

Γ. Καρράς



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**Προσδιορισμός και ανίχνευση φυτοφαρμάκων σε
τυποποιημένα σπορέλαια**

ΓΟΥΣΗ ΕΡΜΙΟΝΗ

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΤΟΥ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ
ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2013



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**Προσδιορισμός και ανίχνευση φυτοφαρμάκων σε
τυποποιημένα σπορέλαια**

ΓΟΥΣΗ ΕΡΜΙΟΝΗ

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΤΟΥ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2013



Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εισηγητής

Αλμπάνης Τριαντάφυλλος - Καθηγητής

Τριμελής εξεταστική Επιτροπή

1. Αλμπάνης Τριαντάφυλλος - Καθηγητής
2. Σακκάς Βασίλειος - Επικ. Καθηγητής
3. Καρράς Γεώργιος - Καθηγητής



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Αλμπάνη Τριαντάφυλλου.

Με αφορμή την ολοκλήρωση της προσπάθειας αυτής θα ήθελα καταρχήν να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον καθηγητή μου κ. Αλμπάνη Τριαντάφυλλο για την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω τη μεταπτυχιακή μου διατριβή στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Προστασίας Περιβάλλοντος. Η υποστήριξη και η καθοδήγηση του υπήρξαν καθοριστικές για την αποπεράτωση της παρούσας εργασίας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στο ερευνητικό προσωπικό του εργαστηρίου, στην Δρ. Τσούτση Χαρούλα, για την πολύτιμη συνεργασία, την καθοδήγηση της κατά την διάρκεια της εκπόνησης της μελέτης και τις υποδείξεις της κατά την συγγραφή της.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω όλους τους μεταπτυχιακού φοιτητές του Εργαστηρίου. Καψή Μαργαρίτα, Τσούλφα Μαριάννα, Καλαμπόκα Μερίνα, Νάννου Χριστίνα και Κομποθέκρα Βαλίνα καθώς και τους Υποψήφιους Διδάκτορες Κοσμά Χριστίνα και Πετριδη Νίκο, για την άριστη συνεργασία, κατανόηση τους και το ιδιαίτερα ευχάριστο κλίμα.

Τέλος ευχαριστώ τους γονείς μου και τους δικούς μου ανθρώπους, που είναι πάντα δίπλα μου στις αγωνίες, στις χαρές και στις λύπες μου και στηρίζουν όλα αυτά τα χρόνια τις προσπάθειες και τα όνειρα μου.

Σας ευχαριστώ όλους !!!

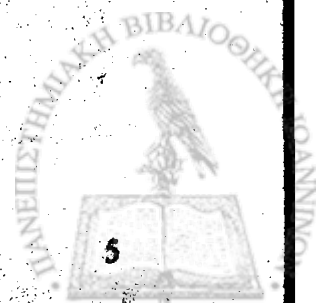
Γότση Ερμιόνη

Ιωάννινα, Ιούλιος 2013



ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Γ	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Δ	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ε	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΣΤ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ζ	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Η	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Θ	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Κ	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Λ	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Μ	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ν	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ξ	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ο	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Π	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ρ	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Σ	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Τ	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Υ	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Φ	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Χ	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ψ	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	64
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	71
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	76
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	79
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	80
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	81
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	82
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	83
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	84
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	85
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	86
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	88
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	89
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	90
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	91
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	92
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	93
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	94
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	95
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	96
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	97
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	98
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	99
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ω	100

Αφιερώνεται στους γονείς μου
Σπύρο και Βασιλική!!!



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	4
Περίληψη.....	10
Abstract.....	11
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο	
ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ.....	13
1.1. Εισαγωγή.....	13
1.2. Ορισμοί φυτοφαρμάκων.....	15
1.3. Κατηγορίες φυτοπροστατευτικών προϊόντων.....	16
1.3.1. Γενικά.....	16
1.3.2. Εντομοκτόνα.....	17
1.3.3. Ζιζανιοκτόνα.....	20
1.3.4. Τρωκτικοκτόνα.....	22
1.3.5. Μυκητοκτόνα.....	22
1.4. Κατάταξη των δραστικών ουσιών.....	24
1.4.1. Οργανοφωσφορικοί εστέρες.....	24
1.4.2. Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες.....	25
1.4.3. Καρδαμίδικοί εστέρες.....	26
1.4.4. Πυρεθρινοειδή και φυσικές πυρεθρίνες.....	27
1.5. Υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε φυτικά προϊόντα.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο	
ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ.....	31
2.1. Τοξικότητα χημικών ουσιών.....	31
2.1.1. Ορισμοί.....	31
2.1.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα.....	31
2.2. Επίδραση τοξικών ουσιών.....	32
2.3. Κατηγορίες τοξικότητας φυτοφαρμάκων.....	32
2.3.1. Κριτική της τοξικότητας των φυτοφαρμάκων στην υγεία των ανθρώπων.....	33
2.4. Ρυθμίσεις για την προστασία των καταναλωτών.....	34
2.4.1. Διεθνείς Ρυθμίσεις.....	34



2.4.2. Ανώτατα Όρια Υπολειμμάτων (MRLs).....	35
2.4.3.Εθνικά Ανώτατα Όρια Υπολειμμάτων στις Ευρωπαϊκές χώρες.	36
2.5. Όρια Υπολειμμάτων του κώδικα τροφίμων των FAO/WHO.....	37
2.5.1. Γενικά.....	37

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΟΡΓΑΝΟΦΩΣΦΟΡΙΚΑ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ.....	38
3.1. Εισαγωγή.....	38
3.1.1. Ταυτότητα.....	38
3.1.2. Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	39
3.2. Επίδραση σε πειραματόζωα.....	40
3.3. Επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον.....	40

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ (CHLORPYRIFOS, CYPERMETHRIN, PENDIMETHALIN).....	42
4.1. Γενικά.....	42
4.2. CHLORPYRIFOS.....	42
4.3. CYPERMETHRIN.....	44
4.4. PENDIMETHALIN.....	47

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΕΛΑΙΟΔΟΤΙΚΑ ΦΥΤΑ (ΗΛΙΑΝΘΟΣ, ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΣ, ΣΟΓΙΑ, ΣΟΥΣΑΜΙ)..	50
5.1. Γενικά.....	50
5.2. Ηλίανθος.....	51
5.2.1. Γενικά.....	51
5.2.2. Οικολογικές απαιτήσεις.....	51
5.2.3. Καλλιεργητικές φροντίδες.....	52
5.2.4. Εχθροί και ασθένειες.....	53
5.2.4.1. Εχθροί.....	53
5.2.4.2. Ασθένειες.....	54
5.2.5. Προϊόντα.....	55
5.2.6. Χημική σύσταση ηλιέλαιου.....	55
5.3. Αραβόσιτος.....	55

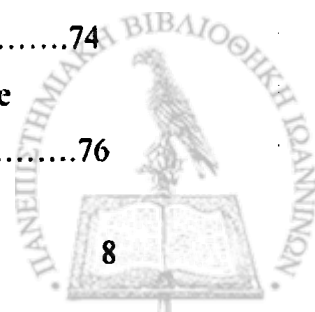


5.3.1. Γενικά.....	55
5.3.2. Οικολογικές απαιτήσεις.....	56
5.3.3. Καλλιεργητικές φροντίδες.....	56
5.3.4. Εχθροί και ασθένειες.....	58
5.3.5. Χημική σύσταση αραβοσιτελαίου.....	58
5.4. Σόγια.....	58
5.4.1. Γενικά.....	58
5.4.2. Οικολογικές απαιτήσεις.....	59
5.4.3. Καλλιεργητικές φροντίδες.....	60
5.4.4. Εχθροί και ασθένειες.....	61
5.4.4.1. Εχθροί.....	61
5.4.4.2. Ασθένειες.....	62
5.4.5. Προϊόντα.....	62
5.4.6. Χημική σύσταση του σογιελαίου.....	63
5.5. Σουσάμι.....	64
5.5.1. Γενικά.....	64
5.5.2. Οικολογικές απαιτήσεις.....	64
5.5.3. Καλλιεργητικές φροντίδες.....	65
5.5.4. Εχθροί και ασθένειες.....	65
5.5.5. Προϊόντα.....	66
5.5.6. Χημική σύσταση του σησαμελαίου.....	66

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

ΣΠΟΡΕΛΑΙΩΝ.....	68
6.1. Γενικά.....	68
6.1.1. Συνεχής εκχύλιση Soxhlet (SOX).....	68
6.1.2. Εκχύλιση υγρού-υγρού (Liquid-Liquid Extraction, LLE).....	70
6.1.3. Εκχύλιση δια της στερεάς φάσης(Solid Phase Extraction, SPE).....	71
6.1.4. Μικροεκχύλιση δια της στερεάς φάσης (Solid Phase MicroExtraction, SPME).....	74
6.1.5. Εκχύλιση στερεάς φάσης διασποράς (Matrix Solid Phase Dispersion, MSPD).....	76



6.1.6. Υπερκρίσιμη ρευστή εκχύλιση (SFE).....	78
---	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΣΠΟΡΕΛΑΙΑ.....	80
--	----

7.1. Γενικά.....	80
7.2. Ανασκόπηση αναλυτικών μεθόδων προσδιορισμού υπολειμμάτων στο ηλιέλαιο.....	82
7.3. Ανασκόπηση αναλυτικών μεθόδων προσδιορισμού υπολειμμάτων στο σογιέλαιο.....	84
7.4. Ανασκόπηση αναλυτικών μεθόδων προσδιορισμού υπολειμμάτων στο αραβοσιτέλαιο.....	85
7.5. Ανασκόπηση αναλυτικών μεθόδων προσδιορισμού υπολειμμάτων στο σησαμέλαιο.....	86

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	109
---------------------------	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

1.1. Περίληψη.....	110
1.2. Εισαγωγή - Σχεδιασμός πειραματικής διαδικασίας.....	111
1.3. Συσκευές και Όργανα.....	113
1.4. Υλικά και αντιδραστήρια.....	113
1.5. Μέθοδος.....	114
1.5.1. Προετοιμασία των προτύπων διαλυμάτων.....	115
1.5.2. Προετοιμασία δείγματος.....	115
1.5.3. Ενεργοποίηση και διέλευση διαλύματος από τη στήλη C18.....	116
1.5.4. Τεχνική Καθαρισμού του Ελαιώδους Εκχυλίσματος για τον Προσδιορισμό των Αναλυτών με GC-MS.....	116

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

2.1. Αποτελέσματα.....	118
2.1.1. Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου.....	118
2.2. Συζήτηση.....	120
2.3. Συμπεράσματα.....	122

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	123
-------------------	-----



Περίληψη

Ο ηλίανθος, ο αραβόσιτός, η σόγια και το σουσάμι αποτελούν από τους σημαντικότερους ελαιούχους σπόρους. Οι ελαιούχοι σπόροι και τα παράγωγα τους θεωρούνται προϊόντα υψηλής διατροφικής αξίας, τόσο για το υψηλής ποιότητας έλαιο τους όσο και για την υψηλής βιολογικής αξίας πρωτεΐνη τους. Επίσης, τα έλαια τους έχουν συσχετισθεί με ευεργετικές επιδράσεις στην υγεία.

Στην Ελλάδα, φύονται στην Δυτική και Βόρεια Ελλάδα, στη Μακεδονία και πιο πολύ στη Θράκη, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό των ελαιούχων σπόρων εισάγεται από το Σουδάν, την Αιθιοπία, την Ινδία και την Ευρώπη (Ισπανία, Ιταλία). Στις χώρες αυτές η χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων ήταν εκτεταμένη μέχρι και το πρόσφατο παρελθόν λόγω του μικρού τους κόστους. Καθίσταται συνεπώς επιτακτική η ανάγκη εξεύρεσης μεθόδων για την παρακολούθηση της πιθανής παρουσίας υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα σπορέλαια που εισάγονται στην χώρα μας.

Η παρούσα διατριβή αναφέρεται στην ανάπτυξη μεθόδου ανίχνευσης τριών δραστικών ουσιών (chlorpyrifos, cypermethrin, pendimethalin) στα σπορέλαια. Η μέθοδος στηρίζεται στην τεχνική Εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction, SPE). Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε με την χρήση διαλύματος εξανίου και ακετονιτριλίου. Με τη χρήση αυτού του εκχυλιστικού μέσου επιτεύχθηκαν καλές ανακτήσεις και πολύ μικρή παραλαβή λιπαρών ουσιών από το υπόστρωμα. Ο ελάχιστος όγκος του εκχυλιστικού μέσου ο οποίος είναι απαραίτητος για υψηλές ανακτήσεις ήταν 40 ml. Ο βέλτιστος χρόνος εκχύλισης ήταν 10 λεπτά. Η απομάκρυνση των συνεκχυλιζόμενων ουσιών του εκχυλίσματος πραγματοποιήθηκε με την χρήση φυσιγγίων τύπου C18. Η εκχύλιση των τριών δραστικών ουσιών που μελετήθηκαν πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ακετονιτριλίου. Η ανίχνευση των τριών δραστικών ουσιών στο εκχύλισμα πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας. Η απόδοση της μεθόδου αξιολογήθηκε με την ανάλυση δειγμάτων ανάκτησης σε τρία επίπεδα συγκέντρωσης (20 / 250 / 400 µg/Kg). Οι ανακτήσεις ήταν σε όλες τις περιπτώσεις μεγαλύτερες από 84%. Η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση δειγμάτων σπορελαίων τα οποία προμηθευτήκαν από κατάστημα λιανικής πώλησης.

Abstract

Sunflower, corn, soybeans and sesame are the most important oilseeds. The food products that are based on sunflower, corn, soybeans and sesame seeds are considered to be of high nutritional value due to the high quality oil and proteins that they contain. Furthermore, oils have been shown to have beneficial effects on human health.

In Greece, oilseeds grown in western and northern Greece, Macedonia and Thrace, while the majority of oilseeds imported from Sudan, Ethiopia, India and Europe (Spain, Italy). In those countries, the use of pesticides was extensive due to their low cost. Thus, there is a need for the development of analytical methods used in the monitoring of pesticides residues in oilseeds imported in our country.

In the present thesis, a method for the multiresidue analysis of three pesticides (chlorpyrifos, cypermethrin, pendimethalin) in oilseeds has been developed. The method is based on the Solid Phase Extraction (SPE) of the oilseeds by the use of a acetonitrile followed by C18 clean-up of the extracts and subsequent analysis by GC/MS. The yield of the method was assessed by analyzing samples recovery at three concentration levels (20 / 250 / 400 $\mu\text{g}/\text{Kg}$). Recoveries were in all cases greater than 84%. The proposed method has been applied in the analysis of oilseeds which were purchased from a retail store.



Θεωρητικό Μέρος



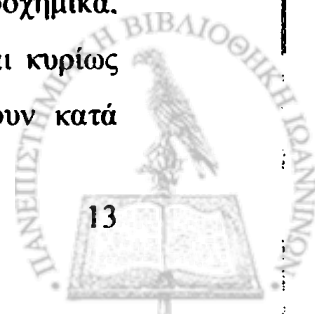
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο**ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ****1.1. Εισαγωγή**

Στη σημερινή εποχή ο καταναλωτής επιδιώκει τρόφιμα ασφαλή και θρεπτικά. Από την άλλη πλευρά βρίσκεται ο παραγωγός που προσπαθεί να ικανοποιήσει τις απαιτήσεις του καταναλωτή. Έτσι, κάποιοι παραγωγοί χρησιμοποιούν φυτοφάρμακα για να ικανοποιηθούν οι απαιτήσεις αυτές και να παράγουν τρόφιμα απαλλαγμένα από ασθένειες και παράσιτα. Εφόσον τα φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση ζιζανίων, εντόμων και ασθενειών του τροφίμου, υπάρχει η ανησυχία ότι πιθανόν να βλάπτουν και τον άνθρωπο (με την παρουσία τους σε τρόφιμα και ποτά ως υπολείμματα φυτοφαρμάκων), τη φύση και το περιβάλλον (Δημητρίου, 2001).

Τα φυτά είναι μία από τις κύριες πηγές τροφής σε όλο τον κόσμο. Είναι επιρρεπή σε 80.000-100.000 ασθένειες οι οποίες προκαλούνται από ιούς, βακτήρια, μυκοπλάσματα και ανώτερα παρασιτικά φυτά. Προσεγγιστικά, το 1/3 των σοδειών της γης καταστρέφεται από διάφορων ειδών παρασιτικούς οργανισμούς κατά την ανάπτυξη, συγκομιδή και αποθήκευση. Τα φυτά ανταγωνίζονται με 30.000 είδη ζιζανίων από όλο τον κόσμο, από τα οποία προσεγγιστικά 1.800 είδη προκαλούν σοβαρές οικονομικές απώλειες (Ware, 1994).

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας (FAO), ανακοίνωσε ότι το 50% της παραγωγής βαμβακιού στις αναπτυσσόμενες χώρες θα καταστρέφονταν χωρίς τη χρήση εντομοκτόνων (Ware, 1994).

Η προστασία της φυτικής παραγωγής, παρά την ανάπτυξη της βιολογικής γεωργίας, εξακολουθεί να πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο, με τη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Αυτό οφείλεται στο ότι δεν υπάρχουν ακόμα εναλλακτικές πρακτικές προστασίας της φυτικής παραγωγής ικανές να υποκαταστήσουν πλήρως τα αγροχημικά στην αντιμετώπιση των εντόμων και των ασθενειών των φυτών, όπως και των ζιζανίων στις διάφορες καλλιέργειες. Η βιολογική γεωργία κατά την οποία δεν χρησιμοποιούνται αγροχημικά, αντιπροσωπεύει μόλις το 1.5% της γεωργικής παραγωγής και εφαρμόζεται κυρίως στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Τα αγροχημικά λοιπόν παραμένουν κατά



συντριπτική πλειοψηφία ο επικρατέστερός τρόπος καταπολέμησης των προβλημάτων των καλλιεργειών (Απλαδά - Σαρλή και Μηλιάδης, 2003).

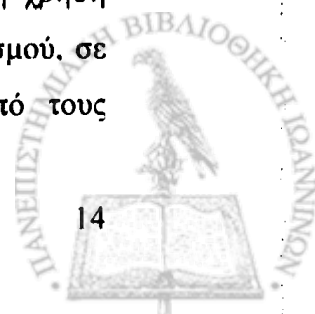
Η χρήση φυτοφαρμάκων είναι ιδιαίτερα σημαντική για την προστασία της γεωργικής παραγωγής και την αποφυγή δυσβάστακτων για τους καλλιεργητές απωλειών από την υποβάθμιση της ποιότητας ή της ποσότητας των γεωργικών προϊόντων. Υπάρχουν γεωργικά προϊόντα που η παραγωγή τους θα ήταν αδύνατη χωρίς την χρήση των φυτοφαρμάκων. Όμως, η αυξημένη κοινωνική ευαισθησία σε θέματα φυτοπροστασίας και διατήρησης του περιβάλλοντος, θέτει αυστηρούς όρους στη χρήση φυτοφαρμάκων στη γεωργία. Η προσθήκη στο περιβάλλον μεγάλων ποσοτήτων φυτοφαρμάκων, ξένων προς το οικοσύστημα, συνεπάγεται σημαντικούς κινδύνους, ιδίως όταν πρόκειται για μη εκλεκτικά φυτοφάρμακα, με ευρύ φάσμα δράσης και μεγάλη υπολειμματική διάρκεια. Η ασφαλής και αποτελεσματική χρήση των φυτοφαρμάκων απαιτεί γνώση του τρόπου δράσης τους, της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς τους και του χρόνου και του τρόπου εφαρμογής τους (Ζιώγας και Μάρκογλου, 2010).

Η ευαισθητοποίηση αυτή στη χώρα μας είναι δικαιολογημένη δεδομένου ότι υπάρχει:

- Μεγάλη ποικιλία γεωργικών προϊόντων
- Πλούσιο σε φρούτα και λαχανικά διαιτολόγιο
- Εντατική σε αρκετές περιπτώσεις χρήση γεωργικών φυτοφαρμάκων λόγω υψηλού ρυθμού ανάπτυξης παρασίτων εξαιτίας των ευνοϊκών κλιματικών συνθηκών.

Αλλά πως είναι δυνατόν να μειώσουμε τα αρνητικά αποτελέσματα μιας ανθρώπινης δραστηριότητας πάνω στο περιβάλλον; Το πρώτο βήμα είναι η γνώση της σχέσης μεταξύ της δράσης και του αποτελέσματος (αντικείμενο των επιστημών του περιβάλλοντος) και το δεύτερο βήμα ασφαλώς είναι ο περιορισμός και ο έλεγχος της ανθρώπινης επέμβασης στο περιβάλλον (διαχείριση του περιβάλλοντος) (Αλμπάνης, 2005).

Η έλλειψη περιβαλλοντικής παιδείας των κατοίκων της υπαίθρου, προκαλεί πληθώρα παρανοήσεων και συγχύσεων όσον αφορά τις συνέπειες από τη χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων και ιδιαίτερα εκθέτει την υγεία του πληθυσμού, σε σοβαρούς κινδύνους. Η χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων από τους



καλλιεργητές, δεν προκαλεί κινδύνους στην υγεία τους ούτε προβλήματα στο περιβάλλον, εφόσον αυτά χρησιμοποιηθούν σύμφωνα με τις υποδείξεις των γεωπόνων (δηλαδή ακολουθώντας ένα συγκεκριμένο συνταγολόγιο και τρόπο εφαρμογής αυτών). Τα φυτοφάρμακα όμως εκθέτουν τους χρήστες σε μεγάλους κινδύνους όπως ο καρκίνος, αναπνευστικά προβλήματα, χρόνιες ασθένειες, δερματοπάθειες κλπ. Στους ίδιους κινδύνους εκτίθενται και οι καταναλωτές αγροτικών προϊόντων. Οι κίνδυνοι αυτοί μπορούν να εξαλειφθούν ή να περιορισθούν αν ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα προφύλαξης (Αλμπάνης, 2005 και Τσιούρης, 2004).

1.2. Ορισμοί φυτοφαρμάκων

Φυτοφάρμακα (pesticides) είναι οι χημικές ουσίες ή μίγματα ουσιών που έχουν την ιδιότητα να επιδρούν σε συγκεκριμένα βιολογικά υποστρώματα (φυτικά ή ζωικά) μεταβάλλοντας τη βιολογική τους συμπεριφορά. Είναι τοξικές ουσίες (γι' αυτό άλλωστε χρησιμοποιούνται) και το αποτέλεσμα της δράσης τους είναι ο θάνατος ή η παρεμπόδιση της αύξησης ή της αναπαραγωγής του ζωντανού οργανισμού (Αλμπάνης Τ., 1997).

Σύμφωνα δε με το νόμο του Ελληνικού Κράτους Ν. 2538/ΦΕΚ 242Α/1-12-97 ως φυτοπροστατευτικά προϊόντα ορίζονται οι δραστικές ουσίες και τα σκευάσματα, τα οποία περιέχουν μία ή περισσότερες δραστικές ουσίες με τη μορφή με την οποία προσφέρονται στο χρήστη και προορίζονται :

- Να προστατεύουν τα φυτά ή τα φυτικά προϊόντα από κάθε είδους επιβλαβείς οργανισμούς ή να προσλαμβάνουν τη δράση τους
- Να επηρεάζουν τις βιολογικές διεργασίες των φυτών (π.χ. ρυθμιστές αύξησης), εκτός αν πρόκειται για θρεπτικές ουσίες
- Να διατηρούν τα φυτικά προϊόντα, εκτός αν πρόκειται για ουσίες ή προϊόντα που υπόκεινται σε ειδικές διατάξεις σχετικά με τα συντηρητικά
- Να καταστρέφουν τα ανεπιθύμητα φυτά ή να καταστρέφουν μέρη των φυτών
- Να επιβραδύνουν ή να εμποδίζουν την ανεπιθύμητη ανάπτυξη των φυτών

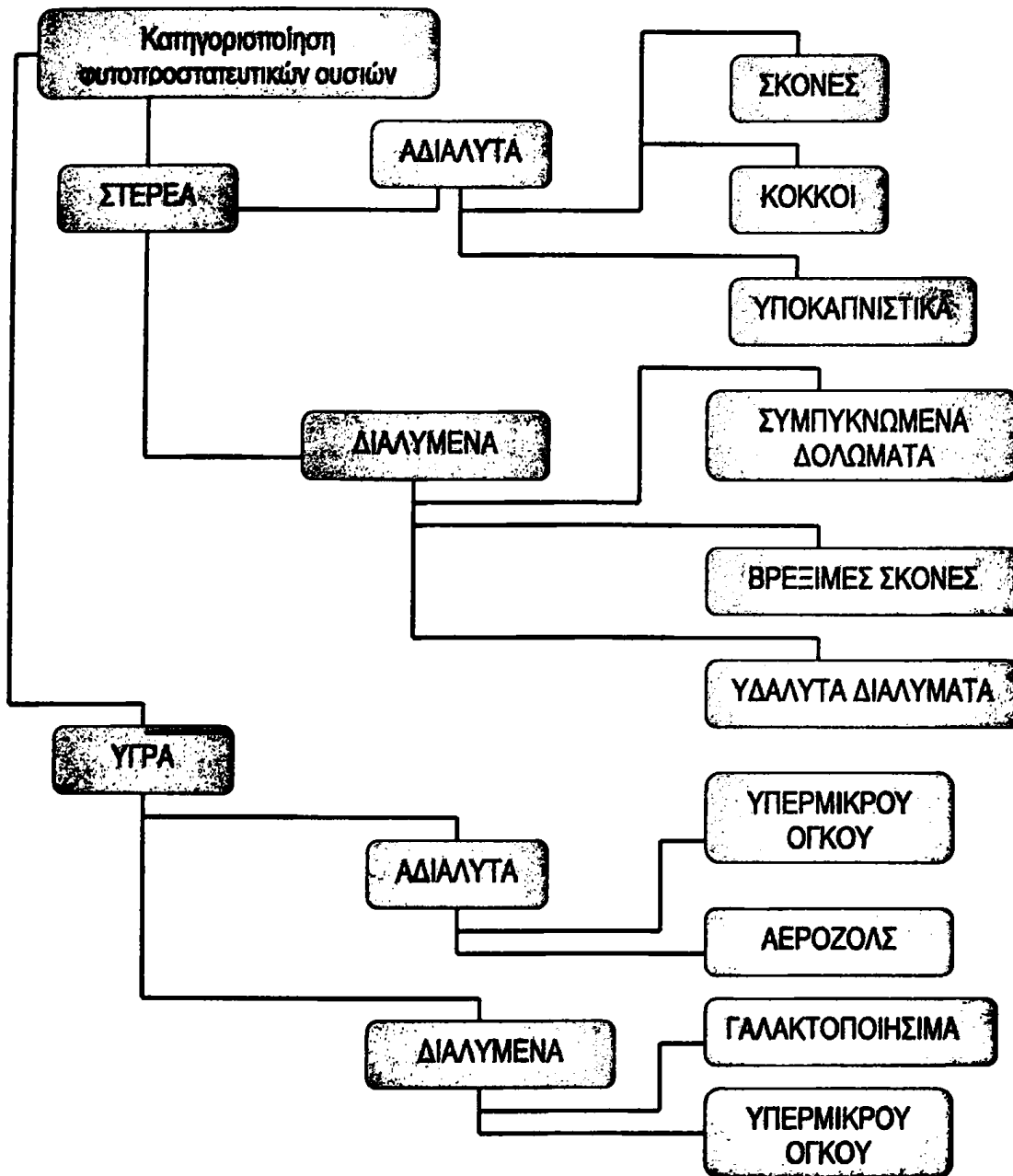
Ο όρος "φυτοφάρμακα" χρησιμοποιείται γενικά, αλλά όροι οι οποίοι αποδίδουν την ίδια σημασία με αυτόν είναι : "φυτοπροστατευτικά", "αγροφαρμακευτικά", ή επίσης είναι γνωστά και ως : "αγρο-τοξικά προϊόντα" (Τσιούρης, 2004).

Σύμφωνα με τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (Food and Agricultural Organization, FAO), ο όρος φυτοφάρμακα σημαίνει : “ Κάθε ουσία ή μίγμα ουσιών που χρησιμοποιούνται για προστασία, καταστροφή, ή έλεγχο 1) κάθε είδους παρασιτικού οργανισμού. 2) μη επιθυμητών ειδών φυτών ή ζώων τα οποία αποτελούν κίνδυνο κατά τη διάρκεια ή διαφορετικό χειρισμό με την παραγωγή, επεξεργασία, αποθήκευση, μεταφορά, ή κατά την αγορά του τροφίμου και 3) γεωργικών αντικειμένων – όπως ξύλα και παράγωγα αυτών (FAO/WHO, 1993).

1.3. Κατηγορίες φυτοπροστατευτικών προϊόντων

1.3.1. Γενικά

Οι κυριότερες ομάδες φυτοπροστατευτικών προϊόντων που διατίθενται στο εμπόριο είναι : εντομοκτόνα (insecticides), ζιζανιοκτόνα (herbicides), τρωκτικοκτόνα (rodenticides), μυκητοκτόνα (fungicides) και ακαρεοκτόνα (acaricides). Η κάθε κατηγορία έχει ξεχωριστό πεδίο εφαρμογής και χρησιμοποιείται με σκοπό την καταπολέμηση ενός συγκεκριμένου κινδύνου που απειλεί το φυτό ή την καλλιέργεια.



Σχεδιάγραμμα 1. 1 : Κατηγοριοποίηση φυτοπροστατευτικών προϊόντων (ΕΛΟΤ, ΠΕΤΕΠ 10-06-05-00, στοιχεία : 2009).

1.3.2. Εντομοκτόνα

Είναι χημικές ουσίες οι οποίες χρησιμοποιούνται με σκοπό την καταπολέμηση των εντόμων που κατατρώνε τα διάφορα μέρη των φυτών.

Ανάλογα με τη χημική τους σύνθεση τα εντομοκτόνα κατατάσσονται σε πέντε ομάδες :

- Καρβαμιδικοί εστέρες
- Νιτροφαινόλες

- Οργανοφωσφορικοί εστέρες
- Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες
- Πυρεθρίνες (παραγόμενες από φυτοτοξίνες) (Κοτροκόης Παπαδογιαννάκης, 2009).

Με βάση τη θέση και τον τρόπο εισόδου τους στο έντομο, τα εντομοκτόνα διακρίνονται σε πεπτικού συστήματος, επαφής, διασυστηματικά και ασφυκτικά.

Πεπτικού συστήματος (στομάχου, κατάποσης). Μπαίνουν στο σώμα του εντόμου από το στόμα, όταν το έντομο καταπίνει φυτικά μέρη ή άλλη τροφή που περιέχει τα εντομοκτόνα αυτά. Τα εντομοκτόνα της κατηγορίας αυτής είναι δραστικά κυρίως σε μασητικά έντομα και ορισμένα άλλα έντομα που ζύνουν και μυζούν επιφανειακά φυτικούς ιστούς.

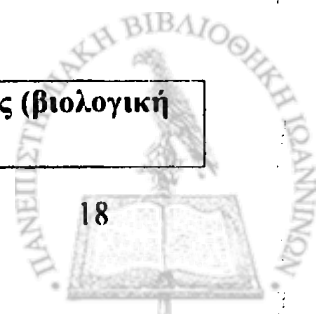
Επαφής. Μπαίνουν στο σώμα του εντόμου συνήθως δια του εξωσκελετού και στη συνέχεια μετακινούνται με τον αιμόλεμφο ή με άλλο μέσο και φτάνουν στον ιστό, συνήθως νευρικό τον οποίο προσβάλλουν.

Διασυστηματικά (ενδοθεραπευτικά, χυμοτροπικά, χυμοθεραπευτικά, τηλετοξικά, αγγειομετακινούμενα). Έχουν την ικανότητα να εισέρχονται στο φυτό από το ριζικό σύστημα, από τα φύλλα, ή από το φλοιό και να κυκλοφορούν με τον ανοδικό κυρίως χυμό και να διασπείρονται στο πλείστο του φυλλώματος.

Ασφυκτικά (ατμίζοντα, ατμιστικά, αέρια, απεντομωτικά, αναπνοής). Μπαίνουν στο σώμα του εντόμου κυρίως δια του αναπνευστικού συστήματος, αναμιγμένα με τον αέρα που το έντομο εισπνέει (Τζανακάκης, 1995).

Η παρουσία υπολειμμάτων οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων είναι έντονη σε όλο τον κόσμο. Έχουν ανιχνευτεί σε τρόφιμα φυτικής και ζωικής προέλευσης, στο νερό θαλασσών, λιμνών, ποταμών και σε διάφορα είδη άγριας χλωρίδας και πανίδας (Beard J., 2006 Schmid P. et al., 2007 Barriada-Pereira M. et al., 2005). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι υπολείμματα έχουν ανιχνευτεί σε φρούτα, λαχανικά και ελαιούχους σπόρους (Siedel V. et al., 1993). Όσον αφορά τα υπολείμματα οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων στα σπορέλαια λίγες είναι οι αναφορές στη βιβλιογραφία. Σε έρευνα που έγινε στην Ινδία βρέθηκε ότι τα σησαμέλαιο περιείχε ποσότητες τριών ισομερών του HCH (α-, β-, και γ-) καθώς και p.p-DDT και p.p-DDE (Kaphalia B.S. et al., 1990).

Εκ			Τρόπος δράσης (βιολογική)
----	--	--	---------------------------



Χημική κατηγορία	Χημικές ενώσεις	δράση)
Χλωριωμένοι Υδρογονάνθρακες	DDT και παράγωγα αυτού	Νευροτοξικά (διατάραξη ισορροπίας Na-K στους νευρώνες)
	Hexachlorocyclohexane (HCH)	Νευροτοξικά (παραπλήσια δράση με το DDT)
	Κυκλοδιένια (Aldrin, Dieldrin, Heptachlor, Endosulfan κ.α.)	Νευροτοξικά (διατάραξη ισορροπίας Na-K ταυτόχρονη παρεμπόδιση της εισόδου Cl στους νευρώνες)
	Πολυχλωροτερπένια (Toxaphene)	Νευροτοξικά (όμοια δράση με τα κυκλοδιένια)
Οργανοφωσφορικοί εστέρες	Αλειφατικά παράγωγα (Malathion, Dimethoate, Monocrotophos κ.α.)	Η νευροτοξική δράση όλων των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων οφείλεται στην παρεμπόδιστική δράση που ασκούν στην ακετυλοχολινεστεράση, με αποτέλεσμα την περίσσεια της ακετυλοχολίνης, τη δυσλειτουργία του νευρικού συστήματος και την παράλυση του κεντρικού νευρικού συστήματος (ΚΝΣ).
	Παράγωγα φαινυλίου (Parathion Methyl, Parathion Ethyl κ.α.)	
	Ετεροκυκλικά παράγωγα (Diazinon, Chlorpyrifos, Azinphos Methyl κ.α.)	
Καρδαμίδικοί και θειοκαρβαμίδικοί εστέρες	Carbaryl, Methomyl, Carbofuran, Aldiearb κ.α.	Νευροτοξικά (όμοια δράση με τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα)
Συνθετικές πυρεθροειδή	Pennethrin, Allethrin, Cypermethrin κ.α.	Νευροτοξικά (όμοια δράση με το DDT)

Πίνακας 1.1 : Κατηγορίες φυτοπροστατευτικών προϊόντων και τρόπος δράσης αυτών. (Πηγή : Κούρας, 2000).

1.3.3. Ζιζανιοκτόνα

Είναι χημικές ουσίες οι οποίες καταστρέφουν τα αγριόχορτα που αναπτύσσονται στις καλλιέργειες και ανταγωνίζονται τα καλλιεργημένα φυτά διαταράσσοντας τη φυσιολογία τους, με αποτέλεσμα την καταστροφή τους. Κατατάσσονται σε 3 ομάδες :

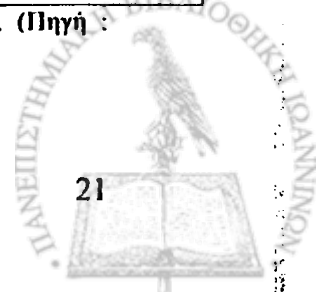
1. Ζιζανιοκτόνα επαφής με άμεση δράση στα τμήματα των φυτών που ψεκάζονται.
2. Διασυστηματικά ζιζανιοκτόνα που σε μικρό χρονικό διάστημα διαφοροποιούν την ανάπτυξη και τις λειτουργίες του φυτού.
3. Απολυμαντικά εδάφους (π.χ. το απαγορευμένο βρωμιούχο μεθύλιο που είναι απολυμαντικό σοδειών και καταστρέφει το όζον) (Κοτροκόης Παπαδογιαννάκης, 2009).

Η χρήση των ζιζανιοκτόνων αναμφίβολα αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα επιτεύγματα της βελτίωσης των καλλιεργητικών φροντίδων που εφαρμόζονται κατά τη διαδικασία παραγωγής γεωργικών προϊόντων. Αυτό, σύμφωνα με τον Ελευθεροχωρινό (2008), οφείλεται στο γεγονός ότι τα ζιζανιοκτόνα 1) παρέχουν τη δυνατότητα αντιμετώπισης φυτρωμένων ζιζανίων σε μη γραμμικές καλλιέργειες (π.χ. χειμερινά σιτηρά), 2) εξασφαλίζουν, μετά από προσπαρτική ή προφυτρωτική εφαρμογή, έγκαιρη αντιμετώπιση των ζιζανίων με αποτέλεσμα την εξάλειψη του ανταγωνισμού τους από τα καλλιεργούμενα φυτά στα πρώτα στάδια ανάπτυξης τους, που είναι και τα πιο καθοριστικά για την απόδοση, 3) είναι αποτελεσματικότερα εναντίον των πολυετών ζιζανίων. 4) έχουν ευρύτερο φάσμα δράσης. 5) είναι ταχύτερα στην εκδήλωση της δράσης (ταχύτερη εξάλειψη του ανταγωνισμού των ζιζανίων), 6) έχουν μεγαλύτερη διάρκεια δράσης (ορισμένα ζιζανιοκτόνα εδάφους ή διασυστηματικά ζιζανιοκτόνα), 7) συμβάλλουν στην προστασία της δομής του εδάφους (λόγω μείωσης της χρήσης μηχανημάτων κατεργασίας), 8) συμβάλλουν στη μείωση της διάβρωσης των επικλινών εδαφών, 9) απαιτούν λιγότερη ενέργεια κατά την εφαρμογή τους. 10) απαιτούν μικρότερο χρόνο απασχόλησης κατά την εφαρμογή τους και 11) είναι χαμηλότερου κόστους.

Ζιζαν	Χημική κατηγορία	Χημικές ενώσεις	Τρόπος δράσης (βιολογική δράση)
-------	------------------	-----------------	---------------------------------

Χλωριωμένοι Υδρογονάνθρακες	Φαινοξυ-αλκανοϊκά οξέα και εστέρες αυτών (2,4-D, 2,4,5-T, MCPA κ.α.)	Επηρεάζουν την κυτταρική διαίρεση, ενεργοποιούν μεταβολισμό των φωσφορικών, τροποποιούν το μεταβολισμό των νουκλεϊκών οξέων.
Ακετανιλίδια	Alachlor, Metolachlor, Propachlor κ.α.	Αναστέλουν τον μεταβολισμό των νουκλεϊδικών οξέων, κυτταροδιαίρεση και βιοσύνθεση των πρωτεϊνών, κηρών και λιπών.
Ενώσεις διπυριδύλιου	Diquat, Paraquat, Difenzoquat.	Καταστρέφουν την κυτταρική μεμβράνη των φυτικών ιστών φωτοξειδωτικές δράσεις.
Καρδαμίδικοί εστέρες	Propham, Phenmedipham, Barban, Chloroprotham κ.α.	Διακόπτουν την κυτταρική διαίρεση, με αποτέλεσμα την αναστολή της ανάπτυξης των φυτικών ιστών.
Δινιτροανιλίνες- δινιτροφαινόλες	Trifluralm, Isopropalin, Dinoseb κ.α.	Παρεμποδίζουν τα ένζυμα της οξειδωτικής φωσφορυλίωσης που αναστέλουν τη φωτοσύνθεση και αναπνοή.
Φαινιλουρίες	Diuron, Linuron, Monuron, Fenuron κ.α.	Παρεμποδίζουν την αντίδραση της φωτοσυνθετικής παραγωγής φυτικών σακχάρων.
Θειοκαρβαμίδικοί εστέρες	EPTC, Molinate, Thiobencarb κ.α.	Αναστέλουν τη σύνθεση λιπιδίων, τη φωτοσύνθεση και την αναπνοή των φυτών.
Τριαζίνες	Atrazine, Simazine, Cyanazine κ.α.	Αναστέλουν την αντίδραση της φωτοσύνθεσης.

Πίνακας 1.2 : Κατηγορίες φυτοπροστατευτικών προϊόντων και τρόπος δράσης αυτών. (Πηγή : Κούρας, 2000).



1.3.4. Τρωκτικοκτόνα

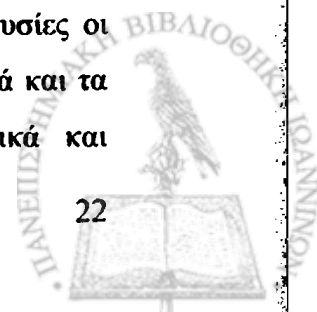
Είναι οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την εξόντωση των επιβλαβών τρωκτικών (ποντικών και αρουραίων) και ακάρεων (Κοτροκόης και Παπαδογιαννάκης, 2009).

Τρωκτικοκτόνα	Χημική κατηγορία	Χημικές ενώσεις	Τρόπος δράσης (βιολογική δράση)
	Κουμαρίνες	Warfarin, Coumachlor, Dicumarol κ.α.	Αντικροκιδωτικά παρεμποδίζουν το σχηματισμό προθρομβίνης και προκαλούν εσωτερική αιμορραγία καταστρέφοντας τα τριχοειδή αγγεία.
	Ινδενοδιόνες	Pindone, Diphacinone κ.α.	Αντικροκιδωτικά δρουν όπως και οι κουμαρίνες και επιπλέον παρεμποδίζουν τα ένζυμα της οξειδωτικής φωσφορυλίωσης.
	Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες	DDT, Endrin κ.α.	Νευροτοξικά δρουν όπως και στα έντομα (διαταράσσουν την ισορροπία Na-K στους νευρώνες προκαλώντας παράλυση του κεντρικού νευρικού συστήματος).
	Φυτικά παράγωγα (αλκαλοειδή)	Strychnine κ.α.	Παραλύει συγκεκριμένους μύς προκαλώντας σταμάτημα της καρδιάς και της αναπνοής.

Πίνακας 1.3 : Κατηγορίες φυτοπροστατευτικών προϊόντων και τρόπος δράσης αυτών. (Πηγή : Κούρας, 2000).

1.3.5. Μυκητοκτόνα

Είναι οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση επιβλαβών για τα φυτά μυκήτων. Τα μυκητοκτόνα θεωρούνται γενικώς μικρής ή ασήμαντης τοξικότητας στα έντομα. Παρόλα αυτά όμως περιλαμβάνουν ουσίες οι οποίες είναι πολύ τοξικές (οξέως και χρονίως) στον άνθρωπο, στα θηλαστικά και τα πουλιά. Τα μυκητοκτόνα χωρίζονται σε δύο τύπους : μη συστηματικά και



συστηματικά. Τα πρώτα είναι αυτά που παραμένουν στην περιοχή που εναποτέθηκαν, ενώ τα δεύτερα εισέρχονται στο φυτό και μεταφέρονται στα φύλλα ή τον φλοιό. (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 2008).

Μυκητοκτόνα	Χημική κατηγορία	Χημικές ενώσεις	Τρόπος δράσης (βιολογική δράση)
	Διθειοκαρβαμιδικοί εστέρες	Thiram, Ziram, Maneb, Zineb κ.α.	Αδρανοποιούν της -SH ομάδες των αμινοξέων, των πρωτεϊνών και ενζύμων ή παρεμποδίζουν την αναπνοή των μυκήτων.
	Καρδαμιδικοί εστέρες	Φθαλιμίδια (Captan, Folpet, Captafol κ.α.) Δικαρβοξυμιμίδια (Vinclozolin, Iprodione κ.α.)	Πιθανή παρεμπόδιση της σύνθεσης αμινών και ενζύμων που περιέχουν τη ρίζα -SH, αναστέλουν τη βιοσύνθεση τριγλυκεριδίων, χητίνης, στερολών και DNA.
	Βενζιμιδαζόλια	Benomyl, Carbendazim, Thiabendazol κ.α.	Προκαλούν ανωμαλίες στην εκβλάστηση των σπόρων των μυκήτων και στη διαίρεση και ανάπτυξη των κυττάρων αυτών.
	Δινιτροφαινόλες	Dinocap κ.α.	Παρεμποδίζουν τα ένζυμα της οξειδωτικής φωσφορυλίωσης.
	Αλειφατικές αζωτούχες ενώσεις	Dodine, Quazaline	Μεταβάλουν την διαπερατότητα των κυτταρικών μεμβρανών προκαλώντας απώλεια ηλεκτρολυτών.
	Φαινυλαμίδια	Metalaxyl κ.α.	Αναστέλουν τη βιοσύνθεση του RNA.
	Τριαζόλια	Triadimefon κ.α.	Αναστέλουν τη βιοσύνθεση της εργοστερόλης.

Πίνακας 1.4 : Κατηγορίες φυτοπροστατευτικών προϊόντων και τρόπος δράσης αυτών. (Πηγή : Κούρας, 2000).

1.4. Κατάταξη των δραστικών ουσιών

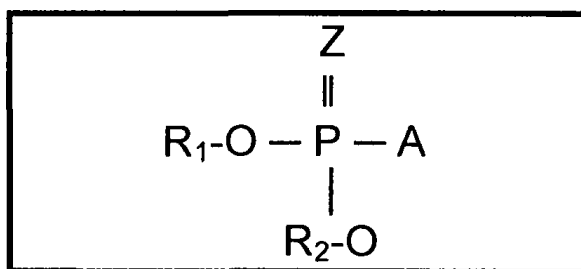
1.4.1. Οργανοφωσφορικοί εστέρες

Τα οργανοφωσφορικά (organophosphates) εντομοκτόνα είναι η πλέον πολυπληθής ομάδα συνθετικών οργανικών εντομοκτόνων με ευρύ φάσμα δράσης κατά πολλών εντόμων. Τα εντομοκτόνα αυτά έτυχαν ευρύτατης εφαρμογής στη γεωργία, σχεδόν από τη λήξη του Β' Παγκοσμίου Πολέμου, ιδιαίτερα μετά τη διαπίστωση των κινδύνων χρόνιας τοξικότητας από τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα (Ζιώγας και Μάρκογλου, 2010).

Η ευρεία εφαρμογή των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων, τα οποία υποκατέστησαν σχεδόν πλήρως τα οργανοχλωριωμένα, οφείλεται κυρίως στις φυσικοχημικές και βιολογικές τους ιδιότητες τους. Σε γενικές γραμμές χαρακτηρίζονται από υψηλή εντομοκτόνο και ακαρεοκτόνο δράση, έχουν ευρύ φάσμα δράσης και μικρή υπολειμματική διάρκεια (Ζιώγας και Μαρκογλου, 2010).

Τα οργανοφωσφορικά είναι λιγότερο τοξικά αλλά εξίσου δραστικά με τα οργανοχλωριωμένα φυτοφαρμάκα. Είναι φυτοφάρμακα νεότερης γενιάς και με ικανότητα ευκολότερης διάσπασης στο περιβάλλον σε σχέση με τα οργανοχλωριωμένα (Κοτροκόης Παπαδογιαννάκης, 2009).

Από άποψη χημικής δομής οι οργανοφωσφορικές ενώσεις είναι προϊόντα του πεντασθενούς τετραεδρικού φωσφόρου (Σχήμα 1.1), από τις οποίες οι πιο συνήθεις στη γεωργία είναι κυρίως οι εστέρες του φωσφορικού, του φωσφονικού (φωσφορώδους), του θειοφωσφορικού, του θειονοφωσφορικού και του πυροφωσφορικού οξέος.



Σχήμα 1.1 : Γενικός συντακτικός τύπος των παραγώγων του πεντασθενούς τετραεδρικού φωσφόρου. Τα R₁, R₂, A και Z, μπορεί να είναι πολυάριθμοι φωσφορικοί εστέρες ή άλλες φωσφορικές ενώσεις με διάφορες φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες.

Ανάλογα με τους υποκαταστάτες R₁, R₂, A και Z, μπορεί να γίνουν πολλοί συνδυασμοί και να παρασκευαστούν πολυάριθμοι φωσφορικοί εστέρες ή άλλες φωσφορικές ενώσεις με διάφορες φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες (Ζιώγας και Μαρκογλου, 2010).

α. Μη διασυστηματικά

Μη διασυστηματικά είναι τα φυτοφάρμακα που παραμένουν στην εξωτερική επιφάνεια των φυτικών ιστών ή έχουν και μικρή διεισδυτική ικανότητα :

Azinphos-methyl, cadusafos, carbophenothion, chlormephos, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl*, diazinon*, dichlorvos*, ethion, ethoprop, fenitrothion, fenthion*, malathion*, mecarbam, methidathion, parathion*, parathion-methyl*, phosalone, phosmet*, pirimiphos-methyl, profenophos, quinalphos, triazophos.

β. Διασυστηματικά

Διασυστηματικά είναι τα φυτοφάρμακα που διεισδύουν στο εσωτερικό των φυτικών οργάνων και μέσω των ηθμωδών αγγείων μεταφέρονται και διαχέονται μέσα στους φυτικούς ιστούς :

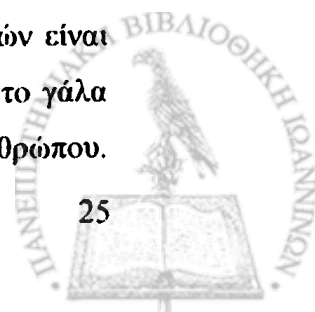
Acephate, demeton-S-methyl, dimethoate, disulfoton, fenamiphos, formothion, heptenophos, methamidophos, monocrotophos, omethoate, phorate, phosphamidon, terbufos, thiometon, vamidothion (Γιαννοπολίτης, 1997).

Η πρόσληψη τους από τα έντομα γίνεται κυρίως με επαφή και κατάποση, ενώ ορισμένα προσλαμβάνονται και με την αναπνοή (σημειώνονται με *).

Σήμερα ένα μεγάλο ποσοστό των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων έχει αποσυρθεί από την ελληνική αγορά με βάση τον Κανονισμό EC 2076/2002, που τέθηκε σε ισχύ τον Ιούλιο του 2003. Από τα υπόλοιπα που επαναξιολογούνται για εγγραφή στο Παράρτημα I της οδηγίας 414/91, που είναι η απαραίτητη προϋπόθεση για την κυκλοφορία φυτοφαρμάκων στην Ευρωπαϊκή αγορά, κανένα ακόμη δεν έχει εγγραφεί, ενώ αρκετά ήδη απορρίφθηκαν. Όμως θα πρέπει να σημειωθεί ότι πολλά από τα γνωστά οργανοφωσφορικά κυκλοφορούν ακόμη στην παγκόσμια αγορά των χωρών και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 2008).

1.4.2. Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες

Τα οργανοχλωριωμένα (organochlorines) εντομοκτόνα είναι από τις παλαιότερες συνθετικές οργανικές ενώσεις. Πρόκειται για παράγωγα οργανοχλωριωμένων υδρογονανθράκων, μεγάλης εντομοτοξικής δράσης και διάρκειας που προσλαμβάνονται ταχύτατα από την επιδερμίδα των εντόμων λόγω της μεγάλης λιποδιαλυτότητάς τους. Το μεγάλο μειονέκτημα των ενώσεων αυτών είναι ότι δεν αποδομούνται εύκολα, συσσωρεύονται στο λιπώδη ιστό, περνούν στο γάλα και τα αυγά και εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα των ζώων και του ανθρώπου.



Σήμερα τα μόνα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα που είναι ακόμη σε κυκλοφορία στις ανεπτυγμένες χώρες είναι το endosulfan και το dicofol. Όμως, δεν φαίνεται να ισχύει το ίδιο και για τις αναπτυσσόμενες χώρες, όπου τα εντομοκτόνα αυτά εξακολουθούν να κυκλοφορούν, λόγω του χαμηλού κόστους (Ζιώγας Μαρκογλου, 2010).

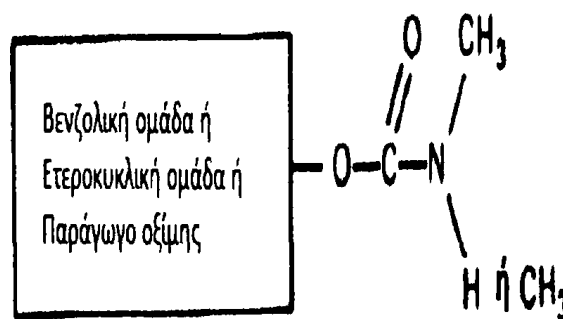
Τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα χωρίζονται σε 5 ομάδες :

- α. Η ομάδα του DDT που περιλαμβάνει 10 ενώσεις (π.χ. dicofol, chlorfenethol, chlorobenzilate, chloropylate, methoxychlor, prolan, DDE, DDD, κ.ά.)
- β. Η ομάδα του εξαχλωροκυκλοεξανίου HCH περιλαμβάνει 8 ισομερή με γνωστότερο το lindane γHCH
- γ. Η ομάδα των χλωριωμένων κυκλοδιενίων περιλαμβάνει τα aldrin, isodrin, dieldrin, endrin, telodrin, heptachlor, chlordane, endosulfan.
- δ. Η ομάδα του toxaphene που είναι μίγμα 670 (C₁₀H₁₀Cl₁₈) ενώσεων
- ε. Η ομάδα των φυτοφαρμάκων με δομή κλωβού όπως το mirex (υπερχλωροδεκάνιο) και το chlordecone (εμπορική ονομασία kepone).

Οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις είναι κυρίως νευροτοξικές, μπορούν δε να διεισδύουν μέσω του αναπνευστικού συστήματος και του δέρματος (Κοτροκόης Παπαδογιαννάκης, 2009).

1.4.3. Καρβαμιδικοί εστέρες

Οι καρβαμιδικές ενώσεις είναι νεότερης γενιάς εντομοκτόνα από τα οργανοχλωριωμένα και τα οργανοφωσφορικά. Πρόκειται για παράγωγα του καρβαμιδικού οξέος (NH₂COOH) που έχουν τον γενικό τύπο που φαίνεται στο Σχήμα 1.2. Αποτελείται από μια βενζολική ή μια ετεροκυκλική ομάδα ή ένα παράγωγο οξίμης.



Σχήμα 1.2 : Συντακτικός τύπος των καρβαμιδικών εστέρων.

Γενικά τα καρβαμιδικά εντομοκτόνα-ακαρεοκτόνα χαρακτηρίζονται από δράση ανάλογη των οργανοφωσφορικών. Έχουν υψηλή δραστηριότητα δρώντας κατά κανόνα ως εντομοκτόνα επαφής και στομάχου, ενώ τα περισσότερα έχουν διασυστηματική κίνηση (Ζιώγας και Μάρκογλου, 2010).

Τα καρβαμιδικά φυτοφάρμακα χαρακτηρίζονται από έντονη νευροτοξική δράση, με πιο τοξικό εξ αυτών το Carbaryl που μετατρέπεται σε καρκινογόνο εντός του στομάχου, ενώ μπορεί να προκαλέσει και στειρότητα.

Τα καρβαμιδικά φυτοφάρμακα είναι το carbaryl, betanap, methomyl, aldicarb, carbofuran, primidicarb, proprochloraz, oxamyl, prothion, isolan, pyrimor, κ.ά. (Κοτροκόης Παπαδογιαννάκης, 2009).

1.4.4. Πυρεθρινοειδή και φυσικές πυρεθρίνες

Οι φυσικές πυρεθρίνες είναι χημικές ενώσεις που παρουσιάζουν εντομοκτόνο δράση και περιέχονται στα χρυσάνθεμα (*Chrysanthemum cinerariaefolium*). Η πρόκληση αναισθησίας στα έντομα σε συνδυασμό με την πολύ χαμηλή τοξικότητα τους κάνουν τις πυρεθρίνες ιδανικά οικιακά εντομοκτόνα παρότι η αναισθησία στα έντομα δεν σημαίνει και θάνατο. Συνήθως χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με κάποιο άλλο εντομοκτόνο (οργανοφωσφορικό, καρβαμιδικό) για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα. Οι φυσικές πυρεθρίνες περιλαμβάνουν τρεις εστέρες του χρυσανθεμικού οξέος (Pyrethrin I, Cinerin I και Jasmolin I) και τρεις εστέρες του πυρεθρικού οξέος (Pyrethrin II, Cinerin II και Jasmolin II).

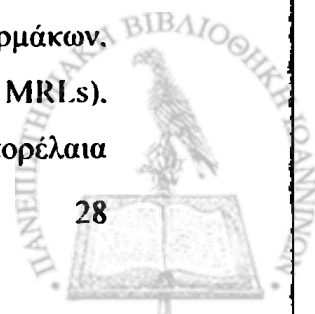
Η χημική δομή των φυσικών πυρεθρίνων αποτελεί τη βάση για τη σύνθεση ουσιών με παρόμοιες ιδιότητες, οι οποίες αναφέρονται ως πυρεθροειδή. Η χρήση των πυρεθροειδών γίνεται σε μεγάλο βαθμό στις καλλιέργειες εξαιτίας της σχετικά χαμηλής τους τοξικότητας για τον άνθρωπο και γενικά για τα θηλαστικά καθώς επίσης και της μικρής τους υπολειμματικότητας. Από χημικής πλευράς, είναι εστέρες κάποιων «ιδιαίτερων» οξέων, όπως το χρυσανθεμικό οξύ, το αλογονοϋποκατεστημένο χρυσανθεμικό οξύ και το 2-[4-χλωροφαινυλο]-3-μεθυλοβουτυρικό οξύ και των αλκοολών αλεθρόνη και 3-φαινοξυβενζυλική αλκοόλη. Ανάλογα με τη δομή τους διακρίνονται σε δύο ομάδες, οι οποίες προκαλούν διαφορετικά συμπτώματα δηλητηρίασης.

- i. Πυρεθροειδή τύπου I, τα οποία δεν περιέχουν κυανομάδα στο μόριο τους. Οι πιο αντιπροσωπευτικές ενώσεις αυτής της ομάδας είναι τα φυτοφάρμακα permethrin, allethrin, tetramethrin και D-phenothrin.
- ii. Πυρεθροειδή τύπου II, τα οποία περιέχουν κυανομάδα στη θέση του α-άνθρακα και περιλαμβάνει τα deltamethrin, fenvalerate και cypermethrin.

Τα κύρια συμπτώματα δηλητηρίασης από φυτοφάρμακα της πρώτης ομάδας των πυρεθροειδών είναι τρεμούλιασμα, ευερεθιστικότητα, σύγχυση, σπασμοί και σε σοβαρές περιπτώσεις παράλυση, ενώ από τις ενώσεις της δεύτερης ομάδας υπερβολική έκκριση σιέλου, υπερευαισθησία σε εξωτερικά ερεθίσματα και παράλυση. Οι ενώσεις και των δύο ομάδων δρουν στις μεμβράνες των νευρικών κυττάρων, κρατώντας ανοικτά τα κανάλια νατρίου με αποτέλεσμα τη συνεχή εισροή ιόντων νατρίου μέσα στο κύτταρο. Η συνεχής εισροή ιόντων νατρίου μέσα στο κύτταρο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του θετικού δυναμικού της κυτταρικής μεμβράνης σε σχέση με το εξωκυτταρικό διάλυμα και τη διατάραξη της φυσιολογικής λειτουργίας του κυττάρου. Το συγκεκριμένο φαινόμενο στη βιολογία ονομάζεται αποπόλωση (depolarization) των κυττάρων (Maroni et al., 2000).

1.5. Υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε φυτικά προϊόντα

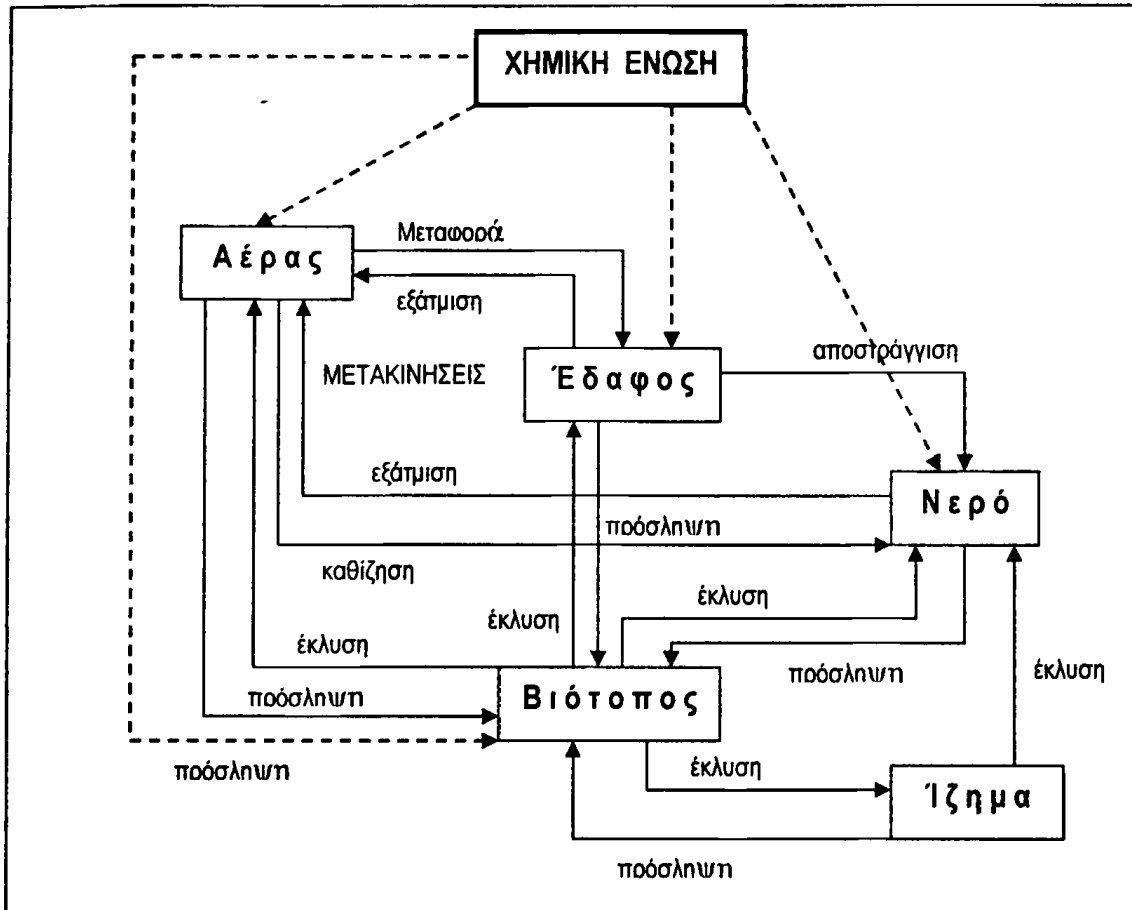
Η παρουσία τοξικών υπολειμμάτων στα τρόφιμα, σαν αποτέλεσμα της χρήσης των φυτοφαρμάκων κατά τη διαδικασία της φυτικής παραγωγής, αποτελεί σοβαρό πρόβλημα του σύγχρονου ανθρώπου. Ως υπολείμματα (residues), γεωργικών φυτοφαρμάκων θεωρούνται κάθε ουσία ή μίγμα ουσιών που βρίσκεται στην τροφή των ανθρώπων ή των ζώων και η οποία προέρχεται από την χρησιμοποίηση γεωργικών φυτοφαρμάκων. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται και οι ουσίες που είναι προϊόντα διάσπασης, μεταβολισμού ή χημικής αντίδρασης εφόσον είναι τοξικολογικά σημαντικές (FAO, 1981). Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αποικοδόμηση των γεωργικών φυτοφαρμάκων που μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό συνήθως λιγότερο, αλλά και μερικές φορές περισσότερο τοξικών για τους οργανισμούς ουσιών. Οι Διεθνείς Οργανισμοί με σκοπό την προστασία της Δημόσιας Υγείας από την κατανάλωση τροφής με υπολείμματα φυτοφαρμάκων, έχουν θεσπίσει Ανώτατα Όρια Υπολειμμάτων (Maximum Residue Levels, MRLs), κυρίως στα πρωτογενή προϊόντα (Τζανακάκης, 1995). Δεδομένου ότι, τα σπορέλαια



λόγω των θρεπτικών και βιολογικών τους ιδιοτήτων, αποτελούν συστατικό της Μεσογειακής Δίαιτας ο συνεχής έλεγχος των υπολειμμάτων του είναι πρωτεύουσας σημασίας. Ο Διεθνής Κώδικας Τροφίμων (Codex Alimentarius) του Παγκοσμίου Οργανισμού Υγείας (WHO) και του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (FAO), έχει θεσπίσει MRLs στο ελαιόλαδο και στα σπορέλαια (Τσίπη Δ., 2000).

Ο έλεγχος για την τήρηση των ορίων τα οποία έχουν θεσπισθεί από τον FAO και τον WHO στα νωπά φυτικά και ζωικά προϊόντα είναι ζωτικής σημασίας για τη δημόσια υγεία αλλά και για τα κράτη που η οικονομία τους στηρίζεται στα γεωργοκτηνοτροφικά προϊόντα. Σε πολλές περιπτώσεις οι αγρότες, προκειμένου τα προϊόντα τους να είναι ανταγωνιστικά και διαθέσιμα όλο το χρόνο, υπερβαίνουν τις προτεινόμενες δόσεις φαρμάκων με αποτέλεσμα να τα καθιστούν τελικά μη εμπορεύσιμα λόγω των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων που περιέχουν. Είναι λοιπόν, αναγκαίο ο αγρότης να ενημερωθεί για τις συνθήκες καλλιέργειας έτσι όπως διαμορφώνονται στις απαιτήσεις της Παγκόσμιας αγοράς. Τα φυτικά προϊόντα είναι δυνατόν να περιέχουν υπολείμματα φυτοφαρμάκων κατά την καλλιέργεια τους είτε κατά την αποθήκευσή τους. Τα φυτοφάρμακα εισέρχονται στα φυτά μέσω του ριζικού συστήματος και των φύλλων. Ο βαθμός πρόσληψής τους εξαρτάται από τον τύπο, τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, τις κλιματολογικές συνθήκες (θερμοκρασία και βροχόπτωση), το είδος της καλλιέργειας και τον τύπο του φυτικού ιστού (Κοτροκόης Παπαδογιαννάκης, 2009).

Παρακάτω, παρατίθεται ένα γενικό διάγραμμα το οποίο παρουσιάζει τον κύκλο της δραστικής ουσίας του φυτοπροστατευτικού προϊόντος, μέσω αέρα, εδάφους και νερού ως τη φάση της συγκομιδής :



Σχήμα 1.3 : Σχηματική παρουσίαση της τύχης των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον, μέσω αέρα, εδάφους και νερού ως την φάση της συγκομιδής.

Σοβαρές συνέπειες προκαλούνται στο φυσικό περιβάλλον από τη χρήση των φυτοφαρμάκων, με αποτέλεσμα να διαταράσσεται η ισορροπία. Οι βλαβερές ουσίες που περιέχονται στα φυτοφάρμακα επηρεάζουν και καταστρέφουν τη χλωρίδα και την πανίδα της περιοχής στην οποία χρησιμοποιούνται. Ομάδες ζώων και εντόμων (βλαβερών και ωφέλιμων) εξαφανίζονται διαταράσσοντας τη φυσική ισορροπία. Πολλά χόρτα, μικρά φυτά και δέντρα, απορροφούν αυτές τις ουσίες οι οποίες συσσωρεύονται προοδευτικά σε αυτά με αποτέλεσμα την καταστροφή τους. Ένα μέρος των ουσιών αυτών καταλήγει στο υπέδαφος και τα υπόγεια νερά τα οποία ρυπαίνονται.

Η μεταφορά των φυτοφαρμάκων και η δέσμευσή τους στο έδαφος εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, η υγρασία και ο τύπος του εδάφους, ενώ η υπολειμματική τους δράση και η τοξικότητά τους εξαρτάται από τη βιοαποδόμησή τους. Βιοαποδόμηση είναι η διάσπαση πολύπλοκων χημικών ενώσεων σε απλούστερες μέσω φυσικών βιολογικών παραγόντων (βακτήρια, μύκητες) (Κοτροκόης Παπαδογιαννάκης, 2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

2.1. Τοξικότητα χημικών ουσιών

2.1.1. Ορισμοί

Τοξικότητα (harmful effect) ορίζεται η ενδογενής ιδιότητα μιας χημικής ένωσης να προκαλεί βλάβες στον άνθρωπο και στους άλλους οργανισμούς μη στόχους, αλλά και στη λειτουργία των οικοσυστημάτων σε συγκεκριμένες συνθήκες. **Κίνδυνος τοξικότητας** (hazard risk) είναι η πιθανότητα να προκληθεί βλάβη από ένα χημικό παράγοντα κατά τη χρήση ή την εφαρμογή του. Εξαρτάται από τον τρόπο που χρησιμοποιείται η ουσία (Ζιώγας Μαρκογλου, 2010). Προκειμένου να καθοριστεί η τοξικότητα των χημικών ουσιών χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες έννοιες :

Ελάχιστη θανατηφόρα δόση (MLD) : η δόση (σε mg/Kg πειραματόζωου) που αν χορηγηθεί σε μια ομάδα πειραματόζωων βάρους 1 Kg προκαλεί τον θάνατο ενός πειραματόζωου.

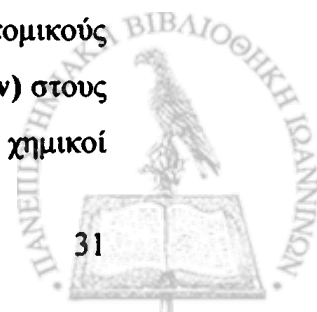
Μέση θανατηφόρα δόση (LD₅₀) : η μοναδική δόση (σε mg/Kg πειραματόζωου) που αναμένεται να προκαλέσει το θάνατο του 50% των πειραματόζωων που έχουν εκτεθεί.

Μέση θανατηφόρα συγκέντρωση (LD₅₀) : η συγκέντρωση της ουσίας η οποία αναμένεται να προκαλέσει το θάνατο κατά την έκθεση σε 50% των πειραματόζωων που έχουν εκτεθεί.

Μέση τοξική δόση (TD₅₀) : η μέση δόση η οποία προκαλεί τοξικά φαινόμενα και ανεπιθύμητες ενέργειες στο 50% των ελεγχόμενων ατόμων ή πειραματόζωων (Δαρμής, 1991).

2.1.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα

Οι βιολογικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα, θα μπορούσαν να χωριστούν σε πέντε μεγάλες κατηγορίες που αφορούν : i) στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της ουσίας ii) στις συνθήκες έκθεσης ή δηλητηρίασης (δοσολογία, οδός εισόδου στον οργανισμό, χρονική διάρκεια της έκθεσης) iii) στους ατομικούς παράγοντες (φύλο, ηλικία, βάρος σώματος, διατροφή, φυσική κατάσταση) iv) στους περιβαλλοντικούς παράγοντες (μετεωρολογικοί παράμετροι περιβάλλοντος, χημικοί



παράγοντες) και ν) στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων φυτοφαρμάκων (Κοτροκόης Παπαδογιαννάκης, 2009).

2.2. Επίδραση τοξικών ουσιών

Η επίδραση των τοξικών ουσιών είναι συνάρτηση : της συγκέντρωσης της ουσίας στον εισπνεόμενο αέρα και της διάρκειας έκθεσης σε αυτές. Προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση των τοξικών ουσιών στον άνθρωπο, λαμβάνοντας υπόψη τόσο την τοξικότητα τους όσο και τον χρόνο έκθεσης, θεσπίστηκαν οι ακόλουθοι όροι που θέτουν τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις στις οποίες μπορεί να εκτεθεί είτε ο εργαζόμενος είτε ο άνθρωπος γενικότερα, στην διάρκεια των καθημερινών του δραστηριοτήτων :

Οριακή τιμή έκθεσης (TLV : Threshold Limit Value). Εκφράζει τη μέγιστη συγκέντρωση της ουσίας στην οποία μπορεί να επιτραπεί η έκθεση των εργαζομένων σε εργασιακό χώρο για διάρκεια 8 ωρών ημερησίως, δηλαδή για 40 ώρες εβδομαδιαίως. Η τιμή της TLV εκφράζεται σε mg της ουσίας ανά m³ αέρα. Αντίστοιχα υπάρχει όριο για την έκθεση του ανθρώπου εκτός εργασίας.

Οριακή συγκέντρωση μικρής διάρκειας (STEL : Short Threshold Limit Value). Εκφράζει τη συγκέντρωση της ουσίας στην οποία οι εργαζόμενοι μπορούν να εκτίθενται για 15 λεπτά εργασίας. Η τιμή της STEL εκφράζεται σε mg της ουσίας ανά m³ αέρα (Μπαλαγιάννης, 1994).

2.3. Κατηγορίες τοξικότητας φυτοφαρμάκων

Με βάση το μέγεθος της θανατηφόρας δόσης (LD₅₀) τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα χωρίζονται σε 4 κατηγορίες σήμανσης κινδύνου : **Δηλητήρια (T+)**, **Τοξικά (T)**, **Επικίνδυνα (Xn)**, **Ερεθιστικά (Xi)**. Η τοξικότητα των φυτοπροστατευτικών αφορά κυρίως την στοματική, τη δερματική και την έκθεση του ανθρώπου στο φυτοπροστατευτικό προϊόν (Μπαλαγιάννης, 1994).

Η τοξικολογική κατάταξη των φυτοπροστατευτικών προϊόντων δίδεται στον Πίνακα 2.1

Κατηγορίες τοξικότητας	LD ₅₀ (mg/kg)		LD ₅₀ (mg/L)
	Στερεά	Υγρά	Αέρια
	Από στόμα		Από πνεύμονες
Δηλητήρια	< 5	< 25	< 0,5
Τοξικά	5 – 50	25 – 200	0,5 – 2,0
Επικίνδυνα	50 – 500	200 – 2.000	2,0 – 20
	Από δέρμα		
Δηλητήρια	< 10	< 50	
Τοξικά	10 – 100	50 – 400	
Επικίνδυνα	100 – 1.000	400 – 4.000	

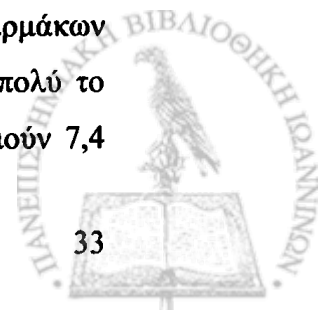
Πίνακας 2.1 : Τοξικολογική κατάταξη φυτοπροστατευτικών προϊόντων (Τσίουρης, 2004).

Εκτός από την τοξικολογική κατάταξη των φυτοφαρμάκων, συχνά απαντά ο όρος ημιπερίοδος ζωής αυτών. Η ημιπερίοδος ζωής κάθε τοξικής ουσίας είναι ο χρόνος που απαιτείται για την διάσπαση ή την αποδόμηση της μισής ποσότητας της ουσίας αυτής (Τσίουρης, 2004).

2.3.1. Κριτική της τοξικότητας των φυτοφαρμάκων στην υγεία των ανθρώπων

Η λήψη φυτοφαρμάκων με κατάποση, είναι περισσότερο τοξική από την αντίστοιχη με εισπνοή. Η δερματική απορρόφηση με τη σειρά της είναι λιγότερο επικίνδυνη από τις προηγούμενες δύο. Η έκθεση των εργατών είναι κυρίως δερματική, η οποία εξηγεί το γιατί τόσες πολλές ασθένειες αναφέρονται για εργάτες που εκτέθηκαν στα φυτοπροστατευτικά προϊόντα (Ware, 1994).

Οι δηλητηριάσεις με φυτοφάρμακα δεν είναι πάρα πολλές, αλλά είναι οι περισσότερο επικίνδυνες. Μερικά φυτοφάρμακα είναι πολύ τοξικά και αρκούν πολύ μικρές ποσότητες για να προκαλέσουν βαριά ή θανατηφόρα δηλητηρίαση. Πολύ συχνά η ύπαρξη μεγάλων ποσοτήτων φυτοφαρμάκων στα παραγόμενα αγροτικά προϊόντα οφείλεται στην άγνοια των παραγωγών-αγροτών. Η χρήση φυτοφαρμάκων και μυκητοκτόνων ουσιών στις καλλιέργειες στη χώρα μας ξεπερνά κατά πολύ το μέσο όρο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, καθώς οι Έλληνες αγρότες χρησιμοποιούν 7,4



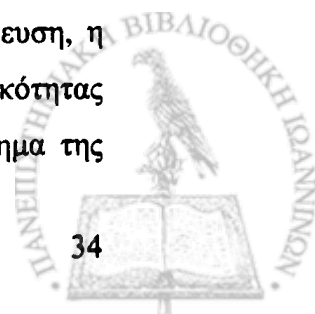
κιά φυτοφάρμακα ανά 10 στρέμματα, ενώ ο ευρωπαϊός μέσος όρος κυμαίνεται στα 4,5 κιά ανά εκτάριο. Από το ΕΘΙΑΓΕ (Εθνικό Ίδρυμα Αγροτικής Έρευνας) στις αρχές του έτους 2006, σημειώνεται ότι ο ετήσιος τζίρος φυτοφαρμάκων στη χώρα μας ξεπερνά τα 200 εκατομμύρια ευρώ, ενώ σε όλο τον κόσμο δαπανώνται περί τα 37 δις δολάρια. Μία από τις κυριότερες ασθένειες που προκαλείται με την μακροχρόνια επαφή μικρών ποσοτήτων είναι ο καρκίνος. Με την αποδόμηση των φυτοφαρμάκων συνήθως παράγονται λιγότερο τοξικά προϊόντα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι τα υπολείμματα που παραμένουν στο έδαφος, μπορεί να προκαλέσουν σοβαρές ζημιές στην επόμενη καλλιέργεια. Η συγκέντρωση των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα εξαρτάται από :

1. Την αρχική συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου (δόση)
2. Τη συχνότητα εφαρμογής του
3. Τη σταθερότητα του
4. Την πτητικότητα του
5. Τη διεισδυτική ή διασυστηματική του ικανότητα
6. Την υδατοδιαλυτότητα ή λιποδιαλυτότητά του
7. Την ταχύτητα αύξησης του φυτού (βιολογική αραίωση)
8. Τις κλιματολογικές συνθήκες
9. Το χρόνο της τελευταίας ασφαλούς επέμβασης (επιβάλλεται να αποφεύγεται η επαφή με τα ψεκασμένα φυτά, για όσο χρονικό διάστημα αναγράφεται στις οδηγίες χρήσεις του φυτοφαρμάκου, συνήθως από 20 έως 90 ημέρες) (Κοτροκόης Παπαδογιαννάκης, 2009).

2.4. Ρυθμίσεις για την προστασία των καταναλωτών

2.4.1. Διεθνείς Ρυθμίσεις

Στις Ευρωπαϊκές χώρες για τη διερεύνηση της χρόνιας τοξικότητας γίνονται πειράματα διατροφής των πειραματόζωων έως και δύο ετών. Με τα πειράματα αυτά εξετάζονται οι πιθανές καρκινογόνες, μεταλλαξιογόνες ή γονοτοξικές, αναπαραγωγικές, τερατογόνες και ανοσογονικές επιδράσεις. Επιπλέον, μελετάται ο μεταβολισμός της χημικής ένωσης σε διάφορους οργανισμούς. Ειδικότερα μελετάται ο τρόπος και ο βαθμός αποβολής από τον οργανισμό, η τυχόν βιοσυσσώρευση, η κατανομή της χημικής ουσίας στον οργανισμό. Με τα πειράματα χρόνιας τοξικότητας προσδιορίζεται η μέγιστη συγκέντρωση του φαρμάκου η οποία στο διάστημα της



μέσης ζωής του πειραματόζωου δεν προκαλεί μη αναστρέψιμες δυσμενείς επιδράσεις και χαρακτηρίζεται ως NOAEL (No Observable Adverse Effect Level, NOAEL). Η NOAEL χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ημερήσιας αποδεκτής λήψης για τον άνθρωπο (Acceptable Daily Intake for Man, ADI) που εκφράζεται σε mg τοξικού/Kg ζώντος βάρους/ημέρα (Ζιώγας Μαρκογλου, 2010). Έτσι το ADI είναι μια εκτίμηση του ποσού της χημικής ουσίας που μπορεί να απορροφηθεί καθημερινά από τον άνθρωπο για όλη τη διάρκεια της ζωής του, χωρίς να εμφανιστεί κάποιος υπολογίσιμος κίνδυνος στην υγεία του. Το στοιχείο της Αποδεκτής Ημερήσιας Λήψης για τον άνθρωπο, αποτελεί τη βάση για τον καθορισμό των Ανωτάτων Ορίων Υπολειμμάτων ή Μεγίστων Επιτρεπτών περιεκτικοτήτων προϊόντων φυτοπροστασίας στα διάφορα γεωργικά προϊόντα (Maximum Residue Levels or Limits, MRLs) (Λέντζα-Ρίζου, 1994).

2.4.2. Ανώτατα Όρια Υπολειμμάτων (MRLs)

Το MRL είναι η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση ενός χημικού υπολείμματος το οποίο είναι αποδεκτό να υπάρχει σε ένα τρόφιμο. Το MRL δεν υποδηλώνει την ποσότητα του χημικού σκευάσματος το οποίο πάντα παρουσιάζεται σε ένα επεξεργασμένο τρόφιμο, αλλά υποδηλώνει το υψηλότερο υπόλειμμα που θα μπορούσε ενδεχομένως να προκύψει από τους καταχωρημένους όρους χρησιμοποίησης. Η συγκέντρωση εκφράζεται σε mg/Kg τροφίμου.

Τα MRLs δηλώνουν αν ένα γεωργικό ή κτηνιατρικό χημικό προϊόν έχει χρησιμοποιηθεί σύμφωνα με τους καταγεγραμμένους κανόνες χρήσης του, και αν το MRL ξεπερνάται αυτό υποδηλώνει μια πιθανή κακή χρήση του χημικού προϊόντος. Τα MRLs επίσης χρησιμοποιούνται ως πρότυπα για το διεθνές εμπόριο τροφίμων. Τα MRLs βοηθούν στην επιβεβαίωση ότι τα υπολείμματα δεν είναι υψηλότερα σε συγκέντρωση από όσο είναι αναγκαίο για τον αποτελεσματικό έλεγχο των εντόμων και των ασθενειών (Λέντζα-Ρίζου, 1994). Στο σχήμα 2.1 που παρατίθεται παρακάτω, αποδίδονται σχηματικά οι επιμέρους διαδικασίες που ακολουθούνται από τα κράτη-μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, προκειμένου να εξαχθούν τα MRLs για διάφορα φυτοπροστατευτικά προϊόντα.



Σχήμα 2.1 : Ακολουθούμενες διαδικασίες για εξαγωγή των MRLs (Μπότη, 2003).

2.4.3. Εθνικά Ανώτατα Όρια Υπολειμμάτων στις Ευρωπαϊκές χώρες

Οι προηγμένες Ευρωπαϊκές χώρες έχουν καθορίσει Ανώτατα Όρια Υπολειμμάτων σε εθνικό επίπεδο και έχουν θέσει σε ισχύ νομοθετικά μέτρα, με τα οποία ορίζεται ότι γεωργικά προϊόντα εγχώρια ή εισαγόμενα, δεν επιτρέπεται να τεθούν σε κυκλοφορία, εάν οι δειγματοληπτικοί έλεγχοι δείξουν ότι η περιεκτικότητά τους σε υπολείμματα φυτοφαρμάκων τα υπερβαίνει. Τα όρια αυτά καθορίζονται κυρίως για φυτοφάρμακα που έχουν έγκριση για χρήση σε συγκεκριμένες καλλιέργειες στη νομοθετούσα χώρα – και δευτερευόντως, για τις οργανοχλωριωμένες ενώσεις οι οποίες λόγω της εμμονής τους στο περιβάλλον είναι δυνατόν να ρυπαίνουν τρόφιμα ακόμη και πολλά χρόνια μετά την απαγόρευση της χρήσης τους. Η έννοια του μηδενός δεν είναι αποδεκτή από πλευράς αναλυτικών δυνατοτήτων (υπάρχουν μη ανιχνεύσιμα υπολείμματα), στις περιπτώσεις αυτές ορίζεται σαν Ανώτατο Όριο Υπολειμμάτων (MRL) το όριο αναλυτικού προσδιορισμού (limit of determination), συγκέντρωση που είναι η ελάχιστη που είναι δυνατόν να ανιχνευθεί και προσδιορισθεί με τις χρησιμοποιούμενες μεθόδους. Έτσι για ένα εντομοκτόνο, που είναι εγκεκριμένο στη Γερμανία για χρήση στα κεράσια για

καταπολέμηση του *Rhagoletis cerasi*, καθορίζεται από τη χώρα αυτή σαν MRL στα κεράσια 2 mg/Kg ενώ σε άλλες γεωργικές καλλιέργειες για το ίδιο εντομοκτόνο της Γερμανικής νομοθεσίας το όριο αναλυτικού προσδιορισμού είναι 0,05* mg/Kg (πρακτικά μηδέν). Αυτό συμβαίνει επειδή η Γερμανία δεν παράγει εσπεριδοειδή και έτσι δεν χορηγεί τέτοια έγκριση. Η εν λόγω ουσία έχει ισχυρή δράση εναντίον του *Geratitidis capitata* και χρησιμοποιείται ευρέως στις Μεσογειακές χώρες στις καλλιέργειες εσπεριδοειδών (Λέντζα-Ρίζου, 1994).

2.5. Όρια Υπολειμμάτων του κώδικα τροφίμων των FAO/WHO

2.5.1 Γενικά

Οι Διεθνείς Οργανισμοί FAO και WHO συνέστησαν στους κόλπους του Κώδικα Τροφίμων ειδική επιτροπή το Codex Committee for Pesticide Residues (CCPR) και σώμα ειδικών επιστημόνων το Joint Meeting for Pesticide Residues (JMPR). Τα όργανα αυτά επεξεργάζονται όρια υπολειμμάτων, τέτοια που να καλύπτουν τις ανάγκες της φυτοπροστασίας σε παγκόσμιο επίπεδο και τα προτείνουν για αποδοχή από τα κράτη-μέλη. Πολλές όμως χώρες ήταν επιφυλακτικές ως προς τα όρια αυτά επειδή η προσπάθεια να αντικατοπτρίσουν τις χρήσεις σε όλες τις χώρες-μέλη του FAO τις καθιστά λιγότερο ακριβείς. Τα όρια του Codex Alimentarius θα υπόκεινται εφεξής σε πολύ αυστηρή κριτική από τις Ευρωπαϊκές χώρες και στις ΗΠΑ, μετά τη συμφωνία με το Υγειονομικό και Φυτοϋγειονομικό τομέα που επιτεύχθηκε στα πλαίσια του γύρου της Ουρουγουάης της GATT, που επιτεύχθηκε τον Δεκέμβριο 1993. Σύμφωνα με τη συμφωνία αυτή, οι εισάγουσες χώρες, δεσμεύονται τις προδιαγραφές (standards) που ισχύουν στις εξάγουσες χώρες. Μπορούν να θέσουν περιορισμούς στις εισαγωγές μόνο όταν πιστεύουν ότι συνίστανται κίνδυνος για τη δημόσια υγεία με την εισαγωγή προϊόντων που ανταποκρίνονται σε άλλες – πλην των εθνών – προδιαγραφές (Λέντζα-Ρίζου, 1994).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΟΡΓΑΝΟΦΩΣΦΟΡΙΚΑ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ

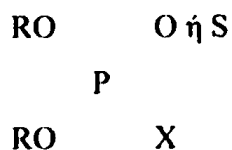
3.1. Εισαγωγή

Τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα είναι δηλητήρια του νευρικού συστήματος και δρουν στις χολινεργικές συνάψεις και συγκεκριμένα αναστέλλουν την δράση της ακετυλοχολινεστεράσης (Ache). Η Ache είναι το υπεύθυνο ένζυμο για την υδρόλυση της ακετυλοχολίνης (Ach) που είναι ο νευρομεταφορέας των χολινεργικών συνάψεων. Στον άνθρωπο και τα ανώτερα ζώα χολινεργικές συνάψεις υπάρχουν στο κεντρικό νευρικό σύστημα (ΚΝΣ), στις νευρομυϊκές συνάψεις των κινητήριων νεύρων, στις προγαγγλιονικές συνάψεις του συμπαθητικού νευρικού συστήματος και στις μεταγαγγλιονικές και νευρομυϊκές συνάψεις του παρασυμπαθητικού νευρικού συστήματος. Στα έντομα, χολινεργικές συνάψεις βρίσκονται μόνο στο κεντρικό νευρικό σύστημα.

Η παρεμβολή των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων στις χολινεργικές συνάψεις των ανωτέρων ζώων έχει ως συνέπεια : τη σύμπτυξη βρογχιόλων, μείωση της πίεσης του αίματος, παράλυση του διαφράγματος, παράλυση του αναπνευστικού κέντρου του εγκεφάλου και τελικά πρόκληση θανάτου από ασφυξία λόγω παράλυσης του αναπνευστικού συστήματος. Τα συμπτώματα οξείας δηλητηρίασης από οργανοφωσφορικά εκδηλώνονται με πόνους στη κοιλιακή χώρα που τελικά μετατρέπονται σε σπασμούς, τάση προς εμετό, ζάλη, εφίδρωση, αυξημένη παραγωγή σάλιου, βραδυκαρδία, πονοκέφαλο και μυδρίαση (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 2008).

3.1.1. Ταυτότητα

Τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα έχουν την ακόλουθη δομή :



Όπου οι δύο ομάδες R είναι κυρίως μεθυλομάδες ή αιθυλομάδες και είναι ίδιες για κάθε μόριο. ενώ η X είναι συχνότερα μια σύνθετη αλειφατική, ομοκυκλική ή ετεροκυκλική ομάδα. Η ομάδα X συνήθως ονομάζεται και ως αποσπώμενη ομάδα. διότι ένα άτομο άνθρακα μέσα σε αυτή μπορεί να ενωθεί απευθείας με άτομο



φωσφόρου όπως επίσης μπορεί να ενωθεί συχνά και με εστερικό ή θειεστερικό δεσμό, με ονομασία P-O-X ή P-S-X.

Πρόκειται για οργανικά φωσφορικά εντομοκτόνα, που τα πιο πολλά είναι φωσφορικοί, φωσφοροθειοϊκοί, φωσφοροθειονικοί και φωσφοροθειολικοί εστέρες (Τζανακάκης, 1995).

3.1.2. Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Τα οργανοφωσφορικά είναι εντομοκτόνα επαφής, ορισμένα δε είναι και διασυστηματικά. Τα περισσότερα είναι λιγότερο σταθερά και περισσότερο πτητικά από τους χλωριωμένους υδρογονάνθρακες. Η εντομοκτόνος δράση τους εκδηλώνεται σχετικά γρήγορα, μέσα σε λίγες ώρες ή και κλάσμα της ώρας. Έχουν ευρύ φάσμα εντομοτοξικότητας (δηλ. σκοτώνουν πολλά και ποικίλα είδη εντόμων) και πολλά μέλη της ομάδας έχουν και ακαρεοκτόνο δράση. Ορισμένα είναι και νηματοδοκτόνα και μαλακιοκτόνα και τα ίδια ή άλλα, λόγω της μεγάλης τοξικότητας τους για τα θερμόαιμα ζώα, είναι και τρωκτικοκτόνα, στις εντομοκτόνες πάντα δόσεις. Η υπολειμματική τους διάρκεια είναι από μικρή έως σχετικά μεγάλη. Είναι στην πλειονότητα τους λιποδιαλυτά, αλλά όσα έχουν διασυστηματική δράση είναι και υδατοδιαλυτά (Τζανακάκης, 1995). Χαρακτηριστικό γνώρισμα του μορίου των οργανοφωσφορικών είναι ότι οι διαφορετικές ομάδες προσθέτουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, και συγκεκριμένα έχουν διαφορετική τάση ατμών σε θερμοκρασία δωματίου και ποικίλες διαλυτότητες στο νερό. Επίσης, παρατηρείται διαφοροποίηση στην χημική σταθερότητα και στην τοξικότητα τους ως προς τα θηλαστικά. Ορισμένα έχουν και διεισδυτική ικανότητα σε φύλλα ή καρπούς (Τζανακάκης, 1995).

Ορισμένα είναι εκλεκτικά, ή μπορούν να δώσουν εκλεκτικό αποτέλεσμα όταν χρησιμοποιηθούν κατάλληλα. Ακόμα και τα σταθερότερα οργανοφωσφορικά είναι ασταθή σε αλκαλικό περιβάλλον, όπως π.χ. σε έδαφος αλκαλικής αντίδρασης. Γι' αυτό το λόγο, είναι κατάλληλα για εφαρμογές στο έδαφος ή για ανάμιξη με σπόρο, όπως τα chlorfenviphos, chlorpyrifos, disulfoton, phorate, thionazin (Τζανακάκης, 1995).

3.2. Επίδραση σε πειραματόζωα

Τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα αναστέλλουν την δράση της Ache με αποτέλεσμα την αδυναμία υδρόλυσης της ακετυλοχολίνης η οποία συσσωρεύεται στις συνάψεις προκαλώντας την συνεχή διέγερση των μετασυναπτικών μεμβρανών και παραγωγή δυναμικών ενεργείας γεγονός που προκαλεί την παράλυση του νευρικού συστήματος. Για παράδειγμα η χορήγηση 45 mg/kg diazinon σε ποντικούς προκαλεί την αύξηση της Ach στους ιστούς του εγκεφάλου από 2,79 ppm (μάρτυρες) σε 4,75 ppm εντός μίας ώρας. Η συγκέντρωση της Ach αυξάνεται στα 4,89 ppm μετά από 24 ώρες οπότε και αρχίζει να μειώνεται στα 3,15 ppm στις 72 ώρες και επανέρχεται στα φυσιολογικά επίπεδα μετά από 96 ώρες. Ασφαλώς η μείωση της συγκέντρωσης της Ach οφείλεται στην υδρολυτική δράση της Ache η οποία ανακτά την δράση της (αναγέννηση ένζυμου) και φυσικά στην παράλληλη βιοσύνθεση νέου ένζυμου (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 2008).

3.3. Επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον

Στις οργανοφωσφορικές ενώσεις ανήκουν μερικά από τα τοξικότερα για τα έντομα, αλλά και για τα θερμόαιμα ζώα και τον άνθρωπο, εντομοκτόνα, όπως και μερικά από τα λιγότερο τοξικά και λιγότερο επικίνδυνα για τον άνθρωπο (Τζανακάκης, 1995). Με βάση λοιπόν τις άμεσες επιδράσεις των οργανοφωσφορικών στα θηλαστικά ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες : άμεση δράση τοξικότητας, μακράς διάρκειας τοξικότητας και χρόνιες επιδράσεις τοξικότητας μέσω της έκθεσης μακράς διάρκειας σε μικρές ποσότητες από τα οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα. Σε περιπτώσεις πολύ ήπιας έκθεσης σε οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα, το επίπεδο δράσης της ακετυλοχολινεστεράσης (AChE) στο αίμα ή τον εγκέφαλο περιορίζεται, χωρίς εμφανή και αξιοσημείωτα συμπτώματα (π.χ. πονοκέφαλος ή συμπτώματα κοινού κρυώματος). Δε συσσωρεύονται στο σώμα των οργανισμών, ούτε διατηρούνται εκεί αναλλοίωτα επ' αόριστον (Τζανακάκης, 1995).

Αντιθέτως, σε υψηλά επίπεδα έκθεσης, τα οργανοφωσφορικά παραμένουν δεσμευμένα (συνδεδεμένα) με την AChE επί εβδομάδες ή μήνες. Το πόσο διαρκεί η δέσμευση, εξαρτάται από τη δομή του εντομοκτόνου και τη δόση που δέχθηκε ο οργανισμός. Όταν ο ψεκαστής χρησιμοποιεί, επί σειρά ωρών ή ημερών, ένα τέτοιο εντομοκτόνο χωρίς να λαμβάνει τα κατάλληλα μέτρα προφύλαξης, εισέρχεται το εντομοκτόνο στον οργανισμό του και βαθμιαία μπλοκάρει ένα όλο και μεγαλύτερο



ποσοστό της AchE που διαθέτει το σώμα του, με αποτέλεσμα, συμπτώματα όπως οι τρεμούλες και η υπνηλία που μπορούν να προηγηθούν της κωματώδους κατάστασης (Τζανακάκης, 1995). Όταν η ποσότητα του ελεύθερου ενζύμου μειωθεί κάτω ορισμένου ορίου, παρουσιάζονται απότομα τα συμπτώματα δηλητηρίασης και ο ψεκαστής κινδυνεύει. Γι' αυτό, άτομα που εκτίθεται συχνά σε εντομοκτόνα-παρεμποδιστές της AchE πρέπει να ελέγχονται ως προς την αδέσμευτη ποσότητα του ενζύμου αυτού στο αίμα τους και να απέχουν από επαφή με οργανοφωσφορικά ή καρβαμιδικά εντομοκτόνα για όσες εβδομάδες απαιτούνται για να επανέλθει η AchE τους σε κανονικά επίπεδα. Η αντιμετώπιση δηλητηρίασης από οργανοφωσφορικά επιδιώκεται ή με αναδραστηριοποίηση του μπλοκαρισμένου ενζύμου, ή με χρησιμοποίηση ουσιών ανταγωνιστικών της ακετυλοχολίνης (Τζανακάκης, 1995).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ (CHLORPYRIFOS, CYPERMETHRIN, PENDIMETHALIN)

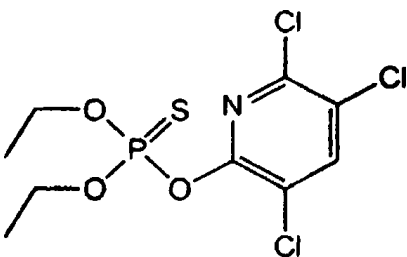
4.1. Γενικά

Οι ενώσεις που επιλέχθηκαν προς μελέτη στα πλαίσια της παρούσας διατριβής ανήκουν στην ομάδα των οργανοφωσφορικών εστέρων και είναι το Chlorpyrifos, το Pendimethaline και στην ομάδα των συνθετικών πυρεθροειδών το Cypermethrin.

Τα βασικά κριτήρια για την επιλογή των παραπάνω ενώσεων ήταν αφενός μεν η ευρεία χρήση τους στην Ελλάδα, αφετέρου δε το ιδιαίτερο ενδιαφέρον που αυτές παρουσιάζουν στη χημική τους δομή.

Στις παρακάτω ενότητες 4.2, 4.3 και 4.4 παρατίθενται στοιχεία των φυτοπροστατευτικών προϊόντων της παρούσας μελέτης, όπως είναι οι φυσικοχημικές ιδιότητες, οι χρήσεις-εφαρμογές τους, στοιχεία για την τοξικότητα και για την συμπεριφορά τους στο περιβάλλον.

4.2. CHLORPYRIFOS



Κοινή ονομασία : chlorpyrifos (BSI, ISO-E, ANSI, ESA, BPC)

Χημικές ονομασίες :

0,0-diethyl 0-3.5.6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate (IUPAC)

0,0-diethyl 0-(3.5.6-trichloro-2-pyridinyl) phosphorothioate (CA)

Άλλες ονομασίες : chlorpyrifos (ISO-F, JMAF), chlorpyrifos-ethyl (France), chlorpyrifos-ethyl.

Εμπορικές ονομασίες : Dursban (Dow), Lorsban (Dow), Loxiran (Neudorff), Zidil (Neudorff), Detmol (Frowein), Pyrinex (Makhteshim-Agan), Brodan (Planters Products), Eradex (Planters Products), Spannit (Pan Britannica).

Χημική Κατηγορία : Οργανοφωσφορικό.

Μοριακός τύπος : $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$

Μοριακό βάρος : 350,62

Αριθμός μητρώου CAS : 2921-88-2

Κατασκευαστές : Dow, Makhteshim-Agan.

Φυσική μορφή : Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο τήξεως : 42-43,5 °C

Τάση ατμών : 2,5 mPa στους 25 °C

Σταθερότητα : Σταθερό σε ουδέτερο και ασθενώς όξινο περιβάλλον. Υδρολύεται από ισχυρά αλκάλια.

Διαβρωτικότητα : Διαβρωτικό σε χαλκό και ορείχαλκο.

Διαλυτότητα : Στο νερό στους 25 °C, περίπου. 2 mg/l. Στα βενζόλιο 7900, ακετόνη 6500, χλωροφόρμιο 6300, διθειάνθρακας 5900, διαιθυλαιθέρας 5100, ξυλόλιο 4000, διχλωρομεθάνιο 4000, ισοοκτάνιο 790, μεθανόλη 450 (όλα σε g/kg στους 25 °C).

Τρόπος δράσης : Μη συστηματικό εντομοκτόνο επαφής, στομάχου και αναπνευστικής δραστηριότητας. Αναστολέας της χολινεστεράσης.

Χρήσεις : Έλεγχος των εδαφικών εντόμων και μερικών φυλλωδών εντόμων σε ένα ευρύ φάσμα καλλιεργειών. συμπεριλαμβάνονται μηλοειδή. πυρηνόκαρπα, εσπεριδοειδή, οι καλλιέργειες καρπών με κέλυφος, φράουλες. σύκα, μπανάνες, αμπέλια, λαχανικά, πατάτες. ζαχαρότευτλα, καπνός, σόγια. ηλίανθοι. γλυκοπατάτες, αράπικα φιστίκια, ρύζι, βαμβάκι. μηδική, σιτηρά. αραβόσιτος, σόργο. σπαράγγια, θερμοκήπια και υπαίθρια καλλωπιστικά φυτά. μανιτάρια. χλοοτάπητα και δασοκαλλιέργειες. Έλεγχος παρασίτων σε αποθηκευμένα προϊόντα. βλαβερά έντομα οικιακής χρήσης (συμπεριλαμβάνονται μυρμήγκια και κατσαρίδες). μύγες και άλλα έντομα από τα κατοικίδια ζώα και τα κουνούπια (ενήλικα και προνύμφες). Επίσης χρησιμοποιείται και ως εκτοπαρασιτοκτόνο ζώων.

Φυτοτοξικότητα : Μη φυτοτοξικό για τα περισσότερα είδη φυτών. όταν χρησιμοποιείται όπως συνίστανται. Οι ποϊνσέτιες, οι αζαλέες, οι καμέλιες και τα ρόδα μπορεί να υποστούν τραυματισμό.

Εμπορικές συσκευασίες : Κόκκοι. γαλακτώματοποιήσιμο συμπύκνωμα. βρέξιμη σκόνη. σκόνη επίπασης. ULV υγρών. επεξεργασία σπόρων.



Μικτές συσκευασίες : (chlorpyrifos +) dimethoate, disulfoton, lindane, pirimicarb.

Συμβατότητα με άλλα φυτοφάρμακα : Ασύμβατο με αλκαλικά υλικά.

Τοξικότητα στα θηλαστικά : Μετά τη δια στόματος εισαγωγή ποσοτήτων chlorpyrifos σε αρουραίους παρατηρήθηκε LD₅₀ 135-163 mg/kg, σε ινδικά χοιρίδια 504, κουνέλια 1000-2000 mg/kg. Μετά τη δερματική έκθεση των κουνελών σε chlorpyrifos παρατηρήθηκε LD₅₀ 2000 mg/kg. Ήπιο ερεθιστικό για τα μάτια. Μέσα σε δύο χρόνια δοκιμών σίτισης, καμία επίπτωση για τους αρουραίους ήταν 0,03 mg/kg/ημέρα και για σκύλους 0,01 mg/kg/ημέρα (βασισμένη στα επίπεδα πλάσματος χολινεστεράσης). Μη τερατογόνος.

Τοξικότητα στα πτηνά : Μετά τη δια στόματος εισαγωγή ποσοτήτων chlorpyrifos σε κοτόπουλα παρατηρήθηκε LD₅₀ 32 mg/kg.

Τοξικότητα στα ψάρια : Για την πολύχρωμη πέστροφα ο δείκτης LD₅₀ βρέθηκε ίσος με 0,0003 mg/l μετά από 96 ώρες. Τοξικό για τα μαλακόστρακα.

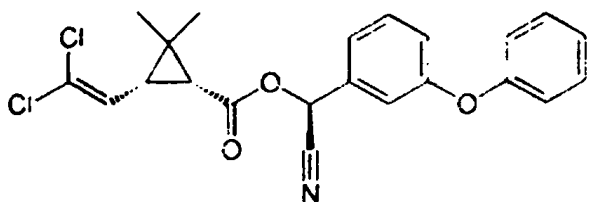
Τοξικότητα στις μέλισσες : Τοξικό για τις μέλισσες.

Διάσπαση και μεταβολισμός στο περιβάλλον : Στο έδαφος, το Chlorpyrifos μειώνεται αργά, με χρόνο ημίσειας ζωής περίπου 80-100 ημέρες. Το 3,5,6-trichloro-2-pyridinol, το οποίο στη συνέχεια μειώνεται σε οργανοχλωριωμένα και διοξείδιο του άνθρακα.

Διάσπαση και μεταβολισμός στα ζώα : Μετά από στοματική χορήγηση στους αρουραίους, στα σκυλιά και σε άλλα θηλαστικά, παρατηρείται γρήγορος μεταβολισμός, με κύριους μεταβολίτες τους 3,5,6-trichloro-2-pyridinol και monoethyl chlorpyrifos. Η απέκκριση είναι κυρίως στα ούρα.

Αντίδοτα και ιατρική αγωγή : Ατροπίνη.

4.3. CYPERMETHRIN



Κοινή ονομασία : cypermethrin (BSI. ISO-E. ANSI. ESA. BPC)

Χημικές ονομασίες :

(RS)- α -cyano-3-phenoxybenzyl(IRS)-cis,trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropanecarboxylate (IUPAC)

cyano(3-phenoxyphenyl)methyl3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethyl-cyclopropanecarboxylate (CA)

Άλλες ονομασίες : cypermethrine (ISO-F).

Εμπορικές ονομασίες : Ripcord (Shell), Barricade (Shell), Ambush C (ICI), Cymbush (ICI), Imperator (ICI), Kafil Super (ICI), Cyperkill (Mitchell Cotls), Ammo (FMC), Arrivo (FMC), Nurelle, Sherpa (May & Baker, Rhone-Poulenc), Fenom (Ciba-Geigy), Polytrin (Ciba-Geigy), Toppel (Farm Protection), Cypercopal (Gilmore), Siperin (Jewnin-Joffe), Ustaad (United Phosphorus), Cyrux (United Phosphorus).

Χημική Κατηγορία : Πυρεθροειδή.

Μοριακός τύπος : $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$

Μοριακό βάρος : 416,3

Αριθμός μητρώου CAS : 52315-07-8

Κατασκευαστές : Shell, ICI, FMC, Mitchell Cotls, Gilmore, Wellcome, United Phosphorus.

Φυσική μορφή : Καφέ-κίτρινο παχύρρευστο ημι-στερεό (τεχνικό).

Σημείο τήξεως : 60-80 °C

Τάση ατμών : 0,51 nPa στους 70 °C

Σταθερότητα : Σχετικά σταθερό σε ουδέτερο και ασθενώς όξινο περιβάλλον. με βέλτιστη σταθερότητα σε pH 4. Υδρολύεται σε αλκαλικό περιβάλλον. Σχετικά σταθερό στο φως. Θερμική σταθερά μέχρι 220 °C.

Διαβρωτικότητα : Μη διαβρωτικό για μέταλλα.

Διαλυτότητα : Στο νερό στους 20 °C, περίπου 0,01 mg/l. Σε ακετόνη, χλωροφόρμιο, κυκλοεξανόνη, ξυλένιο >450, αιθανόλη 337, εξάνιο 103 (όλα σε g/l στους 20 °C).

Τρόπος δράσης : Μη συστηματικό εντομοκτόνο επαφής και στομαχικής δραστηριότητας. Επίσης παρουσιάζει αντι-τροφοδοτική δραστηριότητα.

Χρήσεις : Έλεγχος ενός ευρέως φάσματος εντόμων, κυρίως λεπιδόπτερα, κολεόπτερα, αλλά επίσης δίπτερα, ημίπτερα, και άλλες κατηγορίες, στα φρούτα (συμπεριλαμβανομένων των εσπεριδοειδών), αμπέλια, λαχανικά, πατάτες, κολοκίθια, μαρούλι, πιπεριές, τομάτες, δημητριακά, αραβόσιτος, σόγια, βαμβάκι, καφές, κακάο, ρύζι, λευκή καρυά, ελαιοκράμβη, ζαχαρότευτλα, καλλωπιστικά φυτά, δασοκαλλιέργειες, κ.α.. Έλεγχος από μύγες και άλλα έντομα στα κατοικίδια ζώα, τα



κουνούπια και άλλα έντομα στη δημόσια υγεία. Επίσης χρησιμοποιείται και ως εκτοπαρασιτοκτόνο ζώων.

Φυτοτοξικότητα : Μη φυτοτοξικό.

Εμπορικές συσκευασίες : Γαλακτωματοποιήσιμο συμπύκνωμα, κόκκοι, βρέξιμη σκόνη, ULV υγρό.

Μικτές συσκευασίες : (cypermethrin +) diazinon, profenofos, προπικοναζόλη, θείο.

Συμβατότητα με άλλα φυτοφάρμακα : Συμβατό με πολλά εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα, αλλά ασύμβατο με αλκαλικά υλικά.

Τοξικότητα στα θηλαστικά : Μετά τη δια στόματος εισαγωγή ποσοτήτων cypermethrin σε αρουραίους παρατηρήθηκε LD₅₀ 200-800. σε ποντίκια 138 mg/kg. Μετά τη δερματική έκθεση των αρουραίων σε cypermethrin παρατηρήθηκε LD₅₀>1600 mg/kg, σε κουνέλια LD₅₀>2400 mg/kg . Ήπιο ερεθιστικό για το δέρμα και τα μάτια (κουνελιών). Μπορεί να προκληθεί ασθενείς ερεθισμός στο δέρμα. Μέσα σε δύο χρόνια δοκιμών σίτισης, αρουραίοι που λάμβαναν 100 mg/kg τροφής και σκύλους που έλαβαν 300 mg/kg τροφής δεν παρουσίασαν παρενέργειες.

Τοξικότητα στα πτηνά : Μετά τη δια στόματος εισαγωγή ποσοτήτων cypermethrin σε κοτόπουλα παρατηρήθηκε LD₅₀ > 2000 mg/kg.

Τοξικότητα στα ψάρια : Για την καστανή πέστροφα ο δείκτης LD₅₀ βρέθηκε ίσος με 0,0020-0,0028 mg/l μετά από 96 ώρες.

Τοξικότητα στις μέλισσες : Τοξικό για τις μέλισσες.

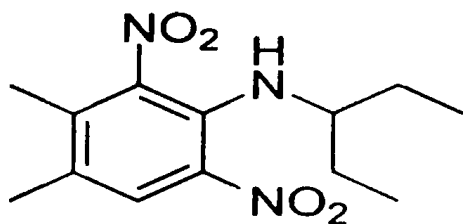
Διάσπαση και μεταβολισμός στο περιβάλλον : Στο έδαφος, η υδρόλυση με διάσπαση του εστέρα, εμφανίζεται εντός περίπου 16 εβδομάδων. Στους μεταβολίτες συμπεριλαμβάνεται το όξινο 3-phenoxybenzoic. Επομένως συμβαίνει υδρολυτική και οξειδωτική υποβάθμιση.

Ειδικές προφυλάξεις : Φορώντας ειδικά ρούχα, γάντια και προστατευτική μάσκα όταν γίνεται χρήση συμπυκνωμάτων ή ψεκάζοντας.

Αντίδοτα και ιατρική αγωγή : Κανένα ειδικό αντίδοτο γνωστό. Συμπτωματική θεραπεία. Σε περίπτωση κατάποσης, μην προκαλείτε εμετό και μη χορηγείτε στον ασθενή υγρά.

Πρόσθετες πληροφορίες : Το cypermethrin είναι ένα μίγμα από 4 διαστεροϊσομερή, καθένα από τα οποία παρουσιάζεται ως ένα ζευγάρι ενάντιομερών. Η αναλογία των δύο εναντιομερών σε κάθε διαστεροϊσομερή είναι 1:1.

4.4. PENDIMETHALIN



Κοινή ονομασία : pendimethalin (BSI, ISO-E, ANSI, WSSA)

Χημικές ονομασίες :

N-(1-ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidine (IUPAC)

N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamine (CA)

N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroaniline

Άλλες ονομασίες : pendimethaline (ISO-F), penoxalin.

Εμπορικές ονομασίες : Prowl (Cyanamid), Stomp (Cyanamid), Herbadox (Cyanamid), Go-Go-San (Cyanamid), Way Up (Cyanamid), Accotab (Cyanamid), Sipaxol (Cyanamid), AC 92553 (Cyanamid).

Χημική Κατηγορία : Nitro ένωση

Μοριακός τύπος : C₁₃H₁₉N₃O₄

Μοριακό βάρος : 281,31

Αριθμός μητρώου CAS : 40487-42-1

Κατασκευαστές : Cyanamid.

Φυσική μορφή : Πορτοκαλό-κίτρινοι κρύσταλλοι.

Σημείο τήξεως : 54-58 °C

Σημείο ζέσεως : Αποσυντίθεται σε απόσταξη

Τάση ατμών : 4 mPa στους 25 °C

Ειδικό βάρος : 1,19 στους 25 °C

Σταθερότητα : Πολύ σταθερό κατά την αποθήκευση. Σταθερό σε οξέα και αλκάλια. Σιγά-σιγά αποσυντίθεται από το φως.

Διαβρωτικότητα : Μη διαβρωτικό.

Διαλυτότητα : Στο νερό στους 20 °C. 0,3 mg / l. Σε ακετόνη 700, ξυλένιο 628, καλαμποκέλαιο 148, επτάνιο 138, ισοπροπανόλη 77 (όλα σε g/l στους 26 °C). Εύκολα διαλυτό στα βενζόλιο, τολουόλιο, χλωροφόρμιο, διχλωρομεθάνιο. Ελαφρώς διαλυτό σε πετρελαϊκό αιθέρα και βενζίνη.

Τρόπος δράσης : Επιλεκτικό ζιζανιοκτόνο, που απορροφάται από τις ρίζες και τα φύλλα. Εμποδίζει την κυτταρική διαίρεση και την επιμήκυνση των κυττάρων. Προσβληθέντα φυτά πεθαίνουν λίγο μετά τη βλάστηση ή μετά την έξοδο από το έδαφος.

Χρήσεις : Έλεγχος των μεγαλύτερων ετήσιων ποών και πολλών ετήσιων πλατύφυλλων ζιζανίων στα σιτηρά, κρεμμύδια, πράσα, σκόρδο, μάραθο, καλαμπόκι, σόργο, ρύζι, σόγια, φιστίκια, λάχανα, καρότα, σέλινο, λαγόχορτο, μπιζέλια, κουκιά, λούπινα, νυχτολούλουδα, τουλίπες, πατάτες, βαμβάκι, λυκίσκος, μηλοειδή, εμπύρνηοι καρποί, μούρα (συμπεριλαμβάνονται οι φράουλες), εσπεριδοειδή, μαρούλια, μελιτζάνες, πιπεριές, χλοοτάπητα, και στη μεταφύτευση τομάτας, ηλιάνθου και καπνού. Εφαρμοσμένη προ-εγκατάσταση, πριν από την εμφάνιση, πριν από τη μεταφύτευση, ή νωρίς μεταφντρωτικά. Επίσης χρησιμοποιείται για τον έλεγχο του καπνού.

Φυτοτοξικότητα : Ο τραυματισμός για τον αραβόσιτο ενδέχεται να προκύψει αν χρησιμοποιηθεί ως προ-φύτευση, έδαφος-ενσωμάτωμένης θεραπείας.

Εμπορικές συσκευασίες : Γαλακτωματοποιήσιμο συμπύκνωμα, κόκκοι, βρέξιμη σκόνη.

Μικτές συσκευασίες : (pendimethalin +) neburon, ατραζίνη, linuron, chlortoluron, imazamethabenz.

Συμβατότητα με άλλα φυτοφάρμακα : Συμβατό με πολλά άλλα ζιζανιοκτόνα και τα περισσότερα υγρά λιπάσματα.

Τοξικότητα στα θηλαστικά : Μετά τη δια στόματος εισαγωγή ποσοτήτων cypermethrin σε αρσενικούς αρουραίους παρατηρήθηκε LD₅₀ 1250, σε θηλυκούς αρουραίους 1050, σε αρσενικά ποντίκια 1620, σε θηλυκά ποντίκια 1340, στα κουνέλια > 5000, στα σκυλιά λαγωνικών > 5000 mg/kg. Μετά τη δερματική έκθεση των κουνελιών σε cypermethrin παρατηρήθηκε LD₅₀ > 5000 mg/kg. Μη ερεθιστικό για το δέρμα και τα μάτια (κουνελιών). Μέσα σε δύο χρόνια δοκιμών σίτισης, αρουραίοι που λάμβαναν 100 mg/kg τροφής δεν παρουσίασαν παρενέργειες.

Τοξικότητα στα πτηνά : Για τα ορτύκια ο δείκτης LD₅₀ βρέθηκε ίσος με 4187 και για τις αγριόπαπες 10.388 mg/kg μετά από 8 ημέρες διατροφής.

Τοξικότητα στα ψάρια : Για την ιριδίζουσα πέστροφα 0,14 ο δείκτης LD₅₀ βρέθηκε ίσος με 0,2 mg/l μετά από 96 ώρες.

Τοξικότητα στις μέλισσες : Μη τοξικό για τις μέλισσες. LD50 για τοπική εφαρμογή > 50 μg /μέλισσες.



Διάσπαση και μεταβολισμός στο περιβάλλον : Στο έδαφος, η 4-μεθυλο ομάδα του δακτυλίου του βενζολίου οξειδώνεται προς καρβοξυλικό οξύ μέσω του αλκοόλ. Η αμινο αζώτου επίσης οξειδώνεται. Ο χρόνος ημίσειας ζωής στο χώμα είναι 3-4 μήνες.

Διάσπαση και μεταβολισμός στα φυτά : Στα φυτά, η 4-μεθυλο ομάδα του δακτυλίου του βενζολίου οξειδώνεται προς καρβοξυλικό οξύ μέσω του αλκοόλ. Η αμινο αζώτου επίσης οξειδώνεται. Στην εποχή της συγκομιδής, υπολείμματα στις καλλιέργειες βρίσκονται κάτω από την επικυρωμένη ευαισθησία της αναλυτικής μεθόδου (0,05 ppm).

Διάσπαση και μεταβολισμός στα ζώα : Στα ζώα, η 4-μεθυλο ομάδα του δακτυλίου του βενζολίου οξειδώνεται προς καρβοξυλικό οξύ μέσω του αλκοόλ. Η αμινο αζώτου επίσης οξειδώνεται. Μετά τη δια στόματος χορήγηση ποσοτήτων pendimethalin, η αποβολή γίνεται κατά κύριο λόγο σε αμετάβλητη μορφή στα ούρα και στα κόπρανα. Λιγότερο τοξικοί μεταβολίτες βρέθηκαν στο αίμα, το συκώτι, τα νεφρά και το λίπος, εκτός από τα ούρα και τα κόπρανα.

Αντίδοτα και ιατρική αγωγή : Κανένα ειδικό αντίδοτο γνωστό. Συμπτωματική θεραπεία. Σε περίπτωση κατάποσης, μην προκαλείτε εμετό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΕΛΑΙΟΔΟΤΙΚΑ ΦΥΤΑ (ΗΛΙΑΝΘΟΣ, ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΣ, ΣΟΓΙΑ, ΣΟΥΣΑΜΙ)

5.1. Γενικά

Στα βρώσιμα λίπη και έλαια περιλαμβάνονται : α) τα ζωικά λίπη και β) τα φυτικά λίπη και έλαια, τα οποία αποτελούν το 65 % περίπου της παγκόσμιας παραγωγής. Οι σύγχρονες απόψεις περί υγιεινής διατροφής ενισχύουν τη θέση των φυτικών ελαίων σε σχέση με τα ζωικά λίπη.

Τα φυτικά λίπη και έλαια εξάγονται από τους καρπούς κυρίως ποωδών ετήσιων καλλιεργειών (80 % περίπου) και λιγότερο δενδρωδών καλλιεργειών, όπως η ελιά.

Τα ελαιοδοτικά φυτά διακρίνονται σε : α) Αποκλειστικώς ελαιοδοτικά φυτά και β) Φυτά με άλλη κύρια παραγωγική κατεύθυνση, που παράγουν όμως παράλληλα και έλαια :

- 1) **Βρώσιμα.** Τέτοια φυτά είναι πολλά, όπως από τα κλωστικά το βαμβάκι, από τα ψυχανθή η σόγια και η αραχίδα και από τα εαρινά σιτηρά ο αραβόσιτος
- 2) **Βιομηχανικής χρήσεως.** Τέτοια φυτά είναι από τα κλωστικά το λινάρι και το καννάβι, επίσης ο καπνόςπορος κ.α.

Πολλά επίσης άλλα φυτά έχουν ελαιούχους σπόρους που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για εξαγωγή λαδιού, όπως οι σπόροι της τομάτας μετά την εξαγωγή του πολτού, της μπάμιας, των κολοκυθιών κ.α.

Τα περισσότερα ελαιοδοτικά φυτά υποβοηθούν και την ανάπτυξη της κτηνοτροφίας, γιατί οι ελαιοπλακούντες, μετά την εξαγωγή του ελαίου, αποτελούν πολύτιμη ζωτροφή.

Για την Ελλάδα το σπουδαιότερο ελαιοδοτικό φυτό είναι η ελιά. Με την επιδότηση όμως των σπορέλαιων από την Ε.Ε. ενισχύθηκε και στη χώρα μας η ανταγωνιστικότητα ορισμένων ελαιούχων φυτών (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΕΛΑΙΟΔΟΤΙΚΑ ΦΥΤΑ (ΗΛΙΑΝΘΟΣ, ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΣ, ΣΟΓΙΑ, ΣΟΥΣΑΜΙ)

5.1. Γενικά

Στα βρώσιμα λίπη και έλαια περιλαμβάνονται : α) τα ζωικά λίπη και β) τα φυτικά λίπη και έλαια, τα οποία αποτελούν το 65 % περίπου της παγκόσμιας παραγωγής. Οι σύγχρονες απόψεις περί υγιεινής διατροφής ενισχύουν τη θέση των φυτικών ελαίων σε σχέση με τα ζωικά λίπη.

Τα φυτικά λίπη και έλαια εξάγονται από τους καρπούς κυρίως ποωδών ετήσιων καλλιεργειών (80 % περίπου) και λιγότερο δενδρωδών καλλιεργειών, όπως η ελιά.

Τα ελαιοδοτικά φυτά διακρίνονται σε : α) Αποκλειστικώς ελαιοδοτικά φυτά και β) Φυτά με άλλη κύρια παραγωγική κατεύθυνση, που παράγουν όμως παράλληλα και έλαια :

- 1) **Βρώσιμα.** Τέτοια φυτά είναι πολλά, όπως από τα κλωστικά το βαμβάκι, από τα ψυχανθή η σόγια και η αραχίδα και από τα εαρινά σιτηρά ο αραβόσιτος
- 2) **Βιομηχανικής χρήσεως.** Τέτοια φυτά είναι από τα κλωστικά το λινάρι και το καννάβι, επίσης ο καπνόςπορος κ.α.

Πολλά επίσης άλλα φυτά έχουν ελαιούχους σπόρους που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για εξαγωγή λαδιού, όπως οι σπόροι της τομάτας μετά την εξαγωγή του πολτού, της μπάμιας, των κολοκυθιών κ.α.

Τα περισσότερα ελαιοδοτικά φυτά υποβοηθούν και την ανάπτυξη της κτηνοτροφίας, γιατί οι ελαιοπλακούντες, μετά την εξαγωγή του ελαίου, αποτελούν πολύτιμη ζωτροφή.

Για την Ελλάδα το σπουδαιότερο ελαιοδοτικό φυτό είναι η ελιά. Με την επιδότηση όμως των σπορέλαιων από την Ε.Ε. ενισχύθηκε και στη χώρα μας η ανταγωνιστικότητα ορισμένων ελαιούχων φυτών (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

5.2. Ηλίανθος

5.2.1. Γενικά

Είναι γνωστός και ως ήλιος και ηλιοτρόπιο. Χρησιμοποιούνται δύο τύποι ηλιόσπορου : ο πρώτος αντιστοιχεί με αυτόν που χρησιμοποιείται σήμερα υπό μορφή ξηρών καρπών ως “πασσατέμπο” και έχει μεγάλους σπόρους με σκληρό φλοιό και ψίχα, η οποία δεν καταλαμβάνει όλο το εσωτερικό του σπόρου και ο δεύτερος που προορίζεται για εξαγωγή ελαίου και έχει μικρότερους, σκουρόχρωμους και γεμάτους σπόρους.

Ο ηλίανθος, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας και ποσότητας λαδιού των σπόρων, αποτελεί για πολλές χώρες μία από τις κύριες πηγές εδώδιμου λαδιού. Ανάμεσα στα φυτικά έλαια σε παγκόσμια παραγωγή το ηλιέλαιο καταλαμβάνει τη δεύτερη θέση μετά το σογιέλαιο. Στην Ελλάδα, ο ηλίανθος καλλιεργούνταν σε πολύ περιορισμένη έκταση πριν την ένταξη της στην Ε.Ε., ιδιαίτερα στη Θράκη, και το προϊόν προοριζόταν πιο πολύ ως πασσατέμπο. Καλλιεργείται στη Β. Ελλάδα, στη Μακεδονία και πιο πολύ στη Θράκη, όπου προσαρμόζεται καλύτερα. Η εδραίωση της άποψης ότι έλαια πλούσια σε πολυακόρεστα, όπως το ηλιέλαιο, υπερέχουν από διαιτητικής απόψεως και ως προς την αντιμετώπιση σοβαρών ασθενειών, θα μπορούσε να συμβάλλει στην επέκταση της καλλιέργειας, ιδιαίτερα σε ξηρικές εκτάσεις (απόδοση 150 kg/στρ.), γιατί με τα υπάρχοντα στοιχεία ο ποτιστικός ηλίανθος (απόδοση 300 kg/στρ.) δεν μπορεί να ανταγωνιστεί άλλες ποτιστικές καλλιέργειες (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

5.2.2. Οικολογικές απαιτήσεις

Θερμοκρασία. Η βλάστηση των σπόρων αρχίζει στους 4 °C. γίνεται με ικανοποιητική ταχύτητα στους 8-10 °C και με μέγιστη στους 15 °C. στοιχεία που επιτρέπουν την πρόιμη σπορά.

Υψηλές θερμοκρασίες αυξάνουν την περιεκτικότητα του σπόρου σε πρωτεΐνη και μειώνουν του ελαίου. Οι απαιτούμενες θερμομονάδες (Growing Degree Days) με βάση τους 0°C είναι περίπου 2350 για τις πρώιμες ποικιλίες και 2425 για τις μεσοόψιμες. Η διευρυμένη βλαστική περίοδος του ηλίανθου, δηλαδή περίοδος με θερμοκρασίες επάνω από 0°C, επιτρέπει, όπως προαναφέρθηκε, δύο συγκομιδές το έτος σε ορισμένες περιοχές (Bange et al., 1997).

Φως. Ο ηλιάνθος είναι συνήθως φυτό ουδέτερο στον φωτοπεριοδισμό και απαιτητικό σε φως. Μειωμένος φωτισμός κατά 40 % σε σχέση με τον κανονικό, σε όλη τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου, μπορεί να μειώσει την απόδοση μέχρι και 64 %. Επίσης μειωμένος φωτισμός κατά 20 % βρέθηκε ότι δεν μειώνει τη συνολική βιομάζα, αλλά μειώνει τον δείκτη συγκομιδής και επομένως την οικονομική απόδοση (Bange et al., 1997).

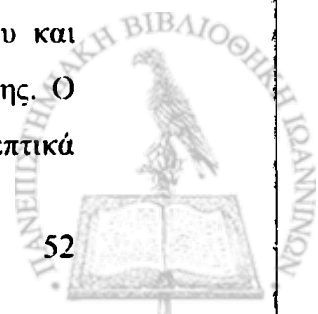
Υγρασία. Ο ηλιάνθος έχει υψηλό συντελεστή διαπνοής, περίπου 550, ίσως γιατί διαθέτει πολλά και μεγάλα στομάτια. Εντούτοις θεωρείται ανθεκτικός στην ξηρασία κυρίως χάρη στο βαθύ και εκτεταμένο ριζικό του σύστημα. Έχει επίσης την ικανότητα να ανέχεται ή και να φωτοσυνθέτει και με συνθήκες μεγάλης ξηρασίας, γι' αυτό και η επίδραση της ξηρασίας στην απόδοση είναι ελάχιστη, εφόσον η διάρκεια της ξηρασίας δεν είναι μεγάλη. Η κριτική περίοδος είναι 20 ημέρες πριν και μετά την άνθηση, οπότε σοβαρή έλλειψη υγρασίας μειώνει την απόδοση.

Έδαφος. Οι απαιτήσεις ως προς το έδαφος δεν είναι μεγάλες, αναπτύσσεται όμως καλύτερα σε εδάφη μάλλον ελαφρά (σ' αυτά δεν παρεμποδίζεται η διείδυση της ρίζας), οργανικά και με καλή αποστράγγιση, ενώ δεν ανέχεται αλατούχα εδάφη, όπου και παρουσιάζει μειωμένη περιεκτικότητα σε λάδι. Ανέχεται pH εδάφους από 5,7 έως 8, αλλά το άριστο βρίσκεται μεταξύ 6 και 7,2 (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

5.2.3. Καλλιεργητικές φροντίδες

Αντιμετώπιση ζιζανίων. Ο ηλιάνθος παθαίνει ζημιές από τα ζιζάνια μέχρι το στάδιο της πλήρους φυτοκάλυψης και ειδικότερα τις 15 ημέρες μετά το φύτευμα, τότε που ο ρυθμός αύξησής του φυτού είναι βραδύς. Στη συνέχεια ο ηλιάνθος γίνεται αποπνικτικό φυτό για τα ζιζάνια. Τα ζιζάνια αντιμετωπίζονται συνήθως με συνδυασμό μηχανικών και χημικών μέσων. Υπάρχουν κατάλληλα προσπαρτικά, προφυτρωτικά και μεταφυτρωτικά ζιζανιοκτόνα.

Λίπανση. Ως προς τη λίπανση οι αποδόσεις είναι ικανοποιητικές, όταν δίδονται κατά μέσο όρο 8 μονάδες αζώτου και 5 φωσφόρου. Πολύ συχνά επίσης απαιτείται καλιούχος λίπανση, ώστε να μη μειωθεί η απόδοση και η περιεκτικότητα του σπόρου σε λάδι. Υπερβολική αζωτούχος λίπανση μειώνει την περιεκτικότητα ελαίου και αυξάνει την περιεκτικότητα πρωτεΐνης υποβαθμίζοντας όμως την ποιότητα της. Ο φώσφορος αυξάνει την περιεκτικότητα λαδιού. Εκτός από τα τρία κύρια θρεπτικά



συστατικά ο ηλίανθος απαιτεί επίσης σχετικά μεγάλες ποσότητες ασβεστίου, σιδήρου, μαγνησίου, χαλκού και βορίου.

Σπορά. Η εποχή σποράς συνδέεται και με την ποιότητα του ελαίου, γιατί προσδιορίζει την περίοδο ανθήσεως. Αν μετά την άνθηση επικρατήσουν υψηλές θερμοκρασίες, μειώνεται η περιεκτικότητα σε λιπελαϊκό οξύ και αντιστρόφως. Για τη Βόρεια Ελλάδα κατάλληλη εποχή σποράς είναι από μέσα Μαρτίου έως μέσα Απριλίου.

Συγκομιδή. Σύμφωνα με τα δεδομένα της Ε.Ε. για να είναι εμπορεύσιμος ο σπόρος του ηλίανθου πρέπει να έχει υγρασία έως 10 %, ποσοστό ελαίου τουλάχιστον 42 % και ξένες ύλες έως 2 % (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

5.2.4. Εχθροί και ασθένειες

Ο ηλίανθος είναι καλλιέργεια ευπρόσβλητη από διάφορους μικροοργανισμούς και έντομα. Στην Ευρώπη τα έντομα δεν αποτελούν σοβαρό πρόβλημα, γι' αυτό και σπάνια χρησιμοποιούνται εντομοκτόνα, σε αντίθεση με τις ασθένειες που μπορεί να προκαλέσουν σοβαρές ζημιές. Στην Ελλάδα, όπου η καλλιέργεια για λάδι είναι σχετικώς πρόσφατη, δεν υπάρχει προς το παρόν σοβαρό πρόβλημα από εχθρούς και ασθένειες, ίσως και λόγω των κλιματικών συνθηκών. Παρακάτω αναφέρονται οι σοβαρότεροι εχθροί και ασθένειες του ηλίανθου, ιδιαίτερα εκείνες που απαιτώνται στην Ευρώπη και έχουν σημασία για την Ελλάδα (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

5.2.4.1. Εχθροί

Από τα έντομα ζημιές προκαλούν τα έντομα εδάφους, τα μυζητικά (αφίδες, θρίπες), η ηλιότιδα, μερικά άλλα λεπιδόπτερα (π.χ. *Homoesoma nebullela*, που προσβάλλει τις ταξιανθίες και τους σπόρους) και μερικά κολεόπτερα (π.χ. *Smicronyx fulvus*, που προσβάλλει κυρίως τους σπόρους). Η αντιμετώπιση των λεπιδόπτερων και κολεόπτερων επιδιώκεται με τη δημιουργία ανθεκτικών γενοτύπων, με χρήση υπερπαρασίτων και με ρύθμιση της καλλιεργητικής τεχνικής. Σημαντικές ζημιές προκαλούν στον ηλίανθο, ιδιαίτερα όταν καλλιεργείται σε μεμονωμένα χωράφια, τα πουλιά τα οποία τρώνε τους σπόρους (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

5.2.4.2. Ασθένειες

1) **Περονόσπορος** (*Plasmopara helianthii*). Ο μύκητας ευνοείται από υψηλές θερμοκρασίες και υψηλή σχετική υγρασία. Συνήθως εμφανίζονται χλωρωτικές κηλίδες, σε όλα τα μέρη του φυτού, που αργότερα γίνονται νεκρωτικές.

2) **Άσπρη σήψη** (*Sclerotinia sclerotiorum*). Η μολυσματική μορφή του μύκητα είναι τα σκληρώτια τα οποία διαχειμάζουν στο έδαφος, σε υπολείμματα της προηγούμενης καλλιέργειας. Οι δευτερογενείς μολύνσεις γίνονται από ασκοσπόρια που σχηματίζουν λευκό μυκήλιο, στη συνέχεια δημιουργούνται σκληρώτια και το φυτό εμφανίζει συμπτώματα μάρανσης.

3) **Γκριζωπή μούχλα** (*Botrytis cinera*). Ο μύκητας προσβάλλει όλα τα μέρη του φυτού, αλλά αποτελεί πρόβλημα μόνον όταν οι συνθήκες είναι θερμές και υγρές (όπως στην ποτιστική καλλιέργεια). Προκαλεί κηλίδες γκριζες και υγρές.

4) Ο ηλιάνθος προσβάλλεται επίσης και από **αδρομυκώσεις** (*Verticillium dahliae*), **σκωρίαση** (*Puccinia helianthii*) και **αλτερνάρια** (*Alternaria spp.*) καθώς και από ιούς, βακτήρια και από φυτικά παράσιτα, όπως οροβάγχη κ.α.

Εκτός από τις παραπάνω “κλασικές” ασθένειες αναφέρθηκαν σχετικώς πρόσφατα μερικές νέες, όπως οι παρακάτω μυκητολογικές.

1. **Καστανή κηλίδωση**, καρκίνος του στελέχους ή φόμοψη (*Phomopsis helianthii*).
2. **Μαύρισμα στελέχους** (*Phoma macdonardi*).
3. **Σήψη του στελέχους και των ριζών** (*Sclerotium bataticola*, σκληρωτιακή μορφή του *Macrohomina phaseoli*).

Η αντιμετώπιση των παραπάνω ασθενειών επιδιώκεται με τη μέθοδο της ολοκληρωμένης καταπολέμησης δηλαδή με τον συνδυασμό : α) κατάλληλης αμειψισποράς β) εφαρμογής ορθής καλλιεργητικής τεχνικής (π.χ. αποφυγή υπερβολικής εδαφικής υγρασίας, εφαρμογή ορθολογικής λίπανσης, κατάλληλη εποχή σποράς, κατάλληλος πληθυσμός φυτών) γ) χρήσης ανθεκτικών γενοτύπων (σήμερα επιδιώκεται η μεταφορά γονιδίων ανθεκτικότητας από άγρια είδη) και δ) ορθολογικής χρήσης χημικών σκευασμάτων (απολύμανση σπόρου κ.α.) (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

5.2.5. Προϊόντα

Όλα τα μέρη του φυτού είναι χρήσιμα. Το κύριο όμως προϊόν είναι ο σπόρος και κυρίως το λάδι που περιέχει. Ο αναποφλοιώτος σπόρος περιέχει 24-45 % λάδι αλλά η βιομηχανική απόδοση σε λάδι κυμαίνεται συνήθως στο 20-25 %. Το υπόλοιπο λάδι παραμένει στον πλακούντα, ο οποίος περιέχει επιπλέον περίπου 35 % πρωτεΐνη, ώστε να αποτελεί εξαιρετική συμπυκνωμένη ζωοτροφή, η οποία όμως είναι πτωχή σε λυσίνη. Το ηλιέλαιο χρησιμοποιείται στη διατροφή του ανθρώπου, στην παρασκευή μαργαρίνης, ελαιοχρωμάτων, σαπουνιών κλπ. Ανήκει στα ημιξηραινόμενα έλαια με αριθμό ιωδίου περίπου 130. Σήμερα το αλεύρο από τον ηλιόσπορο ή ολόκληροι σπόροι χρησιμοποιούνται σε ανάμιξη με άλλα άλευρα για την παρασκευή ψωμιού. Τα σπέρματα, εκτός από την περιορισμένη χρήση ως πασσατέμπο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως πτηνοτροφή. Σε περιοχές με κλίμα δροσερό, όπου ο ηλιάνθος και ιδιαίτερα οι μεγαλόσωμες ποικιλίες αποκτούν μεγάλη ανάπτυξη, χρησιμοποιείται και για ενσίρωση, όπως και ο αραβόσιτος (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

5.2.6. Χημική σύσταση ηλιέλαιου

Το ηλιέλαιο είναι πλούσιο σε πολυακόρεστα οξέα, βιταμίνη E, λυσίνη κ.α., ενώ θεωρείται από υγιεινής απόψεως πολύ καλό. Περιέχονται τρία είδη λιπαρών οξέως, το λινολεϊκό (πολυακόρεστο λιπαρό οξύ, >69%), το ελαϊκό οξύ (μονοακόρεστο λιπαρό οξύ, >82%) και το μέτριο ελαϊκό οξύ (www.sunflowermsa.com/health).

5.3. Αραβόσιτος

5.3.1. Γενικά

Το καλαμπόκι ή αραβόσιτος (*Zea mays L.*) είναι το τρίτο σε σπουδαιότητα σιτηρό στον κόσμο μετά το σιτάρι και το ρύζι. Ο αραβόσιτος καλλιεργείται ουσιαστικά σε όλες τις χώρες του κόσμου. Προσαρμόζεται σε ευρύ φάσμα κλιματολογικών συνθηκών. λόγω των πολλών διαφορετικών τύπων του, οι οποίοι έχουν βιολογικό κύκλο από 2 έως 11 μήνες.

Παγκοσμίως, η καλλιεργούμενη έκταση με καλαμπόκι το 2006 ανήλθε σε 1.444 εκατομ. στρέμματα και η παραγωγή σε 695 εκατομ. τόνους σπόρου. Στην Ευρώπη παράχθηκαν το 2006 77 εκατομ. τόνοι και στην Ευρωπαϊκή Ένωση των 27 χωρών, 56 εκατομ. τόνοι. Η μέση παγκόσμια απόδοση το 2006 ήταν 482 kg/στρ. και η μέση απόδοση στην Ευρωπαϊκή Ένωση των 27 χωρών 659 kg/στρ. (FAOSTAT, 2006)

Το καλαμπόκι έχει μεγάλες απαιτήσεις σε νερό για ικανοποιητική παραγωγή και στη χώρα μας καλλιεργείται αποκλειστικά σε αρδευόμενες εκτάσεις και μάλιστα σε περιοχές όπου υπάρχει άφθονο νερό και αρδευτικά δίκτυα, όπως στη Μακεδονία, τη Θράκη και τη Δ. Στερεά Ελλάδα. Σε περιοχές όπου το νερό είναι αντλούμενο και το κόστος άρδευσης υψηλό π.χ. στη Θεσσαλία, η καλλιεργούμενη έκταση είναι μικρότερη (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008).

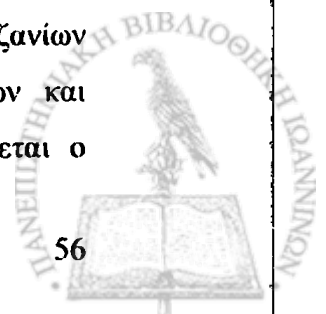
5.3.2. Οικολογικές απαιτήσεις

Θερμοκρασία. Το καλαμπόκι χαρακτηρίζεται ως φυτό των θερμών περιοχών, όχι όμως των πολύ θερμών. Αναπτύσσεται σε περιοχές ή εποχές του έτους που επικρατούν σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Πρακτικά δεν μπορεί να αναπτυχθεί όταν η μέση θερμοκρασία του καλοκαιριού είναι μικρότερη από 19 °C. Η άριστη θερμοκρασία ανάπτυξης κυμαίνεται από 24 έως 30 °C.

Υγρασία. Το καλαμπόκι παρ' όλο ότι έχει μικρότερο συντελεστή διαπνοής (kg νερού που απαιτούνται για την παραγωγή 1kg ξηράς ουσίας) από αρκετά καλλιεργούμενα φυτά, εν τούτοις έχει μεγάλες ανάγκες σε νερό, λόγω της μεγάλης ποσότητας ξηράς ουσίας που σχηματίζει. Για να αποδώσει ικανοποιητικά χρειάζεται άφθονη υγρασία εδάφους καθ' όλη τη διάρκεια της ανάπτυξης του. Σε περιοχές, όπως στη χώρα μας, όπου η βροχόπτωση είναι περιορισμένη κατά τους θερινούς μήνες, η άρδευση είναι απαραίτητη. Για ικανοποιητική απόδοση, η βροχόπτωση κατά την διάρκεια της ανάπτυξης πρέπει να είναι 450 έως 600 mm (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008).

5.3.3. Καλλιεργητικές φροντίδες

Αντιμετώπιση ζιζανίων. Για την αποτελεσματική αντιμετώπιση των ζιζανίων στο καλαμπόκι είναι απαραίτητος ο συνδυασμός καλλιεργητικών μέτρων και εφαρμογής ζιζανιοκτόνων. Στα καλλιεργητικά μέτρα, με τα οποία μειώνεται ο



πληθυσμός των ζιζανίων. περιλαμβάνονται η κατάλληλη κατεργασία του εδάφους, η αμειψισπορά, οι πυκνοί πληθυσμοί (μεγαλύτεροι από 8.000 φυτά/στρ.), οι στενές γραμμές (38-55 cm) και η χρησιμοποίηση γενοτύπων με ανταγωνιστική και αλληλοπαθητική ικανότητα ως προς τα ζιζάνια. Η χρήση των ζιζανιοκτόνων είναι σχεδόν πάντοτε απαραίτητη για την αντιμετώπιση των ζιζανίων στο καλαμπόκι. Παράλληλα, τα διαθέσιμα ζιζανιοκτόνα είναι αποτελεσματικά ώστε η ζιζανιοκτονία στο καλαμπόκι να μην αποτελεί πρόβλημα για τους παραγωγούς. Πρέπει να επισημανθεί ότι για την επίτευξη καλού αποτελέσματος θα πρέπει να γίνει σωστή επιλογή ζιζανιοκτόνου ή ζιζανιοκτόνων και σωστή εφαρμογή. Κατά την επιλογή του ζιζανιοκτόνου εκτός από την αποτελεσματικότητά του να λαμβάνεται υπόψη και η υπολειμματικότητά του, ανάλογα με την καλλιέργεια που θα ακολουθήσει το καλαμπόκι.

Λίπανση. Το καλαμπόκι χρειάζεται επαρκεία θρεπτικών στοιχείων και ισόρροπη αναλογία μεταξύ τους, προκειμένου να επιτευχθεί μεγάλη απόδοση. Το μεγαλύτερο μέρος του N και P (ποσοστό περίπου 75% και 85%, αντίστοιχα) κατανέμεται στον καρπό και επομένως αφαιρείται από το έδαφος. Αντίθετα το μεγαλύτερο μέρος του συνολικού προσλαμβανόμενου K συγκεντρώνει στα φύλλα και τον βλαστό και επιστρέφει στο έδαφος με την ενσωμάτωση των υπολειμμάτων. Η συσσώρευση Ca, Mg και S συνεχίζεται καθ' όλη τη διάρκεια της ανάπτυξης του φυτού. Κατά την περίοδο γεμίσματος του κόκκου το μεγαλύτερο μέρος του N και P που συγκεντρώθηκε στα βλαστικά τμήματα των φυτών μετακινείται στον καρπό. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο με το K, του οποίου το μεγαλύτερο μέρος παραμένει στα βλαστικά τμήματα.

Σπορά. Η σπορά του καλαμποκιού ως κύρια καλλιέργεια συνίσταται να γίνεται την άνοιξη, όταν η θερμοκρασία του εδάφους φθάνει τους 10 °C και δείχνει τάση σταθεροποίησης και σαν επίσπορη αμέσως μετά τη συγκομιδή της προηγούμενης καλλιέργειας. Στη χώρα μας, όταν πρόκειται για κανονική καλλιέργεια, η σπορά κλιμακώνεται από τις αρχές μέχρι τέλος Απριλίου, ανάλογα με τις κλιματολογικές συνθήκες της κάθε περιοχής και για επίσπορη τέλος Ιουνίου έως αρχές Ιουλίου.

Συγκομιδή. Στη χώρα μας, όταν οι καιρικές συνθήκες το επιτρέπουν, η συγκομιδή γίνεται σε υγρασία σπόρων περίπου 15%. Μικρότερες απώλειες στο χωράφι κατά τη συλλογή παρατηρούνται όταν η συγκομιδή γίνεται με υγρασία των κόκκων περίπου 25% (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008).

5.3.4. Εχθροί και ασθένειες

Ο σπόρος του καλαμποκιού όσο βρίσκεται στο έδαφος μέχρι να φυτρώσει, κατά τη διάρκεια του φυτρώματος και για ένα διάστημα μετά το φύτευμα προσβάλλεται από διάφορα σκουλήκια του εδάφους. Οι ζημιές από τα έντομα του εδάφους και κυρίως από τους σιδεροσκώληκες και κοφτοσκώληκες καταστρέφουν μερικώς την καλλιέργεια. Καταπολεμώνται με τα εντομοκτόνα Parathion, Diazinon που διασκορπίζονται στο έδαφος και παραχώνονται με όργωμα ή σβάρνισμα πριν την σπορά. Καταστρεπτικό έντομο είναι η πυραλίδα η οποία προσβάλλει τα φύλλα.

5.3.5. Χημική σύσταση αραβοσιτελαίου

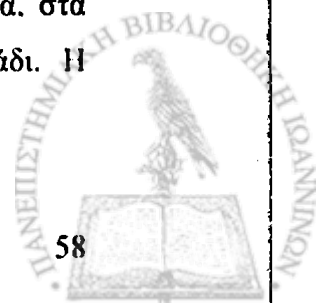
Το αραβοσιτέλαιο που κυκλοφορεί στο εμπόριο παραλαμβάνεται από τον σπόρο του αραβοσιτελαίου με εκχύλιση με εξάνιο ή με μια διαδικασία που συνδυάζει πίεση/εκχύλιση με εξάνιο. Η χημική σύσταση του εμπορικού σκευάσματος του αραβοσιτελαίου περιλαμβάνει τα εξής : 99% τριακυλγλυκερόλη (triacylglycerols), 0,5% λιπαρός ακυλ-εστέρας φυτοστερόλης (phytosterol fatty acyl esters), 0,5% ελεύθερη φυτοστερόλη (free phytosterols), 0,1% τοκοφερόλη (tocopherols), ίχνη μονό- και δι- ακυλγλυκερόλης (mono- and di- acylglycerols) και ξανθοφύλλες (www.agrotypos.gr).

5.4. Σόγια

5.4.1. Γενικά

Η σόγια, *Glycine max* (L) Merrill, είναι το σπουδαιότερο καρποδοτικό ψυχανθές στον κόσμο όσον αφορά τη χρήση της στη διατροφή του ανθρώπου και των ζώων. Επίσης προσφέρει το 52 % των ελαιούχων σπόρων παγκοσμίως.

Η σόγια καλλιεργείται κυρίως για τους σπόρους της, οι οποίοι συνήθως μετά από βιομηχανική επεξεργασία χρησιμοποιούνται στη διατροφή του ανθρώπου και των ζώων και ως πηγή παραγωγής λαδιού. Μικρές ποσότητες σπόρου χρησιμοποιούνται απ' ευθείας για την παρασκευή διαφόρων τοπικής σημασίας παραδοσιακών φαγητών (περισσότερες λεπτομέρειες θα δοθούν στη συνέχεια, στα προϊόντα). Οι σπόροι περιέχουν περίπου 40 % πρωτεΐνη και 21 % λάδι. Η



χρησιμοποίηση της σόγιας για παραγωγή χόρτου, για ενσίρωση και για χλωρά λίπανση είναι περιορισμένη.

Προσπάθειες για την καλλιέργεια της σόγιας στη χώρα μας άρχισαν από το 1930, χωρίς όμως επιτυχία. Νέο ενδιαφέρον εκδηλώθηκε κατά το 1987 μετά από επιδότηση της καλλιέργειας από την Ευρωπαϊκή Ένωση με σκοπό να αυξηθεί η παραγωγή σόγιας μέσα στην Ένωση και να μειωθούν οι εισαγωγές. Ακολούθησε ανοδική πορεία των καλλιεργούμενων εκτάσεων μέχρι το 1989 (έκταση 76.000 στρ.) και στη συνέχεια σταδιακή μείωση, ώστε τα τελευταία χρόνια να καλλιεργείται μόνον περιστασιακά. Η σόγια καλλιεργήθηκε σε αρδευόμενα χωράφια ως κύρια και ως επίσπορη καλλιέργεια μετά από σιτάρι ή κριθάρι. Οι λόγοι της μη συνέχισης της καλλιέργειας ήταν οικονομικοί. Οι αποδόσεις ήταν μικρότερες από τις αναμενόμενες, οπότε το εισόδημα των παραγωγών παρά τις αυξημένες, λόγω της επιδότησης, τιμές, ήταν μικρότερο σε σύγκριση με το εισόδημα από άλλες ανταγωνιστικές καλλιέργειες (καλαμπόκι, βαμβάκι, ζαχαρότευτλα, βιομηχανική ντομάτα). Οι χαμηλές αποδόσεις αποδόθηκαν στη μη ορθή καλλιεργητική τεχνική (εμβολιασμός, λίπανση, άρδευση κ.α.) που εφαρμόστηκε από τους παραγωγούς λόγω του ότι δεν ήταν εξοικειωμένοι με την καλλιέργεια. Η καλλιέργεια της σόγιας όμως δεν θα ήταν ανταγωνιστική ακόμη και στην περίπτωση που οι αποδόσεις θα ήταν οι αναμενόμενες (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2005).

5.4.2. Οικολογικές απαιτήσεις

Θερμοκρασία. Η σόγια είναι βασικά φυτό των θερμών – εύκρατων κλιμάτων, βραχείας φωτοπεριόδου. Σε γενικές γραμμές, οι κλιματολογικές απαιτήσεις της σόγιας είναι παρόμοιες με εκείνες του καλαμποκιού, με το οποίο σε ορισμένες περιοχές συγκαλλιεργείται. Ελάχιστη θερμοκρασία για ικανοποιητικό φύτρωμα είναι οι 10-15 °C, ανάλογα με την ποικιλία, παρ' όλο ότι μπορεί να βλαστήσει και σε κάπως χαμηλότερη θερμοκρασία. Χαμηλές νυκτερινές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια του φυτρώματος και λίγο αργότερα, καθυστερούν την ανάπτυξη των φυτών και μπορεί να επιταχύνουν την άνθηση. Ο παγετός καταστρέφει τα φυτά σε όλα τα στάδια ανάπτυξης. Καλύτερη μέση θερμοκρασία ανάπτυξης είναι οι 28-30 °C (Zanakis κ.α. 1994 Spears κ.α. 1997 Παπακώστα-Τασοπούλου, 2005).

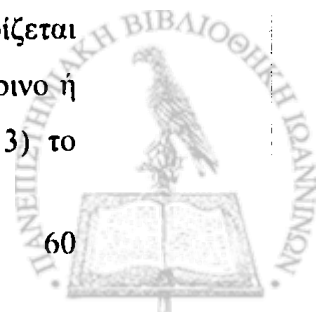
5.4.3. Καλλιεργητικές φροντίδες

Αντιμετώπιση ζιζανίων. Η χημική αντιμετώπιση των ζιζανίων στη σόγια γίνεται με ζιζανιοκτόνα. Υπάρχουν αρκετά ζιζανιοκτόνα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν προφυτρωτικά, μόνα τους ή σε συνδυασμό μεταξύ τους, με καλά αποτελέσματα. Τα τελευταία χρόνια με την τεχνολογία της μοριακής γενετικής επιτεύχθηκε η μεταφορά γονιδίων στη σόγια για αντοχή στο ζιζανιοκτόνο glyphosate με το οποίο, λόγω του ευρέως φάσματος καταπολέμησης ζιζανίων, θα καταστεί ευκολότερη και λιγότερο δαπανηρή η αντιμετώπιση των ζιζανίων. Ορισμένα από τα ζιζανιοκτόνα δημιουργούν τοξικότητα στη σόγια (ο βαθμός της οποίας εξαρτάται από την ποικιλία) και επηρεάζουν το σχηματισμό των φυματίων. Η σόγια είναι ευαίσθητη και στην υπολειμματικότητα ορισμένων ζιζανιοκτόνων που εφαρμόζονται στην προηγούμενη καλλιέργεια, γι' αυτό θα πρέπει να μελετάται προσεκτικά η θέση της στο σύστημα αμειψισποράς.

Λίπανση. Η σόγια έχει σχετικά υψηλές απαιτήσεις σε θρεπτικά στοιχεία. Οι ανάγκες της σόγιας σε άζωτο καλύπτονται από δύο πηγές : το έδαφος και τη συμβιωτική αζωτοδέσμευση, όταν υπάρχει το κατάλληλο ριζόβιο στο έδαφος ή έχει γίνει εμβολιασμός. Η αναλογία του αζώτου που προέρχεται από κάθε πηγή εξαρτάται από διάφορους παράγοντες του περιβάλλοντος και του φυτού. Η σόγια απορροφά, ως ψυχανθές που είναι, αρκετή ποσότητα φωσφόρου και καλίου οπότε σε πτωχά, στα στοιχεία αυτά εδάφη, αντιδρά στη λίπανση. Η προσθήκη αυτών των στοιχείων σε συνθήκες έλλειψης εκτός από την αύξηση της απόδοσης βελτιώνει και την ποιότητα των σπόρων. Ο φωσφόρος αυξάνει την περιεκτικότητα των σπόρων σε πρωτεΐνη και φωσφόρο, ενώ το κάλιο αυξάνει την περιεκτικότητα σε λάδι. Συνήθως ο φωσφόρος και το κάλιο ενσωματώνονται στο έδαφος με την τελευταία καλλιεργητική εργασία πριν από τη σπορά. Σε πτωχά εδάφη συνίσταται προσθήκη φωσφόρου σε ποσότητα 6-8 kg/στρ. και καλίου σε ποσότητα 8-12 kg/στρ (Παπακώστα-Γασοπούλου, 2005).

Σπορά. Η απόδοση της σόγιας μειώνεται σημαντικά με την καθυστέρηση της σποράς και δεν αναπληρώνεται με την αύξηση της πυκνότητας. Για τις κλιματολογικές συνθήκες της χώρας μας, ανάλογα με την περιοχή, η σπορά μπορεί να κλιμακωθεί από τα μέσα Απριλίου έως τα μέσα Μαΐου όταν πρόκειται για κύρια καλλιέργεια.

Συγκομιδή. Η εποχή της φυσιολογικής ωρίμανσης στη σόγια προσδιορίζεται από : 1) την απώλεια του πράσινου χρώματος των λοβών, τα οποία γίνεται κίτρινο ή καφετί. 2) την αλλαγή του χρώματος των σπόρων προς το κίτρινο και 3) το



κιτρίνισμα των φύλλων, τα οποία σταδιακά αρχίζουν να πέφτουν. Η υγρασία των σπόρων είναι περίπου στο 50%. Η συγκομιδή γίνεται 2-3 εβδομάδες αργότερα, όταν η υγρασία των σπόρων έχει μειωθεί στο 15% ή λιγότερο, έχουν πέσει όλα σχεδόν τα φύλλα, ενώ οι σπόροι γίνονται σκληροί και δεν χαράζονται με το νύχι. Σπόροι με υγρασία κατά τη συγκομιδή μεγαλύτερη από 15% χρειάζονται ξήρανση πριν αποθηκευθούν (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2005).

5.4.4. Εχθροί και ασθένειες

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορα έντομα, μύκητες, βακτήρια, ιοί και νηματώδεις που μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές απώλειες μέχρι και ολική καταστροφή της παραγωγής της σόγιας (Kelly και George, 1998 Weiss, 2000). Στη χώρα μας οι πληροφορίες σχετικά με τους εχθρούς και τις ασθένειες, είναι περιορισμένες, γιατί η σόγια καλλιεργήθηκε σε μικρή έκταση και για μικρό χρονικό διάστημα. Επειδή όμως πολλοί από τους εχθρούς και τις ασθένειες των άλλων ψυχανθών μπορούν να προσβάλουν και τη σόγια, αναμένεται, όταν η σόγια ενταχθεί στο σύστημα αμειψισποράς, να προσβληθεί από τους τοπικούς εχθρούς και τις ασθένειες των άλλων ψυχανθών.

Στη συνέχεια καταγράφονται οι εχθροί και οι ασθένειες που αναφέρθηκαν ότι δημιούργησαν κατά καιρούς προβλήματα στη σόγια στη χώρα μας (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2005).

5.4.4.1. Εχθροί

Σιδηροσκώληκες (*Agiotes spp.*). Συνήθως είναι μικρής τοπικής σημασίας. Τα τέλεια έντομα είναι μακρόστενα κολεόπτερα, μήκους 6-17 mm ανάλογα με το είδος. Οι προνύμφες με το χαρακτηριστικό κιτρινοκαφέ χρώμα προσβάλλουν τους σπόρους στο στάδιο του φυτρώματος.

Βρωμούσες (κυριότερο είδος το *Nezara viridula*). Κατατάσσονται μεταξύ των κυριοτέρων εχθρών παγκοσμίως. Το θηλυκό είναι ένα ετερόπτερο έντομο και γεννάει περισσότερα από 300 αυγά, κολλημένα σε ομάδες των 40-60. Οι νύμφες και τα ακμαία του εντόμου μυζούν χυμούς από τους λοβούς και τους σπόρους. Η προσβολή των νεαρών λοβών προκαλεί ατροφία στους σπόρους.



Τετράνυχος (με κυριότερο είδος το *Tetranychus urticae*). Θεωρείται από τους πιο σημαντικούς εχθρούς της σόγιας παγκοσμίως. Την περίοδο που καλλιεργήθηκε η σόγια στη χώρα μας ήταν ο πιο επικίνδυνος εχθρός. Ζει στην κάτω επιφάνεια των φύλλων και κάτω από τον ιστό που σχηματίζει. Σε προχωρημένη προσβολή τα φύλλα κιτρινίζουν, γίνονται καστανά και πέφτουν (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2005).

5.4.4.2. Ασθένειες

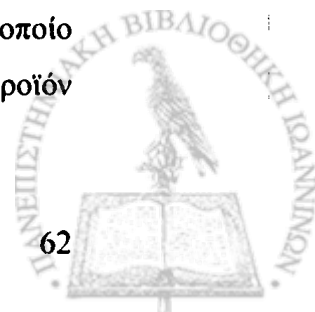
Κερκόσπορα (*Cercospora sojina*). Η ασθένεια ονομάζεται «μάτι του βατράχου» λόγω των ιδιόμορφων κηλίδων που σχηματίζονται κυρίως στα φύλλα, μπορεί όμως να προσβάλει αργότερα το στέλεχος, τους λοβούς και τους σπόρους. Οι κηλίδες έχουν μέγεθος 1-6 mm και όταν ενωθούν πολλές μαζί τα φύλλα ξηραίνονται και πέφτουν πρόωρα.

Βακτηρίωση της σόγιας (*Pseudomonas syringae* pv. *Glycinea*). Τις αρχικές και κύριες εστίες του βακτηρίου αποτελεί ο μολυσμένος σπόρος, από τον οποίο μολύνεται το σπορόφυτο. Επίσης εστίες μόλυνσης αποτελούν και τα διαχειμάζοντα φυτικά υπολείμματα.

Μωσαϊκό της σόγιας (*soybean mosaic potyvirus, SMV*). Είναι ο πιο διαδεδομένος ιός της σόγιας παγκοσμίως ο οποίος εμφανίστηκε και στη χώρα μας (Κατής και Αυγελής, 1997). Στον αγρό η μετάδοση του ιού γίνεται με τις αφίδες. Μπορεί όμως να μεταδοθεί και με το μολυσμένο σπόρο, ο οποίος αποτελεί τη σπουδαιότερη πηγή μόλυνσης. Οι περισσότερες ποικιλίες εμφανίζουν ένα παροδικό αποχρωματισμό των νευρών με ελαφρό καρούλιασμα ή παραμορφωτικό μωσαϊκό στα νεαρά φύλλα (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2005).

5.4.5. Προϊόντα

Το κύριο προϊόν για το οποίο καλλιεργείται η σόγια είναι ο σπόρος. Ο σπόρος της σόγιας περιέχει κατά μέσο όρο 40-43% πρωτεΐνη, 20% λιπαρές ουσίες, 34% υδατάνθρακες, 5% τέφρα, 5.3% ίνες και 11% υγρασία. Επίσης περιέχει βιταμίνες και ανόργανα άλατα. Ελάχιστη ποσότητα σπόρου χρησιμοποιείται αυτούσια, κυρίως ως όσπριο. Η κύρια χρήση του σπόρου είναι για την παραγωγή αλεύρου, το οποίο προστίθεται στα σιτηρέσια των ζώων ως πρωτεϊνούχο συμπλήρωμα. Ως υποπροϊόν

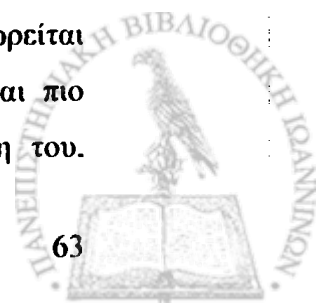


εξάγεται λάδι το οποίο χρησιμοποιείται ως βρώσιμο και βρίσκει πολλές βιομηχανικές χρήσεις.

Το λάδι της σόγιας κατατάσσεται στα ημιξηραινόμενα έλαια. Το σογιέλαιο χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία τροφίμων και το μαγείρεμα. Η κατανάλωση σογιέλαιου στην Κορέα ήταν περίπου 375.000 τόνους ετησίως εκ των οποίων περισσότερο από το 90% εισάγεται από άλλες χώρες (Thanh Dong Nguyen, Myoung Hee Lee, Gae Ho Lee, 2009). Χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία για την παρασκευή κεριών, χρωμάτων, βερνικιών, απολυμαντικών, εντομοκτόνων, γλυκερίνης, λιπαρών οξέων, πλαστικών κ.ά. και περιορισμένα στη διατροφή του ανθρώπου. Θεωρείται πολύ καλό λάδι για υγιεινή διατροφή, δεν προτιμάται όμως και η χρήση του συνεχώς μειώνεται, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε λινολενικό οξύ, το οποίο οξειδώνεται εύκολα και προσδίδει στο λάδι ανεπιθύμητες οσμές. Με την υδρογόνωση, η διατήρηση του λαδιού είναι καλύτερη, χάνει όμως το μεγαλύτερο μέρος των ευεργετικών ιδιοτήτων του λινελαϊκού και λινολενικού οξέος. Από τον εξευγενισμό (ραφινάρισμα) του σογιέλαιου παράγεται η λεκιθίνη (φωσφορολιπίδια) η οποία έχει πολλές χρήσεις και εφαρμογές. Οι βελτιωτές έχουν δημιουργήσει ποικιλίες και γενετικό υλικό σόγιας με τροποποιημένη σύνθεση λιπαρών οξέων, όπως π.χ. μία σειρά με περιεκτικότητα σε ελαϊκό οξύ 60%, λινελαϊκό 26% και λινολενικό οξύ 2% (Παπακώστα-Γασοπούλου, 2005).

5.4.6. Χημική σύσταση του σογιελαίου

Το σογιέλαιο λαμβάνεται από τους σπόρους του φυτού soja max το οποίο περιέχει έλαιο κατά 20%, που σχεδόν όλο εξάγεται κατά την σύνθλιψη των σπόρων. Περιέχει μεγάλη αναλογία ακόρεστων λιπαρών οξέων κάτι που το καθιστά αρκετά ευπαθές και ακατάλληλο για συνεχές τηγάνισμα. Τα κυριότερα ακόρεστα λιπαρά οξέα που περιέχει στα τριγλυκερίδια του είναι το λινολενικό (7%), το λινελαϊκό (51%) και το ελαϊκό (23%). Περιέχει επίσης στεατικό (4%) και παλμιτικό (10%). Το σογιέλαιο έχει επίσης ένα μοναδικό μείγμα συγκεκριμένων λιπαρών οξέων (ω -3 λιπαρά οξέα και ω -6 λιπαρά οξέα). Τα ω -3 λιπαρά οξέα στο σογιέλαιο είναι παρόμοια, αλλά όχι ίδια, με εκείνα που βρίσκονται στα ιχθυέλαια, και έχουν αποδειχθεί ότι μειώνουν τον κίνδυνο καρδιακών παθήσεων. Το σογιέλαιο θεωρείται το λιγότερο κατάλληλο από τα σπορέλαια για τηγάνισμα, γιατί οξειδώνεται πιο εύκολα και ταχύτερα. Επίσης, προκειμένου να παρεμποδιστεί η οξείδωση του.



επιτρέπεται η χρήση διαφόρων αντιοξειδωτικών ουσιών (www.soybeanoil.com/health).

5.5. Σουσάμι

5.5.1. Γενικά

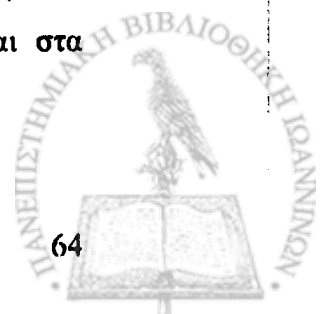
Η υψηλή περιεκτικότητα του σπόρου σε εδώδιμο έλαιο άριστης ποιότητας και σε πρωτεΐνη δίνει ιδιαίτερη σημασία στο φυτό. Σήμερα το σουσάμι καλλιεργείται στη ζώνη που περιλαμβάνεται από τον 42^ο βόρειο παράλληλο μέχρι τον 40^ο νότιο. Οι δυσχέρειες που παρουσιάζει κατά τη μηχανοσυλλογή, επειδή "τινάζουν" εύκολα οι κάψες των περισσότερων ποικιλιών, περιορίζουν την επέκταση της καλλιέργειας στις αναπτυγμένες κυρίως χώρες (Orlinger et al., 1990).

Στην Ελλάδα η καλλιέργεια του, λιγότερο εκτεταμένη σε σχέση με τα άλλα ελαιούχα φυτά, περιορίζεται κυρίως στη Μακεδονία και Θράκη και λιγότερο στη Θεσσαλία και ορισμένες άλλες περιοχές. Την τελευταία 30ετία η καλλιέργεια περιορίστηκε σημαντικά. Έτσι, συχνά γίνονται εισαγωγές για να παρασκευαστούν προϊόντα τα οποία εξάγονται π.χ. χαλβάς, παστέλι, ταχίνη κ.ά. (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002). Από στοιχεία του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων το 2004, υπολογίστηκαν ότι καλλιεργείται σε μία έκταση 156 στρ. ([www.minagric.gr/εκτάσεις καλλιέργειών](http://www.minagric.gr/εκτάσεις_καλλιέργειών)).

5.5.2. Οικολογικές απαιτήσεις

Θερμοκρασία. Το σουσάμι είναι φυτό ξηρών και θερμών, υποτροπικών κυρίως περιοχών. Οι σπόροι βλαστάνουν σε θερμοκρασίες άνω των 15 °C και η άριστη ανάπτυξη του φυτού απαιτεί θερμοκρασίες μεταξύ 25 και 27 °C. Θερμοκρασίες κάτω από 20 °C περιορίζουν την ανάπτυξη, ενώ θερμοκρασίες κάτω από 10 °C παρεμποδίζουν τη βλάστηση του σπόρου και την αύξηση του φυτού.

Φως. Είναι ευαίσθητο στον φωτοπεριοδισμό φυτό, αλλά η ευαισθησία του ποικίλλει αναλόγως της ποικιλίας. Η μεγάλη φωτοπερίοδος αυξάνει την περιεκτικότητα του σπόρου σε λάδι και κατά συνέπεια μειώνει την περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη, γιατί αυτά τα δύο συστατικά είναι αντιθέτως ανάλογα, όπως και στα περισσότερα φυτά.



Υγρασία. Ευδοκμεί σε περιοχές με μέτρια και όχι υψηλή βροχόπτωση και είναι πολύ ανθεκτικό στην ξηρασία. κυρίως χάρη στο πλούσιο ριζικό του σύστημα. Σε ξηροθερμικές όμως περιοχές, όπως η Ελλάδα, πολλαπλασιάζει τις αποδόσεις του με 2-3 αρδεύσεις. Βροχοπτώσεις προς το τέλος της περιόδου ωρίμανσης παρατείνουν την αύξηση και προκαλούν ρήξη των καψών. Επίσης, ο άνεμος κατά τη συγκομιδή μπορεί να προκαλέσει τίναγμα του σπόρου.

Έδαφος. Προτιμά αμμοπηλώδη έως πηλώδη εδάφη και δεν ευδοκμεί στα συνεκτικά. Το σουσάμι προσαρμόζεται σε διάφορους τύπους εδαφών, αλλά ευδοκμεί σε καλώς στραγγιζόμενα, μέσης συστάσεως εδάφη, με ουδέτερο pH. Δεν ανέχεται αλατούχα και υγρά εδάφη. Το πλούσιο ριζικό σύστημα που αναπτύσσει, συμβάλλει στη βελτίωση της δομής και υφής του εδάφους (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

5.5.3. Καλλιεργητικές φροντίδες

Λίπανση. Όταν η καλλιέργεια είναι ξηρική και οι αποδόσεις περιορισμένες, το φυτό δεν αντιδρά στη λίπανση κάτω από τις ελληνικές συνθήκες. Στις αρδευόμενες όμως εκτάσεις εφαρμόζεται λίπανση με περιορισμένες λιπαντικές μονάδες αζώτου (6-8), φωσφόρου (3-4) και καλίου (3-4).

Σπορά. Με βάση στοιχεία από την Ελλάδα η σπορά γίνεται τον Απρίλιο ή Μάιο, σε γραμμές με σπαρτική μηχανή και με ποσότητα σπόρου 1-2kg/στρ. Ο σπόρος πρέπει να είναι απολυμασμένος, ιδιαίτερα για τις αδιάρρηκτες ποικιλίες, οι οποίες καθυστερούν στο φύτευμα και κατά συνέπεια κινδυνεύουν περισσότερο από σηψιρριζίες και γενικώς από μύκητες εδάφους. Το βάθος του σπόρου πρέπει να είναι 2-5cm, αναλόγως του εδάφους και της υγρασίας του.

Συγκομιδή. Ένδειξη για τη φυσιολογική ωρίμανση αποτελεί το γεγονός ότι τα φύλλα και τα στελέχη από πράσινα γίνονται κιτρινωπά έως κοκκινωπά και τα φύλλα αρχίζουν να πέφτουν (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

5.5.4. Εχθροί και ασθένειες

Στην Ελλάδα αναφέρονται περιορισμένες εντομολογικές προσβολές, ενώ από τις μυκητολογικές αναφέρεται η φυτόφθορα, η βερτισιλλίωση και μερικές άλλες. Στις Η.Π.Α. αναφέρονται επιπλέον ζημιές από αφίδες και θρίπες και προσβολές από σηψιρριζίες (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

5.5.5. Προϊόντα

Οι σπόροι περιέχουν περίπου 50% λάδι και 25% πρωτεΐνη. Το λάδι είναι εύοσμο και εύγεστο και θεωρείται από τα καλύτερα έλαια μαγειρικής, γιατί επιπλέον δεν οξειδώνεται (‘‘ταγγίζει’’) εύκολα χάρη στις αντιοξειδωτικές ουσίες που περιέχει. Το σησαμέλαιο χρησιμοποιείται επίσης για βιομηχανικές χρήσεις, όπως παρασκευή σαπουνιών, χρωμάτων, αρωμάτων, φαρμακευτικών προϊόντων και συνεργητικών ουσιών των εντομοκτόνων.

Τα σπέρματα χρησιμοποιούνται επίσης για παρασκευή παστελιών και επίταση κουλουριών και άλλων παρασκευασμάτων. Από τα σπέρματα λαμβάνεται επίσης το γνωστό ταχίνι από το οποίο παρασκευάζεται ο χαλβάς κ.ά.

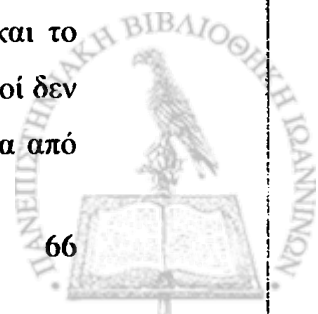
Ο πλακούντας που μένει μετά την εξαγωγή του ελαίου είναι πολύ καλή πρωτεϊνούχος ζωοτροφή.

Τα φύλλα και τα στελέχη του σουσαμιού είναι πλούσια σε πρωτεΐνη (20-29% και 4-11% αντιστοίχως) που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για διάφορους σκοπούς. Τα φύλλα του *Sesamum indicum* και ιδιαίτερα του *S. orientale* (καλλιεργείται πολύ λίγο και θεωρείται ταυτόσημο με το πρώτο) χρησιμοποιούνται για θεραπευτικούς σκοπούς οφθαλμικών παθήσεων, παθήσεων νεφρών κ.ά. (Felter and Lloyd, 1998) (Γαλανοπούλου-Σενδούκα, 2002).

5.5.6. Χημική σύσταση του σησαμελαίου

Το σουσάμι είναι τροφή υψηλής ενεργειακής αξίας. Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα που αποτελούν τον κύριο όγκο των λιπαρών οξέων στο σησαμέλαιο (80%) είναι το ελαϊκό και το λινελαϊκό οξύ. ενώ μικρές είναι οι ποσότητες του παλμιτικού και στεατικού και σε ίχνη μόνο απαντάται το λινολενικό. Το σησαμέλαιο, σε σύγκριση με το σογιέλαιο και το αραβοσιτέλαιο, περιέχει περισσότερα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα. Τα κορεσμένα λιπαρά οξέα βρίσκονται σε ίδιο ποσοστό τόσο στο σησαμέλαιο όσο και στο σογιέλαιο, ενώ το αραβοσιτέλαιο περιέχει ελαφρώς μικρότερη ποσότητα. Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό του σησαμελαίου, είναι η απουσία *trans*-ακόρεστων λιπαρών οξέων, τα οποία συνήθως παράγονται κατά την επεξεργασία του σογιέλαιου και άλλων φυτικών ελαίων.

Για το λινελαϊκό οξύ πρέπει να αναφερθεί, ότι μαζί με το λινολενικό και το αραχιδονικό θεωρούνται απαραίτητα λιπαρά οξέα. καθόσον οι ζωικοί οργανισμοί δεν μπορούν να τα συνθέσουν και είναι υποχρεωμένοι να τα καταναλώνουν έτοιμα από



τους φυτικούς οργανισμούς. Μια σημαντική φυσιολογική δράση των ακόρεστων λιπαρών οξέων στους ζωικούς οργανισμούς είναι η μείωση της χοληστερόλης στο πλάσμα.

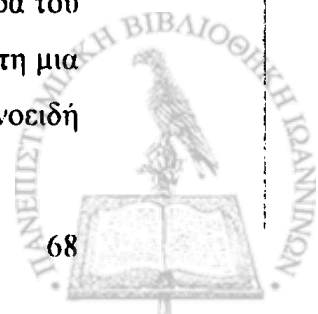


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο**ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
ΣΠΟΡΕΛΑΙΩΝ****6.1. Γενικά**

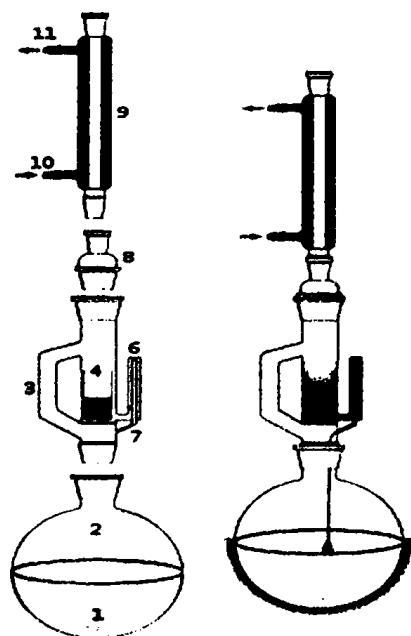
Η παγκόσμια χρήση φυτοφαρμάκων έχει αυξηθεί δραματικά κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών, που συμπίπτει με τις αλλαγές στις γεωργικές πρακτικές και την ολοένα και πιο εντατική γεωργία. Αυτή η ευρεία χρήση των φυτοφαρμάκων για γεωργικούς και μη γεωργικούς σκοπούς έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία υπολειμμάτων τους σε διάφορες περιβαλλοντικές μήτρες. Παρά τη μεγάλη τεχνολογική πρόοδο, τα περισσότερα όργανα που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση, δεν μπορούν να αντιμετωπίσουν την μήτρα των δειγμάτων απευθείας και έτσι ένα επιπλέον στάδιο, αυτό της προετοιμασίας του δείγματος, είναι απαραίτητο. Οι αναλυτικές τεχνικές όπως εκχύλιση στερεού-υγρού (εκχύλιση Soxhlet, SOX) ([R.C Prados-Rosales et al., 2003], [Beyer Angelika & Biziuk Marek, 2008]), υγρής-υγρής φάσης (LLE) ([Thanh Dong Nguyen et al., 2010], [G.René van der Hoff et al., 1996] και [Beyer Angelika & Biziuk Marek, 2008]), στερεάς φάσης (SPE) ([Gilbert-López Bienvenida et al., 2009], [Gillespie Allesia M. et al., 1991], [Beyer Angelika & Biziuk Marek, 2008], [Niessner G. et al., 1999] και [Frances A. Esteve-Turillas et al., 2005]), διασποράς στερεάς φάσης (MSPD) ([Beyer Angelika & Biziuk Marek, 2008], [Gillespie Allesia M. et al., 1991], [Niessner G. et al., 1999] και [Alfonso Di Muccio et al., 1999]), υπερκρίσιμη ρευστού (SFE) ([Beyer Angelika & Biziuk Marek, 2008], [Fiori Luca, 2009], [Salgin U. et al., 2006], [Corso Marinês P. et al., 2010], [Kiriarniti H. K. et al., 2002] και [Gillespie Allesia M. et al., 1991]) και μικροεκχυλίσεις στερεάς φάσης μικροεκχύλισης (SPME) ([Beyer Angelika & Biziuk Marek, 2008]) χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο για την εκχύλιση των τροφίμων και συγκεκριμένα των σπορέλαιων.

6.1.1. Συνεχής εκχύλιση Soxhlet (SOX)

Η συνεχής εκχύλιση στερεού-υγρού, γνωστή και ως εκχύλιση Soxhlet, είναι μια από τις συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές εκχύλισης. Το προς εκχύλιση τεμαχισμένο δείγμα τοποθετείται σε ειδικό χάρτινο φυσίγγιο το οποίο με τη σειρά του τοποθετείται στον εκχυλιστήρα της συσκευής Soxhlet. Ο εκχυλιστήρας φέρει στη μια πλευρά του μεγάλης διαμέτρου κυλινδρικό βραχίονα, ενώ στην άλλη σιφωνοειδή



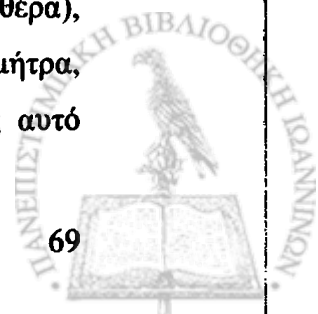
βραχίονα μικρής διαμέτρου. Στο επάνω μέρος ο εκχυλιστήρας συνδέεται με ψυκτήρα, ενώ στο κάτω μέρος με σφαιρική φιάλη που περιέχει το διαλύτη. Ο διαλύτης θερμαίνεται με τη βοήθεια θερμομανδύα για να αποφευχθεί ο κίνδυνος ανάφλεξης λόγω πτητικότητας, οι ατμοί του ανέρχονται στον ψυκτήρα, όπου ψύχονται και υγροποιούνται και εισέρχονται υπό μορφή σταγονιδίων στο φυσίγγιο με το προς εκχύλιση στερεό. Έτσι, ο διαλύτης συλλέγεται σταδιακά στον εκχυλιστήρα και μόλις το επίπεδο του διαλύτη ξεπεράσει το ύψος του σιφωνοειδούς βραχίονα επανέρχεται, μέσω αυτού, στη σφαιρική φιάλη για να ανακυκλωθεί σύμφωνα με τα παραπάνω.



Σχήμα 6.1 : Μια σχηματική αναπαράσταση ενός εκχυλιστή Soxhlet
 1. αναδευτήρας 2. σφαιρική φιάλη 3. διαδρομή απόσταξης 4. δακτύλιος 5. στερεά 6. αρχή σιφωνιού
 7. έξοδο σιφωνιού 8. επέκταση προσαρμογέα 9. συμπυκνωτής 10. είσοδος νερού ψύξης 11. έξοδος νερού ψύξης (www.wikipedia.gr/εκχυλίσσεις).

Η εκχύλιση Soxhlet, σε σχέση με το βαθμό, παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι ο διαλύτης εκχυλίζει το στερεό αφού ψυχθεί και δεν προκαλεί αλλοιώσεις στο δείγμα λόγω αυξημένης θερμοκρασίας. Ένα ακόμα πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η αρχική ποσότητα του διαλύτη ανακυκλώνεται και δεν απαιτούνται μεγάλες ποσότητες διαλύτη (Βουδούρης, 1992).

Τα περισσότερα λιπίδια (85-95%) των ελαιοδοτικών σπόρων είναι εύκολα εκχυλίσιμα από την αποκλειστική χρήση ενός κατάλληλου διαλύτη (εξάνιο ή αιθέρα), αλλά το υπόλειμμα του λιπιδίου, το οποίο είναι ισχυρά συνδεδεμένο με τη μήτρα, απαιτεί εξαντλητική επεξεργασία προκειμένου να απομονωθεί. Το γεγονός αυτό

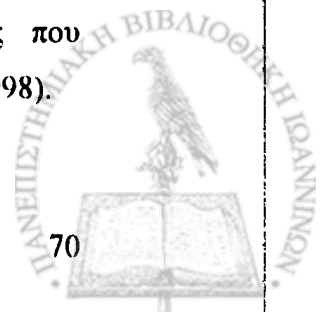


καθιστά την τεχνική συνεχής εκχύλισης Soxhlet μια καλή εναλλακτική λύση για την απομόνωση των λιπιδίων και τον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στους ελαιοδοτικούς σπόρους. Η συνεχής εκχύλιση Soxhlet σε σπορέλαια πλεονεκτεί (συγκεκριμένα: δείγμα και διαλύτης έρχονται σε επαφή κατά τη διάρκεια ολόκληρου του σταδίου εκχύλισης, δεν απαιτείται διήθηση μετά την εκχύλιση, εύκολος χειρισμός και μεγάλη εμπειρία στον τομέα της εκχύλισης για περισσότερο από έναν αιώνα). Η τεχνική αυτή έχει επιλεγεί για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων (OCPs) σε σπόρους ηλίανθου. Η προτεινόμενη μέθοδος σε σπόρους ηλίανθου συνίσταται από τα εξής : (1) ένα στάδιο συνεχής εκχύλισης Soxhlet (2) απομόνωση των OCPs από το λιπίδιο πραγματοποιείται με μια διαδικασία δύο σταδίων υγρής-υγρής εκχύλισης (3) ένα στάδιο με τη χρήση μικροστήλης Florisil και (4) διαχωρισμό-ταυτοποίηση-ποσοτικοποίηση χρησιμοποιώντας GC-MS-MS ([Prados-Rosales R.C. et al., 2003], [Beyer Angelika & Biziuk Marek, 2008]).

6.1.2. Εκχύλιση υγρού-υγρού (Liquid-Liquid Extraction, LLE)

Η εκχύλιση υγρής φάσης (Liquid-Liquid Extraction, LLE) είναι μια κλασσική τεχνική εκχύλισης η οποία χρησιμοποιείται ευρέως και αποτελεί την εκχύλιση ενός διαλύματος ουσιών με ένα υγρό διαλύτη. Βασίζεται στην κατανομή της διαλυμένης ουσίας μεταξύ δύο υγρών που πρακτικά δεν αναμιγνύονται μεταξύ τους. Έτσι η ουσία κατανέμεται μεταξύ των δύο υγρών φάσεων κατά ορισμένη αναλογία και αποκαθίσταται ισορροπία, όταν η ελεύθερη ενέργεια της διαλυμένης ουσίας είναι ίδια και στις δύο φάσεις. Είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί οποιοσδήποτε συνδυασμός δύο διαλυτών, συνήθως όμως η μια από τις δύο φάσεις είναι ένα υδατικό διάλυμα, ενώ η άλλη ένας οργανικός διαλύτης.

Η τεχνική παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα όπως το ότι είναι χρονοβόρα ως διαδικασία, με πολλά στάδια λειτουργίας. Ευνοεί επίσης τη δημιουργία γαλακτωμάτων, γεγονός που δυσκολεύει την αυτοματοποίηση της ενώ ταυτόχρονα γίνεται χρήση μεγάλου όγκου διαλυτών υψηλής καθαρότητας που όχι μόνο αυξάνουν το κόστος αλλά εξαιτίας της τοξικότητας τους θέτουν σε κίνδυνο την υγεία του προσωπικού και δημιουργούν τοξικά εργαστηριακά απόβλητα, γεγονός που προσθέτει επιπλέον κόστος στη διαχείριση των αποβλήτων αυτών (Cantwell, 1998).



Η εκχύλιση υγρού-υγρού (LLE) είναι μία από τις προτιμότερες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση των φυτοφαρμάκων σε σπορέλαια. Συγκεκριμένα, η τεχνική LLE επιλέχθηκε ως μία από τις καταλληλότερες μέθοδος για την ανάλυση των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε σογιέλαιο με τα πλεονεκτήματα του χαμηλού κόστους, χωρίς ειδικές απαιτήσεις οργάνων και την ευκολία διεξαγωγής αποτελεσμάτων. Μετά την τεχνική LLE, σε πρώτη φάση, το έλαιο σε οργανικό διαλύτη μειώνεται με φυγοκέντρηση με βάση τη διαφορά της μάζας του ελαίου σόγιας και των διαλυτών εκχύλισης. Στη συνέχεια, το σογιέλαιο διαχωρίζεται από τα φυτοφάρμακα με κατάψυξη ([Thanh Dong Nguyen et al., 2010], [Beyer Angelika & Biziuk Marek, 2008] και [G.René van der Hoff et al., 1996]).

6.1.3. Εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction, SPE)

Στην ανάλυση υπολειμμάτων, η εκχύλιση δια της στερεάς φάσης χρησιμοποιείται για την άμεση εκχύλιση των οργανικών ενώσεων από υγρά δείγματα αλλά αποτελεί και βασική τεχνική καθαρισμού των εκχυλισμάτων οργανικού διαλύτη πριν από το ποσοτικό προσδιορισμό των αναλυτών.

Με την SPE επιλύονται πολλά προβλήματα της εκχύλισης υγρού/υγρού, όπως π.χ.

- ο ατελής διαχωρισμός φάσεων,
- η μη ποσοτική ανάκτηση των διαχωριζόμενων ουσιών,
- η χρήση ακριβού και εύθραυστου εξοπλισμού (διαχωριστικές χοάνες),
- χρήση και απόρριψη μεγάλων ποσοτήτων δαπανηρών και κατά κανόνα εύφλεκτων ή/και τοξικών οργανικών διαλυτών.

Τα βασικότερα πλεονεκτήματα της SPE η οποία αντικατέστησε ουσιαστικά την εκχύλιση υγρού-υγρού είναι τα παρακάτω :

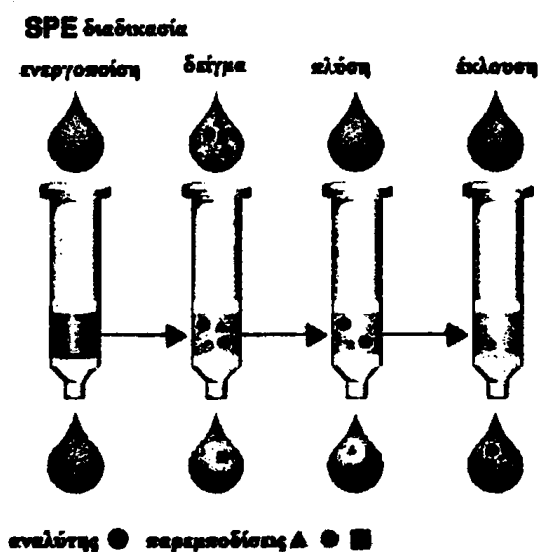
- Πληρέστερη εκχύλιση του αναλύτη
- Περισσότερο αποτελεσματικός διαχωρισμός των παρεμποδιζουσών ουσιών από τις προσδιοριζόμενες ουσίες
- Μειωμένη κατανάλωση οργανικού διαλύτη
- Ευκολότερη συλλογή του αναλύτη
- Πιο εύκολες διεργασίες για τον χειριστή
- Απομάκρυνση των σωματιδίων

- Ευκολότερη αυτοματοποίηση

Σημαντικά μειονεκτήματα της εκχύλισης είναι τα εξής :

- Μεταβλητότητα των φυσιγγίων της SPE
- Μη αντιστρεπτή προσρόφηση κάποιων αναλυτών
- Φυσίγγια μιας χρήσης (υψηλό κόστος).

Η SPE χρησιμοποιείται κυρίως για την επεξεργασία υγρών δειγμάτων και την εκχυλιστική δέσμευση από αυτά ημιπτητικών ή μη πτητικών ενώσεων. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για στερεά δείγματα τα οποία προηγουμένως θα έχουν υποστεί εκχύλιση με κατάλληλο διαλύτη (Tsoutsi C.S. et al., 2008).



Σχήμα 6.2 : Στάδια εφαρμογής εκχύλισης στερεάς φάσης (www.wikipedia.gr/εκχυλίσαις).

Η τεχνική της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια (Σχήμα 6.2) :

1) Προετοιμασία του προσροφητικού υλικού (conditioning). Μικρή ποσότητα οργανικού διαλύτη διέρχεται μέσω του δίσκου εκχύλισης ή της μικροστήλης. Ένα μέρος αυτού προσροφάται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και την καθιστά ανάλογα του συστήματος εκχύλισης πιο συμβατή με το διάλυμα του δείγματος, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται απομάκρυνση ξένων προς την ανάλυση,

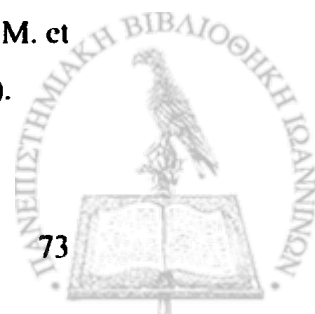
προσροφημένων οργανικών ουσιών, από το στρώμα του προσροφητικού (Mayer L. M., Poole F. C., 1994 & Thurman E. M., Millis M. S., 1998).

2) Εκχύλιση-Προσρόφηση : Τα δείγμα διέρχεται από τη μικροστήλη ή το δίσκο εκχύλισης, με εφαρμογή πίεσης ή κενού, ενώ ο ρυθμός ροής θα πρέπει να διατηρείται κατά το δυνατόν σταθερός.

3) Έκπλυση : Η έκπλυση του προσροφητικού υλικού έχει ως σκοπό την απομάκρυνση παρεμποδιστικών ουσιών, που πιθανόν να υπάρχουν, χωρίς να γίνει έκλυση των αναλυόμενων ουσιών.

4) Έκλυση : Χρησιμοποιείται κατάλληλος όγκος οργανικού διαλύτη (ή μίγματος διαλυτών), για τη ποσοτική έκλυση των αναλυόμενων ουσιών και τη μεταφορά τους σε υγρή φάση. Η επιλογή του διαλύτη έκλυσης καθορίζεται από τη φύση του ίδιου και της προς εκρόφηση ένωσης ενώ ο συντελεστής κατανομής στο σύστημα προσροφητικού υλικού-διαλύτη θα πρέπει να ευνοεί την μεταφορά του φυτοφαρμάκου στο διαλύτη έκλυσης (Amnrazzi E.G., Albanis T.A., 2009).

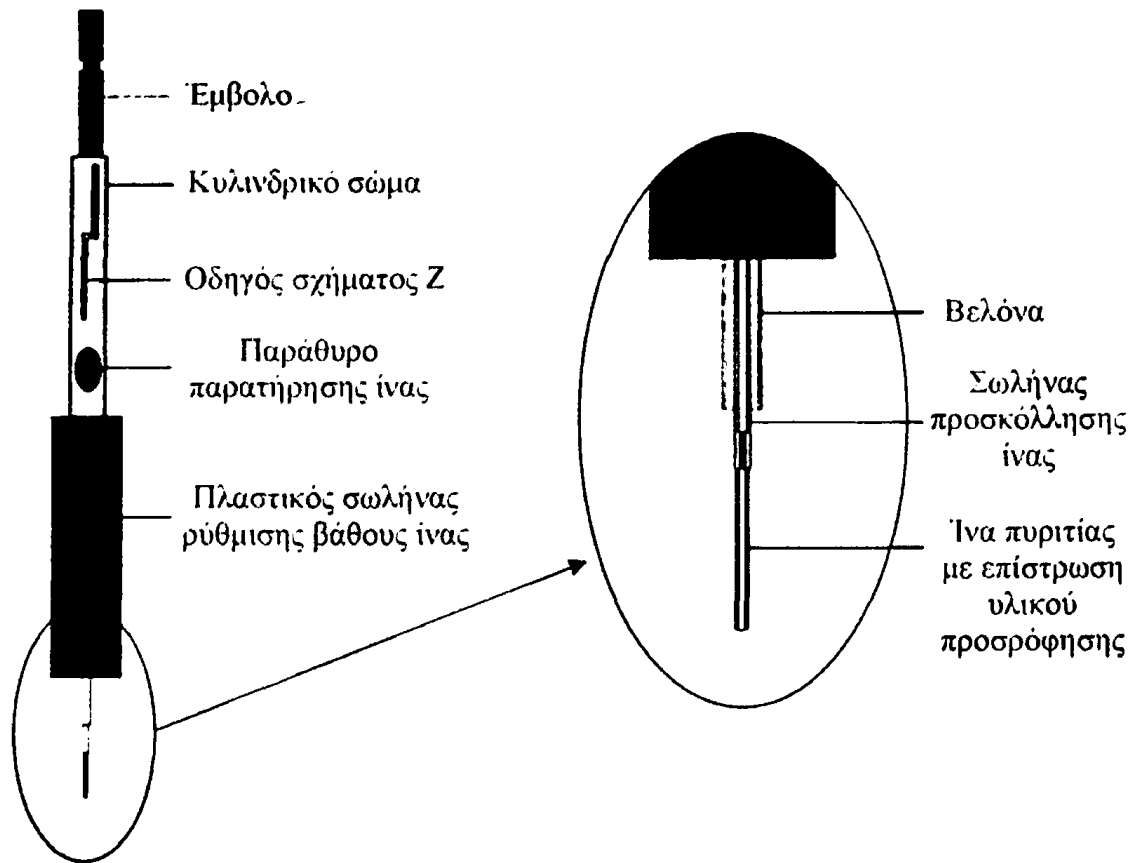
Η εκχύλιση στερεάς φάσεως είναι η πιο κοινή τεχνική για την ανίχνευση-προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε σπορέλαια. Πάνω από το 70% των τεχνικών βασίζονται στο διαχωρισμό, την ταυτοποίηση και την ποσοτικοποίηση των φυτοφαρμάκων που πραγματοποιείται με χρωματογραφικές τεχνικές συζευγμένη με ανιχνευτές φασματογράφου μάζας. Σε γενικές γραμμές, η ανάλυση των σπορέλαιων εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε έλαια των ελαιοδοτικών σπόρων. Η εκχύλιση στερεάς φάσεως περιλαμβάνει τη χρήση φυσιγγίων μίας χρήσεως. Καθώς το διάλυμα του δείγματος διέρχεται διαμέσου της κλίνης του ενεργοποιημένου προσροφητικού, οι αναλυτές συγκεντρώνονται επί της επιφανείας του, ενώ τα άλλα συστατικά του δείγματος διέρχεται διαμέσου της κλίνης. Υπάρχουν πολλοί τύποι φυσιγγίων που είναι εμπορικά διαθέσιμα και εφαρμόζονται για την ανάλυση των σπορέλαιων, όπως Florisil, αλουμίνα, σίλικα, C18, βινυλβενζολίου πολυμερή, και άνθρακα, αν και είναι χρήσιμα για συγκεκριμένες κατηγορίες παρασιτοκτόνων. βρέθηκαν να είναι επαρκής για τον καθαρισμό των σπορέλαιων και την ανάκτηση ενός ποικίλου καταλόγου φυτοφαρμάκων. Σύμφωνα με τις μελέτες των Frances A. Esteve-Turillas και Gilbert-López Bienvenida, η αλούμινα και η C18 παρέχει καλύτερα αποτελέσματα στον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα σπορέλαια ([Beyer Angelika & Biziuk Marek, 2008], [Gilbert-López Bienvenida et al., 2009], [Gillespie Allesia M. et al., 1991], [Niessner G. et al., 1999] και [Frances A. Esteve-Turillas et al., 2005]).



6.1.4. Μικροεκχύλιση δια της στερεάς φάσης (Solid Phase MicroExtraction, SPME)

Η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME) είναι μια νέα τεχνική που αναπτύχθηκε το 1990 από τους Arthur και Pawlitzyn, για την εκχύλιση πτητικών και λιγότερο πτητικών συστατικών από υγρές φάσεις ή από την υπερκείμενη φάση ενός υγρού ή μιας στερεής φάσης. Χρησιμοποιείται ευρέως στην ανάλυση φαρμάκων, εντομοκτόνων, αρωματικών και πτητικών ενώσεων σε περιβαλλοντικά δείγματα, τρόφιμα και βιολογικά υποστρώματα.

Στη SPME χρησιμοποιείται μια ειδική σύριγγα στην άκρη της οποίας υπάρχει μια μικρούς μήκους ίνα. Η ίνα λειτουργεί ως στατική φάση και κατασκευάζεται από συμπιεσμένη πυριτία, η οποία καλύπτεται εξωτερικά με μια πολυμερική στατική φάση, π.χ. πολυακρυλικό ή πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο. Εξωτερικά προστατεύεται από έναν προσαρμοζόμενο οδηγό βελόνας αφού, προκειμένου να εισέλθει στην υπερκείμενη φάση (HS-SPME) ή στο διάλυμα (SPME) ενός αεροστεγώς κλεισμένου δοχείου που περιέχει το δείγμα, θα πρέπει να διαπεράσει μια μεμβράνη. Μετά το τρύπημα της μεμβράνης ο οδηγός αυτός αφαιρείται για το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την πραγματοποίηση της εκχύλισης και κατόπιν η ίνα επαναφέρεται μέσα σ' αυτόν. Η SPME συνδυάζεται γενικά με αέρια χρωματογραφία, όταν πρόκειται για προσδιορισμό ημι-πτητικών οργανικών ενώσεων σε περιβαλλοντικά ή βιολογικά δείγματα τροφίμων. Μπορεί επίσης να συνδυαστεί με υγρή χρωματογραφία όταν πρόκειται για μη πτητικές και/ή πολικές ενώσεις (Rijke et al., 2006).



Σχήμα 6.3 : Συσκευή μικροεκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPME)
(www.wikipedia.gr/εκχυλίσσεις).

Έτσι η συσκευή της SPME μοιάζει με μια τροποποιημένη σύριγγα η οποία αντί για βελόνα περιέχει μια ενσωματωμένη ίνα με διαφορετικά προσροφητικά υλικά. Το προσροφητικό υλικό συμπεριφέρεται σαν «σφουγγάρι» προσυγκεντρώνοντας έτσι τις προσδιοριζόμενες ενώσεις.

Η SPME είναι μια γρήγορη και εύκολη στη χρήση τεχνική. Για την παγίδευση των πτητικών συστατικών συνήθως δεν χρειάζονται περισσότερα από 30 λεπτά. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της SPME είναι τα εξής :

- ❖ Η εκχύλιση πραγματοποιείται χωρίς την χρήση οργανικών διαλυτών
- ❖ Υψηλή ευαισθησία και εκλεκτικότητα
- ❖ Απλή συνδεσμολογία
- ❖ Χαμηλό κόστος
- ❖ Χωρίς προκατεργασία δείγματος
- ❖ Χωρίς βήματα καθαρισμού

Η εκλεκτικότητα της SPME καθορίζεται από την εκλεκτικότητα του πολυμερούς κατασκευής της ίνας. Τα μειονεκτήματα της SPME σε σχέση με άλλες τεχνικές υπερκείμενης φάσης είναι η μικρότερη ευαισθησία και η εύκολη θραύση των ινών (Gordon, 2001).

Οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της διεργασίας της εκχύλισης είναι το υλικό (πάχος, πολικότητα) της ίνας, ο χρόνος εκχύλισης, η φύση του προς εκχύλιση δείγματος (pH, περιεχόμενες παρεμποδίζουσες πτητικές ενώσεις, η ιοντική ισχύς του διαλύματος), ο ρυθμός ανάδευσης του δείγματος, η προσθήκη Na₂SO₄, η θερμοκρασία, η διάρκεια ζωής της ίνας, η αναπαραγωγικότητα, το εύρος γραμμικότητας και τα όρια ανίχνευσης.

Η μικροεκχύλιση δια της στερεάς φάσης είναι μια καλή εναλλακτική λύση για την ανάλυση των υπολειμμάτων οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων σε ελαιόλαδο και σπορέλαια. Η ανάλυση των σπορέλαιων πραγματοποιείται σε ένα ανοιχτό σωληνοειδές τετηγμένο οξειδίο του πυριτίου που χρησιμοποιείται ως συσκευή εκχύλισης. Η SPME είναι πολύ χρήσιμη για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων ακόμα και από υγρή τροφή και χυμό φρούτων ([Beyer Angelika & Biziuk Marek, 2008]).

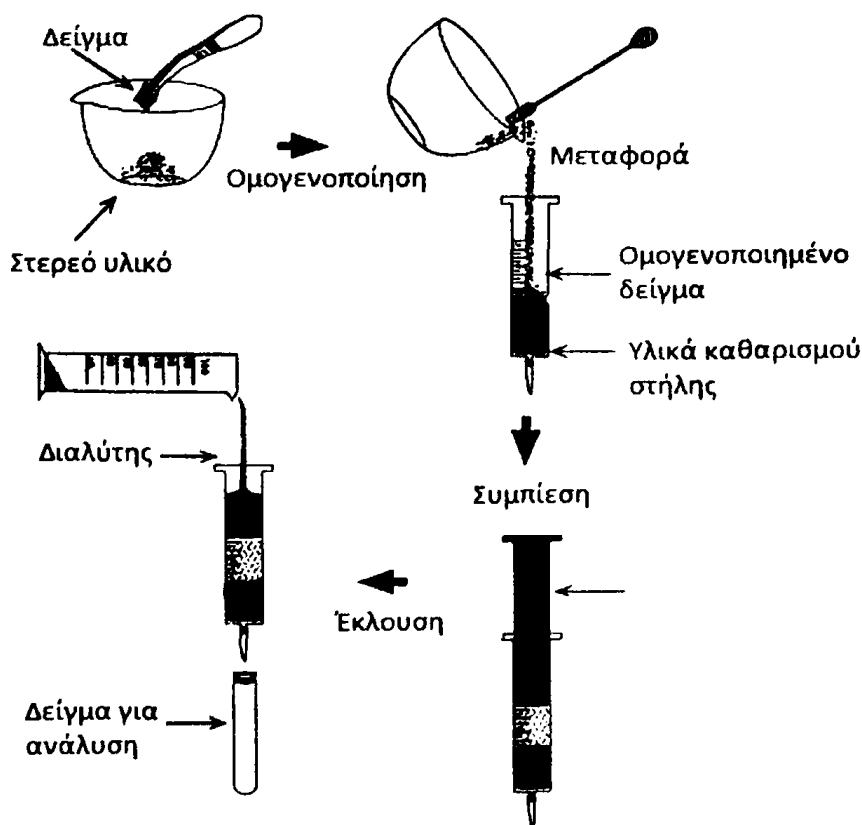
6.1.5. Εκχύλιση στερεάς φάσης διασποράς (Matrix Solid Phase Dispersion, MSPD)

Η MSPD περιλαμβάνει την ανάμιξη μικρής ποσότητας δείγματος (0.1-5.0 g) με στερεό υπόστρωμα, που χρησιμεύει ως υλικό διασποράς, τη δημιουργία ομογενούς μίγματος, με το οποίο κατασκευάζεται χρωματογραφική στήλη και έκλουση των φυτοφαρμάκων με κατάλληλη ποσότητα οργανικού διαλύτη. Το πλεονέκτημα της τεχνικής είναι ότι η εκχύλιση των υπολειμμάτων και ο καθαρισμός του εκχυλίσματος πραγματοποιούνται ταυτόχρονα σε μια διεργασία μειώνοντας έτσι το κόστος της ανάλυσης σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους εκχύλισης (Ahment 2001).

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, το δείγμα τοποθετείται σε ένα γουδί το οποίο περιέχει το υποστηρικτικό υλικό προσδεμένης φάσης και αναμιγνύονται με γυάλινο γουδοχέρι για κατάλληλο χρονικό διάστημα ώστε να επέλθει πλήρης διάρρηξη και διασπορά του δείγματος. Ο χρόνος της ανάμιξης εξαρτάται από το ποσοστό του συνεκτικού ιστού ή άλλου άκαμπτου βιοπολυμερούς περιεχομένου του δείγματος. Όταν ολοκληρωθεί η ανάμιξη, το μίγμα τοποθετείται (πακτώνεται) σε μια άδεια στήλη (όταν δεν απαιτείται καθαρισμός) ή στην κορυφή μιας στήλης όπου στη βάση



της έχει τοποθετηθεί προσροφητικό υλικό (όταν πραγματοποιείται ταυτόχρονος-ενός σταδίου-καθαρισμός). Η στήλη είναι μια άδεια σύριγγα όπου στη βάση της και στην κορυφή της, μετά την τοποθέτηση των υλικών, τοποθετείται φίλτρο (frit) που μπορεί να είναι ανοξειδωτο ατσάλι, πολυπροπυλένιο, σελουλόζη ή σιλιανοποιημένος υαλοβάμβακας. Μετά την τοποθέτηση των υλικών, ακολουθεί συμπίεση του μίγματος με ένα τροποποιημένο έμβολο ώστε να αποφευχθούν κανάλια (κενός χώρος) εντός της στήλης. Κατά το τελευταίο στάδιο, προστίθεται κατάλληλος διαλύτης ή μίγμα διαλυτών ώστε να εκλουστούν οι υπό ανάλυση ενώσεις. Η έκλυση γίνεται είτε υπό ατμοσφαιρική πίεση είτε με την εφαρμογή ήπιου κενού. Διακρίνονται δύο περιπτώσεις κατά τα στάδια της έκλυσης : α) οι υπό ανάλυση ενώσεις παραμένουν στη στήλη ώστε να εκλουστούν πρώτα οι παρεμποδίζουσες ουσίες (στάδιο πλυσίματος) και μετά εκλύονται με διαφορετικό διαλύτη β) οι παρεμποδίζουσες ουσίες παραμένουν στη στήλη (στάδιο ταυτόχρονου καθαρισμού) και εκλύονται οι υπό ανάλυση ενώσεις (Lambrouliou D. A. & Albanis T. A., 2007).



Σχήμα 6.4 : Τα κυριότερα στάδια της διαδικασίας εκχύλισης με τη μέθοδο της διασποράς του υποστρώματος σε στερεά φάσης ([www.wikipedia.gr/εκχυλ\(σεις\)](http://www.wikipedia.gr/εκχυλ(σεις))).

Το γεγονός ότι επιτυγχάνεται πλήρης λύση των κυττάρων, ερμηνεύει τα υψηλά ποσοστά ανακτήσεων που επιτυγχάνονται με την μέθοδο. Οι δυναμικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της εφαρμογής της τεχνικής της εκχύλισης με διασπορά προσροφητικού υλικού στο υπόστρωμα δεν είναι πλήρως κατανοητές, ωστόσο υπάρχουν παράγοντες που αναμφίβολα επιδρούν στην απόδοση της τεχνικής. Σε γενικές γραμμές οι παράγοντες αυτοί είναι οι ίδιοι που επηρεάζουν την απόδοση της τεχνικής εκχύλισης δια της στερεάς φάσης.

Η διασπορά δείγματος σε στερεή φάση (MSPD) είναι μια τεχνική που επιτρέπει την εκχύλιση των αναλυτών από δείγματα ομογενώς διασκορπισμένα σε στερεό μέσο, συνήθως πυρίτια C18 ή C8. Έτσι η εκχύλιση και ο καθαρισμός ενός δείγματος διεξάγονται ταυτόχρονα, με γενικά καλές ανακτήσεις και ακρίβεια. Η MSPD χρησιμοποιείται συχνά για τον προσδιορισμό φυτοφαρμάκων σε φρούτα, λαχανικά, πόσιμα υγρά και τρόφιμα (Rijke et al., 2006).

Μία νέα παραλλαγή της εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE), είναι η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης διασποράς (MSPD). εισήχθη σε διάφορες μεθόδους ανίχνευσης πολύ-υπολειμματικών φυτοφαρμάκων στα σπορέλαια. Στα φυτικά έλαια η χρήση της MSPD γίνεται σε συνδυασμό με την μικροστήλη Florisil. Η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης διασποράς είναι μια τεχνική εκχύλισης και καθαρισμού που χρησιμοποιείται για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό των διαφόρων υπολειμμάτων από ημιστερεά και στερεά δείγματα. Αυτή η τεχνική περιλαμβάνει την ομογενοποίηση του δείγματος, την κυτταρική διάσπαση και καθαρισμό σε μια ενιαία διαδικασία. Η MSPD περιλαμβάνει την διασπορά του δείγματος ελαίου σε ένα στερεό προσροφητικό, ακολουθούμενη από καθαρισμό και την έκλυση των αναλυτών με ένα σχετικά μικρό όγκο του διαλύτη. Τα εκχυλίσματα που λαμβάνονται είναι έτοιμα για ανάλυση ([Beyer Angelika & Biziuk Marek, 2008], [Gillespie Allesia M. et al., 1991] και [Niessner G. et al., 1999]).

6.1.6. Υπερκρίσιμη ρευστή εκχύλιση (SFE)

Στη SFE το δείγμα τοποθετείται σε δοχείο συνεχούς ροής και ένα υπερκρίσιμο ρευστό (συνήθως CO₂) διέρχεται από το δείγμα. Μετά από αποσυμπίεση το εκχυλιζόμενο δείγμα συλλέγεται σε διαλύτη ή παγιδεύεται σε προσροφητικό και εκροφάται με πλύση με διαλύτη. Στη συγκεκριμένη τεχνική υπάρχει δυνατότητα αυτοματοποίησης, ενώ το δείγμα προσυγκεντρώνεται και είναι καθαρό, επειδή το



CO₂ απομακρύνεται μετά την εκχύλιση. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η τεχνική αυτή βρίσκεται ακόμα στο στάδιο της ανάπτυξης.

Η υπερκρίσιμη ρευστή εκχύλιση (SFE) είναι μια επίσης ελκυστική εναλλακτική λύση για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων σε έλαια (ηλιελαίου, αραβοσιτελαίου και σησαμελαίου). Τα κύρια πλεονεκτήματα της SFE είναι η δυνατότητα λήψεως καθαρών εκχυλισμάτων με μειωμένη κατανάλωση διαλυτών (μηδέν σε πολλές περιπτώσεις) και σε λίγο χρόνο, όπου τα εκχυλίσματα μπορούν συχνά να αναλυθούν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό ([Beyer Angelika & Biziuk Marek, 2008], [Fiori Luca, 2009], [Kirihamiti H. K. et al., 2002], [Corso Marinês P. et al., 2010] και [Salgin U. et al., 2006]).

Η SFE χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε σπόρους σόγιας. Σύμφωνα με τη μελέτη της Gillepsie A. M. ο προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με τη χρήση διοξειδίου του άνθρακα ως υπερκρίσιμο ρευστού και ακετόνη ως διαλύτης συλλογής. Ένα πρόσθετο βήμα απαιτείται για τα δείγματα σόγιας. Έτσι, για τα δείγματα σόγιας μετά την χρήση ενός φυσιγγίου C18 διέρχονται και από ένα φυσιγγίο Envicarb-NH₂ (Gillepsie Allesia M. et al., 1991).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΣΠΟΡΕΛΑΙΑ

7.1. Γενικά

Τα φυτοφάρμακα αποτελούν σήμερα ένα σημαντικό μέσο για την προστασία των καλλιεργούμενων φυτών από διάφορους εχθρούς, ασθένειες και ζιζάνια με αποτέλεσμα να διασφαλίζεται και να αυξάνεται η γεωργική παραγωγή. Πάνω από 800 ενώσεις εφαρμόζονται στις γεωργικές καλλιέργειες με σκοπό τον έλεγχο ανεπιθύμητης μούχλας, εντόμων ή ζιζανίων ([C. Tomlin, 2003], [Gilbert-López Bienvenida, García-Reyes Juan F., Molina-Díaz Antonio, 2009]).

Τα σπορέλαια είναι συμπυκνωμένα, υδρόφοβα υγρά που περιέχουν πτητικές αρωματικές ενώσεις όπως π.χ. το σογιέλαιο εκχυλίζεται από σόγια (*Glycine max*). Τα παράσιτα μολύνουν όλα τα μέρη του ελαιοδοτικού φυτού (ηλιάνθος, αραβόσιτος, σόγια και σουσάμι) σε όλα τα στάδια της ανάπτυξης και μπορεί να προκαλέσει μείωση της απόδοσης 20 - 50%. Έτσι οδηγεί τους αγρότες στη χρήση φυτοφαρμάκων για την προστασία των καλλιεργειών τους (Thanh Dong Nguyen, Myoung Hee Lee, Gae Ho Lee, 2010).

Η κατανάλωση φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα δίνεται στο παρακάτω πίνακα.

Σπορέλαια	Δραστικές ουσίες	Κατηγορία
Ηλιέλαιο	Cypermethrin	ENTOMOKTONO
	Ferric phosphate	ΚΟΧΛΙΟΛΕΙΜΑΤΟΚΤΟΝΟ
	Linuron	ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΟ
	Pendimethalin	
	Flurochloridone	
	Fluazifop-p-butyl	
	Quizalofop-p-ethyl	
Αραβοσιτέλαιο	Chlorpyrifos	ENTOMOKTONO
	Cypermethrin	ΚΟΧΛΙΟΛΕΙΜΑΚΤΟΝΟ
	Ferric phosphate	



	Flurochloridone	ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΟ
	Linuron	
	Pendimethalin	
	Captan	
Σογιέλαιο	Chlorpyrifos	ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΟ
	Pendimethalin	ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΟ
	Fluazifop-p-butyl	
	Quizalofop-p-ethyl	
Σησαμέλαιο	Chlorpyrifos	ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΟ

Πίνακας 7.1 : Κατάλογος Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων Σπορέλαιων (πηγή : Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, στοιχεία : 2012. www.minagric.gr/syspest).

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ	ΔΡΑΣΤΙΚΗ ΟΥΣΙΑ	ΚΑΛΙΕΡΓΕΙΑ
ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΑ	Alphacypermethrin 6%SC	Αραβόσιτος (μόνο για έντομα εδάφους)
	Imidacloprid 20%	Αραβόσιτος (απολύμανση και επένδυση σπόρων)
	Deltamethrin 2,5%WP	Αραβόσιτος
	Cyfluthrin10%	Αραβόσιτος
	Cyfluthrin10% +propane/butan (15:85) 75%	Αραβόσιτος
	Deltamethrin 2,5%EC	Αραβόσιτος
	B. Thuringiensis var. kurstaki 32000 IU/mgr, WP	Αραβόσιτος
	B. Thuringiensis var. kurstaki12000 IU/mg SC	Αραβόσιτος
ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΑ	Mancozeb80% WP	Αραβόσιτος (απολύμανση και επένδυση σπόρων)
	Calcium copper sulfate	Αραβόσιτος (απολύμανση και επένδυση σπόρων)
ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ	Pendimethaline	Αραβόσιτος Ηλιανθος Σόγια
	Quizalofop-p-ethyl	Αραβόσιτος Ηλιανθος Σόγια
	Dicamba	Αραβόσιτος
	Linuron	Αραβόσιτος Ηλιανθος
	S - metolachlor	Αραβόσιτος



	Oxyfluorfen	Ηλιάνθος
ΤΡΩΚΤΙΚΟΚΤΟΝΑ	Brodifacoum 0,005%	Αραβόσιπος Ηλιάνθος Σόγια Σουσάμι
	Bromadiolone 0,005%	Αραβόσιπος Ηλιάνθος Σόγια Σουσάμι
ΕΛΚΥΣΤΙΚΑ, ΑΠΩΘΗΤΙΚΑ	methyl nonyl ketone 1% (ΦΙΔΙΑ)	Αραβόσιπος Ηλιάνθος Σόγια Σουσάμι

Πίνακας 7.2 : Χρησιμοποιούμενα γεωργικά φυτοπροστατευτικά προϊόντα και η δραστική ουσία τους, που χρησιμοποιούνται ανά καλλιέργεια στην Ελλάδα (στοιχεία Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων : 2012 www.minagric.gr/syspest).

Η παρούσα μελέτη, λαμβάνοντας υπόψη τους δυνητικούς κινδύνους που μπορεί να προκύψουν από την εφαρμογή των προϊόντων φυτοπροστασίας, έχει ως σκοπό τον προσδιορισμό τριών οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων (Chlorpyrifos, Cypermethrin, Pendimethalin) σε αντιπροσωπευτικά σπορέλαια (ηλιέλαιο, αραβοσιτέλαιο, σογιέλαιο και σησαμέλαιο) που προμηθεύτηκαν από καταστήματα λιανικής πώλησης.

Στόχος της μελέτης αυτής είναι να εξετάσουμε κάτω από τις ίδιες συνθήκες, τον προσδιορισμό και την ανίχνευση μερικών από τις δραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ευρέως στις γεωργικές καλλιέργειες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή σπορέλαιων.

7.2. Ανασκόπηση αναλυτικών μεθόδων προσδιορισμού υπολειμμάτων στο ηλιέλαιο

Τα ελαιοδοτικά φυτά είναι από τα πιο δύσκολα υποστρώματα στην ανάλυση των υπολειμμάτων καθώς περιλαμβάνουν υψηλά ποσοστά λίπους (π.χ. σογιέλαιο > 95% τριγλυκερίδια) (Thanh Dong Nguyen et al., 2010) αλλά και πολλά διαφορετικά συστατικά που καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος φυσικοχημικών ιδιοτήτων που παρεμποδίζουν ποικιλοτρόπως την ανάλυση των υπολειμμάτων και καθιστούν ιδιαίτερα δύσκολη την ανάπτυξη πολύ-υπολειμματικών μεθόδων προσδιορισμού

φυτοφαρμάκων με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες (Amvrazi E.G., Albanis T. A., 2008).

Η πιο εφαρμόσιμη μέθοδος είναι η εκχύλιση στερεάς φάσεως (SPE). Το δείγμα ηλιελαίου (5g) εκχυλίζεται με ακετονιτρίλιο ή μεθανόλη χρησιμοποιώντας στήλη C18. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε από τους Gilbert-López et al. (2009) και Gillespie A.M. et al. (1991), για την ανίχνευση αντίστοιχα 7 πυρεθροειδών και οργανοφωσφορικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων μεταξύ των οποίων το Cypermethrin και το Chlorpyrifos. Επίσης οι Gilbert-López et al. (2009), για την ανίχνευση 19 οργανοχλωριομένων φυτοφαρμάκων μεταξύ των οποίων και το Chlorpyrifos, χρησιμοποίησαν δείγμα ηλιελαίου (25g) το οποίο διαλύθηκε σε 10 mL οξικού αιθυλεστέρα : κυκλοεξανίου (1:1).

Οι Niessner G. et al. (1999), για την ενεργοποίηση της στήλης χρησιμοποίησαν 2-3 mL οξικού αιθυλεστέρα, μεθανόλης και νερού. Στη συνέχεια δείγμα ηλιελαίου (10g) εκχυλίστηκαν με 4 mL οξικού αιθυλεστέρα σε στήλη Florisil. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων.

Οι Francesc A. Esteve-Turrillas et al. (2005), για την ανίχνευση πυρεθροειδών φυτοφαρμάκων μεταξύ άλλων και το Cypermethrin, σε δείγμα ηλιελαίου (5g) προστέθηκαν 15 mL εξανίου και το μίγμα ομογενοποιείται. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν τρεις διαδοχικές εκχυλίσεις με 5 mL ακετονιτρίλιο. Το εκχύλισμα των 15 mL ακετονιτρίλιου διοχετεύθηκαν σε στήλη C18 (ταχύτητα δύο σταγόνες ανά sec). Μια επιπλέον ποσότητα 10 mL ακετονιτρίλιου διοχετεύθηκε στη στήλη C18. Τα εκλούσματα εξατμίστηκαν σε περιστροφικό εξατμιστήρα (45°C σε 100 mbar). Το υπόλειμμα διαλύθηκε με 0,5 mL ισοοκτάνιο.

Οι Ruiz-Medina A. et al. (2012), χρησιμοποίησαν μια εναλλακτική τεχνική εκχύλισης την QuEChERS για την ανίχνευση καρβαμιδικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Η μέθοδος στηρίχθηκε στην εκχύλιση εντός φυσιγγίου διαδοχικών ποσοτήτων δείγματος ηλιελαίου και διαλύτη αντίστοιχα.

Οι Prados-Rosales et al. (2003), χρησιμοποίησαν την τεχνική της εκχύλισης Soxhlet για την ανίχνευση οργανοχλωριομένων φυτοφαρμάκων. Η μέθοδος βασίστηκε στην διπλή εκχύλιση δείγματος ηλιελαίου (10g) χρησιμοποιώντας εκχυλιστήρα Soxhlet. Μετέπειτα 2 ml n-εξανίου, 1 mg από Na₂SO₄ και 10 ml ακετονιτρίλιου κορεσμένο με n-εξάνιο (90:10, v / v) προστέθηκαν στο εκχύλισμα ηλιελαίου και το μίγμα ανακινήθηκε για 30 λεπτά.



7.3. Ανασκόπηση αναλυτικών μεθόδων προσδιορισμού υπολειμμάτων στο σογιέλαιο

Οι ίδιες τάσεις όσων αφορά τον καθαρισμό των εκχυλισμάτων επικρατούν και κατά την μελέτη των μεθόδων που έχουν αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο σογιέλαιο. Οι αναλυτικές μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο σογιέλαιο είναι η εκχύλιση υγρής-υγρής φάσης (LLE) και στερεής φάσης (SPE).

Πολλές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί με κοινό στόχο την απλοποίηση της διαδικασίας εκχύλισης. Για τον λόγο αυτό, οι Gilbert-López et al. (2009), εφάρμοσαν δύο μεθόδους για την ανίχνευση πυρεθροειδών φυτοπροστατευτικών προϊόντων μεταξύ των οποίων και το Cypermethrin. Η πρώτη μέθοδος βασίστηκε στην εκχύλιση δείγματος σογιελαίου (5g) με ακετονιτρίλιο ή μεθανόλη χρησιμοποιώντας στήλη C18. Στην δεύτερη μέθοδο η εκχύλιση και ο καθαρισμός πραγματοποιείται με 2 στήλες (πρώτη στήλη : Extrelut-3 και δεύτερη στήλη : ένα συνδυασμό φυσιγγίων του Extrelut-1 + C18).

Επίσης οι Gilbert-López et al. (2009), για την ανίχνευση οργανοχλωριομένων φυτοφαρμάκων, χρησιμοποίησαν την μέθοδο της εκχύλισης με 2 φυσιγγία : Extrelut-3 και C18 (τα φυσιγγία C18 επιλέχτηκαν λόγω του βέλτιστου καθαρισμού και ανάλυσης ανάκτησης) καθώς και την μέθοδο εκχύλισης δείγματος σογιελαίου (25g) το οποίο διαλύθηκε σε 10 mL οξικού αιθυλεστέρα : κυκλοεξάνιο (1:1) (η προετοιμασία του δείγματος σογιελαίου πραγματοποιείται με τη Χρωματογραφία Διαπέρασης Πηκτής (GPC). Επιπλέον οι Gilbert-López et al. (2009), για την ανίχνευση οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων, χρησιμοποίησαν την μέθοδο της εκχύλισης με ακετονιτρίλιο.

Οι Gillespie A.M. et al. (1991), για την ανίχνευση οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων, χρησιμοποίησαν την μέθοδο της εκχύλισης δείγματος σογιελαίου (5g) με ακετονιτρίλιο ή μεθανόλη χρησιμοποιώντας φυσιγγία C18.

Επιπλέον οι Frances A. Esteve-Turrillas et al. (2005), για την ανίχνευση πυρεθροειδών φυτοφαρμάκων μεταξύ άλλων και το Cypermethrin, σε δείγμα σογιελαίου (5g) προστέθηκαν 15 mL εξανίου και το μίγμα ομογενοποιείται. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν τρεις διαδοχικές εκχυλίσεις με 5 mL ακετονιτρίλιο. Το εκχύλισμα των 15 mL ακετονιτρίλιου διοχετεύθηκαν σε στήλη C18 (ταχύτητα δύο σταγόνες ανά sec). Μια επιπλέον ποσότητα 10 mL ακετονιτρίλιου διοχετεύθηκε στη

στήλη C18. Τα εκλούσματα εξατμίστηκαν σε περιστροφικό εξατμιστήρα (45°C σε 100 mbar). Το υπόλειμμα διαλύθηκε με 0,5 mL ισοοκτάνιο.

Κατά την προετοιμασία δειγμάτων σογυλαίου μέσω της εκχύλιση της υγρής-υγρής φάσης (LLE) οι Thanh Dong Nguyen et al. (2010), χρησιμοποίησαν δείγμα σογυλαίου (5g) το οποίο τοποθετήθηκε σε ένα σωλήνα 50 mL Teflon και διαλύθηκε με 5 mL μίγματος ακετόνης και n-εξανίου (3:2). Το μίγμα εκχυλίστηκε 2×5 mL με MeCN. Η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση οργανοφωσφορικών και πυρεθροειδών φυτοπροστατευτικών προϊόντων.

7.4. Ανασκόπηση αναλυτικών μεθόδων προσδιορισμού υπολειμμάτων στο αραβοσιτέλαιο

Η πλέον συνηθισμένη μέθοδος προετοιμασίας δείγματος αραβοσιτελαίου που έχει αναπτυχθεί είναι η εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE).

Οι Gilbert-López et al. (2009) και Gillespie A.M. et al. (1991), για την ανίχνευση 7 πυρεθροειδών και οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων μεταξύ των οποίων το Cypermethrin και το Chlorpyrifos, χρησιμοποίησαν δείγμα αραβοσιτελαίου (5g) το οποίο εκχυλίζεται με ακετονιτρίλιο ή μεθανόλη χρησιμοποιώντας στήλες C18. Επιπλέον, οι Gilbert-López et al. (2009) για την ανίχνευση οργανοχλωριομένων φυτοπροστατευτικών προϊόντων, πραγματοποίησαν την εκχύλιση με δύο τρόπους είτε με τον συνδυασμό φυσιγγίων Extrelut-3 και C18 είτε με την χρήση GPC σε αραιωμένο δείγμα αραβοσιτελαίου (25g) με 10 mL οξικού αιθυλεστέρα : κυκλοεξανίου (1:1). Τέλος, μια από τις πιο σύγχρονες τεχνικές εκχύλισης είναι η HS-SPME (Gilbert-López et al., 2009), η μέθοδος στηρίχθηκε στην ανάμιξη 2g στερεού υποστρώματος με 0.5g αραβοσιτελαίου. Η ενεργοποίηση της στήλης απαιτεί 5-10 ml διαλύτη.

Οι Yuko Ito et al. (2008), για την ανίχνευση οργανοφωσφορικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων, βασίστηκαν στη αραιώση δείγματος αραβοσιτελαίου (1g) σε 0,2 mL ενός μικτού διαλύματος εσωτερικού προτύπου και ο συνολικός όγκος ρυθμίζεται στα 10 mL n-εξανίου. Το μίγμα αναμίχτηκε με 20 g άνυδρου Na₂SO₄ και 50 mL n-εξανίου. Στη συνέχεια φυγοκεντρείται (3100 rpm, 10 λεπτά) και το υπερκείμενο υγρό εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Τέλος το υπόλειμμα συμπληρώνεται με 5 mL n-εξανίου.

Οι Niessner G. et al. (1999), για την ενεργοποίηση της στήλης χρησιμοποίησαν 2-3 mL οξικού αιθυλεστέρα, μεθανόλης και νερού. Στη συνέχεια δείγμα αραβοσιτελαίου (10g) εκχυλίστηκαν με 4 mL οξικού αιθυλεστέρα σε στήλη Florisil. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων.

Οι Francesc A. Esteve-Turrillas et al. (2005), για την ανίχνευση πυρεθροειδών φυτοφαρμάκων μεταξύ άλλων και το Cypermethrin, σε δείγμα ηλιελαίου (5g) προστέθηκαν 15 mL εξανίου και το μίγμα ομογενοποιείται. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν τρεις διαδοχικές εκχυλίσεις με 5 mL ακετονιτρίλιο. Το εκχύλισμα των 15 mL ακετονιτρίλιου διοχετεύθηκαν σε στήλη C18 (ταχύτητα δύο σταγόνες ανά sec). Μια επιπλέον ποσότητα 10 mL ακετονιτρίλιου διοχετεύθηκε στη στήλη C18. Τα εκλούσματα εξατμίστηκαν σε περιστροφικό εξατμιστήρα (45°C σε 100 mbar). Το υπόλειμμα διαλύθηκε με 0,5 mL ισοοκτάνιο.

Τέλος, οι Ruiz-Medina A. et al. (2012), χρησιμοποίησαν μια εναλλακτική τεχνική εκχύλισης την QuEChERS για την ανίχνευση καρβαμιδικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Η μέθοδος στηρίχθηκε στην εκχύλιση εντός φυσιγγίου διαδοχικών ποσοτήτων δείγματος αραβοσιτελαίου και διαλύτη αντίστοιχα.

7.5. Ανασκόπηση αναλυτικών μεθόδων προσδιορισμού υπολειμμάτων στο σησαμέλαιο

Οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων στο σησαμέλαιο είναι περιορισμένες, για τον λόγο αυτό μόνο λίγες αναλυτικές τεχνικές για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο σησαμέλαιο έχουν αναφερθεί ([Yoshioka et al., 2000], [Shioda et al., 2004]). Η πλέον συνηθισμένη μέθοδος προετοιμασίας δειγμάτων σησαμελαίου είναι η SPE.

Οι Gilbert-López et al. (2009), για την ανίχνευση οργανοχλωριωμένων και οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων, η μέθοδος βασίζεται στην εκχύλιση με ακετονιτρίλιο και ο καθαρισμός πραγματοποιείται σε χαμηλή θερμοκρασία χρησιμοποιώντας δείγμα σησαμελαίου (25g) το οποίο διαλύθηκε σε 10 mL οξικού αιθυλεστέρα : κυκλοεξάνιο (1:1). Η εκχύλιση πραγματοποιείται με χρωματογραφία διαπερατότητας πηκτής (GPC).

Οι Gillespie A.M. et al. (1991), για την ανίχνευση οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων, χρησιμοποίησαν την μέθοδο της εκχύλισης δείγματος σησαμελαίου (5g) με ακετονιτρίλιο ή μεθανόλη χρησιμοποιώντας φυσίγγια C18.

Οι Yuko Ito et al. (2008), για την ανίχνευση οργανοφωσφορικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων, βασίστηκαν στη αραίωση δείγματος σησαμελαίου (1g) σε 0,2 mL ενός μικτού διαλύματος εσωτερικού προτύπου και ο συνολικός όγκος ρυθμίζεται στα 10 mL n-εξανίου. Το μίγμα αναμίχτηκε με 20 g άνυδρου Na₂SO₄ και 50 mL n-εξανίου. Στη συνέχεια φυγοκεντρείται (3100 rpm, 10 λεπτά) και το υπερκείμενο υγρό εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Το υπόλειμμα συμπληρώνεται με 5 mL n-εξανίου.

Οι Francesc A. Esteve-Turrillas et al. (2005), για την ανίχνευση πυρεθροειδών φυτοφαρμάκων μεταξύ άλλων και το Cypermethrin, σε δείγμα σησαμελαίου (5g) προστέθηκαν 15 mL εξανίου και το μίγμα ομογενοποιείται. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν τρεις διαδοχικές εκχυλίσεις με 5 mL ακετονιτρίλιο. Το εκχύλισμα των 15 mL ακετονιτρίλιου διοχετεύθηκαν σε στήλη C18 (ταχύτητα δύο σταγόνες ανά sec). Μια επιπλέον ποσότητα 10 mL ακετονιτρίλιου διοχετεύθηκε στη στήλη C18. Τα εκλούσματα εξατμίστηκαν σε περιστροφικό εξατμιστήρα (45°C σε 100 mbar). Το υπόλειμμα διαλύθηκε με 0,5 mL ισοοκτάνιο.

Τέλος, μια από τις πλέον σύγχρονες μεθόδους προετοιμασίας του δείγματος για τον προσδιορισμό υπολειμματικών φυτοφαρμάκων είναι η μέθοδος QuEChERS που άρχισε να εφαρμόζεται μεταξύ των ετών 2000 και 2002 (Αναστασιάδης et al., 2003). Αν και είναι μια πολύ νέα μέθοδος, έχει ήδη γίνει ευρέως αποδεκτή στη διεθνή κοινότητα από αναλυτές υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων, και πολλές δημοσιεύσεις έχουν ήδη ασχοληθεί με τη μέθοδο αυτή ([Schenck και Hobbs, 2004], [Lehotay et al., 2005], [Diez et al., 2006], [Hercegova et al., 2006], [Looser et al., 2006] και [Barakat et al., 2007]). Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου περιλαμβάνουν την υψηλή απόδοση των δειγμάτων και τις μικρές ποσότητες του διαλύτη (Payá et al. 2007).

Οι Rong Xu et al. (2011), χρησιμοποίησαν δείγμα σησαμέλαιου (2g) το οποίο αραιώθηκε με 20 mL Acidum aceticum-νερό-ακετονιτρίλιο (1:5:94, v / v). Στη συνέχεια, πραγματοποιείται διαχωρισμός των φάσεων με προσθήκη στο αιώρημα 0,5 g οξικού νατρίου και 3 g άνυδρο MgSO₄. Τέλος, φυγοκεντρείτε επί 5 λεπτά σε 650 g.

Στους πίνακες 7.3, 7.4, 7.5, 7.6 παρουσιάζονται οι μέθοδοι εκχύλισης που έχουν πραγματοποιηθεί για την ανάλυση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο ηλιέλαιο, αραβοσιτέλαιο, σογιέλαιο και σησαμέλαιο.

Πίνακας 7.3 : Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο ηλιέλαιο.

Δραστική ουσία	Εκχύλιση	Καθαρισμός	Ανίχνευση	Ποσοστά ανάκτησης (%)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Αναφορά
Πυρεθροειδή	SPE : Έκχυλιση 5 g φυτικού ελαίου με ακετονιτρίλιο ή μεθανόλη χρησιμοποιώντας φουσίγγια C18.	Μικροστήλες: C18 και Alumina	GC-MS/MS	91-104% RSD εύρος : 1-10%	0.0003-0.001	-	Gilbert-López et al., 2009
Οργανοχλωριωμένα	SPE : 25 g φυτικού ελαίου διαλύθηκε σε 10 mL οξικού αιθυλεστέρα: κυκλοεξάνιο (1:1).	GPC	GC-MS/MS	63-111% RSD εύρος : 1-18%	0.0001-0.002	-	Gilbert-López et al., 2009
Οργανοφωσφορικά	SPE : Έκχυλιση 5 g φυτικού ελαίου με ακετονιτρίλιο ή μεθανόλη χρησιμοποιώντας φουσίγγια C18.	Μικροστήλες: C18	GC - FPD	80-103%	-	-	Gillespie A.M. et al., 1991
Οργανοφωσφορικά	SPE : Ενεργοποίηση στήλης SPE με 2-3 mL εκάστοτε οξικού αιθυλεστέρα,	Μικροστήλες: Florisil	GC - MS GC - ECD	-	-	-	Niessner G. et al., 1999

Πυρεθροειδή	<p>μεθανόλης και νερού. Το μεγαλύτερο μέρος του υπολεμματικού νερού απομακρύνεται με συμπύκνωση αζώτου (1 λεπτό σε πίεση 1 bar). 10 g φυτικού ελαίου εκχυλίστηκαν με 4 mL οξικού αιθυλεστέρα σε στήλη Florisil.</p>	Μικροστήλες: Alumina, Florisil, C18	GC - MS	97-101%	-	-	Frances Esteve-Turrillas et al., 2005	A.
<p>SPE : 5 g φυτικού ελαίου τοποθετούνται σε 25 mL δοκιμαστικό σωλήνα. Προστέθηκαν 15 mL εξανίου και το μίγμα ομογενοποιείται. Στη συνέχεια πραγματοποιούνται τρεις διαδοχικές εκχυλίσεις με 5 mL ακετονιτρίλιο. Το εκχύλισμα των 15 mL ακετονιτρίλιου διοχετεύθηκαν σε στήλη C18 (ταχύτητα δύο σταγόνες ανα sec). Μια επιπλέον ποσότητα 10 mL</p>								

	<p>ακετονιτριλίου διοχετεύθηκε στη στήλη C18. Τα εκλούσματα εξατμίστηκαν σε περιστροφικό εξατμιστήρα (45°C σε 100 mbar). Το υπόλειμμα διαλύθηκε με 0,5 mL ισοοκτάνιο.</p>						
<p>Καρβαμιδικά</p>	<p>QuEChERS : 500 mL διαλύματος και 200 mL δείγματος ηλιελαίου διαδοχικά εκχυλίζονται εντός φουσιγγίου, αντίστοιχα.</p>	-	HPLC (κυρίως υπερϊώδους ανίχνευσης)	93-112% RSD εύρος : 3-5%	-	-	Ruiz-Medina A. et al., 2012
<p>Οργανοχλωριωμένα</p>	<p>Soxhlet : 10 g δείγματος ηλιελαίου ζυγίσθηκαν και τοποθετήθηκαν σε φουσιγγιο κυταρίνης. Στη συνέχεια το φουσιγγιο μεταφέρεται σε εκχυλιστήρα Soxhlet. Μετά την εκχύλιση που διαρκεί 4 ώρες, το φουσιγγιο ψύχεται και στη συνέχεια</p>	Μικροσπίλτες: Florisil	GC - MS	-	-	-	Prados- Rosales et al., 2003

	<p>αλέθεται σε γουδί με 10 g άμμου. Το μίγμα τοποθετείται πίσω στο φουίγγιο και κατόπιν μέσα στο εκχυλιστήρα Soxhlet. Η εκχύλιση διαρκεί 2 ώρες. Μετέπειτα 2 ml n-εξανίου, 1 mg από Na₂SO₄ και 10 ml ακετονιτρίλιου κορεσμένο με n-εξάνιο (90:10, v / v) προστέθηκαν στο εκχύλισμα ηλιέλαιου και το μίγμα ανακινήθηκε για 30 λεπτά. Μετά από αυτό, η φάση ακετονιτρίλιο απομακρύνεται.</p>					
<p>Οργανοφωσφορικά</p>	<p>MSPD : 0,5 g φυτικού ελαίου αναμιγνύεται με 2 g του στερεού υποστρώματος. Οι περισσότερες εφαρμογές έχουν χρησιμοποιήσει 5-10 ml διαλύτη για την ενεργοποίηση της εκχύλισης.</p>	<p>Μικροστήλες: Florisil, C18 και Alumina</p>	<p>GC-MS LC-MS/MS</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	<p>Gilbert-López et al., 2009</p>



Πίνακας 7.4 : Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο σογιέλαιο.

Δραστική ουσία	Εκχύλιση	Καθαρισμός	Ανίχνευση	Ποσοστά ανάκτησης (%)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Αναφορά
Πυρεθροειδή	SPE : Εκχύλιση 5 g φυτικού ελαίου με ακετονιτρίλιο ή μεθανόλη χρησιμοποιώντας φουσίγγια C18.	Μικροστήλες: C18 και Alumina	GC-MS/MS	91-104% RSD εύρος : 1-10%	0.0003-0.001	-	Gilbert-López et al., 2009
Οργανοχλωριωμένα	SPE : Εκχύλιση με 2 φουσίγγια : Extrelut-3 και C18. Τα φουσίγγια C18 επλέχτηκαν λόγω του βέλτιστου καθαρισμού και ανάλυσης ανάκτησης.	Μικροστήλες: C18, Extrelut-3 και Florisil	GC-ECD	70-103% RSD εύρος : 3-18%		<0.020	Gilbert-López et al., 2009
Πυρεθροειδή	SPE : Εκχύλιση και καθαρισμός με 2 φουσίγγια : Extrelut-3 και ένα συνδιασμό φουσιγγίων του Extrelut-1 + C18.	Μικροστήλες: Extrelut-1, C18 και Extrelut-3.	GC-ECD	80-111% RSD εύρος : 6-33%	-	-	Gilbert-López et al., 2009

Οργανοφωσφορικά	SPE : Εκχύλιση με ακετονιτρίλιο και καθαρισμό σε χαμηλή θερμοκρασία.	-	GC-FPD GC-MS	Ανακτήσεις > 50% RSD < 15%	0.002-0.005	-	Gilbert-López et al., 2009
Οργανοφωσφορικά, οργανοχλωριωμένα	SPE : Εκχύλιση με ακετονιτρίλιο και καθαρισμό σε χαμηλή θερμοκρασία.	Καθίζηση λίπους σε χαμηλή θερμοκρασία και SPE : με PSA και C18 ως προσροφητικό υλικό και θειικό μαγνήσιο για την απομάκρυνση του υπολειμματικού νερού	GC-MS SIM 3 ions	70-110% RSD < 20%	-	0.02-0.25	Gilbert-López et al., 2009

Οργανοχλωριωμένα	SPE : 25 g φυτικού ελαίου διαλύθηκε σε 10 mL οξικού αιθυλεστερά: κυκλοεξάνιο (1:1).	GPC	GC-QQQ-MS/MS	63-111% RSD εύρος : 1-18%	0.0001-0.002	-	Gilbert-López et al., 2009
Πυρεθροειδή	SPE : Εκχύλιση και καθαρισμός με φουσίγγιο GCB.	GCB	GC-ECD	94-105% RSD εύρος : 1.4-5.2%	≤ 0.002	-	Gilbert-López et al., 2009
Οργανοφωσφορικά	LLE : 5 g σογιέλαιου τοποθετήθηκε σε ένα σωλήνα 50 mL Teflon και διαλύθηκε με 5 mL μίγματος ακετόνης και n-εξανίου (3:2). Το μίγμα εκχυλίστηκε 2x5 mL με MeCN.	Μικροσπίγγες: Florisil, PSA, C18, GCB και Florisil+PSA	GC - MS	84-92% RSD εύρος : 1.9-14.6%		0.006-0.008	Thanh Dong Nguyen et al., 2010
Πυρεθροειδή	LLE : 5 g σογιέλαιου τοποθετήθηκε σε ένα σωλήνα 50 mL Teflon και διαλύθηκε με 5 mL μίγματος	Μικροσπίγγες: Florisil, PSA, C18, GCB και Florisil+PSA	GC - MS	90-113%		0.03	Thanh Dong Nguyen et al., 2010

	ακετόνης και η-εξανίου (3:2). Το μίγμα εκχυλίστηκε 2×5 mL με MeCN.								Niessner G. et al., 1999
Οργανοφωσφορικά	SPE : Έκπλυση στήλης SPE με 2-3 mL εκάστοτε οξικού αιθυλεστέρα, μεθανόλης και νερού. Το μεγαλύτερο μέρος του υπολειμματικού νερού απομακρύνεται με εξάτμιση υπό ρεύμα αζώτου (1 λεπτό σε πίεση 1 bar). 10 g φυτικού ελαίου με 4 mL οξικού αιθυλεστέρα διοχετεύτηκαν σε στήλη Florisil.	Μικροστήλες: Florisil	GC - MS GC - ECD	102-105% RSD : 0.5-3.1%	-	-			Niessner G. et al., 1999
Οργανοχλωριωμένα	SPE : Έκπλυση στήλης SPE με 2-3 mL εκάστοτε οξικού αιθυλεστέρα, μεθανόλης και νερού. Το μεγαλύτερο μέρος του	Μικροστήλες: Florisil	GC - MS GC - ECD	85-110% RSD : 7 %	-	-			Niessner G. et al., 1999

	υπολειμματικού νερού απομακρύνεται με εξάτμιση υπό ρεύμα αζώτου (1 λεπτό σε πίεση 1 bar). 10 g φυτικού ελαίου με 4 mL οξικού αιθυλεστέρα διοχετεύτηκαν σε στήλη Florisil.								
Οργανοφωσφορικά	SPE : Έκλουση 5 g φυτικών ελαίων με ακετονιτρίλιο ή μεθανόλη χρησιμοποιώντας φασίγγια C18.	Μικροστήλες: C18	GC - FPD	80-103%	-	-	Gillespie, A.M. et al., 1991		
Πυρεθροειδή	SPE : 5 g φυτικού ελαίου τοποθετήθηκε σε 25 mL δοκιμαστικό σωλήνα. Προστέθηκαν 15 mL εξανίου και το μίγμα ομογενοποιήθηκε. Στη συνέχεια πραγματοποιούνται τρεις διαδοχικές εκχλίσεις με 5 mL ακετονιτρίλιο. Το εκχύλισμα των 15 mL ακετονιτρίλιου διοχετεύτηκαν	Μικροστήλες: Alumina, Florisil, C18	GC - MS	95-97% RSD : 3-5%	-	-	Frances Esteve-Turrillas et al., 2005		

	<p>σε C18 (ταχύτητα δύο σταγόνες ανά sec). Μια επιπλέον ποσότητα 10 mL ακετονιτριλίου διοχετεύθηκε στη C18. Τα εκλούσματα εξατμίστηκαν σε περιστροφικό εξατμιστήρα (45°C σε 100 mbar). Το υπόλειμμα διαλύθηκε με 0,5 mL ισοοκτάνιο.</p>						
--	---	--	--	--	--	--	--

Πίνακας 7.5 : Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο αραβοσιτέλαιο.

Δραστική ουσία	Εκχύλιση	Καθαρισμός	Ανίχνευση	Ποσοστά ανάκτησης (%)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Αναφορά
Πυρεθροειδή	SPE : Έκχυλιση 5 g φυτικού ελαίου με ακετοντρίλιο ή μεθανόλη χρησιμοποιώντας φασίγγια C18.	Μικροσπήλες : C18 και Alumina	GC-MS/MS	91–104% RSD εύρος : 1–10%	0.0003–0.001	-	Gilbert-López et al., 2009
Οργανοχλωριωμένα	SPE : Εκχύλιση με 2 φασίγγια : Extrelut-3 και C18. Τα φασίγγια C18 επλέχθηκαν λόγω του βέλτιστου καθαρισμού και ανάλυσης ανάκτησης.	Μικροσπήλες : C18, Extrelut-3 και Florisil	GC-ECD	70–103% RSD εύρος : 3–18%	-	<0.020	Gilbert-López et al., 2009
Οργανοχλωριωμένα	SPE : 25 g φυτικού ελαίου διαλύθηκε σε 10 mL οξικού αιθυλεστέρα:κυκλοεξάνιο (1:1).	GPC	GC-QQQ-MS/MS	63–111% RSD εύρος : 1–18%	0.0001–0.002	-	Gilbert-López et al., 2009

Οργανοφωσφορικά	SPE : Έκλυση 5 g φυτικών ελαίων με ακετοντρίλιο ή μεθανόλη χρησιμοποιώντας φασίγγια C18.	Μικροσπήλες: C18	GC - FPD	80-103%	-	-	Gillespie A.M. et al., 1991
Οργανοφωσφορικά	SPE : Σε 1 g φυτικού ελαίου προστέθηκαν 0.2 mL ενός μικτού διαλύματος εσωτερικού προτύπου. Ο συνολικός όγκος ρυθμίζεται στα 10 mL n-εξανίου. Το μίγμα αναμίχθηκε με 20 g άνυδρου Na ₂ SO ₄ και 50 mL n-εξανίου. Μετα από φυγοκέντρηση (3100 rpm, 10 λεπτά). Στη συνέχεια το υπερκείμενο υγρό εξατμίζεται μέχρι ξηρού και το υπόλειμμα συμπληρώνεται με 5 mL n-εξανίου.	-	CCC - MS	-	-	-	Yuko Ito et al., 2008

<p>Οργανοφωσφορικά</p>	<p>SPE : Έκπλυση στήλης SPE με 2-3 mL εκάστοτε οξικού αιθυλεστέρα, μεθανόλης και νερού. Το μεγαλύτερο μέρος του υπολειμματικού νερού απομακρύνεται με εξάτμιση υπό ρεύμα αζώτου (1 λεπτό σε πίεση 1 bar). 10 g φυτικού ελαίου με 4 mL οξικού αιθυλεστέρα διοχετεύτηκαν σε στήλη Florisil.</p>	<p>Μικροσπήλες: Florisil</p>	<p>GC - MS GC - ECD</p>	<p>102-105% RSD : 0.5-3.1%</p>	<p>-</p>	<p>Niessner G. et al., 1999</p>
<p>Οργανοχλωριομένα</p>	<p>SPE : Έκπλυση στήλης SPE με 2-3 mL εκάστοτε οξικού αιθυλεστέρα, μεθανόλης και νερού. Το μεγαλύτερο μέρος του υπολειμματικού νερού απομακρύνεται με εξάτμιση υπό ρεύμα αζώτου (1 λεπτό σε πίεση 1 bar). 10 g φυτικού ελαίου με 4 mL</p>	<p>Μικροσπήλες: Florisil</p>	<p>GC - MS GC - ECD</p>	<p>85-110% RSD : 7 %</p>	<p>-</p>	<p>Niessner G. et al., 1999</p>

Πυρεθροειδή	οξικού αιθυλεστέρα διοχετεύτηκαν σε στήλη Florisil.		GC - MS	97-101%	-	-	Frances Esteve-Turrillas et al., 2005	A.
	<p>SPE : 5 g φυτικού ελαίου τοποθετήθηκε σε 25 mL δοκιμαστικό σωλήνα. Προστέθηκαν 15 mL εξανίου και το μίγμα ομογενοποιήθηκε. Στη συνέχεια πραγματοποιούνται τρεις διαδοχικές εκχλίσεις με 5 mL ακετονιτρίλιου. Το εκχύλισμα των 15 mL ακετονιτρίλιου διοχετεύθηκαν σε C18 (ταχύτητα δύο σταγόνες ανα sec). Μια επιπλέον ποσότητα 10 mL ακετονιτρίλιου διοχετεύθηκε στη C18. Τα εκλούσματα εξατμίστηκαν σε περιστροφικό εξατμιστήρα (45°C σε 100 mbar). Το υπόλειμμα διαλύθηκε με 0,5 mL ισοοκτάνιο.</p>	Μικροσπύγγες: Alumina, Florisil, C18						

Καρβαμιδικά	QuEChERS : 500 mL του διαλύματος φορέα και 200 mL του δείγματος ηλιελαίου διαδοχικά εκχυλίζονται εντός φυσιγγίου, αντίστοιχα.	-	HPLC (κυρίως υπεριώδους ανίχνευσης)	93-112% εύρος : 3-5%	-	-	Ruiz-Medina A. et al., 2012
Οργανοφωσφορικά	MSPD : 0.5 g φυτικού ελαίου αναμιγνύεται με 2 g του στερεού υποστρώματος. Οι περισσότερες εφαρμογές έχουν χρησιμοποιήσει 5-10 ml διαλύτη για την ενεργοποίηση της εκχύλισης.	Μικροστήλες: Florisil, σίλικα και αλουμίνα	GC - MS LC-MS/MS				Gilbert-López et al., 2009
Οργανοφωσφορικά	HS-SPME : 0.5 g του φυτικού ελαίου αναμιγνύονται με 2 g στερεού υποστρώματος. Οι περισσότερες εφαρμογές χρησιμοποιούν 5-10 ml διαλύτη για την εκτέλεση της εκχύλισης.	-	GC (ECD, NPD και MS	-	-	-	Gilbert-López et al., 2009

Πίνακας 7.6 : Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο σπασμέλαιο.

Δραστική ουσία	Εκχύλιση	Καθαρισμός	Ανίχνευση	Ποσοστά ανάκτησης (%)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	Αναφορά
Οργανοφωσφορικά	SPE : Εκχύλιση 5 g φυτικού ελαίου με ακετονιτρίλιο ή μεθανόλη χρησιμοποιώντας φασίγγια C18.	Μικροσπήλες: C18	GC - FPD	80-103%	-	-	Gillespie A.M. et al., 1991
Οργανοφωσφορικά	SPE : Εκχύλιση με ακετονιτρίλιο και καθαρισμός σε χαμηλή θερμοκρασία.	-	GC-FPD GC-MS	Ανακτήσεις > 50% RSD <15%	0.002-0.005	-	Gilbert-López et al., 2009
Οργανοχλωριωμένα	SPE : 25 g φυτικού ελαίου διαλύθηκε σε 10 mL οξικού αιθυλεστέρα:κυκλοεξάνιο (1:1).	GPC	GC-QQQ- MS/MS	63-111% RSD εύρος : 1-18%	0.0001-0.002	-	Gilbert-López et al., 2009
Οργανοφωσφορικά	SPE : Σε 1 g φυτικού ελαίου προστέθηκαν 0.2 mL ενός μικτού	-	CCC - MS	-	-	-	Yuko Ito et al., 2008

<p>Οργανοφωσφορικά</p>	<p>διαλύματος εσωτερικού προτύπου. Ο συνολικός όγκος ρυθμίζεται στα 10 mL n-εξανίου. Το μίγμα αναμίχθηκε με 20 g άνυδρου Na₂SO₄ και 50 mL n-εξανίου. Μετα από φυγοκέντρηση (3100 rpm, 10 λεπτά). Στη συνέχεια το υπερκείμενο υγρό εξατμίζεται μέχρι ξηρού και το υπόλειμμα συμπληρώνεται με 5 mL n-εξανίου.</p>					
<p>SPE :</p> <p>Έκπλυση στήλης SPE με 2-3 mL εκάστοτε οξικού αιθυλεστέρα, μεθανόλης και νερού. Το μεγαλύτερο μέρος του υπολειμματικού νερού απομακρύνεται με εξατμηση υπό ρεύμα αζώτου (1 λεπτό σε πίεση 1 bar). 10 g φυτικού ελαίου με 4 mL</p>	<p>Μικροσπήλες: Florisil</p>	<p>GC - MS GC - ECD</p>	<p>102-105^ο% RSD : 0.5-3.1%</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	<p>Niessner G. et al., 1999</p>



Οργανοχλωριωμένα	οξικού αιθυλεστέρα διοχετεύτηκαν σε στήλη Florisil. SPE : Έκπλυση στήλης SPE με 2-3 mL εκάστοτε οξικού αιθυλεστέρα, μεθανόλης και νερού. Το μεγαλύτερο μέρος του υπολειμματικού νερού απομακρύνεται με εξαίριση υπό ρεύμα αζώτου (1 λεπτό σε πίεση 1 bar). 10 g φυτικού ελαίου με 4 mL οξικού αιθυλεστέρα διοχετεύτηκαν σε στήλη Florisil.	Μικροστήλες: Florisil	GC - MS GC - ECD	85-11% RSD : 7%	-	-	Niessner G. et al., 1999
Πυρεθροειδή	SPE : 5 g φυτικού ελαίου τοποθετήθηκε σε 25 mL δοκιμαστικό σωλήνα. Προστέθηκαν 15 mL εξανίου και το μίγμα ομογενοποιήθηκε. Στη συνέχεια πραγματοποιούνται τρεις	Μικροστήλες: Alumina, Florisil, C18	GC - MS	97-101%	-	-	Frances Esteve-Turrillas et al., 2005

	<p>διαδοχικές εκχλίσεις με 5 mL ακετονιτρίλιο. Το εκχύλισμα των 15 mL ακετονιτρίλιου διοχετεύθηκαν σε C18 (ταχύτητα δύο σταγόνες ανα sec). Μια επιπλέον ποσότητα 10 mL ακετονιτρίλιου διοχετεύθηκε στη C18. Τα εκλούσματα εξατμίστηκαν σε περιστροφικό εξατμιστήρα (45°C σε 100 mbar). Το υπόλειμμα διαλύθηκε με 0,5 mL ισοοκτανίου.</p>	GC - MS	-	-	-	Rong Xu et al., 2011
<p>Οργανοφωσφορικά</p>	<p>QuEChERS : 2 g φυτικού ελαίου με προσθήκη 20 mL Acidum aceticum-νερό-ακετονιτρίλιο (1:5:94, v / v). Διαχωρισμός των φάσεων με προσθήκη στο αιώρημα 0,5 g οξικού νατρίου και 3 g άνυδρο MgSO₄. Στη συνέχεια</p>	1,5 mL της άνω οργανική φάση μεταφέρθηκε σε 2 mL σωλήνα φυγοκέντρησης που ήδη περιέχει 25 mg PSA, 50 mg	-	-	-	

	φυγοκεντρείτε επί 5 λεπτά σε 650 g.	GCB και 150 mg άνυδρο MgSO ₄ . Στη συνέχεια φυγοκεντρείτε επί 5 λεπτά σε 7000 g.					
--	-------------------------------------	---	--	--	--	--	--



Πειραματικό Μέρος



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

1.1. Περίληψη

Η αυξανόμενη χρήση φυτοφαρμάκων σε προϊόντα φυτικής παραγωγής, καθώς και οι διαρκώς αυξανόμενες απαιτήσεις των καταναλωτών για ασφαλή προϊόντα, είναι ζητήματα που απασχολούν ευρέως την κοινή γνώμη τις τελευταίες δεκαετίες.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση και οι Διεθνείς Οργανισμοί (Codex Alimentarius, FAO, WHO) για την ασφάλεια της δημόσιας υγείας των καταναλωτών έχουν θεσπίσει ανώτατα όρια υπολειμμάτων (MRLs) για τα γεωργικά προϊόντα.

Φυτικά έλαια, ιδιαίτερα το ελαιόλαδο, όπως και μερικά σπορέλαια (π.χ. αραβοσιτέλαιο, ηλιέλαιο κλπ), είναι από τα πιο διαδεδομένα προϊόντα στη διεθνή αγορά εξαιτίας τόσο των βιολογικών και θρεπτικών ιδιοτήτων τους, όσο και της Μεσογειακής διατροφής.

Η παρούσα μελέτη, λαμβάνοντας υπόψη τους δυνητικούς κινδύνους που μπορεί να προκύψουν από την εφαρμογή των προϊόντων φυτοπροστασίας, έχει ως σκοπό τον προσδιορισμό/ανάκτηση ευρέως διαδεδομένων δραστικών ουσιών (chlorpyrifos, cypermethrin και pendimethalin) σε αντιπροσωπευτικά σπορέλαια που προμηθεύτηκαν από καταστήματα λιανικής πώλησης.

Συγκεκριμένα, η ακριβής ταυτότητα των τεσσάρων φυτικών ελαίων είναι η εξής: 1) Αραβοσιτέλαιο – 100% φυτικό λάδι – (1L), 2) Ηλιέλαιο – 100% φυτικό λάδι – (1L), 3) Σησαμέλαιο – παρθένο οξύτητας 0,1-0,5 % – (1L) και 4) Σογιέλαιο – 100% φυτικό λάδι – (1L).

Αποτέλεσμα της διαπίστωσης αυτής, ήταν ο σχεδιασμός μιας ερευνητικής εργασίας που πραγματεύεται τον προσδιορισμό/ανάκτηση ευρέως διαδεδομένων δραστικών ουσιών (chlorpyrifos, cypermethrin, pendimethalin) στα προαναφερόμενα φυτικά έλαια.

Σκοπό της συγκεκριμένης μελέτης αποτελεί και η αξιολόγηση/αξιοπιστία μιας μεθόδου προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε φυτικά έλαια.

1.2. Εισαγωγή - Σχεδιασμός πειραματικής διαδικασίας

Ο σχεδιασμός της πειραματικής διαδικασίας βασίστηκε στον προσδιορισμό τριών δραστικών ουσιών σε τέσσερα βρώσιμα έλαια. Πιο συγκεκριμένα, διαφορετικά φυτικά έλαια (ηλιέλαιο, αραβοσιτέλαιο, σογιέλαιο, σησαμέλαιο) φορτίστηκαν με ορισμένες συγκεντρώσεις των δραστικών ουσιών chlorpyrifos, cypermethrin και pendimethalin. Ο προσδιορισμός/ εύρεση ανάκτησης των φυτοφαρμάκων επιτεύχθηκε με προετοιμασία των εκχυλισμάτων με τη χρησιμοποίηση της μεθοδολογίας εκχύλισης που αναπτύχθηκε από τους Amnragazi E.G. and Albanis T.A., (2008) με μικρές τροποποιήσεις/ παραλλαγές και ανάλυση με αέρια χρωματογραφία.

Στην ανάλυση υπολειμμάτων, η εκχύλιση δια της στερεάς φάσης χρησιμοποιείται για την άμεση εκχύλιση των οργανικών ενώσεων από υγρά δείγματα αλλά αποτελεί και βασική τεχνική καθαρισμού των εκχυλισμάτων οργανικού διαλύτη πριν από το ποσοτικό προσδιορισμό των αναλυτών. Η SPE βασίζεται στην θεωρία της χρωματογραφίας προσρόφησης.

Το χρωματογραφικό σύστημα αποτελείται από μια στατική φάση (προσροφητικό) και μια κινητή φάση (διαλύτης έκλουσης). Η στατική φάση είναι ένα στερεό υλικό επιφανειακά ενεργό και η κινητή ένας οργανικός διαλύτης ή μίγμα αυτών. Ο διαχωρισμός των ενώσεων στηρίζεται στη διαφορετική προσρόφηση των ουσιών πάνω στην επιφάνεια του προσροφητικού.

Η εκχύλιση δια της στερεάς φάσης πραγματοποιείται είτε σε μικροστήλες οι οποίες περιέχουν κατάλληλο προσροφητικό υλικό, είτε σε δίσκους εκχύλισης στους οποίους η προσροφητική μεμβράνη είναι ενσωματωμένη πάνω σε ένα δίκτυο μικροϊνιδίων πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE).

Η τεχνική της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια :

1) Προετοιμασία του προσροφητικού υλικού (conditioning). Μικρή ποσότητα οργανικού διαλύτη διέρχεται μέσω του δίσκου εκχύλισης ή της μικροστήλης. Ένα μέρος αυτού προσροφάται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και την καθιστά ανάλογα του συστήματος εκχύλισης πιο συμβατή με το διάλυμα του δείγματος, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται απομάκρυνση ξένων προς την ανάλυση, προσροφημένων οργανικών ουσιών, από το στρώμα του προσροφητικού (Mayer L. M., Poole F. C., 1994 και Thurman E. M., Millis M. S., 1998).

2) Εκχύλιση-Προσρόφηση : Τα δείγμα διέρχεται από τη μικροστήλη ή το δίσκο εκχύλισης, με εφαρμογή πίεσης ή κενού, ενώ ο ρυθμός ροής θα πρέπει να διατηρείται κατά το δυνατόν σταθερός.

3) Έκπλυση : Η έκπλυση του προσροφητικού υλικού έχει ως σκοπό την απομάκρυνση παρεμποδιστικών ουσιών, που πιθανόν να υπάρχουν, χωρίς να γίνει έκλυση των αναλυόμενων ουσιών.

4) Έκλυση : Χρησιμοποιείται κατάλληλος όγκος οργανικού διαλύτη (ή μίγματος διαλυτών), για τη ποσοτική εκρόφηση των αναλυόμενων ουσιών και τη μεταφορά τους σε υγρή φάση. Η επιλογή του διαλύτη έκλυσης καθορίζεται από τη φύση του ίδιου και της προς εκρόφηση ένωσης ενώ ο συντελεστής κατανομής στο σύστημα προσροφητικού υλικού-διαλύτη θα πρέπει να ευνοεί την μεταφορά του φυτοφαρμάκου στο διαλύτη έκλυσης.

Πιο αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής :

Αρχικά, έγινε προετοιμασία προτύπων διαλυμάτων σε καθαρό διαλύτη μεθανόλη τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων δραστικών ουσιών (20 / 250 / 400 µg/Kg) και πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος γραμμικότητας του ανιχνευτή.

Ακολούθως, από κατάσταση λιανικής πώλησης, έγινε προμήθεια τεσσάρων βρώσιμων ελαίων : 1) Αραβοσιτέλαιο – 100% φυτικό λάδι – (1L), 2) Ηλιέλαιο – 100% φυτικό λάδι – (1L), 3) Σησαμέλαιο – παρθένο οξύτητας 0,1-0,5 % – (1L) και 4) Σογιέλαιο – 100% φυτικό λάδι – (1L).

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε προετοιμασία προτύπων σε υποστρώματα βιολογικού ελαιολάδου διαφορετικών συγκεντρώσεων των τριών δραστικών ουσιών και παρόμοια ελέγχθηκε η γραμμικότητα της μεθοδολογίας εκχύλισης.

Για τις εξεταζόμενες δραστικές ουσίες (chlorpyrifos, cypermethrin και pendimethalin) τα θεσπισμένα, από τον Codex Alimentarius, ανώτατα όρια υπολειμμάτων (MRLs) για τα σπορέλαια (αραβοσιτέλαιο, ηλιέλαιο, σογιέλαιο και σησαμέλαιο) είναι 0.05 mg/kg, 0,05-0.2 mg/kg και 0,1 mg/kg αντίστοιχα :

Δραστικές ουσίες	MRL (mg/kg)
Chlorpyrifos	0.05
Cypermethrin	0.05-0.2
Pendimethalin	0.1

Πίνακας 1.1 : Ανώτατα Όρια Υπολειμμάτων (MRLs) των τριών δραστικών ουσιών (πηγή : EU Pesticides database).

Τέλος, υπολογίστηκαν τα αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου, όπως το όριο ανίχνευσης (limit of detection, LOD) και το όριο ποσοτικοποίησης (limit of quantification, LOQ).

1.3. Συσκευές και Όργανα

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν οι εξής συσκευές :

- 1) Σύστημα Αέριας Χρωματογραφίας της Shimadzu, μοντέλο QP 5000, συζευγμένου με ανιχνευτή φασματοσκοπίας μάζας (MS) πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (electron impact, EI).
- 2) Αναλυτικός ζυγός ακριβείας AA-160, Denver Instrument Company
- 3) Συσκευή εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) με εφαρμογή κενού κατά τη διάταξη διήθησης υπό κενό (Buchner)
- 4) Περιστρεφόμενος εξατμιστής της Buchi, μοντέλο RE-111

1.4. Υλικά και αντιδραστήρια

Πλην συσκευών και οργάνων, κατά την διάρκεια της εργασίας έγινε χρήση υλικών, τα οποία διακρίνονται σε :

1) Σκεύη και υλικά

- Σιφόνια των 5 mL
- Αυτόματα σιφόνια των 20, 200, 500, 1000 μ L
- Σιφόνια Pasteur μιας χρήσεως
- Πουάρ
- Ογκομετρικές φιάλες των 10 και 25 mL
- Δοκιμαστικοί σωλήνες με βιδωτό πώμα των 20 και 40 mL
- Ποτήρια ζέσεως των 100 mL
- Σφαιρικές φιάλες των 100 mL
- Φιαλίδια με πώμα των 5 και 8 mL
- Διηθητικό χαρτί εργαστηρίου

Σημείωση : για το γρήγορο στέγνωμα και την αποφυγή υγρασίας τα γυάλινα σκεύη πριν μεταφερθούν στο κλίβανο ξηραντήρα ξεπλένονται με ακετόνη χαμηλής καθαρότητας.

2) Αντιδραστήρια

- Εξάνιο, υψηλής καθαρότητας (Fisher Scientific, UK, 2037776)
- Ακετονιτρίλιο, υψηλής καθαρότητας (Fisher Scientific, UK, 0886919)
- Μεθανόλη LC/MS analysis, υψηλής καθαρότητας (Fisher Scientific, UK, 1219752)
- Οξικός αιθυλεστέρας, δις απεσταγμένος
- Ακετόνη (για καθαρισμό σύριγγας αέριου χρωματογράφου), υψηλής καθαρότητας (Carlo Erba Reactifs-SDS, 400992000)
- Απιονισμένο νερό για πλύσιμο σκευών

3) Πρότυπα Δραστικών Ουσιών.

- Chlorpyrifos (Fluka Analytical, Steinheim, Germany, 45395).
Αρχική Συγκέντρωση : 1890 ppm. Καθαρότητα : 99,9 %.
- Cypermethrin (Riedel-de Haën, Seelze, Germany, 36128).
Αρχική Συγκέντρωση : 320 ppm. Καθαρότητα : 96,7 %.
- Pendimethalin (Riedel-de Haën, Seelze, Germany, 36191).
Αρχική Συγκέντρωση : 1788 ppm. Καθαρότητα : 98,3 %.

Το κάθε πρότυπο διάλυμα παρασκευάστηκε σε μεθανόλη και από αυτά δημιουργήθηκε το πρότυπο μίγμα των τριών φυτοφαρμάκων, το οποίο διατηρήθηκε στους -20 °C καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων.

1.5. Μέθοδος

Η μέθοδος εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε βασίστηκε σε μέθοδο που προτάθηκε από την Aminrazi E.G. (2008) και περιλαμβάνει διαδοχικές εκχυλίσεις με διαλύματα ακετονιτριλίου/n-εξανίου.

1.5.1. Προετοιμασία των προτύπων διαλυμάτων

Η προετοιμασία αυτή είναι η βάση της αναλυτικής διαδικασίας στον έλεγχο υπολειμμάτων. Τα πρότυπα διαλύματα έχουν ιδιαίτερη βαρύτητα και σημασία όταν θέλουμε να αποδείξουμε με ακρίβεια το είδος και την ποσότητα υπολειμμάτων που μπορεί να υπάρχουν σε ένα δείγμα αναφοράς.

- Αρχικά, έγινε προετοιμασία προτύπων διαλυμάτων σε καθαρό διαλύτη μεθανόλη τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων δραστικών ουσιών (20 / 250 / 400 μg/Kg) και πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος γραμμικότητας του ανιχνευτή.
- Η φύλαξη των δραστικών ουσιών έγινε σε καταψύκτη -20 °C. Βάση των οδηγιών των εταιριών εμπορίας σε αυτή τη θερμοκρασία η καθαρότητα τους και η συγκέντρωση παραμένει σταθερή.

1.5.2. Προετοιμασία δείγματος

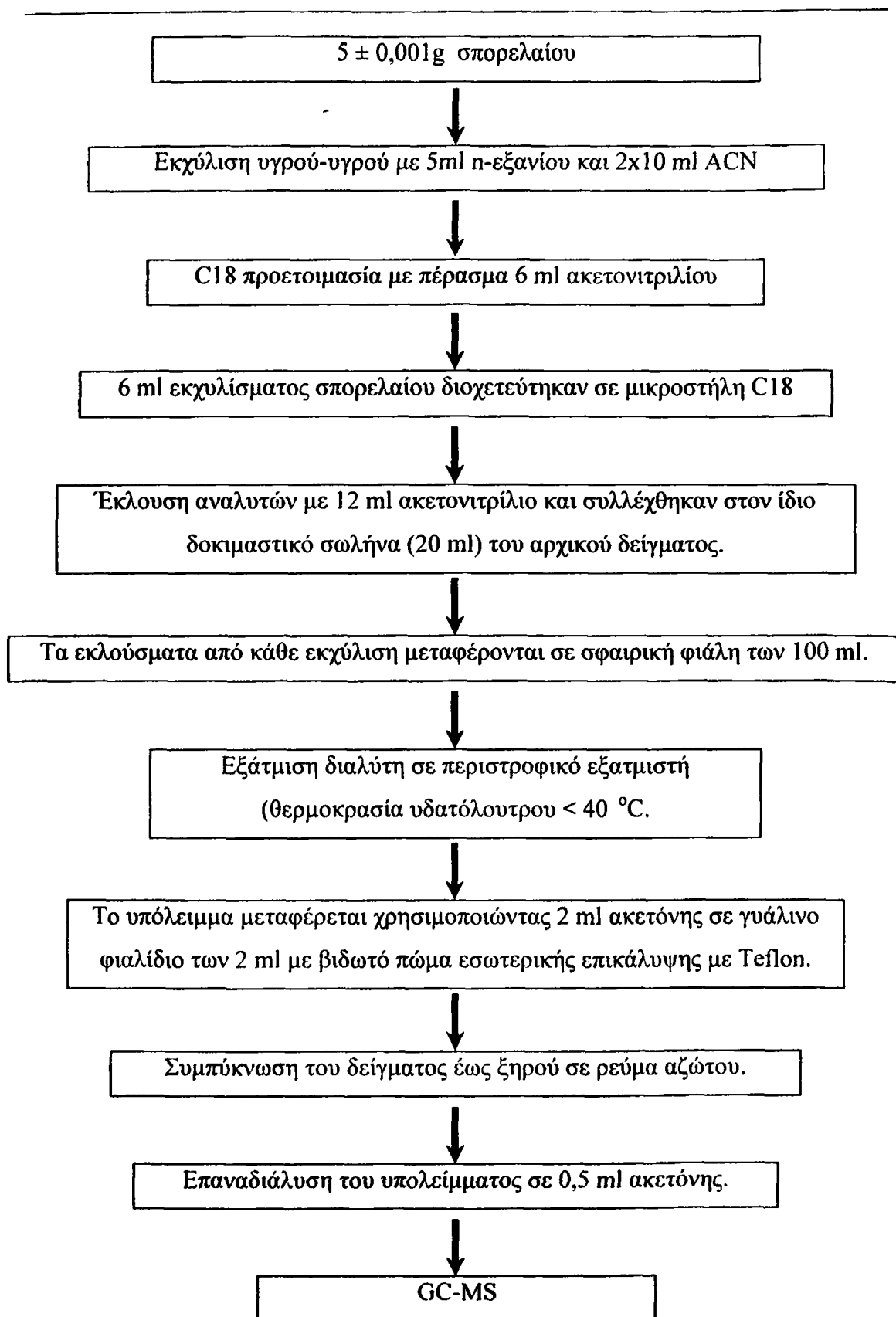
- 1) Ανακινείται η συσκευασία σπορέλαιου (αραβοσιτελαίου, ηλιελαίου, σογιελαίου και σησαμελαίου) για την ομογενοποίηση του περιεχομένου ώστε να ληφθεί αντιπροσωπευτικό δείγμα.
- 2) Σε γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα (χωρητικότητας 40 ml) ζυγίζεται ποσότητα 5 ± 0.001 g από το ομοιογενές δείγμα.
- 3) Μεταφέρονται 5 ml κανονικού εξανίου εντός του γυάλινου δοκιμαστικού σωλήνα των 40 ml, ακολουθεί ανακίνηση του σωλήνα ώστε να προκύψει ομοιογενές διάλυμα, έπειτα το διάλυμα εκχυλίζεται δύο φορές με 10 ml ακετονιτριλίου . Σε κάθε εκχύλιση το διάλυμα ανακινείται για 5 λεπτά και αφήνεται προς ηρεμία ώστε να διαχωριστούν οι στοιβάδες.
- 4) Εφόσον διαχωρισθούν οι στοιβάδες, γίνεται συλλογή της άνω φάσης (ακετονιτρίλιο) εντός γυάλινου δοκιμαστικού σωλήνα με βιδωτό πώμα (χωρητικότητας 20 ml) και ανακινείται για 5 λεπτά. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιείται και για την δεύτερη εκχύλιση. Το διάλυμα ανακινείται για 5 λεπτά και έπειτα ακολουθεί η διαδικασία διέλευσης του διαλύματος από τη στήλη C18.

1.5.3. Ενεργοποίηση και διέλευση διαλύματος από τη στήλη C18.

- 1) Από την στήλη C18 αφήνονται να περάσουν 6 ml ακετονιτριλίου με τη βοήθεια της βαρύτητας. Χωρίς να στεγνώσει η στήλη (απελευθέρωση κενού περίπου πριν περάσει το τελευταίο ένα χιλιοστόλιτρο ακετονιτριλίου).
- 2) Το διήθημα συλλέγεται σε δοκιμαστικό σωλήνα κατά την διάρκεια της διαδικασίας ενεργοποίησης.
- 3) Στη συνέχεια 6 ml εκχυλίσματος σπορελαίου τοποθετούνται στη στήλη.
- 4) Μετά το πέρασμα του δείγματος, ακολουθεί έκλουση των αναλυτών με 12 ml ακετονιτριλίου
- 5) Τα εκλούσματα συλλέγονται στον ίδιο δοκιμαστικό σωλήνα.

1.5.4. Τεχνική Καθαρισμού του Ελαιώδους Εκχυλίσματος για τον Προσδιορισμό των Αναλυτών με GC-MS.

- 1) Τα εκλούσματα μεταφέρονται ποσοτικά σε σφαιρική φιάλη των 100 ml και ο διαλύτης εκχύλισης απομακρύνεται σε περιστροφικό εξατμιστή (θερμοκρασία υδατόλουτρου < 40 °C).
- 2) Το υπόλειμμα μεταφέρεται χρησιμοποιώντας 2 ml ακετόνης σε γυάλινο φιαλίδιο των 2 ml με βιδωτό πάμα εσωτερικής επικάλυψης με Teflon.
- 3) Ακολουθεί συμπύκνωση του δείγματος έως ξηρού σε ρεύμα αζώτου και επαναδιάλυση του υπολείμματος με 0,5 ml ακετόνης.
- 4) Το διάλυμα είναι έτοιμο για έγχυση στον αέριο χρωματογράφο.



Σχήμα 1.2 : Βέλτιστη αναλυτική εκχύλιση και καθαρισμού των σπορέλαιων στην πολύ-υπολειμματική μέθοδο προσδιορισμού των 3 δραστικών ουσιών που μελετήθηκαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

2.1. Αποτελέσματα

2.1.1. Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου

Προκειμένου να μελετηθεί η αναλυτική απόδοση της μεθόδου SPE, δείγματα σπορελαίων (ηλιελαίου, αραβοσιτελαίου, σογιελαίου και σησαμελαίου), στα οποία εμβολιάστηκε κατάλληλη ποσότητα του μίγματος των φυτοφαρμάκων εκχυλίστηκαν σύμφωνα με το πρωτόκολλο της ανάλυσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν καλά αποτελέσματα για την περιοχή των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκε, όσον αφορά τις ανακτήσεις, τη γραμμικότητα, τα όρια ανίχνευσης και την ακρίβεια της μεθόδου. Στον παρακάτω Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται όλα τα αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου.

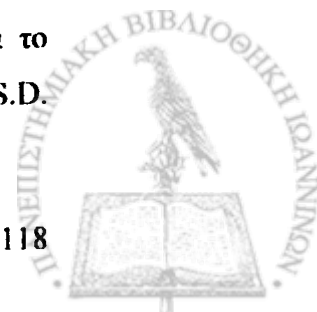
Η γραμμικότητα της μεθόδου προσδιορίστηκε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων σε επίπεδα συγκεντρώσεων μεταξύ 10 µg/Kg και 500 µg/kg. Σε όλες τις περιπτώσεις οι συντελεστές προσδιορισμού R^2 για όλα τα επιλεγθέντα φυτοφάρμακα ήταν πάνω από 0,9954.

Ο έλεγχος της ακρίβειας της προτεινόμενης μεθόδου πραγματοποιήθηκε με τρεις επαναλαμβανόμενες εκχυλίσεις SPE, στα οποία εμβολιάστηκε κατάλληλη ποσότητα προτύπου διαλύματος του μίγματος των φυτοφαρμάκων διαμορφώνοντας τρία επίπεδα συγκεντρώσεων (20 µg/Kg, 250 µg/Kg και 400 µg/Kg). Οι (%) σχετικές ανακτήσεις υπολογίστηκαν με βάση τον τύπο :

$$R(\%) = (C_{obs} / C_{spike}) \times 100$$

όπου C_{obs} είναι η μετρούμενη μέση τιμή της συγκέντρωσης του εμβολιασμένου δείγματος υπολογιζόμενη από την καμπύλη αναφοράς και C_{spike} είναι η αληθής τιμή της συγκέντρωσης του εμβολιασμένου δείγματος.

Στο πρώτο επίπεδο συγκεντρώσεων οι ανακτήσεις κυμάνθηκαν από 84 % για το Chlorpyrifos ως 96 % για το Pendimethalin, στο δεύτερο επίπεδο από 96 % για το Chlorpyrifos ως 98 % για το Pendimethalin, στο τρίτο επίπεδο από 89 % για το Chlorpyrifos ως 97 % για το Pendimethalin. Οι σχετικές τυπικές ανακτήσεις (R.S.D.



%) που παρατηρήθηκαν ήταν ικανοποιητικές και κυμάνθηκαν από 5,6 έως 9,1 % για όλα τα φυτοφάρμακα.

Τα όρια ανίχνευσης (LODs) και τα όρια ποσοτικοποίησης (LOQs) της μεθόδου προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο του λόγου σήματος προς θόρυβο ίσο με 3.3 (S/N = 3.3) και 10 (S/N = 10) αντίστοιχα. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 2.1 τα LODs κυμάνθηκαν μεταξύ 1,8 µg/Kg και 2,9 µg/Kg και τα LOQs μεταξύ 5,4 µg/Kg και 8,7 µg/Kg για όλα τα επιλεχθέντα εντομοκτόνα.

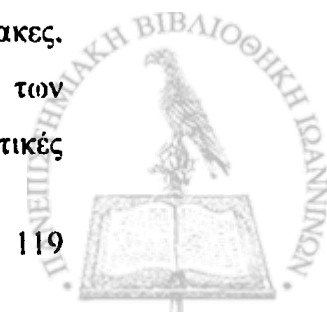
Πίνακας 2.1 : Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου

Φυτοφάρμακα	R ² (n = 3)	Περιοχή Γραμμικότητας (µg/Kg)	R.S.D % (n = 3)	LOD (µg Kg ⁻¹)	LOQ (µg Kg ⁻¹)
Chlorpyrifos	0,9954	10 - 500	8,9	2,7	8,1
Cypermethrin	0,9988	10 - 500	9,1	2,9	8,7
Pendimethalin	0,9999	10 - 500	5,6	1,8	5,4

Φυτοφάρμακα	Σχετική Μέση Ανάκτηση (%) (n = 3)			R.S.D % (n = 3)
	20 µg Kg ⁻¹	250 µg Kg ⁻¹	400 µg kg ⁻¹	
Chlorpyrifos	84	96	89	8,9
Cypermethrin	94	97	93	9,1
Pendimethalin	96	98	97	5,6

Γενικά, η μέθοδος εφαρμόστηκε με επιτυχία στα δείγματα ηλιελαίου, αραβοσιτελαίου, σογυελαίου και σησαμελαίου που εξετάστηκαν, τόσο οι ανακτήσεις, όσο και τα άλλα αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου, όπως η γραμμικότητα, όρια ανίχνευσης, επαναληψιμότητα, ευαισθησία και ακρίβεια, κυμάνθηκαν σε παρόμοια επίπεδα με εκείνα άλλων δημοσιεύσεων [Ruiz-Medina A. et al., (2012), Zhaohui Fu et al., (2008), Raznim Arni Abd. Razak et al., (2012), Mingzhen Ding et al., (2012), Vaclavik Lukas et al., (2013), Richard Romain et al., (2011), Guillén Maria D. et al., (2012)], σε δείγματα σπορελαίων.

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους παραπάνω πίνακες, παρατηρείται ότι τα περισσότερα ποσοστά ανάκτησης κυμαίνονται εντός των αποδεκτών ορίων (70 – 110%) (EC, 1999). Γενικά οι τιμές αυτές είναι ικανοποιητικές



και κυμαίνονται σε παρόμοια επίπεδα με άλλες δημοσιευμένες SPE μελέτες [Gilbert-Lopez et al. (2009), Francesc A. et al. (2005), Thanh Dong et al. (2010), Prados-Rosales R.C., (2003), Hopper Marvin L., (1999), and Niessner G. et al., (1999)].

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές RSD (%) για όλες τις δραστικές ουσίες έχουν εύρος τιμών μεταξύ 5,6 – 9,1 %, γεγονός που αποδεικνύει την επαναληψιμότητα του χειριστή και του GC-MS ως προς τις μέσες ανακτήσεις. Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται εντός των θεσπισμένων ορίων της Ευρωπαϊκής Νομοθεσίας (<20%) (EC, 1999). Παρόμοιες τιμές παρουσιάζονται και σε αποτελέσματα αντίστοιχων δημοσιευμένων μελετών, των Gilbert-Lopez et al. (2009) στα οργανοφωσφορικά < 15%, των Francesc A. et al. (2005) μεταξύ 3 – 5% και των Thanh Dong et al. (2010) μεταξύ 3 – 10%. Τα καλύτερα αποτελέσματα των RSD (< 5%) έχουν να κάνουν με την καθαρότητα της στήλης (liner) του αέριου χρωματογράφου (Francesc A. et al., 2005).

2.2. Συζήτηση

Οι Raznim Arni Abd. Razak et al., (2012) χρησιμοποίησαν ένα σύνολο 324 δειγμάτων (φυτικών ελαίων) για τον προσδιορισμό του 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD). Τα 324 δείγματα (σπορέλαια) παράγονται στη Μαλαισία. Από τα αποτελέσματα, μόνο το 1% των δειγμάτων σπορέλαιων περιείχε υπολείμματα του 3-MCPD κάτω από το επίπεδο ανίχνευσης, ενώ το 56% των δειγμάτων έδειξε επίπεδα που κυμαίνονται από 0,25 έως 2,0 mg/kg, με μια μέση τιμή 2,0 mg/kg. Το άλλο 43% των δειγμάτων είχαν υψηλότερη περιεκτικότητα 3-MCPD, με μία μέγιστη τιμή 5.8 mg/kg.

Οι Mingzhen Ding και Jiankai Zou(2012) στη μελέτη τους χρησιμοποίησαν μαγειρικά έλαια όπως ηλιέλαιο, αραβοσιτέλαιο, φυσιτέλαιο, μείγμα ελαιόλαδου και σογιελαίου που είχαν αγοραστή από τα τοπικά σούπερ μάρκετ στη Hangzhou (μία συσκευασία από κάθε τύπου ελαίου). Στα δείγματα ελαίου παρατηρήθηκε ότι ΤΒΗQ βρέθηκε σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν, ενώ ΒΗΤ και ΒΗΑ δεν βρέθηκαν εκτός από το αραβοσιτέλαιο, το οποίο περιείχε 8.3 mg / kg ΒΗΑ. Οι χρόνοι κατακράτησης ΒΗΤ, ΒΗΑ και ΤΒΗQ ήταν 8,74, 9,07 και 9,72 λεπτά, αντίστοιχα. Κανένα από τα θετικά δείγματα δεν παραβιάζει το νόμιμο όριο.

Οι Roos A. H. et al. (1987) χρησιμοποίησαν δύο δείγματα αραβόσιτου και ηλιάνθου, τα οποία αναλύθηκαν πέντε φορές με την ίδια διαδικασία. Στο δείγμα αραβόσιτου, τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με το οξικό αιθυλεστέρα εκχύλιση ήταν 0.009 mg/kg T-HCH (RSD 30%), 0,024 mg/kg CW-Endosulfan (RSD 16%) και 0.009 mg/kg p-Endosulfan (RSD 23%). Με την εκχύλιση ακετόνης, τα αποτελέσματα ήταν 0.012 mg/kg R-HCH (RSD 19%), 0,021 mg/kg CW-Endosulfan (RSD 8,9%) και 0.009 mg/kg Endosulfan (RSD 8.0%). Στο δείγμα ηλιάνθου, τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με εκχύλιση με οξικό αιθυλεστέρα ήταν 0,31 mg/Kg chlorpyrifos-methyl (RSD 7,2%), ενώ η εκχύλιση με ακετόνη έδωσε μία τιμή 0,34 mg/kg (RSD 14%). Σε αυτά τα πολύ χαμηλά επίπεδα, οι τιμές της RSD είναι αποδεκτές.

Οι Francesc A. Esteve-Turillas et al. (2005) στην μελέτη τους χρησιμοποίησαν 12 δείγματα ελαίων (ελαιολάδου και σπορελαίων) για την ανίχνευση 11 πυρεθροειδών εντομοκτόνων. Η προτεινόμενη μεθοδολογία χρησιμοποιήθηκε επίσης για τον προσδιορισμό πυρεθροειδών στο ηλιέλαιο, αραβοσιτέλαιο και σογιέλαιο. Στο ηλιέλαιο και αραβοσιτελαίου παρατηρήθηκαν για Tetramethrin και Deltamethrin, χρησιμοποιώντας τα υψηλότερα ιόντα μάζας προϊόντος 107,0 και 135,0 για Tetramethrin και 93.1 και 91,1 για Deltamethrin, αλλά αυτές είχαν αποφευχθεί με την προσαρμογή των παραμέτρων φασματομετρίας μάζας προσδιορισμού με τη χρήση του 77,1 μάζας ιόντων για τα δύο φυτοφάρμακα, λήψη των κατάλληλων ανακτήσεις. Tetramethrin, Bifenthrin, Phenothrin, λ-Cyhalothrin, Permethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Flucythrinate, Esfenvalerate, Fluvalinate and Deltamethrin μελετήθηκαν στα οποία τα όρια ανίχνευσης τιμών κυμαίνονται από 0,3 έως 1,4 ng / g και η επαναληψιμότητα από 4 μέχρι 13% και αξιολογήθηκε από τη σχετική τυπική απόκλιση των τριών αναλύσεων.

Οι Ruiz-Medina A. et al. (2012) χρησιμοποίησαν μια εναλλακτική τεχνική εκχύλισης την QuEChERS για την ανίχνευση καρβαμιδικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Η μέθοδος στηρίχθηκε στην εκχύλιση εντός φυσιγγίου διαδοχικών ποσοτήτων δείγματος ηλιελαίου και διαλύτη αντίστοιχα. Όλες οι επιτραπέζιες ελιές και τα βρώσιμα έλαια δείγματα ελήφθησαν από τις τοπικές αγορές κατά τη διάρκεια του έτους 2010. Βρώσιμα έλαια ελήφθησαν 1-1,5 L φιάλες και φυλάσσονται σε θερμοκρασία δωματίου στο σκοτάδι έως ότου αναλυθούν. Η προτεινόμενη μέθοδος αντιπροσωπεύει μία εναλλακτική λύση για χρωματογραφικές τεχνικές, που μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν σε αναλύσεις ρουτίνας για τον έλεγχο των carbaryl



καταλοίπων σε επιτραπέζιες ελιές και φυτικά εδώδιμα έλαια. Εκτός από τις επιτραπέζιες ελιές και το ελαιόλαδο, άλλα φυτικά έλαια (ηλιέλαιο και αραβοσιτέλαιο) αναλύθηκαν. Για κάθε ένα από τα φυτικά έλαια που αναλύθηκαν (έξτρα παρθένο ελαιόλαδο, παρθένο ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και αραβοσιτέλαιο), δύο διαφορετικά εμπορικά δείγματα επιλέχθηκαν και σε όλες τις περιπτώσεις, δεν ανιχνεύθηκε carbaryl με τις ανακτήσεις να κυμαίνονται μεταξύ 85 και 112%.

Οι Yuko Ito et al. (2008) στην παρούσα μελέτη χρησιμοποίησαν 1 g δείγματος φυτικού ελαίου (λιανικής πώλησης) με διαλύτη κ-εξάνιο. Τα αποτελέσματα εκτιμήθηκαν για carbaryl και fenobucarb σε 0,2 mg / kg σε φυτικά έλαια. Για methomyl, τα όρια της ποσοτικοποίησης εκτιμήθηκαν σε 0,3 mg / kg σε φυτικά έλαια. Ο συνολικός χρόνος ανάλυσης συμπεριλαμβανομένης της προετοιμασίας του δείγματος και προσδιορισμός των φυτοφαρμάκων είναι όχι περισσότερο από 20 λεπτά.

2.3. Συμπεράσματα

Από τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης εξάγονται τα συμπεράσματα ότι η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε έδωσε :

- ✓ Πολύ καλές ανακτήσεις και χαμηλά όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης
- ✓ Οι προς εξέταση δραστικές ουσίες δεν ανιχνεύτηκαν στα δείγματα (σπορέλαια). Πιο συγκεκριμένα, καμιά κορυφή από τα εξεταζόμενα πρότυπα, δεν παρουσιάστηκε σε κανένα δείγμα
- ✓ Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια απλή, σχετικά χαμηλού κόστους και παραγωγική με την χρήση όχι ιδιαίτερα πολύπλοκου εξοπλισμού, η οποία αποδείχτηκε ότι λειτουργεί και αποδίδει ως προς την ανάλυση.

Βιβλιογραφία



- Αλμπάνης Τ., (2009).** Ρύπανση και τεχνολογία περιβάλλοντος. Εκδόσεις Τζιόλα, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. 1-17.
- Αλμπάνης Τ., (1997).** ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ-Χρήση, Επιπτώσεις και Νομοθεσία. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας.
- Αρβανιτογιάννης Ι.Σ., Βαρζάκας Θ.Χ., Τζίφα Κ.Ν., (2008).** Έλεγχος Ποιότητας Τροφίμων : Εργαστηριακός Οδηγός. Εκδόσεις Σταμούλης Α., 203-208.
- Βουδούρης Ε.Κ., Κοντοδήμας Μ.Γ., (1992).** Ανάλυση Τροφίμων : Θεωρία και εφαρμογές. Οργανισμός Εκδόσεως Διδακτικών Βιβλίων.
- Γαλανοπούλου-Σενδούκα Σ., (2002).** Βιομηχανικά Φυτά. Βαμβάκι και υπόλοιπα κλωστικά, Ελαιοδοτικά – Ζαχαρότευτλα – Καπνός. Εκδόσεις Σταμούλης, 197-222.
- Γιαννοπολίτης Κ.Ν. (1997).** Οδηγός Γεωργικών φαρμάκων. Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο. Εκδόσεις Αγρότυπος, 129-130, 135-137, 172-174, 182, 192.
- Δαλιάνη Κ., (1993).** Ψυχανθή για καρπό και σανό. Εκδόσεις Σταμούλης Α., 380-387.
- Δημητρίου Α., (2001).** Αγωγή Υγείας και Περιβάλλοντος-Έκθεση προστασίας από επικίνδυνες ουσίες. Ελληνικό Ινστιτούτο Υγιεινής και Ασφάλειας.
- Δαρμής Ι., (1991).** Οδηγός Φυτοπροστασίας. Εκδόσεις Ψυχάλου. Β΄ Έκδοση, 65-75.
- Ελευθεροχωρινός Η. Γ., (2008).** Ζιζανιολογία : Ζιζάνια. Ζιζανιοκτόνα. Περιβάλλον, Αρχές και Μέθοδοι Διαχείρισης. Εκδόσεις Αγρότυπος (3^η έκδοση). Αθήνα.
- Ζιώγας Β.Ν., Μάρκογλου Α.Ν., (2010).** Γεωργική Φαρμακολογία. Ελληνικής Έκδοσης. 35-39. 307-308. 316-319. 340-341.

- Green M.B., Μετάφραση και συμπλήρωμα : Δρ. Λεγάκι Φ., (1999).** Φυτοφάρμακα «Ευλογία ή Κατάρα». Σύλλογος προς Διάδοσιν Ωφέλιμων Βιβλίων. 152-166.
- Καραμάνος Α.Ι., (1999).** Τα σιτηρά των θερμών κλιμάτων. Εκδόσεις Παπαζήση.
- Κοτροκόης Κ., Παπαδογιαννάκης Ε., (2009).** Διατροφή και Χημεία Τροφίμων στη Δημόσια Υγεία. Εκδόσεις Πασχαλίδης Π.Χ. Ε.Π.Ε., 252-261, 386-406, 542.
- Κούρας Α. Κ., (2000).** Μελέτη της απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων alachlor, lindane και dodine από επιρρυπασμένα υδατικά διαλύματα με ταυτόχρονη δράση κροκιδωτικών-ενεργού άνθρακα. Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Χημείας, Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη.
- Λέντζα-Ρίζου Χ., (1994).** Υπολείμματα Γεωργικών φαρμάκων στα Αγροτικά Προϊόντα (Ρυθμίσεις στην Ευρωπαϊκή Ένωση για την προστασία των καταναλωτών και τη διευκόλυνση των εμπορικών συναλλαγών). Εκδοτική Παραγωγή Επτάλοφος ΑΒΕΕ.
- Λέντζα-Ρίζου Χ., (1999).** Μέθοδοι Προσδιορισμού Γεωργικών φαρμάκων. Μεταβολισμός των Φυτοφαρμάκων, Αποδόμηση. Γεωργική Φαρμακολογία. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. 199-219.
- Λέντζα-Ρίζου Χ., (2001).** Μέθοδοι Προσδιορισμού Γεωργικών φαρμάκων. Μεταβολισμός των Φυτοφαρμάκων, Αποδόμηση. Γεωργική Φαρμακολογία. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις. Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. 72-87. 199-240.
- Μπαλαγιάννης Π.Γ., (1994).** Εγχειρίδιο Γεωργικών Φαρμάκων. Εκδόσεις Σταμούλης, 475.
- Μπλέκας Γ., Δοξαστάκη Γ., Κιοσέογλου Β., Μπόσκου Δ., (1986).** Σημειώσεις Ανάλυσης και Ελέγχου Τροφίμων. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Έκδοση Υπηρεσία Δημοσιευμάτων, 76.

Παπαδοπούλου-Μουρκίδου Ε., (2008). Γεωργικά Φάρμακα. Εκδόσεις Μέθεξις, 91-94.

Παπακώστα-Τασοπούλου Δ., (2008). Σιτηρά (χειμερινά, εαρινά). Εκδόσεις Σύγχρονη Παιδεία, 183-185, 224-251, 254-265.

Παπακώστα-Τασοπούλου Δ., (2005). Ψυχανθή (Καρποδοτικά – Χορτοδοτικά). Εκδόσεις Σύγχρονη Παιδεία, 211-238.

Πολυχροσιάδου-Αληξανίδου Α. Επίκ. Καθηγήτρια Γεωπονίας ΑΠΘ, (1996). Ανάλυση Τροφίμων – Αρχές και Μέθοδοι. Εκδόσεις Γαρταγάνη Δ.Σ., 105-136, 175-180.

Τζανακάκης Μ.Ε., (1995). Εντομολογία. University Studio Press. 162-163, 247-254, 285-286, 307-310.

Τσιούρης Σ.Ε., (2004). Θέματα προστασίας Περιβάλλοντος. Εκδόσεις Γαρταγάνη, 109-123, 127-133.

Τσιρόπουλος Ν., (2005). Μεθοδολογία για τον Προσδιορισμό Υπολειμμάτων Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων και συναφών ουσιών. Διδακτικές Σημειώσεις, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, Βόλος.

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Clyde E. Stauffer : Fats & Oils, Practical Guides For The Food Industry, eagan press
: st. Paul. Minnesota, U.S.A.

FAO, (1981). Guidelines on pesticide residue trials to provide data for the registration of pesticides and the establishment of maximum residue limits. Plant protection bulletin. volume 29.



- FAO/WHO (1993).** Pesticide Residues in Food. Sponsored jointly by FAO & WHO. Joint meeting of the FAO panel of experts on pesticide residues in food and the environment and the WHO experts group on pesticide residues, Geneva 20-29 September 1993 (1-3, 59-61, 63-74, 463).
- FAO/WHO (1996).** Evaluation of some Pesticides in Food. Geneva, November 1996.
- Harris D.C., (1995).** Quantitative Chemical Analysis. Fourth Edition. Freeman W.H. and Company, New York.
- Hassal K.A., (1990).** The Biochemistry and Uses of Pesticides FRSC, 2nd Edition, Macmillan Press Ltd, 10-17, 81-123.
- Skoog D.A., West D.M. and Holler F.I., (1996).** Fundamentals of analytical Chemistry. 7th Edition, Harcourt Asia PTE LTD, India.
- Szymczyk K., Malczewska M., (1998).** Gas chromatography analysis of organophosphorus pesticides in plant samples. *Chromatographia*, 48 (1/2), 156-157.
- Thurman E.M., Millis M.S., (1998).** Solid-Phase Extraction. Principles and Practice, Wiley, New York.
- Ware W.G., (1994).** The Pesticide Book. Thomson Publications – P.O. BOX 9335. Copyright : 1978, 1983 by Freeman W.H. and by Ware W.G. – University of Arizona : 1994 (3-19. 41, 53-54, 103-104, 213-219).
- “The Agrochemicals Handbook”, (1987).** Second Edition, Royal Society of Chemistry, Nottingham. England.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Adeney de Freitas Bueno, Marcelo José Batistela, Regiane Cristina Oliveira de Freitas Bueno, José de Barros França-Neto, Marcelo Akita Naime Nishikawa, Adeone Libério Filho, (2011). Effects of integrated pest management, biological control and prophylactic use of insecticides on the management and sustainability of soybean. *Crop Protection*, 30(7), 937-945.

Amvrazi E.G., Albanis T.A., (2009). Pesticide residue assessment in different types of olive oil and preliminary exposure assessment of Greek consumers to the pesticide residues detected. *Journal of Food Chemistry*, 113, 253-261.

Amvrazi E.G., Albanis T. A., (2008). Multiresidue Method for Determination of 35 Pesticides in Virgin Olive Oil by using Liquid-Liquid Extraction Techniques Coupled with Solid-Phase Extraction Clean Up and Gas Chromatography with Nitrogen Phosphorus Detection and Electron Capture Detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 9642-9651.

Anastassiades M., Lehotay S.J., Stajnbaher D., Schenck F.J., (2003). Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J. AOAC Int.* 86. 412–431.

Barakat A.A., Badawy H.M.A., Salama E., Attallah E., Maatook G., (2007). Simple and rapid method of analysis for determination of pesticide residues in honey using dispersive solid phase extraction and GC determination. *J. Food Agric. Environ.* 5, 97–100.

Barker ST., (2000). “Matrix Solid Phase Dispersion”. *Journal of Chromatography A*, 885. 115-127.

Beyer A., Biziuk M., (2008). Applications of sample preparation techniques in the analysis of pesticides and PCBs in food. *Food Chemistry*. 108(2). 669-680.



- Boti V.I., Sakkas V.A., Albanis T.A., (2009).** An experimental design approach employing artificial neural networks for the determination of potential endocrine disruptors in food using matrix solid-phase dispersion. *Journal of Chromatography A*, 1216(9), 1296-1304.
- Cabras P., Angioni A., Melis M., Minelli E.V., Pirisi F.M., (1997).** Simplified multiresidue method for the determination of organophosphorus insecticides in olive oil. *Journal of Chromatography A*, 761, 327-331.
- Corso Marinês P., Fagundes-Klen Márcia R., Silva Edson A., Cardozo Filho Lúcio, Santos Juciara N., Freitas Lisiane S., Dariva Cláudio, (2010).** Extraction of sesame seed (*Sesamun indicum* L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*. volume 52, Issue 1, pages 56–61.
- Cortes J. H., Olberding E. L., Wetters J. H., (1990).** Multi-dimensional chromatography using on-line coupled microcolumn liquid chromatography—capillary gas chromatography for quantitative pesticide residue analysis. *Analytica Chimica Acta*, 236. 173-182.
- Diez C., Traag W.A., Zommer P., Marinero P., Atienza J., (2006).** Comparison of an acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” method with classical multi-residue methods for the extraction of herbicide residues in barley samples. *J. Chromatogr. A*, 1131, 11–23.
- Di Muccio A., Pelosi P., Barbini D.A., Generali T., Girolimetti S., Stefanelli P., Leonelli A., Amendola G., Vergori L., Fresquet E.V., (1999).** Determination of pyrethroid pesticide residues in fatty materials by solid-matrix dispersion partition. followed by mini-column size-exclusion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 833(1), 19-34.
- Di Muccio A., Generali T., Barbini D.A., Pelosi P., Ausili A., Vergori F., Girolimetti S., (1997).** Single-step separation of organochlorine pesticide residues from fatty materials by combined use of solid-matrix partition and C₁₈ cartridges. *Journal of Chromatography A*, 765(1), 61-68.

Di Muccio A., Ausili A., Dommarco R., Barbini D.A., Santilio A., Vergori F., De Merulis G., Sernicola L. (1991). Solid-matrix partition for separation of organochlorine pesticide residues from fatty materials. *Journal of Chromatography A*, 552, 241-247.

Ferrer c., Gomez m.j., Garcia-Reyes j.f., Ferrer i., Thurman e.m., Fernandez-Alba a.r., (2005). Determination of pesticide residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1069, 183–194.

Fiori Luca, (2009). Supercritical extraction of sunflower seed oil: Experimental data and model validation. *The Journal of Supercritical Fluids*, volume 50. Issue 3, pages 218-224.

Francese A. Esteve-Turrillas, Agustín Pastor, Miguel de la Guardia, (2005). Determination of pyrethroid insecticide residues in vegetable oils by using combined solid-phases extraction and tandem mass spectrometry detection. *Analytica Chimica Acta*, 553(1), 50-57.

Gilbert-López Bienvenida, García-Reyes Juan F., Molina-Díaz Antonio, (2009). Sample treatment and determination of pesticide residues in fatty vegetable matrices: A review. *Talanta*. 79(2), 109-128.

Gillespie A.M., Walters S.M., (1991). Rapid clean-up of fat extracts for organophosphorus pesticide residue determination using C18 solid-phase extraction cartridges. *Analytica Chimica Acta*. 245. 259-265.

G.René van der Hoff, A.C. van Beuzekom, Udo A.Th. Brinkman, Robert A. Baumann, Piet van Zoonen, (1996). Determination of organochlorine compounds in fatty matrices application of rapid off-line normal-phase liquid chromatographic clean-up. *Journal of Chromatography A*. 754(1-2). 487–496.

Grichar W.J., Sestak D.C., Brewer K.D., Besler B.A., Stichler Ch.R., Smith D.T., (2001). Sesame (*Sesamum indicum* L.) tolerance and weed control with soil-applied herbicides. *Crop Protection*, 20(5), 389-394.

Guillén Maria D., Patricia S. Uriarte Patricia S., (2012). Monitoring by ¹H nuclear magnetic resonance of the changes in the composition of virgin linseed oil heated at frying temperature. Comparison with the evolution of other edible oils. *Food Control*, volume 28, Issue 1, pages 59-68.

Halimah Muhamad, Badrul Hisyam Zainudin, Nor Kartini Abu Bakar, (2012). Comparative study of different clean-up techniques for the determination of λ-cyhalothrin and cypermethrin in palm oil matrices by gas chromatography with electron capture detection. *Food Chemistry*, 134(4), 2489-2496.

Hammond E.W., (2005). FOOD AND NUTRITIONAL ANALYSIS | Oils and Fats. *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, 328–334.

Hajšlová J., Holadová K., Kocourek V., Poustka J., Godula M., Cuhra P., Kempný M., (1998). Matrix-induced effects: a critical point in the gas chromatographic analysis of pesticide residues. *Journal of Chromatography A*, 800, Issue 2, 283–295.

Hajšlová J., Zrostlíková J., (2003). Matrix effects in (ultra)trace analysis of pesticide residues in food and biotic matrices. *Journal of Chromatography A*, 1000, issues 1-2, 181-197.

Hend M. Hussien, Heba M. Abdou, Mokhtar I. Yousef, (2011). Cypermethrin induced damage in genomic DNA and histopathological changes in brain and haematotoxicity in rats: The protective effect of sesame oil. *Brain Research Bulletin*, In Press. Corrected Proof.

- Henry R.S., Johnson W.G., Wise K.A., (2011).** The impact of a fungicide and an insecticide on soybean growth, yield, and profitability. *Crop Protection*, 30(12), 1629-1634.
- Hercegova A., Domotorova M., Kruzlicova D., Matisova E., (2006).** Comparison of sample preparation methods combined with fast gas chromatography–mass spectrometry for ultra trace analysis of pesticide residues in baby food. *J. Sep. Sci.*, 29, 1102–1109.
- Hopper M.L., (1999).** Automated one-step supercritical fluid extraction and clean-up system for the analysis of pesticide residues in fatty matrices. *Journal of Chromatography A*, 840(1), 93-105.
- Jeannot M.A., Cantwell F.F., (1996).** Solvent microextraction into single drop. *Anal. Chem.*, 68, 2236-2240.
- Kaphalia B. S., Takroo R., Mechrotra S., Nigam U. & Seth T. D., (1990).** Organochlorine pesticides residues in different Indian cereals, pulses, spices, vegetables, fruits, milk, butter, deshi ghee and edible oils. *Journal of the association of Official Analytical Chemists* 73 : 509-512.
- Kilinc O., Grasset R., Reynaud S., (2011).** The herbicide acetonifene: The complex theoretical bases of sunflower tolerance. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 100(2), 193-198.
- Kiriamiti H. K., Rascol E., Marty A., Condoret J. S., (2002).** Extraction rates of oil from high oleic sunflower seeds with supercritical carbon dioxide. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, volume 41, Issue 8, pages 711–718.
- Lambrapoulou D.A., Albanis T.A., (2007).** Methods of sample preparation for determination of pesticide residues in food matrices by chromatography-mass spectrometry-based techniques: A review. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 389, pages 1663–1683.

- Lehotay S.J., Mastovská K., Yun S.J., (2005).** Evaluation of two fast and easy methods for pesticide residue analysis in fatty food matrixes. *J. AOAC Int.*, 88, 630–638.
- Lentza-Rizos Ch., (1994).** Monitoring pesticide residues in olive products : organophosphorus insecticides in olives and oil. *J. AOAC*, 77, 1096-1100.
- Lentza-Rizos Ch., Avramides E.J., (1995).** Pesticide Residues in olive oil. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 141, 111.
- Lentza-Rizos Ch., Avramides E.J., Cherasco F., (2001).** Low-temperature clean-up method for the determination of organophosphorus insecticides in olive oil. *Journal of Chromatography A*, 912, 135–142.
- Lentza-Rizos Ch., Avramides E.J., Visi e., (2001).** Determination of residues of endosulfan and five pyrethroid nsecticides in virgin olive oil using gas chromatography with electron-capture detection. *Journal of chromatography A*, 921, 297.
- Looser N., Kostelac D., Scherbaum E., Anastassiades M., Zipper H., (2006).** Pesticide residues in strawberries sampled from the market of the federal state of Baden-Württemberg in the period between 2002 and 2005. *J. Verbr. Lebensm.*, 1, 135–141.
- Mayer L.M., Poole F.c., (1994).** Identification of the procedural steps that affect recovery of semi-volatile compounds by solid-phase extraction using cartridge and particle-loaded membrane (disk) devises. *Analytical Chim. Acta*, 294:113.
- Mingzhen Ding, Jiankai Zou, (2012).** Rapid micropreparation procedure for the gas chromatographic–mass spectrometric determination of BHT. BHA and TBHQ in edible oils. *Food Chemistry*, volume 131. Issue 3, pages 1051–1055.
- Moldes C.A., Camiña J.m., Medici L.O., Siu Mui Tsai, Ricardo Antunes Azevedo, (2012).** Physiological effects of glyphosate over amino acid profile in

conventional and transgenic soybean (*Glycine max*). *Pesticides Biochemistry and Physiology*, 102(2), 134-141.

Monfreda M., Gobbi L., Grippa A., (2012). Blends of olive oil and sunflower oil : Characterisation and olive oil quantification using fatty acid composition and chemometric tools. *Food Chemistry*, 134(4), 2283-2290.

Murray D.A.H. (1989). Bait application for controlling soil-dwelling insects in sunflower. *Crop Protection*, 8(6), 397-398.

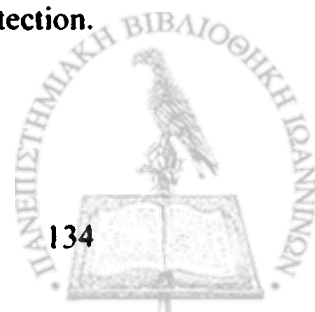
Niessner G., Buchberger W., Eckerstorfer R., (1999). Multiresidue screening methods for the determination of pesticides in plant materials. *Journal of Chromatography A*, 846(1-2), 341-348.

Ojiambo P.S., Mibey R.K., Narla R.D., Ayiecho P.O., (2003). Field transmission efficiency of *Alternaria sesami* in sesame from infected seed. *Crop Protection*, 22(9), 1107-1115.

Papadakis E.N., Vryzas Z., Papadopoulou-Mourkidou E., (2006). Rapid method for the determination of 16 organochlorine pesticides in sesame seeds by microwave-assisted extraction and analysis of extracts by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1127(1-2), 6-11.

Pascual D.C., Paschal C., Needham L.L., Rollen Z.J., Liddle J.A., (1979). Determination of paraquat in sunflower seeds by reversed—phase high—performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 177(1), 85-90.

Payá P., Anastassiades M., Mack D., Sigalova I., Tasdelen B., Oliva J., Barba A., (2007). Analysis of pesticide residues using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection. *Anal. Bioanal. Chem.*, 389, 1697–1714.



Prados-Rosales R.C., Luque García J.L., Luque de Castro M.D., (2003). Rapid analytical method for the determination of pesticide residues in sunflower seeds based on focused microwave-assisted Soxhlet extraction prior to gas chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 993(1-2), 121–129.

Raznim Arni Abd. Razak, Ainie Kuntom, Wai Lin Siew, Nuzul Amri Ibrahim, Muhamad Roddy Ramli, Rabeah Hussein, (2012). Detection and monitoring of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) esters in cooking oils. *Food Control*, volume 25, Issue 1, pages 355–360.

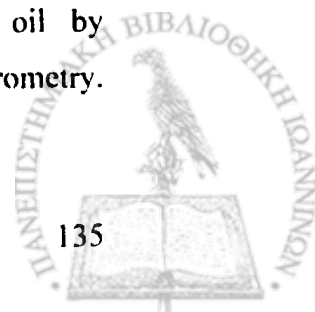
Richard Romain, Ying Li, Dubreuil Brigitte, Thiebaud-Roux Sophie, Prat Laurent, (2011). On-line monitoring of the transesterification reaction between triglycerides and ethanol using near infrared spectroscopy combined with gas chromatography. *Bioresource Technology*, volume 102, Issue 12, pages 6702-6709.

Rijke E., Out P., Niessen W.H.A., Ariese F., Gooijer C., Brinkman U.A., (2006). Analytical separation and detection methods for flavonoids. *Journal of Chromatography A*, 1112, 31–63.

Rong Xu, Jianwei Wu, Yougang Liu, Runhuai Zhao, Bo Chen, Meihua Yang, Jun Chen, (2011). Analysis of pesticide residues using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in traditional Chinese medicine by gas chromatography with electron capture detection. *Chemosphere*, 84(7), 908-912.

Roos A. H., Van Munsteren A. J., Nabs F. M., Tuinstra I. G. M., (1987). Universal extraction/clean-up procedure for screening of pesticides by extraction with ethyl acetate and size exclusion chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 196, 95-102.

Rui Su, Xu Xu, Xinghua Wang, Dan Li, Xueyuan Li, Hanqi Zhang, Aimin Yu, (2011). Determination of organophosphorus pesticides in peanut oil by dispersive solid phase extraction gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*. 879(30). 3423-3428.



- Ruiz-Medina A., Iorent-Martínez E.J., Fernández-de Córdoba M.L., Ortega-Barrales P., (2012).** Automated optosensor for the determination of carbaryl residues in vegetable edible oils and table olive extracts. *Journal of food Composition and Analysis*, In Press, Corrected Proof, 26(1-2), 66-71.
- Salgin U., Döker O., Calimli A., (2006).** Extraction of sunflower oil with supercritical CO₂ : experiments and modelling. *J. Supercrit. Fluids*, 38, pages 326.
- Sánchez J., López-Martínez N., López-Granados F., De Prado R., Garcia-Torres L., (2002).** Absorption, translocation, and fate of herbicides in *Orobanche cumana*-sunflower system. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 74(1), 9-15.
- Sang-Hyun Sohn, Si-Knaw Kim, Hee-Gon Kang, Jae-Joon Wee, (2004).** Two-phase partition chromatography using soybean oil eliminates pesticide residues in aqueous ginseng extract. *Journal of Chromatography A*, 1042(1-2), 163-168.
- Schenck F.J., Hobbs J.E., (2004).** Evaluation of the Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe (QuEChERS) approach to pesticide residue analysis. *Bull Environ. Contam. Toxicol.*, 73, 24-30.
- Seidel V., Tschernuter-Meixner I., Lindner W., (1993).** Sandwich-type extraction column with on-line sulphuric acid treatment for the determination of organochlorine compounds in vegetable oil or oil seeds by gas chromatography with electron-capture detection. *Journal of Chromatography A*, 642(1-2), 253-262.
- Thanh Dong Nguyen, Myoung Hee Lee, Gae Ho Lee, (2010).** Rapid determination of 95 pesticides in soybean oil using liquid-liquid extraction followed by centrifugation, freezing and dispersive solid phase extraction as cleanup steps and gas chromatography with mass spectrometric detection. *Microchemical Journal*, 95(1), 113-119.

- Thomaidis N.S., Georgiou C.A., (1999).** Edible oil analysis by flow injection. *Laboratory Automation & Information Management*, 34(2), 101-114.
- Tomlin C., (2003).** *The Pesticide Manual—A World Compendium*, (13th ed.) British Crop Protection Council (BCPC), Hampshire.
- Tsatsakis A.M., Tsakiris I.N., (2010).** Fenthion, Dimethoate and Other Pesticides in Olive Oils of Organic and Conventional Cultivation. *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*, 415-424.
- Tsoutsi C.S., Konstantinou I.K. & Hela D.G., (2008).** Organophosphorus Pesticide Residues in Greek virgin olive oil : levels, dietary intake and risk assessment. *Food Additives & Contaminants : Part A*, 25:10, 1225-1236.
- Tsoutsi C.S., Konstantinou I.K., Hela D.G., Albanis T.A., (2006).** Screening method for organophosphorus insecticides and their metabolites in olive oil samples based on headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 573-574, 216-222.
- Tu C.M., (1982).** Effects of some pesticides on Rhizobium Japonicum and on the seed germination and pathogens of soybean. *Chemosphere*, 11(10), 1027-1033.
- Vaclavik Lukas, Belkova Beverly, Reblova Zuzana, Riddellova Katerina, Hajslova Jana, (2013).** Rapid monitoring of heat-accelerated reactions in vegetable oils using direct analysis in real time ionization coupled with high resolution mass spectrometry. *Food Chemistry*. volume 138. Issue 4. pages 2312–2320.
- Valtcho D. Zheljazkov, Brady A. Vick, Brian S. Baldwin, Normie Buchring, Christine Coker, Tess Astatkie, Billy Johnson (2011).** Oil productivity and composition of sunflower as a function of hybrid and planting date. *Industrial Crops and Products*. 33(2), 537-543.

Yuko Ito, Tomomi Goto, Sadaji Yamada, Hiroshi Matsumoto, Hisao Oka, Nobuyuki Takahashi, Hiroyuki Nakazawa, Hisamitsu Nagase, Yoichiro Ito, (2006). Application of dual counter-current chromatography for rapid sample preparation of *N*-methylcarbamate pesticides in vegetable oil and citrus fruit. *Journal of Chromatography A*, 1108(1), 20-25.

Yuko Ito, Tomomi Goto, Sadaji Yamada, Tsutomu Ohno, Hiroshi Matsumoto, Hisao Oka, Yoichiro Ito, (2008). Rapid determination of carbamate pesticides in food using dual counter-current chromatography directly interfaced with mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1187(1-2), 53-57.

Zayed S.M.A.D., Farghaly M., Mahdy F., (1998). Effect of commercial processing procedures on carbofuran residues in soybean oil. *Food Chemistry*, 62(3), 265-268.

Zhaohui Fu, Xuexiang Huang, Shungeng Mi, (2008). Rapid determination of aflatoxins in corn and peanuts. *Journal of Chromatography A*, volume 1209, Issue 1-2, pages 271–274.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΕΥΘΥΝΣΕΙΣ

www.agrotypos.gr

www.biocontrol.com

www.sunflowernsa.com

www.soybean.com

www.wikipedia.com

www.minagric.gr

www.efet.gr

www.sciencedirect.com

<http://faostat.fao.org/>



ΠΗΓΕΣ

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΜΠΕΝΑΚΕΙΟ ΦΥΤΟΠΑΘΟΛΟΓΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ

ΕΝΙΑΙΟΣ ΦΟΡΕΑΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΓΕΝΙΚΟ ΧΗΜΕΙΟ ΤΟΥ ΚΡΑΤΟΥΣ

ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΟ ΕΠΙΜΕΛΗΤΗΡΙΟ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ