ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
& ΕΠΕΝΔΥΣΕΩΝ
ΓΕΝΙΚΗ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑΣ

ΕΘΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΕΡΕΥΝΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
«ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

ΠΡΟΣ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ ΣΤΕΡΕΑΣ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΠΕΡΙΦ. ΕΝΟΤΗΤΑ ΕΥΒΟΙΑΣ

«Μελέτη διερεύνησης και παρακολούθησης της ποιότητας των τροφίμων και αγροτικών προϊόντων μέσω εξειδικευμένων χημικών αναλύσεων στην ευρύτερη περιοχή του Αλιβερίου στα πλαίσια και σε συνεργασία με το Παρατηρητήριο Περιβάλλοντος της Περιφέρειας Στερεάς Ελλάδας για την τσιμεντοβιομηχανία στα όρια δραστηριοποίησής της στην Περιφέρεια Στερεάς»

<u>Παραδοτέο Π.6</u>

15 Μαρτίου 2023

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1. Διοξίνες και πολυχλωριωμένα διφαινύλια

3.2. Βαρέα μέταλλα

3.3. Οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός της μελέτης είναι η ολοκληρωμένη επιστημονική διερεύνηση της επίδρασης της λειτουργίας της ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ στο Μηλάκι Ευβοίας και της ΔΕΗ στην ποιότητα της ατμόσφαιρας, του εδάφους, των υπογείων υδάτων, των κτηνοτροφικών και των ελαιουργικών προϊόντων στην ευρύτερη περιοχή του Αλιβερίου, στα πλαίσια και σε συνεργασία με το Παρατηρητήριο Περιβάλλοντος της Περιφέρειας Στερεάς Ελλάδας.

Διερευνήθηκε η τυχόν πρόκληση ρύπανσης και η επιβάρυνση των τροφίμων ζωικής προέλευσης και αγροτικών προϊόντων από την λειτουργία των δύο μεγάλων βιομηχανικών μονάδων (ΑΓΕΤ Ηρακλής, ΔΕΗ) και την επαγόμενη έκλυση επικίνδυνων χημικών παραγόντων στο γειτνιάζων περιβάλλον με πιθανές επιπτώσεις στην δημόσια υγεία. Πιο συγκεκριμένα εκπονήθηκε σχέδιο στοχευμένων δειγματοληψιών και διενέργειας εξειδικευμένων χημικών αναλύσεων σε δείγματα γάλακτος, αυγών και ελαιόλαδου για τον προσδιορισμό Διοξινών, Πολυχλωριωμένων Διφαινυλίων (PCBs), Βαρέων μετάλλων και Οργανοχλωριώμένων φυτοφαρμάκων.

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν περιμετρικά στην ευρύτερη περιοχή του Αλιβερίου στις 20-21 Οκτωβρίου 2021 και στις 15 Ιουνίου 2022 αντίστοιχα, ώστε να ληφθεί υπόψη η εποχιακή διακύμανση.

Στην Εικόνα 1 και στους Πίνακες 1, 2 και 3 απεικονίζονται τα σημεία δειγματοληψίας ανά είδος προϊόντος.

Εικόνα 1: Χωρική απεικόνιση σημείων δειγματοληψίας στην ευρύτερη περιοχή του Αλιβερίου.

Πίνακας 1: Περιγραφή Σημείων Δειγματοληψίας Αυγών

Α/Α	Κωδικός Σημείου Δειγματοληψίας	Ημ/νία Δειγματοληψίας
1	**Α1 - Αλιβέρι**	22/10/2021
2	**Α2 - Μηλάκι**	22/10/2021
3	**Α3- Βέλος**	22/10/2021
4	**Α4 - Καλέντζι**	22/10/2021
5	**Α5- Κάραβος**	22/10/2021
6	**Α6 - Μηλάκι**	20/06/2022
7	**Α7 - Βέλος**	20/06/2022

Πίνακας 2: Περιγραφή Σημείων Δειγματοληψίας Γάλακτος

Α/Α	Κωδικός Σημείου Δειγματοληψίας	Ημ/νία Δειγματοληψίας
1	**Γ1 - Μηλάκι**	21/12/2021
2	**Γ2 - Κάραβος**	21/12/2021
3	**Γ3 - Καλέντζι**	21/12/2021
4	**Γ4 – Καλέντζι2**	21/12/2021
5	**Γ5 - Βέλος**	21/12/2021

Πίνακας 3: Περιγραφή Σημείων Δειγματοληψίας Ελαιολάδου

Α/Α	Κωδικός Σημείου Δειγματοληψίας	Ημ/νία Δειγματοληψίας
1	**Λ1 - Μηλάκι**	21/12/2021
2	**Λ2 - Κάραβος**	21/12/2021
3	**Λ3 - Καλέντζι**	21/12/2021
4	**Λ4 - Βέλος**	21/12/2021

Το εξειδικευμένο εργαστήριο Φασματομετρίας Μάζας και Ανάλυσης Διοξινών (ΕΦΑΜΑΔ) του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» διαθέτει υψηλή τεχνογνωσία και μοναδικότητα εργαστηριακού εξοπλισμού και έχει ορισθεί ως Εθνικό Εργαστήριο Αναφοράς της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την ανάλυση και παρακολούθηση των διοξινών και παρόμοιων τοξικών οργανικών ρύπων στα τρόφιμα και τις ζωοτροφές.

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

1) Μετρήσεις διοξινών και πολυχλωριωμένων διφαινυλίων.

Οι μετρήσεις συγκέντρωσης διοξινών και PCBs σε δείγματα ζωικών τροφίμων πραγματοποιούνται σύμφωνα με διεθνή πρωτόκολλα (EPA 1613, EPA 1668), με κατάλληλη επεξεργασία του δείγματος, μέτρηση σε φασματογράφο μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας και σύμφωνα με τα κριτήρια ποιότητος όπως ορίζονται στους Κανονισμούς 589/2014/ΕΚ και 709/2014/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Επιτροπής.

Μετρούνται οι 17 πολυχλωριωμένες διβενζο-π-διοξίνες και τα 12 ”παρόμοια με διοξίνες” πολυχλωριωμένα διφαινύλια για τα οποία αποδίδεται ο αντίστοιχος παράγοντα τοξικής ισοδυναμίας TEF (Toxic Equivalency Factor 2005) από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας. Ακόμη θα μετρηθούν τα 6 πολυχλωριωμένα διφαινύλια «δείκτες».

Η αναλυτική διαδικασία περιλαμβάνει την προκατεργασία του δείγματος με χρήση της τεχνικής εκχύλισης στερεού - υγρού (Soxhlet Extraction) και απομάκρυνση των παρεμποδίσεων από το υπόστρωμα με συνδυασμένη χρωματογραφία ενεργού άνθρακα, πυριτίου και αλούμινας. Το τελικό εκχύλισμα (50μl) αναλύεται με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας συζευγμένης με φασματογράφο μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (GC-HRMS).

Το Εργαστήριο Φασματομετρίας Μάζας και Ανάλυσης Διοξινών **(ΕΦΑΜΑΔ)**, έχει ορισθεί ως Εθνικό Εργαστήριο Αναφοράς της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την παρακολούθηση διοξινών και παρόμοιων τοξικών ρύπων στην Ελλάδα και την Κύπρο.

2) Μετρήσεις βαρέων μετάλλων.

Προσδιορισμός Αρσενικού σε τρόφιμα

Τα τρόφιμα περνούν από τη διαδικασία της χώνευσης σε φούρνο μικροκυμάτων με νιτρικό οξύ έτσι ώστε τα μέταλλα να βρίσκονται στην ανόργανη μορφή. Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη διαλύματος KI και θέρμανση των δειγμάτων με σκοπό την αναγωγή των πιθανών υπαρχόντων

μορφών As^{V} σε As^{III}. Η συγκέντρωση του αρσενικού προσδιορίζεται με την βοήθεια της ατομικής απορρόφησης ύστερα από μετατροπή σε υδρίδια, χρησιμοποιώντας βοροϋδρίδιο του νατρίου ως αναγωγικό μέσο.

Προσδιορισμός Καδμίου σε τρόφιμα

Τα τρόφιμα περνούν από τη διαδικασία της χώνευσης σε φούρνο μικροκυμάτων με νιτρικό οξύ έτσι ώστε τα μέταλλα να βρίσκονται στην ανόργανη μορφή. Στη συνέχεια προσδιορίζεται η συγκέντρωσητου καδμίου με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμική ατομοποίησηση σε φούρνο γραφίτη.

Προσδιορισμός Μολύβδου σε τρόφιμα

Τα τρόφιμα περνούν από τη διαδικασία της χώνευσης σε φούρνο μικροκυμάτων με νιτρικό οξύ έτσι ώστε τα μέταλλα να βρίσκονται στην ανόργανη μορφή. Στη συνέχεια προσδιορίζεται η συγκέντρωσητου μολύβδου με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμική ατομοποίησηση σε φούρνο γραφίτη.

Προσδιορισμός Υδραργύρου σε τρόφιμα

Τα τρόφιμα περνούν από τη διαδικασία της χώνευσης σε φούρνο μικροκυμάτων με νιτρικό οξύ έτσι ώστε τα μέταλλα να βρίσκονται στην ανόργανη μορφή. Στη συνέχεια προσδιορίζεται η συγκέντρωση υδραργύρου ύστερα από μετατροπή σε υδρίδια, χρησιμοποιώντας χλωριούχο κασσίτερο ως αναγωγικό μέσο με την τεχνική των ψυχρών ατμών.

Οι μέθοδοι που θα χρησιμοποιηθούν είναι διαπιστευμένοι από το Ε.ΣΥ.Δ σύμφωνα με το Σύστημα Ποιότητας ISO 17025.

4) Προσδιορισμός οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων σε τρόφιμα.

Η προετοιμασία των δειγμάτων γίνεται με την μέθοδο acetone-partition, όπου τα δείγματα ομογενοποιούνται και εκχυλίζονται με ακετόνη και στη συνέχεια προστίθενται πετρελαϊκός αιθέρας και διχλωρομεθάνιο. Η

οργανική φάση εξατμίζεται και επαναδιαλυτοποιείται με ισοοκτάνιο/τολουόλιο 90:10. Στη συνέχεια ακολουθεί ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο με εκλεκτικό ανιχνευτή αζώτου-φωσφόρου (GC-NPD).

Η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί είναι διαπιστευμένη από το Ε.ΣΥ.Δ σύμφωνα με το Σύστημα Ποιότητας ISO 17025.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

3.1 Διοξίνες και πολυχλωριωμένα διφαινύλια

Τα αναλυτικά αποτελέσματα του προσδιορισμού των συγκεντρώσεων διοξινών και πολυχλωριωμένων διφαινυλίων των συλλεχθέντων δειγμάτων των ζωικών τροφίμων και ελαιολάδου φαίνονται στα συνημμένα δελτία δοκιμών.

Το κάθε δείγμα χαρακτηρίζεται από την συνολική τοξικότητα (Σύνολο TEQ , Total Toxic Equivalency) για διοξίνες και ”παρόμοια με διοξίνες” PCBs που προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό της συγκέντρωσης κάθε ενός από τα 29 τοξικά ισομερή με το αντίστοιχο παράγοντα τοξικής ισοδυναμίας TEF (Toxic Equivalency Factor 2005).

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της συνολικής τοξικότητας διοξινών και φουρανίων (TEQ PCDD/F), συνολικής τοξικότητας για ”παρόμοια με τις διοξίνες” PCBs (TEQ PCBs) και της συνολικής συγκέντρωσης indicators καθως και οι μέσες τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης κάθε ισομερούς διοξινών και φουρανίων (TEQ PCDD/F), των ”παρόμοιων με τις διοξίνες” PCBs και των indicators PCBs παρουσιάζονται στους πίνακες 5, 6, 7, 8, 9 και 10 αντίστοιχα.

Πίνακας 4: Τιμές συγκέντρωσης συνολικής τοξικότητας διοξινών και φουρανίων (TEQ PCDD/F), συνολικής τοξικότητας για ”παρόμοια με τις διοξίνες” PCBs (TEQ PCBs) και συνολικής συγκέντρωσης indicators PCBs.

Αυγά	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	MIN	MAX	AVG	STD
PCDD/F ng/kg TEQ	0.95	1.08	1.46	0.96	0.57	0.55	0.55	0.57	1.46	1.00	0.319
PCB ng/kg TEQ	1.05	0.77	0.32	0.98	0.82	0.82	0.55	0.32	1.05	0.79	0.285
ind PCBs μg/kg	9.81	3.49	1.19	10.34	8.71	3.80	1.37	1.19	10.34	6.71	4.112

Γάλα	Γ1	Γ2	Γ3	Γ4	Γ5	MIN	MAX	AVG	STD
PCDD/F ng/kg TEQ	0.43	0.43	0.34	0.44	0.33	0.33	0.44	0.39	0.054
PCB ng/kg TEQ	0.53	0.37	0.37	0.51	0.27	0.27	0.53	0.41	0.109
ind PCBs μg/kg	1.84	1.12	0.92	1.09	0.75	0.75	1.84	1.14	0.416

Ελαιόλαδο	Λ1	Λ2	Λ3	Λ4	MIN	MAX	AVG	STD
PCDD/F ng/kg TEQ	0.33	0.32	0.32	0.32	0.32	0.33	0.32	0.005

PCB ng/kg TEQ	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.005

ind PCBs μg/kg	0.22	0.21	0.27	0.22	0.21	0.27	0.23	0.027

Πίνακας 5: Τιμές συγκέντρωσης κάθε ισομερούς διοξινών και φουρανίων (TEQ PCDD/F) στα αυγά.

Διοξίνες και φουράνια (ng/kg)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	AVG
2,3,7,8 - TCDD	<0.10	<0.10	<0.10	0.13	<0.10	<0.10	<0.10	0.11
1,2,3,7,8 - PeCDD	0.20	0.25	0.43	0.22	0.10	<0.10	<0.10	0.24
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0.23	0.13	0.34	0.16	<0.10	<0.10	<0.10	0.19
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0.83	0.37	0.68	0.64	0.32	0.26	0.26	0.57
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	0.17	0.24	0.45	0.19	0.19	<0.10	<0.10	0.25
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	3.38	0.45	1.49	1.81	1.24	0.92	0.92	1.67
OCDD	6.23	1.05	5.66	5.30	3.19	1.92	1.92	4.29
2,3,7,8 - TCDF	0.92	1.21	0.97	0.98	0.39	0.64	0.64	0.89
1,2,3,7,8 - PeCDF	0.36	0.69	1.06	0.56	0.24	0.33	0.33	0.58
2,3,4,7,8 - PeCDF	0.65	1.17	1.21	0.74	0.30	0.47	0.47	0.81
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	0.46	0.49	0.80	0.50	0.31	0.20	0.20	0.51
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	0.68	0.52	0.90	0.52	0.35	0.21	0.21	0.59
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	0.48	0.41	0.86	0.35	0.40	0.20	0.20	0.50
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	0.15	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.11
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	1.80	0.38	1.21	0.82	4.16	0.27	0.27	1.67
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0.13	<0.10	<0.10	0.13	<0.10	<0.10	<0.10	0.11
OCDF	0.87	0.35	0.87	0.15	1.04	0.15	0.15	0.66

<: Όριο ποσοτικοποίησης

Πίνακας 6: Τιμές συγκέντρωσης κάθε ισομερούς των παρόμοιων και μη παρόμοιων με τις διοξίνες PCBs στα αυγά.

Non-ortho PCBs (ng/kg)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	AVG
PCB-77	13.41	10.29	4.94	21.91	14.34	109.81	33.59	12.98
PCB-81	2.32	2.24	1.09	2.24	1.12	1.50	1.54	1.80
PCB-126	9.60	7.12	2.87	8.34	7.59	4.28	4.49	7.10
PCB-169	2.10	1.62	0.98	2.25	1.25	0.78	1.12	1.64
Mono-ortho PCBs (ng/kg)	**A1**	**A2**	**A3**	**A4**	**A5**	**A6**	**A7**	**AVG**
PCB 105	153.21	82.27	33.32	472.40	152.86	87.39	84.88	178.81
PCB 114	8.17	4.13	<2.00	23.18	7.43	4.86	4.60	8.98

PCB 118	465.98	173.99	66.28	1442.98	396.57	211.80	161.13	509.16
PCB 123	46.26	15.71	7.36	93.16	43.12	16.64	13.70	41.12
PCB 156	94.87	36.47	17.49	193.70	106.72	2.00	2.00	89.85
PCB 157	18.39	7.73	3.02	39.15	23.34	2.00	2.53	18.33
PCB 167	54.01	20.54	17.01	97.54	59.42	30.47	20.26	49.70
PCB 189	14.03	15.08	6.93	19.51	23.08	142.12	8.19	15.73
Indicator PCBs (μg/kg)	**A1**	**A2**	**A3**	**A4**	**A5**	**A6**	**A7**	**AVG**
PCB 28	352.36	327.56	128.81	302.31	199.26	225.86	188.13	262.06
PCB 52	89.09	84.68	12.68	69.68	19.19	21.44	16.63	55.06
PCB 101	463.34	21.39	18.90	170.98	366.79	36.13	20.58	208.28
PCB 138	1629.34	580.69	246.31	2952.72	1606.50	2701.00	187.36	1403.11
PCB 153	3449.69	1043.56	349.38	3974.77	2882.95	740.78	515.81	2340.07
PCB 180	3829.43	1431.35	433.62	2873.35	3637.10	71.25	436.88	2440.97

<: Όριο ποσοτικοποίησης

Πίνακας 7: Τιμές συγκέντρωσης κάθε ισομερούς διοξινών και φουρανίων (TEQ PCDD/F) στο γάλα.

Διοξίνες και φουράνια (ng/kg)	**Γ1**	**Γ2**	**Γ3**	**Γ4**	**Γ5**	**AVG**
2,3,7,8 - TCDD	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,2,3,7,8 - PeCDD	<0.10	<0.10	<0.10	0.10	<0.10	<0.10
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0.20	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.12
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0.18	0.13	<0.10	<0.10	<0.10	0.12
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	<0.10	0.11	<0.10	<0.10	<0.10	0.10
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0.22	0.71	<0.10	<0.10	<0.10	0.25
OCDD	0.72	0.62	0.36	0.35	0.22	0.45
2,3,7,8 - TCDF	0.29	0.11	<0.10	<0.10	<0.10	0.14
1,2,3,7,8 - PeCDF	0.15	0.10	0.10	<0.10	<0.10	0.11
2,3,4,7,8 - PeCDF	0.31	0.23	0.17	0.44	0.15	0.26
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	0.15	0.16	<0.10	0.19	<0.10	0.14
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	0.18	0.27	<0.10	0.20	<0.10	0.17
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	<0.10	0.30	<0.10	0.10	<0.10	0.14
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	0.14	1.97	<0.10	<0.10	<0.10	0.48
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0.11	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.10
OCDF	0.60	0.44	0.32	0.23	0.33	0.38

<: Όριο ποσοτικοποίησης

Πίνακας 8: Τιμές συγκέντρωσης κάθε ισομερούς των παρόμοιων και μη παρόμοιων με τις διοξίνες PCBs στο γάλα.

Non-ortho PCBs (ng/kg)	**Γ1**	**Γ2**	**Γ3**	**Γ4**	**Γ5**	**AVG**
PCB-77	7.36	5.04	4.04	3.21	3.41	4.61
PCB-81	1.20	0.60	0.91	0.76	0.76	0.85
PCB-126	4.87	3.38	3.46	4.77	2.52	3.80
PCB-169	1.31	0.68	0.58	0.95	0.43	0.79
Mono-ortho PCBs (ng/kg)	**Γ1**	**Γ2**	**Γ3**	**Γ4**	**Γ5**	**AVG**
PCB 105	64.99	89.07	52.68	80.98	34.93	64.53
PCB 114	4.20	3.24	<2.00	3.72	<2.00	3.03
PCB 118	129.94	189.67	96.43	134.60	70.13	124.15
PCB 123	7.85	7.85	5.91	4.15	4.42	6.04
PCB 156	23.99	24.37	11.53	18.43	7.96	17.26
PCB 157	4.68	6.06	3.55	4.21	<2.00	4.10
PCB 167	11.31	8.17	5.32	7.32	2.98	7.02
PCB 189	5.02	2.40	<2.00	2.57	<2.00	2.80
Indicator PCBs (μg/kg)	**Γ1**	**Γ2**	**Γ3**	**Γ4**	**Γ5**	**AVG**
PCB 28	748.01	378.46	447.32	496.39	426.36	499.31
PCB 52	142.78	72.13	81.96	83.30	73.22	90.68
PCB 101	94.06	42.43	46.05	46.06	37.85	53.29
PCB 138	131.17	145.71	80.13	89.20	43.18	97.88
PCB 153	416.29	329.24	182.95	250.25	114.67	258.68
PCB 180	307.50	148.48	83.39	121.23	54.33	142.99

<: Όριο ποσοτικοποίησης

Πίνακας 9: Τιμές συγκέντρωσης κάθε ισομερούς διοξινών και φουρανίων (TEQ PCDD/F) στο ελαιόλαδο.

Διοξίνες και φουράνια (ng/kg)	Λ1	Λ2	Λ3	Λ4	AVG
2,3,7,8 - TCDD	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,2,3,7,8 - PeCDD	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0.16	<0.10	<0.10	<0.10	0.12
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0.15	<0.10	<0.10	<0.10	0.11
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0.12	<0.10	<0.10	<0.10	0.11
OCDD	0.59	0.17	0.25	0.38	0.35
2,3,7,8 - TCDF	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,2,3,7,8 - PeCDF	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
2,3,4,7,8 - PeCDF	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0.11	<0.10	<0.10	<0.10	0.10
OCDF	0.51	<0.15	<0.15	0.43	0.31

<: Όριο ποσοτικοποίησης

Πίνακας 10: Τιμές συγκέντρωσης κάθε ισομερούς των παρόμοιων και μη παρόμοιων με τις διοξίνες PCBs στο ελαιόλαδο.

Non-ortho PCBs (ng/kg)	Λ1	Λ2	Λ3	Λ4	AVG
PCB-77	1.00	0.86	1.35	1.02	1.06
PCB-81	0.11	<0.10	<0.10	0.10	0.10
PCB-126	0.12	<0.10	<0.10	<0.10	0.11
PCB-169	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Mono-ortho PCBs (ng/kg)	**Λ1**	**Λ2**	**Λ3**	**Λ4**	**AVG**
PCB 105	6.75	7.85	18.40	9.37	10.59
PCB 114	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00
PCB 118	13.91	15.84	28.21	16.69	18.66
PCB 123	<2.00	<2.00	4.09	2.58	2.67

PCB 156	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00
PCB 157	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00
PCB 167	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00
PCB 189	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00
Indicator PCBs (μg/kg)	**Λ1**	**Λ2**	**Λ3**	**Λ4**	**AVG**
PCB 28	96.13	96.98	119.70	103.60	104.10
PCB 52	32.84	32.29	40.16	29.68	33.74
PCB 101	34.63	32.35	45.32	35.05	36.84
PCB 138	26.47	20.95	26.98	19.74	23.54
PCB 153	21.90	20.70	28.83	20.67	23.03
PCB 180	7.93	7.25	11.17	9.07	8.86

<: Όριο ποσοτικοποίησης

Τα θεσμοθετημένα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια για τα επίπεδα των διοξινών, των παρόμοιων με τις διοξίνες PCBs και των indicator PCBs στα τρόφιμα αναφέρονται στον Κανονισμό 1259/2011 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής .

Στον Πίνακα 11 φαίνονται τα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια (Κανονισμός 1259/2011) και οι τιμές που ανιχνεύονται συνήθως σε κτηνοτροφικά προϊόντα ελληνικής προέλευσης (Papadopoulos et al. Levels of dioxins and dioxin-like PCBs in food samples on the Greek Market. **Chemosphere**, 57, 413-419, 2004).

Πίνακας 11: Μέγιστα επιτρεπόμενα όρια και συνήθεις τιμές συγκέντρωσης για διοξίνες, ”παρόμοιων με τις διοξίνες” PCBs και indicators PCBs.

	Μέγιστα επιτρεπόμενα όρια PCDD/F ng/kg TEQ	**Μέγιστα επιτρεπόμενα όρια** Σύνολο PCDD/F + PCB ng/kg TEQ	**Μέγιστα επιτρεπόμενα όρια** Indicator PCB μg/kg TEQ	**Συνήθεις τιμές** PCDD/F (PCDD/F+PCB) ng/kg TEQ
Αυγά	2,5	5	40	0,24-1,42 (0,33-3,46)
Γάλα	2,5	5,5	40	0,32-1,76 (0,32-3,09)
Κρέας	2,5	4	40	0,32-1,19 (0,39-1,85)

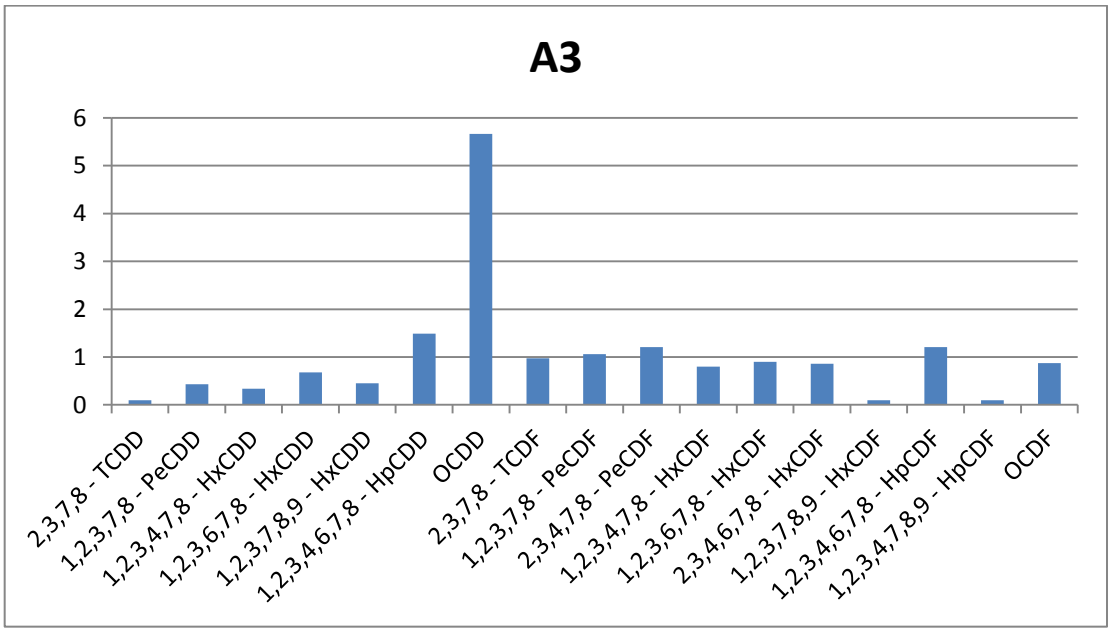
Σε περιπτώσεις πιθανής επιβάρυνσης μιας περιοχής με διοξίνες το βάρος δίνεται στα κτηνοτροφικά προϊόντα πλούσια σε λίπος. Και αυτό γιατί οι διοξίνες επικάθονται στο φυλλώδες της χαμηλής βλάστησης και τα ζώα τρεφόμενα με αυτή βιοσυσσωρεύουν τις διοξίνες στο κρέας, το γάλα και τα αυγά. Η έκθεση του ανθρώπου στις διοξίνες οφείλεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90 % στα τρόφιμα. Οι διοξίνες ελάχιστα περνούν στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής (κυρίως από την κατάποση της σκόνης) και δεν διαπερνούν το δέρμα.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνεται ότι όλα τα δείγματα αυγών, γάλακτος και ελαιολάδου που ελέγχθηκαν είναι εντός των μέγιστων επιτρεπτών ορίων που ορίζονται από τον κανονισμό 1259/2011 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής.

Τα δείγματα γάλακτος και ελαιολάδου είναι σε κανονικά επίπεδα και οι συγκεντρώσεις τους παρόμοιες με αυτές που ανιχνεύονται συνήθως σε αντίστοιχα προϊόντα ελληνικής προέλευσης.

Οι τιμές συγκεντρώσεων διοξινών που προσδιορίσθηκαν στα δείγματα αυγών Α1, Α2, Α3 και Α4 είναι μικρότερες από τα μέγιστα επιτρεπόμενα

όρια της Ευρωπαϊκής Επιτροπής αλλά ελαφρά υψηλότερες από τον μέσο όρο συγκεντρώσεων που ανιχνεύονται συνήθως σε αυγά ελληνικής προέλευσης. Υψηλότερες τιμές είχαν τα δείγματα Α2 και Α3 και για τον λόγο αυτό επαναλήφτηκαν οι δειγματοληψίες την δεύτερη περίοδο με τα δείγματα Α6 και Α7 από τις ίδιες περιοχές. Από την βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι τα αυγά ελεύθερης βοσκής έχουν υψηλότερες συγκέντρωσες διοξινών από αυτά που προέρχονται από πτηνοτροφικές μονάδες, κυρίως στις περιοχές που κατά το παρελθόν υπήρχαν αυξημένες εκπομπές διοξινών στον αέρα από βιομηχανικές δραστηριότητες που χρησιμοποιούσαν υψικαμίνους παλαιάς τεχνολογίας με καύσιμο λιγνίτη και petcoke.



Σχήμα 2: Ιστόγραμμα της διακύμανσης της συγκέντρωσης των ισομερών διοξινών και φουρανίων.

3.2 Βαρέα Μέταλλα

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των συλλεχθέντων δειγμάτων τροφίμων για τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης όσον αφορά στα βαρέα μέταλλα κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb), υδράργυρο (Hg) και αρσενικό (As) παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 12.

Προς σύγκριση αναφέρουμε τις οριακές τιμές που ορίζει ο Κανονισμός 1881/2006 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου για συγκεκριμένες κατηγορίες τροφίμων.

Οι τιμές συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν στην παρούσα μελέτη ήταν σε πολύ χαμηλά επίπεδα, πολύ χαμηλότερα από τα θεσμοθετημένα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια για τα επίπεδα βαρέων μετάλλων στα τρόφιμα.

Πίνακας 12: Τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων.

ΔΕΙΓΜΑ	**ΕΙΔΟΣ**	**[1]As (mg/Kg)**	**[2]Cd (mg/Kg)**	**[3]Pb (mg/Kg)**	**[4]Hg (mg/Kg)**
A1	Αυγό	0,010	Μη ανιχνεύσιμο	0,012	< 0,005
A2	Αυγό	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	< 0,01	Μη ανιχνεύσιμο
A3	Αυγό	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	< 0,042	Μη ανιχνεύσιμο
A4	Αυγό	< 0,01	Μη ανιχνεύσιμο	0,13	Μη ανιχνεύσιμο
A5	Αυγό	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	< 0,01	Μη ανιχνεύσιμο
A6	Αυγό	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	< 0,01	Μη ανιχνεύσιμο
A7	Αυγό	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	< 0,01	Μη ανιχνεύσιμο

Γ1	Γάλα	Μη ανιχνεύσιμο	< 0,001	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο
Γ2	Γάλα	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο
Γ3	Γάλα	< 0,005	< 0,001	<0,005	Μη ανιχνεύσιμο
Γ4	Γάλα	Μη ανιχνεύσιμο	< 0,001	<0,005	Μη ανιχνεύσιμο
Γ5	Γάλα	Μη ανιχνεύσιμο	< 0,001	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο
Λ1	Ελαιόλαδο	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο
Λ2	Ελαιόλαδο	Μη ανιχνεύσιμο	< 0,001	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο
Λ3	Ελαιόλαδο	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο
Λ4	Ελαιόλαδο	Μη ανιχνεύσιμο	< 0,001	Μη ανιχνεύσιμο	Μη ανιχνεύσιμο

[1]As mg/Kg LOD = 0.003
Μέγιστο Όριο (1881/2006/ΕΚ): 0.10 mg/Kg

[2]Cd mg/Kg LOD = 0.001
Μέγιστο Όριο (1881/2006/ΕΚ): 0.10 mg/Kg

[3]Pb mg/Kg LOD = 0.03
Μέγιστο Όριο (1881/2006/ΕΚ): 0.10 mg/Kg

[4]Hg mg/Kg LOD = 0.002
Μέγιστο Όριο (73/2018/ΕΚ): 0.10 mg/Kg

3.3 Οργανοχλωριωμένα Φυτοφάρμακα

Τα συλλεχθέντα δείγματα τροφίμων αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό μιας σειράς οργανοφοσφωρικών και μιας σειράς αζωτούχων φυτοφαρμάκων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 13.

Τα θεσμοθετημένα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια για τα επίπεδα των καταλοίπων φυτοφαρμάκων μέσα η πάνω στα τρόφιμα και τις ζωοτροφές φυτικής και ζωικής προέλευσης αναφέρονται στον Κανονισμό 396/2005.

Οι τιμές συγκέντρωσης των καταλοίπων φυτοφαρμάκων που μετρήθηκαν στην παρούσα μελέτη ήταν σε πολύ χαμηλά επίπεδα, στις περισσότερες περιπτώσεις κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Πίνακας 13: Οργανοφοσφωρικά και αζωτούχα φυτοφαρμάκα που αναλύθηκαν.

Φυτοφάρμακα	LOD	Φυτοφάρμακα	LOD
Acephate	0.003	Methamidophos	0.003
Acetamiprid	0.003	Methidathion	0.003
Acibenzolar S methyl	0.003	Metolcarb	0.003
Atrazine	0.003	Metribuzin	0.003
Bitertanol	0.003	Mevinphos	0.003
Boscalid	0.003	Myclobutanil	0.003
Bromophos-Et	0.003	Paraoxon-Et	0.003
Bromophos-Me	0.003	Paraoxon-Me	0.003
Buprofezin	0.003	Parathion-Et	0.003
Cadusaphos	0.003	Phorate	0.003
Carbaryl	0.003	Phosalone	0.003
Carbendazim	0.003	Phosmet	0.003
Carbofuran	0.003	Phosphamidon	0.003
Chlorfenvinphos	0.003	Pirimicarb	0.003

Chlorpyrifos-Et	0.003	Pirimiphos-Et	0.003
Chlorpyrifos-Me	0.003	Pirimiphos-Me	0.003
Clethodim	0.003	Profenofos	0.003
Coumaphos	0.003	Prometryn	0.003
Cyanazine	0.003	Propham	0.003
Cycloate	0.003	Pyrazophos	0.003
Cyproconazole	0.003	Pyrimethanil	0.003
Cyprodinil	0.003	Quinalphos	0.003
Demeton-S-methyl	0.003	Simazine	0.003
Diazinon	0.003	Tebuconazole	0.003
Dichlorvos	0.003	Terbufos	0.003
Dicrotophos	0.003	Terbuthylazine	0.003
Diflubenzuron	0.003	Triadimefon	0.003
Dimethoate & omethoate	0.003		
Disulfoton	0.003		
Ethiofencarb	0.003		
Ethoprophos	0.003		
Etofenprox	0.003		
Etoxazole	0.003		
Etrimfos	0.003		
Fenamiphos	0.003		
Fenbuconazole	0.003		
Fenoxycarb	0.003		
Fenthion	0.003		
Fenthion oxon	0.003		
Fenthion sulphone	0.003		
Fenthion sulphoxide	0.003		
Fludioxonil	0.003		

Flusilazole	0.003		
Heptenophos	0.003		
Malaoxon	0.003		
Malathion	0.003		
Mecarbam	0.003		
Metalaxyl	0.003		
Metalaxyl-M	0.003		
Methacriphos	0.003		

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας καταλήγουμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνεται ότι όλα τα δείγματα αυγών, γάλακτος και ελαιολάδου που ελέγχθηκαν είναι εντός των μέγιστων επιτρεπτών ορίων που ορίζονται από τον κανονισμό 1259/2011 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής.

- Τα δείγματα γάλακτος και ελαιολάδου είναι σε κανονικά επίπεδα και οι συγκεντρώσεις τους παρόμοιες με αυτές που ανιχνεύονται συνήθως σε αντίστοιχα προϊόντα ελληνικής προέλευσης.

- Οι τιμές συγκεντρώσεων διοξινών που προσδιορίσθηκαν στα δείγματα αυγών Α1, Α2, Α3 και Α4 είναι μικρότερες από τα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια της Ευρωπαϊκής Επιτροπής αλλά ελαφρά υψηλότερες από τον μέσο όρο συγκεντρώσεων που ανιχνεύονται συνήθως σε αυγά ελληνικής προέλευσης. Από την βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι τα αυγά ελεύθερης βοσκής έχουν υψηλότερες συγκέντρωσες διοξινών από αυτά που προέρχονται από πτηνοτροφικές μονάδες, κυρίως στις περιοχές που κατά το παρελθόν υπήρχαν αυξημένες εκπομπές διοξινών στον αέρα από βιομηχανικές δραστηριότητες που χρησιμοποιούσαν υψικαμίνους παλαιάς τεχνολογίας με καύσιμο λιγνίτη και petcoke.

- Οι τιμές συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν στην παρούσα μελέτη ήταν σε πολύ χαμηλά επίπεδα, πολύ χαμηλότερα από τα θεσμοθετημένα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια για τα επίπεδα βαρέων μετάλλων στα τρόφιμα.
- Οι τιμές συγκέντρωσης των καταλοίπων φυτοφαρμάκων που μετρήθηκαν στην παρούσα μελέτη ήταν σε πολύ χαμηλά επίπεδα, στις περισσότερες περιπτώσεις κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Δρ. Λεόντιος Λεοντιάδης

LEONTIOS LEONTIADIS

Digitally signed by LEONTIOS LEONTIADIS
Date: 2023.03.28 16:49:12 +03'00'

Προϊστάμενος Εργαστηρίου Φασματομετρίας Μάζας
και Ανάλυσης Διοξινών, Ευρωπαϊκού Εργαστηρίου Αναφοράς
Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος"