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην ασηπτική χάρτινη συσκευασία απ' ότι στην κονσέρβα τοματόπαστας.

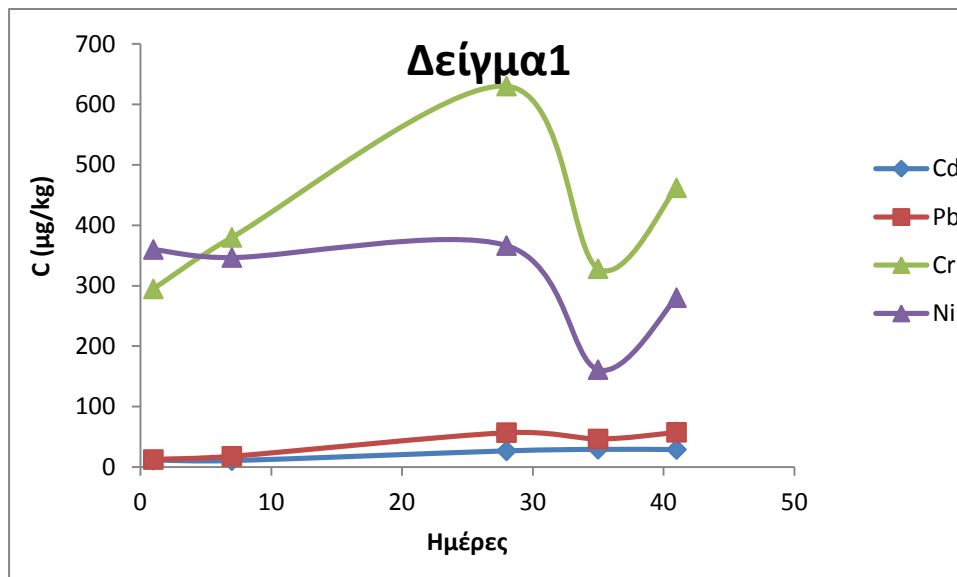
Για τα υπόλοιπα μέταλλα δεν παρατηρήθηκε ιδιαίτερη αύξηση των συγκεντρώσεών τους σε σχέση με τον χρόνο συντήρησής τους μετά το άνοιγμα της συσκευασίας, ενώ αντίθετα η συγκέντρωση σιδήρου φάνηκε ότι εξαρτάται σημαντικά από τον χρόνο συντήρησης. Αυτό επιβεβαιώθηκε και από τις δυο δοκιμές μετανάστευσης, για τα μέταλλα του μολύβδου και του σιδήρου, ενώ για το κάδμιο δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή με την πάροδο των ημερών συντήρησης.

Στη συνέχεια έγινε υπολογισμός της μέσης ημερήσιας πρόσληψης για κάθε μέταλλο μέσω της διατροφής, με βάση τις περιεκτικότητες των μετάλλων στα δείγματα της μεταλλικής συσκευασίας αμέσως μετά το άνοιγμα του περιέκτη, λαμβάνοντας υπόψη μόνο την πρόσληψη από τα προϊόντα τοματόπαστας. Τα αποτελέσματα απέδειξαν ότι η μέση ημερήσια πρόσληψη ήταν σημαντικά μικρότερη από τη συνιστώμενη για την πλειονότητα των αναλυτών.

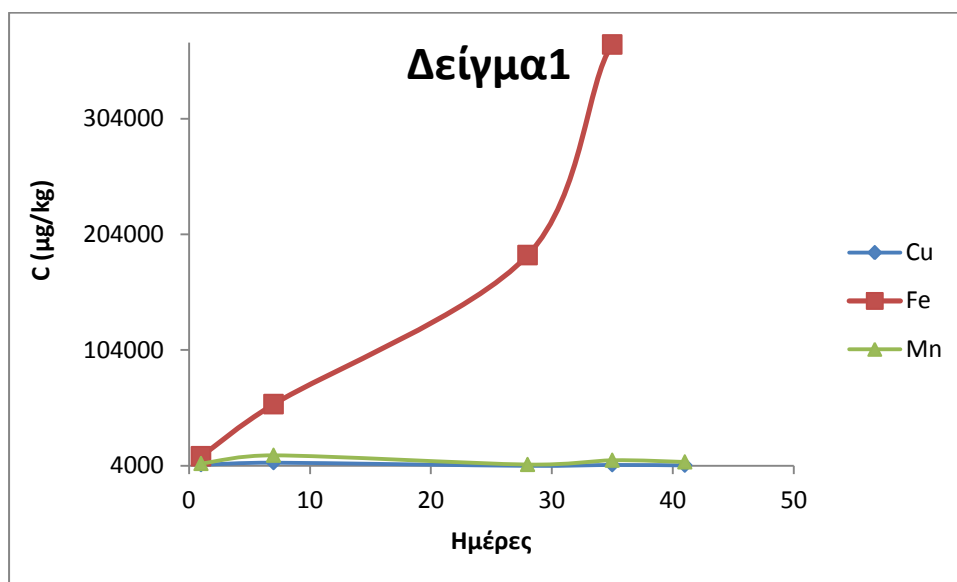
Τέλος, μελετήθηκε και εφαρμόστηκε ένας νέος δείκτης ποιότητας ο οποίος παρέχει σημαντικές πληροφορίες για την ποιότητα της τοματόπαστας όταν γνωρίζουμε τις ημέρες συντήρησης μετά το άνοιγμα της συσκευασίας, και είναι ιδιαίτερα χρήσιμος τόσο για την βιομηχανία τροφίμων όσο και για τον καταναλωτή.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

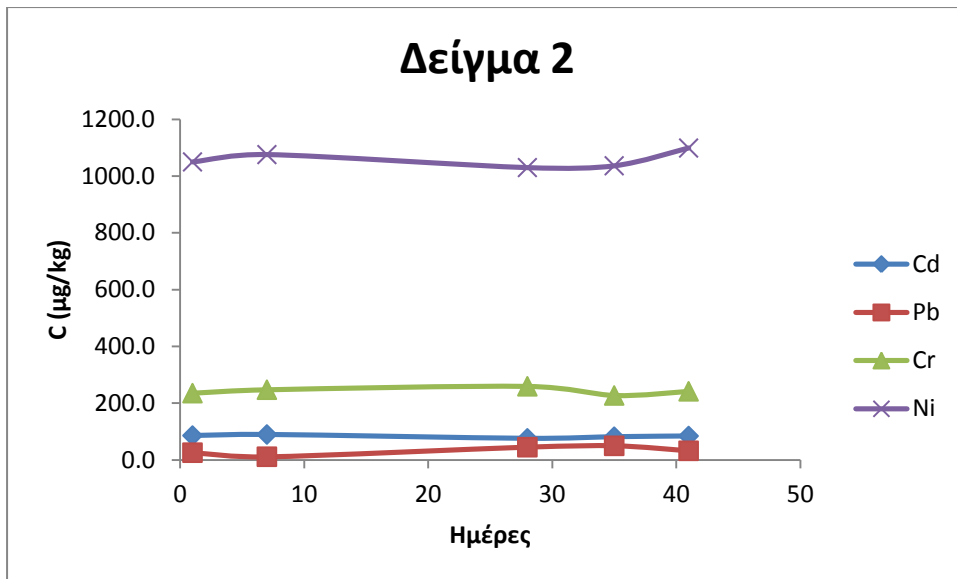
Διαγράμματα μεταβολής συγκέντρωσης μετάλλων σε συνάρτηση με τον χρόνο συντήρησης



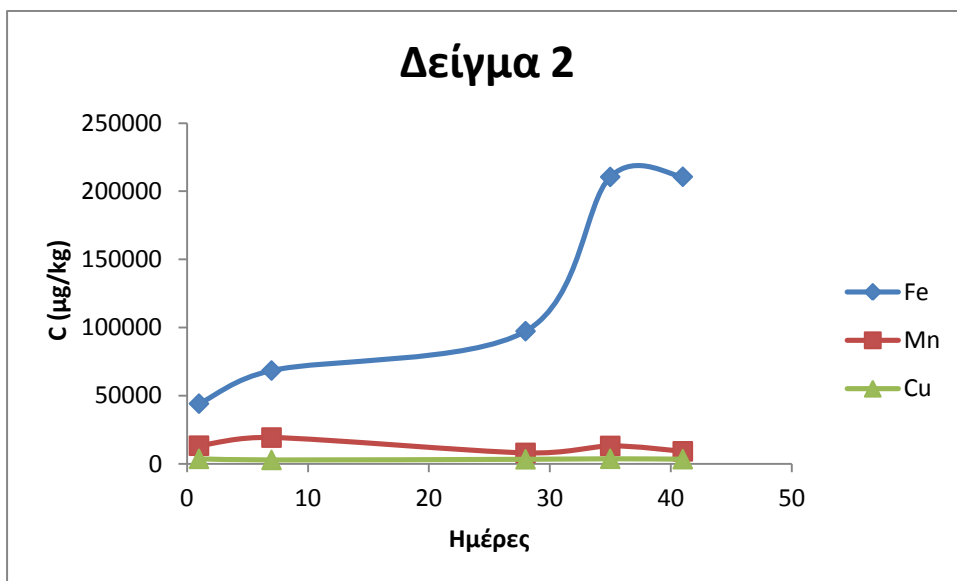
Σχήμα 22α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 1.



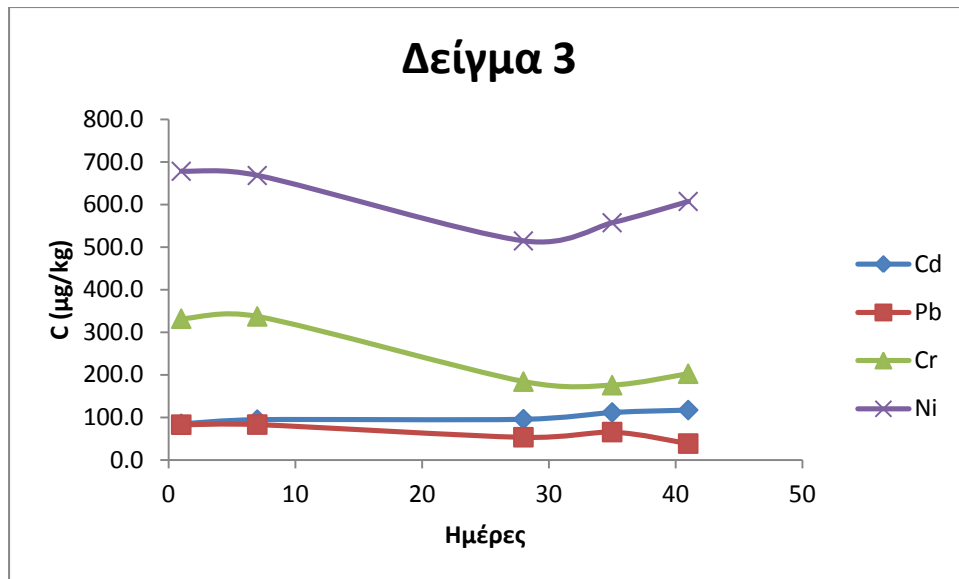
Σχήμα 22β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cu, Fe, Mn στο δείγμα 1.



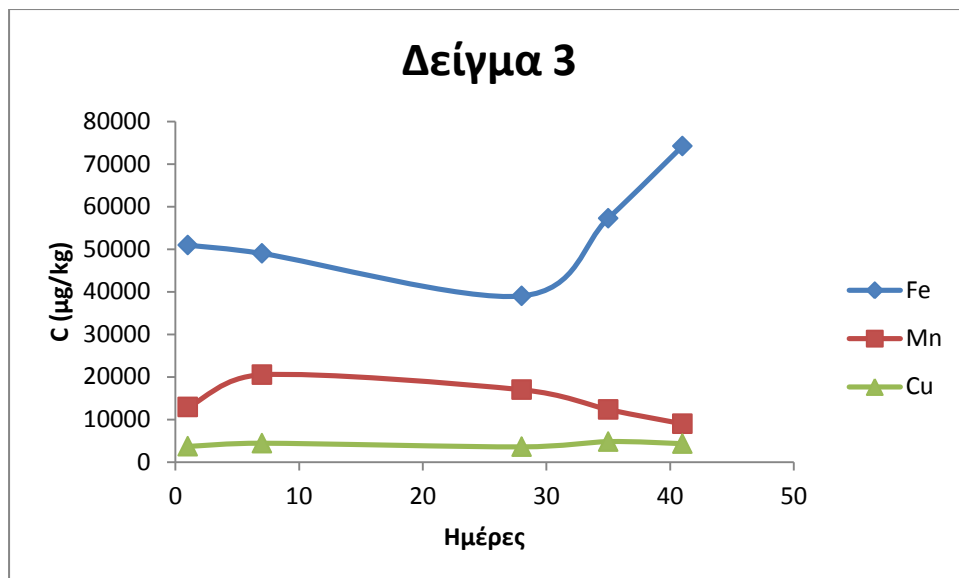
Σχήμα 23α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 2.



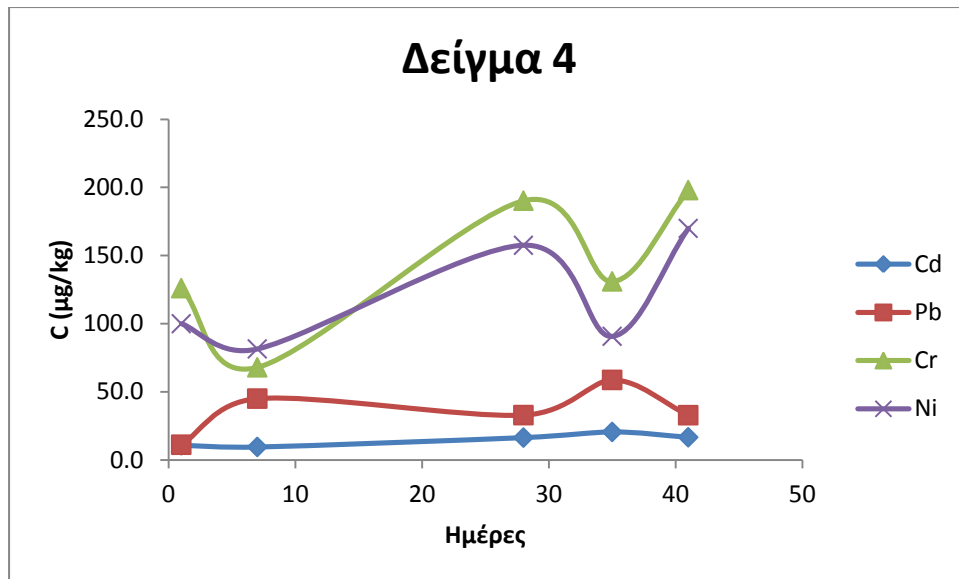
Σχήμα 23β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Fe, Mn, Cu στο δείγμα 2.



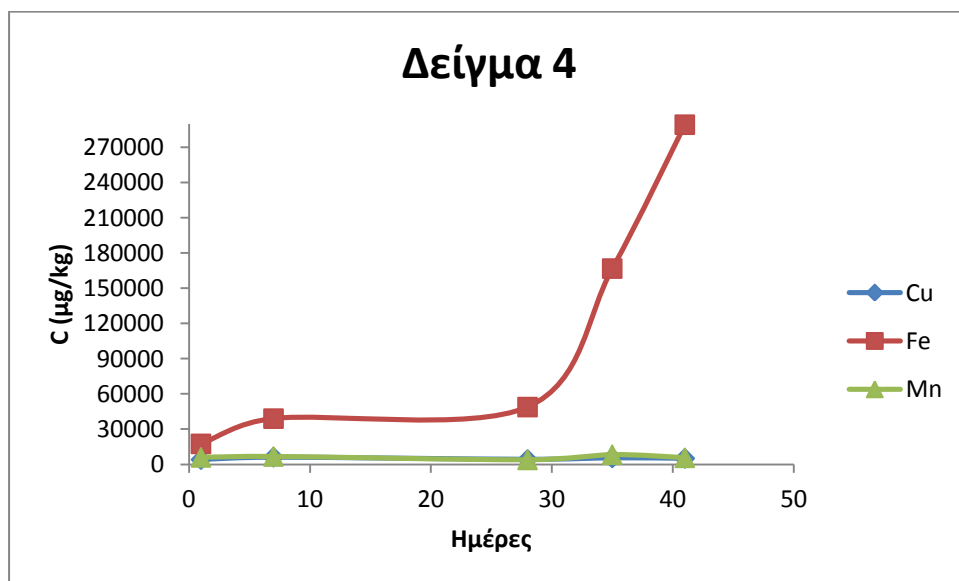
Σχήμα 24α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 3.



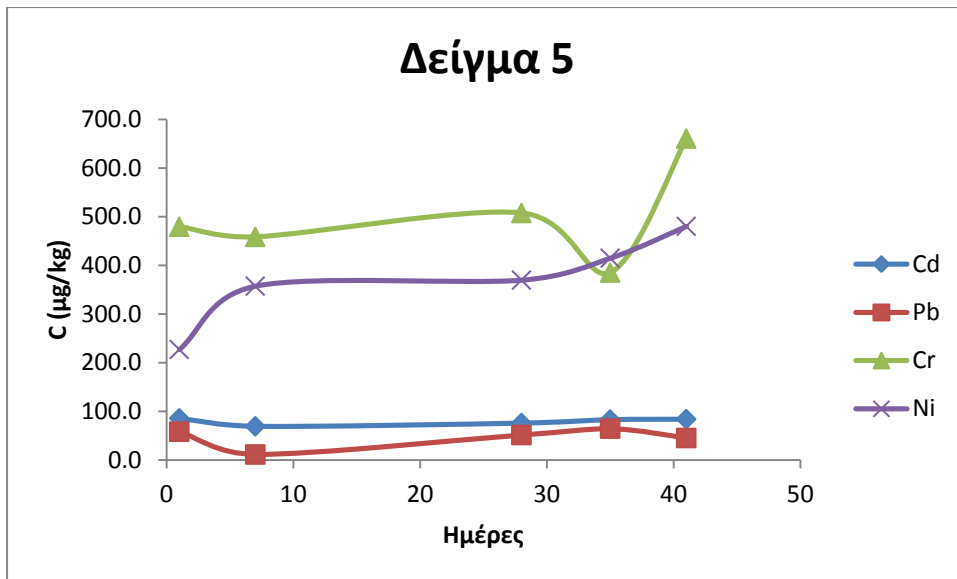
Σχήμα 24β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Fe, Mn, Cu στο δείγμα 3.



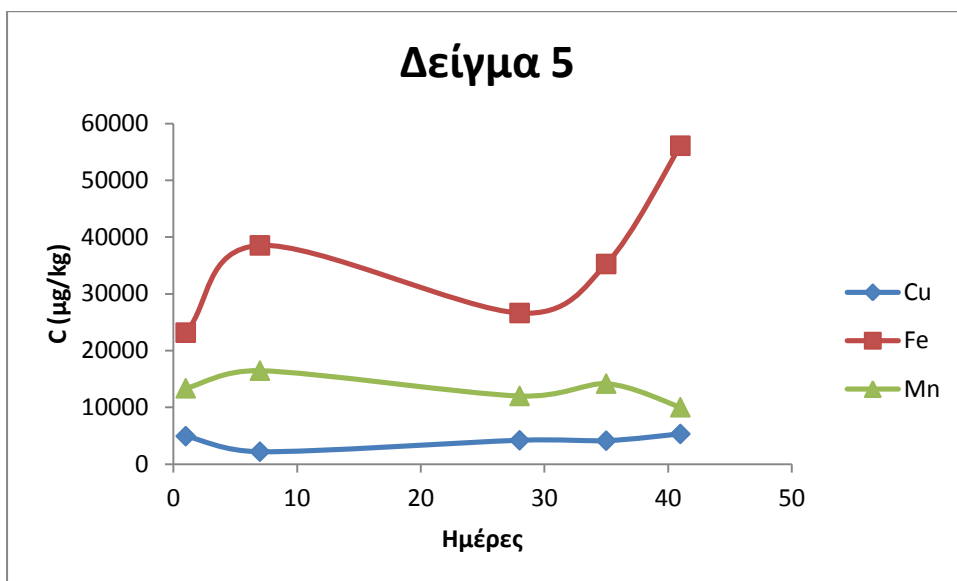
Σχήμα 25α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 4.



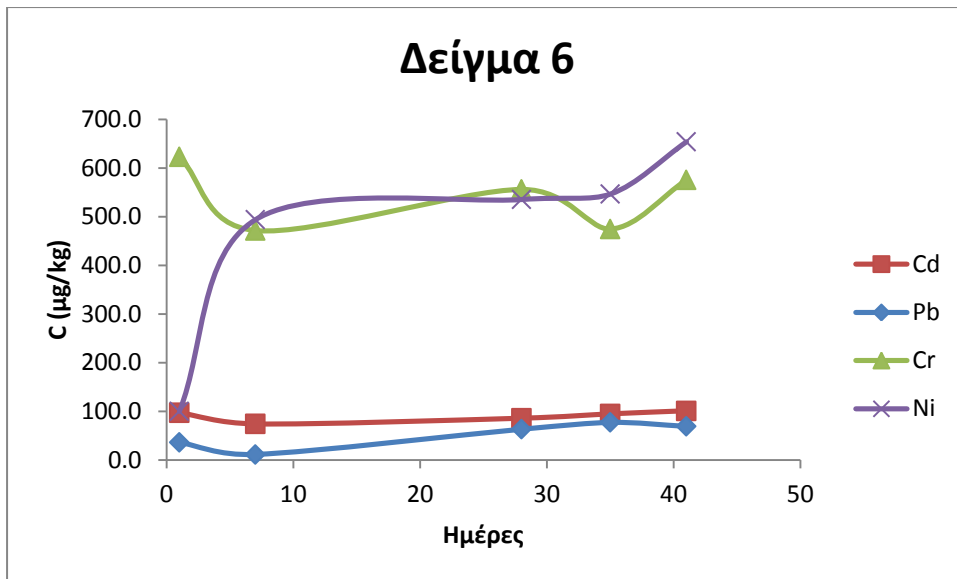
Σχήμα 25β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Fe, Mn, Cu στο δείγμα 4.



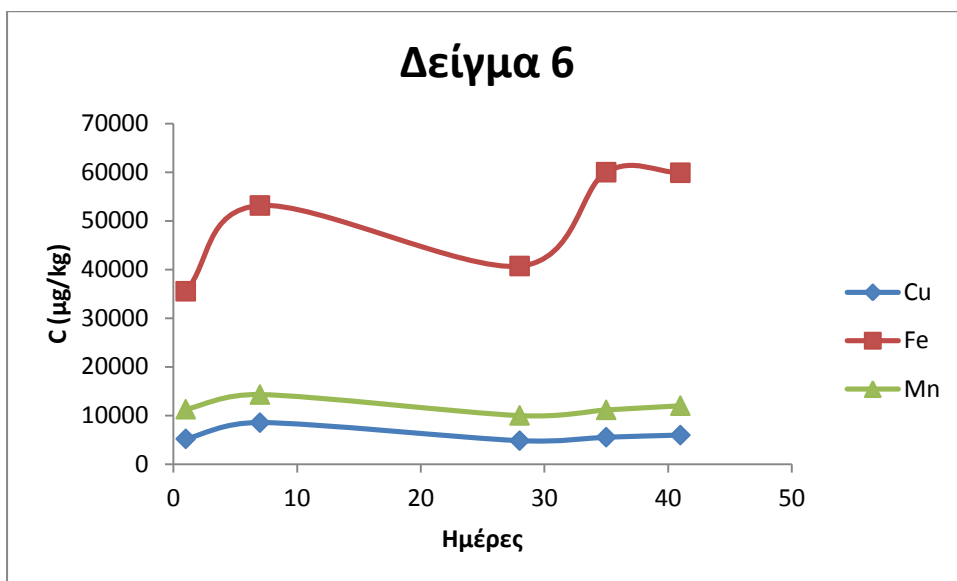
Σχήμα 26α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 5.



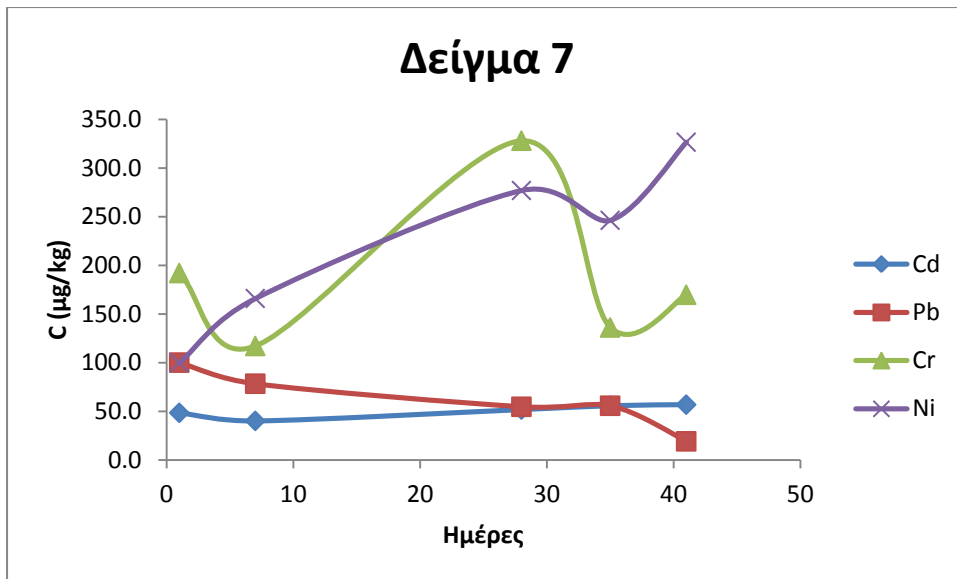
Σχήμα 26β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Fe, Mn, Cu στο δείγμα 5.



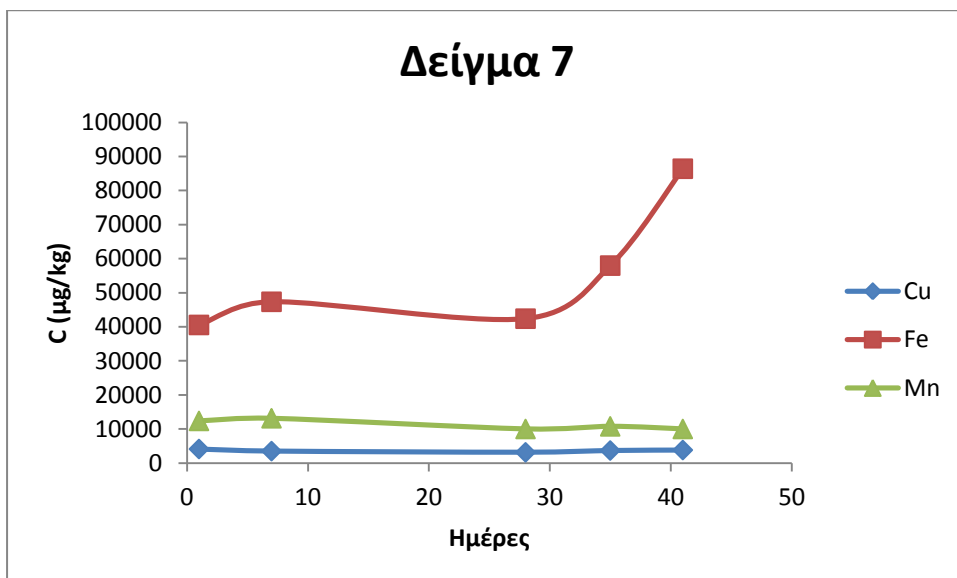
Σχήμα 27α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 6.



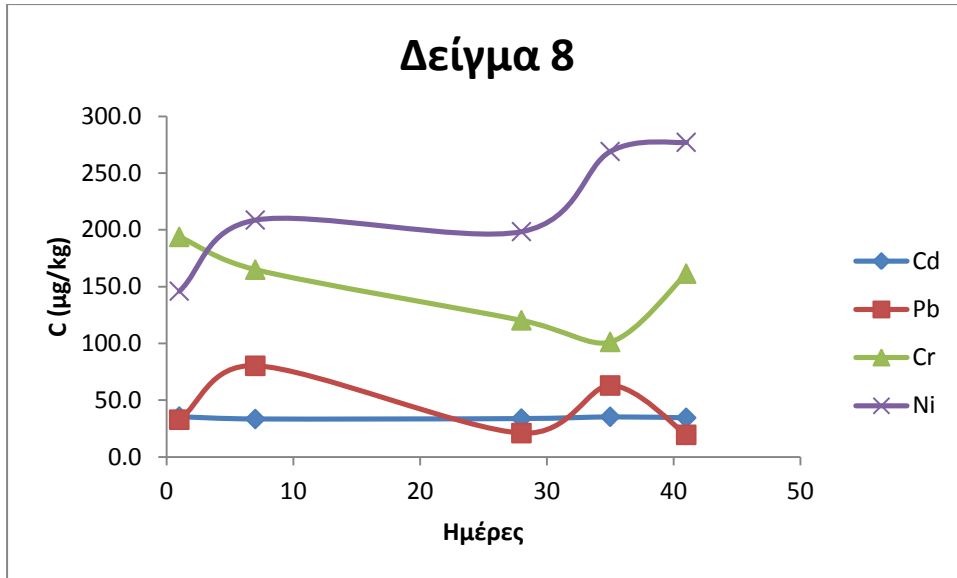
Σχήμα 27β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Fe, Mn, Cu στο δείγμα 6.



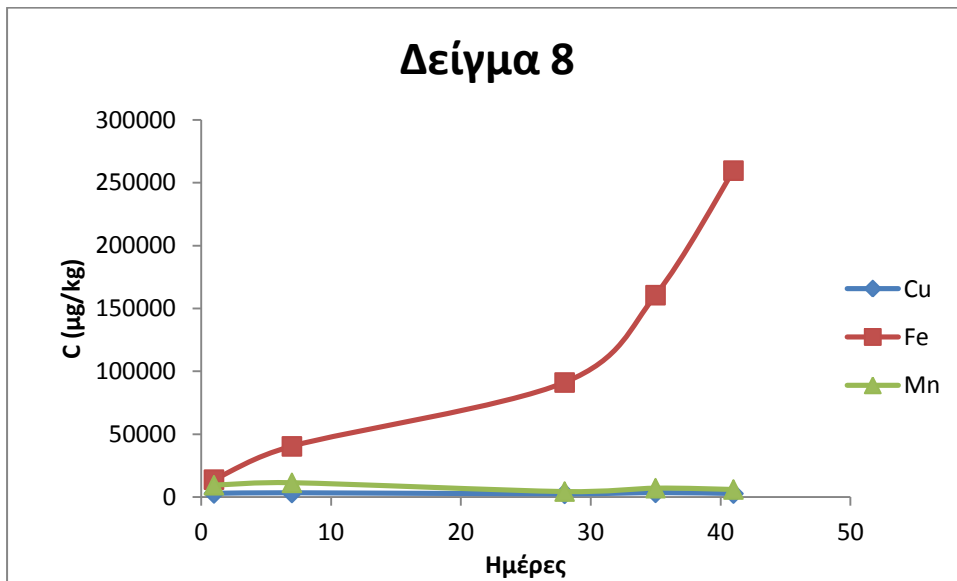
Σχήμα 28α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 7.



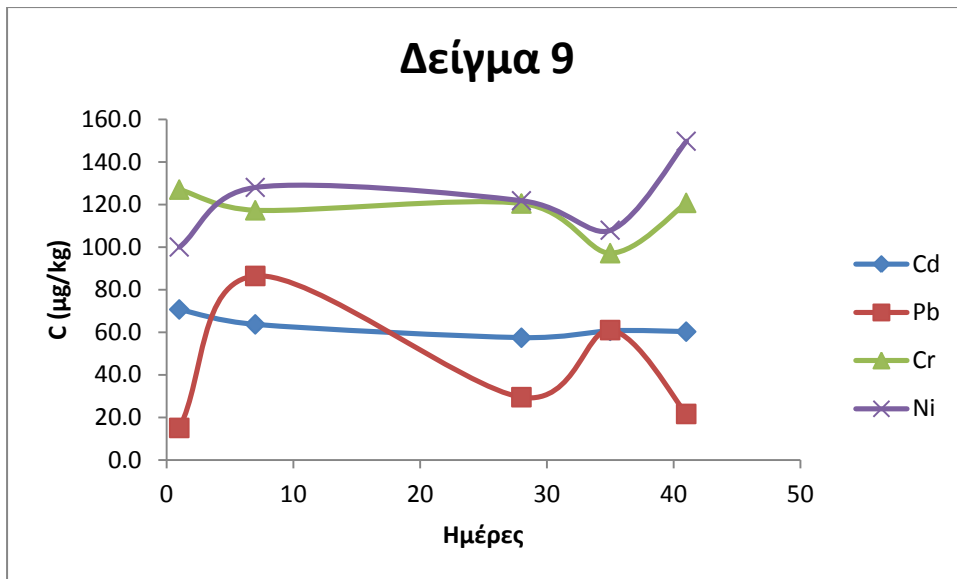
Σχήμα 28β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cu, Fe, Mn στο δείγμα 7.



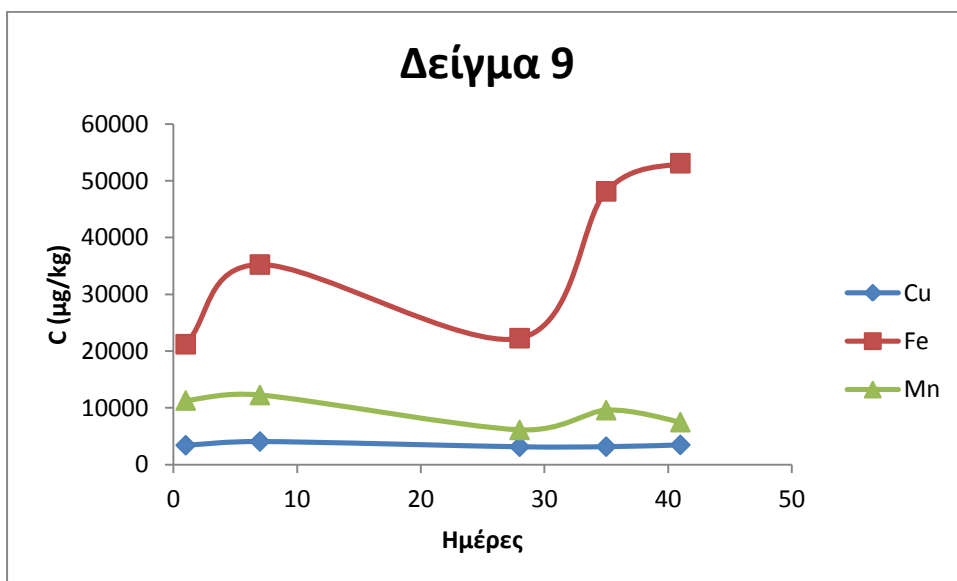
Σχήμα 29α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 8.



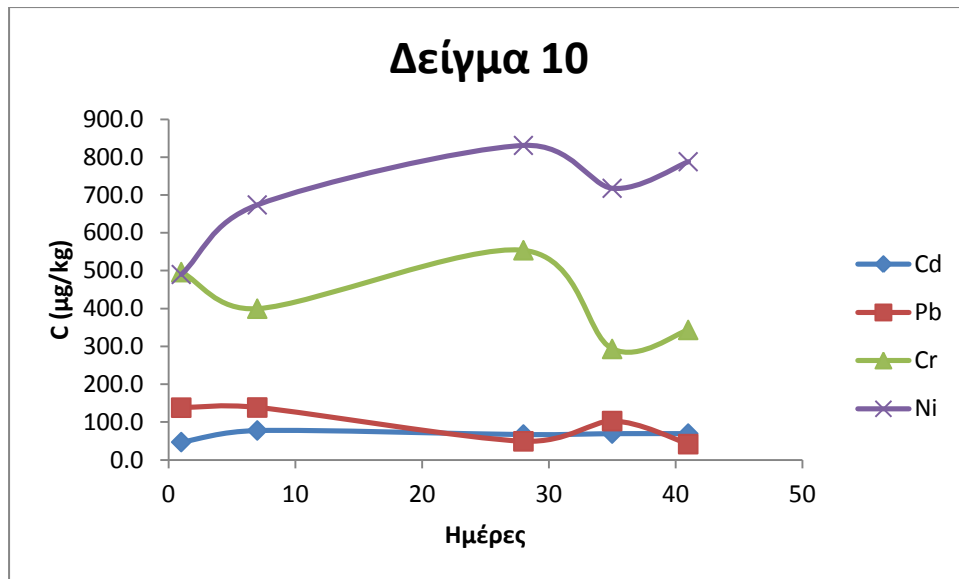
Σχήμα 29β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Fe, Mn, Cu στο δείγμα 8.



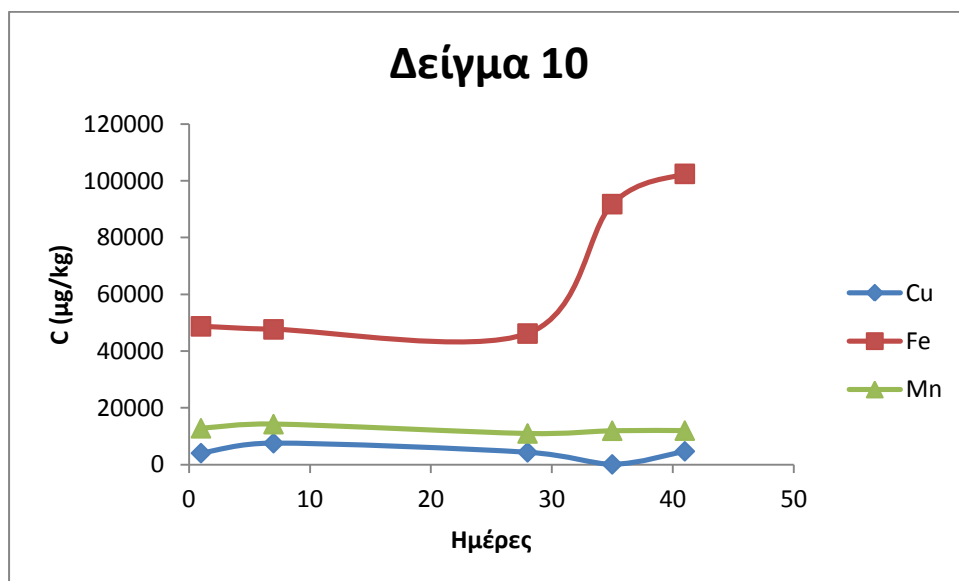
Σχήμα 30α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 9.



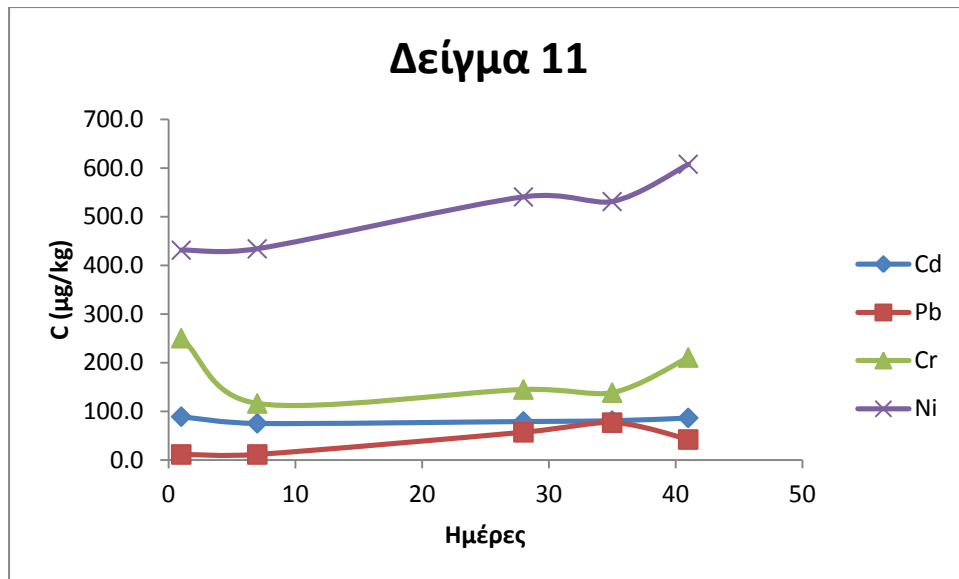
Σχήμα 30β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Fe, Mn, Cu στο δείγμα 9.



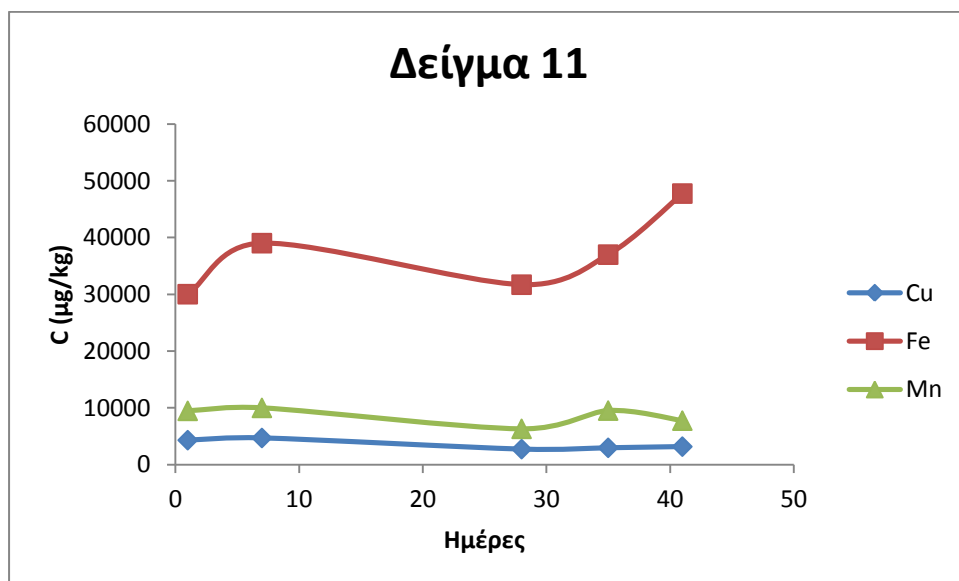
Σχήμα 31α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 10.



Σχήμα 31β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Fe, Mn, Cu στο δείγμα 10.



Σχήμα 32α. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Cd, Pb, Cr, Ni στο δείγμα 11.



Σχήμα 32β. Μεταβολή της περιεκτικότητας των μετάλλων Fe, Mn, Cu στο δείγμα 11.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 18: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.

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
PTWI	προσωρινά ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη
MTWI	μέγιστη ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη
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

ICP-MS	Φασματομετρία μαζών με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού
ISO	Διεθνής Οργανισμός Πιστοποίησης
in house	ενδοεργαστηριακά
%RSD	% σχετική τυπική απόκλιση
SD	τυπική απόκλιση
crm	πιστοποιημένο υλικό αναφοράς
QC	διάγραμμα ελέγχου ποιότητας
control	δείγμα ελέγχου
TUIL	ανώτερη ανεκτή πρόσληψη
RDA	συνιστώμενη επιτρεπτή δόση
REC	ανάκτηση
suprapur	υπερκάθαρο
certipur	πιστοποιημένης καθαρότητας
Nitric acid	νιτρικό οξύ
Hydrogen superoxide	υπεροξειδίο του υδρογόνου

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Πίνακας 19: Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

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. Pasiyas, 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. M. Moresi, C. Liverotti, Economic study of tomato paste production, *Journal of Food Technology*, (1982) 17, 177-192.
3. A. Karakaya, M. Özilgen, Energy utilization and carbon dioxide emission in the fresh, paste, whole-peeled, diced, and juiced tomato production processes, *Energy*, (2011) 36, 5101-5110.
4. Α. Παπαλοπούλου, Η συμβολαιακή γεωργία της βιομηχανικής τομάτας στην Ελλάδα και η μεταποίησή της: κόστος και οικονομικά αποτελέσματα στην περίπτωση του νομού Καρδίτσας, Πτυχιακή εργασία, Αθήνα 2005.
5. DAFNE-ANEMOS, Data Food Networking, <http://www.hhf-greece.gr/dafnesoftweb/Main.aspx?type=multi> (τελευταία επίσκεψη 20-2-2013).
6. A. Dermibas, Oil, micronutrient and heavy metal contents of tomatoes, *Food Chemistry*, (2010) 118, 504–507.
7. W. A. Hayes, P. G. Smith, A. E. J. Morris, The Production and Quality of Tomato Concentrates, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, (1998) 38:7, 537-564.
8. R. Re, G. D. Mishra, C. W. Thane, C. J. Bates, Tomato consumption and plasma lycopene concentration in people aged 65y and over in a British national survey, *European Journal of Clinical Nutrition*, (2003) 57, 1545–1554.
9. A. V. Rao, Z. Waseem, S. Agarwal, Lycopene content of tomatoes and tomato products and their contribution to dietary lycopene, *Food Research International*, (1998) Vol. 31, No. 10, 737-741.
10. 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.

11. C. Proestos, I. N. Pasiás, V. Papageorgiou, K. Barmperis, N. S. Thomaidis, Trace Elements: Effect on Tomato Plant and on Human Health After Consumption of Tomato Fruit and Tomato Fruit Food Products, (chapter 16) in “Tomatoes: Cultivation, Varieties and Nutrition” by Tadahisa Higashide (Ed.), Nova Science Publishers Inc., New York, (2013), 275-288.
12. 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.
13. M. L. Guerinot, The ZIP family of metal transporters, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1465 (2000), 190-198.
14. L. E. Williams, J. K. Pittman, J. L. Hall, Emerging mechanisms for heavy metal transport in plants, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1465 (2000), 104-126.
15. Stephan Clemens, Michael G. Palmgren and Ute Krämer, A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation, *Trends in Plant Science* , (2002), Vol.7 No.7, 309-315.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. E. Rojas, L. A. Herrera, L. A. Poirier, P. Ostrosky-Wegman, Are metals dietary carcinogens?, *Mutation Research*, (1999) 443, 157–181.

20. C. G. Kirkillis, I. N. Pasiyas, 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.
21. S. Yenisooy-Karakas, Estimation of uncertainties of the method to determine the concentrations of Cd, Cu, Fe, Pb, Sn and Zn in tomato paste samples analysed by high resolution ICP-MS, *Food Chemistry*, (2012) 132, 1555-1561.
22. S. G. Capar, W. R. Mindak, J. Cheng, Analysis of food for toxic elements, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2007) 389:159–169.
23. 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.
24. Κ. Ραπτοπούλου, Α. Σβουράκη, Τοξικολογική μελέτη της επίδρασης χαλκού, καδμίου και χαλκού με πυρένιο στα μύδια *Mytilus galloprovincialis* (Καταλάση, Υπεροξειδική δισμουτάση, Λιπιδική Υπεροξειδωση), Πτυχιακή εργασία, ΕΚΠΑ, Αθήνα, 2010.
25. L. M. Gaetke, C. K. Chow, Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients, *Toxicology*, (2003) 189, 147-163.
26. Ricardo Uauy, Manuel Olivares, and Mauricio Gonzalez, Essentiality of copper in humans, *American Journal of Clinical Nutrition*, (1998), 67(suppl):952S–9S.
27. 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.
28. WHO, trace elements in human nutrition and health, Geneva, WHO press 1996; 72–104.
29. C. G. Fraga, P. I. Oteiza, Iron toxicity and antioxidant nutrients, *Toxicology*, (2002) 180, 23-32.
30. 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.

31. 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 Colorecta Cancer Risk In Women: a Nested Case-Control Study, *International Journal of Cancer*, (1999) 80, 693–698.
32. 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.
33. J. Crossgrove, W. Zheng, Manganese toxicity upon overexposure, *NMR in Biomedicine*, (2004) 17:544–553.
34. 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.
35. K. Marsh, B. Bugusu, Food Packaging—Roles, Materials, and Environmental Issues, *Journal Of Food Science*, 2007, Vol. 72, Nr. 3, R39-R51.
36. A. 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.
37. M. Costa, C. B. Klein, Toxicity and Carcinogenicity of Chromium Compounds in Humans, *Critical Reviews in Toxicology*, 2006, 36:155–163.
38. K. P. Nickensa, S. R. Patierno, S. Ceryak, Chromium genotoxicity: A double-edged sword, *Chemico-Biological Interactions*, (2010) 188, 276–288.
39. 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.
40. A. Zhitkovich, Importance of Chromium-DNA Adducts in Mutagenicity and Toxicity of Chromium(VI), *Chem. Res. Toxicol.*, (2005) Vol.18, No.1, 3-12.

41. 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.
42. Q. Ke, M. Costa, G. Kazantzis, Chapter 10-Carcinogenicity Of Metal Compounds, *Handbook On The Toxicology Of Metals*, Third Edition, (2007), 177-196.
43. 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.
44. M. Waisberg, P. Joseph, B. Hale, D. Beyersmann, Molecular and cellular mechanisms of cadmium carcinogenesis, *Toxicology*, 192 (2003) 95–117.
45. P. Zhuang, M. B. McBride, H. Xia, N. Li, Z. Li, Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China, *Science Of The Total Environment*, (2009) 407, 1551–1561.
46. 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.
47. E. Denkhaus, K. Salnikow, Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity, *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, (2002) 42, 35–56.
48. M. F. Hughes, Arsenic toxicity and potential mechanisms of action, *Toxicology Letters* , (2002) 133, 1–16.
49. V. K. Sharma, M. Sohn, Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation, *Environment International*, (2009) 35, 743–759.
50. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης, Αθήνα, 2005.
51. EN ISO/IEC 17025, Γενικές απαιτήσεις για την ικανότητα των εργαστηρίων δοκιμών και διακριβώσεων, (2000), 1-11.

52. V. Simion, G. Câmpeanu, M. Artimon, G. Vasile, L. Catană, Determination Of Some Heavy Metals In Tomatoes And Tomato Sauce, Proceeding of the International Conference BIOATLAS 2008 *Transilvania University of Brasov, Romania*.
53. A. Baysal, M. Ozcan, S. Akman, A rapid method for the determination of Pb, Cu and Sn in dried tomato sauces with solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Food and Chemical Toxicology*, (2011) 49, 1399–1403.
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. 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.
56. E. Beccaloni, F. Vanni, M. Beccaloni, M. Carere, Concentrations of arsenic, cadmium, lead and zinc in homegrown vegetables and fruits: Estimated intake by population in an industrialized area of Sardinia, Italy, *Microchemical Journal*, (2013) 107, 190–195.
57. M. Tuzen, M. Soylak, Evaluation of trace element contents in canned foods marketed from Turkey, *Food Chemistry*, (2007) 102, 1089–1095.
58. 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.
59. M. Harmanescu, S. Dragan, M. A. Poiana, C. Cioban, D. Moigradean, I. Gogoasa, I. Gergen, Metals Composition Of Some Functional Food Components: Tomato Sauce And Degreased Soy, *Lucrări Stiintifice Medicină Veterinară Vol. XL*, 2007, Timisoara.
60. S. D. Kelly , A. S. Bateman, Comparison of mineral concentrations in commercially grown organic and conventional crops - Tomatoes

(*Lycopersicon esculentum*) and lettuces (*Lactuca sativa*), *Food Chemistry*, (2010) 119, 738-745.

61. M. H. Suarez, E. M. R. Rodriguez, C. D. Romero, Mineral and trace element concentrations in cultivars of tomatoes, *Food Chemistry*, (2007) 104, 489–499.