

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000265241





3.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ-
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ
ΣΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ
ΣΤΗΝ ΕΛΙΑ ΚΑΙ ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ ΚΑΤΑ
ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΛΠΙΝΙΚΗ Γ. ΑΜΒΡΑΖΗ
Χημικός, M. Sc.

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2007



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ ix

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ..... 1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.

Γεωργικά φάρμακα και οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και στην διατροφή..... 1

1.1. Ιστορική αναδρομή..... 1

1.2. Κατηγορίες και ταξινόμηση γεωργικών φαρμάκων..... 6

1.2.1. Οργανοφωσφορικά παρασιτοκτόνα 9

1.2.2. Οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα 11

1.2.3. Καρβαμιδικά παρασιτοκτόνα 13

1.2.4. Ποικίλης χημικής σύστασης παρασιτοκτόνα 14

1.3. Τοξικότητα γεωργικών φαρμάκων 19

1.4. Η τύχη των γεωργικών φαρμάκων στο περιβάλλον. Βασικές διεργασίες μεταφοράς, συγκράτησης και μετασχηματισμού φυτοφαρμάκων 20

1.4.1. Εξάτμιση..... 23

1.4.2. Έκπλυση (Leaching)..... 24

1.4.3. Προσρόφηση 24

1.4.4. Βιοσυγκέντρωση/ Βιοσυσσώρευση/ Βιομεγέθυνση 26

1.4.5. Βιοδιάσπαση..... 27

1.4.6. Υδρόλυση 27

1.4.7. Φωτοδιάσπαση 27

1.5. Αρχές αξιολόγησης της τοξικότητας και του κινδύνου των υπολειμμάτων των παρασιτοκτόνων 28

1.6. Χρήση γεωργικών φαρμάκων στην Ευρώπη..... 33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.

Γενικά στοιχεία για την καλλιέργεια της ελιάς-Σύσταση και τεχνολογίες παραλαβής του ελαιολάδου 39

2.1. Γενικά στοιχεία για την ελιά και το ελαιόλαδο 39

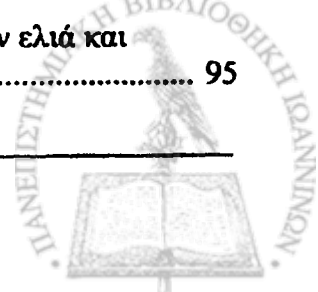
2.2. Χαρακτηριστικά του δέντρου της ελιάς 41



2.3. Ο καρπός της ελιάς	43
2.4. Συγκομιδή του καρπού και παραγωγή ελαιολάδου	44
2.4.1. Συγκομιδή του καρπού της ελιάς.....	44
2.4.2. Ελαιοτριβεία και παραλαβή ελαιολάδου	46
2.4.2.1. Παραλαβή ελαιολάδου με παραδοσιακά συστήματα πίεσης.....	47
2.4.2.2. Παραλαβή ελαιόλαδου με φυγοκέντριση σε οριζόντιο φυγοκεντρικό σύστημα	48
2.4.2.3. Παραλαβή ελαιολάδου με χημικά μέσα	51
2.4.2.4. Παραλαβή ελαιολάδου με εκλεκτική διήθηση-Τεχνική διαχωρισμού με βάση τη διαφορά της επιφανειακής τάσης του ελαιολάδου και των φυτικών υγρών	51
2.5. Απόβλητα ελαιοτριβείων	53
2.6. Ελαιόλαδο	57
2.6.1. Κατηγορίες ελαιολάδου	57
2.6.2. Χημική σύσταση ελαιολάδου	62

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.

Χρήση των γεωργικών φαρμάκων στην καλλιέργεια της ελιάς και υπολείμματα τους στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο.....	68
3.1. Οι εχθροί της ελιάς και οι χημικές μέθοδοι φυτοπροστασίας της	68
3.1.1. Παράσιτα μείζονος οικονομικής σημασίας και μέθοδοι καταπολέμησης.....	69
3.1.2. Παράσιτα δευτερεύουσας μείζονος οικονομικής σημασίας και μέθοδοι καταπολέμησης	75
3.1.3. Παράσιτα περιορισμένης η τοπικής οικονομικής σημασίας και μέθοδοι καταπολέμησης τους	78
3.2. Σημαντικότερες συνέπειες των υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων φυτοπροστασίας της ελιάς	83
3.3. Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο.....	84
3.3.1. Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο μετά από ελεγχόμενες εφαρμογές καλύψεως φυλλώματος.....	84
3.3.2. Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο μετά από ελεγχόμενους δολωματικούς ψεκασμούς.....	88
3.3.3. Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στο ελαιόλαδο, που έχουν προσδιοριστεί σε περιοδικούς ελέγχους.....	91
3.4. Ισχύουσα νομοθεσία για τα υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στην ελιά και το ελαιόλαδο.....	95



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.

Προσδιορισμός υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο 97

4.1. Μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων 97

4.2. Δειγματοληψία και αποθήκευση των δειγμάτων..... 99

4.3. Προετοιμασία αναλυτικού δείγματος..... 100

4.4. Εκχύλιση των υπολειμμάτων 101

4.4.1. Εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction-SPE)..... 105

4.4.2. Μικροεκχύλιση δια της στερεάς φάσης (Solid Phase Microextraction-SPME) 113

4.4.3. Εκχύλιση διασποράς προσροφητικού υλικού στο υπόστρωμα (Solid Phase Matrix Dispersion-SPMD)..... 114

4.5. Καθαρισμός (Clean-Up)..... 116

4.6. Σχηματισμός παραγώγων 118

4.7. Ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός υπολειμμάτων 118

4.8. Διασφάλιση ποιότητας των μετρήσεων υπολειμμάτων (ταυτοποίηση των αποτελεσμάτων)..... 120

4.9. Ανασκόπηση αναλυτικών μεθόδων προσδιορισμού υπολειμμάτων στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο 121

ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΕΡΕΥΝΑΣ 130

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 133

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.

Υλικά και Μέθοδοι 133

5.1. Υλικά 133

5.1.1. Δείγματα 133

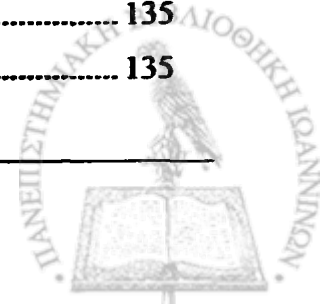
5.1.1.1. Δείγματα ελαιολάδου 133

5.1.1.2. Δείγματα ελαιόκαρπου 134

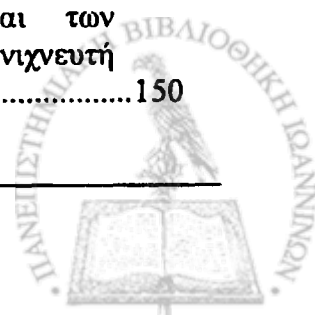
5.1.1.3. Δείγματα ελαιοζύμης και υδατικών αποβλήτων ελαιοτριβείων 134

5.1.2. Δραστικές ουσίες..... 135

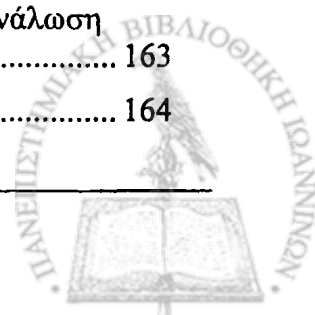
5.1.2.1. Πρότυπες ενώσεις και διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν 135



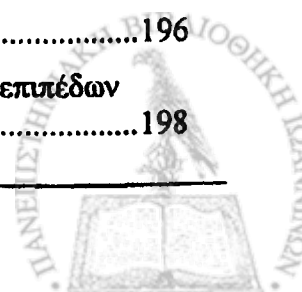
5.1.2.2. Εμπορικά σκευάσματα δραστικών ουσιών και διαλύματα που Χρησιμοποιήθηκαν	136
5.1.3. Διαλύτες	137
5.1.4. Αντιδραστήρια	137
5.1.5. Υλικά.....	138
5.1.6. Όργανα-Συσκευές	139
5.1.6.1. Όργανα και συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στην προκατεργασία των δειγμάτων	139
5.1.6.2. Όργανα και συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στις φυσικοχημικές μετρήσεις των δειγμάτων	139
5.1.6.3. Όργανα και συστήματα χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκαν στις αναλύσεις των δειγμάτων και τον διαχωρισμό των ενώσεων που μελετήθηκαν.....	140
5.1.6.4. Συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την ελαιοποίηση του ελαιοκάρπου	140
5.1.7. Επιλογή των δραστικών ουσιών και ταυτοποίηση των επιλεχθέντων ενώσεων με αέρια χρωματογραφία	142
5.2. Ανάπτυξη αναλυτικών μεθοδολογιών και εφαρμογές τους.....	146
5.2.1. Εμβολιασμοί δειγμάτων.....	146
5.2.1.1. Εμβολιασμός δειγμάτων ελαιολάδου στις αναλυτικές διαδικασίες ...	146
5.2.1.2. Εμβολιασμός δειγμάτων ελαιοκάρπου και ελαιοζύμης στις αναλυτικές διαδικασίες	147
5.2.1.3. Εμβολιασμός δειγμάτων υδατικών αποβλήτων ελαιοτριβείων στις αναλυτικές διαδικασίες	147
5.2.1.4. Εμβολιασμός δειγμάτων ελαιόκαρπου στα πειράματα εργαστηριακής ελαιοποίησης.....	147
5.2.2. Προσδιορισμός χαρακτηριστικών ποιότητας ελαιολάδων	148
5.2.3. Προσδιορισμός υγρασίας στα δείγματα ελαιοζύμης και ελαιόκαρπου	148
5.2.4. Προσδιορισμός λίπους στα δείγματα ελαιοζύμης και ελαιόκαρπου	149
5.2.5. Προσδιορισμός λίπους στα δείγματα υδατικών αποβλήτων ελαιοτριβείων	149
5.2.6. Προσδιορισμός των τριαζινών, της τριαδιαζίνης και των οργανοφωσφορικών ενώσεων με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή θερμοϊονικής φλόγας (GC-FTD).....	149
5.2.7. Προσδιορισμός των τριαζινών, της τριαδιαζίνης και των οργανοφωσφορικών ενώσεων με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή αζώτου-φωσφόρου (GC-NPD).....	150



5.2.8. Προσδιορισμός του φθαλικού οξέος, των πυρεθροειδών και των οργανοαλογονωμένων ενώσεων με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή συλλήψεως ηλεκτρονίων (GC-ECD).....	150
5.2.9. Ποιοτικός προσδιορισμός των επιλεγμένων δραστικών ουσιών με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή φασματοσκοπίας μάζας (GC-EI-MS)	151
5.2.10. Ανάπτυξη μεθόδου εκχύλισης και καθαρισμού των 35 δραστικών ουσιών από το ελαιόλαδο	152
5.2.10.1. Τεχνικές εκχύλισης υγρού υγρού που δοκιμάστηκαν για την αποτελεσματικότητα τους στην ανάκτηση των επιλεγμένων δραστικών ουσιών από το ελαιόλαδο	152
5.2.10.2. Τεχνικές καθαρισμού του εκχυλίσματος ελαίου με τη χρήση εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) που μελετήθηκαν	154
5.2.10.2.1. Τεχνική καθαρισμού του εκχυλίσματος ελαίου με τη χρήση εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) σε μικροστήλες N-Alumina, Florisil, C18 και ENVI-Carb (ανάστροφης φάσης ή προσρόφησης)	155
5.2.10.2.2. Τεχνική καθαρισμού του εκχυλίσματος ελαίου με τη χρήση εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) σε μικροστήλες Diol, CN, PH ΚΑΙ NH ₂ (κανονικής φάσης/ασθενούς ανιονανταλλαγής/ασθενούς ανάστροφης φάσης)	156
5.2.11. Αναλυτική διαδικασία εκχύλισης και καθαρισμού των 35 δραστικών ουσιών από το ελαιόλαδο	156
5.2.12. Αναλυτική διαδικασία εκχύλισης και καθαρισμού που χρησιμοποιήθηκε στον προσδιορισμό των 35 δραστικών ουσιών στα δείγματα ελαιοκάρπου	159
5.2.13. Αναλυτική διαδικασία εκχύλισης και καθαρισμού που χρησιμοποιήθηκε στον προσδιορισμό των 35 δραστικών ουσιών στην ελαιοζύμη.....	160
5.2.14. Αναλυτική διαδικασία εκχύλισης και καθαρισμού κατά τον προσδιορισμό των 35 δραστικών ουσιών στα υδατικά δείγματα των αποβλήτων ελαιοτριβείου.....	160
5.2.15. Εφαρμογή των μεθόδων που αναπτύχθηκαν στα δείγματα που εξετάστηκαν για υπολείμματα φυτοφαρμάκων.....	161
5.2.16. Προετοιμασία δειγμάτων και διαδικασίες ελαιοποίησης κατά τις οποίες μελετήθηκε η κατανομή των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων της ελιάς.....	161
5.2.17. Μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού των αναλυτών	162
5.2.18. Υπολογισμός της ημερήσιας πρόσληψης των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν (Estimated Daily Intake) από την κατανάλωση ελαιολάδου.....	163
5.2.19. Υπολογισμός του δείκτη κινδύνου (Hazard Index, HI)	164



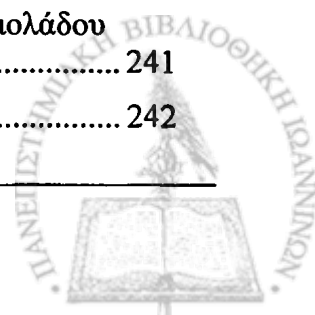
5.2.20. Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων	164
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	165
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.	
Αναπτυχθείσα μέθοδος προσδιορισμού 35 δραστικών ουσιών φυτοπροστατευτικών προϊόντων της ελιάς στο ελαιόλαδο, στον ελαιόκαρπο, στην ελαιοζύμη και στα υδατικά απόβλητα ελαιοτριβείου	165
6.1. Ταυτοποίηση των επιλεχθέντων ενώσεων με αέρια χρωματογραφία.....	165
6.2. Μεθοδολογία ανάλυσης των 35 δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο.....	171
6.2.1. Αρχική μελέτη εκχύλισης υγρού-υγρού των 35 αναλυτών από το ελαιόλαδο	171
6.2.2. Μελέτη καθαρισμού του εκχυλίσματος ελαιολάδου με την χρήση της τεχνικής εκχύλισης δια της στερεάς φάσης.....	172
6.2.3. Ανακτήσεις των 35 αναλυτών από το ελαιόλαδο με τις τρεις εκχυλίσεις υγρού-υγρού που μελετήθηκαν	179
6.2.4. Βελτιστοποίηση της διαδικασίας καθαρισμού του εκχυλίσματος ελαιολάδου με την χρήση της τεχνικής εκχύλισης δια της στερεάς φάσης.....	180
6.2.5. Επιδράσεις των συν-εκχυλισμένων συστατικών του δείγματος (Matrix Effects) στην χρωματογραφική ανάλυση.....	182
6.2.6. Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου που αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό των 35 αναλυτών στο ελαιόλαδο.....	185
6.3. Αναπτυχθείσα μεθοδολογία ανάλυσης των 35 δραστικών ουσιών στον ελαιόκαρπο	187
6.4. Αναπτυχθείσα μεθοδολογία ανάλυσης των 35 δραστικών ουσιών στην ελαιοζύμη	190
6.5. Αναπτυχθείσα μεθοδολογία ανάλυσης των 35 δραστικών ουσιών στα υδατικά απόβλητα ελαιοτριβείου.....	193
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.	
Παρουσία και επίπεδα συγκέντρωσης υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων της ελιάς στους διάφορους τύπους παρθένου ελαιολάδου.....	196
7.1. Δείγματα ελαιολάδου που εξετάστηκαν	196
7.2. Γενική εκτίμηση της εφαρμογής της μεθόδου και των επιπέδων συγκέντρωσης των επιλεχθέντων δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο	198



7.3. Εκτίμηση των επιπέδων συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν στα ελαιόλαδα διαφορετικής προέλευσης και ποιοτικής κατάταξης	209
7.3.1. Επίπεδα συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο συμβατικής καλλιέργειας ανεξάρτητων παραγωγών και στο τυποποιημένο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο	209
7.3.2. Επίπεδα συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν στα παρθένα και λαμπάντε ελαιόλαδα ελαιοτριβείου συμβατικής καλλιέργειας	213
7.3.3. Επίπεδα συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν στο τυποποιημένο ελαιόλαδο	216
7.3.4. Συνολική εκτίμηση των προσδιορισθεισών δραστικών ουσιών και των επιπέδων συγκέντρωσης τους στις διάφορες κατηγορίες ελαιολάδου που εξετάστηκαν	218
7.4. Επίπεδα συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν στα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα διαφορετικής προέλευσης	219
7.5. Υπαρξη και επίπεδα συγκέντρωσης των επλεχθέντων δραστικών ουσιών στο βιολογικό ελαιόλαδο	222
7.6. Εκτίμηση της επικινδυνότητας των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων της ελιάς στους καταναλωτές συμβατικού ελαιολάδου	223

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8.

Προσδιορισμός συντελεστών επεξεργασίας επιλεγμένων φυτοφαρμάκων του ελαιοκάρπου στο ελαιόλαδο κατά τις διάφορες διεργασίες παραλαβής παρθένου ελαιολάδου	231
Εισαγωγή	231
8.1. Δείγματα που εξετάστηκαν.....	231
8.1.1. Δείγματα εργαστηριακών ελαιοποιήσεων.....	231
8.1.2. Δείγματα από ελαιοποιήσεις σε ελαιοτριβεία	233
8.2. Συντελεστές επεξεργασίας των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων της ελιάς στο παρθένο ελαιόλαδο που προσδιορίστηκαν πειραματικά κατά τις διάφορες διεργασίες παραλαβής παρθένου ελαιολάδου.	236
8.3. Παρουσία και επίπεδα συγκέντρωσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων της ελιάς στα δείγματα που συλλέχθηκαν από ελαιοτριβεία. συντελεστές συγκέντρωσης που προσδιορίστηκαν από τις δραστικές ουσίες που ανιχνεύθηκαν ...	239
8.4. Συντελεστές επεξεργασίας των προσδιορισθέντων φυτοφαρμάκων του ελαιοκάρπου στις διάφορες διεργασίες παραλαβής παρθένου ελαιολάδου (εργαστηριακές και βιοτεχνικές σε συμβατικά ελαιοτριβεία).....	241
8.4.1. Dimethoate	242



Πίνακας Περιεχομένων

8.4.2. Diazinon	246
8.4.3. Parathion Methyl.....	247
8.4.4. Malathion	248
8.4.5. Fenthion	248
8.4.6. Chlorpyrifos	254
8.4.7. Methidathion.....	255
8.4.8. Ethion.....	256
8.4.9. Azinphos Methyl.....	256
8.4.10. Endosulfan	258
8.4.11. λ-Cyhalothrin	264
8.4.12. Deltamethrin	265
Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	266
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9.	
Συμπεράσματα διατριβής	266
Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	276
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	295
SUMMARY	300
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.	
Στοιχεία δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στη διατριβή.	307
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.	
Φάσματα μάζας, φυσικοχημικές ιδιότητες και τοξικότητα των δραστικών ουσιών που μελετήθηκαν.	312



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων όπου μια από τις κύριες ερευνητικές δραστηριότητες είναι η μελέτη της παρουσίας και συμπεριφοράς τοξικών μικρορυπαντών στο περιβάλλον καθώς και στην τεχνολογία αντιρύπανσης. Στα πλαίσια των δραστηριοτήτων αυτών εντάσσεται και η παρούσα διατριβή που αφορά τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων, των οποίων η αλόγιστη χρήση με στόχο την αύξηση της απόδοσης των γεωργικών καλλιεργειών έχει ως αποτέλεσμα την ρύπανση χερσαίων και υδάτινων οικοσυστημάτων αλλά και την είσοδο επικίνδυνων τοξικών ουσιών στην τροφική αλυσίδα.

Στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκε να μελετηθεί η υπολειμματικότητα των γεωργικών φαρμάκων στην καλλιέργεια της ελαιοποιήσιμης ελιάς και στο ελαιόλαδο. Συνοπτικά, η μελέτη περιλαμβάνει την ανάπτυξη πολύ-υπολειμματικής μεθόδου προσδιορισμού 35 δραστικών ουσιών από διαφορετικές χημικές κατηγορίες στο ελαιόλαδο, την εκτίμηση της ύπαρξης και των επιπέδων συγκέντρωσης των επιλεγμένων ενώσεων σε διάφορους τύπους ελαιολάδου, την εκτίμηση του κινδύνου των καταναλωτών ελαιολάδου από τα υπολείμματα που παρευρίσκονται στο παρθένο ελαιόλαδο αλλά και την εκτίμηση των συντελεστών συγκέντρωσης των υπολειμμάτων που παρευρίσκονται στον ελαιόκαρπο, στο ελαιόλαδο σε μια σειρά διεργασιών παραλαβής του ελαιολάδου.

Το θέμα της διατριβής υποδείχτηκε από τον καθηγητή του τμήματος Χημείας του πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Τριαντάφυλλο Αλμπάνη, ο οποίος είχε και την επίβλεψή της. Τον ευχαριστώ θερμά για την συνεχή καθοδήγηση και παρακολούθηση του θέματος, τις ουσιαστικές και καθοριστικές υποδείξεις και συμβουλές, την ηθική υποστήριξη και συμπαράσταση καθ' όλη την διάρκεια της διατριβής αλλά και τις πολύτιμες εμπειρίες που αποκόμισα κατά την διάρκεια εκπόνησης και συγγραφής της παρούσης διατριβής.

Την επίκουρη καθηγήτρια του τμήματος Χημείας του πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Μαρία Τασιούλα-Μάργαρη μέλος της Συμβουλευτικής μου Επιτροπής, ευχαριστώ για τις εύστοχες υποδείξεις, διορθώσεις και παρεμβάσεις της κατά την συγγραφή της διατριβής.

Επίσης, ευχαριστώ την επίκουρη καθηγήτρια του τμήματος Οργάνωσης και Διαχείρισης Αγροτικών Εκμεταλλεύσεων του πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Δήμητρα Χελά, μέλος της Συμβουλευτικής μου Επιτροπής, για τις εύστοχες υποδείξεις, διορθώσεις και

παρεμβάσεις της κατά την συγγραφή της διατριβής αλλά και τις χρήσιμες επιστημονικές συζητήσεις μας επί του θέματος της διατριβής.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση της παρούσης διατριβής.

Θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μηχανολόγο μηχανικό κ. Φωτιάδη Λάζαρο για την κατασκευή και προσφορά της μηχανής ελαιοποίησης που χρησιμοποιήθηκε στις εργαστηριακές ελαιοποιήσεις της παρούσης μελέτης.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον κ. Λάζαρο Νίκο από την Ένωση Αγροτικού Συνεταιρισμού Πρέβεζας, την κ. Παρλαβάντζα Μαρία από την Ένωση Αγροτικού Συνεταιρισμού Σιτίας, τους κ. Διακουμέλο Σπυρίδωνα και Μιχαλόπουλο Κωνσταντίνο από την Ένωση Αγροτικού Συνεταιρισμού Ηλείας-Ολυμπίας, τον κ. Φακουρέλη Νίκο από την Ένωση Αγροτικού Συνεταιρισμού Πεζών, τον κ. Σαββόπουλο Θεοδόση από την Ένωση Αγροτικού Συνεταιρισμού Χαλκιδικής και τον κ. Μαστρανεστάση Ιωάννη για την συλλογή και προσφορά των δειγμάτων από τα ελαιοτριβεία των διαφόρων περιόχων της Ελλάδας.

Κατά την διάρκεια εκπόνησης της διατριβής μου είχα την ευκαιρία να γνωρίσω και να συνεργαστώ με πολλούς ανθρώπους που εκπονούσαν παράλληλα κάποιο ερευνητικό έργο στο ίδιο εργαστήριο και θα ήθελα να τους ευχαριστήσω όλους ανεξαιρέτως για την δημιουργική και ευχάριστη συνεργασία τους. Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω: τον σήμερα επίκουρο καθηγητή κ. Κωνσταντίνου Ιωάννη για τις χρήσιμες επιστημονικές συζητήσεις μας κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής σε διάφορα θέματα υπολειμματικότητας φυτοφαρμάκων και στατιστικής επεξεργασίας δεδομένων αλλά και στα διάφορα προβλήματα που καλείται κανείς να αντιμετωπίσει σε ένα ερευνητικό εργαστήριο, τον Δρ. κ. Σακελλαρίδη Θεοφάνη, για τις χρήσιμες συζητήσεις μας εντός και εκτός πλαισίου διατριβής σε πληθώρα θεμάτων που θεωρώ ότι βοήθησαν στην αντιμετώπιση διάφορων δυσκολιών και τους Δρ. κ. Λαμπροπούλου Δήμητρα, τον Δρ. κ. Σακκά Βασίλειο, την Δρ. κ. Βαλσαμάκη Βασιλική, την κ. Μπότη Βασιλική, τον κ. Μπεχράκη Νικόλαο και την κ. Σελίμη Πρεσβεία για την άριστη και φιλική συνεργασία τους κατά την εκπόνηση του πειραματικού μέρους της διατριβής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, την μητέρα μου Φωτεινή, τον πατέρα μου Γιώργο και τον αδελφό μου Γρηγόρη για την αμέριστη βοήθεια και



συμπάρασταση, την κατανόηση και την ενθάρρυνση που μου προσέφεραν καθ' όλη την διάρκεια της παρούσας διατριβής.

Ελπινίκη Γ. Αμβράζη
Ιωάννινα, Μάρτιος 2007



Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

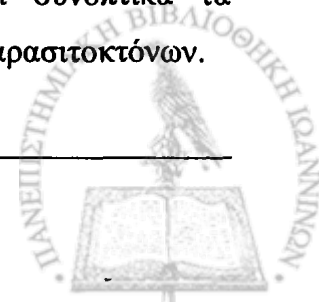
Κεφάλαιο 1

Γεωργικά φάρμακα και οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και στην διατροφή

1.1. Ιστορική αναδρομή

Ως παρασιτοκτόνα (Pesticides) ή φυτοφάρμακα ή γεωργικά φάρμακα ορίζονται οι χημικές ουσίες, οι οποίες προορίζονται για να αποτρέψουν, να μετριάσουν ή να σταματήσουν τη δράση των παρασίτων. Στον παραπάνω ορισμό συμπεριλαμβάνονται τα προϊόντα προστασίας της φυτικής και ζωικής παραγωγής, καθώς επίσης και οι ουσίες που χρησιμοποιούνται ως ρυθμιστές ανάπτυξης των φυτών.

Η χρήση χημικών ουσιών στην γεωργία για την καταπολέμηση των παρασίτων εμφανίζεται εδώ και τουλάχιστον 4000 χρόνια. Σε σχετικό σύγγραμμα ινδουιστών (το βιβλίο των Hindu, Rig Veda) το οποίο γράφτηκε στην Ινδία το 2000 π.Χ., γίνεται αναφορά για την χρήση δηλητηριωδών φυτών στις γεωργικές καλλιέργειες, ενώ στους ομηρικούς χρόνους γίνεται αναφορά για την χρήση καιόμενου θείου. Είναι επίσης γνωστό ότι φυτά χρησιμοποιούταν ως πηγές ενώσεων με εντομοκτόνο δράση από τους Αιγύπτιους την εποχή των Φαραώ ενώ οι αρχαίοι Ρωμαίοι, έκαναν χρήση του λευκού ή μαύρου hellebore (δηλητηριώδες φυτό του γένους veratrum) για την καταπολέμηση των τρωκτικών. Πιο πρόσφατα, το 970 μ.Χ. ο Άραβας λόγιος Abu Mansur αναφέρει πάνω από 450 φυτικά προϊόντα με τοξικολογική και φαρμακολογική δράση αλλά μια πιο ολοκληρωμένη λίστα της φυτικά χημικής καταπολέμησης των παρασίτων διαμορφώθηκε από τον 16^ο αιώνα και μετά και θεωρείται ότι αποτέλεσε την βάση της αγοράς των χημικών παρασιτοκτόνων έως και τον 20^ο αιώνα (Thacker 2002). Ωστόσο, οι δραματικές αλλαγές στην καταπολέμηση των παρασίτων στην γεωργία πραγματοποιήθηκαν πριν και κατά την διάρκεια του δεύτερου παγκοσμίου πολέμου, ενώ το ζενίθ της χημικής καταπολέμησης των παρασίτων χρονολογείται την περίοδο 1945-1970. Κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου ανακαλύφθηκαν οι μεγαλύτερες κατηγορίες συνθετικών παρασιτοκτόνων: τα οργανοχλωριωμένα, τα οργανοφωσφορικά και τα καρβαμιδικά τα οποία χρησιμοποιούνται ως και σήμερα σε όλο τον κόσμο. Στον πίνακα 1.1., παρουσιάζονται συνοπτικά τα σημαντικότερα γεγονότα της παγκόσμιας ιστορίας των σύνθετων χημικών παρασιτοκτόνων.

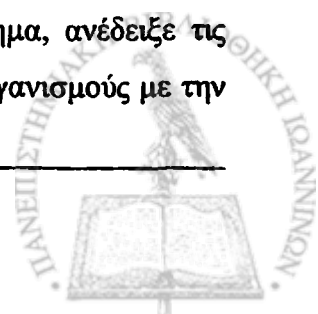


Πίνακας 1.1. Ιστορική ανασκόπηση των σημαντικότερων σύνθετων χημικών παρασιτοκτόνων που χρησιμοποιήθηκαν έως σήμερα.

Χρονολογία	Φυτοπροστασία
16 ^{ος} Αιώνας	Χρήση δολωμάτων με μέλι και αρσενικό
1860	Χρήση θείου κατά της φυλλοξήρας της αμπέλου
1867	Ανακάλυψη του Πράσινου των Παρισίων (αρσενικός χαλκός)
1885	Ανακάλυψη του βορδιγάλιου πολτού, στο Bordeaux της Γαλλίας
1896	Χρήση θεικού χαλκού ως ζιζανιοκτόνο από τον Bonnet
Αρχές 20 ^{ου} Αιώνα	Το φθοριούχο νάτριο, ο κρυόλιθος αλλά και ένα πλήθος σκευασμάτων που περιείχαν νάτριο, υδράργυρο, κασσίτερο και χαλκό χρησιμοποιήθηκαν ευρέως ως παρασιτοκτόνα
1913-1939	Εμφάνιση των πρώτων διθειοκαρβαμιδικών εντομοκτόνων στις ΗΠΑ
1939	Καταγραφή ιδιοτήτων του DDT (διχλωρό-διφαινυλο-τριχλωροροαιθάνιο) από τον Paul Müller, ερευνητή της εταιρείας χημικών Greigy Chemical Company ο οποίος το 1948 βραβεύτηκε με το βραβείο Νόμπελ φαρμακευτικής για την έρευνά του
1941	Σύνθεση του πρώτου οργανοφωσφορικού εντομοκτόνου schradam από τον Γερμανό χημικό Schradar G. Η ανακάλυψή του οδήγησε στην σύνθεση πάνω από 100 οργανοφωσφορικών ενώσεων σε πάνω από 10000 σκευάσματα
1942	Οι Zimmerman και Hitchcock ανακάλυψαν τις ιδιότητες του 2,4-D (2,4 dichlorophenoxy) και το 1944 οι Hammer και Tokey το χρησιμοποίησαν ως ζιζανιοκτόνο
1949	Σύνθεση του Allethrin, του πρώτου πυρεθροειδούς εντομοκτόνου
1951	Σύνθεση των καρβαμιδικών εντομοκτόνων από την Geigy corporation. Το πρώτο καρβαμιδικό εντομοκτόνο που κυκλοφόρησε στην αγορά ήταν το carbaryl από την εταιρεία Union Carbide, το 1956
1970-1980	Εμφάνιση και ευρεία χρήση του ζιζανιοκτόνου της οικογένειας των τριαζινών, Atrazine
1990	Σύνθεση και χρήση νικοτινοειδών εντομοκτόνων

(Πηγές: Μουρκίδης 1974, Thacker 2002, Wikipedia, the free encyclopedia.htm)

Η αντιμετώπιση των παρασίτων με χημικά μέσα, αποτέλεσε σημαντικό μοχλό στην ανάπτυξη της γεωργικής παραγωγής. Τα αποτελέσματα της πρώτης χρήσεως των οργανικών παρασιτοκτόνων στην γεωργία ήταν ανώτερα από τα προσδοκώμενα και υπήρχαν ευοίωνες προοπτικές για την ανάπτυξη της γεωργικής οικονομίας. Η «τυφλή» χημική καταπολέμηση με την αλόγιστη χρήση των φυτοφαρμάκων, σε σύντομο χρονικό διάστημα, ανέδειξε τις πρώτες ανεπιθύμητες επιπτώσεις της τοξικής δράσης τους στους ζώντες οργανισμούς με την



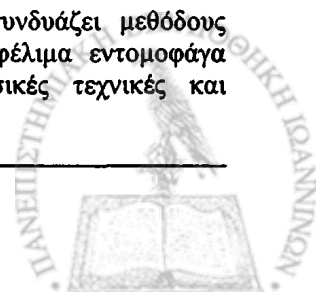
εμφάνιση φανερών ανισορροπιών στο αγρό-οικολογικό περιβάλλον. Η ανθεκτικότητα των εντόμων που είχε αρχίσει να γίνεται αντιληπτή από το 1914 (Thacker 2002), άρχισε να αυξάνεται αισθητά, ενώ άρχισαν να εμφανίζονται νέοι ζωικοί και φυτικοί εχθροί των καλλιεργειών προκαλώντας νέες οικονομικές ζημιές στην γεωργική παραγωγή¹.

Η πρώτη ανακοίνωση για την ρύπανση του ανθρώπινου οργανισμού από παρασιτοκτόνα έγινε από τον Laug και τους συνεργάτες του, το 1951 (Laug et al., 1951). Μέσω της τροφικής αλυσίδας τα φυτοφάρμακα εισέρχονται στους οργανισμούς και τα πιο ανθεκτικά από αυτά, όπως τα οργανοχλωριωμένα, συσσωρεύονται στους ζωικούς ιστούς. Αίσθηση προκάλεσε στην κοινή γνώμη το βιβλίο Σιωπηλή Άνοιξη (Silent Spring) της Rachel Carson, το 1962 όπου για πρώτη φορά γίνεται αναφορά στις καταστρεπτικές συνέπειες της ρύπανσης του περιβάλλοντος από τα υπολείμματα των παρασιτοκτόνων και έκτοτε πυροδοτήθηκε μια ιδιαίτερη ανησυχία για τα υπολείμματα τους στα τρόφιμα και το περιβάλλον. Οι πολυάριθμες έρευνες που ακολούθησαν, υπέδειξαν ότι η εκτεταμένη χρήση των φυτοφαρμάκων είχε ως αποτέλεσμα τα υπολείμματά τους να ανιχνεύονται σχεδόν σε όλο τον έμψυχο και άψυχο κόσμο του πλανήτη.

Η διαπίστωση των αρνητικών επιπτώσεων της χρήσης των φυτοφαρμάκων οδήγησε στη σύσταση αρμόδιων φορέων για την ρύθμιση και τον έλεγχο των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων και στην σταδιακή θέσπιση αυστηρών νομοθετικών πλαισίων σε όλα τα αναπτυγμένα κράτη (πίνακας 1.2.) με σκοπό τον πλήρη έλεγχο της παραγωγής και της χρήσης τους. Η ιστορική εξέλιξη των συνθετικών παρασιτοκτόνων επιβραδύνεται σημαντικά λόγω της αύξησης του κόστους της έρευνας και ανάπτυξης νέων δραστικών ουσιών και των μελετών που απαιτούνται για την έγκριση της κυκλοφορίας τους (πίνακας 1.3.). Η τυφλή χημική καταπολέμηση των παρασίτων των καλλιεργειών σταδιακά οδηγείται στην «ολοκληρωμένη» φυτοπροστασία (Integrated Pest Management)².

¹ Για παράδειγμα, οι ψεκασμοί των ελαιόδεντρων με οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα για την καταπολέμηση του Δάκου, βοήθησαν σε πολλές περιοχές την ανάπτυξη των κοκκοειδών *Lecanium oleae*, *Parlatoria oleae* κλπ., διότι περιόρισαν την βιολογική δράση των φυσικών παρασίτων (*Chilocorus bibustullatus*, *Aphytis* sp. κλπ.) των τελευταίων. Επιπλέον, με τις προσβολές του Λεκανίου άρχισε να εμφανίζεται ο μήκυτας *Carpodidium* προκαλώντας νέες ζημιές στα ελαιόδεντρα. (Δαρμής, 1991)

² Ολοκληρωμένη φυτοπροστασία ορίζεται η στρατηγική φυτοπροστασίας η οποία συνδυάζει μεθόδους φυτοπροστασίας που στηρίζονται στην βιολογία (αυτόχθονα και ξενικά παράσιτα, ωφέλιμα εντομοφάγα πουλιά), ποικιλίες ανθεκτικές στα παράσιτα, βιολογικούς ελέγχους, ποικίλες φυσικές τεχνικές και παρασιτοκτόνα ως τελευταία λύση.



Πίνακας 1.2. Ιστορική αναδρομή των βασικότερων νομοθετικών ρυθμίσεων και ελεγκτικών μηχανισμών στην ιστορία των γεωργικών φαρμάκων και των υπολειμμάτων τους.

Χρονολογία	Γεγονός
1945	Επίσημη σύσταση του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας (Food and Agricultural Organization-FAO) των Ηνωμένων Εθνών με έδρα την Ρώμη της Ιταλίας
1947	Έκδοση της πρώτης ομοσπονδιακής πράξης για τα εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα και τρωκτικοκτόνα (Federal Insecticide, Fungicide and Rodenticide-FIFRA) η οποία είχε περισσότερο συμβουλευτικό χαρακτήρα προς τους αγρότες
1961	Σύσταση της αρμόδιας Επιστημονικής Επιτροπής Υπολειμμάτων Φυτοφαρμάκων (Joint Meeting on Pesticides Residues-JMPR) η οποία εποπτεύεται από τους οργανισμούς Παγκόσμιας Υγείας (WHO) και Τροφίμων και Γεωργίας (FAO) (FAO/WHO) και αποτελεί το συμβουλευτικό και επιστημονικό σώμα των κυβερνητικών μελών τους
1963	Εκτίμηση των πρώτων ημερήσιων αποδεκτών δόσεων (Acceptable Daily Intake-ADI) και μέγιστων επιτρεπτών ορίων (Maximum Residue Limit-MRL) τα οποία για πρώτη φορά θεώρησε το 1966
1963	Σύσταση της Επιτροπής Κώδικα Θρέψης (Codex Alimentarius Commission) από τους FAO/WHO για την ανάπτυξη πρότυπων τροφίμων, οδηγιών και σχετικών δημοσιεύσεων όπως κώδικες και χρήσεις για την διασφάλιση της υγείας των καταναλωτών. Την επιστημονική συμβουλευτική της επιτροπή αποτελεί η JMPR
1967	Η Ε.Ο.Κ υιοθέτησε το νομοθετικό πλαίσιο 67/548 για την κατηγοριοποίηση και επισήμανση επικίνδυνων χημικών ουσιών
1970	Σύσταση της Επιτροπής Περιβαλλοντικής Προστασίας (Environmental Protection Agency-EPA) του ομοσπονδιακού κράτους των Η.Π.Α.
1972	Θεσπίστηκε η πρώτη νομοθετική πράξη για την ρύθμιση της παρασκευής, κατανομής και χρήσης των παρασιτοκτόνων (FIFRA, 1972) και η εξουσία διαχείρισής της ανατέθηκε στην EPA
1976-1979	Η Ευρωπαϊκή Ένωση προβαίνει στην έκδοση της οδηγίας 76/895 (και 90/642, Ο.Π. 350, 1990) περί MRL's σε συγκεκριμένα προϊόντα φυτικής προέλευσης (Ο.Π.340, 1976), της οδηγίας 78/631 περί της κατηγοριοποίησης, συσκευασίας και επισήμανσης γεωργικών φαρμάκων (Ο.Π. 206, 1978) και της οδηγίας 79/117 περί της απαγόρευσης της χρήσης και πώλησης γεωργικών φαρμάκων που περιέχουν επικίνδυνες δραστικές ουσίες (Ο.Π. 33, 1979)

Η περιβαλλοντική πολιτική της Ευρωπαϊκής Ένωσης αλλάζει και διαμορφώνεται πλέον η σύγχρονη αντίληψη για την προστασία της γεωργικής παραγωγής, κατά την οποία η χρήση χημικών, βιολογικών, βιοτεχνολογικών, μηχανικών κ.λ.π. μέσων θα είναι εφικτή μόνο εφόσον μπορούν να επιτύχουν την αντιμετώπιση των επιβλαβών παρασίτων με τις λιγότερο βλαβερές συνέπειες για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον (Ορθή Γεωργική Πρακτική- Good Agricultural Practice, GAP). Ωστόσο, παρά τις απαγορεύσεις και τις αποδεδειγμένες



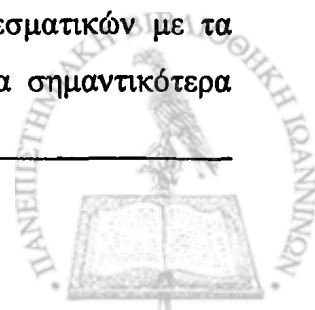
ανεπιθύμητες επιπτώσεις της χρήσης των φυτοφαρμάκων δεν έχει ακόμα χαραχθεί μια ιδιαίτερη γεωργό-περιβαλλοντική στρατηγική για την αντιμετώπιση σε σημαντικό βαθμό των εν λόγω επιπτώσεων.

Πίνακας 1.3. Ιστορική εξέλιξη των μελετών τοξικότητας που απαιτούνταν για τη έγκριση παρασιτοκτόνων από την Ευρωπαϊκή Ένωση.

Χρονολογία	Μελέτες
1950	<ul style="list-style-type: none"> • Αποτελέσματα της δια στόματος χορήγησης σε ποντίκια • Οξεία τοξικότητα στα ποντίκια
1980	<ul style="list-style-type: none"> • Αποτελέσματα της δια στόματος χορήγησης σε ποντίκια • Οξεία τοξικότητα στα ποντίκια • Αποτελέσματα της δια στόματος χορήγησης σε σκύλους • Αποτελέσματα τερατογένεσης • Μελέτη μεταβολισμού
1990	<ul style="list-style-type: none"> • Χρόνια τοξικότητα στα ποντίκια και στους σκύλους • Οξεία τοξικότητα στα πουλιά • Αποτελέσματα της δια στόματος χορήγησης 5 ημερών στα πουλιά • Ημιχρόνια και αναπαραγωγική τοξικότητα στα πουλιά • Οξεία τοξικότητα στα ψάρια • Τοξικότητα στον κύκλο ζωής των ψαριών • Τοξικότητα στα νεαρά ψάρια • Χρόνια τοξικότητα μετά χορήγησης 28 ημερών στα νεαρά ψάρια • Τοξικολογική μελέτη βιοσυσσώρευσης στα ψάρια • Οξεία και χρόνια 21 ημερών τοξικότητα στα υδρόβια ασπόνδυλα • Τοξικότητα στην ταχύτητα ανάπτυξης των αλγών • Οξεία και χρόνια τοξικότητα στις προνύμφες μικρών μυγών • Οξεία και επαφής τοξικότητα στις μέλισσες • Μελέτη δια στόματος χορήγησης σε νεαρές μέλισσες • Μελέτη έκθεσης αρθρόποδων στα υπολείμματα • Οξεία τοξικότητα σε γαιοσκώληκες

(Πηγή: Thacker 2002)

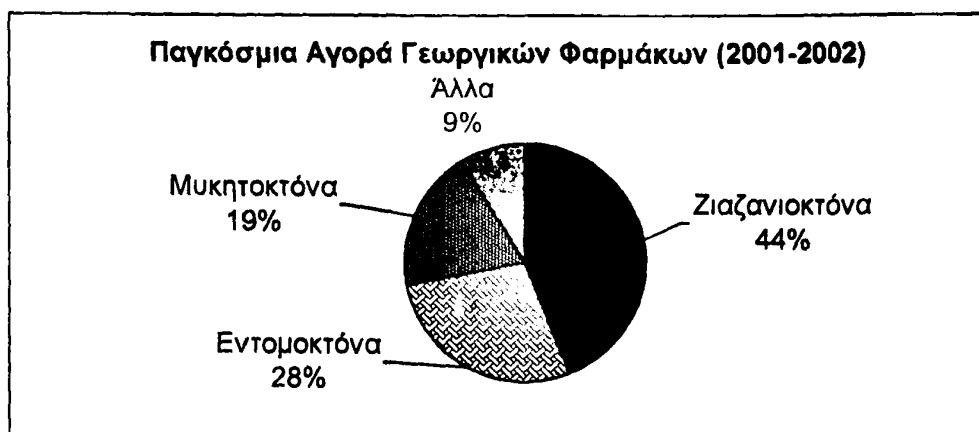
Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η τύχη των υπολειμμάτων και των μεταβολιτών των χημικών αυτών ενώσεων στο περιβάλλον να εξακολουθεί να αποτελεί σημαντικό πρόβλημα, δεδομένου ότι η οριστική απαγόρευση της χρήσης τους είναι προς το παρόν αδύνατη, τόσο για πολιτικούς λόγους, όσο και για λόγους που σχετίζονται με την ανάγκη για αύξηση της γεωργικής παραγωγής, την ανάγκη για προστασία από τις ασθένειες που μεταδίδονται με τους αρθρόποδες οργανισμούς και την περιορισμένη ανάπτυξη άλλων μεθόδων αντιμετώπισης των επιβλαβών οργανισμών της γεωργίας εξίσου αποτελεσματικών με τα παρασιτοκτόνα. Η μελέτη των γεωργικών υπολειμμάτων αποτελεί από τα σημαντικότερα



θέματα του παρόντος και του μέλλοντος και ερευνητικά απαιτεί την ανάπτυξη νέων ευαίσθητων αναλυτικών τεχνικών για τον ακριβή προσδιορισμό τους, την συνεχή καταγραφή τους στο περιβάλλον και στην διατροφή, εκτενείς τοξικολογικές μελέτες για την διερεύνηση των οξείων και ιδιαίτερα των χρόνιων επιπτώσεων στους ζώντες οργανισμούς και την ανάπτυξη τεχνολογιών απορρύπανσης των φυσικών αποδεκτών τους.

1.2. Κατηγορίες και ταξινόμηση γεωργικών φαρμάκων

Η ταξινόμηση των παρασιτοκτόνων μπορεί να γίνει ανάλογα με την βιολογική τους δράση ή την χημική τους δομή. Τα παρασιτοκτόνα ανάλογα με την βιολογική τους δράση ταξινομούνται σε εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, ακαρεοκτόνα, αφιδοκτόνα, νηματοκτόνα, μαλακιοκτόνα, τρωκτοκτόνα, βακτηριοκτόνα, φερομόνες και ρυθμιστές ανάπτυξης των φυτών. Οι δραστικές ουσίες των παρασιτοκτόνων κάθε ομάδας από τις παραπάνω ταξινομούνται σε ομάδες σύμφωνα με την χημική τους δομή, τον τρόπο χρήσης τους ή/και την πιο εξειδικευμένη βιολογική τους δράση. Τα οργανικά παρασιτοκτόνα ανάλογα με την χημική τους δομή ταξινομούνται σε τέσσερις γενικές ομάδες τα οργανοχλωριωμένα, τα οργανοφωσφορικά, τα καρβαμιδικά και τα ποικίλης χημικής σύστασης παρασιτοκτόνα. Στους πίνακες 1.4., 1.5. και 1.6., παρουσιάζονται οι σημαντικότερες κατηγορίες ταξινόμησης των δραστικών ουσιών των εντομοκτόνων, ζιζανιοκτόνων και μυκητοκτόνων αντίστοιχα οι οποίες αποτελούν και το μεγαλύτερο ποσοστό της παγκόσμιας κατανάλωσης των παρασιτοκτόνων (σχήμα 1.1.) ενώ στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται οι βασικές κατηγορίες ταξινόμησης των παρασιτοκτόνων σύμφωνα με την χημική τους δομή.



Σχήμα 1.1. Παγκόσμια αγορά γεωργικών φαρμάκων για τα έτη 2001-2002, σύμφωνα με την εκτίμηση της ΕΡΑ (Πηγή: ΕΡΑ, 2004).

Πίνακας 1.4. Ομάδες ταξινόμησης των δραστικών ουσιών των εντομοκτόνων³.

No	Ομάδα
1	<p>Οργανοφωσφορικά</p> <p>α. Μη διασυστηματικά (παραμένουν στην εξωτερική επιφάνεια των φυτικών ιστών ή έχουν και μικρή διεισδυτική ικανότητα) (<i>azinphos-methyl, chlorpyrifos, chlorpyrifos methyl*</i>, <i>diazinon*</i>, <i>dichlorvos*</i>, <i>ethion, fenitrothion, fenthion*</i>, <i>malathion*</i>, <i>mecarbam, methidathion, parathion*</i>, <i>parathion-methyl*</i>, <i>phosalone, phosmet*</i>, <i>pirimiphos methyl, quinalphos, triazophos κ.α.</i>) (*= παρουσιάζουν δράση ατμών)</p> <p>β. Διασυστηματικά (Διεισδύουν στο εσωτερικό των φυτικών οργάνων και μέσω των ηθμωδών αγγείων μεταφέρονται και διαχέονται μέσα στους φυτικούς ιστούς)</p> <p>(<i>acephate, demeton-S-methyl, dimethoate, disulfoton, fenamiphos, formothion, heptenophos, methamidophos, monochrotophos, omethoate, phorate, phosphamidon, terbufos, thiometon, vamidothion</i>)</p>
2	Οργανοχλωριωμένα (<i>lindane</i> (ή γ -HCH) αποκλειστικά για εφαρμογή στο έδαφος πριν την σπορά και <i>Endosulfan</i>)
3	Καρβαμιδικά (<i>aldicarb, butocarboxim, carbaryl, carbofuran, carbosulfan, fenoxycarb, fyrathiocarb, methomyl, oxamyl, pirimicarb, thiodicarb, thiofanox κ.α.</i>)
4	Συνθετικές Πυρεθρίνες ή Πυρεθροειδή (<i>α-cypermethrin, bifenthrin, bioresmethrin, cyfluthrin, cypermethrin, deltamethrin, esfenvalerate, fenvalerate, λ-cyhalothrin, permethrin, ζ-cypermethrin</i>)
5	Παράγωγα Βενζοϋλουρίας (<i>diflubenzuron, teflubenzuron, triflumuron</i>)
6	Εντομοκτόνα Διάφορων Χημικών Ομάδων (<i>abamectin, buprofezin, cyromazine, imidachloprid</i>)
7	Πολτοί: Είναι γαλακτώματα ή γαλακτωματοποιησίμα σκευάσματα ελαίων, συνήθως ορυκτελαίου, παραφινελαίου ή ανθακενελαίου, τα οποία χρησιμοποιούνται για ψεκασμούς κατά την βλαστική περίοδο (θερινοί πολτοί) εναντίον κοκκοειδών αυγών εντόμων και ακάρεων κ.λ.π. ή στα φυλλοβόλα δέντρα κατά την περίοδο του ληθάργου (χειμερινοί πολτοί). Υπάρχουν και μικτοί πολτοί που περιέχουν οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο ή DNOC)
8	Υποκαπνιστικά (<i>aluminium phosphide, dazomet, 1-3 dichloropropene κ.α.</i>)
9	Βιολογικά Εντομοκτόνα (<i>Bacillus thuringiensis subsp. Kurstaki</i>)

Πηγή: Γιαννοπολίτης Κ.Ν. 1997

Πίνακας 1.5. Ομάδες ταξινόμησης των δραστικών ουσιών των ζιζανιοκτόνων⁴.

No	Ομάδα
1	<p>Εκλεκτικά Αγρωστοειδή (Γνωστά και ως παρεμποδιστές της καρβοξυλάσης του ακετυλο-συνενζύμου Α ή αναστολείς της σύνθεσης λιπαρών οξέων)</p> <p>α. Αρυλοξυφαινοξυ-προπιονικά (<i>clodinafop, diclofop, fenoxaprop, fluazifop κ.α.</i>)</p> <p>β. Παράγωγα κυκλοεξανοδιόνης (<i>sethoxydim, tralkoxydim</i>)</p>
2	<p>Παρεμποδιστές της οξεικογαλακτικής συνθετάσης (ALS)</p> <p>α. Σουλφονυλουρίες (<i>bensulfuron, chlorsulfuron, nicosulfuron, primisulfuron κ.α.</i>)</p> <p>β. Ιμιδαζολινόνες (<i>imazamethabenz, imazapyr</i>)</p> <p>γ. Τριαζοπυριμιδίνες (<i>cloransulan, flumetsulan</i>)</p>

³ Ως εντομοκτόνα ορίζονται τα παρασιτοκτόνα που δρουν εναντίον των εντόμων.

⁴ Ως ζιζανιοκτόνα ορίζονται τα παρασιτοκτόνα που χρησιμοποιούνται για την καταστροφή ή τον περιορισμό των ανεπιθύμητων φυτών που ανταγωνίζονται τα καλλιεργούμενα φυτά, των ζιζανίων.



Θεωρητικό Μέρος

No	Ομάδα
3	Ορμονικά Ζιζανιοκτόνα α. Φαινοξυ-αλκανοϊκά παράγωγα (<i>2,4-D, MCPA, dichlorprop, mecoprop</i>) β. Παράγωγα βενζοϊκού οξέος (<i>dicamba</i>) γ. Παράγωγα πικονιλικού οξέος (<i>chlorypyralid, triclopyr</i>)
4	Δινιτροανιλίνες (<i>benfluralin, dinitramine, ethalfuralin, pendimethalin, trifluralin</i>)
5	Τριαζίνες (Αναστολείς Φωτοσύνθεσης) α. Συμμετρικές Τριαζίνες (<i>atrazine, cyanazine, simazine, prometryn, κ.α.</i>) β. Ασύμμετρες Τριαζίνες (<i>metamitron, metribuzin</i>)
6	Παράγωγα Φαινυλουρίας (<i>diuron, fluometuron, isoproturon, linuron, monolinuron</i>)
7	Ουρακίλες (Αναστολείς Φωτοσύνθεσης) (<i>bromacil, lenacil, terbacil</i>)
8	Καρβαμιδικά α. Φαινυλοκαρβαμιδικά (<i>desmedipham, phenmedipham</i>) β. Θειοκαρβαμιδικά (<i>cycloate, EPTC, molinate, pebulate, thiobencarb, triallate</i>)
9	Αμίδια α. Χλωροακεταμίδια (<i>alachlor, metolachlor, predilachlor, propachlor</i>) β. Άλλα αμίδια (<i>napropamide, propyzamide, naptalam, tebutam</i>)
10	Διτυριδία (<i>difenzoquat, diquat, paraquat</i>)
11	Νιτρία (Αναστολείς Φωτοσύνθεσης) (<i>dichlobenil, bromoxynil, ioxynil</i>)
12	Διάφορα: <i>ethofumesate, oxadiazon, oxyfluorfen, bentazone, pyridate, quinclorac, amitrole, glyphosate, trimesium, glufosinate, chlorthal dimethyl-DCPA</i>

Πηγή: Γιαννοπολίτης Κ.Ν. 1997

Πίνακας 1.6. Ομάδες ταξινόμησης των δραστικών ουσιών των μυκητοκτόνων.⁵

No	Ομάδα
1	Ανόργανα (θείο, χαλκός, χαλκός βορδιγάλειος, χαλκός οξικινολικός, χαλκός οξυχλωρισόχος, χαλκός βουργούνδιος κ.α.)
2	Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (<i>chloroneb, ethazole, quintozene-PCNP κ.α.</i>)
3	Βενζαμίδια
4	Βενζιμιδαζόλια
5	Βενζονιτρίλια
6	Καρβαμιδικά (<i>propramocarb</i>) Καρβαμιδικά Ακετανιλίδια (<i>metalaxyl, benalaxyl, furalaxyl κ.α.</i>) Καρβαμιδικά Φαινυλαμίδια (<i>ofurace</i>)
7	Αναστολείς διμεθυλίωσης (Dimethylation Inhibitors-DMI) (<i>cyproconazole, fenarimol, cyclobutanil,</i>

⁵ Ως μυκητοκτόνα ορίζονται τα παρασιτοκτόνα που δρουν εναντίον των φυτοπαθογόνων μυκήτων και ιογενών ασθενειών των φυτών.



No	Ομάδα
	<i>propiconazole, triadimefon</i>)
8	Δικαρβοξυμίδια (<i>iprodione, vincozolin</i>)
9	Οργανοφωσφορικά (<i>fosetyl</i>)
10	Διθειοκαρβαμιδικά (<i>mancozeb, maneb, thiram, zineb, mancozeb κ.α.</i>)

Πηγή: Γιαννοπολίτης Κ.Ν. 1997

1.2.1. Οργανοφωσφορικά παρασιτοκτόνα

Οι οργανοφωσφορικές ενώσεις είναι κυρίως εστέρες του φωσφορικού, θειονοφωσφορικού και φωσφονικού οξέος ή ανυδριτικά αλογονούχα και αμιδικά παράγωγα των ανωτέρω οξέων. Τα περισσότερα οργανοφωσφορικά παρασιτοκτόνα ταξινομούνται σε μια από τις τέσσερις γενικές ομάδες που παρουσιάζονται στον πίνακα 1.7., ενώ οι πιο σημαντικοί τύποι των οργανοφωσφορικών εστέρων που έχουν χρησιμοποιηθεί στην γεωργία παρουσιάζονται στον πίνακα 1.8..

Παρά το ότι οι οργανοφωσφορικές ενώσεις υφίστανται ποικίλες αντιδράσεις πολλές από τις οποίες γίνονται με συμμετοχή των υποκαταστατών τους, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν αυτές στις οποίες συμμετέχει το άτομο του Ρ ή τα άτομα που το περικλείουν άμεσα (Chambers and Levi, 1992). Μια από τις βασικότερες αντιδράσεις στην μελέτη των γεωργικών φαρμάκων είναι η αντίδραση της υδρόλυσης, αντίδραση η οποία στις περισσότερες οργανοφωσφορικές ενώσεις συμβαίνει στην αποχωρούσα ομάδα (Z, πίνακας 1.7.) και η ταχύτητά της αυξάνει με την αύξηση του pH. Γενικά, η όξινη υδρόλυση των οργανοφωσφορικών εστέρων είναι σημαντική σε πολύ χαμηλές τιμές pH, ενώ πειραματικά, έχει παρατηρηθεί μείωση της σταθερότητας σε αλκαλικό περιβάλλον και αύξηση της σταθερότητας σε όξινο κατά την σειρά: φωσφορικοί, φωσφονικοί και φωσφινικοί εστέρες (Fest and Schmidt, 1973). Επίσης, ο ρυθμός υδρόλυσης είναι αισθητά μικρότερος για τους θειοφωσφορικούς εστέρες σε σχέση με τους φωσφορικούς εστέρες (Chambers and Levi, 1992).




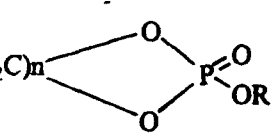
Θεωρητικό Μέρος

Πίνακας 1.7. Βασικές χημικές ομάδες ταξινόμησης των οργανοφωσφορικών παρασιτοκτόνων.

Ομάδα	Φωσφορικά	Θειοοφωσφορικά	Θειολοφωσφορικά	Διθειοοφωσφορικά
Δομή	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{O-Z} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{O-Z} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{S-Z} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{S-Z} \end{array}$

R= αλκύλια (συνήθως μεθύλια και αιθύλια), Z= ηλεκτρονιόφιλη ομάδα που συνήθως αποχωρίζεται εύκολα

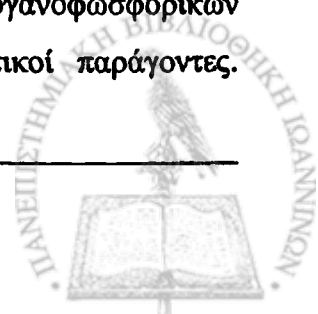
Πίνακας 1.8. Τύποι οργανοφωσφορικών εστέρων που έχουν χρησιμοποιηθεί ως γεωργικά φάρμακα.

Τύπος	Δομή	Τύπος	Δομή		
A	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{OR} \end{array}$	Τρεις αλκοξυ ομάδες	H	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{O} \end{array}$ 	Φαινολικοί εστέρες
B	$\begin{array}{c} \text{R}_2\text{N} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{OR} \end{array}$	Αμιδικοί εστέρες	I	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{O-C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{Aryl} \end{array}$	Βενζυλικοί εστέρες
C	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{OR} \end{array}$	Θειοο εστέρες	K	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{OR} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array}$	Πυρο εστέρες
D	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{SR} \end{array}$	Θειολοστέρες	L	$(\text{H}_2\text{C})_n$ 	Κυκλικοί εστέρες
E	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{OR} \end{array}$	Φωσφονικοί εστέρες	M	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{OH} \end{array}$	Διαλκυλωμένοι Οξυ εστέρες
F	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \quad \text{OR} \end{array}$	Φωσφινικοί εστέρες	N	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$	Μονοαλκυλωμένοι οξύ εστέρες
G	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{R} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Ενολικοί εστέρες			

Πηγή: Fest and Schmidt, 1973

Άλλες αντιδράσεις των οργανοφωσφορικών ενώσεων που αξίζει να αναφερθούν είναι:
 -Η οξείδωση στους θειοφωσφορικούς εστέρες κατά την οποία το θείο στην ομάδα P=S αντικαθίσταται από το οξυγόνο. Η αντίδραση ονομάζεται αποθείωση, απαιτεί την παρουσία O₂, και επιτυγχάνεται παρουσία υπεριώδους φωτός.

-Η αλκυλίωση, κατά την οποία οι αλκυλο-υποκαταστάτες των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων και ειδικότερα οι μεθόξυ-ομάδες δρουν ως αλκυλιωτικοί παράγοντες.



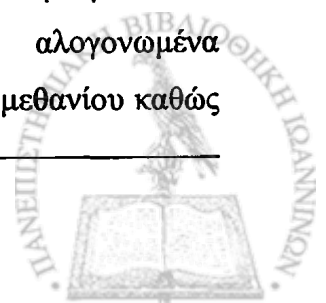
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αυτοαλκυλίωση (ισομερισμός) στην οποία ένα μόριο θειοφωσφορικού εστέρα αλκυλιώνει το θείο ($P=S$) ενός άλλου, οπότε προκύπτει S-αλκυλοθειοφωσφορικός εστέρας. Ενώ το προϊόν φαίνεται να προκύπτει από ενδομοριακή ανακατάταξη, το πιο πιθανό είναι να συμβαίνει διαμοριακή αντίδραση. Η αντίδραση του ισομερισμού απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες για την πραγματοποίησή της (Eto and Ohkawa 1970, Fest and Schmidt, 1973).

Τα περισσότερα οργανοφωσφορικά παρασιτοκτόνα αποτελούν εντομοκτόνα δρώντας στο νευρικό σύστημα των εντόμων. Πολλά οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα έχουν και ακαρεοκτόνο δράση (τα ακάρεα αναπτύσσουν εύκολα ανθεκτικότητα σε αυτά), ενώ ορισμένα έχουν και νηματωδοκτόνο δράση. Η πρόσληψή τους από τα έντομα γίνεται κυρίως με επαφή και κατάποση, ενώ ορισμένα προσλαμβάνονται και με την αναπνοή. Οι μεταβολές των οργανοφωσφορικών ενώσεων μέσω της υδρόλυσης, ισομερισμού και οξειδωσης, επηρεάζουν αρνητικά ή θετικά την αποτελεσματικότητά τους στην εντομοκτόνα δράση τους και την τοξικότητά τους στους λοιπούς οργανισμούς (O'Brien 1967).

Τα οργανοφωσφορικά θεωρούνται πολύ τοξικές ουσίες για τον άνθρωπο και τα θηλαστικά, αλλά δεν είναι σταθερά στο περιβάλλον. Στους ζωικούς οργανισμούς δρουν αναστέλλοντας την δράση της χολινεστεράσης, με αποτέλεσμα την συσσώρευση της ακετυλοχολίνης στις συνάψεις και την διακοπή μεταφοράς μηνυμάτων δια του νευρικού συστήματος. Απορροφούνται αμέσως από το δέρμα, τους πνεύμονες και το γαστρεντερικό σωλήνα γεγονός που τα καθιστά ιδιαίτερα τοξικά στους χρήστες γεωργικών φαρμάκων και θα πρέπει να τηρούνται όλοι οι κανόνες προστασίας. Λόγω αυτής της υψηλής οξείας τοξικότητας που χαρακτηρίζει τις οργανοφωσφορικές ενώσεις η εκτίμηση του κινδύνου τους σε όλες τις περιπτώσεις λαμβάνει υπόψη την συνολική έκθεση του οργανισμού από αυτά αθροίζοντας τα επίπεδα αναπνευστικής έκθεσης και της αποδεκτής ημερήσιας λήψης τους από τις τροφές.

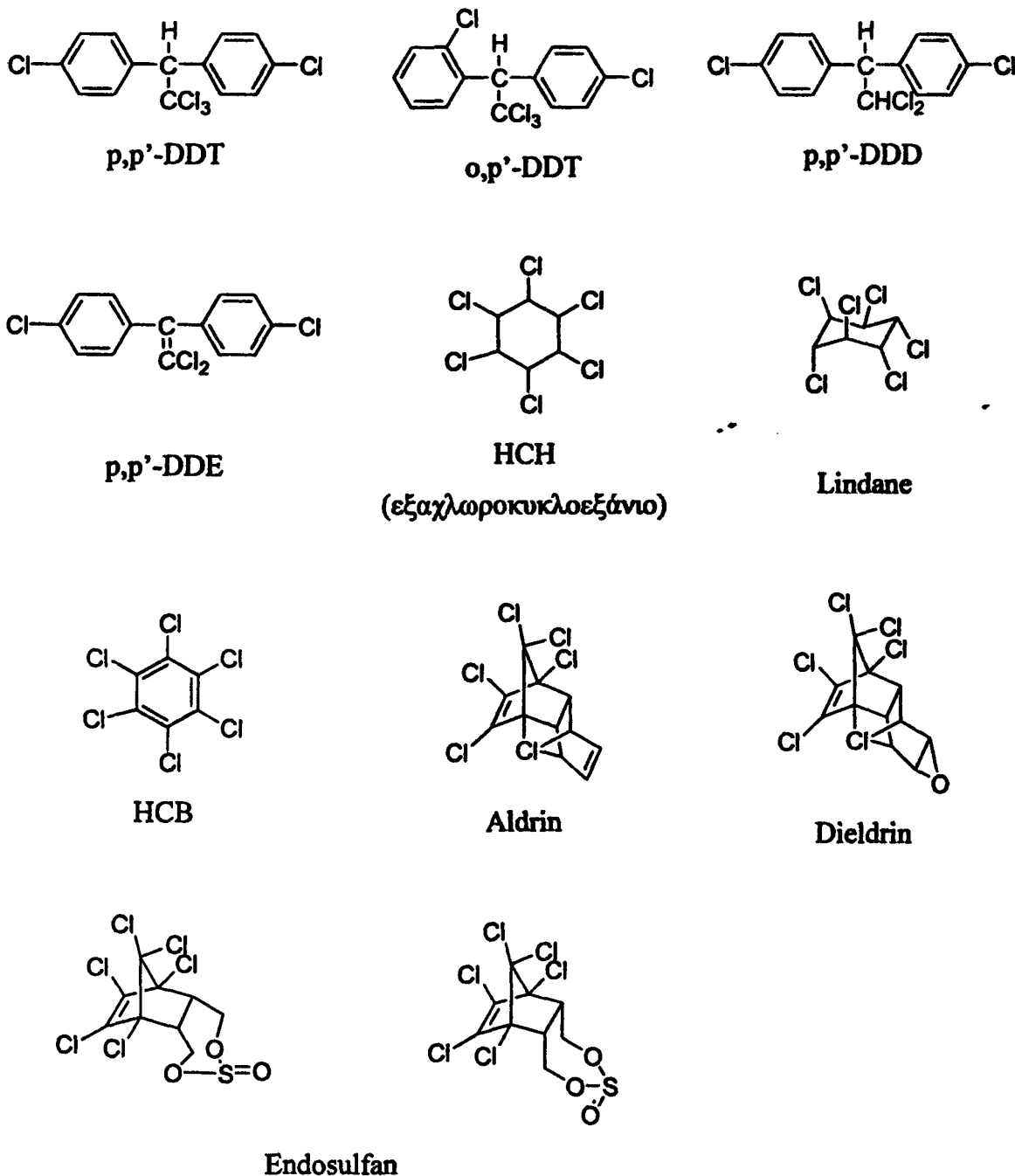
1.2.2. Οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα

Γενικά τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα είναι κυκλικές οργανικές ενώσεις στις οποίες, περίπου το 60% του μοριακού τους βάρους καταλαμβάνει το χλώριο. Στην ομάδα των οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων συμπεριλαμβάνονται διάφορα αλογονωμένα παράγωγα του βενζολίου, του κυκλοεξανίου, του διφαινυλίου, του διφαινυλομεθανίου καθώς



Θεωρητικό Μέρος

και άλλοι οργανοχλωριωμένοι υδρογονάνθρακες όπως το DDT και τα παράγωγά του, το HCH και τα ισομερή του, τα κυκλοδιενικά παράγωγα (Dieldrin Aldrin) και χλωροφανολικές ομάδες με ακαρεοκτόνο δράση. Οι χημικές δομές των σημαντικότερων οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων παρουσιάζονται στο σχήμα 1.2..



Σχήμα 1.2. Χημικές δομές των σημαντικότερων οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων που έχουν χρησιμοποιηθεί στην γεωργία έως σήμερα.



Τα οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα είναι ουσίες που συνδυάζουν μεγάλη εντομοκτόνο αποτελεσματικότητα και μικρή τοξικότητα στα θηλαστικά. Φαρμακολογικά χαρακτηρίζονται ως νευρότροπα δηλητήρια. Είναι ουσίες χημικά σταθερές και λιπόφιλες ιδιότητες με αποτέλεσμα να συγκεντρώνονται στους φυτικούς και ζωικούς ιστούς.

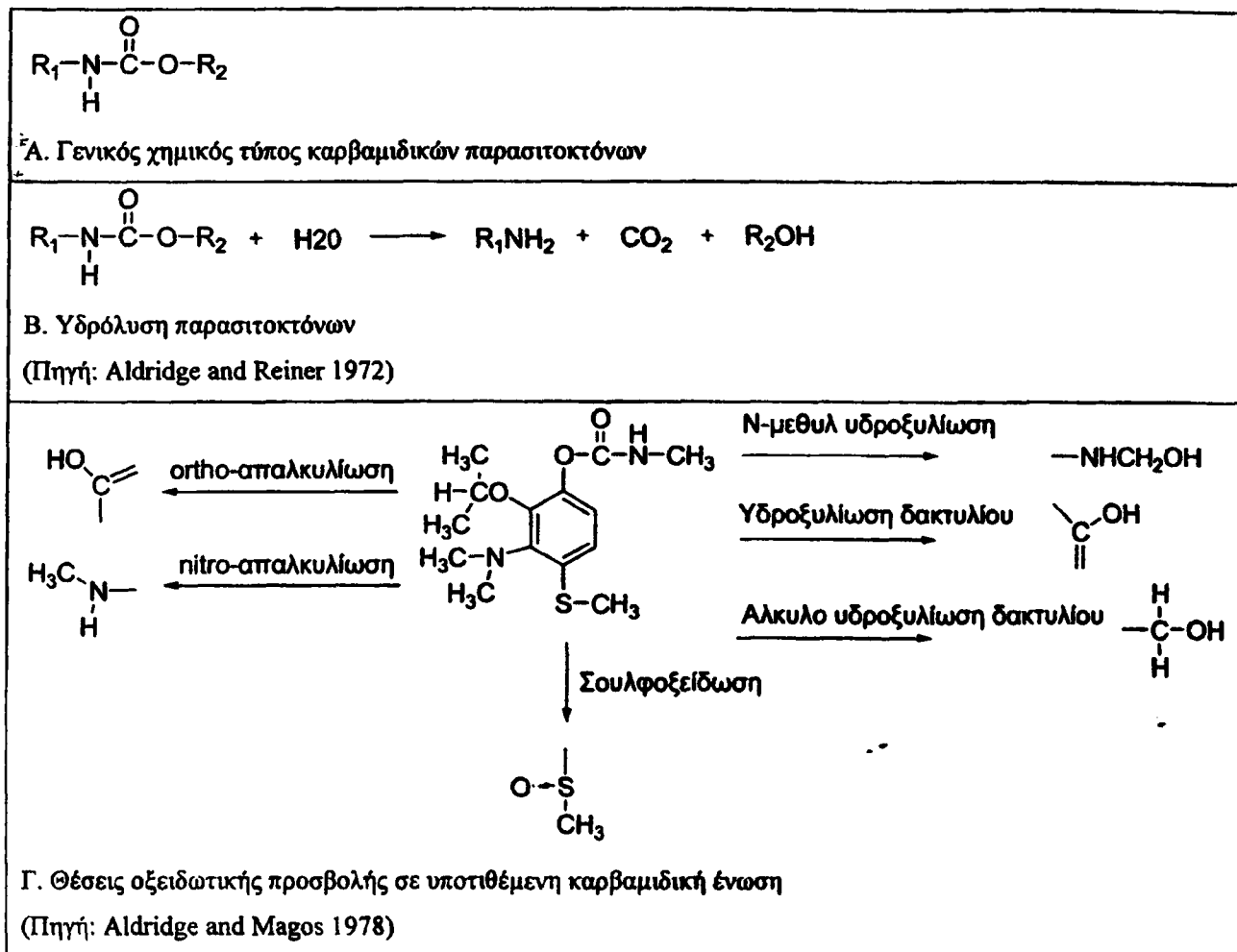
Η εκτεταμένη και αλόγιστη χρήση των οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων (λόγω της χαρακτηριστικής αποτελεσματικότητάς τους ως παρασιτοκτόνα), οδήγησε γρήγορα στην καταστροφή ευαίσθητων οικοσυστημάτων, στην εκτεταμένη ρύπανση εδάφους και φυσικών υδάτων και σε βλαβερές επιδράσεις σε ζωντανούς οργανισμούς. Από τα τέλη της δεκαετίας του 1960, άρχισε ο περιορισμός της χρήσης τους και σήμερα στις περισσότερες αναπτυγμένες χώρες έχει απαγορευτεί η χρήση τους σε γεωργικές εφαρμογές. Στην Ελλάδα χρησιμοποιείται ακόμα μόνο το Endosulfan σε συγκεκριμένες καλλιέργειες.

1.2.3. Καρβαμιδικά παρασιτοκτόνα

Τα καρβαμιδικά παρασιτοκτόνα είναι εστέρες ή οξίμες του καρβαμιδικού οξέος με ευρύ φάσμα δράσης σε έντομα, ακάρεα και νηματοειδή. Στο **σχήμα 1.3.** παρουσιάζεται ο γενικός χημικός τύπος των καρβαμιδικών ενώσεων (Α) και οι βασικότερες αντιδράσεις αποικοδόμησής τους μέσω υδρόλυσης (Β) και οξείδωσης (Γ). Οι καρβαμιδικές ενώσεις υδρολύονται εύκολα στο περιβάλλον και στους οργανισμούς αυθόρμητα ή με την παρουσία α-εστερασών και αρυλο-εστερασών δίνοντας ως τελικά προϊόντα αμίνη, διοξείδιο του άνθρακα και αλκοόλη ή φαινόλη (Aldridge and Reiner 1972). Κατά την οξειδωτική προσβολή των καρβαμιδικών ενώσεων μπορεί να γίνει υδροξυλίωση των αρωματικών δακτυλίων τους (εποξείδωση), ο-απαλκυλίωση, Ν-μεθυλ-υδροξυλίωση, η-απαλκυλίωση, υδροξυλίωση και επακόλουθη οξείδωση της αλειφατικής αλυσίδας και οξείδωση των θειοαιθέρων σε σουλφοξείδια και σουλφόνες (Aldridge and Magos 1978).

Τα καρβαμιδικά παρασιτοκτόνα δρουν όπως τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα στο χολινεστερικό σύστημα, όχι όμως με δέσμευση της χολινεστεράσης, αλλά με επιβράδυνση της δράσης της και ως συνέπεια την υδρόλυση της ακετυλοχολίνης. Οι καρβαμιδικές ενώσεις διασπώνται εύκολα στο περιβάλλον (υδρολύονται στο έδαφος και στο αλκαλικό υδατικό περιβάλλον), είναι λιγότερο τοξικές από τις οργανοφωσφορικές και δεν παρουσιάζουν μεγάλη συσσώρευση στους οργανισμούς.





Σχήμα 1.3. Γενικός χημικός τύπος καρβαμιδικών παρασιτοκτόνων (Α) και βασικές αντιδράσεις χημικής διάσπασής τους.

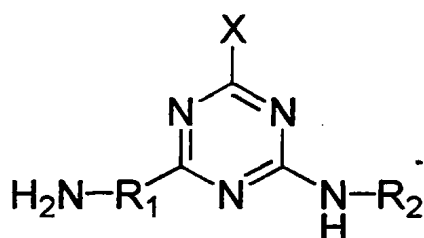
1.2.4. Ποικίλης χημικής σύστασης παρασιτοκτόνα

Στην ομάδα αυτή ανήκουν όλα τα παρασιτοκτόνα που δεν υπάγονται στις τρεις προηγούμενες ομάδες (πολλά από αυτά μπορούν να διακριθούν στους πίνακες 4,5 και 6). Μερικές από τις πιο σημαντικές κατηγορίες παρασιτοκτόνων ποικίλης χημικής σύστασης είναι:

α) Τα φαινολικά παρασιτοκτόνα. Τα παρασιτοκτόνα αυτής της κατηγορίας χρησιμοποιούνται κυρίως ως ζιζανιοκτόνα, μυκητοκτόνα και ακαρεοκτόνα. Αντιπροσωπευτικές δραστικές ουσίες της κατηγορίας αυτής είναι τα DNOC (2-μεθυλ-4,6-δινιτροφαινόλη), νιτροφαινόλη και η πενταχλωροφαινόλη.

β) Τα όξινα ζιζανιοκτόνα και τα παράγωγα της ουρίας. Στην ομάδα αυτή ανήκουν ισχυρά ζιζανιοκτόνα όπως τα χλωροφαινοξικά ζιζανιοκτόνα (2,4-D, MCPA (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid) και τα παράγωγα της ουρίας, τα οποία δρουν κατά κύριο λόγο παρεμποδίζοντας την διεργασία της φωτοσύνθεσης (π.χ. monuron, linuron). Στην ίδια ομάδα ανήκουν και τα χλωροακεταμίδια τα οποία δρουν παρεμποδίζοντας την σύνθεση των πρωτεϊνών (π.χ. alachlor).

γ) Ζιζανιοκτόνα δινιτροανιλίνης. Στην ομάδα αυτή ανήκουν ζιζανιοκτόνα όπως το trifluralin και ethafluralin, τα οποία δρουν κυρίως σε αγρωστώδη και σε πλατύφυλλα ζιζάνια. Απορροφούνται από τους νεαρούς βλαστούς (κολεόπτλο, υποκοτύλιο) και τα ριζίδια σποριόφυτων κατά τα πρώτα στάδια βλάστησης των σπόρων και συσσωρεύονται στις κορυφές τους όπου σταματούν τη διαίρεση και την επιμήκυνση των κυττάρων (παρεμποδιστές μίτωσης). Είναι πτητικές ενώσεις που εξατμίζονται γρήγορα από το έδαφος, φωτοδιασπώνται εύκολα αλλά η έκπλυση τους από το έδαφος είναι περιορισμένη.

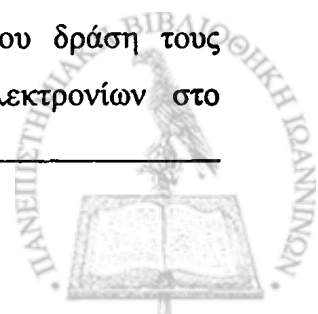


Σχήμα 1.4. Γενικός χημικός τύπος τριαζινών.

δ) Τριαζίνες. Χημικώς οι τριαζίνες ανήκουν στις αρωματικές ετεροκυκλικές ενώσεις του αζώτου, υποκατεστημένες στις θέσεις 2, 4 και 6 θέση του δακτυλίου. Η κατάληξη των κοινών ονομάτων τους είναι ενδεικτική του υποκαταστάτη στην

θέση 2 και είναι -azine (-Cl), -etryn (-SMe), -tone (-OMe) (σχήμα 1.4.). Η υποκατάσταση στη θέση 2 επδρά στη διαλυτότητά τους στο νερό (8,6-750 mg/l) σύμφωνα με την σειρά -OMe>-SMe>-Cl, ενώ καθορίζει επίσης την παρασιτοκτόνο δράση τους. Η υποκατάσταση στις θέσεις 4 και 6 τις χαρακτηρίζει ως συμμετρικές ή ασύμμετρες και καθορίζει την εκλεκτικότητά τους. Σε υδατικά διαλύματα, οι τριαζίνες συμπεριφέρονται ως βάσεις και θεωρούνται από τις πιο ανθεκτικές δραστικές ουσίες φυτοφαρμάκων στις διεργασίες διάσπασής τους όπως υδρόλυση, φωτόλυση και βιοδιάσπαση (Solomon et al. 1996).

Οι τριαζίνες είναι ζιζανιοκτόνα με προφυτρωτική κυρίως δράση σε ετήσια πλατύφυλλα και αγρωστώδη ζιζάνια. Τα περισσότερα εκτός του (Simazine) έχουν και μεταφυτρωτική δράση στα νεαρά στάδια των ζιζανίων. Η ζιζανιοκτόνου δράση τους οφείλεται στο γεγονός ότι εμποδίζουν τη φυσιολογική ροή των ηλεκτρονίων στο



φωτοσύστημα II των χλωροπλαστών και σταματούν τη φωτοσύνθεση του φυτού. Οι τριαζίνες παρουσιάζουν μικρή βιοσυσώρευση στους βιολογικούς ιστούς, (συντελεστής βιοσυσώρευσης $-BCF= 0-480$) (Solomon et al. 1996) και σχετικά χαμηλή τοξικότητα.

Ωστόσο, οι τριαζίνες και οι μεταβολίτες τους ανιχνεύονται σε υψηλές ποσότητες στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα. Λόγω αυτής της υψηλής υπολειμματικότητας και της υψηλότερης των άλλων τριαζινών τοξικότητάς του, το Atrazine έχει απαγορευτεί σε ορισμένες Ευρωπαϊκές χώρες.

ε) Πυρεθροειδή ή Συνθετικές Πυρεθρίνες

Τα πυρεθροειδή εντομοκτόνα είναι συνθετικές μορφές των πυρεθρινών, ενώσεων με εντομοκτόνου δράση οι οποίες βρίσκονται στα εκχυλίσματα των ανθών του φυτού *Chrysanthemum cinatiæfolium* και *Chrysanthemum cinerum*. 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) (πίνακα 1.9).

Τα περισσότερα πυρεθροειδή εντομοκτόνα είναι συνθετικοί εστέρες του καρβοξυλικού οξέος οι οποίοι παράγονται από τις φυσικές πυρεθρίνες. Με εξαίρεση το Deltamethrin, οι υπόλοιπες πυρεθροειδής ενώσεις βρίσκονται σε μίγματα των 2, 4 ή οκτώ ισομερών ενώσεων. Τα πυρεθροειδή εντομοκτόνα συνήθως διακρίνονται στα πυρεθροειδή τύπου I και τα πυρεθροειδή τύπου II.

Χαρακτηριστικά των πυρεθροειδών τύπου I είναι ότι δεν περιέχουν κυανό-ομάδα στο μόριό τους και ότι στα συμπτώματα δηλητηρίασης προκαλούν απλό τρεμούλιασμα και σπασμούς σε όλο το σώμα ενώ τα πυρεθροειδή τύπου II περιέχουν μια κυανοομάδα στο μόριό τους και προκαλούν πολύπλοκης φύσης σπασμούς (choreoathetosis) και εκροή σιέλων (Verschoyle and Aldridge 1980, Coats 1990). Στον πίνακα 1.10. φαίνονται οι δομές χαρακτηριστικών πυρεθροειδών των δυο βασικών ομάδων.

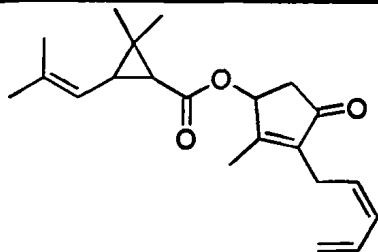
Η υδρόλυση των πυρεθροειδών λαμβάνει χώρα στον κεντρικό εστερικό δεσμό, πραγματοποιείται πιο εύκολα σε αλκαλικά διαλύματα ενώ στους ανώτερους οργανισμούς έχει παρατηρηθεί ότι τα trans ισομερή υδρολύονται πιο γρήγορα από τα cis. Η οξειδωτική προσβολή των πυρεθροειδών ενώσεων πραγματοποιείται σε αρκετά σημεία του μορίου τους ενώ άλλες σημαντικές αντιδράσεις τους είναι οι αντιδράσεις σύζευξης.



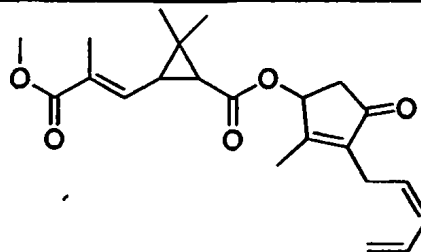
Γενικά, η εντομοκτόνου δράση των πυρεθροειδών ενώσεων είναι πολύ αποτελεσματική προκαλώντας γρήγορη παράλυση στα ιπτάμενα έντομα, σχετικά χαμηλή τοξικότητα στα θηλαστικά και γρήγορη αποικοδόμηση στο περιβάλλον.

Πίνακας 1.9. Χημικοί τύποι φυσικών πυρεθρινών και χαρακτηριστικές πυρεθροειδείς ενώσεις των δυο τύπων συνθετικών πυρεθροειδών εντομοκτόνων.

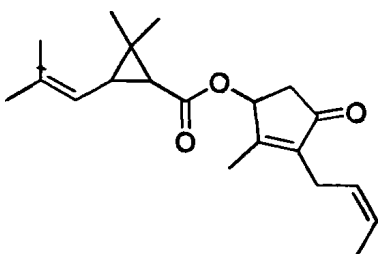
Πυρεθρίνες



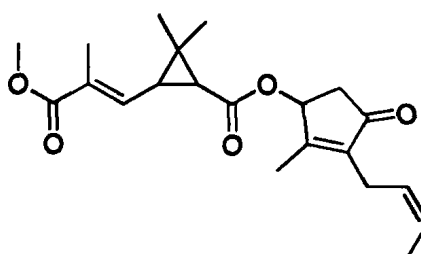
Pyrethrin I



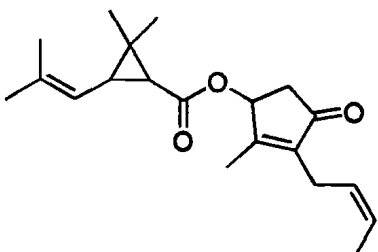
Pyrethrin II



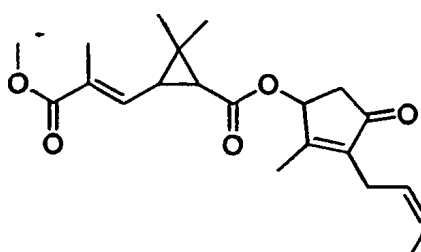
Cinerin I



Cinerin II



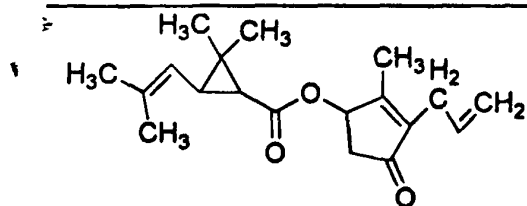
Jasmellin I



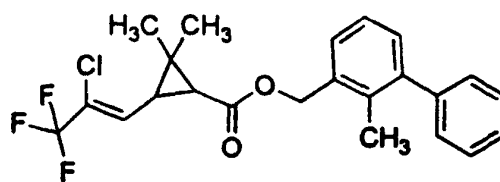
Jasmellin II

Πίνακας 1.10. Χαρακτηριστικές πυρεθροειδείς ενώσεις των δυο τύπων συνθετικών πυρεθροειδών εντομοκτόνων.

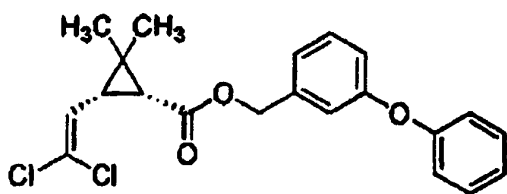
Πυρεθροειδή Τύπου I



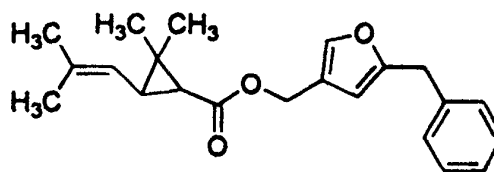
Allethrin



Bifenthrin

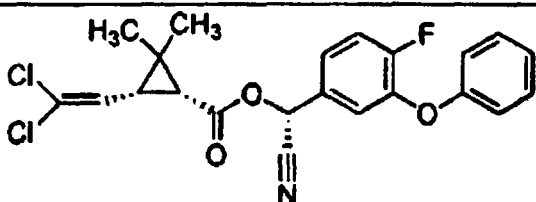


Permethrin

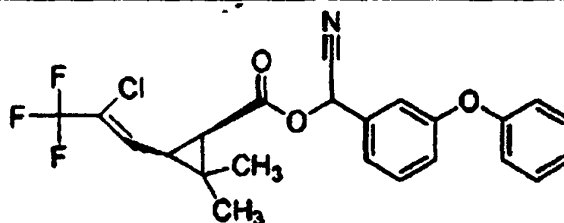


Bioresmethrin

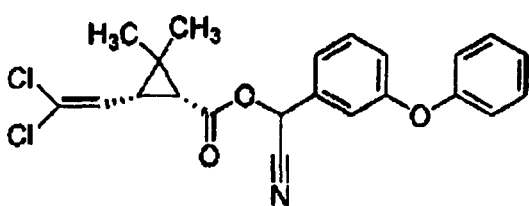
Πυρεθροειδή Τύπου II



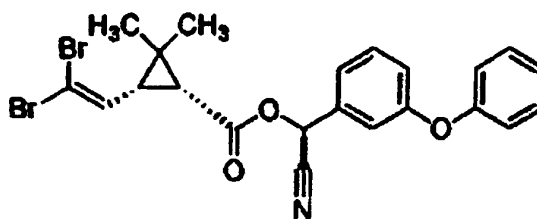
Cyfluthrin



λ-Cyhalothrin



α-Cypermethrin



Deltamethrin

στ) Μερκαπτοϊμινικά μυκητοκτόνα. Χαρακτηριστικοί αντιπρόσωποι της κατηγορίας αυτής είναι τα folpet, carptan, carptafof και dichlofluanid. Τα παρασιτοκτόνα αυτής της κατηγορίας είναι φωτοευαίσθητα, υδρολύονται γρήγορα σε αλκαλικά διαλύματα (προσβάλλονται εύκολα από ηλεκτρονιοδοτικές ομάδες) και έχουν χαρακτηριστεί ως γενικά μεταλλαξογόνα.

ζ) Μυκητοκτόνα ιμιδιαζολίου και τριαζολίου. Είναι διασυστηματικά μυκητοκτόνα με δράση προστατευτική και θεραπευτική χρησιμοποιούμενα εναντίον των ωιδίων και σκωριάσεων. Χαρακτηριστικές δραστικές ουσίες της ομάδας των τριαζολίων είναι τα triadimeton,

cyproconazole, flusilazole και diclobutrazole και της ομάδας των ιμιδαζολίων τα imazalil, triflumizole και prochloraz.

1.3. Τοξικότητα γεωργικών φαρμάκων

Η επίδραση των παρασιτοκτόνων στους οργανισμούς μπορεί να εκδηλωθεί με δυο τρόπους: α) με τοξική δράση και β) με τη μη αναστρέψιμη μεταβολή των συνθηκών του περιβάλλοντος που αυτός ζει και αναπτύσσεται. Η τοξική επίδρασή του στους οργανισμούς μπορεί να είναι αποτέλεσμα άμεσης επαφής τους με κάποιο παρασιτοκτόνο ή κατανάλωση τοξικής τροφής που έχει τοξικά υπολείμματα. Ανάλογα με τον χρόνο εμφάνισης των τοξικών συμπτωμάτων η τοξικότητα διακρίνεται σε οξεία, υποξεία ή ημιχρόνια και σε χρόνια. Η οξεία και η υποξεία τοξικότητα χαρακτηρίζονται από σαφή εκδήλωση των τοξικών συμπτωμάτων ή άμεσου θανάτου. Στις περιπτώσεις της ημιχρόνιας και της χρόνιας τοξικότητας παρατηρείται βραδύτερη εκδήλωση δηλητηρίασης η οποία οφείλεται στη βαθμιαία συσσώρευση των τοξικών ουσιών στον οργανισμό ή στις βλαβερές επιπτώσεις των παρασιτοκτόνων στις φυσιολογικές λειτουργίες του οργανισμού.

Το 1978, ο WHO προέβη στην ανάπτυξη κριτηρίων για την ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων και των διάφορων μορφών των σκευασμάτων τους σύμφωνα με την οξεία τοξικότητά τους με σκοπό την σήμανση και την προστασία του καταναλωτή (χειριστή). Σύμφωνα με αυτή την κατηγοριοποίηση τα γεωργικά φάρμακα διακρίνονται σε περισσότερο ή λιγότερο τοξικά με γνώμονα την οξεία δια στόματος και δερματικής επαφής τοξικότητά τους στους αρουραίους αφού οι εν λόγω προσδιορισμοί θεωρούνται οι βασικές δοκιμές τοξικολογίας. Στον **πίνακα 1.11.** , παρουσιάζονται οι κατηγορίες τοξικότητας που χρησιμοποιούνται από τον WHO σύμφωνα με την τελευταία αναθεώρηση του 2005. Στην περίπτωση που η δόση θανάτου του 50% των πειραματόζωων (LD_{50})⁶ της δερματικής επαφής είναι πιο μικρή από εκείνη που προκύπτει από την δια στόματος χορήγηση του σκευάσματος, τότε το γεωργικό φάρμακο κατατάσσεται στην αυστηρότερη κατηγορία που υποδεικνύει η δοκιμή της δερματικής επαφής. Σε οποιαδήποτε περίπτωση η οξεία τοξικότητα στο άνθρωπο διαφέρει από εκείνη των μελετών LD_{50} , λαμβάνεται ειδική μέριμνα στην κατηγοριοποίηση του φυτοφαρμάκου.

⁶ Ως δόση θανάτου (LD_{50}) ορίζεται η στατιστική εκτίμηση των mg τοξικής ουσίας ανά g σωματικού βάρους που απαιτείται για να θανατώσει το 50% ενός μεγάλου αριθμού πειραματόζωων.



Πίνακας 1.11. Τοξικές κατηγορίες ταξινόμησης γεωργικών φαρμάκων που χρησιμοποιούνται από την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (WHO).

Κατηγορία	LD ₅₀ για τον αρουραίο (mg/kg σωματικού βάρους)				
	Στοματική Χορήγηση		Δερματική Ελαφή		
	Στερεή	Υγρή	Στερεή	Υγρή	
Ia	Εξαιρετικά επικίνδυνη	≤ 5	≤ 20	≤ 10	≤ 40
Ib	Πολύ επικίνδυνη	5 - 50	20 - 200	10 - 100	40 - 400
II	Μέτρια επικίνδυνη	50 - 500	200 - 2000	100 - 1000	400 - 4000
III	Ελαφρά επικίνδυνη	> 500	> 2000	> 1000	> 4000

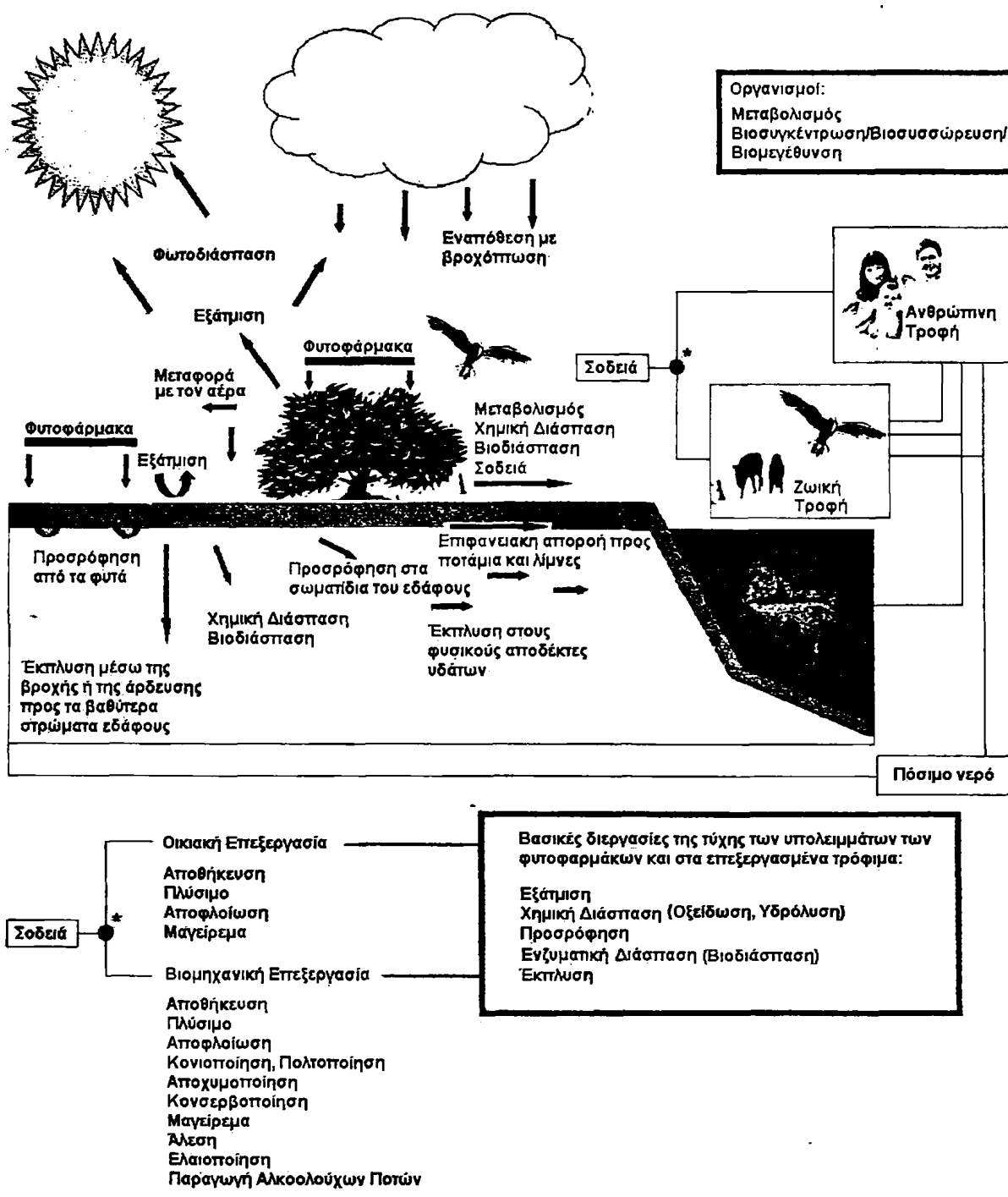
Πηγή: WHO, 2005

1.4. Η τύχη των γεωργικών φαρμάκων στο περιβάλλον. Βασικές διεργασίες μεταφοράς, συγκράτησης και μετασχηματισμού φυτοφαρμάκων

Τα φυτοφάρμακα από τη στιγμή της εφαρμογής τους στα φυτά ή στο έδαφος υπόκεινται σε μια σειρά διεργασιών μετασχηματισμού, συγκράτησης και μεταφοράς με αποτέλεσμα να κατανέμονται στο περιβάλλον και τα υπολείμματά τους να ανιχνεύονται στα φυτά, στο έδαφος, στο νερό, στα πουλιά, στα ψάρια, στα ζώα και στον άνθρωπο. Ως υπολείμματα (residues), γεωργικών φαρμάκων θεωρούνται κάθε ουσία ή μίγμα ουσιών που βρίσκεται στην τροφή των ανθρώπων ή των ζώων και η οποία προέρχεται από την χρησιμοποίηση γεωργικών φαρμάκων. 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 φαρμάκων που μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό συνήθως λιγότερο, αλλά και μερικές φορές περισσότερο τοξικών για τους οργανισμούς ουσιών.

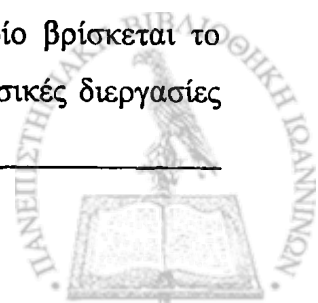
Οι μηχανισμοί ελέγχου μεταφοράς, το ποσό μεταφοράς, η υπολειμματικότητα των χημικών παρασιτοκτόνων και τα προϊόντα αποικοδόμησής τους καθώς και οι βιολογικές συνέπειες αυτών αποτελεί αντικείμενο μελέτης του κλάδου της χημειοδυναμικής (chemodynamics). Η βάση των μελετών της χημειοδυναμικής είναι η κατανόηση των περιβαλλοντικών αντιδράσεων του φυτοφαρμάκου ανάμεσα στον αέρα, το νερό, τη χλωρίδα και πανίδα του συστήματος που μελετάται λαμβάνοντας υπόψη τις χημικές ιδιότητες του χημικού στοιχείου και βασικές προσεγγιστικές αρχές χημικής κινητικής (συνήθως μηδενικής, πρώτης και δευτέρας τάξης).





Σχήμα 1.5. Σχηματική παρουσίαση της τύχης των γεωργικών φαρμάκων στο περιβάλλον σύμφωνα με τις βασικές διεργασίες απομάκρυνσης, συγκράτησης και διάσπασης των φυτοφαρμάκων και της πιθανής κατάληξης των υπολειμμάτων τους.

Γενικά, η τύχη των χημικών ουσιών στο περιβάλλον καθορίζεται από την επίδραση των φυσικοχημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών του μέσου στο οποίο βρίσκεται το φυτοφάρμακο και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μορίου του στις βασικές διεργασίες



απομάκρυνσης (εξάτμιση, έκπλυση, διασπορά), συγκράτησης (προσρόφηση) και διάσπασης (υδρολύση, φωτοδιάσπαση, οξειδωση, βιοδιάσπαση) των φυτοφαρμάκων στο σύστημα που μελετάται. Η μορφή των σκευασμάτων και ο τρόπος με τον οποίο εφαρμόζονται τα γεωργικά φάρμακα επηρεάζει επίσης την έκταση της μεταφοράς και διάσπασης των δραστικών ουσιών.

Στο **σχήμα 1.5**, παρουσιάζεται ένα γενικό διάγραμμα της τύχης των γεωργικών φαρμάκων στο περιβάλλον σύμφωνα με τις βασικές διεργασίες απομάκρυνσης, συγκράτησης και διάσπασης των φυτοφαρμάκων και της πιθανής κατάληξης των υπολειμμάτων τους. Το πρώτο μέρος της βιόσφαιρας στο οποίο ελευθερώνονται τα γεωργικά φάρμακα είναι η ατμόσφαιρα. Μέσω αυτής, τα γεωργικά φάρμακα περνάνε στα φυτά και στο έδαφος, ενώ ένα μέρος τους μεταφέρεται με τον αέρα σε γειτονικούς χώρους (διασπορά). Από το έδαφος ένα μέρος τους μεταφέρεται στα φυτά μέσω του ριζικού συστήματος, ενώ με το νερό (όμβρια ύδατα ή ύδωρ άρδευσης) μεταφέρονται στα υπόγεια ύδατα, τις λίμνες και τις θάλασσες (έκπλυση και επιφανειακή απορροή). Το μέγεθος της μόλυνσης των φυσικών υδάτων από τα γεωργικά φάρμακα με τις προαναφερόμενες διεργασίες μεταφοράς εξαρτάται σημαντικά από την προσρόφηση τους στα εδαφικά κολλοειδή αλλά και από τις υπόλοιπες διεργασίες απομάκρυνσης τους από το έδαφος (εξάτμιση, φωτοδιάσπαση, βιοδιάσπαση, υδρολυτική και οξειδωτική διάσπαση και πρόσληψη από τα φυτά). Οι περιβαλλοντικές συνθήκες, οι φυσικοχημικές ιδιότητες της ουσίας και τα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του εδάφους επιδρούν σημαντικά στις προαναφερόμενες διεργασίες απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων από το έδαφος. Τα γεωργικά φάρμακα στην επιφάνεια των φυτών υπόκεινται σε παρόμοιες διεργασίες απομάκρυνσης που περιλαμβάνουν επίσης την εξάτμιση, την έκπλυση με την βροχή και την φωτοδιάσπαση με την ηλιακή ακτινοβολία. Τα διασυστηματικά γεωργικά φάρμακα διεισδύουν στους φυτικούς ιστούς, όπου και υποβάλλονται σε μια σειρά μοριακών μετατροπών, μέσω ενός σύνθετου κινητικού συστήματος παράλληλων και διαδοχικών βιοχημικών και χημικών αντιδράσεων που αποτελεί τον μεταβολισμό τους από το φυτό. Οι οδοί του μεταβολισμού των γεωργικών φαρμάκων εξαρτώνται από την φύση των γεωργικών φαρμάκων και των προϊόντων διασπάσεώς των. Οι παραπάνω διεργασίες είναι καθοριστικές για την ποσότητα και την ποιότητα των υπολειμμάτων των γεωργικών φαρμάκων στα φυτά τα οποία αποτελούν τροφή των ζωικών οργανισμών και βρίσκονται στην βάση της τροφικής αλυσίδας.



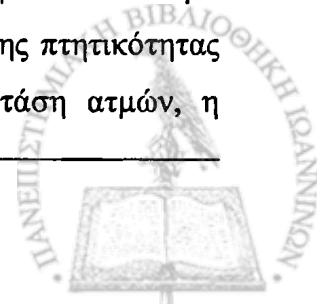
Η τύχη των φυτοφαρμάκων στα υδατικά συστήματα εξαρτάται από τις ίδιες διεργασίες απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων που αναφέρθηκαν στην τύχη των φυτοφαρμάκων στο έδαφος και τα φυτά, αλλά αυτή την φορά οι παράγοντες που συμβάλλουν στην έκταση των διεργασιών, εκτός από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μορίου και τις περιβαλλοντικές συνθήκες συμβάλλουν σημαντικά παράγοντες όπως το βάθος και η επιφάνεια της υδατικής μάζας ο τόπος και η επιφάνεια του ιζήματος, η μορφή και η ταχύτητα της ροής ή η στασιμότητα του νερού και τέλος το pH, η αλατότητα και η περιεχόμενη βιομάζα.

Ένα σχετικά καινούργιο αντικείμενο μελέτης της τύχης των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη και ζωική τροφή αποτελούν οι διεργασίες της βιομηχανικής και οικιακής επεξεργασίας των τροφίμων. Οι διεργασίες αυτές συνήθως συμβάλλουν στην απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων από τα τρόφιμα ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις συντελούν στην συγκέντρωσή τους (Cabras et al. 1993, Leandri et al. 1998, Cabras et al. 1997, Cabras et al. 1998, Tsiropoulos et al. 1999, Krol et al. 2000, Zabik et al. 2000, Fussell et al. 2002, Rasmussen et al. 2003, Christensen et al. 2003, Kontou et al. 2004, Fernandez et al. 2005, Ruediger et al. 2005, Štěpán et al. 2005, Balinova et al. 2006, Guardia Rubio et al. 2006, Lentza-Rizos et al. 2006, Poulsen et al. 2007). Σημαντική κρίνεται και η μελέτη ανακατανομής των υπολειμμάτων των γεωργικών φαρμάκων στο περιβάλλον που προκαλείται από την οικιακή και βιομηχανική επεξεργασία των τροφίμων αφού μπορεί να οδηγήσει στην επιμόλυνση νέων οικοσυστημάτων. Τα κύρια φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην μελέτη της τύχης των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων κατά τις διεργασίες επεξεργασίας των τροφίμων είναι και πάλι η έκπλυση, η προσρόφηση, η βιοδιάσπαση, η εξάτμιση και η χημική διάσπαση (κυρίως θερμοδιάσπαση και υδρόλυση) (IUPAC 1994).

Στις παραγράφους που ακολουθούν παρουσιάζονται τα φαινόμενα των κύριων διεργασιών μεταφοράς, συγκράτησης και διάσπασης των γεωργικών φαρμάκων που συμβάλλουν στην τύχη και κατανομή των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον.

1.4.1. Εξάτμιση

Η μεταφορά ενός φυτοφαρμάκου από το νερό ή το έδαφος ή το φυτό στον αέρα γίνεται κατά κύριο λόγο μέσω της εξάτμισης. Η μεταφορά είναι ανάλογη της πτητικότητας του φυτοφαρμάκου και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η τάση ατμών, η



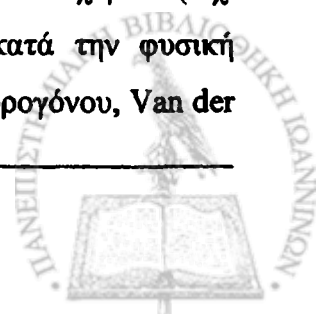
διαλυτότητα, η συμπεριφορά της ένωσης κατά την προσρόφηση και παραμονή της στην επιφάνεια των σωματιδίων, καθώς και από περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά όπως η θερμοκρασία, η υγρασία και η κίνηση του αέρα. Οι ρυθμοί εξάτμισης των φυτοφαρμάκων γενικά είναι μεγαλύτεροι όταν προέρχονται από κρυσταλλικές επιφάνειες ή από τα φυλλώματα από ότι όταν προέρχονται από τις εδαφικές επιφάνειες. Η υψηλή θερμοκρασία και η αυξημένη υγρασία των επιφανειών επίσης ευνοούν την εξάτμιση των φυτοφαρμάκων.

1.4.2. Έκπλυση (Leaching)

Η διεργασία της έκπλυσης αναφέρεται κυρίως στην μεταφορά των φυτοφαρμάκων προς τα βαθύτερα στρώματα του εδάφους υπό την επίδραση του νερού. Πολλές φορές η μετακίνηση των φυτοφαρμάκων μπορεί να λάβει χώρα μέσω της επιφανειακής απορροής των υδάτων. Ο βαθμός έκπλυσης εξαρτάται από τις χημικές ιδιότητες του μορίου της δραστικής ένωσης (κυρίως από την διαλυτότητά του στο νερό και τον συντελεστή κατανομής της ουσίας στην οργανική ύλη του εδάφους K_{oc}) από το είδος, την υφή και τη δομή του εδάφους, την προσρόφηση του στα κολλοειδή του εδάφους, όπως επίσης και από την ένταση και τη συχνότητα των βροχοπτώσεων και της άρδευσης. Έτσι τα φυτοφάρμακα που εμφανίζουν μικρή διαλυτότητα και μεγάλη ικανότητα προσρόφησης από τα κολλοειδή του εδάφους (εδάφη πλούσια σε άργιλο και οργανική ύλη) έχουν μικρό βαθμό έκπλυσης και παραμένουν στα ανώτερα στρώματα του εδάφους. Η ΕΡΑ αναγνωρίζει ότι η εφαρμογή σε αμμώδη εδάφη φυτοφαρμάκων με διαλυτότητα μεγαλύτερη των 30 ppm και K_{oc} μικρότερο της τιμής 100 μπορεί να θέσει σε κίνδυνο τον υδροφόρο ορίζοντα.

1.4.3. Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι η φυσικοχημική διεργασία κατά την οποία τα μόρια ή τα ιόντα μιας χημικής ουσίας έλκονται και συγκρατούνται από την επιφάνεια ενός στερεού σώματος. Ανάλογα με την ελκτική δύναμη με την οποία τα προσροφούμενα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του στερεού, η προσρόφηση χαρακτηρίζεται χημική ή φυσική. Χημική χαρακτηρίζεται όταν οι δεσμοί προσροφηθέντος/προσροφητικού είναι ισχυροί (π.χ. ηλεκτροστατικής φύσεως) και είναι μη αντιστρεπτή διαδικασία ενώ κατά την φυσική προσρόφηση οι δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι ασθενείς (π.χ. δεσμοί υδρογόνου, Van der



Waals) και είναι αντιστρεπτή διεργασία. Η προσρόφηση όπως έχει δειχθεί μέχρι σήμερα είναι η πιο ενδιαφέρουσα φυσικοχημική διεργασία που επηρεάζει την συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων στο έδαφος, τροποποιώντας τις συγκεντρώσεις των μετακινούμενων, των διασπώμενων και εξατμιζόμενων ποσοτήτων των χημικών ενώσεων ή ακόμα και αυτών που διασπώνται από τα φυτά και τους μικροοργανισμούς (Bailey and White, 1979).

Η ένταση με την οποία λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της προσρόφησης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, οι σημαντικότεροι των οποίων είναι:

-Η θερμοκρασία του συστήματος. Η προσρόφηση είναι εξώθερμη διεργασία και η άνοδος της θερμοκρασίας ευνοεί την εκρόφηση της προσροφούμενης ουσίας. Εξαίρεση αποτελεί η ιονική προσρόφηση η οποία δεν εξαρτάται ισχυρά από την θερμοκρασία. Η αύξηση της διαλυτότητας των φυτοφαρμάκων στο νερό με την άνοδο της θερμοκρασίας επηρεάζει και την μερική τάση ατμών τους στα υδατικά αιώρηματα.

-Το pH. Το pH επηρεάζει σημαντικά μόνο τις ενώσεις που ιονίζονται, π.χ. τις τριαζίνες. Τα ασθενή οξέα και οι ασθενείς βάσεις δείχνουν σημαντικές αλλαγές στο εύρος του εδαφικού pH: 5-9. Γενικός κανόνας είναι ότι οι ουδέτερες μορφές των οργανικών οξέων προσροφούνται ευκολότερα από τα ιόντα.

-Η επιφάνεια και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του στερεού. Όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια και μεγαλύτερη η εσωτερική τους επιφάνεια και τόσο μεγαλύτερη είναι η προσρόφηση.

-Η αλατότητα γενικά μειώνει την προσρόφηση των κατιόντων λόγω ιονοανταλλαγής με το προσροφητικό υλικό. Αντίθετα τα ουδέτερα μόρια δεν επηρεάζονται ιδιαίτερα.

-Η παρουσία και άλλου διαλελυμένου οργανικού υλικού στο σύστημα έδαφος/νερό, μειώνει την προσρόφηση των οργανικών μορίων, λόγω της αύξησης της διαλυτότητάς τους.

-Η προσρόφηση εξαρτάται από το εύρος των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιούνται στους ελέγχους (μη γραμμικές ισόθερμες).

Οι πιο σημαντικές ιδιότητες των φυτοφαρμάκων που ρυθμίζουν την έκταση και την ισχύ της προσρόφησης τους από τα οργανικά συστατικά του μέσου είναι η διαλυτότητά τους στο νερό, ο όξινος ή βασικός χαρακτήρας τους, η κατανομή του φορτίου του μορίου τους στο οργανικό κατιόν, η πολικότητα των μορίων τους (παρουσία δραστικών ομάδων) και το μέγεθος και σχήμα των μορίων τους (Άλμπάνης, 1999). Μία ποσοτική έκφραση της ποσότητας ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος αποτελεί ο συντελεστής κατανομής της ουσίας στην οργανική



ύλη του εδάφους Κoc. Ο συντελεστής Κoc περιγράφει την σχετική συγγένεια ή τον βαθμό έλξης του φυτοφαρμάκου στην οργανική ύλη του εδάφους και επομένως αποτελεί δείκτη της κινητικότητας του στο έδαφος. Φυτοφάρμακα που έχουν χαμηλές τιμές Κoc είναι πιο πιθανό να παρασυρθούν και να ρυπάνουν τα υπόγεια ύδατα, από ότι τα φυτοφάρμακα με υψηλές τιμές Κoc. Γενικά, παρατηρείται μια μεγάλη δραστηριότητα στα αμμώδη εδάφη έναντι των αργιλωδών και μια ευρεία κατανομή σε εδάφη με υψηλά ποσά αργίλου και οργανικής ύλης (Αλμπάνης, 1987).

1.4.4. Βιοσυγκέντρωση/ Βιοσυσσώρευση/ Βιομεγέθυνση

Ως *βιοσυγκέντρωση* ορίζεται η διαδικασία κατά την οποία οι ζώντες οργανισμοί, κυρίως οι υδρόβιοι, προσλαμβάνουν τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων από το περιβάλλον. Η συγκέντρωση των ρύπων στους οργανισμούς αυτούς ρυθμίζεται από την ικανότητα πρόσληψης (uptake), την κατανομή στα διάφορα όργανα και ιστούς (distribution), τον μεταβολισμό και την απέκκριση τους από τον οργανισμό. Η εκτίμηση της βιολογικής πρόσληψης των φυτοφαρμάκων γίνεται με τον συντελεστή βιοσυγκέντρωσης (bioconcentration factor-BCF), που ορίζεται ως το πηλίκο της συγκέντρωσης του φυτοφαρμάκου στον ιστό του οργανισμού προς την συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου στο νερό. Όταν στην πρόσληψη των φυτοφαρμάκων δεν λαμβάνεται υπόψη μόνο η άμεση πρόσληψη τους από το περιβάλλον αλλά και η έμμεση, η οποία λαμβάνει χώρα μέσω της τροφής, τότε η διαδικασία της βιοσυγκέντρωσης ονομάζεται *βιοσυσσώρευση* και το μέγεθός της εκτιμάται με τον υπολογισμό του συντελεστή βιοσυσσώρευσης (bioaccumulation factor-BAF) στον οργανισμό. Ως συντελεστής βιοσυσσώρευσης ορίζεται το πηλίκο της συγκέντρωσης του φυτοφαρμάκου στον ιστό του οργανισμού προς την συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου σε κάποιο περιβαλλοντικό υπόστρωμα (νερό, ίζημα, τροφή κ.α.). Η ειδική περίπτωση της βιοσυσσώρευσης κατά την οποία η συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου σε έναν σαρκοφάγο οργανισμό (εκφρασμένη ως προς το ποσοστό του λιπώδους ιστού) βρίσκεται να είναι υψηλότερη από αυτή στην τροφή που καταναλώνει, ονομάζεται βιομεγέθυνση.



1.4.5. Βιοδιάσπαση

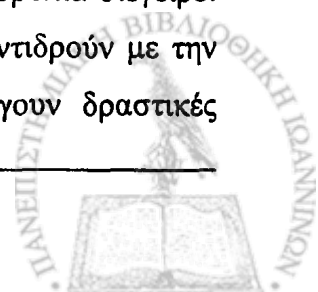
Η βιολογική διάσπαση των φυτοφαρμάκων στο νερό και το έδαφος πραγματοποιείται από την δράση διαφόρων μικροοργανισμών, οι οποίοι είτε προκαλούν τον μεταβολισμό των φυτοφαρμάκων παράγοντας προϊόντα διάσπασης με μεγαλύτερη ή μικρότερη τοξική δράση έναντι των αρχικών μορίων, είτε χρησιμοποιούν ενεργειακά τα οργανικά μόρια για την τροφή και ανάπτυξή τους (συμμεταβολισμός). Οι συνθήκες που ευνοούν τη βιοδιάσπαση είναι αυτές που ευνοούν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών όπως η υψηλή θερμοκρασία, η υγρασία και το πλούσιο σε οργανικά συστατικά υπόστρωμα. Η βιοδιάσπαση μπορεί να λάβει χώρα με σταθερή ταχύτητα ή πιο συχνά με χρόνο επώασης που περιγράφεται από την κινητική Michaelis-Menten. Η απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων με ανάλογες χημικές αντιδράσεις μπορεί να λάβει χώρα και σε ανώτερους οργανισμούς όπως τα φυτά και τα ζώα.

1.4.6. Υδρόλυση

Η αντίδραση των δραστικών ουσιών των φυτοφαρμάκων με το νερό (υδρόλυση) είναι από τις πιο καθοριστικές διεργασίες διάσπασης των φυτοφαρμάκων. Σχεδόν όλες οι κατηγορίες φυτοφαρμάκων υφίστανται υδρολυτική διάσπαση με χρόνους ημίσειας ζωής που κυμαίνονται από μερικά λεπτά (εστέρες του φωσφορικού οξέος) έως και πολλούς μήνες (αμίδια). Η υδρόλυση των φυτοφαρμάκων εξαρτάται δυναμικά από το pH και τη θερμοκρασία του υδατικού διαλύματος ενώ όταν πρόκειται για την υδρόλυση των φυτοφαρμάκων στο έδαφος ή άλλα υποστρώματα η διεργασία εξαρτάται επιπλέον από την περιεχόμενη υγρασία, την περιεχόμενη οργανική ύλη και μεταλλικά ιόντα και από την παρουσία καταλυτικών επιφανειών στο έδαφος (Yaron et al. 1985).

1.4.7. Φωτοδιάσπαση

Η έκθεση των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων στο ηλιακό φως μπορεί να οδηγήσει στη φωτολυτική διάσπαση των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον. Η φωτόλυση μπορεί να είναι άμεση, όπου η δραστική ένωση απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία (διέγερση) και αλληλεπιδρά με διάφορα περιβαλλοντικά αντιδρώντα ή με δραστικές ομάδες της ίδιας ουσίας με αποτέλεσμα τον μετασχηματισμό της ή έμμεσα όπου η υπεριώδης ακτινοβολία διεγείρει άλλες ενώσεις του περιβάλλοντος (φωτοευαισθητοποιητές) οι οποίες είτε αντιδρούν με την παρασιτοκτόνο ένωση προς μετασχηματισμό της τελευταίας, είτε παράγουν δραστικές



ελεύθερες ρίζες οξυγόνου και υπεροξειδίου που με την σειρά τους συμβάλλουν στην αλληλεπίδραση και τον μετασχηματισμό των ενώσεων που τις περιβάλλουν. Οι δραστικές ενώσεις των παρασιτοκτόνων μπορούν να φωτολυθούν σε αέρια φάση, σε διάλυμα ή σε επιφάνεια. Έτσι η φωτοδιάσπαση των φυτοφαρμάκων λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του εδάφους (1 ή 2 mm) (Hebert and Miller 1990), ενώ στα επιφανειακά ύδατα προχωρά σε μικρό βαθμό μετά το βάθος των 5-6 μέτρων αφού η ένταση της ακτινοβολίας σταδιακά μειώνεται. Άλλοι παράγοντες που επιδρούν στην φωτοχημική συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων είναι η θολερότητα, η περιεχόμενη οργανική ύλη, η αλατότητα, τα αιωρούμενα σωματίδια κ.α. η περιεχόμενη οργανική ύλη είναι ίσως ο σημαντικότερος παράγοντας επιταχύνοντας ή επιβραδύνοντας την φωτοδιάσπαση των φυτοφαρμάκων (Zepp and Cline 1977, Frimmel and Hessler 1994).

1.5. Αρχές αξιολόγησης της τοξικότητας και του κινδύνου των υπολειμμάτων των παρασιτοκτόνων

Η τοξικότητα των υπολειμμάτων των παρασιτοκτόνων, υπολογίζεται μετά από μια σειρά *in vitro* και *in vivo* δοκιμών σε πειραματόζωα για να προσδιοριστούν οι βιολογικές ιδιότητες της τοξικής ουσίας που θέτουν σε κίνδυνο τον οργανισμό. Οι βιοδοκιμές που απαιτούνται παρουσιάζονται στον πίνακα 1.12..

Σε όλες τις βιοδοκιμές το επίπεδο έκθεσης του οργανισμού που δοκιμάζεται στην τοξική ουσία αυξάνεται έως να παρατηρηθεί μια αρνητική επίδραση. Οι κίνδυνοι που προσδιορίζονται από αυτές τις μελέτες μπορούν να καταταχθούν σε δυο ομάδες ανάλογα με το αν μπορεί να προσδιορισθεί ένα όριο-δόσης (threshold) κάτω από το οποίο δεν παρατηρείται καμία επίδραση (non-observable effect level-NOEL) ή (non-effect level-NEL). Οι οριακής δόσης επιδράσεις είναι αυτές οι οποίες ο μηχανισμός δράσης απαιτεί την παρουσία συγκεκριμένου χημικού για την διαταραχή των κανονικών αιμοστατικών διεργασιών και συνεπώς η συσχέτιση δόσης-επίδρασης μπορεί να υποδείξει ένα όριο κάτω του οποίου δεν παρατηρείται κανένα αποτέλεσμα (NOEL). Οι μη οριακής δόσης επιδράσεις (non threshold effects) είναι οι βιολογικές δράσεις όπως η γενετική τοξικότητα και η καρκινογένεση, για τις οποίες δεν μπορεί να οριστεί ένα όριο βασισμένο σε ένα βασικό μηχανισμό δράσης. Η εν λόγω διαφορά των δύο ομάδων επιδράσεων είναι σημαντική στον χαρακτηρισμό του κινδύνου της τοξικής ουσίας. Γενικά οι δραστικές ουσίες που προκαλούν

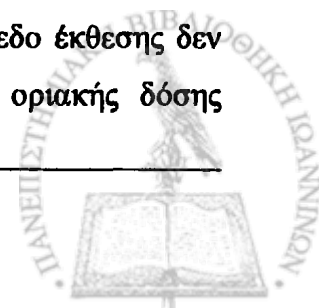
γενετικές διαταραχές ή άλλες μη οριακής δόσης επιδράσεις δεν παίρνουν έγκριση κυκλοφορίας.

Πίνακας 1.12. Βασικές μελέτες τοξικότητας που χρησιμοποιούνται στα πειραματόζωα για την εκτίμηση του κινδύνου των τοξικών ουσιών.

Γενετική τοξικότητα	Πειράματα μικρής διάρκειας σχεδιασμένα για τον προσδιορισμό των αποτελεσμάτων σε μια ευρεία περιοχή τελικών σημείων. Γίνεται χρήση ενζυμικών και θηλαστικών συστημάτων.
Οξεία τοξικότητα δια στόματος χορήγησης	Μελέτη μοναδικής δόσης για τον προσδιορισμό της έκτασης της τοξικότητας απουσίας άλλων δεδομένων.
Τοξικότητα μικρής διάρκειας έκθεσης	Επαναλαμβανόμενες ημερήσιες δόσεις για 14-28 ημέρες. Η μελέτη προσδίδει χρήσιμους δείκτες πιθανής τοξικότητας όταν συνδυάζεται με ευαίσθητες κλινικές και παθολογικές μεθόδους και τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της οξείας δόσης αναφοράς (aRfD).
Ημιχρόνια τοξικότητα	Ημερήσιες δόσεις επαναλαμβανόμενες για 90 ημέρες. Ανακτώνται πληροφορίες για τα κύρια σημεία τοξικότητας και επιδράσεων. Η μελέτη είναι χρήσιμη για τον σχεδιασμό χρόνιων μελετών και τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της ADI ή/και aRfD ανάλογα με τα αποτελέσματα των άλλων τοξικολογικών μελετών.
Χρόνια τοξικότητα και καρκινογένεση	Ημερήσιες δόσεις για ένα χρόνο σε μη τρωκτικά ή για δυο χρόνια σε τρωκτικά. Τα αποτελέσματα αυτών των μελετών αποτελούν την βάση της μελέτης κινδύνου και προσδιορισμού της ADI.
Τοξικότητα αναπαραγωγής	Επαναλαμβανόμενες ημερήσιες δόσεις πριν, κατά την διάρκεια και μετά την διάρκεια της κύησης για τον προσδιορισμό των επιδράσεων στο έμβρυο και το νεογνό καθώς και την πιθανότητα κληρονομικού μεταβιβασμού των επιδράσεων. Τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της ADI.
Ανοσο-τοξικότητα	Έρευνα στη δομή και/ή λειτουργία των ιστών και των κυττάρων υπεύθυνων για την δράση και την σωστή λειτουργία του ανοσοποιητικού. Η έρευνα απαιτεί οξείες και χρόνιες μελέτες και τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της ADI ή/και aRfD.
Νευροτοξικότητα	Έρευνα της δομής και της λειτουργίας του νευρικού συστήματος π.χ. μελέτες συμπεριφοράς. Η έρευνα απαιτεί οξείες και χρόνιες μελέτες, την ανάπτυξη μεθόδων νευροτοξικότητας και τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της ADI και aRfD.

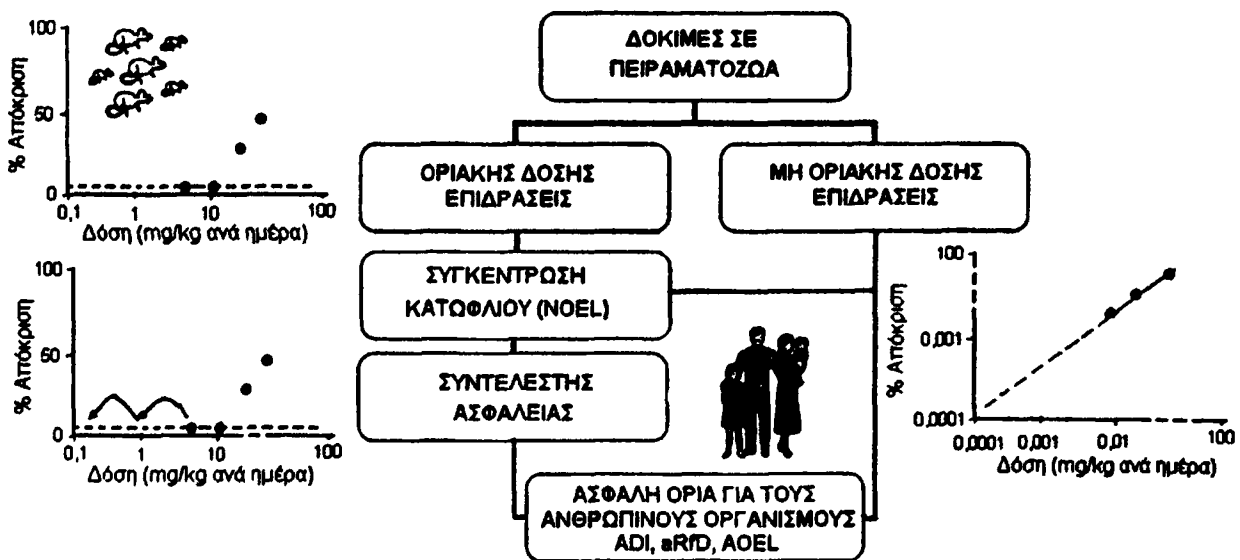
(Πηγή: Renwick, 2002)

Οι οριακής δόσης επιδράσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εξαχθεί ένα ασφαλές όριο έκθεσης του ανθρώπου με την χρήση των κατάλληλων συντελεστών ασφαλείας ενώ αντίθετα στις μη οριακής δόσης επιδράσεις θεωρείται ότι κανένα επίπεδο έκθεσης δεν είναι ασφαλές. Στις Η.Π.Α. οι καμπύλες δόσης-επίδρασης για τις μη οριακής δόσης

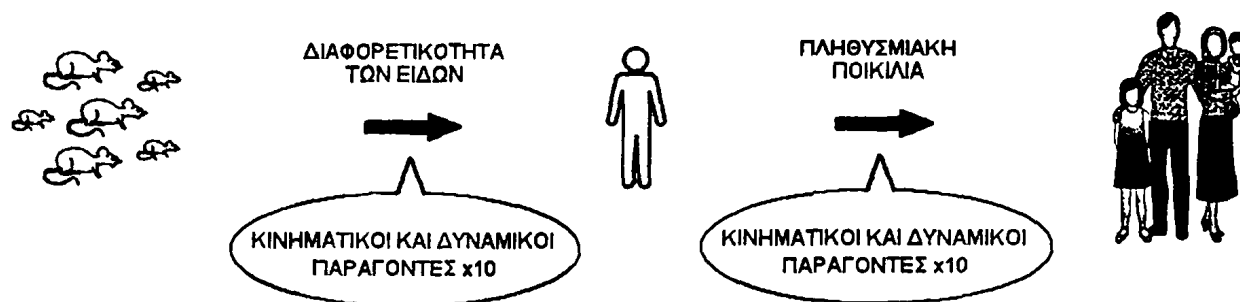


επιδράσεις μελετώνται για τις συγκεντρώσεις των επιπέδων κατανάλωσής τους από τους ανθρώπους ενώ στη Μεγάλη Βρετανία τα όρια έκθεσης στις τοξικές ουσίες που δεν παρουσιάζουν οριακή δόση κρατούνται στα μικρότερα επίπεδα που είναι δυνατόν να ληφθούν (σχήμα 1.6.).

Για τις δραστικές ουσίες που παρουσιάζουν επιδράσεις οριακής δόσης, λαμβάνονται όλες οι βάσεις δεδομένων των βιοδοκιμών που πραγματοποιήθηκαν και προσδιορίζονται οι σχετικές με τον ανθρώπινο οργανισμό αρνητικές επιδράσεις, οι οποίες παρατηρούνται στις μικρότερες δόσεις έκθεσης (κρίσιμες επιδράσεις-critical effects). Οι καμπύλες δόσης-επίδρασης για τις κρίσιμες επιδράσεις σε όλα τα είδη που μελετήθηκαν σε συνδυασμό με την χρήση συντελεστών ασφαλείας και μαθηματικών μοντέλων χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του αποδεκτού ορίου για την έκθεση του ανθρώπου. Οι συντελεστές ασφαλείας ποικίλουν από 100-1000 (συνήθως χρησιμοποιείται ένας συντελεστής 10 για κάθε παράγοντα διαφοροποίησης ή αβεβαιότητας η οποία πηγάζει από την διαφορετικότητα του είδους που μελετάται η επίδραση και πληθυσμιακής ποικιλίας των ανθρώπων) (σχήμα 1.7.).



Σχήμα 1.6. Βασικές αρχές αξιολόγησης της τοξικότητας των φυτοφαρμάκων.



Σχήμα 1.7. Συντελεστές ασφάλειας (ή αβεβαιότητα-uncertainty) που χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή των ασφαλών ορίων από τις προσδιοριζόμενες στα πειραματόζωα NOEL.

Ο κίνδυνος έκθεσης του ανθρώπου στα γεωργικά φάρμακα χαρακτηρίζεται κυρίως μέσω των ακόλουθων τριών δόσεων αναφοράς (αποδεκτά όρια έκθεσης) οι οποίες υπολογίζονται σε mg/kg σωματικού βάρους:

-Αποδεκτή Ημερήσια Δόση (ADI) ή Ανεκτή Ημερήσια Δόση (Tolerance Daily Intake-TDA). Ως ADI, ορίζεται η ημερήσια δόση δραστικής ουσίας (σε mg/kg σωματικού βάρους), η οποία χορηγούμενη καθημερινά για όλη τη διάρκεια ζωής του ενήλικα, με βάση τα γνωστά στοιχεία δεν φαίνεται να ενέχει κίνδυνο για την υγεία του.

-Οξεία Δόση Αναφοράς (Acute Reference Dose-aRfD). Ως aRfD, ορίζεται η ημερήσια δόση δραστικής ουσίας, η οποία χορηγούμενη σε ένα γεύμα ή μια ημέρα, με βάση τα γνωστά στοιχεία δεν φαίνεται να ενέχει κίνδυνο για την υγεία του.

-Αποδεκτό Επίπεδο Έκθεσης Χειριστή (Acceptable Operator Exposure Level-AOEL). Ως AOEL ορίζεται το ημερήσιο επίπεδο έκθεσης των χειριστών-ανθρώπων που δουλεύουν με γεωργικά φάρμακα τακτικά (για περίοδο ημερών, εβδομάδων ή μηνών).

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι τα μέγιστα επιτρεπτά όρια (MRLs) υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων που έχουν θεσπιστεί για τα διάφορα καλλιεργητικά προϊόντα δεν βασίζονται σε τοξικολογικές μελέτες αλλά σε κανόνες ορθής καλλιεργητικής πρακτικής (GAP). Πιο συγκεκριμένα, η εξαγωγή του MRL ενός γεωργικού φαρμάκου σε ένα διατροφικό προϊόν βασίζεται σε δοκιμές ελεγχόμενης εφαρμογής του φυτοφαρμάκου στην καλλιέργεια του προϊόντος σύμφωνα με τις προτεινόμενες οδηγίες χρήσης και μετά το ενδεικνυόμενο χρονικό διάστημα μεσολάβησης από την συγκομιδή ελέγχεται η πρόσληψη των υπολειμμάτων από τα προϊόντα συγκομιδής. Ο έλεγχος πραγματοποιείται συγκρίνοντας την πρόσληψη των υπολειμμάτων από τα προϊόντα διατροφής με τις ADI και aRfD και στην περίπτωση που η τιμή δεν ξεπερνά το όριο το προϊόν παίρνει έγκριση χρήσης στην

συγκεκριμένη καλλιέργεια ενώ το MRL θα οριστεί από την στατιστική επεξεργασία των δεδομένων ελέγχου υπολειμμάτων (συνήθως προσεγγίζει στην υψηλότερη συγκέντρωση υπολειμμάτων που ανιχνεύτηκε) από συνεχόμενες καταγραφές στο προϊόν διατροφής μετά συνεχόμενες σωστές εφαρμογές του γεωργικού φαρμάκου (Commission of the European Communities, Directorate General for Agriculture VI BII-1, 7039/VI/95).

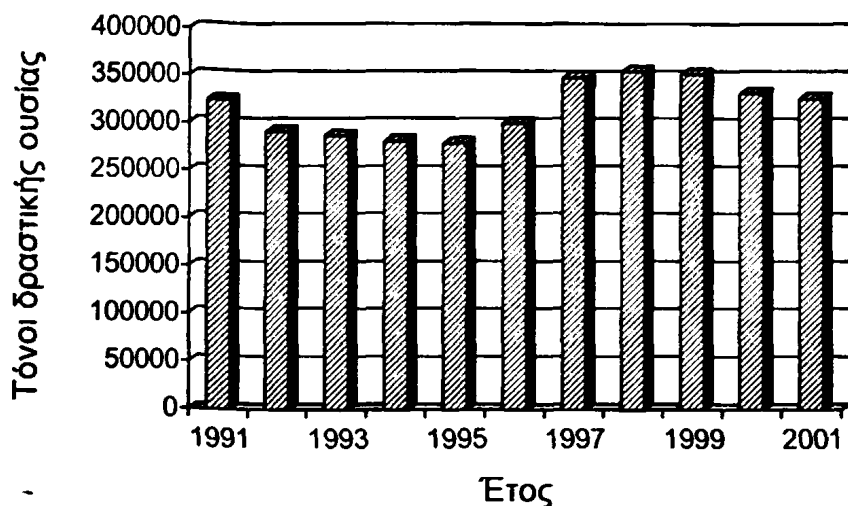
Ωστόσο, παρά το γεγονός ότι έχουν θεσπιστεί ανώτατα επιτρεπτά όρια έκθεσης των τοξικών ουσιών ο υπολογισμός τους αγνοεί έναν αριθμό σημαντικών παραγόντων καθιστώντας την μελέτη των χρόνιων επιδράσεων τους στον οργανισμό εξαιρετικά σημαντική. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το γεγονός ότι η ενδοκρινική δράση πολλών δραστικών ουσιών γεωργικών φαρμάκων, η οποία έγινε αντιληπτή τα τελευταία χρόνια δεν λαμβάνεται υπόψη στις μελέτες τοξικότητας των γεωργικών φαρμάκων. Επίσης ένα πειραματόζωο που ζει κάτω από ελεγχόμενες και τεχνητές συνθήκες και που καταναλώνει μια ορισμένη ποσότητα τοξικής ουσίας διαφέρει πολύ από έναν άνθρωπο που εκτίθεται με πολλούς και πολλές φορές άγνωστους τρόπους στα γεωργικά φάρμακα.

Η πρόσληψη των υπολειμμάτων των γεωργικών φαρμάκων από την ημερήσια διατροφή του ανθρώπου είναι ένα κεφάλαιο θεμελιώδους σημασίας αφού όλοι οι ελεγκτικοί μηχανισμοί προβλέπουν την ασφάλεια μέσω της οξείας τοξικότητας μιας δραστικής ουσίας σε κάθε ένα προϊόν διατροφής ξεχωριστά και όχι στην συνολική της ημερήσια πρόσληψη από διαφορετικά προϊόντα που μπορεί ταυτόχρονα να αποτελούν πηγές έκθεσης του καταναλωτή. Επιπρόσθετα, ένα προϊόν διατροφής μπορεί να περιέχει περισσότερα από ένα υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων, διαφορετικής ή ίδιας χημικής κατηγορίας τα οποία θα μπορούσαν να λειτουργήσουν με διαφορετικούς τρόπους από τους προβλεπόμενους βάση των τοξικολογικών μελετών της κάθε ένωσης χωριστά. Η μελέτη του κινδύνου από τα υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στην ημερήσια διατροφή (Dietary Risk Assessment) αποτελεί ένα από τα πιο σύγχρονα θέματα στην έρευνα των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων απαιτώντας την καταγραφή των υπολειμμάτων στις διάφορες δίαιτες με αξιόπιστες μεθόδους και την χρήση πολύπλοκων μαθηματικών και στατιστικών μοντέλων για την ακριβέστερη προσέγγιση της επικινδυνότητας σε διάφορες πληθυσμιακές ομάδες.



1.6. Χρήση γεωργικών φαρμάκων στην Ευρώπη

Στο **σχήμα 1.8.** παρουσιάζονται οι συνολικές πωλήσεις των γεωργικών φαρμάκων στις 15 χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης κατά την περίοδο 1991 – 2001⁷.

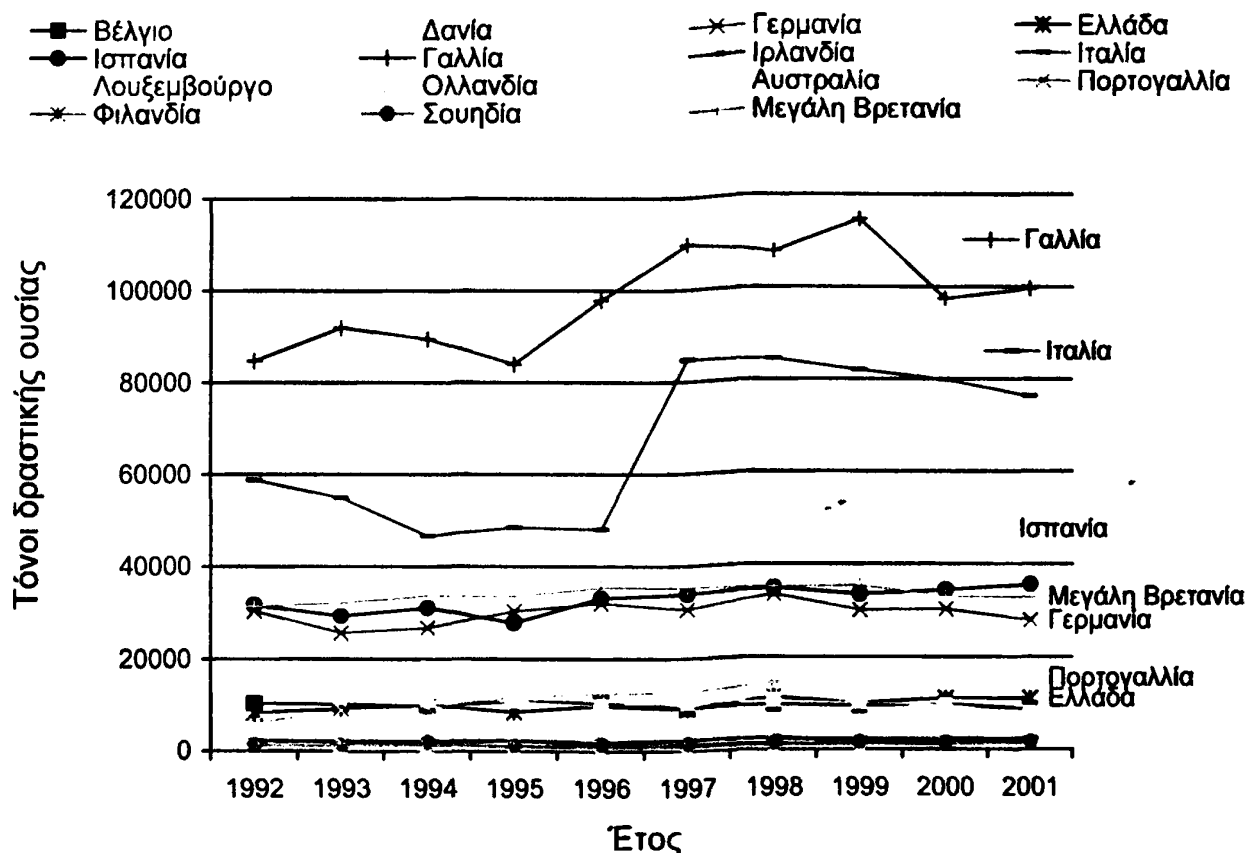


Σχήμα 1.8. Συνολικές πωλήσεις των γεωργικών φαρμάκων στις 15 χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης κατά την περίοδο 1991 – 2001. (Πηγή: Eurostat-Statistical Office of the European Commission, ECPA-European Crop Protection Assosiation).

Κατά την περίοδο 1991-1995 παρατηρήθηκε μια πτωτική τάση των συνολικών πωλήσεων των γεωργικών φαρμάκων, η οποία από το 1996 έως το 1998 αντιστράφηκε σημειώνοντας αύξηση σε σχέση με το 1991 κατά 8,5%. Η κατανομή των πωλήσεων στις 15 Ευρωπαϊκές χώρες παρουσιάζεται στο **σχήμα 1.9.** Η κατανομή των συνολικών πωλήσεων των γεωργικών φαρμάκων στις Ευρωπαϊκές χώρες υποδεικνύει ότι οι Μεσογειακές χώρες συντελούν στην υψηλότερη κατανάλωση φυτοφαρμάκων (για το 2001 οι πωλήσεις στις Μεσογειακές χώρες αποτελούν το 72,8% των συνολικών) ενώ η Γαλλία (30,4% των συνολικών για το 2001) αποτελεί την πιο σημαντική αγορά φυτοφαρμάκων στην Ευρώπη. Η Ιταλία (23,3%) αποτελεί την δεύτερη πιο σημαντική Ευρωπαϊκή αγορά γεωργικών φαρμάκων και ακολουθούν η Ισπανία (10,9%), η Μεγάλη Βρετανία (10,1%), η Γερμανία (8,5%), η Πορτογαλία (4,7%) και η Ελλάδα (3,4%). Τη μεγαλύτερη αύξηση στις πωλήσεις επί των

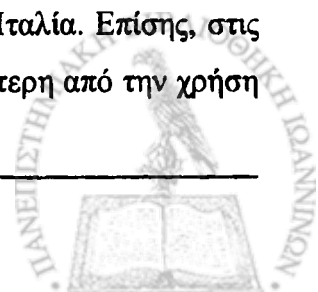
⁷ Τα επίσημα στοιχεία κατανάλωσης (πώλησης) στις Ευρωπαϊκές χώρες που παρουσιάζονται διατίθενται μέσω των ιστοσελίδων του FAO (FAOstat) και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Eurostat-Statistical Office of the European Commission, ECPA-European Crop Protection Assosiation). Στις εν λόγω βάσεις δεδομένων τα στοιχεία που δίνονται δεν είναι πλήρως εναρμονισμένα για όλες τις χώρες με αποτέλεσμα να καθιστούν δύσκολη την επεξεργασία τους και τα συγκριτικά στοιχεία που παρουσιάζονται να αναφέρονται από το έτος 2001 και πριν.

συνολικών πωλήσεων την παρουσίασε η Ιταλία (8,4%) κατά τα έτη 1996-1997 ενώ κατά το χρονικό διάστημα 1992-2001 που παρουσιάζεται οι διαφορές στις πωλήσεις των άλλων χωρών σε σχέση με τις συνολικές κυμάνθηκαν από 0,2 έως 3,5% (Γαλλία).

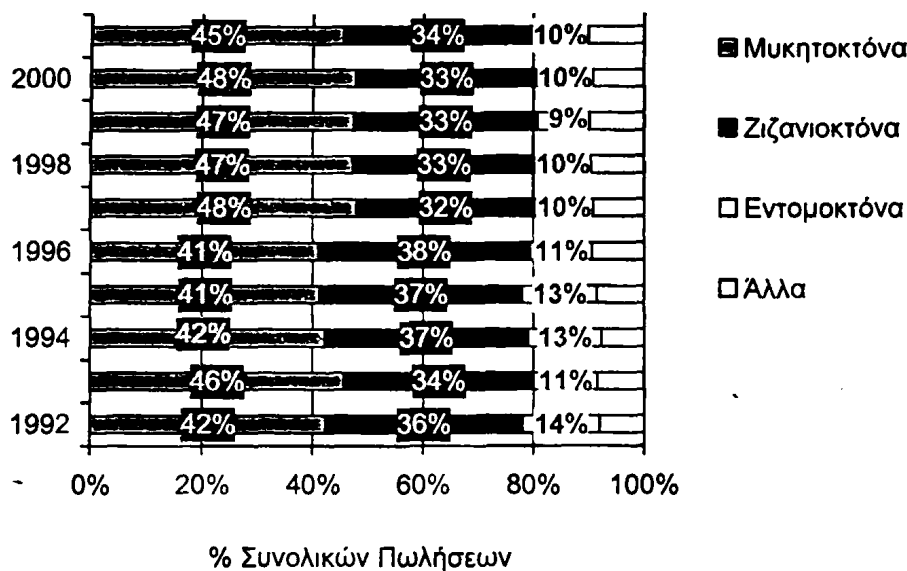


Σχήμα 1.9. Πωλήσεις γεωργικών φαρμάκων στις 15 χώρες της Ε.Ε. κατά την περίοδο 1992 – 2001. (Πηγή: Eurostat-Statistical Office of the European Commission, ECPA-European Crop Protection Assosiation).

Οι πωλήσεις των επιμέρους κατηγοριών των γεωργικών φαρμάκων παρουσιάζονται στο σχήμα 1.10. όπου παρατηρείται ότι τα μυκητοκτόνα αποτελούν την κατηγορία των φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερη κλίμακα στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Εντούτοις αυτή η εικόνα διαφοροποιείται από χώρα σε χώρα εξαιτίας των διαφορετικών κλιματικών συνθηκών και των διαφορετικών ειδών καλλιεργειών (σχήμα 1.11. και σχήμα 1.12.). Στην Ελλάδα και την Ισπανία η χρήση των μυκητοκτόνων είναι αναλογικά περιορισμένη σε σχέση με αυτή που παρατηρείται στην Γαλλία και την Ιταλία. Επίσης, στις δυο αυτές χώρες παρατηρείται ότι η χρήση των εντομοκτόνων είναι ευρύτερη από την χρήση



των ζιζανιοκτόνων και το γεγονός θα μπορούσε να αποδοθεί στην χρήση γης, όπου παρατηρείται ότι αναλογικά της έκτασής τους έχουν μικρότερη έκταση αρόσιμης γης και λιβαδότοπων.



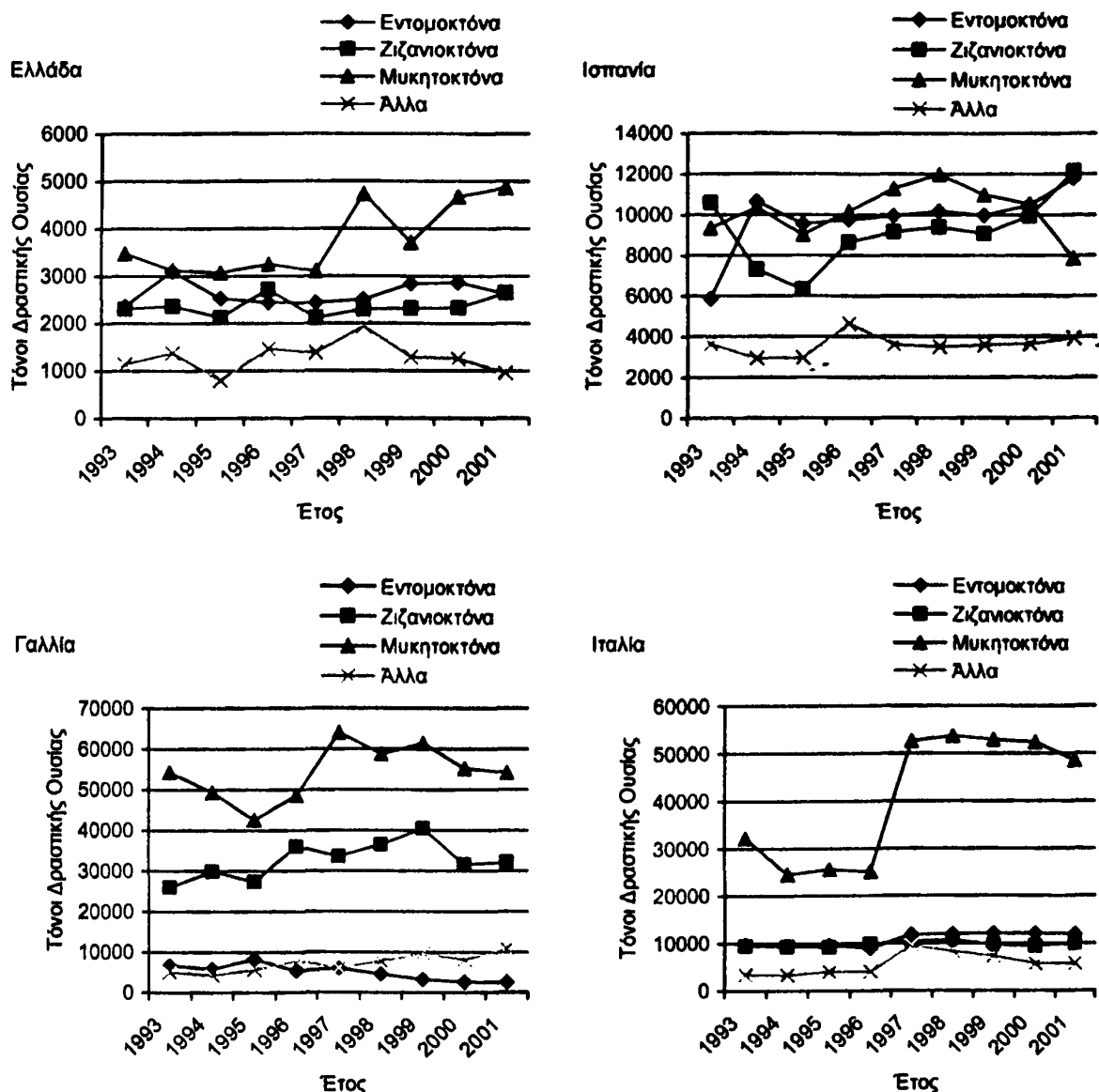
Σχήμα 1.10. Πωλήσεις γεωργικών φαρμάκων ανά κατηγορία χρήσης τους, στις 15 χώρες της Ε.Ε. κατά την περίοδο 1992 – 2001. (Πηγή: Eurostat-Statistical Office of the European Commission, ECPA-European Crop Protection Association).

Στοιχεία για τις πωλήσεις των φυτοφαρμάκων ανά χημική κατηγορία παρουσιάζονται στο σχήμα 1.13. και αναφέρονται μόνο για την Ελλάδα και τα έτη 1995-1997, για τους λόγους που ήδη αναφέρθηκαν ⁷. Στην Ελλάδα, τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα, οι τριαζίνες και τα ανόργανα μυκητοκτόνα είναι οι επί μέρους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες χημικές κατηγορίες εντομοκτόνων, ζιζανιοκτόνων και μυκητοκτόνων αντίστοιχα.

Λαμβάνοντας υπόψη την εκτεταμένη χρήση των γεωργικών φαρμάκων στην περιοχή της Μεσογείου, την αναγκαιότητα καταγραφής των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων στα προϊόντα διατροφής και την σύγχρονη τάση της εκτίμησης του κινδύνου της συνολικής πρόσληψής τους στις διάφορες δίαιτες, την τάση των οργανικών τοξικών να συσσωρεύονται στα λιπαρά υποστρώματα και την ελλιπή θέσπιση MRLs στα επεξεργασμένα τρόφιμα από τις αρμόδιες νομοθετικές αρχές, στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκε να μελετηθεί η υπολειμματικότητα των γεωργικών φαρμάκων της καλλιέργειας της ελαιοποιήσιμης ελιάς. Το 95% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου παράγεται στην περιοχή της μεσογείου και το

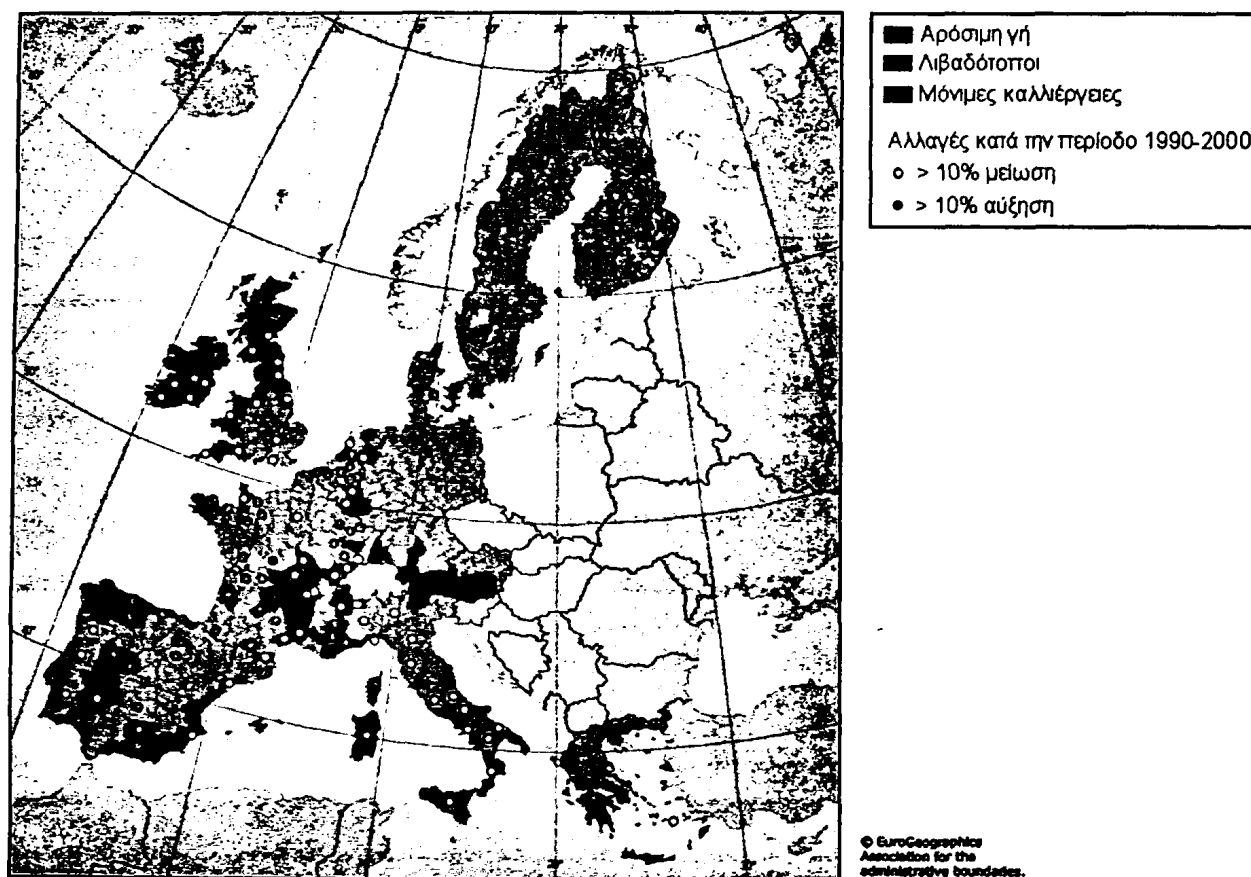
Θεωρητικό Μέρος

προϊόν αποτελεί την βασική πηγή λίπους στην μεσογειακή διαίτα. Στα επόμενα κεφάλαια παρουσιάζονται στοιχεία για την καλλιέργεια της ελιάς και την παραγωγή ελαιολάδου, οι βασικοί εχθροί της καλλιέργειας της ελιάς και τα γεωργικά φάρμακα που χρησιμοποιούνται για την προστασία της καθώς και οι βασικές αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων.



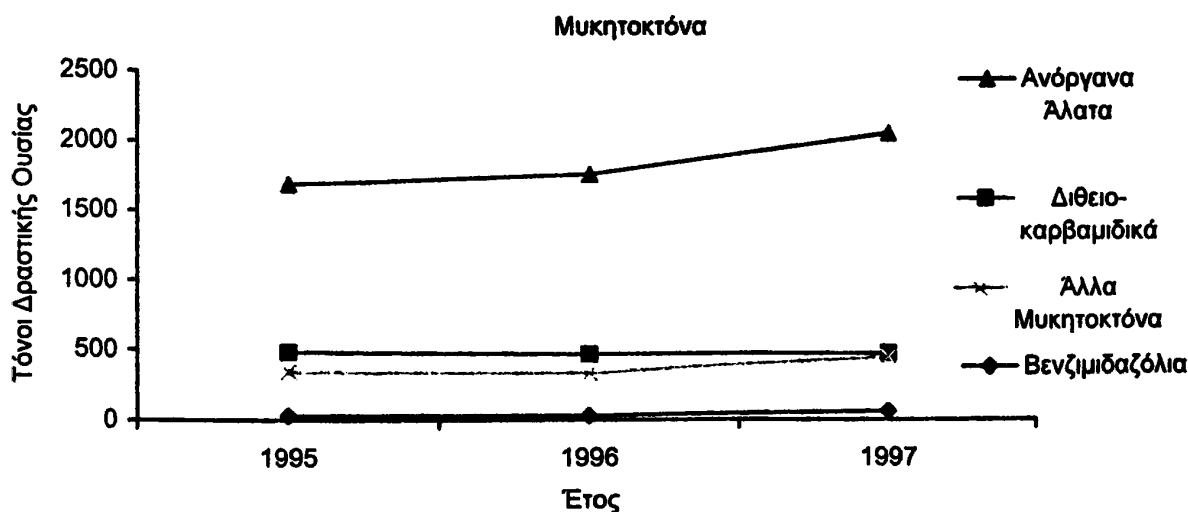
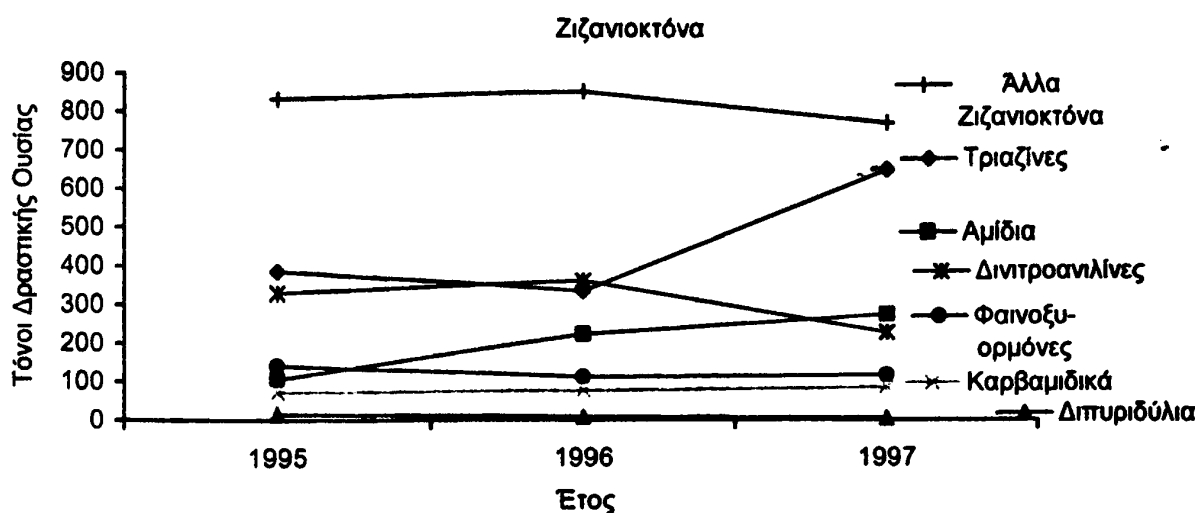
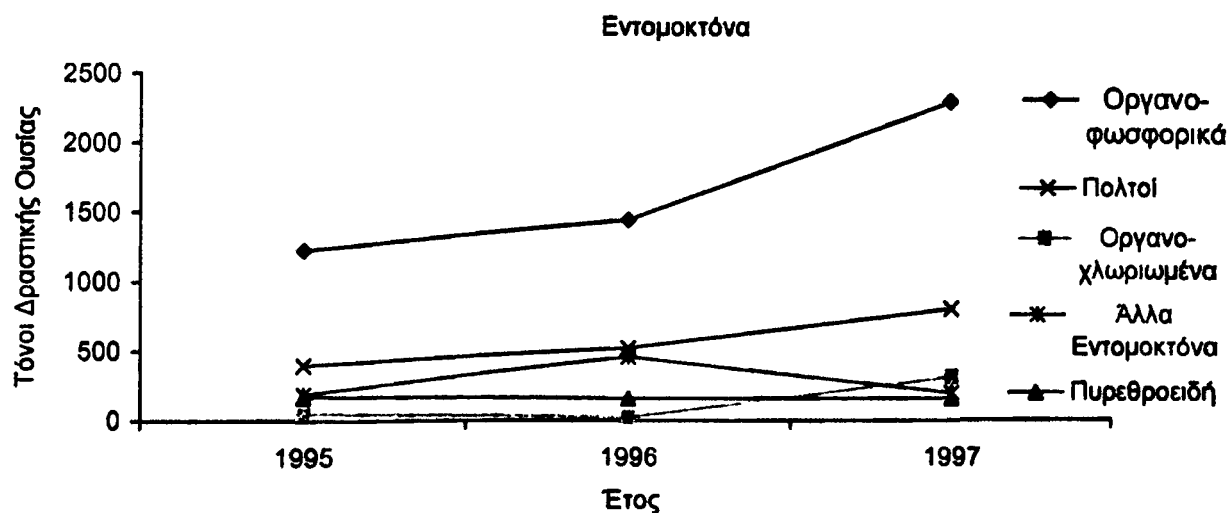
Σχήμα 1.11. Πωλήσεις γεωργικών φαρμάκων ανά κατηγορία χρήσης τους, στις Ελλάδα, Ισπανία, Γαλλία και Ιταλία κατά την περίοδο 1993 – 2001. (Πηγή: Eurostat-Statistical Office of the European Commission, ECPA-European Crop Protection Association).





Σχήμα 1.12. Εκμετάλλευση καλλιεργήσιμων εδαφών στην Ευρώπη (Πηγή: Eurostat-Statistical Office of the European Commission, ECPA-European Crop Protection Assosiation).





Σχήμα 1.13. Πωλήσεις γεωργικών φαρμάκων ανά χημική κατηγορία στην Ελλάδα, κατά την περίοδο 1995 – 1997 (Πηγή: Faostat-Agriculture).



A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**Κεφάλαιο 2**

Γενικά στοιχεία για την καλλιέργεια της ελιάς. Σύσταση και τεχνολογίες παραλαβής του ελαιολάδου.

2.1. Γενικά στοιχεία για την ελιά και το ελαιόλαδο

Η εμφάνιση του δέντρου της ελιάς χάνεται στα βάθη των αιώνων. Στη Μεσόγειο, η συστηματική καλλιέργεια του δέντρου χρονολογείται από το 2^ο π.Χ. αιώνα, ενώ λέγεται ότι το ελαιόδεντρο υπήρχε ήδη στη λεκάνη της Μεσογείου, όταν ο πρωτόγονος άνθρωπος άρχισε να ασχολείται με τη γεωργία. Στην Ελλάδα η ελιά καλλιεργείται από τα Μυκηναϊκά και Μινωικά χρόνια, όπως μαρτυρούν τα ευρήματα των ανασκαφών (Fooks, 1999). Το ελαιόλαδο είναι γνωστό εδώ και μερικές χιλιάδες χρόνια. Πιθανότατα, να το παρήγαγαν πρώτοι οι Φοίνικες, χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο με την οποία οι αρχαίοι Αιγύπτιοι παραλάμβαναν έλαιο από σπόρους. Οι αρχαίοι λαοί θεωρούσαν το ελαιόλαδο ευγενές προϊόν, τόσο που στα Ομηρικά χρόνια το χρησιμοποιούσαν αποκλειστικά ως μέσο καλλωπισμού και ατομικής υγιεινής. Μόνο τον 6^ο αιώνα π.Χ. το ελαιόλαδο έγινε είδος διατροφής και απέκτησε οικονομική σημασία, έτσι ώστε η παραγωγή του να αποτελέσει έναν από τους σημαντικότερους πλουτοπαραγωγικούς πόρους.

Το ελαιόδεντρο καλλιεργείται κυρίως στη λεκάνη της Μεσογείου, από όπου είναι και η καταγωγή του, στο Δέλτα του Νείλου, στις ακτές της Συρίας και του Λιβάνου, στην Κύπρο, στην Τουρκία, στην Ελλάδα, στην Νότια Ιταλία και Γαλλία, στην Ισπανία και στις ακτές της Αφρικής. Από τη λεκάνη της Μεσογείου το δέντρο της ελιάς διαδόθηκε από τους Ισπανούς μετανάστες στην Καλιφόρνια-Νότια Αριζόνα και στη Λατινική Αμερική και με τους Ιταλούς στην Αυστραλία. Σήμερα το ελαιόδεντρο καλλιεργείται εκτός από αυτές τις περιοχές, στη Νότια Αφρική και σε ορισμένες περιοχές του Πακιστάν και της Ιαπωνίας (Boskou 1996). Η παραγωγή ελαιολάδου στην περιοχή της Μεσογείου είναι σημαντική για την αγροτική οικονομία, την τοπική παράδοση, την εδαφική χρήση και το περιβάλλον (Baltas 1997). Η Ισπανία, η Ιταλία, η Ελλάδα και η Πορτογαλία είναι οι κυρίαρχες χώρες στην παραγωγή του



Θεωρητικό Μέρος

ελαιολάδου. Στον πίνακα 2.1. παρουσιάζονται δεδομένα της έκτασης των ελαιοκαλλιεργειών και της παραγωγής ελαιολάδου στην Ευρωπαϊκή Ένωση.

Πίνακας 2.1. Στοιχεία έκτασης ελαιοκαλλιεργειών και παραγωγής ελαιολάδου στην Ευρωπαϊκή Ένωση.

Χώρα	Έκταση καλλιεργειών (ha)	Παραγωγή ελαιολάδου (t)	Παραγωγοί	% Ποσοστό παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου
Ισπανία	2.423.841	535.000	396.899	28
Ιταλία	1.430.589	467.000	998.219	24
Ελλάδα	1.025.748	307.000	780.609	16
Πορτογαλία	529.436	35.000	117.000	2
Γαλλία	39.421	2.000	19.271	<0,1
Ε.Ε.	5.449.035	1.346.000	2.311.998	70

(Πηγή: Beaufoy 2002)

Στη χώρα μας η ελιά είναι μια από τις σημαντικότερες καλλιέργειες. Καλλιεργείται κυρίως στην Κρήτη, Πελοπόννησο, Μυτιλήνη, Ιόνια Νησιά, Αιτωλοακαρνανία, Αττική, Εύβοια, Ικαρία, Λήμνο, Πήλιο, Πρέβεζα, Ρόδο, Σαμοθράκη, Σάμο, Φθιώτιδα, Χαλκιδική και Χίο. Από αυτές τις περιοχές, οι θερμότερες παράγουν κυρίως ελαιόλαδο ενώ οι ψυχρότερες, επιτραπέζια ελιά. Η καλλιέργεια της ελιάς στην Ελλάδα καλύπτει έκταση 6 εκατομμυρίων στρεμμάτων, δηλαδή το 17% της καλλιεργούμενης γης (το 60% των δενδρωδών καλλιεργειών ή το 75% των μόνιμων φυτειών της Ελλάδας) και απασχολεί 450.000 οικογένειες. Το 2004, οι βιολογικοί ελαιώνες αποτελούσαν περίπου το 0,6% των συνολικών, έχοντας υπερδιπλασιαστεί σε έκταση από το 2000. Τα ελαιόδεντρα, έχουν ξεπεράσει τα 120 εκατομμύρια και από αυτά τα 95 εκατομμύρια προορίζονται για παραγωγή ελαιολάδου, του οποίου η μέση ετήσια κατανάλωση φτάνει τους 250.000 τόνους, το ¼ του οποίου αποτελείται από ελαιόλαδο (μίγμα ραφινρισμένου και παρθένου) και τα ¾ από παρθένο ελαιόλαδο (Fooks 1999, Galanopoulos et al. 2006).

Η εξαγωγή του ελαιολάδου στην Ελλάδα αντιπροσωπεύει πάνω από το 10% των συνολικών εξαγωγών, συμβάλλοντας δυναμικά στην γεωργική οικονομία της χώρας. Η Κρήτη παράγει το 22% του ελαιολάδου, ακολουθεί η Πελοπόννησος (30%), η Λέσβος (10%) και τα Ιόνια Νησιά (8%). Το 57-62% της αγοράς του τυποποιημένου ελαιολάδου στην Ελλάδα κατέχεται από τρεις εταιρείες ενώ το υπόλοιπο ποσοστό κατανέμεται σε έναν μεγάλο

αριθμό μικρότερων εταιρειών οι οποίες λειτουργούν σε τοπικό επίπεδο. Η μεγαλύτερη επωνυμία τυποποιημένου ελαιολάδου είναι η Ελαίς η οποία κατέχει το 31-33%, η Μινέρβα κατέχει το 14-16% ενώ η Ελαιουργική κατέχει το 11-12%. Όσων αφορά το τυποποιημένο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο δυο φίρμες το Ελάνθη (της Ελαίς) και το Χωριό (της Μινέρβα) κατέχουν το 70% της αγοράς. Γενικά, χαρακτηριστικό της διάθεσης και αγοράς του ελαιολάδου στην Ελλάδα είναι ότι ο ίδιος ο παραγωγός εμπορεύεται το προϊόν και το ίδιο σύστημα επικρατεί και στην Ιταλία ενώ διαφέρει από της Ισπανίας (Galapoulos et al. 2006). Στην Ελλάδα, οι άμεσες πωλήσεις του ελαιολάδου από τους παραγωγούς αντιπροσωπεύουν το 30-33% της συνολικής κατανάλωσης ενώ ένα 40-50% καταναλώνεται από τους ίδιους. Έτσι, το ποσοστό της κατανάλωσης του τυποποιημένου ελαιολάδου δεν είναι πάνω από 25-27% της συνολικής κατανάλωσης (ICAP 2003). Η μέση ετήσια κατανάλωση λαδιού κατά άτομο είναι 18,5 κιλά για την Ελλάδα (η μεγαλύτερη στην Ευρώπη), 7,4 για την Ιταλία, 8,2 για την Ισπανία και πολύ λιγότερο για τις άλλες χώρες της Ευρώπης (Fooks, 1999).

2.2. Χαρακτηριστικά του δέντρου της ελιάς

Το ελαιόδεντρο είναι αιθαλής, αιωνόβιο, καρποφόρο δέντρο και καλλιεργείται μόνο στα εύκρατα κλίματα. Την ανάπτυξη και την καρποφορία του δέντρου ευνοούν η ηλιοφάνεια και ο ήπιος χειμώνας. Ο λόγος που η καλλιέργειά της είναι περιορισμένη είναι οι ειδικές απαιτήσεις του δέντρου σε θερμοκρασία και υγρασία, αλλά και οικονομικοί παράγοντες. Ευδοκίμει σε περιοχές με υψόμετρο μέχρι 900μ., θερμοκρασία από -3 μέχρι 36 °C, με βροχοπτώσεις από 300-600 χιλιοστά το χρόνο. Τα εδάφη που καλλιεργείται θα πρέπει να περιέχουν κάλιο, το οποίο θα χρησιμοποιήσει το δέντρο για τους καρπούς και να έχουν ουδέτερη ή ελαφρά αργιλώδη σύσταση.

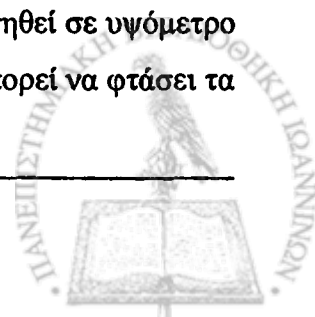
Η αξιόλογη παραγωγή του ελαιόδεντρου, κάτω από ευνοϊκές συνθήκες αρχίζει τον 6^ο χρόνο από τη φύτευση του στην οριστική του θέση. Φυσικά υπάρχουν σοβαρές αποκλίσεις από αυτόν τον αριθμό, που οφείλονται όχι μόνο στην ποικιλία, αλλά και στον τρόπο πολλαπλασιασμού από τον οποίο προήλθε το δέντρο και τις συνθήκες καλλιέργειάς του. Στους ίδιους λόγους οφείλονται και οι αποκλίσεις της παραγωγής του, αφού υπάρχουν ελαιόδεντρα, που η απόδοσή τους δεν ξεπερνά τα 10 κιλά καρπού και άλλα που φτάνουν τα



100. Η απόδοση σε ελαιόλαδο στις ελαιοποιήσιμες ποικιλίες μπορεί να φτάσει το 28%, η μέση όμως απόδοση κυμαίνεται από 1,5-2,5 κιλά ανά δέντρο.

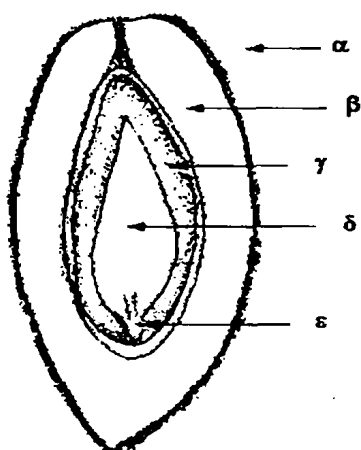
Η ελιά ανήκει στη βοτανική οικογένεια Oleaceae που περιλαμβάνει περίπου 35 ακόμα είδη όπως το γιασεμί, τη μελιά, το λίγουστρο, τη πασχαλιά και τη φιλύρα. Στο γένος *Olea*, μόνο το *Olea Europaea* έχει οικονομικό ενδιαφέρον. Το γένος *Olea Europaea* υπάρχει σε δυο παραλλαγές: την άγρια ελιά (*Olea europaea* var. *Oleaster*) και την ήμερη (*Olea europaea* var. *Sativa*). Φυσικά, οι ποικιλίες και οι τύποι της ελιάς είναι πάρα πολλοί και δημιουργήθηκαν είτε από την προσαρμογή του δέντρου στις ειδικές κλιματολογικές και εδαφικές συνθήκες του κάθε τόπου, είτε σε μεταλλαγές που έγιναν με την πάροδο των χρόνων κατά το φυσικό πολλαπλασιασμό του δέντρου, είτε σε επέμβαση του ανθρώπου.

Οι προαναφερόμενες παρατηρήσεις αποδεικνύουν πόσο πολύπλοκη είναι η ταξινόμηση των ποικιλιών και πόσο είναι πολλές φορές σχεδόν αδύνατη η αναγνώρισή τους. Αυτός ο μεγάλος αριθμός ποικιλιών, ώθησε τους μελετητές στην προσπάθεια ταξινόμησής τους και γι' αυτό το σκοπό μελετήθηκαν διάφορες μέθοδοι, που επιτρέπουν την αναγνώριση της ποικιλίας και τον καθορισμό των συνωνυμιών, συγκεντρώνοντας τα ελαιόδεντρα σε ομάδες, ανάλογα με τα συγγενή τους χαρακτηριστικά. Ακολουθώντας την πιο απλή μέθοδο ταξινόμησης των ελληνικών ποικιλιών, ανάλογα με τον προορισμό χρήσης του καρπού, οι ποικιλίες χωρίζονται σε τρεις ομάδες: τις ποικιλίες για ελαιοποίηση, τις επιτραπέζιες ποικιλίες και τις μεικτές ποικιλίες (Fooks, 1999). Οι κυριότερες ελληνικές ελαιοποιήσιμες ποικιλίες είναι η *Κορωνέικη* (*Olea europaea* var. *Mastoids* και συνώνυμα *O. europaea* var. *Microcarpa*), η *Λιανολιά Κέρκυρας* (*Olea europaea* var. *Craneomorpha*), η *Αδραμυτίνη* (*Olea europaea* var. *Pyrififormis*), η *Τσουνάτη* (*Olea europaea* var. *Mamilaris*), η *Αγουρομανολιά* (*Olea europaea* var. *Ovalis*), η *Κουτσουρελιά* (*Olea europaea* var. *Cranomorpha*), η *Μεγαρίτικη* (*Olea europaea* var. *Argentata*) και η *Μυρτολιά* (*Olea europaea* var. *Microcarpa Subrotunda*). Η πιο διαδεδομένη ελαιοποιήσιμη ποικιλία είναι η Κορωνέικη η οποία καλλιεργείται στην Πελοπόννησο (Αχαΐα, Μεσσηνία, Λακωνία), Κρήτη (Ρέθυμνο, Ηράκλειο), στα Ιόνια Νησιά (Ζάκυνθος, Κεφαλονιά), στη Δυτική Στερεά, Σάμο, Ικαρία και αλλού. Η Κορωνέικη είναι σημαντικότερη ποικιλία, γιατί έχει το πλεονέκτημα να προσαρμόζεται και στις πιο αντίξοες συνθήκες της χώρας μας. Οι απαιτήσεις της σε έδαφος, υγρασία και καλλιεργητικές φροντίδες, είναι μικρές και μπορεί να καλλιεργηθεί σε υψόμετρο μέχρι 500μ. Έχει σταθερή καρποφορία και σχετικά υψηλή απόδοση, που μπορεί να φτάσει τα



150 κλά καρπού ανά δέντρο. Κατά κανόνα δίνει καρπό κάθε δεύτερη χρονιά (περιεναυτοφορεί), μπορεί όμως σε περίπτωση συστηματικής καλλιέργειας να δώσει και τη δεύτερη χρονιά κάποιο ποσοστό παραγωγής. Η ποικιλία παρουσιάζει ευαισθησία στον καρκίνο, ενώ το κύριο μειονέκτημά της είναι το μικρό μέγεθος του καρπού, που δυσκολεύει τη μηχανική συλλογή.

2.3. Ο καρπός της ελιάς



Σχήμα 2.1. Τομή καρπού της ελιάς. α. επικάρπιο, β. μεσοκάρπιο, γ. ενδοκάρπιο, δ. σπέρμα, ε. φυτό του εμβρύου.

Ο καρπός της ελιάς είναι δρύπη, με επικάρπιο μεμβρανώδες και λείο, μεσοκάρπιο σαρκώδες και ενδοκάρπιο ξυλώδες το οποίο περικλείει το σπέρμα. Το επικάρπιο αποτελεί το 1,0-2,0% του συνολικού βάρους του καρπού, το μεσοκάρπιο περίπου το 63,0-86,0%, το ενδοκάρπιο το 10,0-30,0% και το σπέρμα το 2,0-6,0%. Η ελιά περιέχει νερό, που ονομάζεται φυτικό νερό, σε ποσοστό πάνω από 40%, και η μεγαλύτερη ποσότητα του νερού βρίσκεται στο μεσοκάρπιο (Θωμόπουλος, 1981).

Η μέση χημική σύσταση του ελαιοκάρπου είναι: Νερό 50%, πρωτεΐνες 1,6%, έλαιο 22%, υδατάνθρακες 19,1%, κυτταρίνη 5,8%, ιχνοστοιχεία 1,5%, ενώ σε αφθονία βρίσκονται διάφορα οργανικά οξέα, χρωστικές ενώσεις και γλυκοζίτες των φαινολών (Boskou 1996). Στον πίνακα 2.2., παρουσιάζεται η τυπική χημική σύσταση του σύμφωνα με τους Niaounakis and Halvadakis 2004.

Η ωρίμανση του ελαιόκαρπου είναι μια αργή διαδικασία η οποία διαρκεί μερικούς μήνες ανάλογα με τη ποικιλία, το έδαφος, την υγρασία, τη θερμοκρασία και την καλλιεργητική φροντίδα. Η παραγωγή του ελαίου στον καρπό αρχίζει από τη στιγμή που θα σκληρυνθεί ο πυρήνας (συνήθως από τα μέσα Αυγούστου μέχρι τις αρχές Σεπτεμβρίου). Το βάρος του φρούτου αυξάνεται σταδιακά μέχρι τον Οκτώβριο ή τα μέσα Νοέμβρη και μετά αρχίζει να μειώνεται βασικά λόγω απώλειας της υγρασίας. Το αποτέλεσμα είναι η αύξηση

του περιεχόμενου ελαίου συνήθως από Οκτώβρη έως Δεκέμβρη. Κατά τη διάρκεια αυτή (Φθινόπωρο-Χειμώνα), το φρούτο γίνεται μαύρο και το έλαιο φτάνει στη μέγιστη περιεκτικότητά του. Η χρονική στιγμή που το έλαιο φτάνει στη μέγιστη περιεκτικότητά του στον καρπό της ελιάς, έχει κριθεί ως ο πιο αξιόπιστος δείκτης ωριμότητας για την έναρξη της συγκομιδής του ελαιοκάρπου.

Πίνακας 2.2. Τυπική χημική σύσταση ελαιοκάρπου (%).

Συστατικό	Μεσοκάρπιο	Ενδοκάρπιο	Σπέρμα
Νερό	50-60	9,1	30
Έλαιο	15-30	0,7	27,3
Ενώσεις αζώτου	2-3	3,4	10,2
Σάκχαρα	3-7.5	41	26,6
Κελουλόζη	3-6	38	1,9
Ανόργανα	1-2	4,1	1,5
Πολυφαινόλες	2,25-3	0,1	0,5-1
Άλλες Ενώσεις	-	3,4	2,4

(Πηγή: Niaounakis and Halvadakis 2004)

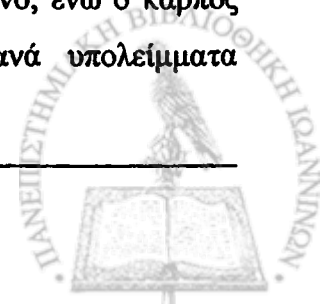
2.4. Συγκομιδή του καρπού και παραγωγή ελαιόλαδου

2.4.1. Συγκομιδή του καρπού της ελιάς

Οι διάφοροι τρόποι συγκομιδής χρησιμοποιούνται ανάλογα με το σχήμα φύτευσης του ελαιώνα, το σχήμα και το ύψος των δέντρων, τη μορφολογία του εδάφους και τις πρακτικές της κάθε περιοχής. Σε γενικές γραμμές, η συλλογή του καρπού μπορεί να γίνει από το δέντρο ή από το έδαφος με τους παρακάτω τρόπους:

- *Συγκομιδή από το έδαφος (με δίχτυα).* Η συλλογή με τον τρόπο αυτό γίνεται μετά τη φυσιολογική πτώση του καρπού πάνω στο έδαφος όπου υπάρχουν απλωμένα δίχτυα. Η πτώση αυτή οφείλεται είτε σε υπερωρίμανση είτε σε προσβολή από διάφορους εχθρούς της ελιάς και κυρίως το δάκο. Το ελαιόλαδο που λαμβάνεται είναι σχεδόν πάντα υποβαθμισμένης ποιότητας.

- *Συγκομιδή με ραβδισμό.* Η μέθοδος αυτή είναι η περισσότερο διαδεδομένη και συνίσταται στην απόσπαση του καρπού από το δέντρο με βίαια χτυπήματα ράβδους. Με τον ραβδισμό τραυματίζεται τόσο το δέντρο όσο και ο ελαιοκάρπος. Το δέντρο με τον τραυματισμό του καθίσταται ευαίσθητο στις ασθένειες του ξύλου και ιδιαίτερα στον καρκίνο, ενώ ο καρπός πέφτοντας τραυματισμένος στο έδαφος, μολύνεται σοβαρά με πιθανά υπολείμματα



φυτοφαρμάκων, βακτήρια, ζύμες, κ.τ.λ. Το παραλαμβανόμενο λάδι στις περιπτώσεις που θα καθυστερήσει η έκθλιψη παρουσιάζει αυξημένη οξύτητα και επομένως κατώτερη ποιότητα.

-*Συγκομιδή από το δέντρο.* Η συγκομιδή από το δέντρο γίνεται με το χέρι ή με τη βοήθεια ειδικών εργαλείων, που κάνουν πιο γρήγορο και εύκολο το μάζεμα και περιορίζουν κατά πολύ τα τραύματα του δέντρου και του καρπού. Η μέθοδος αυτή θεωρείται η σωστότερη, απαιτεί όμως πολύ κόπο και διατηρεί το κόστος μαζέματος σε υψηλό επίπεδο.

-*Συγκομιδή με δονητή.* Η ανάγκη εξεύρεσης μηχανικών τρόπων πτώσης του καρπού, έθεσε σε διαθεσιμότητα ειδικές συσκευές δονήσεων, τους δονητές. Η σωστή χρήση του δονητή μπορεί να συντελέσει αποτελεσματικά στη συγκομιδή του καρπού και το έλαιο που θα προκύψει να είναι εκλεκτής ποιότητας.

-*Συγκομιδή με χημικές μεθόδους.* Στις χημικές μεθόδους συλλογής συγκαταλέγεται η χρήση καρποπρωτικών ουσιών, που είναι φυτορμόνες που εξασθενούν τις δυνάμεις συγκράτησης του καρπού από τον ποδίσκο και εφαρμόζονται με ψεκασμό, στο στάδιο της ωρίμανσης. Η μέθοδος αυτή συνδυάζεται συνήθως με μηχανική συλλογή των ελιών όπως αυτή με τη χρήση δονητή και παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι μπορεί να προκαλέσει πρόωρη και μεγάλης έκτασης φυλλόπτωση, που σίγουρα θα έχει αρνητικές επιπτώσεις στην επόμενη ανθοφορία.

Το κόστος της συγκομιδής του καρπού αντιπροσωπεύει το 70% περίπου του κόστους της ελαιοκαλλιέργειας και είναι αυτό που θα πρέπει να περιοριστεί. Η λύση είναι το μηχανικό μάζεμα ιδιαίτερα στις ελαιοποιήσιμες ποικιλίες, προϋποθέτει όμως την αναδιοργάνωση των μισών ελαιώνων της χώρας μας, με επανακαθορισμό του τρόπου φύτευσης και σχήματος των δέντρων και επιλογή ποικιλιών που έχουν πιο ομοιόμορφη ωρίμανση, ώστε να διευκολύνεται το μηχανικό μάζεμα (Fooks, 1999). Η επιλογή της μεθόδου συγκομιδής έχει έμμεσες συνέπειες στο περιβάλλον. Η συλλογή από το έδαφος είναι δυνατή μόνο όταν το έδαφος είναι απαλλαγμένο ζιζανίων και επίπεδο παράγοντες οι οποίοι επιτυγχάνονται με την χρήση ζιζανιοκτόνων ή μηχανικές μεθόδους. Η πρακτική αυτή εκθέτει το έδαφος σε διάβρωση, ο καρπός μπορεί να μολυνθεί από τα υπολείμματα των ζιζανιοκτόνων ενώ αντίθετα οι ελιές που δεν συλλέγονται από το έδαφος αποδεικνύονται ευεργετικές για το έδαφος ενώ αποτελούν τροφή πολλών αποδημητικών πουλιών (Beaufoy 2002).



2.4.2. Ελαιοτριβεία και παραλαβή ελαιολάδου

Ο τρόπος παραλαβής του ελαιολάδου διαφέρει από τον τρόπο παραλαβής άλλων φυτικών ελαίων διότι χρησιμοποιούνται αποκλειστικά και μόνο μηχανικά μέσα και ήπιες συνθήκες στη συνέχεια πλένονται, για να απομακρυνθούν τα φύλλα και τα χώματα και θρυμματίζονται είτε με την παλιά αλεστική μηχανή, είτε με τους θρυμματιστές. Στην πρώτη περίπτωση ο απαιτούμενος χρόνος είναι 20-30 λεπτά ανάλογα με τον τύπο της ελιάς, ενώ στην δεύτερη ο χρόνος είναι μικρότερος από ένα λεπτό. Οι αλεστικές μηχανές είναι προτιμότερες γιατί λόγω της αργής κίνησης τους πολτοποιούν καλύτερα τον καρπό και απελευθερώνεται έτσι περισσότερο λάδι, σε αντίθεση με τους θρυμματιστές, όπου επιπλέον σχηματίζεται γαλάκτωμα ελαιολάδου-νερού. Μετά την έκθλιψη ακολουθεί η μάλαξη της ελαιόμαζας με παράλληλη προσθήκη νερού θερμοκρασίας 25-26 °C, ώστε να θερμανθεί η ελαιόμαζα, να επιταχυνθεί η διάσπαση του γαλακτώματος (ελαιολάδου-νερού) και να μετατραπεί σε ομοιογενή κατά το δυνατόν πούλλα.

Στο τελευταίο στάδιο, παραλαμβάνεται το ελαιολάδο και σύμφωνα με την μεθοδολογία παραλαβής του τα ελαιοτριβεία διακρίνονται στους ακόλουθους τύπους:

1. Πίεσης (παραδοσιακό ή κλασικό σύστημα)
2. Φυγοκεντρικά (συνεχούς λειτουργίας σύστημα)
 - i. Τριών Φάσεων Φυγοκεντρικά Συστήματα
 - ii. Δυο Φάσεων Φυγοκεντρικά Συστήματα
3. Χημικού Διαχωρισμού
4. Εκλεκτικής Διήθησης

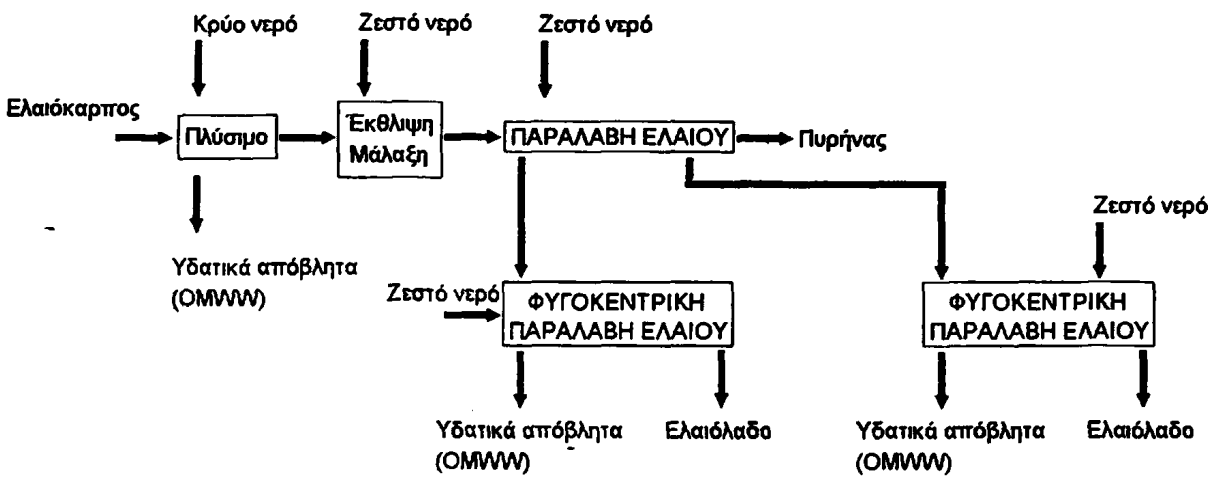
Η παραλαβή του ελαιολάδου με τις δυο τελευταίες τεχνικές δεν χρησιμοποιείται. Στα περισσότερα ελαιοτριβεία σε όλες τις μεσογειακές χώρες το έλαιο παραλαμβάνεται είτε παραδοσιακά με συμπίεση της ελαιόμαζας είτε με φυγοκέντριση. Η συνολική διαδικασία παραγωγής του ελαιολάδου με τους τρεις πιο διαδεδομένους τρόπους διαχωρισμού του, παρουσιάζεται στο σχήμα 2.2. ενώ στις επόμενες παραγράφους γίνεται περιγραφή των βασικότερων τεχνικών παραλαβής του παρθένου ελαιολάδου από την ελαιόμαζα.



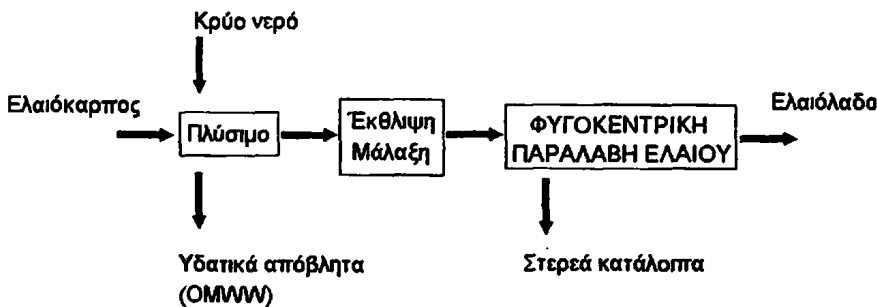
Παραδοσιακό σύστημα πίεσης



Φυγοκεντρικό σύστημα τριών φάσεων



Φυγοκεντρικό σύστημα δύο φάσεων



Σχήμα 2.2. Συνήθη συστήματα παραλαβής ελαιολάδου (Πηγή: Vlyssides 1998).

2.4.2.1. Παραλαβή ελαιολάδου με παραδοσιακά συστήματα πίεσης

Παραλαβή με πίεση σε υδραυλικά πιεστήρια, ασυνεχούς λειτουργίας



Τα υδραυλικά πιεστήρια, χρησιμοποιήθηκαν από τα ελαιουργεία για την πίεση της ελαιοζύμης από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα. Υπάρχουν διάφοροι τύποι υδραυλικών πιεστηρίων που γενικά έχουν την ίδια δομή και διαφέρουν μόνο ως προς το μέγεθος της ασκούμενης πίεσης (Μπαλατσούρας 1999). Από την έκθλιψη της ελαιομάζας λαμβάνεται κατά μέσο όρο 20% λάδι, 50% υγρά και 30% κατάλοιπα. Τα υγρά της έκθλιψης μετά την συμπίεση οδηγούνται στους φυγοκεντρικούς διαχωριστές, που διαχωρίζουν το ελαιόλαδο από τα φυτικά υγρά (Fooks, 1999).

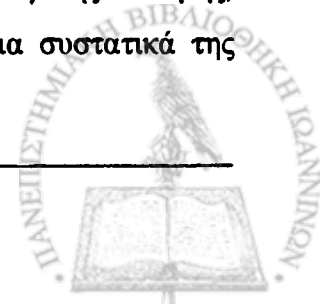
Παραλαβή ελαιολάδου με ημιαυτόματο σύστημα με υποβοηθούμενη πίεση

Το σύστημα αυτό βασίζεται στην πίεση, ακολουθεί όμως μια ιδιαίτερα προχωρημένη τεχνολογία. Η εγκατάσταση, εκτός από το πλυντήριο και τον αποφλοιωτή, αποτελείται από ένα αυτόματο σύστημα εισαγωγής πεπιεσμένου αέρα, που διατάσει σε επάλληλα στρώματα την ελαιομάζα και τα κουκούτσια σε αναλογία 3:1,5 κιλά, σε κυλίνδρους χωρητικότητας περίπου 100 κιλών. Η έκθλιψη γίνεται με ανοξείδωτο πιστόνι μεγάλης διαμέτρου και ο κλωβός είναι ξύλινος, μικρής διαμέτρου, με αποτέλεσμα η πίεση που εξασκείται να είναι μεγαλύτερη (5 έως 10 φορές από τα προηγούμενα συστήματα) και να μειώνεται ο χρόνος έκθλιψης. Τέλος υπάρχει ένα σύστημα για την διάλυση των στερεών καταλοίπων και τον διαχωρισμό τους με αέρα σε φλούδες και κουκούτσια.

2.4.2. 2. Παραλαβή ελαιολάδου με φυγοκέντριση σε οριζόντιο φυγοκεντρικό σύστημα

Οι ελιές, αφού πλυθούν, θρυμματίζονται και η ελαιομάζα ζυμώνεται συνεχώς με την προσθήκη νερού. Η αναλογία νερού-πάστας δεν είναι σταθερή και εξαρτάται από τη σύσταση της ελαιοζύμης μετά την μάλαξη. Σύμφωνα με τις οδηγίες του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου (IOOC 1984), η ποσότητα του νερού που ενσωματώνεται μετά την μάλαξη είναι 60-70 L μέχρι και 100-110 L ανά 100 kg ελαιοζύμης. Η θερμοκρασία του θα πρέπει να είναι 20-25°C, αλλά όχι μεγαλύτερη γιατί μειώνει την αντοχή του λαδιού στο τάγγισμα, χωρίς να βελτιώνει αισθητά το ρυθμό διαχωρισμού του από την ελαιοζύμη.

Ο φυγοκεντρικός διαχωριστής, αποτελείται από τρία βασικά τμήματα: το τύμπανο ή τάμπουρο, τον άξονα περιστροφής και τον ατέρμονα εξωθητικό κοχλία. Με την περιστροφή του τύμπανου η ελαιοζύμη βρίσκεται υπό την επίδραση ισχυρής φυγοκεντρικής δύναμης, σχηματίζει ένα δακτύλιο γύρω από τον άξονα περιστροφής και τα κύρια συστατικά της



(στερεές ύλες, φυτικά υγρά και ελαιόλαδο), διαχωρίζονται σε διαφορετικές θέσεις από τον άξονα περιστροφής.

Το έλαιο που προκύπτει εισάγεται σε διαχωριστή, για να μειωθεί ακόμα η περιεκτικότητα του σε νερό. Τα στερεά συστατικά (κατάλοιπα) απομακρύνονται σε ατέρμονες κοχλίες, συγχρόνως αποξηραίνονται, ενώ τα υγρά (νερό και γαλάκτωμα ελαίου-νερού) εισάγονται σε δεύτερο διαχωριστή, για να παραληφθεί και το πολύ μικρό ποσοστό λαδιού που διέφυγε από την πρώτη φυγοκέντριση (σχήμα 2.2.).

Σε σύγκριση με τις παραδοσιακές εγκαταστάσεις, το συνεχές σύστημα με φυγοκέντριση έχει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- Απαιτεί πολύ λιγότερο στεγασμένο χώρο του κτιρίου του ελαιοτριβείου.
- Δεν χρειάζεται φίλτρα, έτσι εκτός από την οικονομία αποκλείει την ποιοτική υποβάθμιση του προϊόντος.
- Χρειάζεται το μισό εργατικό προσωπικό σε σύγκριση με τα παραδοσιακά ελαιοτριβεία.

Και τα εξής μειονεκτήματα:

- Καταναλώνει διπλάσια ηλεκτρική ενέργεια και τριπλάσια ως τετραπλάσια ποσότητα νερού.
- Τα στερεά κατάλοιπα περιέχουν μεγάλη υγρασία και πρέπει να αποξηραθούν.
- Επειδή χρησιμοποιείται πολύ νερό, συστατικά του ελαιολάδου όπως οι υδατοδιαλυτές φαινολικές ενώσεις, εκπλύνονται, με αποτέλεσμα τη μείωση του αρώματος και της γεύσης.
- Οι εγκαταστάσεις έχουν αυξημένο κόστος συντήρησης, ειδικά ο εξολκέας και ο κοχλίας, που χρειάζονται αντικατάσταση μετά από 6-7 ελαιοκομικές περιόδους, λόγω φθοράς.

Στην προσπάθεια ελαχιστοποίησης των παραπάνω μειονεκτημάτων, η επιστημονική έρευνα και πειραματισμός στα ελαιουργεία, πρότειναν διάφορες τεχνικές ή και βελτιώσεις στη λειτουργία των φυγοκεντρικών συστημάτων, όπως την ανακύκλωση των φυτικών υγρών και τη μετατροπή του φυγοκέντρικού συστήματος τριών φάσεων σε φυγοκεντρικό σύστημα δυο φάσεων (Boskou 1996, Μπαλατσούρας 1999, Harwood & Aparicio 2000).

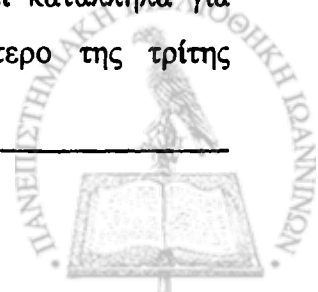


Ανακύκλωση των φυτικών υγρών είναι η αραίωση του νέου φορτίου της ελαιοζύμης με φυτικά υγρά, αντί καθαρού νερού. Με την ανακύκλωση, μειώνεται ο όγκος των φυτικών υγρών κατά 35-40% και αυξάνεται το φαινολικό φορτίο του ελαιολάδου κατά 30% (Di Giovacchino et al. 1994). Με την ανακύκλωση όμως, αυξάνονται και τα άλλα συστατικά των φυτικών υγρών (σάκχαρα, πρωτεΐνες, ανόργανα άλατα, πηκτίνες κ.λ.π.) με αποτέλεσμα να καθίστανται παχύρρευστα και ακατάλληλα για μια εκ νέου αραίωση νωπής ελαιόμαζας. Στο στάδιο αυτό, τα φυτικά υγρά θα πρέπει να απορριφθούν και τότε η διάθεση τους γίνεται δύσκολη, λόγω του μεγάλου ρυπαντικού τους φορτίου.

Η μετατροπή του συμβατικού φυγοκεντρικού συστήματος τριών φάσεων σε φυγοκεντρικό σύστημα δυο φάσεων (σχήμα 2.2.), έδωσε την δυνατότητα διαχωρισμού μόνο δυο συστατικών, του ελαιολάδου και της ελαιοπυρήνας, εμποτισμένης πρακτικά με όλα τα φυτικά υγρά που περιείχε ο ελαιόκαρπος την ώρα της άλεσης. Το φυγοκεντρικό σύστημα δυο φάσεων θεωρήθηκε επαναστατική εφεύρεση κυρίως γιατί δεν προστίθεται νερό που αυξάνει τον όγκο των αποβλήτων και την ρύπανση του περιβάλλοντος.

Έχει αναφερθεί ότι με το φυγοκεντρικό σύστημα δυο φάσεων, αυξήθηκε η ημερήσια δυναμικότητα των ελαιουργείων από 44,3 σε 55,7% (Alba Mendoza et al. 1996). Η υγρασία του καρπού την ώρα της άλεσης ήταν 50-55% κ.β. όμως με τον διαχωρισμό του λαδιού, διαχωριζόταν ελαιοπυρήνας με υγρασία 65-70%. Ο τελευταίος, έπρεπε να ξηραθεί μέχρι υγρασίας 11% για να εκχυλιστεί στη συνέχεια με οργανικούς διαλύτες. Η δαπάνη για την εγκατάσταση κατάλληλων ξηραντήρων και την ανάλωση καυσίμων για μείωση της υγρασίας από 65-70% σε 11% ήταν αρκετά μεγάλη και για το λόγο αυτό, η μάζα της ελαιοπυρήνας από το φυγοκεντρικό σύστημα δυο φάσεων, έμενε αδιάθετη. Έτσι τα ελαιουργεία κατέφυγαν σε δεύτερη και πολλές φορές σε τρίτη φυγοκέντριση του πυρήνα, με αποτέλεσμα η απόδοση σε ελαιόλαδο να φθάνει το 90-95% του συνόλου έναντι του 78-85% του φυγοκεντρικού συστήματος τριών φάσεων. Παράλληλα, η εξαντλημένη μάζα ελαιοπυρήνα, μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μόνο σαν βελτιωτικό του εδάφους και όχι σαν καύσιμη ύλη, κυρίως λόγω της αυξημένης υγρασίας της.

Το ελαιόλαδο που προκύπτει από την φυγοκέντριση σε φυγοκεντρικό σύστημα δυο φάσεων είναι ποιοτικά καλύτερο από εκείνο των τριών φάσεων. Γενικά, τα λάδια της δεύτερης φυγοκέντρισης όταν αυτή γίνει αμέσως μετά την πρώτη, είναι κατάλληλα για κατανάλωση. Αντίθετα, τα έλαια της δεύτερης και πολύ περισσότερο της τρίτης



φυγοκέντρισης σε αποθηκευμένο ελαιοπυρήνα, είναι ποιοτικά υποβαθμισμένα και θα πρέπει να υφίστανται εξευγενισμό (Alba Mendoza et al., 1996).

2.4.2.3. Παραλαβή ελαιολάδου με χημικά μέσα

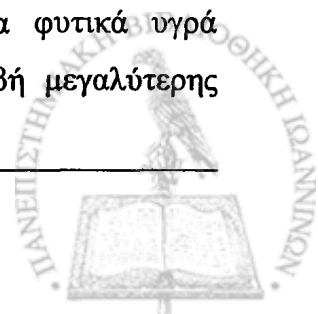
Ο χημικός διαχωρισμός ελαιολάδου περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Έκθλιψη του ελαιοκάρπου με παραδοσιακή αλεστική μηχανή.
- Αραίωση της ελαιομάζας με υδατικό αλκαλικό διάλυμα σε ειδικές θερμοστατούμενες δεξαμενές με προσαρμοσμένη ανάδευση.
- Παραμονή στις προαναφερθείσες δεξαμενές για αρκετό χρονικό διάστημα (ώρες) για να διαχωριστεί το έλαιο.

Η χημική μέθοδος διαχωρισμού έχει εγκαταλειφθεί παρά το γεγονός ότι κατά την ανάπτυξή της θεωρήθηκε πολλά υποσχόμενη και πάνω της βασίστηκαν οι σύγχρονες μέθοδοι διαχωρισμού με φυγοκέντριση (Niaounakis and Halvadakis 2004).

2.4.2.4. Παραλαβή ελαιολάδου με εκλεκτική διήθηση-Τεχνική διαχωρισμού με βάση τη διαφορά της επιφανειακής τάσης του ελαιολάδου και των φυτικών υγρών

Σύμφωνα με την τεχνική αυτή (τεχνική διήθησης), η ελαιομάζα μετά την μάλαξη και την ομογενοποίησή της, τροφοδοτείται σε διαχωριστή. Εκεί με τη βραδεία και συνεχή κίνηση ενός τaráκτη, η ελαιομάζα κρατείται σε συνεχή επαφή με πλέγμα νικελίου. Το έλαιο που διαχωρίζεται, διαβρέχει εκλεκτικά το πλέγμα του νικελίου, λόγω μεγαλύτερης συνάφειας και δημιουργεί ένα υδρόφοβο σύστημα για τα περιεχόμενα στην ελαιομάζα φυτικά υγρά. Έτσι μέσω του πλέγματος, διαχωρίζεται πρακτικά καθαρό ελαιολάδο ενώ στην ελαιομάζα παραμένουν σχεδόν στο σύνολο τους τα φυτικά υγρά. Τα ελαιολάδα που παραλαμβάνονται με την τεχνική αυτή παρουσιάζουν αυξημένη περιεκτικότητα σε φυσικά αντιοξειδωτικά, αφού η παραλαβή τους πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χωρίς την προσθήκη νερού που συντελεί στην αραίωση της ελαιομάζας με αποτέλεσμα την απώλεια πολικών αντιοξειδωτικών συστατικών (Μπαλατσούρας, 1999). Η τεχνική της εκλεκτικής διήθησης εξαντλεί μερικώς μόνο την ελαιοζύμη σε ελαιολάδο και τα φυτικά υγρά παραμένουν σχεδόν στο σύνολό τους στην ελαιομάζα. Για την παραλαβή μεγαλύτερης



ποσότητας ελαίου και την απομάκρυνση του μεγαλύτερου όγκου φυτικών υγρών απαιτείται ο συνδυασμός της εκλεκτικής διήθησης με μια ακόμη τεχνική (πίεσης ή φυγοκέντρισης) διαχωρισμού του ελαιολάδου, πράγμα που είναι οικονομικά ασύμφορο. Γενικά όμως, η τεχνική της εκλεκτικής διήθησης δίνει το καλύτερο ποιοτικά ελαιόλαδο σε σχέση με το ελαιόλαδο που παραλαμβάνεται με τις τεχνικές της πίεσης και της φυγοκέντρισης (Harwood & Aparicio, 2000).

Στην χώρα μας υπάρχουν περίπου 3000 ελαιοτριβεία (ενεργά είναι περίπου τα 2300), δεν αναμιγνύονται στην αγορά του ελαιολάδου και συνήθως παρέχουν μόνο υπηρεσίες ελαιοποίησης του καρπού. Το κόστος της ελαιοποίησης αποτελεί το 6,5% του κόστους της συνολικής παραγωγής (ICAP 2003). Τα ελαιοτριβεία βρίσκονται διάσπαρτα σε όλη την Ελλάδα, αλλά αναλογικά και με την παραγωγή, το 60% αυτών βρίσκονται στην Κρήτη και την Πελοπόννησο. Το 70% των ελαιοτριβείων στην Ελλάδα είναι φυγοκεντρικού τύπου τριών φάσεων ενώ τα υπόλοιπα είναι κλασσικού τύπου ή συνδυασμοί του. Τα ελαιοτριβεία φυγοκεντρικού τύπου δύο φάσεων ελαιοτριβεία αντιπροσωπεύουν λιγότερο από το 5% του συνολικών (Georgacakis et al. 2002). Ανάμεσα στα διάφορα ελαιοτριβεία υπάρχουν μεγάλες διαφορές στο μέγεθος και τον τύπο τους. Το 39% έχουν ετήσια δυναμική λειτουργία λιγότερη των 100 t, το 55% από 100 έως 500 t, το 5% από 500-1000 t και λιγότερα από το 1% έχουν χωρητικότητα πάνω από 1000 t (EU-DG 2003). Η μέση ημερήσια χωρητικότητα είναι περίπου 3000 kg και συνήθως λειτουργούν 60-80 ημέρες το χρόνο. Ο αριθμός τους θεωρείται ικανοποιητικός παρά το γεγονός ότι χρειάζεται η αναβάθμιση των τεχνικών ελαιοποίησης για την διασφάλιση της ποιότητας του ελαιολάδου (Tzouramani et al. 1999).

Η τεχνολογία παραγωγής του ελαιολάδου είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα του (Di Giovanacchino et al. 1994). Στους πίνακες 2.3. και 2.4. φαίνονται τα χαρακτηριστικά ποιότητας των ελαιολάδων, σε σχέση με τα συνήθη συστήματα παραλαβής τους από την ελαιοζύμη.



Πίνακας 2.3. Χαρακτηριστικά του ελαιολάδου σε σχέση με το σύστημα παραλαβής τους από την ελαιόμαζα.

Χαρακτηριστικά	Υδραυλικό πιεστήριο	Φυγοκεντρικό σύστημα	Εκλεκτική διήθηση
Οξύτητα (%)	0,23	0,22	0,23
Αρ. υπεροξειδίων (meq O ₂ /Kg)	4,00	4,90	4,60
Ολικές φαινόλες (mg/L γαλλικού οξέος)	158	121	157
ο-Διφαινόλες (mg/L γαλλικού οξέος)	100	61	99
Δείκτης σταθερότητας (Rancimat) (hr)	11,70	8,90	11,20
Χλωροφύλλη (ppm)	5,00	9,10	8,90
K ₂₃₂	1,93	2,01	2,03
K ₂₇₀	0,120	0,127	0,124
Βαθμός οργανοληπτικής εκτίμησης (Κλίμακα 1-10)	6,90	7,00	7,00

(Πηγή: Di Giovacchino et al. 1994)

Πίνακας 2.4. Χαρακτηριστικά ποιότητας ελαιολάδου από φυγοκεντρικό σύστημα δύο και τριών φάσεων.

Χαρακτηριστικά	Φυγοκεντρικό σύστημα δύο φάσεων	Φυγοκεντρικό σύστημα τριών φάσεων
Οξύτητα (%)	0,73	0,62
Αρ. υπεροξειδίων (meq O ₂ /Kg)	8,30	8,00
Ολικές φαινόλες (mg/L γαλλικού οξέος)	160	113
ο-Διφαινόλες (mg/L γαλλικού οξέος)	116	79
Δείκτης σταθερότητας (Rancimat) (h)	8,80	7,70
Χλωροφύλλη (ppm)	10,40	11,30
K ₂₃₂	1,82	1,69
K ₂₇₀	0,16	0,15
Βαθμός οργανοληπτικής εκτίμησης (Κλίμακα 1-10)	6,80	7,80

(Πηγή: Boskou 1996)

2.5. Απόβλητα ελαιοτριβείων

Από την καλλιέργεια της ελιάς και την ελαιοποίηση του ελαιοκάρπου παράγονται μεγάλες ποσότητες παραπροϊόντων. Έχει αναφερθεί ότι μόνο από το κλάδεμα των ελαιόδεντρων παράγονται 25 kg παραπροϊόντων (κλαδιά και φύλλα) ανά δέντρο ετησίως. Θεωρείται επίσης ότι το 5% του βάρους του ελαιοκάρπου που ελαιοποιείται αποτελείται από φύλλα ενώ από την συνολική διαδικασία ελαιοποίησης προκύπτουν κυρίως τρεις φάσεις: το ελαιόλαδο (20%), τα στερεά κατάλοιπα (ακατέργαστος πυρήνας) (30%) και τα υγρά απόβλητα (50%). Στον πίνακα 2.5. παρουσιάζονται οι αποδόσεις των παραπροϊόντων ελαιοποίησης σε σχέση με τα τρία πιο ευρέως διαδεδομένα συστήματα ελαιοποίησης.



Θεωρητικό Μέρος

Πίνακας 2.5. Απόδοση ελαίου και ποσότητες αποβλήτων σε σχέση με την τεχνολογία παραλαβής του ελαιολάδου.

Σύστημα ελαιοποίησης	Εισαγωγή στο σύστημα	Ποσότητα	Εξαγωγή από το σύστημα	Ποσότητα
Παραδοσιακό πιεστήριο	Ελαιόκαρπος	1 t	Έλαιο	200 kg
	Νερό πλυσίματος	0,1-0,12 m ³	Πυρήνας	400 kg
			ΥΑΕ *	400-600 L
Φυγοκεντρικό σύστημα τριών φάσεων	Ελαιόκαρπος	1 t	Έλαιο	200 kg
	Νερό πλυσίματος	0,1-0,12 m ³	Πυρήνας	500-600 kg
	Νερό διαχωριστήρα	0.5-1 m ³	ΥΑΕ	1000-1200 L
Φυγοκεντρικό σύστημα δυο φάσεων	Ελαιόκαρπος	1 t	Έλαιο	200 kg
	Νερό πλυσίματος	0,1-0,12 m ³	Πυρήνας	400 kg
			ΥΑΕ	85-110 L

* ΥΑΕ = Υδατικά Απόβλητα Ελαιοτριβείου (Πηγή: Carouto et al. 2003)

Τα στερεά κατάλοιπα της διαδικασίας της ελαιοποίησης (ακατέργαστος πυρήνας) αποτελούνται από κατάλοιπα του μεσοκαρπίου και του ενδοκαρπίου του καρπού της ελιάς. Η τυπική χημική σύσταση του πυρήνα ποικίλει και εξαρτάται δυναμικά από το σύστημα παραλαβής του (πίνακας 2.6.).

Πίνακας 2.6. Τυπική σύσταση πυρήνα σε σχέση με το σύστημα παραλαβής του.

Συστατικό	Παραδοσιακό πιεστήριο	Φυγοκεντρικό σύστημα δυο φάσεων	Φυγοκεντρικό σύστημα τριών φάσεων
Υγρασία (%)	27,21±1,048	50,23±1,935	56,80±2,188
Λίπη και έλαιο	8,72±3,254	3,89±1,449	4,65±1,736
Πρωτεΐνες	4,77±0,024	3,43±0,017	2,87±0,014
Συνολικά Σάκχαρα (%)	1,38±0,016	0,99±0,012	0,83±0,010
Κυτταρίνη (%)	24,14±0,283	17,37±0,203	14,54±0,170
Ήμικυτταρίνη	11,00±0,608	7,92±0,438	6,63±0,366
Τέφρα (%)	2,36±0,145	1,70±0,105	1,42±0,088
Λιγνίνη (%)	14,18± 0,291	10,21±0,209	8,54±0,175
Άζωτο κατά Kjeldahl	0,71±0,010	0,51±0,007	0,43±0,006
Φώσφορος ως P ₂ O ₅ (%)	0,07±0,005	0,05±0,004	0,04±0,003
Φαινολικές ενώσεις (%)	1,146±0,06	0,326±0,035	2,43±0,15
Κάλιο ως K ₂ O (%)	0,54±0,045	0,39±0,033	0,32±0,027
Ασβέστιο ως CaO (%)	0,61±0,059	0,44±0,043	0,37±0,036
Συνολικός άνθρακας (%)	42,90±3,424	29,03±2,317	25,37± 2,025
Αναλογία C/N	60,79±5,352	57,17±5,033	59,68±5,254
Αναλογία C/P	588,0±51,25	552,9±48,20	577,2±50,31

(Πηγή: Niaounakis and Halvadakis 2004)



Οι πυρήνες από τα διάφορα ελαιοτριβεία συλλέγονται σε μια κεντρική μονάδα εξαγωγής σπορελαίων (συνήθως αντιστοιχεί μια μονάδα ανά 65 ελαιοτριβεία) προς εξαγωγή του πυρηνελαίου μετά από εκχύλιση του στεγνωμένου πυρήνα (συνήθως ο πυρήνας ξηραίνεται σε περιστρεφόμενους ξηραντήρες και διαβίβαση αέρα στους 60 °C) με εξάνιο.

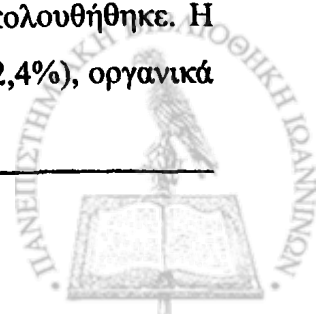
Από την διαδικασία επεξεργασίας του πυρήνα παράγονται επιπλέον 170.000 τόνοι ετησίως πυρηνέλαιο και 1.600.000 τόνοι εξουθενωμένου πυρήνα ο οποίος συνήθως χρησιμοποιείται ως καύσιμη ύλη. Ο εξουθενωμένος πυρήνας είναι στεγνή πρώτη ύλη (περιέχει υγρασία 8-10%) και συνίσταται από υψηλές ποσότητες λιγνίνης, κυτταρίνης και ημικυτταρίνης. Η τυπική χημική σύσταση του εξουθενωμένου πυρήνα παρουσιάζεται στον πίνακα 2.7..

Πίνακας 2.7. Τυπική χημική σύσταση εξουθενωμένου πυρήνα.

Συστατικό	Τιμές
Τιμή χαμηλής θερμιδικής αξίας (kJ/kg)	18.000
Ανθρακας (%)	38-45
Οξυγόνο (%)	20-34
Υδρογόνο (%)	4-5,5
Αζωτο (%)	0,78-4
Θείο (%)	0,01-0,04
Τέφρα (%)	4-12

(Πηγή: Carouto et al. 2003)

Τα υδατικά απόβλητα των ελαιοτριβείων (olive mill wastewaters-OMWW) προκύπτουν από τα φυτικά υγρά και τους μαλακούς ιστούς του καρπού, το νερό που χρησιμοποιήθηκε στα διάφορα στάδια παραγωγής του ελαιολάδου ενώ περιλαμβάνεται και το νερό που χρησιμοποιείται για το πλύσιμο του καρπού στο πρώτο στάδιο ελαιοποίησης, το νερό από τους δίσκους διήθησης και καθαρισμού των χώρων και του εξοπλισμού των ελαιοτριβείων. Η ποσότητα των υδατικών αποβλήτων που προκύπτει από την διαδικασία ελαιοποίησης κυμαίνεται από 0,55-2 L/kg ελαιοκάρπου ανάλογα της διαδικασίας ελαιοποίησης. Η τυπική τους σύνθεση βρίσκεται να είναι: 83-96% νερό, 3,5-15% οργανική ύλη και 0,5-2% ανόργανα συστατικά (κυρίως κάλιο και φωσφορικά) αλλά μπορεί να ποικίλει κατά πολύ ανάλογα με την ποικιλία ελιάς, τις ετήσιες κλιματολογικές συνθήκες της παραγωγής, το χρόνο συγκομιδής και της διαδικασίας ελαιοποίησης που ακολουθήθηκε. Η οργανική ύλη αποτελείται από σάκχαρα (1,0-8,0%), αζωτούχες ενώσεις (0,5-2,4%), οργανικά



Θεωρητικό Μέρος

οξέα (0,5-1,5%), λιπίδια (0,02-1,0%) αλλά και φαινόλες με πηκτίνες (από 1,0-1,5%). Στον πίνακα 2.8. παρουσιάζονται μερικά τυπικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ΥΑΕ ενώ στον πίνακα 2.9. παρουσιάζονται μερικά τυπικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ΥΑΕ σε σχέση με το σύστημα παραλαβής τους (ασυνεχούς διαδικασίας όπως το παραδοσιακό σύστημα πίεσης και συνεχούς όπως τα φυγοκεντρικά συστήματα δυο και τριών φάσεων).

Πίνακας 2.8. Τυπική φυσικοχημική σύσταση υδατικών αποβλήτων ελαιοτριβείου.

Παράμετρος	Τιμές
pH	4,5-6
EC ₂₅ (dS/m)	8-22
BOD ₅ (mg/l)	35.000-100.000
COD (mg/l)	40.000-195.000
Λίπος (mg/l)	300-23.000
Οργανική ύλη (g/l)	40-165
Ανόργανη ύλη (g/l)	5-14
Πολυφαινόλες (mg/l)	3.000-24.000
N (g/l)	5-15
P (g/l)	0,3-1,1
K (g/l)	2,7-7,2
Ca (g/l)	0,12-0,75
Mg (g/l)	0,10-0,40
Na (g/l)	0,04-0,90
Στερεά (%)	5,5-17,6

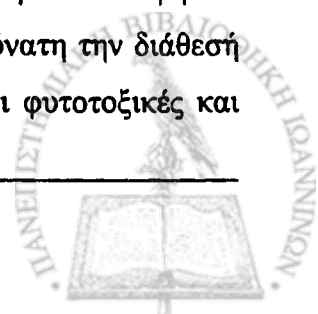
(Πηγές: Fiestas 1986, Martinez et al. 1986)

Πίνακας 2.9. Τυπική φυσικοχημική σύσταση υδατικών αποβλήτων ελαιοτριβείου συναρτήσει του τρόπου διεξαγωγής τους.

Παράμετρος	Σύστημα μη συνεχούς λειτουργίας	Σύστημα συνεχούς λειτουργίας
pH	4,5-5	4,5-5
COD (g/l)	125	50
BOD (g/l)	90	40
Συνολικά Σάκχαρα (%)	4,5	1,5
Ταννίνες (%)	1,5	0,37
Πολυφαινόλες (%)	1,7	0,63
Αιωρούμενα στερεά (%)	0,1	0,9
Συνολικό άζωτο (%)	1,8	0,3

(Πηγή: Capouto et al. 2003)

Λόγω των μεγάλων ποσοτήτων πρωτεϊνών, πολυσακχαρίτων, και ανόργανων αλάτων, τα υδατικά απόβλητα έχουν υψηλή λιπασματική αξία και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως φυσική πηγή χαμηλού κόστους λίπασμα αλλά η ταυτόχρονη παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων φυτοτοξικών και βιολογικά τοξικών ουσιών, καθιστά αδύνατη την διάθεσή τους στο περιβάλλον χωρίς κάποια διεργασία αποτοξικοποίησής τους. Οι φυτοτοξικές και



αντιβακτηριακές ιδιότητες των αποβλήτων των ελαιοτριβείων οφείλονται κατά κύριο λόγο στο υψηλό φαινολικό τους φορτίο, το οποίο εκτιμάται να είναι πάνω από 1000 φορές μεγαλύτερο από εκείνο των αστικών υδατικών λυμάτων. Γενικά, τα υδατικά απόβλητα των ελαιοτριβείων χαρακτηρίζονται από τιμές βιοχημικής απαίτησης οξυγόνου (BOD) να κυμαίνονται από 12.000 έως 63.000 mg/l και τιμές χημικής απαίτησης οξυγόνου (COD) να κυμαίνονται από 80.000-200.000 mg/l. Οι τιμές αυτές είναι 200-400 φορές υψηλότερες από εκείνες των ακατέργαστων υδατικών αστικών λυμάτων καθιστώντας τα εν λόγω λύματα έναν από τους ισχυρότερους παράγοντες μόλυνσης στην περιοχή της μεσογείου. Ο όγκος τους υπολογίζεται πάνω από τριάντα εκατομμύρια κυβικά μέτρα ετησίως.

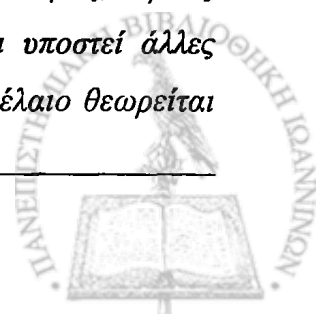
Το πρόβλημα της διάθεσης των αποβλήτων των ελαιοτριβείων απασχολεί την επιστημονική κοινότητα και τις διοικητικές αρχές εδώ και πενήντα χρόνια περίπου και πολλές λύσεις έχουν προταθεί χωρίς όμως να έχει υιοθετηθεί κάποια κοινή πολιτική διαχείρισής τους. Οι τύποι διαχείρισης των αποβλήτων των ελαιοτριβείων που έχουν δοκιμαστεί ή μελετηθεί περιλαμβάνουν τις ακόλουθες διεργασίες:

1. Διαδικασίες αποτοξικοποίησης
 - i) Φυσικοχημικές διεργασίες
 - ii) Θερμικές διεργασίες
 - iii) Φυσικές διεργασίες
 - iv) Βιολογικές διεργασίες
 - v) Συνδυασμοί των ανωτέρω διεργασιών
2. Διεργασίες ανακύκλωσης και ανάκτησης πολύτιμων συστατικών
3. Τροποποιήσεις στην διαδικασία παραγωγής του ελαιολάδου

2.6. Ελαιόλαδο

2.6.1. Κατηγορίες ελαιολάδου

Η παραλαβή του ελαιολάδου γίνεται από τον καρπό του δέντρου της ελιάς (*Olea europaea L.*). Ως παρθένο ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται το έλαιο που προέρχεται από την ελαιοζύμη αποκλειστικά και μόνον με μηχανικά και όχι χημικά μέσα κάτω από συνθήκες, κυρίως θερμικές, που δεν οδηγούν σε μεταβολή του ελαίου και το οποίο δεν έχει υποστεί άλλες κατεργασίες εκτός από το πλύσιμο, μετάγγιση, φηγοκέντριση και διήθηση. Το έλαιο θεωρείται



βρώσιμο εφόσον έχει οξύτητα κατώτερη από 3,3%, χρώμα κίτρινο έως κτρινοπράσινο, οργανοληπτικές ιδιότητες άμεμπτες ή τουλάχιστον μη δυσάρεστες και είναι διαυγές στους 20°C (Κώδικας Τροφίμων και Ποτών, Έκδοση 1998, Άρθρο 71, παρ. 4).

Το συμβούλιο της ΕΟΚ το 1966, προέβη στην περιγραφή και των ορισμό των ελαιολάδων και των πυρηνελαίων σύμφωνα με τον κοινοτικό κανονισμό 136/66. Ο κανονισμός συμπληρώθηκε και τροποποιήθηκε με τον κανονισμό 2568/91 της 11^{ης} Ιουλίου του 1991, και ισχύει με τις τροποποιήσεις του έως και σήμερα. Στον πίνακα 2.10. δίνονται οι κατηγορίες και τα χαρακτηριστικά των ελαιολάδων σύμφωνα με την τελευταία τροποποίηση που έγινε στις 6 Νοεμβρίου το 2003 με τον κανονισμό 1989/2003. Η κάθε κατηγορία θα πρέπει να έχει τα χαρακτηριστικά που δίνονται στον πίνακα 2.10. και να έχουν προσδιοριστεί σύμφωνα με τις μεθόδους που ορίζει η νομοθεσία.



Πίνακας 2.10. Χαρακτηριστικά κάθε κατηγορίας ελαιολάδου (Σύμφωνα με την τροποποίηση 1989/2003 του κανονισμού της Ευρωπαϊκής Ένωσης 2568/91).

Κατηγορία	Οξύτητα (%) (*)	Δείκτης υπεροξειδίων mEq O ₂ /kg (*)	Κηροί mg/kg (**)	Κορεσμένα λιπαρά οξέα στη θέση 2 του τριγλυκεριδίου (%)	Στηγματοαδιένια mg/kg (1)	Διαφορά ECN42 HPLC και ECN42 θεωρητικός υπολογισμός	K232 (*)	K270 (*)	ΔΚ (*)	Οργανοληπτική αξιολόγηση Διάμεση τιμή του φρουτώδους (Mf) (*)	Οργανοληπτική αξιολόγηση Διάμεση τιμή του ελαττώματος (Md) (*)
Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο	≤ 0,8	≤ 20	≤ 250	≤ 1,5	≤ 0,15	≤ 0,2	≤ 2,50	≤ 0,22	≤ 0,01	Mf > 0	Md = 0
Παρθένο ελαιόλαδο	≤ 2,0	≤ 20	≤ 250	≤ 1,5	≤ 0,15	≤ 0,2	≤ 2,60	≤ 0,25	≤ 0,01	Mf > 0	Md ≤ 2,5
Ελαιόλαδο λαμπάντε	> 2,0	—	≤ 300 (1)	≤ 1,5	≤ 0,50	≤ 0,3	—	—	—	—	Md > 2,5 (2)
Εξυγενισμένο ελαιόλαδο	≤ 0,3	≤ 5	≤ 350	≤ 1,8	—	≤ 0,3	—	≤ 1,10	≤ 0,16	—	—
Σύνθετο ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξυγενισμένα ελαιόλαδα και παρθένα ελαιόλαδα	≤ 1,0	≤ 15	≤ 350	≤ 1,8	—	≤ 0,3	—	≤ 0,90	≤ 0,15	—	—
Ακατέργαστο πυρηνέλιο	—	—	> 350 (4)	≤ 2,2	—	≤ 0,6	—	—	—	—	—
Εξυγενισμένο πυρηνέλιο	≤ 0,3	≤ 5	> 350	≤ 2,2	—	≤ 0,5	—	≤ 2,00	≤ 0,20	—	—
Πυρηνέλιο	≤ 1,0	≤ 15	> 350	≤ 2,2	—	≤ 0,5	—	≤ 1,70	≤ 0,18	—	—

(1) Άθροισμα ισομερών που θα μπορούσαν να διαχωριστούν (ή όχι) με τριχοειδή στήλη. (2) Ή εάν η διάμεση τιμή του ελαττώματος είναι κατώτερη από ή ίση του 2,5 και η διάμεση τιμή του φρουτώδους ισούται με 0. (3) Τα έλαια με περιεκτικότητα σε κηρούς που περιλαμβάνεται μεταξύ 300 και 350 mg/kg θεωρούνται ελαιόλαδα λαμπάντε αν οι ολικές αλειφατικές αλκοόλες είναι κατώτερες από ή ίσες με 350 mg/kg ή αν το ποσοστό σε ερυθροδιόλη και ουβαδόλη είναι κατώτερο από ή ίσο του 3,5. (4) Τα έλαια με περιεκτικότητα σε κηρούς που περιλαμβάνεται μεταξύ 300 και 350 mg/kg θεωρούνται ακατέργαστα πυρηνέλια αν οι ολικές αλειφατικές αλκοόλες είναι ανώτερες από 350 mg/kg και αν το ποσοστό σε ερυθροδιόλη και ουβαδόλη είναι ανώτερο του 3,5.

Πίνακας 2.10. Χαρακτηριστικά κάθε κατηγορίας ελαιολάδου (Σύμφωνα με την τροποποίηση 1989/2003 του κανονισμού της Ευρωπαϊκής Ένωσης 2568/91).

Κατηγορία	Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα (%)						Αθροισμα των ισομερών trans-ελαϊκού Οξέος (%)	Αθροισμα των ισομερών trans-λιγαϊκού + trans-λινολεϊκού οξέος (%)	Χοληστερόλη (%)	Βραυκοαστερόλη (%)	Καμπεστερόλη (%)	Στηνιαστερόλη (%)	Β-σιτοστερόλη (%) (2)	Δ-7-σιτνιαστερόλη (%)	Σύνολο στερόλες (mg/kg)	Ερυθροδιόλη και ουβαόλη (%) (**)
	Μυριστικό (%)	Λινολεϊκό (%)	Αραχιδικό (%)	Εικοσαϊκό (%)	Βεχενικό (%)	Λιγνοκηρικό (%)										
Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο	≤ 0,05	≤ 1,0	≤ 0,6	≤ 0,4	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 4,0	< Καμπ.	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1 000	≤ 4,5
Παρθένο ελαιόλαδο	≤ 0,05	≤ 1,0	≤ 0,6	≤ 0,4	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 4,0	< Καμπ.	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1 000	≤ 4,5
Ελαιόλαδο λαμπάντε	≤ 0,05	≤ 1,0	≤ 0,6	≤ 0,4	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,10	≤ 0,10	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 4,0	—	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1 000	≤ 4,5 (2)
Εξηνγενισμένο ελαιόλαδο	≤ 0,05	≤ 1,0	≤ 0,6	≤ 0,4	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,30	≤ 0,30	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 4,0	< Καμπ.	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1 000	≤ 4,5
Σύνθετο ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξηνγενισμένα ελαιόλαδα και παρθένα ελαιόλαδα	≤ 0,05	≤ 1,0	≤ 0,6	≤ 0,4	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,20	≤ 0,30	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 4,0	< Καμπ.	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1 000	≤ 4,5

(συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα)

(συνέχεια πίνακα 2.10.)

Κατηγορία	Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα (%)					Σύνθεση σε στερόλες						Σύνολο στερόλες (mg/kg)	Ερυθροδία και ουβαόλη (%) (**)			
	Μυριστικό (%)	Ανολεικό (%)	Αραχιδικό (%)	Εικοθενικό (%)	Βεχνικό (%)	Δινοκηρικό (%)	Άθροισμα των ισομερών trans-ελαϊκού Οξέος (%)	Άθροισμα των ισομερών trans-αντελαϊκού + trans-ανολεικού οξέος (%)	Χοήστερόλη (%)	Βρασκαστερόλη (%)	Καμπεστερόλη (%)			Στιγμαστερόλη (%)	Β-σιτοστερόλη (%) (1)	Δ-7-στιγμαστερόλη (%)
Ακατέργαστο πυρηνέλαιο	≤ 0,05	≤ 1,0	≤ 0,6	≤ 0,4	≤ 0,3	≤ 0,2	≤ 0,20	≤ 0,10	≤ 0,5	≤ 0,20	≤ 4,0	—	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 2 500	> 4,5 (4)
Εξυγениσμένο πυρηνέλαιο	≤ 0,05	≤ 1,0	≤ 0,6	≤ 0,4	≤ 0,3	≤ 0,2	≤ 0,40	≤ 0,35	≤ 0,5	≤ 0,20	≤ 4,0	< Καμπ.	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1 800	> 4,5
Πυρηνέλαιο	≤ 0,05	≤ 1,0	≤ 0,6	≤ 0,4	≤ 0,3	≤ 0,2	≤ 0,40	≤ 0,35	≤ 0,5	≤ 0,20	≤ 4,0	< Καμπ.	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1 600	> 4,5

(1) Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα (%): παλμιτικό: 7,5-20,0· παλμιτελαϊκό: 0,3-3,5· δεκαεπτανικό: ≤ 0,3· δεκαεπτανικό: ≤ 0,3· στεατικό: 0,5-5,0· ελαϊκό: 55,0-83,0· λιγνελικό: 3,5-21,0.

(2) Άθροισμα των : δ-5,23-στιγμασταδιενόλη + κλεροστερόλη + β-σιτοστερόλη + σιτοσανόλη + δ-5-αβεναστερόλη + δ-5,24-στιγμασταδιενόλη.

(3) Τα έλαια με περιεκτικότητα σε κηρούς που περιλαμβάνεται μεταξύ 300 και 350 mg/kg θεωρούνται ελαιόλαδα λαμπάντε αν οι ολικές αλειφατικές αλκοόλες είναι κατώτερες από ή ίσες με 350 mg/kg ή αν το ποσοστό σε ερυθροδιόλη και ουβαόλη είναι κατώτερο από ή ίσο του 3,5.

(4) Τα έλαια με περιεκτικότητα σε κηρούς που περιλαμβάνεται μεταξύ 300 και 350 mg/kg θεωρούνται ακατέργαστα πυρηνέλαια αν οι ολικές αλειφατικές αλκοόλες είναι ανώτερες από 350 mg/kg και αν το ποσοστό σε ερυθροδιόλη και ουβαόλη είναι ανώτερο του 3,5.

Σημειώσεις:

Τα χαρακτηριστικά που σημειώνονται με ένα αστερίσκο (*), τα οποία αναφέρονται στην ποιότητα του ελαιολάδου, συνεπάγονται ότι:

— για το ελαιόλαδο λαμπάντε, τα σχετικά ανώτατα όρια μπορεί να μην πληρούνται συγχρόνως,

— για τα άλλα παρθένα ελαιόλαδα, η μη τήρηση τουλάχιστον ενός των ορίων αυτών συνεπάγεται αλλαγή κατηγορίας, παραμένοντας όμως σε μία των κατηγοριών των παρθένων ελαιολάδων.

Τα χαρακτηριστικά που αναγράφονται με δύο αστερίσκους (**) συνεπάγονται ότι, για όλα τα πυρηνέλαια που αφορούν τα σχετικά όρια μπορούν να μην πληρούνται συγχρόνως.

2.6.2. Χημική σύσταση ελαιολάδου

Το ελαιόλαδο αποτελείται κυρίως από μίγμα τριγλυκεριδίων και ένα ποσοστό από ελευθέρα λιπαρά οξέα. Τα κυριότερα τριγλυκερίδια είναι: OOO (43,5%), POO (18,4%), OOL (6,8%), POL (5,9%) και SOO (5,1%), όπου O= ελαϊκό οξύ, P= παλμιτικό οξύ, L= λινελαϊκό οξύ, S= στεατικό οξύ. Στον πίνακα 2.11., δίνονται οι διακυμάνσεις των τιμών της περιεκτικότητας του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα τα οποία είναι κατανεμημένα στα τριγλυκερίδια. Οι μεγάλες διακυμάνσεις τιμών στον πίνακα αυτό συνδέονται με γενετικούς παράγοντες καθώς και με περιβαλλοντικές συνθήκες κατά την ανάπτυξη και ωρίμανση του ελαιόκαρπου.

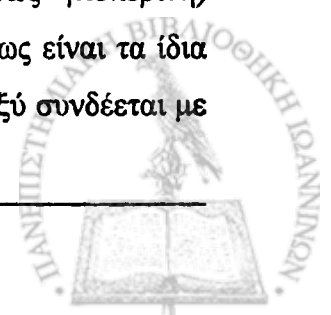
Πίνακας 2.11. Λιπαρά οξέα ελαιολάδου.

Λιπαρό οξύ	Αριθμός ατόμων άνθρακα : Αριθμός διπλών δεσμών	Περιεκτικότητα (%w/w)
Μυριστικό	C14:0	≤ 0,1
Παλμιτικό	C16:0	7,5-20,0
Παλμιτελαϊκό	C16:1	0,3-3,5
Δεκαεπτανικό	C17:0	≤ 0,3
Δεκαεπτενικό	C17:1	≤ 0,3
Στεατικό	C18:0	0,5-5,0
Ελαϊκό	C18:1	55,0-83,0
Λινελαϊκό	C18:2	3,5-21,0
Λινολενικό	C18:3	≤ 0,9
Αραχιδικό	C20:0	≤ 0,6
Εικοσενικό	C20:1	≤ 0,4
Βεχενικό	C22:0	≤ 0,2
Λιγνοκηρικό	C24:0	≤ 0,2

(Πηγή: International Olive Oil Council, 1995)

Εκτός από τα παραπάνω, το ελαιόλαδο, όπως και οι άλλες λιπαρές ύλες, περιέχει έναν αριθμό λιπόφιλων ουσιών σαπωνοποιούμενων όπως οι κηροί και τα φωσφολιποειδή αλλά και μη σαπωνοποιούμενων όπως οι στερόλες, οι υδρογονάνθρακες, οι χρωστικές, τα φαινολικά συστατικά και οι τοκοφερόλες, σε μικρό ποσοστό (0,5-1%). Σε πολλά από τα τελευταία μικροσυστατικά (ασαπωνοποίητο κλάσμα), οφείλεται η σταθερότητα, η γεύση και το άρωμα του ελαιολάδου. Τα κυριότερα από τα μη τριγλυκεριδικά συστατικά του ελαιολάδου, αναφέρονται παρακάτω:

Φωσφολιπίδια (Φωσφατίδια). Τα φωσφατίδια που βρίσκονται στα λίπη και έλαια, φυτικής ή ζωικής προέλευσης, αποτελούνται από μια πολυσθενή αλκοόλη (συνήθως γλυκερίνη) εστεροποιημένη με λιπαρά οξέα και φωσφορικό οξύ. Τα λιπαρά οξέα συνήθως είναι τα ίδια που υπάρχουν στα τριγλυκερίδια των διάφορων λιπαρών και το φωσφορικό οξύ συνδέεται με



μια αζωτούχα ομάδα όπως χολίνη, βεταΐνη ή αιθανολαμίνη. Τα κυριότερα φωσφατίδια του ελαιολάδου είναι το φωσφατιδυλοχλωρίδιο, η φωσφατιδυλοαιθανολαμίνη, η φωσφατιδυλοϊννοσιτόλη και η φωσφατιδυλοσερίνη. Η ολική τους συγκέντρωση κυμαίνεται από 40-135 ppm.

Στερόλες. Βρίσκονται στις λιπαρές ύλες, ελεύθερες ή με τη μορφή εστέρων, σε πολύ μικρές ποσότητες, συνήθως 0,1-0,5%. Στο ελαιόλαδο οι κυριότερες στερόλες είναι η β-σιτοστερόλη, η Δ-5-αβεναστερόλη και η καμπεστερόλη (Harwood & Aparicio, 2000).

Υδρογονάνθρακες. Όλα τα εδάδιμα έλαια περιέχουν υδρογονάνθρακες με ζυγό ή περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα ($C_{11}-C_{35}$). Το σκουαλένιο ($C_{30}H_{50}$) είναι ο υδρογονάνθρακας που απαντάται συχνότερα στις λιπαρές ύλες, ενώ το ελαιόλαδο, είναι το έλαιο που περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό σκουαλενίου (1-7 g/kg). Άλλοι υδρογονάνθρακες που έχουν βρεθεί στο έλαιόλαδο είναι το φαινανθρένιο, το πυρένιο, το 1,2-βενζανθρακένιο, το κρυζένιο, κ.α.

Χρωστικές. Οι χρωστικές ενώσεις στις οποίες οφείλεται το χρώμα των λιπών και των ελαίων, ονομάζονται λιποχρωστικές και είναι διαλυτές στις λιπαρές ύλες και τους διαλύτες αυτών. Η σπουδαιότερη ομάδα χρωστικών είναι τα καροτενοειδή. Από χημική άποψη, τα καροτενοειδή είναι παράγωγα του ισοπρενίου. Το χρώμα τους οφείλεται στην πολυακορεστότητα της δομής τους και την ύπαρξη συζυγιακών διπλών δεσμών, ενώ ποικίλει ανάλογα με τη δομή τους από κίτρινο έως βαθύ κόκκινο. Τα κύρια καροτενοειδή του ελαιολάδου είναι το β-καροτένιο και η λουτεΐνη που όπως έχει αναφερθεί (Psomiadou and Tsimidou 1998), στα ελληνικά ελαιόλαδα βρίσκονται σε συγκεντρώσεις 0,3-4,4 mg/kg και 0-1,4 mg/kg αντίστοιχα.

Τα καροτενοειδή στα φυτά, συνήθως συνοδεύουν τη χλωροφύλλη, την πράσινη χρωστική, υπεύθυνη της φωτοσύνθεσης. Η χλωροφύλλη απαντάται στις μορφές α-, κυανοπράσινη και β-, κιτρινοπράσινη, οι οποίες διασπώνται από αραιά διαλύματα αλκάλων, δίνοντας τις χλωροφυλλίνες, που είναι υδατοδιαλυτές και φυτόλη. Στο ελαιόλαδο, υπάρχουν κυρίως οι χλωροφύλλες α και β και έχει αναφερθεί, ότι οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται από 0 έως 20 mg/kg (Minguez et al. 1992, Psomiadou and Tsimidou 1998, Rahmani et al, 1991). Με την επίδραση οξέων απομακρύνεται το μαγνήσιο και προκύπτουν οι αντίστοιχες φαιοφυτίνες α και β. Συμπερασματικά, οι κύριες χρωστικές ενώσεις του ελαιολάδου είναι οι χλωροφύλλες (α και β), οι φαιοφυτίνες (α και β) και τα καροτενοειδή (λουτεΐνη, β-καροτένιο) (σχήμα 2.3.). Οι προαναφερόμενες χρωστικές που υπάρχουν στα ακατέργαστα έλαια, απομακρύνονται κατά τον έξιευγενισμό τους στο στάδιο του αποχρωματισμού.



συστατικά προερχόμενα από υδρολυτική ή οξειδωτική τάγγιση ή από άλλου τύπου χημική αντίδραση κατά την αποθήκευση ή την κατεργασία της. Τα οσμηρά συστατικά που έχουν χαρακτηριστεί στα λίπη και τα έλαια είναι κυρίως υδρογονάνθρακες, αλδεύδες, κετόνες κ.α.

Τα κύρια πτητικά συστατικά του ελαιολάδου είναι: η εξενάλη, η trans-2-εξενάλη, η 1-εξανόλη και η 3-μεθυλοβουτανόλη (Montedoro et al, 1978). Έχουν αναφερθεί και ταυτοποιηθεί τουλάχιστον 65 πτητικές ενώσεις που συνιστούν το άρωμα του ελαιολάδου. Μερικές από αυτές δίνονται στον **πίνακα 2.12**. (Kiritsakis 1998).

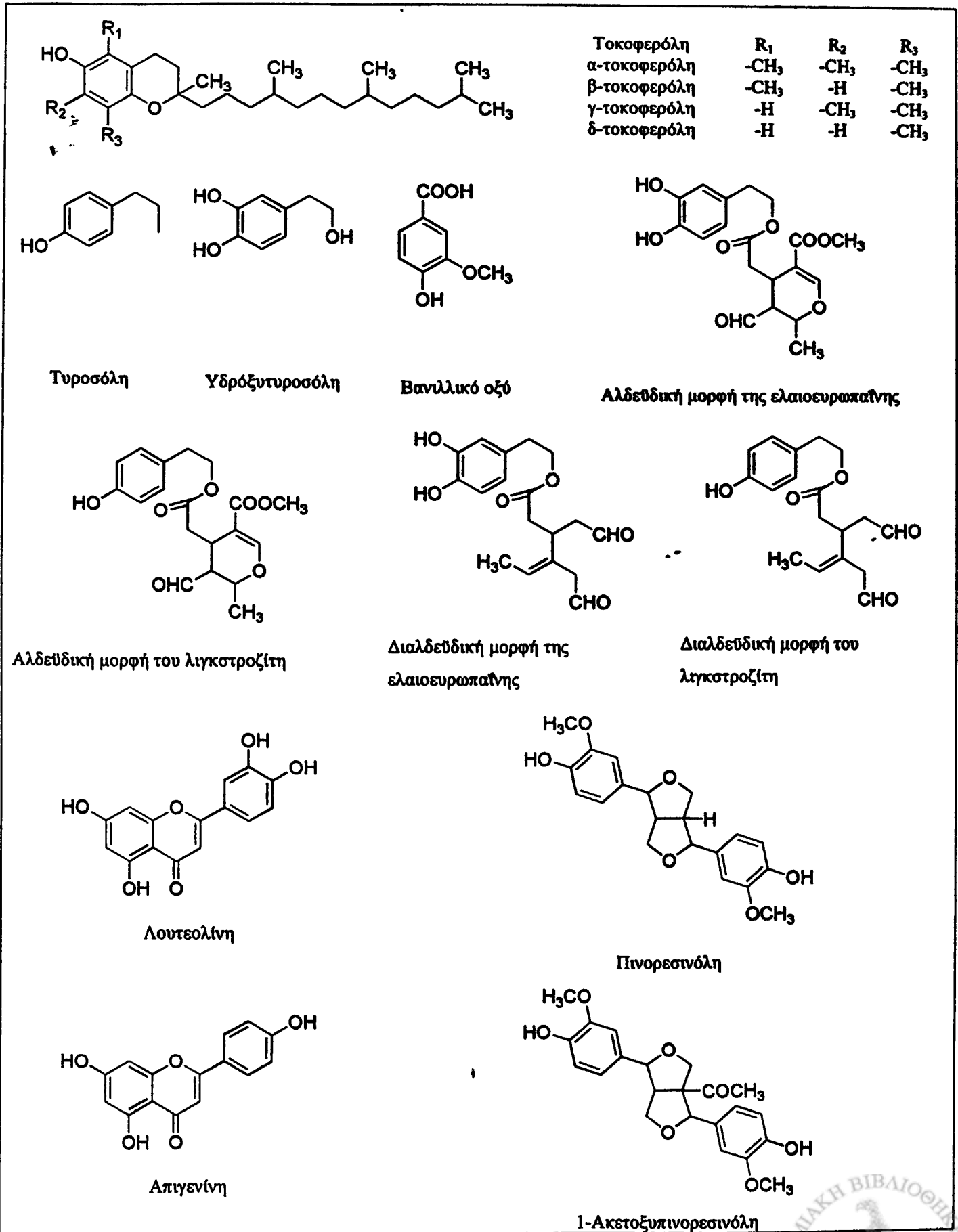
Πίνακας 2.12. Ορισμένες από τις πτητικές ενώσεις που έχουν ανιχνευτεί στο ελαιολάδο και τα γευστικά και αρωματικά χαρακτηριστικά τους.

Πτητικές ενώσεις	Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά	Πτητικές ενώσεις	Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά
Οκτένιο	Γλυκό, Αρωματικό	Οξεικός Αιθυλεστέρας	Εύοσμο, Ευχάριστο
Βούταν-2-όλη	Γλυκό, Φρουτώδες	Αιθυλοφουράνιο	Γλυκό, Άρωμα φράουλας, Μήλου
Προπανικός αιθυλεστέρας	Καυστικό, Όξινο	4-Μεθυλοπεντάν-2-όνη	Γλυκό, Άρωμα φράουλας
Πέντ-1-εν-3-όνη	Οσμή διαλύτη	2-Μεθυλβούτ-2-ενάλη	Γλυκό, Άρωμα μήλου
Οξεικός βουτυλεστέρας	Οσμή πράσινου χόρτου, Καυστικό	Εξενάλη	Πράσινο μήλο
Προπανικός μεθυλοβουτυλεστέρας	Αρωματικό	2-Μέθυλο-1-προπανόλη	Όμοια με τον οξεικό αιθυλεστέρα
(E)-2-Πεντενάλη	Πράσινο μήλο	(Z)-2-Πεντενάλη	Ευχάριστο, Οσμή πράσινου χόρτου
(E)-3-Εξενάλη	Αγκινάρα, Πράσινο	Αιθυλοβενζόλιο	Δυνατό
(Z)-3-Εξενάλη	Πράσινα φύλλα, Άρωμα χόρτου	1-Πεντέν-3-όλη	Βρεγμένο χρώμα
Οξεικός 3-μεθυλοβουτυλεστέρας	Άρωμα μπανάνας	Επταν-2-όνη	Φρουτώδες
(E)-2-Εξενάλη	Πικρό, Αμύγδαλο, Πράσινο φρούτο	(Z)-2-Εξενάλη	Φρουτώδες, Αμύγδαλο
2-Μεθυλοβουταν-1-όλη	Ιχθυέλαιο	Πενταν-1-όλη	Καυστικό

(Πηγή: A.K. Kiritsakis, 1998)

Φαινολικά Αντιοξειδωτικά. Η α-τοκοφερόλη και οι αγλυκόνες της ελευρωπαίνης (ή ελαιοευρωπαίνης) και του λιγκστροζίτη αποτελούν τα κυριότερα φαινολικά αντιοξειδωτικά του ελαιολάδου. Οι ενώσεις αυτές προσδίδουν στο ελαιολάδο αξιοσημείωτη σταθερότητα και ιδιαίτερη διατροφική και βιολογική αξία έναντι των άλλων φυτικών ελαίων. Επίσης, οι φαινολικές ενώσεις του ελαιολάδου, συμβάλλουν δυναμικά στην πικρή έως στυφή γεύση του.





Σχήμα 2.4. Μερικές από τις σημαντικότερες φαινολικές ενώσεις του ελαιολάδου.



Στις φαινολικές ενώσεις κατατάσσονται πάρα πολλά οργανικά συστατικά που έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό έναν αρωματικό δακτύλιο με μια ή περισσότερες υδροξυλομάδες και μια δραστική παράπλευρη αλυσίδα. Οι δομές μερικών από τις πιο συχνά απαντώμενες φαινολικές ενώσεις του ελαιολάδου παρουσιάζονται στο **σχήμα 2.4.**

Οι φαινολικές ενώσεις βρίσκονται κυρίως στο μεσοκάρπιο και η περιεκτικότητά τους στον καρπό αυξάνεται με την ωρίμανση. Η μέγιστη τιμή τους εμφανίζεται στο στάδιο του πλήρους χρωματισμού της επιδερμίδας και την έναρξη χρωματισμού της σάρκας. Έχει βρεθεί αύξηση έως και 40% των συνολικών φαινολικών ενώσεων στα ελαιόλαδα της ίδιας ποικιλίας, καλλιέργειας και τρόπου διεξαγωγής από πράσινες σε μαύρες ελιές όπου έχει προχωρήσει η ωρίμανση (Caponio et al. 2001). Γενικά, η ποικιλία, το στάδιο ωρίμανσης αλλά και οι κλιματολογικές συνθήκες της καλλιέργειας επηρεάζουν σημαντικά την περιεκτικότητα των φαινολικών ενώσεων του ελαιοκαρπού και κατ' επέκταση του ελαιολάδου (Ranalli et al. 1996, Brenes et al. 1999, Caponio et al. 2001, Garcia et al. 2001, Gutierrez et al. 1999, Stefanoudaki et al. 2000, Tasioula-Margari and Okogeri 2001^{a,b}, Blekas et al. 2002).



Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

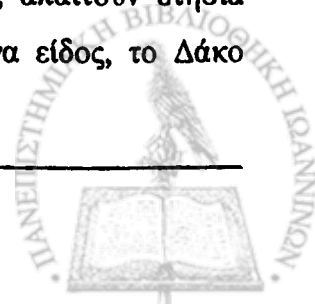
Κεφάλαιο 3

Χρήση των γεωργικών φαρμάκων στην καλλιέργεια της ελιάς και υπολείμματά τους στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο.

3.1. Οι εχθροί της ελιάς και οι χημικές μέθοδοι φυτοπροστασίας της

Ο κατάλογος των δυναμικά επιβλαβών οργανισμών του ελαιόδεντρου περιλαμβάνει πάνω από 255 είδη και ο αριθμός τους συνεχώς αυξάνεται με την ταυτοποίηση νέων μυκήτων, νηματοειδών και παθογόνων μικροοργανισμών. Περισσότερα από τα μισά ανήκουν στην ομάδα των παρασίτων ενώ τα υπόλοιπα συγκαταλέγονται στις αρρώστιες του ελαιόδεντρου. Παρά το γεγονός ότι μόνο ένα μικρό μέρος αυτών είναι ικανά να προκαλέσουν ζημιές μείζονος οικονομικής σημασίας που απαιτούν φυτοπροστασία, ο έλεγχος των παρασίτων αποτελεί μεγάλο μέλημα των ελαιοπαραγωγών με αποτέλεσμα το κόστος της φυτοπροστασίας και της απώλειας της σοδειάς λόγω της δραστηριότητας των παρασίτων να συμβάλουν δυναμικά στο συνολικό κόστος της ετήσιας παραγωγής. Γενικά, το κόστος της ζημιάς από τα ζιζάνια και τα παράσιτα, υπολογίζεται να φτάνει έως και το 30% της ετήσιας παραγωγής. Οι απώλειες οφειλόμενες μόνο στα έντομα υπολογίζονται στο 15% και αυτές των κύριων παρασίτων στο 10% των οποίων η οικονομική τους αξία υπολογίζεται να φτάνει τα 800 εκατομμύρια ευρώ το χρόνο (ποσό που έχει υπολογιστεί από τα σχήματα του ΙΟΟC για την ετήσια παραγωγή και τις τιμές των προϊόντων για την περίοδο τεσσάρων ετών 98/99-01/02). Το ετήσιο κόστος της φυτοπροστασίας ξεπερνά τα 100 εκατομμύρια ευρώ, 50% των οποίων αντιστοιχεί στην αγορά φυτοφαρμάκων (Montiel and Jones, 2002), χωρίς να περιλαμβάνεται το κόστος των αρνητικών επιπτώσεων της χρήσης των φυτοφαρμάκων. Στην περιοχή της Μεσογείου όπου παρευρίσκεται το 95% των 800 εκατομμυρίων ελαιόδεντρων που υπολογίζονται παγκοσμίως, αναγνωρίζονται οι ακόλουθες τέσσερις κατηγορίες παρασίτων:

- 1) Παράσιτα μείζονος οικονομικής σημασίας ή αλλιώς παράσιτα-κλειδιά, τα οποία προκαλούν ζημιές μεγάλης οικονομικής σημασίας στην περιοχή, απαιτούν ετήσια καταπολέμηση (management) και πλέον περιλαμβάνουν μόνο ένα είδος, το Δάκο (*Bactocera oleae* Gmelin.)



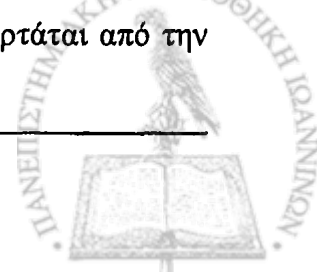
- 2) Δευτερεύουσας μείζονος σημασίας παράσιτα, τα οποία υπάρχουν στην περιοχή, προκαλούν τοπικές ζημιές μεγάλης οικονομικής σημασίας ή περιστασιακές ζημιές μεγάλης οικονομικής σημασίας και περιλαμβάνουν δυο είδη τα οποία ονομάζονται: Πυρηνοτρήτης (*Prays oleae* Bern.) και Λεκάνιο (*Saissetia oleae* Oliv.). Τα δυο αυτά είδη υποβιβάστηκαν από την ομάδα πρωτεύουσας μείζονος σημασίας στην δευτερεύουσα λόγω των προτεραιοτήτων της ολοκληρωμένης διαχείρισης φυτοπροστασίας της καλλιέργειας της ελιάς.
- 3) Παράσιτα περιορισμένης ή τοπικής οικονομικής σημασίας τα οποία προκαλούν ζημιές περιορισμένης οικονομικής σημασίας, τοπικά ή/και περιστασιακά, η έκταση των οποίων ποικίλει με την περιοχή και/ή την χρονική περίοδο προσβολής και μπορεί να περιλαμβάνουν μερικά ή όλα από τα παρακάτω είδη: Παρλατόρια (*Parlatoria oleae* Colvee), Ασπιδιωτός (*Aspidiotus nerii* Bouché), Θρίπας (*Liothrips oleae* Costa), Ψύλλα (*Eyphyllura olivina* Costa), Μαργαρόνια (*Palpita unionalis* Hueton.), Ζευζέρα (*Zeuzera pyrina* L.), Ρυγχίτης (*Coenorrhinus cribipennis* Desbr.) και Φλοιοτρίβης (*Phloeotribus scarabaeoides* Bern.)
- 4) Παράσιτα χωρίς οικονομική σημασία τα οποία σε σπάνιες περιπτώσεις μπορεί να προκαλέσουν ζημιές ελάχιστης οικονομικής σημασίας σε τοπικό επίπεδο.

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται οι εχθροί της ελιάς σύμφωνα με τις ανωτέρω κατηγορίες κατάταξης και οι κυριότερες μέθοδοι φυτοπροστασίας αυτών.

3.1.1. Παράσιτα μείζονος οικονομικής σημασίας και μέθοδοι καταπολέμησης

Δάκος (*Bactocera oleae* Gmelin.) και μέθοδοι αντιμετώπισής του

Ο Δάκος υπάρχει όπου υπάρχει άγρια και ήμερη ελιά. Η συμπεριφορά του εντόμου είναι διαφορετική από τόπο σε τόπο και είναι δύσκολο να καθοριστεί ένας γενικός τρόπος αντιμετώπισής του. Το έντομο είναι μικρό, έχει καστανό χρώμα και δυο διαφανή φτερά με σκούρα στίγματα. Το Μάρτιο και Απρίλιο τα έντομα που βγαίνουν από τις νύμφες και αυτά που επιζούν το χειμώνα, αν βρουν ελιές που έχουν παραμείνει στα δέντρα από την προηγούμενη χρονιά εναποθέτουν σε αυτές τα αβγά τους, εξασφαλίζοντας μια ή δυο γενεές επιπλέον. Μπορεί όμως να περιμένουν έως ότου μεγαλώσουν λίγο οι νέοι καρποί στα τέλη Ιουνίου με αρχές Ιουλίου. Μετά από μερικές ημέρες (2-4 συνήθως αλλά εξαρτάται από την



θερμοκρασία του περιβάλλοντος) από την εναπόθεση των αβγών στον καρπό, από το αβγό βγαίνει μια προνύμφη η οποία αρχίζει και σκάβει μια στοά με στροφές μέχρι να συμπληρώσει την ανάπτυξή της. Στη συνέχεια τρώει ένα τμήμα του μεσοκαρπίου, μέχρι την επιδερμίδα και νυμφώνεται. Αν η ελιά βρίσκεται στο στάδιο του μαυρίσματος ή έχει ήδη ωριμάσει, η προνύμφη βγαίνει από αυτή, πέφτει στο έδαφος και νυμφώνεται μέσα σε αυτό (σε μικρό βάθος). Ο χρόνος που χρειάζεται από την γέννηση του αβγού μέχρι το τέλειο έντομο είναι περίπου ένας μήνας, την περίοδο του καλοκαιριού. Όταν οι συνθήκες είναι ευνοϊκές για την αναπαραγωγή του, ο Δάκος μπορεί να δώσει μέχρι και επτά γενιές το χρόνο, δυο την άνοιξη, τρεις από το καλοκαίρι μέχρι το φθινόπωρο και δυο από το φθινόπωρο μέχρι το χειμώνα. Αν δεν υπάρχουν ελιές το χειμώνα και την άνοιξη ή είναι λίγες, το έντομο περιορίζεται στις τρεις γενιές του καλοκαιριού-φθινοπώρου. Το περιβάλλον μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την ανάπτυξη του Δάκου. Αν το καλοκαίρι σημειωθούν επανειλημμένα θερμοκρασίες πάνω από 30°C για μερικές ημέρες και δεν βρέξει, ο καρπός αφυδατώνεται και σκληραίνει. Όταν συμβαίνει αυτό, σταματά η δραστηριότητα των ενήλικων ατόμων, ενώ οι προνύμφες που βρίσκονται μέσα στους καρπούς πεθαίνουν, γιατί δεν μπορούν να φάνε το σκληρό πλέον ενδοκάρπιο. Οι φυσικοί εχθροί των προνυμφών του Δάκου είναι το έντομο *Prolasioptera berlesiana* Paoli το οποίο προξενεί μεγάλες απώλειες στους πληθυσμούς του και τα *Dinarmus dacicida* Masi, *Pnigalio mediterraneus* Ferr. Et Del., *Eurytoma rosae* Nees, *Eupelmus urozonus* Dalm. κ.α., τα οποία έχουν δυο γενιές το καλοκαίρι και ορισμένες χρονιές και περιοχές καταστρέφουν ένα ποσοστό των προνυμφών του εντόμου (Fooks 1999).

Ο Δάκος προκαλεί ζημιές ποσοτικής και ποιοτικής φύσης στον ελαιόκαρπο. Σε περιοχές και περιόδους όπου οι συνθήκες ευνοούν τις υψηλές πληθυσμιακές του ποσότητες και δεν ελέγχεται η ανάπτυξη των πληθυσμών του, οι ζημιές μπορεί να φτάσουν και τα 80% της ετήσιας παραγωγής ενώ το πλείστον των αναφορών περί του κόστους της παραγωγής περιορίζεται στο 40-50% της παραγωγής (Haniotakis 2003). Ωστόσο η απώλεια του καρπού σε περιοχές όπου ελέγχονται οι πληθυσμοί συχνά υπολογίζεται στο 5 και 15% ανάλογα την χώρα. Στον πίνακα 3.1. παρουσιάζονται συνοπτικά οι δραστικές ουσίες που συνίστανται στην καταπολέμηση του Δάκου και οι τρόποι εφαρμογής τους.



Οι μέθοδοι καταπολέμησης του Δάκου περιλαμβάνουν δολωματικούς ψεκασμούς, ψεκασμούς καλύψεως φυλλώματος και παγίδευσης μαζικού πληθυσμού οι οποίοι παρουσιάζονται εκτενώς παρακάτω.

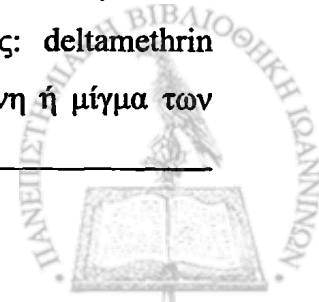
Πίνακας 3.1. Γεωργικά φάρμακα που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση του Δάκου.

<u>Δραστικές ουσίες που συνίστανται από το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων¹</u>	
Εντομοκτόνες: <u>Οργανοφωσφορικές:</u> dimethoate, fenthion	Έντομοελκυστικές: Urea, 1,7-dioxaspiro-5,5-undecan
<u>Πυρεθροειδείς:</u> deltamethrin, α-cypermethrin	
<u>Βιολογικές:</u> spinosad	
<u>Δραστικές ουσίες που συνίστανται σύμφωνα με διάφορες γεωπονικές πρακτικές²</u>	
Εντομοκτόνες: <u>Οργανοφωσφορικές:</u> phosphamidon, methidathion, dimethoate, fenthion, triazophos, formothion, malathion, phosmet, mecarbam, tetrachlorvinphos	Έντομοελκυστικές: Urea, 1,7-dioxaspiro-5,5-undecan
<u>Πυρεθροειδείς:</u> deltamethrin	
Εποχή και τρόπος εφαρμογής:	
1) Δολωματικοί ψεκασμοί σύμφωνα με τις οδηγίες του υπουργείου Γεωργίας (χρήση μιγμάτων ελκυστικών ουσιών και εντομοκτόνων)	
2) Ψεκασμοί κάλυψης τον Ιούλιο-Αύγουστο όταν το ποσοστό οικονομικής προσβολής είναι 5-10%	
3) Μαζικές παγιδεύσεις	
Ο κύριος ψεκασμός καταπολέμησης πραγματοποιείται τον Σεπτέμβριο ενώ συνήθως λαμβάνει χώρα και τελευταίος ψεκασμός πριν από τη συγκομιδή	

¹ Πηγή: Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων (http://www.minagric.gr/syspest/syspest_ENEMY_crops.aspx), ² Πηγές: Fooks 1999, Δαρμής 1998

Δολωματικοί ψεκασμοί

Οι δολωματικοί ψεκασμοί περιλαμβάνουν μίγμα ελκυστικού και εντομοκτόνου το οποίο ψεκάζεται απευθείας στο φύλλωμα των ελαιόδεντρων. Η παγίδα ελκεί και σκοτώνει τα ενήλικα έντομα και των δυο φύλλων και έτσι αποτελεί προληπτική μέθοδο προστασίας. Οι παγίδες μπορούν να εφαρμοστούν από το έδαφος ή τον αέρα και αποτελούνται από ένα ελκυστικό τροφής (χημικά ή ενζυματικά υδρολυώμενη πρωτεΐνη, αμμωνιακά άλατα, ουρία) ή μικροκάψουλες ελκυστικών φύλλου (1,7-dioxaspiro-5,5-undecane) και ένα εντομοκτόνο (οργανοφωσφορικό: fenthion, dimethoate, malathion κ.α. ή πυρεθροειδές: deltamethrin (decis) ή φυσικά εντομοκτόνα προερχόμενα από φυτά (πυρεθρίνες, ροτενόνη ή μίγμα των



δυο) ή από μικροοργανισμούς (spinosad) στις συγκεντρώσεις που συνίσταται, εξαρτώμενες από την ποσότητα ψεκασμού που χρησιμοποιείται ανά δέντρο ή ανά εκτάριο (ha). Οι παγίδες υδρολυώμενης πρωτεΐνης οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων εφαρμόζονται από το έδαφος στα 300 ml ανά δέντρο και περιέχουν 2% πρωτεΐνη και 0,3% (a.i.) εντομοκτόνο, ενώ οι παγίδες από τον αέρα εφαρμόζονται στα 10 L/ha, περιέχουν 6% υδρολυώμενη πρωτεΐνη και 0,9% εντομοκτόνο.

Οι παγίδες κατασκευάστηκαν για την εφαρμογή τους σε ένα μικρό μέρος του φυλλώματος (ψεκασμός σημείου-spot spraying) και η εφαρμογή αυτή κατά βάση είναι εφικτή μόνο όταν χρησιμοποιούνται μικροί χειροκίνητοι ψεκαστήρες (πλάτης). Ωστόσο, σήμερα χρησιμοποιούνται ψεκαστήρες υψηλής πίεσης οι οποίοι ενσωματώνονται σε τρακτέρ, αεροπλάνα ή ελικόπτερα και ο ψεκασμός σημείου δεν είναι εφικτός λόγω της μείωσης του εργατικού κόστους και της αύξησης του αριθμού των ελαιώνων. Θεωρητικά, ο από εδάφους ψεκασμός σημείου πραγματοποιείται σε μία ανά δυο, τρεις ή ακόμα και τέσσερις σειρές δέντρων. Στην πράξη μια μεγάλη ποσότητα της επιφάνειας των δέντρων του ελαιώνα ψεκάζεται όσο τα τρακτέρ μετακινούνται ανάμεσα στα δέντρα, ενώ πολλοί ελαιοπαραγωγοί στην Ελλάδα, επιμένουν να ψεκάζονται όλες οι σειρές, ισχυριζόμενοι ότι η αποτελεσματικότητα της μεθόδου μειώνεται με τον χρόνο. Παρόμοια, οι δολωματικοί ψεκασμοί αέρος θεωρητικά εφαρμόζονται ένα περιβάλλον πλάτους 20-25 m ανά 100 m του αγρού, αλλά στην πράξη ο ψεκασμός αφήνεται στην κρίση του πιλότου, ο οποίος συνήθως ψεκάζει μια ευρεία περιοχή λόγω της πρακτικής δυσκολίας στο να διακριθούν οι χαρακτηριστικές ζώνες στο έδαφος. Για τον λόγο αυτό αλλά και για τις δυσμενείς επιπτώσεις της διασποράς του εντομοκτόνου στο περιβάλλον, οι ψεκασμοί αέρος δεν επιτρέπονται σήμερα από την Ευρωπαϊκή Ένωση εκτός αν υπάρχει ειδική άδεια χρήσης σε τοπικό επίπεδο.

Οι δολωματικοί ψεκασμοί, όταν πραγματοποιούνται την σωστή χρονική περίοδο με τον σωστό τρόπο, είναι πολύ αποτελεσματικοί και αποτελούν την ισχύουσα επίσημη μέθοδο καταπολέμησης του Δάκου. Ωστόσο, υπάρχουν και ελαττώματα και πολλές επιστημονικές μελέτες διεξάγονται για την βελτίωση της μεθόδου και την εύρεση πιο εξελιγμένων εναλλακτικών μεθόδων. Η υπολειμματική δράση των παγίδων που χρησιμοποιούνται συνήθως κυμαίνεται από 3-7 ημέρες εξαρτώμενη από τις θερμοκρασίες που επικρατούν, τις βροχοπτώσεις, την έκταση των ανέμων και η όχι επαρκή κάλυψη της εμφάνισης των ενήλικων εντόμων λόγω των υπερθετικών γενεών του παρασίτου ή την μετανάστευση των



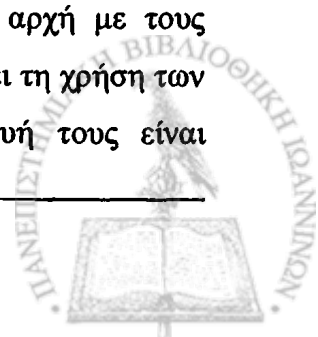
ενηλίκων στην προς προστασία περιοχή, απαιτεί την ανάγκη μεγάλου αριθμού εφαρμογών για την ικανοποιητική προστασία της παραγωγής. Επιπλέον, οι παγίδες που έχουν χρησιμοποιηθεί την τελευταία δεκαετία δεν είναι εκλεκτικές και η εφαρμογή τους σε μεγάλες περιοχές και στο ολικό ή σε επιμέρους σημείο του φυλλώματος συχνά οδηγεί στη διαταραχή των οικοσυστημάτων της ελιάς.

Ψεκασμοί καλύψεως φυλλώματος

Ως ψεκασμοί καλύψεως ορίζονται οι εφαρμογές των εντομοκτόνων με ψεκασμό σε όλη την επιφάνεια του φυλλώματος στα δέντρα. Συνίστανται στις περιπτώσεις όπου οι δολωματικοί ψεκασμοί έχουν αποτύχει και η προσβολή του φρούτου έχει ξεπεράσει το οικονομικό όριο του 8-10% της παραγωγής για τις καλλιέργειες ελαιοποιήσιμης ποικιλίας, το οποίο ορίζεται από την ποικιλία και το μέγεθος του φρούτου. Για τις επιτραπέζιες ποικιλίες το αποδεκτό όριο προσβολής είναι μηδέν. Οι ψεκασμοί καλύψεως μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθούν στις περιπτώσεις όπου οι δολωματικοί ψεκασμοί δεν είναι εφικτό να πραγματοποιηθούν. Ο χρόνος των ψεκασμών καλύψεως βασίζεται στο προαναφερόμενο επίπεδο προσβολής του φρούτου για τις ελαιοποιήσιμες ποικιλίες ενώ για τις επιτραπέζιες ποικιλίες, όταν βρεθεί το πρώτο προσβεβλημένο φρούτο. Τα εντομοκτόνα που χρησιμοποιούνται στους ψεκασμούς καλύψεως είναι τα ίδια με αυτά των δολωματικών ψεκασμών στις αναγραφόμενες στα σκευάσματα συγκεντρώσεις εφαρμογής. Στη περίπτωση των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων συνήθως εφαρμόζεται διάλυμα 10-15 L ανά δέντρο, περιεκτικότητας εντομοκτόνου 0,03%. Οι ψεκασμοί καλύψεως είναι πολύ αποτελεσματικοί, σκοτώνοντας τις προνύμφες και τα ενήλικα έντομα, αλλά προκαλούν δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον, το οικοσύστημα της ελιάς, τους αγρότες και τους καταναλωτές, και για τον λόγο αυτό η χρήση τους συνίσταται μόνο σε περιπτώσεις ανάγκης.

Παγίδες Μαζικού Πληθυσμού

Η παγίδευση του μαζικού πληθυσμού του Δάκου περιλαμβάνει την χρήση ειδικών τεχνικών παγίδων σχεδιασμένων έτσι ώστε να ελκύουν και να σκοτώνουν τα ενήλικα έντομα και των δυο φύλλων. Η κατασκευή παγίδων μάζας βασίζεται στην ίδια αρχή με τους δολωματικούς ψεκασμούς (έλξη και θανάτωση των εντόμων) και περιλαμβάνει τη χρήση των ίδιων ή παρόμοιων ουσιών ελκυστικών και εντομοκτόνων. Η κατασκευή τους είναι



αποτέλεσμα μιας μακροχρόνιας σειράς ερευνών για την παράταση του χρόνου ζωής των εντομοελκυστικών και εντομοκτόνων που χρησιμοποιούνται στις παγίδες γενικά, αλλά και για την μείωση της χρήσης των δολωματικών ψεκασμών οι οποίοι προκαλούν δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον με την εφαρμογή τους στο φύλλωμα (Broumas et al. 1998). Η παράταση του χρόνου ζωής των εντομοελκυστικών και των εντομοκτόνων επιτυγχάνεται με την ρύθμιση της ταχύτητας ελευθέρωσης των ελκυστικών και με την χρήση εντομοκτόνων σε μορφή που παρατείνει την υπολειμματική δράση τους π.χ. χρήση προστατευτικών καλυμάτων παρεμπόδισης της ακτινοβολίας UV και προσθήκη πρόσθετων σταθεροποιητών. Ένα αποτελεσματικό ελκυστικό υλικό στην κατασκευή παγίδων μάζας είναι το δικαρβομικό αμμώνιο το οποίο απελευθερώνει εύκολα στον αέρα την ελκυστική ουσία (αμμωνία) χωρίς να χρειάζεται να διαλυθεί στο νερό όπως θα πρέπει να γίνει κατά την χρήση άλλων εντομοελκυστικών τροφής. Σε μερικούς τύπους παγίδων χρησιμοποιείται κίτρινο χρώμα ως πρόσθετο υλικό γιατί το χρώμα αυτό θεωρείται ότι επικρατεί στην πανίδα των ελαιόδεντρων και πολλά παράσιτα και αρπακτικά του οικοσυστήματος έλκονται από το συγκεκριμένο χρώμα. Η εξολόθρευση των εντόμων που έλκονται επιτυγχάνεται με διάφορες μεθόδους όπως με μακράς διάρκειας ζωής αυτοκόλλητες ταινίες, μεγάλου χρόνου ζωής σκευασμάτων πυρεθροειδών εντομοκτόνων ή με πνιγμό των εντόμων σε υγρές παγίδες τύπου Mac Phail και τύπου μπουκαλιού. Οι πιο αποτελεσματικές παγίδες είναι η τοξικές παγίδες, οι οποίες έχουν διάρκεια ζωής έξι μήνες, διάρκεια η οποία καλύπτει όλη την περίοδο αναπαραγωγής του Δάκου και της προσβολής των νέων καρπών. Οι παγίδες μάζας σε σύγκριση με τους δολωματικούς ψεκασμούς παρουσιάζουν αργές ταχύτητες έλκυσης και εξόντωσης των εντόμων και για τον λόγο αυτό θα πρέπει να τοποθετούνται το λιγότερο 10 ημέρες πριν την εκκίνηση εναπόθεσης των αυγών των εντόμων η οποία συμπίπτει με την έναρξη προσβολής των νέων φρούτων με σκοπό να ελαχιστοποιηθεί ο πληθυσμός των θηλυκών εντόμων. Σε αντίθεση με τους δολωματικούς ψεκασμούς οι οποίοι επιτυγχάνουν την γρήγορη μείωση των πληθυσμών του Δάκου η οποία ακολουθείται με την γρήγορη ανάκτηση τους, οι παγίδες πληθυσμών επιτυγχάνουν την αργή αλλά σταθερή μείωση των πληθυσμών σε μια περιοχή. Έχει αναφερθεί ότι μετά από την εφαρμογή παγίδων μάζας επί τρία συνεχόμενα έτη, μια μακράς διάρκειας ζωής παγίδα που να περιέχει δικαρβονικό αμμώνιο και ένα δοχείο με φερομόνη είναι αρκετά για να κρατηθεί ο πληθυσμός των εντόμων κάτω από τα οικονομικά όρια (Broumas et al. 2002). Κατά την εφαρμογή των δυο ή τριών πρώτων χρόνων παγίδευσης

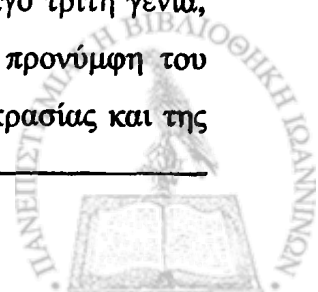


μάζας, θα πρέπει να τοποθετείται μια παγίδα ανά δέντρο για την ικανοποιητική προστασία της παραγωγής, ενώ σε μερικές περιπτώσεις θα πρέπει να εφαρμόζονται και δολωματικοί ψεκασμοί. Ο συνδυασμός των δολωματικών ψεκασμών και των παγίδων μάζας αποδίδει αποτελεσματικότερη φυτοπροστασία από ότι η κάθε μέθοδος, ειδικά σε περιοχές που ευδοκμεί η ανάπτυξη του εντόμου. Οι παγίδες θα πρέπει να τοποθετούνται σε σκιερά μέρη περίπου στη μέση ή υψηλότερα της επιφάνειας σκίασης του δέντρου αφήνοντας 30cm από το φύλλωμα. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι τοξικές παγίδες μάζας επιτρέπεται να χρησιμοποιηθούν σε βιολογικούς ελαιώνες.

3.1.2. Παράσιτα δευτερεύουσας μείζονος οικονομικής σημασίας και μέθοδοι καταπολέμησης

Πυρηνοτρήτης (Prays oleae Bern.)

Ο πυρηνοτρήτης είναι μικρό λεπιδόπτερο γκριζου χρώματος, με μερικές μαύρες κηλίδες στα φτερά. Η προνύμφη έχει 7 χιλιοστά μήκος και χρώμα καφετί. Το έντομο έχει τρεις γενεές τον χρόνο. Οι προνύμφες της κάθε γενιάς τρέφονται με τα φύλλα, τα άνθη και τους καρπούς του ελαιόδεντρου. Η γενιά που τρέφεται από τα φύλλα, αρχίζει τη δράση της από το φθινόπωρο. Οι προνύμφες συμπληρώνουν την ανάπτυξή τους μέχρι την άνοιξη, ανοίγοντας στοές στα φύλλα και τρεφόμενες από το παρέγχυμά τους. Η κάθε προνύμφη, μέχρι να ενηλικιωθεί, προσβάλλει τέσσερα φύλλα, και στο τελευταίο στάδιο στρέφεται στα φυλλαράκια των κορυφών και στους νέους βλαστούς. Μετά μπλέκει το κουκούλι της στην κάτω επιφάνεια των φύλλων ή σε άλλο, προστατευμένο σημείο του δέντρου και νυμφώνεται. Τον Απρίλιο βγαίνουν τα τέλεια της πρώτης γενιάς που ωοτοκούν στα άνθη. Οι προνύμφες τρέφονται από αυτά -η κάθε προνύμφη καταστρέφει 15-20 άνθη- και τέλη Μαΐου με Ιούνιο νυμφώνεται. Τα τέλεια της δεύτερης γενιάς βγαίνουν τον Ιούνιο και ωοτοκούν στους καρπούς. Οι προνύμφες φτάνουν μέχρι και το κουκούτσι, το οποίο ακόμα δεν έχει ξυλοποιηθεί και τρέφονται και από το σπέρμα. Στη συνέχεια περίπου στα τέλη Αυγούστου, οι προνύμφες βγαίνουν από τους καρπούς, οι οποίοι πέφτουν στο έδαφος το Σεπτέμβριο. Τα τέλεια της τρίτης γενιάς ωοτοκούν στην κάτω επιφάνεια των φύλλων και ο κύκλος του εντόμου συνεχίζεται. Οι πιο θοβάρές ζημιές προκαλούνται από την καρποφάγο τρίτη γενιά, δεδομένου ότι τα φύλλα και τα άνθη του ελαιόδεντρου είναι άφθονα. Η προνύμφη του εντόμου έχει αρκετούς εχθρούς. Εκτός από τις απότομες αλλαγές της θερμοκρασίας και της



υγρασίας που την αποδεκατίζουν, πολλά είναι και τα έντομα που παρασιτούν σε αυτή όπως τα *Ageniopsis fuscicollis praysincola* Silv., *Elasmus steffani* Vigg. και *Chleonus elaeophilus* Silv. Συνήθως, η χημική καταπολέμηση στις ελαιοποιήσιμες ποικιλίες στρέφεται κατά της καρποφόρας γενιάς με ψεκασμούς που αρχίζουν τέλος Ιουλίου με οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα. Στον πίνακα 3.2., παρουσιάζονται οι δραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ή έχουν χρησιμοποιηθεί στις ελαιοκαλλιέργειες για την καταπολέμηση του Πυρηνοτρήτη.

Πίνακας 3.2. Γεωργικά φάρμακα που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση του Πυρηνοτρήτη.

Δραστικές ουσίες που συνιστανται από το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων¹

Εντομοκτόνες:

Οργανοφωσφορικές: malathion, azinphos methyl, dimethoate, methidathion, diazinon, chlorpyrifos methyl,

Πυρεθροειδείς: deltamethrin

Βιολογικές: *Bacillus thuringiensis*

Βενζούλουρες: diflubenzuron, teflubenzuron, triflumuron

Καρβαμιδικές: carbaryl, methomyl

Πολτοί: paraffin oil

Δραστικές ουσίες που συνιστανται σύμφωνα με διάφορες γεωπονικές πρακτικές²

Εντομοκτόνες:

Όλες όσες συνιστώνται από το υπουργείο αγροτικής ανάπτυξης και τροφίμων και:

Οργανοφωσφορικές: parathion, parathion methyl, triazophos, chlorpyrifos, phosmet, phosphamidon, methosfolan, tetrachlorvinphos, azinphos ethyl

Οργανοχλωριωμένες: endosulfan

Μίγματα: parathion+fenthion

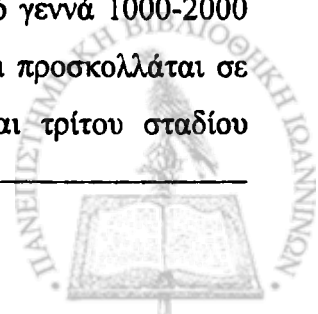
Εποχή και τρόπος εφαρμογής:

Η καταπολέμηση γίνεται με ψεκασμούς ή σκονίσματα κατά της ανθόβιας γενεάς τον Μάιο (2^η γενεά) και κατά της τρίτης (καρπόβιος) όταν σχηματίζονται οι νεαροί καρποί και συνεχίζεται η επιμήκυνσή τους (Ιούνιος-Ιούλιος).

¹ Πηγή: Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων (http://www.minagric.gr/syspest/syspest_ENEMY_crops.aspx), ² Πηγή: Fooks 1999, Δαρμής 1998

Λεκάνιο (*Saissetia oleae* Oliv.)

Το Λεκάνιο συνήθως παράγεται μια γενιά το χρόνο. Τα αβγά έχουν χρώμα πορτοκαλί και αποτίθενται κάτω από το μητρικό σώμα σε σωρούς. Το κάθε θηλυκό γεννά 1000-2000 αβγά. Η προνύμφη που εκκολάπτεται εγκαταλείπει το μητρικό σώμα και προσκολλάται σε ένα βλαστό, όπου αρχίζει και τρέφεται. Οι νύμφες του δεύτερου και τρίτου σταδίου



διαχειμάζουν και από τον Απρίλιο γίνονται τέλεια έντομο και το τελευταίο δεκαήμερο του Απριλίου μέχρι τον Ιούλιο αποθέτουν τα αβγά τους και γεννιούνται οι νέες νύμφες. Από αυτές, λίγες θα εξελιχθούν σε τέλεια έντομα και θα γεννήσουν τα αβγά τους το φθινόπωρο ενώ οι υπόλοιπες θα διαχειμάσουν στο στάδιο της νύμφης, για να επαναληφθεί ο κύκλος. Οι ζημιές που προκαλεί το Λεκάνιο εκτός από την αναρρόφηση χυμών και την έκκριση τοξικού σάλιου, είναι και οι δευτερογενείς, εξαιτίας των γλυκών εκκρίσεών του, που προσελκύουν μύκητες όπως η καπνιά, που καλύπτει τα φύλλα και τους βλαστούς με αποτέλεσμα το μαρασμό του δέντρου. Το Λεκάνιο έχει πολλούς φυσικούς εχθρούς, όπως τις προνύμφες και τα τέλεια των κολεόπτρων *Chilocorus bibustulatus* L. και *Exomus quadripustulatus* L., το υμενόπτερο *Scutellista cyanea* Motch. κ.α. η χημική καταπολέμηση του Λεκανίου μπορεί να γίνει με δυο ψεκασμούς με οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα τέλη Ιουλίου-αρχές Αυγούστου ή το Σεπτέμβριο, τη στιγμή που εκκολάπτονται τα αβγά. Στον πίνακα 3.3., παρουσιάζονται οι δραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ή έχουν χρησιμοποιηθεί στις ελαιοκαλλιέργειες για την καταπολέμηση του Λεκανίου.

Πίνακας 3.3. Γεωργικά φάρμακα που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση του Λεκανίου.

Δραστικές ουσίες που συνιστανται από το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων¹

Εντομοκτόνες:

Οργανοφωσφορικές: azinphos methyl, methidathion, chlorpyrifos methyl, fenitrothion

Πυρεθροειδείς: deltamethrin, cypermethrin

Βενζοϋλουρίες: diflubenzuron, teflubenzuron, triflumuron

Καρβαμιδικές: carbaryl, fenoxycarb

Πολτοί: paraffin oil, white oil, petroleum oil, petroleum

Ποικίλης χημικής σύστασης: buprofezin (τριαδιαζίνη)

Δραστικές ουσίες που συνιστανται σύμφωνα με διάφορες γεωπονικές πρακτικές²

Εντομοκτόνες:

Όλες όσες συνιστώνται από το υπουργείο αγροτικής ανάπτυξης και τροφίμων και:

Οργανοφωσφορικές: parathion methyl, chlorthiophos, triazophos, phosalone, quinalphos, chlorpyrifos, phosmet, dimethoate, omethoate, mecarbam, phospamidon, mephosfolan, azinphos ethyl

Οργανοχλωριωμένες: endosulfan

Εποχή και τρόπος εφαρμογής: Η χημική καταπολέμηση του Λεκανίου μπορεί να γίνει με δυο ψεκασμούς με οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα τέλη Ιουλίου-αρχές Αυγούστου ή το Σεπτέμβριο, τη στιγμή που εκκολάπτονται τα αβγά.

¹ Πηγή: Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων (http://www.minagric.gr/syspest/syspest_ENEMY_crops.aspx), ² Πηγή: Fooks 1999, Δαρμής 1998



3.1.3. Παράσιτα περιορισμένης ή τοπικής οικονομικής σημασίας και μέθοδοι καταπολέμησής τους

Παρλατόρια (*Parlatoria oleae* Colvee)

Είναι κοκκοειδές έντομο και βρίσκεται στους βλαστούς στα φύλλα και στους καρπούς των επιτραπέζιων και ελαιοποιήσιμων ποικιλιών. Στις ελιές προκαλεί μαύρα στίγματα διαμέτρου 3-4 χιλιοστών, που επεκτείνονται σε βάθος 3 χιλιοστών και στο ενδοκάρπιο. Σε ένα καρπό μπορεί να βρεθούν περισσότερα στίγματα, με αποτέλεσμα να χάνει πολλή από την εμπορική του αξία. Έχει δυο γενιές το χρόνο και αρκετούς εχθρούς από τα άλλα έντομα. Χημικά καταπολεμάται με οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα. Στον πίνακα 3.4., παρουσιάζονται οι δραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ή έχουν χρησιμοποιηθεί στις ελαιοκαλλιέργειες για την καταπολέμηση του Παρλατόρια.

Πίνακας 3.4. Γεωργικά φάρμακα που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση του Παρλατόρια.

Δραστικές ουσίες που συνιστανται από το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων¹

Εντομοκτόνες:

Οργανοφωσφορικές: azinphos methyl

Πυρεθροειδείς: deltamethrin

Δραστικές ουσίες που συνιστανται σύμφωνα με διάφορες γεωπονικές πρακτικές²

Εντομοκτόνες:

Όλες όσες συνιστώνται από το υπουργείο αγροτικής ανάπτυξης και τροφίμων και:

Οργανοφωσφορικές: parathion methyl, chlorthiophos, triazophos, phosalone, quinalphos, chlorpyrifos, phosmet, dimethoate, omethoate, mecarbam, phosпамidon, mephosfolan, azinphos ethyl, Methidathion

Καρβαμιδικές: carbaryl

Οργανοχλωριωμένες: endosulfan

Θερινοί πολτοί

Εποχή και τρόπος εφαρμογής:

Ψεκασμοί καλύψεως φυλλώματος τέλη Ιουλίου-αρχές Αυγούστου ή το Σεπτέμβριο, τη στιγμή που εκκολάπτονται τα αβγά (Φεβρουάριος-Μάρτιος).

¹ Πηγή: Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων (http://www.minagric.gr/syspest/syspest_ENEMY_crops.aspx), ² Πηγή: Fooks 1999, Δαρμής 1998.



Πίνακας 3.5. Γεωργικά φάρμακα που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση του Ασπιδιωτού.**Δραστικές ουσίες που συνίστανται από το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων¹**

Εντομοκτόνες:

Οργανοφωσφορικές: azinphos methyl, methidathion, fenitrothionΠολτοί: paraffin oil**Δραστικές ουσίες που συνίστανται σύμφωνα με διάφορες γεωπονικές πρακτικές²**

Εντομοκτόνες:

Όλες όσες συνιστώνται από το υπουργείο αγροτικής ανάπτυξης και τροφίμων και:

Οργανοφωσφορικές: parathion methyl, chlorthiophos, triazophos, phosalone, quinalphos, chlorpyrifos, phosmet, dimethoate, omethoate, mecarbam, phospamidon, mephosfolan, azinphos ethyl, malathionΠυρεθροειδείς: deltamethrinΚαρβαμιδικές: carbarylΟργανοχλωριωμένες: endosulfanΘερινοί πολτοί

Εποχή και τρόπος εφαρμογής:

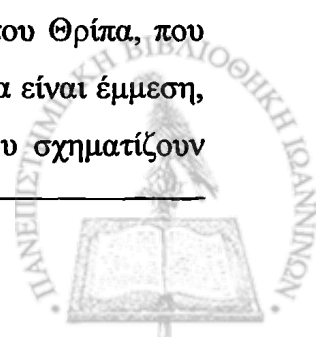
Ψεκασμοί καλύψεως φυλλώματος τέλη Ιουλίου-αρχές Αυγούστου ή το Σεπτέμβριο, τη στιγμή που εκκολάπτονται τα αβγά (Φεβρουάριος-Μάρτιος).

¹ Πηγή: Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμωνhttp://www.minagric.gr/syspest/syspest_ENEMY_crops.aspx, ² Πηγή: Fooks 1999, Δαρμής 1998.**Ασπιδιωτός (*Aspidiotus nerii Bouché*)**

Ο Ασπιδιωτός είναι κοκκοειδές που σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να προκαλέσει ζημιές. Προσβάλλει βλαστούς, φύλλα και καρπούς και έχει πολλούς φυσικούς εχθρούς. Στον πίνακα 3.5., παρουσιάζονται οι δραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ή έχουν χρησιμοποιηθεί στις ελαιοκαλλιέργειες για την καταπολέμηση του Ασπιδιωτού.

Θρίπας (*Liothrips oleae Costa*)

Διαχειμάζει ως τέλειο έντομο σε ρωγμές του φλοιού, σε σχισμές, φωλιές και στοές που δημιουργούν άλλα έντομα. Έχει τρεις γενιές το χρόνο και προσβάλλει τα νεαρά φύλλα, τους τρυφερούς βλαστούς, τα μπουμπούκια και τα άνθη. Ο Θρίπας προκαλεί ζημιές σε όλα τα στάδια της ανάπτυξής του, από προνύμφη ως τέλειο έντομο. Οι προσβεβλημένοι βλαστοί μαραίνονται, τα φύλλα ατροφούν και παθαίνουν δυσμορφίες, προκαλείται ανθόρροια, παραμόρφωση και πέσιμο τῶν καρπῶν. Υπάρχουν αρκετοί φυσικοί εχθροί του Θρίπα, που μειώνουν τους πληθυσμούς του. Αν χρειαστεί όμως επέμβαση, αυτή μπορεί να είναι έμμεση, με την καταπολέμηση των παθογόνων (Καρκίνος, κοκκοειδή, Λεκάριο) που σχηματίζουν



Θεωρητικό Μέρος

ρωγμές στον φλοιό ή αφήνουν υπολείμματα που χρησιμοποιεί ο Θρίπας. Χημικά ο Θρίπας καταπολεμάται με την χρήση οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων πριν την άνθηση και μετά την καρπόδεση. Στον πίνακα 3.6., παρουσιάζονται οι δραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ή έχουν χρησιμοποιηθεί στις ελαιοκαλλιέργειες για την καταπολέμηση του Θρίπα.

Πίνακας 3.6. Γεωργικά φάρμακα που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση του Θρίπα.

Δραστικές ουσίες που συνίστανται από το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων¹

Εντομοκτόνες:

Οργανοφωσφορικές: diazinon

Πυρεθροειδείς: deltamethrin

Δραστικές ουσίες που συνίστανται σύμφωνα με διάφορες γεωπονικές πρακτικές²

Εντομοκτόνες:

Όλες όσες συνιστώνται από το υπουργείο αγροτικής ανάπτυξης και τροφίμων και:

Οργανοφωσφορικές: parathion methyl, chlorthiophos, triazophos, phosalone, quinalphos, chlorpyrifos, phosmet, dimethoate, omethoate, mecarbam, phosphamidon, mephosfolan, azinphos ethyl, malathion, methidathion

Καρβαμιδικές: carbaryl

Οργανοχλωριωμένες: endosulfan

Θερινοί πολτοί

Εποχή και τρόπος εφαρμογής:

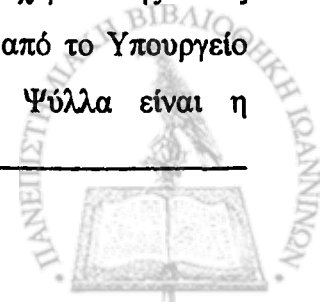
Ψεκασμοί καλύψεως φυλλώματος τέλη Ιουλίου-αρχές Αυγούστου ή το Σεπτέμβριο, τη στιγμή που εκκολάπτονται τα αβγά (Φεβρουάριος-Μάρτιος).

¹ Πηγή: Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων

(http://www.minagric.gr/syspest/syspest_ENEMY_crops.aspx), ² Πηγή: Fooks 1999, Δαρμής 1998

Ψύλλα ή Βαμβακάδα (Eyrhyllura olivina Costa)

Το τέλειο έντομο έχει μήκος περί τα τέσσερα χιλιοστά και πρασινοκίτρινο χρώμα. Αφήνει τα αβγά του στα φύλλα των κορυφών των βλαστών. Σχηματίζει αποικίες στις κορυφές των μικρών κλαδιών και τις ταξιανθίες, και με τους κηροφόρους αδένες του παράγει άσπρη βαμβακώδη ουσία με την οποία τις τυλίγει. Έχει πολλές γενιές το χρόνο και μπορεί να προκαλέσει ανθόρροια. Το καλοκαίρι όμως και το φθινόπωρο έχει πολλούς φυσικούς εχθρούς, που το αποδεκατίζουν. Οι επεμβάσεις εναντίων των άλλων εχθρών της ελιάς στρέφονται και κατά της Ψύλλας. Οι δραστικές ουσίες που συνίστανται από το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων για την καταπολέμηση του Ψύλλα είναι η



οργανοφωσφορική methidathion σε συνδυασμό με τους θερινούς πολτούς paraffin oil, white oil. Οι δραστικές ουσίες που εμφανίζονται να έχουν χρησιμοποιηθεί για την καταπολέμησή του Ψύλλα σύμφωνα με άλλες γεωπονικές πρακτικές είναι αυτές που αναφέρονται στον πίνακα 3.6. για την καταπολέμηση του Θρίπα.

Μαργαρόνια (Palpita unionalis Hueton.)

Οι προνύμφες του εντόμου προσβάλλουν τα φύλλα των νεαρών βλαστών, κυρίως από τον Ιούλιο μέχρι τον Οκτώβριο, αλλά και τους καρπούς. Προκαλούν ζημιές ακόμα και σε φυτώρια. Το έντομο έχει τέσσερεις με πέντε γενιές το χρόνο. Τα τέλεια έντομα έχουν ασπριδερό χρώμα και είναι νυκτόβια, αφήνουν τα αβγά τους στην κάτω επιφάνεια των φύλλων, μεμονωμένα ή σε ομάδες. Οι προνύμφες τρέφονται από το παρέγχυμα των φύλλων, καλυμμένες από ένα κουκούλι που φτιάχνουν στην κάτω επιφάνεια. Όταν ενηλικιωθούν, μαζεύουν 2-3 φύλλα, τα ενώνουν με ιστό και νυμφώνονται. Η προνύμφη της Μαργαρόνιας έχει πολλούς φυσικούς εχθρούς όπως αράχνες, προνύμφες δίπτερων εντόμων και το υμενόπτερο *Aranteles xanthostigmus* Hal.. Η αντιμετώπιση του εντόμου μπορεί να γίνει με αφαίρεση των παραφυάδων, όπου ενδημεί, και με τους ψεκασμούς με οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση του Δάκου. Οι δραστικές ουσίες που συνίστανται από το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων για την καταπολέμηση του Μαργαρόνια είναι η οργανοφωσφορική azinphos methyl και η πυρεθροειδής deltamethrin. Οι δραστικές ουσίες που εμφανίζονται να έχουν χρησιμοποιηθεί για την καταπολέμησή του ψύλλα σύμφωνα με άλλες γεωπονικές πρακτικές είναι αυτές που αναφέρονται στον πίνακα 3.1. και 3.6. για την καταπολέμηση του Δάκου και Θρίπα.

Ζεύζερα (Zeuzera pyrina L.)

Το τέλειο της Ζεύζερας είναι μια άσπρη πεταλούδα, με άνοιγμα φτερών 5-7 εκατοστά. Η προνύμφη του έχει μήκος 4-7 εκατοστά, κιτρινωπό χρώμα με μαύρα στίγματα. Τα θηλυκά αφήνουν τα αβγά τους στα τραύματα ή τις ρωγμές του δέντρου. Η προνύμφη εισέρχεται στο ξύλο και ανοίγει στοές. Τα ανοίγματα των στοών φαίνονται από τα εκκρίματα των προνυμφών. Καταπολεμάται από εντομοκτόνα που εισάγονται σε κατάσταση ατμών μέσα στις στοές. Το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων προτείνει την χρήση του πυρεθροειδούς εντομοκτόνου deltamethrin για την καταπολέμηση της Ζεύζερας.



Φλοιοτρίβης (Phloetribus scarabaeoides Bern.)

Είναι μικρό κολεόπτερο, μήκους 2 χιλιοστών και μαυριδερού χρώματος. Τα τέλεια έντομα ανοίγουν στοές κάτω από τον φλοιό, όπου αφήνουν τα αβγά τους. Οι προνύμφες που θα βγουν ανοίγουν και αυτές τις δικές τους στοές, για να νυμφωθούν στο τέλος τους. Τα τέλεια βγαίνουν τον Μάιο-Ιούνιο από τρύπες που διακρίνονται εύκολα στο φλοιό. Το έντομο έχει τρεις γενιές το χρόνο. Τα τέλεια έντομα ανοίγουν κοιλότητες στη βάση των ταξιανθιών και των καρποφόρων βλαστών, με αποτέλεσμα αυτά να πέφτουν ή να ξεραίνονται. Η αντιμετώπιση γίνεται με την διατήρηση του δέντρου σε πολύ καλή κατάσταση (κλάδεμα, λίπανση κ.τ.λ.). Τα κλαδιά που έμειναν από το κλάδεμα, μαζί με αυτά που είναι προσβεβλημένα από το έντομο, αφήνονται στην άκρη του ελαιώνα για την προσέλκυση άλλων εντόμων και στα τέλη Απριλίου καίγονται ή ραντίζονται με καρβαμιδικό εντομοκτόνο. Το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων προτείνει την χρήση του οργανοφωσφορικού εντομοκτόνου dimethoate για την καταπολέμηση του Φλοιοτρίβη. Οι δραστικές ουσίες που εμφανίζονται να έχουν χρησιμοποιηθεί για την καταπολέμησή του Φλοιοτρίβη σύμφωνα με άλλες γεωπονικές πρακτικές είναι αυτές που αναφέρονται στον πίνακα 3.6. για την καταπολέμηση του Θρίπα.

Ρυγχίτης (Coenorrhinus cribipennis Desbr.)

Είναι κολεόπτερο, που η προνύμφη του έχει μήκος 7 χιλιοστά και το τέλειο έντομο 5-6 χιλιοστά. Τα τέλεια έντομα τον Απρίλιο-Μαίο τρέφονται από τα τρυφερά φύλλα και τους καρπούς που μόλις έδεσαν. Το θηλυκό εισάγει τα αβγά του στις ελιές και η προνύμφη που βγαίνει φτάνει μέχρι και το σπέρμα του κουκουτσιού, του οποίου τρώει το μεγαλύτερο μέρος. Από το Σεπτέμβριο μέχρι το χειμώνα ωριμάζει τελείως και την άνοιξη βγαίνει από τον καρπό, χώνεται στο έδαφος, όπου παραμένει ένα χρόνο μέσα σε ένα κέλυφος και νυμφώνεται την επόμενη άνοιξη. Αντιμετωπίζεται με ψεκασμούς οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων στο ίδιο πρόγραμμα καταπολέμησης με τον Πυρηνοτρήτη (πίνακας 3.2.).



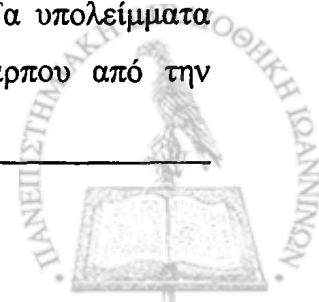
3.2. Σημαντικότερες συνέπειες των υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων φυτοπροστασίας της ελιάς

Η εφαρμογή της χημικής καταπολέμησης των παρασίτων στις ελαιοκαλλιέργειες είναι η πιο φθηνή μέθοδος φυτοπροστασίας και σε συνδυασμό με την συνολική ισχύουσα πολιτική αγρονομίας και αγροοικολογίας, πολλοί ελαιοκαλλιεργητές κάνουν κατάχρηση των φυτοφαρμάκων για να διασφαλίσουν την παραγωγή τους (Beaufy 2002). Η αλόγιστη αυτή χρήση των χημικών παρασιτοκτόνων στις ελαιοκαλλιέργειες συμβάλει δυναμικά στην σταδιακή μείωση της βιοποικιλότητας των ελαιώνων, στην ρύπανση των επιφανειακών υδάτων και ρύπανση των προϊόντων της ελιάς ενώ πιθανολογείται και η σημαντική επιμόλυνση των υπόγειων υδάτων (Beaufy 2002).

Οι εντατικές εφαρμογές των τεχνικών χημικής φυτοπροστασίας προκάλεσαν καταστροφικές συνέπειες στην γενική χλωρίδα και πανίδα των οικοσυστημάτων των ελαιώνων (Beaufy 2002, Najmanova et al. 2003), με την σταδιακή μείωση του είδους των αρθρόποδων και των μυκήτων τα οποία αποτελούν και την βάση της. Έχει αναφερθεί ότι η βιοποικιλότητα είναι πολύ υψηλότερη στους παραδοσιακούς ελαιώνες όπου δεν χρησιμοποιούνται φυτοφάρμακα (Beaufy 2002) ενώ η ρύπανση του οικοσυστήματος από την χρήση φυτοφαρμάκων έχει συσχετιστεί με τον κίνδυνο 15 ειδών πουλιών τα οποία εκτρέφονται στους ελαιώνες (Najmanova et al. 2003).

Ένα άλλο σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα που προκύπτει από την χρήση φυτοφαρμάκων στους ελαιώνες είναι η ρύπανση των επιφανειακών υδάτων αφού οι εντατικές φυτείες στις οποίες και χρησιμοποιούνται οι μεγαλύτερες ποσότητες φυτοφαρμάκων αρδεύονται με αποτέλεσμα την έκλυση μεγαλύτερων ποσοτήτων φυτοφαρμάκων. Ο έλεγχος των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων των ελαιοκαλλιεργειών στα υπόγεια και επιφανειακά φυσικά ύδατα δεν έχει μελετηθεί αρκετά. Ωστόσο οι υπάρχοντες μελέτες υποδεικνύουν ότι η μεγαλύτερη ρύπανση είναι αυτή των επιφανειακών φυσικών υδάτων (Beaufy 2002).

Το σημαντικότερο ίσως κεφάλαιο της χρήσης των φυτοφαρμάκων στις ελαιοκαλλιέργειες αποτελεί η ύπαρξη των υπολειμμάτων τους στον καρπό των ελαιοποιήσιμων ποικιλιών και η πιθανότητα συγκέντρωσής τους στο ελαιόλαδο, το οποίο εξορισμού παράγεται με φυσικές διεργασίες από τον καρπό της ελιάς και η οργανική φύση του προσφέρεται στην συσσώρευση πολλών τοξικών οργανικών ουσιών. Τα υπολείμματα των ψεκασμών καλύπτει στον ελαιόκαρπο, η επιμόλυνση του ελαιόκαρπου από την



διασπορά των φυτοφαρμάκων στον ελαιώνα, η επαφή του καρπού με το έδαφος αν η συγκομιδή γίνεται από το έδαφος, αλλά και η τυχόν επιμόλυνση του ελαιοκάρπου από όμβρια ύδατα, νερό και εγκαταστάσεις ελαιοτριβείων οδηγεί σε πιθανή συγκέντρωσή τους στο ελαιόλαδο αφού κατά μέσο όρο 1 kg ελαιολάδου παράγεται από 4-7 kg ελαιοκάρπου.

3.3. Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο

Οι περισσότερες έρευνες στην υπολειμματικότητα των γεωργικών φαρμάκων της ελιάς αναφέρονται στα υπολείμματα των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων (ιδιαίτερα των fenthion και dimethoate) λόγω της ευρείας χρήσης τους στις ελαιοκαλλιέργειες και περιλαμβάνουν είτε την καταγραφή των υπολειμμάτων στον ελαιόκαρπο και στο ελαιόλαδο μετά από ελεγχόμενες εφαρμογές (supervised trials) φυτοφαρμάκων για την εύρεση των κατάλληλων μεσοδιαστημάτων πριν την συγκομιδή, είτε την καταγραφή των υπολειμμάτων στα προς κατανάλωση προϊόντα στο εμπόριο (ελαιόκαρπος και ελαιόλαδο) για την διασφάλιση της υγείας του καταναλωτή. Στις επόμενες παραγράφους γίνεται ανασκόπηση των υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων που έχουν προσδιοριστεί στο ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο.

3.3.1. Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο μετά από ελεγχόμενες εφαρμογές καλύψεως φυλλώματος

Οι Ferreira and Tainha (1983 και 1990), μελέτησαν την υπολειμματικότητα πέντε οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων (parathion, methidathion, diazinon, dimethoate, phosphamidon), στον ελαιόκαρπο και στο παραγόμενο ελαιόλαδο μετά από την ταυτόχρονη εφαρμογή τους με ψεκασμό καλύψεως φυλλώματος. Όπως φαίνεται στον πίνακα 3.7., τα υπολείμματα στο έλαιο 41 και 42 ημέρες μετά την εφαρμογή στα ελαιόδεντρα και στις συνιστώμενες ποσότητες εφαρμογής ήταν 0,70 και 0,99 mg/kg για το parathion, 1,40 και 2,00 mg/kg για το methidathion και 4,90 και 2,70 mg/kg για το diazinon. Τα υπολείμματα του dimethoate και του phosphamidon δεν ανιχνεύτηκαν ούτε μετά από την πρώτη ημέρα της εφαρμογής τους.

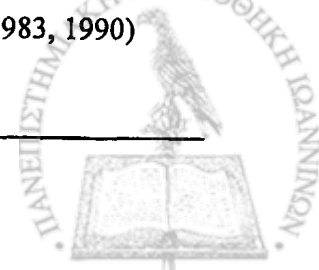


Πίνακας 3.7. Υπολειμματικότητα οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων στον καρπό και το ελαιόλαδο (μετά από εργαστηριακή ελαιοποίηση) μετά από ψεκασμό καλύψεως φυλλώματος.

Δραστική ουσία	Εφαρμογή g a.i./h l	Ημ/νία	Μεσοδιάστημα πριν την συγκομιδή (ημέρες)	Υπολείμματα (mg/kg)				
				ΕΛ/καρπος	Ελαιόλαδο			
Parathion	36	7/10/1980	14	0,37	1,10			
			21	0,46	1,30			
			28	0,45	1,30			
			35	0,29	0,80			
			41	0,29	0,70			
	36	6/10/1982	14	0,59	4,20			
			21	0,48	2,90			
			28	0,35	1,60			
			35	0,24	1,40			
			42	0,21	0,99			
			49	-	1,00			
			Methidathion	60	7/10/1980	14	0,81	4,30
						21	0,51	2,00
28	0,54	1,80						
60	6/10/1982	35		0,30	1,60			
		41		0,16	1,40			
		14		2,20	7,60			
Diazinon		2/9/1980 & 7/10/1980	14	1,50	6,60			
			21	2,60	8,40			
			28	2,30	9,60			
			35	1,80	6,40			
			41	0,91	4,90			
		6/10/1982	14	1,20	5,50			
			21	1,10	3,70			
			28	0,84	3,60			
			35	0,62	3,10			
Dimethoate	60	2/9/1980 & 7/10/1980	42	0,85	2,70			
			49	0,47	2,00			
			55	0,56	1,70			
			1	5,30	Δ.Π.			
			7	3,10	Δ.Π.			
			14	1,50	Δ.Π.			
			21	0,75	Δ.Π.			
			28	0,41	-			
35	0,28	-						
Phosphamidon	60	2/9/1980 & 7/10/1980	41	0,30	-			
			1	7,20	Δ.Π.			
			7	3,40	Δ.Π.			
			14	2,10	Δ.Π.			
			21	0,39	Δ.Π.			
			28	0,25	-			
35	Δ.Π.	-						

Δ.Π. = Δεν προσδιορίστηκε, - = Δεν ανιχνεύτηκε

(Πηγή: Ferreira and Tainha 1983, 1990)



Πίνακας 3.8. Υπολείμματα εντομοκτόνων στο ελαιόλαδο μετά από ψεκασμό καλύψεως φυλλώματος (Πηγή: Leone et al. 1990).

Δραστική ουσία	Εφαρμογή g a.i./h l	Ημ/νία	Μεσοδιάστημα πριν την συγκομιδή (ημέρες)	Υπολείμματα στο Ελαιόλαδο (mg/kg)	
				Εργαστηριακή Ελαιοποίηση	Ελαιοποίηση Ελαιοτριβείου
Dimethoate	60	16/11/1988	8	0,48	
			20	0,33	
			32	0,19	
			47	0,09	
			53	-	0,06
Phoshamidon	60	16/11/1988	8	0,24	
			20	0,07	
			32	<0,01	
			47	<0,01	
			53	-	<0,01
Phormothion	60	16/11/1988	8	0,15	
			20	0,04	
			32	<0,01	
			47	<0,01	
			53	-	<0,01
Deltamethrin	57	16/11/1988	8	0,23	
			20	0,12	
			32	0,04	
			47	<0,01	
			53	-	<0,01
Fenthion	60	16/11/1988	8	1,72	
			20	1,48	
			32	0,99	
			47	0,56	
			53	-	0,43

Σε αντίστοιχο πείραμα των Leone et al. 1990, τα ελαιόδεντρα ψεκάστηκαν με πέντε εντομοκτόνα (dimethoate, phosphamidon, formothion, fenthion, deltamethrin) στις συνιστώμενες δόσεις και στην διπλάσιά της. Το έλαιο παράχθηκε εργαστηριακά και σε ελαιοτριβείο. Η εργαστηριακή παραλαβή του ελαίου πραγματοποιήθηκε σε μερικά μεσοδιαστήματα μετά τον ψεκασμό των ελαιόδεντρων και η βιοτεχνική παραλαβή στο ελαιοτριβείο πραγματοποιήθηκε στις 53 ημέρες μετά τον ψεκασμό. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.8. Όπως παρατηρείται στον πίνακα, τα υπολείμματα των λιποδιαλυτών δραστικών ουσιών όπως του fenthion, ήταν πάντα υψηλότερα από εκείνα των υδατοδιαλυτών δραστικών ουσιών που εφαρμόστηκαν στην ίδια ποσότητα. Στο ίδιο συμπέρασμα για την σημαντικότητα της διαλυτότητας των φυτοφαρμάκων στο νερό και την έκταση της υπολειμματικότητάς τους στο ελαιόλαδο οδηγούν και τα προαναφερόμενα αποτελέσματα των Ferreira and Tainha. Τα υδατοδιαλυτά φυτοφάρμακα φαίνεται να



κατανέμονται στην υδατική φάση κατά την διεργασία της ελαιοποίησης και να μην μολύνουν το ελαιόλαδο ενώ τα λιποδιαλυτά οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα συγκεντρώνονται στο ελαιόλαδο με έναν συντελεστή συγκέντρωσης 1,4-7 (αν συμπεριληφθούν και τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους πίνακες 3.10. και 3.11.).

Οι Gambacorta et al. 1993, μελέτησαν την υπολειμματικότητα του dimethoate σε δυο δόσεις εφαρμογής (19 και 28g a.i./h L νερού) σε ελαιώνες των 20 δέντρων. Πραγματοποιήθηκαν δυο εφαρμογές με μεσοδιάστημα 37 ημερών (η πρώτη στα τέλη Αυγούστου και η επόμενη αρχές Οκτώβρη), τα δείγματα του καρπού συλλέχθηκαν 1, 7, 17 και 38 ημέρες μετά την εφαρμογή και ελαιοποιήθηκαν αμέσως εργαστηριακά. Στις 52 ημέρες μετά την εφαρμογή πραγματοποιήθηκε η συγκομιδή του ελαιοκάρπου και πραγματοποιήθηκε ελαιοποίηση σε τοπικό ελαιοτριβείο. Από τις 38 ημέρες και μετά δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα dimethoate στο ελαιόλαδο (πίνακας 3.9.).

Πίνακας 3.9. Υπολείμματα dimethoate στο ελαιόλαδο μετά από ψεκάσμο καλύψεως φυλλώματος σε δυο δόσεις εφαρμογής (Πηγή: Gambacorta et al. 1993).

Εφαρμογή (g a.i./h l)	Μεσοδιάστημα πριν την συγκομιδή (ημέρες)				
	1	7	17	38	52
28	1,50	0,33	0,02	Δ.Π.	Δ.Π.
19	0,80	0,19	0,01	Δ.Π.	Δ.Π.

Δ.Π. = Δεν προσδιορίστηκε

Οι Cabras et al. (1997α), μελέτησαν την υπολειμματικότητα έξι οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων στις ελιές και το ελαιόλαδο, πραγματοποιώντας τρεις επαναλήψεις καλύψεως φυλλώματος (στις αναγραφόμενες των σκευασμάτων δοσολογίες) σε έναν ελαιώνα (χωρίζοντας τον σε 3 μέρη των τριών δέντρων) στα τέλη Νοέμβρη. Οι δειγματοληψίες ξεκίνησαν 1 ημέρα μετά την εφαρμογή και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.10..



Πίνακας 3.10. Υπολειμματικότητα οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων στον καρπό και το ελαιόλαδο (μετά από εργαστηριακή ελαιοποίηση) μετά από ψεκασμό καλύψεως φυλλώματος (Πηγή: Cabras et al. 1997α).

Δραστική ουσία	Μεσοδιάστημα πριν την συγκομιδή (ημέρες)	Υπολείμματα (mg/kg)		Υπολείμματα στο έλαιο/ υπολείμματα στον καρπό
		Ελαιόκαρπος	Ελαιόλαδο	
Azinphos methyl	1	1,82±0,63	4,57±0,88	2,5
	8	1,03±0,13	3,10±0,58	3,0
	14	0,69±0,18	1,62±0,032	2,3
Diazinon	1	1,34±0,11	4,43±1,26	3,3
	8	1,11±0,47	3,78±0,32	3,4
	13	0,68±0,36	2,15±0,46	3,2
	20	0,35±0,10	1,95±0,80	5,6
Dimethoate	1	1,60±0,11	0,53±0,18	0,33
	8	1,08±0,01	0,24±0,01	0,22
	14	0,17±0,00	Δ.Π.	-
Methidathion	1	3,01±0,60	6,78±2,83	2,3
	8	1,68±0,79	5,69±1,78	3,4
	14	1,28±0,43	3,37±0,33	2,6
Parathion methyl	1	1,40±0,12	4,00±1,02	2,9
	8	0,61±0,16	2,91±0,23	4,8
	13	0,35±0,16	1,77±0,36	5,1
	20	0,19±0,06	1,33±0,33	7,0
Quinalphos	1	1,84±0,10	2,63±0,60	1,4
	8	0,68±0,15	2,13±0,22	3,1
	13	0,36±0,14	0,50±0,40	1,4
	20	0,20±0,04	0,80±0,14	4,0

Δ.Π. = Δεν προσδιορίστηκε

3.3.2. Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο μετά από ελεγχόμενους δολωματικούς ψεκασμούς

Στον πίνακα 3.11. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αναφέρονται από τους Lentza-Rizos and Avramides 1995 κατά την εφαρμογή δολωματικών ψεκασμών με fenthion σε ελαιώνες της Σάμου και της Κρήτης, τα έτη 1984 και 1986 για την εξέταση της πιθανότητας περιορισμού του μεσοδιαστήματος έως την συγκομιδή σε λιγότερο των 30 ημερών. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας δυο σκευάσματα fenthion (σκόνη και γαλακτωποιήσιμο υγρό) στις συνιστώμενες συγκεντρώσεις και συγκέντρωση εντομοελκυστικού 3,5% w/w για τις εφαρμογές χαμηλού όγκου και 4% w/w για τις εφαρμογές πολύ χαμηλού όγκου. Κάθε πειραματική δοκιμή επαναλήφθηκε τρεις φορές σε ελαιώνες των 10000 δέντρων.



Στη Σάμο πραγματοποιήθηκαν έξι εφαρμογές από τον Ιούλιο έως τον Οκτώβριο. Στις 12 ημέρες μετά την εφαρμογή, συλλέχθηκαν δείγματα ελαιοκάρπου των 4 kg και τα δείγματα ελαιοποιήθηκαν εργαστηριακά χρησιμοποιώντας προσομοιωτική της βιοτεχνικής τεχνικής. Τα δείγματα ελαιοκάρπου βρέθηκε να περιέχουν 0,97 mg/kg μετά το ψεκάσμο μικρού όγκου με το γαλακτωποιήσιμο συμπύκνωμα και 0,70 mg/kg το ψεκάσμο μικρού όγκου με το υδατοδιαλυτό συμπύκνωμα. Τα υπολείμματα στο έλαιο βρέθηκαν περίπου τα τριπλάσια.

Πίνακας 3.11. Υπολείμματα Fenthion στον ελαιοκάρπο και το ελαιόλαδο μετά από διάφορους δολωματικούς ψεκασμούς (Πηγή: Lentza-Rizos and Avramides 1995).

Περιοχή (ποσότητα δείγματος)	Ποικιλία	Τρόπος εφαρμογής & Ημ/νία	Μεσοδιάστημα πριν την συγκομιδή (ημέρες)	Υπολείμματα (mg/kg)			
				Ελαιοκάρπος EC	EW	Ελαιόλαδο EC	EW
Σάμος (4 kg)	Μέτριου μεγέθους ελαιοκάρπος κατάλληλος για βρώση και ελαιοποίηση	Ψεκασμοί μικρού όγκου από το έδαφος ^a	12	0,97 ±0,15	0,70 ±0,14	2,71 ^γ ±0,70	1,86 ^γ ±0,47
		15/7/1984					
		11/8/1984					
		2/9/1984					
		21/9/1984					
8/10/1984							
26/10/1984							
Κρήτη (100 kg)	Ελαιοποιήσιμη, μικρόκαρπη	Ψεκασμοί μικρού όγκου από το έδαφος ^a	21	-	-	0,21 ^δ ±0,02	0,18 ^δ ±0,04
		18/6/1986					
		20/7/1986					
		8/8/1986					
		17/9/1986					
24/10/1986							
Κρήτη (4 kg)	Ελαιοποιήσιμη, μικρόκαρπη	Ψεκασμοί πολύ μικρού όγκου από αέρος ^β	12	-	0,18 ±0,08	-	0,57 ^γ ±0,27
		27/7/1984					
		24/8/1984	24	-	0,10 ±0,03	-	0,31 ^γ ±0,09
		5/9/1984					
		13/9/1984					
3/10/1984							
17/11/1984							
Κρήτη (100 kg)	Ελαιοποιήσιμη, μικρόκαρπη	Ψεκασμοί πολύ μικρού όγκου από αέρος ^β	21	-	-	0,63 ^δ ±0,12	0,62 ^δ ±0,13
		18/7/1986					
		8/8/1986					
		13/11/1986					

^a Ψεκαστήρας Knapsack, 0,3% w/w a.i., 3,5% w/w εντομοελκυστική, 30L μίγματος/ha (300 ml/δέντρο)

^β 0,9% w/w a.i., 4% w/w εντομοελκυστική, 10L μίγματος/ha

^γ Εργαστηριακή ελαιοποίηση

^δ Ελαιοποίηση σε ελαιοτριβείο



Στην Κρήτη, μετά την εφαρμογή πέντε δολωματικών ψεκασμών από τον Ιούνιο έως τον Οκτώβριο, τα υπολείμματα του εντομοκτόνου στο έλαιο βρέθηκαν 0,21mg/kg για την γαλακτωποιήσιμη μορφή και 0,18 mg/kg για την σκόνη, 21 ημέρες μετά την τελευταία εφαρμογή. Τα έτη 1984 και 1986, πραγματοποιήθηκαν έξι δολωματικοί ψεκασμοί με fenthion από αεροπλάνο ξεκινώντας από τα τέλη Ιουλίου έως τα μέσα Νοέμβρη. Τα υπολείμματα που βρέθηκαν στον ελαιόκαρπο 12 και 24 ημέρες μετά τον ψεκασμό ήταν 0,18 mg/kg και 0,10 mg/kg αντίστοιχα. Το 1986, πραγματοποιήθηκαν τρεις εφαρμογές σε κάθε ελαιώνα με τα δύο σκευάσματα fenthion και τα υπολείμματα στο ελαιόλαδο 21 ημέρες μετά την εφαρμογή τους βρέθηκαν τα ίδια (0,62 mg/kg).

Το 1993, οι Cabras et al., μελέτησαν την υπολειμματικότητα του fenthion, στις ελιές και το ελαιόλαδο στις 54 ημέρες μετά την τελευταία εκ των τριών και πέντε δολωματικών ψεκασμών χαμηλού όγκου (800 g a.i./hL). Στην μελέτη τους συμπεριλήφθηκαν και οι μεταβολίτες του fenthion (fenthion oxon, fenthion sulfoxide, fenthion sulfone, fenthion oxon sulfoxide, fenthion oxon sulfone). Τα υπολείμματα της γονικής ένωσης fenthion, μετά των τριών εφαρμογών ήταν 1,01mg/kg στο ελαιόλαδο και 0,34mg/kg στον ελαιόκαρπο και μετά των πέντε εφαρμογών 2,29 και 0,72 mg/kg, αντίστοιχα. Από τους πέντε μεταβολίτες που μελετήθηκαν δεν ανιχνεύτηκαν ούτε στον ελαιόκαρπο, ούτε στο ελαιόλαδο οι fenthion oxon sulfoxide και fenthion oxon sulfone ενώ ο fenthion sulfoxide βρέθηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις και στον ελαιόκαρπο (0,19 mg/kg μετά των τριών εφαρμογών και 0,51 mg/kg μετά των πέντε εφαρμογών) και στο ελαιόλαδο (0,25 mg/kg μετά των τριών εφαρμογών και 0,27 mg/kg μετά των πέντε εφαρμογών). Οι μεταβολίτες fenthion sulfone και fenthion oxon, βρέθηκαν σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και στον ελαιόκαρπο και στο ελαιόλαδο.

Οι Albi και Navas (1985) μελέτησαν τα υπολείμματα του dimethoate, στις ελιές και το ελαιόλαδο που προέκυψε έπειτα από εργαστηριακή ελαιοποίηση, μετά από την εφαρμογή από αέρος δολωματικού ψεκασμού 20L/ha (1000g a.i./hL νερού δραστικής και 2,5% υδρολυώμενης πρωτεΐνης) σε ελαιώνα 50h. Το πρώτο δείγμα (4 kg) συλλέχθηκε 2h μετά την εφαρμογή και ακολούθησαν δειγματοληψίες στις 2, 5, 7, 9, 12 και 15 ημέρες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.12.. Την πρώτη ημέρα της εφαρμογής το ελαιόλαδο βρέθηκε να περιέχει το 22% του dimethoate που βρέθηκε στον ελαιόκαρπο, ενώ μια εβδομάδα μετά την εφαρμογή η μέση συγκέντρωση του dimethoate στο ελαιόλαδο ήταν πολύ χαμηλή (0,008 mg/kg).



Πίνακας 3.12. Υπολειμματικότητα dimethoate μετά από δολωματικούς ψεκασμούς (0,2 kg/a.i./ha) δια αέρος (Πηγή: Albi and Navas 1985).

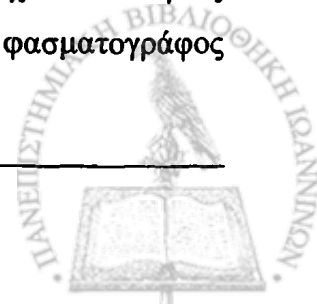
Μεσοδιάστημα πριν την συγκομιδή (ημέρες)	Υπολείμματα (mg/kg)	
	Ελαιόκαρπος	Ελαιόλαδο
0	0,715	0,166
2	-	0,090
5	-	0,042
7	-	0,008
9	-	-
12	-	-
15	-	-

- = Δεν αναλύθηκε

3.3.3. Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στο ελαιόλαδο, που έχουν προσδιοριστεί σε περιοδικούς ελέγχους

Στον πίνακα 3.13., παρουσιάζονται τα υπολείμματα που έχουν προσδιοριστεί στο ελαιόλαδο σε δημοσιευμένες μελέτες ελέγχου υπολειμμάτων. Όπως παρατηρήθηκε και στην ανασκόπηση των μελετών της υπολειμματικότητας των γεωργικών φαρμάκων που χρησιμοποιούνται στην καλλιέργεια της ελιάς στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο μετά από ελεγχόμενες εφαρμογές φυτοφαρμάκων οι δραστικές ουσίες που έχουν μελετηθεί περισσότερο είναι οι οργανοφωσφορικές εντομοκτόνου δράσης οι οποίες και χρησιμοποιούνται και περισσότερο στις ελαιοκαλλιέργειες. Έτσι, οι πιο συχνά απαντώμενες οργανοφωσφορικές ενώσεις στα παρθένα ελαιόλαδα είναι οι fenthion με τους οξειδωτικούς μεταβολίτες του fenthion sulfoxide και fenthion sulfone και dimethoate με τον μεταβολίτη του omethoate. Άλλες οργανοφωσφορικές ενώσεις που επίσης έχουν προσδιοριστεί στο ελαιόλαδο αλλά σε μικρότερη συχνότητα είναι οι parathion methyl, parathion, malathion, methidathion, chlorpyrifos, diazinon, azinphos ethyl, formothion και phosmet.

Η υπολειμματικότητα των πυρεθροειδών εντομοκτόνων και του οργανοχλωριομένου εντομοκτόνου Endosulfan που επίσης έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλη έκταση στις ελαιοκαλλιέργειες δεν έχει μελετηθεί αρκετά και οι δημοσιευμένες μελέτες υπολειμματικότητας στην βιβλιογραφία είναι περιορισμένες. Το γεγονός μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη αναλυτική δυσκολία που παρουσιάζει ο προσδιορισμός αυτών των ενώσεων, αφού εκτός από το ότι παρουσιάζουν μερικές ισομερείς ενώσεις που είναι δύσκολο να διαχωριστούν συνήθως αναλύονται με την χρήση ιδιαίτερα ευαίσθητων ανιχνευτών αέριας χρωματογραφίας όπως ο ανιχνευτής συλλήψεως ηλεκτρονίων (ECD) και ο φασματογράφος μάζας (MS), οι οποίοι απαιτούν εκχυλίσματα πολύ καθαρά.

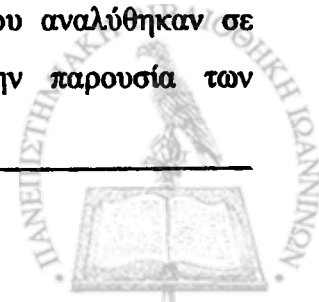


Πίνακας 3.13. Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων, που έχουν προσδιοριστεί στο παρθένο ελαιόλαδο (δειγματοληψίες από ελαιοτριβεία).

Δραστικές ουσίες μεθόδου	Θετικές ανιχνεύσεις			Αναφορά
	Δραστικές ουσίες	Αριθμός θετικών δειγμάτων/αριθμό συνολικών δειγμάτων	Μέση συγκέντρωση ή Εύρος συγκεντρώσεων	
fenthion, dimethoate	fenthion	23/37	155μg/kg	Lentza-Rizos 1995
	fenthion	406/630	236μg/kg	
fenthion & οι μεταβολίτες του, methidathion, dimethoate, parathion methyl, azinphos ethyl	μεταβολίτες fenthion azinphos ethyl, methidathion, parathion methyl	Μερικά/630	<5% του συνολικού fenthion	Lentza-Rizos 1995
methamidophos, omethoate, diazinon, dimethoate, pirimiphos methyl, paraoxon ethyl, chlorpyrifos, malaoxon, parathion methyl, malathion, fenthion, parathion, methidathion, carbophenothion, azinphos ethyl	methamidophos omethoate dimethoate chlorpyrifos parathion methyl malathion fenthion parathion methidathion	3/48 5/48 29/48 4/48 3/48 1/48 17/48 3/48 2/48	1,1 2,3 6,5 42,7 33,5 19,7 47,3 69,6 6,3	Hiskia et al. 1998
α-endosulfan, β-endosulfan, endosulfan sulphate, λ-cyhalothrin, permethrin, cypermethrin, fenvalerate, deltamethrin	α-endosulfan β-endosulfan endosulfan sulfate λ-cyhalothrin cypermethrin	74/338 1/338 1/338	20-57 20 40	Lentza-Rizos 2001 ^B
methamidophos, omethoate, diazinon, dimethoate, pirimiphos methyl, paraoxon ethyl, chlorpyrifos, malaoxon, parathion methyl, malathion, fenthion, parathion, methidathion, carbophenothion, azinphos ethyl, acefate, chlorpyrifos methyl, formothion, paraoxon methyl	azinphos ethyl chlorpyrifos methyl diazinon dimethoate fenthion formothion methidathion parathion parathion methyl	2/65 4/65 3/65 29/65 18/65 1/65 3/65 2/65 1/65	90 80 83 61 73 82 63 80 56	Rastrelli et al. 2002
fenthion, dimethoate	fenthion dimethoate	- -	145,8 25,4	Tsatsakis et al. 2003
diazinon, dimethoate, chlorpyrifos, fenthion, parathion ethyl, methidathion, fenthion sulfoxide, fenthion sulfone	fenthion fenthion sulfoxide fenthion sulfone dimethoate	36/48 33/48 21/48 13/48	7-240 4-1350 5-680 10	Botitsi et al. 2004

(συνεχίζεται)

Έτσι, ο πρώτος έλεγχος τουλάχιστον για τα ελληνικά ελαιόλαδα, φαίνεται να αναφέρεται από την Lentza-Rizos et al. 2001^B όπου τα αποτελέσματα υπέδειξαν την παρουσία υπολειμμάτων Endosulfan στο 22% των 338 δειγμάτων που αναλύθηκαν σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 20-570 μg/kg αλλά και την παρουσία των



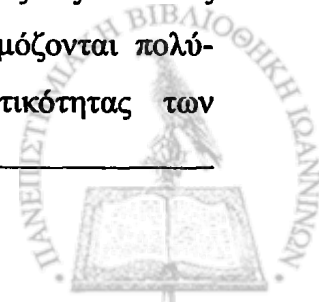
πυρεθροειδών εντομοκτόνων λ-cyhalothrin cypermethrin, τα οποία ανιχνεύθηκαν σε δυο δείγματα σε συγκεντρώσεις 20 και 40 µg/kg αντίστοιχα.

Πίνακας 3.13. Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων, που έχουν προσδιοριστεί στο παρθένο ελαιόλαδο (δειγματοληψίες από ελαιοτριβεία) (συνέχεια).

Δραστικές ουσίες μεθόδου	Θετικές ανιχνεύσεις			Αναφορά
	Δραστικές ουσίες	Αριθμός θετικών δειγμάτων/αριθμό συνολικών δειγμάτων	Μέση συγκέντρωση ή Εύρος συγκεντρώσεων	
diuron, α-HCH, dimethoate, simazine, atrazine, trietazine, β-HCH, terbuthylazine, δ-HCH, diazinon, lindane, formothion, chlorpyrifos methyl, heptachlor, carbaryl, pirimiphos methyl, terbuthrin, fenitrothion, chlorpyrifos, aldrin, heptachlor epox-a, heptachlor epox-b, folpet, α-endosulfan, dieldrin, endrin, β-endosulfan, DDD, endosulfan sulfate, p,p-DDT, TPP	Diuron Terbuthylazine Endosulfan sulfate	23/24 23/24 15/24	κ.ο.π.-130 κ.ο.π.-196 κ.ο.π.-74	Guardia-Rubio et al. 2006
Trichlorfon, diuron, carbaryl, promecarb, dimethoate, Simazine, terbuthylazine, formothion, chlorpyrifos methyl, parathion methyl, pirimiphos methyl, terbutryn, malathion, chlorpyrifos, parathion ethyl, Methidathion, α-endosulfan, β-endosulfan, endosulfan sulphate, λ-cyhalothrin, oxyfluorfen, disflufenican, phosmet, fenoxycarb, λ-cyhalothrin, α-cypermethrin, deltamethrin	trichlorfon diuron simazine terbuthylazine terbutryn chlorpyrifos methyl oxyfluorfen β-endosulfan endosulfan sulfate disflufenican Phosmet fenoxycarb λ-cyhalothrin α-cypermethrin deltamethrin	1/25 24/25 1/25 23/25 4/25 2/25 19/25 6/25 25/25 10/25 1/25 1/25 2/25 13/25 9/25	11,0 10,4-107,2 120,1 5,6-176,0 80,0-130,0 23,5-24,7 12,9-66,3 9,4-39,5 18,7-91,7 9,9-34,3 15,4 13,4 10,8-12,6 17,2-76,4 9,9-29,7	Sánchez et al. 2006

κ.ο.π. = κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης της μεθόδου

Τα τελευταία αποτελέσματα και τα πρόσφατα δημοσιευμένα αποτελέσματα ελέγχου ελαιόλαδων που υποδεικνύουν επιπλέον και την παρουσία ζιζανιοκτόνων στο ελαιόλαδο (diuron, oxyfluorfen, simazine, terbuthylazine) σε αξιοσημείωτες ποσότητες (οδηγούν στο συμπέρασμα ότι στο ελαιόλαδο μπορεί να συσσωρεύονται πολλές τοξικές ενώσεις ταυτόχρονα και για την προστασία του καταναλωτή θα πρέπει να εφαρμόζονται πολύ-υπολειμματικές μέθοδοι προσδιορισμού για τον έλεγχο της περιεκτικότητας των



Θεωρητικό Μέρος

υπολειμμάτων τους. Οι υπάρχουσες μελέτες προσδιορισμού των υπολειμμάτων στα τυποποιημένα ελαιόλαδα είναι πιο περιορισμένες και υποδεικνύουν την ύπαρξη χαμηλότερων συγκεντρώσεων υπολειμμάτων σε σχέση με τα δείγματα του παρθένου ελαιολάδου που συλλέγεται από τα ελαιοτριβεία, ενώ η διεργασία εξευγενισμού φαίνεται να ελαχιστοποιούν τα υπολείμματα στο εξευγενισμένο ελαιόλαδο (πίνακες 3.14. και 3.15.).

Πίνακας 3.14. Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων, που έχουν προσδιοριστεί στο τυποποιημένο παρθένο ελαιόλαδο.

Δραστικές ουσίες μεθόδου	Δραστικές ουσίες	Θετικές ανιχνεύσεις		Αναφορά
		Αριθμός θετικών δειγμάτων/αριθμό συνολικών δειγμάτων	Μέση συγκέντρωση ή Εύρος συγκεντρώσεων	
Fenthion, fenthion sulfoxide, methidathion, dimethoate, parathion methyl, azinphos ethyl, chlorpyrifos, diazinon, parathion	fenthion fenthion sulfoxide chlorpyrifos	μερικά/30 μερικά /30 μερικά /30	Χαμηλές Χαμηλές Χαμηλές	Lentza-Rizos 1995
methamidophos, omethoate, diazinon, dimethoate, pirimiphos methyl, paraoxon ethyl, chlorpyrifos, malaoxon, parathion methyl, malathion, fenthion, parathion, methidathion, carbophenothion, azinphos ethyl	dimethoate parathion methyl fenthion parathion methidathion	6/14 2/14 11/14 3/14 1/14	10,2 5,5 44,3 7,0 3,0	Hiskia et al. 1998

Πίνακας 3.15. Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων, που έχουν προσδιοριστεί στο εξευγενισμένο ελαιόλαδο.

Δραστικές ουσίες μεθόδου	Δραστικές ουσίες	Θετικές ανιχνεύσεις		Αναφορά
		Αριθμός θετικών δειγμάτων/αριθμό συνολικών δειγμάτων	Μέση συγκέντρωση ή Εύρος συγκεντρώσεων	
fenthion, dimethoate	-	-	-	Lentza-Rizos 1995
trichlorfon, diuron, carbaryl, promecarb, dimethoate, simazine, terbuthilazine, formothion, chlorpyrifos methyl, parathion methyl, pirimiphos methyl, terbutryn, malathion, chlorpyrifos, parathion ethyl, methidathion, α-endosulfan, β-endosulfan, endosulfan sulfate, λ-cyhalothrin, oxyfluorfen, diflufenican, phosmet, fenoxycarb, α-cypermethrin, deltamethrin	carbaryl diuron simazine terbuthylazine oxyfluorfen β-endosulfan endosulfan sulfate diflufenican λ-cyhalothrin α-cypermethrin	1/15 7/15 1/15 7/15 1/15 1/15 14/15 5/15 2/15 2/15	9,4 9,8-31,6 10,6 9,2-18,2 11,4 9,5 9,5-22,8 10,3-24,8 11,4-61,4 9,9-19,4	Sánchez et al. 2006



3.4. Ισχύουσα νομοθεσία για τα υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στην ελιά και το ελαιόλαδο

Με σκοπό την προστασία της υγείας του καταναλωτή από την πρόσληψη υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων πάνω από τις αποδεκτές δόσεις με την διατροφή, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει ανώτατα όρια υπολειμμάτων στα πρωτογενή εδάφιμα αγροτικά προϊόντα όπου συμπεριλαμβάνεται και η ελιά (European Communities, Council Directive 76/895, L340, 9.12.76). Για τα επεξεργασμένα τρόφιμα όπου ανήκει και το ελαιόλαδο, η Ευρωπαϊκή Ένωση δεν έχει καθορίσει MRLs και η πρακτική που συνήθως χρησιμοποιείται είναι η αποδοχή για αυτά των ορίων των πρωτογενών προϊόντων από τα οποία προέρχονται. Εξαιρέσεις υπάρχουν στις περιπτώσεις εκείνες όπου κατά τη διαδικασία μεταποίησης συμβαίνει συμπύκνωση ή αραίωση των υπολειμμάτων, όπως για τα υπολείμματα λιποδιαλυτών δραστικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στην καλλιέργεια της ελιάς και που με την ελαιοποίηση συγκεντρώνονται στο ελαιόλαδο.

Για την διευκόλυνση των εμπορικών συναλλαγών μεταξύ των διαφόρων χωρών με διαφορετικές νομοθεσίες σχετικά με τα υπολείμματα οι οργανισμοί FAO/WHO, έχουν θεσπίσει ανώτατα επιτρεπτά όρια φυτοφαρμάκων στις ελιές και το ελαιόλαδο. Ωστόσο, τα MRLs που έχουν θεσπιστεί για το ελαιόλαδο από την Codex Alimentarius Commission (Codex Alimentarius Commission-FAO/WHO, 1996) περιορίζονται στον αριθμό των έξι δραστικών ουσιών (πίνακας 3.16.).

Πίνακας 3.16. Μέγιστα επιτρεπτά όρια (MRL) υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο όπως ορίζονται από την επιτροπή Codex Alimentarius (1994¹, 1996², 2006³).

Δραστική ουσία	Φυτικό προϊόν	MRL (mg/kg)
Carbophenothion	Παρθένο ελαιόλαδο	0,2 ¹
Parathion	Παρθένο ελαιόλαδο	2 ²
Carbaryl	Παρθένο ελαιόλαδο	25 ³
Dimethoate	Ραφινάρισμένο ελαιόλαδο	0,05 ³
Fenthion (συνολικό, με τους μεταβολίτες του)	Παρθένο ελαιόλαδο	1 ³
	Παρθένο ελαιόλαδο	3 ^{3,*}
Methidathion	Παρθένο ελαιόλαδο	2 ³
Parathion	Παρθένο ελαιόλαδο	2 ³
Kresoxim methyl	Παρθένο ελαιόλαδο	0,7 ³

* Το όριο επισημαίνεται ως 7B(a), το οποίο σημαίνει ότι παραμένει προσωρινά στο στάδιο 7 έως την περαιτέρω θεώρηση της επιτροπής JMPR. Μετά την αναθεώρηση θα επιστρέψει στο στάδιο 6 για να σχολιαστεί από την κυβέρνηση.



Έτσι, παρά το γεγονός ότι οι FAO/WHO, έχει θεωρήσει κάποια MRLs για τα μεταποιημένα τρόφιμα, η επιτροπή Codex Alimentarius πρόσφατα επισημαίνει την αναγκαιότητα υιοθέτησης ενιαίας και θεμελιώδους πολιτικής για τον ορισμό και την αντιμετώπιση των ανώτατων ορίων υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα επεξεργασμένα τρόφιμα, προτείνει την αποδοχή των ορίων των πρωτογενών προϊόντων και για τα επεξεργασμένα τρόφιμα για τις περιπτώσεις όπου δεν λαμβάνει χώρα συμπύκνωση των υπολειμμάτων κατά την διεργασία επεξεργασίας τους και αιτείται στοιχεία για την τελευταία περίπτωση επεξεργασμένων τροφίμων, στα οποία ανήκει και το ελαιόλαδο (Codex Alimentarius Commission-FAO/WHO, CL 2006/20, 2006).



A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**Κεφάλαιο 4**

Προσδιορισμός υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο.

4.1. Μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων

Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων, ως μέρος της αναλυτικής χημείας διέπεται από τις ίδιες απαιτήσεις που απαιτεί η αξιόπιστη και ευαίσθητη ανάλυση. Επιπλέον όμως έχει τις εξής ιδιαιτερότητες:

- οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων είναι πολύ μικρές (της τάξεως ng/l-μg/kg ή μg/kg-αρχές mg/kg) σε συνάρτηση με τα αποδεκτά όρια υπολειμμάτων που θεσπίζουν οι διεθνείς οργανισμοί και τα οποία έχουν διαρκώς καθοδική τάση.
- το υπόστρωμα του δείγματος που αποτελείται από πολλά συστατικά με ποικίλες ιδιότητες συνυπάρχει και συνήθως παρεμποδίζει την μέτρηση.
- το ιστορικό των δειγμάτων είναι πολλές φορές άγνωστο.

Η όλο αυξανόμενη σημασία της γνώσης των υπολειμμάτων στις τροφές επέφερε μια εντυπωσιακή εξέλιξη στις τεχνικές και τη μεθοδολογία της ενόργανης χημικής ανάλυσης. Οι μέθοδοι υπολειμμάτων διακρίνονται σε ειδικές (specific), όταν προσδιορίζουν ένα γεωργικό φάρμακο και σε πολύ-υπολειμματικές (multiresidue), όταν προσδιορίζουν συγχρόνως πολλά γεωργικά φάρμακα. Η προσέγγιση μιας αναλυτικής μεθόδου στην ιδανική της εικόνα καθορίζεται από τους παρακάτω παράγοντες:

- 1 Εξειδίκευση (specificity), δηλαδή ο αριθμός των ουσιών που μπορούν να ανιχνευθούν με την ίδια αυτή μέθοδο.
- 2 Εκλεκτικότητα (selectivity), που αναφέρεται στην κατά προτίμηση ανίχνευση μιας ή περισσότερων ουσιών σε ένα μίγμα ξένων ουσιών.
- 3 Ευαισθησία (sensitivity), που είναι η κλίση της καμπύλης αναφοράς, δηλαδή ο ρυθμός μεταβολής του μεγέθους της ένδειξης προς τη μεταβολή της ποσότητας της ουσίας.
- 4 Κατώτατο όριο ανίχνευσης (limit of detection), που είναι η μικρότερη ποσότητα της ουσίας που αξιόπιστα προσδιορίζεται με την μέθοδο.



Μια νέα μέθοδος προσδιορισμού υπολειμμάτων, είναι απαραίτητο να ελέγχεται ως προς την ακρίβεια και την επαναληψιμότητά της. Η απόδοση ελέγχεται με την ανάλυση πραγματικών δειγμάτων, στα οποία γίνεται τεχνητή, στο εργαστήριο, προσθήκη του γεωργικού φαρμάκου (εμβολιασμός δείγματος-spiking) σε διάφορες συγκεντρώσεις που είναι κοντά στο ανώτατο ανεκτό όριο. Για να είναι αποδεκτή η μέθοδος θα πρέπει η απόδοσή της να κυμαίνεται από 70-110%, με μέσο όρο μεγαλύτερο από 80%. Ο συντελεστής μεταβλητότητας (coefficient of variation-C.V.) ή σχετική τυπική απόκλιση τιμών των αποδόσεων (relative standard deviation-R.S.D) ελέγχει την επαναληψιμότητα της μεθόδου και εξαρτάται από το επίπεδο της συγκέντρωσης της προσδιοριζόμενης ουσίας (συνήθως αυξάνει όσο η συγκέντρωση πλησιάζει το κατώτατο όριο ανίχνευσης). Στον πίνακα 4.1., παρουσιάζονται τα αποδεκτά όρια αποδόσεων και επαναληψιμότητας των μεθόδων ποσοτικοποίησης υπολειμμάτων.

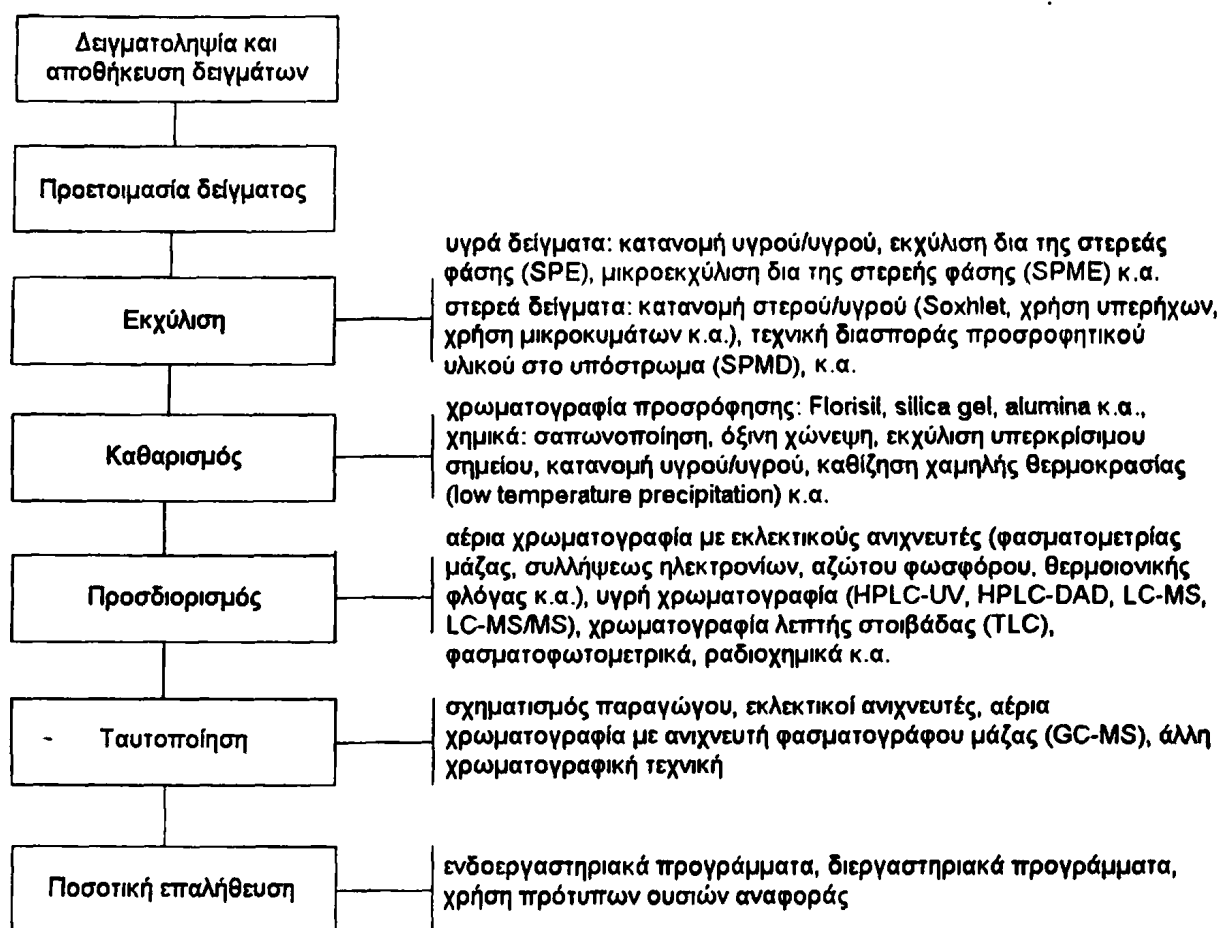
Πίνακας 4.1. Αποδεκτά κριτήρια μεθόδων ποσοτικοποίησης.

Εύρος συγκέντρωσης εμβολιασμού (mg/kg)	Επαναληψιμότητα RSD%	Εύρος μέσων ανακτήσεων (%)
0,001-0,01	30	70-110
>0,01-0,1	20	70-110
>0,1-1	15	70-110
>1	10	70-110

Στην διαδικασία κάθε προσδιορισμού πρέπει να τηρούνται αυστηρά όλοι οι κανόνες καλής εργαστηριακής πρακτικής λόγω του ότι τα περιθώρια σφάλματος είναι μικρότερα στις αναλύσεις υπολειμμάτων από ότι στις άλλες αναλύσεις και τυχόν λάθος μπορεί να ακυρώσει όλα τα αποτελέσματα. Επίσης, η ανάλυση των υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στα τρόφιμα θα πρέπει να περιέχει και τους μεταβολίτες για να είναι πλήρης.

Η ανάλυση των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων συνήθως περιλαμβάνει τα στάδια που παρουσιάζονται και στο σχήμα 4.1. και περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους.



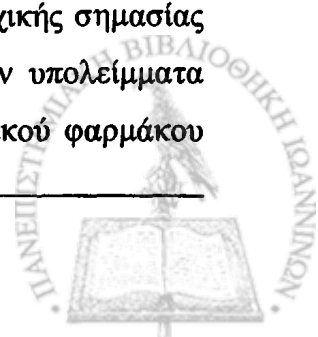


Σχήμα 4.1. Βασικά στάδια που περιλαμβάνει η ανάλυση των υπολειμμάτων.

4.2. Δειγματοληψία και αποθήκευση των δειγμάτων

Τα πειράματα υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων γίνονται με χρησιμοποίηση εμπορικών σκευασμάτων και όχι εργαστηριακών παρασκευασμάτων, γιατί η μορφή του σκευάσματος επηρεάζει την υποβάθμιση του γεωργικού φαρμάκου. Η εφαρμογή θα πρέπει να πραγματοποιείται ομοιόμορφα και με τρόπο ανάλογο της γεωργικής πρακτικής. Οι κλιματολογικές συνθήκες, η ποικιλία του γεωργικού προϊόντος, η καλλιεργητική περίοδος και οι καλλιεργητικές μέθοδοι έχουν σημαντική επίδραση στα υπολείμματα και γι' αυτό θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη.

Στις μελέτες υπολειμμάτων ο σχεδιασμός του πειράματος, η ποσότητα των δειγμάτων και ο τρόπος δειγματοληψίας και αποθήκευσης των δειγμάτων είναι πρωταρχικής σημασίας προκειμένου να ληφθούν δείγματα γεωργικού προϊόντος, που θα περιέχουν υπολείμματα γεωργικού φαρμάκου αντιπροσωπευτικά, ανάλογα με την χρήση του γεωργικού φαρμάκου



που έγινε. Έτσι, για το έλεγχο των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα η δειγματοληψία από κάθε πειραματικό τεμάχιο για να είναι αντιπροσωπευτική θα πρέπει να διεξαχθεί σύμφωνα με τις οδηγίες των FAO/WHO (Codex Alimentarius Commission, CAC/GL 33-1999). Στον πίνακα 4.2., παρουσιάζονται οι ελάχιστες ποσότητες εργαστηριακού δείγματος που απαιτούνται για την δειγματοληψία του ελαιοκάρπου και του ελαιολάδου για τον έλεγχο των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων, σύμφωνα με τις εν λόγω οδηγίες των FAO/WHO.

Πίνακας 4.2. Αντιπροσωπευτικές ποσότητες εργαστηριακού και αναλυτικού δείγματος για τον έλεγχο των υπολειμμάτων στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο.

Ελιές-Κατηγορία Α ¹ (πρωτογενή εδάδιμα αγροτικά προϊόντα) Ομάδα 1.1. ¹ Φρέσκα προϊόντα μικρού μεγέθους	
Είδος πρωταρχικού δείγματος	Τυποποιημένες ή χύμα μονάδες με ειδικό δειγματολήπτη ²
Ελάχιστη ποσότητα εργαστηριακού δείγματος	1,0 kg
Παρασκευή αναλυτικού δείγματος	Τεμαχισμός και ομογενοποίηση ολόκληρης της ποσότητας. Απομάκρυνση του στέμματος και του πυρήνα. Το υπόλειμμα υπολογίζεται για όλη την ποσότητα του καρπού
Ελαιόλαδο-Κατηγορία D ¹ (επεξεργασμένα τρόφιμα), Ομάδα 5.4. ¹ Υγρά προϊόντα	
Είδος πρωταρχικού δείγματος	Τυποποιημένες ή χύμα μονάδες με ειδικό δειγματολήπτη ²
Ελάχιστη ποσότητα εργαστηριακού δείγματος (kg)	0,5 L ή 0,5 kg
Παρασκευή αναλυτικού δείγματος	Λήψη αναλυτικής ποσότητας μετά από ανάδευση

¹ Ταξινόμηση σύμφωνα με τον κώδικα διατροφής των FAO-WHO (Codex Alimentarius, 1993)

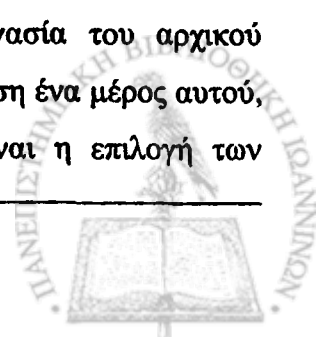
² Όργανο δειγματοληψίας:

i) Εργαλείο, όπως σέσουλα, κουτάλα, τρυπητήρι, μαχαίρι ή αιχμηρή ράβδος, που χρησιμοποιείται για τη λήψη μιας μονάδας από συνολικό δείγμα, από συσκευασίες (όπως βαρέλια, μεγάλα κεφάλια τυριού) ή από μονάδες κρέατος ή πουλερικών που είναι πολύ μεγάλες για να ληφθούν ως πρωταρχικά δείγματα.

ii) Για υλικά όπως ασυσκευαστα φύλλα, ως όργανο δειγματοληψίας μπορούν να θεωρηθούν και τα χέρια του δειγματολήπτη.

4.3. Προετοιμασία αναλυτικού δείγματος

Πριν την κυρίως αναλυτική εργασία, προηγείται μια κατεργασία του αρχικού δείγματος (εργαστηριακού, πίνακας 4.2.) έτσι ώστε να ληφθεί για ανάλυση ένα μέρος αυτού, κατά το δυνατόν αντιπροσωπευτικό του όλου. Το πρώτο στάδιο είναι η επιλογή των



κατάλληλων τεμαχίων του δείγματος και το δεύτερο η άλεση, η ομογενοποίηση της συνολικής ποσότητας των επιλεγμένων τεμαχίων, έτσι ώστε από το ομοιογενές υλικό που θα προκύψει να παίρνονται τα αναλυτικά δείγματα. Η προετοιμασία των αναλυτικών δειγμάτων για τις ελιές και το ελαιόλαδο παρουσιάζεται επίσης στον πίνακα 4.2..

4.4. Εκχύλιση των υπολειμμάτων

Η απομόνωση των υπολειμμάτων από τα φυτικά και περιβαλλοντικά δείγματα δεν μπορεί να επιτευχθεί με μια ενιαία μεθοδολογία εκχύλισης λόγω του μεγάλου εύρους φυσικοχημικών ιδιοτήτων των αναλυτών και των διαφορετικών χαρακτήρων των υποστρώματων. Θεμελιώδους σημασίας πρόβλημα στις πολύ-υπολειμματικές μεθόδους εκχύλισης αποτελούν τα συνεκχυλιζόμενα συστατικά του υποστρώματος το οποίο μεγεθύνεται όσο η μέθοδος περιλαμβάνει αναλύτες με μεγάλο εύρος διαφορετικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων. Έτσι, η επιλογή της διεργασίας εκχύλισης των τοξικών ουσιών στα διάφορα υποστρώματα απαιτεί την προσεκτική μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των αναλυτών σε συνδυασμό με τη σύσταση του υποστρώματος.

Η παραλαβή των υπολειμμάτων από τα διάφορα διατροφικά ή περιβαλλοντικά υποστρώματα συνήθως πραγματοποιείται με την χρήση οργανικών διαλυτών. Η εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες στηρίζεται στο διαχωρισμό των χημικών ουσιών με βάση τη διαφορετική διαλυτότητά τους σε ένα σύστημα δυο πρακτικά μη αναμιγνυόμενων υγρών (LLE) ή την κατανομή του προς εκχύλιση συστατικού στο διαλύτη και τη στερεά φάση (SLE). Οι διάφορες ουσίες κατανέμονται εκλεκτικά στις δυο φάσεις. Ο λόγος των συγκεντρώσεων μιας ουσίας στις δυο φάσεις είναι γνωστός ως συντελεστής κατανομής (partition coefficient- k) και υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$k = p/q$$

Όπου p είναι το κλάσμα της ποσότητας στον οργανικό διαλύτη και q το αντίστοιχο κλάσμα στην σχετικά πολική υγρή φάση ή στερεά φάση. Η γνώση οποιουδήποτε από τους τρεις όρους (k , p , q), καθορίζει και τους άλλους δυο, διότι $p+q = 1$. Συνήθως για την περιγραφή της απόδοσης χρησιμοποιούνται οι τιμές του p , π.χ. $p = 0,70$, υποδεικνύοντας ότι το 70% της ουσίας βρίσκεται στην οργανική φάση. Από αναλυτικής πλευράς, ο διαχωρισμός θεωρείται ποσοτικός αν έχει παραληφθεί το 99,9% της ποσότητας των γεωργικών φαρμάκων.



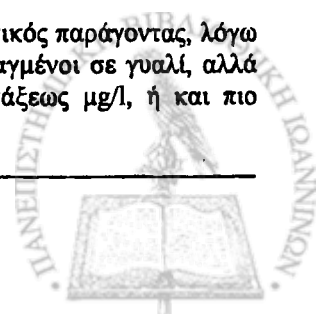
Γενικά, για την εκχύλιση υδρόφιλων γεωργικών φαρμάκων χρησιμοποιούνται υδρόφιλοι διαλύτες και αντίστοιχα λιπόφιλοι διαλύτες στα λιπόφιλα γεωργικά φάρμακα. Τα κριτήρια που λαμβάνονται υπόψη για την επιλογή του διαλύτη εκχύλισης είναι:

- Έλλειψη αντίδρασης μεταξύ του διαλύτη και των γεωργικών φαρμάκων
- Η πολικότητα των προς προσδιορισμό γεωργικών φαρμάκων
- Η διαλυτότητα των γεωργικών φαρμάκων στους διάφορους διαλύτες
- Ο τύπος του προς ανάλυση δείγματος
- Η τοξικότητα του διαλύτη
- Η πτητικότητα του διαλύτη
- Η καθαρότητα του διαλύτη¹
- Το κόστος του διαλύτη
- Ο τύπος της μεθόδου (ειδική ή πολύ-υπολειμματική)

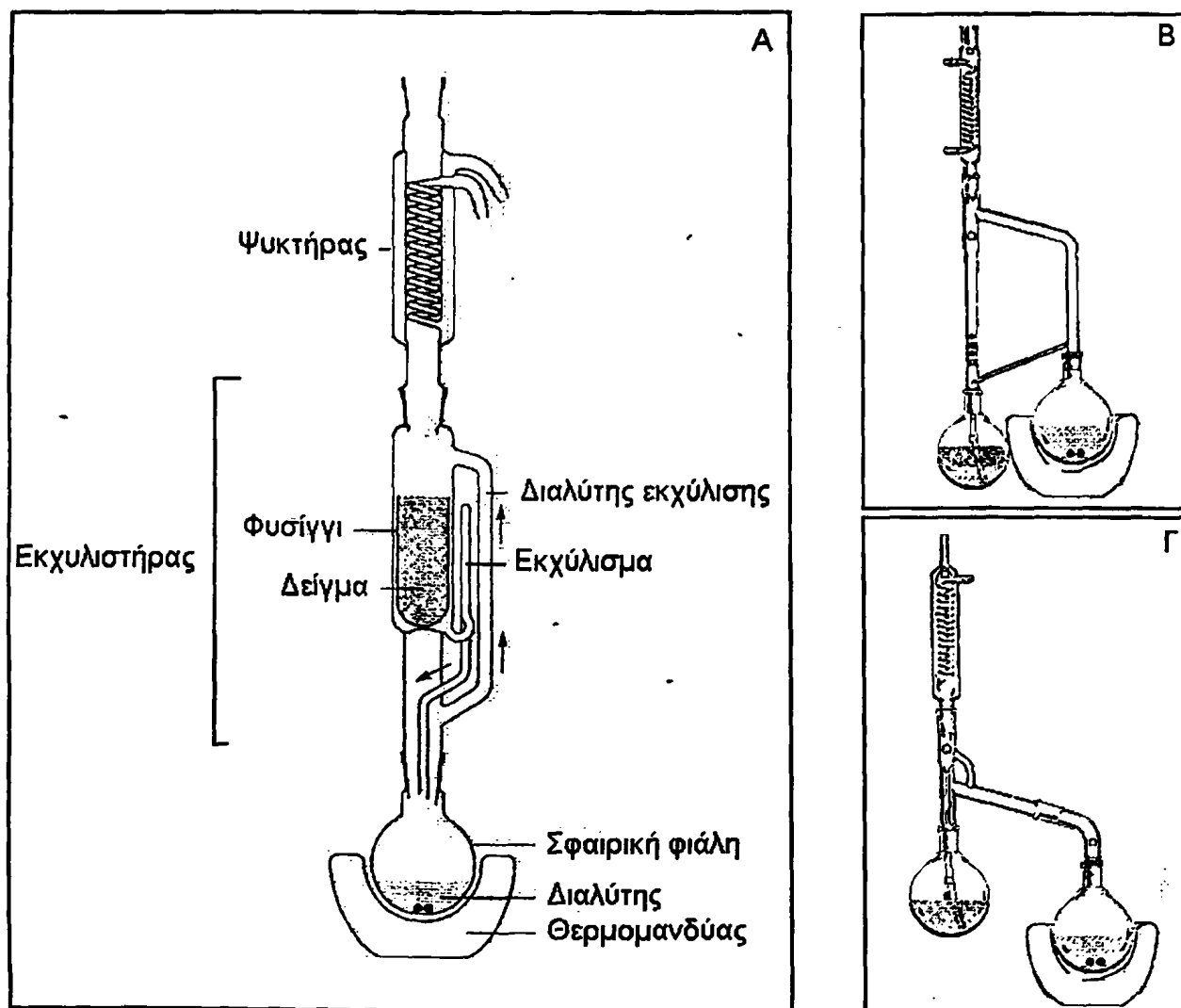
Η ακετόνη, το ακετονιτρίλιο, η μεθανόλη και ο οξεικός αιθυλεστέρας είναι οι πιο ευρέως διαδεδομένοι διαλύτες εκχύλισης στην εκχύλιση γεωργικών φαρμάκων από τα τρόφιμα.

Ανάλογα με την φυσική κατάσταση του προς ανάλυση δείγματος, η εκχύλιση διακρίνεται σε εκχύλιση υγρού/υγρού (liquid/liquid extraction-LLE) ή εκχύλιση στερεού/υγρού (solid/liquid extraction-SLE). Η υγρού/υγρού εκχύλιση είναι από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους παραλαβής των υπολειμμάτων από τα διάφορα διατροφικά και περιβαλλοντικά υποστρώματα και αποτελεί την επίσημη μέθοδο εκχύλισης στα περισσότερα πρωτόκολλα αναλυτικών μεθόδων υπολειμμάτων. Η υγρού/υγρού εκχύλιση στηρίζεται στο διαχωρισμό των χημικών ουσιών με βάση τη διαφορετική διαλυτότητά τους σε ένα σύστημα δυο πρακτικά μη αναμιγνύομενων υγρών. Μπορεί να διακριθεί σε συνεχής όπου το δείγμα εκχυλίζεται με την συσκευή Soxhlet και ασυνεχής όπου το δείγμα εκχυλίζεται με επαναληπτικές δόσεις διαλύτη με μηχανική ανάδευση ή σε συσκευή υπερήχων. Παρά τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει η εκχύλιση (σχετικά υψηλό κόστος, χρονοβόρα και επίπονα στάδια) βρίσκει ευρεία εφαρμογή κυρίως λόγω της υψηλής εκλεκτικότητας και της ευρείας χρήσης της στην απομόνωση διαφορετικών γεωργικών φαρμάκων με μεγάλο εύρος φυσικοχημικών ιδιοτήτων. Το μειονέκτημα του σχετικά υψηλού κόστους της χρήσης

¹ Η καθαρότητα του διαλύτη εκχύλισης στην ανάλυση υπολειμμάτων είναι πολύ σημαντικός παράγοντας, λόγω των ευαίσθητων συστημάτων ανίχνευσης. Χρησιμοποιούνται συνήθως διαλύτες αποσταγμένοι σε γυαλί, αλλά και προδιαγραφών καθαρότητας 'pesticide residue', που περιέχουν προσμίξεις της τάξεως $\mu\text{g/l}$, ή και πιο χαμηλά.



μεγάλων όγκων δείγματος και διαλυτών και του επακόλουθου κινδύνου επιμολύνσεων οδήγησε στην βελτιωμένη έκδοση της μεθόδου την υγρού/υγρού μικροεκχύλιση (Liquid-Liquid Microextraction-LLME) στην οποία χρησιμοποιούνται μικρές ποσότητες δείγματος (1,5-10 ml) και οργανικού διαλύτη (μl ή ml).



Σχήμα 4.2. Εκχύλιση Soxhlet: Α. στερεού/υγρού, Β. υγρού/υγρού με διαλύτη βαρύτερο του υγρού και Γ. υγρού/υγρού με διαλύτη ελαφρύτερο του νερού.

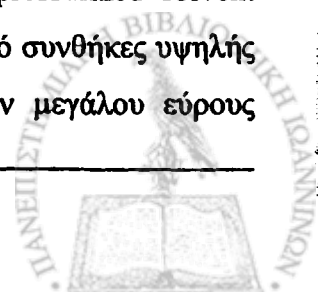
Η εκχύλιση στερεού/υγρού περιλαμβάνει την εκχύλιση του ομογενοποιημένου στερεού δείγματος με τον οργανικό διαλύτη και μπορεί να διακριθεί σε συνεχή όπου το δείγμα εκχυλίζεται με την συσκευή Soxhlet και ασυνεχή όπου το εξεταζόμενο δείγμα εκχυλίζεται διαδοχικά έως την ποσοτική λήψη του γεωργικού φαρμάκου. Στην εκχύλιση Soxhlet, το προς

εκχύλιση δείγμα (5 - 50 g) τοποθετείται στον εκχυλιστήρα της ειδικής συσκευής (σχήμα 4.2.), και εκχυλίζεται με τον οργανικό διαλύτη (100-200 ml) για 4-18 ώρες. Παρά το ότι η διαδικασία είναι χρονοβόρα, η εκχύλιση βρίσκει ευρεία εφαρμογή διότι επιτυγχάνονται υψηλές ανακτήσεις (Pensado et al. 2005).

Η πιο εξελιγμένη τεχνική της εκχύλισης στερεού/υγρού που βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην ανάλυση υπολειμμάτων στα στερεά τρόφιμα αλλά και τα εδαφικά δείγματα είναι η εκχύλιση με μηχανική ανάμιξη σε υψηλές ταχύτητες (blending) ή με την χρήση συσκευής υπερήχων (sonication). Η εκχύλιση γενικά περιλαμβάνει την ομογενοποίηση του δείγματος με οργανικό διαλύτη (συνήθως ακετόνη ή ακετονιτρίλιο) και μηχανική ανάδευση σε αναμκτήρα (mixer) υψηλών ταχυτήτων, ή χρήση υπερήχων. Επειδή τόσο η ακετόνη, όσο και το ακετονιτρίλιο είναι διαλύτες αναμίξιμοι με το νερό στην πράξη ο πραγματικός διαλύτης εκχύλισης είναι το μίγμα ακετόνης-νερού ή ακετονιτρίλιου νερού. Στην συνέχεια οι προς ανάλυση ενώσεις εκχυλίζονται σε έναν άπολο διαλύτη με υγρού/υγρού εκχύλιση. Οι μέθοδοι παρουσιάζουν υψηλές ανακτήσεις καθώς οι υψηλές συχνότητες που χρησιμοποιούνται στην διαδικασία της ομογενοποίησης συμβάλουν στην απελευθέρωση των αναλυτών που παγιδεύονται στα σωματίδια του στερεού υποστρώματος και βρίσκει ευρεία χρήση στην ανάλυση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα φρούτα, τα λαχανικά, τα δημητριακά αλλά και στα εδαφικά δείγματα.

Στις σύγχρονες τεχνικές εκχύλισης με οργανικούς διαλύτες από στερεά και υγρά δείγματα ανήκει και τεχνική εκχύλισης με μικροκύματα (microwave assisted extraction-MAE) και η επιταχυνόμενη εκχύλιση με διαλύτη (accelerated solvent extraction-ASE). Κατά την MAE, το δείγμα αναμιγνύεται με τον οργανικό διαλύτη και ακτινοβολείται σε συμβατικούς φούρνους μικροκυμάτων, χωρίς το αιώρημα να φτάσει στο σημείο βρασμού του (συνήθως για 30s σε συχνότητα 2450Hz). Η ακτινοβολία επαναλαμβάνεται μερικές φορές για να επιτευχθούν οι μέγιστες ανακτήσεις της εκχυλιζόμενης ουσίας. Μετά την ακτινοβολία τα δείγματα φυγοκεντρούνται και παραλαμβάνεται το υπερκείμενο. Η μέθοδος είναι απλή και παρουσιάζει το πλεονέκτημα του μικρού χρόνου εκχύλισης ενώ οι αποδόσεις είναι ανάλογες των κλασικών μεθόδων εκχύλισης με οργανικούς διαλύτες.

Η ASE αναφέρεται και ως εκχύλιση με διαλύτη υπό πίεση (pressurized solvent extraction-PSE) και εφαρμόζεται από το 1995. Η ASE λαμβάνει χώρα υπό συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Επιτρέπει την χρήση συμβατικών διαλυτών μεγάλου εύρους



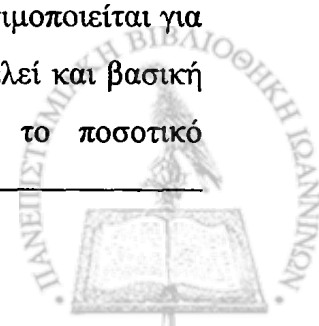
πολικοτήτων καθώς και μίγματα αυτών και παρέχει την δυνατότητα χρήσης μεγάλου εύρους πιέσεων (5-200 atm) και θερμοκρασίας (από θερμοκρασίες δωματίου έως 200°C) για την διατήρηση των διαλυτών σε υγρή κατάσταση. Οι υψηλές πιέσεις εξασφαλίζουν την αποτελεσματική διείσδυση του διαλύτη στους πόρους του δείγματος ενώ οι υψηλές θερμοκρασίες αυξάνουν τον ρυθμό διάχυσης, τη μεταφορά μάζας και την διαλυτότητα των υπό εξέταση ενώσεων και μειώνουν το ιξώδες και την επιφανειακή τάση των διαλυτών, μειώνοντας έτσι κατά πολύ τους όγκους εκχύλισης των διαλυτών (Ahment, 2001).

Η εκχύλιση υπερκρίσιμου σημείου (supercritical fluid extraction-SFE) αποτελεί άλλη μια σύγχρονη τεχνική η οποία λόγω της υψηλής εκλεκτικότητας που παρουσιάζει αλλά και λόγω της χρήσης πολύ μικρών όγκων διαλυτών συγκεντρώνει όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον των αναλυτών υπολειμμάτων. Στην εκχύλιση χρησιμοποιούνται ρευστά σε υπερκρίσιμη κατάσταση (συνήθως CO₂, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας (31°C) και πίεσης (72,8 atm) κρίσιμου σημείου) τα οποία παρουσιάζουν παρόμοια πυκνότητα με τους υγρούς διαλύτες, αλλά χαμηλότερο ιξώδες και υψηλότερους συντελεστές διάχυσης. Ο συνδυασμός των ανωτέρω ιδιοτήτων οδηγούν στην αποτελεσματικότερη και ταχύτερη εκχύλιση των αναλυτών σε σχέση με την εκχύλιση με υγρούς διαλύτες ενώ σε σύγκριση με την εκχύλιση σε στερεά προσροφητικά υλικά έχει το πλεονέκτημα του ενός βήματος στην πειραματική πορεία εκχύλισης. Τα εκχυλίσματα της SFE είναι σχετικά καθαρά και το πλεονέκτημα του μικρού εκχυλιστικού όγκου μπορεί να θεωρηθεί και μειονέκτημα στην περίπτωση που απαιτούνται να αναλυθούν μεγαλύτερες ποσότητες δείγματος (Ahment, 2001).

Άλλες, τεχνικές εκχύλισης που βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην ανάλυση των υπολειμμάτων είναι η εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (solid phase extraction-SPE), η μικροεκχύλιση δια της στερεάς φάσης (solid phase micro extraction-SPME) και η εκχύλιση διασποράς προσροφητικού υλικού στο υπόστρωμα (solid phase matrix dispersion-SPMD) οι οποίες ουσιαστικά βασίζονται στην χρωματογραφία προσρόφησης και περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους.

4.4.1. 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. Η SPE βασίζεται στην θεωρία της χρωματογραφίας προσρόφησης.

Η χρωματογραφία προσρόφησης χαρακτηρίζεται από τον Snyder (1964) ως γενική τάξη μετασχηματισμών φάσεων, ή διαδικασία μοριακής κατανομής. Το χρωματογραφικό σύστημα αποτελείται από μια στατική φάση (προσροφητικό) και μια κινητή φάση (διαλύτης έκλυσης). 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 κατακράτηση των ενώσεων επιτυγχάνεται με ισχυρές, ωστόσο αντιστρεπτές αλληλεπιδράσεις, εφόσον μετά την εκχύλιση οι ενώσεις μεταφέρονται σε κάποιο οργανικό διαλύτη, για τον οποίον ο συντελεστής διάχυσης της προς εκχύλιση ένωσης είναι μεγαλύτερος. Τυπικά είδη τέτοιων αλληλεπιδράσεων είναι οι υδρόφοβες (μη πολικές αλληλεπιδράσεις, δυνάμεις Van der Waals ή διασποράς) όπου συνήθως λαμβάνουν χώρα στα συστήματα SPE ανάστροφης φάσης, οι υδρόφιλες (πολικές αλληλεπιδράσεις, δεσμοί υδρογόνου, αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου) όπου συνήθως λαμβάνουν χώρα στα συστήματα SPE κανονικής φάσης και οι αλληλεπιδράσεις ηλεκτροστατικής φύσεως μεταξύ φορτισμένων ομάδων της ένωσης και της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού όπου συνήθως λαμβάνουν χώρα στα συστήματα SPE ιονανταλλαγής.

Πίνακας 4.3. Η ενέργεια των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων κατά τη διαδικασία εκχύλισης δια της στερεάς φάσης.

Είδος αλληλεπίδρασης	Ενέργεια (Kcal/mol)
Δυνάμεις διασποράς	1-5
Διπόλου-διπόλου	2-7
Διπόλου-επαγόμενου διπόλου	5-10
Δεσμός υδρογόνου	5-10
Ιοντικός δεσμός	50-200
Ομοιοπολικός δεσμός	100-1000

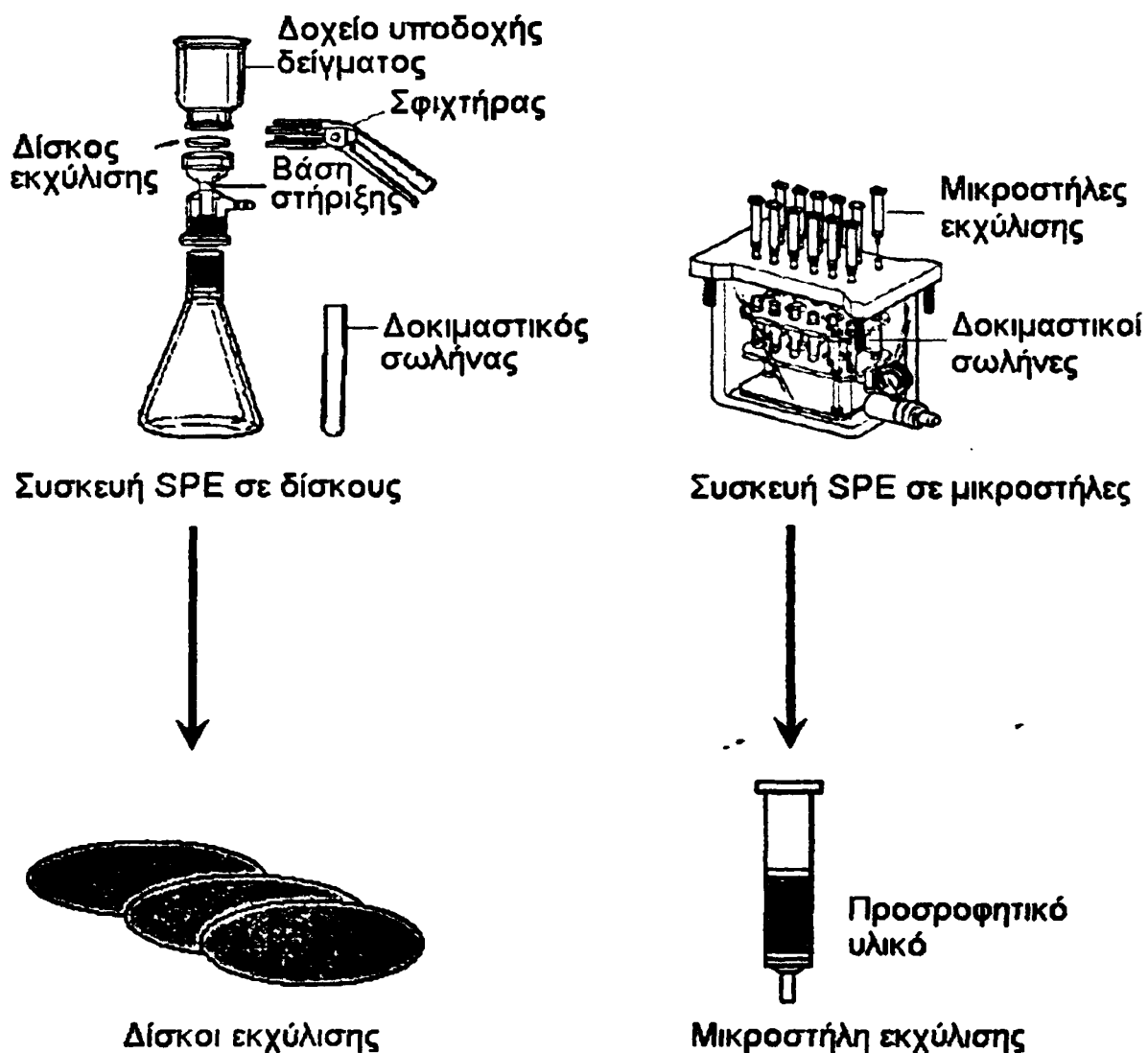
Πηγή: Hennion 1999



Πίνακας 4.4. Κυριότερα προσροφητικά υλικά για την εκχύλιση δια της στερεάς φάσης.

Προσροφητικά υλικά	Μηχανισμός κατακράτησης	Χαρακτηριστικά	Εφαρμογή
n-αλκυλομάδες συζευγμένες σε πυριτική πηκτή (C ₈ , C ₁₈)	Ανάστροφης φάσης	Καλή επαναληψιμότητα και γρήγορη εξισορρόπηση κατά την αλλαγή διαλυτών. Ασταθή σε ακραίες τιμές pH.	Μη πολικές και μικρής πολικότητας
Πολυμερή στυρενίου-διβυλβενζολίου	Ανάστροφης φάσης	Εμφανίζουν 20-50 φορές μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης σε σύγκριση με τα υλικά C ₁₈ . Δεν είναι ιδιαίτερα σταθερά σε υψηλές πιέσεις γι' αυτό πρέπει να αποφεύγεται η χρήση μεγάλων ροών.	Μη πολικές έως ενδιάμεσης πολικότητας, αρωματικές.
Γραφίτοποιημένος άνθρακας	Ανάστροφης Φάσης ή προσρόφησης	Εμφανίζουν 20-50 φορές μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης σε σύγκριση με τα υλικά C ₁₈ με υδρόφοβες ή πολικές αλληλεπιδράσεις.	Μη πολικές έως μετρίως πολικές.
Αλουμίνα (Alumina)	Προσρόφηση	Στην ανάλυση υπολειμμάτων χρησιμοποιείται περισσότερο για τον καθαρισμό των εκχυλισμάτων.	Χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση με προσρόφηση πολικών ενώσεων ενώ με κατάλληλη ρύθμιση του pH ο μηχανισμός μπορεί να γίνει ιονανταλλαγής.
Πυριτικό μαγνήσιο (Florisil)	Προσρόφηση	Στην ανάλυση υπολειμμάτων χρησιμοποιείται περισσότερο για τον καθαρισμό των εκχυλισμάτων λιπαρών δειγμάτων	Πολικές ενώσεις
Πολικές ομάδες (-Διόλης, -NH ₂) συζευγμένες σε πυριτική πηκτή	Κανονικής φάσης	Για εκχύλιση πολικών ενώσεων, τα υλικά με -NH ₂ , χρησιμοποιούνται και για την ασθενή ανιονανταλλαγή υδρογονανθράκων και οργανικών οξέων.	Πολικές ενώσεις
Ιονανταλλακτικές ρητίνες	Ιονανταλλαγή	Η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων ανόργανων ιόντων παρεμποδίζουν τη συγκράτηση των ενώσεων, μειώνοντας τις ανακτήσεις. Συνήθως απαιτείται απομάκρυνση των παρεμποδιστικών ιόντων με καθαρισμό των υλικών πριν τη χρήση	Κατιονικές-ανιονικές
Προσροφητικά υλικά με υποκαταστάτες μέταλλα	Ανταλλαγή υποκαταστατών	Με κατάλληλη τροποποίηση του προσροφητικού υλικού μπορεί να διαχωριστεί εκλεκτικά μεγάλος αριθμός οργανικών και ανόργανων ενώσεων, με ιδιαίτερη έμφαση στα σύμπλοκα μεταλλικών στοιχείων.	Οργανικές ενώσεις που σχηματίζουν σύμπλοκα με μέταλλα





Σχήμα 4.3. Συσκευές εκχύλισης δια της στερεάς φάσης.

Στον πίνακα 4.3. αναφέρονται οι ενέργειες των παραπάνω δεσμών, ενώ στον πίνακα 4.4. παρουσιάζονται μερικά από τα προσροφητικά υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί στην βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό των οργανικών ενώσεων και ο μηχανισμός διαχωρισμού που λαμβάνει χώρα κατά την εκχύλιση. Η εκχύλιση είναι το αποτέλεσμα ανταγωνιστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δυνάμεων που συγκρατούν τις οργανικές ενώσεις στο υγρό δείγμα ή οργανικό εκχύλισμα και των δυνάμεων διάχυσης που προάγουν τη μεταφορά των ενώσεων από το μέσο του δείγματος στα προσδεδεμένα οργανικά μόρια που εντοπίζονται στην προσροφητική επιφάνεια.



Πριν από την επιλογή του προσροφητικού, θα πρέπει να προηγείται μελέτη της φυσικοχημείας του συστήματος και να λαμβάνονται υπόψη παράμετροι όπως οι χαρακτηριστικές ομάδες των αναλυτών, η φύση του προσροφητικού υλικού, οι ενέργειες των σχηματιζόμενων δεσμών, οι δευτερεύουσες επιδράσεις, καθώς και η αλληλεπίδραση του προσροφητικού και των προς ανάλυση ενώσεων με τα υπόλοιπα συστατικά του υποστρώματος (Masque et al. 1998).

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) (σχήμα 4.3.).

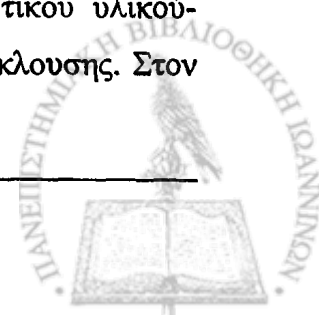
Η τεχνική της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

α) 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 καλύτερη επιφανειακή επαφή. Επιπλέον, με τη διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται απομάκρυνση ξένων προς την ανάλυση, προσροφημένων οργανικών ουσιών, από το στρώμα του προσροφητικού (Mayer et. al. 1994, Thurman et al. 1998).

β) 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.

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

δ) 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. Στον



πίνακα 4.5. παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των συνηθέστερα χρησιμοποιούμενων διαλυτών στα διάφορα συστήματα SPE.

Πίνακας 4.5. Χαρακτηριστικά διαλυτών που συνήθως χρησιμοποιούνται στην εκχύλιση δια της στερεάς φάσης.

Πολικότητα			Διαλύτες	Δείκτης Πολικότητας (Polarity Index)	Διαλυτότητα στο νερό
Μη πολική	Ισχυρή Ανάστροφη Φάση	Ασθενής Κανονική Φάση	Εξάνιο	0,0	ΟΧΙ
			Ισοοκτάνιο	-0,4	ΟΧΙ
			Τετραχλωράνθρακας	1,6	ΟΧΙ
			Χλωροφόρμιο	4,1	ΟΧΙ
			Διχλωρομεθάνιο	3,1	ΟΧ
			Τετραυδροφουράνιο	4,0	ΝΑΙ
			Διαιθυλαιθέρας	2,8	ΟΧΙ
			Οξικός αιθυλεστέρας	4,4	μικρή
			Ακετόνη	5,1	ΝΑΙ
			Ακετονιτρίλιο	5,8	ΝΑΙ
			Ισοπροπανόλη	3,9	ΝΑΙ
			Μεθανόλη	5,1	ΝΑΙ
			Νερό	9,0	ΝΑΙ
			Οξικό οξύ	6,2	ΝΑΙ

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της SPE είναι η φύση, ο όγκος και το pH του δείγματος:

Επίδραση της φύσης του δείγματος

Σημαντικά μειωμένες ανακτήσεις έχουν παρατηρηθεί σε δείγματα που περιέχουν υψηλά ποσοστά διαλυμένου οργανικού άνθρακα, φαινόμενο το οποίο αποδίδεται στον ανταγωνισμό μεταξύ μη πολικών ενώσεων και άλλων υδρόφοβων ομάδων που περιέχονται στο δείγμα για την κάλυψη των ενεργών θέσεων του προσροφητικού. Αρνητική επίδραση στην απόδοση της μεθόδου έχει και η παρουσία αιωρούμενων στερεών. Έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία χουμικών ενώσεων στο νερό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της φαινόμενης διαλυτότητας ορισμένων φαρμακευτικών, λόγω των δεσμών που δημιουργούνται με αυτά, οι

οποίοι μπορεί να είναι δεσμοί υδρογόνου, ομοιοπολικοί ή ηλεκτροστατικής φύσεως. Οι χουμικές ενώσεις προσροφώνται στα αιωρούμενα στερεά και αποτελούν το οργανικό μέρος της αιωρούμενης φάσης (Landrum et al. 1984, Chiu et al. 1986). Ωστόσο, η παρεμποδιστική δράση χουμικών και φουλβικών στην εκχύλιση οργανικών ενώσεων από το νερό περιορίζεται με τη χρήση πολυμερών προσροφητικών υλικών (Barcelo and Hennion, 1997)

Σε υδατικά δείγματα με εν γένει αυξημένη ιοντική ισχύ, όπως για παράδειγμα στο θαλασσινό νερό ή το νερό των εκβολών, οι ανακτήσεις της SPE αυξάνονται λόγω της εξασθένησης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των απεντοπισμένων μορίων και του νερού (Akerblom 1985). Γενικότερα, η διαλυτότητα των οργανικών ενώσεων μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με το συντελεστή ενεργότητας του διαλύματος που περιέχονται (salting-out effect), επηρεάζοντας έτσι διεργασίες όπως η προσρόφηση, η εξάτμιση και η βιοσυσσώρευση (Xie et al. 1997).

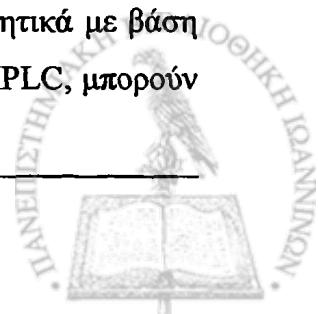
Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται από την εξίσωση Setschenow:

$$\log(y/y_0) = \log(S_0/S) = K_s C_s$$

όπου y_0 και y είναι οι συντελεστές ενεργότητας για τον οργανικό αναλύτη στο απεσταγμένο νερό και σε διάλυμα άλατος αντίστοιχα, S_0 και S είναι οι διαλυτότητες του αναλύτη στο απεσταγμένο νερό και σε διάλυμα άλατος αντίστοιχα, K_s είναι η σταθερά Setschenow και C_s η μοριακή συγκέντρωση του διαλύματος του άλατος. Με βάση τη βιβλιογραφία, η παραπάνω εξίσωση σε σπάνιες μόνο περιπτώσεις είναι αρνητική (salting-in effect), όπως για παράδειγμα στη περίπτωση που ο ηλεκτρολύτης περιέχει υπερχλωρικά ιόντα ή τεταρτοταγής αμίνες (Xie et al. 1997).

Η επίδραση του pH

Η ρύθμιση του pH, κατά την εφαρμογή της τεχνικής SPE, θα πρέπει να γίνεται με γνώμονα τόσο τη φύση των εκχυλιζόμενων ενώσεων, όσο και τη χημική σύνθεση της στερεάς φάσης του προσροφητικού που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί, δεδομένου ότι πολλά προσροφητικά είναι ασταθή σε ακραίες τιμές pH. Συγκεκριμένα, τα προσροφητικά με βάση το οξείδιο του πυριτίου (silica), όπως αυτά που χρησιμοποιούνται σε στήλες HPLC, μπορούν



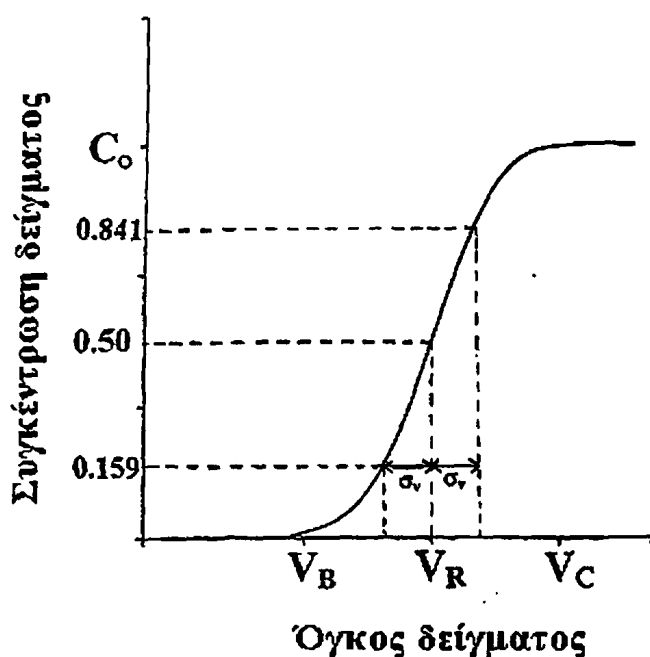
να χρησιμοποιηθούν για τιμές pH 2-8. Για τιμές που βρίσκονται εκτός της περιοχής αυτής, η προσδεδεμένη φάση μπορεί να αλλάξει μορφή, να υδρολυθεί και να διαχωριστεί από τη φάση του οξειδίου του πυριτίου. Ο περιορισμός αυτός μπορεί να ξεπεραστεί με τη χρήση πορωδών πολυμερών προσροφητικών ή προσροφητικών ενεργού άνθρακα. Αναφορικά προς τον τύπο της εκχύλισης, η επίδραση του pH είναι πιο σημαντική κατά την εκχύλιση με ιονανταλλαγή. Σε αυτή την περίπτωση η τιμή του pH θα πρέπει να ρυθμίζεται προσεκτικά, ώστε οι ιονισμένες ενώσεις να είναι αντίθετα φορτισμένες από τις χαρακτηριστικές ομάδες στην επιφάνεια του προσροφητικού, προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική συγκράτηση των ενώσεων. Εξίσου σημαντική είναι η ρύθμιση του pH κατά την εκχύλιση μέσω ανάστροφης φάσης, όπου στις περισσότερες περιπτώσεις πρέπει να εξασφαλίζεται η μοριακή μορφή των αναλυτών για την αποτελεσματικότερη εκχύλισή τους (Pichon 2000, Carson 2000).

Η επίδραση του όγκου του δείγματος

Ο όγκος του δείγματος αποτελεί σημαντικό παράγοντα όσον αφορά τις ανακτήσεις που επιτυγχάνονται με την τεχνική SPE. Ιδιαίτερα όταν πρόκειται για περιβαλλοντικά δείγματα, η εκχύλιση μεγάλου όγκου δείγματος είναι απαραίτητη προκειμένου να είναι εφικτή η ανίχνευση ενώσεων που περιέχονται σε ίχνη. Τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην εκχύλιση δια της στερεάς φάσης, έχουν συγκεκριμένο συντελεστή συγκράτησης των ενώσεων, ο οποίος είναι συνάρτηση του όγκου του δείγματος που διέρχεται μέσα από τη στήλη ή το δίσκο εκχύλισης. Το φαινόμενο προσομοιάζει με τη προσρόφηση σε μόνιμη κλίση προσροφητικού, η οποία περιγράφεται με τη καμπύλη διέλευσης (σχήμα 4.4.).

Ο μέγιστος όγκος δείγματος, από τον οποίον μπορεί να επιτευχθεί 100% ανάκτηση για μια συγκεκριμένη ένωση και πέρα από τον οποίον η ένωση δεν συγκρατείται πλέον ποσοτικά από το προσροφητικό, καλείται όγκος διακοπής (breakthrough volume). Για τα προσροφητικά υλικά ανάστροφης φάσης (reversed phase sorbents) ο όγκος διακοπής εξαρτάται επιπλέον από τη λιποφιλία της ένωσης και τη μάζα του προσροφητικού που χρησιμοποιείται (Sýkora et al. 1997).





Σχήμα 4.4. Τυπική καμπύλη όγκου διακοπής. V_B : όγκος διακοπής, V_R : όγκος δείγματος για τον οποίον η συγκέντρωση των αναλυτών που εξέρχονται από τη συσκευή εκχύλισης παρουσιάζει μέγιστο ρυθμό αύξησης, V_C : όγκος δείγματος που αντιστοιχεί στη μέγιστη ποσότητα αναλυτών που μπορεί να προσροφηθεί στο υλικό, C_0 : η συγκέντρωση των αναλυτών στο δείγμα, σ_v : η τυπική απόκλιση της δεύτερης παραγώγου της καμπύλης του όγκου διακοπής (Poole et. al. 2000).

4.4.2. Μικροεκχύλιση δια της στερεάς φάσης (solid phase microextraction-SPME)

Η τεχνική της SPME αναπτύχθηκε από τον Pawliznyh και τους συνεργάτες του το 1989 (Berlardi and Pawliznyh 1989). Τα βασικά βήματα της τεχνικής είναι δυο:

1. Η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων στο υλικό ενός πολυμερικού φιλμ (ίνας), το οποίο είτε εμβαπτίζεται μέσα στο διάλυμα, είτε κρατείται στον υπερκείμενο χώρο του διαλύματος και ονομάζεται μικροεκχύλιση δια της στερεάς φάσης στον υπερκείμενο χώρο (head space solid phase microextraction-HS-SPME) και
2. Η εκρόφηση των ενώσεων, η οποία για ενώσεις που είναι θερμικά σταθερές γίνεται θερμικά με την εισαγωγή της ίνας σε ειδικό σύστημα έγχυσης δείγματος απευθείας στον αέριο χρωματογράφο ή διαφορετικά οι ενώσεις εκλύονται σε ειδικό σύστημα προσαρμοσμένο στον εισαγωγέα του δείγματος σε διάταξη υγρής χρωματογραφίας.

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

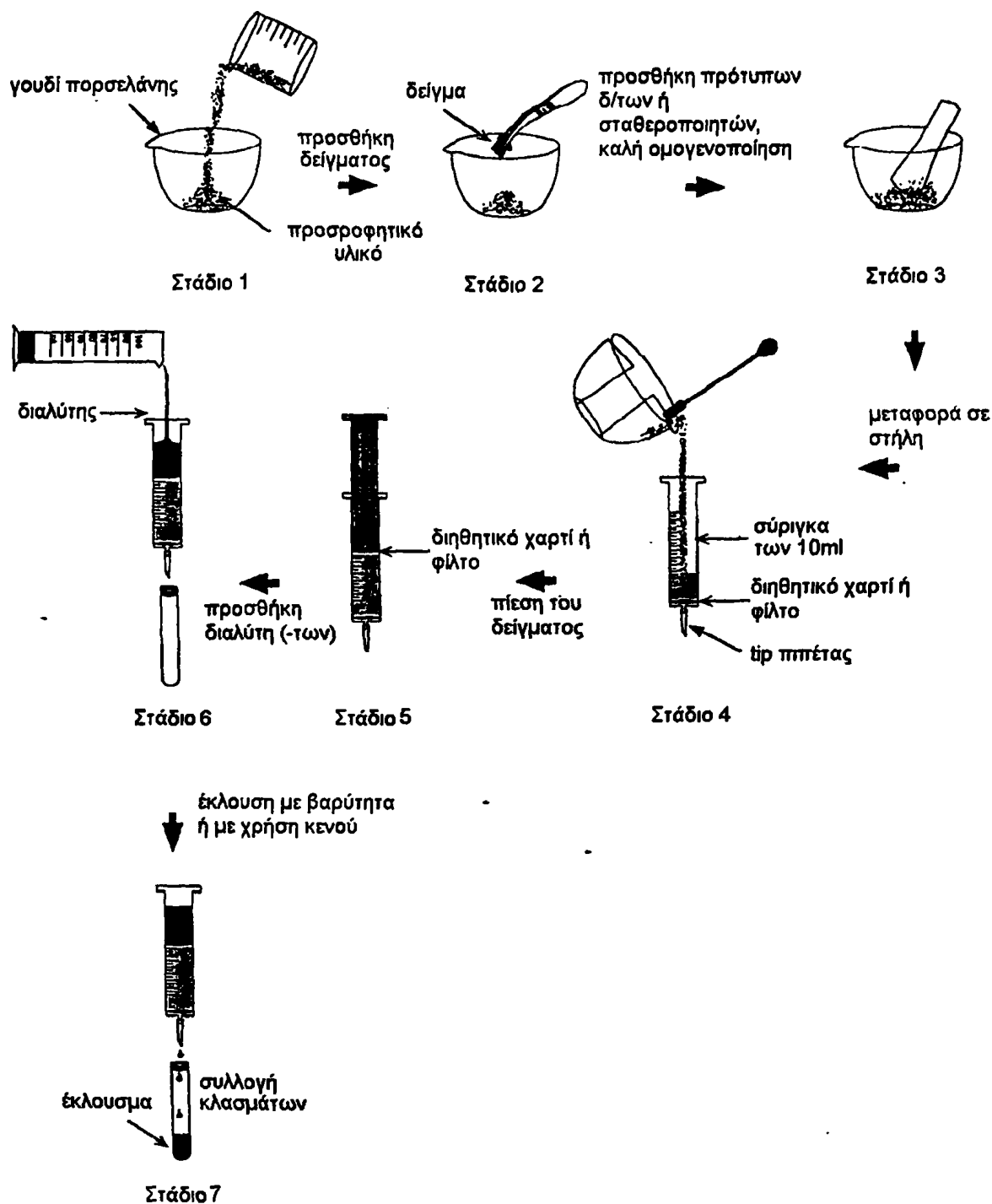
εκχύλιση δείγματος (pH, περιεχόμενες παρεμποδίζουσες πτητικές ενώσεις, η ιοντική ισχύς του διαλύματος), ο ρυθμός ανάδευσης του δείγματος και η θερμοκρασία του δείγματος.

4.4.3. Εκχύλιση διασποράς προσροφητικού υλικού στο υπόστρωμα (solid phase matrix dispersion-SPMD)

Η SPMD 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 χρόνο και το κόστος της ανάλυσης σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους εκχύλισης (Ahment 2001). Είναι γνωστό ότι η άμμος, χρησιμοποιείται συχνά στην ανάλυση ως μέσο διάρρηξης της κυτταρικής δομής και τεμαχισμού του δείγματος, λόγω των δυνάμεων συνάφειας που αναπτύσσονται όταν ομογενοποιείται με το δείγμα. Με παρόμοιο τρόπο, η ομογενοποίηση του ιστού με το στερεό υπόστρωμα μέσα σε γουδί, οδηγεί στην πλήρη διάρρηξη του κυττάρου, στην «διαλυτοποίηση» των συστατικών του δείγματος στο πολυμερές που είναι προσδεδεμένο επάνω στο υποστηρικτικό υλικό και στην διασπορά τους σε αυτό με βάση τις πολικότητές τους (Barker 2000).

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 (παράγραφος 4.4.1.).





Σχήμα 4.5. Βασικά στάδια εκχύλισης με διασπορά προσροφητικού υλικού στο υπόστρωμα (Πηγή: Barker 2000).

Τα βασικά στάδια της μεθόδου SPMD, απεικονίζονται στο σχήμα 4.5.. Το υλικό διασποράς μπορεί να είναι ένα οποιοδήποτε προσροφητικό υλικό για χρωματογραφία. Τα υλικά για χρωματογραφία ανάστροφης φάσης, βρίσκουν περισσότερες εφαρμογές στην

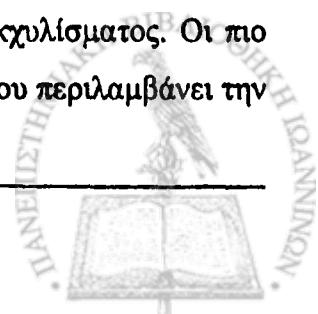
απομόνωση λιπόφιλων οργανικών ενώσεων, ενώ τα υλικά κανονικής φάσης, χρησιμοποιούνται συνήθως για την απομόνωση πιο πολικών οργανικών ενώσεων. Το μέγεθος των πόρων του υλικού στήριξης φαίνεται ότι δεν επηρεάζει την απόδοση της μεθόδου. Ωστόσο, το μέγεθος των σωματιδίων του υλικού διασποράς είναι σημαντικό, καθώς η χρήση υλικών με διάμετρο κόκκων 3-20 μm, δημιουργεί προβλήματα στη ροή του διαλύτη από την στήλη. Συνήθως, χρησιμοποιούνται υλικά με διάμετρο κόκκων 40 μm, ενώ έχουν χρησιμοποιηθεί και υλικά με μικτό μέγεθος κόκκων 40-100 μm με καλά αποτελέσματα και χαμηλότερο κόστος (Barker 2000).

4.5. Καθαρισμός (clean-up)

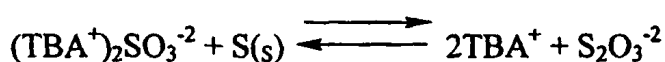
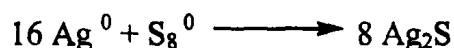
Ο όρος καθαρισμός στον προσδιορισμό υπολειμμάτων εκφράζει τις χημικές διεργασίες στις οποίες υποβάλλεται το εκχύλισμα προκειμένου να απομονωθούν τα γεωργικά φάρμακα από τα υπόλοιπα συνεκχυλιζόμενα συστατικά του υποστρώματος τα οποία παρεμποδίζουν την μέτρηση και μικραίνουν τη ζωή των στηλών και των ευαίσθητων ανιχνευτών της χρωματογραφίας. Τα συνεκχυλίσματα του υποστρώματος μπορεί να είναι χημικές ενώσεις των εξής κατηγοριών: πτητικές αρωματικές ενώσεις, αμίνες, φαινόλες, οργανικά οξέα, σάκχαρα, φυτικά λίπη και έλαια (τριγλυκερίδια και ελεύθερα λιπαρά οξέα), χλωροφύλλη και λοιπές χρωστικές ενώσεις κ.α. Οι πιο συνηθισμένες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό είναι: η κατανομή υγρού/υγρού και η χρωματογραφία προσρόφησης (SPE, ημιπαρασκευαστικής υγρής χρωματογραφίας κ.α.), οι βασικές αρχές των οποίων αναφέρθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους.

Ο καθαρισμός με χημικές αντιδράσεις καθώς και η χρωματογραφία διαπερατότητας με υδροπηκτή (gel permeation chromatography-GPC) είναι οι άλλες πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές καθαρισμού των εκχυλισμάτων στις αναλύσεις υπολειμμάτων οι οποίες και αναπτύσσονται ξεχωριστά παρακάτω.

Καθαρισμός με χημικές αντιδράσεις: Ο καθαρισμός με χημικές αντιδράσεις έχει περιορισμένη εφαρμογή στην ανάλυση δραστικών ουσιών που είναι σταθερές στις ισχυρές συνθήκες κατεργασίας του εκχυλίσματος που χρησιμοποιούνται συνήθως για την απομάκρυνση των συνεκχυλιζόμενων του υποστρώματος ουσιών του εκχυλίσματος. Οι πιο συνήθεις καθαρισμοί με χημικές αντιδράσεις είναι ο *όξινος καθαρισμός* που περιλαμβάνει την



κατεργασία του εκχυλίσματος με πυκνόθειικό οξύ για την οξειδωτική αποικοδόμηση των λιπαρών οξέων και εστέρων υψηλού μοριακού βάρους και την ταυτόχρονη απομάκρυνσή τους από το εκχύλισμα και ο *αλκαλικός καθαρισμός* που περιλαμβάνει την κατεργασία του εκχυλίσματος με αραιά αλκαλικά διαλύματα (συνήθως 20% αιθανολικού διαλύματος υδροξειδίου του καλίου) για την υδρόλυση των λιπαρών οξέων και την μετέπειτα εκχύλιση των προϊόντων με απεσταγμένο νερό. Άλλες χημικές αντιδράσεις καθαρισμού που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση υπολειμμάτων είναι για την δέσμευση του στοιχειακού θείου που παρευρίσκεται στα εκχυλίσματα των ιζημάτων και καθιστά αδύνατο τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων με αέρια χρωματογραφία συζευγμένης με ανιχνευτή συλλήψεως ηλεκτρονίων. Οι τελευταίες αντιδράσεις περιλαμβάνουν την δέσμευση του στοιχειακού θείου προς σχηματισμό θειούχων αλάτων με χαλκό, αμαλγάματα Ag ή Hg ή την κατεργασία του εκχυλίσματος με θειούχο τετραβουτυλαμμώνιο για την απομάκρυνση του θείου με καθίζηση (σχήμα 4.6.).



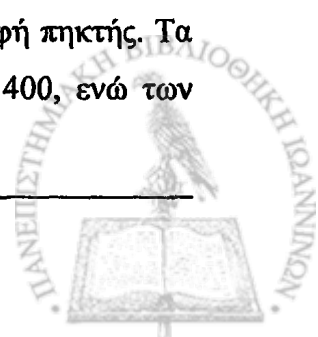
$(\text{TBA}^+)_2\text{SO}_3^{-2}$ = θειούχο τετραβουτυλαμμώνιο

TBA: $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3]_4\text{NH}^+$

Σχήμα 4.6. Αντιδράσεις απομάκρυνσης στοιχειακού θείου από τα εκχυλίσματα ιζημάτων.

Χρωματογραφία διαπερατότητας με υδροπηκτή (gel permeation chromatography-GPC):

Η αρχή της GPC στηρίζεται στη διαφορετική ικανότητα των μορίων να διεισδύουν στους πόρους της πηκτής. Τα μεγάλα μόρια δεν εισέρχονται στους πόρους και διέρχονται τη στοιβάδα της πηκτής άμεσα, ενώ τα μικρότερα μόρια εισέρχονται στους πόρους όπου διαχέονται και καθυστερεί η έκλουσή τους. Έτσι, τα μόρια εκλούνται κατά σειρά ελαττούμενου μοριακού βάρους, από το προσροφητικό υλικό που έχει τη μορφή πηκτής. Τα μοριακά βάρη των περισσότερων γεωργικών φαρμάκων είναι από 200 έως 400, ενώ των



περισσότερων λιπιδίων από 600 έως 1500. Μετά την απομάκρυνση των λιπιδίων παραλαμβάνεται το κλάσμα που περιέχει τα υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων, για τον διαχωρισμό των οποίων θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί άλλου είδους χρωματογραφία. Τα πλεονεκτήματα της χρωματογραφίας διαπερατότητας είναι ότι δεν υπάρχουν απώλειες από προσρόφηση, ενώ η τεχνική έχει ευρεία εφαρμογή σε όλα τα γεωργικά φάρμακα και τα διάφορα είδη γεωργικών προϊόντων. Σήμερα, η τεχνική είναι πλήρως αυτοματοποιημένη αποτελώντας την επιλογή καθαρισμού στις περισσότερες αναλύσεις υπολειμμάτων σε σύνθετα υποστρώματα δειγμάτων.

4.6. Σχηματισμός παραγώγων

Σε αρκετές περιπτώσεις πριν από το στάδιο του προσδιορισμού προηγείται ο σχηματισμός παραγώγου του μορίου που πρόκειται να προσδιοριστεί. Οι λόγοι για του οποίους είναι απαραίτητο μερικές φορές να σχηματίζεται παράγωγο του γεωργικού φαρμάκου μπορεί να είναι:

- αύξηση της πτητικότητας και της θερμικής σταθερότητας για τον προσδιορισμό του με αέρια χρωματογραφία
- βελτιωμένος χρωματογραφικός προσδιορισμός
- αύξηση της ευαισθησίας και της εκλεκτικότητας της ανίχνευσης
- επιβεβαίωση της ταυτότητας του γεωργικού φαρμάκου

Ο σχηματισμός παραγώγου πραγματοποιείται με αντιδράσεις μεθυλίωσης, αλογόνωσης, σιλανοποίησης (silylation) κ.α.

4.7. Ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός υπολειμμάτων

Η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των γεωργικών φαρμάκων συνήθως επιτυγχάνεται με τεχνικές αέριας και υγρής χρωματογραφίας και την χρήση ειδικών ανιχνευτών.

Στις τεχνικές αέριας χρωματογραφίας πλέον χρησιμοποιούνται τριχοειδείς στήλες (capillary columns). Η επιλογή του υλικού πλήρωσης γίνεται λαμβάνοντας υπόψη τη φύση των προς διαχωρισμό αναλυτών. Έτσι για τον προσδιορισμό των οργανοχλωριωμένων και πυρεθροειδών φυτοφαρμάκων συνήθως χρησιμοποιούνται μη πολικές στατικές φάσης όπως

οι DB-1 (ή OV-1 ή ZB-1) και DB-5 (ή BPX-5, η ZB-1), για τον προσδιορισμό των πιο πολικών οργανοφωσφορικών χρησιμοποιούνται σχετικά πιο πολικές στατικές φάσεις όπως στήλες OV-17 (ή DB-170) και για ακόμα πιο πολικές ενώσεις όπως το methamidophos, πολικές στατικές φάσεις όπως η DB-wax. Οι πιο συνήθεις εκλεκτικοί ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση και των προσδιορισμό των φυτοφαρμάκων στις τεχνικές της αέριας χρωματογραφίας είναι ο ανιχνευτής συλλήψεως ηλεκτρονίων (electron capture detector-ECD), οι θερμιοντικοί ανιχνευτές φλόγας και αζώτου φωσφόρου (flame thermionic detector-FTD και nitrogen phosphorus detector-NPD αντίστοιχα), ο φλογοφωτομετρικός ανιχνευτής (flame photometric detector-FPD), οι ανιχνευτές ατομικής εκπομπής (atomic emission detector-AED), ο ανιχνευτής ηλεκτρικής αγωγιμότητας (electrolytic conductivity) και ο ανιχνευτής φασματομετρίας μάζας (mass spectrometry).

Οι τεχνικές της υγρής χρωματογραφίας χρησιμοποιούνται κυρίως για τον άμεσο προσδιορισμό των χαμηλής πτητικότητας (π.χ. ζιζανιοκτόνα διπυριδύλια) και θερμικά ασταθών (π.χ. βενζουλουρίες και *N*-μεθυλοκαρβαμιδικά) φυτοφαρμάκων, τα οποία συνήθως απαιτούν παραγωγοποίηση για τον προσδιορισμό τους με αέρια χρωματογραφία. Συνήθως στην ανάλυση φυτοφαρμάκων με υγρή χρωματογραφία χρησιμοποιούνται στήλες ανάστροφης φάσης (C_8 , C_{18} , κ.α.). Η πιο ευρέως διαδεδομένη ανίχνευση είναι στο υπεριώδες (200-350 nm) ενώ η ανίχνευση φθορισμού είναι πιο ευαίσθητη αλλά βρίσκει μικρότερη εφαρμογή. Γενικά, η υγρή χρωματογραφία στον προσδιορισμό των υπολειμμάτων θεωρείται ακριβή τεχνική με χαμηλή ευαισθησία για τις περισσότερες αναλύσεις φυτοφαρμάκων.

Η πιο πρόσφατα εξελιγμένη τεχνική διαχωρισμού και προσδιορισμού στην ανάλυση των φυτοφαρμάκων είναι ο συνδυασμός των τεχνικών υγρής χρωματογραφίας και φασματογραφίας μαζών (Liquid chromatography/mass spectrometry-LC/MS). Η τεχνική συνδυάζει την εγκυρότητα της ταυτοποίησης των υπολειμμάτων που προσδίδει η φασματοσκοπία μάζας και την ευελιξία του διαχωρισμού πλήθους ενώσεων που παρέχει η υγρή χρωματογραφία ενώ η υψηλή τεχνολογία που σήμερα διατίθεται επί της τεχνικής επιτρέπει τον υψηλής ευαισθησίας ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων.



4.8. Διασφάλιση ποιότητας των μετρήσεων υπολειμμάτων (Ταυτοποίηση των αποτελεσμάτων)

Το τελευταίο στάδιο στον προσδιορισμό των υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων είναι ο υπολογισμός των αποτελεσμάτων του προσδιορισμού. Τα αποτελέσματα των υπολειμμάτων θα πρέπει να εκφράζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να αντιστοιχούν σε πραγματικούς αριθμούς. Για παράδειγμα λαμβανομένης υπ' όψη της απόκλισης των αποτελεσμάτων όταν οι θετικές ανιχνεύσεις πλησιάζουν το όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου (μεγαλύτερη διακύμανση τιμών), δεν υπάρχει διαφορά μεταξύ των τιμών 0,125 και 0,126 mg/kg. Οι δύο αυτοί αριθμοί υπονοούν τάξη υπολειμμάτων $0,1 \pm \text{mg/kg \%RSD}$ της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να εισαχθεί ο όρος της αβεβαιότητας των αποτελεσμάτων όπου στην ιδανική περίπτωση της διασφάλισης ποιότητας των μετρήσεων θα πρέπει να εκτιμάται η απόκλιση τιμών όλων των πηγών πειραματικού σφάλματος και τα αποτελέσματα αν κρίνεται αναγκαίο να διορθώνονται ως εξής: Αποτέλεσμα = $x \pm$ Αβεβαιότητα (μονάδες). Συνήθως η αβεβαιότητα των αποτελεσμάτων υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη τα αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου όπως αναφέρθηκαν στην παράγραφο 4.1., την απόκλιση τιμών της μεθόδου σε ενδο-εργαστηριακές δοκιμές που γίνονται με την εφαρμογή της μεθόδου σε τακτά χρονικά διαστήματα και τις αποκλίσεις τιμών σε διεργαστηριακές δοκιμές εφαρμογής της μεθόδου. Η αποδεκτή αβεβαιότητα για πολύ-υπολειμματικές μεθόδους σε φρούτα και λαχανικά στους δια-εργαστηριακούς προσδιορισμούς στην Ευρώπη είναι 50% (με όριο εμπιστοσύνης 95%) και η ίδια τιμή προτείνεται και στον κώδικα της επιτροπής υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων (Codex Committee on Pesticide Residues-CCPR 2005, ALINORM 05/28/24). Η τιμή αυτή μπορεί να χρησιμοποιείται μόνο στην περίπτωση που η ενδο-εργαστηριακή αβεβαιότητα της μεθόδου αποδεικνύεται να είναι μικρότερη από 50%.

Στάδιο θεμελιώδους σημασίας στον προσδιορισμό υπολειμμάτων αποτελεί η ταυτοποίηση των θετικών ανιχνεύσεων όταν το κριτήριο ανίχνευσης της ένωσης είναι ο χρόνος κατακράτησης της ένωσης στα διάφορα συστήματα αέριας ή υγρής χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκαν. Η ταυτοποίηση των ενώσεων μπορεί να γίνει με τους ακόλουθους τρόπους:

- με χρησιμοποίηση διαφορετικών συνθηκών προσδιορισμού, κυρίως με στήλη διαφορετικού υλικού



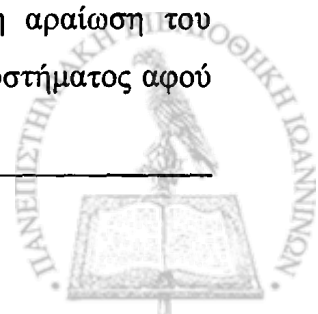
- με χρησιμοποίηση άλλης μεθόδου προσδιορισμού, όπως για παράδειγμα χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC)
- με λήψη φάσματος υπεριώδους της ένωσης όταν ο προσδιορισμός γίνεται με υγρή χρωματογραφία συζευγμένης με ανιχνευτή συστοιχίας διόδων λυχνιών (HPLC-DAD)
- με παράλληλο σχηματισμό παραγώγου της ένωσης, το οποίο και προσδιορίζεται
- με χρησιμοποίηση φασματομετρίας μάζας.

Η πιο αξιόπιστη όμως μέθοδος ταυτοποίησης των αποτελεσμάτων είναι με την χρήση φασματομετρίας μάζας και θα πρέπει να περιλαμβάνονται στοιχεία για τον σχετικό χρόνο κατακράτησης της ένωσης, το χαρακτηριστικό θραύσμα που χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση της ένωσης καθώς και στοιχεία για την ένταση της κορυφής.

4.9. Ανασκόπηση αναλυτικών μεθόδων προσδιορισμού υπολειμμάτων στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο

Ο ελαιόκαρπος και το ελαιόλαδο είναι από τα πιο δύσκολα υποστρώματα στην ανάλυση των υπολειμμάτων καθώς περιλαμβάνουν υψηλά ποσοστά λίπους 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. Στους πίνακες 4.7. και 4.8., παρουσιάζονται οι μέθοδοι εκχύλισης που έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στον ελαιόκαρπο και στο ελαιόλαδο αντίστοιχα.

Οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων στον ελαιόκαρπο είναι περιορισμένες και περιλαμβάνουν την εκχύλιση του αναλυτικού δείγματος την παραλαβή του κλάσματος των υπολειμμάτων με οργανικούς διαλύτες (χλωροφόρμιο, μίγμα ακετόνη-διχλωρομεθάνιο (1:1) και ακετονιτρίλιο) και στην συνέχεια την αφυδάτωση του οργανικού εκχυλίσματος. Στις μεθόδους όπου η αναλυτική διαδικασία αφορά τον ποσοτικό προσδιορισμό οργανοφωσφορικών ενώσεων με την χρήση του εκλεκτικού ανιχνευτή αζώτου φωσφόρου ο μη καθαρισμός του εκχυλίσματος δεν δημιουργεί παρεμποδίσεις στον ποσοτικό χρωματογραφικό προσδιορισμό. Φυσικά, η αραίωση του εκχυλίσματος είναι απαραίτητη για την προστασία του χρωματογραφικού συστήματος αφού



τα υπολείμματα λίπους μπορούν να προκαλέσουν καταστροφή της χρωματογραφικής στήλης και σοβαρές επιμολύνσεις στο σύστημα εισαγωγής του χρωματογραφικού συστήματος. Στις πιο πρόσφατες πολύ-υπολειμματικές μεθόδους προσδιορισμού με αναλύτες διαφορετικών των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων όπου ο χρωματογραφικός προσδιορισμός απαιτεί την χρήση των πιο ευαίσθητων ανιχνευτών ECD και MS στην μια περίπτωση (Ferrer et al. 2005) η εκχύλιση που πραγματοποιήθηκε ήταν η MSPD κατά την οποία συνήθως ο καθαρισμός επιτυγχάνεται ταυτόχρονα ενώ στην δεύτερη (Antramides 2006) ο καθαρισμός του εκχυλίσματος περιέλαβε δυο στάδια και τεχνικές, ένα με καθίζηση του λίπους με χρήση χαμηλής θερμοκρασίας και ένα με καθαρισμό με χρωματογραφία προσρόφησης χρησιμοποιώντας την τεχνική SPE σε μικροστήλη αλουμίνας (Alumina-N).

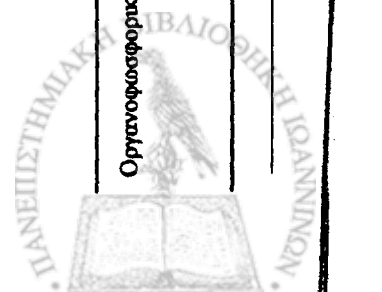


Πίνακας 4.7. Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στον ελαιόκαρπο.

Δραστική ουσία	Εκχύλιση	Καθαρισμός	Προσδιορισμός	LOD (μg/kg)	Αναφορά
Οργανοφωσφορικά	Υγρού/στερεού εκχύλιση: 5 g με 10 ml χλωροφόρμιο. Αφυδάτωση με 1 g Na ₂ SO ₄ και αραίωση 0,4 ml εκχυλίσματος στα 1,6 ml.	-	GC-NPD	-	Cabras et al. 1997 ^a
Οργανοφωσφορικά, τριάσινη	Υγρού/στερεού εκχύλιση: 5 g με 10 ml ακετόνη- διχλωρομεθάνιο (1:1) και 6 g NaCl. Αφυδάτωση με Na ₂ SO ₄ και συγκέντρωση 2 ml εκχυλίσματος στο 1 ml.	-	GC-NPD GC-MS	10	Cabras et al. 2000
Οργανοφωσφορικά, οργανοχλωριωμένα, τριάσινες	MSPD: ανάμικτη: 1 g πολυτοπιημένου δείγματος + 2 g Bondesil-NH ₂ , μεταφορά σε Florisil μικροστήλη SPE και έκλουση με ακετονιτρίλιο	-	GC-MS	25-60	Ferrer et al. 2005
Οργανοφωσφορικά, οργανοχλωριωμένα, τριάσινες, πυρεθροειδή	Υγρού/στερεού εκχύλιση: 25 g με 60 ml ακετονιτρίλιο. Αφυδάτωση με 50 g Na ₂ SO ₄ .	Καθίζηση λίπους με χρήση χαμηλής θερμοκρασίας για τον προσδιορισμό με GC-NPD ή Καθίζηση λίπους με χρήση χαμηλής θερμοκρασίας και SPE: Με στατική φάση Sep-Pak alumina-N και διαλύτη ακετονιτρίλιο για τον προσδιορισμό με GC-ECD	GC-NPD GC-ECD	3	Avramides 2006

Πίνακας 4.8. Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο.

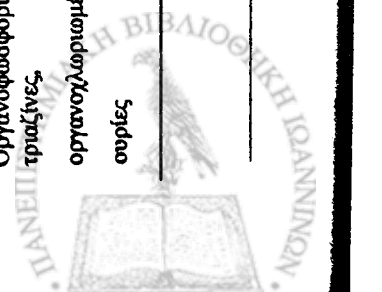
Δραστική ουσία	Εκχύλιση	Καθαρισμός	Προσδιορισμός	LOD (μg/kg)	Αναφορά
Οργανοφωσφορικά, Οργανοχλωριωμένα	LLE: 100 g λιπαρού δείγματος σε 100 ml πετρελαϊκό αιθέρα, με 2 x 100 ml ακετονιτρίδιο. Αραίωση εκχυλίσματος 600 ml H ₂ O και προσθήκη 10 g NaCl.	Χρωματογραφία στήλης: Στήλη ύψους 2 cm Florisil εσωτερικής διαμέτρου 2 cm	-	-	AOAC 1984
Οργανοφωσφορικά	LLE-SPE (σε μικροστήλες υλικών τύπου Kieselghur) σε σειρά (on-line)	-	GC-FPD	100-500	Di Muccio et al. 1987
Οργανοφωσφορικά	LLE: 10 g ελαίου σε 50 ml εξάνιο κορεσμένο με ακετονιτρίδιο, με 2 x 100 ml ακετονιτρίδιο κορεσμένο με εξάνιο. Προσθήκη 1 ml H ₂ O και ήπια εκχύλιση για 1 min και επανάληψη με προσθήκη 0,5 ml H ₂ O.	LLE: 100 ml εκχύλιση ακετονιτρίδιου με 25 ml κορεσμένο με ακετονιτρίδιο εξάνιο (x2)	GC-NPD GC-FPD	- 0,1-3,1	Lentza-Rizos and Avramides 1990, Hiskia et al. 1998, Botitsi et al. 2004
Οργανοφωσφορικά	LLE: 2 g ελαίου σε 2 ml εξάνιο με 10 ml ακετονιτρίδιο. Συγκέντρωση 7,5 ml εκχυλίσματος στα 1,5 ml	-	GC-NPD	-	Cabras et al. 1997 ^b
Οργανοφωσφορικά, τριάσιζνη	LLE: 2 g ελαίου σε 2 ml εξάνιο με 10 ml ακετονιτρίδιο. Συγκέντρωση 5 ml εκχυλίσματος στο 1 ml.	-	GC-NPD GC-MS	10	Cabras et al. 1997 ^a , Cabras et al. 2000
Οργανοφωσφορικά	GPC: 30 μl από διάλυμα 1 g ελαίου σε 20 ml οξείκο αιθυλεστέρα-κυκλοεξάνιο (1:1) εκχλωρίζεται με κινούμενη φάση οξείκο αιθυλεστέρα-κυκλοεξάνιο (1:1) και 6% κανονικό δεκάνιο σε στατική φάση PLGel (5 μm, 50 Å)	-	GC-FID GC-NPD	1-5	Vreuls et al. 1996,
Οργανοφωσφορικά	LLE: 5 g ελαίου με 25 ml ακετονιτρίδιο. Συγκέντρωση 10 ml εκχυλίσματος στα 2 ml	Καθίζηση λάσους με χρήση χαμηλής θερμοκρασίας	GC-FPD GC-NPD	1-3 1,5-6	Jongenotter et al. 1998 Lentza-Rizos 2001 ^a



Δραστική ουσία	Εκχύλιση	Καθαρισμός	Προσδιορισμός	LOD (μg/kg)	Αναφορά
Οργανοφωσφορικά	LLE: 15 g ελαίου σε 50 ml εξάνιο κορεσμένο με ακετονιτρίλιο, με 2 x 100 ml ακετονιτρίλιο κορεσμένο με εξάνιο. Προσθήκη 1 ml H ₂ O και ήπια εκχύλιση για 5 min. Συγκέντρωση των εκχυλισμάτων στα 5 ml H ₂ O	SPE: Με στατική φάση C ₁₈ και διαλύτη έκλουσης χλωροφόρμιο-μεθανόλη (9:1)	GC-NPD	1,1-1,8	Tsatsakis et al. 2003
Οργανοφωσφορικά	HS-SPME: με ένα PDMS (Polydimethylsiloxane) 100 μm	-	GC-FTD	5-10	Tsoutsis and Albanis 2003
Οργανοφωσφορικά	LLE: 0,5 ml ελαίου με 0,5 ml μεθανόλη. Αραίωση με απεσταγμένο ύδωρ (1:25, v/v)	Καθίζηση λίπους με χρήση χαμηλής θερμοκρασίας	Ανοσοχημικός: ELISA	10-46	Garcés-García et al. 2006
Τριαζίνες	Αυτοματοποιημένη εκχύλιση σε μεμβράνη κατά την έκχυση του δείγματος στη ροή υγρού χρωματογράφου	GPC: με κινούμενη φάση οξείκο αιθυλεστέρα-κυκλοεξάνιο	GC-MS	-	
Πυρεθροειδή	SPE: Εκχύλιση 10 ml ελαίου στο οποίο έχουν προστεθεί 5 σταγόνες χλωριούχο μεθυλοτριτοκυλαμμώνιο σε φάση ενεργού άνθρακα (graphitized carbon black) (έκλυση με 5ml ακετονιτρίλιο)	-	LC-UV	110-910	Carabias Martínez et al. 1995
Οργανοχλωριωμένα πυρεθροειδή	LLE: 5 g ελαίου με 25 ml ακετονιτρίλιο. Συγκέντρωση 10 ml εκχυλισματος στα 2 ml. Αραίωση 0,5 ml εκχυλισματος στο 1 ml ακετονιτρίλιο.	Καθίζηση λίπους με χρήση χαμηλής θερμοκρασίας και SPE: Με στατική φάση Sep-Pak alumina-N και διαλύτη έκλουσης 3ml ακετονιτρίλιο	GC-ECD	6-1200	Lentza-Rizos 2001 ^β
Οργανοφωσφορικά	SPE (multi-cartridge method): Εκχύλιση 3 ml διαλύματος 6 g ελαίου σε 10 ml εξάνιο σε δύο φάσεις συνδεδεμένες εν σειρά: Extrelut-3 και C ₁₈ (έκλυση με ακετονιτρίλιο κορεσμένο με εξάνιο και	-	GC-NPD	1-20 0,3-7,6	Rastrelli et al. 2002, Yagué et al. 2005

Θεωρητικό Μέρος

Δραστική ουσία πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs)	Εκχύλιση συγκέντρωση στο 1 ml ή στο 1,5 ml)	Καθαρισμός	Προσδιορισμός	LOD (μg/kg)	Αναφορά
Οργανοφωσφορικά, τριάζινες, οργανοχλωριωμένα	-	-	RP-HPLC coupled to GC-FID	180-440	Sanchez et al. 2003
Οργανοφωσφορικά, οργανοχλωριωμένα, πυρεθροειδή	SEC: 0,075 ml διαλύματος 0,5 g στα 5 ml με τετραδρόφορρανό, σε δύο στήλες SEC (TSKgel G2000 HXL με όρια εξοβελισμού 0-10000 και 0-1000)	-	HPLC-MS GC-MS	30-300	Barrek et al. 2003
Οργανοφωσφορικά, τριάζινες, οργανοχλωριωμένα, συρίες, πυρεθροειδή	LLE: 5 g ελαίου σε 15ml πετρελαϊκό αιθέρα κορεσμένο με ακετονιτρίλιο, με 1 x 25 ml και 1 x 10 ml ακετονιτρίλιο κορεσμένο με πετρελαϊκό αιθέρα. Συγκέντρωση 7 ml εκ των εκχυλισμάτων στα 2 ml.	MSPD: ανάμιξη: εκχύλιση (2 ml) +2 g Bondesil-NH ₂ , μεταφορά σε Florisil SPE cartridge και έκλυση με ακετονιτρίλιο	GC-MS	15-50	Ferrer et al. 2005
Οργανοχλωριωμένα,	GPC: 1 ml από διάλυμα 1,25 g ελαίου σε 10ml οξείκο αιθυλεστέρα-κυκλοεξάνιο (1:1) εκχυλίζεται με κινούμενη φάση οξείκο αιθυλεστέρα-κυκλοεξάνιο (1:1) σε στατική φάση Envirosep-ABC	-	GC-MS/MS	0,1-2,0	Patel et al. 2005
Ζύξιοκτόνα τετρατοπαγή άλατα του αμμωνίου	LLE: 2g ελαίου σε 2ml εξάνιο, με 2 x 1 ml υδατικού διαλύματος 10 mM επταφθορο βουτυρικού οξέος (HFBA)	Καθίζηση λήκους με χρήση χαμηλής θερμοκρασίας	HPLC-DAD HPLC-MS/MS	0,3-4	Aramendia et al. 2006
Οργανοφωσφορικά, τριάζινες, οργανοχλωριωμένα, συρίες	LLE: 2 g ελαίου σε 10 ml κορεσμένο με ακετονιτρίλιο εξάνιο, με 3 x 10 ml ακετονιτρίλιο κορεσμένο σε εξάνιο. Συγκέντρωση εκχυλισματος στα 10 ml από τα οποία 5 ml λαμβάνονται για καθαρισμό.	GPC: με κινούμενη φάση οξείκο αιθυλεστέρα- κυκλοεξάνιο (1:1) και στατική Envirogel	GC-ECD GC-TSD GC-MS	1-10 2-10 0,5-10	Guardia-Rubio et al. 2006



Δραστική ουσία	Εγκύλιση	Καθαρισμός	Προσδιορισμός	LOD (μg/kg)	Αναφορά
Οργανοφωσφορικά, τριαζίνες, οργανοχλωριωμένα, ουρίες, καρβαμιδικά, πυρεθροειδή	LLE: 2 g ελαίου σε 2 ml εξάνιο και 3 mg Na ₂ SO ₄ , με 10 ml ακετονιτρίλιο.	GPC: με κινούμενη φάση διχλωρομεθάνιο και στατική styrene-divinylbenzene	GC-MS/MS	0,3 - 0,7	Sánchez et al. 2006
Οργανοφωσφορικά, τριαζίνες, οργανοχλωριωμένα, πυρεθροειδή, τριαδισζίνη, ζιζανιοκτόνα κατηγοριών άλλων	LLE: 5 g ελαίου σε 5 ml εξάνιο, με 2 x 10 ml ακετονιτρίλιο. Διαχωρισμός εκχυλισματος στα 6 ml και 12 ml και καθαρισμός SPE με τις δύο μεθόδους για τους δυο προσδιορισμούς GC-NPD και GC-ECD αντίστοιχα.	SPE: Με στατικές φάσεις Envi-Carb και Diol και διαλύτες έκλουσης ακετονιτρίλιο-μίγμα ακετονιτρίλιου/τολουόλιου και μίγμα εξανίου/οξικού αιθυλεστέρα/μεθανόλης	GC-NPD GC-ECD	0,6-14,5	Apinvrazi and Albanis 2006

Οι ίδιες τάσεις όσον αφορά τον καθαρισμό των εκχυλισμάτων επικρατούν και κατά την μελέτη των μεθόδων που έχουν αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στο ελαιόλαδο. Οι περισσότερες αναλυτικές μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στο ελαιόλαδο περιλαμβάνουν την ανάλυση οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων χρησιμοποιώντας υγρού/υγρού εκχύλιση (LLE) του ελαίου απευθείας ή διαλυμένου σε εξάνιο με διαλύτη εκχύλισης ακετονιτρίλιο και αραίωση του εκχυλίσματος ή καθαρισμό αυτού με κατανομή υγρού/υγρού χρησιμοποιώντας το σύστημα διαλυτών ακετονιτριλίου/εξανίου που χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τους Jones και Riddik (1952), με καθίζηση του λίπους με χρήση χαμηλής θερμοκρασίας, με χρωματογραφία προσρόφησης σε στήλες Florisil και C₁₈ και με χρωματογραφία διαπερατότητας πηκτής (GPC). Ο προσδιορισμός των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων με πιο σύγχρονες τεχνικές εκχύλισης έχει επιτευχθεί και με HS-SPME (Tsoutsis and Albanis 2004) η οποία παρουσιάζει τα πλεονεκτήματα της μη χρησιμοποίησης διαλυτών και της απλότητας χρήσης της με ελάχιστα πιο αυξημένα όρια ανίχνευσης. Ο ανοσοχημικός προσδιορισμός των οργανοφωσφορικών ενώσεων πρόσφατα επιτεύχθηκε με εκχύλιση των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων με LLE και διαλύτη εκχύλισης μεθανόλη σε συνδυασμό με απομόνωση του λίπους με καθίζηση σε χαμηλή θερμοκρασία και η μέθοδος πλεονεκτεί στο ότι είναι οικονομική και δεν απαιτεί την χρήση ειδικού εξοπλισμού (συστήματος χρωματογραφίας) αλλά παρουσιάζει υψηλότερα όρια ανίχνευσης.

Ο προσδιορισμός των τριαζινών έχει πραγματοποιηθεί με τις ίδιες μεθόδους ταυτόχρονα με τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα και την χρήση των ίδιων ανιχνευτών. Άλλες μεμονωμένες ομάδες γεωργικών φαρμάκων που έχουν προσδιοριστεί στο ελαιόλαδο είναι τα οργανοχλωριωμένα και πυρεθροειδή εντομοκτόνα. Ο προσδιορισμός των οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων έχει επιτευχθεί άμεσα με την χρήση GPC σε αραιωμένο δείγμα ελαίου και ανιχνευτή GC-MS/MS και η ανάλυση των πυρεθροειδών εντομοκτόνων με εκχύλιση του ελαίου δια της στερεάς φάσης γραφίτιοποιημένου μη πορώδους ενεργού άνθρακα (Envi-Carb) (Ramesh and Balasubramanian 1998). Ωστόσο, σε αυτές τις εφαρμογές δεν αναφέρονται βασικά χαρακτηριστικά των μεθόδων όπως τα όρια ανίχνευσης των μεθόδων και οι τυχόν παρεμποδίσεις του υποστρώματος. Οι δύο κατηγορίες φυτοφαρμάκων πρόσφατα, αναλύθηκαν ταυτόχρονα με ανιχνευτή συλλήψεως ηλεκτρονίων μετά από την απομόνωση τους με εκχύλιση υγρού/υγρού με διαλύτη εκχύλισης ακετονιτρίλιο απευθείας από το έλαιο και τον ακόλουθο καθαρισμό του εκχυλίσματος σε δυο στάδια αρχικά με



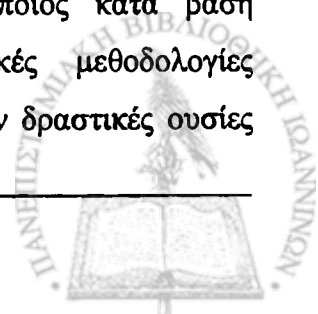
απομόνωση του λίπους με καθίζηση υπό χαμηλή θερμοκρασία και ακολούθως με καθορισμό σε στήλη SPE πληρωμένης με N-Alumina.

Οι πλέον πρόσφατες τεχνικές ανάλυσης υπολειμμάτων στο ελαιόλαδο (2002-2006), περιλαμβάνουν τον προσδιορισμό δραστικών ουσιών διαφορετικών χημικών ομάδων με μεγαλύτερο εύρος φυσικοχημικών ιδιοτήτων οι οποίες περιλαμβάνουν την χρήση περισσότερων του ενός εκλεκτικού ανιχνευτές (Sanchez et al. 2003, Barrek et al. 2003, Aramendia et al. 2006, Guardia-Rubio et al. 2006, Amvrazi and Albanis 2006) και/ή περισσότερα πειραματικά στάδια στην απομόνωση των ενώσεων και τον καθαρισμό του εκχυλίσματος ή/και την χρήση εξειδικευμένων τεχνολογιών εκχύλισης και προσδιορισμού τους υποδεικνύοντας ότι το ελαιόλαδο αποτελεί ένα από τα πιο δύσκολα υποστρώματα για την επίτευξη καθαρών εκχυλισμάτων και επιθυμητών ορίων ανίχνευσης αναλυτών με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Η αρχική απομόνωση του κλάσματος των φυτοφαρμάκων με LLE και διαλύτη εκχύλισης ακετονιτρίλιο φαίνεται να αποτελεί απαραίτητο στάδιο στην ανάλυση των υπολειμμάτων στο ελαιόλαδο και να συμπεριλαμβάνεται και στις σύγχρονες τεχνικές προσδιορισμού υπολειμμάτων παρά την περιστασιακή εμφάνιση πιο άμεσων και σύγχρονων μεθόδων ανάλυσης.



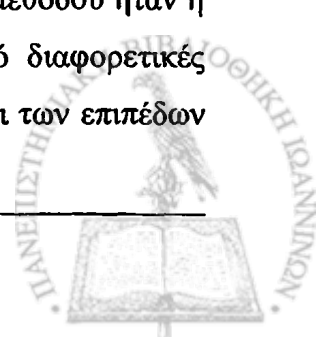
ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΕΡΕΥΝΑΣ

Σύμφωνα με τα στοιχεία που παρατέθηκαν στο θεωρητικό μέρος της διατριβής, οι ελαιοπαραγωγοί για την αντιμετώπιση του τεράστιου οικονομικού ελλείμματος που δημιουργείται από τις μεγάλου αριθμού προσβολές του ελαιόδεντρου οδηγούνται στην εφαρμογή μεγάλων ποσοτήτων προϊόντων φυτοπροστασίας στα ελαιόδεντρα. Έτσι, ο έλεγχος των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην ελιά και τα παραπροϊόντα της είναι απαραίτητος για την προστασία του καταναλωτή. Ιδιαίτερα σημαντικός κρίθηκε ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο, το οποίο παράγεται με ήπιες διεργασίες (αποκλειστικά με μηχανικά μέσα), επιτρέπεται αλλά και συνίσταται να καταναλωθεί ωμό λόγω των αποδεδειγμένων ευεργετικών ιδιοτήτων του ενώ τα υπολείμματα στον ελαιόκαρπο αναμένεται να συγκεντρώνονται στο ελαιόλαδο αφού 1 kg ελαίου παράγεται κατά μέσο όρο από 4 kg καρπού. Οι διαστάσεις του προβλήματος θα μπορούσαν να είναι ακόμα μεγαλύτερες αν ληφθεί υπόψη και η ισχύουσα αγρο-οικονομική πολιτική του ελαιόλαδου όπου ο ίδιος ο παραγωγός εμπορεύεται το προϊόν, προϊόν μεγάλης οικονομικής σημασίας όπου πάντα ένα από τα επίκαιρα αναλυτικά και νομοθετικά προβλήματα που αντιπροσώπευε ήταν η νοθεία του. Ωστόσο, η νομοθεσία για τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο είναι περιορισμένη και έρχεται σε αντιδιαστολή με το όλο και πιο αυστηρό νομοθετικό πλαίσιο που αναπτύσσεται γύρω από τον καθορισμό των ποιοτικών χαρακτηριστικών του. Έτσι, η Ευρωπαϊκή Ένωση δεν προβλέπει ανώτατα επιτρεπτά όρια παρά μόνο για το πρωτογενές προϊόν του ελαιοκάρπου ενώ η Επιτροπή του Κώδικα Τροφίμων (Codex Alimentarius Commission, FAO/WHO) προτείνει MRLs για έξι δραστικές ουσίες στο ελαιόλαδο. Μία από τις επικρατέστερες προτάσεις των νομοθετικών οργάνων για την αντιμετώπιση του θέματος είναι ο καθορισμός συντελεστών συγκέντρωσης ή επεξεργασίας στα ήδη καθορισμένα επιτρεπτά όρια των πρωτογενών καλλιεργειών στα επεξεργασμένα τρόφιμα όπου τα υπολείμματα αναμένεται να συγκεντρώνονται όπως συμβαίνει στην περίπτωση του παρθένου ελαιόλαδου. Σε όλα τα ανωτέρω όπως έχει υποδειχτεί στο θεωρητικό μέρος εισέρχεται και η αναλυτική δυσκολία που παρουσιάζουν τα λιπαρά υποστρώματα και ιδιαίτερα του ελαιόλαδου στον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων ο οποίος κατά βάση πραγματοποιείται με αέρια χρωματογραφία. Έτσι, οι αναλυτικές μεθοδολογίες προσδιορισμού υπολειμμάτων που συνήθως προτείνονται περιλαμβάνουν δραστικές ουσίες



από την ίδια χημική κατηγορία φυτοφαρμάκων με επικρατέστερη κατηγορία αυτή των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων ενώ οι πολύ-υπολειμματικές μέθοδοι προσδιορισμού δραστικών ουσιών από διαφορετικές χημικές κατηγορίες φυτοφαρμάκων είναι περιορισμένες και έχουν προταθεί στην πρόσφατη βιβλιογραφία.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα ανωτέρω στοιχεία, στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκε να μελετηθεί η υπολειμματικότητα 35 δραστικών ουσιών που έχουν χρησιμοποιηθεί εντατικά στην καλλιέργεια της ελιάς σε περιοχές της Μεσογείου, στο ελαιόλαδο. Οι δραστικές ουσίες που επιλέχθηκαν να μελετηθούν καταλαμβάνουν ένα μεγάλο εύρος πολικότητας ($\log K_{ow}$ από -0,74 έως 7,0) και περιλαμβάνουν ενώσεις εντομοκτόνου δράσης της κατηγορίας των οργανοφωσφορικών, πυρεθροειδών, οργανοχλωριωμένων και άλλων χημικών κατηγοριών αλλά και ενώσεις ζιζανιοκτόνου δράσης της κατηγορίας των τριαζινών και άλλων χημικών κατηγοριών. Για λόγους που προαναφέρθηκαν ανάμεσα στις ενώσεις που επιλέχθηκαν να μελετηθούν συμπεριλήφθηκαν και μη εγκεκριμένες πλέον στην καλλιέργεια της ελιάς ενώ επιλέχθηκαν να μελετηθούν και οι μεταβολίτες οξείδωσης των πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων στην καλλιέργεια της ελιάς fenthion και dimethoate και του οργανοχλωριωμένου endosulfan, το οποίο δεν συνιστάται πλέον στην καλλιέργεια της ελιάς αλλά η υπολειμματικότητα των εντομοκτόνων της κατηγορίας του είναι μείζονος σημασίας λόγω της υψηλής παραμονής τους στο περιβάλλον αλλά και της υψηλής τοξικότητάς τους. Έτσι, ο πρώτος και βασικότερος στόχος για την μελέτη των 35 δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο ήταν η ανάπτυξη της αναλυτικής μεθοδολογίας προσδιορισμού τους χρησιμοποιώντας την τεχνική της υγρού-υγρού εκχύλισης των αναλυτών από το λιπαρό υπόστρωμα η οποία συνδυάζει τα πλεονεκτήματα των λιγότερων περιορισμών στους μεγάλου εύρους φυσικοχημικών ιδιοτήτων αναλύτες, έχει χαμηλό κόστος και δεν απαιτεί την χρήση ειδικού εξοπλισμού. Ο καθαρισμός του λιπαρού εκχυλίσματος επιλέχθηκε να μελετηθεί με την τεχνική εκχύλισης δια της στερεάς φάσης σε συνδυασμό με την αέρια χρωματογραφία σε δυο εκλεκτικούς ανιχνευτές (GC-NPD, GC-ECD), δοκιμάζοντας ποικιλία προσροφητικών υλικών για την επιλογή του καταλληλότερου υλικού ή συνδυασμού αυτών στον πολύ-υπολειμματικό προσδιορισμό που επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί στο λιπαρό υπόστρωμα. Εκτός από την αναλυτική πρόκληση, σκοπός της ανάπτυξης της μεθόδου ήταν η εφαρμογή της σε δείγματα ελαιολάδου διαφορετικών κατηγοριών και από διαφορετικές ελαιοπαραγωγικές περιοχές της Ελλάδας, για την καταγραφή της ύπαρξης και των επιπέδων



συγκέντρωσης των επιλεγμένων ενώσεων σε αυτά αλλά και την εκτίμηση του κινδύνου των καταναλωτών από τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων που μπορεί να βρίσκονται στο ελαιόλαδο.

Τέλος, σκοπός της παρούσης μελέτης ήταν ο πειραματικός προσδιορισμός των συντελεστών συγκέντρωσης επιλεγμένων ενώσεων στο ελαιόλαδο κατά τις πιο διαδεδομένες και σύγχρονες διεργασίες παραλαβής ελαιολάδου με φυγοκέντριση σε οριζόντιο φυγοκεντρικό σύστημα τριών και δύο φάσεων, αλλά και στη διεργασία σε φυγοκεντρικό σύστημα δυόμιση φάσεων, λειτουργία η οποία παρέχεται στα οριζόντια φυγοκεντρικά συστήματα δυο φάσεων. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε εργαστηριακά προσομοιάζοντας τις ανωτέρω τεχνικές παραλαβής παρθένου ελαιολάδου ενώ ταυτόχρονα συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν για υπολείμματα φυτοφαρμάκων δείγματα ελαιόκαρπου, ελαιοζύμης, ελαιολάδου και υδατικών αποβλήτων ελαιοτριβείου κατά την διάρκεια ελαιοποιήσεων σε συμβατικά ελαιοτριβεία τριών ελαιοπαραγωγικών περιοχών στην Ελλάδα. Ο στόχος του προαναφερόμενου ελέγχου ήταν η εκτίμηση των συντελεστών συγκέντρωσης των τυχών υπολειμμάτων στο ελαιόλαδο στις πραγματικές συνθήκες και επίπεδα συγκέντρωσης των επιλεγμένων ενώσεων και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα πειραματικά αποτελέσματα. Για τη μελέτη της υπολειμματικότητας των επιλεγμένων ενώσεων στο ελαιόλαδο κατά τις διάφορες διεργασίες παραγωγής του και την εκτίμηση των συντελεστών συγκέντρωσης των συνηθέστερα ευρισκόμενων δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο αναπτύχθηκαν αντίστοιχες αναλυτικές μέθοδοι των επιλεγμένων ενώσεων στον ελαιόκαρπο, στην ελαιοζύμη και στα υδατικά απόβλητα ελαιοτριβείου. Η ανάπτυξη αυτών των μεθοδολογιών βασίστηκε στη μελέτη της ανάπτυξης της αναλυτικής μεθοδολογίας στο ελαιόλαδο χρησιμοποιώντας ανάλογες τεχνικές και παρουσιάζονται όλες μαζί στο κεφάλαιο 6 της παρούσης διατριβής.



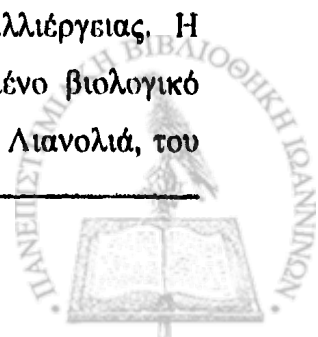
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**Κεφάλαιο 5****Υλικά και Μέθοδοι****5.1. Υλικά****5.1.1. Δείγματα**

Κατά την διεξαγωγή της διατριβής χρησιμοποιήθηκαν και αναλύθηκαν τέσσερις τύποι δειγμάτων: ελαιόλαδου, ελαιόκαρπου, ελαιοζύμης και υδατικών αποβλήτων ελαιοτριβείων. Όλα τα δείγματα μετά την παραλαβή τους στο εργαστήριο χειρίστηκαν κατά τις οδηγίες του Codex Alimentarius Commission, Guidelines on Good Laboratory Practice in Pesticide Residue Analysis, 1993. Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται τα επιμέρους δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν.

5.1.1.1. Δείγματα ελαιόλαδου

Για την ανάπτυξη της μεθόδου εκχύλισης και την μελέτη των επιπέδων συγκέντρωσης των επιλεγμένων δραστικών ουσιών φυτοπροστασίας της ελιάς στο ελαιόλαδο, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 100 δείγματα ελαιόλαδου. Είκοσι εννέα (29) από τα 100 δείγματα ήταν τυποποιημένο ελαιόλαδο και συλλέχθηκαν τον Νοέμβριο του 2004 ενώ τα υπόλοιπα 71 δείγματα συλλέχθηκαν από διάφορα ελαιοτριβεία 10 ελαιοπαραγωγικών περιοχών στην Ελλάδα. Όλα τα δείγματα, εκτός των τυποποιημένων προσφέρθηκαν και συλλέχθηκαν από τους υπευθύνους των Ενώσεων Αγροτικών Συνεταιρισμών των αντίστοιχων περιοχών ή από ανεξάρτητους ελαιοπαραγωγούς, την ελαιοκομική περίοδο 2004-2005. Τα ακριβή στοιχεία των δειγμάτων ελαιόλαδου παρουσιάζονται στο παράρτημα I της διατριβής. Όλα τα δείγματα μετά την παραλαβή τους φυλάχθηκαν στους -20°C , μέχρι την περαιτέρω ανάλυσή τους.

Για την ανάπτυξη και μελέτη της μεθόδου εκχύλισης των 35 δραστικών ουσιών από το ελαιόλαδο χρησιμοποιήθηκαν τρία παρθένα ελαιόλαδα βιολογικής καλλιέργειας. Η διαφορετικότητα των δειγμάτων διασφαλίστηκε επιλέγοντας ένα τυποποιημένο βιολογικό ελαιόλαδο, ένα ελαιόλαδο από ελαιόκαρπο βιολογικής καλλιέργειας ποικιλίας Λιανολιά, του



νομού Πρεβέζης και ένα ελαιόλαδο από ελαιόκαρπο βιολογικής καλλιέργειας ποικιλίας Κορωνέϊκη, του νομού Ηρακλείου.

5.1.1.2. Δείγματα ελαιόκαρπου

Στη μελέτη κατανομής των επιλεγμένων δραστικών ουσιών κατά τη διαδικασία παραγωγής του ελαιολάδου, αναλύθηκαν 15 δείγματα ελαιόκαρπου εκ των οποίων το παραγόμενο ελαιόλαδο αποτέλεσε επίσης δείγμα στην παρούσα μελέτη. Η δειγματοληψία έγινε σε ελαιοτριβεία των νομών Ηρακλείου, Πρέβεζας και Χαλκιδικής, με ευθύνη των υπευθύνων των Ε.Α.Σ Πεζών, Πρέβεζας και Χαλκιδικής αντίστοιχα. Τα δείγματα μετά την παραλαβή τους φυλάχθηκαν στους -20°C , μέχρι την περαιτέρω ανάλυσή τους. Τα ακριβή στοιχεία των δειγμάτων παρουσιάζονται επίσης, στο παράρτημα Ι της διατριβής.

Επιπλέον, για τις εργαστηριακές ελαιοποιήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά την μελέτη της κατανομής επιλεγμένων δραστικών ουσιών στις διάφορες διεργασίες παράγωγής ελαιολάδου, χρησιμοποιήθηκαν 100 kg ελαιόκαρπου βιολογικής καλλιέργειας, ποικιλίας Λιανολιά του νομού Πρεβέζης που αγοράστηκαν από τοπικό παραγωγό. Μέρος αυτής της ποσότητας ελαιόκαρπου, χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της μεθόδου εκχύλισης των 35 δραστικών ουσιών από τον καρπό της ελιάς.

5.1.1.3. Δείγματα ελαιοζύμης και υδατικών αποβλήτων ελαιοτριβείων

Στη μελέτη κατανομής των επιλεγμένων φυτοφαρμακευτικών ουσιών κατά τη διαδικασία παραγωγής του ελαιολάδου, αναλύθηκαν 30 πραγματικά δείγματα ελαιοζύμης και 25 δείγματα υδατικών αποβλήτων ελαιοτριβείου. Τα δείγματα συλλέχθηκαν κατά την διαδικασία παραγωγής του αντίστοιχου ελαιολάδου που επίσης αποτέλεσε δείγμα στην παρούσα μελέτη, σε πλαστικές φιάλες του 1L. Η δειγματοληψία έγινε σε ελαιοτριβεία των νομών Ηλείας, Ηρακλείου, Πρέβεζας και Χαλκιδικής, με ευθύνη των υπευθύνων των Ε.Α.Σ Ηλείας, Πεζών, Πρέβεζας και Χαλκιδικής αντίστοιχα. Τα δείγματα μετά την παραλαβή τους φυλάχθηκαν στους -20°C , μέχρι την περαιτέρω ανάλυσή τους. Τα ακριβή στοιχεία των δειγμάτων παρουσιάζονται στο παράρτημα Ι.



5.1.2. Δραστικές ουσίες

Στις επόμενες παραγράφους (5.1.2.1. και 5.1.2.2.) αναφέρονται τα στοιχεία των πρότυπων ενώσεων και των εμπορικών σκευασμάτων των δραστικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων.

5.1.2.1. Πρότυπες ενώσεις και διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν

Όλες οι πρότυπες ενώσεις αγοράστηκαν από την Riedel-de Haën (Seelze, Germany). Στον πίνακα 5.1. παρουσιάζονται οι πρότυπες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στις αναλύσεις της παρούσης διατριβής και η καθαρότητά τους.

Πίνακας 5.1. Καθαρότητα των πρότυπων δραστικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν.

No	Δραστική ουσία	% Καθαρότητα	No	Δραστική ουσία	% Καθαρότητα
1	Omethoate	98,6	20	Azinphos ethyl	99,4
2	Dimethoate	99,8	21	Chlorthal dimethyl	99,9
3	Simazine	99,9	22	α-Endosulfan	99,8
4	Atrazine	99,2	23	β-Endosulfan	98,7
5	Diazinon	98,4	24	Oxyfluorfen	99,8
6	Etrimfos	68,9	25	Endosulfan sulfate	97,7
7	Parathion methyl	99,0	26	λ-Cyhalothrin	99,8
8	Prometryn	99,0	27	Permethrin	99,3
9	Fenitrothion	96,0	28	β-Cyfluthrin	99,6
10	Pirimiphos methyl	99,9	29	α-Cypermethrin	99,6
11	Malathion	97,3	30	Fenvalerate	99,9
12	Fenthion	97,0	31	Deltamethrin	99,9
13	Chlorpyrifos	99,6	32	Methidathion	99,7
14	Mecarbam	98,9	33	Buprofezin	99,2
15	Quinalphos	98,9	34	Fenthion sulfoxide	95,9
16	Ethion	99,6	35	Fenthion sulfone	98,7
17	Phosmet	99,5	36	Bromophos ethyl	98,7
18	Azinphos methyl	98,6	37	Endrin	99,1
19	Phosalone	99,6			

Τα πρότυπα διαλύματα παρακαταθήκης κάθε δραστικής ουσίας παρασκευάστηκαν σε ακετόνη σε συγκεντρώσεις 300-1000 µg/ml (ανάλογα με τη διαλυτότητά τους στην ακετόνη, π.χ. το simazine βρέθηκε να μην διαλύεται σε πυκνότερα των 300 µg/ml διαλύματα ακετόνης) και φυλάχθηκαν σε γυάλινα αεροστεγώς κλεισμένα φιαλίδια των 10 ml στους -20 °C. Τα διαλύματα εργασίας των μιγμάτων των πρότυπων δραστικών ουσιών και των εσωτερικών προτύπων παρασκευάστηκαν με κατάλληλες αραιώσεις σε ακετόνη.



5.1.2.2. Εμπορικά σκευάσματα δραστικών ουσιών και διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν

Στον πίνακα 5.2. παρουσιάζονται οι δραστικές ουσίες, τα εμπορικά ονόματα, η καθαρότητα, η μορφή και η σύσταση των σκευασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στον ψεκασμό του ελαιοκαρπού κατά τη μελέτη κατανομής των επιλεγμένων φυτοπροστατευτικών προϊόντων στις διάφορες διαδικασίες παραγωγής του ελαιολάδου. Τα διαλύματα παρακαταθήκης των εμπορικών σκευασμάτων παρασκευάστηκαν σε δις απεσταγμένο ύδωρ σε συγκεντρώσεις 50-300 µg/ml κατά τις υποδεικνυόμενες οδηγίες χρήσεως και τοποθετήθηκαν σε γυάλινες σκουρόχρωμες φιάλες διαλυτών χωρητικότητας 2,5 L στους -4°C καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων ελαιοποίησης του εμβολιασμένου ελαιοκαρπού. Τα διαλύματα ψεκασμού παρασκευάστηκαν με κατάλληλες αραιώσεις σε απεσταγμένο ύδωρ.

Πίνακας 5.2. Εμπορικά σκευάσματα που χρησιμοποιήθηκαν.

Εμπορική Ονομασία	Μορφή	Δραστική Ουσία: %Καθ.	Σύσταση Σκευάσματος		Εταιρεία
			Βοηθ. Ουσίες	Διαλύτης	
Lebaycid 50EC	Υ.Γ.	Fenthion: 51%, w/v	47,92% w/v	Ξυλόλη	Bayer CropScience, Ελλάδα
Thiodan	Β.Σ.	Endosulfan: 47, w/w	50% w/w	-	Makhteshim Chemical Works Ltd., Ισραήλ
Karate 10CS	Υ.Γ.	λ-Cyhalothrin: 10,05%, w/v	88,55% w/v	-	Syngenta Hellas AEBE
Decis 2.5EC	Υ.Γ.	Deltamethrine: 2,5%, w/v	97,19%, w/v	Ξυλόλη, Αιθυλβενζόλιο, Τολουόλιο, Προπυλβενζόλιο	Bayer CropScience SA, Γαλλία
Azinphos Methyl 20EC	Υ.Γ.	Azinphos Methyl: 20%, w/v	77,60%, w/v	-	ΛΑΠΑΦΑΡΜ Α.Ε. (ΕΣΥΦ*)
Dursban 25WP	Β.Σ.	Chlorpyrifos: 25%, w/w	74,23%, w/w	-	Dow Agrosiences LLC, ΗΠΑ
Oligor 40EC	Υ.Γ.	Dimethoate: 40%, w/v	61%, w/v	Κυκλοξανόνη, Ξυλόλιο	Cheminova, Lemving, Δανία
Διαζολίν 60EC	Υ.Γ.	Diazinon: 60%, w/v	36,84%, w/v	Ξυλόλη	Βιομηχανία Φωσφορικών Λιπασμάτων-Farma Chem SA

Υ.Γ.= Υγρό Γαλακτωποιήσιμο, Β.Σ.= Βρέξιμη Σκόνη



5.1.3. Διαλύτες

Οι διαλύτες ακετονιτρίλιο, ακετόνη, μεθανόλη, οξικός αιθυλεστέρας, τολουόλιο και κανονικό εξάνιο που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα και στις αναλύσεις υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων καθώς και ο διαιθυλαιθέρας που χρησιμοποιήθηκε στον προσδιορισμό οξύτητας των δειγμάτων ελαίου, ήταν υψηλής καθαρότητας, κατάλληλοι για αναλύσεις υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων (*Pestiscan grade*) και αγοράστηκαν από την Labscan (Dublin, Ireland).

Η αιθανόλη και το οξικό οξύ (*pro-analysis grade*) που χρησιμοποιήθηκαν στον προσδιορισμό οξύτητας και αριθμού υπεροξειδίων των δειγμάτων ελαιολάδου αγοράστηκαν από την Merck (Hohenbrunn, Germany). Το χλωροφόρμιο που χρησιμοποιήθηκε στον προσδιορισμό του αριθμού υπεροξειδίων ήταν υψηλής καθαρότητας (*analytical grade*) και αγοράστηκε από την Prolabo, VWR International. Το 2,2,4-τριμέθυλο πεντάνιο κατάλληλο για φασματοφωτομετρικές αναλύσεις που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των συντελεστών απόσβεσης K_{232} και K_{270} των δειγμάτων ελαιολάδου, αγοράστηκε από την Aldrich Chemical Co.

5.1.4. Αντιδραστήρια

Το θειικό νάτριο που χρησιμοποιήθηκε για την ξήρανση των δειγμάτων στις αναλυτικές διαδικασίες προκατεργασίας των δειγμάτων ήταν αναλυτικά καθαρό της Merck (Hohenbrunn, Germany). Τα ακόλουθα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν στον προσδιορισμό των ποιοτικών χαρακτηριστικών του ελαιολάδου:

- Ιωδιούχο κάλιο (KI), αναλυτικά καθαρό από την Riedel-de Haën AG (Seelze, Germany).
- Υδροξείδιο του καλίου (KOH), αναλυτικά καθαρό από την Riedel-de Haën AG (Seelze, Germany).
- Θειοθειικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), αναλυτικά καθαρό από την Ferak Laborat (Berlin, Germany).



5.1.5. Υλικά

Οι μικροστήλες εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE cartridges) που χρησιμοποιήθηκαν κατά την μελέτη του καθαρισμού του εκχυλίσματος του ελαίου με την τεχνική της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης, αγοράστηκαν από την Supelco (Bellefonte, PA, USA). Όλες οι μικροστήλες SPE ήταν χωρητικότητας 6 ml και πληρωμένες με 500 mg προσροφητικού υλικού εκτός των LC-Alumina-N και LC-Florisil οι οποίες ήταν πληρωμένες με 1000 mg προσροφητικού υλικού.

Πίνακας 5.3. Προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη της μεθόδου καθαρισμού των εκχυλισμάτων με SPE.

Μικροστήλη SPE	Συμβολισμός	Προσροφητικό Υλικό	Μηχανισμός Κατακράτησης
LC-Alumina-N (60/325 mesh)	N-Alumina	Κρυσταλλική αλούμινα, χρωματογραφικής καθαρότητας για ουδέτερο pH (6,5)	Προσρόφησης
LC-Florisil (100/120 mesh)	Florisil	Πυριτικό Μαγνήσια -	Προσρόφησης
LC-18 (σωματίδια 40μm, 60Å δ.π.)	C18	$\begin{array}{c} \\ -\text{Si}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3 \\ \end{array}$ Δεκαόκτυλοπολυμερές (10% C) του πυριτίου (endcapped silica)	Ανάστροφης Φάσης
ENVI-Carb (100m ² /g εμβαδόν επιφάνειας, 120/140 mesh)	ENVI-Carb	Μη πορώδης ενεργός άνθρακας (Graphitized Non-Porous Carbon) Η επιφάνεια του άνθρακα αποτελείται από δομές εξαγωναίων δακτυλίων συνδεδεμένων και τοποθετημένων σε στρώματα άνθρακα	Ανάστροφης Φάσης ή Προσρόφησης
LC-Diol (σωματίδια 40μm, 60Å δ.π.)	Diol	$\begin{array}{c} \\ -\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ 2,3-Dihydroxypropoxypropyl πολυμερές (7% C), του πυριτίου	Κανονικής Φάσης
LC-CN (σωματίδια 40μm, 60Å δ.π.)	CN	$\begin{array}{c} \\ -\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{CN} \\ \end{array}$ Κυανοπρόπυλο-μονομερές του πυριτίου (7% C), (endcapped silica)	Ανάστροφης Φάσης/Κανονικής Φάσης
LC-Ph (σωματίδια 40μm, 60Å δ.π.)	Ph	$\begin{array}{c} \\ -\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \end{array}$ Φαινύλο-μονομερές του πυριτίου (7%), (endcapped silica)	Ανάστροφης Φάσης
LC-NH ₂ (σωματίδια 40μm, 60Å δ.π.)	NH ₂	$\begin{array}{c} \\ -\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \\ \end{array}$ Αμινοπρόπυλο-πολυμερές του πυριτίου (5% C)	Κανονικής Φάσης/Ασθενούς Ανιονταλλαγής

δ.π. = διαμέτρου πόρων

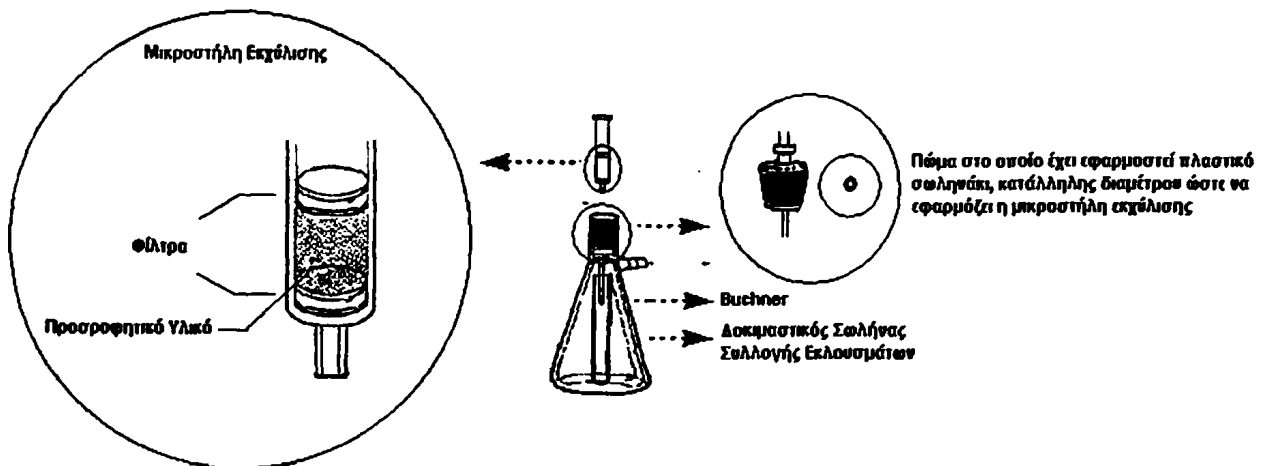


Οι ονομασίες τους, ο συμβολισμός τους στη διατριβή καθώς και η δομή, τα χαρακτηριστικά και ο μηχανισμός κατακράτησης των προσροφητικών υλικών πλήρωσης τους, παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3..

5.1.6. Όργανα-Συσκευές

5.1.6.1. Όργανα και συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στην προκατεργασία των δειγμάτων

- Περιστρεφόμενος εξατμιστής της Buchi, μοντέλο RE-111
- Συσκευή λυοφιλοποίησης της JOUAN, μοντέλο LP3
- Συσκευή εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) με εφαρμογή κενού κατά τη διάταξη διήθησης υπό κενό (Buchner) (Σχήμα 5.1.)



Σχήμα 5.1. Συσκευή εκχύλισης δια της στερεάς φάσης που χρησιμοποιήθηκε για τον καθαρισμό των δειγμάτων και μικροστήλες εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE cartridges).

5.1.6.2. Όργανα και συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στις φυσικοχημικές μετρήσεις των δειγμάτων

- Συσκευή μέτρησης του pH, μοντέλο 701 A, της Orion research.
- Αγωγιμόμετρο, YSI μοντέλο 31, της Yellow Springs, Ohio.

5.1.6.3. Όργανα και συστήματα χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκαν στις αναλύσεις των δειγμάτων και τον διαχωρισμό των ενώσεων που μελετήθηκαν

- Σύστημα Αέριας Χρωματογραφίας της Shimadzu, μοντέλο GC-14B, συζευγμένου με ανιχνευτή συλλήψεως ηλεκτρονίων (ECD) πηγής ^{63}Ni .
- Σύστημα Αέριας Χρωματογραφίας της Shimadzu, μοντέλο GC-14B, συζευγμένου με ανιχνευτή θερμοϊονικής φλόγας (FTD) και ολοκληρωτή Shimadzu RC-4.
- Σύστημα Αέριας Χρωματογραφίας της Hewlett-Packard, μοντέλο 5890 Series II, συζευγμένου με ανιχνευτή αζώτου φωσφόρου (NPD).
- Σύστημα Αέριας Χρωματογραφίας της Shimadzu, μοντέλο QP 5000, συζευγμένου με ανιχνευτή φασματοσκοπίας μάζας (MS) πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (electron impact, EI).
- Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης UV/Vis, της Jasco (Japan), μοντέλο V-530.

5.1.6.4. Συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την ελαιοποίηση του ελαιόκαρπου

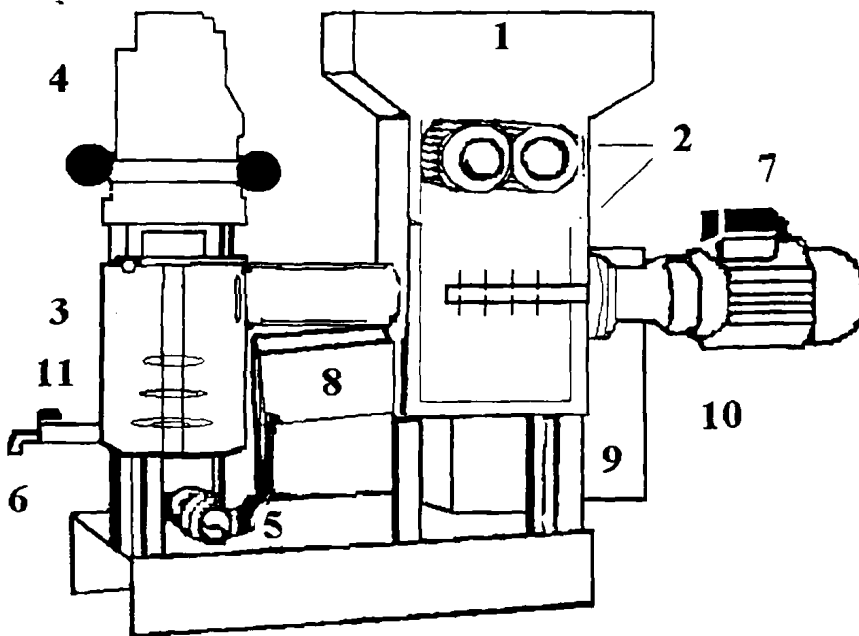
Για την ελαιοποίηση του ελαιόκαρπου χρησιμοποιήθηκε συσκευή αποτελούμενη από: 1. δοχείο εισαγωγής δείγματος, 2. Θραυστήρα ελαιόκαρπου και θερμοστατούμενο δοχείο μάλαξης με διπλά τοιχώματα, 3. δοχείο φυγοκέντρισης και φυγοκεντριστήρα 3000 rpm (εικόνες 5.1. και 5.2., σχήμα 5.3.). Το σύστημα αυτό σχεδιάστηκε για τις ανάγκες της διατριβής αυτής και κατασκευάστηκε από τον μηχανολόγο μηχανικό κ. Φωτιάδη Λάζαρο (ΕΛΚΟΝ, Ν. Μαγνησίας).



Εικόνα 5.1. Εισαγωγή και θραύση ελαιόκαρπου.



Εικόνα 5.2. Εμπρός (αριστερά) και πίσω (δεξιά) μέρος της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για την εργαστηριακή ελαιοποίηση του ελαιόκαρπου. (1. εισαγωγέας ελαιόκαρπου, 2. θραυστήρας (αριστερά) και δοχείο μάλαξης (δεξιά), 3. δοχείο φυγοκέντρισης, 4. φυγοκεντρικό σύστημα, 5. εκροή αποβλήτων, 6. εκροή ελαίου, 7. κινητήρας ανάδευσης στο δοχείο μάλαξης, 8. θερμοστάτης, 9. πίνακας ελέγχου.



Σχήμα 5.2. 1. εισαγωγέας ελαιόκαρπου, 2. θραυστήρας (πάνω) και δοχείο μάλαξης (κάτω), 3. δοχείο φυγοκέντρισης, 4. φυγοκεντρικό σύστημα, 5. εκροή αποβλήτων, 6. εκροή ελαίου, 7. κινητήρας ανάδευσης στο δοχείο μάλαξης, 8. θερμοστάτης, 9. πίνακας ελέγχου, 10. οριζόντιος, περιστρεφόμενος αναδευτήρας στο δοχείο μάλαξης, 11. φυγοκεντριστήρας 3000 rpm αποτελούμενος από παράλληλα τοποθετημένους κυκλικούς δίσκους αυξανόμενης προς τα κάτω διαμέτρου.

5.1.7. Επιλογή των δραστικών ουσιών και ταυτοποίηση των ενώσεων με αέρια χρωματογραφία

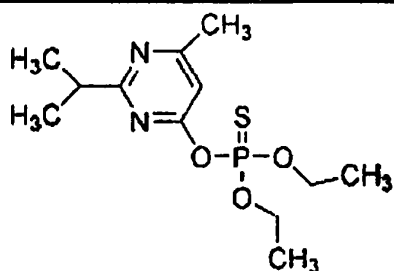
Στον πίνακα 5.4., παρουσιάζονται οι χημικές δομές των 35 δραστικών ουσιών που επιλέχθηκαν να μελετηθούν ανά τη χημική κατηγορία που αντιπροσωπεύουν και ανιχνευτή που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό τους με GC, ενώ στον πίνακα 5.5. παρουσιάζονται οι βασικές φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Οι δραστικές ουσίες επιλέχθηκαν με κριτήρια την εκτεταμένη χρήση τους στην ελαιοκομία, την πιθανότητα αυξημένης υπολειματικότητάς τους στους ελαιώνες (χρόνος ημίσειας ζωής στο έδαφος, διαλυτότητα στο νερό, λιποφιλία και συνιστώμενος χρόνος εφαρμογής πριν την συγκομιδή) αλλά και τον τρόπο ανάλυσης και ανίχνευσής τους όπως ορίζεται από την χημική τους δομή και τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες.

Πίνακας 5.4. Ενώσεις που επιλέχθηκαν να μελετηθούν ανά χημική κατηγορία και ανιχνευτή που χρησιμοποιήθηκε στην αεριοχρωματογραφική ανάλυσή τους.

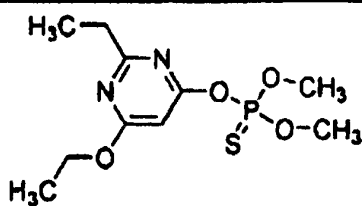
Δραστικές Ουσίες που Προσδιορίστηκαν με Ανιχνευτή Αζώτου Φωσφόρου (GC-NPD)

1. Οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα

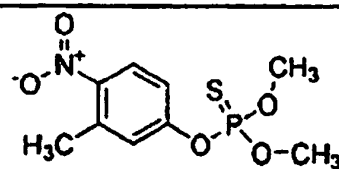
1Α. Θειοφωσφορικοί εστέρες



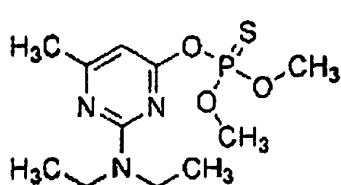
Diazinon



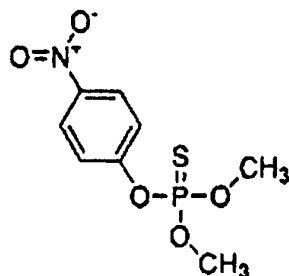
Etrifos



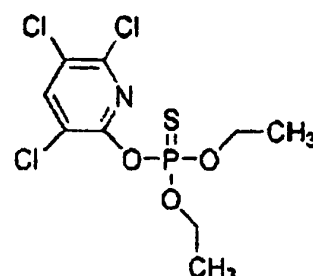
Fenitrothion



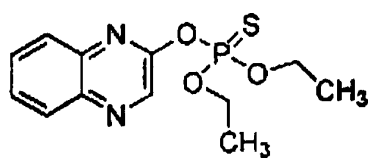
Pirimiphos methyl



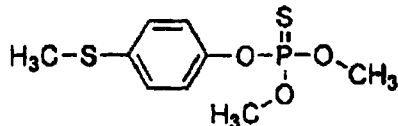
Parathion methyl



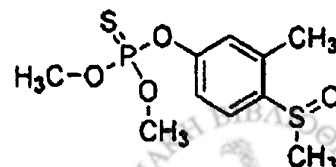
Chlorpyrifos



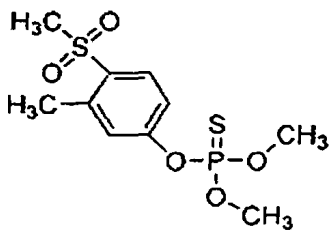
Quinalphos



Fenthion

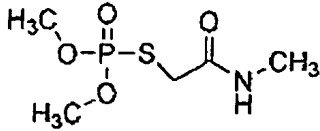


Fenthion sulfoxide



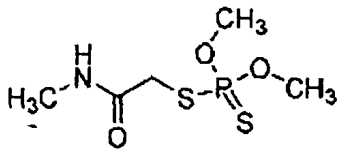
Fenthion sulfone

ΙΒ. Θειολοφωσφορικοί εστέρες

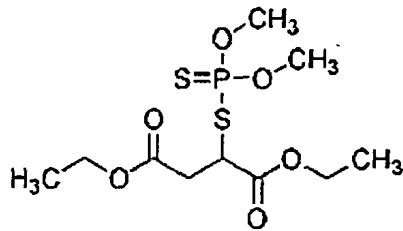


Omethoate

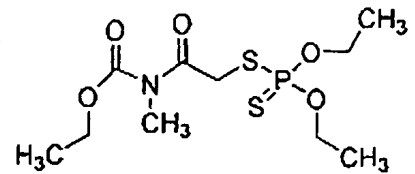
ΙΓ. Διθειονοφωσφορικοί εστέρες



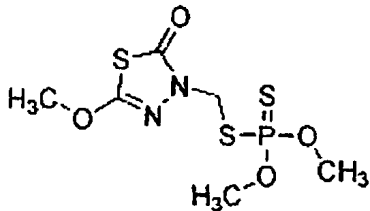
Dimethoate



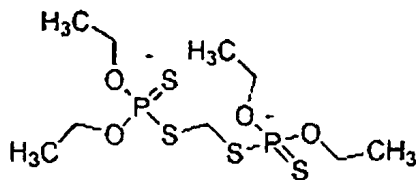
Malathion



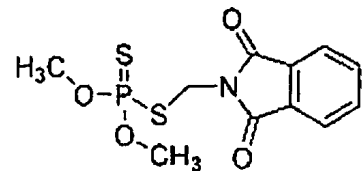
Mecarbam



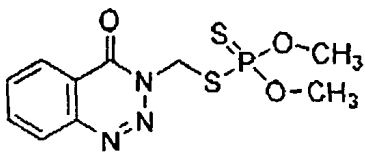
Methidathion



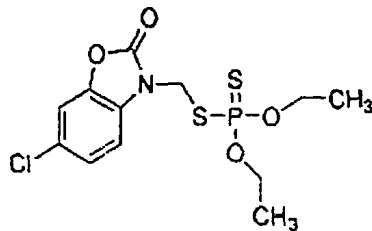
Ethion



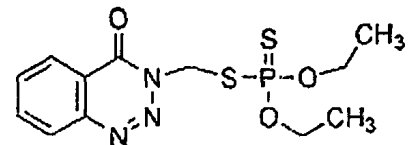
Phosmet



Azinphos methyl

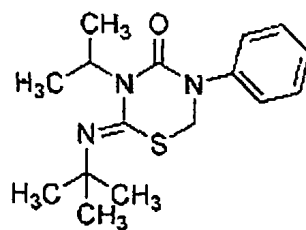


Phosalone



Azinphos ethyl

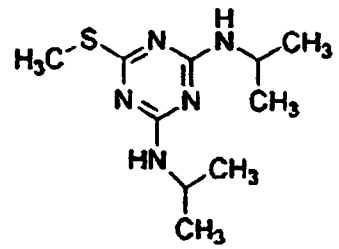
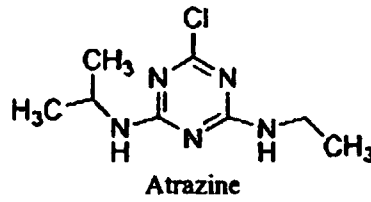
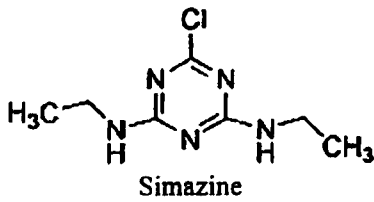
2. Εντομοκτόνο-τριαδιαζίνη



Buprofezin

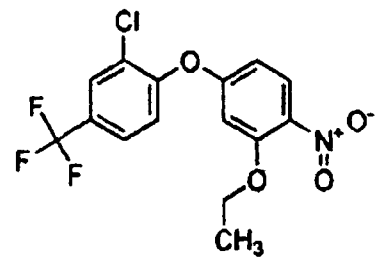
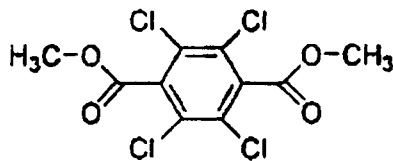


3. Ζιζανιοκτόνα της χημικής κατηγορίας των τριαζινών

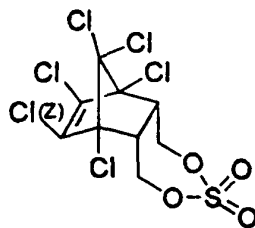
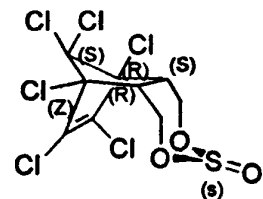
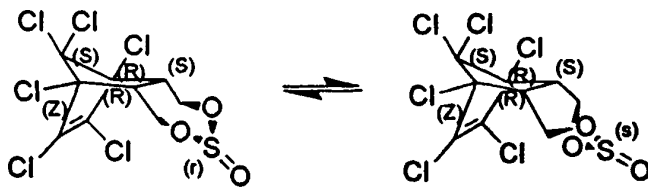


Δραστικές Ουσίες που Προσδιορίστηκαν με Ανιχνευτή Συλλήψεως Ηλεκτρονίων (GC-ECD)

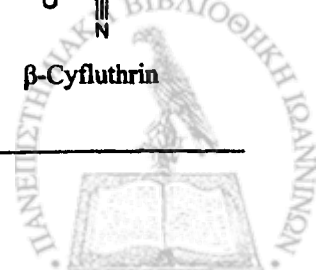
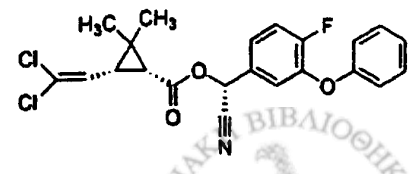
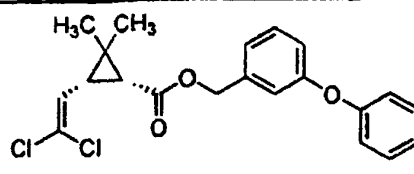
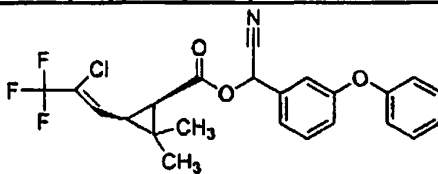
4. Αλογονωμένα ζιζανιοκτόνα διάφορων χημικών ομάδων

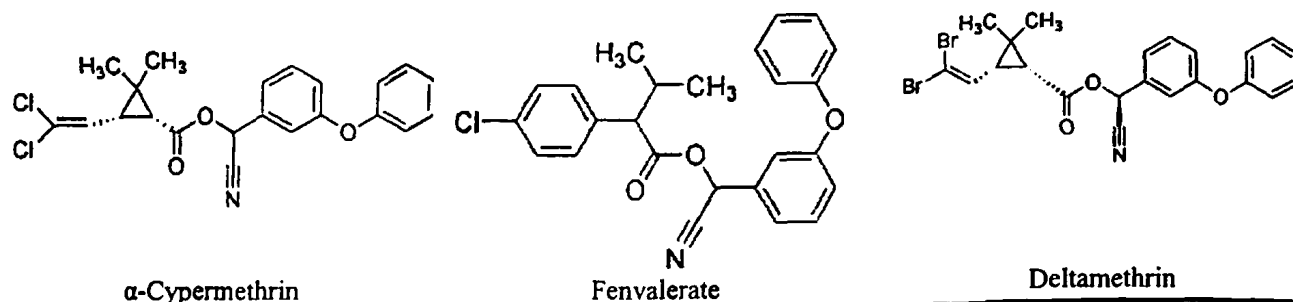


5. Ισομερείς ενώσεις του οργανοχλωριωμένου εντομοκτόνου Endosulfan και ο μεταβολίτης του



6. Πυρεθροειδή εντομοκτόνα





Πίνακας 5.5. Βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες των δραστικών ουσιών που επιλέχθηκαν να μελετηθούν.

No	Δραστική Ουσία	Σ.Τ. ^a (°C)	M.B.	Δ_{H_2O} ^b (mg/l)	log Kow	pKa	V _p ^γ (mmHg)	H ^δ (atm m ³ /mole)
1	Omethoate	-28	213,60	1x10 ⁶	-0,74		2,48x10 ⁻⁵	4,56x10 ⁻¹⁴
2	Dimethoate	52	229,28	2,5x10 ⁴	0,78		8,25x10 ⁻⁶	1,00x10 ⁻¹⁰
3	Simazine	226	201,66	6,2	2,18	1,62	2,21x10 ⁻⁸	9,42x10 ⁻¹⁰
4	Atrazine	173	215,69	34,7	2,61	1,70	2,89x10 ⁻⁷	2,36x10 ⁻⁹
5	Diazinon	<25	304,31	40	3,81	2,4	9,01x10 ⁻⁵	1,13x10 ⁻⁷
6	Etrimfos	-3,35	292,29	40	2,94		8,00x10 ⁻⁵	6,20x10 ⁻⁷
7	Parathion methyl	35,5	263,21	37,7	2,86	7,15	3,50x10 ⁻⁶	1,00x10 ⁻⁷
8	Prometryn	119	241,37	33	3,51	4,05	2,00x10 ⁻⁶	1,32x10 ⁻⁸
9	Fenitrothion	3,4	277,23	38	3,30		5,40x10 ⁻⁵	9,30x10 ⁻⁷
10	Pirimiphos methyl	15	305,34	8,6	4,20	3,71	1,50x10 ⁻⁵	7,01x10 ⁻⁷
11	Malathion	2,8	330,36	143	2,36		3,38x10 ⁻⁶	4,89x10 ⁻⁹
12	Fenthion	7,5	278,30	7,5	4,09		1,05x10 ⁻⁵	1,46x10 ⁻⁶
13	Chlorpyrifos	42	350,62	1,12	4,96		2,03x10 ⁻⁵	2,93x10 ⁻⁶
14	Mecarbam	<25	329,40	1000	2,29			9,00x10 ⁻⁹
15	Quinalphos	31,5	298,30	22	4,44		2,60x10 ⁻⁶	4,64x10 ⁻⁸
16	Methidathion	39	302,33	187	2,20		3,37x10 ⁻⁶	7,17x10 ⁻⁹
17	Buprofezin	105	305,50	0,9	4,30		9,40x10 ⁻⁶	4,20x10 ⁻⁶
18	Fenthion sulfoxide	-	263,35	3,72	-1,92		5,51x10 ⁻⁶	8,65x10 ⁻¹¹
19	Fenthion sulfone	-	279,35	-	2,17		-	-
20	Ethion	-13	384,48	2,0	5,07		1,50x10 ⁻⁶	3,79x10 ⁻⁷
21	Phosmet	72	317,33	24,4	2,78		4,90x10 ⁻⁷	8,38x10 ⁻⁹
22	Azinphos methyl	73	317,33	20,9	2,75		1,60x10 ⁻⁶	2,39x10 ⁻⁸
23	Phosalone	46	367,82	3,05	4,38		4,54x10 ⁻⁸	3,94x10 ⁻⁷
24	Azinphos ethyl	53	345,36	10,5	3,40		2,40x10 ⁻⁶	9,95x10 ⁻⁸
25	Chlorthal dimethyl	155	331,99	0,5	4,28		2,50x10 ⁻⁶	2,18x10 ⁻⁶
26	α -Endosulfan		406,96	0,51	3,83		3,00x10 ⁻⁶	7,09x10 ⁻⁶
27	Oxyfluorfen	84	361,70	0,116	4,73		2,48x10 ⁻⁷	1,18x10 ⁻⁶
28	β -Endosulfan		406,96	0,45	3,83		6,00x10 ⁻⁷	3,91x10 ⁻⁷
29	Endosulfan sulfate	181	422,96	0,48	3,66		-	3,25x10 ⁻⁷
30	λ -Cyhalothrin	49,2	449,90	8,5x10 ⁻⁴	7,00		1,50x10 ⁻⁹	1,35x10 ⁻⁵
31	Permethrin	34	391,29	0,006	6,50		2,18x10 ⁻⁸	1,87x10 ⁻⁶
32	β -Cyfluthrin	60	434,30	0,003	5,95		1,50x10 ⁻¹⁰	2,90x10 ⁻⁸
33	α -Cypermethrin	79,5	416,30	0,01	6,94		1,73x10 ⁻⁷	9,48x10 ⁻⁶
34	Fenvalerate	45	419,90	0,024	6,20		1,50x10 ⁻⁹	3,45x10 ⁻⁸
35	Deltamethrin	100	505,21	0,002	6,20		1,50x10 ⁻⁸	4,99x10 ⁻⁶

^a Σημείο Τήξεως, ^b Διαλυτότητα στο νερό, ^γ Τάση Ατμών, ^δ Σταθερά Henry (Πηγές: Hartley and Kidd 1987, Tomlin 1994)

Δέκα επτά από τα τριάντα πέντε φυτοφάρμακα που επιλέχθηκαν να μελετηθούν ανήκουν στα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα τα οποία κατέχουν την κυρίαρχη θέση στη

φυτοπροστασία της ελιάς. Από τις άλλες κατηγορίες εντομοκτόνων επιλέχθηκαν να μελετηθούν έξι πυρεθροειδείς ενώσεις, μια τριαδιαζίνη το buprofezin που είναι και ρυθμιστής ανάπτυξης εντόμων και το οργανοχλωριωμένο εντομοκτόνο endosulfan. Από τα ζιζανιοκτόνα που χρησιμοποιούνται στην καλλιέργεια της ελιάς επιλέχθηκαν να μελετηθούν τρεις από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες δραστικές ενώσεις της οικογένειας των τριαζινών, τα simazine, atrazine και prometryn ενώ επιλέχθηκαν και δυο ζιζανιοκτόνα άλλων χημικών κατηγοριών, το chlorthal dimethyl (χλωριωμένος φθαλικός εστέρας) και το oxyfluorfen (τριφθορομεθυλιωμένο). Οι ενώσεις fenthion sulfoxide, fenthion sulfone, omethoate και endosulfan sulfate επιλέχθηκαν να μελετηθούν γιατί είναι οι κύριοι μεταβολίτες των fenthion, dimethoate και endosulfan αντίστοιχα, εντομοκτόνων που έχουν προσδιοριστεί στο ελαιόλαδο σε δημοσιευμένες μελέτες ελέγχου ελαιολάδων για υπολείμματα φυτοφαρμάκων (Lentza-Rizos et al. 2001, Hiskia et al. 1998, Tsatsakis et al. 2003, Botitsi et al. 2004). Ο πολύ-υπολειμματικός προσδιορισμός των 35 δραστικών ουσιών επιτεύχθηκε με την χρήση αέριας χρωματογραφίας (GC) και την χρήση δυο εκλεκτικών ανιχνευτών, αζώτου φωσφόρου (NPD) και συλλήψεως ηλεκτρονίων (ECD).

5.2. Ανάπτυξη αναλυτικών μεθοδολογιών και εφαρμογές τους

5.2.1. Εμβολιασμοί δειγμάτων

5.2.1.1. Εμβολιασμός δειγμάτων ελαιόλαδου στις αναλυτικές διαδικασίες

Οι συγκεντρώσεις των εμβολιασμένων δειγμάτων ελαιόλαδου με το μίγμα των επιλεγμένων δραστικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα των ανακτήσεων και στα πειράματα μελέτης της περιοχής γραμμικότητας της μεθόδου εκχύλισης και καθαρισμού κυμάνθηκαν από 5-500 μg/kg. Ο εμβολιασμός των δειγμάτων ελαιόλαδου με το πρότυπο μίγμα φυτοφαρμάκων πραγματοποιήθηκε προσθέτοντας κατάλληλη ποσότητα από ένα πρότυπο διάλυμα εργασίας των προς μελέτη δραστικών ουσιών συγκέντρωσης 3-10 μg/ml σε ζυγισμένη ποσότητα υποστρώματος 5,000 g. Μετά την προσθήκη του κατάλληλου όγκου μίγματος φυτοφαρμάκων στις ζυγισμένες ποσότητες ελαίου, τα διαλύματα αναδεύτηκαν και παρέμειναν προς ισορροπία, για 60 min πριν την περαιτέρω επεξεργασία τους.



5.2.1.2. Εμβολιασμός δειγμάτων ελαιόκαρπου και ελαιοζύμης στις αναλυτικές διαδικασίες

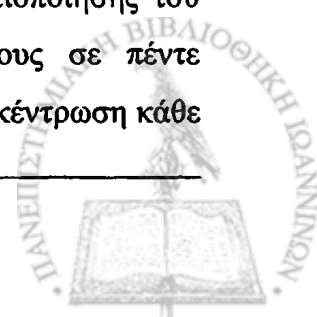
Ο εμβολιασμός των δειγμάτων ελαιόκαρπου και ελαιοζύμης με το μίγμα των επιλεγμένων δραστικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν στον προσδιορισμό των ανακτήσεων της μεθόδου εκχύλισης, πραγματοποιήθηκε σε συγκεντρώσεις 5-500 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Ο εμβολιασμός στα δείγματα ελαιόκαρπου ή ελαιοζύμης (βιολογικής καλλιέργειας), πραγματοποιήθηκε προσθέτοντας κατάλληλη ποσότητα από ένα πρότυπο διάλυμα εργασίας των προς μελέτη δραστικών ουσιών συγκέντρωσης 8-25 $\mu\text{g}/\text{ml}$ σε ζυγισμένη ποσότητα δείγματος 50 g ελαιοζύμης και στον πολτό της σάρκας 100 g ελαιόκαρπου. Μετά την προσθήκη του κατάλληλου όγκου μίγματος φυτοφαρμάκων στις ζυγισμένες ποσότητες των δειγμάτων, τα δείγματα αναδεύτηκαν και παρέμειναν προς ισορροπία για 60 min πριν την περαιτέρω επεξεργασία τους.

5.2.1.3. Εμβολιασμός δειγμάτων υδατικών αποβλήτων ελαιοτριβείων στις αναλυτικές διαδικασίες

Ο εμβολιασμός των υδατικών δειγμάτων με το μίγμα των επιλεγμένων δραστικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν στον προσδιορισμό των ανακτήσεων της μεθόδου εκχύλισης, πραγματοποιήθηκε σε συγκεντρώσεις 2,5-150 $\mu\text{g}/\text{L}$. Ο εμβολιασμός των δειγμάτων με το πρότυπο μίγμα φυτοφαρμάκων πραγματοποιήθηκε προσθέτοντας κατάλληλη ποσότητα από ένα πρότυπο διάλυμα εργασίας των 35 δραστικών ουσιών συγκέντρωσης 4-12 $\mu\text{g}/\text{ml}$ σε όγκο δείγματος 20 ml. Μετά την προσθήκη του κατάλληλου όγκου μίγματος φυτοφαρμάκων στις ζυγισμένες ποσότητες ελαίου, τα διαλύματα αναδεύτηκαν και παρέμειναν προς ισορροπία για 60 min, πριν την περαιτέρω επεξεργασία τους.

5.2.1.4. Εμβολιασμός δειγμάτων ελαιόκαρπου στα πειράματα εργαστηριακής ελαιοποίησης

Από τα διαλύματα παρακαταθήκης των εμπορικών σκευασμάτων των οκτώ δραστικών ουσιών που επιλέχθηκαν να μελετηθούν κατά τις διεργασίες ελαιοποίησης του ελαιόκαρπου, παρασκευάστηκαν 5 υδατικά διαλύματα του μίγματός τους σε πέντε συγκεντρώσεις (C1, C2, C3, C4 και C5), σε ποσότητα 150 ml έκαστον. Η συγκέντρωση κάθε



δραστικής ουσίας στα εν λόγω διαλύματα ψεκάσμου ($C_δ$), αναγράφεται στον πίνακα 5.6.. Ολόκληρη η ποσότητα κάθε διαλύματος ψεκάσμου, ψεκάστηκε ομοιόμορφα με την χρήση ψεκαστικού δοχείου χωρητικότητας 250 ml σε μία ποσότητα, ~5 kg αποφυλλωμένου ελαιόκαρπου κατά αντιστοιχία. Προέκυψαν 5 παρτίδες ελαιόκαρπου προς ελαιοποίηση σε συγκεντρώσεις C1-5. Η τυπική συγκέντρωση κάθε δραστικής ουσίας στην κάθε παρτίδα (C_n καρπού) έτσι όπως υπολογίστηκε από τις ζυγισμένες παρτίδες, αναφέρεται στον πίνακα 5.6.. Μετά τον ψεκάσμό τους οι παρτίδες ελαιόκαρπου, παρέμειναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24h πριν την ελαιοποίησή τους.

Πίνακας 5.6. Τυπικές συγκεντρώσεις εμβολιασμού (μg/kg) παρτίδων ελαιόκαρπου (C_n καρπού) και συγκεντρώσεις των αντίστοιχων διαλυμάτων ψεκάσμου τους ($C_δ$) (mg/l).

Δραστική ουσία	C1		C2		C3		C4		C5	
	$C_δ$	C_n καρπού	$C_δ$	C_n καρπού	$C_δ$	C_n καρπού	$C_δ$	C_n καρπού	$C_δ$	C_n καρπού
Fenthion	40	1256,5±25,7	20	596,2±51,6	10	301,4±16,5	5	150,6±9,4	2	59,0±5,6
Endosulfan	2	62,8±1,3	1	29,8±2,6	0,5	15,1±0,8	0,2	6,0±0,4	0,1	2,9±0,3
λ-Cyhalothrin	1,5	47,1±1,0	1	29,8±2,6	0,6	18,1±1,0	0,3	9,0±0,6	0,2	5,9±0,6
Deltamethrin	20	628,2±12,9	10	298,1±25,8	5	150,7±8,2	2	60,2±3,8	1	29,5±2,8
Azinphos methyl	25	785,3±16,1	10	298,1±25,8	5	150,7±8,2	2	60,2±3,8	1	29,5±2,8
Chlorpyrifos	2	62,8±1,3	1	29,8±2,6	0,6	18,1±1,0	0,3	9,0±0,6	0,1	2,9±0,3
Dimethoate	20	628,2±12,9	10	298,1±25,8	5	150,7±8,2	2,5	75,3±4,7	1,25	38,3±3,7
Diazinon	2	62,8±1,3	1	29,8±2,6	0,6	18,1±1,0	0,3	9,0±0,6	0,2	5,9±0,6

5.2.2. Προσδιορισμός χαρακτηριστικών ποιότητας ελαιόλαδων

Οι προσδιορισμοί του αριθμού υπεροξειδίων και των συντελεστών απόσβεσης K_{232} και K_{270} πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τις μεθόδους 2.501 και 2.505 της IUPAC (1987). Η οξύτητα των δειγμάτων προσδιορίστηκε σύμφωνα με την μέθοδο που περιγράφεται στο παράρτημα II του κανονισμού 2568/91 της επιτροπής της 11^{ης} Ιουλίου 1991 (EC 1991).

5.2.3. Προσδιορισμός υγρασίας στα δείγματα ελαιοζύμης και ελαιόκαρπου

Ο προσδιορισμός υγρασίας στα δείγματα ελαιοζύμης και ελαιόκαρπου πραγματοποιήθηκε σταθμικά σύμφωνα με την μέθοδο AOAC 926.12 (1997) που προτείνεται για τον προσδιορισμό υγρασίας στα λίπη και έλαια.



5.2.4. Προσδιορισμός λίπους στα δείγματα ελαιοζύμης και ελαιόκαρπου

Ο προσδιορισμός λίπους στα δείγματα ελαιοζύμης και ελαιοκάρπου πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο εκχύλισης soxhlet χρησιμοποιώντας πετρελαϊκό αιθέρα για τέσσερεις ώρες (Βουδούρης και Κοντομηνάς 1997, G. Boskou et al. 2005).

5.2.5. Προσδιορισμός λίπους στα δείγματα υδατικών αποβλήτων ελαιοτριβείων

Ο προσδιορισμός λίπους στα δείγματα των υδατικών αποβλήτων ελαιοτριβείου πραγματοποιήθηκε με εκχύλιση των δειγμάτων με εξάνιο και ζύγιση του ανακτώμενου λίπους.

5.2.6. Προσδιορισμός των τριαζινών, της τριαδιαζίνης και των οργανοφωσφορικών ενώσεων με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή θερμοϊονικής φλόγας (GC-FTD)

Για τον προσδιορισμό των τριαζινών, της τριαδιαζίνης και των οργανοφωσφορικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριου χρωματογράφου της Shimadzu (GC-14B), συζευγμένου με ανιχνευτή θερμοϊονικής φλόγας (FTD). Η πηγή των ιόντων στον ανιχνευτή ήταν Rb_2SO_4 προσδεμένο σε σπειροειδές σύρμα από πλατίνα 0,2 mm. Ο διαχωρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε στήλη ZB-5 της Zebron (Phenomenex), μήκους 30 m, με εσωτερική διάμετρο (I.D.) 0,32 mm και πάχος φιλμ 1,00 μm . Η τριχοειδής στήλη περιείχε 100% πολυμεθυλοσιλοξάνιο (methylpolysiloxane) ως στατική φάση. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο (καθαρότητας 99,999%) με ροή στήλης 1,0 ml/min και ως αέρια καύσης χρησιμοποιήθηκαν υδρογόνο και αέρας (Respal). Η ροή του υδρογόνου στον ανιχνευτή μετρήθηκε 3 ml/min, του αέρα 110 ml/min και του ηλίου 30 ml/min. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα δείγματος ήταν 220°C και του ανιχνευτή 280°C. Η έγχυση των δειγμάτων έγινε στη θέση splitless. Η αρχική θερμοκρασία της στήλης ήταν 100°C και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της στήλης που ακολουθήθηκε ήταν:

100°C (παραμονή για 1 min), αύξηση της θερμοκρασίας στους 190°C με ρυθμό ανόδου 15°C/min και παραμονή για 3 min, ακολούθως αύξηση στους 270°C με ρυθμό ανόδου 4°C/min και παραμονή για 15 min.



5.2.7. Προσδιορισμός των τριαζινών, της τριαδιαζίνης και των οργανοφωσφορικών ενώσεων με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή αζώτου-φωσφόρου (GC-NPD)

Για τον προσδιορισμό των τριαζινών, της τριαδιαζίνης και των οργανοφωσφορικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριου χρωματογράφου της Hewlett-Packard (5890 Series II), με ανιχνευτή αζώτου φωσφόρου. Ο διαχωρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε στήλη ZB-1 της Zebtron (Phenomenex), μήκους 30 m, με εσωτερική διάμετρο (I.D.) 0,32 mm και πάχος φιλμ 1,00 μm. Η τριχοειδής στήλη περιείχε 100% πολυμεθυλοσιλοξάνιο (methylpolysiloxane) ως στατική φάση. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο (καθαρότητας 99,99%) με ροή στήλης 1,0 ml/min. Ως αέρια καύσης χρησιμοποιήθηκαν υδρογόνο και αέρας (Respal). Η ροή του υδρογόνου στον ανιχνευτή ήταν 3 ml/min, του αέρα 110 ml/min και του ηλίου 30 ml/min. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα δείγματος ήταν 220°C και του ανιχνευτή 280°C. Η έγχυση των δειγμάτων έγινε στη θέση splitless. Η αρχική θερμοκρασία της στήλης ήταν 100°C και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της στήλης που ακολουθήθηκε ήταν:

100°C (παραμονή για 1 min), αύξηση της θερμοκρασίας στους 190°C με ρυθμό ανόδου 15°C/min και παραμονή για 3 min, ακολούθως αύξηση στους 270°C με ρυθμό ανόδου 4°C/min και παραμονή για 15 min.

5.2.8. Προσδιορισμός του χλωριωμένου φθαλικού εστέρα, των πυρεθροειδών και των οργανοαλογονωμένων ενώσεων με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή συλλήψεως ηλεκτρονίων (GC-ECD)

Για τον προσδιορισμό του φθαλικού οξέος, των πυρεθροειδών και των οργανοαλογονωμένων ενώσεων χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριου χρωματογράφου της Shimadzu (GC-14B), συζευγμένου με ανιχνευτή συλλήψεως ηλεκτρονίων (ECD) πηγής ^{63}Ni . Ο διαχωρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε στήλη ZB-5 της Zebtron (Phenomenex), μήκους 30 m, με εσωτερική διάμετρο (I.D.) 0,25 mm και πάχος φιλμ 0,25 μm. Η τριχοειδής στήλη περιείχε πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (5% σε φαινύλια) (5% Phenyl-95% Dimethylpolysiloxane) ως στατική φάση. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο με ροή στήλης 1,5 ml/min και ως make-up, άζωτο με ροή στον ανιχνευτή 35 ml/min (όλα καθαρότητας 99.99%). Η θερμοκρασία του εισαγωγέα δείγματος ήταν 240°C και του ανιχνευτή 300°C. Η έγχυση των δειγμάτων έγινε στη θέση splitless. Η αρχική θερμοκρασία



της στήλης ήταν 100°C και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της στήλης που ακολουθήθηκε ήταν:

100°C (παραμονή για 1 min), αύξηση της θερμοκρασίας στους 210°C με ρυθμό ανόδου 5°C/min και παραμονή για 16 min, ακολούθως αύξηση στους 285°C με ρυθμό ανόδου 3°C/min και παραμονή για 10 min.

5.2.9. Ποιοτικός προσδιορισμός των επιλεγμένων δραστικών ουσιών με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή φασματοσκοπίας μάζας (GC-EI-MS)

Η επιβεβαίωση των θετικών ανιχνεύσεων στα δείγματα πραγματοποιήθηκε με τον ποιοτικό προσδιορισμό των αναλυτών με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή φασματοσκοπίας μάζας (GC-MS). Ο διαχωρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε στήλη DB-5-MS της J & W Scientific (Folsom, CA, USA), μήκους 30 m, με εσωτερική διάμετρο (I.D.) 0,25 mm και πάχος φιλμ 0,25 μm. Η τριχοειδής στήλη περιείχε πολυμεθυλοσιλοξάνιο (5% σε φαινύλια) (5% Phenyl-methylpolysiloxane) ως στατική φάση.

Πίνακας 5.7. Μέθοδος SIM που χρησιμοποιήθηκε για τον ποιοτικό προσδιορισμό των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων.

Ion Set 1 (έως τα 20 min)	
Δραστικές Ουσίες	Επιλεγμένα Ιόντα (m/z)
Omethoate, Dimethoate, Simazine, Atrazine, Diazinon	79, 110, 156, 213, 93, 87, 229, 125, 201, 186, 173, 67, 200, 215, 173, 202, 137, 179, 304, 276
Ion Set 2 (έως τα 25 min)	
Δραστικές Ουσίες	Επιλεγμένα Ιόντα (m/z)
Etrimfos, Parathion methyl, Prometryn, Fenitrothion, Pirimiphos methyl, Malathion, Fenthion, Chlorpyrifos, Chlorthal dimethyl	153, 125, 56, 292, 109, 263, 184, 241, 226, 199, 276, 290, 305, 277, 173, 127, 93, 197, 314, 210, 278, 169, 330, 179, 279, 294
Ion Set 3 (έως τα 35 min)	
Δραστικές Ουσίες	Επιλεγμένα Ιόντα (m/z)
Mecarbam, Quinalphos, Methidathion, Buprofezin, Fenthion sulfoxide, Fenthion sulfone, Ethion, α-Endosulfan, Oxyfluorfen, β-Endosulfan, Endosulfan sulfate	329, 296, 132, 159, 146, 157, 298, 145, 85, 302, 299, 195, 339, 237, 317, 422, 387, 231, 384, 153, 121, 272, 279, 125, 109, 294, 310, 136
Ion Set 4 (έως τα 60 min)	
Δραστικές Ουσίες	Επιλεγμένα Ιόντα (m/z)
Azinphos methyl, Phosmet, Phosalone, λ-Cyhalothrin, Azinphos ethyl, Permethrin, β-Cyfluthrin, α-Cypermethrin, Fenvalerate I, Fenvalerate II, Deltamethrin	162, 132, 77, 317, 182, 121, 367, 387, 181, 183, 197, 209, 160, 163, 165, 206, 226, 422, 339, 389, 253, 272, 199, 317



Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο με ροή στήλης 1,0 ml/min. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα δείγματος ήταν 240°C και του ανιχνευτή 300°C. Η αρχική θερμοκρασία της στήλης ήταν 55°C και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της στήλης που ακολουθήθηκε ήταν:

55°C (παραμονή για 1 min), αύξηση της θερμοκρασίας στους 190°C με ρυθμό ανόδου 10°C/min και παραμονή για 3 min, ακολούθως αύξηση στους 270°C με ρυθμό ανόδου 4°C/min και παραμονή για 22,5 min.

Η θερμοκρασία της πηγής ιόντων ορίστηκε στους 240°C και της διάμεσης επιφάνειας του αναλυτή μαζών (interface) στους 290°C. Τα φάσματα μάζας ελήφθησαν με πρόσκρουση ηλεκτρονίων στα 70eV, χρησιμοποιώντας την Μέθοδο Ελέγχου Επιλεγμένων Ιόντων (Selected Ion Monitoring, SIM), που παρουσιάζεται στον **πίνακα 5.7.**

5.2.10. Ανάπτυξη μεθόδου εκχύλισης και καθαρισμού των 35 δραστικών ουσιών από το ελαιόλαδο

Οι πειραματικές πορείες που περιγράφονται στις παραγράφους 5.2.10.1. και 5.2.10.2. ακολουθήθηκαν κατά την ανάπτυξη της μεθόδου εκχύλισης και καθαρισμού των 35 δραστικών ουσιών από το ελαιόλαδο. Η γενική πορεία ανάπτυξης της μεθόδου παρουσιάζεται στο **σχήμα 5.3.**

5.2.10.1. Τεχνικές εκχύλισης υγρού-υγρού που δοκιμάστηκαν για την αποτελεσματικότητά τους στην ανάκτηση των επιλεγμένων δραστικών από το ελαιόλαδο

Η εκχύλιση των επιλεγμένων δραστικών ουσιών από το ελαιόλαδο πραγματοποιήθηκε με Εκχύλιση Υγρού-Υγρού (Liquid-Liquid Extraction) χρησιμοποιώντας ως διαλύτη εκχύλισης, ακετονιτρίλιο. Η βελτιστοποίηση της μεθόδου εκχύλισης των 35 δραστικών ουσιών από το λιπαρό υπόστρωμα, έγινε δοκιμάζοντας τις ακόλουθες τρεις διαδικασίες εκχύλισης.

Διαδικασία Εκχύλισης Υγρού-Υγρού-1 (LLE-1): $5 \pm 0,001$ g ελαίου ζυγίστηκαν σε γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα (χωρητικότητας 40 ml) και διαλύθηκαν σε 5 ml εξάνιο. Το διάλυμα αναδεύτηκε και εκχυλίστηκε δυο φορές με 10 ml ακετονιτρίλιο.



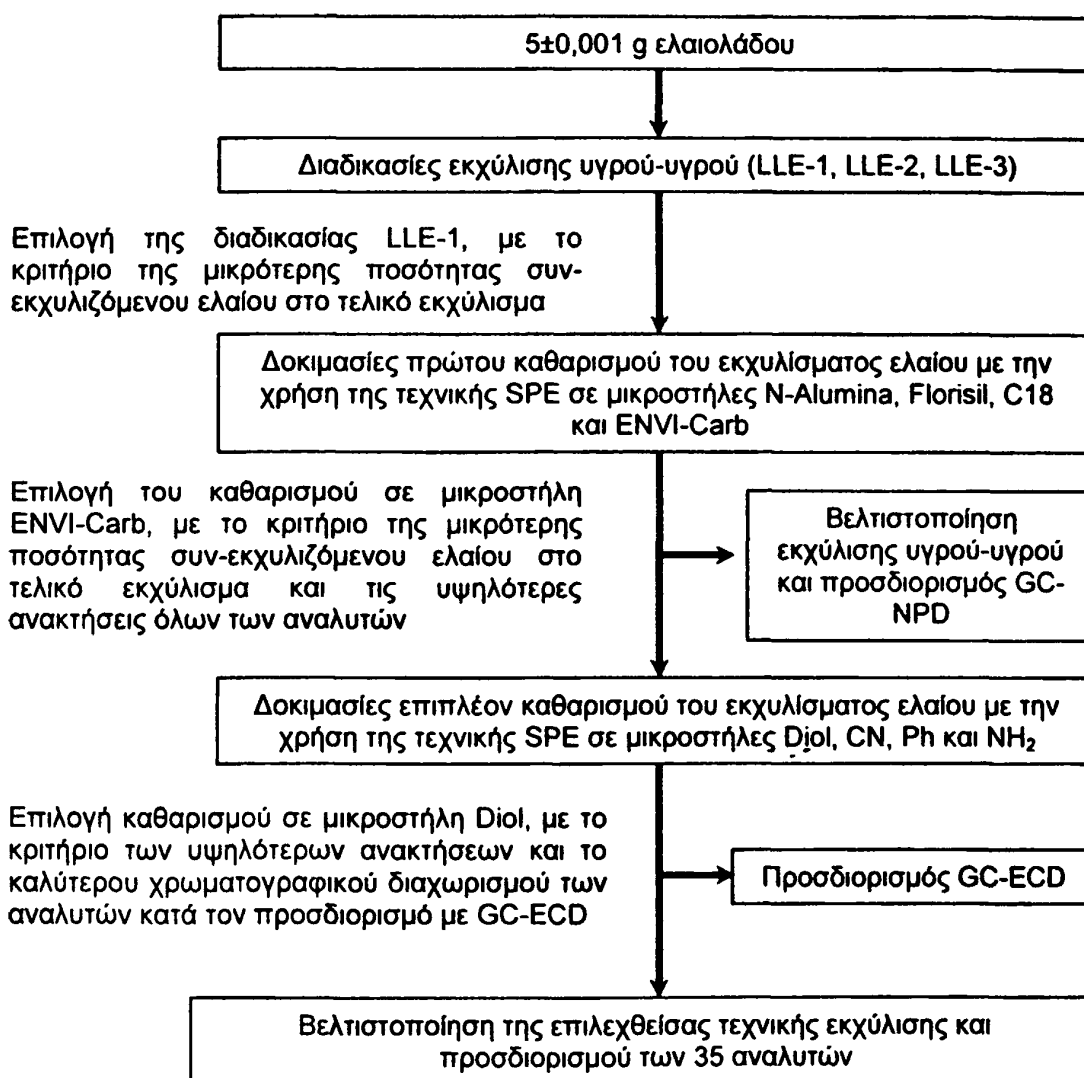
Διαδικασία Εκχύλισης Υγρού-Υγρού-2 (LLE-2): $5 \pm 0,001$ g ελαίου ζυγίστηκαν σε γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα (χωρητικότητας 40 ml) και διαλύθηκαν σε 5 ml εξάνιο το οποίο προηγουμένως είχε κορεστεί με ακετονιτρίλιο. Το διάλυμα αναδεύτηκε και εκχυλίστηκε δυο φορές με 10 ml ακετονιτρίλιο κορεσμένο με εξάνιο.

Διαδικασία Εκχύλισης Υγρού-Υγρού-3 (LLE-3): $5 \pm 0,001$ g ελαίου εκχυλίστηκαν απευθείας δυο φορές με 10 ml ακετονιτρίλιο σε γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα (χωρητικότητας 40 ml).

Κάθε εκχύλιση πραγματοποιήθηκε με ανάδευση 5 min σε vortex. Τα εκχυλίσματα ελαίου των δυο εκχυλίσεων που έλαβαν χώρα σε κάθε διαδικασία εκχύλισης αναμίχθηκαν σε προ-ζυγισμένη σφαιρική φιάλη των 50 ml και τοποθετήθηκαν σε περιστροφικό εξατμιστή (θερμοκρασία υδατόλουτρου $< 40^{\circ}\text{C}$) μέχρι τέλειας απομάκρυνσης του διαλύτη εκχύλισης. Ακολούθησε ζύγιση του υπολείμματος για τον υπολογισμό του ελαίου που συν-εκχυλίζεται με την κάθε διαδικασία εκχύλισης που δοκιμάστηκε.

Εναλλακτικά τα εκχυλίσματα που προέκυψαν μετά από την κάθε διαδικασία εκχύλισης που εφαρμόστηκε σε εμβολιασμένα δείγματα ελαίου, υποβλήθηκαν σε καθαρισμό με την διαδικασία καθαρισμού δια της στερεάς φάσης που επιλέχθηκε κατόπιν μελέτης και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ο ποσοτικός προσδιορισμός των αναλυτών με αέρια χρωματογραφία για τον υπολογισμό των ανακτήσεών τους με τις τρεις διαδικασίες εκχύλισης.





Σχήμα 5.3. Πορεία που ακολουθήθηκε για την ανάπτυξη και βελτιστοποίηση της αναλυτικής μεθόδου εκχύλισης και καθαρισμού στον πολύ-υπολειμματικό προσδιορισμό των 35 δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο.

5.2.10.2. Τεχνικές καθαρισμού του εκχυλίσματος ελαίου με τη χρήση εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) που μελετήθηκαν

Τα εκχυλίσματα ελαίου που προέκυψαν από την διαδικασία εκχύλισης υγρού-υγρού που βρέθηκε να συν-εκχυλίζει το λιγότερο υπόλειμμα ελαίου, υποβλήθηκαν σε δοκιμές καθαρισμού με την χρήση της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης, χρησιμοποιώντας μικροστήλες πληρωμένες με διαφορετικά προσροφητικά υλικά. Ο σκοπός της μελέτης ήταν η επιλογή ενός προσροφητικού υλικού ή συνδυασμού αυτών που θα επέτρεπε τον

προσδιορισμό των 35 αναλυτών στο ελαιόλαδο με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας προσδίδοντας τις υψηλότερες ανακτήσεις και τα χαμηλότερα υπολείμματα ελαίου στο εκχύλισμα. Επιπλέον στόχο αποτέλεσε η απλή διαδικασία χρήσης της τεχνικής καθαρισμού με SPE. Ανάλογα του μηχανισμού κατακράτησης των προσροφητικών υλικών που δοκιμάστηκαν, ακολουθήθηκαν δυο διαφορετικές πειραματικές πορείες στην μελέτη καθαρισμού του εκχυλίσματος του ελαίου. Οι δυο διαδικασίες καθαρισμού που χρησιμοποιήθηκαν, περιγράφονται στις επόμενες δυο παραγράφους.

5.2.10.2.1. Τεχνική καθαρισμού του εκχυλίσματος ελαίου με τη χρήση εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) σε μικροστήλες N-Alumina, Florisil, C18 και ENVI-Carb (Ανάστροφης Φάσης ή Προσρόφησης)

Οι μικροστήλες N-Alumina, Florisil, C18 και ENVI-Carb προετοιμάστηκαν με 6 ml ακετονιτρίλιο. Έξι (6) ml από τα 20 ml εκχυλίσματος ελαίου (παράγραφος 5.2.10.1.) διοχετεύτηκαν από κάθε μικροστήλη. Μετά το πέρασμα του δείγματος, ακολούθησε έκλουση των αναλυτών με 12 ml ακετονιτρίλιο και συλλέχθηκαν στον ίδιο δοκιμαστικό σωλήνα που αρχικά περιείχε το διήθημα του δείγματος (διαλύτης ακετονιτριλίου και τυχόν μέρος αναλυτών). Τα εκλούσματα από κάθε εκχύλιση που πραγματοποιήθηκε μεταφέρθηκαν ποσοτικά σε προ-ζυγισμένες σφαιρικές φιάλες των 50 ml και μετά την εξάτμιση του διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστή (θερμοκρασία υδατόλουτρου < 40°C), το υπόλειμμα ζυγίστηκε για την εκτίμηση του ελαίου που παραμένει στο εκχύλισμα μετά την κάθε διαδικασία καθαρισμού. Μετά την ζύγιση της σφαιρικής φιάλης που περιείχε το υπόλειμμα του εκχυλισμένου και καθαρισμένου δείγματος, το υπόλειμμα μεταφέρθηκε ποσοτικά, χρησιμοποιώντας 1,8 ml ακετόνης (2 x 0,9 ml) σε γυάλινα φιαλίδια των 2 ml με βιδωτό πάμα εσωτερικής επικάλυψης με Teflon. Ακολούθησε συμπύκνωση του δείγματος έως ξηρού και επαναδιάλυση του υπολείμματος σε 0,5 ml διαλύματος εσωτερικού προτύπου (0,2 μg/ml bromophos-ethyl σε ακετόνη) για τις αναλύσεις με GC-NPD ή εναλλακτικά σε 1 ml διαλύματος εσωτερικού προτύπου (0,1 μg/ml endrin σε ακετόνη) για τις αναλύσεις με GC-ECD.



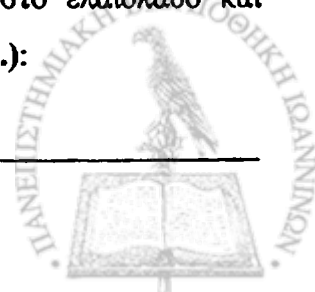
5.2.10.2.2. Τεχνική καθαρισμού του εκχυλίσματος ελαίου με τη χρήση εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) σε μικροστήλες Diol, CN, Ph και NH₂ (Κανονικής Φάσης/Ασθενούς Ανιονανταλλαγής/Ασθενούς Ανάστροφης Φάσης)

Οι μικροστήλες Diol, CN, Ph και NH₂ χρησιμοποιήθηκαν σε δοκιμές επιπρόσθετου καθαρισμού των εκλουσμάτων που προέκυψαν από τον καθαρισμό του εκχυλίσματος ελαίου στις μικροστήλες ανάστροφης φάσης ή προσρόφησης, για τον καλύτερο διαχωρισμό και την αποτελεσματικότερη ανάλυση των αναλυτών με χρήση GC-ECD. Για την εφαρμογή του καθαρισμού με τα εν λόγω προσροφητικά υλικά, τα εκλούσματα ακετονιτριλίου που προέκυψαν από τον καθαρισμό σε N-Alumina, Florisil, C18 ή ENVI-Carb συμπυκνώθηκαν έως ξηρού με την χρήση περιστροφικού εξατμιστή (θερμοκρασία υδατόλουτρου < 40°C) και το υπόλειμμα επαναδιαλύθηκε σε 2 ml εξανίου.

Οι μικροστήλες Diol, CN, Ph και NH₂ προετοιμάστηκαν με το διαδοχικό πέρασμα 6 ml μεθανόλης και 6 ml κανονικού εξανίου. Χωρίς να στεγνώσει η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, τα 2 ml δείγματος σε διαλύτη ξάνιο διηθήθηκαν από την μικροστήλη. Μετά το πέρασμα του δείγματος, ακολούθησε έκλυση των αναλυτών με 12 ml ξάνιο και συλλέχθηκαν στον ίδιο δοκιμαστικό σωλήνα των 20 ml που περιείχε το διήθημα του δείγματος (ξάνιο δείγματος και τυχόν μέρος αναλυτών). Τα εκλούσματα από κάθε εκχύλιση που πραγματοποιήθηκε μεταφέρθηκαν ποσοτικά σε σφαιρικές φιάλες των 50 ml και μετά την εξάτμιση του διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστή (θερμοκρασία υδατόλουτρου < 40°C), το υπόλειμμα μεταφέρθηκε ποσοτικά, χρησιμοποιώντας 1,8 ml ακετόνης (2x0,9 ml) σε γυάλινα φιαλίδια των 2 ml με βιδωτό πάμα εσωτερικής επικάλυψης με Teflon. Ακολούθησε συμπύκνωση του δείγματος έως ξηρού και επαναδιάλυση του υπολείμματος σε 1 ml διαλύματος εσωτερικού προτύπου (0,1 µg/ml endrin) που χρησιμοποιήθηκε στον ποσοτικό προσδιορισμό των αναλυτών με GC-ECD.

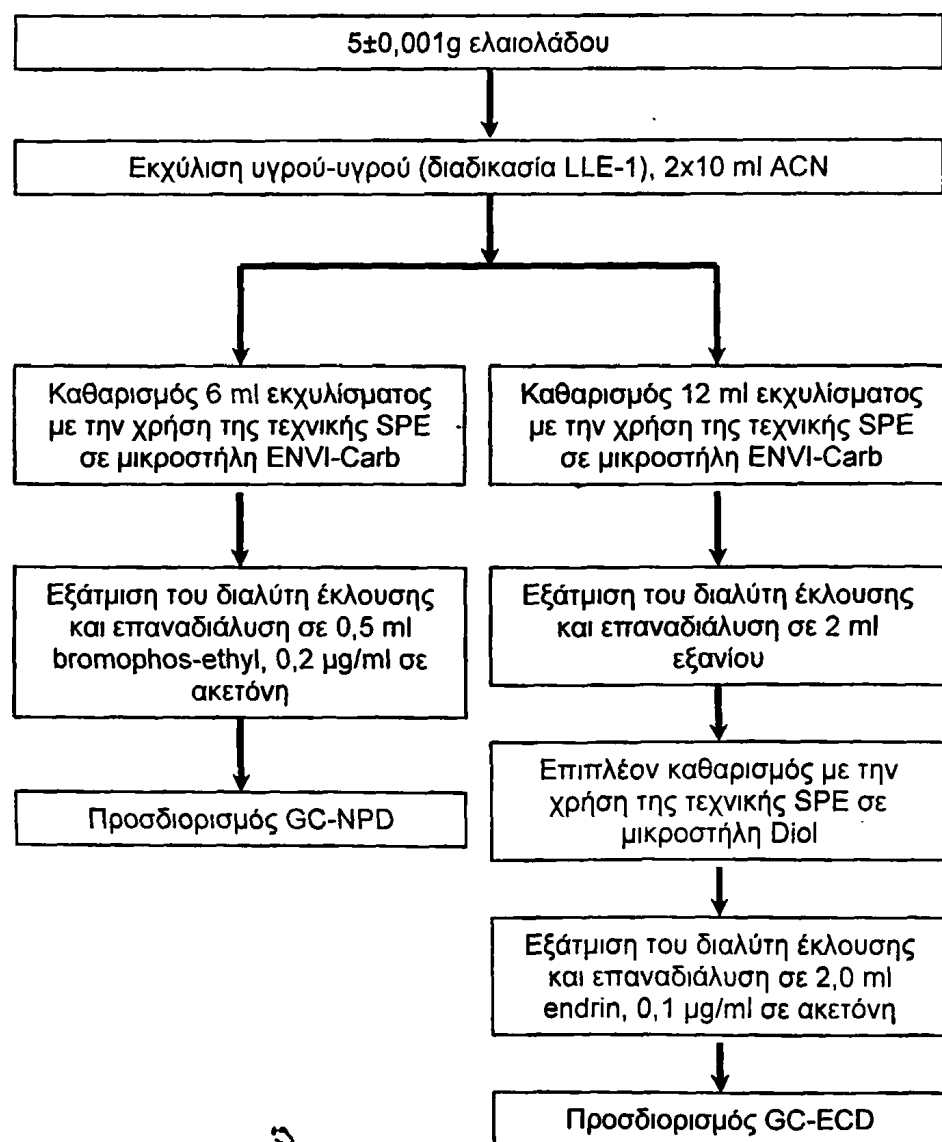
5.2.11. Αναλυτική διαδικασία εκχύλισης και καθαρισμού των 35 φυτοφαρμακευτικών ουσιών από το ελαιόλαδο

Παρακάτω περιγράφεται η επιλεγείσα ως βέλτιστη αναλυτική διαδικασία εκχύλισης που αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό των 35 δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο και χρησιμοποιήθηκε στον έλεγχο των 100 δειγμάτων ελαιολάδου (σχήμα 5.4.):



Υγρού-Υγρού Εκχύλιση του Κλάσματος των Αναλυτών από το Ελαιόλαδο

$5 \pm 0,001$ g ελαίου, διαλύονται σε 5 ml κανονικό εξάνιο και εκχυλίζονται με διαλύτη εκχύλισης ακετονιτρίλιο κατά την διαδικασία εκχύλισης LLE-1 που περιγράφεται στην παράγραφο 5.2.10.1. Από τα 20 ml εκχυλίσματος ελαίου σε ακετονιτρίλιο που προκύπτουν θεωρητικά, 6 ml χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ενώσεων που αναλύονται με την μέθοδο GC-NPD (παρ. 5.2.7.) και 12 ml για τον προσδιορισμό των ενώσεων που αναλύονται με την μέθοδο GC-ECD (παρ. 5.2.8.).



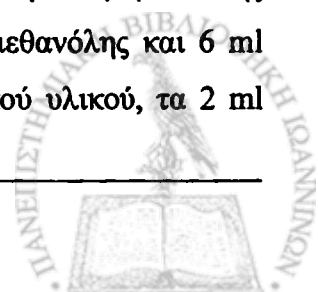
Σχήμα 5.4. Βέλτιστη αναλυτική διαδικασία εκχύλισης και καθαρισμού του ελαιολάδου στην πολυ-υπολειμματική μέθοδο προσδιορισμού των 35 δραστικών ουσιών που μελετήθηκαν.

Τεχνική Καθαρισμού του Ελαιώδους Εκχυλίσματος για τον Προσδιορισμό των Αναλυτών με GC-NPD

Μικροστήλη εκχύλισης δια της στερεάς φάσης ENVI-Carb τοποθετείται στη συσκευή κενού και προετοιμάζεται με το πέρασμα 6 ml ακετονιτρίλιου. Χωρίς να στεγνώσει η στήλη (απελευθέρωση κενού περίπου πριν περάσει το τελευταίο ένα χλιοστόλιτρο ακετονιτρίλιου), τα 6 ml εκχυλίσματος ελαίου, τοποθετούνται στην στήλη. Μετά το πέρασμα του δείγματος, ακολουθεί έκλυση των αναλυτών με 12 ml ακετονιτρίλιο και τα εκλούσματα συλλέγονται στον ίδιο δοκιμαστικό σωλήνα των 20 ml που περιέχει το διήθημα του δείγματος (διαλύτης ακετονιτρίλιου και τυχών μέρος αναλυτών). Τα εκλούσματα μεταφέρονται ποσοτικά σε σφαιρική φιάλη των 50 ml και μετά την εξάτμιση του διαλύτη, το υπόλειμμα μεταφέρεται σε γυάλινα φιαλίδια των 2 ml με βιδωτό καπάκι εσωτερικής επικάλυψης με Teflon χρησιμοποιώντας 1,8 ml ακετόνης (2 x 0,9 ml). Ακολουθεί συμπύκνωση του δείγματος έως ξηρού σε ρεύμα αζώτου και επαναδιάλυση του υπολείμματος σε 0,5 ml διαλύματος εσωτερικού προτύπου (0,2 µg/ml bromophos-ethyl σε ακετόνη).

Τεχνική Καθαρισμού του Ελαιώδους Εκχυλίσματος για τον Προσδιορισμό των Αναλυτών με GC-ECD

Μικροστήλη εκχύλισης δια της στερεάς φάσης ENVI-Carb, τοποθετείται στη συσκευή κενού και προετοιμάζεται με το πέρασμα 6 ml ακετονιτρίλιου. Χωρίς να στεγνώσει η στήλη (απελευθέρωση κενού περίπου πριν περάσει το τελευταίο ένα ml ακετονιτρίλιου), τα 6 ml εκχυλίσματος ελαίου, τοποθετούνται στην στήλη. Μετά την εφαρμογή του κενού προστίθενται σταδιακά (χωρίς να στεγνώσει η στήλη) και τα υπόλοιπα 6ml εκχυλίσματος ελαίου. Μετά το πέρασμα του δείγματος (12 ml, εκχυλίσματος ελαίου σε ακετονιτρίλιο), ακολουθεί η έκλυση των αναλυτών με 12 ml ακετονιτρίλιο και 12 ml μίγματος ακετονιτρίλιου/τολουολίου, 95:5, v/v. Τα εκλούσματα συλλέγονται στον ίδιο γυάλινο περιέκτη των 40 ml που περιέχει το διήθημα του δείγματος (διαλύτης ακετονιτρίλιου και τυχών μέρος αναλυτών). Τα εκλούσματα μεταφέρονται ποσοτικά σε σφαιρική φιάλη των 50 ml και μετά την εξάτμιση του διαλύτη το υπόλειμμα επαναδιαλύεται σε 2 ml εξανίου. Κατόπιν, τοποθετείται στη συσκευή εκχύλισης δια της στερεάς φάσης, μικροστήλη διολικής φάσης (LC-Diol) και προετοιμάζεται με το διαδοχικό πέρασμα 6 ml μεθανόλης και 6 ml κανονικού εξανίου. Χωρίς να στεγνώσει η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, τα 2 ml



δείγματος σε διαλύτη εξάνιο τοποθετούνται στην μικροστήλη. Μετά το πέρασμα του δείγματος, ακολουθεί έκλουση των αναλυτών με 6 ml κανονικό εξάνιο και 6 ml μίγματος κανονικού εξανίου/μεθανόλης/οξικού αιθυλεστέρα, 95:2.5:2.5, v/v/v. Τα εκλούσματα συλλέγονται στον ίδιο γυάλινο περιέκτη των 40 ml που περιέχει το διήθημα του δείγματος (εξάνιο δείγματος και τυχόν μέρος αναλυτών). Τα εκλούσματα μεταφέρονται ποσοτικά σε σφαιρικές φιάλες των 50 ml και μετά την εξάτμιση του διαλύτη το υπόλειμμα μεταφέρεται σε γυάλινα φιαλίδια των 2 ml με βιδωτό πώμα εσωτερικής επικάλυψης με Teflon χρησιμοποιώντας 1,8 ml ακετόνης (2 x 0,9 ml). Ακολουθεί συμπύκνωση του δείγματος μέχρι ξηρού σε ρεύμα αζώτου και επαναδιάλυση του υπολείμματος σε 2 ml διαλύματος εσωτερικού προτύπου (0,1 µg/ml endrin σε ακετόνη).

5.2.12. Αναλυτική διαδικασία εκχύλισης και καθαρισμού που χρησιμοποιήθηκε στον προσδιορισμό των 35 δραστικών ουσιών στα δείγματα ελαιόκαρπου

100±0,001 g ελαιόκαρπου, ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε μπλέντερ για 1 min για την αρχική θραύση του καρπού. Ακολούθησε απομάκρυνση του πυρήνα (κουκούτσι) με τη χρήση λαβίδας και η άλεση του δείγματος συνεχίστηκε μέχρι την επίτευξη πλήρως ομογενοποιημένου πολτού. 10±0,001 g πολτοποιημένου δείγματος αναμίχθηκαν με 10 g Na₂SO₄ και το δείγμα εκχυλίστηκε δυο φορές με 20 ml ακετονιτρίλιο. Κάθε εκχύλιση πραγματοποιήθηκε με ανάδευση 5 min σε vortex και ακολούθησε ξήρανση των αναμιγμένων εκχυλισμάτων, με διήθηση από υαλοβάμβακα και Na₂SO₄.

Από τα 40 ml του εκχυλίσματος ελαιόκαρπου σε ακετονιτρίλιο που προέκυψαν, 12 ml χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των ενώσεων που αναλύθηκαν με την μέθοδο GC-NPD (παρ. 5.2.7.) και 18 ml για τον προσδιορισμό των ενώσεων που αναλύθηκαν με την μέθοδο GC-ECD (παρ. 5.2.8.). Ο καθαρισμός των εκχυλισμάτων και στις δυο μεθόδους πραγματοποιήθηκε όπως περιγράφεται για τα αντίστοιχα εκχυλίσματα ελαιολάδου στην παράγραφο 5.2.11..



5.2.13. Αναλυτική διαδικασία εκχύλισης και καθαρισμού που χρησιμοποιήθηκε στον προσδιορισμό των 35 δραστικών ουσιών στην ελαιοζυμη

50±0,001 g αντιπροσωπευτικής ποσότητας ελαιοζύμης υποβλήθηκαν σε ξήρανση με λυοφιλίωση. Ποσότητα 5±0,001 g αντιπροσωπευτικού δείγματος ελαιοζύμης εκχυλίστηκε δυο φορές με 20 ml ακετονιτρίλιο. Κάθε εκχύλιση πραγματοποιήθηκε με ανάδευση 5 min σε vortex. Από τα 40 ml του εκχυλίσματος ελαιοζύμης σε ακετονιτρίλιο που προέκυψαν θεωρητικά, 12 ml χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των ενώσεων που αναλύθηκαν με την μέθοδο GC-NPD (παρ. 5.2.7.) και 18 ml για τον προσδιορισμό των ενώσεων που αναλύθηκαν με την μέθοδο GC-ECD (παρ. 5.2.8.). Ο καθαρισμός των εκχυλισμάτων και στις δυο μεθόδους πραγματοποιήθηκε όπως περιγράφεται για τα αντίστοιχα εκχυλίσματα ελαιολάδου στην παράγραφο 5.2.11..

5.2.14. Αναλυτική διαδικασία εκχύλισης και καθαρισμού κατά τον προσδιορισμό των 35 δραστικών ουσιών στα υδατικά δείγματα των αποβλήτων ελαιοτριβείου

20 ml αντιπροσωπευτικής ποσότητας υδατικού δείγματος αποβλήτων ελαιοτριβείου η οποία επιτεύχθηκε με καλή ανάδευση (ανατάραξη) δείγματος παρακαταθήκης και άμεση παραλαβή του αναλυτικού δείγματος, εκχυλίστηκε τρεις φορές με εκχύλιση υγρού-υγρού. Οι τρεις εκχυλίσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ως διαλύτη εκχύλισης 20 ml εξάνιο. Κάθε εκχύλιση πραγματοποιήθηκε με ανάδευση 5 min σε vortex και ακολούθησε ξήρανση των αναμιγμένων εκχυλισμάτων, με διήθηση από υαλοβάμβακα και Na₂SO₄. Κατόπιν, τα εκχυλίσματα τοποθετήθηκαν σε σφαιρική φιάλη των 100 ml και ο διαλύτης εκχύλισης απομακρύνθηκε σε περιστροφικό εξατμιστή (θερμοκρασία υδατόλουτρου < 40°C). Ακολούθησε επαναδιάλυση του υπολείμματος σε 3 ml εξάνιο. Από τα 3 ml του εξανικού εκχυλίσματος, το 1,5 ml μεταφέρθηκε σε γυάλινο φιαλίδιο των 2 ml με βιδωτό καπάκι εσωτερικής επικάλυψης με Teflon. Ακολούθησε συμπύκνωση του δείγματος έως ξηρού σε ρεύμα αζώτου και επαναδιάλυση του υπολείμματος σε 1,0 ml διαλύματος εσωτερικού προτύπου (0,2 μg/ml bromophos ethyl σε ακετόνη). Το υπόλοιπο εκχύλισμα (1,5 ml), υποβλήθηκε στη διαδικασία καθαρισμού σε μικροστήλη Diol όπως περιγράφεται στην παράγραφο 5.2.11. για τον καθαρισμό του ελαιώδους εκχυλίσματος για τον προσδιορισμό των αναλυτών με GC-ECD στην αντίστοιχη μικροστήλη.



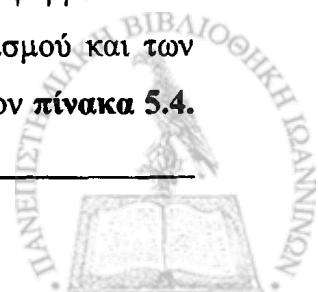
Τα εκλούσματα μεταφέρθηκαν ποσοτικά σε σφαιρικές φιάλες των 50 ml και μετά την εξάτμιση του διαλύτη το υπόλειμμα μεταφέρθηκε ποσοτικά, χρησιμοποιώντας 1,8 ml ακετόνης (2 x 0,9 ml) σε γυάλινο φιαλίδιο των 2 ml με βιδωτό καπάκι εσωτερικής επικάλυψης με Teflon. Ακολούθησε συμπύκνωση του δείγματος έως ξηρού σε ρεύμα αζώτου και εκχύλιση του υπολείμματος με 2 δόσεις των 0,75 ml ακετονιτρίλιο. Κάθε εκχύλιση πραγματοποιήθηκε με ανάδευση σε vortex για 1 min. Τα εκχυλίσματα ακετονιτρίλιου μεταφέρθηκαν σε γυάλινο φιαλίδιο των 2 ml, ο διαλύτης απομακρύνθηκε σε ρεύμα αζώτου και το υπόλειμμα επαναδιαλύθηκε σε 2 ml πρότυπου εσωτερικού διαλύματος, 0,1 µg/ml (endrin) που χρησιμοποιήθηκε στον ποσοτικό προσδιορισμό των αναλυτών με GC-ECD.

5.2.15. Εφαρμογή των μεθόδων που αναπτύχθηκαν στα δείγματα που εξετάστηκαν για υπολείμματα φυτοφαρμάκων

Πριν από την αεριοχρωματογραφική ανάλυση κάθε σειράς δειγμάτων που αναλύθηκαν με τις μεθόδους που αναπτύχθηκαν πραγματοποιούνταν ανάλυση ενός καθαρού διαλύτη (συνήθως ακετόνης), ενός πρότυπου διαλύματος του μίγματος των αναλυτών σε ακετόνη και ένα λευκό δείγμα το οποίο στη συνέχεια εμβολιαζόταν με το μίγμα των αναλυτών σε συγκέντρωση 100 µg/kg (ή 50 µg/kg στα λευκά δείγματα υδατικών αποβλήτων ελαιοτριβείου) και αναλύονταν δυο φορές για κάθε σειρά δειγμάτων. Τα θετικά δείγματα, ως προς κάποια από τις 35 δραστικές ουσίες της πολύ-υπολειμματικής μεθόδου, αναλύθηκαν με την μέθοδο GC-MS, για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων. Η προετοιμασία των δειγμάτων στην μέθοδο GC-MS, ήταν η ίδια που εφαρμόστηκε στις μεθόδους GC-NPD και GC-ECD με την διαφορά ότι ο όγκος του τελικού εκχυλίσματος ήταν 0,25 ml και στις δυο μεθόδους προσδιορισμού (GC-NPD και GC-ECD).

5.2.16. Προετοιμασία δειγμάτων και διαδικασίες ελαιοποίησης κατά τις οποίες μελετήθηκε η κατανομή των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων της ελιάς

Περίπου 25 kg αποφυλλωμένου ελαιοκάρπου χωρίστηκαν σε πέντε παρτίδες και η κάθε μία από αυτές ψεκάστηκε με 150 ml υδατικού διαλύματος των οκτώ φυτοφαρμάκων σε πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων ψεκασμού και των τυπικών συγκεντρώσεων του ελαιοκάρπου κάθε παρτίδας παρουσιάστηκαν στον πίνακα 5.4.



Πειραματικό Μέρος

του παρόντος κεφαλαίου. Μετά από 24h, κάθε μια παρτίδα εμβολιασμένου ελαιόκαρπου, χωρίστηκε σε τρεις ποσότητες (~1,5 kg έκαστη) και κάθε ποσότητα υποβλήθηκε σε μια από τις τρεις διαδικασίες ελαιοποίησης που περιγράφονται ακολούθως:

Διαδικασία Ελαιοποίησης 1 (Π1): Περίπου 1,5 kg εμβολιασμένου ελαιόκαρπου ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν στην συσκευή ελαιοποίησης. Μετά την θραύση, πραγματοποιήθηκε μάλαξη της ελαιοζύμης στους 30 °C για 45 min. Ακολούθησε φυγοκέντρηση της ελαιοζύμης και παραλαβή του ελαιολάδου.

Διαδικασία Ελαιοποίησης 2 (Π2): Περίπου 1,5 kg εμβολιασμένου ελαιόκαρπου ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν στην συσκευή ελαιοποίησης. Μετά την θραύση, πραγματοποιήθηκε μάλαξη της ελαιοζύμης στους 30 °C για 45 min. Ακολούθησε η τμηματική προσθήκη απεσταγμένου ύδατος (37,5 ml ανά 100 g ελαιοκάρπου) σε θερμοκρασία 30 °C και φυγοκέντρηση της ελαιοζύμης για την παραλαβή του ελαιολάδου.

Διαδικασία Ελαιοποίησης 3 (Π3): Περίπου 1,5 kg εμβολιασμένου ελαιόκαρπου ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν στην συσκευή ελαιοποίησης. Μετά την θραύση, πραγματοποιήθηκε μάλαξη της ελαιοζύμης στους 30 °C για 45 min. Ακολούθησε η τμηματική προσθήκη απεσταγμένου ύδατος (75 ml ανά 100 g ελαιοκάρπου) σε θερμοκρασία 30 °C και φυγοκέντρηση της ελαιοζύμης για την παραλαβή του ελαιολάδου.

Το πείραμα επαναλήφθηκε τρεις φορές και οι συντελεστές συγκέντρωσης των οκτώ δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τη σχέση:

$$F_{oo} = C_o/C_k,$$

όπου F_{oo} ο συντελεστής συγκέντρωσης ή συντελεστής επεξεργασίας, C_o η συγκέντρωση της δραστικής ουσίας στο παραγόμενο ελαιόλαδο και C_k η συγκέντρωση της δραστικής ουσίας που προσδιορίστηκε στον ελαιόκαρπο.

5.2.17. Μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού των αναλυτών

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των αναλυτών πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του εσωτερικού προτύπου, χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα αναφοράς προσομοίωσης του



υποστρώματος (matrix matched standards). Η παρασκευή αυτών των προτύπων πραγματοποιήθηκε σε εκχυλίσματα-τυφλών (blank) δειγμάτων ελαιολάδου/ελαιοκάρπου/ελαιοζύμης/ υδατικών αποβλήτων, τα οποία δεν περιείχαν υπολείμματα των προς προσδιορισμό δραστικών ουσιών και υποβλήθηκαν στην ίδια αναλυτική διαδικασία εκχύλισης και καθαρισμού με τα δείγματα. Η ποσοτικοποίηση με την μέθοδο του εσωτερικού προτύπου παρουσιάζει το πλεονέκτημα του ότι τα αποτελέσματα δεν επηρεάζονται από τυχόν διαφοροποιήσεις στην απόκριση του ανιχνευτή, στον όγκο δείγματος που εισάγεται στο χρωματογραφικό σύστημα ή την μετατόπιση των χρόνων κατακράτησης κατά την παλαίωση της στήλης (μείωση της διαχωριστικής ικανότητας της στήλης). Επιπλέον, τα πρότυπα διαλύματα αναφοράς προσομοίωσης του υποστρώματος (matrix matched standards), ελαχιστοποιούν τα σφάλματα ποσοτικοποίησης που προκύπτουν από τις επιδράσεις των συνεκχυλισμένων συστατικών του δείγματος στην χρωματογραφική ανάλυση (matrix effects). Προϋπόθεση των παραπάνω πλεονεκτημάτων αποτελεί η ανάλυση να πραγματοποιείται σε συγκεντρώσεις εντός της περιοχής γραμμικής απόκρισης του ανιχνευτή. Οι συντελεστές σχετικής απόκρισης (Relative Response Factors) των 35 αναλυτών υπολογίστηκαν από την σχέση:

$$RRF_{(A)} = [Area_{(I.S.)} / C_{(I.S.)}] / [Area_{(A)} / C_{(A)}]$$

όπου $RRF_{(A)}$ ο συντελεστής σχετικής απόκρισης (Relative Response Factor), $C_{(A)}$ η συγκέντρωση της ένωσης A στο πρότυπο διάλυμα ή στο εξεταζόμενο δείγμα όταν είναι πλέον γνωστός ο $RRF_{(A)}$ και θέλουμε να προσδιορίσουμε την συγκέντρωση της A, $C_{(I.S.)}$ η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου στο πρότυπο διάλυμα ή στο εξεταζόμενο δείγμα, $Area_{(A)}$ το εμβαδόν κορυφής της ένωσης A, $Area_{(I.S.)}$ το εμβαδόν κορυφής του εσωτερικού προτύπου.

5.2.18. Υπολογισμός της ημερήσιας πρόσληψης των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν (estimated daily intake) από την κατανάλωση ελαιολάδου

Για την εκτίμηση του κινδύνου των καταναλωτών από την πρόσληψη των δραστικών ουσιών μέσω της κατανάλωσης ελαιολάδου, υπολογίστηκε το επί τοις εκατό ποσοστό της



ημερήσιας πρόσληψης των δραστικών ουσιών (EDI) του αποδεκτού ποσοστού ημερήσιας πρόσληψης (ADI) που δίνεται από τους FAO/WHO (Codex Alimentarius Commission 2006β). Ο υπολογισμός της ημερήσιας πρόσληψης των δραστικών ουσιών (EDI) πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την σχέση:

$$\text{EDI (ng/kg σωματικού βάρους (σ.β.)/ημέρα)} = \text{κατανάλωση ελαιολάδου (g/kg σ.β./ημέρα)} \times \text{υπόλειμμα δραστικής στο ελαιόλαδο (ng/g)}$$

5.2.19. Υπολογισμός του δείκτη κινδύνου (Hazard Index, HI)

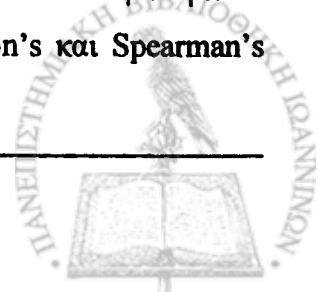
Η εκτίμηση του δείκτη κινδύνου (HI), ενδείκνυται για την συνολική εκτίμηση του κινδύνου μιας τοξικής επίδρασης στον οργανισμό (U.S. EPA, 2000b) και χρησιμοποιείται στην εκτίμηση κινδύνου της αναστολής της δράσης της ακετυλοχολινεστεράσης η οποία προκαλείται από την πρόσληψη οργανοφωσφορικών ενώσεων μέσω της κατανάλωσης ελαιολάδου. Ο δείκτης κινδύνου υπολογίζεται με την εφαρμογή της παρακάτω σχέσης:

$$\text{HI} = E_1/AL_1 + E_2/AL_2 + \dots + E_n/AL_n = \sum_{i=1}^n E_i/AL_i$$

όπου E_1, E_2, E_n και E_i είναι τα επίπεδα έκθεσης σε κάθε τοξική ένωση στο μίγμα (EDI, παρ. 5.2.18) και AL_1, AL_2, AL_n και AL_i είναι το μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο έκθεσης για κάθε ένωση (ADI, FAO/WHO).

5.2.20. Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων

Για την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό πακέτο SPSS, 11.5. Η εκτίμηση της κανονικότητας πραγματοποιήθηκε υπολογίζοντας την κύρτωση της κατανομής των δεδομένων. Κανονική κατανομή θεωρήθηκε όταν η τιμή αυτή ήταν ± 2 . Παραμετρικά δεδομένα συγκρίθηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ANOVA, ενώ μη παραμετρικά με τη μέθοδο Mann-Whitney. Στις περιπτώσεις όπου υπολογίσθηκε ο συσχετισμός μεταξύ παραμέτρων χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι Pearson's και Spearman's για παραμετρικά και μη παραμετρικά δεδομένα, αντίστοιχα.



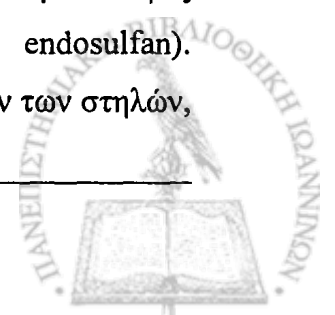
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ**Κεφάλαιο 6**

Αναπτυχθείσα μέθοδος προσδιορισμού 35 δραστικών ουσιών φυτοπροστατευτικών προϊόντων της ελιάς στο ελαιόλαδο, στον ελαιόκαρπο, στην ελαιοζύμη και στα υδατικά απόβλητα ελαιολιβερίου

6.1. Ταυτοποίηση των ενώσεων με αέρια χρωματογραφία

Ο διαχωρισμός των οργανοφωσφορικών ενώσεων, των τριαζινών και της τριαδιαζίνης πραγματοποιήθηκε σε στήλη ZB-1 (100% methylpolysiloxane) με ανιχνευτή αζώτου φωσφόρου και ο διαχωρισμός των πυρεθροειδών, των οργανοαλογονομένων, της τριφθορομεθυλιωμένης ένωσης και του χλωριωμένου φθαλικού εστέρα, πραγματοποιήθηκε σε στήλη ZB-5 (5% phenyl - 95% dimethylpolysiloxane) με ανιχνευτή συλλήψεως ηλεκτρονίων. Η επιλογή των στηλών στις δυο μεθόδους, έγινε κατόπιν σύγκρισης των σχετικών χρόνων κατακράτησης των προς προσδιορισμό ενώσεων και στις δυο αεριοχρωματογραφικές στήλες (ZB-1 και ZB-5). Τα σχετικά αποτελέσματα των χρόνων κατακράτησης των 35 ενώσεων στις δυο στήλες και στα δυο χρωματογραφικά και θερμοκρασιακά προγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν, παρουσιάζονται στον **πίνακα 6.1.** Ο διαχωρισμός του μίγματος των 24 ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε θερμοϊοντικό ανιχνευτή (GC-NPD) επιλέχθηκε να γίνει σε στήλη ZB-1 διότι ο διαχωρισμός των simazine και atrazine δεν ήταν ικανοποιητικός στην στήλη ZB-5, ο διαχωρισμός των fenitrothion και pirimiphos methyl δεν ήταν εφικτός στην ίδια στήλη, ενώ μη ικανοποιητικός ήταν και ο διαχωρισμός των fenthion και chlorpyrifos. Κατά την σύγκριση των δυο στηλών, παρατηρήθηκε ανάστροφη σειρά εκρόφησης των fenthion και chlorpyrifos, των azinphos methyl και phosalone ενώ το ethion στη στήλη ZB-5 προηγείτο των fenthion sulfoxide και fenthion sulfone.

Ο διαχωρισμός του μίγματος των 11 δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν με ανιχνευτή συλλήψεως ηλεκτρονίων (GC-ECD) επιλέχθηκε να γίνει σε στήλη ZB-5 διότι η πολικότερη της ZB-1 στατική φάση (5% phenyl - 95% dimethylpolysiloxane), αποδείχτηκε εκλεκτικότερη στο διαχωρισμό των ισομερών ενώσεων που παρουσιάζουν οι περισσότερες των προς μελέτη ενώσεων (οι πυρεθροειδείς και το οργανοχλωριωμένο endosulfan). Γενικότερα, όπως ήταν αναμενόμενο από την πολικότητα των στατικών φάσεων των στηλών,

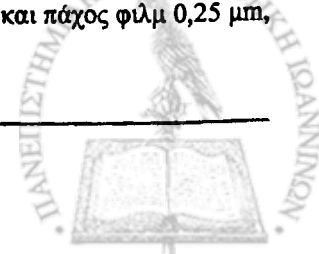


οι χρόνοι κατακράτησης στην στήλη ZB-5 ήταν μεγαλύτεροι από εκείνους στην στήλη ZB-1. Οι σχετικοί χρόνοι κατακράτησης των 35 ενώσεων και τα όρια ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ) τους στα δυο συστήματα αέριας χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό τους φαίνονται στον πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.1. Χρόνοι κατακράτησης (t_R , min) των 35 αναλυτών στις στήλες ZB-1 και ZB-5 όπως προσδιορίστηκαν στα συστήματα αεριοχρωματογραφίας που δοκιμάστηκαν (GC-NPD ^α, GC-FTD ^β και GC-ECD ^γ).

No	Δραστική ουσία	t_R (min)			
		GC-NPD ^α / ZB-1 ^δ	GC-FTD ^β / ZB-5 ^δ	GC-ECD ^γ / ZB-1 ^ε	GC-ECD ^γ / ZB-5 ^ε
1	Omethoate	12,05	13,20	-	-
2	Dimethoate	15,02	16,30	δ.π.	23,51
3	Simazine	15,31	16,45	δ.π.	23,91
4	Atrazine	15,61	16,58	δ.π.	24,28
5	Diazinon	16,96	17,75	δ.π.	25,96
6	Etrimfos	17,69	18,51	δ.π.	26,92
7	Parathion methyl	19,08	20,30	δ.π.	28,84
8	Prometryn	19,67	20,61	-	-
9	Fenitrothion	20,35	21,63	δ.π.	31,00
10	Pirimiphos methyl	20,55	21,64	-	-
11	Malathion	20,77	21,9	δ.π.	31,94
12	Fenthion	21,29	22,60	-	-
13	Chlorpyrifos	21,59	22,50	δ.π.	33,46
14	Mecarbam	23,35	24,25	δ.π.	37,75
15	Quinalphos	23,62	24,81	-	-
16	Methidathion	24,07	25,61	δ.π.	39,19
17	Buprofezin	26,65	27,72	-	-
18	Fenthion sulfoxide	27,58	29,65	-	-
19	Fenthion sulfone	27,73	29,81	-	-
20	Ethion	28,26	29,40	δ.π.	48,50
21	Phosmet	31,91	34,20	δ.π.	54,46
22	Azinphos methyl	34,25	37,07	-	-
23	Phosalone	34,64	36,80	δ.π.	58,10
24	Azinphos ethyl	36,89	39,90	δ.π.	60,36
25	Chlorthal dimethyl	-	-	22,13	23,87
26	α-Endosulfan	-	-	24,74	27,19
27	Oxyfluorfen	-	-	26,40	29,65
28	β-Endosulfan	-	-	27,07	31,57
29	Endosulfan sulfate	-	-	29,94	35,53
30	λ-Cyhalothrin	26,54	29,53	44,66	49,07
31	Permethrin	-	-	48,58	52,67
32	β-Cyfluthrin	31,22	34,26	51,91	55,72
33	α-Cypermethrin	32,10	35,27	52,96	56,73
34	Fenvalerate I	35,71	38,60	55,79	59,51
35	Fenvalerate II	36,59	39,73	56,67	60,30
36	Deltamethrin	39,21	42,93	58,68	62,25

^{α,β,γ} Μέθοδοι 5.2.7., 5.2.6. και 5.2.8. αντίστοιχα, ^δ Στήλες μήκους 30 m, με εσωτερική διάμετρο (I.D.) 0,32 mm και πάχος φιλμ 1.00 μm, ^ε Στήλες μήκους 30 m, με εσωτερική διάμετρο (I.D.) 0,25 mm και πάχος φιλμ 0,25 μm, δ.π. = δεν προσδιορίστηκε, (-) = δεν ανιχνεύεται.

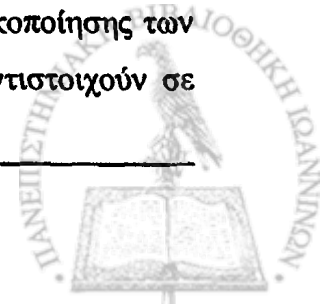


Πίνακας 6.2. Χρόνοι κατακράτησης, όρια ανίχνευσης και όρια ποσοτικοποίησης των αναλυτών κατά την ανάλυσή τους με GC-NPD και GC-ECD.

No	Δραστική ουσία	t _R (min)	LOD (μg/L)	LOQ (μg/L)
GC-NPD				
1	Omethoate	12,05	10	30
2	Dimethoate	15,02	1	3
3	Simazine	15,31	10	30
4	Atrazine	15,61	10	30
5	Diazinon	16,96	1	3
6	Etrimfos	17,69	5	15
7	Parathion methyl	19,08	5	15
8	Prometryn	19,67	10	30
9	Fenitrothion	20,35	5	15
10	Pirimiphos methyl	20,55	5	15
11	Malathion	20,77	5	15
12	Fenthion	21,29	5	15
13	Chlorpyrifos	21,59	5	15
14	Mecarbam	23,35	2	6
15	Quinalphos	23,62	5	15
16	Methidathion	24,07	10	30
17	Buprofezin	26,65	50	150
18	Fenthion sulfoxide	27,58	5	15
19	Fenthion sulfone	27,73	10	30
20	Ethion	28,26	2	6
21	Phosmet	31,91	50	150
22	Azinphos methyl	34,25	50	150
23	Phosalone	34,64	50	150
24	Azinphos ethyl	36,89	50	150
GC-ECD				
25	Chlorthal dimethyl	23,87	0,2	0,6
26	α-Endosulfan	27,19	0,1	0,3
27	Oxyfluorfen	29,65	0,2	0,6
28	β-Endosulfan	31,57	0,5	1,5
29	Endosulfan sulfate	35,53	0,5	1,5
30	λ-Cyhalothrin	49,07	2,0	6,0
31	Permethrin	52,67	5,0	15,0
32	β-Cyfluthrin	55,72	2,0	6,0
33	α-Cypermethrin	56,73	2,0	6,0
34	Fenvalerate I	59,51	1,0	3,0
35	Fenvalerate II	60,30	5,0	15,0
36	Deltamethrin	62,25	10,0	30,0

t_R = χρόνος κατακράτησης, LOD = όριο ανίχνευσης σε μg/L, LOQ = όριο ποσοτικοποίησης σε μg/L

Τα LOD και LOQ της μεθόδου προσδιορίστηκαν πειραματικά από το σήμα του θορύβου κατά την ανάλυση καθαρής ακετόνης και το σήμα των αναλυτών πρότυπων διαλυμάτων σε ακετόνη σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Ως σήμα του οργάνου θεωρήθηκε το εμβαδόν των χρωματογραφικών κορυφών και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των αναλυτών προσδιορίστηκαν ως οι συγκεντρώσεις του αναλύτη οι οποίες αντιστοιχούν σε



σήμα ίσο με 3,3 και 10 φορές το σήμα του θορύβου αντίστοιχα. Η ταυτοποίηση των ενώσεων πραγματοποιήθηκε και με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή φασματογράφου μάζας για την πιστοποίηση των θετικών ανιχνεύσεων των αναλυτών, στα εξεταζόμενα δείγματα. Στον πίνακα 6.3., αναφέρονται ενδεικτικά οι χρόνοι κατακράτησης και τα χαρακτηριστικά θραύσματα μάζας που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των ενώσεων.

Πίνακας 6.3. Χαρακτηριστικά θραύσματα μάζας και χρόνοι κατακράτησης των αναλυτών με την μέθοδο GC-MS^a (μέθοδος 5.2.9. πειραματικού μέρους).

No	Δραστική ουσία	Ιόντα SIM (m/z)				RRT
1	Omethoate	110	156	79	213	15,82
2	Dimethoate	93	87	229	125	18,41
3	Simazine	201	186	173	67	18,73
4	Atrazine	200	215	173	202	18,88
5	Diazinon	137	179	304	276	19,67
6	Etrimfos	153	125	56	292	20,37
7	Parathion methyl	109	263	125		22,06
8	Prometryn	184	241	226	199	22,57
9	Pirimiphos methyl	276	290	305	125	23,07
10	Fenitrothion	109	125	277		23,19
11	Malathion	173	125	127	93	23,63
12	Chlorpyrifos	197	314	125	210	23,92
13	Fenthion	278	125	109	169	24,10
14	Chlorthal dimethyl	179	109	314	305	24,12
15	Mecarbam	329	296	131	159	26,01
16	Quinalphos	146	157	298		26,27
17	Methidathion	145	85	302	299	26,87
18	α-Endosulfan	195	159	339	237	27,62
19	Oxyfluorfen	302	317	237	422	29,03
20	Buprofezin	131	157			29,00
21	β-Endosulfan	195	339	159	387	30,39
22	Ethion	231	384	153	121	30,77
23	Endosulfan sulfate	272	387	422	237	32,25
24	Azinphos methyl	160	132	77		36,65
25	Phosmet	317	160	77		34,72
26	Fenthion sulfoxide	279	125	109	294	30,32
27	Fenthion sulfone	125	109	310	136	30,55
28	Phosalone	182	121	367	387	36,50
29	λ-Cyhalothrin	181	183	197	209	37,60
30	Azinphos ethyl	132	160	77		38,25
31	Permethrin	183	163	165		40,10
32	β-Cyfluthrin	163	206	226	209	42,44
33	α-Cypermethrin	163	165	181	209	43,56
34	Fenvalerate I	77	125	152	167	47,00
35	Fenvalerate II	253	272	387	317	47,24
36	Deltamethrin	181	253	209	199	51,70

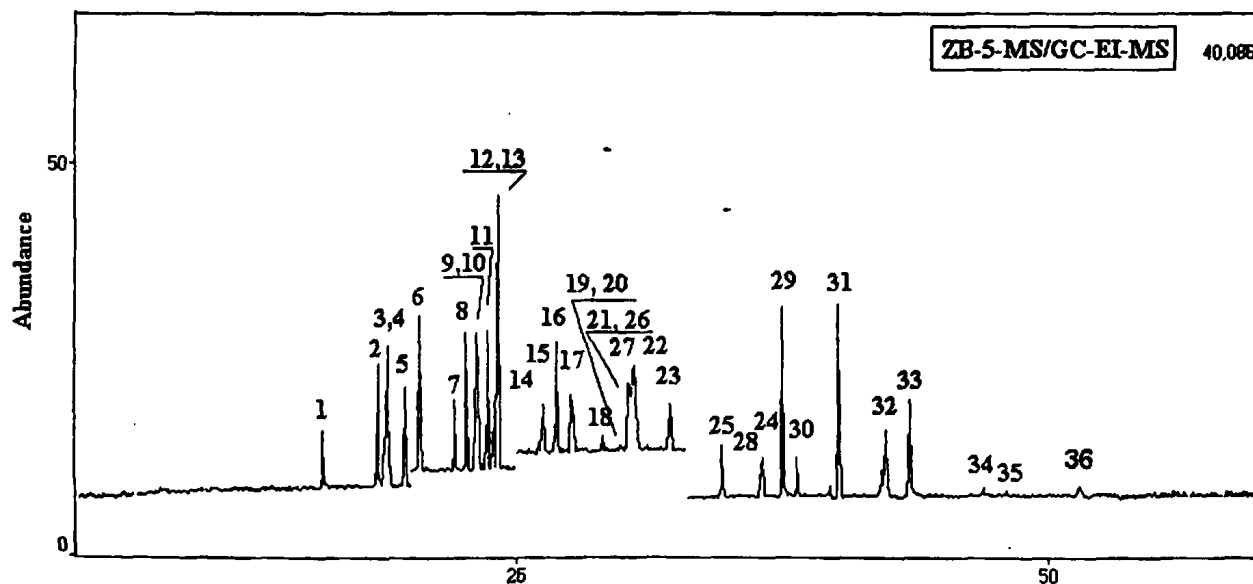
RRT= Σχετικός χρόνος κατακράτησης (min), ^a Στήλη DB-5-MS της J & W Scientific (Folsom, CA, USA), μήκους 30 m, με εσωτερική διάμετρο (I.D.) 0,25 mm και πάχος φιλμ 0,25 μm



Η μέθοδος SIM που χρησιμοποιήθηκε περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 5.2.9. του πειραματικού μέρους, ενώ τα φάσματα μάζας των 35 αναλυτών παρεμβάλλονται στο παράρτημα II. Στο σχήμα 6.1., παρουσιάζεται ένα τυπικό χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος του μίγματος των 35 αναλυτών σε συγκέντρωση 5 $\mu\text{g/ml}$ κατά την ανάλυσή του με την μέθοδο SIM (μέθοδος 5.2.9 πειραματικού μέρους).

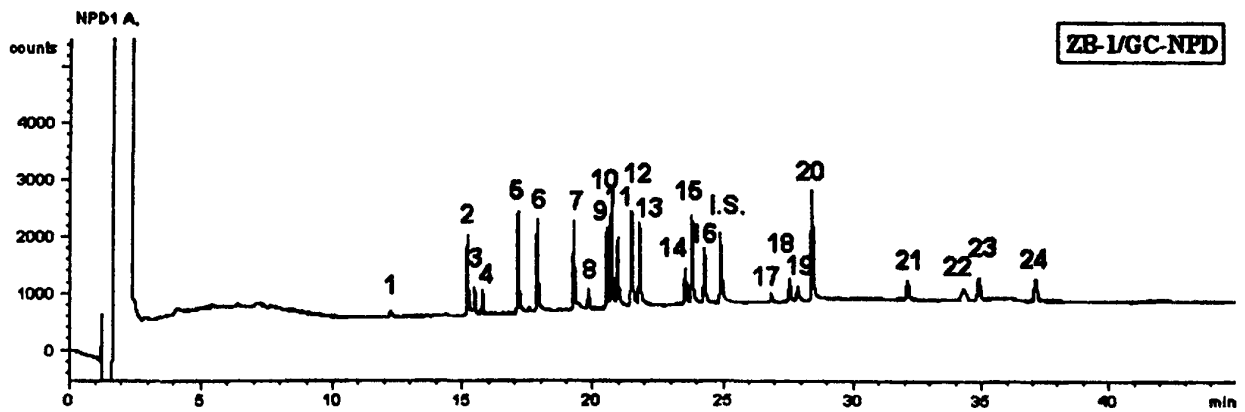
Στο σημείο αυτό θα πρέπει να παρατηρηθεί ότι η επιβεβαίωση των ενώσεων chlorpyrifos, mecarbam, λ-cyhalothrin, β-cyfluthrin, α-cypermethrin, fenvalerate και deltamethrin μπορεί να επιτευχθεί από τον χρόνο κατακράτησης και την απόκρισή τους στα δυο χρωματογραφικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν αφού ανιχνεύονται και από τους δυο ανιχνευτές.

Στα σχήματα 6.2. και 6.3. παρουσιάζονται τυπικά χρωματογραφήματα πρότυπων διαλυμάτων σε ακετόνη, του μίγματος των 35 δραστικών ουσιών, κατά τον διαχωρισμό τους με ZB-1/GC-NPD και ZB-5/GC-ECD, όπως επιλέχθηκαν να μελετηθούν.

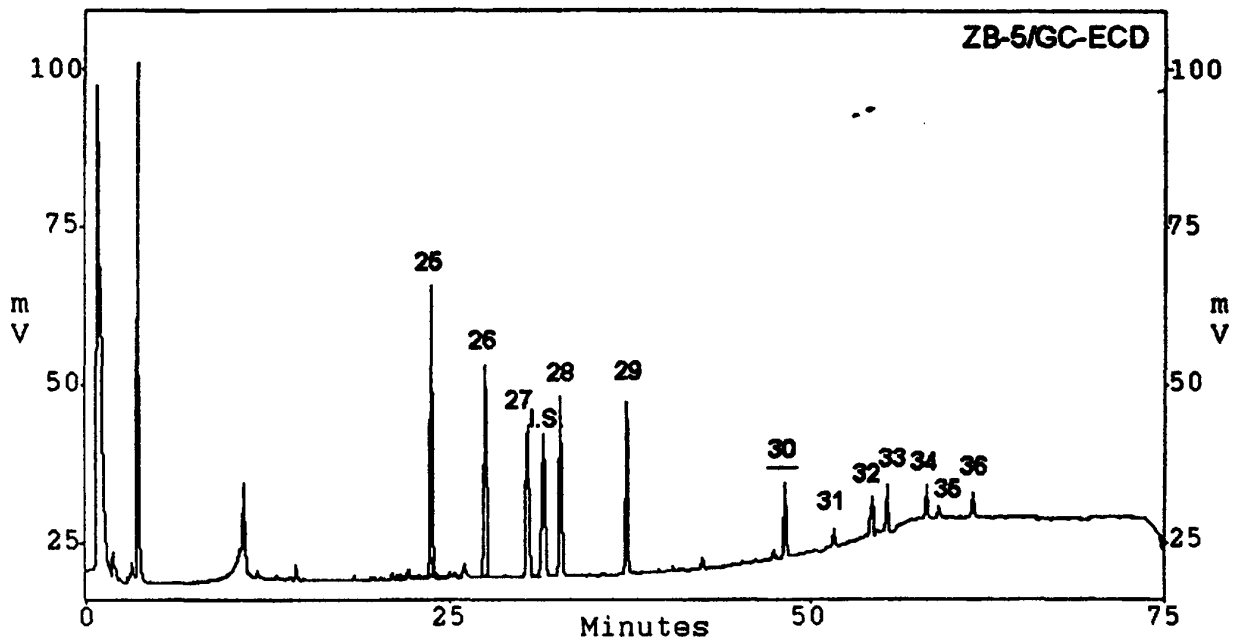


Σχήμα 6.1. Χαρακτηριστικό χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος μίγματος των 35 αναλυτών σε συγκέντρωση 5000 $\mu\text{g/L}$ κατά την ανάλυσή τους με την μέθοδο SIM που αναπτύχθηκε (μέθοδος 5.2.9.). Οι αριθμοί των κορυφών αντιστοιχούν στους αριθμούς των δραστικών ουσιών στον πίνακα 6.2.

Αποτελέσματα και Συζήτηση



Σχήμα 6.2. Χαρακτηριστικό χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος μίγματος των 24 αναλυτών σε συγκέντρωση 30-100 $\mu\text{g/L}$ κατά την ανάλυσή τους με ZB-1/GC-NPD. Οι αριθμοί των κορυφών αντιστοιχούν στους αριθμούς των δραστικών ουσιών στον πίνακα 6.2 (I.S. = εσωτερικό πρότυπο).



Σχήμα 6.3. Χαρακτηριστικό χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος μίγματος των 11 αναλυτών σε συγκέντρωση 100 $\mu\text{g/L}$ κατά την ανάλυσή τους με ZB-5/GC-ECD. Οι αριθμοί των κορυφών αντιστοιχούν στους αριθμούς των δραστικών ουσιών στον πίνακα 6.2 (I.S. = εσωτερικό πρότυπο).

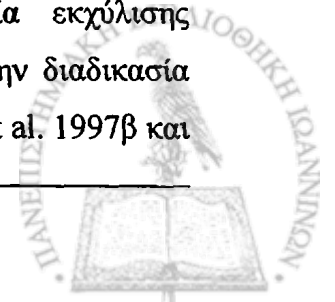
6.2. Μεθοδολογία ανάλυσης των 35 δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο

6.2.1. Αρχική μελέτη εκχύλισης υγρού-υγρού των 35 αναλυτών από το ελαιόλαδο

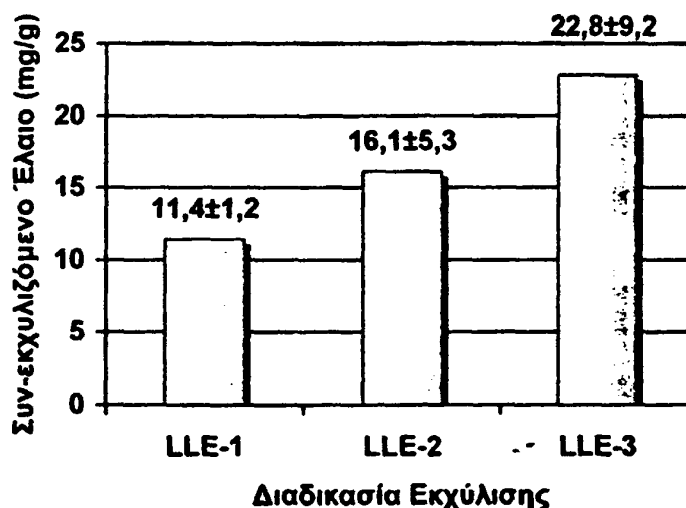
Η εκχύλιση που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση των 35 αναλυτών από το ελαιόλαδο, ήταν η υγρού-υγρού εκχύλιση με διαλύτη εκχύλισης ακετονιτρίλιο λόγω της αποτελεσματικής διαλυτότητας του μεγάλου εύρους φυσικοχημικών ιδιοτήτων αναλυτών ($\log K_{ow}$ από -0,74 έως 7,0) στον συγκεκριμένο διαλύτη, αλλά και της ταυτόχρονα χαμηλής διαλυτότητας του λιπαρού υποστρώματος σε αυτόν.

Η υγρού-υγρού εκχύλιση με διαλύτη εκχύλισης ακετονιτρίλιο είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος εκχύλισης των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων από το ελαιόλαδο. Η μέθοδος έχει εφαρμοστεί αποτελεσματικά τόσο στον προσδιορισμό οργανοφωσφορικών ενώσεων (FDA 1982, AOAC 1984, Albi and Navas 1985, Lentza Rizos et al. 1990, Cabras et al. 1997β, Hiskia et al. 1998) όσο και στον προσδιορισμό των λιγότερο πολικών οργανοχλωριομένων και πυρεθροειδών ενώσεων (Di Muccio et al. 1997, Lentza Rizos et al. 2001β). Στις μεθόδους αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί τρεις διαφορετικές διαδικασίες εκχύλισης οι οποίες και επιλέχθηκαν να μελετηθούν για την βελτιστοποίηση της μεθόδου εκχύλισης στον προσδιορισμό των 35 αναλυτών, που επιτεύχθηκε στην παρούσα μελέτη. Οι τρεις διαδικασίες: α) η εκχύλιση LLE-1, κατά την οποία το δείγμα διαλύεται σε κανονικό εξάνιο και ακολουθεί εκχύλιση των αναλυτών με ακετονιτρίλιο, β) η εκχύλιση LLE-2, κατά την οποία το δείγμα διαλύεται σε κανονικό εξάνιο κορεσμένο με ακετονιτρίλιο και ακολουθεί η εκχύλιση των αναλυτών με ακετονιτρίλιο κορεσμένο με κανονικό εξάνιο και γ) η εκχύλιση LLE-3, κατά την οποία η εκχύλιση των αναλυτών πραγματοποιείται απευθείας από το ελαιόλαδο με ακετονιτρίλιο, εκτιμήθηκαν αρχικά με κριτήριο την ποσότητα του ελαίου που συν-εκχυλίζεται.

Ο προσδιορισμός του ελαίου που συν-εκχυλίζεται πραγματοποιήθηκε εκχυλίζοντας τρία διαφορετικά βιολογικά ελαιόλαδα με τις τρεις διαδικασίες εκχύλισης και ζυγίζοντας το υπόλειμμα του εκχυλίσματος μετά την τέλεια απομάκρυνση του διαλύτη εκχύλισης. Το έλαιο που μεταφέρεται στο εκχύλισμα εκφράστηκε σε mg ανά g ελαιολάδου που υποβλήθηκε στην διαδικασία εκχύλισης και ο μέσος όρος των εννέα προσδιορισμών καθώς και η τυπική απόκλιση τιμών των αποτελεσμάτων ($n=9$) για την κάθε διαδικασία εκχύλισης παρουσιάζονται στο **σχήμα 6.4.** Η τιμή του συν-εκχυλισμένου ελαίου με την διαδικασία εκχύλισης LLE-1 ($11,4 \pm 1,2$ mg/g) συμφωνεί με τα αποτελέσματα των Cabras et al. 1997β και



Lentza-Rizos et al. 2001α κατά τον προσδιορισμό του υπολείμματος με την ίδια διαδικασία εκχύλισης. Η διαδικασία εκχύλισης LLE-1, επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί στις περαιτέρω μελέτες καθαρισμού του εκχυλίσματος και μελέτης των ανακτήσεων των αναλυτών, ως η εκχύλιση κατά την οποία λαμβάνεται το καθαρότερο εκχύλισμα ελαίου.



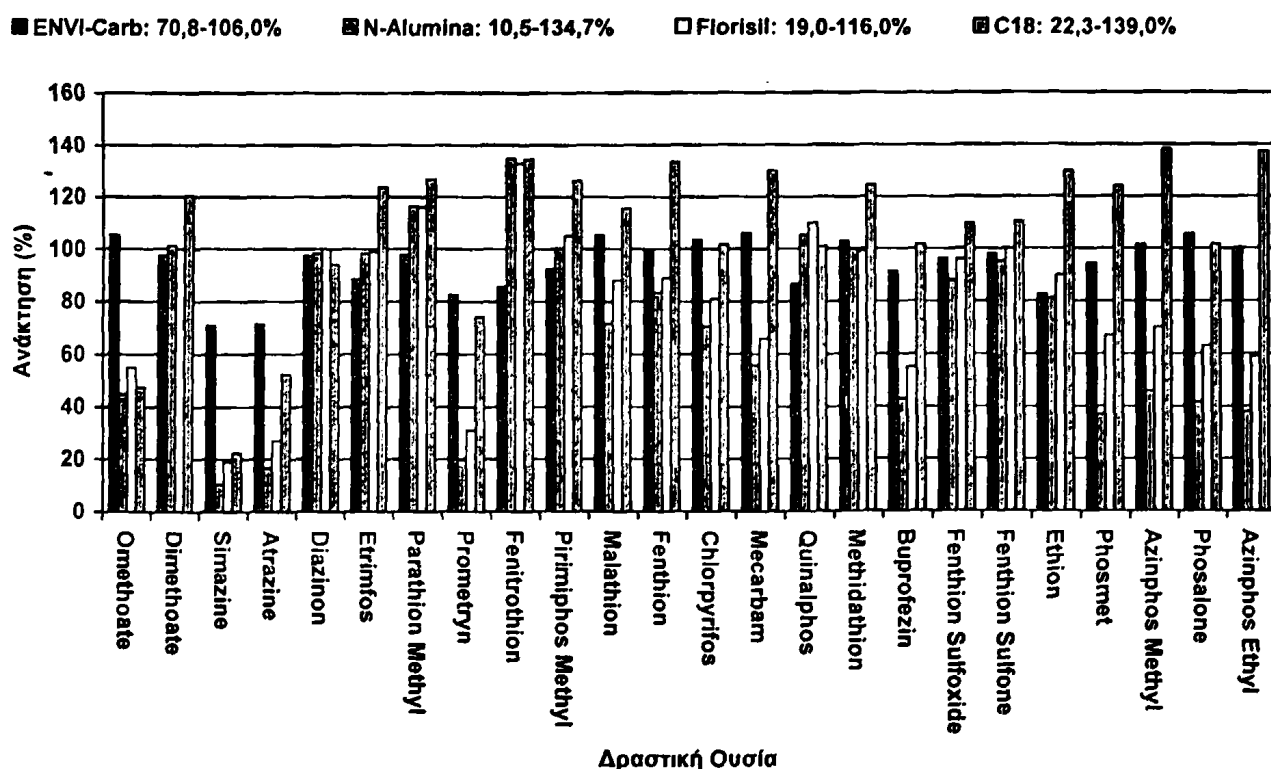
Σχήμα 6.4. Ποσότητα ελαίου που συν-εκχυλίζεται (mg ανά g ελαιόλαδου), με τις τρεις διαδικασίες εκχύλισης που εξετάστηκαν.

6.2.2. Μελέτη καθαρισμού του εκχυλίσματος ελαιολάδου με την χρήση της τεχνικής εκχύλισης δια της στερεάς φάσης

Για την επιλογή του καθαρισμού του εκχυλίσματος ακετονιτριλίου από τα υψηλού μοριακού βάρους συν-εκχυλιζόμενα συστατικά του ελαιολάδου, δοκιμάστηκαν τέσσερεις μικροστήλες εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (N-Alumina, Florisil, C18 και ENVI-Carb) οι οποίες παρουσιάζουν εκλεκτικότητα στην κατακράτηση μη πολικών ενώσεων με μηχανισμό ανάστροφης φάσης ή/και προσρόφησης. Η εκτίμηση της αποτελεσματικότητας των μικροστηλών στην κατακράτηση του συν-εκχυλιζόμενου ελαίου χωρίς τη μείωση των ανακτήσεων των 35 αναλυτών από το ελαιόλαδο, πραγματοποιήθηκε υπολογίζοντας τις ανακτήσεις και μετρώντας το υπόλειμμα ελαίου στο τελικό εκχύλισμα εμβολιασμένων με το μίγμα των αναλυτών δειγμάτων ελαιολάδου τα οποία εκχυλίστηκαν με την διαδικασία LLE-1

και καθαρίστηκαν στις τέσσερις μικροστήλες όπως περιγράφεται στην διαδικασία 5.2.10.2.1. του πειραματικού μέρους.

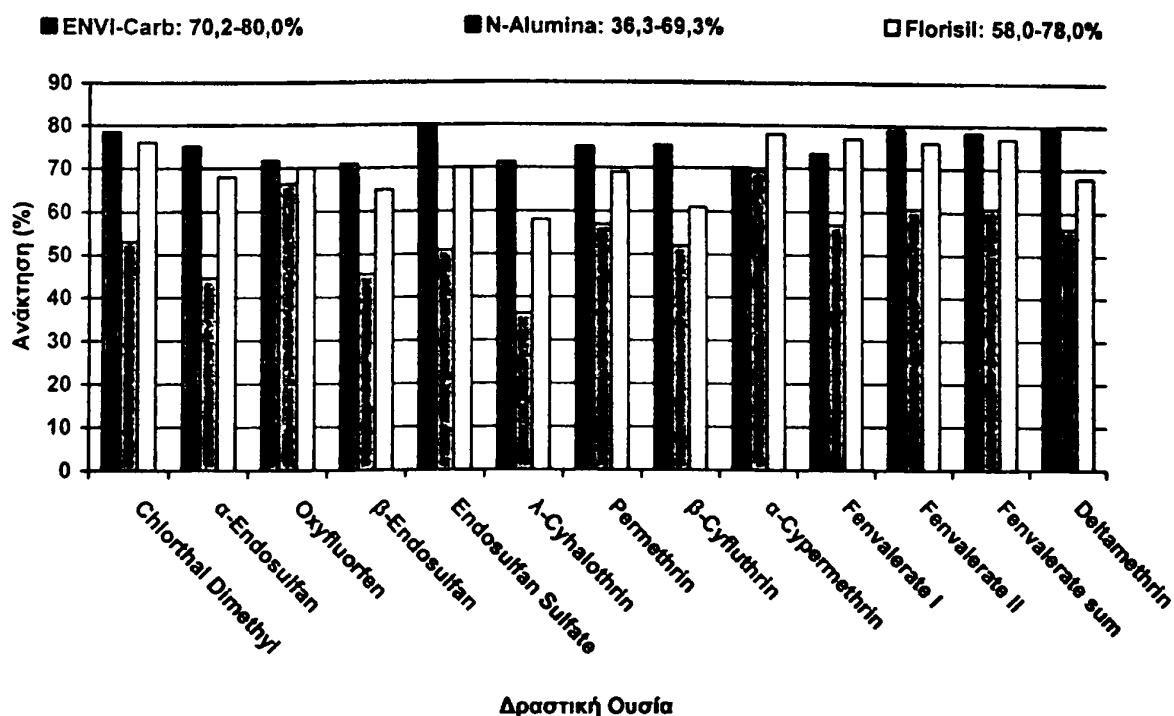
Ο εμβολιασμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε τρεις συγκεντρώσεις 20, 100 και 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$, σε τρία βιολογικά ελαιόλαδα. Οι μέσες ανακτήσεις ($n=9$) των 24 δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν με GC-NPD παρουσιάζονται στο **σχήμα 6.5.** και κυμάνθηκαν από 70,8 έως 106,0% με τον καθαρισμό σε ENVI-Carb, από 10,5 έως 134,7% με τον καθαρισμό σε N-Alumina, από 19,0 έως 116,0% με τον καθαρισμό σε Florisil και από 22,3 σε 139,0% με τον καθαρισμό σε C18.



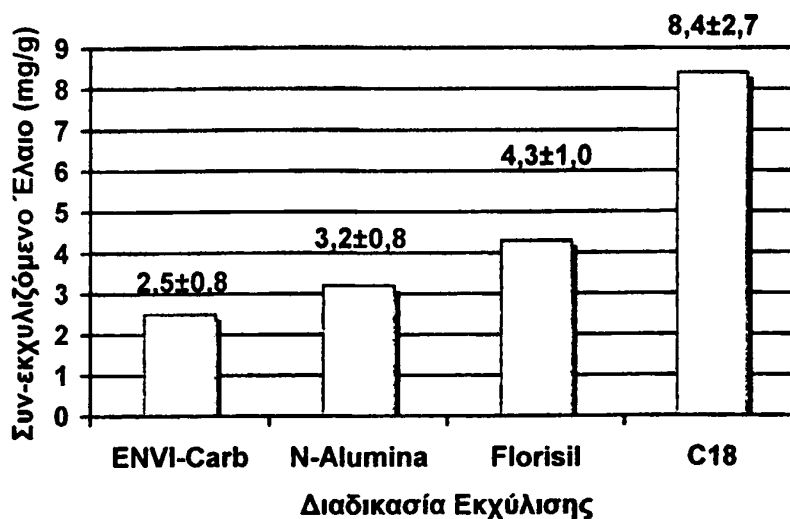
Σχήμα 6.5. Μέσες Ανακτήσεις (%), ($n=9$), των 24 δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν με GC-NPD, όπως υπολογίστηκαν με τον καθαρισμό SPE στα τέσσερα προσροφητικά υλικά.

Οι αντίστοιχες μέσες ανακτήσεις των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν με GC-ECD κυμάνθηκαν από 70,2 έως 80,0% με τον καθαρισμό σε ENVI-Carb, από 36,3 έως 69,3% με τον καθαρισμό σε N-Alumina και από 58,0 έως 78,0% με τον καθαρισμό σε Florisil (**σχήμα 6.6.**).





Σχήμα 6.6. Μέσες Ανακτήσεις (%), $n=9$), των 11 δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν με GC-ECD, όπως υπολογίστηκαν με τον καθαρισμό SPE στα τρία προσροφητικά υλικά που κατακρατούν περισσότερο υπόλειμμα ελαίου (σχήμα 6.7.).



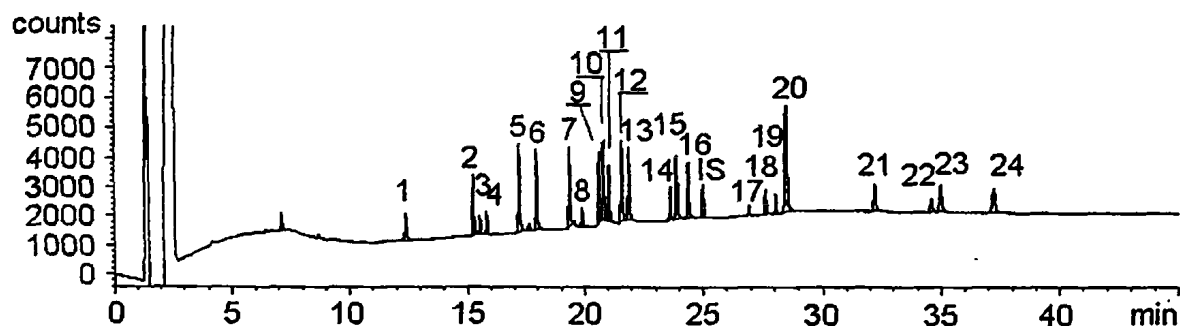
Σχήμα 6.7. Ποσότητα ελαίου που συν-εκχυλίζεται (mg ανά g ελαιόλαδου), κατά την εκχύλιση του ελαίου με την LLE-1 και τον καθαρισμό του εκχυλίσματος με SPE και τέσσερα προσροφητικά υλικά.



Οι ανακτήσεις των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν με GC-ECD δεν υπολογίστηκαν για τον καθαρισμό του εκχυλίσματος σε μικροστήλη C18 λόγω του ότι το υπόλειμμα του ελαίου στο τελικό εκχύλισμα ήταν υψηλό για την ανάλυσή του στον συγκεκριμένο ανιχνευτή (σχήμα 6.7.).

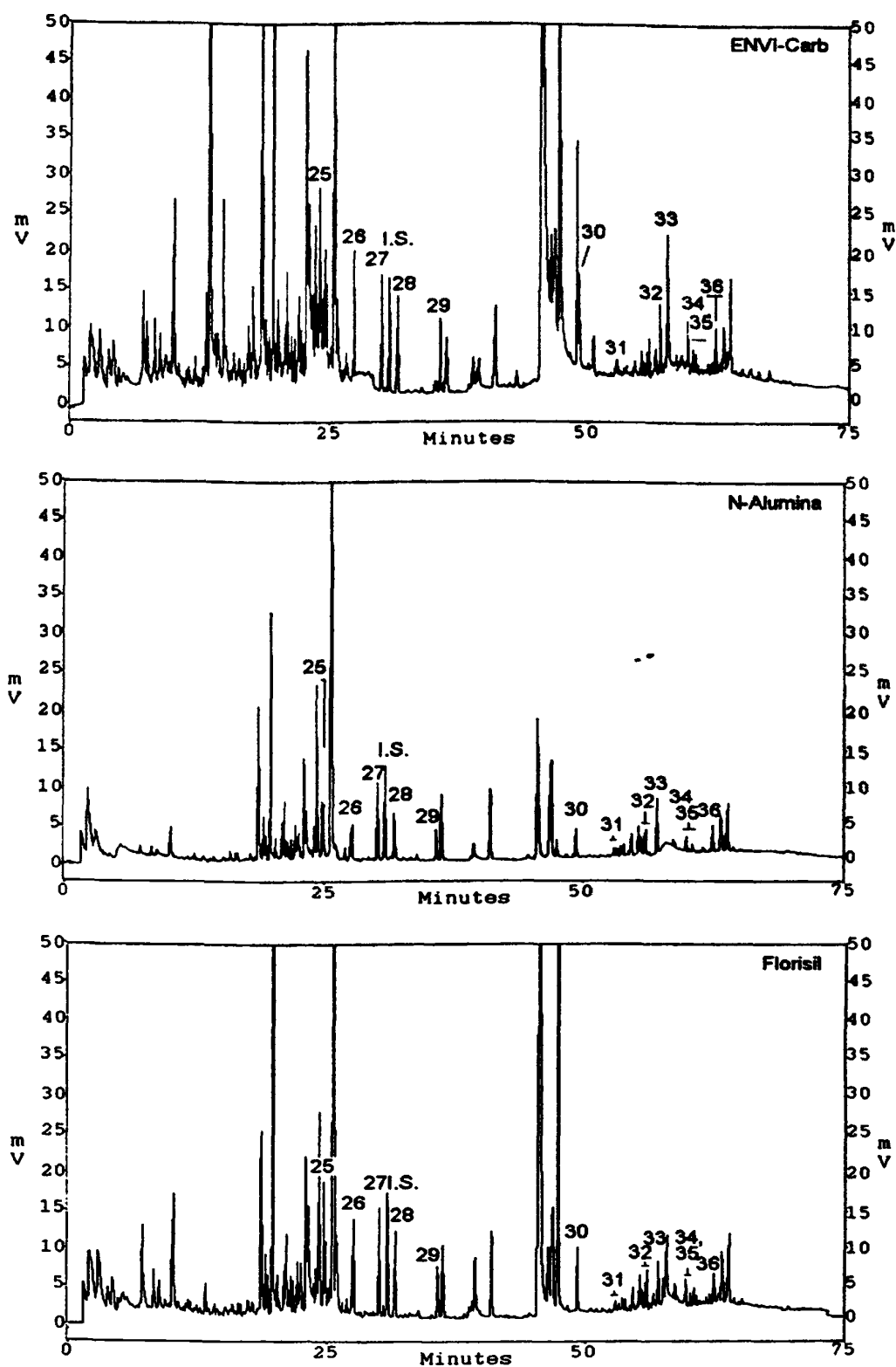
Η μεγαλύτερη εκλεκτικότητα στην κλασματοποίηση των δραστικών ουσιών που επλέχθηκε να μελετηθούν από τα υψηλού μοριακού βάρους συν-εκχυλιζόμενα συστατικά του ελαίου παρατηρήθηκε στην μικροστήλη ENVI-Carb. Με τον καθαρισμό σε μικροστήλη ENVI-Carb, επιτεύχθηκαν οι υψηλότερες ανακτήσεις όλων των αναλυτών και το χαμηλότερο υπόλειμμα ελαίου στο τελικό εκχύλισμα ($2,5 \pm 0,8$ mg/g).

Τα χρωματογραφήματα των εκχυλισμάτων ελαίου στον GC-NPD μετά τον καθαρισμό σε μικροστήλη ENVI-Carb ήταν ικανοποιητικά (σχήμα 6.8.), υποδεικνύοντας έτσι την επιλογή του καθαρισμού του εκχυλίσματος σε μικροστήλη ENVI-Carb. Στα σχετικά χρωματογραφήματα των εκχυλισμάτων ελαίου στον GC-ECD μετά τον καθαρισμό σε μικροστήλη ENVI-Carb υπήρχαν πολλές παρεμποδίζουσες κορυφές ενώ τα καθαρότερα χρωματογραφήματα κατά την χρωματογραφική ανάλυση σε GC-ECD ελήφθησαν με τον καθαρισμό σε μικροστήλη N-Alumina και Florisil (σχήμα 6.9.).

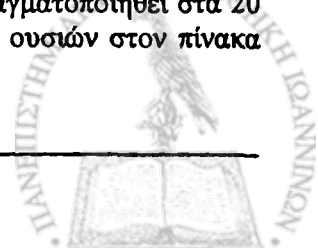


Σχήμα 6.8. Τυπικό χρωματογράφημα ανάλυσης GC-NPD, εκχυλίσματος ελαιόλαδου το οποίο έχει εκχυλιστεί με την διαδικασία LLE-1 και καθαριστεί σε μικροστήλη ENVI-Carb. Ο εμβολιασμός του ελαιόλαδου με το μίγμα φυτοφαρμάκων έχει πραγματοποιηθεί στα 20 μg/kg εκτός του Mecarbam το οποίο εμβολιάστηκε σε συγκέντρωση 6 μg/kg. Οι αριθμοί των κορυφών αντιστοιχούν στους αριθμούς των δραστικών ουσιών στον πίνακα 6.2. (IS = εσωτερικό πρότυπο).

Αποτελέσματα και Συζήτηση



Σχήμα 6.9. Τυπικά χρωματογραφήματα ανάλυσης εκχυλίσματος ελαιόλαδου (με την διαδικασία LLE-1) το οποίο έχει καθαριστεί σε μικροστήλη ENVI-Carb, N-Alumina και Florisil και αναλύθηκε με GC-ECD. Ο εμβολιασμός του ελαιόλαδου με το μίγμα φυτοφαρμάκων έχει πραγματοποιηθεί στα 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Οι αριθμοί των κορυφών αντιστοιχούν στους αριθμούς των δραστικών ουσιών στον πίνακα 6.2. (I.S. = εσωτερικό πρότυπο).



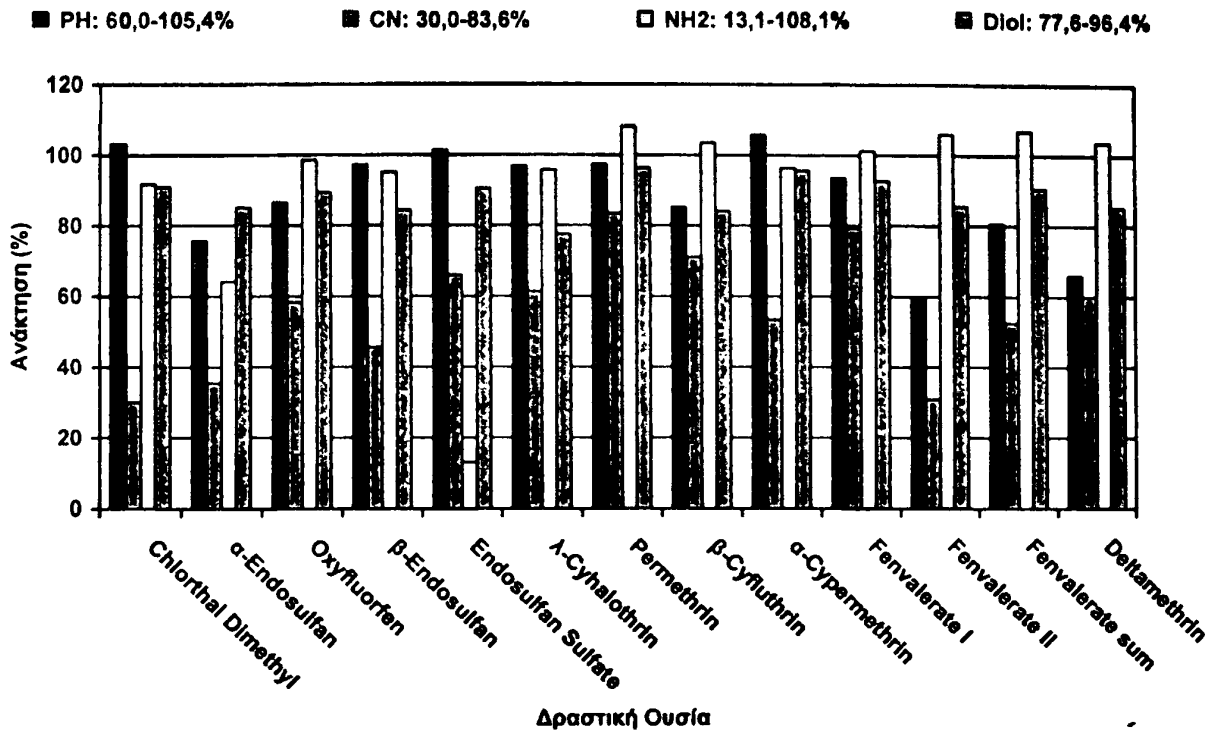
Κρίνοντας ιδιαίτερα σημαντική την σταθερότητα του χρωματογραφικού συστήματος η οποία επηρεάζεται ποικιλοτρόπως από τις μη πτητικές, υψηλού μοριακού βάρους ενώσεις που παραμένουν στο τελικό εκχύλισμα, ο καθαρισμός του εκχυλίσματος ελαίου επιλέχθηκε να βελτιστοποιηθεί και για τις δυο μεθόδους, με την χρήση της μικροστήλης ENVI-Carb.

Στη συνέχεια, αξιοποιώντας το συμπέρασμα του ότι οι ενώσεις που παρεμποδίζουν το χρωματογραφικό προσδιορισμό στον ECD είναι μέτρια πολικές ενώσεις, οι οποίες δεν προσροφώνται ισχυρά από τον ενεργό άνθρακα και εκλύονται με ακετονιτρίλιο, το έκλουσμα του πρώτου καθαρισμού σε ENVI-Carb, υποβλήθηκε σε δοκιμές δεύτερου καθαρισμού σε μικροστήλες ασθενώς ανάστροφης ή κανονικής φάσης. Οι δοκιμές περιορίστηκαν μόνο για τις ενώσεις που προσδιορίστηκαν με GC-ECD όπου υπήρχε το πρόβλημα. Οι μικροστήλες που δοκιμάστηκαν ήταν οι Ph, CN, NH₂ και Diol και η διαδικασία καθαρισμού που ακολουθήθηκε στα εννέα εμβολιασμένα δείγματα (τρία ελαιόλαδα εμβολιασμένα με τρεις συγκεντρώσεις 20, 100 και 500 μg/kg του μίγματος των 11 ενώσεων που προσδιορίστηκαν με GC-ECD) περιγράφεται στην παράγραφο 5.2.10.2.2. του πειραματικού μέρους. Τα αποτελέσματα αυτής της συγκριτικής μελέτης παρουσιάζονται στο σχήμα 6.10..

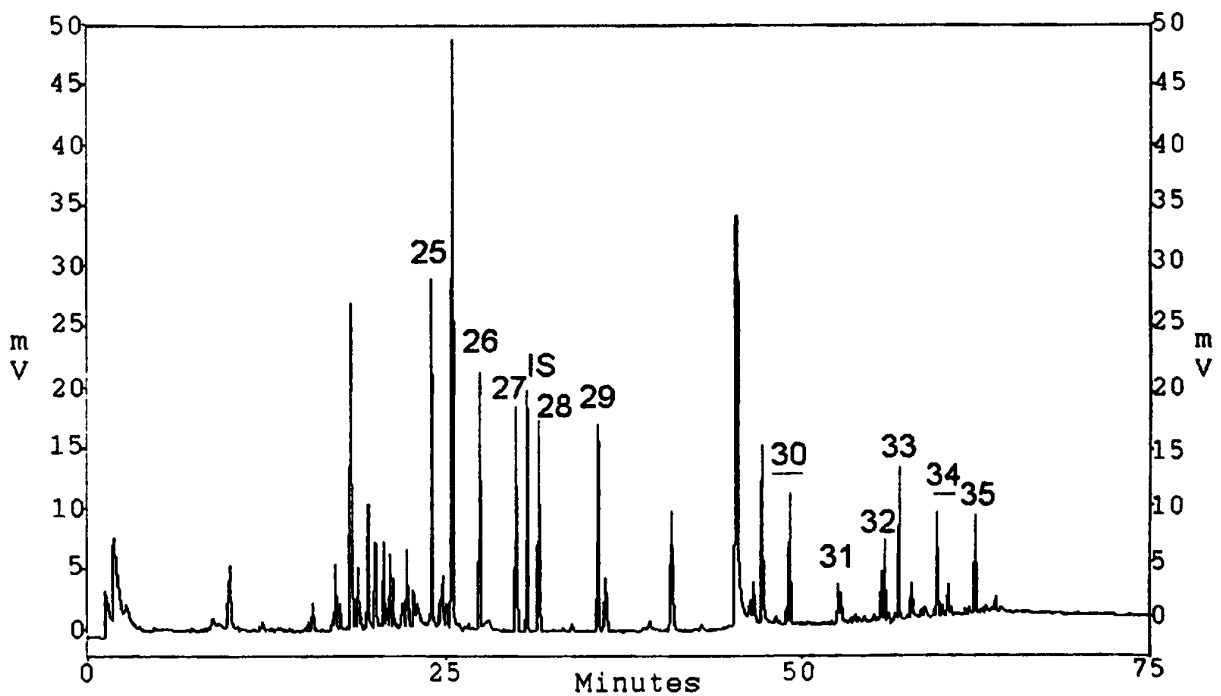
Οι μέσες ανακτήσεις των εννέα προσδιορισμών των 11 δραστικών ουσιών κυμάνθηκαν από 60,0% έως 105,7% για τον καθαρισμό σε μικροστήλη Ph, από 30,0 έως 83,6% για τον καθαρισμό σε μικροστήλη CN, από 16,9 έως 108,1% για τον καθαρισμό σε μικροστήλη NH₂, και από 77,6 έως 96,4% για τον καθαρισμό σε μικροστήλη Diol. Με εξαίρεση τον καθαρισμό στη μικροστήλη CN, οι άλλες μικροστήλες που δοκιμάστηκαν, επέδειξαν χαρακτηριστική εκλεκτικότητα στην απομάκρυνση των παρεμποδιζουσών ενώσεων από το τελικό εκχύλισμα αφήνοντας ικανοποιητικές τις ανακτήσεις των περισσότερων αναλυτών. Το καθαρότερο χρωματογράφημα ελήφθη με τον καθαρισμό σε μικροστήλη NH₂, αλλά λόγω του ότι ανακτήσεις του endosulfan ήταν χαμηλές, επιλέχθηκε ο δεύτερος καθαρισμός του δείγματος σε μικροστήλη Diol, ο οποίος έδωσε τις υψηλότερες ανακτήσεις όλων των αναλυτών με ικανοποιητική ευκρίνεια των χρωματογραφικών τους κορυφών σχήμα 6.11..



Αποτελέσματα και Συζήτηση



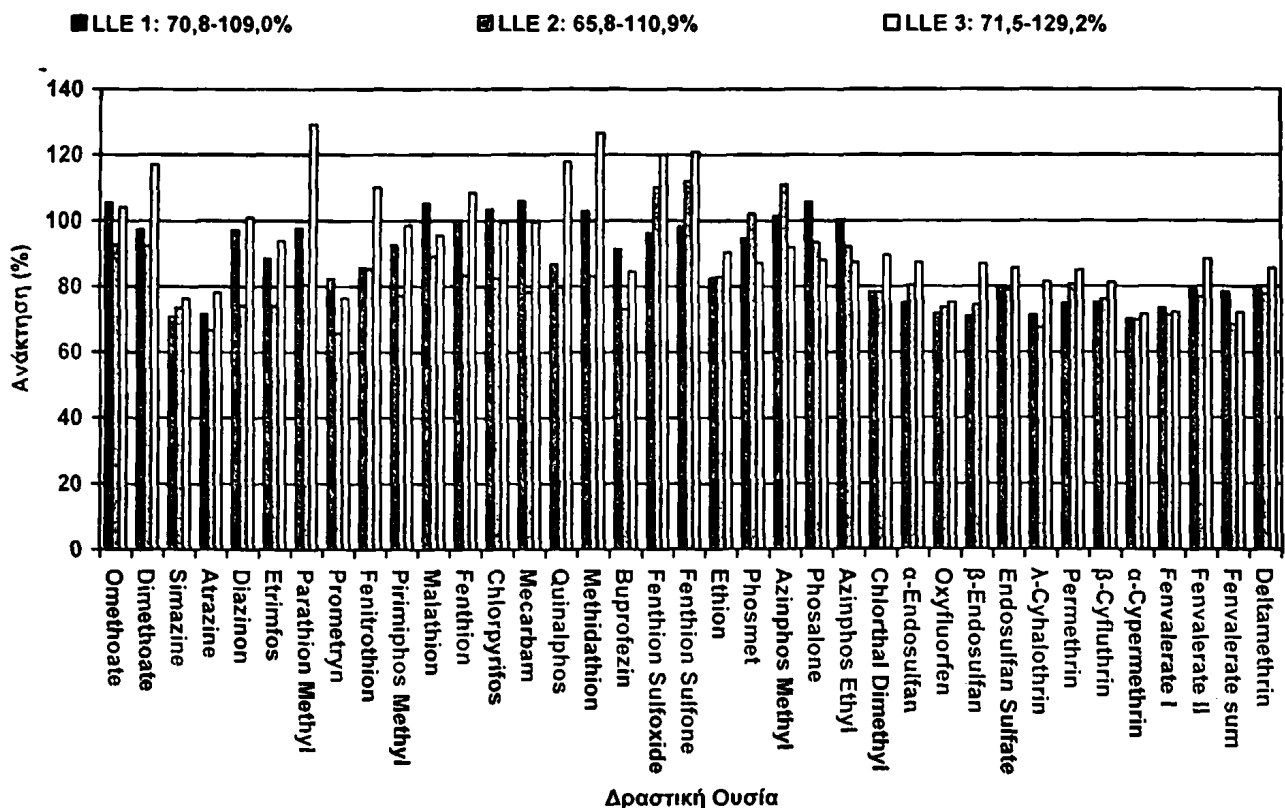
Σχήμα 6.10. Μέσες Ανακτήσεις (% , n=9), των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν με GC-ECD, όπως υπολογίστηκαν με τον δεύτερο καθαρισμό SPE στα τέσσερα προσροφητικά υλικά που δοκιμάστηκαν.



Σχήμα 6.11. Τυπικό χρωματογράφημα ανάλυσης (GC-ECD) εκχυλίσματος ελαιολάδου (με την διαδικασία LLE-1) το οποίο έχει καθαριστεί σε μικροστήλη ENVI-Carb και Diol. Ο εμβολιασμός του ελαιολάδου με το μίγμα φυτοφαρμάκων έχει πραγματοποιηθεί στα 20 μg/kg. Οι αριθμοί των κορυφών αντιστοιχούν στους αριθμούς των δραστικών ουσιών στον πίνακα 6.2. (IS = εσωτερικό πρότυπο).

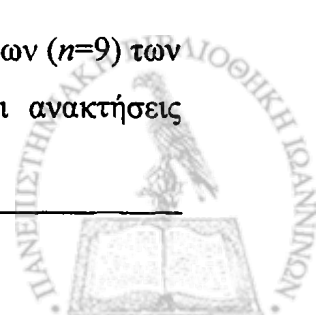
6.2.3. Ανακτήσεις των 35 αναλυτών από το ελαιόλαδο με τις τρεις εκχύλισεις υγρού-υγρού που μελετήθηκαν

Μετά την επιλογή των μικροστηλών εκχύλισης για την διαδικασία καθαρισμού του εκχυλίσματος, η μελέτη των τριών διαδικασιών εκχύλισης υγρού-υγρού συνεχίστηκε εκτιμώντας την αποτελεσματικότητα τους στην ανάκτηση των 35 αναλυτών από το ελαιόλαδο. Ο προσδιορισμός των αποδόσεων των τριών εκχυλίσεων στην ανάκτηση των αναλυτών πραγματοποιήθηκε σε τρία βιολογικά δείγματα ελαιολάδου εμβολιασμένα με τρεις συγκεντρώσεις 20, 100 και 500 µg/kg του μίγματος των αναλυτών. Τα δείγματα εκχυλίστηκαν με τις τρεις διαδικασίες εκχύλισης, LLE-1, LLE-2 και LLE-3 και καθαρίστηκαν με τις μεθόδους που επιλέχθηκαν όπως περιγράφεται στο πειραματικό μέρος.



Σχήμα 6.12. Μέσες Ανακτήσεις (% , $n=9$), των 35 δραστικών ουσιών, όπως υπολογίστηκαν με τις τρεις διαδικασίες εκχύλισης που δοκιμάστηκαν και τον καθαρισμό με SPE που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί.

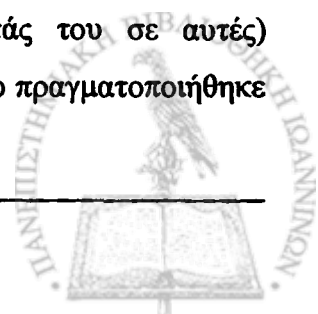
Στο **σχήμα 6.12.** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μέσων ανακτήσεων ($n=9$) των 35 αναλυτών όπως προσδιορίστηκαν με τις τρεις μεθόδους εκχύλισης. Οι ανακτήσεις



κυμάνθηκαν από 70,8 έως 109,0% με την διαδικασία εκχύλισης LLE-1, από 65,8 έως 110,9% με την διαδικασία εκχύλισης LLE-2 και από 71,5 έως 129,2% με την διαδικασία εκχύλισης LLE-3. Η εκχύλιση των 35 δραστικών ουσιών με την διαδικασία LLE-1 (εκχύλισης των αναλυτών με ακετονιτρίλιο από το διάλυμα του ελαιόλαδου σε εξάνιο), παρουσίασε τις υψηλότερες ανακτήσεις όλων των αναλυτών αλλά και την υψηλότερη ευκρίνεια των χρωματογραφικών κορυφών στους δυο αεριοχρωματογραφικούς προσδιορισμούς.

6.2.4. Βελτιστοποίηση της διαδικασίας καθαρισμού του εκχυλίσματος ελαιόλαδου με την χρήση της τεχνικής εκχύλισης δια της στερεάς φάσης

Η μελέτη της βελτιστοποίησης της μεθόδου καθαρισμού στην μικροστήλη ENVI-Carb επικεντρώθηκε αρχικά στην εύρεση της μέγιστης ποσότητας εκχυλίσματος ακετονιτριλίου (LLE-1) που μπορεί να καθαριστεί ικανοποιητικά στη δεδομένη στήλη και με την δεδομένη διαδικασία ενεργοποίησης και έκλουσης (ενέργοποίηση και έκλουση με ακετονιτρίλιο). Για την βελτιστοποίηση αυτής της παραμέτρου, η διαδικασία καθαρισμού σε ENVI-Carb εφαρμόστηκε σε 6, 12 και 18 ml εκχυλίσματος ελαίου από την διαδικασία LLE-1. Κατά τον καθαρισμό των 18 ml εκχυλίσματος (σχεδόν ολόκληρης της ποσότητας του εκχυλίσματος ελαίου), το μεταφερόμενο έλαιο στο τελικό εκχύλισμα βρέθηκε σε υψηλότερο από το αναμενόμενο ποσοστό ($1,22 \pm 1,21$ mg/ml εκχυλίσματος ακετονιτριλίου, $n=3$), πιθανώς λόγω κορεσμού των ενεργών κέντρων του προσροφητικού υλικού. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο πειραματικό μέρος, οι μικροστίλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν των 500 mg και συνεπώς ο καθαρισμός ολόκληρης της ποσότητας του εκχυλίσματος ελαίου, απαιτεί την χρήση των μικροστηλών πλήρωσης με 1000 mg προσροφητικού υλικού. Ωστόσο, στην παρούσα πολύ-υπολειμματική μέθοδο όπου ο προσδιορισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε δυο αέριους χρωματογράφους, επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί η μικροστήλη ENVI-Carb των 500 mg, χωρίζοντας το εκχύλισμα σε δυο μέρη των 6 και 12 ml και καθαρίζοντας ξεχωριστά τα δύο κλάσματα εκχυλίσματος για τις δυο αεριοχρωματογραφικές μεθόδους. Στις αναλύσεις GC-NPD όπου μπορούσε να γίνει μεγαλύτερη προ-συγκέντρωση του δείγματος (λόγω μη εκλεκτικότητας του ανιχνευτή στις συν-εκχυλισμένες ενώσεις του ελαίου αλλά και της ανθεκτικότητάς του σε αυτές) χρησιμοποιήθηκαν 6 ml εκχυλίσματος και στις αναλύσεις GC-ECD όπου πραγματοποιήθηκε



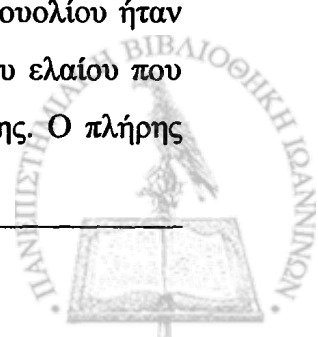
μικρότερη προ-συγκέντρωση του δείγματος λόγω της ευαισθησίας του στις προσμίξεις του δείγματος χρησιμοποιήθηκαν 12 ml εκχυλίσματος.

Μετά τον καθορισμό της μέγιστης ποσότητας του ελαιώδους δείγματος που μπορεί να καθαριστεί αποτελεσματικά στη μικροστήλη ENVI-Carb, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για τη βελτίωση των ανακτάσεων των μη πολικών αναλυτών που προσδιορίστηκαν με GC-ECD, χρησιμοποιώντας διάφορα μίγματα ακετονιτρίλιου/τολουολίου ως διαλύτες έκλουσης της μικροστήλης ENVI-Carb. Από τη σχετική μελέτη, προέκυψε το συμπέρασμα, ότι η έκλυση του ENVI-Carb με 10 ml καθαρό ακετονιτρίλιο ακολουθούμενη από την έκλυση άλλων 10 ml μίγματος ακετονιτρίλιου/τολουολίου σε αναλογία 95:5, v/v, οδήγησε σε σχετική αύξηση των ανακτάσεων των αναλυτών, χωρίς να αυξηθεί και το υπόλειμμα ελαίου στο τελικό εκχύλισμα.

Η παράμετρος της έκλουσης της μικροστήλης για τις βέλτιστες ανακτήσεις των ίδιων αναλυτών χωρίς να αλλάξει το υπόλειμμα των συν-εκχυλιζόμενων συστατικών του δείγματος, πραγματοποιήθηκε και για τον καθαρισμό σε μικροστήλη Diol. Τα εκλουστικά που δοκιμάστηκαν ήταν διάφορα μίγματα εξανίου, οξικού αιθυλεστέρα και μεθανόλης. Η έκλυση της μικροστήλης με 6 ml κανονικού εξανίου και ακολούθως με 6 ml μίγματος εξανίου/οξικού αιθυλεστέρα/μεθανόλης σε αναλογία 95:2,5:2,5, v/v/v, οδήγησε στην παρατήρηση μεγαλύτερων ανακτάσεων των αναλυτών από εκείνες της έκλουσης της μικροστήλης με 12 ml κανονικού εξανίου, χωρίς να παρατηρηθεί αλλαγή του χρωματογραφικού προφίλ του δείγματος στην ανάλυση GC-ECD.

Οι μέσες ανακτήσεις τριών προσδιορισμών, εμβολιασμένου δείγματος ελαιόλαδου με το μίγμα φυτοφαρμάκων σε συγκέντρωση 100 µg/kg έτσι όπως προσδιορίστηκαν με την αρχική έκλυση των μικροστηλών (της μικροστήλης ENVI-Carb με 20 ml ακετονιτρίλιο και της Diol με 12 ml κανονικό εξάνιο) και την βέλτιστη που προσδιορίστηκε (της μικροστήλης ENVI-Carb με 10 ml ακετονιτρίλιο και 10 ml ακετονιτρίλιο/τολουόλιο, 95/5, v/v και της Diol με 6 ml κανονικό εξάνιο και 6 ml μίγματος εξανίου/οξικού αιθυλεστέρα/μεθανόλης 95:2,5:2,5, v/v/v), παρουσιάζονται στον πίνακα 6.4..

Τέλος, στην προσπάθεια μείωσης του κόστους της συνολικής εκχύλισης των δειγμάτων, βρέθηκε ότι η έκλυση της μικροστήλης ENVI-Carb με 20 ml τολουολίου ήταν επαρκής για την πλήρη απομάκρυνση των συν-εκχυλιζόμενων συστατικών του ελαίου που κατακρατούνται στην στήλη επιτρέποντας την επαναχρησιμοποίηση της στήλης. Ο πλήρης



Αποτελέσματα και Συζήτηση

καθαρισμός της διωλικής στερεάς φάσης (Diol), επιτεύχθηκε με την έκλουση της στήλης με 10 ml μεθανόλης. Οι ίδιες μικροστήλες χρησιμοποιήθηκαν επί πέντε φορές χρησιμοποιώντας την προαναφερόμενη διαδικασία καθαρισμού αλλά τις διπλάσιες ποσότητες ενεργοποίησης του προσροφητικού υλικού και τα αποτελέσματα ήταν επαναλήψιμα.

Πίνακας 6.4. % Μέσες ανακτήσεις τριών προσδιορισμών, εμβολιασμένου δείγματος ελαιολάδου ^a σε συγκέντρωση 100 µg/kg, χρησιμοποιώντας την αρχική και την βέλτιστη έκλουση των μικροστηλών.

Δραστική ουσία	Αρχική έκλουση ^b	Βέλτιστη έκλουση ^γ
Chlorthal dimethyl	78,4±8,7	102,0±7,1
α-Endosulfan	75,0±9,5	96,0±8,0
Oxyfluorfen	71,8±6,9	100,3±7,2
β-Endosulfan	70,9±9,6	95,3±9,0
Endosulfan sulfate	79,9±8,9	102,5±7,6
λ-Cyhalothrin	71,2±13,5	86,3±11,1
Permethrin	75,0±13,4	100,2±10,8
β-Cyfluthrin	75,2±11,2	95,8±9,0
α-Cypermethrin	70,2±10,2	107,8±9,0
Fenvalerate I	73,4±10,3	103,7±7,1
Fenvalerate II	79,0±10,9	97,1±7,9
Συνολικό fenvalerate	78,4±11,0	102,0±8,0
Deltamethrin	80,0±11,9	96,4±8,9

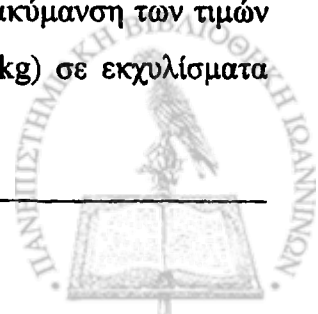
^a Το δείγμα εκχυλίστηκε με την διαδικασία LLE-1 και τις δυο διαδικασίες καθαρισμού σε μικροστήλες ENVI-Carb και Diol SPE

^b Έκλουση της μικροστήλης ENVI-Carb με 20 ml ακετονιτρίλιο και της μικροστήλης Diol με 12 ml κανονικό εξάνιο

^γ Έκλουση της μικροστήλης ENVI-Carb με 10 ml ακετονιτρίλιο και 10 ml μίγματος ακετονιτρίλιου /τολουολίου, 95:5, v/v και της μικροστήλης Diol με 6 ml κανονικό εξάνιο και 6 ml μίγματος εξανίου/οξικού αυθυλεστέρα/μεθανόλης, 95:2,5:2,5, v/v/v

6.2.5. Επιδράσεις των συν-εκχυλισμένων συστατικών του δείγματος (Matrix Effects) στην χρωματογραφική ανάλυση

Για την εκτίμηση των επιδράσεων των συν-εκχυλισμένων συστατικών του δείγματος στον ποσοτικό προσδιορισμό των επιλεχθεισών ενώσεων με αέρια χρωματογραφία, πραγματοποιήθηκε σύγκριση των σχετικών αποκρίσεων του ανιχνευτή στα πρότυπα διαλύματα των αναλυτών σε καθαρή ακετόνη και στα πρότυπα διαλύματα των αναλυτών σε εκχύλισμα δείγματος ελαίου, το οποίο προηγούμενα είχε εκχυλιστεί και καθαριστεί με την μέθοδο εκχύλισης και καθαρισμού που αναπτύχθηκε στις προηγούμενες παραγράφους. Οι μέσες τιμές των % σχετικών αποκρίσεων του ανιχνευτή καθώς και η διακύμανση των τιμών τους, στα πρότυπα διαλύματα τριών συγκεντρώσεων (10, 25, 100 µg/kg) σε εκχύλισματα



ελαίου σε σχέση με την απόκριση του ανιχνευτή στα αντίστοιχα διαλύματα των αναλυτών σε ακετόνη παρουσιάζονται στον πίνακα 6.5.

Πίνακας 6.5. Σχετικές αποκρίσεις ανιχνευτή R% (100% = απόκριση του ανιχνευτή στο διάλυμα δραστικής σε ακετόνη) \pm %R.S.D. (n=9) στις επιλεχθέντες δραστικές ουσίες οι οποίες εμβολιάστηκαν στα εκχύλισμα ελαίου σε συγκεντρώσεις 10, 25, 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Δραστική ουσία	R%	Δραστική ουσία	R%
GC-NPD		GC-ECD	
Omethoate	128,0 \pm 2,5	Chlorthal dimethyl	97,1 \pm 6,9
Dimethoate	120,6 \pm 0,8	α -Endosulfan	102,7 \pm 8,9
Simazine	90,8 \pm 7,7	Oxyfluorfen	95,9 \pm 7,2
Atrazine	83,0 \pm 2,3	β -Endosulfan	99,3 \pm 4,7
Diazinon	94,6 \pm 8,8	Endosulfan sulfate	117,6 \pm 5,1
Etrimfos	97,5 \pm 9,6	λ -Cyhalothrin	119,6 \pm 10,8
Parathion methyl	99,8 \pm 10,0	Permethrin	143,0 \pm 5,4
Prometryn	81,4 \pm 5,6	β -Cyfluthrin	106,8 \pm 10,6
Fenitrothion	101,7 \pm 5,1	α -Cypermethrin	108,4 \pm 4,0
Pirimiphos methyl	104,8 \pm 6,9	Fenvalerate I	113,5 \pm 8,3
Malathion	116,3 \pm 1,9	Fenvalerate II	108,2 \pm 9,2
Fenthion	103,4 \pm 3,4	Deltamethrin	130,4 \pm 1,3
Chlorpyrifos	113,7 \pm 7,8		
Mecarbam	106,6 \pm 4,8		
Quinalphos	106,9 \pm 7,2		
Methidathion	118,8 \pm 8,6		
Buprofezin	95,4 \pm 5,5		
Fenthion sulfoxide	119,3 \pm 3,5		
Fenthion sulfone	100,3 \pm 4,0		
Ethion	106,7 \pm 3,3		
Phosmet	129,2 \pm 0,8		
Azinphos methyl	130,0 \pm 0,4		
Phosalone	109,0 \pm 1,2		
Azinphos ethyl	110,2 \pm 1,4		

Η πλάγια γραφή υποδηλώνει τις σχετικές αποκρίσεις που ξεπερνούν το 110%, υποδεικνύοντας την θετική επιρροή του υποστρώματος στην ποσοτική ανάλυση της δραστικής ουσίας

Η μέση τιμή που δίνεται για τον κάθε αναλύτη είναι εκείνη που προέκυψε υπολογίζοντας τη σχετική απόκριση του ανιχνευτή στο εκχύλισμα στις τρεις συγκεντρώσεις (10, 25, 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$), εις τριπλούν. Η σχετική απόκριση υπολογίστηκε θεωρώντας ως 100% την απόκριση του ανιχνευτή στην πρότυπη ένωση σε ακετόνη, σύμφωνα με τον τύπο:

$$\% \text{ Σχετική απόκριση} = \left(\frac{\text{Απόκριση ανιχνευτή στο εκχύλισμα}}{\text{Απόκριση ανιχνευτή στην ακετόνη}} \right) * 100$$



Η απόκριση των δυο ανιχνευτών στους περισσότερους αναλύτες βρέθηκε υψηλότερη στο εκχύλισμα ελαίου από ότι στον καθαρό διαλύτη, υποδεικνύοντας έτσι τη θετική επίδραση του υποστρώματος στον ποσοτικό προσδιορισμό (positive matrix effects) των αναλυτών. Η υψηλότερη θετική επίδραση του υποστρώματος παρατηρήθηκε στον προσδιορισμό του permethrin, ενώ αξιοσημείωτα υψηλές ($R > 110\%$) βρέθηκαν και οι σχετικές αποκρίσεις των deltamethrin, azinphos methyl, phosmet, omethoate, dimethoate, λ-cyhalothrin, fenthion sulfoxide, methidathion, endosulfan sulphate, malathion και fenvalerate I.

Αρνητικές επιδράσεις του υποστρώματος στην απόκριση του ανιχνευτή (υψηλότερη απόκριση στα πρότυπα διαλύματα σε ακετόνη-negative matrix effects), παρατηρήθηκαν στην απόκριση των τριαζινών. Όπως παρατηρείται στα αποτελέσματα, οι θετικές επιδράσεις του υποστρώματος στις επιλεγμένες ενώσεις παρατηρήθηκαν κυρίως στις ενώσεις με την υψηλότερη διαλυτότητα στο νερό και την χαμηλότερη απόκριση του ανιχνευτή. Γενικά, το φαινόμενο των θετικών επιδράσεων του υποστρώματος (positive matrix effects) κατά τον αεριοχρωματογραφικό προσδιορισμό ενώσεων στην τάξη μεγέθους των μερικών ppb και κάτω, έχει βρεθεί ότι εξαρτάται από τη δομή και την πολικότητα των αναλυτών αλλά και από παράγοντες όπως ο τύπος των συν-εκχυλισμένων συστατικών του δείγματος και η συγκέντρωση αναλύτη/συν-εκχυλισμένων συστατικών δείγματος (Hajšlova et al. 1993, Hajšlova et al. 1998). Η αρνητική επίδραση του υποστρώματος που παρατηρήθηκε στην ανίχνευση των τριαζινών μπορεί να αποδοθεί στην περιεχόμενη αμινοομάδα τους η οποία μπορεί να δεσμευτεί από τα μη πτητικά συστατικά του δείγματος που αναπόφευκτα παραμένουν στο τελικό εκχύλισμα. Το φαινόμενο της αρνητικής επίδρασης του υποστρώματος έχει παρατηρηθεί κυρίως σε ενώσεις που περιέχουν χαρακτηριστική ομάδα ικανή να δημιουργήσει δεσμούς υδρογόνου με τα μη πτητικά συστατικά που μολύνουν την περιοχή του εισαγωγέα του δείγματος (Hajšlova et al. 1998).

Συμπερασματικά, ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων που μελετήθηκαν θα πρέπει να γίνεται χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα σε εκχυλίσματα ελαίου απαλλαγμένου υπολειμμάτων για την αποφυγή ποσοτικών σφαλμάτων (Erney et al. 1993).



6.2.6. Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου που αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό των 35 αναλυτών στο ελαιόλαδο

Στον πίνακα 6.6. παρουσιάζονται τα αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου που αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό των 35 αναλυτών στο ελαιόλαδο με την χρήση GC-NPD και GC-ECD. Τα όρια ανίχνευσης (mLOD) και ποσοτικοποίησης (mLOQ) της μεθόδου προσδιορίστηκαν πειραματικά, προσδιορίζοντας το σήμα του θορύβου και το σήμα των αναλυτών σε λευκά (blank) και σε εμβολιασμένα δείγματα ελαιόλαδου με το μίγμα των αναλυτών σε συγκεντρώσεις 10 και 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ αντίστοιχα, τα οποία και αναλύθηκαν με την μέθοδο που αναπτύχθηκε με τρεις επαναλαμβανόμενες μετρήσεις. Ως σήμα του οργάνου θεωρήθηκε το εμβαδόν των χρωματογραφικών κορυφών και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου προσδιορίστηκαν ως οι συγκεντρώσεις του αναλύτη στο δείγμα οι οποίες αντιστοιχούν σε σήμα ίσο με 3,3 και 10 φορές το σήμα του θορύβου αντίστοιχα. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου (mLOD) για τις 24 δραστικές ουσίες που προσδιορίστηκαν με GC-NPD, κυμάνθηκαν από 0,4 έως 14,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ και τα αντίστοιχα όρια ποσοτικοποίησης (mLOQ) από 1,6 έως 47,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου (mLOD) για τις 11 δραστικές ουσίες που προσδιορίστηκαν με GC-ECD, κυμάνθηκαν από 0,8 έως 13,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ και τα αντίστοιχα όρια ποσοτικοποίησης (mLOQ) από 2,6 έως 43,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Η γραμμικότητα της μεθόδου εξετάστηκε χρησιμοποιώντας 5 συγκεντρώσεις εμβολιασμένων δειγμάτων στην περιοχή 5-500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ και κατασκευάζοντας την καμπύλη αναφοράς του λόγου των εμβαδών του αναλύτη προς το εσωτερικό πρότυπο, συναρτήσει των συγκεντρώσεων των εμβολιασμένων δειγμάτων ελαιόλαδου. Οι συντελεστές συσχέτισης σε όλες τις περιπτώσεις βρέθηκαν $>0,99$ υποδεικνύοντας ότι η μέθοδος είναι γραμμική στις περιοχές συγκεντρώσεων που παρουσιάζονται στον πίνακα για τον κάθε αναλυτή και στα δυο χρωματογραφικά συστήματα (GC-NPD και GC-ECD) που χρησιμοποιήθηκαν.

Η επαναληψιμότητα της μεθόδου, προσδιορίστηκε αναλύοντας με την προτεινόμενη μέθοδο, 6 δείγματα ελαιόλαδου εμβολιασμένα με το μίγμα φυτοφαρμάκων σε συγκέντρωση 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ και υπολογίζοντας την σχετική τυπική απόκλιση των αποτελεσμάτων (%R.S.D., $n = 6$). Τα συνολικά δεδομένα των σχετικών ανακλήσεων πέντε συγκεντρώσεων και τριών επαναλήψεων παρουσιάζονται στον πίνακα 6.7.. Οι μέσες ανακλήσεις των 35 αναλυτών, όπως υπολογίστηκαν από τρεις επαναλήψεις πέντε συγκεντρώσεων εμβολιασμού των



Αποτελέσματα και Συζήτηση

δειγμάτων κυμάνθηκαν από 71,4 έως 107,4% και οι αντίστοιχες σχετικές τυπικές αποκλίσεις από 2,4 έως 12,0%.

Πίνακας 6.6. Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου GC-NPD^a και GC-ECD^b που αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό των 35 φυτοφαρμάκων που μελετήθηκαν.

No	Δραστική ουσία	t _R (min)	mLOD (μg/kg)	mLOQ (μg/kg)	Περιοχή Γραμμικότητας	R ²	RSD ^γ (%)
<i>Μέθοδος GC-NPD</i>							
1	Omethoate	12,05	2,9	9,6	10-200	0,9943	8,4
2	Dimethoate	15,02	1,5	4,8	5-200	0,9980	8,9
3	Simazine	15,31	6,4	19,8	20-500	0,9987	10,1
4	Atrazine	15,61	6,5	22,2	20-500	0,9966	7,5
5	Diazinon	16,96	1,3	2,9	5-200	0,9976	7,7
6	Etrimfos	17,69	1,2	4,0	5-200	0,9934	5,7
7	Parathion methyl	19,08	1,3	4,4	5-200	0,9975	8,0
8	Prometryn	19,67	7,5	24,7	25-500	0,9937	5,7
9	Fenitrothion	20,35	1,2	3,9	5-200	0,9976	5,3
10	Pirimiphos methyl	20,55	1,3	4,2	5-200	0,9976	4,2
11	Malathion	20,77	1,4	4,4	5-200	0,9954	8,6
12	Fenthion	21,29	1,4	4,6	5-200	0,9982	2,4
13	Chlorpyrifos	21,59	2,4	8,9	10-200	0,9990	11,4
14	Mecarbam	23,35	0,6	1,9	5-150	0,9966	8,1
15	Quinalphos	23,62	1,2	3,9	5-200	0,9979	8,0
16	Methidathion	24,07	1,4	4,5	5-200	0,9984	5,6
17	Buprofezin	26,65	12,6	41,6	50-500	0,9965	7,8
18	Fenthion sulfoxide	27,58	2,5	8,4	10-500	0,9935	9,1
19	Fenthion sulfone	27,73	3,6	12,0	20-500	0,9934	6,4
20	Ethion	28,26	0,4	1,6	5-500	0,9964	9,1
21	Phosmet	31,91	13,1	43,1	50-500	0,9964	9,3
22	Azinphos methyl	34,25	14,0	46,1	50-500	0,9955	6,9
23	Phosalone	34,64	14,5	47,8	50-500	0,9921	8,1
24	Azinphos ethyl	36,89	13,8	45,6	50-500	0,9932	7,3
<i>Μέθοδος GC-ECD</i>							
25	Chlorthal dimethyl	23,87	0,8	2,6	5-500	0,9915	7,4
26	α-Endosulfan	27,19	1,3	4,3	5-500	0,9974	8,5
27	Oxyfluorfen	29,65	1,4	4,0	5-500	0,9968	7,7
28	β-Endosulfan	31,57	1,7	5,7	5-500	0,9960	8,4
29	Endosulfan sulfate	35,53	1,7	5,0	5-500	0,9972	7,3
30	λ-Cyhalothrin	49,07	2,6	8,0	10-500	0,9997	10,9
31	Permethrin	52,67	7,3	24,2	25-500	0,9946	10,4
32	β-Cyfluthrin	55,72	6,1	20,0	20-500	0,9991	9,5
33	α-Cypermethrin	56,73	2,5	9,6	10-500	0,9987	9,2
34	Fenvalerate I	59,51	7,1	23,3	25-500	0,9997	7,2
35	Fenvalerate II	60,30	9,1	30,0	10-500	0,9922	8,3
36	Deltamethrin	62,25	13,1	43,3	15-500	0,9916	9,4

t_R = χρόνος κατακράτησης, mLOD= όριο ανίχνευσης της μεθόδου, mLOQ= όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου
^a Εκχύλιση των φυτοφαρμάκων με την διαδικασία LLE-1 και καθαρισμός του εκχυλίσματος σε μικροστήλη ENVI-Carb

^b Εκχύλιση των φυτοφαρμάκων με την διαδικασία LLE-1 και καθαρισμός του εκχυλίσματος σε μικροστήλη ENVI-Carb και ακολούθως σε μικροστήλη Diol

^γ %Σχετική τυπική απόκλιση τιμών (n = 6) εμβολιασμένων δειγμάτων σε συγκέντρωση 100 μg/kg



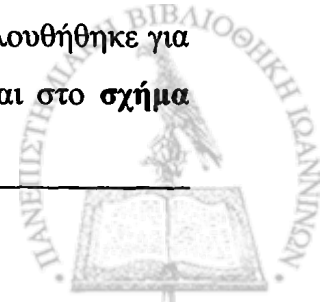
Πίνακας 6.7. % Μέσες ανακτήσεις \pm τυπική απόκλιση τιμών ($n=3$), εμβολιασμένων δειγμάτων ελαιολάδου σε συγκεντρώσεις 500, 250, 100, 50 και 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Δραστική ουσία	$\mu\text{g}/\text{kg}$				
	500	250	100	50	20
Omethoate	100,4 \pm 7,6	105,8 \pm 7,4	106,0 \pm 7,9	106,3 \pm 9,2	108,2 \pm 10,0
Dimethoate	92,2 \pm 7,2	95,7 \pm 7,3	96,9 \pm 9,0	100,4 \pm 11,0	101,0 \pm 10,2
Simazine	69,5 \pm 10,3	69,9 \pm 9,4	70,7 \pm 7,9	72,0 \pm 7,2	72,6 \pm 15,8
Atrazine	69,6 \pm 6,1	71,0 \pm 4,9	68,8 \pm 8,1	73,3 \pm 7,5	* ^a
Diazinon	95,8 \pm 4,6	93,8 \pm 5,5	98,0 \pm 9,2	99,1 \pm 10,2	98,9 \pm 9,9
Etrimfos	87,6 \pm 6,5	87,0 \pm 5,6	89,2 \pm 4,9	90,0 \pm 5,4	90,4 \pm 6,1
Parathion methyl	96,8 \pm 5,7	96,3 \pm 5,4	97,6 \pm 9,2	97,4 \pm 10,3	100,2 \pm 9,4
Prometryn	73,0 \pm 5,2	84,5 \pm 6,1	85,6 \pm 6,4	84,3 \pm 4,9	*
Fenitrothion	85,9 \pm 6,9	85,2 \pm 2,9	82,9 \pm 7,3	86,4 \pm 3,7	88,2 \pm 5,4
Pirimiphos methyl	90,9 \pm 4,4	91,6 \pm 4,5	92,5 \pm 3,1	94,7 \pm 3,9	94,6 \pm 5,4
Malathion	100,4 \pm 7,2	106,2 \pm 6,2	107,5 \pm 8,0	104,8 \pm 9,4	107,4 \pm 11,4
Fenthion	100,0 \pm 2,6	100,4 \pm 2,3	101,6 \pm 2,1	100,8 \pm 2,4	101,4 \pm 2,8
Chlorpyrifos	83,9 \pm 11,2	102,3 \pm 10,0	104,7 \pm 11,9	102,8 \pm 12,6	107,3 \pm 11,1
Mecarban	106,3 \pm 4,3	106,0 \pm 6,4	106,8 \pm 9,8	106,0 \pm 10,8	106,9 \pm 9,3
Quinalphos	86,2 \pm 7,3	86,7 \pm 5,5	87,2 \pm 9,1	86,6 \pm 12,2	87,0 \pm 5,9
Methidathion	102,8 \pm 4,7	102,3 \pm 7,2	102,1 \pm 6,5	102,9 \pm 5,3	103,1 \pm 4,1
Buprofezin	91,6 \pm 5,6	90,6 \pm 7,0	91,7 \pm 7,6	91,7 \pm 9,1	*
Fenthion sulfoxide	97,2 \pm 4,5	96,4 \pm 3,2	95,8 \pm 11,1	96,5 \pm 12,0	96,1 \pm 14,8
Fenthion sulfone	98,2 \pm 3,2	99,4 \pm 2,2	99,8 \pm 4,1	96,5 \pm 4,0	99,1 \pm 4,8
Ethion	82,5 \pm 5,2	81,9 \pm 5,6	82,6 \pm 7,7	82,8 \pm 12,4	83,6 \pm 14,1
Phosmet	94,4 \pm 3,6	94,2 \pm 10,0	94,6 \pm 10,9	96,0 \pm 10,1	*
Azinphos methyl	101,3 \pm 5,9	100,4 \pm 5,6	100,7 \pm 6,5	102,7 \pm 7,9	*
Phosalone	104,9 \pm 6,3	105,7 \pm 5,8	105,0 \pm 5,6	104,1 \pm 8,1	*
Azinphos ethyl	99,8 \pm 7,8	100,4 \pm 7,0	100,7 \pm 5,6	100,9 \pm 7,5	*
Chlorthal dimethyl	100,2 \pm 7,3	101,7 \pm 8,0	102,0 \pm 7,1	103,5 \pm 8,1	103,0 \pm 6,5
α -Endosulfan	93,0 \pm 7,8	95,0 \pm 8,0	96,0 \pm 8,0	98,0 \pm 9,1	99,0 \pm 9,4
Oxyfluorfen	100,2 \pm 7,7	99,9 \pm 7,4	100,3 \pm 7,2	101,0 \pm 8,1	101,0 \pm 8,3
β -Endosulfan	96,7 \pm 9,4	96,1 \pm 9,4	95,3 \pm 8,0	95,4 \pm 7,9	93,5 \pm 7,3
Endosulfan sulfate	101,3 \pm 7,9	101,4 \pm 5,3	102,5 \pm 7,6	103,3 \pm 7,6	99,5 \pm 8,0
λ -Cyhalothrin	88,6 \pm 10,6	88,3 \pm 11,9	86,3 \pm 11,1	89,3 \pm 12,7	90,5 \pm 12,9
Permethrin	104,8 \pm 10,7	109,4 \pm 8,0	108,2 \pm 10,8	107,1 \pm 10,7	*
β -Cyfluthrin	93,3 \pm 8,7	94,8 \pm 8,3	95,8 \pm 9,0	96,2 \pm 10,3	*
α -Cypermethrin	105,4 \pm 9,7	106,3 \pm 9,2	107,8 \pm 9,3	106,8 \pm 8,8	107,1 \pm 9,0
Fenvalerate I	103,4 \pm 7,4	103,4 \pm 7,5	103,7 \pm 7,1	104,7 \pm 7,0	*
Fenvalerate II	96,1 \pm 7,7	96,3 \pm 7,3	97,1 \pm 7,9	95,6 \pm 8,7	*
Deltamethrin	97,1 \pm 8,7	93,4 \pm 9,0	96,4 \pm 8,9	98,5 \pm 10,0	*

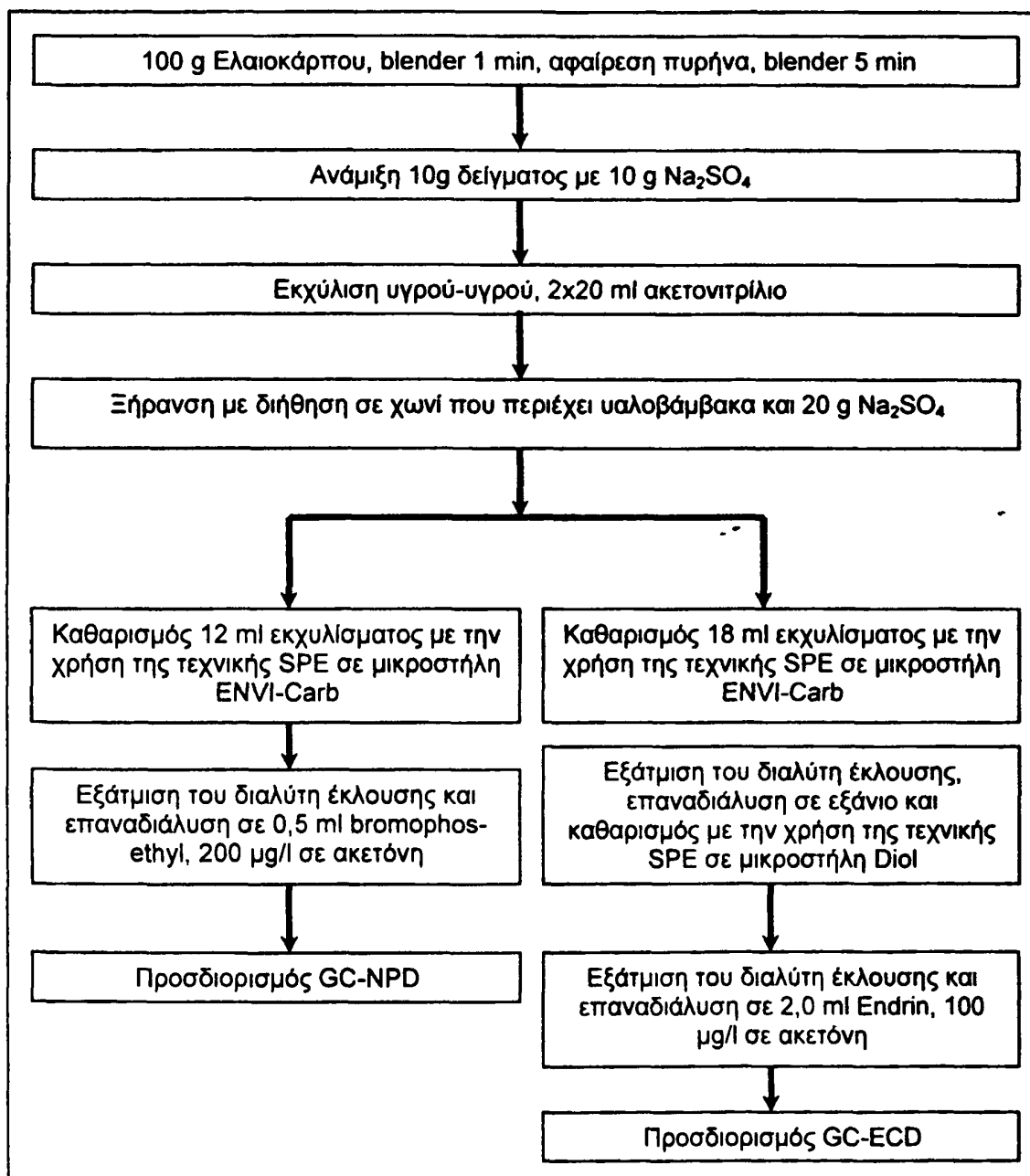
*^a Οι ανακτήσεις δεν υπολογίστηκαν γιατί η συγκέντρωση εμβολιασμού ήταν κάτω του mLOQ

6.3. Αναπτυχθείσα μεθοδολογία ανάλυσης των 35 δραστικών ουσιών στον ελαιόκαρπο

Η μέθοδος καθαρισμού με την χρήση της τεχνικής SPE σε μικροστήλες Envi-Carb και Diol, που αναπτύχθηκε για τον πολύ-υπολειμματικό προσδιορισμό των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο χρησιμοποιήθηκε και στον προσδιορισμό των ίδιων δραστικών ουσιών στα δείγματα ελαιόκαρπου. Η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό των 35 δραστικών ουσιών στον ελαιόκαρπο, παρουσιάζεται στο σχήμα

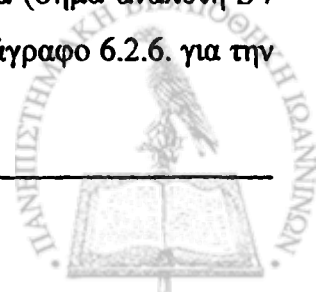


6.13. (παράγραφος 5.2.12. του πειραματικού μέρους). Τα αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου προσδιορισμού των 35 αναλυτών με την χρήση των επιλεχθέντων μεθόδων αέριας χρωματογραφίας, παρουσιάζονται στον πίνακα 6.8..



Σχήμα 6.13. Πειραματική πορεία εκχύλισης φυτοφαρμάκων από τον ελαιοκάρπο.

Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου (mLOD) για τις 24 δραστικές ουσίες που προσδιορίστηκαν με GC-NPD, έτσι όπως προσδιορίστηκαν πειραματικά (σήμα αναλυτή $S /$ σήμα θορύβου $N = 3,3$ κατά τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε στην παράγραφο 6.2.6. για την



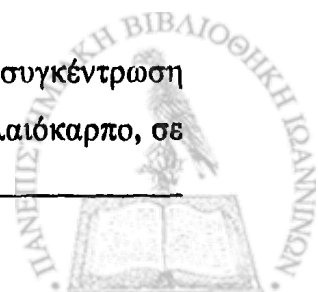
εκτίμηση τους στην μέθοδο του ελαιολάδου) κυμάνθηκαν από 0,4 έως 7,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ και για τις 11 ενώσεις που προσδιορίστηκαν με GC-ECD από 1,3 έως 24,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Πίνακας 6.8. Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου GC-NPD και GC-ECD που αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό των 35 επιλεγμένων δραστικών ουσιών στον ελαιόκαρπο.

No	Δραστική ουσία	t_R (min)	mLOD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	mLOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Ανάκτηση (%)	RSD ^a (%)	Περιοχή Γραμμικότητας	R ²
<i>Μέθοδος GC-NPD</i>								
1	Omethoate	12,05	2,6	8,6	71,9	11,0	10-500	0,9871
2	Dimethoate	15,02	1,5	4,9	97,1	7,5	5-500	0,9944
3	Simazine	15,31	2,5	8,2	99,5	7,4	10-500	0,9937
4	Atrazine	15,61	2,6	8,6	102,3	6,4	10-500	0,9901
5	Diazinon	16,96	1,3	4,3	78,1	6,6	5-500	0,9874
6	Etrifos	17,69	1,6	5,3	80,8	5,4	10-500	0,9882
7	Parathion methyl	19,08	1,9	6,3	77,4	6,1	10-500	0,9874
8	Prometryn	19,67	4,0	13,0	79,4	5,2	20-500	0,9795
9	Fenitrothion	20,35	2,0	6,6	82,4	8,5	10-500	0,9952
10	Pirimiphos methyl	20,55	1,3	4,3	71,6	4,8	10-500	0,9940
11	Malathion	20,77	7,4	24,0	84,2	8,9	25-500	0,9745
12	Fenthion	21,29	2,5	8,2	75,3	8,7	10-500	0,9899
13	Chlorpyrifos	21,59	2,0	6,5	89,4	11,9	10-500	0,9786
14	Mecarbam	23,35	1,4	4,6	79,0	5,4	5-150	0,9799
15	Quinalphos	23,62	1,5	4,9	93,1	6,0	5-500	0,9889
16	Methidathion	24,07	2,0	6,5	91,1	6,2	10-500	0,9864
17	Buprofezin	26,65	7,2	23,8	72,6	7,8	25-500	0,9770
18	Fenthion sulfoxide	27,58	5,6	18,5	72,0	11,0	20-500	0,9899
19	Fenthion sulfone	27,73	2,8	9,2	80,2	7,9	10-500	0,9786
20	Ethion	28,26	1,3	4,3	78,8	6,4	5-150	0,9801
21	Phosmet	31,91	4,3	14,2	72,1	10,5	20-500	0,9774
22	Azinphos methyl	34,25	5,3	17,5	88,4	9,4	20-500	0,9812
23	Phosalone	34,64	4,1	13,5	80,0	9,1	20-500	0,9771
24	Azinphos ethyl	36,89	4,1	13,5	83,0	8,5	20-500	0,9869
<i>Μέθοδος GC-ECD</i>								
25	Chlorthal dimethyl	23,87	0,4	1,3	110,0	11,0	5-500	0,9954
26	α -Endosulfan	27,19	0,8	2,6	79,4	10,9	5-500	0,9946
27	Oxyfluorfen	29,65	0,8	2,6	89,3	8,4	5-500	0,9984
28	β -Endosulfan	31,57	1,1	3,6	84,9	9,1	5-500	0,9945
29	Endosulfan sulfate	35,53	1,1	3,6	99,0	7,0	5-500	0,9899
30	λ -Cyhalothrin	49,07	1,7	5,6	95,2	9,1	10-500	0,9892
31	Permethrin	52,67	4,9	16,2	88,3	7,1	20-500	0,9831
32	β -Cyfluthrin	55,72	3,5	11,5	106,5	6,5	20-500	0,9894
33	α -Cypermethrin	56,73	1,2	4,0	99,1	7,0	5-500	0,9914
34	Fenvalerate I	59,51	4,5	14,8	76,3	6,1	20-500	0,9851
35	Fenvalerate II	60,30	4,5	14,8	110,1	7,1	20-500	0,9851
36	Deltamethrin	62,25	6,0	19,8	110,7	7,6	20-500	0,9859

t_R = χρόνος κατακράτησης, mLOD= όριο ανίχνευσης της μεθόδου, mLOQ= όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου
^a %Σχετική τυπική απόκλιση τιμών των ανακτήσεων εμβολιασμένων δειγμάτων σε συγκεντρώσεις 10, 50 και 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ εις τριπλούν

Παρά το γεγονός ότι έγινε προσπάθεια να επιτευχθεί μεγαλύτερη προ-συγκέντρωση στα δείγματα ελαιοκάρπου από ότι στο ελαιόλαδο, τα όρια της μεθόδου στον ελαιόκαρπο, σε



σχέση με τα όρια προσδιορισμού των ίδιων δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο, προσδιορίστηκαν σε παρόμοια επίπεδα για τις περισσότερες εκ των ενώσεων που μελετήθηκαν, εκτός από τις πυρεθροειδείς ενώσεις οι οποίες παρουσίασαν χαμηλότερα όρια ανίχνευσης κατά τον προσδιορισμό τους στα δείγματα ελαιοκάρπου κυρίως λόγω του χαμηλότερου θορύβου των τυφλών δειγμάτων στους χρόνους κατακράτησης των αναλυτών που προσδιορίστηκαν με GC-ECD.

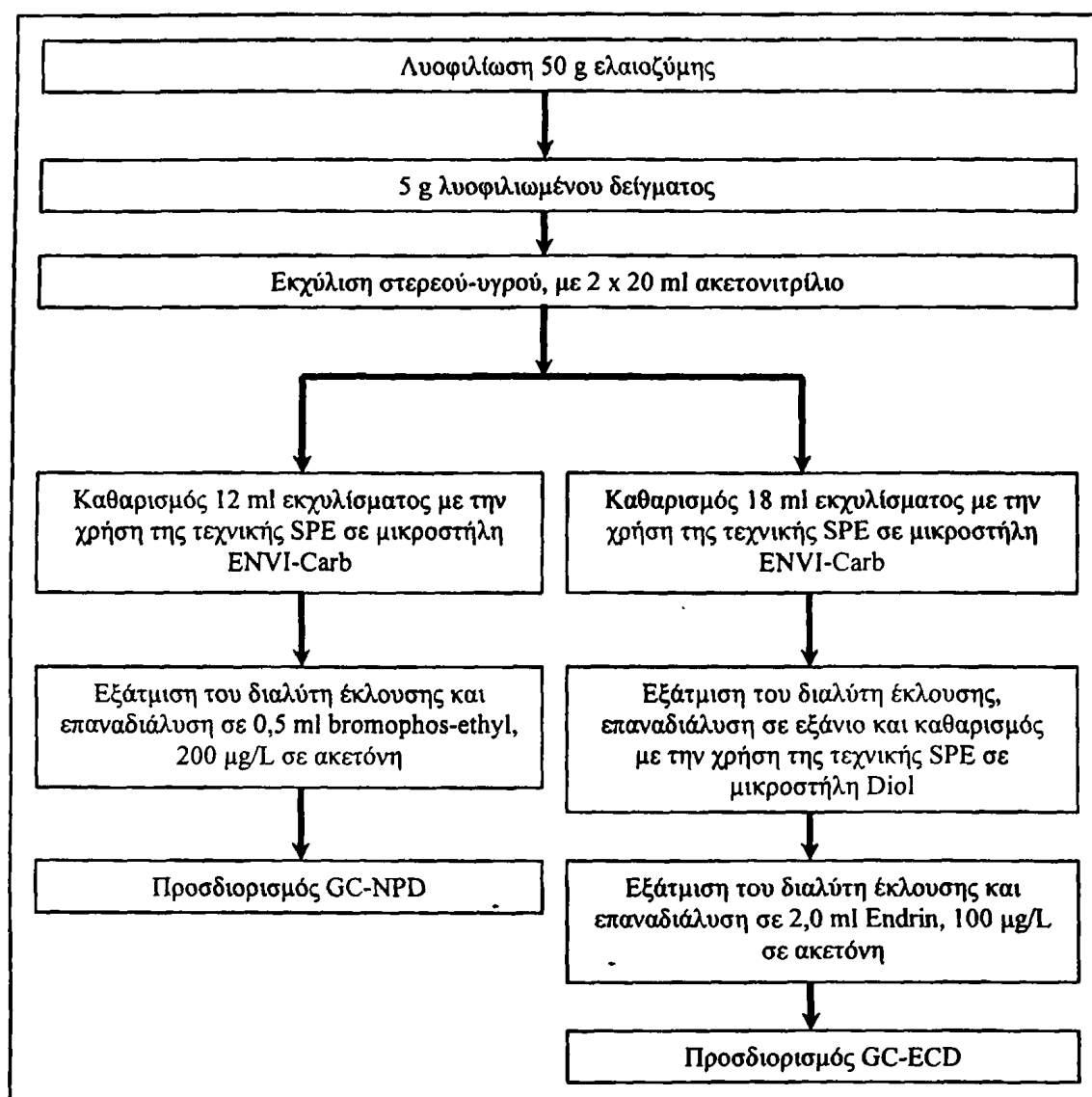
Οι % ανακτήσεις των ενώσεων που δίνονται στον πίνακα είναι οι μέσες ανακτήσεις τριών προσδιορισμών των εμβολισμένων ενώσεων σε δείγματα ελαιοκάρπου σε τρεις συγκεντρώσεις (10, 50 και 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$) και κυμάνθηκαν από 71,6 έως 110,7%. Γενικά, οι ανακτήσεις των περισσότερων αναλυτών από τον ελαιοκάρπο ήταν χαμηλότερες από ότι από το ελαιόλαδο. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου εκφρασμένη με την τυπική απόκλιση των εννέα προσδιορισμών ανάκτησης που πραγματοποιήθηκαν, κυμάνθηκε από 4,8 έως 11,9%.

Η γραμμικότητα της μεθόδου εξετάστηκε χρησιμοποιώντας 5 συγκεντρώσεις εμβολιασμένων δειγμάτων στην περιοχή 5-500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ και κατασκευάζοντας την καμπύλη αναφοράς του λόγου των εμβαδών του αναλύτη προς το εσωτερικό πρότυπο, συναρτήσει των συγκεντρώσεων των εμβολιασμένων δειγμάτων ελαιολάδου. Οι συντελεστές συσχέτισης σε όλες τις περιπτώσεις βρέθηκαν $>0,97$, υποδεικνύοντας ότι η μέθοδος είναι γραμμική στις ίδιες περιοχές συγκεντρώσεων που παρουσιάζονται στον πίνακα 6.8. για τον κάθε αναλύτη και στα δυο χρωματογραφικά συστήματα (GC-NPD και GC-ECD) που χρησιμοποιήθηκαν.

6.4. Αναπτυχθείσα μεθοδολογία ανάλυσης των 35 δραστικών ουσιών στην ελαιοζύμη

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα δείγματα ελαιοζύμης παρουσιάζεται στο σχήμα 6.14. (παράγραφος 5.2.13. του πειραματικού μέρους). Τα αναλυτικά χαρακτηριστικά των δραστικών ουσιών που μελετήθηκαν στα δείγματα ελαιοζύμης, παρουσιάζονται στον πίνακα 6.9.





Σχήμα 6.14. Πειραματική πορεία εκχύλισης φυτοφαρμάκων από την ελαιοζύμη.

Η ανάλυση της ελαιοζύμης με την μέθοδο της λυοφιλοποίησης, επέτρεψε τον προσδιορισμό των ενώσεων σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, με όρια ανίχνευσης (σήμα αναλυτή S / σήμα θορύβου $N = 3,3$) να κυμαίνονται από 0,3 έως 9,8 µg/kg ενώ παρουσίασε χαμηλότερες ανακτήσεις (69,6-108,5%) από αυτές που βρέθηκαν στη μέθοδο του ελαιολάδου με τους ίδιους διαλύτες εκχύλισης και διαδικασία καθαρισμού. Όσον αφορά την επαναληψιμότητα της μεθόδου η οποία εκφράστηκε ως σχετική απόκλιση τιμών των ανακτήσεων των ενώσεων από τρεις προσδιορισμούς για κάθε εμβολιασμένο δείγμα σε συγκεντρώσεις 10, 50 και 100 µg/kg, θεωρήθηκε χαμηλότερη από της μεθόδου προσδιορισμού των δειγμάτων ελαιοκάρπου κυρίως λόγω του αποκλεισμού της υγρασίας από

Αποτελέσματα και Συζήτηση

το δείγμα που επηρέασε την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων στην εντίστοιχη μέθοδο του ελαιοκάρπου με τον σχηματισμό γαλακτωμάτων κατά την διαδικασία της εκχύλισης.

Πίνακας 6.9. Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου GC-NPD και GC-ECD που αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό των 35 επιλεγμένων δραστικών ουσιών στην ελαιόζυμη.

No	Δραστική ουσία	t _R (min)	mLOD (μg/kg)	mLOQ (μg/kg)	Ανάκτηση (%)	RSD ^a (%)	Περιοχή Γραμμικότητας	R ²
<i>Μέθοδος GC-NPD</i>								
1	Omethoate	12,05	2,0	6,5	86,0	10,3	10-500	0,9784
2	Dimethoate	15,02	1,2	4,0	76,4	6,3	5-500	0,9824
3	Simazine	15,31	3,5	11,5	69,9	3,5	20-500	0,9788
4	Atrazine	15,61	3,8	12,5	71,5	3,7	20-500	0,9795
5	Diazinon	16,96	1,2	4,0	72,0	2,8	5-500	0,9945
6	Etrifos	17,69	1,4	4,6	73,3	3,5	5-500	0,9921
7	Parathion methyl	19,08	1,5	5,0	73,0	4,4	5-500	0,9851
8	Prometryn	19,67	1,8	5,9	70,9	4,2	10-500	0,9934
9	Fenitrothion	20,35	1,6	5,3	72,0	7,5	10-500	0,9797
10	Pirimiphos methyl	20,55	1,3	4,0	70,2	5,5	5-500	0,9714
11	Malathion	20,77	1,8	5,9	74,3	5,9	10-500	0,9812
12	Fenthion	21,29	0,6	1,8	82,1	9,0	5-500	0,9954
13	Chlorpyrifos	21,59	1,0	3,3	71,2	6,4	5-500	0,9788
14	Mecarbam	23,35	1,1	3,6	70,6	4,2	5-150	0,9777
15	Quinalphos	23,62	1,4	4,6	70,5	4,1	5-500	0,9847
16	Methidathion	24,07	1,6	5,3	72,4	4,3	10-500	0,9889
17	Buprofezin	26,65	9,8	30,0	70,1	1,2	50-500	0,9878
18	Fenthion sulfoxide	27,58	1,1	3,6	76,3	8,0	5-500	0,9888
19	Fenthion sulfone	27,73	1,3	4,3	77,1	7,2	5-500	0,9872
20	Ethion	28,26	2,0	6,6	70,1	0,5	10-150	0,9953
21	Phosmet	31,91	2,3	7,6	69,6	0,5	10-500	0,9877
22	Azinphos methyl	34,25	3,3	10,0	72,1	7,1	10-500	0,9921
23	Phosalone	34,64	2,6	8,0	75,3	7,8	10-500	0,9888
24	Azinphos ethyl	36,89	3,2	10,6	78,2	7,0	10-500	0,9884
<i>Μέθοδος GC-ECD</i>								
25	Chlorthal dimethyl	23,87	0,3	1,0	108,5	9,0	5-500	0,9924
26	α-Endosulfan	27,19	0,8	2,6	80,3	9,1	5-500	0,9972
27	Oxyfluorfen	29,65	0,7	2,3	72,1	7,1	5-500	0,9964
28	β-Endosulfan	31,57	1,0	3,3	81,3	6,2	5-500	0,9897
29	Endosulfan sulfate	35,53	0,8	2,6	82,0	6,5	5-500	0,9896
30	λ-Cyhalothrin	49,07	1,0	3,3	92,3	8,7	5-500	0,9892
31	Permethrin	52,67	4,3	14,0	85,3	7,0	20-500	0,9856
32	β-Cyfluthrin	55,72	3,3	10,0	89,3	5,8	10-500	0,9919
33	α-Cypermethrin	56,73	1,0	3,3	95,6	6,4	5-500	0,9864
34	Fenvalerate I	59,51	4,0	13,2	80,1	5,9	20-500	0,9866
35	Fenvalerate II	60,30	4,3	14,2	100,1	6,5	20-500	0,9895
36	Deltamethrin	62,25	5,8	19,1	99,7	7,0	20-500	0,9936

t_R = χρόνος κατακράτησης, mLOD= όριο ανίχνευσης της μεθόδου, mLOQ= όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου
^a %Σχετική τυπική απόκλιση τιμών των ανακτήσεων εμβολιασμένων δειγμάτων σε συγκεντρώσεις 10, 50 και 100 μg/kg



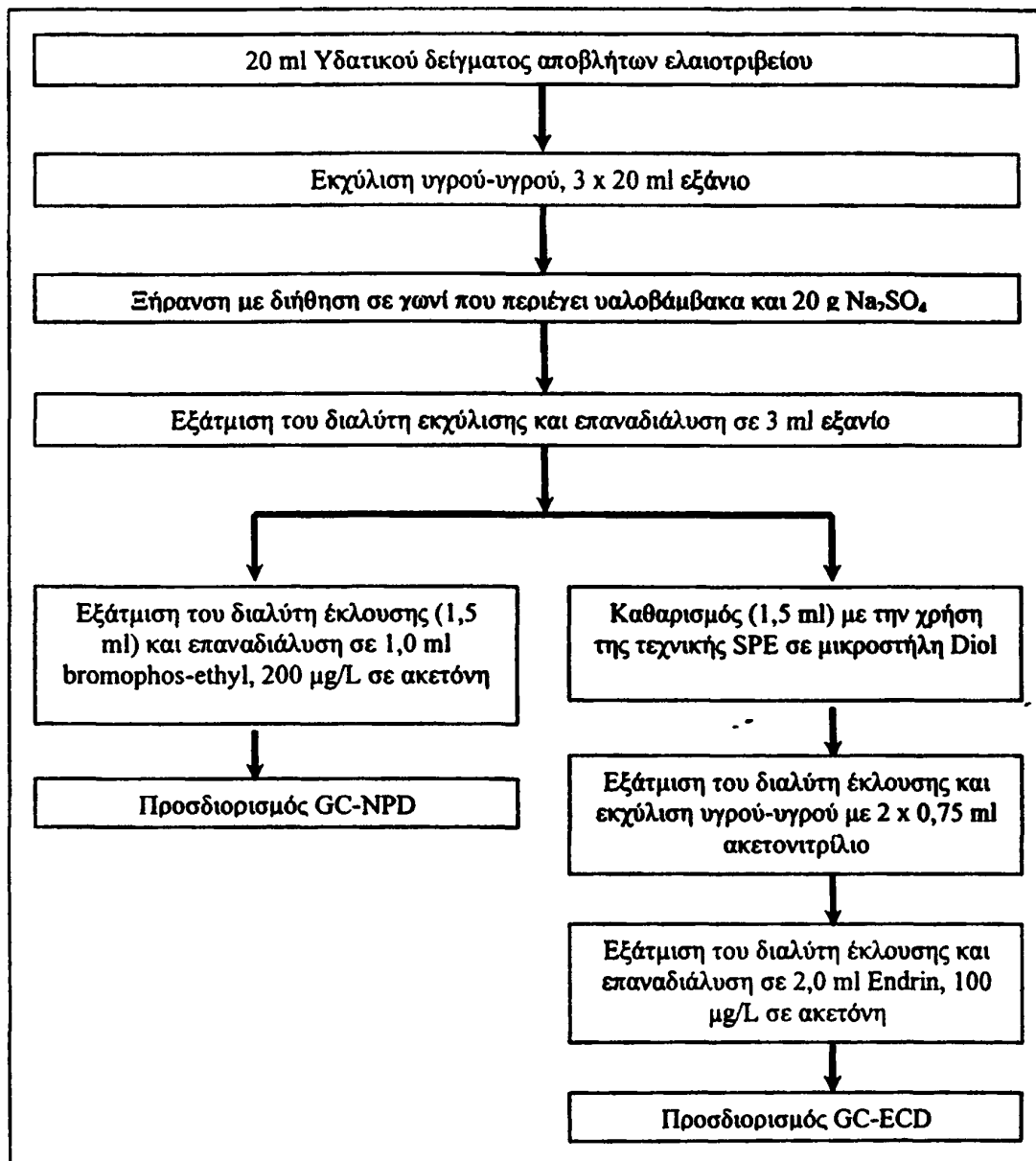
Η γραμμικότητα της μεθόδου εξετάστηκε χρησιμοποιώντας 5 συγκεντρώσεις εμβολιασμένων δειγμάτων στην περιοχή 5-500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ και κατασκευάζοντας την καμπύλη αναφοράς του λόγου των εμβαδών του αναλύτη προς το εσωτερικό πρότυπο, συναρτήσει των συγκεντρώσεων των εμβολιασμένων δειγμάτων ελαιολάδου. Οι συντελεστές συσχέτισης σε όλες τις περιπτώσεις βρέθηκαν $>0,98$, υποδεικνύοντας ότι η μέθοδος είναι γραμμική στις περιοχές συγκεντρώσεων που παρουσιάζονται στον πίνακα 6.9. για τον κάθε αναλύτη και στα δυο χρωματογραφικά συστήματα (GC-NPD και GC-ECD) που χρησιμοποιήθηκαν.

6.5. Αναπτυχθείσα μεθοδολογία ανάλυσης των 35 δραστικών ουσιών στα υδατικά απόβλητα ελαιοτριβείου

Η εκχύλιση των 35 δραστικών ουσιών από τα ΥΑΕ, πραγματοποιήθηκε με εκχύλιση υγρού-υγρού και διαλύτη εκχύλισης εξάνιο κατόπιν σύγκρισης των αποτελεσμάτων με διαλύτη εκχύλισης οξείκο αιθυλεστέρα. Παρά το γεγονός ότι οι ανακτήσεις βρέθηκαν υψηλότερες με την εκχύλιση των εμβολιασμένων δειγμάτων με οξείκο αιθυλεστέρα, ο καθαρισμός των εκχυλισμάτων με την μέθοδο που αναπτύχθηκε δεν ήταν ικανοποιητικός και έτσι επιλέχθηκε το κανονικό εξάνιο ως διαλύτης εκχύλισης όπου τα εκχυλίσματα ήταν καθαρότερα και οι ανακτήσεις ικανοποιητικές. Η πειραματική πορεία εκχύλισης και καθαρισμού των δραστικών ουσιών στα δείγματα των ΥΑΕ παρουσιάζεται στο σχήμα 6.15. και τα αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου που αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων στα ΥΑΕ παρουσιάζονται στον πίνακα 6.10..

Οι μέσες ανακτήσεις εμβολιασμένων δειγμάτων με το μίγμα των αναλυτών σε συγκεντρώσεις 5, 25 και 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ κυμάνθηκαν από 53,7-111,2%. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου (σήμα αναλύτη S / σήμα θορύβου $N = 3,3$) κυμάνθηκαν από 0,2 έως 2,6 $\mu\text{g}/\text{L}$ και η επαναληψιμότητα της μεθόδου από 5,8 έως 15,1% με τις μεγαλύτερες διακυμάνσεις να παρατηρούνται στον προσδιορισμό των αναλυτών με τις χαμηλότερες ανακτήσεις (πίνακας 6.10.). Η γραμμικότητα της μεθόδου εξετάστηκε χρησιμοποιώντας 5 συγκεντρώσεις εμβολιασμένων δειγμάτων στην περιοχή 2,5-150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ και σε όλες τις περιπτώσεις οι συντελεστές συσχέτισης βρέθηκαν $>0,97$ στις περιοχές συγκεντρώσεων που παρουσιάζονται στον πίνακα 6.10. για τον κάθε αναλύτη και στα δυο χρωματογραφικά συστήματα (GC-NPD και GC-ECD) που χρησιμοποιήθηκαν.





Σχήμα 6.15. Πειραματική πορεία εκχύλισης φυτοφαρμάκων από τα ΥΑΕ.

Πίνακας 6.10. Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου GC-NPD και GC-ECD που αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό των 35 επιλεγμένων δραστικών ουσιών σε ΥΑΕ.

No	Δραστική ουσία	t _R (min)	mLOD (μg/kg)	mLOQ (μg/kg)	Ανάκτηση (%)	RSD ^α (%)	Περιοχή Γραμμικότητας	R ²
1	Omethoate	12,05	0,5	1,7	75,4	12,3	2,5-150	0,9899
2	Dimethoate	15,02	0,5	1,7	82,2	14,8	2,5-150	0,9914
3	Simazine	15,31	0,4	1,4	64,4	10,1	2,5-150	0,9887
4	Atrazine	15,61	0,4	1,2	73,9	10,2	2,5-150	0,9875
5	Diazinon	16,96	0,3	1,1	82,3	9,1	2,5-150	0,9757
6	Etrifos	17,69	0,5	1,6	60,2	15,1	2,5-150	0,9722
7	Parathion methyl	19,08	0,5	1,6	61,8	12,9	2,5-150	0,9799
8	Prometryn	19,67	0,2	0,8	72,4	8,5	2,5-150	0,9812
9	Fenitrothion	20,35	0,4	1,4	92,4	7,4	2,5-150	0,9874
10	Pirimiphos methyl	20,55	0,3	1,1	72,5	8,1	2,5-150	0,9900
11	Malathion	20,77	0,8	2,8	66,6	8,4	2,5-150	0,9856
12	Fenthion	21,29	0,5	1,7	77,6	8,1	2,5-150	0,9799
13	Chlorpyrifos	21,59	0,4	1,5	84,4	7,3	2,5-150	0,9877
14	Mecarbam	23,35	0,5	1,7	67,6	15,0	2,5-50	0,9844
15	Quinalphos	23,62	0,3	1,0	74,4	7,8	2,5-150	0,9886
16	Methidathion	24,07	0,4	1,2	71,0	6,5	2,5-150	0,9797
17	Buprofezin	26,65	1,2	4,0	79,0	10,5	5,0-150	0,9808
18	Fenthion sulfoxide	27,58	0,5	1,7	71,6	7,3	2,5-150	0,9887
19	Fenthion sulfone	27,73	0,4	1,2	74,6	7,4	2,5-150	0,9911
20	Ethion	28,26	0,5	1,6	61,4	8,9	2,5-150	0,9844
21	Phosmet	31,91	0,4	1,2	105,0	6,4	2,5-150	0,9912
22	Azinphos methyl	34,25	0,2	0,7	107,5	5,9	2,5-150	0,9922
23	Phosalone	34,64	0,5	1,7	54,9	10,9	2,5-150	0,9774
24	Azinphos ethyl	36,89	0,5	1,8	63,6	12,9	2,5-150	0,9792
25	Chlorthal dimethyl	23,87	0,2	0,7	85,0	12,8	2,5-150	0,9961
26	α-Endosulfan	27,19	0,2	0,7	87,9	5,9	2,5-150	0,9963
27	Oxyfluorfen	29,65	0,2	0,7	95,1	6,5	2,5-150	0,9891
28	β-Endosulfan	31,57	0,2	0,5	103,4	5,8	2,5-150	0,9964
29	Endosulfan sulfate	35,53	0,2	0,7	104,9	6,4	2,5-150	0,9878
30	λ-Cyhalothrin	49,07	0,3	1,0	85,4	7,1	2,5-150	0,9886
31	Permethrin	52,67	0,4	1,3	97,9	7,8	2,5-150	0,9845
32	β-Cyfluthrin	55,72	1,7	5,6	74,1	9,0	10-150	0,9987
33	α-Cypermethrin	56,73	2,0	0,7	85,4	8,9	2,5-150	0,9864
34	Fenvalerate I	59,51	1,4	4,6	53,7	15,1	5-150	0,9771
35	Fenvalerate II	60,30	2,6	8,6	54,3	13,0	10-150	0,9764
36	Deltamethrin	62,25	0,8	2,6	111,2	7,4	5-150	0,9800

t_R = χρόνος κατακράτησης, mLOD= όριο ανίχνευσης της μεθόδου, mLOQ= όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου
^α %Σχετική τυπική απόκλιση τιμών των ανακτήσεων εμβολιασμένων δειγμάτων σε συγκεντρώσεις 5, 25 και 50 μg/kg



Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Κεφάλαιο 7

Παρουσία και επίπεδα συγκέντρωσης υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων της ελιάς στους διάφορους τύπους παρθένου ελαιολάδου

7.1. Δείγματα ελαιολάδου που εξετάστηκαν

Η μέθοδος που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο 6, εφαρμόστηκε σε 100 δείγματα ελαιολάδου. Είκοσι εννέα (29) από τα 100 δείγματα ήταν τυποποιημένο ελαιόλαδο, εκ των οποίων τα 2 ήταν βιολογικά παρθένα ελαιόλαδα, τα 21 ήταν εξαιρετικά παρθένα και τα 6 ήταν τυποποιημένο ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξαιρετικά παρθένα και εξευγενισμένα ελαιόλαδα. Τα υπόλοιπα 71 δείγματα συλλέχθηκαν από διάφορα ελαιοτριβεία 10 ελαιοπαραγωγικών περιοχών στην Ελλάδα.



■ Σημεία
Δειγματοληψίας

Σχήμα 7.1. Χάρτης δενδροειδών καλλιεργειών στην Ελλάδα και σημεία δειγματοληψίας των δειγμάτων ελαιολάδου που αναλύθηκαν.

Τα δείγματα ελαιολάδου που συλλέχθηκαν από τις περιοχές της Πελοποννήσου και της Κρήτης ήταν περισσότερα, διότι η παραγωγή των δύο περιοχών καλύπτει το 52% της εθνικής παραγωγής ελαιόλαδου (Galapoulos et al. 2006). Από τα 71 δείγματα που συλλέχθηκαν από ελαιοτριβεία, τα 8 ήταν από βιολογικές καλλιέργειες. Στο σχήμα 7.1 φαίνονται η γεωγραφικές θέσεις των ελαιοπαραγωγικών περιοχών προέλευσης των δειγμάτων. Τα δείγματα ελαιοτριβείου μετά την παραλαβή τους, κατατάχθηκαν σε εξαιρετικό παρθένο, παρθένο και "λαμπάντε" ελαιόλαδο, μετρώντας την οξύτητα, τον αριθμό υπεροξειδίων και τους συντελεστές απόσβεσης K_{232} και K_{270} όπως ορίζεται από τον κανονισμό Ε.Κ. αριθμός 1989/2003 για την τροποποίηση του κανονισμού της ΕΟΚ, αρ. 2568/91. Η προέλευση και η ποιοτική κατάταξη των δειγμάτων παρουσιάζεται στον πίνακα 7.1.

Πίνακας 7.1. Προέλευση και ποιοτική κατάταξη των δειγμάτων ελαιολάδου που εξετάστηκαν για υπολείμματα των 35 δραστικών ουσιών.

Περιοχή	Εξαιρετικό Παρθένο	Παρθένο	Λαμπάντε	Ελαιόλαδο	Βιολογικής Καλλιέργειας	Σύνολο
Κρήτη	26	5	-	-	3	34
Ηράκλειο	9	3	-	-	3	15
Λασιθί	17	2	-	-	-	19
Πελοπόννησος	10	9	-1	-	2	22
Ηλεία	9	8	1	-	-	18
Μεσσηνία	1	1	-	-	-	2
Αργολίδα	-	-	-	-	2	2
Άλλες Περιοχές	8	2	2	-	3	15
Λέσβος	1	-	1	-	1	3
Πρέβεζα	4	2	1	-	2	9
Ζάκυνθος	1	-	-	-	-	1
Φθιώτιδα	1	-	-	-	-	1
Χαλκιδική	1	-	-	-	-	1
Τυποποιημένα	21	-	-	6	2	29
Σύνολο	64	16	4	6	10	100
Δείκτης Ποιότητας ^a	Εξαιρετικό Παρθένο	Παρθένο	Λαμπάντε	Ελαιόλαδο	Βιολογικής Καλλιέργειας	
Οξύτητα (% ελαϊκό οξύ)	0,14-0,80	0,43-1,76	2,34-2,80	- ^a	0,14-2,34	
Αριθμός Υπεροξειδίων (meqivn O ₂ /kg)	2,6-10,4	4,8-11,8	10,10-14,5	- ^a	2,6-11,8	
K_{270}	0,07-0,22	0,09-0,25	0,19-0,44	- ^a	0,15-0,44	
K_{232}	1,21-2,46	1,61-2,58	1,70-2,07	- ^a	1,21-2,58	

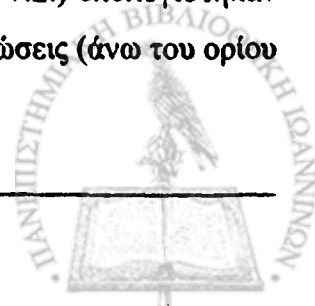
^a Οι δείκτες ποιότητας δεν μετρήθηκαν στα τυποποιημένα δείγματα ελαιολάδου



7.2. Γενική εκτίμηση της εφαρμογής της μεθόδου και των επιπέδων συγκέντρωσης των επιλεχθέντων δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο

Η μέθοδος εφαρμόστηκε με επιτυχία στα δείγματα ελαιολάδου που εξετάστηκαν, προσδιορίζοντας με ακρίβεια και σε χαμηλά επίπεδα τις συγκεντρώσεις των περισσότερων υπολειμμάτων των επιλεχθεισών δραστικών ενώσεων. Εξάιρεση αποτέλεσε ο προσδιορισμός των fenvalerate και deltamethrin των οποίων όρια ποσοτικοποίησης τους με την προτεινόμενη μέθοδο είναι αρκετά υψηλά σε σχέση με τα επιτρεπτά όρια που δίνονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση για τον ελαιόκαρπο. Οι εν λόγω πυρεθροειδείς ενώσεις προσδιορίστηκαν σε έξι δείγματα, σε ποσότητα κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης της μεθόδου και η ποσότητα θεωρείται σημαντική σε σχέση με τα επιτρεπτά όρια για τον ελαιόκαρπο. Το ίδιο πρόβλημα μπορεί να παρουσιαστεί και κατά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του β -cyfluthrin και permethrin, υπολείμματα των οποίων δεν βρέθηκαν στα δείγματα που εξετάστηκαν. Επιπρόσθετα, όπως προσδιορίστηκε στην παράγραφο 6.6. των αποτελεσμάτων, η επίδραση του υποστρώματος στον προσδιορισμό του permethrin δημιουργεί επιπλέον πρόβλημα στην ποσοτικοποίησή του απαιτώντας την εφαρμογή της μεθόδου γνωστής προσθήκης για την σωστή ποσοτικοποίησή του. Ωστόσο, οι πυρεθροειδείς ενώσεις χαρακτηρίζονται από μια σειρά αναλυτικών προβλημάτων και στην προτεινόμενη μέθοδο τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησής τους θεωρούνται ικανοποιητικά, αφού παρουσιάζονται χαμηλότερα από αυτά που δίνονται από τους Lentza-Rizos et al. 2001β (20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ για το λ -cyhalothrin και 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ για τα fenvalerate, cypermethrin, permethrin και deltamethrin κατά τον προσδιορισμό τους στο ελαιόλαδο με GC-ECD) και των Ferrer et al. 2005 (60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ως όριο ανίχνευσης του deltamethrin και 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ως όριο ανίχνευσης του cypermethrin κατά τον προσδιορισμό τους στο ελαιόλαδο με GC-MS). Χαμηλότερα από τα προσδιορισθέντα όρια της μεθόδου που αναπτύχθηκε παρουσιάζονται από τους Sánchez et al. 2006 κατά τον προσδιορισμό των λ -cyhalothrin (0,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$), α -cypermethrin (0,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$) και deltamethrin (0,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$) στο ελαιόλαδο με GC-MS/MS.

Τα συνολικά αποτελέσματα των θετικών ανιχνεύσεων των 90 συμβατικών δειγμάτων ελαιολάδου που εξετάστηκαν, παρουσιάζονται στον πίνακα 7.2. Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν (πίνακας 7.2.) υπολογίστηκαν από τα θετικά στην κάθε ένωση δείγματα και σε υπολογίσιμες συγκεντρώσεις (άνω του ορίου ποσοτικοποίησης).



Πίνακας 7.2. Υπολείμματα φυτοφαρμάκων που προσδιορίστηκαν στα 90 συμβατικά δείγματα ελαιολάδου.

Δραστική ουσία	Μέση Τιμή ^α (μg/kg)	Εύρος Συγκεντρώσεων ^α (μg/kg)	Θετικές Ανιχνεύσεις ^β (n)	Δείγματα άνω του MRL (n)	MRLs (μg/kg)
Omethoate	23,2	10,2-45,1	16 (3)	0	200
Dimethoate	14,8	5,0-90,9	59 (20)	0	2000
Ολικό dimethoate	21,6	5,0-90,9	60 (19)	0	2000
Simazine	δ.α.	δ.α.	0	0	-
Atrazine	δ.α.	δ.α.	0	0	100
Diazinon	4,0	3,3-4,8	7 (3)	0	20
Etrimfos	δ.α.	δ.α.	0	0	-
Parathion methyl	11,6	4,9-28,8	10 (4)	0	200
Prometryn	δ.α.	δ.α.	0	0	-
Fenitrothion	δ.α.	δ.α.	0	0	500
Pirimiphos methyl	δ.α.	δ.α.	0	0	50
Malathion	-	23,4	1	0	500
Fenthion	102,7	4,6-767,0	65 (2)	0	-
Fenthion sulfoxide	54,7	10,2-206,6	64 (4)	0	-
Fenthion sulfone	44,5	14,2-130,7	44 (20)	-	-
Ολικό fenthion	166,6	10,1-997,6	67 (2)	0	2000
Chlorpyrifos	24,8	10,4-51,6	22 (11)	2	50
Mecarbam	δ.α.	δ.α.	0	0	50
Quinalphos	-	29,1	1	0	50
Methidathion	11,0	4,9-19,3	12 (3)	0	1000
Buprofezin	δ.α.	δ.α.	0	0	-
Ethion	24,2	1,6-82,1	13 (2)	0	100
Phosmet	δ.α.	δ.α.	0	0	-
Azinphos methyl	247,4	56,4-438,4	5 (3)	0	500
Phosalone	δ.α.	δ.α.	0	0	100
Azinphos ethyl	δ.α.	δ.α.	0	0	50
Chlorthal dimethyl	δ.α.	δ.α.	0	0	-
α-Endosulfan	10,0	5,0-24,0	30 (15)	0	-
Oxyfluorfen	δ.α.	δ.α.	0	0	-
β-Endosulfan	8,4	5,9-12,8	30 (21)	-	-
Endosulfan sulfate	21,4	5,7-52,7	46 (4)	-	-
Ολικό endosulfan	26,8	5,7-56,5	46 (4)	4	50
λ-Cyhalothrin	16,8	11,1-19,5	18 (6)	0	20
Permethrin	δ.α.	δ.α.	0	0	20
β-Cyfluthrin	δ.α.	δ.α.	0	0	20
α-Cypermethrin	33,6	18,3-48,9	2	0	50
Fenvalerate I	BQL	BQL	4 (4)	-	-
Fenvalerate II	BQL	BQL	4 (4)	-	-
Ολικό fenvalerate	BQL	BQL	4 (4)	0	20
Deltamethrin	45,2	43,3-47,6	5 (2)	0	100

^α Οι συγκεντρώσεις έχουν υπολογιστεί μόνο από τα δείγματα με άνω του ορίου ποσοτικοποίησης, ^β ο αριθμός δειγμάτων (n) που βρέθηκαν θετικά στην δραστική ουσία που δοκιμάστηκε, στις παρενθέσεις αναφέρεται ο αριθμός των δειγμάτων που περιείχαν την δραστική ουσία σε ποσότητα κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης της μεθόδου, δ.α. = Δεν ανιχνεύτηκε, BQL = κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

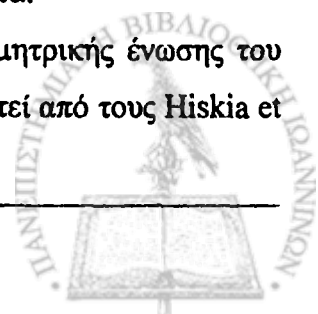


Ο αριθμός των θετικών δειγμάτων σε ποσότητα κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης που δεν συμπεριλήφθηκε στους υπολογισμούς των μέσων συγκέντρωσεων για κάθε δραστική ουσία αναγράφεται σε παρένθεση στην στήλη των θετικών ανιχνεύσεων. Από τις 35 ενώσεις φυτοφαρμάκων που δοκιμάστηκαν, προσδιορίστηκαν οι 20. Και οι 20 δραστικές ουσίες που ανιχνεύτηκαν, ανήκουν στην κατηγορία των εντομοκτόνων. Στο 10% των δειγμάτων που εξετάστηκαν δεν ανιχνεύτηκε καμία από τις δραστικές ουσίες. Το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων βρέθηκε να περιέχει υπολείμματα fenthion (74,4%), dimethoate (66,7%) και endosulfan (46,7%).

Τα μέγιστα επιτρεπτά όρια υπολειμμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την σύγκριση των επιπέδων συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών που ανιχνεύτηκαν παρουσιάζονται επίσης στον πίνακα 7.2. Από αυτά, μόνο τα MRLs του methidathion, fenthion και dimethoate, έχουν οριστεί για το παρθένο ελαιόλαδο (FAO/WHO-Codex Alimentarius Commission), ενώ όλα τα υπόλοιπα είναι αυτά που έχουν οριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (EC, 1976) για το προϊόν της καλλιέργειας της ελιάς. Κατά την σύγκριση των συγκεντρώσεων με τα MRLs, έξι δείγματα βρέθηκαν να περιέχουν υπολείμματα δραστικών ουσιών πάνω από το επιτρεπτό όριο για τον ελαιόκαρπο. Στα τέσσερα από τα έξι δείγματα που βρέθηκε να περιέχουν υπολείμματα άνω του επιτρεπτού ορίου που δίνεται για τον ελαιόκαρπο προσδιορίστηκε endosulfan >50 μg/kg (δύο από την περιοχή της Κρήτης και δυο τυποποιημένα) και στα υπόλοιπα δυο chlorpyrifos >50 μg/kg.

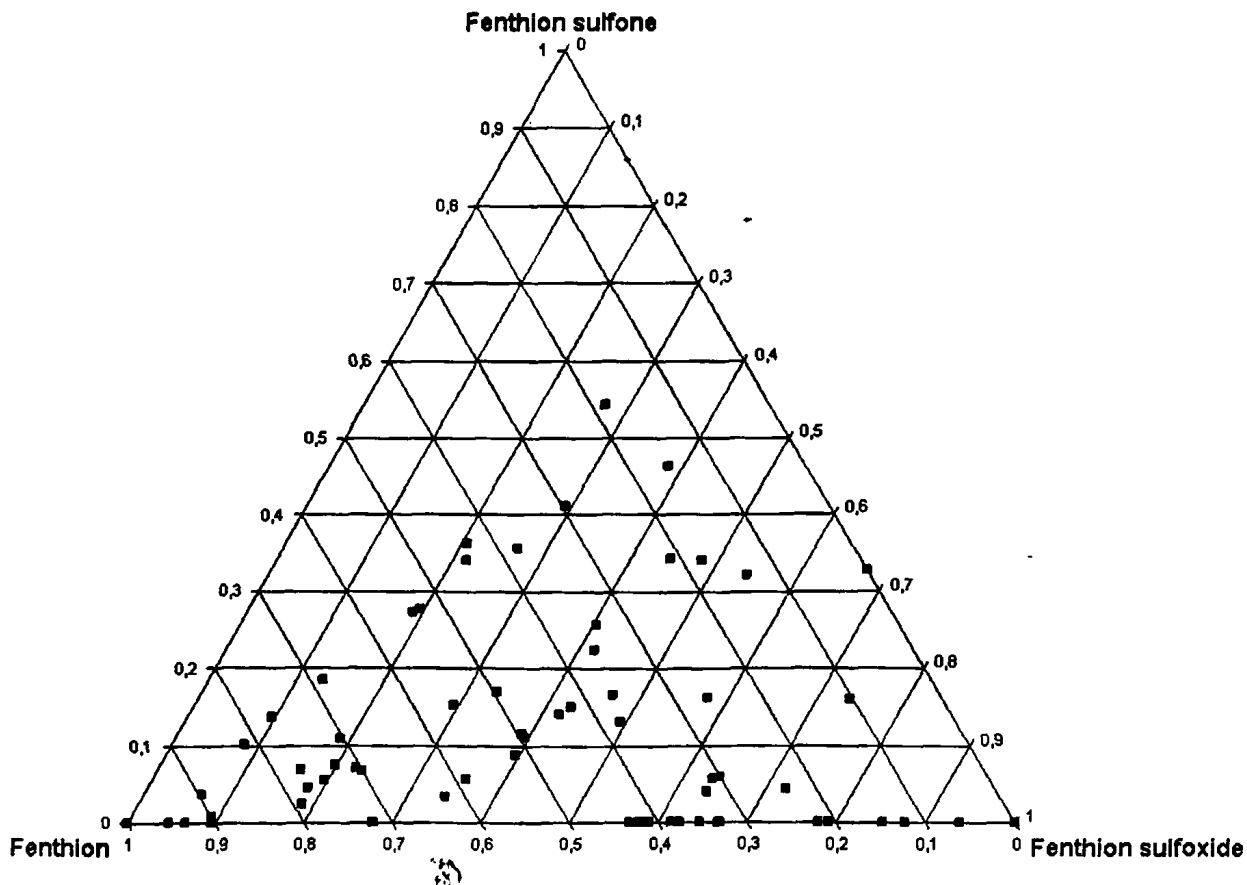
Το εντομοκτόνο dimethoate, αποτελεί από τα πιο ευρέως ανιχνευθέντα εντομοκτόνα στο ελαιόλαδο κυρίως, λόγω της μικρής περιόδου τελευταίας εφαρμογής του πριν την συγκομιδή του ελαιοκάρπου (15-20 ημέρες ανάλογα την εφαρμογή, πίνακας 7.4., σελ. 203) αλλά και της διασυστηματικής δράσης του. Τα αποτελέσματα του ελέγχου που πραγματοποιήθηκε για υπολείμματα dimethoate, όσον αφορά την συχνότητα των θετικών ανιχνεύσεων αλλά και τα επίπεδα των συγκεντρώσεων της μητρικής ένωσης (dimethoate), είναι παρόμοια με αυτά που έχουν αναφερθεί κατά τα τελευταία χρόνια από τους Hiskia et al. 1998, Tsatsakis et al. 2003 και Botitsi et al. 2004, στο ελληνικό ελαιόλαδο ενώ ο μεταβολίτης του omethoate προσδιορίστηκε σε περισσότερα δείγματα και σε υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης από ότι στα προαναφερόμενα δημοσιευμένα αποτελέσματα.

Τα αποτελέσματα όσον αφορά τα επίπεδα συγκέντρωσης της μητρικής ένωσης του fenthion μπορούν να θεωρηθούν παρόμοια με αυτά που έχουν δημοσιευτεί από τους Hiskia et



al. 1998, Tsatsakis et al. 2003, Botitsi et al. 2004 και Tsoutsi et al. 2006, επιβεβαιώνοντας έτσι το συμπέρασμα των Lentza-Rizos και Avramides 1995 ότι τα τελευταία χρόνια τα υπολείμματα fenthion στο ελαιόλαδο έχουν μειωθεί.

Οι μεταβολίτες του fenthion, fenthion sulfoxide και fenthion sulfone έχουν μελετηθεί λιγότερο στο ελαιόλαδο και προσδιορίστηκαν στο 71,1% και 48,9% των δειγμάτων αντίστοιχα. Ο μεταβολίτης fenthion sulfoxide, προσδιορίστηκε σε παρόμοια επίπεδα συγκέντρωσης με τα αποτελέσματα των Botitsi et al. 2004 και Tsoutsi et al. 2006. Ο μεταβολίτης fenthion sulfone προσδιορίστηκε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις και σε ίδια συχνότητα ανίχνευσης με τα αποτελέσματα των Botitsi et al. 2004 ενώ στα δείγματα των Tsoutsi et al. 2006 δεν προσδιορίστηκε ο εν λόγω μεταβολίτης. Στο σχήμα 7.2. παρουσιάζεται η επί τοις εκατό σύσταση σε fenthion, fenthion sulfoxide και fenthion sulfone των δειγμάτων στα οποία προσδιορίστηκαν υπολείμματα fenthion.



Σχήμα 7.2. Σύσταση σε fenthion, fenthion sulfoxide και fenthion sulfone, των συμβατικών δειγμάτων ($n=65$, άνω του ορίου ποσοτικοποίησης της μεθόδου) στα οποία προσδιορίστηκαν υπολείμματα fenthion.

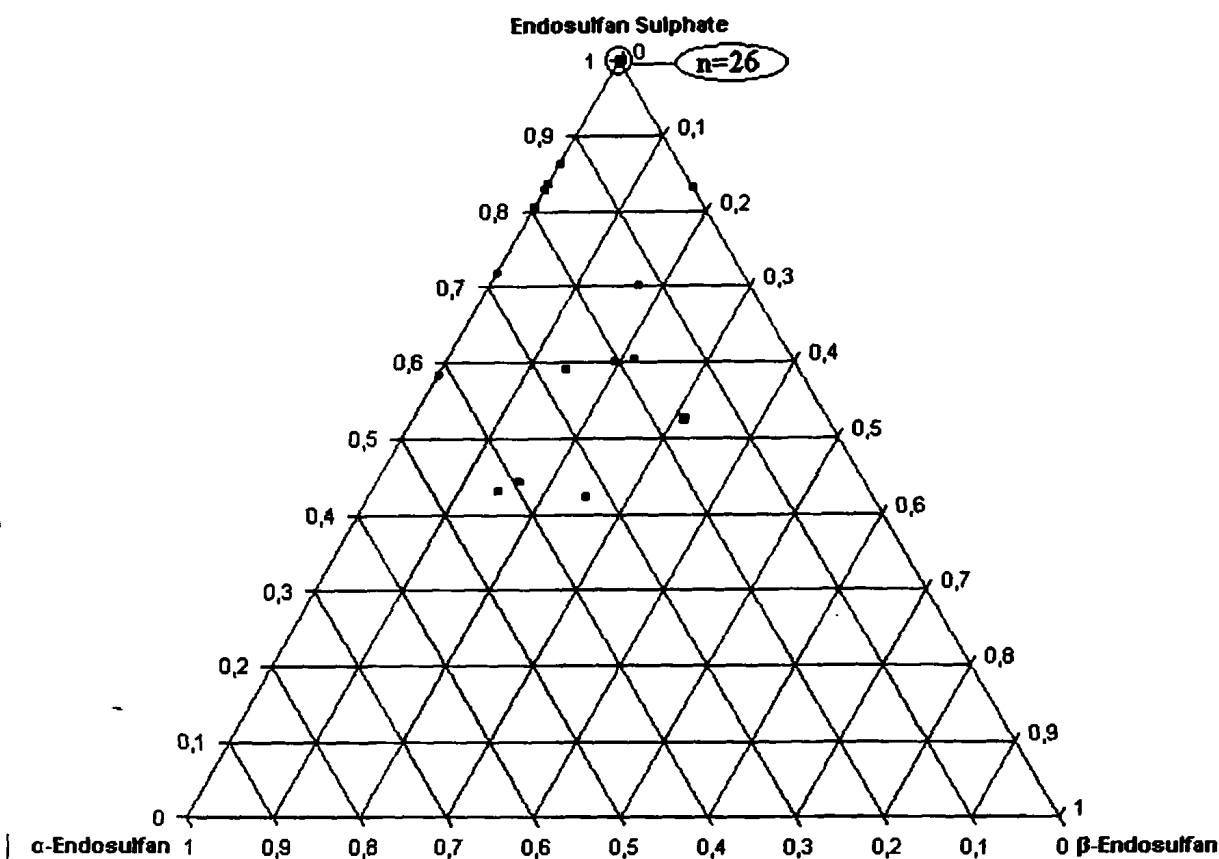


Το endosulfan sulfate, ο κύριος μεταβολίτης του endosulfan, ανιχνεύτηκε σε 46 δείγματα ελαιόλαδου (51,1%), ενώ τα α- and β- ισομερή του endosulfan προσδιορίστηκαν στο 33,3% των δειγμάτων. Παρόμοιες συγκεντρώσεις του μεταβολίτη endosulfan sulphate στο ελαιόλαδο, έχουν αναφερθεί και από τους Lentza-Rizos et al., 2001β αλλά με μικρότερη συχνότητα θετικών ανιχνεύσεων, ενώ υψηλότερη συχνότητα θετικών ανιχνεύσεων αλλά και πάλι σε παρόμοια επίπεδα συγκέντρωσης του endosulfan sulfate αναφέρθηκαν πρόσφατα από τους Sánchez et al., 2006 και Guardia-Rubio et al., 2006, στα ισπανικά παρθένα ελαιόλαδα. Τα α- και β-endosulfan προσδιορίστηκαν με μεγαλύτερη συχνότητα και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από ότι στις προαναφερόμενες μελέτες. Ωστόσο, ο μέσος όρος των ισομερών ενώσεων ανεβαίνει λόγω μερικών δειγμάτων στα οποία προσδιορίστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις α- και β-endosulfan και χαμηλότερες endosulfan sulfate, ενώ στα υπόλοιπα δείγματα οι συγκεντρώσεις των δυο ισομερών είναι πολύ χαμηλές, συμφωνώντας με τα αποτελέσματα των άλλων μελετών. Στο σχήμα 7.3. παρουσιάζεται η επί της εκατό σύσταση σε α-endosulfan, β-endosulfan και endosulfan sulfate, των δειγμάτων στα οποία προσδιορίστηκαν τα υπολείμματα endosulfan. Όπως παρατηρείται στα περισσότερα δείγματα το μεγαλύτερο ποσοστό των υπολειμμάτων αποτελείται από τον μεταβολίτη ενώ μόνο σε ένα πολύ μικρό ποσοστό περιέχεται μεγαλύτερη ποσότητα των δυο ισομερών.

Άλλα υπολείμματα που προσδιορίστηκαν με μεγάλη συχνότητα στα ελαιόλαδα που εξετάστηκαν ήταν τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα chlorpyrifos, ethion, methidathion, parathion methyl και diazinon και το πυρεθροειδές λ-cyhalothrin. Τα υπολείμματα αυτών των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων στο ελαιόλαδο σε παρόμοιες συγκεντρώσεις και συχνότητα ανίχνευσης έχουν αναφερθεί από τους Lentza-Rizos et al., 1995 και από τους Hiskia et al., 1998.

Τα πυρεθροειδή λ-cyhalothrin και α-cypermethrin, έχουν προσδιοριστεί στο ελαιόλαδο και από τους Lentza-Rizos et al. 2001β και Sánchez et al. 2006. Το λ-cyhalothrin προσδιορίστηκε σε παρόμοιες συγκεντρώσεις αλλά με μικρότερη συχνότητα ανίχνευσης και στις δυο μελέτες, ενώ το πυρεθροειδές α-cypermethrin ανιχνεύτηκε με την ίδια συχνότητα και σε ίδια επίπεδα συγκέντρωσης από τους Lentza-Rizos et al. 2001β, και με μεγαλύτερη συχνότητα και χαμηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης από τους Sánchez et al. 2006.

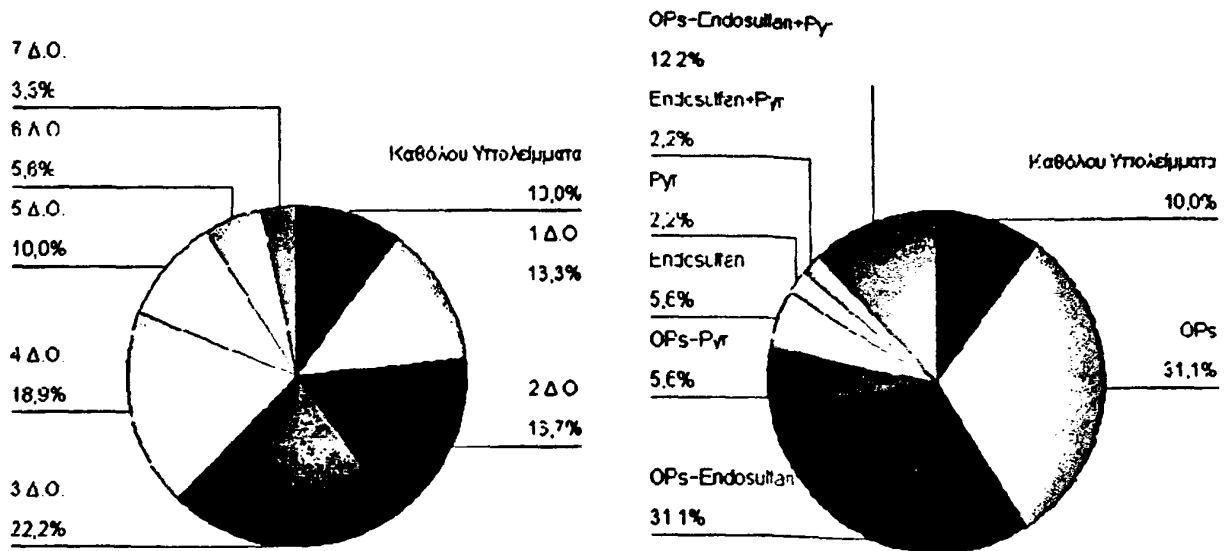




Σχήμα 7.3. Σύσταση σε α -endosulfan, β -endosulfan και endosulfan sulfate, των συμβατικών δειγμάτων ($n=42$, άνω του ορίου ποσοτικοποίησης της μεθόδου) στα οποία προσδιορίστηκαν τα υπολείμματα Endosulfan.

Ο αριθμός των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε ένα δείγμα κυμάνθηκε από 0 έως 7. Κατά την μέτρηση των διαφορετικών δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν σε κάθε δείγμα, οι μεταβολίτες δεν μετρήθηκαν ως ξεχωριστά υπολείμματα. Η επικρατέστερη τιμή του αριθμού διαφορετικών υπολειμμάτων στα δείγματα ελαιολάδου βρέθηκε ίση με 3. Η περαιτέρω μελέτη των αποτελεσμάτων στα δείγματα συμβατικών καλλιεργειών ($n=90$), έδειξε ότι στο 31,1% των δειγμάτων που εξετάστηκαν, ανιχνεύτηκαν υπολείμματα μόνο οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων, στο 31,1% ανιχνεύτηκαν υπολείμματα οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων και endosulfan, ενώ στο 12,2% προσδιορίστηκαν υπολείμματα endosulfan, οργανοφωσφορικών και πυρεθροειδών εντομοκτόνων. Στο σχήμα 7.4., παριστάνονται τα ποσοστά των δειγμάτων με βάση τον αριθμό των διαφορετικών υπολειμμάτων που βρέθηκαν να περιέχουν και τα ποσοστά των δειγμάτων με βάση την χημική κατηγορία των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων που βρέθηκε να περιέχουν.





Σχήμα 7.4. Ποσοστά των δειγμάτων ελαιόλαδου συμβατικών καλλιεργειών με βάση τον αριθμό (αριστερά) και την σύσταση (δεξιά) των διαφορετικών υπολειμμάτων σε ένα δείγμα (Δ.Ο.= δραστική ουσία, OPs= οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα, Pyr= πυρεθροειδή εντομοκτόνα).

Για τον προσδιορισμό των συνηθέστερα ευρισκόμενων συνδυασμών υπολειμμάτων στο ελαιόλαδο, πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση συσχέτισης των μεταβλητών χρησιμοποιώντας της δυαδική συσχέτιση μη παραμετρικών δεδομένων Spearman rank. Για την ακριβέστερη εκτίμηση των αποτελεσμάτων, η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε δυο βάσεις δεδομένων οι οποίες περιέλαβαν: α) όλα τα συμβατικά δείγματα που εξετάστηκαν, β) όλα τα συμβατικά δείγματα ανεξάρτητων παραγωγών που συλλέχθηκαν από τα ελαιοτριβεία χωρίς να περιλαμβάνονται τα τυποποιημένα ελαιόλαδα.

Στις βάσεις δεδομένων, οι τιμές των μεταβλητών-δραστικών ουσιών που δεν ανιχνεύτηκαν, παραστάθηκαν με μηδέν και των μεταβλητών με συγκέντρωση κάτω του ορίου ανίχνευσης με το μισό του ορίου ποσοτικοποίησης της μεθόδου. Στον πίνακα 7.3., παρουσιάζονται οι σημαντικές συσχετίσεις που προέκυψαν από τις αναλύσεις και στο **διάγραμμα 7.1.** τα αντίστοιχα δενδρογράμματα που προκύπτουν από τις συσχετίσεις των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν.



Πίνακας 7.3. Σημαντικές συσχετίσεις που προέκυψαν από την δυαδική ανάλυση Spearman στις συγκεντρώσεις των ανιχνευθέντων φυτοφαρμάκων στις δυο βάσεις δεδομένων των δειγμάτων που εξετάστηκαν.

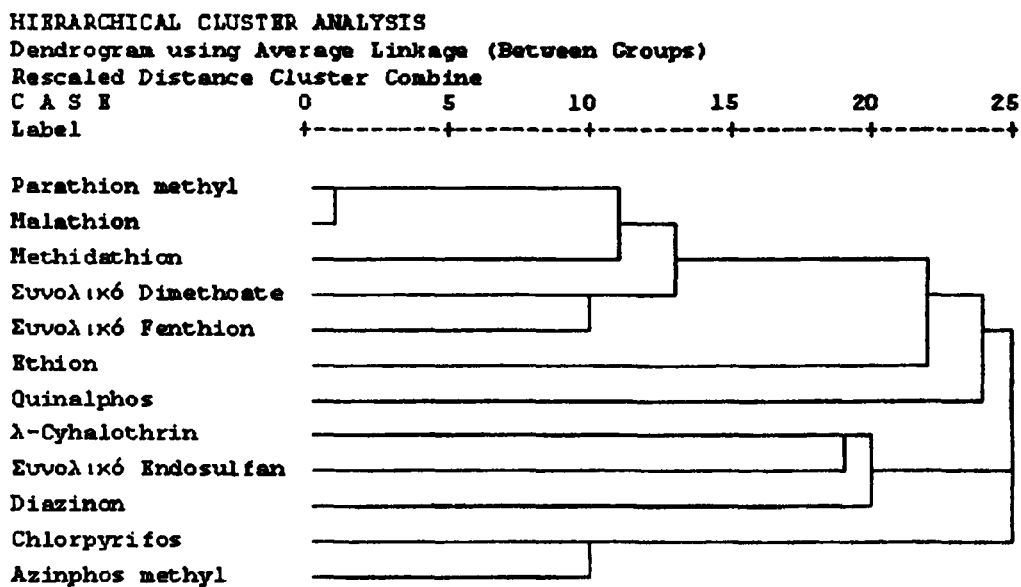
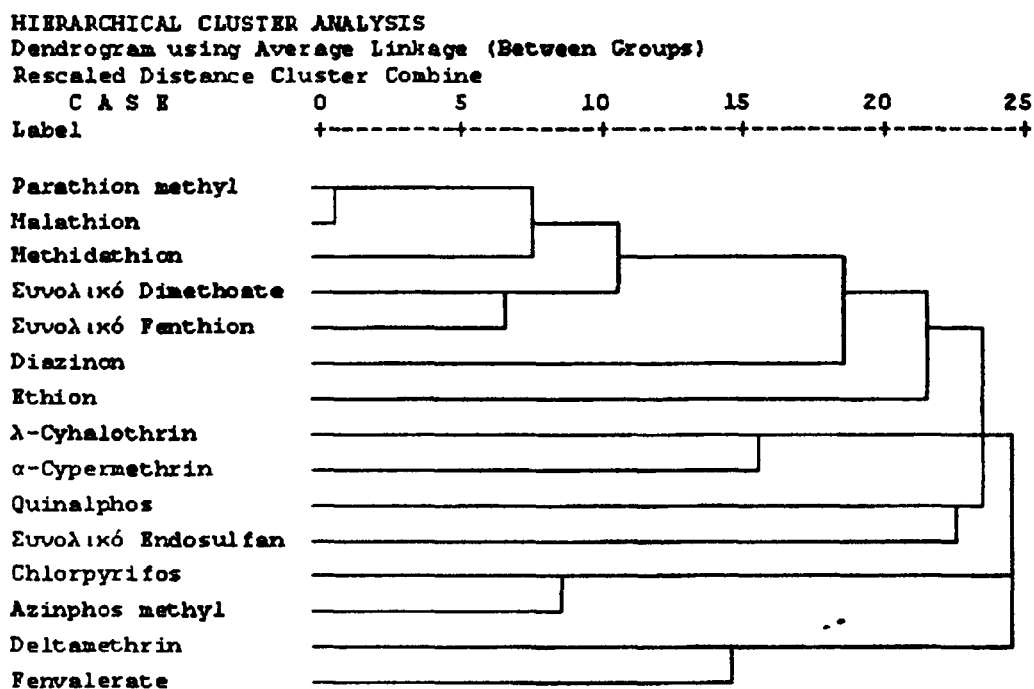
No	Ζεύγη δραστικών ουσιών	Συντελεστές συσχέτισης	
		Όλα τα συμβατικά (n = 90)	Μόνο παραγωγών (n = 63)
1	α-Endosulfan - β- Endosulfan	0,875 (0,000**)	0,887 (0,000**)
2	β-Endosulfan - Endosulfan sulfate	0,708 (0,000**)	0,711 (0,000**)
3	α-Endosulfan - Endosulfan sulfate	0,704 (0,000**)	0,717 (0,000**)
4	Fenthion - Fenthion sulfoxide	0,750 (0,000**)	0,741 (0,000**)
5	Fenthion - Fenthion sulfone	0,706 (0,000**)	0,690 (0,000**)
6	Fenthion sulfoxide - Fenthion sulfone	0,644 (0,000**)	0,778 (0,000**)
7	Dimethoate - Fenthion sulfone	0,610 (0,000**)	0,649 (0,000**)
8	Dimethoate - Fenthion sulfoxide	0,589 (0,000**)	0,617 (0,000**)
9	Dimethoate - Fenthion	0,579 (0,000**)	0,567 (0,000**)
10	Omethoate - Azinphos methyl	0,403 (0,000**)	0,456 (0,000**)
11	Omethoate - Dimethoate	0,337 (0,001**)	0,287 (0,022*)
12	Parathion methyl - Malathion	0,333 (0,001**)	0,512 (0,000**)
13	Malathion - Methidathion	0,333 (0,001**)	0,425 (0,001**)
14	Malathion - Ethion	0,270 (0,010**)	0,296 (0,018*)
15	Fenthion sulfoxide - Ethion	0,324 (0,002**)	0,358 (0,004**)
16	Fenthion sulfone - Ethion	0,316 (0,003**)	0,396 (0,000**)
17	Omethoate - Chlorpyrifos	0,309 (0,003**)	0,283 (0,024*)
18	Ethion - Methidathion	0,285 (0,006**)	0,463 (0,000**)
19	Fenthion sulfoxide - Omethoate	0,253 (0,016*)	0,302 (0,016*)
20	Dimethoate - λ-Cyhalothrin	0,253 (0,016*)	0,272 (0,031*)
21	β-Endosulfan - Omethoate	0,235 (0,026*)	0,272 (0,031*)
22	Fenthion sulfoxide - Parathion methyl	0,219 (0,038*)	0,357 (0,004**)
23	Diazinon - Methidathion	0,430 (0,000**)	-
24	Fenvalerate - Deltamethrin	0,429 (0,000**)	-
25	Chlorpyrifos - Parathion methyl	0,295 (0,005**)	-
26	Diazinon - Parathion methyl	0,289 (0,006**)	-
27	Parathion methyl - Methidathion	0,253 (0,016**)	-
28	Dimethoate - Ethion	0,238 (0,024*)	-
29	Fenthion - Ethion	0,234 (0,026*)	-
30	Omethoate - Diazinon	0,225 (0,028*)	-
31	α-Endosulfan - Omethoate	0,224 (0,034*)	-
32	Omethoate - λ-Cyhalothrin	0,216 (0,040*)	-
33	Dimethoate - Diazinon	0,209 (0,048*)	-
34	Ethion - Parathion methyl	-	0,403 (0,001**)
35	Fenthion sulfone - λ-Cyhalothrin	-	0,346 (0,006**)
36	β-Endosulfan - λ-Cyhalothrin	-	0,340 (0,006**)
37	α-Endosulfan - λ-Cyhalothrin	-	0,276 (0,029*)
38	Fenthion sulfone - Methidathion	-	0,275 (0,032*)
39	Diazinon - Endosulfan sulfate	-	0,262 (0,038*)
40	Endosulfan sulphate - λ-Cyhalothrin	-	0,260 (0,040*)
41	Dimethoate - Parathion methyl	-	0,259 (0,040*)
42	Fenthion sulfone-Parathion methyl	-	0,253 (0,049*)

*= Στατιστικά σημαντική στην περιοχή εμπιστοσύνης $p < 0,05$, **= Στατιστικά σημαντική στην περιοχή εμπιστοσύνης $p < 0,01$, - = όχι στατιστικά σημαντική στην περιοχή εμπιστοσύνης $p < 0,05$



Αποτελέσματα και Συζήτηση

Διάγραμμα 7.1. Δενδρόγραμμα* ομαδοποίησης των υπολειμμάτων που βρέθηκαν σε όλα τα συμβατικά δείγματα ελαιολάδου (επάνω) και σε όλα τα συμβατικά δείγματα που συλλέχθηκαν από τα ελαιοτριβεία-ανεξάρτητων παραγωγών (κάτω).



*ανάλυση κατηγοριοποίησης των μεταβλητών με κριτήριο την ιεραρχία της διαμέσου της δυαδικής συσχέτισης των μεταβλητών ανάμεσα στις ομάδες που σχηματίζονται

Το dimethoate, ανιχνεύθηκε μόνο σε μίγματα υπολειμμάτων και σχεδόν σε όλα τα μίγματα που προσδιορίστηκαν σε ένα δείγμα (συνολικά προσδιορίστηκαν 42 σημαντικές συσχετίσεις εκ των οποίων οι 14 περιλάμβαναν τη συσχέτιση του dimethoate ή του μεταβολίτη του omethoate και άλλων ενώσεων).

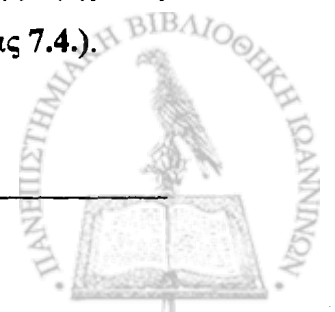
Η πιο ισχυρή σχέση μεταξύ διαφορετικών υπολειμμάτων, προσδιορίστηκε ανάμεσα στα υπολείμματα των dimethoate και fenthion. Οι δυο δραστικές, προσδιορίστηκαν μαζί στο 52% των δειγμάτων και παρουσιάζεται ισχυρή συσχέτιση και στις δυο σειρές δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν, υποδεικνύοντας έτσι την συνδυασμένη εφαρμογή τους στους ελαιώνες.

Παρά το γεγονός ότι οι δραστικές ουσίες fenthion-endosulfan προσδιορίστηκαν μαζί στο 29% των δειγμάτων οι δυο δραστικές δεν βρέθηκε να συσχετίζονται, υποδεικνύοντας την μη συνδυασμένη εφαρμογή τους. Οι δραστικές ουσίες dimethoate-endosulfan προσδιορίστηκαν μαζί στο 35% των δειγμάτων και ασθενής συσχέτιση παρουσιάστηκε μόνο μεταξύ του μεταβολίτη omethoate και των ισομερών ενώσεων α- και β- endosulfan.

Γενικά, η δυαδική συσχέτιση των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν υπέδειξε τις ακόλουθες ομάδες υπολειμμάτων: α) parathion methyl, malathion, dimethoate, fenthion και methidathion, β) λ-cyhalothrin, endosulfan και diazinon και γ) chlorpyrifos και azinphos methyl (διάγραμμα 7.1. για τα συμβατικά).

Ο συνδυασμός α μπορεί να θεωρηθεί ως ο επικρατέστερος στην προστασία της ελιάς από τον Δάκο, το Λεκάνιο και τον Πυρηνοτρήτη με ψεκασμούς methidathion μέχρι τέλη Αυγούστου και δολωματικούς ψεκασμούς ή και ψεκασμούς καλύψεως φυλλώματος των fenthion (εφαρμογή έως 40 ημέρες πριν την σύγκομιδή) και dimethoate (μέχρι και 15 ημέρες πριν την σύγκομιδή) (Πίνακας 7.4.). Όσον αφορά τα υπολείμματα του parathion methyl, θα μπορούσαν να προέρχονται και από τον συνδυασμό του με dimethoate καθώς υπήρχε στην αγορά σχετικό σκεύασμα μίγματος των δυο δραστικών ουσιών σε αναλογία 20% έκαστον. Το εντομοκτόνο malathion προσδιορίστηκε σε ένα μόνο δείγμα λαμπάντε ελαιολάδου της περιοχής της Πρέβεζας.

Το μη εγκεκριμένο πλέον στην καλλιέργεια της ελιάς endosulfan, εφαρμόζεται νωρίς την άνοιξη και έχει μεγάλο χρόνο παραμονής στον ελαιόκαρπο. Το συμπέρασμα αυτό, επιβεβαιώνεται από την συσχέτιση που προκύπτει στα υπολείμματα των endosulfan (χρόνος εφαρμογής έως την άνθηση, όσο ήταν εγκεκριμένο), λ-cyhalothrin (εφαρμογή έως τα μέσα Ιουλίου) και diazinon (έως τα μέσα Ιουλίου). Τα προαναφερόμενα φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται κυρίως κατά του Πυρηνοτρήτη (ή/και άλλων κοκκοειδών) και οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες σε συνδυασμό με τις συνιστώμενες δοσολογίες εφαρμογής τους στα ελαιόδεντρα θα μπορούσαν και πάλι να ερμηνεύσουν την συσχέτιση (Πίνακας 7.4.).



Αποτελέσματα και Συζήτηση

Πίνακας 7.4. Εμπορικά σκευάσματα φυτοφαρμάκων και συνιστώμενες δοσολογίες εφαρμογής τους στην καλλιέργεια της ελιάς (Πηγή: Γιαννοπολίτης, 2001).

Δραστική ουσία	Σκεύασμα	Εφαρμογή	Μεσοδιάστημα πριν την συγκομιδή
Azinphos methyl	25% WP	Πυρηνοτρήτης: 130-160 g / 100 L H ₂ O Μαργαρόνια: 200-250 g / 100 L H ₂ O Κοκκοειδή: 200 g / 100 L H ₂ O	Έως τέλη Αυγούστου
Chlorpyrifos	25% WP	Παρλατόρια, Ασπιδιωτός, Λεκάριο, Πολλίνια, Πυρηνοτρήτης, Ρυγχίτης: 300 g / 100 L H ₂ O / ha	Έως τέλη Αυγούστου
	48% EC	100-125 ml / 100 L H ₂ O / ha	
Diazinon	40% WP	Πυρηνοτρήτης, Καλόκορις, Θρίτας, Ρυγχίτης: 75-125 g / 100 L H ₂ O Ακάρεα: 150-200 g / 100 L H ₂ O	Έως μέσα Ιουλίου
	60% EC	Πυρηνοτρήτης, Καλόκορις, Θρίτας, Ρυγχίτης: 50-85 ml/100 L H ₂ O Ακάρεα: 100-135 ml / 100 L H ₂ O	
Dimethoate	40% EC	Δολωματικοί: 0,3% στο δόλωμα Ψεκασμοί καλύψεως (Δάκος, Πυρηνοτρήτης, Φλοιοτρίβης, Ρυγχίτης, Φυλλοφάγα και Φλοιοφάγα έντομα): 75 ml / 100 L H ₂ O	15 ημέρες (δολωματικοί ψεκασμοί) και 20 ημέρες (ψεκασμοί καλύψεως)
Dimethoate-Parathion methyl*	20%/20% EC	Πυρηνοτρήτης, Δάκος, Ρυγχίτης: 80-120 ml / 100 L H ₂ O	60 ημέρες
Endosulfan	35,2 EC	Πυρηνοτρήτης, Βαμβακάδα κ.α.: 210-280 ml / 100 L H ₂ O	Έως την άνθηση (Μάιο)
	47% WP	Πυρηνοτρήτης, Βαμβακάδα: 150-200 g / 100 L H ₂ O	
Ethion	50% EC	Κοκκοειδή: 150 ml / 100 L H ₂ O	28 ημέρες
Fenthion	50% EC	Δάκος, Πυρηνοτρήτης, Μαργαρόνια: 100 ml / 100 L H ₂ O	40 ημέρες
λ-Cyhalothrin	5% EC ή WP	Πυρηνοτρήτης: 10 ml / 100 L H ₂ O για την ανθόβια και 20 ml / 100 L H ₂ O για την καρπόβια γενιά	Έως 15 Ιουλίου
Methidathion	40% EC ή WP	Πυρηνοτρήτης, Καλόκορις, Βαμβακάδα, Ρυγχίτης, Ακάρεα: 75 ml / 100 L H ₂ O Λεκάριο, Παρλατόρια, Ασπιδιωτός: 125 ml / 100 L H ₂ O	Έως τέλη Αυγούστου

WP = βρέξιμη σκόνη, EC = γαλακτοποιήσιμο αιώρημα



Τα azinphos methyl και chlopryifos, δεν επιτρέπεται να εφαρμοστούν μετά το τέλος Αυγούστου ενώ οι συνιστώμενες ποσότητες εφαρμογής τους στους ελαιώνες (Πίνακας 7.4.) είναι αντιστρόφως ανάλογες των ποικιοτήτων τους, καθιστώντας έτσι λογική την συσχέτιση των υπολειμμάτων τους στο ελαιόλαδο. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι εκτός από το endosulfan και το chlopryifos δεν είναι πλέον εγκεκριμένο για χρήση στην καλλιέργεια της ελιάς.

7.3. Εκτίμηση των επιπέδων συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν στα ελαιόλαδα διαφορετικής προέλευσης και ποιοτικής κατάταξης

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των υπολειμμάτων που βρέθηκαν στις επιμέρους κατηγορίες των ελαιόλαδων που εξετάστηκαν.

7.3.1. Επίπεδα συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο συμβατικής καλλιέργειας ανεξάρτητων παραγωγών και στο τυποποιημένο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο

Στον πίνακα 7.5., παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των 45 δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου που συλλέχθηκαν από τα ελαιοτριβεία και προέρχονται από ελαιόκαρπο συμβατικής καλλιέργειας ανεξάρτητων παραγωγών. Οι μέσες συγκεντρώσεις που παρουσιάζονται στον πίνακα 7.5. περιλαμβάνουν και τις συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης θεωρώντας τις ίσες με το μισό του ορίου ποσοτικοποίησης τους στην μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε. Οι μη θετικές ανιχνεύσεις αντικαταστάθηκαν με 0. Σε τρία από τα 45 δείγματα δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων (~7%) ενώ από τις 20 ενώσεις που βρέθηκαν συνολικά στα δείγματα που εξετάστηκαν, προσδιορίστηκαν οι 15. Δεν προσδιορίστηκαν τα πυρεθροειδή εντομοκτόνα *α-cypermethrin*, *fenvalerate* και *deltamethrin*, το οργανοφωσφορικό *parathion methyl* και το οργανοφωσφορικό *malathion*.

Ο αριθμός διαφορετικών υπολειμμάτων σε ένα δείγμα κυμάνθηκε από 1 έως 7 περιλαμβάνοντας όλους τους συνδυασμούς των χημικών κατηγοριών των εντομοκτόνων που προσδιορίστηκαν συνολικά.



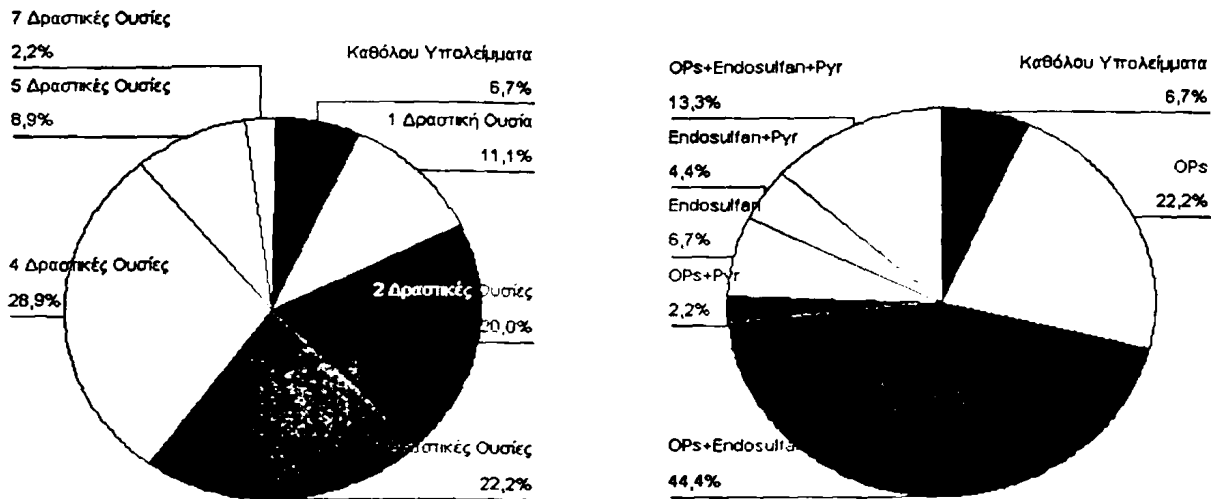
Αποτελέσματα και Συζήτηση

Πίνακας 7.5. Υπολείμματα φυτοφαρμάκων που ανιχνεύτηκαν στα 45 δείγματα εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου συμβατικής καλλιέργειας, ανεξάρτητων παραγωγών.

Δραστική ουσία	Μέση τιμή (μg/kg)	Εύρος συγκεντρώσεων (μg/kg)	Θετικές ανιχνεύσεις (n)	n >MRL	MRLs (μg/kg)
Omethoate	21,5	4,8-34,6	11 (1) ^c	0	200
Dimethoate	11,7	2,4-49,3	32 (5)	0	2000
Ολικό dimethoate	18,4	2,4-52,3	33 (5)	0	2000
Diazinon	4,0	3,8-4,2	2	0	20
Parathion methyl	δ.α.	δ.α.	0	0	200
Malathion	δ.α.	δ.α.	0	0	500
Fenthion	158,4	10,1-588,5	30	0	-
Fenthion sulfoxide	62,7	4,2-206,6	31 (1)	0	-
Fenthion sulfone	32,6	6,0-130,7	27 (6)	0	-
Ολικό fenthion	236,7	10,1-686,2	32	0	2000
Chlorpyrifos	19,6	14,2-26,8	4	0	50
Quinalphos	-	29,1	1	0	50
Methidathion	12,1	5,6-19,1	4	0	1000
Ethion	34,5	1,6-82,1	7	0	100
Azinphos methyl	31,4	23,0-56,4	4 (3)	0	500
α-Endosulfan	11,0	5,0-24,0	11	0	-
β-Endosulfan	8,2	6,3-11,4	5	-	-
Endosulfan sulfate	22,3	5,7-44,7	28	-	-
Ολικό endosulfan	28,1	5,7-56,5	28	2	50
λ-Cyhalothrin	16,7	11,1-19,5	8	0	20
α-Cypermethrin	δ.α.	δ.α.	0	0	50
Fenvalerate I	δ.α.	δ.α.	0	0	-
Fenvalerate II	δ.α.	δ.α.	0	0	-
Fenvalerate (Σύνολο ισομερών)	δ.α.	δ.α.	0	0	20
Deltamethrin	δ.α.	δ.α.	0	0	100

n = αριθμός δειγμάτων, δ.α. = δεν ανιχνεύτηκε, BQL= κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

Ο επικρατέστερος αριθμός διαφορετικών υπολειμμάτων σε ένα δείγμα ήταν ίσος με τέσσερα. Στο σχήμα 7.5, παρουσιάζονται τα αντίστοιχα ποσοστά των υπολειμμάτων που ανιχνεύτηκαν σε ένα δείγμα. Στο μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων προσδιορίστηκαν οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα μαζί με endosulfan (~44%) ή μόνο οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα (~22%) ενώ αξιοσημείωτο είναι και το ποσοστό των δειγμάτων το οποίο περιείχε υπολείμματα όλων των χημικών κατηγοριών (~13%).



Σχήμα 7.5. Ποσοστά των δειγμάτων εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων συμβατικών καλλιεργειών με βάση τον αριθμό (αριστερά) και την σύσταση (δεξιά) των διαφορετικών υπολειμμάτων σε ένα δείγμα (OPs= οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα, Pyr= πυρεθροειδή εντομοκτόνα).

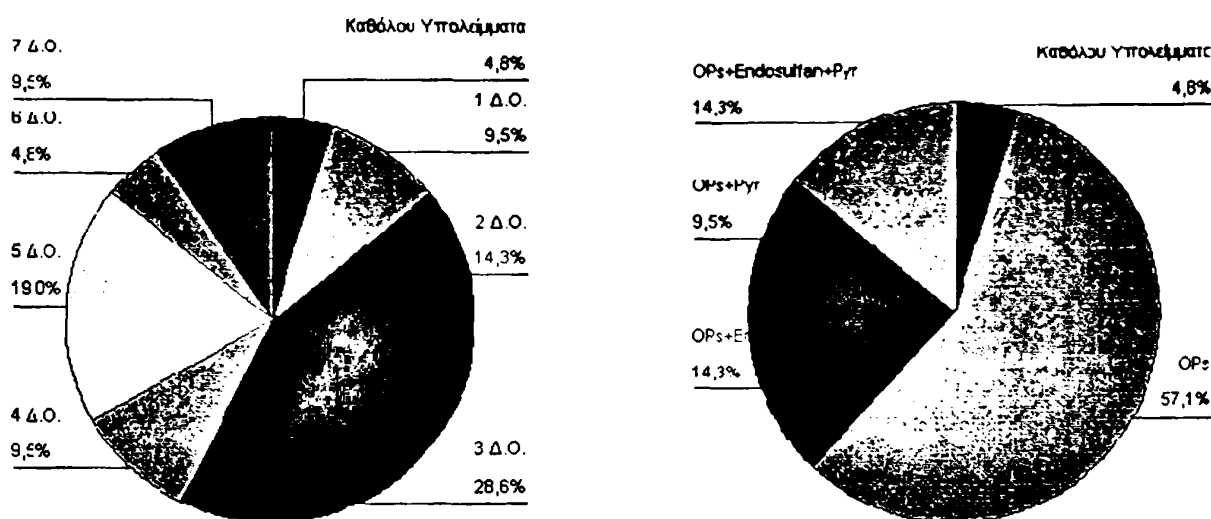
Πίνακας 7.6. Υπολείμματα φυτοφαρμάκων που ανιχνεύτηκαν στα 21 δείγματα τυποποιημένου εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου.

Δραστική ουσία	Μέση τιμή (μg/kg)	Εύρος συγκεντρώσεων (μg/kg)	Θετικές Ανιχνεύσεις (n)	n >MRL	MRLs (μg/kg)
Omethoate	-	45,1	1	0	200
Dimethoate	3,5	2,4-8,6	17 (13) ^c	0	2000
Ολικό dimethoate	6,2	2,4-53,8	17	0	2000
Diazinon	4,0	3,3-4,8	2	0	20
Parathion methyl	11,1	10,0-12,2	2	0	200
Malathion	δ.α.	δ.α.	0	0	500
Fenthion	24,2	2,3-61,2	19 (1)	0	-
Fenthion sulfoxide	33,7	4,2-93,5	19 (2)	0	-
Fenthion sulfone	6	6	8 (8)	0	-
Ολικό fenthion	60,7	6,5-147,4	19	0	2000
Chlorpyrifos	11,8	10,4-13,2	2	0	50
Quinalphos	δ.α.	δ.α.	0	0	50
methidathion	6,7	2,2-11,1	4 (1)	0	1000
Ethion	-	2,4	1	0	100
Azinphos methyl	δ.α.	δ.α.	0	0	500
α-Endosulfan	6,7	6,2-7,2	2	0	-
β-Endosulfan	7,7	5,9-9,6	2	-	-
Endosulfan sulfate	28,1	12,6-52,7	6	-	-
Ολικό endosulfan	32,9	12,6-56,4	6	1	50 ^c
λ-Cyhalothrin	18,1	16,7-19,5	2	0	20
α-Cypermethrin	-	48,9	1	0	50
Fenvalerate I	BQL	BQL	2 (2)	0	-
Fenvalerate II	BQL	BQL	2 (2)	0	-
Fenvalerate (Σύνολο ισομερών)	BQL	BQL	2 (2)	0	20
Deltamethrin	45,2	43,3-47,6	3	0	100

n = αριθμός δειγμάτων, δ.α. = δεν ανιχνεύτηκε, BQL= κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης



Στον πίνακα 7.6., παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα των 21 τυποποιημένων δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιόλαδου. Οι μέσες συγκεντρώσεις που παρουσιάζονται στον πίνακα περιλαμβάνουν και τις συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης θεωρώντας τες ίσες με το μισό του ορίου ποσοτικοποίησης τους στην μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε. Στο τυποποιημένο ελαιόλαδο το ποσοστό των δειγμάτων στα οποία δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων περιορίστηκε στο ~4,8%, αφού σε μόνο ένα δείγμα δεν προσδιορίστηκαν υπολείμματα σε ποσότητα άνω του ορίου ανίχνευσης τους με την μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε. Συνολικά προσδιορίστηκαν 17 από τις 20 δραστικές ουσίες που ανιχνεύτηκαν στο ελαιόλαδο. Δεν προσδιορίστηκαν τα malathion και quinalphos τα οποία δεν ανιχνεύτηκαν παρά σε 2 μεμονωμένα δείγματα από τα εκατό που εξετάστηκαν και δεν ανιχνεύτηκε και το azinphos methyl που επίσης παρουσίασε πολύ χαμηλή συχνότητα ανίχνευσης (5%). Το πυρεθροειδές fenvalerate και ο μεταβολίτης fenthion sulfone, ανιχνεύτηκαν σε ποσότητες κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης. Ο αριθμός των διαφορετικών υπολειμμάτων σε ένα δείγμα κυμάνθηκε από 1-7 περιλαμβάνοντας τους συνδυασμούς των χημικών κατηγοριών των εντομοκτόνων που παρουσιάζονται στο σχήμα 7.6..



Σχήμα 7.6. Ποσοστά των δειγμάτων τυποποιημένου εξαιρετικού παρθένου ελαιόλαδου συμβατικών καλλιεργειών με βάση τον αριθμό (αριστερά) και την σύσταση (δεξιά) των διαφορετικών υπολειμμάτων σε ένα δείγμα (Δ.Ο.= δραστική ουσία, OPs= οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα, Pyt= πυρεθροειδή εντομοκτόνα).

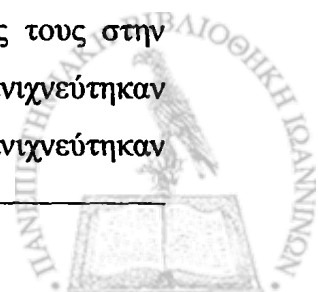
Στο μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων προσδιορίστηκαν μόνο οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα (~57%), ενώ τα αμέσως μεγαλύτερα ποσοστά των δειγμάτων βρέθηκαν να

περιέχουν οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα μαζί με endosulfan (~14%) και υπολείμματα όλων των χημικών κατηγοριών (~14%). Σε κανένα των τυποποιημένων δειγμάτων δεν προσδιορίστηκαν μόνο πυρεθροειδή ή μόνο endosulfan ή μίγματα των προαναφερόμενων μόνο εντομοκτόνων. Το τελευταίο αποτέλεσμα θεωρείται αναμενόμενο, αφού το μεγαλύτερο ποσοστό των ελαιόλαδων που έχουν αναλυθεί την τελευταία δεκαπενταετία περιέχουν υπολείμματα οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων και τα εμπορικά συνήθως είναι μίγματα ελαιόλαδων διαφορετικών παραγωγών. Στην τελευταία παρατήρηση στηρίζεται και ο μεγαλύτερος αριθμός διαφορετικών υπολειμμάτων που προσδιορίστηκαν στο τυποποιημένο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο έναντι του εξαιρετικού παρθένου των παραγωγών.

Συγκρίνοντας περαιτέρω, τις συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων στο τυποποιημένο και μη, εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο με την μη παραμετρική δοκιμή Mann Whitney, στα τυποποιημένα ελαιόλαδα προσδιορίστηκαν αξιοσημείωτα χαμηλότερες συγκεντρώσεις dimethoate (μητρικής ένωσης) ($p < 0,001$), ολικού dimethoate ($p < 0,001$) και ολικού fenthion ($p < 0,001$) συμπεριλαμβανομένης της συγκέντρωσης fenthion (μητρικής ένωσης) ($p < 0,001$) και των μεταβολιτών fenthion sulfoxide ($p = 0,043$) και fenthion sulfone ($p = 0,001$). Στο σημείο αυτό θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι τα τυποποιημένα δείγματα ελαιολάδου είναι από σοδειά προηγούμενης ελαιοκομικής περιόδου και οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις των dimethoate και fenthion μπορούν να αποδοθούν στην διάσπασή τους κατά την αποθήκευση του ελαιολάδου ή/και πιο πιθανά στην αραιώση των υπολειμμάτων από την ανάμιξη των ελαιολάδων διαφορετικών παραγωγών.

7.3.2. Επίπεδα συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν στα παρθένα και λαμπάντε ελαιόλαδα ελαιοτριβείου συμβατικής καλλιέργειας

Η χαμηλότερη ποιότητα του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου είναι το παρθένο ελαιόλαδο και σε αυτή την ποιότητα κατατάχθηκαν 15 από τα 63 δείγματα ελαιοτριβείου συμβατικής καλλιέργειας. Στον πίνακα 7.7., παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολειμμάτων που προσδιορίστηκαν στο παρθένο ελαιόλαδο. Οι μέσες συγκεντρώσεις που παρουσιάζονται στον πίνακα περιλαμβάνουν και τις συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης θεωρώντας τις ίσες με το μισό του ορίου ποσοτικοποίησης τους στην μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε. Σε 4 δείγματα παρθένου ελαιολάδου, δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων (~26,7%) ενώ από τις 20 δραστικές ουσίες που ανιχνεύτηκαν



Αποτελέσματα και Συζήτηση

συνολικά προσδιορίστηκαν οι 14. Δεν ανιχνεύτηκαν τα πυρεθροειδή εντομοκτόνα εκτός του λ-cyhalothrin, όπως και στην περίπτωση των εξαιρετικών ελαιόλαδων και τα οργανοφωσφορικά malathion, quinalphos και diazinon.

Πίνακας 7.7. Υπολείμματα που ανιχνεύτηκαν στα 15 δείγματα παρθένου ελαιολάδου συμβατικής καλλιέργειας που συλλέχθηκαν από τα διάφορα ελαιοτριβεία.

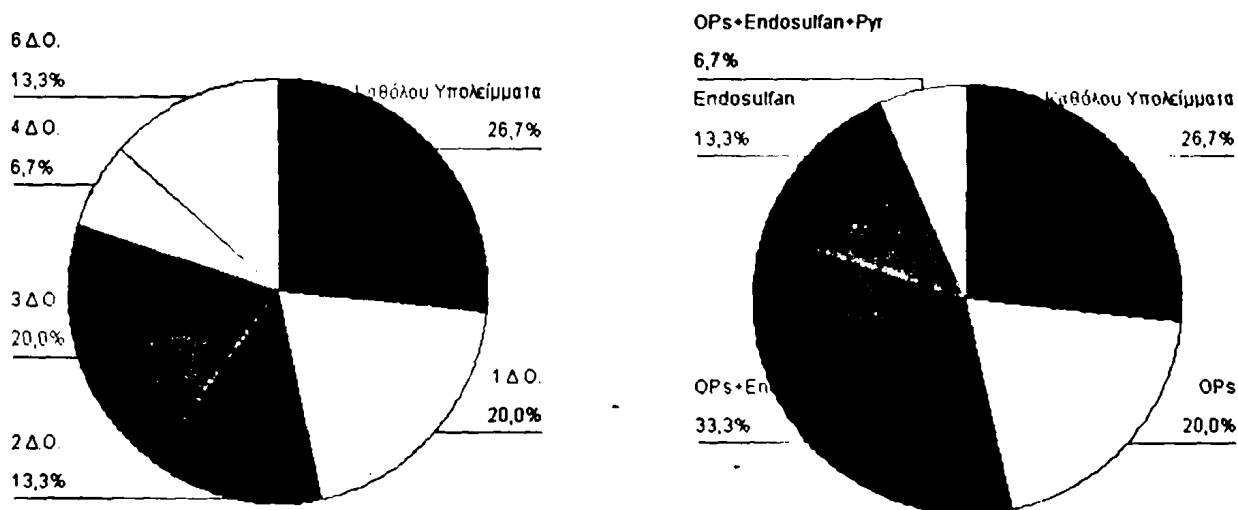
Δραστική ουσία	Μέση τιμή (μg/kg)	Εύρος συγκεντρώσεων (μg/kg)	Θετικές Ανιχνεύσεις (n)	n >MRL	MRLs (μg/kg)
Omethoate	-	10,2	1	0	200
Dimethoate	13,6	2,4-31,8	6 (1)	0	2000
Ολικό dimethoate	14,9	7,3-31,8	6	0	2000
Diazinon	δ.α.	δ.α.	0	0	20
Parathion methyl	6,8	5,4-8,2	2	0	200
Malathion	δ.α.	δ.α.	0	0	500
Fenthion	47,3	10,2-199,2	9	0	-
Fenthion sulfoxide	48,1	4,2-155,0	8 (1)	0	-
Fenthion sulfone	30,5	6,0-60,7	6 (1)	0	-
Ολικό fenthion	110,4	10,7-284,4	9	0	2000
Chlorpyrifos	51,3	50,94-51,6	2	2	50
Quinalphos	δ.α.	δ.α.	0	0	50
Methidathion	-	6,6	1	0	1000
Ethion	-	3,3	1	0	100
Azinphos methyl	-	438,4	1	0	500
α-Endosulfan	-	6,7	1	0	-
β-Endosulfan	-	12,8	1	-	-
Endosulfan sulphate	13,9	6,0-24,7	7	-	-
Ολικό endosulfan	16,6	6,0-41,2	7	0	50 ^c
λ-Cyhalothrin	-	14,4	1	0	20
α-Cypermethrin	δ.α.	δ.α.	0	0	50
Fenvalerate I	δ.α.	δ.α.	0	0	-
Fenvalerate II	δ.α.	δ.α.	0	0	-
Fenvalerate	δ.α.	δ.α.	0	0	20
(Σύνολο ισομερών)	δ.α.	δ.α.	0	0	20
Deltamethrin	δ.α.	δ.α.	0	0	100

n = αριθμός δειγμάτων, δ.α. = δεν ανιχνεύτηκε, BQL= κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

Ο αριθμός των υπολειμμάτων σε ένα δείγμα κυμάνθηκε από 1-6 (χωρίς να προσδιοριστούν 5 διαφορετικά υπολείμματα σε ένα δείγμα) και η σύσταση των υπολειμμάτων σε ένα δείγμα στα περισσότερα δείγματα ήταν οργανοφωσφορικά και endosulfan (33,3%) ή μόνο οργανοφωσφορικά (20%) (σχήμα 7.7.).

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων με αυτά των εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων ελαιοτριβείων, δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές (δοκιμή Mann-Whitney) στα περισσότερα υπολείμματα, εκτός του fenthion (μητρική ένωση,

$p = 0,042$), που προσδιορίστηκε σε υψηλότερα ποσοστά στα εξαιρετικά παρθένα. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές που προσδιορίστηκαν κατά την σύγκριση των επιπέδων των υπολειμμάτων που προσδιορίστηκαν στο παρθένο ελαιόλαδο με τα αντίστοιχα που ανιχνεύτηκαν στο τυποποιημένο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο εστιάζονται στα επίπεδα των dimethoate και fenthion sulfone που προσδιορίστηκαν σε υψηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης στο παρθένο ελαιόλαδο ελαιοτριβείου αλλά και στα υπολείμματα του endosulfan (μεταβολίτης και άθροισμα υπολειμμάτων), τα οποία προσδιορίστηκαν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στο τυποποιημένο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο.



Σχήμα 7.7. Ποσοστά των δειγμάτων παρθένου ελαιολάδου συμβατικών καλλιεργειών με βάση τον αριθμό (αριστερά) και την σύσταση (δεξιά) των διαφορετικών υπολειμμάτων σε ένα δείγμα (Δ.Ο.= δραστική ουσία, OPs= οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα, Pyr= πυρεθροειδή εντομοκτόνα).

Της κατηγορίας του παρθένου ελαιολάδου ακολουθεί η κατηγορία του λαμπάντε ελαιολάδου, στην οποία κατατάχθηκαν 3 από τα 63 δείγματα που συλλέχθηκαν από τα ελαιοτριβεία. Όσον αφορά τα επίπεδα των υπολειμμάτων στα 3 ελαιόλαδα λαμπάντε, σε ένα δείγμα δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων, σε ένα ανιχνεύτηκε chlopyrifos σε συγκέντρωση 16,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ και στο τρίτο προσδιορίστηκαν υπολείμματα 6 οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις (90,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dimethoate, 28,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ parathion methyl, 23,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ malathion, 767,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ fenthion, 161,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ fenthion sulfoxide, 69,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ fenthion sulfone, 19,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ methidathion και 17,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ethion).

Όπως έχει αναφερθεί σε σχετικές έρευνες, οι κύριοι λόγοι που οδηγούν σε ποιοτικά υποβαθμισμένο ελαιόλαδο είναι η προσβολή του ελαιόκαρπου από τον Δάκο (*Dacus oleae*)

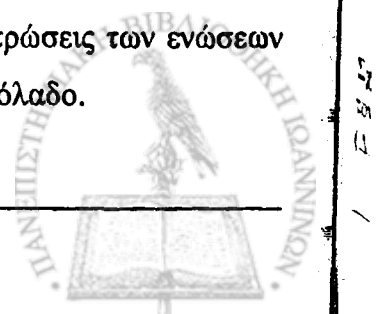
(Sharaf, 1980 και Karatos et al., 1984) και το χρονικό διάστημα και οι συνθήκες αποθήκευσης του ελαιοκάρπου πριν την ελαιοποίησή του (Boskou, 1996) ενώ η υπερωρίμανση του καρπού πριν την συγκομιδή του (Kiritsakis et al., 1992), έχει βρεθεί να συμβάλει ελάχιστα στην αύξηση της οξύτητας. Τα χαμηλότερα επίπεδα υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα δείγματα παρθένου ελαιολάδου ελαιοτριβείων σε σχέση με τα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα, αλλά και τα αποτελέσματα των 3 δειγμάτων ελαιολάδου λαμπάντε, θα μπορούσαν να συσχετιστούν με την προσβολή του ελαιοκάρπου από το Δάκο με την υποφαινόμενη, ανεπαρκή φυτοπροστασία των ελαιόδεντρων.

7.3.3. Επίπεδα συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν στο τυποποιημένο ελαιόλαδο

Στον πίνακα 7.8., παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα 6 τυποποιημένα κοινά ελαιόλαδα (μίγματα παρθένων και εξευγενισμένων ελαιολάδων). Οι μέσες συγκεντρώσεις που παρουσιάζονται στον πίνακα περιλαμβάνουν και τις συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης θεωρώντας τες ίσες με το μισό του ορίου ποσοτικοποίησης τους στην μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε.

Στο τυποποιημένο ελαιόλαδο προσδιορίστηκαν 15 από τις 20 δραστικές ουσίες που ανιχνεύθηκαν. Δεν προσδιορίστηκαν τα οργανοφωσφορικά χαμηλής συχνότητας ανίχνευσης diazinon, malathion, quinalphos, methidathion και azinphos methyl. Σε όλα τα δείγματα προσδιορίστηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων τα οποία κυμάνθηκαν από 1-7 διαφορετικά υπολείμματα σε ένα δείγμα. Το μεγαλύτερο ποσοστό σύστασης των υπολειμμάτων σε αυτά τα δείγματα ήταν πυρεθροειδή εντομοκτόνα (σχήμα 7.8.).

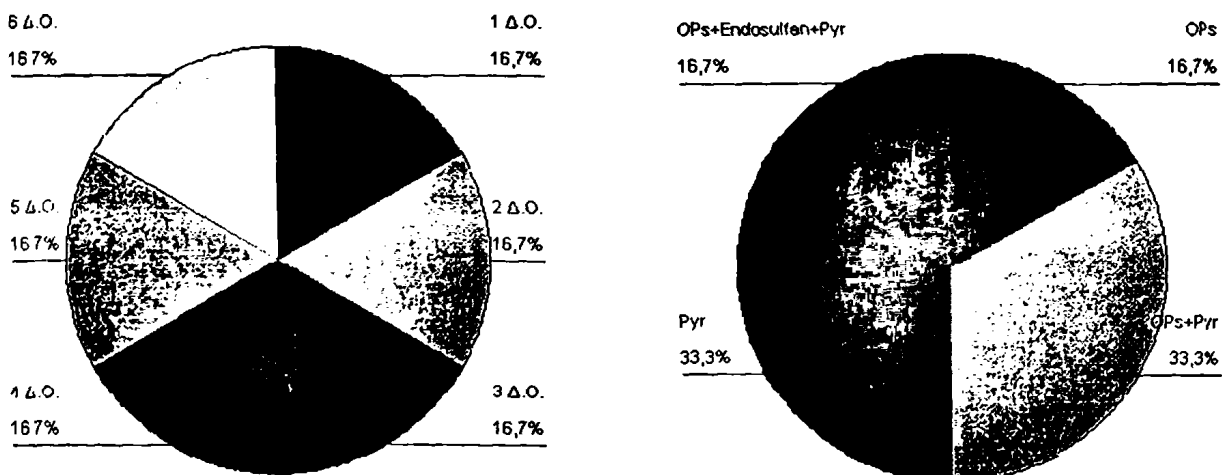
Κατά την σύγκριση των επιπέδων συγκέντρωσης των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο τυποποιημένο ελαιόλαδο και στις άλλες κατηγορίες ελαιολάδων, στατιστικά σημαντικές ($p < 0,05$, δοκιμή Mann-Whitney) παρουσιάστηκαν οι συγκεντρώσεις των omethoate, fenthion (μητρική ένωση) και ολικού fenthion στο εξαιρετικό παρθένο ανεξάρτητων παραγωγών (υψηλότερες των εξαιρετικών παρθένων) και η συγκέντρωση του ολικού dimethoate στο τυποποιημένο εξαιρετικό ελαιόλαδο (χαμηλότερη των εξαιρετικών παρθένων) ενώ δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις των ενώσεων που προσδιορίστηκαν στο παρθένο ελαιόλαδο και το τυποποιημένο ελαιόλαδο.



Πίνακας 7.8. Υπολείμματα φυτοφαρμάκων που ανιχνεύτηκαν στα 6 δείγματα τυποποιημένου ελαιολάδου.

Δραστική ουσία	Μέση τιμή (μg/kg)	Εύρος συγκεντρώσεων (μg/kg)	Θετικές ανιχνεύσεις (n)	n >MRL	MRLs (μg/kg)
Omethoate	7,9	4,8-14,2	3 (2)	0	200
Dimethoate	6,2	2,4-9,5	3 (1) ^c	0	2000
Ολικό dimethoate	14,1	7,2-23,7	3 (1)	0	2000
Diazinon	δ.α.	δ.α.	0	0	20
Parathion methyl	-	4,9	1	0	200
Malathion	δ.α.	δ.α.	0	0	500
Fenthion	11,6	2,3-18,6	6 (1)	0	-
Fenthion sulfoxide	34,1	11,7-107,7	5 (0)	0	-
Fenthion sulfone	6,0	6,0	2 (2)	0	-
Ολικό fenthion	42,0	2,3-122,8	6 (1)	0	2000
Chlorpyrifos	25,9	21,5-30,2	2	2	50
Quinalphos	δ.α.	δ.α.	0	0	50
Methidathion	δ.α.	δ.α.	0	0	1000
Ethion	-	1,8	1	0	100
Azinphos methyl	δ.α.	δ.α.	0	0	500
α-Endosulfan	-	8,0	1	0	-
β-Endosulfan	-	6,0	1	-	-
Endosulfan sulfate	-	10,3	1	-	-
Ολικό endosulfan	-	24,3	1	0	50
λ-Cyhalothrin	-	17,5	1	0	20
α-Cypermethrin	-	18,3	1	0	50
Fenvalerate I	BQL	BQL	2 (2)	BQL	-
Fenvalerate II	BQL	BQL	2 (2)	BQL	-
Fenvalerate (Σύνολο ισομερών)	BQL	BQL	2 (2)	BQL	20
Deltamethrin	BQL	BQL	2 (2)	BQL	100

n = αριθμός δειγμάτων, δ.α. = δεν ανιχνεύτηκε, BQL= κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης



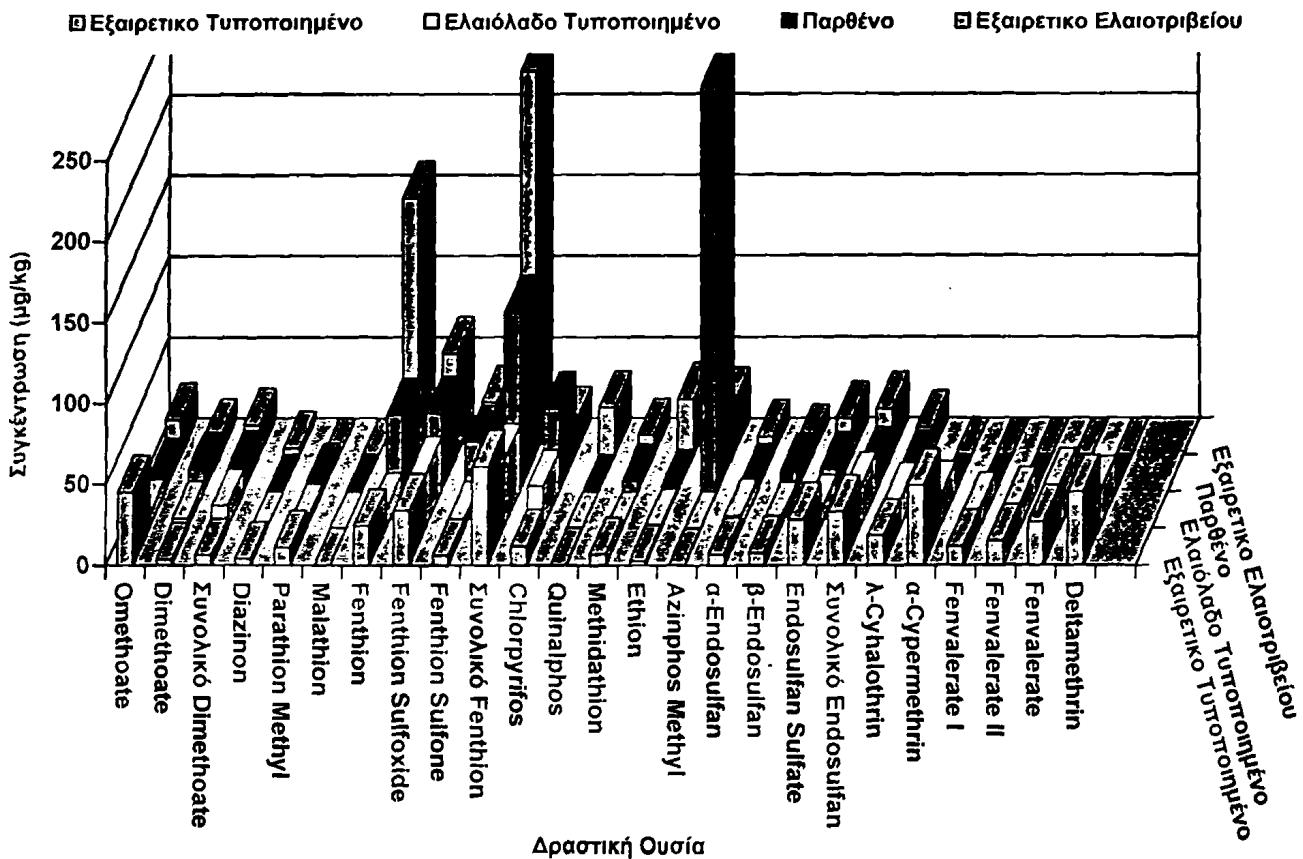
Σχήμα 7.8. Ποσοστά των δειγμάτων τυποποιημένου ελαιολάδου συμβατικών καλλιεργειών με βάση τον αριθμό (αριστερά) και την σύσταση (δεξιά) των διαφορετικών υπολειμμάτων σε ένα δείγμα (Δ.Ο.= δραστική ουσία, OPs= οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα, Pyr= πυρεθροειδή εντομοκτόνα).

7.3.4. Συνολική εκτίμηση των προσδιορισθεισών δραστικών ουσιών και των επιπέδων συγκέντρωσής τους στις διάφορες κατηγορίες ελαιολάδου που εξετάστηκαν

Κατά την παρουσίαση των υπολειμμάτων και των επιπέδων συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν σε κάθε κατηγορία χωριστά στις προηγούμενες ενότητες, επισημάνθηκαν οι στατιστικά σημαντικές διαφορές των ανιχνευθέντων υπολειμμάτων στις μεταξύ κατηγορίες των ελαιολάδων, οι οποίες είναι περιορισμένες στη σύγκριση των ενώσεων που ανιχνεύτηκαν με μεγαλύτερη συχνότητα. Λαμβάνοντας υπόψη το ότι δεν μπορούν να θεωρηθούν στατιστικά σημαντικές οι περαιτέρω διαφορές στα υπολείμματα κυρίως λόγω του ανόμοιου αριθμού δειγμάτων σε κάθε κατηγορία¹, θεωρήθηκε σκόπιμο τα συγκριτικά αποτελέσματα των επιπέδων συγκέντρωσης των υπολειμμάτων να σχολιαστούν περαιτέρω αλλά και να συγκεντρωθούν τα αποτελέσματα σύγκρισης που έχουν ήδη αναφερθεί και σχολιαστεί. Συμπερασματικά λοιπόν, στα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα παρουσιάστηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων, αλλά και τα περισσότερα σε είδος. Τα τυποποιημένα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα της προηγούμενης ελαιοκομικής περιόδου δεν βρέθηκαν να διαφέρουν σημαντικά ως προς τον αριθμό των διαφορετικών υπολειμμάτων και το είδος αυτών αλλά ως προς την σύσταση των διαφορετικών υπολειμμάτων σε ένα δείγμα ($p < 0,05$, δοκιμή Mann-Whitney). Στα τυποποιημένα εξαιρετικά δεν προσδιορίστηκαν δείγματα που να περιέχουν μόνο endosulfan ή μόνο endosulfan και πυρεθροειδή γιατί συνήθως είναι μίγματα εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων που περιέχουν πιθανότατα υπολείμματα οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων. Η διαφορά των χαμηλότερων υπολειμμάτων dimethoate και fenthion μπορεί να εξηγηθεί στην οξείδωση αυτών όπως έχει ήδη αναφερθεί. Όπως παρατηρείται στο σχήμα 7.9., τα πυρεθροειδή εντομοκτόνα προσδιορίστηκαν σε περισσότερα εκ των τυποποιημένων δειγμάτων της ελαιοκομικής περιόδου 2004, ενώ στα δείγματα του τυποποιημένου ελαιολάδου δεν παρατηρείται μείωση αυτών, όπως παρατηρείται να συμβαίνει στις υπόλοιπες δραστικές ενώσεις που προσδιορίστηκαν. Το αποτέλεσμα μπορεί να θεωρηθεί ότι επαληθεύεται από σχετικές μελέτες μείωσης των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων κατά την διαδικασία εξευγενισμού του ελαιολάδων όπου παρατηρήθηκε μη ικανοποιητική

¹ Για παράδειγμα, παρατηρήθηκε ότι η διαφορά των υπολειμμάτων ολικού endosulfan στο τυποποιημένο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο ($n = 21$) βρέθηκε να είναι σημαντική σε σχέση με των παρθένων ελαιόλαδων ελαιοτριβείου ($n = 15$) αλλά όχι σε σχέση με των εξαιρετικών παρθένων ελαιόλαδων ελαιοτριβείου ($n = 45$) και των τελευταίων με των πρώτων δειγμάτων όχι.

απομάκρυνση των πυρεθροειδών ενώσεων σε σχέση με τις δραστικές ουσίες άλλων κατηγοριών (Ruiz Méndez et al., 2005). Λόγω του μεγαλύτερου ποσοστού δειγμάτων που περιέχουν πυρεθροειδή εντομοκτόνα η σύσταση των υπολειμμάτων στα τυποποιημένα ελαιόλαδα θεωρήθηκε στατιστικά σημαντική ($p < 0,05$, δοκιμή Mann-Whitney) σε σύγκριση με το παρθένο και το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο.



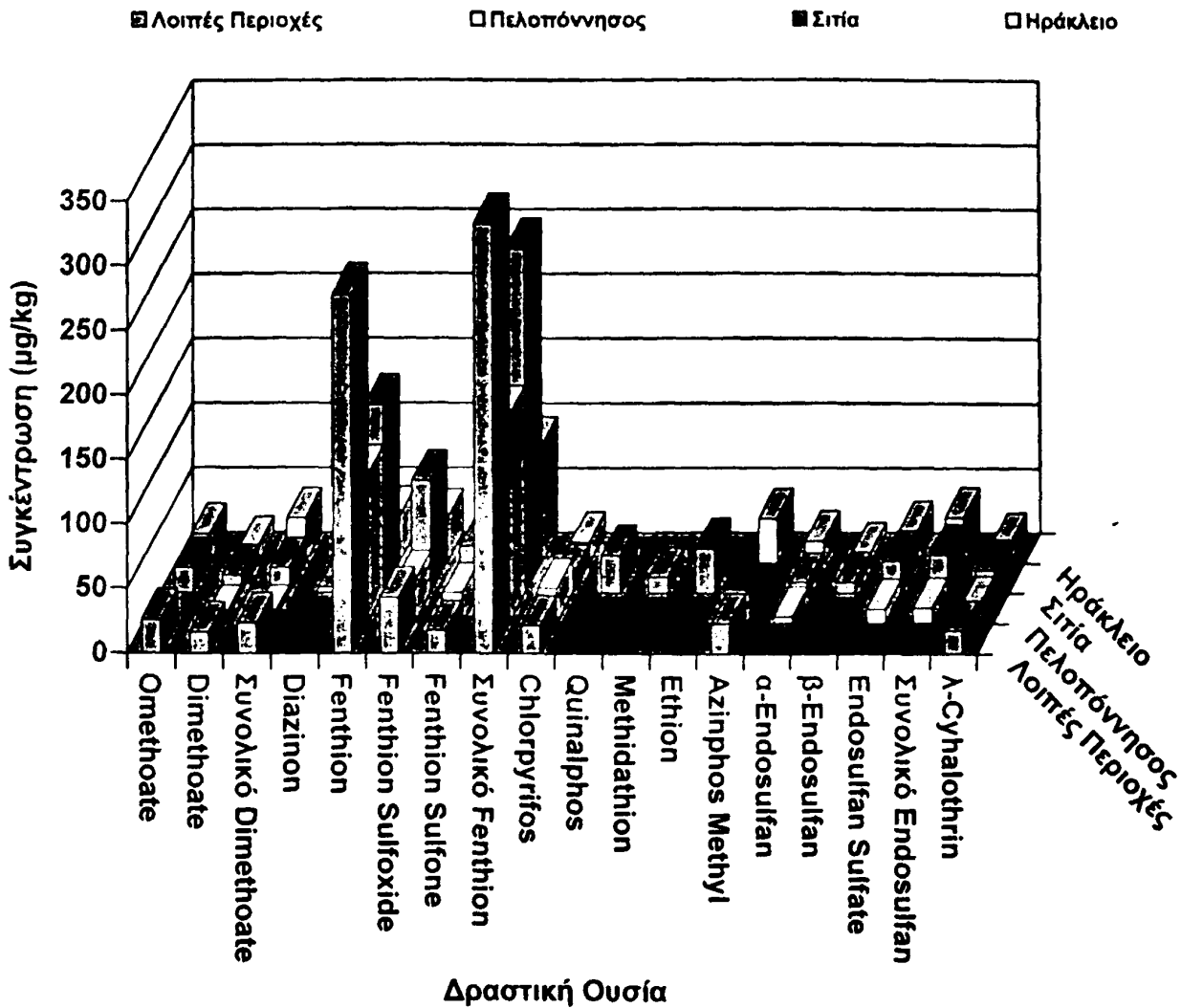
Σχήμα 7.9. Οι αριθμητικοί μέσοι όροι των συγκεντρώσεων των δραστικών ουσιών που ανιχνεύτηκαν σε κάθε κατηγορία ελαιολάδου.

7.4. Επίπεδα συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν στα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα διαφορετικής προέλευσης

Τα αποτελέσματα των θετικών ανιχνεύσεων των επιλεγθεισών δραστικών ουσιών στα δείγματα εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου που συλλέχθηκαν από ελαιοτριβεία, εκτιμήθηκαν με βάση την περιοχή προέλευσης των δειγμάτων. Στη σύγκριση συγκαταλέχθηκαν ξεχωριστά τα τυποποιημένα ελαιόλαδα, σύμφωνα με την αναγραφόμενη περιοχή προέλευσης του ελαιοκάρπου. Στο σχήμα 7.10. παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις (αριθμητικοί μέσοι

Αποτελέσματα και Συζήτηση

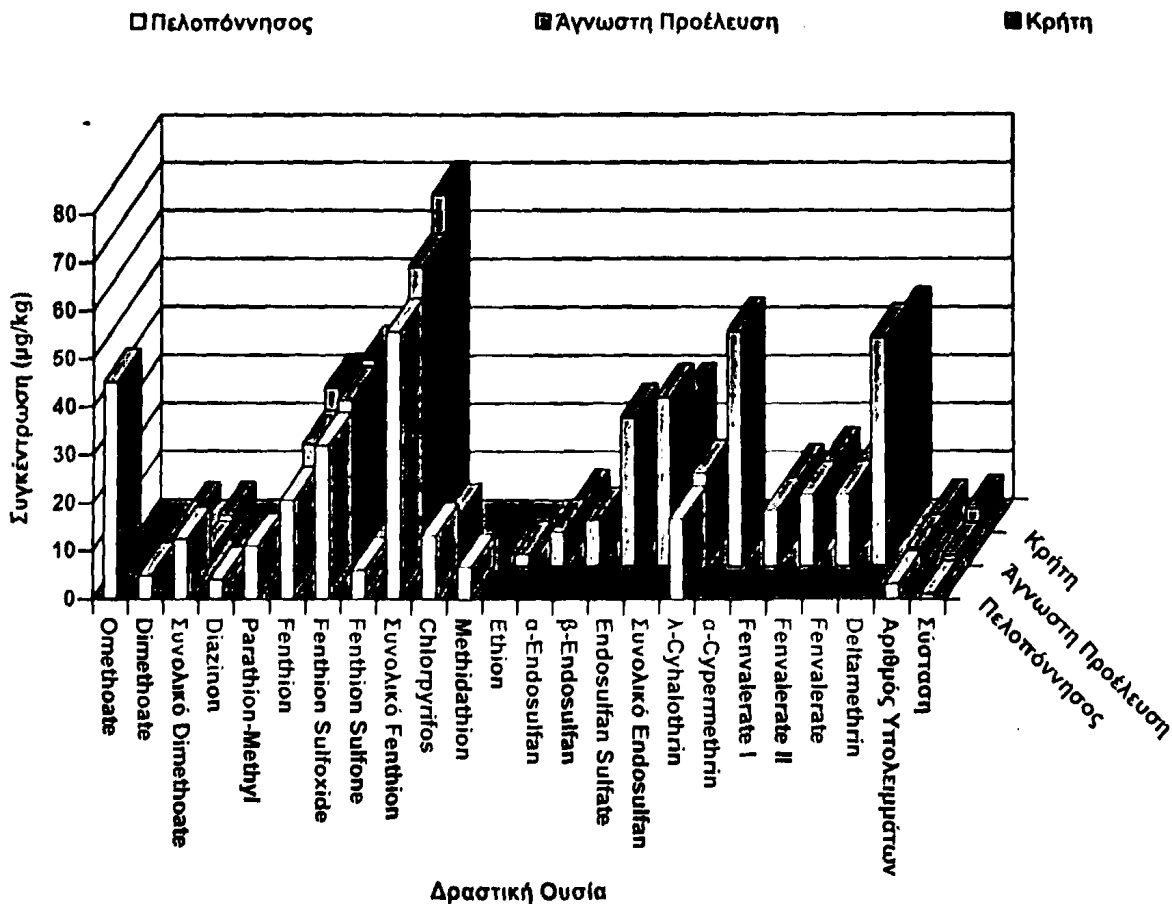
όροι όλων των θετικών ανιχνεύσεων συμπεριλαμβανομένου και των συγκεντρώσεων κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης) σε σχέση με την περιοχή προέλευσης των δειγμάτων.



Σχήμα 7.10. Αριθμητικοί μέσοι όροι των συγκεντρώσεων των δραστικών ουσιών που ανιχνεύτηκαν στα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα των διαφορετικών ελαιοπαραγωγικών περιοχών (οι συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης έχουν αντικατασταθεί με το μισό του ορίου ποσοτικοποίησης της μεθόδου).

Τα δείγματα της Πελοποννήσου σε σχέση με τα δείγματα της Κρήτης (Ν. Λασιθίου και Ν. Ηρακλείου που εξετάστηκαν), βρέθηκαν να περιέχουν λιγότερο dimethoate και endosulfan με στατιστικά σημαντική διαφορά ($p < 0,05$), ενώ επιπλέον τα δείγματα του Ν. Λασιθίου περιείχαν περισσότερο fenthion sulfoxide σε σχέση με τα δείγματα της

Πελοποννήσου και περισσότερο ολικό fenthion σε σχέση με τα δείγματα του Ν. Ηρακλείου ($p < 0,05$). Επίσης τα δείγματα ελαιολάδου που εξετάστηκαν στο Ν. Λασιθίου βρέθηκε να περιέχουν σημαντικά μεγαλύτερο αριθμό υπολειμμάτων σε ένα δείγμα από τα δείγματα της Πελοποννήσου και του Ηρακλείου. Τα δείγματα της Πελοποννήσου σε σχέση με τα δείγματα των άλλων ελαιοπαραγωγικών περιοχών δεν βρέθηκε να έχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στα περιεχόμενα υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων της ελιάς εκτός από την σύσταση των υπολειμμάτων τους. Η σύσταση και ο αριθμός των υπολειμμάτων βρέθηκε να διαφέρει σημαντικά και κατά την σύγκριση των υπολειμμάτων των δειγμάτων της Κρήτης (Λασιθίου και Ηρακλείου) με τα δείγματα των άλλων περιοχών.



Σχήμα 7.11. Αριθμητικοί μέσοι όροι των συγκεντρώσεων των δραστικών ουσιών που ανιχνεύθηκαν στα τυποποιημένα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα των διαφορετικών ελαιοπαραγωγικών περιοχών (οι συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης έχουν αντικατασταθεί με το μισό του ορίου ποσοτικοποίησης της μεθόδου).

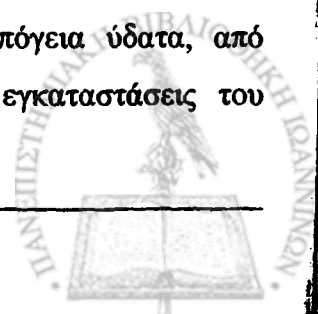
Ανάλογα βρέθηκαν να είναι και τα αποτελέσματα των υπολειμμάτων στα τυποποιημένα δείγματα με ονομασία προέλευσης, οι μέσες συγκεντρώσεις των οποίων παρουσιάζονται στο σχήμα 7.11.. Τα δείγματα της Πελοποννήσου βρέθηκε να περιέχουν μικρότερο αριθμό και επίπεδα συγκέντρωσης υπολειμμάτων, ενώ οι στατιστικά σημαντικές διαφορές που προσδιορίστηκαν ανάμεσα στα δείγματα της Πελοποννήσου και της Κρήτης ήταν στα υπολείμματα endosulfan και deltamethrin.

Εκτός από τις γεωπονικές πρακτικές της κάθε περιοχής το φαινόμενο θα μπορούσε να αποδοθεί στην εξαιρετικά μικρόκαρπη ελαιοποιήσιμη ποικιλία ελιάς που καλλιεργείται στην Κρήτη. Η μικρή επιφάνεια οδηγεί στην μη αποτελεσματική απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων κατά το πλύσιμο της ελιάς ενώ η συγχρόνως μεγαλύτερη απόδοση σε έλαιο που παρουσιάζει η συγκεκριμένη ποικιλία, οδηγεί στην αυξημένη συγκέντρωση των λιπόφιλων υπολειμμάτων στα ελαιόλαδα της περιοχής.

7.5. Ύπαρξη και επίπεδα συγκέντρωσης των επιλεχθέντων δραστικών ουσιών στο βιολογικό ελαιόλαδο

Τα έξι από τα δέκα βιολογικά ελαιόλαδα που εξετάστηκαν δεν περιείχαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων και ανάμεσά τους ήταν και τα 2 εμπορικά βιολογικά ελαιόλαδα. Σε ένα από τα δυο βιολογικά ελαιόλαδα τα οποία προσφέρθηκαν από παραγωγό της Αργολίδας, προσδιορίστηκαν ίχνη (κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης) fenthion και dimethoate και στα υπόλοιπα τρία, τα οποία προσφέρθηκαν από παραγωγούς του Ν. Ηρακλείου, προσδιορίστηκαν υπολείμματα endosulfan σε συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 12,89 έως 37,61 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Οι Tsatsakis et al., 2003 κατά την μελέτη προσδιορισμού fenthion και dimethoate σε συμβατικά και βιολογικά ελαιόλαδα στην περιοχή της Κρήτης, ανίχνευσαν σε μεγάλη συχνότητα στα βιολογικά ελαιόλαδα και τις δυο δραστικές ουσίες σε συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 3,5 έως 21,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ και από 1 έως 9,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ αντίστοιχα. Στην εν λόγω μελέτη οι συγγραφείς απέδωσαν την ύπαρξη των υπολειμμάτων στα ελαιόλαδα βιολογικής καλλιέργειας σε μόλυνση του ελαιοκάρπου από επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, από μεταφορά του φυτοφαρμάκου από γειτονικούς αγρούς ή από τις εγκαταστάσεις του



ελαιοτριβείου κατά την ελαιοποίηση του. Ωστόσο, στην παρούσα μελέτη η συγκέντρωση του endosulfan στα βιολογικά δείγματα δεν διαφέρει από αυτή των συμβατικών δειγμάτων.

7.6. Εκτίμηση της επικινδυνότητας των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων της ελιάς στους καταναλωτές συμβατικού ελαιολάδου

A. Προσδιορισμός Κινδύνου (Hazard Identification)

Τα συνολικά αποτελέσματα του ελέγχου ελαιολάδων για υπολείματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων που χρησιμοποιούνται στην καλλιέργεια της ελιάς, έδειξαν την ύπαρξη τοξικών υπολειμμάτων στο ελαιόλαδο στο 89% των δειγμάτων συμβατικής καλλιέργειας. Η ύπαρξη των φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο, το οποίο αποτελεί προϊόν καθημερινής διατροφής στην μεσογειακή δίαιτα, το καθιστά ως μια από τις πηγές εισόδου τοξικών ουσιών στον ανθρώπινο οργανισμό και για τον λόγο αυτό εκπονήθηκε σχετική μελέτη εκτίμησης της επικινδυνότητας των περιεχόμενων ουσιών που προσδιορίστηκαν. Στον πίνακα 7.9. παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι βασικές τοξικολογικές επιδράσεις που έχουν αναφερθεί για τις δραστικές ουσίες που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα ελαιολάδου που εξετάστηκαν καθώς και η σήμανση που έχει επιβληθεί από τον Οργανισμό Παγκόσμιας Υγείας (WHO) (2005) κατά την αξιολόγηση της κάθε δραστικής με βάση την επικινδυνότητά της. Οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν δεν μπορούν να θεωρηθούν καρκινογενείς αλλά ούτε και μεταλλαξογόνες στον άνθρωπο σύμφωνα με τα μέχρι τώρα στοιχεία. Οι οργανοφωσφορικές ενώσεις παρουσιάζουν δράση αναστολής της ακετυλοχολινεστεράσης ενώ το malathion, endosulfan και οι πυρεθροειδείς ενώσεις που προσδιορίστηκαν στο ελαιόλαδο έχουν κατηγοριοποιηθεί και ως ενδοκρινικοί διαταράκτες. Επιπλέον, το endosulfan έχει παρουσιάσει φαινόμενα υπατοτοξικότητας και νευροτοξικότητας.



Πίνακας 7.9. Τοξικολογικές επιδράσεις των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα ελαιολάδου.

Δραστική Ουσία	Κατηγοριοποίηση Φυτοφαρμάκων από τον WHO ^α	Αξιολόγηση Καρκινογένεσης IARC ^β	Αξιολόγηση Καρκινογένεσης U.S. EPA (2000) ^γ	Αξιολόγηση Μεταλλαξογένεσης E.U. ^δ	Δράση Αναστολής Ακετυλοχολινεστεράσης ^ε	Ενδοκρινικός Διαταράκτης ^{στ}	Άλλη Επιβλαβής Προσβολή
Dimethoate	II (Xn)	-	C	-	NAI	-	
Diazinon	II (Xn)	-	-	-	NAI	-	
Parathion methyl	Ia (T+)	3	C	-	NAI	-	
Malathion	III (Xn)	3	D	-	NAI	S ¹ , Y ^{2,3}	
Fenthion	II (T)	-	E	3	NAI	-	
Chlorpyrifos	II (T)	-	E	-	NAI	-	
Quinalphos	II (T)	--	-	-	NAI	-	
Methidathion	Ib	-	-	-	NAI	-	
Ethion	II	-	-	-	NAI	-	
Azinphos methyl	Ib (T+)	-	E	-	NAI	-	
Endosulfan	II (T)	-	E	-	OXI	Y ^{1,2,3} , K ⁴	Ήπατος
λ-Cyhalothrin	II (T+)	-	-	-	OXI	Y ³	
α-Cypermethrin	II	-	-	-	OXI	Y ³	
Fenvalerate	II	3	E	--	OXI	S ¹ , Y ³	
Deltamethrin	II (T)	3	-	-	OXI	Y ³	

-= Δεν βρέθηκαν σχετικά στοιχεία

^α II= μέτρια επικίνδυνη (moderately hazardous), Ia= εξαιρετικά επικίνδυνη (extremely hazardous), Ib= υψηλή (highly hazardous)

^β 3= Δεν έχει κατηγοριοποιηθεί ως καρκινογόνος στον άνθρωπο (Πηγή: International Agency for Research on Cancer-IARC, 1999)

^γ C= Πιθανή καρκινογένεση στον άνθρωπο που προκύπτει από τον μικρό αριθμό αποδεικτικών στοιχείων καρκινογένεσης, ελεύθερη δεδομένων για καρκινογένεση απευθείας στον άνθρωπο

D= Αντί η κατηγοριοποίηση είναι για τις χημικές ενώσεις, των οποίων τα στοιχεία είναι ανεπαρκή ή αμφιλεγόμενα και έτσι κατηγοριοποιούνται ως 'δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός καρκινογένεσης'

E= Πιθανώς όχι καρκινογόνος, αφού δεν έχουν παρουσιαστεί στοιχεία καρκινογένεσης σε τουλάχιστον δυο κατάλληλα πειραματόζωα διαφορετικού είδους σε σχετικές επιδημιολογικές μελέτες. Η κατηγοριοποίηση βασίζεται σε υπάρχοντα στοιχεία και δεν εγγυάται ότι το μέσο δεν μπορεί να μετατραπεί σε καρκινογόνος κάτω από οποιεσδήποτε συνθήκες (Πηγή: U.S. Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programmes, 2000)

^δ 3= Πιθανή πρόκληση φαινομένων μετάλλαξης στον άνθρωπο. Υπάρχουν στοιχεία από σχετικές μελέτες αλλά δεν είναι επαρκή ώστε η ένωση να καταταχθεί ως πιθανώς μεταλλαξογόνο (Πηγή: European Community, 1967)

^ε Πηγές: 1. U.S. EPA, Office of Pesticide Programmes (2000^{αβ}), 2. U.S. EPA, Office of Pesticide Programmes (2000^{αβ})

^{στ} Y= Έχει κατηγοριοποιηθεί ως ενδοκρινικός διαταράκτης, S= Υποπίπτει η δράση του ως ενδοκρινικός διαταράκτης με ύπαρξη καταγεγραμμένων στοιχείων, K= Είναι γνωστή η δράση του ως ενδοκρινικός διαταράκτης, ^{1,2,3} Πηγές: ¹ Illinois Environmental Protection Agency, (1997), ² Keith L. H., (1997), ³ Colborn T., Dumanoski D., and Myers J. P., (1996), ⁴ Benbrook C. M., (1996)

Ο χαρακτηρισμός του κινδύνου προσδιορίστηκε, μέσω της δόσης αναφοράς χρόνιας επίδρασης (cRfD) ή ημερήσιας αποδεκτής δόσης της τοξικής ένωσης (acceptable daily intake, ADI) ή μέσω της δόσης αναφοράς οξείας επίδρασης (acute reference dose, aRfD). Οι σχετικές δόσεις (ADI και ARfD) όπως ορίστηκαν από την αρμόδια επιστημονική επιτροπή υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα, Joint Meeting in Pesticide Residues, JMPR, της Codex Alimentarius Commission των οργανισμών FAO-WHO (2006), παρουσιάζονται στον πίνακα 7.10..

Πίνακας 7.10. Ημερήσια αποδεκτή δόση (ADI)¹ και οξεία δόση αναφοράς (aRfD)¹ των δραστικών ενώσεων που ανιχνεύτηκαν στο ελαιόλαδο.

Δραστική ουσία	ADI (mg/kg σ.β./ημέρα)	aRfD (mg/kg σ.β.)
Dimethoate	0,002	0,02
Diazinon	0,002	0,03
Parathion methyl	0,003	0,03
Malathion	0,3	2
Fenthion	0,007	0,01
Chlorpyrifos	0,01	0,1
Quinalphos	-	-
Methidathion	0,001	0,01
Ethion	0,002	
Azinphos methyl	0,005	
Endosulfan	0,006	0,02
λ-Cyhalothrin	0,002	
α-Cypermethrin	0,05	-
Fenvalerate	0,02	
Deltamethrin	0,01	0,05

¹ Πηγή: Joint FAO/WHO Food Standards Programme Codex Committee on Pesticide Residues, Thirty-eighth Session (2006)

B. Εκτίμηση της Ημερήσιας Πρόσληψης των Ρυπαντών Τοξικολογικού Ενδιαφέροντος του Ελαιολάδου από τους καταναλωτές και χαρακτηρισμός του κινδύνου (Hazard Characterization)

Λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων υπολειμμάτων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα ελαιολάδου αλλά και της σχετικά μικρής ποσότητας ημερήσιας ποσότητας ελαίου, θεωρήθηκε σκόπιμο να μην πραγματοποιηθεί η μελέτη της οξείας επικινδυνότητας αλλά να γίνει μια εκτίμηση της χρόνιας, εκτιμώντας έτσι και την συμβολή του ελαιολάδου στην ημερήσια πρόσληψη φυτοφαρμάκων από την διατροφή. Τα δείγματα μπορούν να θεωρηθούν ενδεικτικά για την εκτίμηση της επικινδυνότητας αφού καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος της εγχώριας αγοράς ελαιολάδου κατά την περίοδο 2004-2005 ενώ από τα διαθέσιμα στοιχεία του FAO που παρουσιάζονται στον πίνακα 7.11., φαίνεται ότι η εισαγωγή ελαιολάδου στην

χώρα μας είναι εξαιρετικά μικρή και θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα. Άλλωστε, τα δημοσιευμένα αποτελέσματα ελέγχου ελαιολάδων της Ισπανίας και Ιταλίας από όπου πιθανότατα γίνεται η εισαγωγή, φαίνεται να συμφωνούν στα επίπεδα συγκέντρωσης των ανιχνευθέντων φυτοφαρμάκων ή να παρουσιάζονται χαμηλότερα. Επιπλέον, η χρόνια εκτίμηση κινδύνου από τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο θα μπορούσε να θεωρηθεί αποδεκτή και για τον ότι τα υπολείμματα των περισσότερων ανιχνεύσεων συμφωνούν με πολλά από τα αποτελέσματα των σχετικών μελετών ελέγχου της τελευταίας δεκαετίας.

Πίνακας 7.11. Στοιχεία εγχώριας παραγωγής, εισαγωγής και διάθεσης ελαιολάδου για τα έτη 1999-2003.

Έτος	Παραγωγή Ελαιολάδου (Mt)	Εισαγωγή Ελαιολάδου (Mt)	Εγχώρια Κατανάλωση (Mt)	Διατροφή (Mt)
2003	535,169	6,497	278,68	171,486
2002	402,021	6,782	272,824	162,933
2001	480,749	6,956	299,272	186,999
2000	463,152	2,657	297,151	188,251
1999	432,000	2,776	286,457	185,982

Πηγή: Food and Agricultural Organization (FAOSTAT-Agriculture)

Η μελέτη έκθεσης των καταναλωτών ελαιολάδου στα υπολείμματα φυτοφαρμάκων που προσδιορίστηκαν, πραγματοποιήθηκε υπολογίζοντας την ημερήσια ποσότητα φυτοφαρμάκων που εισέρχεται στον οργανισμό (estimated daily intake, EDI) και εκφράζοντας το αποτέλεσμα ως το επί τοις εκατό ποσοστό της αποδεκτής ημερήσιας πρόσληψης (ADI) που δίνεται από τους FAO/WHO (FAOSTAT-Agriculture).

Η εκτίμηση πραγματοποιήθηκε για τις μέσες συγκεντρώσεις των ανιχνευθέντων υπολειμμάτων (FAO/WHO, 1997), αλλά και για το 5^ο, 50^ο και 95^ο εκατοστό του εύρους τιμών των ανιχνευθέντων επιπέδων συγκέντρωσης. Η ημερήσια πρόσληψη των δραστικών ουσιών υπολογίστηκε ξεχωριστά για τους άντρες, τις γυναίκες και τα παιδιά θεωρώντας ότι η μέση ημερήσια κατανάλωση ελαιολάδου από τον άντρα είναι 45,5 g, από την γυναίκα 38,7 g και από το παιδί, 21,4 g. Αυτές οι τιμές ημερήσιας κατανάλωσης ελαιολάδου έχουν αναφερθεί από τους Trichoroulou et al., 2003, ως αποτέλεσμα στατιστικής έρευνας των ποσοτήτων κατανάλωσης διάφορων προϊόντων της μεσογειακής διατροφής από τους άντρες και γυναίκες που ζουν στην Ελλάδα. Επιπλέον στοιχείο που οδήγησε στην επιλογή αυτών των ποσοτήτων κατανάλωσης αποτέλεσε το γεγονός ότι ο αριθμητικός μέσος όρος (42,8 g) των δυο καταναλώσεων ελαιολάδου (γυναικών και αντρών), ισούται με την κατά άτομο ημερήσια κατανάλωση ελαιολάδου που αναφέρεται από τον FAO στη καταγραφή της ισορροπημένης

διατροφής των Ελλήνων, το 2003. Η κατανάλωση ελαιολάδου του παιδιού θεωρήθηκε ως το 50% του ενήλικα, η οποία αντιστοιχεί στα 21,4 g/ανά άτομο/ημέρα. Το μέσο σωματικό βάρος του ενήλικα θεωρήθηκε 60 kg και του παιδιού (1-3 χρόνων), 15 kg (Levnedsmiddelsyrdsen, 1996). Για την δραστική ουσία quinalphos δεν έχει οριστεί ημερήσια αποδεκτή δόση από τον FAO/WHO. Λόγω όμως του ότι αποτελεί ένωση τοξικολογικού ενδιαφέροντος δρώντας ως αναστολέας της ακετυλοχολινεστεράσης και θα μπορούσε να βρίσκεται στα δείγματα ελαιολάδου, ως ελάχιστο όριο που δεν αποτελεί κίνδυνο θεωρήθηκε το 0,003 mg/kg σ.β./ημέρα που προτείνεται από τους Kroes et al., 2004 για τις περιπτώσεις άγνωστων οργανοφωσφορικών ενώσεων που βρίσκονται στα τρόφιμα και το οποίο ονομάζουν ελάχιστο όριο τοξικολογικού ενδιαφέροντος βασιζόμενο στην δομή της ουσίας (structure-based threshold of toxicological concern, TTC).

Στους πίνακες 7.12.-7.15., παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ημερήσιας κατανάλωσης (EDI) των δραστικών ουσιών που ανιχνεύτηκαν, το % ποσοστό της αποδεκτής ημερήσιας κατανάλωσης των δραστικών ουσιών το οποίο καταναλώνεται από το ελαιόλαδο, η μέγιστη πιθανή ημερήσια κατανάλωση από το ελαιόλαδο, ουσιών ενδοκρινικής και ακετυλοχολινεστερικής δράσης αλλά και ο εκτιμώμενος δείκτης κινδύνου της ακετυλοχολινεστερικής δράσης (Hazard Index, HI) των υπολειμμάτων στο ελαιόλαδο.

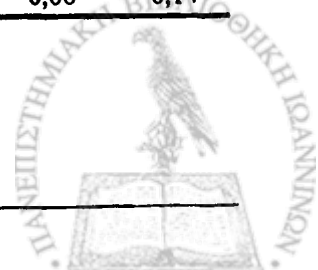
Η εκτίμηση του HI, ενδείκνυται για την συνολική εκτίμηση του κινδύνου μιας τοξικής επίδρασης στον οργανισμό (U.S. EPA, 2000b, Hertzberg et al., 1999) και βασίζεται στην θεώρηση του μοντέλου Loewe, η οποία ουσιαστικά αποδέχεται ότι όλες οι ενώσεις στο μίγμα συμπεριφέρονται το ίδιο στα διαλύματα που σχηματίζουν με τις άλλες, παρουσιάζουν την ίδια βιολογική δράση, δρουν με το ίδιο μηχανισμό και διαφοροποιείται μόνο η ένταση της δράσης για την κάθε ένωση. Στον προσδιορισμό του HI, το μοντέλο του Loewe επεκτείνεται στην μέτρηση περισσότερων των δυο ενώσεων. Στην προσέγγιση του HI, οι δόσεις καθορίζονται χρησιμοποιώντας τις δόσεις αναφοράς επίδρασης στην υγεία όπως η ADI. Αν ο HI ξεπεράσει τη τιμή του 1, το μίγμα ξεπερνάει τη ημερήσια αποδεκτή δόση ενώσεων ακετυλοχολινεστερικής δράσης και μπορεί να θεωρηθεί ότι υπάρχει κίνδυνος. Ωστόσο, ο προσδιορισμός του HI κατά αυτόν τον τρόπο στηρίζεται στην αποδοχή της προσθετικότητας των δράσεων και μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένη εκτίμηση αν υπάρχουν φαινόμενα ανταγωνιστικής ή συνεργιστικής δράσης (Seed et al., 1995). Ο κίνδυνος από την πρόσληψη φυτοφαρμάκων μέσω του ελαιολάδου για κάθε μια από τις ενώσεις που ανιχνεύτηκαν είναι μηδαμινός για όλες τις πληθυσμιακές ομάδες (Πίνακες 7.12.-7.15.) που μελετήθηκαν. Ακόμα και στην πιθανότητα της χειρότερης περίπτωσης (worst case) κατανάλωσης ελαιολάδου περιεκτικότητας φυτοφαρμάκων σε συγκεντρώσεις του 95^ο εκατοστού του εύρους που

ανιχνεύθηκε από παιδιά, ο ΗΙ για την δράση της ακετυλοχολινεστεράσης υπολογίστηκε ως 0,4.

Πίνακες 7.12.-7.15. EDI, % ποσοστό της ADI των δραστικών ουσιών από το ελαιόλαδο και εκτιμώμενος ΗΙ της ακετυλοχολινεστερικής δράσης ^α των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο στο 5^ο, 50^ο, 95^ο ποσοστό (percentile) του εύρους των συγκεντρώσεων που ανιχνεύτηκαν ^β και στη συγκέντρωση του μέσου όρου των θετικών ανιχνεύσεων ^β.

Δραστική ουσία	EDI (ng/kg σ.β./ημέρα)			EDI% της ADI		
	Άντρες	Γυναίκες	Παιδιά	Άντρες	Γυναίκες	Παιδιά
Dimethoate	3,86	3,28	7,26	0,19	0,16	0,36
Diazinon	3,05	2,59	5,74	0,15	0,13	0,29
Parathion methyl	3,74	3,18	7,03	0,12	0,11	0,23
Malathion	17,81	15,15	33,51	0,01	0,01	0,01
Fenthion	8,36	7,11	15,74	0,12	0,10	0,22
Chlorpyrifos	7,89	6,71	14,84	0,08	0,07	0,15
Quinalphos	22,09	18,79	41,56	0,74	0,63	1,39
Methidathion	3,75	3,19	7,05	0,37	0,32	0,70
Ethion	1,24	1,05	2,33	0,06	0,05	0,12
Azinphos methyl	42,75	36,37	80,44	0,86	0,73	1,61
Endosulfan	4,59	3,90	8,63	0,08	0,07	0,14
λ-Cyhalothrin	8,43	7,17	15,86	0,42	0,36	0,79
α-Cypermethrin	13,90	11,82	26,15	0,03	0,02	0,05
Fenvalerate	11,38	9,68	21,40	0,06	0,05	0,11
Deltamethrin	16,42	13,96	30,89	0,16	0,14	0,31
Ουσίες με ενδοκρινική δράση ^γ	72,53	61,69	136,45	-	-	-
Ουσίες ακετυλοχολινεστερικής δράσης ^α	114,54	97,42	215,48	2,70	2,30	5,08
ΗΙ ακετυλοχολινεστερικής δράσης ^α	-	-	-	0,03	0,02	0,05

Δραστική ουσία	EDI (ng/kg σ.β./ημέρα)			EDI% της ADI		
	Άντρες	Γυναίκες	Παιδιά	Άντρες	Γυναίκες	Παιδιά
Dimethoate	11,03	9,38	20,74	0,55	0,47	1,04
Diazinon	2,48	2,11	4,67	0,12	0,11	0,23
Parathion methyl	6,91	5,88	13,00	0,23	0,20	0,43
Malathion	17,78	15,12	33,44	0,01	0,01	0,01
Fenthion	77,71	66,09	146,19	1,11	0,94	2,09
Chlorpyrifos	16,32	13,88	30,70	0,16	0,14	0,31
Quinalphos	22,09	18,79	41,56	0,74	0,63	1,39
Methidathion	8,25	7,02	15,52	0,83	0,70	1,55
Ethion	2,54	2,16	4,78	0,13	0,11	0,24
Azinphos methyl	187,59	159,55	352,91	3,75	3,19	7,06
Endosulfan	18,58	15,80	34,95	0,31	0,26	0,58
λ-Cyhalothrin	13,16	11,20	24,77	0,66	0,56	1,24
α-Cypermethrin	25,50	21,68	47,96	0,05	0,04	0,10
Fenvalerate	15,79	13,43	29,70	0,08	0,07	0,15
Deltamethrin	32,87	27,96	61,85	0,33	0,28	0,62
Ουσίες με ενδοκρινική δράση ^γ	123,68	105,19	232,68	-	-	-
Ουσίες ακετυλοχολινεστερικής δράσης	352,69	299,98	663,51	7,62	6,49	14,35
ΗΙ ακετυλοχολινεστερικής δράσης	-	-	-	0,08	0,06	0,14



Πίνακας 7.14. 95^ο ποσοστό του εύρους των συγκεντρώσεων των θετικών ανιχνεύσεων^β

Δραστική ουσία	EDI (ng/kg σ.β./ημέρα)			EDI% της ADI		
	Άντρες	Γυναίκες	Παιδιά	Άντρες	Γυναίκες	Παιδιά
Dimethoate	40,67	34,59	76,51	2,03	1,73	3,83
Diazinon	3,03	2,58	5,71	0,15	0,13	0,29
Parathion methyl	21,83	18,57	41,07	0,73	0,62	1,37
Malathion	17,78	15,12	33,44	0,01	0,01	0,01
Fenthion	479,32	407,69	901,75	6,85	5,82	12,88
Chlorpyrifos	39,16	33,31	73,67	0,39	0,33	0,74
Quinalphos	22,09	18,79	41,56	0,74	0,63	1,39
Methidathion	14,61	12,43	27,49	1,46	1,24	2,75
Ethion	62,26	52,95	117,13	3,11	2,65	5,86
Azinphos methyl	332,42	282,74	625,39	6,65	5,65	12,51
Endosulfan	42,38	36,05	79,74	0,71	0,60	1,33
λ-Cyhalothrin	14,81	12,60	27,86	0,74	0,63	1,39
α-Cypermethrin	37,09	31,55	69,78	0,07	0,06	0,14
Fenvalerate	20,21	17,19	38,02	0,10	0,09	0,19
Deltamethrin	36,12	30,72	67,95	0,36	0,31	0,68
Ουσίες με ενδοκρινική δράση ^γ	168,39	143,22	316,79	-	-	-
Ουσίες ακετυλοχολινεστερικής δράσης	1033,18	878,77	1943,73	22,12	18,81	41,61
HI ακετυλοχολινεστερικής δράσης	-	-	-	0,22	0,18	0,42

Πίνακας 7.15. Μέση συγκέντρωση θετικών ανιχνεύσεων^β (FAO/WHO, 1997)

Δραστική ουσία	EDI (ng/kg σ.β./ημέρα)			EDI% της ADI		
	Άντρες	Γυναίκες	Παιδιά	Άντρες	Γυναίκες	Παιδιά
Dimethoate	16,36	13,91	30,77	0,82	0,70	1,54
Diazinon	3,05	2,59	5,73	0,15	0,13	0,29
Parathion methyl	8,80	7,48	16,55	0,29	0,25	0,55
Malathion	17,78	15,12	33,44	0,01	0,01	0,01
Fenthion	126,36	107,48	237,73	1,81	1,54	3,40
Chlorpyrifos	18,82	16,01	35,41	0,19	0,16	0,35
Quinalphos	22,09	18,79	41,56	0,74	0,63	1,39
Methidathion	8,32	7,08	15,65	0,83	0,71	1,57
Ethion	18,35	15,61	34,53	0,92	0,78	1,73
Azinphos methyl	187,59	159,55	352,91	3,75	3,19	7,06
Endosulfan	20,33	17,29	38,25	0,34	0,29	0,64
λ-Cyhalothrin	12,74	10,84	23,97	0,64	0,54	1,20
α-Cypermethrin	25,50	21,68	47,96	0,05	0,04	0,10
Fenvalerate	15,79	13,43	29,70	0,08	0,07	0,15
Deltamethrin	27,16	23,10	51,09	0,27	0,23	0,51
Ουσίες με ενδοκρινική δράση ^γ	119,29	101,46	224,41	-	-	-
Ουσίες ακετυλοχολινεστερικής δράσης	427,51	363,62	804,28	9,50	8,08	17,87
HI ακετυλοχολινεστερικής δράσης	-	-	-	0,09	0,08	0,18

^α Dimethoate, diazinon, parathion methyl, malathion, fenthion, chlorpyrifos, quinalphos, methidathion, ethion, azinphos methyl

^β Χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι συγκεντρώσεις άνω του ορίου ποσοτικοποίησης εκτός των Fenvalerate και Deltamethrin όπου χρησιμοποιήθηκε και η συγκέντρωση των θετικών ανιχνεύσεων κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης (ιση με το μισό του ορίου ποσοτικοποίησης τους στην μεθόδο)

^γ Malathion, endosulfan, λ-cyhalothrin, α-cypermethrin, fenvalerate, deltamethrin



Ωστόσο, ο δείκτης κινδύνου που εκτιμήθηκε αφορά την πρόσληψη των συγκεκριμένων ενώσεων μόνο από το ελαιόλαδο και όχι από την συνολική ημερήσια διατροφή ενώ στην μελέτη του ελέγχου φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο αποδείχτηκε ότι τα υπολείμματα στα περισσότερα δείγματα ελαιολάδου είναι περισσότερα από ένα αλλά και περισσότερα της μίας χημικής κατηγορίας γεγονός που θα μπορούσε να οδηγήσει σε διαφορετικές τοξικές επιδράσεις στον οργανισμό από αυτές που προκαλεί η κάθε ένωση ξεχωριστά. Η επιστημονική κοινότητα έχει μέχρι σήμερα προτείνει διάφορους τρόπους εκτίμησης της επικινδυνότητας των μιγμάτων φυτοφαρμάκων στα διάφορα τρόφιμα χωρίς όμως να έχει οριστεί ενιαίος τρόπος υπολογισμού σε διεθνές επίπεδο (Fødevare Rapport, 2002). Επιπλέον, αξιοσημείωτη είναι η εκτιμηθείσα κατανάλωση ουσιών με ενδοκρινική δράση για τις οποίες δεν έχουν οριστεί ασφαλή όρια για την ημερήσια αποδεκτή κατανάλωση τους από τις τροφές.



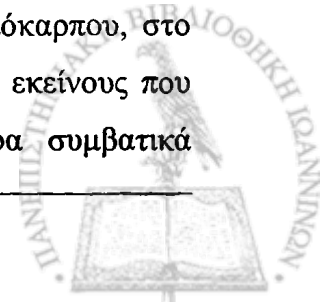
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ**Κεφάλαιο 8**

Προσδιορισμός συντελεστών επεξεργασίας επιλεγμένων φυτοφαρμάκων του ελαιόκαρπου στο ελαιόλαδο κατά τις διάφορες διεργασίες παραλαβής παρθένου ελαιολάδου

Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης που πραγματοποιήθηκε για την εκτίμηση των συντελεστών συγκέντρωσης (concentration factors) ή συντελεστών επεξεργασίας (processing factors) επιλεγμένων φυτοφαρμάκων που προσδιορίζονται στον ελαιόκαρπο κατά την διεργασία παραγωγής του παρθένου ελαιολάδου. Η συχνότητα προσδιορισμού και τα υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν στο ελαιόλαδο κατά την μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, αλλά και η διαθεσιμότητα των αντίστοιχων φυτοφαρμάκων στο εμπόριο υπέδειξαν την περαιτέρω μελέτη των συντελεστών συγκέντρωσης των dimethoate, diazinon, fenthion, chlorpyrifos, azinphos methyl, endosulfan, λ-cyhalothrin και deltamethrin στο ελαιόλαδο. Το εύρος των συγκεντρώσεων που μελετήθηκε για κάθε δραστική ουσία καθορίστηκε από τις συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν στο ελαιόλαδο σε συνδυασμό με τα MRLs των δραστικών ουσιών στον ελαιόκαρπο, φροντίζοντας οι συγκεντρώσεις εμβολιασμού του ελαιόκαρπου να περιέχουν τα ανωτέρω επίπεδα. Οι συντελεστές υπολογίστηκαν προσδιορίζοντας την συγκέντρωση των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων στον ελαιόκαρπο και το παραγόμενο ελαιόλαδο μετά από την εργαστηριακή ελαιοποίηση εμβολιασμένου με το μίγμα φυτοφαρμάκων ελαιόκαρπου.

Οι εργαστηριακές ελαιοποιήσεις πραγματοποιήθηκαν με τρεις διαφορετικούς τρόπους οι οποίοι διέφεραν στην προστιθέμενη ποσότητα νερού κατά την διάρκεια της φυγοκέντρωσης της ελαιοζύμης και την παραλαβή του ελαιολάδου. Η προστιθέμενη ποσότητα νερού καθορίστηκε με βάση τις ποσότητες που χρησιμοποιούνται στα φυγοκεντρικά συστήματα παραλαβής ελαιολάδου δυο, δυόμιση και τριών φάσεων για την εκτίμηση της επιρροής των φυγοκεντρικών συστημάτων στην συγκέντρωση των υπολειμμάτων του ελαιόκαρπου, στο ελαιόλαδο. Οι προσδιορισθέντες συντελεστές συγκέντρωσης συγκρίθηκαν με εκείνους που υπολογίστηκαν στα πραγματικά δείγματα που συλλέχθηκαν από διάφορα συμβατικά



ελαιοτριβεία φυγοκεντρικού συστήματος τριών φάσεων και από ένα ελαιοτριβείο φυγοκεντρικού συστήματος δύο φάσεων.

8.1. Δείγματα που εξετάστηκαν

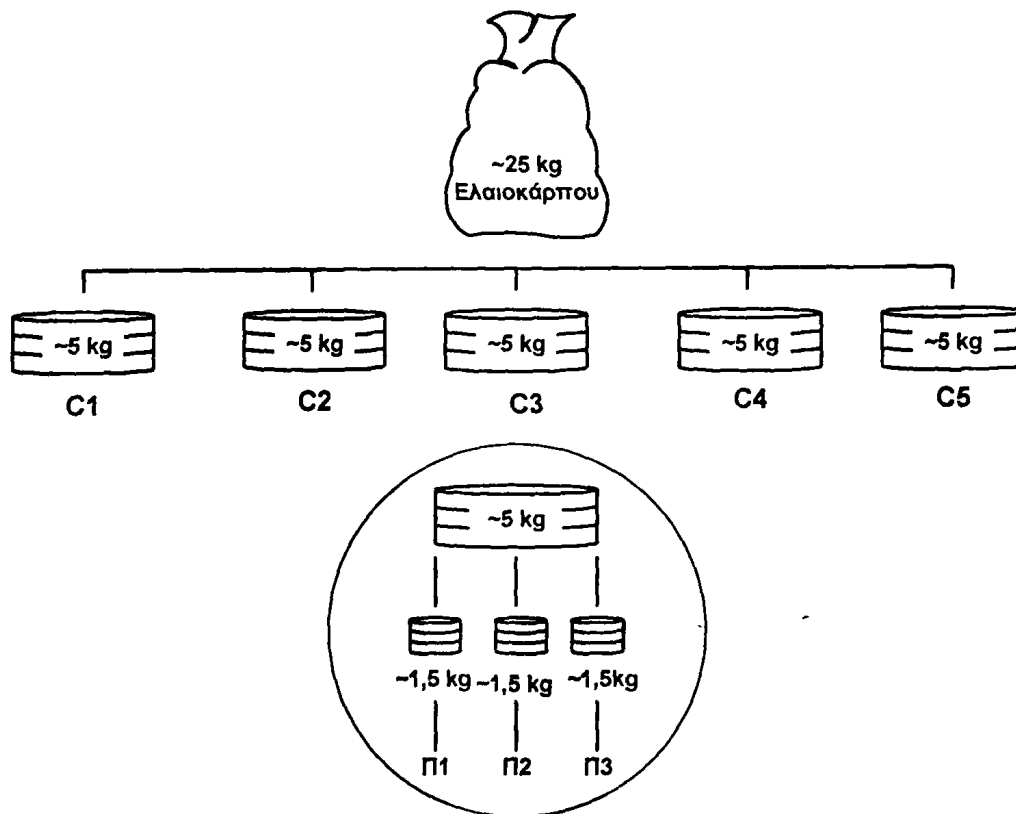
8.1.1. Δείγματα εργαστηριακών ελαιοποιήσεων

Στις παραγράφους 5.2.1.4. και 5.2.16. περιγράφονται ο εμβολιασμός των δειγμάτων ελαιοκάρπου που ελαιοποιήθηκε εργαστηριακά και οι εργαστηριακές ελαιοποιήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των συντελεστών συγκέντρωσης των οκτώ δραστικών ουσιών που επιλέχθηκαν να μελετηθούν. Για την διευκόλυνση του αναγνώστη, το πείραμα των εργαστηριακών ελαιοποιήσεων παρουσιάζεται στο **σχήμα 8.1.**, ενώ επαναλαμβάνεται ότι κατά την ελαιοποίηση Π1 δεν προστέθηκε νερό, κατά την διαδικασία Π2 προστέθηκαν 37,5 ml απεσταγμένου νερού ανά 100 g ελαιοκάρπου και κατά την ελαιοποίηση Π3 προστέθηκαν 75 ml νερού ανά 100 g ελαιοκάρπου στο στάδιο της φυγοκέντρωσης της ελαιοζύμης και την παραλαβή του ελαιολάδου.

Συνολικά αναλύθηκαν 45 δείγματα ελαιοκάρπου και τα αντίστοιχα δείγματα ελαιολάδου που παρήχθησαν. Στις εργαστηριακές ελαιοποιήσεις δεν ήταν ικανοποιητικός ο διαχωρισμός των υδατικών αποβλήτων από τον ελαιοπυρήνα και το περιεχόμενο έλαιο στα υδατικά απόβλητα ήταν υψηλό και έτσι δεν αναλύθηκαν τα αντίστοιχα δείγματα ΥΑΕ.

Οι αποδόσεις σε έλαιο βρέθηκαν να διαφέρουν μεταξύ των τριών ελαιοποιήσεων που δοκιμάστηκαν. Οι υψηλότερες αποδόσεις ($13,29 \pm 1,61\%$, $n = 15$) ελήφθησαν με την ελαιοποίηση Π3. Η μέση τιμή των αποδόσεων του ελαίου με την ελαιοποίηση Π2 βρέθηκε $11,74 \pm 1,56\%$ ($n = 15$) και με την ελαιοποίηση Π1, $10,44 \pm 2,44\%$, $n = 15$. Οι διαφορές των αποδόσεων μεταξύ των διαφορετικών διαδικασιών ελαιοποίησης που μελετήθηκαν ήταν αναμενόμενες αφού η προσθήκη νερού κατά την φυγοκέντρωση, οδηγεί σε πιο ρευστή ελαιομάζα, τα κλάσματα της πούλπας και του ξυλώδους ενδοκαρπίου ελαττώνεται, η πυκνότητα ελαττώνεται και η αποδόσεις του ελαίου αυξάνονται. Ωστόσο, η % σύσταση του ελαιοκάρπου που ελαιοποιήθηκε σε έλαιο υπολογίστηκε $16,9 \pm 0,2\%$ και οι πραγματικές αποδόσεις των ελαιοποιήσεων που πραγματοποιήθηκαν βρέθηκαν $78,64 \pm 9,5\%$ με την Π3, $69,47 \pm 9,2\%$ με την Π2 και $61,8 \pm 14,4$ με την Π1.





Σχήμα 8.1. Σχηματική παράσταση πειράματος των εργαστηριακών ελαιοποιήσεων που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των συντελεστών συγκέντρωσης των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο.

8.1.2. Δείγματα από ελαιοποιήσεις σε ελαιοτριβεία

Συνολικά, αναλύθηκαν δείγματα 30 ελαιοποιήσεων: 15 δείγματα ελαιοκάρπου και οι αντίστοιχες ελαιοζύμες ($n=15$), ελαιόλαδα ($n=15$) και υδατικά απόβλητα ελαιοτριβείου (ΥΑΕ) ($n=10$). Εννέα δείγματα ελαιοποιήσεων προσφέρθηκαν από παραγωγούς της περιοχής του Ν. Πρέβεζας, ένα από την ευρύτερη περιοχή της Χαλκιδικής (Νέα Μουδανιά) και πέντε από την ευρύτερη περιοχή του Ν. Ηρακλείου. Επιπλέον, εξετάστηκαν 15 δείγματα ελαιοζύμης με τα αντίστοιχα δείγματα ελαιολάδου ($n=15$) και ΥΑΕ ($n=15$), εκ των οποίων τα δείγματα των 14 ελαιοποιήσεων προσφέρθηκαν από ελαιοτριβεία της ευρύτερης περιοχής του Ν. Ηλείας και 1 ελαιοποίησης από ελαιοτριβείο λειτουργίας δύο φάσεων της περιοχής της Πρέβεζας, ο ελαιοκάρπος του οποίου ήταν μίγμα καρπών διαφορετικών παραγωγών από την περιοχή της Πελοποννήσου. Τα στοιχεία προέλευσης των δειγμάτων παρουσιάζονται στους σχετικούς πίνακες στο παράρτημα Ι.



Πίνακας 8.1. Σύσταση των δειγμάτων ελαιοκάρπου και ελαιοζύμης σε υγρασία και λίπος.

Ελαιοποίηση	ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΣ		ΕΛΑΙΟΖΥΜΗ		Αύξηση Υγρασίας %	Αύξηση Λίπους %
	Υγρασία (%)	Λίπος (%)	Υγρασία (%)	Λίπος (%)		
1	55,2	19,2	57,9	20,5	2,7	1,3
2	55,0	20,4	60,1	22,5	5,1	2,1
3	53,1	18,4	58,8	21,5	5,7	3,1
4	51,1	16,4	57,9	20,5	6,8	4,1
5	52,7	18,2	57,3	22,0	4,6	3,8
6	53,1	12,1	59,2	16,0	6,1	3,9
7	55,5	14,1	61,1	20,7	5,6	6,6
8	55,7	15,2	58,5	16,7	2,8	1,5
9	50,7	12,7	57,2	15,9	6,5	3,2
10	54,3	25,7	62,9	35,5	8,6	9,8
11	36,3	28,1	44,9	38,6	8,6	10,0
12	44,2	25,9	51,1	32,7	6,9	6,8
13	39,2	29,5	44,2	37,3	5,0	7,8
14	36,8	29,5	44,4	38,1	7,6	8,6
15	36,8	22,9	44,8	29,9	8,0	7,0
16	-	-	61,4	36,0	-	-
17	-	-	57,4	37,7	-	-
18	-	-	49,1	30,9	-	-
19	-	-	66,4	32,3	-	-
20	-	-	47,0	29,3	-	-
21	-	-	64,0	27,6	-	-
22	-	-	67,0	29,7	-	-
23	-	-	59,3	29,1	-	-
24	-	-	48,4	30,6	-	-
25	-	-	64,5	27,4	-	-
26	-	-	60,9	28,0	-	-
27	-	-	63,9	29,2	-	-
28	-	-	60,1	28,8	-	-
29	-	-	60,2	28,6	-	-
30	-	-	61,3	31,9	-	-
Συνολικά (1-30*)	48,6±7,6	20,5±6,0	57,0±6,9	28,2±6,7	6,0±1,8	5,3±2,9
Συνολικά (1-15*)	48,6±7,6	20,5±6,0	54,7±6,8	25,9±8,5	6,0±1,8	5,3±2,9
Πρέβεζας (n = 9)	53,6±1,9	16,3±2,9	58,7±1,3	19,6±2,6	5,1±1,5	3,3±1,6
Ηρακλείου (n = 5)	38,7±3,3	27,2±2,8	45,9±2,9	35,3±3,8	7,2±1,4	8,0±1,3
Πελοπόννησος (n = 15)	-	-	59,4±6,4	30,5±3,0	-	-

* Οι αριθμοί ελαιοποίησης αντιστοιχούν στον πίνακα του παραρτήματος Ι, όπου δίνονται τα στοιχεία των δειγμάτων.

Στον πίνακα 8.1., παρουσιάζονται τα δείγματα ελαιοκάρπου και ελαιοζύμης που εξετάστηκαν καθώς και η επί τοις εκατό σύστασή τους σε νερό και λίπος. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων ελαιοκάρπου σε λίπος κυμάνθηκε από 12,1-29,5%, με τις μικρότερες τιμές να παρατηρούνται στα δείγματα τις Πρέβεζας (12,1-20,4%) και τις υψηλότερες στα δείγματα του Ηρακλείου (22,9-29,5%). Η περιεκτικότητα των δειγμάτων ελαιοκάρπου σε υγρασία

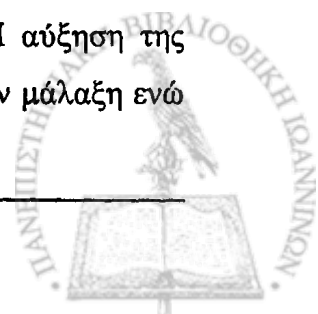
κυμάνθηκε από 36,8-55,7%, παρατηρώντας την αντίστροφη τάση με αυτή της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε λίπος όσον αφορά την περιοχή προέλευσης των δειγμάτων (Ηράκλειο και Πρέβεζα).

Πίνακας 8.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και περιεχόμενο έλαιο (%) των ΥΑΕ που εξετάστηκαν.

No*	Λίπος (%)	pH	Αλατότητα	TDS ¹ (mg/l)	Αγωγιμότητα (mS/cm)
1	0,84	5,07	4,6	6250	7,32
2	1,39	4,87	2,5	8250	12,40
3	0,65	5,25	5,9	6100	9,15
4	0,82	5,17	3,6	6157	9,20
5	0,32	4,76	2,5	6825	12,22
6	0,36	5,17	5,9	6050	9,50
7	1,21	4,94	6,7	6450	10,41
8	0,84	4,91	4,5	6154	8,0
9	0,95	4,98	7,5	6821	11,66
10	0,14	5,3	4,6	1100	2,40
16	1,46	5,31	1,1	5994	7,42
17	0,12	5,15	1,0	871	1,95
18	0,70	4,84	2,4	1912	4,24
19	0,14	4,99	1,2	1068	2,43
20	0,27	4,9	1,7	1404	2,99
21	0,03	4,65	1,1	965	2,16
22	0,08	5,1	2,6	2205	4,57
23	0,03	4,6	1,3	1104	2,47
24	0,04	4,58	1,2	1100	2,4
25	0,13	4,66	1,6	1348	3,01
26	0,24	4,87	2,4	1912	4,24
27	0,09	5,49	0,5	547	1,20
28	0,04	4,9	2,8	2900	4,83
29	0,04	4,98	1,2	1068	2,43
30	0,05	4,92	1,1	893	2,12
Συνολικά (n=25)	0,42±0,46	4,98±0,24	2,79±2,02	3303,92±2642,31	5,53±3,75
Πρέβεζας (n=6)	0,81±0,41	5,02±0,18	4,94±2,05	6664,71±770,70	10,65±1,43
Πρέβεζας 2 Φάσεων (n=1)	0,84	5,07	4,6	6250	7,32
Ηλείας (n=15)	0,14±0,18	4,90±0,25	1,58±0,70	1378,36±636,71	2,93±1,11
Πελοπόννησος 2 Φάσεων (n=1)	1,46	5,31	1,1	5994	7,42

* No = Αριθμός ελαιοποίησης (παράρτημα Ι), ¹ Ολικά Αιωρούμενα Στερεά

Στα δείγματα του Ν. Πρέβεζας η περιεχόμενη υγρασία του καρπού κυμάνθηκε από 50,7-55,7% και στα δείγματα του Ν. Ηρακλείου από 36,3-44,2%. Στα δείγματα ελαιοζύμης παρατηρήθηκε αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας κατά 6,0±1,8% σε σχέση με τα δείγματα ελαιοκάρπου, αλλά και αύξηση του περιεχόμενου ελαίου κατά 5,3±2,9%. Η αύξηση της υγρασίας θα μπορούσε να αποδοθεί στο πλύσιμο του ελαιοκάρπου πριν από την μάλαξη ενώ



η αύξηση του ελαίου στην απελευθέρωση και σχηματισμό του ελαίου από το γαλάκτωμα νερού/ελαίου, διεργασία η οποία λαμβάνει χώρα στο στάδιο της μάλαξης.

Στον πίνακα 8.2., παρουσιάζεται η % σύσταση σε περιεχόμενο έλαιο και οι βασικές φυσικοχημικές σταθερές των δειγμάτων ΥΑΕ που εξετάστηκαν για υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Η οξύτητα των δειγμάτων ΥΑΕ (pH), κυμάνθηκε από 4,58 έως 5,49 χωρίς να παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη απόκλιση μεταξύ των δειγμάτων. Σε όλα τα άλλα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που μετρήθηκαν, συμπεριλαμβανομένου και το ποσοστό ελαίου που διαφεύγει στα απόβλητα παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα δείγματα των διαφορετικών περιοχών που εξετάστηκαν.

Όλες οι τιμές των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών παρατηρήθηκαν αυξημένες στα δείγματα της περιοχής της Πρέβεζας. Η αλατότητα θα μπορούσε να συσχετιστεί με την ποικιλία ή/και την γεωγραφική θέση προέλευσης του ελαιόκαρπου ενώ στη διαμόρφωση των υπόλοιπων φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ΥΑΕ φαίνεται να συμβάλει και ο τρόπος ελαιοποίησης (π.χ. δείγμα ΥΑΕ της ελαιοποίησης 10, το οποίο είναι μίγμα ελαιόκαρπου του Ν. Μεσσηνίας και ελαιοποιήθηκε στην περιοχή της Πρέβεζας).

8.2. Συντελεστές επεξεργασίας των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων της ελιάς στο παρθένο ελαιόλαδο που προσδιορίστηκαν πειραματικά κατά τις διάφορες διεργασίες παραλαβής παρθένου ελαιολάδου

Στον πίνακα 8.3. παρουσιάζονται οι μέσοι συντελεστές συγκέντρωσης, και η μέση τιμές της % μεταφοράς των επιλεχθέντων φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο έτσι όπως προσδιορίστηκαν από όλες τις συγκεντρώσεις εμβολιασμού που χρησιμοποιήθηκαν και στις τρεις ελαιοποιήσεις που μελετήθηκαν. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζεται και η ανάλυση διακύμανσης των τιμών (ANOVA) των συντελεστών που προσδιορίστηκαν μεταξύ των τριών ελαιοποιήσεων.

Εκτός του dimethoate, όλες οι δραστικές ουσίες βρέθηκε να συγκεντρώνονται στο ελαιόλαδο ενώ οι συντελεστές συγκέντρωσης βρέθηκε να διαφέρουν για κάθε δραστική ουσία που μελετήθηκε. Οι συντελεστές συγκέντρωσης του dimethoate και του α -endosulfan βρέθηκε να επηρεάζονται περισσότερο από την προσθήκη νερού κατά την παραλαβή του ελαιολάδου, των diazinon, chlorpyrifos και ολικού endosulfan βρέθηκε να επηρεάζονται σε μικρότερο βαθμό προσδιορίζοντας στατιστικά διαφορετικούς συντελεστές συγκέντρωσης

μεταξύ των ελαιοποιήσεων Π1 και Π3 ενώ οι συντελεστές συγκέντρωσης των azinphos methyl, λ-cyhalothrin, β-endosulfan, endosulfan sulfate, fenthion και deltamethrin δεν βρέθηκε να επηρεάζονται σημαντικά από την προσθήκη νερού. Η % μεταφορά των δραστικών ουσιών deltamethrin και λ-cyhalothrin στο ελαιόλαδο βρέθηκε να αυξάνεται με την αύξηση των αποδόσεων ελαίου της διαδικασίας ελαιοποίησης. Ωστόσο, αυτή μεταφορά των λιπόφιλων αυτών δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο, δεν βρέθηκε να επηρεάζει τους συντελεστές συγκέντρωσής τους στο ελαιόλαδο αφού η συγκέντρωση παρέμεινε σταθερή.

Πίνακας 8.3. Μέσοι συντελεστές επεξεργασίας (F_{∞}) \pm διακύμανση τιμών (τρεις επαναλήψεις των πέντε συγκεντρώσεων, $n = 15$) και % μεταφορά των δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο \pm διακύμανση τιμών (τρεις επαναλήψεις των πέντε συγκεντρώσεων, $n = 15$) όπως προσδιορίστηκαν κατά την ελαιοποίηση εμβολιασμένου ελαιοκάρπου με τις τρεις διαφορετικές διεργασίες ελαιοποίησης που μελετήθηκαν (Π1, Π2, Π3).

Δραστική ουσία	Π1	Π2	Π3	ANOVA (<i>p</i>)
	F_{∞} ($n = 15$)	F_{∞} ($n = 15$)	F_{∞} ($n = 15$)	
Dimethoate	0,91 \pm 0,17	0,72 \pm 0,08	0,47 \pm 0,08	<0,001
Diazinon	3,33 \pm 0,41	3,14 \pm 0,24	2,74 \pm 0,36	<0,001
Fenthion	5,75 \pm 1,84	5,14 \pm 1,36	4,57 \pm 1,21	0,109
Ολικό Fenthion	5,83 \pm 1,78	5,31 \pm 1,23	4,83 \pm 1,10	0,161
Chlorpyrifos	2,94 \pm 0,55	2,64 \pm 0,58	2,35 \pm 0,37	0,011
Azinphos methyl	5,24 \pm 0,39	5,20 \pm 0,64	4,87 \pm 0,76	0,215
α-Endosulfan	3,31 \pm 0,68	2,53 \pm 0,65	1,95 \pm 0,55	<0,001
β-Endosulfan	3,06 \pm 0,57	3,60 \pm 0,96	3,32 \pm 0,82	0,377
Ολικό Endosulfan	3,78 \pm 0,87	3,17 \pm 0,92	2,48 \pm 0,91	0,003
λ-Cyhalothrin	2,37 \pm 0,25	2,28 \pm 0,24	2,22 \pm 0,23	0,290
Deltamethrin	3,67 \pm 0,36	4,07 \pm 0,67	3,83 \pm 0,36	0,098

Δραστική ουσία	Π1	Π2	Π3	ANOVA (<i>p</i>)
	% Μεταφορά	% Μεταφορά	% Μεταφορά	
Dimethoate	8,8 \pm 0,8	8,4 \pm 1,0	6,3 \pm 1,1	<0,001
Diazinon	33,3 \pm 6,6	36,8 \pm 4,4	36,2 \pm 5,4	0,370
Fenthion	58,6 \pm 7,2	60,1 \pm 17,1	60,0 \pm 14,9	0,693
Ολικό Fenthion	59,4 \pm 6,9	62,0 \pm 15,9	63,4 \pm 13,0	0,378
Chlorpyrifos	27,1 \pm 9,1	31,0 \pm 7,6	31,2 \pm 5,8	0,988
Azinphos methyl	50,0 \pm 11,0	60,9 \pm 9,8	64,9 \pm 13,9	0,104
α-Endosulfan	32,6 \pm 9,9	29,4 \pm 8,4	22,2 \pm 12,4	0,038
β-Endosulfan	36,9 \pm 2,9	42,5 \pm 10,4	45,2 \pm 11,9	0,103
Ολικό Endosulfan	38,0 \pm 10,2	43,1 \pm 8,4	48,9 \pm 7,3	0,035
λ-Cyhalothrin	23,4 \pm 5,1	26,8 \pm 4,6	29,4 \pm 3,5	0,015
Deltamethrin	36,2 \pm 11,1	49,9 \pm 5,1	50,6 \pm 5,8	<0,001

ANOVA = ανάλυση διακύμανσης τιμών (analysis of variance) μεταξύ των τριών ελαιοποιήσεων που μελετήθηκαν



Αποτελέσματα και Συζήτηση

Πίνακας 8.4. Γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο με τις τρεις διαδικασίες ελαιοποίησης (Π1, Π2 και Π3) που μελετήθηκαν.

Δραστική Ουσία	Π1			Π2			Π3		
	α	β	R^2	α	β	R^2	α	β	R^2
Dimethoate	0,8252	1,9118	0,9937	0,7143	-0,7163	0,9993	0,4087	7,4150	0,9939
Diazinon	2,8159	10,96	0,9810	2,9739	3,7744	0,9940	2,2405	10,185	0,9774
Fenthion	3,2947	534,68	0,9908	3,3066	403,9	0,9944	3,1494	294,12	0,9958
Ολικό Fenthion	3,4546	519,79	0,9916	3,5822	389,96	0,9946	3,1039	370,42	0,9935
Chlorpyrifos	3,9870	-18,336	0,9879	3,6150	-16,267	0,9874	2,5911	-2,5192	0,9981
Azinphos Methyl	5,8239	-91,213	0,9971	5,5155	-60,648	0,9987	5,6079	-120,59	0,9967
α -Endosulfan	3,6707	-2,6853	0,9879	3,0438	-3,5344	0,9970	2,4269	-3,6699	0,9829
β -Endosulfan	2,2293	5,919	0,9954	4,4592	-6,6681	0,9998	3,8463	-4,4274	0,9738
Ολικό Endosulfan	3,6247	1,4917	0,9920	3,6359	-3,5548	0,9922	3,164	-5,8394	0,9821
λ -Cyhalothrin	2,2087	2,7511	0,9933	2,2244	1,3421	0,9951	1,9724	3,8671	0,9971
Deltamethrin	3,8128	-2,8052	0,9994	3,8518	13,409	0,9984	3,7092	2,1379	0,9995

α = κλίση της εξίσωσης της ευθείας, β = σταθερός συντελεστής της εξίσωσης της ευθείας, R^2 = συντελεστής συσχέτισης

Η ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων που προσδιορίστηκαν στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο έδειξε την γραμμική συσχέτιση των τιμών με συντελεστές συσχέτισης $R^2 > 0,97$ (πίνακας 8.4.).

Μεταξύ των αναλυτών που προσδιορίστηκαν στα δείγματα ελαιόκαρπου και ελαιολάδου από τις πειραματικές ελαιοποιήσεις ήταν και οι μεταβολίτες omethoate, fenthion sulfoxide, fenthion sulfone και endosulfan sulfate. Οι μεταβολίτες omethoate και fenthion sulfone δεν ανιχνεύτηκαν σε κανένα από τα δείγματα που αναλύθηκαν, ο μεταβολίτης fenthion sulfoxide δεν προσδιορίστηκε στον ελαιόκαρπο αλλά μόνο στα παραγόμενα ελαιόλαδα (των υψηλότερων συγκεντρώσεων εμβολιασμού που ελαιοποιήθηκαν με τις Π1 και Π2 και σε όλα τα ελαιόλαδα που παραλήφθηκαν με την Π3) και το endosulfan sulfate ανιχνεύθηκε στα παραγόμενα ελαιόλαδα (όλων των ελαιοποιήσεων ελαιοκάρπου εμβολιασμένου σε υψηλές συγκεντρώσεις) και σε ένα δείγμα ελαιόκαρπου στο οποίο προσδιορίστηκε και η υψηλότερη συγκέντρωση ολικού endosulfan.

Η περαιτέρω συζήτηση των αποτελεσμάτων πραγματοποιείται ξεχωριστά για κάθε δραστική ουσία στην ενότητα 8.4.



8.3. Παρουσία και επίπεδα συγκέντρωσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων της ελιάς στα δείγματα που συλλέχθηκαν από ελαιοτριβεία

Στα δείγματα των 30 ελαιοποιήσεων εφαρμόστηκαν οι πολύ-υπολειμματικές μέθοδοι προσδιορισμού των 35 δραστικών ουσιών για την εκτίμηση των επιπέδων ύπαρξης τους στον ελαιόκαρπο και την εκτίμηση των συντελεστών επεξεργασίας και άλλων ευρέως χρησιμοποιούμενων δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο. Επιπλέον, από τα ελαιοτριβεία συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν για υπολείμματα και ΥΑΕ για την συνολική εκτίμηση της κατανομής και συμπεριφοράς των φυτοφαρμάκων του ελαιοκάρπου κατά την ελαιοποίησή του αφού στις εργαστηριακές ελαιοποιήσεις δεν ήταν εφικτή η μελέτη.

Στο σύνολο των δειγμάτων από 30 ελαιοποιήσεις, στα δείγματα μόνο μίας ελαιοποίησης δεν προσδιορίστηκαν καθόλου υπολείμματα ενώ στα δείγματα των υπολοίπων ανιχνεύτηκαν 16 από τους 35 αναλύτες που δοκιμάστηκαν (πίνακας 8.5.). Λόγω των χαμηλότερων ορίων ανίχνευσης των αναλυτών που επιτεύχθηκαν στην ανάλυση των ζυμών προσδιορίστηκαν περισσότερες θετικές ανιχνεύσεις σε σχέση με τα δείγματα ελαιόκαρπου των ίδιων ελαιοποιήσεων ($n = 15$). Τα πιο συχνά προσδιορισθέντα υπολείμματα ήταν και πάλι των dimethoate (~87%), fenthion (~53%) και endosulfan (~57%) (Τα ποσοστά που δίνονται αναφέρονται στις θετικές ανιχνεύσεις στις ελαιοζύμες, $n = 30$). Ο αριθμός διαφορετικών υπολειμμάτων σε ένα δείγμα κυμάνθηκε από 0 έως 6 και οι επικρατέστερες τιμές συχνότητας (mode values) στα δείγματα που εξετάστηκαν ήταν 1 υπόλειμμα στον ελαιόκαρπο (με μέση τιμή 2,5) και 2 διαφορετικά υπολείμματα στην ελαιοζύμη (με μέση τιμή 2,7), στο ελαιόλαδο (με μέση τιμή 3,1) και στα ΥΑΕ (μέση τιμή 1,7). Στα δείγματα των υδατικών αποβλήτων ελαιοτριβείου προσδιορίστηκαν υπολείμματα στα 22 από τα 25 δείγματα που εξετάστηκαν και ήταν των dimethoate (και του μεταβολίτη του omethoate), fenthion (και των μεταβολιτών fenthion sulfoxide και fenthion sulfone), diazinon, methidathion και endosulfan. Στα δείγματα και των δυο ελαιοποιήσεων βιολογικού ελαιοκάρπου προσδιορίστηκε dimethoate και ο μεταβολίτης του omethoate χωρίς ωστόσο να προσδιοριστούν υπολείμματα των δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο που παράχθηκε.



Πίνακας 8.5. Υπολείμματα φυτοφαρμάκων που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα ελαιοκάρπου, ελαιοζύμης, ελαιολάδου και ΥΑΕ.

Δραστική Ουσία	Ελαιοκάρπος (n = 15)				Ελαιοζύμη (n = 30)				Ελαιόλαδο (n = 30)				ΥΑΕ (n = 24)		
	C _M μg/kg	C _{min} -C _{max} (μg/kg)	Θετικές Ανιχνεύσεις n	C _M μg/kg	C _{min} -C _{max} (μg/kg)	Θετικές Ανιχνεύσεις n	C _M μg/kg	C _{min} -C _{max} (μg/kg)	Θετικές Ανιχνεύσεις n	C _M μg/l	C _{min} -C _{max} (μg/l)	Θετικές Ανιχνεύσεις n	C _M μg/l	C _{min} -C _{max} (μg/l)	Θετικές Ανιχνεύσεις n
Omethoate	18,5	BQL-28,7	12 (3)	49,3	BQL-394,8	22 (4)	18,8	BQL-34,6	8 (1)	14,3	2,0-60,7	14 (0)	-	-	14 (0)
Dimethoate	49,4	BQL-189,1	13 (2)	71,8	BQL-256,6	27 (2)	31,6	BQL-90,9	18 (8)	28,4	3,3-106,8	18 (0)	-	-	18 (0)
Ολικό Dimethoate	59,6	BQL-189,1	13 (1)	99,1	7,7-479,1	27 (0)	30,7	BQL-90,9	22 (7)	33,9	2,6-113,9	21 (0)	-	-	21 (0)
Diazinon	BQL	BQL	1 (1)	BQL	BQL	1 (1)	4,8	BQL-4,8	4 (3)	1,5	1,5	1 (0)	-	-	1 (0)
Parathion Methyl	8,4	8,4	1 (0)	6,8	BQL-6,8	3 (2)	16,7	8,2-28,8	3 (0)	-	-	0	-	-	0
Malathion	BQL	BQL	1 (1)	6,7	6,7	1 (0)	23,4	23,4	1 (0)	-	-	0	-	-	0
Fenthion	92,9	BQL-161,2	10 (3)	68,9	BQL-173,4	14 (2)	164,0	5,6-767,0	19 (0)	12,4	1,8-37,2	7 (0)	-	-	7 (0)
Fenthion Sulfoxide	33,8	34,4-60,3	7 (4)	22,6	BQL-66,4	13 (1)	51,8	BQL-161,1	18 (2)	8,8	2,1-28,9	7 (0)	-	-	7 (0)
Fenthion Sulfone	23,8	BQL-40,4	7 (4)	18,3	6,8-54,9	7 (0)	46,9	BQL-108,3	14 (4)	32,0	2,7-115,1	7 (0)	-	-	7 (0)
Ολικό Fenthion	85,8	BQL-195,8	10 (3)	87,1	5,2-219,5	15 (1)	231,6	5,6-928,1	20 (0)	41,6	6,9-137,1	9 (0)	-	-	9 (0)
Chlorpyrifos	17,6	BQL-17,6	2 (1)	13,0	BQL-17,6	4 (2)	27,4	BQL-51,6	6 (3)	-	-	0	-	-	0
Methidathion	13,2	BQL-13,2	2 (1)	11,3	BQL-19,7	3 (1)	19,3	BQL-19,3	2 (1)	6,3	5,7-7,0	2 (0)	-	-	2 (0)
Ethion	BQL	BQL	1 (1)	BQL	BQL	1 (1)	17,0	BQL-17,0	1 (0)	-	-	0	-	-	0
Azinphos Methyl	BQL	BQL	1 (1)	15,0	BQL-15,0	5 (4)	56,4	BQL-56,4	5 (4)	-	-	0	-	-	0
α-Endosulfan	7,1	BQL-10,0	4 (1)	7,6	BQL-13,6	7 (3)	BQL	BQL	4 (4)	1,4	BQL-2,0	3 (1)	-	-	3 (1)
β-Endosulfan	8,9	BQL-10,0	3 (1)	8,8	BQL-13,3	17 (7)	BQL	BQL	7 (7)	1,9	1,0-3,0	3 (0)	-	-	3 (0)
Endosulfan Sulfate	20,4	BQL-20,4	3 (2)	9,1	BQL-30,4	17 (4)	14,2	BQL-52,7	20 (4)	4,4	1,9-7,1	4 (0)	-	-	4 (0)
Ολικό Endosulfan	19,9	BQL-35,7	4 (1)	20,8	BQL-47,5	17 (2)	14,2	BQL-52,7	20 (4)	7,1	2,7-10,4	4 (0)	-	-	4 (0)
λ-Cyhalothrin	BQL	BQL	2 (2)	6,5	BQL-6,5	3 (2)	14,6	13,1-17,8	3 (0)	-	-	0	-	-	0

C_M = μέση συγκέντρωση των δειγμάτων που ανιχνεύτηκε η δραστική ουσία σε ποσότητα άνω του ορίου ποσοτικοποίησης της μεθόδου, n = Αριθμός δειγμάτων που βρέθηκαν θετικά στην δραστική ουσία που δοκιμάστηκε, στις παρενθέσεις αναφέρεται ο αριθμός των δειγμάτων που περιείχε την δραστική ουσία σε ποσότητα κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης της μεθόδου, BQL = κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης



Τα υπολείμματα των περισσότερων φυτοφαρμάκων που ανιχνεύτηκαν στον ελαιόκαρπο και στην ελαιοζύμη βρέθηκε να συγκεντρώνονται στο ελαιόλαδο από 2,18 έως 4,60 φορές ανάλογα την δραστική ουσία, ενώ τα υπολείμματα του methidathion και ολικού endosulfan βρέθηκε να συγκεντρώνονται σε μικρότερο βαθμό στο ελαιόλαδο (πίνακας 8.6.). Τα υπολείμματα του dimethoate στο ελαιόλαδο βρέθηκαν σε μικρότερη συγκέντρωση στο ελαιόλαδο από ότι στον ελαιόκαρπο και την ελαιοζύμη.

Πίνακας 8.6. Συγκεντρώσεις των ανιχνευθέντων ενώσεων στον ελαιόκαρπο και στο αντίστοιχο ελαιόλαδο και οι συντελεστές συγκέντρωσής τους στο ελαιόλαδο (C_f).

Δραστική Ουσία	Foo	Fop	$D_{f,1}$	$D_{f,2}$
	$C_{\text{ελαιόλ.}} / C_{\text{καρπού}}$	$C_{\text{ελαιόλ.}} / C_{\text{ζύμης}}$	$C_{\text{καρπού}} / C_{\text{ΥΑΕ}}$	$C_{\text{ζύμης}} / C_{\text{ΥΑΕ}}$
Omethoate	1,32±0,42 (n = 6)	1,37±0,41 (n = 7)	4,58±6,33 (n = 4)	5,99±8,74 (n = 9)
Dimethoate	0,36±0,25 (n = 8)	0,29±0,20 (n = 10)	7,43±11,70 (n = 5)	6,22±8,59 (n = 17)
Ολικό Dimethoate	0,55±0,29 (n = 9)	0,42±0,32 (n = 14)	2,83±3,30 (n = 7)	11,66±37,00 (n = 22)
Diazinon	-	-	-	-
Parathion Methyl	3,42 (n = 1)	4,24 (n = 1)	-	-
Malathion	-	3,49 (n = 1)	-	-
Fenthion	3,87±0,67 (n = 6)	4,39±1,29 (n = 11)	11,89±4,55 (n = 3)	8,69±5,57 (n = 7)
Fenthion Sulfoxide	3,18±1,50 (n = 4)	3,52±2,09 (n = 11)	-	6,27±7,97 (n = 3)
Fenthion Sulfone	2,18±1,24 (n = 3)	4,27±2,54 (n = 5)	-	0,28±0,28 (n = 3)
Ολικό Fenthion	4,60±1,60 (n = 8)	3,77±1,63 (n = 14)	1,78±0,49 (n = 2)	2,62±1,22 (n = 6)
Chlorpyrifos	2,93 (n = 1)	2,55±0,10 (n = 2)	-	-
Methidathion	1,46 (n = 1)	1,71 (n = 1)	1,88 (n = 1)	1,62 (n = 1)
Ethion	-	-	-	-
Azinphos Methyl	-	3,76 (n = 1)	-	-
α-Endosulfan	-	-	-	-
β-Endosulfan	-	-	-	-
Endosulfan Sulfate	2,58 (n = 1)	1,85±0,83 (n = 13)	-	-
Ολικό Endosulfan	1,85±0,74 (n = 3)	0,76±0,34 (n = 15)	-	-
λ-Cyhalothrin	-	2,74 (n = 1)	-	-

Foo = συγκέντρωση ελαιολάδου / συγκέντρωση ελαιόκαρπου, Fop = συγκέντρωση ελαιολάδου / συγκέντρωση ελαιοζύμης, $D_{f,1}$ = συγκέντρωση ελαιόκαρπου / συγκέντρωση ΥΑΕ, $D_{f,2}$ = συγκέντρωση ελαιοζύμης / συγκέντρωση ΥΑΕ.

8.4. Συντελεστές επεξεργασίας των προσδιορισθέντων φυτοφαρμάκων του ελαιόκαρπου στις διάφορες διεργασίες παραλαβής παρθένου ελαιολάδου (εργαστηριακές και βιοτεχνικές σε συμβατικά ελαιοτριβεία)

Λόγω του διαφορετικού αριθμού δειγμάτων σε κάθε ελαιοποίηση, αλλά και των διαφορετικών ορίων ανίχνευσης των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν στα διαφορετικά δείγματα (ελαιόκαρπος, ελαιοζύμη, ελαιόλαδο και ΥΑΕ) η συμπεριφορά των ανιχνευθέντων υπολειμμάτων στα διάφορα στάδια της ελαιοποίησης και οι συντελεστές συγκέντρωσής τους στο ελαιόλαδο παρουσιάζονται ξεχωριστά για κάθε δραστική ουσία που ανιχνεύτηκε στις παραγράφους της επόμενης ενότητας. Ανά δραστική ουσία

παρουσιάζονται και τα αναλυτικά αποτελέσματα των εργαστηριακών ελαιοποιήσεων και η συζήτηση των αποτελεσμάτων.

Σε όλους τους πίνακες που ακολουθούν χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες συντομογραφίες:

F_{00} = συγκέντρωση ελαιολάδου / συγκέντρωση ελαιόκαρπου

F_{0p} = συγκέντρωση ελαιολάδου / συγκέντρωση ελαιοζύμης

*= Οι αριθμοί (No) αναφέρονται στους αριθμούς ελαιοποιήσεων στοιχεία των οποίων δίνονται στο παράρτημα I

BQL = κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης της μεθόδου

δ.α. = δεν ανιχνεύτηκε

δ.π. = δεν αναλύθηκε το αντίστοιχο δείγμα

- =δεν ήταν εφικτός ο υπολογισμός σύμφωνα με τις ποσότητες που ανιχνεύτηκαν

QL = όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου (μg/kg)

DL = όριο ανίχνευσης της μεθόδου (μg/kg)

C_n = τυπική συγκέντρωση εμβολιασμού του ελαιοκάρπου

8.4.1. Dimethoate

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων του dimethoate και omethoate στον ελαιόκαρπο και την ελαιοζύμη (δείγματα ελαιοτριβείων, πίνακες 8.7. και 8.8.) δε βρέθηκαν στατιστικά διαφορετικά ($p = 0,592$ για το omethoate και $p = 0,868$ για το dimethoate). Έτσι, ο μέσος όρος των συντελεστών συγκέντρωσης στο ελαιόλαδο (F_{00} και F_{0p}) για τα υπολείμματα του omethoate βρέθηκε $1,34 \pm 0,41$ ($n = 13$), του dimethoate $0,32 \pm 0,22$ ($n = 22$) και του ολικού dimethoate $0,48 \pm 0,31$ ($n = 32$) (πίνακας 8.9.).

Ο συντελεστής συγκέντρωσης που προσδιορίστηκε πειραματικά με την εργαστηριακή ελαιοποίηση Π3, η οποία προσομοιάζει την ελαιοποίηση στα συμβατικά ελαιουργεία τριών φάσεων βρέθηκε παρόμοιος ($F_{00} = 0,47 \pm 0,08$) με αυτόν που προσδιορίστηκε στα πραγματικά δείγματα ενώ ο συντελεστής συγκέντρωσης που προσδιορίστηκε πειραματικά με την ελαιοποίηση Π1 ($0,91 \pm 0,17$) βρέθηκε υψηλότερος από αυτόν που αναφέρεται από τους Cabras et al. 1997a ($F_{00} = 0,22-0,33$) κατά την αντίστοιχη εργαστηριακή ελαιοποίηση ελαιοκάρπου χωρίς την προσθήκη νερού. Τα αποτελέσματα των Cabras et al. 1997a συμφωνούν επίσης με τα αποτελέσματα των Albi and Navas 1985 ($F_{00} = 0,23$) και των Santi and Giacomelli 1962, οι οποίοι αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του dimethoate στο ελαιόλαδο αντιπροσωπεύει το $\frac{1}{3}$ έως το $\frac{1}{4}$ της συγκέντρωσής του στον ελαιόκαρπο, εύρος το οποίο συμφωνεί με τους συντελεστές συγκέντρωσης που προσδιορίστηκαν στα δείγματα ελαιοτριβείου στην παρούσα μελέτη

(μητρική ένωση) αλλά και με τους συντελεστές που προσδιορίστηκαν πειραματικά με την ελαιοποίηση Π3 (πίνακας 8.10.).

Πίνακας 8.7. Συγκεντρώσεις του omethoate (μg/kg) έτσι που προσδιορίστηκαν στα δείγματα καρπού, ζύμης, ελαίου και ΥΑΕ των 30 ελαιοποιήσεων σε συμβατικά ελαιοτριβεία και συντελεστές συγκέντρωσής του στο ελαιόλαδο (F_{oo} και F_{op}).

No*	Omethoate					
	C (μg/kg)		C (μg/l)		F _{oo}	F _{op}
	Καρπός	Ζύμη	Ελαιο	ΥΑΕ	C _{ελαίου} / C _{καρπού}	C _{ελαίου} / C _{ζύμης}
1	BQL	7,7	δ.α.	2,6	-	-
2	11,2	15,6	22,0	17,9	1,96	1,41
3	δ.α.	δ.α.	δ.α.	9,6	-	-
4	BQL	17,5	BQL	δ.α.	-	-
5	17,7	25,0	δ.α.	9,1	-	-
6	28,7	21,7	δ.α.	16,6	-	-
7	BQL	27,3	δ.α.	7,1	-	-
9	28,4	18,6	δ.α.	2,0	-	-
11	16,4	15,4	15,1	δ.π.	0,92	0,98
12	12,2	11,9	10,2	δ.π.	0,83	0,85
13	24,0	23,1	34,6	δ.π.	1,44	1,50
14	11,9	11,7	14,3	δ.π.	1,20	1,22
15	15,8	11,7	24,5	δ.π.	1,55	2,09
16	δ.π.	119,0	δ.α.	60,7	-	-
17	δ.π.	BQL	δ.α.	δ.α.	-	-
18	δ.π.	9,6	δ.α.	δ.α.	-	-
20	δ.π.	11,6	δ.α.	4,2	-	-
21	δ.π.	BQL	δ.α.	7,9	-	-
22	δ.π.	7,1	11,0	δ.α.	-	-
24	δ.π.	BQL	δ.α.	14,8	-	-
26	δ.π.	δ.α.	δ.α.	3,1	-	-
28	δ.π.	394,8	δ.α.	13,9	-	-
29	δ.π.	138,1	δ.α.	δ.α.	-	-
30	δ.π.	BQL	δ.α.	30,7	-	-
QL	8,6	6,5	9,6	1,7	-	-
DL	2,6	2,0	2,9	0,5	-	-

Ωστόσο, στις προαναφερθείσες εργασίες, οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από αυτές που χρησιμοποιήθηκαν ή προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη (οι Cabras et al. 1997^a δεν προσδιόρισαν υπολείμματα dimethoate στο ελαιόλαδο όταν η συγκέντρωσή του στον ελαιόκαρπο ήταν μικρότερη 170 μg/kg, ενώ οι Albi and Navas 1985 δεν ανέλυσαν τα αντίστοιχα δείγματα ελαιόκαρπου με συγκεντρώσεις dimethoate κάτω από 715 μg/kg). Επιπλέον στις προαναφερθείσες εργασίες δεν είναι γνωστά τα ακριβή στοιχεία ελαιοποίησης (θερμοκρασία και χρόνος μάλαξης και απόδοση συστήματος ελαιοποίησης) και των εμπορικών σκευασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, ούτε και τα αναλυτικά χαρακτηριστικά των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των υπολειμμάτων, στοιχεία τα οποία θα μπορούσαν να ερμηνεύσουν τις μικρές αυτές διαφορές των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 8.8. Συγκεντρώσεις του dimethoate ($\mu\text{g}/\text{kg}$) που προσδιορίστηκαν στα δείγματα καρπού, ζύμης, ελαίου και ΥΑΕ των 30 ελαιοποιήσεων σε συμβατικά ελαιοτριβεία και συντελεστές συγκέντρωσής του στο ελαιόλαδο (Foo και For).

No*	Dimethoate					
	C ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		C ($\mu\text{g}/\text{l}$)		Foo	For
	Καρπός	Ζύμη	Έλαιο	ΥΑΕ	$C_{\text{ελαιόλ.}} / C_{\text{καρπού}}$	$C_{\text{ελαιόλ.}} / C_{\text{ζύμης}}$
1	BQL	BQL	δ.α.	δ.α.	-	-
2	30,1	32,3	δ.α.	6,5	-	-
3	BQL	8,6	δ.α.	δ.α.	-	-
4	36,2	17,2	δ.α.	22,0	-	-
5	117,6	128,0	90,9	4,2	0,77	0,71
6	17,1	16,1	δ.α.	δ.α.	-	-
7	189,1	177,4	30,1	106,8	0,16	0,17
9	52,1	62,6	10,6	56,4	0,20	0,17
11	27,0	26,9	16,2	δ.π.	0,60	0,60
12	21,2	20,1	δ.α.	δ.π.	-	-
13	35,0	34,2	13,4	δ.π.	0,38	0,39
14	8,7	9,6	δ.α.	δ.π.	-	-
15	9,6	10,2	BQL	δ.π.	-	-
16	δ.π.	256,6	55,0	43,6	-	0,21
17	δ.π.	231,0	46,7	55,0	-	0,20
18	δ.π.	12,1	δ.α.	14,3	-	-
19	δ.π.	26,5	BQL	13,2	-	-
20	δ.π.	BQL	BQL	7,1	-	-
21	δ.π.	100,4	13,6	18,3	-	0,14
22	δ.π.	146,3	27,6	29,8	-	0,19
24	δ.π.	62,7	BQL	36,4	-	-
25	δ.π.	24,0	BQL	23,8	-	-
26	δ.π.	98,5	12,3	38,5	-	0,13
27	δ.π.	65,9	BQL	20,0	-	-
28	δ.π.	84,3	BQL	3,3	-	-
29	δ.π.	37,0	δ.α.	δ.α.	-	-
30	δ.π.	107,9	BQL	11,9	-	-
QL	4,9	4,0	4,8	1,7		
DL	1,5	1,2	1,5	0,5		

Για την κατανομή και την συγκέντρωση του πιο τοξικού από το dimethoate, μεταβολίτη omethoate που προσδιορίστηκε στα δείγματα των ελαιοποιήσεων από τα συμβατικά ελαιοτριβεία, δεν φαίνεται να υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία, τουλάχιστον στην πρόσφατη βιβλιογραφία. Η ανάλυση δυαδικής συσχέτισης των συντελεστών που προσδιορίστηκαν στα δείγματα των ελαιοτριβείων με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων υπέδειξε ότι οι συντελεστές συγκέντρωσης (Foo και For) του ολικού dimethoate στο ελαιόλαδο βρέθηκαν αντιστρόφως ανάλογοι της περιεχόμενης υγρασίας στα δείγματα ελαιόκαρπου ή ελαιοζύμης (συντελεστής Pearson $-0,709$, $p < 0,001$) και το ίδιο συμπέρασμα παρατηρήθηκε και για τους συντελεστές συγκέντρωσης του omethoate (συντελεστής Pearson $-0,403$, $p = 0,013$).



Πίνακας 8.9. Συγκεντρώσεις του ολικού dimethoate (μg/kg) που προσδιορίστηκαν στα δείγματα καρπού, ζύμης, ελαίου και ΥΛΕ των 30 ελαιοποιήσεων σε συμβατικά ελαιοτριβεία και συντελεστές συγκέντρωσής του στο ελαιόλαδο (F_{oo} και F_{op}).

No*	Ολικό Dimethoate					
	C (μg/kg)		C (μg/l)		F _{oo}	F _{op}
	Καρπός	Ζύμη	Έλαιο	ΥΛΕ	C _{ελαίου} / C _{καρπού}	C _{ελαίου} / C _{ζύμης}
1	BQL	7,7	BQL	2,6	-	-
2	41,3	47,9	22,0	24,4	0,53	0,46
3	4,9	8,6	BQL	9,6	-	-
4	36,2	34,8	BQL	22,0	-	-
5	135,3	152,9	90,9	13,3	0,67	0,59
6	45,8	37,8	BQL	16,6	-	-
7	189,1	204,7	30,1	113,9	0,16	0,15
9	80,6	81,1	10,6	58,5	0,13	0,13
11	43,4	42,3	31,4	δ.π.	0,72	0,74
12	33,4	32,0	10,2	δ.π.	0,30	0,32
13	59,0	57,3	48,0	δ.π.	0,81	0,84
14	20,6	21,3	14,3	δ.π.	0,69	0,67
15	25,4	22,0	24,5	δ.π.	0,97	1,12
16	δ.π.	375,6	55,0	104,3	-	0,15
17	δ.π.	231,0	46,7	55,0	-	0,20
18	δ.π.	21,7	δ.α.	14,3	-	0,15
19	δ.π.	26,5	2,4	13,2	-	0,09
20	δ.π.	11,6	5,0	11,4	-	0,43
21	δ.π.	100,4	13,6	26,1	-	0,14
22	δ.π.	146,3	38,5	29,8	-	0,26
24	δ.π.	62,7	2,4	51,1	-	0,08
25	δ.π.	24,0	2,4	23,8	-	0,10
26	δ.π.	δ.α.	12,3	41,6	-	6,16
27	δ.π.	65,9	2,4	20,0	-	0,04
28	δ.π.	479,1	5,0	17,2	-	0,01
29	δ.π.	175,1	3,4	δ.α.	-	0,02
30	δ.π.	107,9	5,0	42,6	-	0,05

Πίνακας 8.10. Συγκεντρώσεις του dimethoate στον ελαιόκαρπο και στο παραγόμενο ελαιόλαδο και οι αντίστοιχοι συντελεστές επεξεργασίας που προσδιορίστηκαν για κάθε ελαιοποίηση που δοκιμάστηκε.

Dimethoate							
Π1		Π2		Π3			
C _{καρπού}	C _{καρπού}	C _{ελαίου}	F _{oo}	C _{ελαίου}	F _{oo}	C _{ελαίου}	F _{oo}
628,2±12,9	696,7±30,5	589,4±23,9	0,85±0,07	500,2±24,8	0,72±0,03	287,1±11,2	0,41±0,00
298,1±25,8	313,3±32,1	227,0±35,6	0,72±0,04	215,8±44,3	0,69±0,11	141,0±34,3	0,46±0,15
150,7±8,2	151,4±22,4	130,3±28,3	0,85±0,06	103,5±4,0	0,69±0,12	83,5±10,6	0,55±0,02
75,3±4,7	84,7±8,9	81,7±3,3	0,97±0,11	66,7±8,5	0,79±0,03	40,5±0,6	0,48±0,05
38,3±3,7	37,4±7,5	42,2±3,9	1,15±0,14	26,3±6,8	0,70±0,04	17,0±2,1	0,46±0,04

Επιπλέον, οι συντελεστές συγκέντρωσης των dimethoate και omethoate βρέθηκε να σχετίζονται αντιστρόφως ανάλογα και με την αρχική συγκέντρωση του ολικού dimethoate στον ελαιόκαρπο ή την ελαιοζύμη (συντελεστής Pearson -0,424, $p = 0,009$ για τους συντελεστές συγκέντρωσης του omethoate και -0,337, $p = 0,034$ για τους συντελεστές συγκέντρωσης του dimethoate). Οι Cabras et al. 1997α αναφέρουν ότι δεν παρατήρησαν μεταβολή του συντελεστή συγκέντρωσης με την μείωση της συγκέντρωσης του

dimethoate στον ελαιόκαρπο στο εύρος συγκεντρώσεων που μελέτησαν, συμφωνώντας με τα αποτελέσματα των πειραματικών ελαιοποιήσεων της παρούσης μελέτης ($p = 0,596$) στην οποία το εύρος των συγκεντρώσεων που μελετήθηκε είναι ενδιάμεσο των συγκεντρώσεων που μελετήθηκε από τους Cabras et al. 1997a και των συγκεντρώσεων που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα ελαιόκαρπου και ελαιοζύμης των ελαιοτριβείων.

Τέλος, οι συγκεντρώσεις του dimethoate (μητρική ένωση και ολικό dimethoate) στα ΥΑΕ βρέθηκε να σχετίζονται με το περιεχόμενο έλαιο στα ΥΑΕ (συντελεστής Spearman 0,570, $p = 0,021$ και 0,609 $p = 0,012$ για την δραστική ουσία και το ολικό dimethoate αντίστοιχα) ενώ η συγκέντρωση του dimethoate (μητρικής ένωσης) στα ΥΑΕ επιπλέον βρέθηκε να σχετίζεται με την αρχική συγκέντρωση του dimethoate στον ελαιόκαρπο ή την ελαιοζύμη (συντελεστής Spearman 0,445, $p = 0,043$).

8.4.2. Diazinon

Υπολείμματα του οργανοφωσφορικού εντομοκτόνου diazinon προσδιορίστηκαν στο ελαιόλαδο τεσσάρων ελαιοποιήσεων εκ των οποίων στα δείγματα της μίας βρέθηκαν υπολείμματα σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν (πίνακας 8.11.).

Πίνακας 8.11. Συγκεντρώσεις του diazinon ($\mu\text{g}/\text{kg}$) που προσδιορίστηκαν στα δείγματα καρπού, ζύμης, ελαίου και ΥΑΕ των 30 ελαιοποιήσεων σε συμβατικά ελαιοτριβεία και συντελεστές συγκέντρωσής του στο ελαιόλαδο (Foo και For).

No*	Diazinon					
	C ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		C ($\mu\text{g}/\text{l}$)		Foo	For
	Καρπός	Ζύμη	Έλαιο	ΥΑΕ	$C_{\text{ελαίου}} / C_{\text{καρπού}}$	$C_{\text{ελαίου}} / C_{\text{ζύμης}}$
3	BQL	BQL	4,78	1,55	-	-
24	δ.π.	δ.α.	BQL	δ.α.	-	-
25	δ.π.	δ.α.	BQL	δ.α.	-	-
26	δ.π.	δ.α.	BQL	δ.α.	-	-
QL	4,3	4,0	2,9	1,1		
DL	1,3	1,2	1,3	0,3		

Πίνακας 8.12. Συγκεντρώσεις του diazinon στον ελαιόκαρπο και στο παραγόμενο ελαιόλαδο και οι αντίστοιχοι συντελεστές επεξεργασίας που προσδιορίστηκαν για κάθε ελαιοποίηση που δοκιμάστηκε.

Diazinon							
Π1		Π2		Π3			
C_n καρπού	C καρπού	C ελαίου	Foo	C ελαίου	Foo	C ελαίου	Foo
62,8±1,3	63,0±7,2	183,1±16,4	2,91±0,10	185,9±25,3	2,95±0,19	143,9±1,5	2,30±0,25
29,8±2,6	41,1±1,8	127,3±2,4	3,10±0,08	134,4±8,6	3,28±0,35	114,7±6,8	2,79±0,15
18,1±1,0	27,1±7,2	102,3±25,2	3,80±0,16	85,1±16,2	3,19±0,26	70,2±24,7	2,57±0,34
9,0±0,6	14,4±1,1	47,3±3,0	3,29±0,22	45,3±2,6	3,16±0,28	43,0±3,4	3,00±0,38
5,9±0,6	6,5±0,30	23,1±3,4	3,53±0,59	20,5±0,5	3,13±0,07	19,9±1,3	3,03±0,14

Ο συντελεστής συγκέντρωσης του diazinon στο ελαιόλαδο δεν ήταν δυνατόν να προσδιοριστεί λόγω του ότι στα δείγματα ελαιοζύμης και ελαιόκαρπου ήταν κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης της μεθόδου. Οι Cabras et al. 1997a, προσδιόρισαν τον συντελεστή συγκέντρωσης του diazinon στο ελαιόλαδο κατά μέσο όρο ίσο με 3,3 όταν οι συγκέντρωσή του στον ελαιόκαρπο ήταν από 680 έως 1340 $\mu\text{g}/\text{kg}$ και 5,6 όταν η συγκέντρωση ήταν 350 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Ανάλογοι, από 3,03 έως 5,00 υπολογίζονται και οι συντελεστές συγκέντρωσης του diazinon στο ελαιόλαδο που προκύπτουν από τα αποτελέσματα των Ferreira and Tainha, 1983 κατά τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων της δραστικής ουσίας στο ελαιόλαδο που προέκυψε από δείγματα ελαιόκαρπου που περιείχαν υπολείμματα από 470-2600 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Ωστόσο, και πάλι οι συγκεντρώσεις αυτές στον ελαιόκαρπο είναι κατά πολύ υψηλότερες από ότι στην παρούσα εργασία ενώ οι συντελεστές συγκέντρωσης που προσδιορίστηκαν πειραματικά δεν βρέθηκε να διαφέρουν σημαντικά μεταξύ των συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν ($p = 0,064$). Επιπλέον, οι συντελεστές συγκέντρωσης του diazinon με την διαδικασία ελαιοποίησης Π3 βρέθηκαν σημαντικά χαμηλότεροι ($p < 0,001$) σε σχέση με αυτούς που υπολογίστηκαν στις ελαιοποιήσεις Π1 και Π2 ενώ στα ΥΑΕ που συλλέχθηκαν από τα συμβατικά ελαιοτριβεία, προσδιορίστηκε και η δραστική ουσία υποδεικνύοντας ότι ένα μέρος της δραστικής ουσίας μπορεί να απομακρυνθεί με την προσθήκη νερού από τον ελαιόκαρπο.

8.4.3. Parathion methyl

Η δραστική ουσία parathion methyl προσδιορίστηκε στα δείγματα τριών ελαιοποιήσεων και ο προσδιορισμός των συντελεστών συγκέντρωσης ήταν εφικτός στα δείγματα μόνο της μίας οι οποίοι υπολογίστηκαν 3,42 και 4,23 από τον ελαιόκαρπο και την ελαιοζύμη αντίστοιχα (πίνακας 8.13.).

Πίνακας 8.13. Συγκεντρώσεις του parathion methyl ($\mu\text{g}/\text{kg}$) που προσδιορίστηκαν στα δείγματα καρπού, ζύμης, ελαίου και ΥΑΕ των 30 ελαιοποιήσεων σε συμβατικά ελαιοτριβεία και συντελεστές συγκέντρωσής του στο ελαιόλαδο (F_{oo} και F_{op}).

No*	Parathion Methyl					
	C ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		C ($\mu\text{g}/\text{l}$)		F _{oo}	F _{op}
	Καρπός	Ζύμη	Έλαιο	ΥΑΕ	C _{ελαίου} / C _{καρπού}	C _{ελαίου} / C _{ζύμης}
5	8,42	6,80	28,8	δ.α.	3,42	4,23
12	δ.α.	BQL	8,2	δ.π.	-	-
22	δ.π.	BQL	13,0	δ.α.	-	-
QL	6,3	5,0	4,4	1,6		
DL	1,9	1,5	1,3	0,5		



Οι συντελεστές συγκέντρωσης που αναφέρονται από τους Cabras et al. 1997 για την parathion methyl στο ελαιόλαδο κυμαίνονται από 2,9 έως 7,0 ανάλογα της συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας στον ελαιόκαρπο (190-1400 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Όσο μικρότερη ήταν η συγκέντρωση στον ελαιόκαρπο, τόσο μεγαλύτερος ο συντελεστής συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας στο ελαιόλαδο, ενώ σύμφωνα με την απόδοσή τους στην εργαστηριακή ελαιοποίηση (1 L ελαίου από 7 kg ελαιόκαρπου) στην περίπτωση της χαμηλότερης συγκέντρωσης (190 $\mu\text{g}/\text{kg}$) στον ελαιόκαρπο, το 100% της δραστικής ουσίας προσδιορίστηκε στο ελαιόλαδο. Στα δείγματα, της παρούσης μελέτης, στα οποία οι συγκεντρώσεις στον ελαιόκαρπο ή την ελαιοζύμη βρέθηκαν κατά πολύ μικρότερες από αυτές που μελετήθηκαν στην προαναφερθείσα εργασία, δεν φαίνεται να μεταφέρεται το 100% του parathion methyl στο ελαιόλαδο. Ωστόσο, η μελέτη των Cabras et al. 1997α, αναφέρεται σε εργαστηριακή ελαιοποίηση του ελαιόκαρπου χωρίς την προσθήκη νερού κατά την ελαιοποίηση του ελαιόκαρπου ενώ στα δείγματα της παρούσης μελέτης η ελαιοποίηση πραγματοποιήθηκε σε ελαιοτριβείο φυγοκεντρικού συστήματος τριών φάσεων κατά την οποία προστίθεται μεγάλη ποσότητα νερού. Η δραστική ουσία parathion methyl δεν μελετήθηκε εργαστηριακά γιατί η χρήση της στην καλλιέργεια της ελιάς έχει απαγορευτεί.

8.4.4. Malathion

Η δραστική ουσία malathion προσδιορίστηκε στα δείγματα μιας μόνο ελαιοποίησης (στην ελαιοποίηση No = 5). Ο συντελεστής συγκέντρωσής της στο ελαιόλαδο από την ποσότητα στο δείγμα ελαιοζύμης βρέθηκε ίσος με 3,52. Στην υπάρχουσα βιβλιογραφία δεν βρέθηκαν στοιχεία για την συγκέντρωση του malathion στο ελαιόλαδο.

8.4.5. Fenthion

Οι διαφορές στις συγκεντρώσεις των προσδιορισθέντων υπολειμμάτων στον ελαιόκαρπο και την ελαιοζύμη (δείγματα ελαιοτριβείου, $n = 15$), δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές και έτσι ο μέσος όρος των συντελεστών συγκέντρωσης στο ελαιόλαδο από τις υπολογίσιμες συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων στα δείγματα των ελαιοποιήσεων (Foo και For), βρέθηκε για το fenthion $3,86 \pm 0,85$ ($n = 20$), για το fenthion sulfoxide $3,50 \pm 1,86$ ($n = 16$), για το fenthion sulfone $2,73 \pm 1,35$ ($n = 6$) και για το ολικό fenthion $4,04 \pm 1,58$ ($n = 23$) (πίνακες 8.14.-8.16.). Οι συντελεστές που προσδιορίστηκαν μπορούν να

θεωρηθούν παρόμοιοι με αυτούς που αναφέρονται από τους Lentza-Rizos and Ανtramides 1995, οι οποίοι αναφέρουν ότι τα υπολείμματα του fenthion (μητρική ένωση) στο ελαιόλαδο βρέθηκαν να είναι περίπου τα τριπλάσια των υπολειμμάτων στον ελαιόκαρπο μετά από όλες τις εφαρμογές δολωματικών ψεκασμών με fenthion που δοκιμάστηκαν σε επιλεγμένους ελαιώνες (τα υπολείμματα της μητρικής δραστικής ουσίας fenthion στον ελαιόκαρπο κυμάνθηκαν από 100 ± 30 έως 970 ± 150 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

Ανάλογοι ($F_{00} = 2,97$ και $3,18$, $n = 2$) προκύπτουν και οι συντελεστές συγκέντρωσης του fenthion (μητρική ένωση) από τα δεδομένα των Cabras et al. 1993, οι οποίοι προσδιόρισαν και τα υπολείμματα των μεταβολιτών του fenthion στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο και οι συντελεστές τους ($F_{00} = 0,53-1,31$ για το fenthion sulfoxide, $n = 2$ και $F_{00} = 0,75-1,25$, $n = 2$, για το fenthion sulfone) βρέθηκαν χαμηλότεροι αυτών που προσδιορίστηκαν στα δείγματα ελαιοτριβείων στην παρούσα μελέτη.

Πίνακας 8.14. Συγκεντρώσεις του fenthion ($\mu\text{g}/\text{kg}$) που προσδιορίστηκαν στα δείγματα καρπού, ξύμης, ελαίου και ΥΑΕ των 30 ελαιοποιήσεων σε συμβατικά ελαιοτριβεία και συντελεστές συγκέντρωσής του στο ελαιόλαδο (F_{00} και F_{0p}).

No*	Fenthion					
	C ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		C ($\mu\text{g}/\text{l}$)		F ₀₀	F _{0p}
	Καρπός	Ζύμη	Έλαιο	ΥΑΕ	$C_{\text{ελαίου}} / C_{\text{καρπού}}$	$C_{\text{ελαίου}} / C_{\text{ξύμης}}$
2	130,4	139,6	524,1	δ.α.	-	3,75
3	BQL	3,0	11,4	δ.α.	-	3,80
4	δ.α.	BQL	7,9	δ.α.	-	-
5	155,3	173,4	767,0	22,0	4,94	4,42
7	69,4	65,1	278,3	5,6	4,01	4,27
8	72,4	71,1	218,3	δ.α.	3,02	3,07
9	161,2	159,7	534,0	10,0	3,31	3,34
11	35,3	34,5	144,2	δ.π.	4,09	4,18
12	26,6	23,4	102,1	δ.π.	3,84	4,36
13	BQL	7,2	26,6	δ.π.	-	3,70
14	δ.α.	δ.α.	5,6	δ.π.	-	-
15	BQL	BQL	8,1	δ.π.	-	-
16	δ.π.	93,5	344,7	37,2	-	3,69
18	δ.π.	δ.α.	7,8	δ.α.	-	-
21	δ.π.	δ.α.	10,7	δ.α.	-	-
22	δ.π.	δ.α.	14,0	δ.α.	-	-
23	δ.π.	δ.α.	58,1	δ.α.	-	-
24	δ.π.	δ.α.	25,6	δ.α.	-	-
25	δ.π.	δ.α.	δ.α.	3,4	-	-
26	δ.π.	27,1	74,2	1,8	-	2,73
27	δ.π.	29,1	171,7	6,9	-	5,90
QL	8,2	1,8	4,6	1,7		
DL	2,5	0,6	1,4	0,5		



Πίνακας 8.15. Συγκεντρώσεις των fenthion sulfoxide και fenthion sulfone ($\mu\text{g}/\text{kg}$) στα δείγματα καρπού, ζύμης, ελαίου και ΥΑΕ των 30 ελαιοποιήσεων σε συμβατικά ελαιοτριβεία και συντελεστές συγκέντρωσής τους στο ελαιόλαδο (Foo και For).

Fenthion Sulfoxide						
No*	C ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			C ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Foo	For
	Καρπός	Ζύμη	Έλαιο	ΥΑΕ	$C_{\text{ελαιού}} / C_{\text{καρπού}}$	$C_{\text{ελαιού}} / C_{\text{ζύμης}}$
2	17,6	24,0	55,3	δ.α.	3,14	2,30
3	BQL	9,4	47,8	δ.α.	-	5,10
4	BQL	BQL	BQL	δ.α.	-	-
5	40,5	37,8	161,1	δ.α.	3,98	4,27
7	δ.α.	5,0	28,3	2,2	-	5,70
8	δ.α.	5,5	15,4	δ.α.	-	2,81
9	δ.α.	35,8	39,4	2,3	-	1,10
11	60,3	66,4	65,4	δ.π.	1,09	0,99
12	34,4	26,4	155,0	δ.π.	4,50	5,88
13	BQL	18,8	21,2	δ.π.	-	1,13
14	δ.α.	5,2	BQL	δ.π.	-	-
15	δ.α.	4,9	32,9	δ.π.	-	6,65
16	δ.π.	32,0	90,3	28,9	-	2,82
20	δ.π.	δ.α.	δ.α.	2,1	-	-
22	δ.π.	δ.α.	49,7	δ.α.	-	-
23	δ.π.	δ.α.	15,8	δ.α.	-	-
24	δ.π.	δ.α.	20,2	16,1	-	-
25	δ.π.	δ.α.	δ.α.	8,0	-	-
26	δ.π.	δ.α.	14,0	2,2	-	-
27	δ.π.	δ.α.	17,4	δ.α.	-	-
QL	18,5	3,6	8,4	1,7		
DL	5,6	1,1	2,5	0,5		
Fenthion sulfone						
No*	C ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			C ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Foo	For
	Καρπός	Ζύμη	Έλαιο	ΥΑΕ	$C_{\text{ελαιού}} / C_{\text{καρπού}}$	$C_{\text{ελαιού}} / C_{\text{ζύμης}}$
2	δ.α.	δ.α.	15,79	δ.α.	-	-
3	15,4	20,7	BQL	δ.α.	0,78	-
4	δ.α.	δ.α.	BQL	δ.α.	-	-
5	BQL	8,3	69,7	115,1	-	8,40
7	BQL	14,9	44,3	24,9	-	2,97
9	BQL	6,8	33,4	38,6	-	4,87
11	40,4	54,9	108,3	δ.π.	2,68	1,97
12	BQL	7,0	δ.α.	δ.π.	-	-
13	δ.α.	δ.α.	67,8	δ.π.	-	-
14	δ.α.	δ.α.	BQL	δ.π.	-	-
15	15,5	15,6	48,0	δ.π.	3,10	-
16	δ.π.	δ.α.	22,9	29,9	-	-
20	δ.π.	δ.α.	δ.α.	5,5	-	-
23	δ.π.	δ.α.	BQL	δ.α.	-	-
25	δ.π.	δ.α.	δ.α.	2,7	-	-
26	δ.π.	δ.α.	23,5	9,2	-	-
27	δ.π.	δ.α.	35,6	δ.α.	-	-
QL	9,2	4,3	12	1,2		
DL	2,8	1,3	3,6	0,4		



Πίνακας 8.16. Συγκεντρώσεις του ολικού fenthion (μg/kg) έτσι όπως προσδιορίστηκαν στα δείγματα καρπού, ζύμης, ελαίου και ΥΑΕ των 30 ελαιοποιήσεων σε συμβατικά ελαιοτριβεία και συντελεστές συγκέντρωσής του στο ελαιόλαδο (F_{oo} και F_{op}).

No*	Ολικό Fenthion					
	C (μg/kg)		C (μg/l)		F _{oo}	F _{op}
	Καρπός	Ζύμη	Έλαιο	ΥΑΕ	C _{ελαίου} / C _{καρπού}	C _{ελαίου} / C _{ζύμης}
2	148,0	163,6	595,1	BQL	4,02	3,64
3	15,5	33,1	59,2	BQL	3,83	1,79
4	δ.α.	δ.α.	7,9	BQL	-	-
5	195,8	219,5	997,6	137,1	5,09	4,54
7	69,4	85,0	350,9	32,7	5,06	4,13
8	72,4	76,6	233,7	δ.α.	3,23	3,05
9	δ.α.	202,3	606,8	50,9	-	3,00
11	136,0	155,8	317,9	δ.π.	2,34	2,04
12	34,5	56,8	257,1	δ.π.	7,46	4,53
13	δ.α.	26,0	115,6	δ.π.	-	4,44
14	δ.α.	5,2	5,6	δ.π.	-	1,06
15	15,5	20,6	89,0	δ.π.	5,74	4,33
16	δ.π.	125,5	457,9	96,0	-	3,65
18	δ.π.	δ.α.	7,8	δ.α.	-	-
20	δ.π.	δ.α.	δ.α.	7,6	-	-
21	δ.π.	δ.α.	10,7	δ.α.	-	-
22	δ.π.	δ.α.	63,7	δ.α.	-	-
23	δ.π.	δ.α.	73,9	δ.α.	-	-
24	δ.π.	δ.α.	45,8	16,1	-	-
25	δ.π.	δ.α.	δ.α.	14,1	-	-
26	δ.π.	27,1	111,7	13,2	-	4,12
27	δ.π.	29,1	224,8	6,9	-	7,72

Πίνακας 8.17. Συγκεντρώσεις των fenthion, fenthion sulfoxide και ολικού fenthion στον ελαιοκάρπο και στο παραγόμενο ελαιόλαδο και οι αντίστοιχοι συντελεστές επεξεργασίας που προσδιορίστηκαν για κάθε ελαιοποίηση που δοκιμάστηκε.

Fenthion							
C _n καρπού	Π1			Π2		Π3	
	C καρπού	C ελαίου	F _{oo}	C ελαίου	F _{oo}	C ελαίου	F _{oo}
1256,5±25,7	1301,2±87,3	4749,3±109,6	3,66±0,17	4667,4±392,1	3,58±0,13	4332,1±120,7	3,33±0,14
596,2±51,6	692,2±44,1	2860,5±12,9	4,14±0,27	2695,4±179,6	3,90±0,20	2611,3±32,1	3,78±0,19
301,4±16,5	330,7±21,7	1867,9±30,9	5,66±0,32	1669,7±19,0	5,06±0,39	1274,8±76,5	3,85±0,05
150,6±9,4	128,8±7,6	932,0±44,2	7,24±0,10	869,1±49,3	6,75±0,02	782,2±73,1	6,09±0,73
59,0±5,6	75,1±13,3	592,6±5,7	8,05±1,34	476,9±33,8	6,42±0,66	431,8±59,4	5,77±0,32
Fenthion Sulfoxide							
	δ.α.	191,6±20,7	-	323,0±59,5	-	471,9±44,9	-
	δ.α.	98,9±12,6	-	218,5±26,3	-	239,1±23,5	-
	δ.α.	39,3±17,8	-	85,7±7,8	-	128,8±15,8	-
	δ.α.	δ.α.	-	δ.α.	-	28,0±3,1	-
	δ.α.	δ.α.	-	δ.α.	-	-	-
Ολικό Fenthion							
1256,5±25,7	1301,2±87,3	4940,9±128,7	3,80±0,17	4990,4±397,9	3,83±0,10	4332,1±120,7	3,70±0,14
596,2±51,6	692,2±44,1	2959,4±3,3	4,29±0,26	2913,9±192,5	4,21±0,18	2611,3±32,1	4,13±0,20
301,4±16,5	330,7±21,7	1907,2±45,0	5,78±0,34	1755,4±15,9	5,06±0,39	1541,4±128,2	4,24±0,04
150,6±9,4	128,8±7,6	932,0±44,2	7,24±0,10	869,1±49,3	5,32±0,40	782,2±73,1	6,31±0,75
59,0±5,6	75,1±13,3	592,6±5,7	8,05±1,34	476,9±33,8	6,75±0,02	431,8±59,4	5,77±0,32

Οι συντελεστές συγκέντρωσης του fenthion (μητρική ένωση) και του ολικού fenthion που προσδιορίστηκαν πειραματικά (πίνακας 8.17.) βρέθηκαν λίγο υψηλότεροι

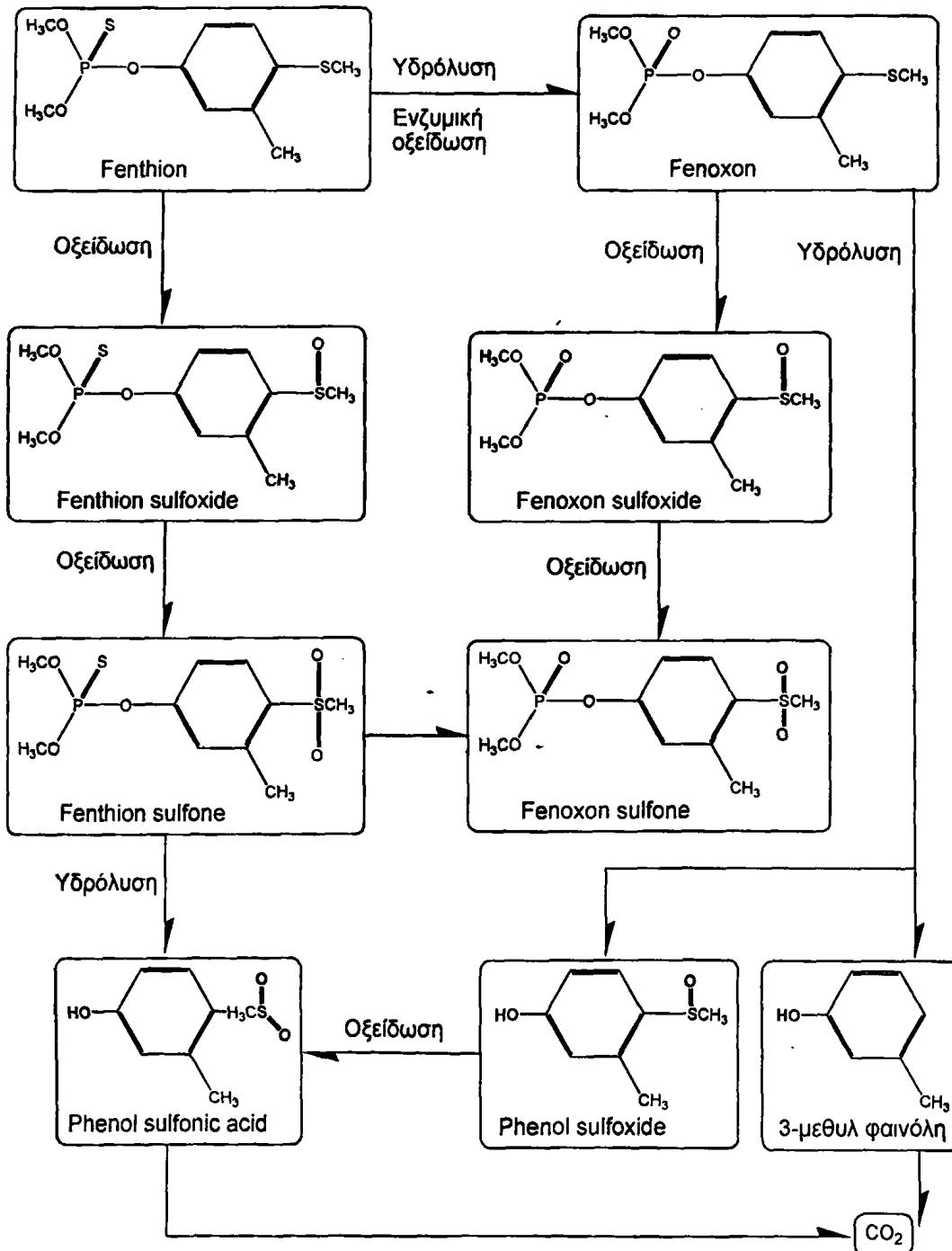
από τους συντελεστές που προσδιορίστηκαν τόσο στις προαναφερόμενες μελέτες όσο και στα πραγματικά δείγματα. Ο οξειδωτικός μεταβολίτης fenthion sulfoxide (σχήμα 8.2.) προσδιορίστηκε στα παραγόμενα έλαια και των τριών ελαιοποιήσεων που δοκιμάστηκαν και η ποσότητα του νερού που προστίθεται κατά την ελαιοποίηση βρέθηκε να επηρεάζει την συγκέντρωση του πιο τοξικού της μητρικής ένωσης μεταβολίτη, στο ελαιόλαδο. Με την ελαιοποίηση Π1, το $1,64 \pm 0,47\%$ της αρχικής ποσότητας του fenthion στον ελαιόκαρπο βρέθηκε ως μεταβολίτης στο παραγόμενο έλαιο, με την ελαιοποίηση Π2 το $3,26 \pm 0,48\%$ και με την ελαιοποίηση Π3 το $4,32 \pm 1,21\%$.

Η δυαδική συσχέτιση μη παραμετρικών δεδομένων στις συγκεντρώσεις του fenthion και των μεταβολιτών του που προσδιορίστηκαν στα πραγματικά δείγματα του ελαιόκαρπου και της ελαιοζύμης και των συντελεστών συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο, υπέδειξε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των υπολειμμάτων fenthion (μητρικής ένωσης) στον ελαιόκαρπο, μειώνεται ο συντελεστής συγκέντρωσης του στο ελαιόλαδο (Spearman's rho $-0,452$, $p = 0,004$). Η ίδια τάση παρατηρήθηκε και μεταξύ των προσδιορισθέντων συντελεστών συγκέντρωσης της δραστικής συστάς fenthion και του ολικού fenthion και των συγκεντρώσεων του ελαιόκαρπου στις πειραματικές ελαιοποιήσεις ($p < 0,001$). Μεταξύ των υπολειμμάτων των μεταβολιτών στον ελαιόκαρπο και των συντελεστών συγκέντρωσής τους στο ελαιόλαδο (στα δείγματα ελαιοτριβείων) δεν παρατηρήθηκε ανάλογη στατιστικά σημαντική συσχέτιση.

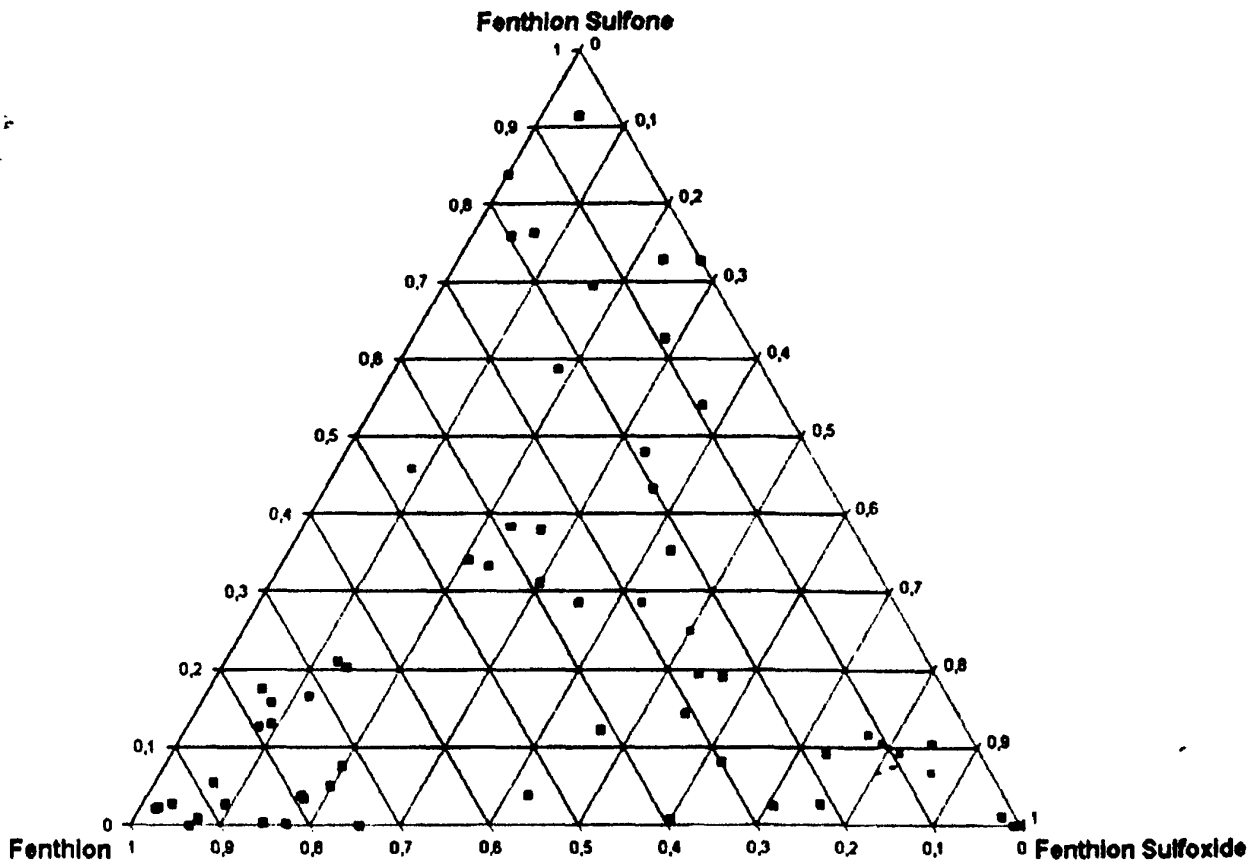
Η συγκέντρωση του fenthion στα ΥΑΕ (πίνακας 8.14.), βρέθηκε να είναι ανάλογη της αρχικής ποσότητας της μητρικής ένωσης του fenthion στον ελαιόκαρπο (Spearman's rho $0,722$, $p < 0,001$), η συγκέντρωση του fenthion sulfoxide δεν βρέθηκε να σχετίζεται σημαντικά με την αρχική συγκέντρωση του fenthion ή των μεταβολιτών του στον ελαιόκαρπο ή την ελαιοζύμη ενώ η συγκέντρωση του fenthion sulfone στα ΥΑΕ βρέθηκε να σχετίζεται ισχυρότερα με την αρχική ποσότητα της μητρικής ένωσης του fenthion στον ελαιόκαρπο ή την ελαιοζύμη (Spearman's rho $0,606$, $p = 0,001$) αλλά και με τις συγκεντρώσεις των fenthion sulfoxide (Spearman's rho $0,476$, $p = 0,016$) και fenthion sulfone (Spearman's rho $0,414$, $p = 0,040$) στον ελαιόκαρπο ή την ελαιοζύμη.

Η σύσταση του ολικού fenthion σε fenthion (μητρική ένωση), fenthion sulfoxide και fenthion sulfone στα διάφορα δείγματα των ελαιοποιήσεων παρουσιάζεται με την χρήση τριαδικού διαγράμματος στο σχήμα 8.3. Κάθε σημείο στο διάγραμμα αντιπροσωπεύει ένα δείγμα στο οποίο προσδιορίστηκε fenthion. Όπως παρατηρείται στα ΥΑΕ η περιεκτικότητα του ολικού fenthion σε fenthion sulfone είναι σημαντικά μεγαλύτερη και σημαντικά μικρότερη σε fenthion (μητρική ένωση). Τα αποτελέσματα

αυτά υποδεικνύουν ότι ένα ποσοστό των υπολειμμάτων του fenthion κατά την διάρκεια της ελαιοποίησης μεταβολίζεται προς fenthion sulfone και μεταφέρεται στα ΥΑΕ ή/και μετατρέπεται στον μεταβολίτη fenthion sulfone στα ΥΑΕ.



Σχήμα 8.2. Προϊόντα μεταβολισμού του fenthion στο περιβάλλον (έδαφος και νερό) (Πηγές: Wang et al. 1987, Wang et al. 1989, Huang and Mabury 2000, Sakkas et al. 2002).



Σχήμα 8.3. Σύσταση ολικού fenthion σε fenthion, fenthion sulfoxide και fenthion sulfone που προσδιορίστηκε στα δείγματα ελαιόκαρπου (■), ελαιοζύμης (■), ελαιολάδου (■) και ΥΑΕ (■) που προσδιορίστηκαν στα δείγματα των 30 ελαιοποιήσεων.

8.4.6. Chlorpyrifos

Η δραστική ουσία chlorpyrifos προσδιορίστηκε στα δείγματα έξι ελαιοποιήσεων και ο συντελεστής συγκέντρωσής της στο ελαιόλαδο προσδιορίστηκε από 2,62 έως 2,93 (Foo, πίνακας 8.18.). Οι συντελεστές συγκέντρωσης που προσδιορίστηκαν πειραματικά ήταν ανάλογοι στις ίδιες συγκεντρώσεις εμβολιασμού και με τις τρεις διαδικασίες ελαιοποίησης. Ωστόσο, στον πειραματικό προσδιορισμό των συντελεστών συγκέντρωσης οι συντελεστές βρέθηκαν σημαντικά υψηλότεροι με την ελαιοποίηση Π1 σε σχέση με την Π3 (πίνακας 8.3.), και να αυξάνονται με την αύξηση των συγκεντρώσεων στον ελαιόκαρπο (ANOVA, $p < 0,001$, $n = 45$) (πίνακας 8.19.). Στην υπάρχουσα βιβλιογραφία δεν βρέθηκαν στοιχεία προσδιορισμού του συντελεστή συγκέντρωσης του chlorpyrifos στο ελαιόλαδο.



Πίνακας 8.18. Συγκεντρώσεις του chlorpyrifos (μg/kg) που προσδιορίστηκαν στα δείγματα καρπού, ζύμης, ελαίου και ΥΑΕ των 30 ελαιοποιήσεων σε συμβατικά ελαιотριβεία και συντελεστές συγκέντρωσής του στο ελαιόλαδο (Foo και For).

No*	Chlorpyrifos					
	C (μg/kg)		C (μg/l)		Foo	For
	Καρπός	Ζύμη	Έλαιο	ΥΑΕ	$C_{\text{ελαίου}} / C_{\text{καρπού}}$	$C_{\text{ελαίου}} / C_{\text{ζύμης}}$
12	17,6	19,7	51,6	δ.π.	2,93	2,62
15	BQL	6,4	15,9	δ.π.	-	2,48
22	δ.α.	BQL	14,8	δ.α.	-	-
24	δ.α.	δ.α.	BQL	δ.α.	-	-
26	δ.α.	δ.α.	BQL	δ.α.	-	-
27	δ.α.	δ.α.	BQL	δ.α.	-	-
QL	6,5	3,3	8,9	1,2		
DL	2,0	1,0	2,4	0,4		

Πίνακας 8.19. Συγκεντρώσεις του chlorpyrifos στον ελαιόκαρπο και στο παραγόμενο ελαιόλαδο και οι αντίστοιχοι συντελεστές επεξεργασίας που προσδιορίστηκαν για κάθε ελαιοποίηση που δοκιμάστηκε.

C_n καρπού	Chlorpyrifos							
	Π1			Π2		Π3		
	C καρπού	C ελαίου	Foo	C ελαίου	Foo	C ελαίου	Foo	
62,8±1,3	69,1±6,7	265,4±52,3	3,82±0,46	241,4±11,5	3,51±0,29	176,2±15,2	2,55±0,14	
29,8±2,6	33,0±6,1	102,0±18,9	3,09±0,07	86,2±12,0	2,63±0,34	80,8±9,5	2,47±0,28	
18,1±1,0	23,0±3,4	61,1±10,6	2,66±0,07	64,7±11,0	2,81±0,11	62,1±3,9	2,73±0,27	
9,0±0,6	10,4±0,5	25,9±3,6	2,47±0,23	23,4±2,0	2,25±0,28	22,8±2,1	2,18±0,10	
2,9±0,3	4,4±0,6	11,7±2,8	2,65±0,29	8,7±0,6	2,01±0,17	8,0±1,1	1,82±0,18	

8.4.7. Methidathion

Υπολείμματα methidathion προσδιορίστηκαν στα δείγματα δυο ελαιοποιήσεων και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε σχέση με το MRL στον ελαιόκαρπο (πίνακας 8.20.).

Πίνακας 8.20. Συγκεντρώσεις του methidathion (μg/kg) έτσι όπως προσδιορίστηκαν στα δείγματα καρπού, ζύμης, ελαίου και ΥΑΕ των 30 ελαιοποιήσεων σε συμβατικά ελαιотριβεία και συντελεστές συγκέντρωσής του στο ελαιόλαδο (Foo και For).

No*	Methidathion					
	C (μg/kg)		C (μg/l)		Foo	For
	Καρπός	Ζύμη	Έλαιο	ΥΑΕ	$C_{\text{ελαίου}} / C_{\text{καρπού}}$	$C_{\text{ελαίου}} / C_{\text{ζύμης}}$
5	13,2	11,3	19,3	7,0	1,46	1,70
7	BQL	BQL	BQL	5,7	-	-
QL	6,5	5,3	4,5	1,2		
DL	2,0	1,6	1,4	0,4		

Οι συγκεντρώσεις στον ελαιόκαρπο και την ελαιοζύμη καθώς και οι προσδιορισθέντες συντελεστές συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας στο ελαιόλαδο βρέθηκαν πολύ χαμηλότεροι από αυτούς που αναφέρονται από τους Cabras et al. 1997a (2,3-3,4) και Ferreira and Tainha 1990 (3,27-8,75) κατά τον προσδιορισμό των

συγκεντρώσεων της δραστικής ουσίας στον ελαιόκαρπο και το εργαστηριακά παραγόμενο ελαιόλαδο. Επιπλέον, η δραστική ουσία προσδιορίστηκε και στα υδατικά απόβλητα ελαιοτριβείου σε σημαντικές ποσότητες σε σχέση με την αρχική ποσότητα που προσδιορίστηκε στον ελαιόκαρπο ή την ελαιοζύμη.

8.4.8. Ethion

Υπολείμματα ethion προσδιορίστηκαν στα δείγματα μιας ελαιοποίησης κατά την οποία δεν ήταν εφικτός ο προσδιορισμός των συντελεστών συγκέντρωσης στο ελαιόλαδο διότι τα επίπεδα των συγκεντρώσεων της δραστικής ουσίας στον ελαιόκαρπο και την ελαιοζύμη ήταν κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης της μεθόδου (πίνακας 8.21). Λαμβάνοντας υπόψη τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου, ο συντελεστής συγκέντρωσης Foo θα κυμαίνονταν από 3,96-13,11 και ο For από 2,58-8,52 με μέσους συντελεστές 3,25 και 5,15 αντίστοιχα. Στην βιβλιογραφία δεν βρέθηκαν στοιχεία του συντελεστή συγκέντρωσης του ethion στο ελαιόλαδο.

Πίνακας 8.21. Συγκεντρώσεις του ethion ($\mu\text{g}/\text{kg}$) έτσι όπως προσδιορίστηκαν στα δείγματα καρπού, ζύμης, ελαίου και ΥΑΕ των 30 ελαιοποιήσεων σε συμβατικά ελαιοτριβεία και συντελεστές συγκέντρωσής του στο ελαιόλαδο (Foo και For).

No*	Ethion					
	C ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		C ($\mu\text{g}/\text{l}$)		Foo	For
	Καρπός	Ζύμη	Έλαιο	ΥΑΕ	$C_{\text{ελαίου}} / C_{\text{καρπού}}$	$C_{\text{ελαίου}} / C_{\text{ζύμης}}$
5	BQL	BQL	17,0	δ.α.	-	-
QL	4,3	6,6	1,6	1,6		
DL	1,3	2,0	0,4	0,5		

8.4.9. Azinphos methyl

Τα όρια ανίχνευσης των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων azinphos methyl στα διάφορα δείγματα των ελαιοποιήσεων ήταν ικανοποιητικά σε σχέση με το προτεινόμενο MRL στον ελαιόκαρπο αλλά αποδείχθηκαν υψηλά σε σχέση με τα προσδιορισθέντα υπολείμματα της δραστικής ουσίας και τον προσδιορισμό των συντελεστών επεξεργασίας τους στην παραλαβή του παρθένου ελαιολάδου. Έτσι, υπολείμματα azinphos methyl προσδιορίστηκαν στα δείγματα πέντε συνολικά ελαιοποιήσεων και σε υπολογίσιμες ποσότητες στα δείγματα ελαιοζύμης και ελαιολάδου της μίας όπου ο συντελεστής επεξεργασίας For βρέθηκε να είναι 3,76 (πίνακας 8.22.). Οι συντελεστές που προσδιορίστηκαν πειραματικά κατά την εργαστηριακή ελαιοποίηση του ελαιόκαρπου βρέθηκαν κατά πολύ υψηλότεροι (πίνακας

8.23.) από τους προαναφερθέντες για όλες τις συγκεντρώσεις εμβολιασμού του ελαιόκαρπου που μελετήθηκαν.

Πίνακας 8.22. Συγκεντρώσεις του azinphos methyl ($\mu\text{g}/\text{kg}$) που προσδιορίστηκαν στα δείγματα καρπού, ζύμης, ελαίου και ΥΑΕ των 30 ελαιοποιήσεων σε συμβατικά ελαιοτριβεία και συντελεστές συγκέντρωσής του στο ελαιόλαδο (Foo και For).

Azinphos methyl						
No*	C ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		C ($\mu\text{g}/\text{l}$)		Foo	For
	Καρπός	Ζύμη	Έλαιο	ΥΑΕ	$C_{\text{ελαίου}} / C_{\text{καρπού}}$	$C_{\text{ελαίου}} / C_{\text{ζύμης}}$
2	BQL	15,0	56,4	δ.α.	-	3,76
7	δ.α.	BQL	BQL	δ.α.	-	-
8	δ.α.	BQL	BQL	δ.α.	-	-
11	δ.α.	BQL	BQL	δ.π.	-	-
16	δ.α.	BQL	BQL	δ.α.	-	-
QL	17,5	10,0	46,1	0,7		
DL	5,3	3,3	14,0	0,2		

Πίνακας 8.23. Συγκεντρώσεις του azinphos methyl στον ελαιόκαρπο και στο παραγόμενο ελαιόλαδο και οι αντίστοιχοι συντελεστές επεξεργασίας που προσδιορίστηκαν για κάθε ελαιοποίηση που δοκιμάστηκε.

Azinphos Methyl							
		Π1		Π2		Π3	
C_n καρπού	C καρπού	C ελαίου	Foo	C ελαίου	Foo	C ελαίου	Foo
785,3 \pm 16,1	821,1 \pm 40,7	4748,6 \pm 89,8	5,79 \pm 0,22	4503,2 \pm 239,7	5,49 \pm 0,27	4541,6 \pm 270,6	5,53 \pm 0,08
298,1 \pm 25,8	297,7 \pm 42,9	1470,9 \pm 168,1	4,96 \pm 0,22	1488,8 \pm 29,9	5,08 \pm 0,83	1401,3 \pm 73,0	4,80 \pm 0,95
150,7 \pm 8,2	139,2 \pm 10,2	702,9 \pm 28,5	5,06 \pm 0,16	668,0 \pm 38,1	4,81 \pm 0,36	592,5 \pm 62,3	4,25 \pm 0,15
60,2 \pm 3,8	65,9 \pm 5,7	353,4 \pm 53,2	5,34 \pm 0,37	342,9 \pm 83,9	5,20 \pm 1,19	293,1 \pm 83,8	4,39 \pm 0,90
29,5 \pm 2,8	27,8 \pm 4,9	140,3 \pm 15,5	5,08 \pm 0,36	149,2 \pm 16,6	5,40 \pm 0,39	148,7 \pm 15,8	5,39 \pm 0,58

Οι Cabras και συν. 1997α, κατά την εργαστηριακή ελαιοποίηση ελαιόκαρπου με υπολείμματα azinphos methyl από 690-1820 $\mu\text{g}/\text{kg}$ προσδιόρισαν συντελεστές συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας στο ελαιόλαδο από 2,3-3,0. Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να παρατηρηθεί ότι οι συγκεντρώσεις της δραστικής ουσίας στον ελαιόκαρπο παρουσιάζονται διαφορετικές ανάμεσα στα πραγματικά δείγματα ελαιόκαρπου και την ελαιοζύμης, στον ελαιόκαρπο των πειραματικών ελαιοποιήσεων και στον ελαιόκαρπο που ελαιοποιήθηκε εργαστηριακά από τους Cabras και συν. (1997α). Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκαν διαφορές ανάμεσα στους συντελεστές συγκέντρωσης που υπολογίστηκαν στις εργαστηριακές ελαιοποιήσεις και στις διάφορες συγκεντρώσεις εμβολιασμού που μελετήθηκαν.



8.4.10. Endosulfan

Οι συντελεστές συγκέντρωσης των α - και β -endosulfan στο ελαιόλαδο δεν ήταν εφικτό να προσδιοριστούν γιατί οι συγκεντρώσεις τους στο ελαιόλαδο δεν ήταν υπολογίσιμες (κάτω των ορίων ανίχνευσης ή ποσοτικοποίησης της μεθόδου) (πίνακας 8.24.). Οι συντελεστές συγκέντρωσης του endosulfan sulfate στο ελαιόλαδο βρέθηκαν $1,90 \pm 0,82$ ($n = 14$) και του ολικού endosulfan $0,92 \pm 0,49$ ($n = 18$) (αριθμητικοί μέσοι όροι και τυπική απόκλιση τιμών από τις συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στον ελαιόκαρπο και την ελαιοζύμη των δειγμάτων ελαιοτριβείου) (πίνακας 8.25.). Οι αντίστοιχοι συντελεστές συγκέντρωσης του ολικού endosulfan που προσδιορίστηκαν πειραματικά με την διαδικασία ελαιοποίησης Π3 βρέθηκαν αρκετά υψηλότεροι $2,48 \pm 0,91$ (πίνακας 8.3.).

Για την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων οι συντελεστές συγκέντρωσης των δυο ισομερών του endosulfan στα θετικά δείγματα των 30 ελαιοποιήσεων, προσδιορίστηκαν αντικαθιστώντας τις συγκεντρώσεις τους στο ελαιόλαδο ως το μισό του ορίου ποσοτικοποίησης της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό τους ή το μισό του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου για τις μη προσδιορισθείσες τιμές.

Οι συντελεστές συγκέντρωσης (F_{00} και F_{0p}) του α -endosulfan και του endosulfan sulfate βρέθηκε να σχετίζονται αντιστρόφως ανάλογα με την περιεχόμενη υγρασία του δείγματος (Spearman rho $-0,622$, $p = 0,006$ και $-0,508$, $p = 0,032$ αντίστοιχα) ενώ δεν παρατηρήθηκε σημαντική συσχέτιση των συντελεστών συγκέντρωσης του β -endosulfan στο ελαιόλαδο και της περιεχόμενης υγρασίας του δείγματος. Ανάλογα μπορούν να θεωρηθούν τα αποτελέσματα της δράσης του νερού στην εκτίμηση των συντελεστών πειραματικά με τις τρεις ελαιοποιήσεις που μελετήθηκαν (πίνακας 8.26.) όπου μόνο το α -endosulfan βρέθηκε να επηρεάζεται σημαντικά από την περιεκτικότητα του νερού που προστίθεται κατά την ελαιοποίηση (ANOVA, $p < 0,001$). Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις του μεταβολίτη endosulfan sulfate στα ελαιόλαδα που παράχθηκαν με τις τρεις μεθόδους ελαιοποίησης δεν βρέθηκαν διαφορετικές (ANOVA, $p = 0,908$). Το ποσοστό του ολικού endosulfan που μετατρέπεται σε endosulfan sulfate υπολογίστηκε σε $4,78 \pm 1,30\%$ με την διαδικασία ελαιοποίησης Π1, σε $4,93 \pm 2,37\%$ με την διαδικασία ελαιοποίησης Π2 και $5,25 \pm 1,33\%$ με την διαδικασία ελαιοποίησης Π3 (ANOVA, $p = 0,858$).



Πίνακας 8.24. Συγκεντρώσεις των α και β endosulfan (μg/kg) που προσδιορίστηκαν στα δείγματα καρπού, ζύμης, ελαίου και ΥΑΕ των 30 ελαιοποιήσεων σε συμβατικά ελαιοτριβεία και συντελεστές συγκέντρωσής του στο ελαιόλαδο (Foo και Fop).

α-Endosulfan						
No*	C (μg/kg)		C (μg/l)		Foo	Fop
	Καρπός	Ζύμη	Έλαιο	ΥΑΕ	C _{ελαίου} / C _{καρπού}	C _{ελαίου} / C _{ζύμης}
11	BQL	4,4	δ.α.	δ.π.	-	-
12	5,3	6,0	δ.α.	δ.π.	-	-
13	10,0	13,6	BQL	δ.π.	-	-
14	6,0	13,29	BQL	δ.π.	-	-
15	δ.α.	BQL	δ.α.	δ.π.	-	-
16	δ.π.	4,4	δ.α.	δ.α.	-	-
17	δ.π.	11,9	BQL	1,5	-	-
18	δ.π.	7,6	δ.α.	BQL	-	-
19	δ.π.	6,3	δ.α.	δ.α.	-	-
20	δ.π.	BQL	δ.α.	δ.α.	-	-
21	δ.π.	7,0	δ.α.	δ.α.	-	-
22	δ.π.	6,4	BQL	δ.α.	-	-
23	δ.π.	9,2	δ.α.	0,8	-	-
24	δ.π.	BQL	δ.α.	δ.α.	-	-
26	δ.π.	7,2	δ.α.	δ.α.	-	-
27	δ.π.	3,4	δ.α.	δ.α.	-	-
29	δ.π.	5,9	δ.α.	2,0	-	-
30	δ.π.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	-	-
QL	2,6	2,6	4,3	0,7		
DL	0,8	0,8	1,3	0,2		

β-Endosulfan						
No*	C (μg/kg)		C (μg/l)		Foo	Fop
	Καρπός	Ζύμη	Έλαιο	ΥΑΕ	C _{ελαίου} / C _{καρπού}	C _{ελαίου} / C _{ζύμης}
11	δ.α.	BQL	δ.α.	δ.π.	-	-
12	10	11,1	BQL	δ.π.	-	-
13	7,9	9,4	BQL	δ.π.	-	-
14	BQL	10,0	δ.α.	δ.π.	-	-
15	δ.α.	BQL	BQL	δ.π.	-	-
16	δ.α.	BQL	δ.α.	δ.α.	-	-
17	δ.π.	13,3	BQL	1,8	-	-
18	δ.π.	9,4	BQL	3,0	-	-
19	δ.π.	10,0	δ.α.	δ.α.	-	-
20	δ.π.	BQL	BQL	δ.α.	-	-
21	δ.π.	BQL	δ.α.	δ.α.	-	-
22	δ.π.	BQL	δ.α.	δ.α.	-	-
23	δ.π.	4,2	δ.α.	δ.α.	-	-
24	δ.π.	7,1	δ.α.	δ.α.	-	-
26	δ.π.	BQL	δ.α.	δ.α.	-	-
27	δ.π.	3,5	BQL	δ.α.	-	-
29	δ.π.	10,0	δ.α.	1,0	-	-
30	δ.π.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	-	-
QL	3,6	3,3	5,7	0,5		
DL	1,1	1,0	1,7	0,2		



Πίνακας 8.25. Συγκεντρώσεις των endosulfan sulfate και ολικού endosulfan ($\mu\text{g}/\text{kg}$) έτσι όπως προσδιορίστηκαν στα δείγματα καρπού, ζύμης, ελαίου και ΥΑΕ των 30 ελαιοποιήσεων σε συμβατικά ελαιοτριβεία και συντελεστές συγκέντρωσής του στο ελαιόλαδο (Foo και For).

Endosulfan Sulfate						
No*	C ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		C ($\mu\text{g}/\text{l}$)		Foo	For
	Καρπός	Ζύμη	Έλαιο	ΥΑΕ	$C_{\text{ελαιού}} / C_{\text{καρπού}}$	$C_{\text{ελαιού}} / C_{\text{ζύμης}}$
11	δ.α.	BQL	5,6	δ.π.	-	-
12	20,4	30,4	52,7	δ.π.	2,58	1,73
13	BQL	7,3	24,5	δ.π.	-	3,35
14	BQL	7,5	10,2	δ.π.	-	1,36
15	δ.α.	BQL	BQL	δ.π.	-	-
16	δ.π.	BQL	5,6	δ.α.	-	-
17	δ.π.	13,5	24,7	3,0	-	1,83
18	δ.π.	7,3	24,5	7,1	-	3,35
19	δ.π.	7,5	10,2	δ.α.	-	1,36
20	δ.π.	BQL	BQL	δ.α.	-	-
21	δ.π.	7,2	11,3	δ.α.	-	1,57
22	δ.π.	7,1	11,1	δ.α.	-	1,57
23	δ.π.	6,3	6,9	1,9	-	1,09
24	δ.π.	4,2	9,3	δ.α.	-	2,19
25	δ.π.	δ.α.	BQL	δ.α.	-	-
26	δ.π.	4,3	6,3	δ.α.	-	1,46
27	δ.π.	4,5	11,8	δ.α.	-	2,61
28	δ.π.	δ.α.	BQL	δ.α.	-	-
29	δ.π.	10,6	6,0	5,8	-	0,57
30	δ.π.	δ.α.	6,2	δ.α.	-	-
QL	3,6	2,6	5,0	0,7		
DL	1,1	0,8	1,7	0,2		

Ολικό Endosulfan						
No*	C ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		C ($\mu\text{g}/\text{l}$)		Foo	For
	Καρπός	Ζύμη	Έλαιο	ΥΑΕ	$C_{\text{ελαιού}} / C_{\text{καρπού}}$	$C_{\text{ελαιού}} / C_{\text{ζύμης}}$
11	BQL	4,4	5,6	δ.π.	-	1,28
12	35,7	47,5	52,7	δ.π.	1,47	1,11
13	17,9	30,4	24,5	δ.π.	1,37	0,81
14	6,0	30,8	13,2	δ.π.	2,20	0,43
15	δ.α.	BQL	BQL	δ.π.	-	-
16	δ.π.	4,4	5,6	δ.α.	-	1,28
17	δ.π.	38,7	24,7	6,3	-	0,64
18	δ.π.	24,4	24,5	10,1	-	1,01
19	δ.π.	23,8	10,2	δ.α.	-	0,43
20	δ.π.	BQL	BQL	δ.α.	-	-
21	δ.π.	14,2	11,3	δ.α.	-	0,80
22	δ.π.	13,4	11,1	δ.α.	-	0,82
23	δ.π.	19,7	6,9	2,7	-	0,35
24	δ.π.	11,4	9,3	δ.α.	-	0,81
26	δ.π.	11,6	6,3	δ.α.	-	0,54
27	δ.π.	11,4	11,8	δ.α.	-	1,03
28	δ.π.	δ.α.	BQL	δ.α.	-	-
29	δ.π.	26,5	6,0	8,8	-	0,23
30	δ.π.	δ.α.	6,2	δ.α.	-	-

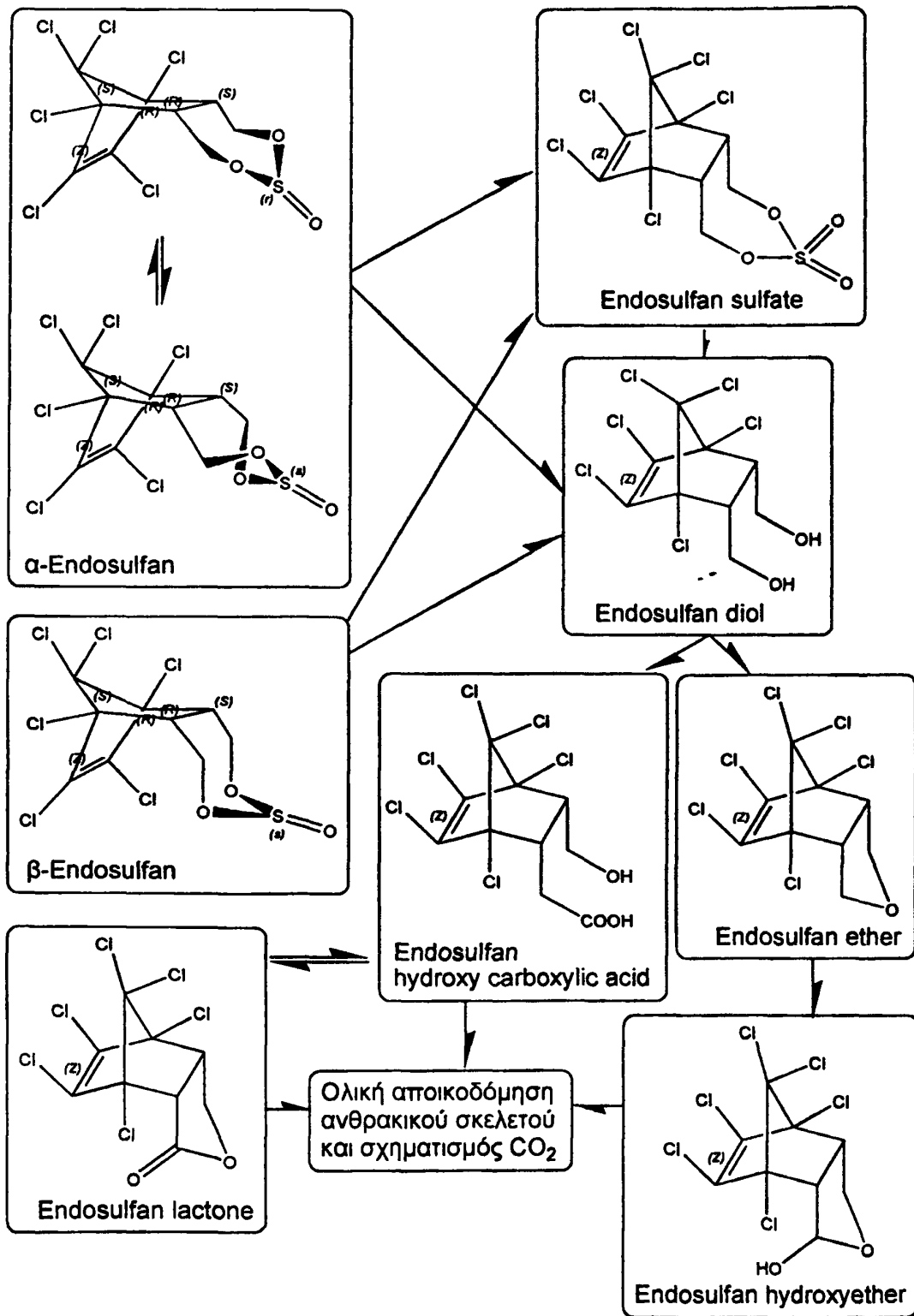


Πίνακας 8.26. Συγκεντρώσεις των α-endosulfan, β-endosulfan, endosulfan sulfate και ολικού endosulfan στον ελαιόκαρπο και στο παραγόμενο ελαιόλαδο και οι αντίστοιχοι συντελεστές επεξεργασίας που προσδιορίστηκαν για κάθε ελαιοποίηση που δοκιμάστηκε.

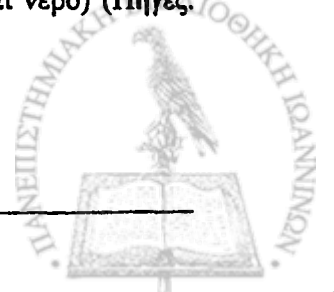
C _n καρπού	Π1			Π2		Π3	
	C καρπού	C ελαίου	F ₀₀	C ελαίου	F ₀₀	C ελαίου	F ₀₀
α-Endosulfan							
C1	35,4±6,6	131,9±36,9	3,70±0,50	102,2±10,6	2,94±0,49	86,3±7,5	2,47±0,25
C2	22,1±0,8	69,3±10,1	3,13±0,39	67,5±16,4	3,04±0,64	42,9±7,9	1,95±0,39
C3	7,9±0,6	31,2±1,6	3,96±0,49	19,6±1,7	2,50±0,42	16,8±3,9	2,11±0,41
C4	4,4±0,5	13,5±3,7	3,02±0,75	8,4±2,3	1,91±0,55	5,6±1,2	1,28±0,40
C5	2,7±0,2	6,8±2,7	2,46±0,32	5,3±1,3	2,12±0,70	6,00	2,40
β-Endosulfan							
C1	15,1±3,5	40,0±14,1	2,61±0,30	60,5±2,6	4,13±0,80	55,4±4,8	3,81±0,95
C2	8,9±0,8	24,8±2,0	2,80±0,07	33,4±6,8	3,83±1,1	25,8±8,4	2,92±0,94
C3	4,1±0,7	15,6±2,3	3,77±0,23	11,4±1,0	2,83±0,67	13,6±4,7	3,28±0,57
C4	BQL	5,9±0,1	-	8,2±0,6	-	7,00	-
C5	δ.α.	BQL	-	BQL	-	3,90	-
Endosulfan Sulfate							
	BQL	17,2±1,3	-	11,9±1,6	-	19,8±1,5	-
	δ.α.	9,7±0,5	-	18,6±7,3	-	8,9±1,0	-
	δ.α.	9,40	-	5,2±0,3	-	5,7±0,4	-
	δ.α.	6,30	-	δ.α.	-	δ.α.	-
	δ.α.	δ.α.	-	δ.α.	-	δ.α.	-
Ολικό Endosulfan							
62,8±1,3	50,5±10,1	189,1±51,1	3,72±0,40	174,6±11,1	3,52±0,50	161,6±10,0	3,26±0,48
29,8±2,6	31,0±0,0	103,8±9,4	3,35±0,30	119,6±20,3	3,86±0,65	77,6±14,8	2,51±0,48
15,1±0,8	12,1±0,4	49,9±4,5	4,13±0,24	34,6±2,7	2,86±0,17	36,1±2,2	2,99±0,26
6,0±0,4	4,4±0,5	21,5±6,0	4,78±0,93	13,9±7,0	3,11±1,56	7,9±5,2	1,85±1,37
2,9±0,3	2,7±0,2	7,8±2,0	2,46±0,32	5,3±1,3	2,12±0,70	5,9±3,5	1,42±0,09

Στο σχήμα 8.4. παρουσιάζονται τα κύρια μονοπάτια αποικοδόμησης του endosulfan. Στο περιβάλλον το endosulfan οξειδώνεται προς σχηματισμό endosulfan sulfate και endosulfan diol (Goebel et al. 1982). Ο σχηματισμός του endosulfan sulfate έχει βρεθεί να επιτυγχάνεται απαραίτητα μέσω μικροοργανισμών, ενώ του endosulfan diol με υδρόλυση υπό αλκαλικές συνθήκες ή/και μικροβιακά. Γενικά, στο περιβάλλον το β-ισομερές είναι πιο ανθεκτικό και λιγότερο πτητικό από το α-ισομερές. Ωστόσο, σε ισχυρές αλκαλικές συνθήκες το β-ισομερές υδρολύεται πιο γρήγορα από το α-ισομερές ενώ η διεργασία διάσπασης του endosulfan μέσω υδρόλυσης σε pH ουδέτερο και ελαφρώς όξινο όπως του ελαιόλαδου που θεωρείται ασθενές οργανικό οξύ δεν αναμένεται να είναι σημαντική. Ο μεταβολίτης endosulfan sulfate είναι πιο σταθερός στο περιβάλλον από τα ισομερή της μητρικής ένωσης ενώ η τοξικότητά του και ο βαθμός μεταφοράς του στα ιζήματα και τους ζωικούς ιστούς θεωρούνται παρόμοιοι με των γονικών ενώσεων (EPA 738-R-02-013, 2002). Σύμφωνα με τα ανωτέρω στοιχεία, τα αποτελέσματα θα μπορούσαν να ερμηνευτούν από την μικροβιακή διάσπαση του α- ή/και β-ισομερούς προς endosulfan sulfate κατά ένα σταθερό ποσοστό ~5% ανεξάρτητα της διαδικασίας ελαιοποίησης και την

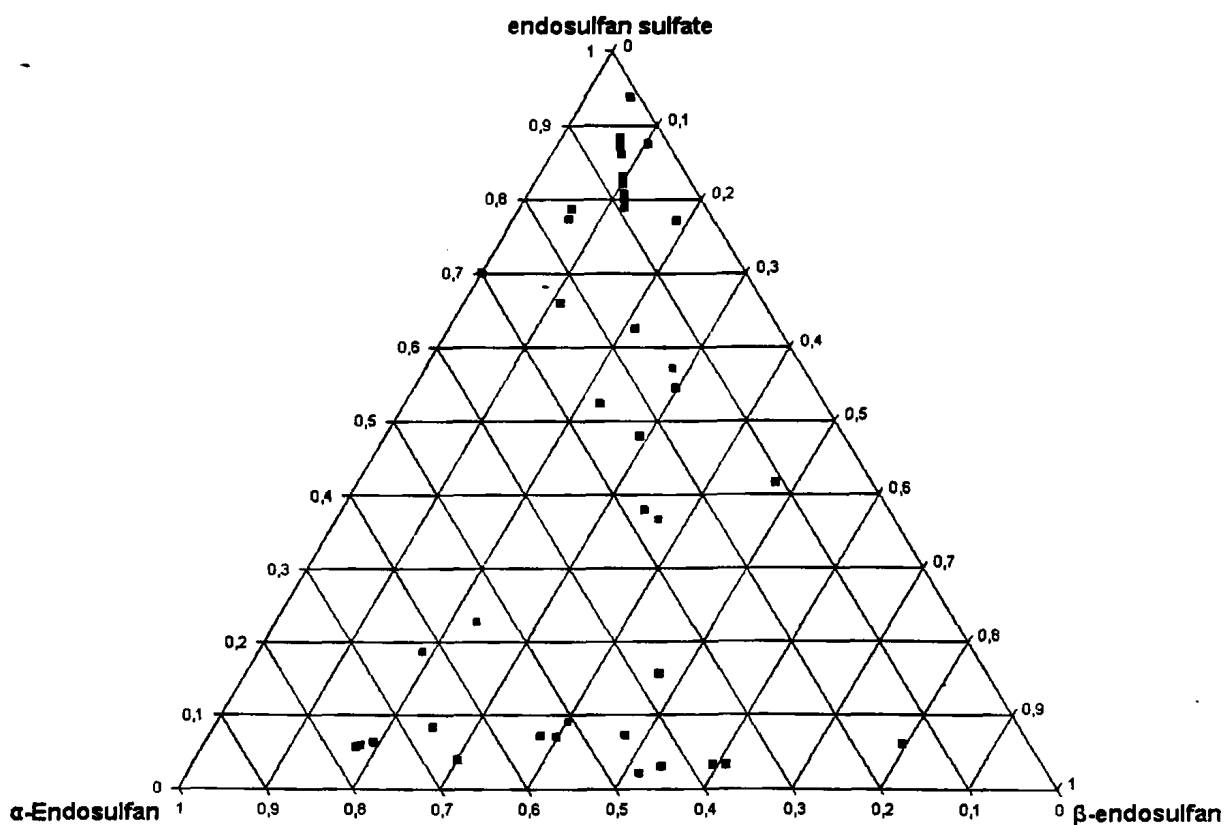
εκλεκτική ενζυματική υδρόλυση του α-endosulfan προς endosulfan diol ή άλλα προϊόντα διάσπασης του endosulfan.



Σχήμα 8.4. Προϊόντα μεταβολισμού του endosulfan στο περιβάλλον (έδαφος και νερό) (Πηγές: Ballschmitter et al. 1967, Goebel et al. 1982).



Στο **σχήμα 8.5**, παρουσιάζεται σχηματικά η σύσταση του ολικού endosulfan σε α , β endosulfan και endosulfan sulfate που προσδιορίστηκε στα διάφορα δείγματα των ελαιοποιήσεων με την χρήση τριαδικού διαγράμματος. Κάθε σημείο στο διάγραμμα αντιπροσωπεύει ένα δείγμα στο οποίο προσδιορίστηκε endosulfan και είναι δυνατόν να διακριθεί ότι κατά την διάρκεια της ελαιοποίησης τα δυο ισομερή μεταβολίζουν με αποτέλεσμα στο ελαιόλαδο να ανιχνεύεται κυρίως ο μεταβολίτης endosulfan sulfate ενώ η σύσταση του β ισομερούς παρατηρείται επίσης υψηλότερη από του α επιβεβαιώνοντας τα συμπεράσματα των εργαστηριακών ελαιοποιήσεων. Υπολείμματα του endosulfan προσδιορίστηκαν στα ΥΑΕ τεσσάρων ελαιοποιήσεων, τα οποία περιείχαν από τις υψηλότερες ποσότητες endosulfan (των δυο ισομερών και του μεταβολίτη) και η σύσταση των υπολειμμάτων μπορεί να θεωρηθεί ανάλογη της αρχικής στον ελαιόκαρπο.



Σχήμα 8.5. Σύσταση ολικού endosulfan σε α -endosulfan, β -endosulfan και endosulfan sulfate που προσδιορίστηκε στα δείγματα ελαιόκαρπου (■), ελαιοζύμης (■), ελαιολάδου (■) και ΥΑΕ (■) που προσδιορίστηκαν στα δείγματα των 30 ελαιοποιήσεων.

Και στην περίπτωση του endosulfan (ολικού) οι συντελεστές συγκέντρωσης στα πραγματικά δείγματα, βρέθηκε να μειώνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του στον ελαιόκαρπο και την ελαιοζύμη. Πιο συγκεκριμένα οι συντελεστές συγκέντρωσης του β -

endosulfan βρέθηκε να μειώνονται όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του α -endosulfan (Spearman rho $-0,574$, $p = 0,013$), του β -endosulfan (Spearman rho $-0,844$, $p < 0,001$) και του endosulfan sulfate (Spearman rho $-0,692$, $p = 0,001$) στον ελαιόκαρπο ή την ελαιοζύμη και του endosulfan sulfate στο ελαιόλαδο βρέθηκε να μειώνονται όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του α -endosulfan (Spearman rho $-0,581$, $p = 0,011$) και του endosulfan sulfate (Spearman rho $-0,592$, $p = 0,010$) στον ελαιόκαρπο ή την ελαιοζύμη. Δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική συσχέτιση μεταξύ των συντελεστών συγκέντρωσης του α -endosulfan και των συγκεντρώσεων του endosulfan στον ελαιόκαρπο ή την ελαιοζύμη. Στις εργαστηριακές ελαιοποιήσεις δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στους προσδιοριζόμενους συντελεστές συγκέντρωσης μεταξύ των συγκεντρώσεων εμβολιασμού του ελαιόκαρπου των α -endosulfan (ANOVA, $p = 0,100$, $n=45$) και β -endosulfan (ANOVA, $p = 0,681$, $n=45$) ενώ η συγκέντρωση του endosulfan sulfate βρέθηκε να αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης των δυο ισομερών στον ελαιόκαρπο (ANOVA, $p < 0,001$).

8.4.11. λ -Cyhalothrin

Υπολείμματα λ -cyhalothrin προσδιορίστηκαν στα δείγματα τριών ελαιοποιήσεων εκ των οποίων σε υπολογίσιμες ποσότητες προσδιορίστηκαν στα δείγματα ελαιολάδου και στο δείγμα μιας ελαιοζύμης. Ο συντελεστής For βρέθηκε ίσος με 2,74 και παρόμοιος υπολογίστηκε και ο συντελεστής συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας στις εργαστηριακές ελαιοποιήσεις και με τους τρεις τρόπους ελαιοποίησης. Έτσι ο μέσος συντελεστής συγκέντρωσης για το λ -cyhalothrin στο ελαιόλαδο υπολογίστηκε $2,29 \pm 0,24$ ($n=45$). Στην βιβλιογραφία δεν φαίνεται να υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία για την κατανομή της δραστικής ουσίας στην διεργασία παραλαβής του παρθένου ελαιολάδου.

Πίνακας 8.27. Συγκεντρώσεις του λ -cyhalothrin ($\mu\text{g}/\text{kg}$) έτσι όπως προσδιορίστηκαν στα δείγματα καρπού, ζύμης, ελαίου και YAE των 30 ελαιοποιήσεων σε συμβατικά ελαιοτριβεία και συντελεστές συγκέντρωσής του στο ελαιόλαδο (Foo και For).

No*	λ -Cyhalothrin					
	C ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		C ($\mu\text{g}/\text{l}$)		Foo	For
	Καρπός	Ζύμη	Έλαιο	YAE	$C_{\text{ελαιου}} / C_{\text{καρπού}}$	$C_{\text{ελαιου}} / C_{\text{ζύμης}}$
7	BQL	6,5	17,8	δ.α.	-	2,74
13	BQL	BQL	13,1	δ.π.	-	-
18	δ.α.	BQL	13,1	δ.α.	-	-
QL	5,6	3,3	8,0	1,0		
DL	1,7	1,0	2,6	0,3		



Πίνακας 8.28. Συγκεντρώσεις του λ-cyhalothrin στον ελαιόκαρπο και στο παραγόμενο ελαιόλαδο και οι αντίστοιχοι συντελεστές επεξεργασίας που προσδιορίστηκαν για κάθε ελαιοποίηση που δοκιμάστηκε.

λ-Cyhalothrin							
C _n καρπού	Π1			Π2		Π3	
	C καρπού	C ελαίου	Foo	C ελαίου	Foo	C ελαίου	Foo
47,1±1,0	55,6±9,6	125,0±21,7	2,25±0,09	123,9±17,8	2,24±0,12	112,7±23,8	2,02±0,07
29,8±2,6	32,5±6,5	72,0±16,1	2,21±0,06	72,9±22,2	2,22±0,27	67,4±11,3	2,09±0,18
18,1±1,0	21,1±5,0	55,7±6,0	2,68±0,33	53,8±6,5	2,59±0,34	49,1±9,9	2,33±0,10
9,0±0,6	10,3±1,1	24,6±4,9	2,37±0,25	21,9±1,9	2,12±0,04	24,0±3,4	2,33±0,10
5,9±0,6	4,8±1,6	11,0±2,7	2,32±0,23	10,7±3,1	2,24±0,12	11,3±3,8	2,35±0,12

8.4.12. Deltamethrin

Σε κανένα από τα δείγματα που συλλέχθηκαν από τα ελαιοτριβεία δεν προσδιορίστηκε η δραστική ουσία Deltamethrin ενώ ο μέσος συντελεστής συγκέντρωσης του deltamethrin στο ελαιόλαδο που προσδιορίστηκε πειραματικά, μπορεί να θεωρηθεί $3,93 \pm 0,47$ ($n = 45$), αφού δεν βρέθηκε να εξαρτάται από την προσθήκη νερού κατά την ελαιοποίηση του ελαιόκαρπου ούτε και από την συγκέντρωση εμβολιασμού του ελαιόκαρπου στο εύρος των συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν (ANOVA, $p = 0,957$). Παρόμοιοι, μπορούν να θεωρηθούν οι συντελεστές συγκέντρωσης που έχουν αναφερθεί από τους Leandri et al. 1993, όπου αναφέρουν συγκέντρωση του Deltamethrin στο ελαιόλαδο κατά τρεις φορές όταν τα υπολείμματα στον καρπό ήταν 34-38 $\mu\text{g}/\text{kg}$ και κατά 6 φορές όταν τα υπολείμματα ήταν 2-9 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Πίνακας 8.29. Συγκεντρώσεις του deltamethrin στον ελαιόκαρπο και στο παραγόμενο ελαιόλαδο και οι αντίστοιχοι συντελεστές επεξεργασίας που προσδιορίστηκαν για κάθε ελαιοποίηση που δοκιμάστηκε.

Deltamethrin							
C _n καρπού	Π1			Π2		Π3	
	C καρπού	C ελαίου	Foo	C ελαίου	Foo	C ελαίου	Foo
628,2±12,9	615,9±44,8	2333,2±57,7	3,80±0,21	2363,2±273,4	3,86±0,58	2297,9±149,6	3,74±0,35
298,1±25,8	230,2±22,0	914,7±132,9	3,96±0,22	972,4±61,9	4,26±0,61	820,9±158,6	3,56±0,48
150,7±8,2	111,8±18,8	421,5±46,9	3,80±0,33	425,4±41,9	3,89±0,80	420,1±81,2	3,76±0,44
60,2±3,8	49,2±15,1	157,0±56,8	3,16±0,25	193,1±7,5	4,16±1,15	203,1±69,2	4,11±0,22
29,5±2,8	26,2±6,9	96,5±32,9	3,64±0,28	106,4±13,8	4,16±0,54	105,3±32,8	3,99±0,19



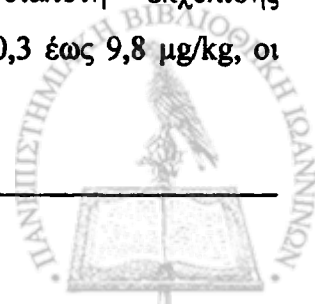
Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κεφάλαιο 9

Συμπεράσματα διατριβής

Στην παρούσα διατριβή αρχικά αναπτύχθηκαν μέθοδοι προσδιορισμού 35 δραστικών ουσιών με μεγάλο εύρος φυσικοχημικών ιδιοτήτων και από διαφορετικές χημικές ομάδες στο ελαιόλαδο, στον ελαιόκαρπο, στην ελαιοζύμη και στα ΥΑΕ (κεφάλαιο 6).

- Η μέθοδος που αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό των 35 αναλυτών στο ελαιόλαδο περιλαμβάνει την υγρού-υγρού εκχύλιση των ενώσεων από διάλυμα του ελαίου σε κανονικό εξάνιο και τον καθαρισμό του εκχυλίσματος με την τεχνική SPE σε μικροστήλη ENVI-Carb. Για τον προσδιορισμό των ενώσεων με GC-ECD στη μέθοδο ενσωματώθηκε και ένα επιπλέον στάδιο καθαρισμού κατά το οποίο το εκχύλισμα μετά τον καθαρισμό σε μικροστήλη ENVI-Carb υποβάλλεται σε νέο καθαρισμό με τη χρήση μικροστήλης Diol. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου που αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό των 35 δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο κυμάνθηκαν από 0,4 έως 14,5 μg/kg, οι ανακτήσεις από 70,9 έως 107,4% και η επαναληψιμότητα της μεθόδου κυμάνθηκε από 2,4 έως 11,4%.
- Η μέθοδος καθαρισμού που αναπτύχθηκε για το ελαιόλαδο εφαρμόστηκε με επιτυχία στα λιπαρά υποστρώματα ελαιοζύμης και ελαιόκαρπου. Η εκχύλιση των ενώσεων από τον ελαιόκαρπο πριν τον καθαρισμό του εκχυλίσματος περιλαμβάνει την πολτοποίηση αντιπροσωπευτικού δείγματος ελαιόκαρπου, την απομάκρυνση του πυρήνα και την απομάκρυνση της υγρασίας με προσθήκη Na_2SO_4 , πριν την υγρού-στερεού εκχύλιση με διαλύτη εκχύλισης ακετονιτρίλιο. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου κυμάνθηκαν από 0,4 έως 24,0 μg/kg, οι ανακτήσεις από 71,6 έως 110,7% και η επαναληψιμότητα της μεθόδου από 4,8 έως 11,9%.
- Η εκχύλιση των ενώσεων από την ελαιοζύμη πριν το καθαρισμό του εκχυλίσματος με την μέθοδο που αναπτύχθηκε για το ελαιόλαδο επιτεύχθηκε με λυοφιλοποίηση αντιπροσωπευτικού δείγματος ελαιοζύμης και υγρού στερεού εκχύλιση αντιπροσωπευτικής αναλυτικής ποσότητας δείγματος με διαλύτη εκχύλισης ακετονιτρίλιο. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου κυμάνθηκαν από 0,3 έως 9,8 μg/kg, οι

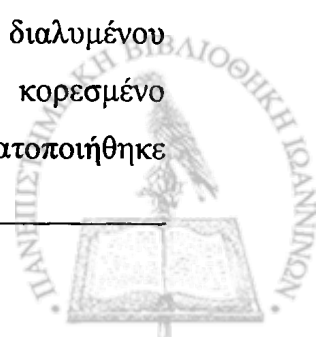


ανακτήσεις από 69,6 έως 108,5% και η επαναληψιμότητα της μεθόδου από 0,5 έως 10,3%.

- Η εκχύλιση των 35 δραστικών ουσιών από τα ΥΑΕ, επιτεύχθηκε με εκχύλιση υγρού-υγρού και διαλύτη εκχύλισης κανονικό εξάνιο. Ο προσδιορισμός των επιλεγμένων αναλυτών με GC-NPD επιτεύχθηκε χωρίς καθαρισμό του δείγματος ενώ ο προσδιορισμός των δραστικών ουσιών στον GC-ECD πραγματοποιήθηκε μετά από καθαρισμό των δειγμάτων με SPE σε μικροστήλη Diol και καθαρισμό με μικροεκχύλιση υγρού-υγρού με ακετονιτρίλιο. Τα όρια ανίχνευσης των 35 δραστικών ουσιών που αναλύθηκαν με την μέθοδο που αναπτύχθηκε κυμάνθηκαν από 0,2 έως 2,6 µg/L, οι ανακτήσεις από 43,7 έως 107% και η επαναληψιμότητα της μεθόδου από 5,8 έως 15,1%.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την σχετική μελέτη ανάπτυξης των αναλυτικών μεθοδολογιών είναι:

- Ο ποσοτικός προσδιορισμός των επιλεγμένων οργανοφωσφορικών ενώσεων, των τριαζινών και της τριαδιαζίνης πραγματοποιήθηκε με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή αζώτου φωσφόρου (GC-NPD) και ο ικανοποιητικός διαχωρισμός τους επιτεύχθηκε σε στήλη ZB-1. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των επιλεγμένων πυρεθροειδών ενώσεων, των οργανοχλωριωμένων, του χλωριωμένου φθαλικού εστέρα και του τριφθοριομένου διφαινυλαιθέρας πραγματοποιήθηκε με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή συλλήψεως ηλεκτρονίων (GC-ECD) και ο διαχωρισμός τους επιτεύχθηκε σε στήλη ZB-5. Η ταυτοποίηση των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με GC-MS σε στήλη DB-5-MS με μέθοδο επιλογής ιόντων.
- Η εκχύλιση του διαλυμένου ελαιολάδου σε κανονικό εξάνιο με διαλύτη εκχύλισης καθαρό ακετονιτρίλιο προσδίδει τις ικανοποιητικότερες ανακτήσεις (70,8-109,0%) για όλους τους αναλύτες που μελετήθηκαν με το χαμηλότερο υπόλειμμα ελαίου στο τελικό εκχύλισμα ($11,4 \pm 1,2$ mg/g ελαίου που υποβάλλεται στην εκχύλιση). Η εκχύλιση συγκρίθηκε στην απόδοση των επιλεχθεισών ενώσεων και στο συνεκχιζόμενο έλαιο με την απευθείας εκχύλιση του ελαίου με ακετονιτρίλιο και την εκχύλιση του διαλυμένου ελαίου σε κορεσμένο με ακετονιτρίλιο εξάνιο και διαλύτη εκχύλισης κορεσμένο ακετονιτρίλιο. Τα σχετικά αποτελέσματα της σύγκρισης που πραγματοποιήθηκε



συμπληρώνουν τη σχετική βιβλιογραφία των μεθόδων εκχύλισης φυτοφαρμάκων από το ελαιόλαδο με τη συγκεκριμένη τεχνική εκχύλισης υγρού-υγρού.

- Στη μελέτη καθαρισμού του εκχυλίσματος ακετονιτριλίου από τα υψηλού μοριακού βάρους συν-εκχυλιζόμενα συστατικά του ελαιολάδου, δοκιμάστηκαν οι μικροστήλες εκχύλισης δια της στερεάς φάσης N-Alumina, Florisil, C18 και ENVI-Carb οι οποίες παρουσιάζουν εκλεκτικότητα στην κατακράτηση μη πολικών ενώσεων με μηχανισμό ανάστροφης φάσης ή/και προσρόφησης. Οι υψηλότερες ανακτήσεις όλων των επιλεγμένων αναλυτών (70,2-106%) και το χαμηλότερο υπόλειμμα ελαίου στο τελικό εκχύλισμα ($2,5 \pm 0,8$ mg/g) επιτεύχθηκαν με τον καθαρισμό σε μικροστήλη ENVI-Carb ενώ τα καθαρότερα χρωματογραφήματα κατά την χρωματογραφική ανάλυση σε GC-ECD ελήφθησαν με τον καθαρισμό σε μικροστήλη N-Alumina και Florisil χωρίς όμως να επιτυγχάνονται ικανοποιητικές ανακτήσεις για όλες τις δραστικές ουσίες που επιλέχθηκαν να μελετηθούν.
- Με εξαίρεση τον καθαρισμό στη μικροστήλη CN, όλες οι μικροστήλες που δοκιμάστηκαν (Ph, CN, NH₂ και Diol) στη μελέτη του περαιτέρω καθαρισμού του εκχυλίσματος ακετονιτριλίου μετά τον καθαρισμό του σε μικροστήλη ENVI-Carb, έδειξαν χαρακτηριστική εκλεκτικότητα στην απομάκρυνση των παρεμποδίζουσών ενώσεων από το τελικό εκχύλισμα αφήνοντας ικανοποιητικές τις ανακτήσεις των περισσότερων αναλυτών που αναλύθηκαν με GC-ECD. Το καθαρότερο χρωματογράφημα ελήφθη με τον καθαρισμό σε μικροστήλη NH₂, αλλά λόγω του ότι ανακτήσεις του endosulfan ήταν χαμηλές (13,09% για το endosulfan sulfate και 64,1% για το α-endosulfan), επιλέχθηκε ο καθαρισμός του δείγματος σε μικροστήλη Diol ο οποίος έδωσε τις υψηλότερες ανακτήσεις όλων των ενώσεων (από 77,6 έως 96,4%) με ικανοποιητική ευκρίνεια των χρωματογραφικών τους κορυφών.
- Ο μέγιστος όγκος εκχυλίσματος ελαίου (από την εκχύλιση υγρού-υγρού που επιλέχθηκε) που βρέθηκε να μπορεί να καθαριστεί αποτελεσματικά με εκχύλιση δια της στερεάς φάσης σε μικροστήλη ENVI-Carb των 500 mg ήταν 12 ml.
- Η έκλυση της μικροστήλης ENVI-Carb με 20 ml τολουόλιο και της Diol με 10 ml μεθανόλη ήταν επαρκής για την πλήρη απομάκρυνση των συν-εκχυλιζόμενων συστατικών του ελαίου που κατακρατούνται στις στήλες επιτρέποντας την



επαναχρησιμοποίηση των στηλών για τουλάχιστον πέντε φορές με επαναλήψιμα αποτελέσματα και κατεβάζοντας κατά πολύ το συνολικό κόστος των αναλύσεων.

- Ο ποσοτικός προσδιορισμός των επιλεχθεισών ενώσεων με τις μεθόδους που αναπτύχθηκαν πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα σε εκχύλισμα ελαίου απαλλαγμένου υπολειμμάτων για την αποφυγή ποσοτικών σφαλμάτων τα οποία προκαλούνται από τις θετικές και αρνητικές επιδράσεις του υποστρώματος στην χρωματογραφική ανάλυση των αναλυτών. Θετικές επιδράσεις του υποστρώματος στην ανάλυση των επιλεγμένων ενώσεων προσδιορίστηκαν κυρίως στις ενώσεις με υψηλή διαλυτότητα στο νερό ή/και χαμηλή απόκριση στον ανιχνευτή (permethrin, deltamethrin, azinphos methyl, phosmet, omethoate, dimethoate, λ-cyhalothrin, fenthion sulfoxide, methidathion, endosulfan sulfate, malathion και fenvalerate I). Αρνητικές επιδράσεις του υποστρώματος στην απόκριση του ανιχνευτή παρατηρήθηκαν στην απόκριση των τριαζινών και αποδόθηκε στην περιεχόμενη αμινομάδα τους η οποία μπορεί να δεσμευτεί από τα μη πτητικά συστατικά του δείγματος που αναπόφευκτα παραμένουν στο τελικό εκχύλισμα.
- Η μέθοδος προσδιορισμού των δραστικών ουσιών στα δείγματα ελαιόκαρπου παρουσίασε χαμηλότερες ανακτήσεις των αναλυτών σε σχέση με αυτές που επιτεύχθηκαν στα δείγματα ελαιόλαδου και υψηλότερο θόρυβο στα χρωματογραφήματα GC-NPID των λευκών δειγμάτων. Έτσι, οι δραστικές ουσίες που προσδιορίστηκαν με GC-NPID παρουσίασαν παρόμοια όρια ανίχνευσης και στις δυο μεθόδους προσδιορισμού ενώ οι πυρεθροειδείς ενώσεις στα δείγματα ελαιοκάρπου προσδιορίστηκαν σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από ότι στα δείγματα ελαιόλαδου και σε ακόμη μικρότερες στα δείγματα ελαιοζύμης. Ωστόσο, η μέθοδος που αναπτύχθηκε για την ελαιοζύμη παρουσίασε τις χαμηλότερες ανακτήσεις των αναλυτών.
- Η αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου προσδιορισμού των αναλυτών στον ελαιόκαρπο βρέθηκε υψηλότερη από αυτή που επιτεύχθηκε με την μέθοδο της ελαιοζύμης και το φαινόμενο αποδόθηκε στην μη ικανοποιητική απομάκρυνση του νερού με την διαδικασία της προσθήκης άλατος στα δείγματα ελαιοκάρπου και στον προκείμενο σχηματισμό γαλακτωμάτων κατά την διαδικασία της εκχύλισης (στα δείγματα ελαιοζύμης εφαρμόστηκε λυοφιλίωση των δειγμάτων για την απομάκρυνση της υγρασίας).



Η πολύ-υπολειμματική μέθοδος προσδιορισμού που αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό των 35 δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο εφαρμόστηκε σε διάφορους τύπους παρθένου ελαιολάδου, για την εκτίμηση της ύπαρξης και των επιπέδων συγκέντρωσής τους σε αυτά. Ο έλεγχος ελαιολάδου περιέλαβε τυποποιημένα δείγματα εξαιρετικού παρθένου, κοινού ελαιολάδου και βιολογικού εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου αλλά και δείγματα συμβατικά και βιολογικά που συλλέχθηκαν από ελαιοτριβεία 10 ελαιοπαραγωγικών περιοχών της Ελλάδας. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από τα ελαιοτριβεία κατατάχθηκαν σε εξαιρετικό παρθένο, παρθένο και λαμπάντε ελαιόλαδο για την εκτίμηση των επιπέδων ύπαρξης υπολειμμάτων σε κάθε κατηγορία ποιότητας. Επιπλέον, οι πολύ-υπολειμματικές μέθοδοι που αναπτύχθηκαν για τον προσδιορισμό των 35 αναλυτών στον ελαιόκαρπο, την ελαιοζύμη και τα υδατικά απόβλητα ελαιοτριβείου εφαρμόστηκαν σε αντίστοιχα δείγματα που συλλέχθηκαν κατά την διάρκεια 30 ελαιοποιήσεων που έλαβαν χώρα σε ελαιοτριβεία τριών ελαιοπαραγωγικών περιοχών της Ελλάδας (Ν. Πρέβεζας, Ν. Ηλείας και Ν. Ηρακλείου). Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση των συντελεστών συγκέντρωσης των υπολειμμάτων που ανιχνεύτηκαν στο ελαιόλαδο (κεφάλαιο 8) αλλά τα συμπεράσματα της ύπαρξης και των επιπέδων συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών παρεμβάλλονται ακολούθως με τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την σχετική μελέτη ελέγχου των ελαιολάδων:

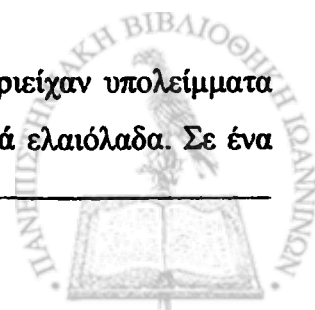
- Η εξέταση 90 συμβατικών δειγμάτων ελαιολάδου (τυποποιημένου και χύμα-ανεξάρτητων παραγωγών που συλλέχθηκαν στο ελαιοτριβείο) υπέδειξε την παρουσία 20 δραστικών ουσιών εντομοκτόνου δράσης (omethoate, dimethoate, diazinon, parathion methyl, malathion, fenthion, fenthion sulfoxide, fenthion sulfone, chlorpyrifos, quinalphos, methidathion, ethion, azinphos methyl, α -endosulfan, β -endosulfan, endosulfan sulfate, λ -cyhalothrin, α -cypermethrin, fenvalerate, deltamethrin). 16 από τις 20 δραστικές ουσίες που προσδιορίστηκαν συνολικά, ανιχνεύτηκαν και στα δείγματα ελαιοκάρπου και ελαιοζύμης (omethoate, dimethoate, diazinon, parathion methyl, malathion, fenthion, fenthion sulfoxide, fenthion sulfone, chlorpyrifos, methidathion, ethion, azinphos methyl, α -endosulfan, β -endosulfan, endosulfan sulfate, λ -cyhalothrin), ενώ στα δείγματα των ΥΑΕ προσδιορίστηκαν υπολείμματα dimethoate (και του μεταβολίτη του omethoate),

fenthion (και των μεταβολιτών fenthion sulfoxide και fenthion sulfone), diazinon, methidathion και endosulfan σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

- Στο 10% των δειγμάτων συμβατικών ελαιόλαδων που εξετάστηκαν δεν ανιχνεύτηκε καμία από τις δραστικές ουσίες. Στα δείγματα μίας (1) εκ των 28 ελαιοποιήσεων συμβατικού ελαιοκάρπου που εξετάστηκαν δεν προσδιορίστηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων (3,6%).
- Το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων βρέθηκε να περιέχει υπολείμματα fenthion (74,4%), dimethoate (66,7%) και endosulfan (46,7%) και των οξειδωτικών τους μεταβολιτών fenthion sulfoxide, fenthion sulfone, omethoate και endosulfan sulfate. Και στα δείγματα καρπού, ζύμης και ΥΑΕ οι ίδιες δραστικές ουσίες προσδιορίστηκαν με την μεγαλύτερη συχνότητα ανίχνευσης.
- Έξι (6) δείγματα βρέθηκαν να περιέχουν υπολείμματα δραστικών ουσιών πάνω από το επιτρεπτό όριο. Στα τέσσερα από τα έξι δείγματα που βρέθηκε να περιέχουν υπολείμματα άνω του επιτρεπτού ορίου που δίνεται για τον ελαιοκάρπο προσδιορίστηκε endosulfan και στα υπόλοιπα δυο chlorpyrifos. Τα υπολείμματα των δραστικών ουσιών που ανιχνεύτηκαν στον ελαιοκάρπο και την ελαιοζύμη ήταν αρκετά κάτω από τα MRLs που ορίζονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση.
- Ο αριθμός των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε ένα δείγμα κυμάνθηκε από 0 έως 7 ενώ η μέση και επικρατέστερη τιμή συχνότητας (mode value) του αριθμού διαφορετικών υπολειμμάτων στα δείγματα ελαιολάδου βρέθηκε ίση με 3. Στο 31,1% των δειγμάτων που εξετάστηκαν, ανιχνεύτηκαν υπολείμματα μόνο οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων, στο 31,1% ανιχνεύτηκαν υπολείμματα οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων και endosulfan, ενώ στο 12,2% προσδιορίστηκαν υπολείμματα endosulfan, οργανοφωσφορικών και πυρεθροειδών εντομοκτόνων.
- Στα δείγματα καρπού, ζύμης, ελαίου και ΥΑΕ, ο αριθμός διαφορετικών υπολειμμάτων σε ένα δείγμα κυμάνθηκε από 0 έως 6 και οι επικρατέστερες τιμές συχνότητας (mode values) στα δείγματα που εξετάστηκαν ήταν 1 υπόλειμμα στον ελαιοκάρπο (με μέση τιμή 2,5) και 2 διαφορετικά υπολείμματα στην ελαιοζύμη (με μέση τιμή 2,7), στο ελαιόλαδο (με μέση τιμή 3,1) και στα ΥΑΕ (με μέση τιμή 1,7).



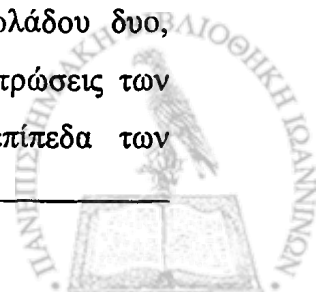
- Η πιο ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των διαφορετικών υπολειμμάτων, προσδιορίστηκε ανάμεσα στα υπολείμματα των dimethoate και fenthion. Οι δυο δραστικές, προσδιορίστηκαν μαζί στο 52% των δειγμάτων.
- Στα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα παρουσιάστηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων, αλλά και τα περισσότερα σε είδος. Τα τυποποιημένα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα της προηγούμενης ελαιοκομικής περιόδου δεν βρέθηκαν να διαφέρουν σημαντικά ως προς τον αριθμό των διαφορετικών υπολειμμάτων και το είδος αυτών αλλά ως προς την σύσταση των διαφορετικών υπολειμμάτων σε ένα δείγμα. Στα τυποποιημένα εξαιρετικά δεν προσδιορίστηκαν δείγματα που να περιέχουν μόνο endosulfan ή μόνο endosulfan και πυρεθροειδή γιατί συνήθως είναι μίγματα εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων που περιέχουν πιθανότατα υπολείμματα οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων.
- Στα τυποποιημένα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα της προηγούμενης ελαιοκομικής περιόδου προσδιορίστηκαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις dimethoate και fenthion (γονικής ένωσης).
- Τα πυρεθροειδή εντομοκτόνα προσδιορίστηκαν σε περισσότερα εκ των τυποποιημένων δειγμάτων της ελαιοκομικής περιόδου 2004, ενώ στα δείγματα του κοινού τυποποιημένου ελαιολάδου δεν παρατηρείται μείωση αυτών, όπως παρατηρείται να συμβαίνει στις υπόλοιπες δραστικές ενώσεις που προσδιορίστηκαν.
- Τα δείγματα της Πελοποννήσου σε σχέση με τα δείγματα της Κρήτης, βρέθηκαν να περιέχουν λιγότερο dimethoate και endosulfan. Ανάλογα βρέθηκαν να είναι και τα αποτελέσματα των υπολειμμάτων στα τυποποιημένα δείγματα με ονομασία προέλευσης. Το συμπέρασμα αυτό θα μπορούσε να συσχετιστεί με το συμπέρασμα που προέκυψε από την ανάλυση των υπολειμμάτων που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα των διαφόρων ελαιοποιήσεων όπου η συγκέντρωση των dimethoate και α -endosulfan στο ελαιόλαδο βρέθηκε να είναι αντιστρόφως ανάλογη της περιεχόμενης υγρασίας του ελαιόκαρπου ή της ελαιοζύμης και τα δείγματα ελαιοζύμης που συλλέχθηκαν από τα ελαιοτριβεία του Ν. Ηλείας περιείχαν τα υψηλότερα ποσοστά υγρασίας.
- Τα έξι από τα δέκα βιολογικά ελαιόλαδα που εξετάστηκαν δεν περιείχαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων και ανάμεσά τους ήταν και τα 2 εμπορικά βιολογικά ελαιόλαδα. Σε ένα



δείγμα προσδιορίστηκαν ίχνη (κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης) fenthion και dimethoate και στα υπόλοιπα τρία προσδιορίστηκαν υπολείμματα endosulfan σε συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν σε παρόμοια επίπεδα με αυτές που βρέθηκαν στα συμβατικά δείγματα. Στο έλεγχο των δειγμάτων ελαιοτριβείου (καρπός, ζύμη, έλαιο και ΥΑΕ των ίδιων ελαιοποιήσεων) και στις δυο ελαιοποιήσεις βιολογικού ελαιόκαρπου προσδιορίστηκε dimethoate και ο μεταβολίτης του omethoate χωρίς ωστόσο να προσδιοριστούν υπολείμματα των δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο που παράχθηκε.

- Ο κίνδυνος από την πρόσληψη φυτοφαρμάκων μέσω του ελαιολάδου για κάθε μια από τις ενώσεις που ανιχνεύθηκαν είναι μηδαμινός για όλες τις πληθυσμιακές ομάδες που μελετήθηκαν. Ακόμα και στην πιθανότητα της χειρότερης περίπτωσης (worst case) κατανάλωσης ελαιολάδου περιεκτικότητας φυτοφαρμάκων σε συγκεντρώσεις του 95^ο εκατοστού του εύρους που ανιχνεύθηκε από παιδιά, ο HI για την δράση της ακετυλοχολινεστεράσης υπολογίστηκε ως 0,4. Ωστόσο, ο δείκτης κινδύνου αφορά την πρόσληψη των συγκεκριμένων ενώσεων μόνο από το ελαιόλαδο και όχι από την συνολική ημερήσια διατροφή. Έτσι η ημερήσια πρόσληψη οργανικών ουσιών με δράση αναστολής της ακετυλοχολινεστεράσης από την κατανάλωση ελαιολάδου (στο 50^ο ποσοστό του εύρους των συγκεντρώσεων των θετικών ανιχνεύσεων) βρέθηκε από 299,98 ng/kg σ.β./ημέρα για τις γυναίκες έως 663,51 ng/kg σ.β./ημέρα για τα παιδιά, ενώ η κατανάλωση ουσιών με ενδοκρινική δράση για τις οποίες δεν έχουν οριστεί ασφαλή όρια για την ημερήσια αποδεκτή κατανάλωση τους από τις τροφές βρέθηκε να κυμαίνεται από 105,19 ng/kg σ.β./ημέρα για τις γυναίκες έως 232,68 ng/kg σ.β./ημέρα για τα παιδιά.

Η μελέτη των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων της καλλιέργειας της ελιάς στο παρθένο ελαιόλαδο που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή ολοκληρώθηκε με τον προσδιορισμό των συντελεστών συγκέντρωσης των dimethoate, diazinon, fenthion, chlorpyrifos, azinphos methyl, endosulfan, λ-cyhalothrin και deltamethrin στο ελαιόλαδο. Οι εργαστηριακές ελαιοποιήσεις πραγματοποιήθηκαν με τρεις διαφορετικούς τρόπους οι οποίοι διέφεραν στην προστιθέμενη ποσότητα νερού κατά την διάρκεια της φυγοκέντρωσης της ελαιοζύμης προσομοιάζοντας τα φυγοκεντρικά συστήματα παραλαβής ελαιολάδου δυο, δυόμιση και τριών φάσεων ενώ επιλέχθηκαν να μελετηθούν χαμηλές συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών στον ελαιόκαρπο (περίπου στα επίπεδα των



συγκεντρώσεων που προσδιορίστηκαν στο ελαιόλαδο και κοντά στα MRLs τους στον ελαιόκαρπο). Στη συνέχεια παρατίθενται επιγραμματικά τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την σχετική μελέτη:

- Οι συντελεστές συγκέντρωσης που προσδιορίστηκαν πειραματικά βρέθηκαν να διαφέρουν ανάμεσα στις διαφορετικές δραστικές ουσίες που μελετήθηκαν. Οι παράγοντες που βρέθηκε να επηρεάζουν τους συντελεστές συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών που μελετήθηκαν εκτός από την ποσότητα του νερού που προστίθεται κατά την ελαιοποίηση του ελαιόκαρπου ήταν η αρχική συγκέντρωση των δραστικών ουσιών στον ελαιόκαρπο και η περιεκτικότητα του ελαιόκαρπου σε υγρασία και λίπος.
- Οι υψηλότεροι συντελεστές και στις τρεις διαδικασίες ελαιοποίησης που μελετήθηκαν προσδιορίστηκαν για τις δραστικές ουσίες fenthion ($5,15 \pm 1,47$) και azinphos methyl ($5,10 \pm 0,60$) και δεν βρέθηκαν να διαφέρουν σημαντικά μεταξύ των διαφορετικών ελαιοποιήσεων. Οι συντελεστές συγκέντρωσης των deltamethrin ($3,93 \pm 0,47$), β -endosulfan ($3,33 \pm 0,78$) και λ -cyhalothrin ($2,29 \pm 0,24$) βρέθηκε επίσης να μη επηρεάζονται από την προσθήκη νερού κατά την ελαιοποίηση του ελαιόκαρπου, ενώ οι συντελεστές συγκέντρωσης των diazinon ($3,31 \pm 0,41$ στην διαδικασία ελαιοποίησης χωρίς την προσθήκη νερού) και chlorpyrifos ($2,94 \pm 0,55$ στην διαδικασία ελαιοποίησης χωρίς την προσθήκη νερού) βρέθηκαν σημαντικά χαμηλότεροι στη διαδικασία ελαιοποίησης κατά την οποία προστέθηκε η μεγαλύτερη ποσότητα νερού ($2,74 \pm 0,36$ και $2,35 \pm 0,37$ αντίστοιχα). Τέλος, οι συντελεστές συγκέντρωσης των α -endosulfan και dimethoate ($3,31 \pm 0,69$ και $0,91 \pm 0,17$ αντίστοιχα στην ελαιοποίηση χωρίς την προσθήκη νερού) βρέθηκε να επηρεάζονται περισσότερο από την ποσότητα του νερού που προστίθεται στην διαδικασία ελαιοποίησης ($1,95 \pm 0,55$ και $0,47 \pm 0,08$ αντίστοιχα στην ελαιοποίηση κατά την οποία προστέθηκε η μεγαλύτερη ποσότητα νερού 75%) από όλες τις δραστικές ουσίες που μελετήθηκαν.
- Η συγκέντρωση των δραστικών ουσιών στον ελαιόκαρπο βρέθηκε να αποτελεί έναν ακόμη παράγοντα συμβολής στην τελική τους συγκέντρωση στο παραγόμενο ελαιόλαδο. Ο συντελεστής συγκέντρωσης του fenthion βρέθηκε να αυξάνεται σημαντικά με τη μείωση της συγκέντρωσής του στον ελαιόκαρπο στην περιοχή συγκεντρώσεων που μελετήθηκε και στις τρεις εργαστηριακές ελαιοποιήσεις που πραγματοποιήθηκαν. Η ίδια συσχέτιση παρατηρήθηκε και ανάμεσα στους συντελεστές και στις συγκεντρώσεις που

προσδιορίστηκαν στα δείγματα που συλλέχθηκαν από τις ελαιοποιήσεις στα συμβατικά ελαιοτριβεία. Με την μείωση της συγκέντρωσης στον ελαιόκαρπο βρέθηκε να αυξάνεται και ο συντελεστής συγκέντρωσης του dimethoate και του μεταβολίτη omethoate στα δείγματα ελαιοτριβείων όπου μελετήθηκαν συγκεντρώσεις $<189 \mu\text{g}/\text{kg}$ στον ελαιόκαρπο. Στις εργαστηριακές ελαιοποιήσεις δεν παρατηρήθηκε παρόμοια συσχέτιση για το dimethoate στις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν. Οι συντελεστές συγκέντρωσης του endosulfan βρέθηκε επίσης να αυξάνονται με την μείωση των συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν στον ελαιόκαρπο στα πραγματικά δείγματα, χωρίς ωστόσο να παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο στις εργαστηριακές ελαιοποιήσεις. Οι συντελεστές συγκέντρωσης των diazinon, chlorpyrifos, azinphos methyl, λ-cyhalothrin και deltamethrin δεν βρέθηκε να επηρεάζονται από την αρχική συγκέντρωση του ελαιόκαρπου στο εύρος των συγκεντρώσεων που μελετήθηκε.

- Οι συντελεστές συγκέντρωσης του συνολικού dimethoate, omethoate, α-endosulfan και endosulfan sulfate βρέθηκε να μειώνονται με την αύξηση της υγρασίας στον ελαιόκαρπο ή την ελαιοζύμη και το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί με το αποτέλεσμα που προέκυψε στην μελέτη των υπολειμμάτων που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα ελαιολάδου διαφορετικών περιοχών όπως ήδη έχει αναφερθεί.



Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ahment F.E., Analyses of pesticides and their metabolites in foods and drinks, *Trends in analytical chemistry*, 2001, vol. 20, no. 11, p. 649-661.

Akerblom M., Simple precolumn sample enrichment in high-performance liquid chromatography for determination of phenoxy acid herbicides in water samples from exposure studies, *J. Chromatogr. A*, 1985, 319:427.

Alba Mendoza J., Hidalgo Casado F., Ruiz Gomez A., Martienez-Roman F., Moyano Perez J., Cert Ventula A., Perez Camino C., Y Ruiz Mendez V. Caracteristicas de los aceites de oliva de primavera y segunda centrifugation, *Grasas y Aceites*, 1996, 47:163.

Albi T., Navas M.A. Insecticide residues in edible fats, III. Analysis of phosphorus insecticides., *Grasas y Aceites*, 1985, 36:373 (Στην Ισπανική).

Aldridge, W.N. & Magos, L., (1978) *Carbamates, thiocarbamates, and dithiocarbamates*, Luxembourg, Commission of the European Communities.

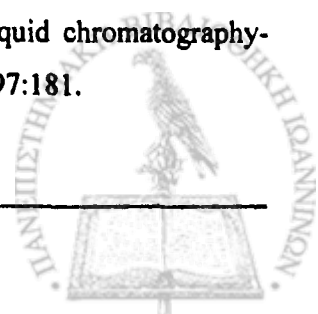
Aldridge, W.N. & Reiner, E. (1972) *Enzyme inhibitors as substrates. Interaction of esterases with esters of organophosphorus and carbamic acids*, Amsterdam, Oxford, New York, Elsevier Science Publishers, p. 328.

Amvrazi E.G. and Albanis T.A., 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, *J. Agric. Food Chem.*, 2006, 54:9642.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists). *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, 14th ed., AOAC: Arlington, VA, USA, 1984, p. 533.

AOAC Official Methods of Analysis (1997): Ch. 41, Oils and Fats, Method 926.12, Moisture and Volatile Matter in *Oils and Fats*, Editor: Firestone D., chapter 41, p. 1.

Aramendía A.M., Borau V., Lafont F., Marinas A., Marinas M.J., Moreno M.J., Porras M.J., Urbano J.F., Determination of diquat and paraquat in olive oil by ion-pair liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry (MRM), *Food Chem.*, 2006, 97:181.

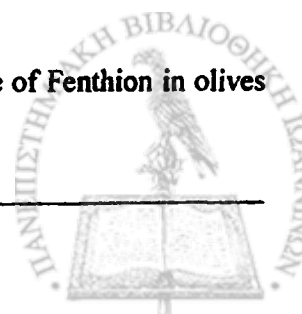


- Avramides E.J., A multiresidue gas chromatographic method for the determination of insecticides in olive fruits, in book of abstracts of 6th European Pesticide Residue Workshop, EPRW, 2006, p. 121.
- Bailey G.W. and White J.L., Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil, *Res. Rev.*, 1970, 32:29.
- Balinova, A.; Mladenova, R.; Obretenchev, D. Effect of grain storage and processing on chlorpyrifos-methyl and pirimiphos-methyl residues in post-harvest-treated wheat with regard to baby food safety requirements. *Food Addit. and Contam.* 2006, 23 (4):391.
- Ballschmitter K., Schophan I., and Tölg G. (1967) The metabolization of endosulfan in insects and mammals. Paper presented to the VI International Plant Protection Congress, Vienna.
- Baltas N.C., The restructured CAP and the periphery of the EU, *Food Policy*, 1997, Vol. 22, No. 4, p. 329.
- Barcelo D. and Hennion C., Sampling of polar pesticides from water matrices, *Anal. Chim. Acta*, 1997, 338:3.
- Barker S.A., Matrix solid-phase dispersion, *J. Chromatogr. A*, 2000, 885:115.
- Barrek S., Paisse O., Grenier-Loustalot M.F., Determination of residual pesticides in olive oil by GC-MS and HPLC-MS after extraction by size-exclusion chromatography, *Anal Bioanal Chem*, 2003, 376:355.
- Beaufoy G. (2002) The environmental impact of the olive oil production in the European Union, European forum on Nature Conservation and Pastoralism, Asociación para el Análisis y Reforma de la Política Agro-rural. www.europa.eu.int/comm/environment/agriculture/pdf/oliveoil.pdf.
- Bellhouse D.R., Some optimal designs for sampling in two dimensions, *Biometrika*, 1977, 64:605.
- Bellhouse D.R., *Systematic sampling*, Handbook of Statistics, vol. 6, ed. P.R. Krishnaiah, C.R. Rao, North-Holland, Amsterdam 1988, pp. 125-146.
- Benbrook C.M. (1996) *Growing Doubt: A Primer on Pesticides Identified as Endocrine Disruptors and/or Reproductive Toxicants*, National Campaign for Pesticide Policy Reform.

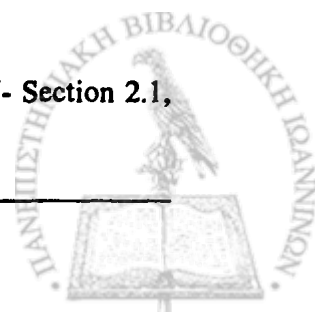


Βιβλιογραφία

- Berlardi R. and Pawliszyn J., The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns, *Water Pollution Research J. of Canada*, **1989**, 24:179.
- Blekas G., Psomiadou E., Tsimidou M., Boskou D., On the importance of total phenols to monitor the stability of Greek virgin olive oil, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2002**, 104:340.
- Boskou D., *Olive Oil: Chemistry and Technology*, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1996.
- Botitsi E., Kormali P., Kontou S., Mourkojanni A., Stavrakaki E., Tsipi D., Monitoring of pesticide residues in olive oil samples: Results and remarks between 1999 and 2002, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **2004**, 84:231.
- Brenes M., Garcia A., Garcia P., Rios J.J. and Garrido A., Phenolic Compounds in Spanish Olive Oils, *J. Agric. Food Chem.*, **1999**, 47:3535.
- Broumas T., Haniotakis G., Liaropoulos C., Tomazou T. and Ragousis N., Effect of attractant, trap density and deployment on the efficacy of the masstrapping method against the olive fruit fly, *Bactrocera oleae* (Diptera:Tephritidae), *Annals Inst. Phytopath. Benaki (N.S.)*, **1998**, 18: 67.
- Broumas T., Haniotakis G., Liaropoulos C., Tomazou T. and Ragousis N., The efficacy of an improved form of the mass-trapping method, for the control of the olive fruit fly, *Bactrocera oleae* (Gmelin) (Diptera:Tephritidae): pilot-scale feasibility studies, *J. Appl. Entomol.*, **2002**, 126: 217.
- Cabras P., Angioni A., Garau V.L., Melis M., Pirisi F.M., Karim M., and Minelli E.V., Persistence of insecticide residues in olives and olive oil, *J. Agric. Food Chem.*, **1997β**, 45:2244.
- Cabras P., Angioni A., Garau V.L., Pirisi F.M., Cabitza F. and Pala M., Acephate and buprofezin residues in olives and olive oil, *Food Additives and Contaminants*, **2000**, Vol. 17, No. 10, p. 855.
- Cabras P., Angioni A., Melis M., Minelli E., Pirisi F., Simplified multiresidue method for the determination of organophosphorus insecticides in olive oil. *J. Chromatogr. A*, **1997α**, 761:327.
- Cabras P., Garau V.L., Melis M., Pirisi F.M., Spanedda L., Persistence and fate of Fenthion in olives and olive by products, *J. Agric. Food Chem.*, **1993**, 41:2431.



- Cabras, P.; Angioni, A.; Garau, V.L.; Pirisi, F.M.; Brandolini, V.; Cabitza, F.; Cubeddu, M. Pesticide residues in prune processing. *J. Agric. Food Chem.* 1998, 46:3772.
- Caponio F., Gomes T., Pasqualone A., Phenolic compounds in virgin olive oils: influence of the degree of olive ripeness on organoleptic characteristics and self-life, *Eur. Food Res. Technol.*, 2001, 212:329.
- Caputo A.C., Scacchia F., Pelagagge P.M., Disposal of by-products in olive oil industry: waste-to-energy solutions, *Applied Thermal Engineering*, 2003, 23:197.
- Carabias Martínez R., Rodríguez Gonzalo E., Hernández Fernández E., Hernández Méndez J., Membrane extraction-preconcentration cell coupled on-line to flow-injection and liquid chromatographic systems. Determination of triazines in oils, *Anal. Chim. Acta*, 1995, 304:323.
- Carson M.C., Ion-pair solid-phase extraction, *J. Chromatogr. A*, 2000, 885:343.
- Carson, R., *Silent Spring*. Boston: Houghton Mifflin Co., 1962.
- Chambers J.E. and Levi P.E. *Organophosphates: Chemistry, Fate, and Effects*, Academic Press, San Diego, California, 1992.
- Chen Z., Wang Y., Chromatographic methods for the determination of pyrethrin and pyrethroid pesticide residues in crops, foods and environmental samples, *J. Chromatogr. A*, 1996, 754:367.
- Chiou C.T., Malcolm T.I. and Kile D.E., Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids, *Environ. Sci. Technol.*, 1986, 20:502.
- Christensen, H.B.; Granby, K.; Rabølle, M. Processing factors and variability of pyrimethanil, fenhexamid and tolyfluanid in strawberries. *Food Addit. and Contam.* 2003, 20 (8):728.
- Coats J.R., Mechanisms of toxic action and structure-activity relationships for organochlorine and synthetic pyrethroid insecticides, *Environ Health Perspect*, 1990, 87:255.
- Codex Alimentarius Commission, Guidelines on good laboratory practice in pesticide residue analysis, cac/gl 401, 1993.
- Codex Alimentarius Commission, Portion of Commodities to Which MRLs Apply, -27- Section 2.1, Volume 2A, Part 1, 2000.



Codex Alimentarius Commission, Recommended methods of sampling for the determination of pesticide residues for compliance with MRLs, *CAC/GL 33-1999*.

Codex Alimentarius Commission, Request for comments on the establishment of mrls for processed and ready to eat foods, CL 2006/20 – PR, 2006.

Codex Alimentarius Commission. *Codex Alimentarius Pesticide Residues in Food-Maximum Residue Limits*, 2nd ed.; FAO/WHO: Rome, 1996; Vol. 2B.

Codex Committee on Pesticide Residues, *Report of the thirty-seventh session of the -CCPR, ALINORM 05/28/24*, The Hague, The Netherlands, 18-23 April 2005, ALINORM 05/28/24, Appendix X.

Colborn T., Dumanoski D., and Myers J. P., *Our Stolen Future*, Penguin Books, New York, USA, 1996. (<http://www.osf-facts.org/>)

Commission of the European Communities, Directorate General for Agriculture VI BII-1, 7039/VI/95 EN (1997), Calculation of Maximum Residue Levels and Safety Intervals. (http://europa.en.int/comm/food/fs/ph_ps/pest/calculation.pdf)

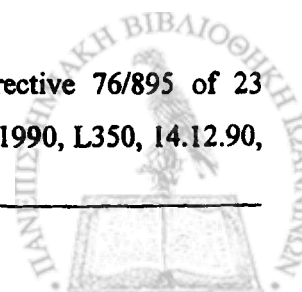
Di Giovacchino L., Solinas M. and Miccoli M., Effect of extraction system on the quality of virgin olive oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1994, 71:1189.

Di Muccio A., Cicero A.M., Camoni I., Pontecorvo D., Dommarco R., On-column partition cleanup of fatty extracts for organophosphate pesticide residue determination, *J. Association Of Official Analytical Chemists*, 1987, 70 (1), p. 106.

Di Muccio A., Generali T., Barbini D.A., Pelosi P., Ausili A., Vergori F., Girolimetti S., Single-step separation of organochlorine pesticide residues from fatty materials by combined use of solid-matrix partition and C 18 cartridges, *J. Chromatogr. A*, 1997, 765:61.

Di Muccio A., Pelosi P., Bardini D.A., Generali T., Girolimetti S., Stefanelli P., Leonelli A., Amendola G., Vergori L., Fresquet E.V., Determination of pyrethroid pesticide residues by solid-matrix dispersion partition, followed by mini-column size-exclusion chromatography, *J. Chromatogr. A*, 1999, 833:19.

EC (European Communities). *Off. J. Eur. Communities* 1976, Council Directive 76/895 of 23 November 1976, L340, 9.12.76 (Modifications 90/642 of 27 November 1990, L350, 14.12.90,



93/58 of 29 June 1993, L211, 95/38 of 17 July 1995, L197, 22.8.95, 96/32 of 21 May 1996, L144, 18.6.96).

EC (European Communities). *Off. J. Eur. Communities* 1991, Council Directive 2568/91 of 11 July 1991, L248/1, 5.9.91 (Modification 1989/2003 of 6 November 2003).

Erney D.R., Gillespie A.M., Gilvydis D.M., Poole C.F., Explanation of the matrix-induced chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with splitless or hot on-column injection and flame photometric detection, *Journal of Chromatography*, 1993, 638:57.

Eto M. and Ohkawa H., Alkylation reaction of organophosphorus pesticides: its chemical and biochemical significances, In *Biochemical Toxicology of Insecticides*, eds. O'Brien R.D. and Yamamoto I., Academic Press, New York, 1970.

EU-DG Agriculture (2003) The olive oil and table olives sector. Working paper of the DG for Agriculture. Brussels.

European Community (1967): Council Directive 67/548/EEC of 27 June 1967 on the approximation of laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substance, Official Journal 196, Brussels, Belgium, plus several amendments, adaptations and modifications as noted in the footnotes of the chapters.

Eurostat-Statistical Office of the European Commission, ECPA-European Crop Protection Assosiation: <http://epp.eurostat.ec.europa.eu>

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

FAOSTAT-Agriculture: <http://faostatfao.org/default>.

Fernández, M. J.; Oliva, J.; Barba, A.; Cámara M. A. Effects of clarification and filtration processes on the removal of fungicide residues in red wines (var. monastrell). *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53:6156.

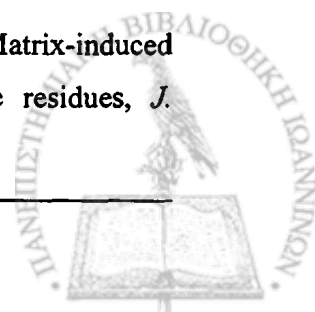
Fernández, M. J.; Oliva, J.; Barba, A.; Cámara M. A. Fungicide dissipation curves in winemaking processes with and without maceration step. *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53:804.



Βιβλιογραφία

- Ferrer C., Gomez M.J., Garcia-Reyes J.F., Ferrer I., Thurman E.M., Fernandez-Alba R., 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, *J. Chromatogr. A*, 2005, 1069:183.
- Ferriera J.R. & Tainha A.M., Organophosphorus insecticide residues in olives and olive oil, *Pestic. Sci.*, 1983, 14:167.
- Ferriera J.R. & Tainha A.M., Residues of the fat-soluble insecticides diazinon, methidathion, and parathion in olives and olive oil., Seventh International Congress of Pesticide Chemistry, Poster 08D-19, IUPAC, Hamburg, August 5-10, 1990.
- Fest C., Schmidt K.-J., *The Chemistry of Organophosphorus Pesticides Reactivity, Synthesis, Mode of Action, Toxicology*, Springer-Verlag New York Heidelberg Berlin, 1973.
- Fiestas Ros de Ursinos J.A., Current status of research and technology concerning the problems posed by vegetation water, *Proc. Int. Symp. On olive by-products valorization*, FAO, UNDP (Food and Agriculture Organization of the United Nations), Seville, Spain, 5-7 March, 11-15, 1986.
- Food and Drug Administration (FDA), *General methods for fatty foods. Pesticide Analytical Manual*, Volume I, section 231, U.S. Dept. of Health and Human Services, FDA, Washington, DC, 1982.
- Fooks R., *Το βιβλίο της ελιάς*, Εκδόσεις Ψύχαλου, Αθήνα, 1999.
- Frimmel F.H., Hessler D.P., *Photochemical degradation of triazine and anilide pesticides, Surface Photochemistry*, CRC Press Inc., Boca Raton, pp. 137-147, 1994.
- Fussell, R. J.; Jackson Addie, K.; Reynolds, S. L.; Wilson, M. F. Assessment of the stability of pesticides during cryogenic sample processing. 1. Apples. *J. Agric. Food Chem.* 2002, 50:441.
- G. Boskou, Salta F.N., Chrysostomou S., Mylona A., Chiou A., Andrikopoulos N.K., Antioxidant capacity and phenolic profile of table olives from the Greek market, *Food Chemistry*, 2006, 94:558.
- Galanopoulos K., Mattas K. and Baourakis G., Market and Trade Policies for Mediterranean Agriculture: The case of fruit/vegetable and olive oil MEDFROL PROJECT, Agricultural Situation Report – GREECE, June 2006 (European Union).

- Gambacorta G., Pizza M., La Notte E., The use of dimethoate in *Dacus oleae* (Gmel) control: Residue problem in olive oil, *Riv. Ital. Sostanza Grasse*, **1993**, 70:289 (στην Ιταλική).
- Garcés-García M., Brun E.M., Puchades R. and Maquieira Á., Immunochemical determination of four organophosphorus insecticide residues in olive oil using a rapid extraction process, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 556 (2), p. 347.
- Garcia A., Brenes M., Martinez F., Alba J., Garcia P., and Garrido A., High-Performance Liquid Chromatography Evaluation of Phenols in Virgin Olive Oil During Extraction at Laboratory and Industrial Scale, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2001**, 78:625.
- Georgacakis D. and Christopoulou N. (2002) Olive oil mill wastewaters treatment and disposal. A case application study at Samos island. Research report on the results of a full scale demonstration installation at Marathokampos of Samos island, Laboratory of Agricultural Structures, Agricultural University of Athens (στην Ελληνική).
- Goebel H., Gorbach S., Knauf W., Rimpau R.H., Huettenbach H., Properties, effects residues and analysis of the insecticide endosulfan, *Residue Rev.*, **1982**, 83:1.
- González F.J.E., Torres M.E.H., López E.A., Rodríguez L.C., Vidal J.L.M., Matrix-effects of vegetables commodities in electron-capture detection applied to pesticide multiresidue analysis, *J. Chromatogr. A*, **2002**, 966:155.
- Guardia Rubio, M.; Ruiz Medina, A.; Molina Diaz, A.; Cañada Ayora M.J. Influence of harvesting method and washing on the presence of pesticide residues in olives and olive oil. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 54:8538.
- Guardia-Rubio M., Fernández-De Córdova M.L., Ayora-Cañada M.J., Ruiz-Medina A., Simplified pesticide multiresidue analysis in virgin olive oil by gas chromatography with thermoionic specific, electron-capture and mass spectrometric detection, *J. Chromatogr. A*, **2006**, 761:327.
- Gutierrez F., Jimenez B., Ruiz A., and Albi M.A., Effect of Olive Ripeness on the Oxidative Stability of Virgin Olive Oil Extracted from the Varieties Picual and Hojiblanca and on the Different Components Involved, *J. Agric. Food Chem.*, **1999**, 47:121.
- Hajšlova J., Holadová K., Kocourek V., Poustka J., Godula M., Cuhra P., Kepný M., Matrix-induced effects: a critical point in the gas chromatographic analysis of pesticide residues, *J. Chromatogr. A*, **1998**, 800:283.

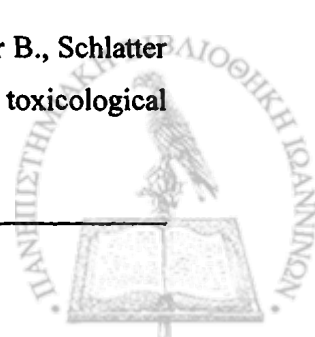


Βιβλιογραφία

- Hajšlova J., Tahtah W.H., Jehličková Z., Kocourek V. and Cuhra P., Analysis of chlorophenoxy acids and other acidic contaminants in food crops, *The Science of the Total Environment*, 1993, 132, 259-274.
- Haniotakis E.G., Olive pest control: Present status and prospects. Proceedings in IOBC/WPRS Conference on Integrated Protection of Olive Crops, Chania, Crete, May 2003, pp. 1-9.
- Hartley D., Kidd H., eds., *The Agrochemical Handbook*, 2nd ed., Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 1987.
- Harwood J., Aparicio R., *Handbook of Olive Oil, Analysis and Properties*, An Aspen Publication, Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg, Maryland, 2000.
- Hennion M.C., Solid-phase extraction: method development, sorbents and coupling with liquid chromatography, *J. Chromatog. A*, 1999, 856:3.
- Hertzberg R.C., Rice G., Teuschler L.K., Methods for health risk assessment of combustion mixtures. In: *Hazardous waste incineration: evaluating the human health and environmental risks*, eds: Roberts S., Teaf C., Bean J., Boca Raton, FL. CRC, Press 1999, pp. 105-148.
- Hiskia E.A., Atmajidou E.M., Tsipi F.D., Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in Greek Virgin Olive Oil by Gas Chromatography, *J. Agric. Food Chem.*, 1998, 46:570.
- Huang J., Mabury S.A., Hydrolysis Kinetics of Fenthion and Its Metabolites in Buffered Aqueous Media, *J. Agric. Food Chem.*, 2000, 48: 2582.
- ICAP (2003). Olive oil and seed-oil. Sectoral Analysis. Athens (στην Ελληνική).
- Illinois Environmental Protection Agency, *Report on Endocrine Disrupting Chemicals*, Illinois EPA, USA, 1997.
- International Agency for Research on Cancer (IARC) (1999): Preamble to the IARC Monographs, IARS Monographs (<http://www.iarc.fr/>, Lyon, France).
- International Olive Oil Council (IOOC), Olive oil quality improvement. Technology Handbook, Madrid, Spain, 1984.
- International Olive Oil Council (IOOC), trade standard applying to olive oil and olive-pomace oil. Document C01/T. 15/NC No 2/Rev. 3, IOOC, 1995.



- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (1987). Standard Methods for the analysis of Oils, Fats and Derivatives: Methods 2.501 and 2.505, 7th edn, Editors: Paquot C. and Haufenne A., Oxford, England: Blackwell Scientific Publications.
- IUPAC Reports on Pesticides (31), Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products, (Technical Report), *Prepared for publication by P. T. Holland, D. Hamilton, B. Ohlin And M. W. Skidmore, Pure & Appl. Chem., 1994, Vol. 66, No. 2, pp. 335-356.*
- Joint FAO/WHO Food Standards Programme Codex Committee on Pesticide Residues, Thirty-eighth Session (2006): Draft and Proposed Draft Maximum Residue Limits in Foods and Feeds at Steps 7 and 4, Including Dried Chili Peppers at Step 7, CX/PR 06/38/5, February 2006.
- Jones L.R. and Riddik J.A., Separation of organic insecticides from plant and animal tissues, *Anal. Chem., 1952, 24:569.*
- Jongenotter G.A., Kerkhoff M.A.T., Van der Knaap H.C.M, Vandeginste B.G.M., Automated On-Line GPC-GC-FPD Involving Co-Solvent Trapping and the On-Column Interface for the Determination of Organophosphorus Pesticides in Olive Oils. *J. High Resol. Chromatogr., 1997, 22:17.*
- Kapatos E.T., Fletcher B.S., The phenology of olive fly, *Dacus oleae* Gmel. (Diptera, Tephritidae) in Corfu, *Zeitschrift fur Angewandte Entomologie, 1984, 97:360.*
- Keith L.H., *Environmental Endocrine Disruptors: A Handbook of Property Data*, Wiley Interscience, New York, USA, 1997.
- Kiritsakis A., Tshipeli A., Relationship of the acidity of olive oil in the maturation, *Riv. Ital. Sostanze Grasse, 1992, 59:513.*
- Kiritsakis A.K., Flavor components of olive oil, *J. Am. Oil Chem. Soc., 1998, 75:673.*
- Kontou, S.; Tsipi, D.; Tzia, C. Stability of the dithiocarbamate pesticide maneb in tomato homogenates during cold storage and thermal processing. *Food Addit. and Contam. 2004, 21 (11):1083.*
- Kroes R., Renwick A.G., Cheeseman M., Kleiner J., Mangelsdorf I., Piersma A., Schilter B., Schlatter J., Van Schothorst F., Vos J.G., Würtzen G., Structure-based thresholds of toxicological



Βιβλιογραφία

concern (TTC): guidance for application to substances present at low levels in the diet, *Food and Chemical Toxicology*, 2004, 42:65.

11 Krol, W. J.; Arsenault, T. L.; Pylypiw, H. M. Jr.; Incorvia Mattina M. J. Reduction of pesticide residues on produce by rinsing. *J. Agric. Food Chem.* 2000, 48: 4666.

Landrum P.F., Nihart S.R., Eadle B.J., Gardner W.S., Reverse-phase separation method for determining pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural waters, *Environ. Sci. Technol.*, 1984, 18:187.

Laug E.P., Kunze F.M., and Prickett C.S., Occurrence of DDT in human fat and milk. *Arch. Ind. Hyg. Occup. Med.*, 1951, 3:245.

Leandri, A.; Pompei, V.; Pucci, C.; Spanedda, A.F. Residues on olives, oil and processing wastewaters of pesticides used for control of *Dacus oleae* (Gmel.) (Dipt., Tephritidae). *Anz. Schädlingskde., Pflanzenschutz, Umweltschutz*, 1993, 66:48.

Lentza-Rizos Ch. and Avramides E.J., Pesticide Residues in Olive Oil, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 1995, 141:111.

Lentza-Rizos Ch., Avramides E.J., Cherasco F., Low-temperature clean-up method for the determination of organophosphorus insecticides in olive oil, *J. Chromatogr. A*, 2001, 912:135.

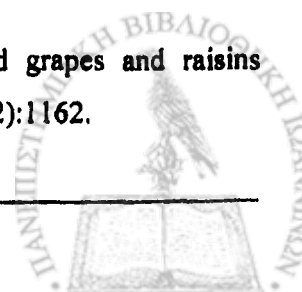
Lentza-Rizos Ch., Avramides E.J., Determination of residues of fenthion and its oxidative metabolites in olive oil, *Analyst*, 1990, 115:1037.

Lentza-Rizos Ch., Avramides E.J., Visi E., Determination of residues of endosulfan and five pyrethroid insecticides in virgin olive oil using gas chromatography with electron-capture detection, *J. Chromatogr. A*, 2001, 921:297.

Lentza-Rizos Ch., Monitoring Pesticide Residues in Olive Products: Organophosphorus Insecticides in Olives and Oil, *J. AOAC Int.*, 1994, 77(5):1096.

Lentza-Rizos, Ch.; Avramides, E.J.; Kokkinaki, K. Residues of Azoxystrobin from grapes to raisins. *J. Agric. Food Chem.* 2006, 54:138.

Lentza-Rizos, Ch.; Kokkinaki, K. Residues of cypermethrin in field-treated grapes and raisins produced after various treatments. *Food Addit. and Contam.* 2002, 19 (12):1162.



- Leone A.M., Liuzzi V.A., Gambacorta G., La Notte E., Santoro M., Alviti F., Laccone G., Guarrio A., Research on some phosphoroorganic and pyrethroid insecticide residues in oil extracted from olives subjected to guided field control trials against *Dacus oleae*, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 1990, 65:17.
- Levnedsmiddelstyrelsen, Nordiske næringsstofanbefalinger, 1996, LST-Nyt, 4 (στη Γερμανική).
- Martínez J., Pérez J., Moreno E. and Ramos-Cormenzana A., Incidencia del efecto antimicrobiano del alpechín en su posible aprovechamiento, *Grasas y Aceites*, 1986, 37 (4):215 (στην Ισπανική).
- Masque N., Marce M., Borrul F., New polymeric and other type of sorbents for solid-phase extraction of pollar organic micropollutants from environmental water, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 1998, 17:384.
- Mayer L.M., Poole F.C., Identification of the procedural steps that affect recovery of semi-volatile compounds by solid-phase extraction using cartridge and particle-loaded membrane (disk) devices, *Anal. Chim. Acta*, 1994, 294:113.
- Method No. 970.52. In *Official Methods of Analysis of the AOAC International*, 16th ed.; Cuniff, P. Ed.; AOAC International: Arlington, VA, USA, 1995; Vol. 1, p. 1.
- Minguez-Mosquera M.I., Gandul-Rojas B. and Gallardo-Guerrero M.L., Rapid method of quantification of chlorophylls and carotenoids in virgin olive oil by HPLC, *J. Agric. Food Chem.*, 1992, 40:60.
- Montedoro G., Bertuccioli M., and Anichini F., Aroma analysis of virgin olive oil by headspace volatiles and extraction techniques. In *Flavor of Food and Beverages, Chemistry and Technology*, eds: G. Charalampous and G. Inglett, Academic Press, N.Y., 1978.
- Montiel B., Jones O., Alternative methods for controlling the olive fly, *Bactrocera oleae*, involving semiochemicals, *IOBC/WPRS Buletin*, 2002, 25:1.
- Najmanova K., Rozmarynowska, B.A. D., Duteau M., Garcia M. L., Improving the environment through CAP reform, with a special focus on olive oil production, Centre for Environmental Studies, June 2003.



Βιβλιογραφία

- Niaounakis M. and Halvadakis C.P., *Olive-Mill Waste Management: Literature Review and Patent Survey*, ed. Stavropoulos Ch., TYPOTHITO-GEORGE DARDANOS Publications, chapter 2, Athens, 2004.
- O'Brien R.D., *Insecticides-Action and Metabolism*, Academic Press, New York & London, 1967, 33/34:322.
- Patel K., Fussell R.J., Hetmanski M., Goodall D.M., Keely B.J., Evaluation of gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry for the determination of organochlorine pesticides in fats and oils, *J. Chromatog. A*, 2005, 1068:289.
- Pensado L., Casais M.C., Mejuto M.C. and Cela R., Application of matrix solid-phase dispersion in the analysis of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in fish samples, *J. Chromatog. A*, 2005, 1077:103.
- Pichon V., Solid-phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water, *J. Chromatog. A*, 2000, 885:195.
- Poole C.F., Gunatilleka A.D., Sethuraman R., Contributions of theory to method development in solid-phase extraction, *J. Chromatog. A*, 2000, 885:17.
- Poulsen, M.E.; Hansen, H.K.; Sloth, J.J.; Christensen, H.B.; Andersen, J.H. Survey of pesticide residues in table grapes: Determination of processing factors, intake and risk assessment. *Food Addit. and Contam.* 2007, 24 (8):886.
- Psomiadou E. and Tsimidou M., Simultaneous HPLC determination of tocopherols, carotenoids and chlorophylls for monitoring their effect on virgin olive oil oxidation, *J. Agric. Food Chem.*, 1998, 46:5132.
- Rahmani M. and Csallany A.S., Chlorophyll and β -Carotene pigments in Moroccan virgin olive oil measured by HPLC, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1991, 68:672.
- Ramesh A., Balasubramanian M., Rapid preconcentration method for the determination of pyrethroid insecticides in vegetable oils and butter fat and simultaneous determination by gas chromatography-electron capture detection and gas chromatography-mass spectrometry, *Analyst*, 1998, 123:1799.



- Ranalli A. and Angerosa F., Integral Centrifuges for Olive Oil Extraction. The Qualitative Characteristics of Products, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1996, 73:417.
- Rasmussen, R. R.; Poulsen, M. E.; Hansenz, H. C. B. Distribution of multiple pesticide residues in apple segments after home processing. *Food Addit. and Contam.* 2003, 20 (11):1044.
- Rastrelli L., Totaro K., De Simone F., Determination of organophosphorus pesticide residues in Cilento (Campania, Italy) virgin olive oil by capillary gas chromatography, *Food Chem.*, 2002, 79:303.
- Reiffstrup T.K., Combined actions of pesticides in food, *Fødevare Rapport 2002:19*, 1st ed., 1st Circulation, July 2002, Danish Veterinary and Food Administration.
- Renwick A.G., Pesticide residue analysis and its relationship to hazard characterisation (ADI/ARfD) and intake estimations (NEDI/NESTI), *Pest Manag Sci*, 2002, 58:1073.
- Ruediger, G. A.; Pardon, K. H.; Sas A. N.; Godden, P. W.; Pollnitz A. P. Fate of pesticides during the winemaking process in relation to malolactic fermentation. *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53:3023.
- Sakkas V.A., Lambropoulou D.A., Sakellarides T.M., Albanis T.A., Application of solid-phase microextraction for monitoring the photocatalytic decomposition of fenthion and parathion in aqueous TiO₂ suspensions, 2002, *Anal. Chim. Acta*, 467:233.
- Sánchez A.G., Martos N.R., Ballesteros E., Multiresidue analysis of pesticides in olive oil by gel permeation chromatography followed by gas chromatography-tandem mass-spectrometric determination, *Anal. Chim. Acta*, 2006, 558:53.
- Sanchez R., Vásquez A., Riquelme D., and Villén J., Direct Analysis of Pesticide Residues in Olive Oil by On-Line Reversed Phase Liquid Chromatography-Gas Chromatography Using an Automated Through Oven Transfer Adsorption Desorption (TOTAD) Interface, *J. Agric. Food Chem.*, 2003, 51:6098.
- Santi R. & Giacomelli R., Metabolic fate of P³²-labelled Dimethoate in olive fruits and some toxicological implications, *J. Agric. Food Chem.*, 1962, 10(3):257.
- Schnoor J.L., Ed., *Fate of Pesticides and Chemicals in the Environment*, Wiley Interscience, New York, Environmental Science and Technology Series, 1992, p. 436.



Seed J., Brown R.P., Olin S.S., Forna J.A., Chemical Mixtures: Current Risk Assessment Methodologies and Future Directions, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 1995, 22 (1):76.

Sharaf N.S., Life history of the olive fruit fly, *Dacus olea* (Gmel.) (Diptera: Tephritidae), and its damage to olive fruit in Tripolitania, *Zeitschrift fur Angewandte Entomologie*, 1980, 89:390.

Snyder L.R., *Principles of absorption chromatography*, ed. Marcel Dekker, New York, 1964.

Solomon K.R., Baker D.B., Richards R.P., Dixon K.R., Klaine S.J., La Point T.W., Kendall R.J., Weisskopf C.P., Giddings J.M., Giesy J.P., Hall L.W. Jr., Williams X.M.: Ecological risk assessment of Atrazine in north American surface waters, *Environ. Toxicol. Chem.*, 1996, 15:31.

Stefanouadaki E., Kotsifaki F. and Koutsaftakis A., Sensory and chemical profiles of three European olive varieties (*Olea europea* L); an approach for the characterization and authentication of extracted oils, *J. Sci Food Agric*, 2000, 80:381.

Štěpán, R.; Tichá, J.; Hajšlová, J.; Kovalczuk, T.; Kocourek V. Baby food production chain: Pesticide residues in fresh apples and products. *Food Addit. and Contam.* 2005, 22 (12):1231.

Sýkora D., Tesaová E., Popl M., Interactions of basic compounds in reversed phase high-performance liquid chromatography. Influence of sorbent character, mobile phase composition and pH on retention of basic compounds, *J. Chromatog. A*, 1997, 758:37.

Tasioula-Margari M. and Okogeri O., Isolation and Characterization of Virgin Olive Oil Phenolic Compounds by HPLC/UV and GC-MS, *J. Food Sci.*, 2001, 66:530.

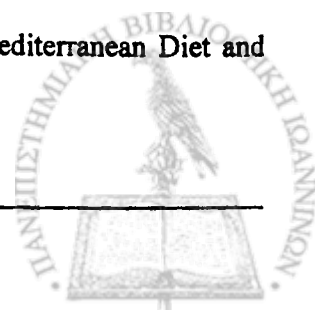
Tasioula-Margari M., Okogeri O., Simultaneous determination of phenolic compounds and tocopherols in virgin olive oil using HPLC and UV detection, *Food Chem.*, 2001, 74:377.

Thacker J.R.M., *Arthropod pest control*, Cambridge University Press, United Kingdom, 2002.

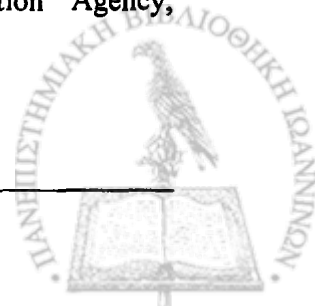
Thurman E.M., Mills M.S., *Solid-Phase Extraction. Principles and Practice*, Wiley, New York, 1998.

Tomlin C. ed., *The Pesticide Manual*, 10th ed., RSC/BCPC: Cambridge, 1994.

Trichopoulou A., Costacou T., Bamia C., Trichopoulos D. Adherence to a Mediterranean Diet and Survival in a Greek Population, *N. Engl. J. Med.* 2003, 348 (26):2599.



- Tsatsakis A.M., Tsakiris I.N., Tzatzarakis M.N., Agourakis Z.B., Tutudaki M., Alegakis A.K., Three year study of fenthion and dimethoate pesticides in olive oil from organic and conventional cultivation, *Food Addit. and Contam.*, **2003**, 20 (6):553.
- Tsiropoulos, N. G.; Aplada-Sarlis, P.G.; Miliadis, G.E. Evaluation of teflubenzuron residue levels in grapes exposed to field treatments and in the must and wine produced from them. *J. Agric. Food Chem.* **1999**, 47:4583.
- Tsoutsis C., Konstantinou I., Hela D., Albanis T., Screening method for organophosphorus insecticides and their metabolites in olive oil samples based on headspace solid – phase microextraction coupled with gas chromatography, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, Volumes 573–574, p. 216.
- Tsoutsis Ch., Albanis T., Optimization of headspace solid-phase microextraction conditions for the determination of organophosphorus insecticides in olive oil, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **2004**, 84:3.
- Tzouramani E., Mattas K., Fotopoulos Ch. (1999) Olive Oil, In *Mediterranean products as traditional Greek products and the future of their supporting measures*, eds. Apostolopoulos K. Fotopoulos Ch. (στην Ελληνική).
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA), EPA 738-R-02-013, November 2002.
http://www.epa.gov/oppsrrd1/reregistration/endosulfan/finalefed_riskassess.pdf
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Pesticides Industry Sales and Usage 2000 and 2001-Market Estimates, by Kiely T., Donaldson D., Grube A., Biological and Economic Analysis Division Office of Pesticide Programs Office of Prevention, Pesticides, and Toxic Substances, U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC 20460, May 2004.
- U.S. Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programmes (EPA U.S.) (2000): List of Chemicals Evaluated for Carcinogenic Potential, U.S. EPA Office of Pesticide Programmes, Washington, DC, USA.
- U.S. EPA, Office of Pesticide Programmes (2000): Science Policy on The Use of Data on Cholinesterase Inhibition for Risk Assessments of Organophosphorous and Carbamate Pesticides, Office of Pesticide Programme, US Environmental Protection Agency, Washington, USA (1).



Βιβλιογραφία

- U.S. EPA, Office of Pesticide Programmes (2000): Science Policy on the Use of Data on Cholinesterase Inhibition for Risk Assessments of Organophosphorous and Carbamate Pesticides, p. 16. Office of Pesticide Programme, US Environmental Protection Agency, Washington, USA (2).
- U.S. EPA, Supplementary guidance for conducting health risk assessment of chemical mixtures, U.S. EPA, August, 2000b, EPA/630/R-00/002.
- Verschoye R.D., Aldridge W.N., Structure-activity relationships of some pyrethroids in rats, *Arch Toxicol*, 1980, 45:325.
- Vlyssides A.G., Loizidou M., Gimouhopoulos K. and Zorpas A., Olive oil processing wastes production and their characteristics in relation to olive oil extraction methods, *Fresen. Environ. Bull.*, 1998, 7 (5-6):308.
- Vreuls J.J., Swen R.J.J., Goudriaan V.P., Kerkhoff M.A.T., Jongenotter G.A., Brinkman U.A.T., Automated on-line gel permeation chromatography-gas chromatography for the determination of organophosphorous pesticides in olive oil, *J. Chromatogr. A*, 1996, 750:275.
- Wang T.C., Kadiac T., Lenahan R., Persistence of Fenthion in aquatic environment, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1989, 42:389.
- Wang T.C., Lenahan R.A., Tucker J.W.Jr., Deposition and persistence of aerially applied fenthion in a florida estuary, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1987, 38:226.
- WHO, World Health Organization (1997): Guidelines for predicting dietary intake of pesticide residues (revised), Programme of Food Safety and Food Aid, Geneva, WHO 1997.
- WHO, World Health Organization (2005): The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2004, International Programme on Chemical Safety, Geneva, WHO 2005.
- Wikipedia, the free encyclopedia.htm, <http://en.wikipedia.org>
- Wolter K.M., An investigation of some estimators of variance for systematic sampling, *Journal of the American Statistical Association*, 1984, Vol. 79 No 388, pp. 781-790.



- Xie W., Shiub W. and Donald Mackayb D., A Review of the Effect of Salts on the Solubility of Organic Compounds in Seawater, *Marine Environ. Res.*, **1997**, 44:429.
- Yaguë C., Bayarri S., Conchello P., Lázaro R., Pérez-Arquillué C., Herrera A., and Ariño A., Determination of Pesticides and PCBs in Virgin Olive Oil by Multicolumn Solid-Phase Extraction Cleanup Followed by GC-NPD/ECD and Confirmation by Ion-Trap GC-MS, *J. Agric. Food Chem.*, **2005**, 53:5105.
- Yaron B., Gerstl Z., Spencer W.F., in *Advances in soil science*, vol. 3, Springer Verlag editions, NY, 1985, p. 122.
- Zabik, M. J.; El-Hadidi, M. F. A.; Cash, J. N.; Zabik, M. E.; Jones A. L. Reduction of azinphos-methyl, chlorpyrifos, esfenvalerate, and methomyl residues in processed apples. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, 48:4199.
- Zepp R.G. and Cline D.M., Rates of direct photolysis in the aquatic environment, *Environ. Science and Technology*, **1977**, 11:359.
- Αλμπάνης Τ.Α. Μελέτη της υδρόλυσης, της προσρόφησης και της διάσπασης των φυτοφαρμάκων *metihyl parathion, lindane και atrazine σε φυσικά υποστρώματα*, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα 1987.
- Αλμπάνης Τ.Α., *Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος*, Ιωάννινα 1999.
- Βουδούρης Ε.Κ., Κοντομηνάς Μ.Γ., *Ανάλυση τροφίμων: Θεωρία και εφαρμογές*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1997.
- Γιαννοπολίτης Κ.Ν. *Οδηγός Γεωργικών Φαρμάκων*, ΑγροΤύπος ΑΕ, Αθήνα, 1997.
- Δαρμής Ι. *Οδηγός Φυτοπροστασίας*, Εκδόσεις Ψύχαλου, 1991.
- Θωμόπουλος Δ. Χ., *Τεχνολογία Γεωργικών Βιομηχανιών*, ΕΜΠ, 1981.
- Κώδικας Τροφίμων και Ποτών, Τόμος 2, Κεφάλαιο VIII, Άρθρο 71, Παράρτημα Ι και ΙΙ, Εθνικό Τυπογραφείο, Αθήνα, 1998.
- Μουρκίδης Γ.Α., *Γεωργική Χημεία Γ', Γεωργική Φαρμακολογία*, Θεσσαλονίκη, 1974.
- Μπαλατσούρας Δ. Γ., *Σύγχρονη ελαιοκομία*, Τόμος τέταρτος: Η ελαιουργία, Αθήνα, 1999.



Βιβλιογραφία

Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων:

http://www.minagric.gr/syspest/syspest_ENEMY_crops.aspx



**Ανάπτυξη αναλυτικής μεθοδολογίας και εφαρμογή της στον προσδιορισμό
επιλεγμένων φυτοφαρμάκων στην ελιά και το ελαιόλαδο κατά την
διαδικασία παραγωγής του**

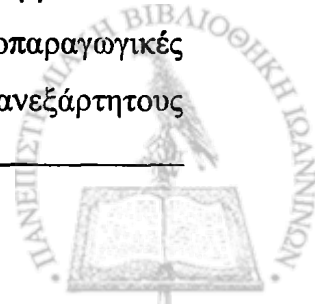
Διδακτορική Διατριβή

Ελπινίκη Αμβράζη

Περίληψη

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η υπολειμματικότητα 35 δραστικών ουσιών που έχουν χρησιμοποιηθεί εντατικά στην καλλιέργεια της ελιάς σε περιοχές της Μεσογείου, στο ελαιόλαδο. Οι δραστικές ουσίες που μελετήθηκαν καταλαμβάνουν ένα μεγάλο εύρος πολικότητας ($\log K_{ow}$ από -0,74 έως 7,0) και περιλαμβάνουν ενώσεις εντομοκτόνου δράσης από διαφορετικές χημικές κατηγορίες: 17 οργανοφωσφορικές, 6 πυρεθροειδείς, τα δυο ισομερή του οργανοχλωριωμένου endosulfan και μια τριαδιαζίνη το buprofezin και ενώσεις ζιζανιοκτόνου δράσης: τρεις τριαζίνες, ένα φθαλικό εστέρα το chlorthal dimethyl και ένα τριφθοριωμένο, το oxyfluorfen. Ανάμεσα στις ενώσεις που μελετήθηκαν συμπεριλήφθηκαν και μη εγκεκριμένες πλέον στην καλλιέργεια της ελιάς ενώ μελετήθηκαν και οι fenthion sulfoxide, fenthion sulfone, omethoate, και endosulfan sulfate ως οι κύριοι μεταβολίτες οξείδωσης των πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων στην καλλιέργεια της ελιάς fenthion, dimethoate και endosulfan αντίστοιχα. Οι εν λόγω μεταβολίτες παρουσιάζουν υψηλότερη τοξικότητα από τις μητρικές ενώσεις.

Εκτός από την αναλυτική πρόκληση του πολύ-υπολειμματικού προσδιορισμού στο ελαιόλαδο, στόχος της μελέτης ήταν η εφαρμογή της μεθόδου σε δείγματα ελαιολάδου διαφορετικών κατηγοριών και από διαφορετικές ελαιοπαραγωγικές περιοχές της Ελλάδας, για την καταγραφή της ύπαρξης και των επιπέδων συγκέντρωσης των επιλεγμένων ενώσεων σε αυτά αλλά και την εκτίμηση του κινδύνου των καταναλωτών από τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων που μπορεί να βρίσκονται στο ελαιόλαδο. Συνολικά αναλύθηκαν 100 δείγματα ελαιολάδου, στα οποία συμπεριληφθήκαν τυποποιημένα ελαιόλαδα (συμβατικά και βιολογικά) και παρθένα ελαιόλαδα τα οποία συλλέχθηκαν από διάφορες ελαιοπαραγωγικές περιοχές της Ελλάδας (συμβατικών και βιολογικών καλλιεργειών από ανεξάρτητους



παραγωγούς στην Κρήτη, Πελοπόννησο, Μυτιλήνη, Πρέβεζα, Ζάκυνθο, Χαλκιδική και Φθιώτιδα).

Η μελέτη της υπολειμματικότητας των φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο, ολοκληρώθηκε με τον προσδιορισμό των συντελεστών συγκέντρωσης επιλεγμένων ενώσεων στο ελαιόλαδο κατά τις πιο διαδεδομένες και σύγχρονες διεργασίες παραλαβής ελαιολάδου: με φυγοκέντριση σε οριζόντιο φυγοκεντρικό σύστημα τριών (Π3) και δύο φάσεων (Π1), αλλά και στη διεργασία σε φυγοκεντρικό σύστημα δυόμιση φάσεων (Π2), λειτουργία η οποία παρέχεται στα οριζόντια φυγοκεντρικά συστήματα δυο φάσεων. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε εργαστηριακά προσομοιάζοντας τις ανωτέρω τεχνικές παραλαβής παρθένου ελαιολάδου ενώ ταυτόχρονα συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν για υπολείμματα φυτοφαρμάκων δείγματα ελαιόκαρπου, ελαιοζύμης, ελαιολάδου και υδατικών αποβλήτων ελαιοτριβείου κατά την διάρκεια ελαιοποιήσεων σε συμβατικά ελαιοτριβεία τριών ελαιοπαραγωγικών περιοχών στην Ελλάδα. Ο στόχος του προαναφερόμενου ελέγχου ήταν η εκτίμηση των συντελεστών συγκέντρωσης των τυχών υπολειμμάτων στο ελαιόλαδο στις πραγματικές συνθήκες και επίπεδα συγκέντρωσης των επιλεγμένων ενώσεων και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα πειραματικά αποτελέσματα. Για τη μελέτη της υπολειμματικότητας των επιλεγμένων ενώσεων στο ελαιόλαδο κατά τις διάφορες διεργασίες παραγωγής του και την εκτίμηση των συντελεστών συγκέντρωσης των συνηθέστερα ευρισκόμενων δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο αναπτύχθηκαν αντίστοιχες αναλυτικές μέθοδοι των επιλεγμένων ενώσεων στον ελαιόκαρπο, στην ελαιοζύμη και στα υδατικά απόβλητα ελαιοτριβείου (ΥΑΕ).

Αρχικά αναπτύχθηκε η μέθοδος προσδιορισμού των 35 αναλυτών στο ελαιόλαδο. Για την ανάκτηση των αναλυτών από το λιπαρό υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της υγρού-υγρού εκχύλισης (LLE) η οποία συνδυάζει τα πλεονεκτήματα των λιγότερων περιορισμών στους μεγάλου εύρους φυσικοχημικών ιδιοτήτων αναλύτες, έχει χαμηλό κόστος και δεν απαιτεί την χρήση ειδικού εξοπλισμού. Η βελτιστοποίηση της LLE επιτεύχθηκε με την μελέτη τριών διαδικασιών LLE οι οποίες περιλάμβαναν: α) την κατανομή των αναλυτών στο διάλυμα του ελαίου σε εξάνιο και στο ακετονιτρίλιο, β) την κατανομή των αναλυτών στο διάλυμα ελαίου σε κορεσμένο σε ακετονιτρίλιο εξάνιο και κορεσμένο ακετονιτρίλιο σε εξάνιο και γ) στην κατανομή των αναλυτών στο έλαιο και στο ακετονιτρίλιο. Ο καθαρισμός του λιπαρού εκχυλίσματος επιλέχθηκε να μελετηθεί με την τεχνική εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) σε συνδυασμό με την αέρια χρωματογραφία σε δυο εκλεκτικούς ανιχνευτές

(GC-NPD, GC-ECD), δοκιμάζοντας ποικιλία προσροφητικών υλικών για την επιλογή του καταλληλότερου υλικού ή συνδυασμού αυτών στον πολύ-υπολειμματικό προσδιορισμό που επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί. Συνολικά μελετήθηκαν οκτώ προσροφητικά υλικά, τέσσερα ανάστροφης φάσης ή προσρόφησης (ENVI-Carb, N-Alumina, Florisil και C18) και τέσσερα κανονικής ή ασθενούς ανάστροφης φάσης (Ph, Diol, CN, NH₂).

Η υγρού-υγρού εκχύλιση του εξανικού διαλύματος ελαιολάδου με διαλύτη εκχύλισης ακετονιτρίλιο και ο καθαρισμός του εκχυλίσματος στην μικροστήλη ENVI-Carb, έδωσε τα ικανοποιητικότερα αποτελέσματα για όλες τις επιλεχθείσες ενώσεις. Για τον προσδιορισμό των ενώσεων με GC-ECD στη μέθοδο ενσωματώθηκε και ένα επιπλέον στάδιο καθαρισμού κατά το οποίο το εκχύλισμα μετά τον καθαρισμό σε μικροστήλη ENVI-Carb υποβάλλεται σε νέο καθαρισμό με τη χρήση μικροστήλης Diol. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου που αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό των 35 δραστικών ουσιών στο ελαιόλαδο κυμάνθηκαν από 0,4 έως 14,5 μg/kg, οι ανακτήσεις από 70,9 έως 107,4% και η επαναληψιμότητα της μεθόδου κυμάνθηκε από 2,4 έως 11,4%.

Η μέθοδος καθαρισμού που αναπτύχθηκε για το ελαιόλαδο εφαρμόστηκε με επιτυχία στα λιπαρά υποστρώματα ελαιοζύμης και ελαιόκαρπου. Η εκχύλιση των ενώσεων από τον ελαιόκαρπο πριν τον καθαρισμό του εκχυλίσματος περιλαμβάνει την πολυτοποίηση αντιπροσωπευτικού δείγματος ελαιόκαρπου, την απομάκρυνση του πυρήνα και την απομάκρυνση της υγρασίας με προσθήκη Na₂SO₄, πριν την υγρού-στερεού εκχύλιση με διαλύτη εκχύλισης ακετονιτρίλιο. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου κυμάνθηκαν από 0,4 έως 24,0 μg/kg, οι ανακτήσεις από 71,6 έως 110,7% και η επαναληψιμότητα της μεθόδου από 4,8 έως 11,9%. Η εκχύλιση των ενώσεων από την ελαιοζύμη πριν το καθαρισμό του εκχυλίσματος με την μέθοδο που αναπτύχθηκε για το ελαιόλαδο επιτεύχθηκε με λυοφιλοποίηση αντιπροσωπευτικού δείγματος ελαιοζύμης και την εκχύλιση του δείγματος με διαλύτη εκχύλισης ακετονιτρίλιο. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου κυμάνθηκαν από 0,3 έως 9,8 μg/kg, οι ανακτήσεις από 69,6 έως 108,5% και η επαναληψιμότητα της μεθόδου από 0,5 έως 10,3%.

Η εκχύλιση των 35 δραστικών ουσιών από τα ΥΑΕ, επιτεύχθηκε με εκχύλιση LLE και διαλύτη εκχύλισης κανονικό εξάνιο. Ο προσδιορισμός των επιλεγμένων αναλυτών με GC-NPD επιτεύχθηκε χωρίς καθαρισμό του δείγματος ενώ ο προσδιορισμός των δραστικών ουσιών στον GC-ECD πραγματοποιήθηκε μετά από καθαρισμό των δειγμάτων με SPE σε



μικροστήλη Diol και καθαρισμό με μικροεκχύλιση υγρού-υγρού με ακετονιτρίλιο. Τα όρια ανίχνευσης των 35 δραστικών ουσιών που αναλύθηκαν με την μέθοδο που αναπτύχθηκε κυμάνθηκαν από 0,2 έως 2,6 μg/L, οι ανακτήσεις από 43,7 έως 107% και η επαναληψιμότητα της μεθόδου από 5,8 έως 15,1%.

Στην εξέταση των συμβατικών δειγμάτων ελαιολάδου, στο 10% δεν προσδιορίστηκαν υπολείμματα ενώ στα υπόλοιπα δείγματα, προσδιορίστηκαν 20 δραστικές ουσίες εντομοκτόνου δράσης. 16 από τις 20 δραστικές ουσίες που προσδιορίστηκαν συνολικά, ανιχνεύθηκαν και στα δείγματα ελαιοκάρπου και ελαιοζύμης. Στα δείγματα των ΥΑΕ προσδιορίστηκαν υπολείμματα των πιο συχνά προσδιορισθέντων εντομοκτόνων σε όλα τα είδη δειγμάτων που εξετάστηκαν: dimethoate (και του μεταβολίτη του omethoate), fenthion (και των μεταβολιτών fenthion sulfoxide και fenthion sulfone) και endosulfan (και του μεταβολίτη του endosulfan sulfate), αλλά και των πολικών οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων diazinon και methidathion. Όλες οι θετικές ανιχνεύσεις επιβεβαιώθηκαν με GC-MS όπου αναπτύχθηκε μέθοδος SIM για τους επιλεγμένους αναλύτες.

Σε έξι δείγματα συμβατικού ελαιολάδου βρέθηκαν υπολείμματα δραστικών ουσιών που έχουν ευρεία χρήση στην Ελληνική γεωργία αλλά δεν συνιστανται πλέον στην καλλιέργεια της ελιάς σε ποσότητα ελάχιστα άνω των επιτρεπτών ορίων που δίνονται για τον ελαιόκαρπο. Στα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα παρουσιάστηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων, αλλά και τα περισσότερα σε είδος. Στα δείγματα βιολογικής καλλιέργειας προσδιορίστηκαν υπολείμματα του μη εγκεκριμένου στην καλλιέργεια της ελιάς εντομοκτόνου endosulfan.

Οι εκτιμώμενες δόσεις πρόσληψης φυτοφαρμάκων μέσω της κατανάλωσης ελαιολάδου υπολογίστηκαν πολύ χαμηλές σε σχέση με τις αποδεκτές ημερήσιες προσλήψεις για όλες τις δραστικές ουσίες που μελετήθηκαν χαρακτηρίζοντας έτσι τον κίνδυνο χρόνιας τοξικότητας από την πρόσληψη φυτοφαρμάκων μέσω του ελαιολάδου για μηδαμινό για όλες τις πληθυσμιακές ομάδες που μελετήθηκαν (άντρες, γυναίκες, παιδιά). Ωστόσο, η μελέτη αφορά την πρόσληψη των συγκεκριμένων ενώσεων μόνο από το ελαιόλαδο και όχι από την συνολική ημερήσια διατροφή και στηρίζεται στην παραδοχή ότι δεν υπάρχουν φαινόμενα ανταγωνιστικής ή συνεργιστικής δράσης μεταξύ των διαφορετικών υπολειμμάτων ή/και άλλων τοξικών ουσιών που μπορεί να περιέχονται στο ίδιο δείγμα.



Οι συντελεστές επεξεργασίας των οκτώ δραστικών ουσιών που προσδιορίστηκαν πειραματικά κυμάνθηκαν από $0,47 \pm 0,08$ για το dimethoate (Π3) έως $5,15 \pm 1,47$ για το fenthion (Π3). Η ποσότητα του νερού που προστίθεται κατά την ελαιοποίηση βρέθηκε ότι μπορεί να μειώσει τους συντελεστές επεξεργασίας συγκεκριμένων υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων ενώ μπορεί να οδηγήσει και στον σχηματισμό υψηλότερων συγκεντρώσεων μεταβολιτών τους. Η περιεχόμενη υγρασία του ελαιοκάρπου βρέθηκε να συμβάλλει στην ποσότητα του νερού στην ελαιοποίηση, επηρεάζοντας έτσι ανάλογα τους συντελεστές συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών στο παραγόμενο έλαιο.



**Development and application of a multiresidue method for the
determination of selected pesticide residues in olives and olive oil during the
different olive oil extraction processes**

Thesis

Elpiniki Amvrazi

Summary

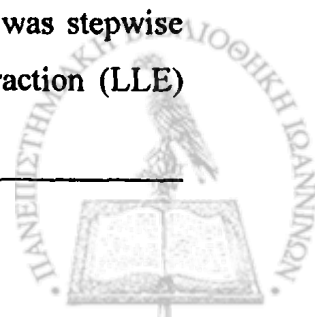
Olive growers lose in yield annually approximately 15% because of the attack of such pests as *Dacus oleae*, *Saissetia oleae*, *Prays oleae*, *Hylesinus olivine* and *Phloetribus scarabaeoides*. In Mediterranean countries that olive production consist a major purse string, this loss translates into huge mark up of lost revenue per year and to confront the problem large amounts of pesticides, are being applied on olive groves. Persistent pesticides can affect negatively human health and thereby the determination of pesticide residues in olives and olive by-products is of great importance. Singularly significant is judged the monitoring of pesticide residues in olive oil that is obtained from the fruit by mild fermentations, is suitable to be consumed in its natural state whereas its consumption is increasing nowadays due to its proofed beneficial effects in human heath. Furthermore, the quantity of lipophilic pesticide residues in olives is expected to be concentrated in olive oil (1 kg olive oil could be produced in average from 4 kg olives) and this may lead in accumulation of a wide range of such organic pollutants in its body. There is therefore a need for rapid and reliable controls using multi-residue methods with respect the consumer's exposure to pesticide residues in olive oil. European Union established MRLs of pesticides in the commodity of olives and Codex Alimentarius Commission accessory of olives has established MRLs for six pesticides in olive oil. Current legislation is limited on MRLs of pesticides in olive oil and the proposed confrontation practice to ensure that the residual levels in olive oil are in safe levels is the establishment and application of processing factors in the established MRLs in raw commodity.

In the framework of the above mentioned remarks the development of a multi-residue method for the analysis of pesticides from different chemical families with a wide range of

physicochemical properties in a difficult substrate in such analysis as is olive oil, was the primary aim of the present study. The objective of the second part of this work was the application of the method developed for the determination of the occurrence and levels of the selected pesticides in different types of olive oil samples and the consequently assessment of potential health hazards by comparing the estimated daily intakes of persistent pesticides with acceptable daily intakes (ADIs) of the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) and World Health Organization (WHO). That estimation could further indicate the contribution of olive oil in the chronic risk of pesticide residues consumption in the Mediterranean diet. Processing factors of the pesticides persist on raw olives in olive oil production as well as the influence of water addition during olive oil extraction in these processing factors was the sight of the last part of this work. The development of respective analytical methods in olives, olive paste and olive mill waste waters were also challenging in view of the estimation of the occurrence and levels of the selected pesticides in all olive by products during olive oil production and the consequent calculation of the processing factors of the pesticides detected, in olive oil.

In chapter 6 are described the multi-residue methods developed for the determination of 31 active substances from different chemical families of pesticides and four oxidative metabolites of the three most important insecticides (dimethoate, fenthion and endosulfan) in terms of extent use and persistence in olive groves in olive oil, olives, olive paste and olive mill waste waters. From the 31 active substances studied, 26 have been used in olive cultivars as insecticides and belong in four different chemical families (pyrethroids, organophosphorus, triadiazines and organochlorines) and 5 have been used as herbicides of three different chemical families (triazines, phthalic acids and trifluoromethyl compounds). Selected pesticides were analysed by GC using two specific detectors, a nitrogen phosphorus detector (NPD) and an electron capture detector (ECD). Pyrethroids, organochlorines, a phthalic acid and a trifluoromethyl compound were determined by GC-ECD using a ZB-5 column and triazines, a triadiazine and organophosphorus pesticides were determined by GC-NPD using a ZB-1 column. A selected ion monitoring method was also developed for the confirmation of the results by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

The analytical method for the multi residue determination in olive oil was stepwise developed, optimized and evaluated. For this purpose three liquid-liquid extraction (LLE)



procedures based on a) partition of pesticides between acetonitrile (ACN) and oil solution in *n*-hexane, b) partition of pesticides between saturated ACN with *n*-hexane and oil solution in *n*-hexane saturated with ACN, and c) partition of pesticides between ACN and oil, were tested for the optimization of the highest pesticide recoveries with the lowest oil residue in the final extracts. Experimental tests were performed in order to study the efficiency of different clean up procedures with N-Alumina, Florisil, C18 and ENVI-Carb solid phase extraction (SPE) cartridges for the compounds analysed by GC-NPD. A second step of clean up was also performed for the compounds analysed by GC-ECD, by using phenyl bonded silica (Ph), diol bonded silica (Diol), cyanopropyl bonded silica (CN), and amino propyl bonded silica (NH₂) solid phase extraction (SPE) cartridges. LLE of the oil solution in hexane with ACN followed by an ENVI-Carb SPE clean up of the extract gave the best results for all target compounds. The ACN extract was additionally cleaned through a Diol-SPE cartridge for the determination of pesticides analyzed mainly by GC-ECD. Pesticide recoveries from virgin olive oil spiked with 20, 100 and 500 µg/kg concentrations of pesticides ranged from 70.9 to 107.4%, pesticide quantification limits were low enough and the precision, expressed as relative standard deviation (R.S.D.) ranged from 2.4 to 12.0%.

The proposed clean up method was applied successfully for the residue determination of the selected pesticides in olive and olive paste samples. The method developed for the determination of the 35 pesticides in olives included the solid liquid extraction of the pesticides from olive pulp previously homogenised with Na₂SO₄ with extraction solvent ACN and the optimized clean up method coupled with GC in olive oil. The same method was applied in olive paste samples but in these samples a different dehydration method using lyophilization was tested in the initial sample preparation. Pesticide recoveries from olives ranged from 71.6-110.7% and from olive paste from 69.6-108.5%. Both methods feature good sensitivity also and quantification limits far below the MRLs established by E.C. for the commodity of olives.

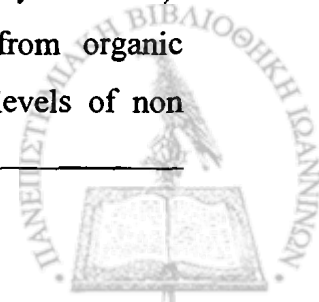
The method developed for the determination of the selected pesticides in OMWW included the LLE of the pesticides from wastewater samples with extraction solvent hexane. Pesticides analyzed by GC-NPD were determined in hexane extracts without further clean up whereas pesticides analysed by GC-ECD were determined in extracts previously cleaned

through the Diol SPE clean up optimized for the pesticide determination in olive oil and an additionally LLE clean up with ACN. Pesticides recoveries from OMWW with the method developed ranged from 43.7-107.0%, pesticide quantification limits from 0.2-2.6 µg/L and the precision, expressed as relative standard deviation (R.S.D.) ranged from 5.8 to 15.1%.

The proposed method for the multiresidue determination of the 35 pesticides in olive oil was applied successfully in 100 olive oil samples (chapter 7). Most of the samples analysed were obtained from individual growers at the time of their production in olive mills, during the olive crop period 2004-2005. These samples were classified according to their quality characteristics in extra virgin, virgin and lampante olive oil samples and occurrence and levels of pesticides were further discussed. Organic cultivars samples as well as commercial packed extra virgin and olive oil samples were also included in this survey in order to cover the largest part of Greek consumer's supply in olive oil during 2004-2005.

Results of the extended monitoring performed in different types of olive oil show that 10% of the samples produced from fruits of conventional cultivars contained no detectable residues whereas in the rest samples 20 of the 35 pesticides studied were detected. Without taking into account the isomers and the metabolites determined, the number of pesticide residues detected in each sample ranged from 1 to 7. Dimethoate and fenthion were found to be the most frequent determined pesticide residues in olive oil, strongly correlated each other. The other dominant pesticide determined in olive oil is endosulfan. Endosulfan sulfate was determined in the 46% of the samples analysed and the highest concentrations and detection rates observed in Cretan and extra virgin olive oil samples. The occurrence and levels of fenthion sulfoxide, fenthion sulfone, omethoate and endosulfan sulfate, the dominant oxidative metabolites of the most frequent determined insecticides were also remarked.

Pesticide residues assessment performed in different types of olive oil indicated that extra virgin olive oil contained the highest levels of pesticide residues whereas virgin olive oil and packed olive oil (consists of virgin and refined olive oils) contained pesticide residues in lower quantities. In one of the three overall lampante olive oil samples (lower quality olive oil) found among surveyed samples were detected seven different organophosphate residues at generally high concentrations (however below MRLs given for the commodity of olives). The monitoring performed in organic olive oils pointed that olive oil from organic cultivations could be contaminated with pesticide residues or contain low levels of non



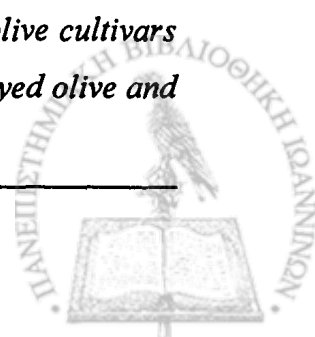
registered for use pesticides as is endosulfan that was determined in four organic olive oil samples. Furthermore pesticide residues in extra virgin olive oil samples collected from olive mills were estimated related to the origination of the samples. Samples from Peloponnisos were found to contain lower levels of pesticide residues than those from Crete and the same trend was observed in the comparison of residue data in commercial extra virgin olive oils with recorded area of origin.

Monitoring data in olive oil enabled the estimation of pesticides daily intake (EDI) in Greek consumers and the consequently assessment of potential health hazards by comparing the estimated daily intakes with acceptable daily intakes (ADIs) of the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) and World Health Organization (WHO). For there were multi-residues of pesticides present in olive oil, there is no zero risk in consumption of olive oil. However, the exposure of consumer to determined residues are far below the acceptable daily intakes (ADI).

In chapter 8, are described the oil extraction experiments from olives treated with different concentrations of a mixture of eight pesticides (azinphos methyl, chlorpyrifos, λ -cyhalothrin, deltamethrin, diazinon, dimethoate, endosulfan and fenthion) that were carried out to determine their processing factors in olive oil. These eight pesticides with the oxidative metabolites of dimethoate, endosulfan and fenthion were selected to be further studied due to their high detection rates and/or concentration levels in the primary monitoring performed and according their availability in commerce. Pesticide concentrations used in olive treatments were low, among the range of concentrations determined in olive oil samples and the MRLs given by E.C. for the commodity of olives. Spiked olives were processed into oil using three different procedures that differed in water addition after paste malaxation. Samples were processed into oil in a laboratory unit made up of a stainless steel crusher, a unit of malaxation and a centrifugal separator. Pesticides determination was performed on olive samples and on extracted olive oils in order to estimate pesticide transfer factors in olive oil. In parallel, methods developed for the determination of selected pesticides in olives, olive paste and OMWW were applied successfully for the determination of the selected pesticide residues in respective samples collected during the olive oil extraction in conventional olive mills of centrifugation systems. Occurrence and levels of the selected pesticides in olives and olive by products were marked and their processing factors in olive oil were estimated.

Pesticides concentration factors in olive oil varied among the different pesticides studied and accessory of the processing factor of total endosulfan that in real samples its residue composition was different (lower levels of α - and β - endosulfan and higher in endosulfan sulfate), the other processing factors obtained with olive oil extraction procedure that imitated the three phase olive oil extraction system were similar to those calculated in oils obtained from olive mills. Processing factors of dimethoate and α -endosulfan were affected mostly by the different olive oil extraction procedures used by decreasing them as the water in extraction procedure was increased. Processing factors of diazinon, chlorpyrifos, total endosulfan and fenthion (parent compound and total) were affected less by the different olive oil extraction procedures whereas those of azinphos methyl, λ -cyhalothrin and deltamethrin were not found to be affected by the water addition used in the different olive oil extraction procedures studied. Omethoate and fenthion sulfone were not determined in any of the extraction systems studied whereas fenthion sulfoxide and endosulfan sulfate were determined in the oil obtained by demonstrating their formation during the olive oil extraction process. Fenthion sulfoxide, found to increase with the increase of water in olive oil extraction and with the increase of the initial concentration of fenthion (parent compound) in olives but these correlations were not significant in the formation of endosulfan sulfate in olive oil.

Relative to existing methods the proposed lead to a higher preconcentration of the pesticide fraction by allowing the sensitive and selective determination of pesticides with widely different physicochemical properties in olives and olive oil with similar or lower mLOD of the pesticides studied. This advantage together with the advantages of low cost, low solvent consumption and non specific instrumentation demands in sample preparation are significant since a major task of the analytical discipline is to provide reliable and cost effective methods. Method drawback is laborious but not time consuming if a large number of samples are to be analysed. The survey of pesticide residues in different types of olive oil samples performed by method application pointed the urgent need for control analysis using multiresidue methods since olive growers may use many different pesticides to ensure high quality olive oil. Some of these pesticides may also be not registered for use in olive cultivars as is Endosulfan, Chlorpyrifos and Parathion methyl that were detected in surveyed olive and



olive oil samples. Furthermore except of the residues of Dimethoate in olives the other pesticide residues concentrate in olive oil. Processing factors determined in this study were found to be related the water addition in the olive oil extraction procedure used, olive composition in water and initial concentration in olives. Thus water addition in olive oil extraction process can reduce pesticides in olive oil and the water content of olive fruits processed conduce to the same result. These results encourage further studies for further investigation on the parameters in olive oil production (e.g. malaxation temperature, microbial degradation, salinity and metal catalyzed hydrolysis) experiments that may influence and eliminate pesticide residues in olive oil.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

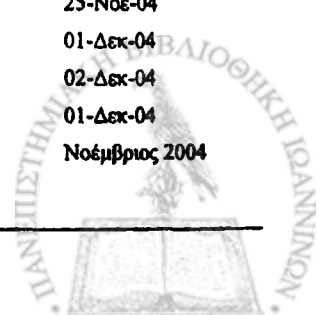
ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΤΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ



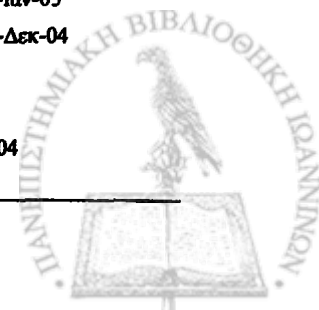
Παράρτημα Ι

Δείγματα ελαιολάδου

No/ Κωδικός	Άλλα στοιχεία	Προμηθευτής	Περιοχή προέλευσης	Ημερομηνία δευγατοληψίας
1/XS1	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	ΣΠΙΤΙΚΟ	13-Νοε-04
2/XS2	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	ΑΛΤΙΣ ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΟ (Πελοπόννησος)	13-Νοε-04
3/XS3	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	ΑΛΤΙΣ ΑΠΑΛΟ	13-Νοε-04
4/XS4	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	CARREFOUR	13-Νοε-04
5/XS5	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	ΕΛΛΑΔΙΝ (Πελοπόννησος)	13-Νοε-04
6/XS6	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	ΜΥΤΗΛΙΝΙΩ (Μυτιλήνη)	13-Νοε-04
7/XS7	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	ΝΗΣΟΣ Π.Ο.Π. (Πεζά Κρήτης)	13-Νοε-04
8/XS8	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	ΟΛΥΜΠΙΑ (Ν. Ηλείας, Πελοπόννησος)	13-Νοε-04
9/XS9	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	SPARTA GOLD (Πελοπόννησος)	13-Νοε-04
10/XS10	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	ΜΙΝΕΡΒΑ ΧΩΡΙΟ Ποικιλία Κορωνέικη	13-Νοε-04
11/XS11	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	ΜΙΝΕΡΒΑ ΟΡΕΙΝΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ (Πελοπόννησος)	13-Νοε-04
12/XS12	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	ΜΙΝΕΡΒΑ ΠΕΔΙΝΟΙ ΕΛΛΙΩΝΕΣ (Κρήτη)	13-Νοε-04
13/XS13	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	ΕΛΛΑΝΘΗ Ποικιλία Κορωνέικη	13-Νοε-04
14/XS14	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	ΣΗΤΕΙΑ Π.Ο.Π. (Κρήτη)	13-Νοε-04
15/XS15	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ Π.Ο.Π. Ποικιλία Κορωνέικη	13-Νοε-04
16/XS16	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	ΛΙΟΦΥΤΟ	13-Νοε-04
17/XS17	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	ΑΡΓΟΛΙΣ	13-Νοε-04
18/XS18	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	ΓΥΘΕΙΟΥ ΛΑΚΩΝΙΑΣ	13-Νοε-04
19/XS19	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	SPARTA	13-Νοε-04
20/SX20	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	ΓΑΙΑ ΜΕΣΟΓΕΙΟΣ ΓΗ	13-Νοε-04
21/OS21	Ελαιόλαδο	Super Market	CARREFOUR	13-Νοε-04
22/OS22	Ελαιόλαδο	Super Market	ΛΙΟΔΟΧΙ	13-Νοε-04
23/OS23	Ελαιόλαδο	Super Market	ΟΛΙΒΙΑ	13-Νοε-04
24/OS24	Ελαιόλαδο	Super Market	ΛΙΟΤΡΙΒΙ	13-Νοε-04
25/OS25	Ελαιόλαδο	Super Market	ΜΙΝΕΡΒΑ	13-Νοε-04
26/OS26	Ελαιόλαδο	Super Market	ΑΛΤΙΣ ΚΛΑΣΣΙΚΟ	13-Νοε-04
27/E55XS	Εξαιρετικό παρθένο	Super Market	ΞΕΝΙΑ	11-Ιαν-05
28/E98Og	Εξαιρετικό παρθένο - ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ	Super Market		15-Ιουλ-05
29/E99Og	Εξαιρετικό παρθένο - ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ	Super Market		15-Ιουλ-05
30/E27		Ε.Α.Σ. Πρέβεζας	Μυρσίνη-Ν. Πρέβεζας	15-Νοε-04
31/E28		Ε.Α.Σ. Πρέβεζας	Μυρσίνη-Ν. Πρέβεζας	25-Νοε-04
32/E29		Ε.Α.Σ. Πρέβεζας	Μυρσίνη-Ν. Πρέβεζας	25-Νοε-04
33/E00	ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ	Ε.Α.Σ. Πρέβεζας	Μυρσίνη-Ν. Πρέβεζας	25-Νοε-04
34/E30		Ε.Α.Σ. Πρέβεζας	Μυρσίνη-Ν. Πρέβεζας	25-Νοε-04
35/E31	ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ	Ε.Α.Σ. Πρέβεζας	Μυρσίνη-Ν. Πρέβεζας	25-Νοε-04
36/E32		Ε.Α.Σ. Πρέβεζας	Δεσποτικά-Ν. Πρέβεζας	01-Δεκ-04
37/E33		Ε.Α.Σ. Πρέβεζας	Μυρσίνη-Ν. Πρέβεζας	02-Δεκ-04
38/E34		Ε.Α.Σ. Πρέβεζας	Δεσποτικά-Ν. Πρέβεζας	01-Δεκ-04
39/E35		Ε.Α.Σ. Χαλκιδικής	Νέα Μουδανιά	Νοέμβριος 2004



No/ Κωδικός	Άλλα στοιχεία	Προμηθευτής	Περιοχή προέλευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας
40/E36		Ελαιοτριβείο Κονάκη	Μίγμα καρπών Ν. Μεσσηνίας	21-Δεκ-04
41/E37Π16		Ε.Α.Σ. Ηλείας	Δ.Δ. Ανεμοχωρίου, Δ. Βόλακος	24-Νοε-04
42/E38Π17		Ε.Α.Σ. Ηλείας	Δ.Δ. Γρύλλου, Δ. Σκυλλούντος	24-Νοε-04
43/E39Π18		Ε.Α.Σ. Ηλείας	Δ.Δ. Μίρακας, Δ. Αρχαίας Ολυμπίας	25-Νοε-04
44/E40Π19		Ε.Α.Σ. Ηλείας	Δ. Αρχαίας Ολυμπίας-Μουσείο	25-Νοε-04
45/E41Π20		Ε.Α.Σ. Ηλείας	Δ.Δ. Λυναριάς, Δ. Αρχαίας Ολυμπίας	25-Νοε-04
46/E42Π21		Ε.Α.Σ. Ηλείας	Δ.Δ. Γραϊκά, Δ. Σκυλλούντος	26-Νοε-04
47/E43Π22		Ε.Α.Σ. Ηλείας	Δ.Δ. Σάμικου, Δ. Σκυλλούντος	26-Νοε-04
48/E44Π23		Ε.Α.Σ. Ηλείας	Δ.Δ. Λυναριάς, Δ. Αρχαίας Ολυμπίας	26-Νοε-04
49/E45Π24		Ε.Α.Σ. Ηλείας	Δ.Δ. Μίρακας, Δ. Αρχαίας Ολυμπίας	26-Νοε-04
50/E46Π25		Ε.Α.Σ. Ηλείας	Δ.Δ. Ξηροκάμπου, Δ. Αρχαίας Ολυμπίας	27-Νοε-04
51/E47Π26		Ε.Α.Σ. Ηλείας	Δ.Δ. Μίρακας, Δ. Αρχαίας Ολυμπίας	01-Δεκ-04
52/E48Π27		Ε.Α.Σ. Ηλείας	Δ.Δ. Ανεμοχωρίου, Δ. Βόλακος	02-Δεκ-04
53/E49Π28		Ε.Α.Σ. Ηλείας	Δ.Δ. Λούβρου, Δ. Αρχαίας Ολυμπίας	02-Δεκ-04
54/E50Π29		Ε.Α.Σ. Ηλείας	Δ.Δ. Πλάτανου Δ. Αρχαίας Ολυμπίας	07-Δεκ-04
55/E51Π30		Ε.Α.Σ. Ηλείας	Δ.Δ. Μίρακας, Δ. Αρχαίας Ολυμπίας	11-Δεκ-04
56/E52Π1		Ε.Α.Σ. Ηλείας	Ζαχάρας	28-Δεκ-04
57/E53Π2		Ε.Α.Σ. Ηλείας	Ξηροχωρίου Ηλείας	28-Δεκ-04
58/E54Π3		Ε.Α.Σ. Ηλείας	Καλιδόνας Ηλείας	29-Δεκ-04
59/E75		Ε.Α.Σ. Πεζών	Ηράκλειο	13-Ιαν-05
60/E76		Ε.Α.Σ. Πεζών	Ηράκλειο	13-Ιαν-05
61/E77		Ε.Α.Σ. Πεζών	Ηράκλειο	13-Ιαν-05
62/E78		Ε.Α.Σ. Πεζών	Ηράκλειο	13-Ιαν-05
63/E79		Ε.Α.Σ. Πεζών	Ηράκλειο	13-Ιαν-05
64/E56		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	27-Δεκ-04
65/E57		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	21-Δεκ-04
66/E58		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	27-Δεκ-05
67/E59		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	30-Δεκ-04
68/E60		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	21-Δεκ-04
69/E61		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	13-Δεκ-04
70/E62		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	09-Δεκ-04
71/E63		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	07-Ιαν-05
72/E64		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	07-Ιαν-05
73/E65		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	21-Δεκ-04
74/E66		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	22-Δεκ-04
75/E67		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	10-Δεκ-04
76/E68		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	14-Δεκ-04
77/E69		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	21-Δεκ-04
78/E70		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	22-Δεκ-04
79/E71		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	13-Δεκ-04
80/E72		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	18-Ιαν-05
81/E73		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	18-Ιαν-05
82/E74		Ε.Α.Σ. Σητείας	Λασίθι	20-Δεκ-04
83/E75		Φυτιάνος Κ.	Ηράκλειο	-
84/E82		Φυτιάνος Κ.	Ηράκλειο	-
85/E91		Μακρής Γ.	Μυτιλήνη	2004



Παράρτημα Ι

No/ Κωδικός	Άλλα στοιχεία	Προμηθευτής	Περιοχή προέλευσης	Ημερομηνία δειγματοληψίας
86/E96		Φυτιάνος Κ.	Ηράκλειο	-
87/E94		Ζιώρα Ε.	Ζάκυνθος	2004
88/E93		Παραπούλη Μ.	Φθιώτιδα	2004
89/E83	ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ	Παπαμιχαήλ Δ.	Ερμιόνη, Αργολίδα	2004
90/E92		Παπαχαρίσης Β.	Καλαμάτα	-
91/E81	ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ	Μερκούρη Φράγκου	Ηράκλειο	-
92/E89	ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ	Μαστρανεστάσης Ι.	Μυτιλήνη	-
93/E80		Περυσινάκης Α.	Ηράκλειο	-
94/E86		Φυτιάνος Κ.	Ηράκλειο	-
95/E87		Φυτιάνος Κ.	Ηράκλειο	-
96/E85	ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ	Φυτιάνος Κ.	Ηράκλειο	-
97/E97	ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ	Παπαμιχαήλ Δ.	Ερμιόνη, Αργολίδα	2005
98/E88		Φυτιάνος Κ.	Ηράκλειο	-
99/E84	ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ	Μερκούρη Φράγκου	Ηράκλειο	-
100/90		Μαστρανεστάσης Ι.	Μυτιλήνη	-

- Άγνωστη

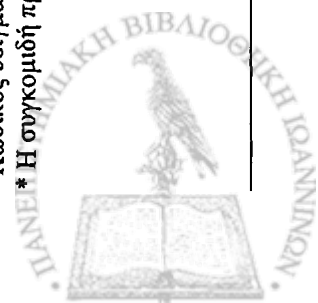


Στοιχεία ελαιοποιήσεων και δείγματα ελαιόκαρπου, ελαιολάδου και υδατικών αποβλήτων ελαιотριβείου που συλλέχθηκαν

Ελαιοποίηση	Δείγμα Καρπού ¹	Δείγμα Ζύμης ¹	Δείγμα Ελαίου ¹	Δείγμα ΥΑΕ ¹	Πρόελευση Καρπού	Καλλιέργεια	Ελαιотριβείο	Προμηθευτής	Ημερομηνία δειγματοληψίας/συγκομιδής
1	K9900	Z9900	E00	A9900	Μυρσίνη	Βιολογική	2 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Πρέβεζας	15-Νοε-04/10-Νοε-04
2	K27	Z27	E27	A27	Μυρσίνη	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Πρέβεζας	25-Νοε-04/20-Νοε-04
3	K28	Z28	E28	A28	Μυρσίνη	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Πρέβεζας	25-Νοε-04/20-Νοε-04
4	K29	Z29	E29	A29	Μυρσίνη	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Πρέβεζας	25-Νοε-04/20-Νοε-04
5	K30	Z30	E30	A30	Μυρσίνη	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Πρέβεζας	25-Νοε-04/20-Νοε-04
6	K31	Z31	E31	A31	Μυρσίνη	Βιολογική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Πρέβεζας	25-Νοε-04/20-Νοε-04
7	K32	Z32	E32	A32	Δεσποτικά	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Πρέβεζας	01-Δεκ-04/25-Νοε-04
8	K33	Z33	E33	A33	Μυρσίνη	Συμβατική	2 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Πρέβεζας	02-Δεκ-04/26-Νοε-04
9	K34	Z34	E34	A34	Δεσποτικά	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Πρέβεζας	01-Δεκ-04/25-Νοε-04
10	K35	Z35	E35	A35	Ν. Μουδανιά	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Χαλκιδικτής	Νοέμβριος 2004/*
11	K75	Z75	E75	-	Ηράκλειο	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Πεζών	13-Ιαν-05/*
12	K76	Z76	E76	-	Ηράκλειο	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Πεζών	13-Ιαν-05/*
13	K77	Z77	E77	-	Ηράκλειο	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Πεζών	13-Ιαν-05/*
14	K78	Z78	E78	-	Ηράκλειο	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Πεζών	13-Ιαν-05/*
15	K79	Z79	E79	-	Ηράκλειο	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Πεζών	13-Ιαν-05/*
16	-	Z36	E36	A36	Πελοπόννησος	Συμβατική	2 Φάσεων	Ελαιотριβείο Κονάκη	21-Δεκ-04/*
17	-	Z38Π17	E38Π17	A38Π17	Ηλείας	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Ηλείας	24-Νοε-04/21-Νοε-04
18	-	Z39Π18	E39Π18	A39Π18	Ηλείας	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Ηλείας	25-Νοε-04/20-Νοε-04
19	-	Z40Π19	E40Π19	A40Π19	Ηλείας	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Ηλείας	25-Νοε-04/23-Νοε-04
20	-	Z41Π20	E41Π20	A41Π20	Ηλείας	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Ηλείας	25-Νοε-04/19-Νοε-04
21	-	Z42Π21	E42Π21	A42Π21	Ηλείας	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Ηλείας	26-Νοε-04/24-Νοε-04
22	-	Z43Π22	E43Π22	A43Π22	Ηλείας	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Ηλείας	26-Νοε-04/22-Νοε-04
23	-	Z44Π23	E44Π23	A44Π23	Ηλείας	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Ηλείας	26-Νοε-04/23-Νοε-04
24	-	Z45Π24	E45Π24	A45Π24	Ηλείας	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Ηλείας	26-Νοε-04/23-Νοε-04
25	-	Z46Π25	E46Π25	A46Π25	Ηλείας	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Ηλείας	27-Νοε-04/22-Νοε-04
26	-	Z47Π26	E47Π26	A47Π26	Ηλείας	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Ηλείας	01-Δεκ-04/26-Νοε-04
27	-	Z48Π27	E48Π27	A48Π27	Ηλείας	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Ηλείας	02-Δεκ-04/29-Νοε-04
28	-	Z49Π28	E49Π28	A49Π28	Ηλείας	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Ηλείας	02-Δεκ-04/27-Νοε-04
29	-	Z50Π29	E50Π29	A50Π29	Ηλείας	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Ηλείας	07-Δεκ-04/04-Δεκ-04
30	-	Z51Π30	E51Π30	A51Π30	Ηλείας	Συμβατική	3 Φάσεων	Ε.Α.Σ. Ηλείας	11-Δεκ-04/06-Δεκ-04

¹ Κωδικός δείγματος

* Η συγκομιδή πραγματοποιήθηκε 1-5 ημέρες πριν από την ημερομηνία δειγματοληψίας του ελαιολάδου στο ελαιотριβείο

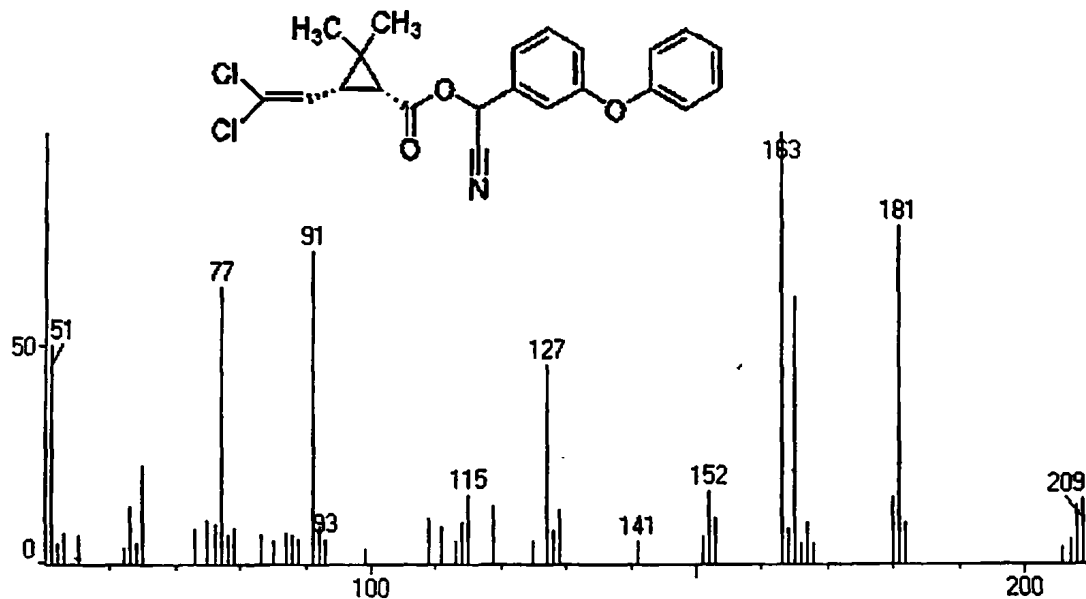


ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

ΦΑΣΜΑΤΑ ΜΑΖΑΣ, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ
ΤΩΝ ΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ



Alpha Cypermethrin



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

Χημικές Ονομασίες: (RS)- α -cyano-3-phenoxybenzyl (1RS)-cis,trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropanecarboxylate (IUPAC), Cyano(3-phenoxyphenyl)methyl 3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethyl-cyclopropanecarboxylate (CA)

Άλλες Ονομασίες: cypermethrine (ISO-F)

Χημική Κατηγορία: πυρεθροειδές

Μοριακός Τύπος: C₂₂H₁₉Cl₂NO₃

Μοριακό Βάρος: 416.3

Φυσική Μορφή: Παχύρρευστο ρευστό κίτρινου χρώματος

Σημείο Τήξεως: 79,5 °C

Τάση Ατμών: 1,73 10⁻⁷ mm Hg στους 20 °C

Log Kow: 6,94

Henry's Law Constant: 9,48 10⁻⁶ atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Σχετικά σταθερό σε ουδέτερα και ασθενώς όξινα μέσα με αξιοσημείωτη σταθερότητα σε pH = 4. Υδρολύεται σε αλκαλικά μέσα. Σχετικά σταθερό στο φως. Θερμικά σταθερό έως τους 220 °C

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό στα μέταλλα

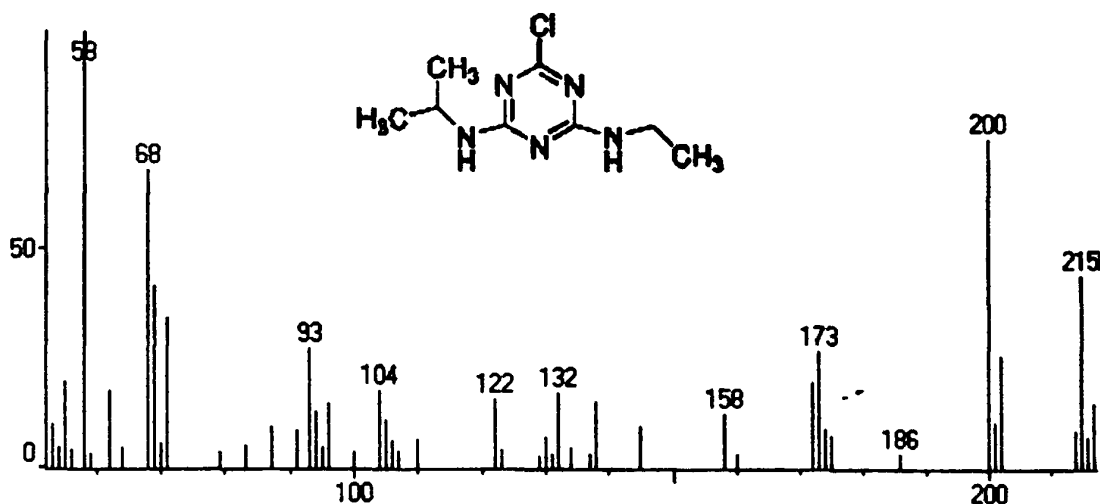
Διαλυτότητα: Στο νερό 0,01 mg/l στους 25°C.

Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Κουνέλι	LD50	Δερματικής Επαφής	2000 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Αναπνευστική	1900 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Στοματική	79 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματικής Επαφής	500 mg/kg

Atrazine



Κοινή ονομασία: Atrazine (BSI, ISO, ANSI, WSSA, JMAF)

Χημικές Ονομασίες: 2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine (IUPAC)

6-chloro-*N*²-ethyl-*N*⁴-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine (IUPAC)

6-chloro-*N*-ethyl-*N*'-(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine (CA)

2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-*s*-triazine

Χημική Κατηγορία: Τριαζίνη

Μοριακός Τύπος: C₈H₁₄ClN₅

Μοριακό Βάρος: 215,69

Φυσική Μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο Τήξεως: 176 °C

Τάση Ατμών: 2,89 10⁻⁷ mm Hg

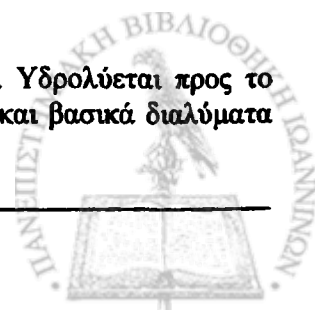
Ειδικό Βάρος:

Δείκτης Διάθλασης:

Log Kow: 2,61

pKa: 1,7

Σταθερότητα: Σταθερό σε ουδέτερα και ελαφρώς αλκαλικά και όξινα μέσα. Υδρολύεται προς το ανενεργό (μη δραστικό ως ζιζανιοκτόνο) υδρόξυ παράγωγο σε ισχυρά όξινα και βασικά διαλύματα και σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε ουδέτερα μέσα.



Παράρτημα Π. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

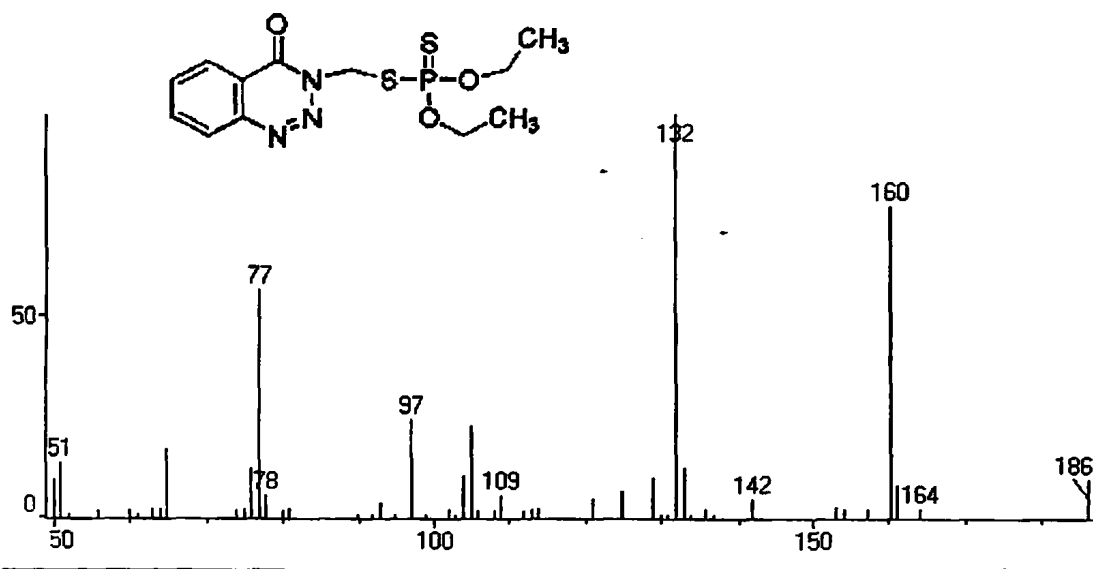
Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό

Διαλυτότητα: Στο νερό 28 mg/L στους 20 °C, στο διμεθυλ σουλφοξειδίο g/kg στους 20 °C, στο χλωροφόρμιο 52 g/kg στους 20 °C, σε οξείκό αιθυλεστέρα 28 g/kg στους 20 °C, σε μεθανόλη 18 g/kg στους 20 °C, σε διαιθυλαιθέρα 12 g/kg στους 20 °C, σε *n*-πεντάνιο 0,36 g/kg στους 20 °C.

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Κοτόπουλο	LD50	Στοματική	> 5000 mg/kg
Θηλαστικά (Ακαθόριστα Είδη)	LD50	Στοματική	2014 mg/kg
Θηλαστικά (Ακαθόριστα Είδη)	LD50	-	1400 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοφλέβια	100 mg/kg
Ποντίκι	LDLo	Στοματική	5000 mg/kg
Περιστερί	LD50	Στοματική	5000 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Στοματική	5000 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματικής επαφής	10200 mg/kg
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	9800 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Στοματική	971 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματικής επαφής	5000 mg/kg
Αρουραίος	LD50	-	1390 mg/kg

Azinphos Ethyl



Κοινή ονομασία: Azinphos ethyl (BSI, ISO)

Χημικές Ονομασίες: S-3,4-dihydro-4-oxobenzo[d]-[1,2,3]-triazin-3-ylmethyl) O,O-diethyl phosphorodithioate (IUPAC), O,O-diethyl S-[(4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3(4H)-yl] phosphorodithioate (CA)

Άλλες Ονομασίες: azinphosethyl (ESA), triazotion (USSR).

Χημική Κατηγορία: τριαζίνη, οργανοφωσφορικό

Μοριακός Τύπος: C₁₂H₁₆N₃O₃PS₂

Μοριακό Βάρος: 345,36

Φυσική Μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Σημείο Τήξεως: 53 °C

Τάση Ατμών: $2,40 \cdot 10^{-6}$ mm Hg στους 20 °C

Ειδικό Βάρος: 1,284 στους 20 °C

Δείκτης Διάθλασης: n_D^{25} 1,5928

Log Kow: 3,4

Henry's Law Constant: $9,95 \cdot 10^{-8}$ atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Υδρολύεται ταχέως σε αλκαλικά μέσα. Σχετικά σταθερό σε όξινα μέσα.

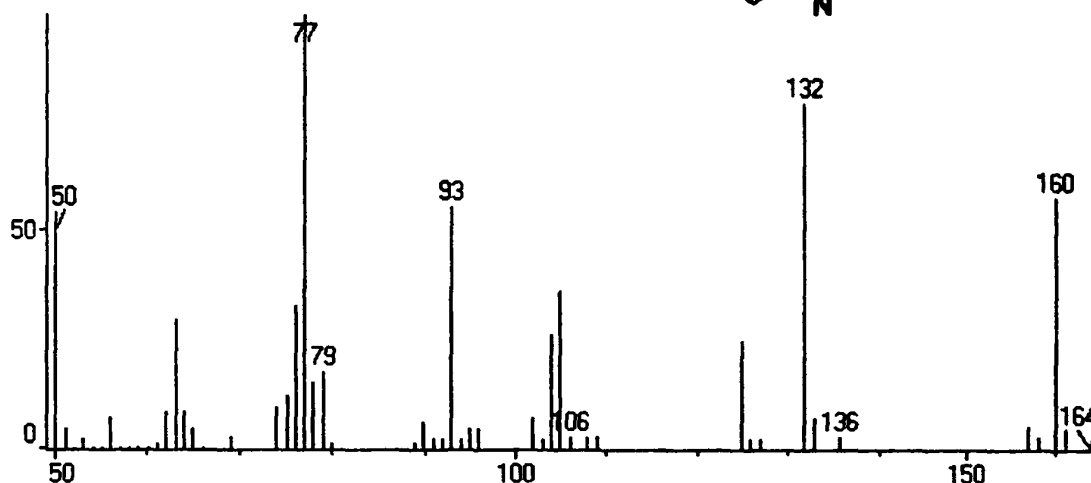
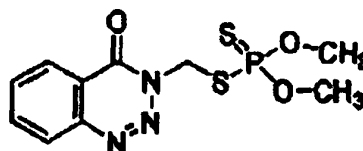
Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό

Διαλυτότητα: Στο νερό 10,5 mg/L στους 20 °C.

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Κοτόπουλο	LD50	Στοματική	34,4 mg/kg
Σκύλος	LD50	Στοματική	12 mg/kg
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	390 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	7,5 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	7 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματική	250 mg/kg

Azinphos Methyl

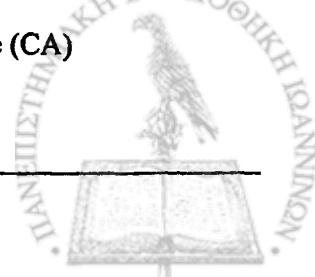


Κοινή ονομασία: Azinphos methyl (BSI,ISO)

Χημικές Ονομασίες: S-(3,4-dihydro-4-oxobenzo [d]-[1,2,3]-triazin-3-ylmethyl) O,O-dimethyl phosphorodithioate (IUPAC)

O,O-dimethyl S-[(4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3(4H)-yl)methyl] phosphorodithioate (CA)

Άλλες Ονομασίες: azinphosmethyl (ESA), metiltriazotion (USSR)



Παράρτημα Π. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Χημική Κατηγορία: Οργανοφωσφορικό, Τριαζίνη

Μοριακός Τύπος: $C_{10}H_{12}N_3O_3PS_2$

Μοριακό Βάρος: 317,33

Φυσική Μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο Τήξεως: 73 °C

Τάση Ατμών: $1,60 \cdot 10^{-6}$ mm Hg

Ειδικό Βάρος: 1,44 στους 20 °C

Δείκτης Διάθλασης: n_D^{76} 1,6115

Log Kow: 2,75

Henry's Law Constant: $2,39 \cdot 10^{-8}$ atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Υδρολύεται γρήγορα σε βασικά και όξινα μέσα. Αποσυντίθεται σε θερμοκρασία υψηλότερη των 200 °C.

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό

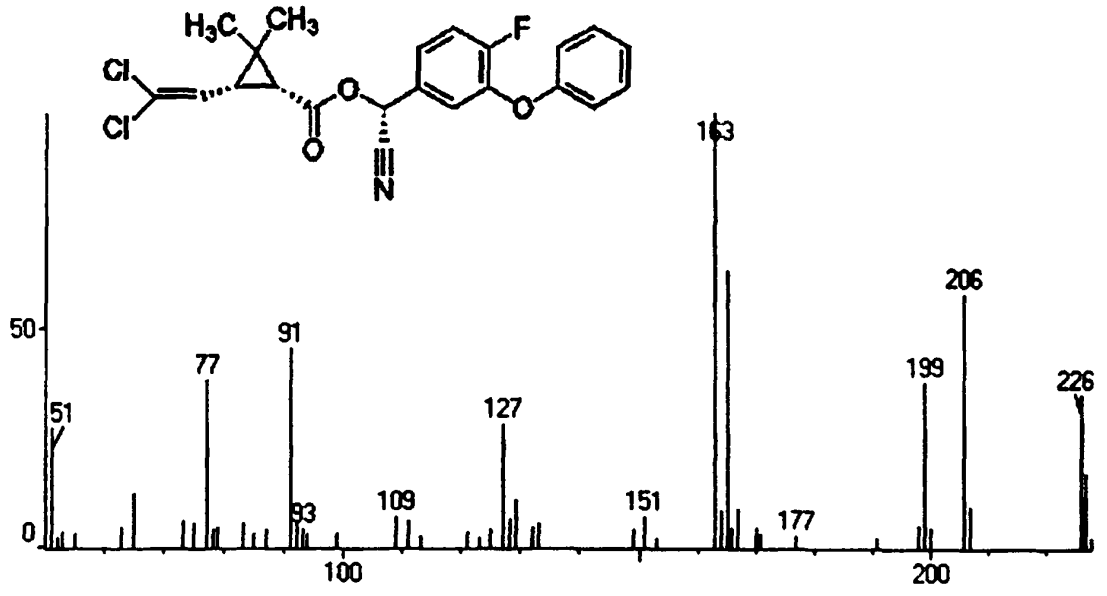
Διαλυτότητα: Στο νερό 20,9 mg/L στους 20 °C. Διαλυτό στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες εκτός των αλειφατικών.

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Πουλί - Άγριο	LD50	Στοματική	8,5 mg/kg
Κοτόπουλο	LD50	Στοματική	277 mg/kg
Σκύλος	LD50	Στοματική	10 mg/kg
Πάπια	LD50	Στοματική	136 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	40 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Στοματική	80 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Δερματική	> 280 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	4 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	8,6 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Δερματική	65 mg/kg
Ορτύκι	LD50	-	32,2 mg/kg
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	69 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	4,9 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Ενδοφλέβια	7,5 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	7 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματική	88 mg/kg
Αρουραίος	LD50	-	15 mg/kg



Beta Cyfluthrin



Κοινή ονομασία: Cyfluthrin (BSI, ISO-E)

Χημικές Ονομασίες: (RS)-α-cyano-4-fluoro-3-phenoxybenzyl (1RS,3RS)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (IUPAC)

Cyano(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)methyl
cyclopropanecarboxylate (CA)

3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethyl-

Άλλες Ονομασίες: cyflythrine (ISO-F)

Χημική Κατηγορία: πυρεθροειδές

Μοριακός Τύπος: C₂₂H₁₈Cl₂FNO₃

Μοριακό Βάρος: 434,3

Φυσική Μορφή: Παχύρρευστο, κίτρινο του κεχρμπαριού, μερικώς κρυσταλλωμένο έλαιο.

Σημείο Τήξεως: 60 °C

Τάση Ατμών: 1,50 10⁻¹⁰ mm Hg στους 20 °C

Log Kow: 5,95

Henry's Law Constant: 2,90 10⁻⁸ atm·m³/mole στους 25 °C

Διαλυτότητα: Στο νερό 0,003 mg/L στους 20 °C. Στο διχλωρομεθάνιο >1000 g/L στους 20 °C για τα εναντιομερή I-III, 100-1000 g/L στους 20 °C για το ζεύγος των εναντιομερών IV.

Τοξικότητα:

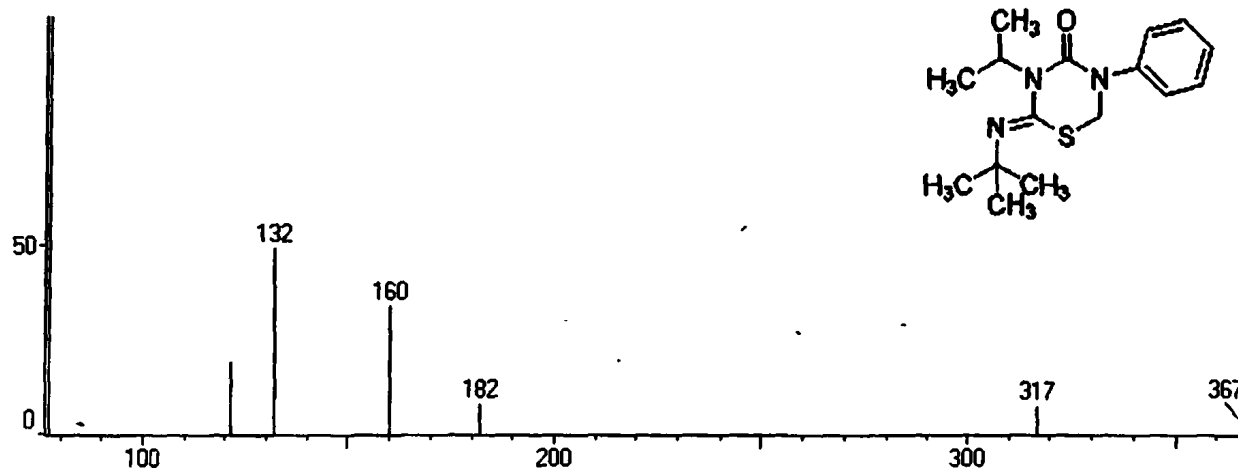
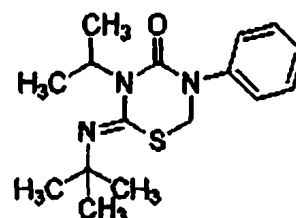
Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Πουλί - Κατοικίδιο	LD50	Στοματική	250 mg/kg
Κοτόπουλο	LD50	Στοματική	5000 mg/kg
Σκύλος	LD50	Στοματική	500 mg/kg
Κατοικίδια Ζώα - Κατσίκια/Πρόβατο	LD50	Στοματική	1000 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	300 mg/kg
Ορτύκι	LD50	Στοματική	5000 mg/kg



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	469000 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Στοματική	900 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματική	5000 mg/kg

Buprofezin



Κοινή ονομασία: Buprofezin (BSI, ISO-E)

Χημικές Ονομασίες: 2-tert-butylimino-3-isopropyl-5-phenyl-1,3,5-thiadiazinan-4-one (IUPAC)

2-[(1,1-dimethylethyl)imino]tetrahydro-3-(10methylethyl)-5-phenyl-4H-1,3,5-thiadiazin-4-one (CA)

2-tert-butylimino-3-isopropyl-5-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-1,3,5-thiadiazin-4-one

Άλλες Ονομασίες: buprofezine

Χημική Κατηγορία: Τριαδιαζίνη

Μοριακός Τύπος: C₁₆H₂₃N₃OS

Μοριακό Βάρος: 305.5

Φυσική Μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο Τήξεως: 105 °C

Τάση Ατμών: 9,40 10⁻⁶ mm Hg στους 25 °C

Log Kow: 4,3

Henry's Law Constant: 4,20 10⁻⁶ atm·m³/mole στους 25 °C

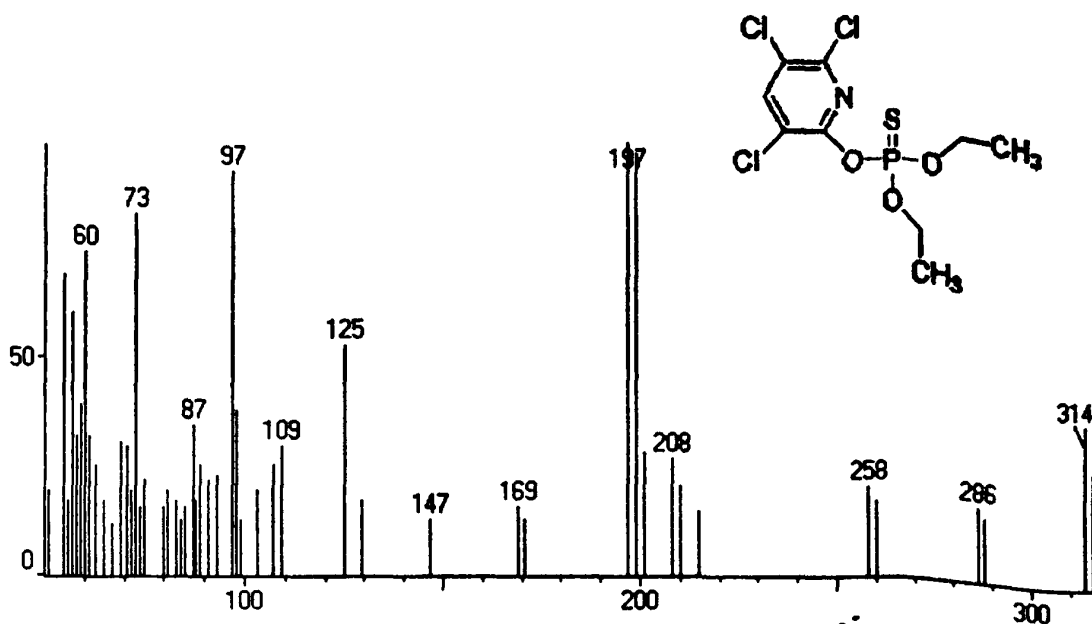
Διαλυτότητα: Στο νερό 0,9 mg/L στους 20 °C. Στο χλωροφόρμιο 520 g/L στους 25 °C, στο τολουόλιο 320 g/L στους 25 °C, στην ακετόνη 240 g/L στους 25 °C, στην αιθανόλη 80 g/L στους 25 °C, στο κανονικό εξάνιο 20 g/L στους 25 °C.

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Ποντίκι	LD50	Στοματική	5000 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	219 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματική	5000mg/kg



Chlorpyrifos



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

Χημικές Ονομασίες: O,O-diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate (IUPAC)

O,O-diethyl O-(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl) phosphorothioate (CA)

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

Χημική Κατηγορία: Οργανοφωσφορικό

Μοριακός Τύπος: C₉H₁₁Cl₃NO₃PS

Μοριακό Βάρος: 350,62

Φυσική Μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο Τήξεως: 42 °C

Τάση Ατμών: 2,03 10⁻⁵ mm Hg στους 25 °C

Log Kow: 4,96

Henry's Law Constant: 2,93 10⁻⁶ atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Σταθερό σε ουδέτερα και ασθενώς όξινα μέσα. Υδρολύεται με ισχυρές βάσεις.

Διαβρωτικότητα: Διαβρωτικό στο χαλκό και τον μπρούντζο.

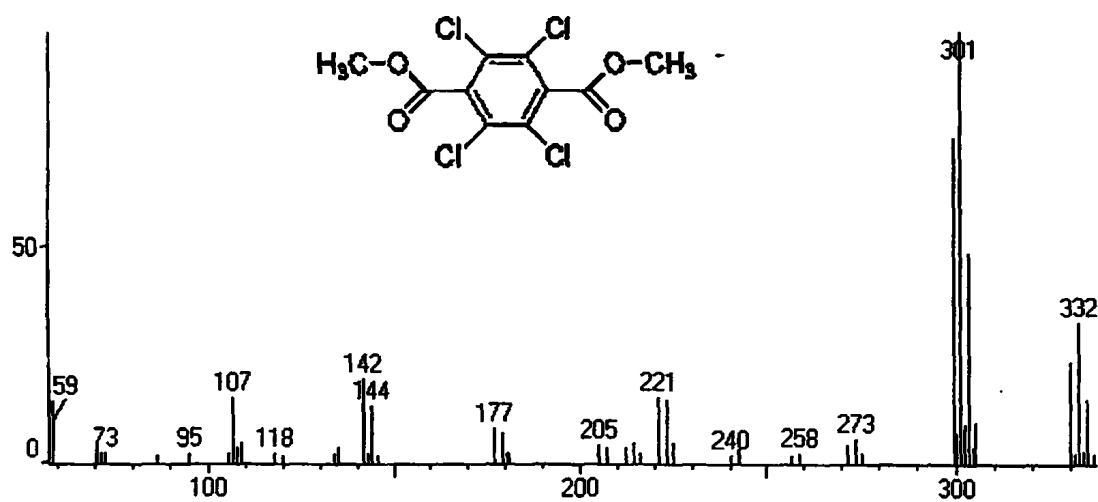
Διαλυτότητα: Στο νερό 1,12 mg/L στους 20 °C. Στο βενζόλιο 7900 g/kg στους 25 °C, στην ακετόνη 6500 g/kg στους 25 °C, στο χλωροφόρμιο 6300 g/kg στους 25 °C, στον διθειάνθρακα 5900 g/kg στους 25 °C, στον διαιθυλαιθέρα 5100 g/kg στους 25 °C, στο ξυλένιο 4000 g/kg στους 25 °C, στο διχλωρομεθάνιο 4000 g/kg στους 25 °C, στο ισοοκτάνιο 790 g/kg στους 25 °C, στην μεθανόλη 450 g/kg στους 25 °C.

Παράρτημα Π. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Πουλί - Άγριο	LD50	Στοματική	5 mg/kg
Κοτόπουλο	LD50	Στοματική	25,4 mg/kg
Πάπια	LD50	Στοματική	76 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Στοματική	504 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LDLo	Υποδερμική	100 mg/kg
Θηλαστικό (Ακαθόριστο Είδος)	LD50	-	163 mg/kg
Άνδρας	TDL _o	Στοματική	300 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	192 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	60 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Δερματικής Επαφής	120 mg/kg
Περιστέρι	LD50	Στοματική	10 mg/kg
Ορτύκι	LD50	Στοματική	13,3 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Στοματική	1000 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματικής Επαφής	2000 mg/kg
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	> 200 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Στοματική	82 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματικής Επαφής	202 mg/kg
Αρουραίος	LD50	-	150 mg/kg

Chlorthal Dimethyl



Κοινή ονομασία: Chlorthal-dimethyl (BSI,ISO)

Χημικές Ονομασίες: dimethyl tetrachloroterephthalate (IUPAC), Dimethyl 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzenedicarboxylate (CA), Dimethyl 2,3,5,6-tetrachloroterephthalate

Άλλες Ονομασίες: DCPA (WSSA), TCTP (JMAF), Chlorthal-methyl

Χημική Κατηγορία: Φθαλικό οξύ

Μοριακός Τύπος: C₁₀H₆Cl₄O₄



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Μοριακό Βάρος: 331,99

Φυσική Μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο Τήξεως: 155 °C

Σημείο Ζέσεως: 365 °C

Τάση Ατμών: $2,50 \cdot 10^{-6}$ mm Hg

Log Kow: 4,28

Henry's Law Constant: $2,18 \cdot 10^{-6}$ atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Σταθερό στην θερμότητα και την ακτινοβολία UV. Αποσυντίθεται στους περίπου 360-370 °C, Υδρολύεται σε ισχυρά όξινα και αλκαλικά μέσα

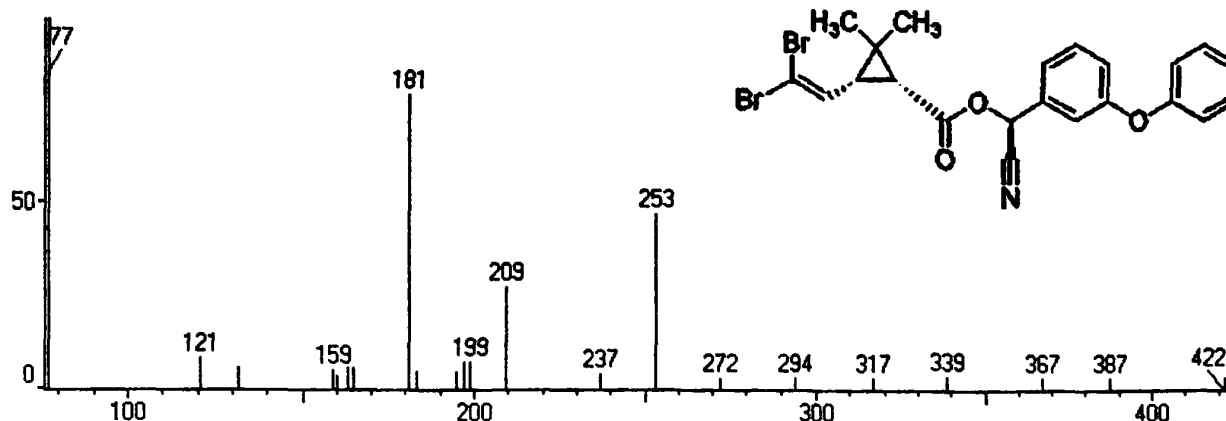
Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό

Διαλυτότητα: Στο νερό 0,5 mg/L στους 25 °C. Στο βενζόλιο 250 g/kg στους 25 °C, στο τολουόλιο 170 g/kg στους 25 °C, στο ξυλόλιο 140 g/kg στους 25 °C, στο διοξάνιο 120 g/kg στους 25 °C, στην ακετόνη 100, g/kg στους 25 °C στον τετραχλωράνθρακα 70 g/kg στους 25 °C

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Ποντίκι	LD50	Ενδοφλέβια	320 mg/kg
Ποντίκι	LD50	-	3500 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματική	10000 mg/kg
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	5700 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Στοματική	3000 mg/kg

Deltamethrin



Κοινή ονομασία: deltamethrin (BSI, ISO-E)

Χημικές Ονομασίες: [1R-[1α(S*),3α]]-cyano(3-phenoxyphenyl)methyl 3-(2,2-dibromoethenyl)-2,2-dimethyl-cyclopropanecarboxylate (CA), (S)-α-cyano-3-phenoxybenzyl (1R,3R)-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-1-carboxylate (IUPAC)

Άλλες Ονομασίες: deltamethrine (ISO-F)

Χημική Κατηγορία: πυρεθροειδές



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Μοριακός Τύπος: $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$

Μοριακό Βάρος: 505,21

Φυσική Μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο Τήξεως: 100 °C

Τάση Ατμών: $1,50 \cdot 10^{-8}$ mm Hg στους 25 °C

Log Kow: 6,2

Henry's Law Constant: $4,99 \cdot 10^{-6}$ atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Εξαιρετικά σταθερό κατά την έκθεσή του στον ατμοσφαιρικό αέρα. Υπό την έκθεση σε ακτινοβολία UV και ηλιακού φωτός υφίσταται ισομερισμό cis-trans ενώ διασπάται ο εστερικός δεσμός και αποβάλλεται βρωμίνη

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό στα μέταλλα

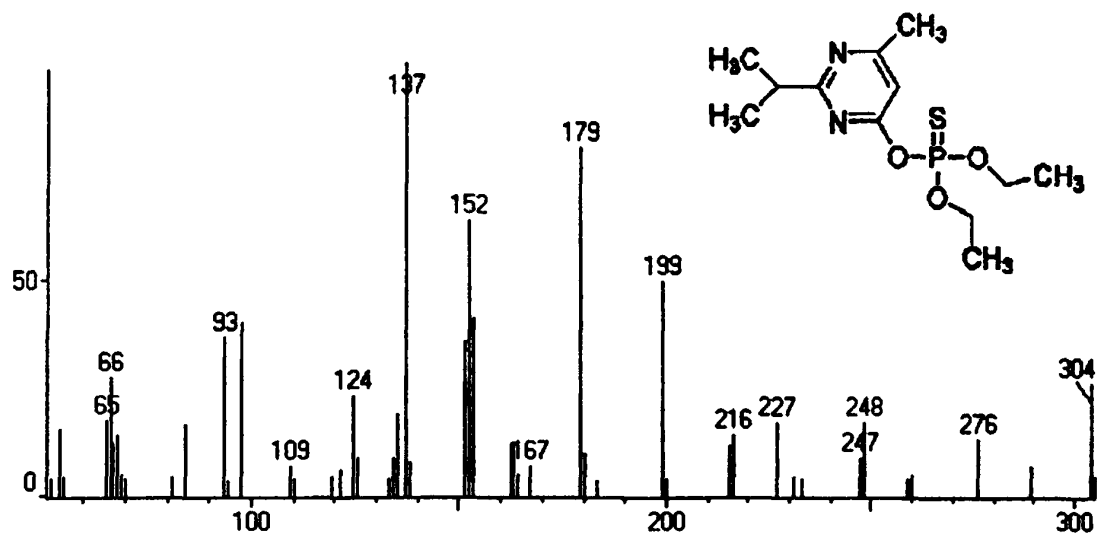
Διαλυτότητα: Στο νερό 0,002 mg/L στους 25 °C. Στο διοξάνιο 900 g/L στους 20 °C, στην κυκλοεξανόνη 750 g/L στους 20 °C, στο διχλωρομεθάνιο 700 g/L στους 20 °C, στην ακετόνη 500 g/L στους 20 °C, στο βενζόλιο 450 g/L στους 20 °C, στο διμεθυλο σουλφοξείδιο 450 g/L στους 20 °C, στο ξυλόλιο 250 g/L στους 20 °C, στην αιθανόλη 15 g/L στους 20 °C, στην ισοπροπανόλη 6 g/L στους 20 °C

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Σκυλί	LD50	Ενδοφλέβια	3,44 mg/kg
Σκυλί	LD50	Στοματική	300000 mg/kg
Πάπια	LD50	Στοματική	> 4640 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοκρανιακή (Intracerebral)	26,1 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	10 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	20 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματικής Επαφής	2000 mg/kg
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	785 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Ενδοφλέβια	2,526 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	9,36 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματικής Επαφής	> 800 mg/kg



Diazinon



Κοινή ονομασία: diazinon (BSI, ISO, ANSI, JMAF, ESA, BPC)

Χημικές Ονομασίες: O,O,-diethyl O-2 isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl phosphorothioate (IUPAC), O,O,-diethyl O-[6-methyl-2-(1-methylethyl)-4-pyrimidinyl] phosphorothioate (CA), O,O,-diethyl O-[2 isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinyl phosphorothioate

Χημική Κατηγορία: Οργανοφωσφορικό, Πυριμιδίνη

Μοριακός Τύπος: C₁₂H₂₁N₂O₃PS

Μοριακό Βάρος: 304,35

Φυσική Μορφή: Διαυγές άχρωμο έλαιο

Σημείο Τήξεως: <25 °C

Σημείο Ζέσεως: 83-84 °C σε 0,0002 mm Hg, 125 °C σε 1 mm Hg

Τάση Ατμών: 9,01 10⁻⁵ mm Hg στους 25 °C

Ειδικό Βάρος: 1,116-1,118 στους 20 °C

Δείκτης Διάθλασης: n_D²⁰ 1,4978-1.4981

Log Kow: 3,81

Σταθερότητα: Οξειδώνεται εύκολα σε θερμοκρασίες άνω των 100 °C. Σταθερό σε ουδέτερα μέσα ενώ υδρολύεται αργά σε αλκαλικά μέσα και πιο γρήγορα σε όξινα μέσα. Αποσυντίθεται σε θερμοκρασίες άνω των 120 °C.

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό

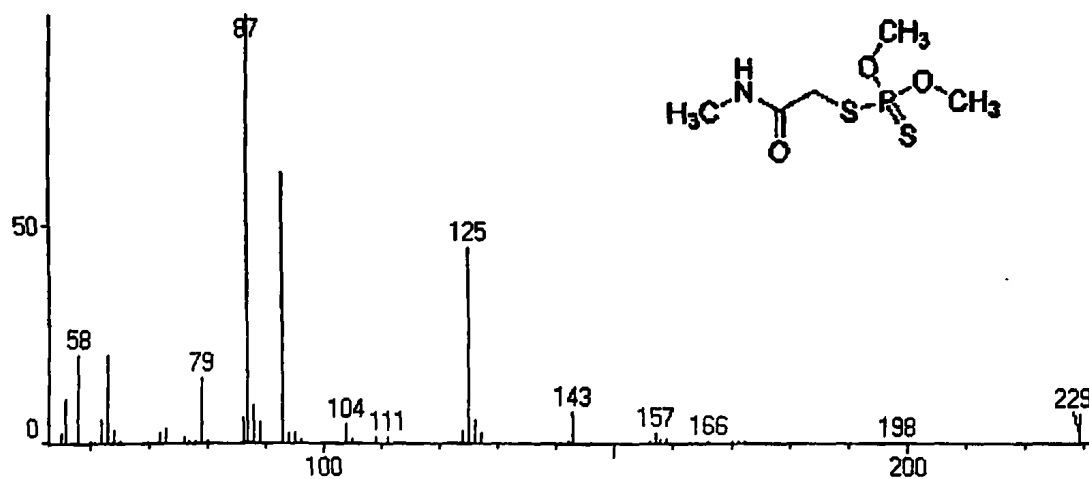
Διαλυτότητα: Στο νερό 40 mg/l, στους 20°C. Πλήρως αναμιξιμο σε όλους τους συνήθεις οργανικούς διαλύτες (π.χ. αιθέρες, αλκοόλες, βενζόλιο, τολουόλιο, εξάνιο, κυκλοεξάνιο, διχλωρομεθάνιο, ακετόνη κ.α.).

Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Πουλί-Άγριο	LD50	Στοματική	2 mg/kg
Κοτόπουλο	LD50	Στοματική	8,4 mg/kg
Πάπια	LD50	Στοματική	3,5 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LC50	Αναπνευστική	5500 mg/m ³
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Στοματική	250 mg/kg
Άνθρωπος	TDL ₀	Στοματική	214 mg/kg
Θηλαστικό (Ακαθόριστα Είδη)	LD50	-	76 mg/kg
Ποντίκι	LC50	Αναπνευστική	1600 mg/m ³
Ποντίκι	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	33 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοφλέβια	180 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	17 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Δερματική	2750 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Υποδόριος	58 mg/kg
Χοίρος	LD50	Στοματική	320 mg/kg
Χοίρος	LD50	Δερματική	633 mg/kg
Περιστέρι	LD50	Στοματική	3,16 mg/kg
Ορτύκι	LD50	Στοματική	4,21 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Στοματική	143 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματική	3600 mg/kg
Αρουράιος	LC50	Αναπνευστική	3500 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	65 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Ενδοτραχειακή	210 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	66 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματική	180 mg/kg
Αρουραίος	LD50	-	250 mg/kg

Dimethoate



Κοινή ονομασία: Dimethoate (BSI, ISO, ANSI, JMAF, ESA)

Χημικές Ονομασίες: O,O-dimethyl S-methylcarbamoylmethyl phosphorodithioate (IUPAC)

O,O-dimethyl S-[2-(methylamino)-2-oxoethyl] phosphorodithioate (CA)

Άλλες Ονομασίες: fosfamid



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Χημική Κατηγορία: Οργανοφωσφορικά

Μοριακός Τύπος: C₅H₁₂NO₃PS₂

Μοριακό Βάρος: 229,28

Φυσική Μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο Τήξεως: 51-52°C

Σημείο Ζέσεως: 117 °C σε 0,1 mm Hg

Τάση Ατμών: 8,25 10⁻⁶ mm Hg στους 25 °C

Ειδικό Βάρος: 1,277 στους 65 °C

Δείκτης Διάθλασης: n_D⁶⁵ 1,5334

Log Kow: 0,78

Σταθερότητα: Σχετικά σταθερό σε υδατικά μέσα σε pH 2-7. Υδρολύεται σε αλκαλικά διαλύματα (σε pH=9, υπόκειται σε υδρόλυση κατά 50% σε 12 ημέρες). Αποσυντίθεται με θερμότητα.

Διαβρωτικότητα: Ασθενές διαβρωτικό του σιδήρου.

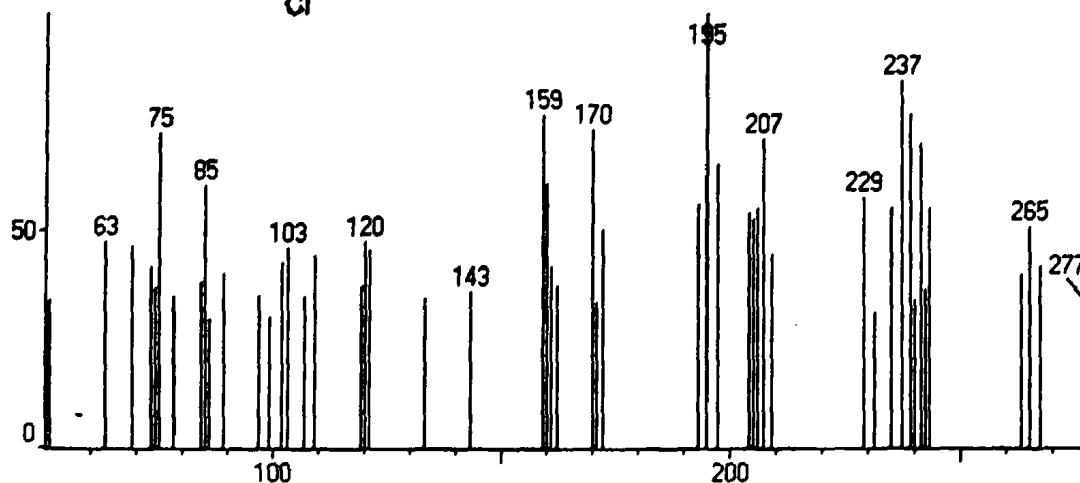
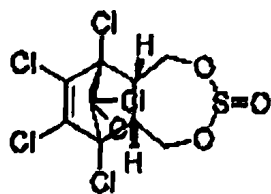
Διαλυτότητα: Στο νερό, 25 g/l στους 21 °C.

Τοξικότητα:

<u>Οργανισμός</u>	<u>Δοκιμή</u>	<u>Χορήγηση</u>	<u>Δόση</u>
Άγρια Πουλιά	LD50	Στοματική	6,6 mg/kg
Γάτα	LD50	Στοματική	100 mg/kg
Κοτόπουλο	LD50	Στοματική	25 mg/kg
Σκύλος	LD50	Στοματική	400 mg/kg
Πάπια	LD50	Στοματική	42 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD10	Ενδοπεριτοναϊκή	390 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Στοματική	350 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Δερματικής επαφής	965 mg/kg
Χάμστερ	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	160 mg/kg
Χάμστερ	LD50	Στοματική	200 mg/kg
Χάμστερ	LD50	Υποδερμική	60 mg/kg
Άνθρωπος	LD50	Στοματική	30 mg/kg
Άνδρας	TDL ₀	Στοματική	286 mg/kg
Άνδρας	TDL ₀	Στοματική	300 mg/kg
Άνδρας	TDL ₀	Στοματική	357 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	45 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	60 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Δερματικής επαφής	1000 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Υποδερμική	60 mg/kg
Ποντίκι	LD50	-	158 mg/kg
Ορτύκι	LD50	Στοματική	25 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Στοματική	300 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματικής επαφής	1000 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	100 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Ενδοφλέβια	450 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	60 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματικής επαφής	353 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Υποδερμική	350 mg/kg
Αρουραίος	LD50	-	215 mg/kg



Endosulfan



Κοινή ονομασία: Endosulfan (BSI, ISO, ANSI, ESA)

Χημικές Ονομασίες: C,C'-(1,4,5,6,7,7-hexachloro-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-ylene)(dimethyl sulphite) (IUPAC)

6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin 3-oxide (IUPAC,CA)

1,4,5,6,7,7-hexachloro-5-norbornene-2,3-dimethanol cyclic sulfite

Άλλες Ονομασίες: thiodan (USSR, Iran), benzoepin (JMAF)

Χημική Κατηγορία: Οργανοχλωριωμένο

Μοριακός Τύπος: C₉H₆Cl₆O₃S

Μοριακό Βάρος: 406,96

Φυσική Μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο Τήξεως α-Endosulfan: 109,2 °C

Σημείο Τήξεως β-Endosulfan: 213,3 °C

Σημείο Ζέσεως: 106 °C σε 0,7 mm Hg (με μερική αποσύνθεση)

Τάση Ατμών α-Endosulfan: 3,00 10⁻⁶ mm Hg στους 25 °C

Τάση Ατμών β-Endosulfan: 6,00 10⁻⁷ mm Hg στους 25 °C

Ειδικό Βάρος Endosulfan: 1,745 στους 20 °C (τεχνικό: αποτελείται από 64-67% του α-ισομερούς και 29-32% του β-ισομερούς)

Log Kow α-Endosulfan: 3,83

Log Kow β-Endosulfan: 3,83



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Henry's Law Constant α-Endosulfan: $7,09 \cdot 10^{-6}$ atm-m³/mole στους 25 °C

Henry's Law Constant β-Endosulfan: $3,91 \cdot 10^{-7}$ atm-m³/mole στους 25 °C

† Σταθερότητα: Σταθερό στο ηλιακό φως. Υδρολύεται αργά σε υδατικά οξέα και βάσεις προς σχηματισμό διόλης και διοξειδίου του θείου.

Διαβρωτικότητα: Διαβρωτικό στο σίδηρο

Διαλυτότητα: Η διαλυτότητα του α-Endosulfan στο νερό είναι 0,51 mg/L στους 20 °C και του β-Endosulfan 0,45 mg/L στους 20 °C. Στον οξικό αιθυλεστέρα 200 g/L στους 20 °C, στο διχλωρομεθάνιο 200 g/L στους 20 °C, στο τολουόλιο 200 g/L στους 20 °C, στην αιθανόλη περίπου 65 g/L στους 20 °C, στο εξάνιο περίπου 24 g/L στους 20 °C.

Τοξικότητα α-Endosulfan:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Θηλαστικά (Ακαθόριστα Είδη)	LD50	-	76 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	76 mg/kg

Τοξικότητα β-Endosulfan:

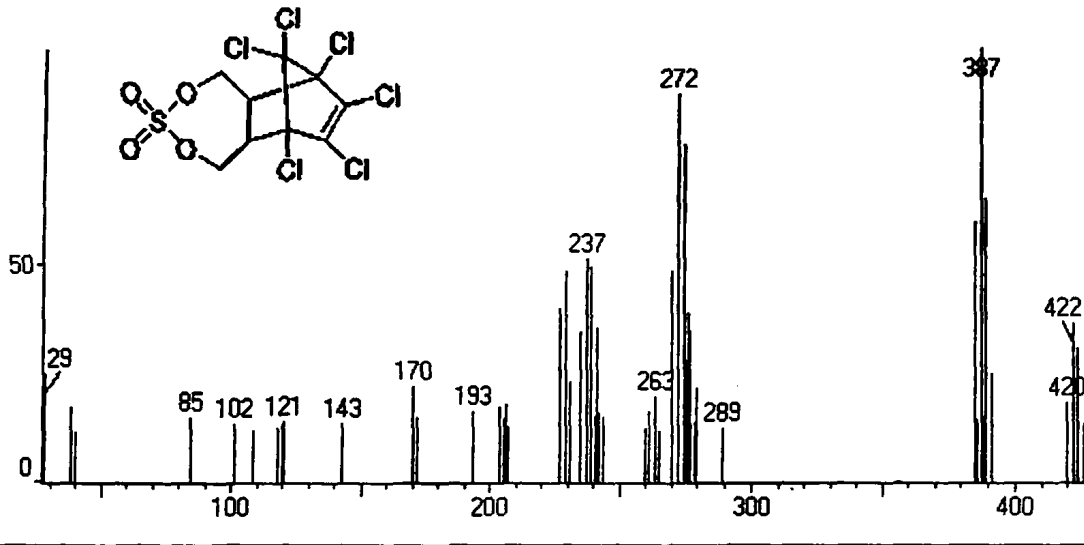
Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Θηλαστικά (Ακαθόριστα Είδη)	LD50	-	240 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	240 mg/kg

Τοξικότητα Endosulfan:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Πουλί - Αγριο	LD50	Στοματική	35 mg/kg
Γάτα	LC50	Αναπνευστική	90 mg/m ³
Γάτα	LD50	Στοματική	2 mg/kg
Σκύλος	LD50	Στοματική	76,7 mg/kg
Κατοικίδια Ζώα - Κατσίκια/Πρόβατο	LD50	Στοματική	26 mg/kg
Πάπια	LD50	Στοματική	33 mg/kg
Χάμστερ	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	80mg/kg
Χάμστερ	LD50	Στοματική	118 mg/kg
Θηλαστικά (Ακαθόριστα Είδη)	LD50	Δερματική	147 mg/kg
Άνδρας	LDLo	Στοματική	0,418 mL/kg
Άνδρας	LDLo	Στοματική	0,429 mL/kg
Άνδρας	LDLo	Στοματική	260 mg/kg
Άνδρας	TDLο	Στοματική	86 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	7 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	7,36mg/kg
Ποντίκι	LD50	-	32 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Στοματική	28 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματική	90 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Υποδερμική	360 mg/kg
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	80 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	8 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	18 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματική	34 mg/kg
Αρουραίος	LD50	-	40 mg/kg
Γυναίκα	TDLο	Ενδοφλέβια	0,006 mL/kg



Endosulfan Sulfate



Κοινή ονομασία: Endosulfan sulfate

Χημικές Ονομασίες: 6,9-Methano-2,4,3-benzodioxathiepin, 6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-, 3,3-dioxide

6,7,8,9,10,10-Hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro- 6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-3,3-dioxide
5-Norbornene-2,3-dimethanol, 1,4,5,6,7,7-hexachloro-, cyclic sulfate

Άλλες Ονομασίες: HSDB 6180

Χημική Κατηγορία: Οργανοχλωριωμένο

Μοριακός Τύπος: C₉H₆Cl₆O₄S

Μοριακό Βάρος:

Σημείο Τήξεως: 181-182 °C

Log Kow: 3,66

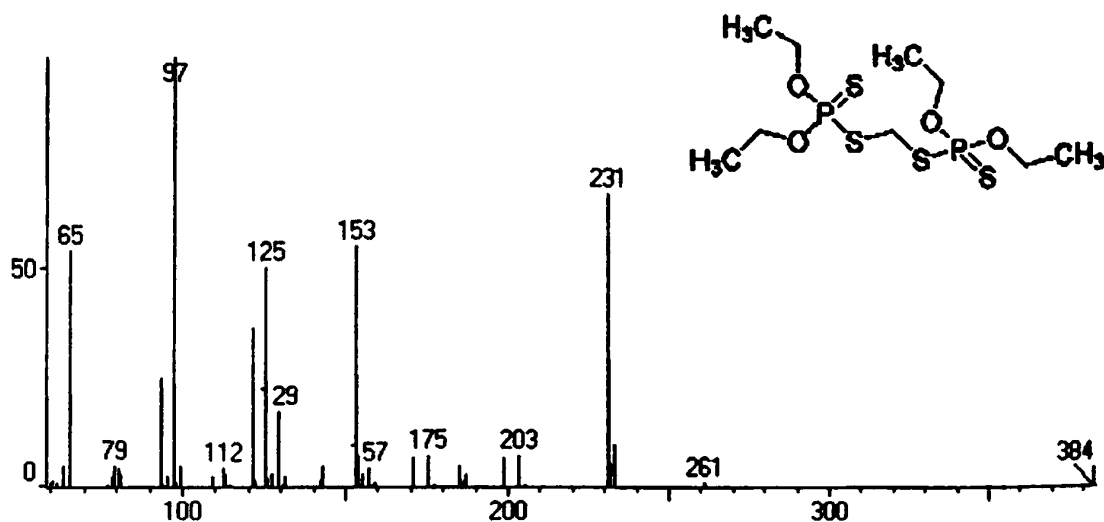
Henry's Law Constant: 3,25 10⁻⁷ atm·m³/mole στους 25 °C

Διαλυτότητα: Στο νερό 0,48 mg/L στους 20 °C.

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Αρουραίος	LD50	στοματική	18 mg/kg

Ethion



Κοινή ονομασία: ethion (BSI, ISO, ANSI, JMAF, ESA)

Χημικές Ονομασίες: O,O,O',O'-tetraethyl S,S'-methylene bis(phosphorodithioate) (IUPAC)

S,S'-methylene bis (O,O-diethyl phosphorodithioate) (IUPAC)

O,O,O'O'-tetraethyl S,S'-methylene di(phosphorodithioate) (CA)

S,S'-methylene O,O,O'O'-tetraethyl di (phosphorodithioate)

Άλλες Ονομασίες: diethion (Γαλλία, Ν. Αφρική)

Χημική Κατηγορία: Οργανοφωσφορικό

Μοριακός Τύπος: C₉H₂₂O₄P₂S₄

Μοριακό Βάρος: 384,48

Φυσική Μορφή: Άχρωμο, άοσμο

Σημείο Τήξεως: -13 °C

Σημείο Ζέσεως: 165 °C σε 0,3 mm Hg

Τάση Ατμών: 1,50 10⁻⁶ mm Hg

Ειδικό Βάρος: 1,22 στους 20 °C

Δείκτης Διάθλασης: n_D²⁰ 1,5490

Log K_{ow}: 5,07

Henry's Law Constant: 3,79 10⁻⁷ atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Υδρολύεται σε υδατικά οξέα και βάσεις. Οξειδώνεται αργά στον αέρα.

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό

Διαλυτότητα: Στο νερό 2 mg/L στους 25°C. Αναμίξιμο με τους περισσότερους οργανικούς διαλύτες (π.χ. ακετόνη, μεθανόλη, αιθανόλη).

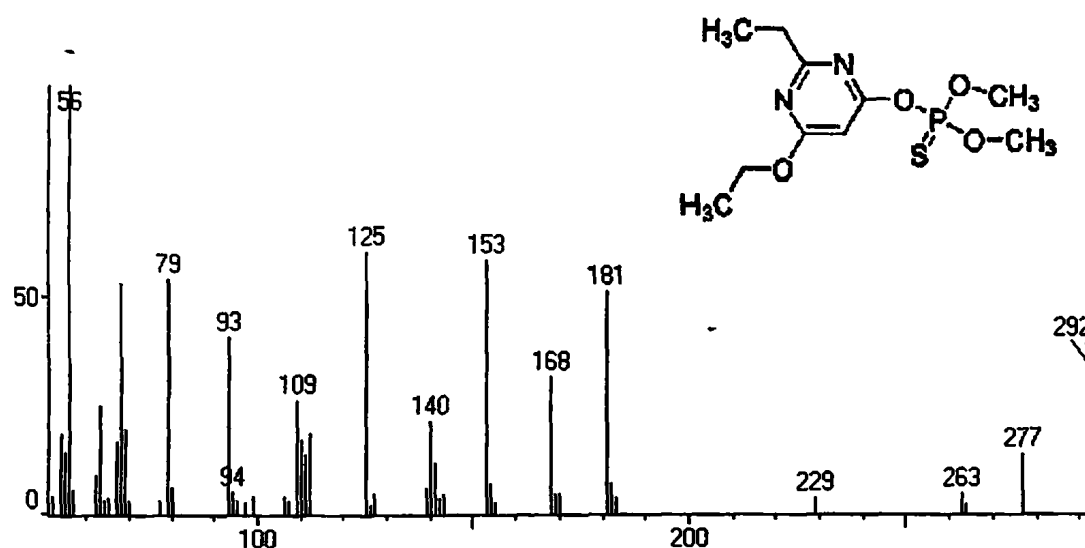
Τοξικότητα:



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Πουλί - Αγριο	LD50	Στοματική	45 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Στοματική	40 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Δερματική	915 mg/kg
Άνθρωπος	TDLo	Στοματική	0,1 mg/kg
Βρέφος	TDLo	Στοματική	15,7 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	35 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	40 mg/kg
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	864 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	26 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	13 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματική	62 mg/kg
Αρουραίος	LD50	-	55 mg/kg

Etrimfos



Κοινή ονομασία: Etrimfos (BSI, ISO, ANSI, ESA)

Χημικές Ονομασίες: O-6-ethoxy-2-ethylpyrimidin-4-yl O,O-dimethyl phosphorothioate (IUPAC)

O-(6-ethoxy-2-ethyl-4-pyrimidinyl) O,O-dimethyl phosphorothioate (CA)

Άλλες Ονομασίες: Ecamet (Sandoz), Satisfar (Sandoz), SAN 1971 (Sandoz)

Χημική Κατηγορία: Οργανοφωσφορικό, Πυριμιδίνη

Μοριακός Τύπος: C₁₀H₁₇N₂O₄PS

Μοριακό Βάρος: 292,29

Φυσική Μορφή: Διαυγές έλαιο

Σημείο Τήξεως: -3,35 °C

Τάση Ατμών: 8,0 10⁻⁵ mmHg (25 °C)



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Ειδικό Βάρος: 1,195 (20 °C)

Δείκτης Διάθλασης: n_D^{20} 1,5068

Log Kow: 2,94

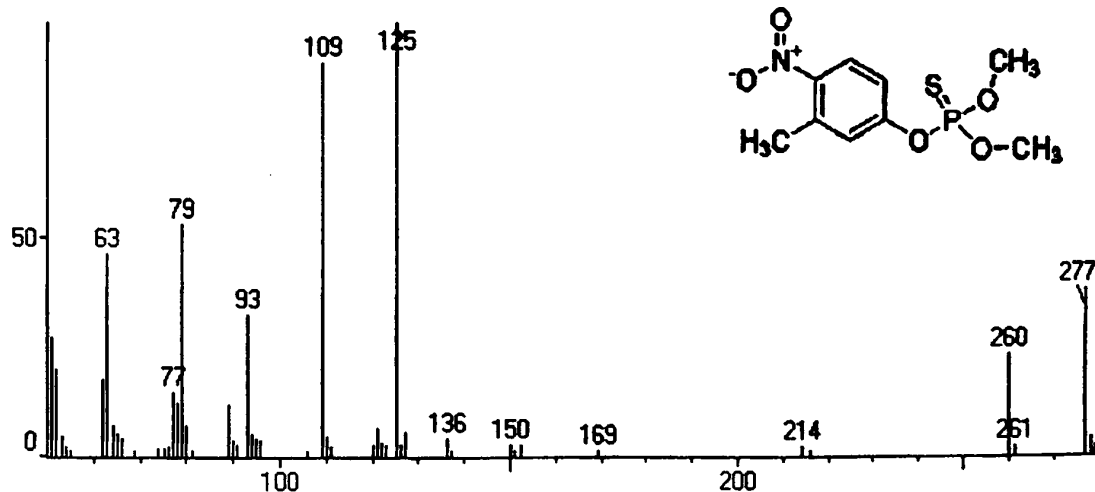
Σταθερότητα: Ασταθές σε καθαρή μορφή αλλά σταθερό σε διαλύματα μη πολικών διαλυτών. Έχει βρεθεί ότι υδατικό διάλυμα 50 mg/l στους 25 °C υδρολύεται κατά 50% σε 0,4 ημέρες σε pH = 3, σε 15,7 ημέρες σε pH = 6 και σε 14,0 ημέρες σε pH = 9. Παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα στο φως.

Διαλυτότητα: 40 mg/l στο νερό στους 23-24 °C, τελείως αναμιξιμο σε ακετόνη και ακετονιτρίλιο, χλωροφόρμιο, αιθανόλη, διαιθυλαιθέρα, οξικό αιθυλεστέρα, εξάνιο, κηροζίνη, μεθανόλη, τολουόλιο, ξυλένιο.

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Ποντίκι	LD50	Στοματική	437 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματική	> 500 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	1800 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματική	> 2 gm/kg

Fenitrothion



Κοινή ονομασία: Fenitrothion (BSI, ISO, ESA, BPC)

Χημικές Ονομασίες: O,O dimethyl O-4-nitro-m-tolyl phosphorothioate (IUPAC)

O,O dimethyl O-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothioate (CA)

O,O dimethyl O-(4-nitro-m-tolyl) phosphorothioate

Άλλες Ονομασίες: MEP (JMAF)

Χημική Κατηγορία: Οργανοφωσφορικό

Μοριακός Τύπος: C₉H₁₂NO₅PS

Μοριακό Βάρος: 277,24



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Φυσική Μορφή: Έλαιο, απαλού κίτρινου χρώματος

Σημείο Τήξεως: 3,4 °C

Σημείο Ζέσεως: 140-145 °C σε 0,1 mm Hg

Τάση Ατμών: $5,40 \cdot 10^{-5}$ mm Hg στους 20 °C

Ειδικό Βάρος: 1,3227 στους 25 °C

Δείκτης Διάθλασης: n_D^{25} 1,5528

Log Kow: 3,4

Henry's Law Constant: $9,30 \cdot 10^{-7}$ atm·m³/mole στους 25 °C.

Σταθερότητα: Υδρολύεται σε αλκαλικά μέσα και πιο αργά σε όξινα μέσα. Παρουσιάζει την τάση να ισομερίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 40 °C.

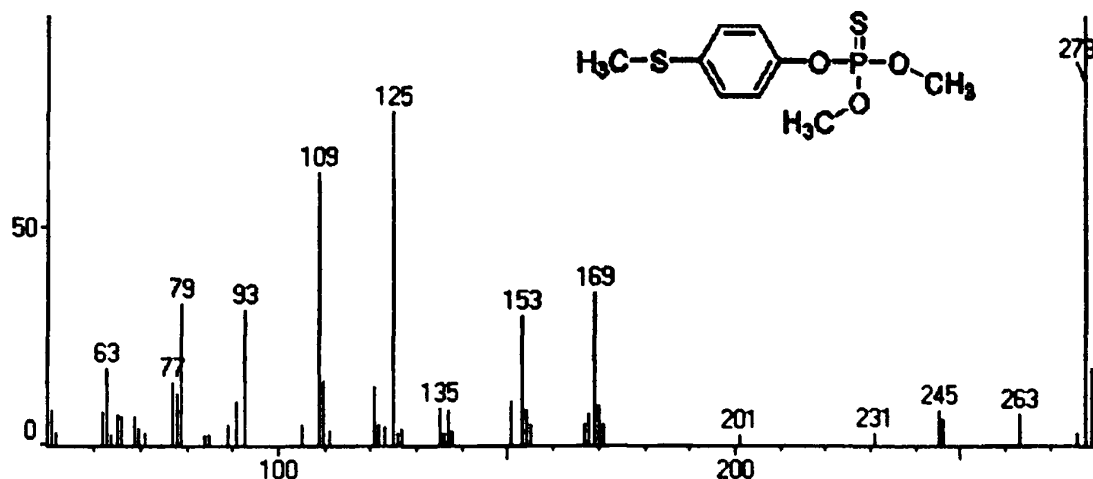
Διαλυτότητα: Στο νερό 38 mg/L στους 25°C. Διαλυτό σε αλκοόλες, εστέρες, κετόνες, αρωματικούς υδρογονάνθρακες και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες.

Τοξικότητα στα θηλαστικά:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Πουλί - Άγριο	LD50	Στοματική	11 mg/kg
Γάτα	LD50	Στοματική	142 mg/kg
Βοοειδή	LD50	-	217 mg/kg
Κοτόπουλο	LD50	Στοματική	280 mg/kg
Πάπια	LD50	Στοματική	1190 mg/kg
Πάπια	LD50	Δερματική	504 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Ενδοφλέβια	112 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Ενδοφλέβια	112 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Στοματική	500 mg/kg
Θηλαστικά (Ακαθόριστα Είδη)	LD50	-	142 mg/kg
Άνδρας	LDLo	Στοματική	0,429 mL/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοκρανιακή (Intracerebral)	1000 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	280 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	229 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Δερματική	2500 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Υποδερμική	1 gm/kg
Ποντίκι	LD50	-	470 mg/kg
Ορτύκι	LD50	Στοματική	56,2 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματική	1250 mg/kg
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	378 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	300 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Ενδοτραχειακή	950 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Ενδοφλέβια	33 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Ενδοφλέβια	33 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	250 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματική	1002 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Υποδερμική	1300 mg/kg
Αρουραίος	LD50	-	290 mg/kg
Γυναίκα	TDL0	Στοματική	800 mg/kg



Fenthion



Κοινή ονομασία: fenthion (BSI, ISO, BPC)

Χημικές Ονομασίες: O,O-dimethyl O-4-methylthio-*m*-tolyl phosphorothioate (IUPAC)

O,O-dimethyl O-[3-methyl-4-(methylthio)phenyl] phosphorothioate (CA)

O,O-dimethyl O-[4-(methylthio)phenyl] phosphorothioate

Άλλες Ονομασίες: MPP (JMAF), mercaptophos

Χημική Κατηγορία: Οργανοφωσφορικό

Μοριακός Τύπος: C₁₀H₁₅O₃PS₂

Μοριακό Βάρος: 278,33

Φυσική Μορφή: Διαυγές προς κίτρινο του κεχριμπαριού υγρού

Σημείο Τήξεως: 7 °C

Σημείο Ζέσεως: 87 °C σε 0,01 mm Hg

Τάση Ατμών: 1,05 10⁻⁵ mm Hg στους 25 °C

Ειδικό Βάρος: 1,246 στους 20 °C

Δείκτης Διάθλασης: n_D²⁰ 1,5698

Log Kow: 4,09

Henry's Law Constant: 1,46 10⁻⁶ atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Σταθερό σε κανονικές συνθήκες χρήσης. Σταθερό στο φως και σε υψηλές θερμοκρασίες (έως και 210 °C). Υπόκειται σε υδρόλυση.

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό.

Διαλυτότητα: Στο νερό 7,5 mg/L στους 20 °C. Διαλυτό στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες αλλά ελάχιστα διαλυτό στους αλειφατικούς διαλύτες.

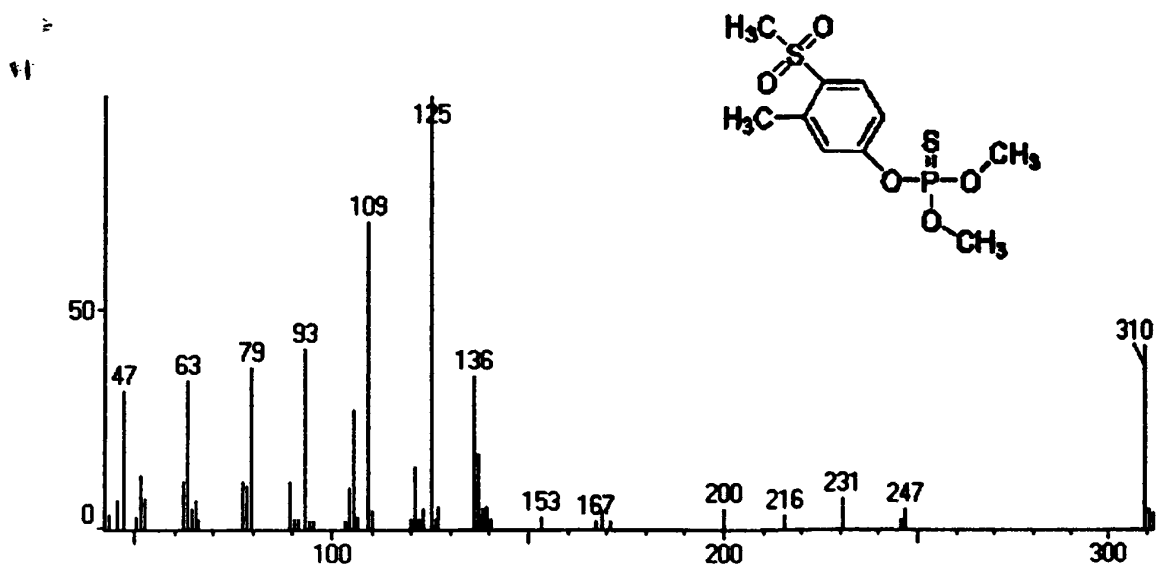
Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Πουλί - Αγριο	LD50	Στοματική	1,3 mg/kg
Κοτόπουλο	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	20 mg/kg
Κοτόπουλο	LD50	Στοματική	20 mg/kg
Σκύλος	LD50	Ενδομυϊκή	40 mg/kg
Κατοικίδια Ζώα - Κατσίκια/Πρόβατο	LD50	Ενδομυϊκή	46 mg/kg
Πάπια	LD50	Στοματική	5,9 mg/kg
Πάπια	LD50	Δερματικής Επαφής	44 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LCLo	Αναπνευστική	1000 mg/m ³
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	310 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Στοματική	260 mg/kg
Άνθρωπος	LDLo	-	50 mg/kg
Θηλαστικό (Ακαθόριστο Είδος)	LD50	Ενδομυϊκή	46,2 mg/kg
Θηλαστικό (Ακαθόριστο Είδος)	LD50	Στοματική	105 mg/kg
Άνδρας	TDLo	Στοματική	0,643 mL/kg
Άνδρας	TDLo	Στοματική	1,429 mL/kg
Άνδρας	TDLo	Στοματική	3,571 mL/kg
Άνδρας	TDLo	Στοματική	257 mg/kg
Ποντίκι	LCLo	Αναπνευστική	1000 mg/m ³
Ποντίκι	LD50	Ενδοκρανιακή (Intracerebral)	50 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	125 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοφλέβια	320 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	88,1 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Δερματικής Επαφής	500 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Υποδερμική	144 mg/kg
Περιστερί	LD50	Στοματική	1,78 mg/kg
Ορτύκι	LD50	Στοματική	11 mg/kg
Κουνέλι	LCLo	Αναπνευστική	1000 mg/m ³
Κουνέλι	LD50	Στοματική	150 mg/kg
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	800 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	260 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	180 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματικής Επαφής	330 mg/kg
Γυναίκα	TDLo	Στοματική	1,2 mL/kg
Γυναίκα	TDLo	Στοματική	525 mg/kg



Fenthion Sulfone



Χημικές Ονομασίες: Phosphorothioic acid, O,O-dimethyl O-(3-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl) ester (9CI), Phosphorothioic acid, O,O-dimethyl O-(4-(methylsulfonyl)-m-tolyl) ester

Άλλες Ονομασίες: Fenthione sulfone, O,O-Dimethyl O-((4-methylthio)-m-tolyl) phosphorothioate sulfone, O,O-Dimethyl O-(4-(methylsulfonyl)-m-tolyl) phosphorothioate

Χημική Κατηγορία: Οργανοφωσφορικό

Μοριακός Τύπος: C₁₀H₁₅O₅PS₂

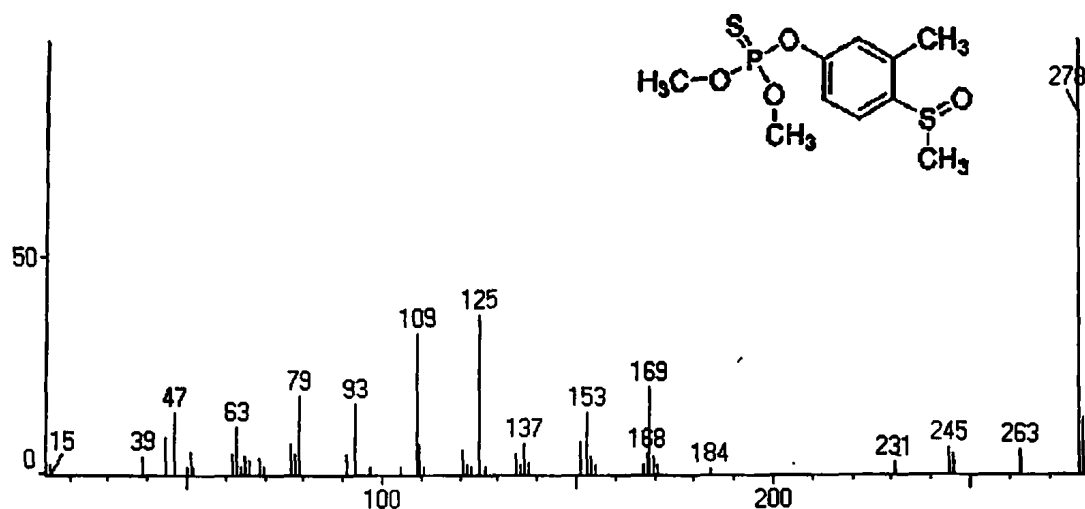
Μοριακό Βάρος: 294,1

Log Kow: 2,17

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Ποντίκι	LD50	Ενδοκρανιακή (Intracerebral)	25 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	210 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	250 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	125 mg/kg
Αρουραίος	LDLo	Δερματική	1600 mg/kg

Fenthion Sulfoxide



Χημικές Ονομασίες: Phosphorothioic acid, O,O-dimethyl O-(3-methyl-4-(methylsulfinyl) phenyl) ester (9CI), Phosphorothioic acid, O,O-dimethyl O-(4-(methylsulfinyl)-m-tolyl) ester

Άλλες Ονομασίες: BRN 2136026, Fensulfoxide, enthion sulfoxide, Mesulfenos, O,O-Dimethyl O-((4-methylthio)-m-tolyl) phosphorothioate sulfoxide, O,O-Dimethyl O-(4-(methylsulfinyl)-m-tolyl) phosphorothioate

Χημική Κατηγορία: Οργανοφωσφορικό

Μοριακός Τύπος: C₁₀H₁₅O₄PS₂

Μοριακό Βάρος:

Τάση Ατμών: 5,51 10⁻⁶ mm Hg

Log Kow: 1,92

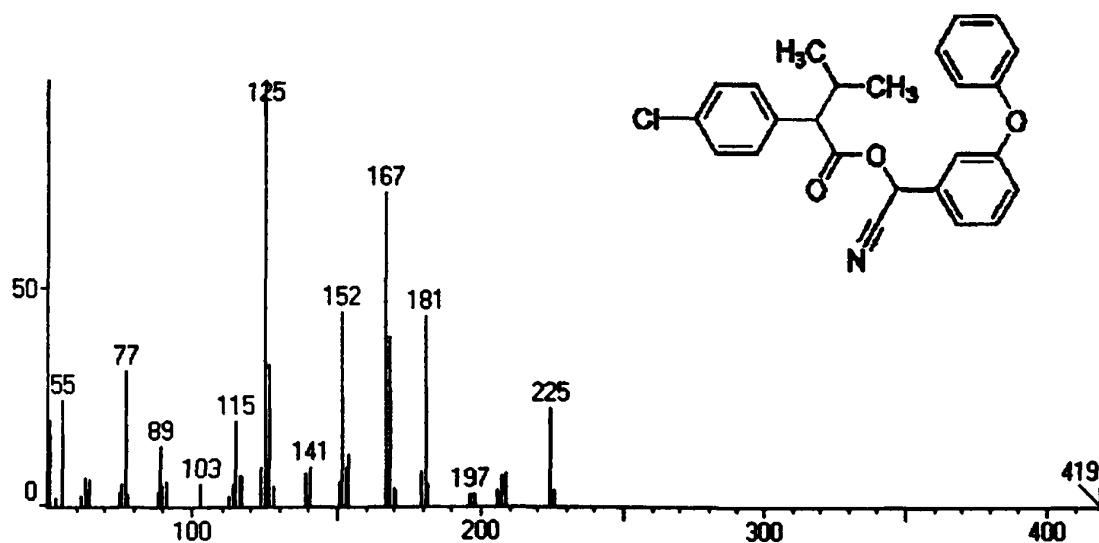
Henry's Law Constant: 8,65 10⁻¹¹ atm·m³/mole στους 25 °C

Διαλυτότητα: Στο νερό 3,72 mg/L στους 25 °C.

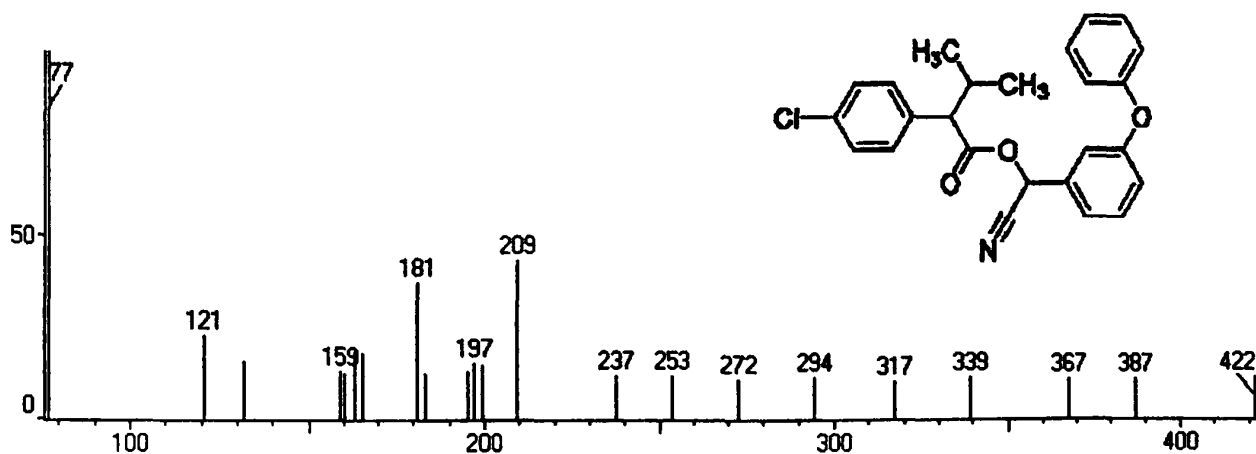
Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Ποντίκι	LD50	Ενδοκρανιακή (Intracerebral)	5 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	220 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	250 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	125 mg/kg
Αρουραίος	LDLo	Δερματική	3000 mg/kg

Fenvalerate I



Fenvalerate II



Κοινή ονομασία: Fenvalerate (BSI, ISO, ESA)

Χημικές Ονομασίες: (RS)-α-cyano-3-phenoxybenzyl (RS)-2-(4-chlorophenyl)-3-methylbutyrate (IUPAC)

Cyano (3-phenoxyphenyl)methyl 4-chloro-α-(1-methylethyl)benzeneacetate (CA)

α-cyano-3-phenoxybenzyl isopropyl-4-chlorophenylacetate

α-cyano-3-phenoxybenzyl α-(4-chlorophenyl)isovalerate

Χημική Κατηγορία: πυρεθροειδές

Μοριακός Τύπος: C₂₅H₂₂ClNO₃

Μοριακό Βάρος: 419,91

Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Φυσική Μορφή: Παχύρευστο, κίτρινο υγρό

Σημείο Τήξεως: 45 °C

Σημείο Ζέσεως: Αποσυντίθεται με απόσταξη

Τάση Ατμών: $1,50 \cdot 10^{-9}$ mm Hg στους 25 °C

Ειδικό Βάρος: 1,17 στους 23 °C

Log Kow: 6,2

Henry's Law Constant: $3,45 \cdot 10^{-8}$ atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Σταθερό στο φως, την θερμότητα και την υγρασία. Σχετικά σταθερό σε όξινα αλλά υδρολύεται σε αλκαλικά μέσα.

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό στα μέταλλα

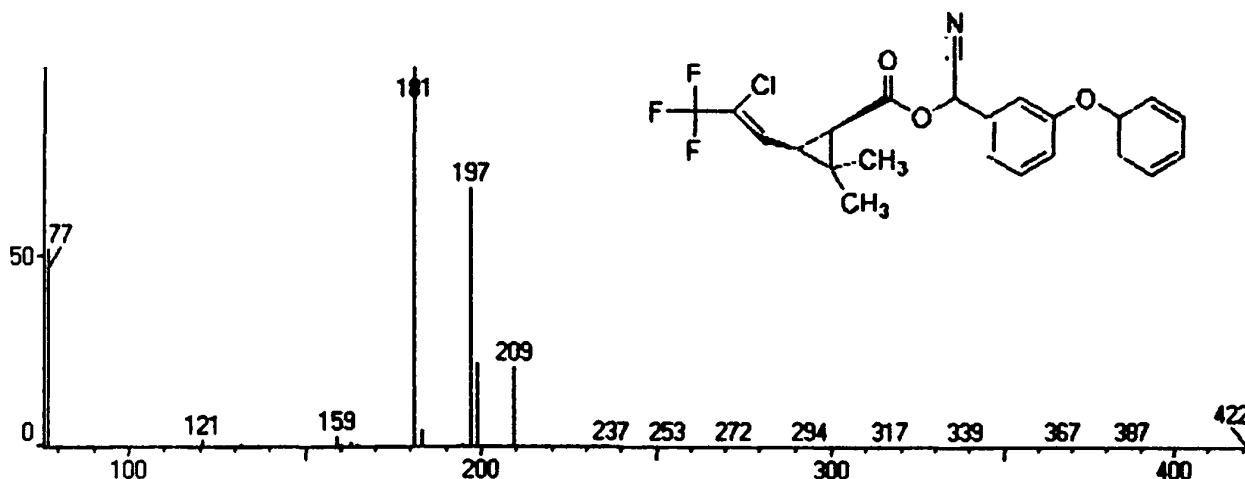
Διαλυτότητα: Στο νερό 0,024 mg/L στους 25 °C. Διαλυτό στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες (π.χ. στην ακετόνη, αιθανόλη, χλωροφόρμιο, κυκλοεξάνιο και ξυλόλιο είναι διαλυτό κατά > 1 kg/kg στους 23 °C).

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Κοτόπουλο	LDLo	Στοματική	2400 mg/kg
Σκυλί	LD50	Στοματική	1000 mg/kg
Κατοικίδια Ζώα - Κατσίκι/Πρόβατο	LD50	Στοματική	> 1600 mg/kg
Θηλαστικό (Ακαθόριστο Είδος)	LD50	-	451 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	> 500 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	185 mg/kg
Ποντίκι	LDLo	Ενδοκρανιακή (Intracerebral)	0,2 mg/kg
Ορτύκι	LD50	Στοματική	4000 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματικής Επαφής	2500 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	70,2 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματικής Επαφής	5000 mg/kg
Αρουραίος	LD50	-	202 mg/kg
Αρουραίος	LDLo	Ενδοφλέβια	50 mg/kg



Lambda-Cyhalothrin



Κοινή ονομασία: Lambda-cyhalothrin

Χημικές Ονομασίες: α-cyano-3-phenoxybenzyl 3-(2-chloro-3,3,3-trifluoropropenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate, είναι 1:1 μίγμα του (Z)-(1R, 3R), S-ester και (Z)-(1S, 3S), R-ester (IUPAC)

[1α(S*), 3α(Z)]-(±)-cyano-(3-phenoxyphenyl)methyl 3-(2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (CA)

Χημική Κατηγορία: Τριφθωριομεθυλιωμένο, πυρεθροειδές

Μοριακός Τύπος: C₂₃H₁₉ClF₃NO₃

Μοριακό Βάρος: 449,9

Φυσική Μορφή: Άχρωμο στερεό

Σημείο Τήξεως: 49,2 °C

Τάση Ατμών: 1,50 10⁻⁹ mm Hg στους 25 °C

Log Kow: 7

Henry's Law Constant: 1,35 10⁻⁵ atm·m³/mole στους 25 °C

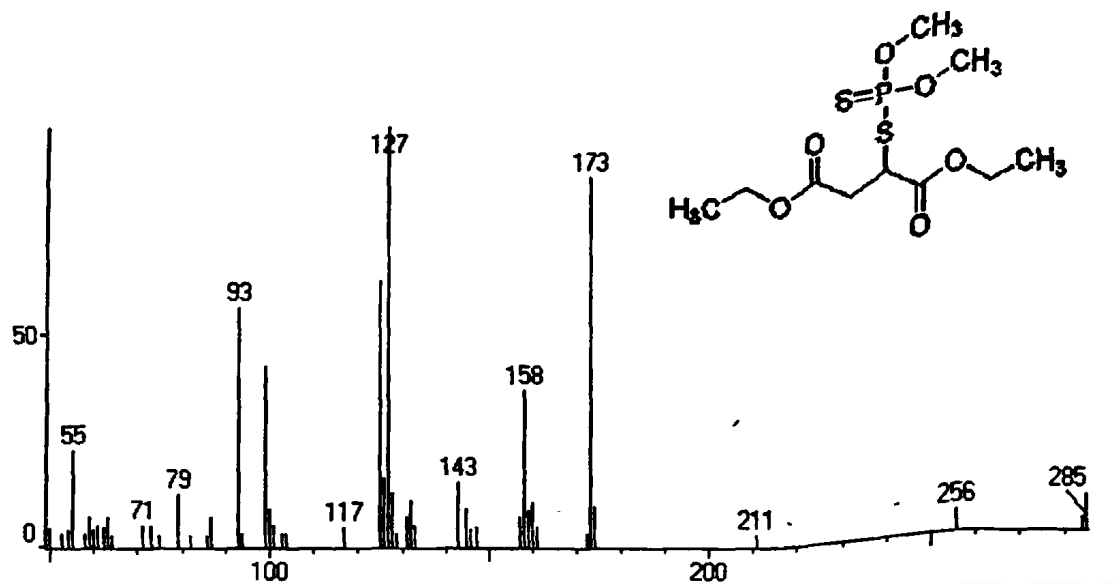
Σταθερότητα: Σταθερό στο φως.

Διαλυτότητα: 8,53 10⁻⁴ mg/L στους 25 °C.

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Πάπια	LD50	Στοματική	> 3950 mg/kg
Θηλαστικά (Ακαθόριστα Είδη)	LC50	Αναπνευστική	60 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Ενδοφλέβια	1,951 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	56 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματική	632 mg/kg

Malathion



Κοινή ονομασία: Malathion (BSI, ISO, ANSI, ESA, BPC)

Χημικές Ονομασίες: S-1,2-bis (ethoxycarbonyl)ethyl O,O-dimethyl phosphorodithioate (IUPAC)

Diethyl (dimethoxyphosphinothioyl)thiobutanedioate (CA)

Diethyl mercaptosuccinate S-ester with O,O-dimethyl phosphorothioate

Diethyl (dimethoxyphosphinothioylthio)succinate (IUPAC)

Άλλες Ονομασίες: malathon (JMAF), carbofos (USSR), mecarptothion (South Africa), maldison (Australia, New Zealand), mercaptothion (Argentina)

Χημική Κατηγορία: Οργανοφωσφορικό

Μοριακός Τύπος: C₁₀H₁₉O₆PS₂

Μοριακό Βάρος: 330,36

Φυσική Μορφή: Διαυγές κεχριμπαρένιο υγρό (τεχνικό καθαρότητας ~95%)

Σημείο Τήξεως: 2,85 °C

Σημείο Ζέσεως: 156-157 °C σε 0,7 mm Hg

Τάση Ατμών: 3,38 10⁻⁶ mm Hg στους 25 °C

Ειδικό Βάρος: 1,23 στους 25 °C

Δείκτης Διάθλασης: n_D²⁵ 1,4985

Log Kow: 2,36

Henry's Law Constant: 4.89E-09 atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Σχετικά σταθερό σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα. Αποσυντίθεται από οξέα και βάσεις.

Διαβρωτικότητα: Διαβρωτικό στον σίδηρο και μερικά ακόμη μέταλλα.



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

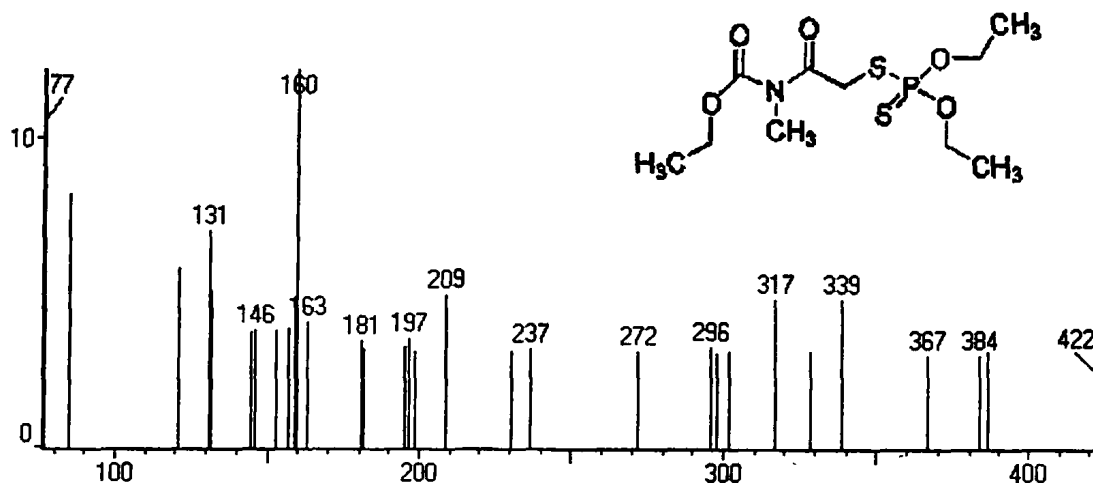
Διαλυτότητα: 143 mg/L στους 20 °C στο νερό. Αναμιξιμο με τους περισσότερους οργανικούς διαλύτες π.χ. αλκοόλες, εστέρες κετόνες αιθέρες και αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Ελαφρά διαλυτό σε πετρελαϊκό αιθέρα και μερικούς τύπους ορυκτελαίων.

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Πουλί - Άγριο	LD50	Στοματική	400 mg/kg
Γάτα	LCLo	Αναπνευστική	10 mg/m ³
Γάτα	LDLo	Ενδοαρτηριακή	1,82 mg/kg
Βοοειδή	LD50	Στοματική	53 mg/kg
Βοοειδή	LD50	-	53 mg/kg
Κοτόπουλο	LD50	Στοματική	600 mg/kg
Σκύλος	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	1857 mg/kg
Κατοικίδια Ζώα - Κατσικά/Πρόβατο	LD50	Στοματική	500 mg/kg
Πάπια	LD50	Στοματική	1,485 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	271 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Στοματική	570 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Δερματικής επαφής	6700 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Υποδερμική	450 mg/kg
Χάμστερ	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	2400 mg/kg
Θηλαστικά (Ακαθόριστα Είδη)	LD50	-	500 mg/kg
Άνδρας	LDLo	Στοματική	471 mg/kg
Άνδρας	TDL0	Ενδοφλέβια	0,014 mL/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	193 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοφλέβια	184 mg/kg (
Ποντίκι	LD50	Στοματική	190 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Δερματικής επαφής	2330 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Υποδερμική	221 mg/kg
Ποντίκι	LD50	-	375 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματικής επαφής	4100 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Υποδερμική	280 mg/kg
Κουνέλι	LDLo	Στοματική	1200 mg/kg
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	43,79 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	250 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Ενδοφλέβια	50 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	290 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματικής επαφής	> 4444 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Υποδερμική	400 mg/kg
Αρουραίος	LD50	-	450 mg/kg
Γυναίκα	LDLo	Στοματική	8 mL/kg
Γυναίκα	LDLo	Στοματική	246 mg/kg
Γυναίκα	TDL0	Στοματική	0,2 mL/kg
Γυναίκα	TDL0	Στοματική	0,3 mL/kg



Mecarbam



Κοινή ονομασία: mecarbam (BSI, ISO-E, JMAF)

Χημικές Ονομασίες: S-(N-ethoxycarbamoylmethyl) O,O-diethyl phosphorodithioate (IUPAC), Ethyl (diethoxyphosphinothioylthio)acetyl(methyl)carbamate (IUPAC), Ethyl 6-ethoxy-2-methyl-3-oxo-7-oxa-5-thia-2-aza-6-phosphanonanoate 6-sulfide (CA)

Άλλες Ονομασίες: mecarbame (ISO-F)

Χημική Κατηγορία: Οργανοφωσφορικά

Μοριακός Τύπος: C₁₀H₂₀NO₅PS₂

Μοριακό Βάρος: 329,4

Φυσική Μορφή: Άχρωμο ελαιώδες υγρό (τεχνικό >85%: απαλό κίτρινο έως καφέ έλαιο)

Σημείο Τήξεως: < 25 °C

Σημείο Ζέσεως: 144 °C σε 0,02 mm Hg

Τάση Ατμών: Μηδαμινή σε θερμοκρασία δωματίου

Ειδικό Βάρος: 1,222 στους 20 °C

Δείκτης Διάθλασης: n_D²⁰ 1,5138

Log Kow: 2,29

Henry's Law Constant: 9,00 10⁻¹⁰ atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Υπόκειται σε υδρόλυση σε pH<3

Διαβρωτικότητα: Η τεχνική μορφή διαβρώνει αργά τα μέταλλα

Διαλυτότητα: Στο νερό 1000 mg/L, στους 21 °C. Στους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες < 50 g/kg σε θερμοκρασία δωματίου. Αναμίξιμο με αλκοόλες, εστέρες, κετόνες, και αρωματικούς και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες σε θερμοκρασία δωματίου.

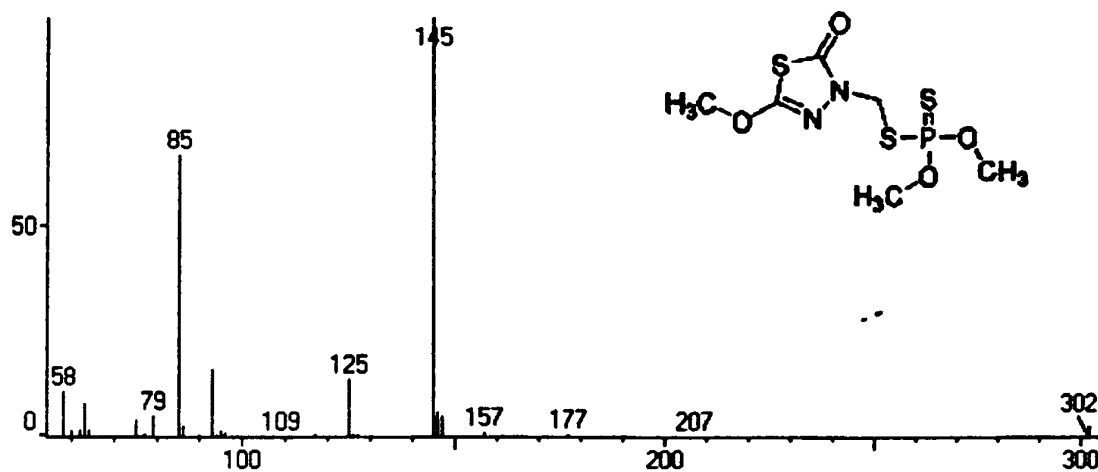
Τοξικότητα:



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Στοματική	65 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LDLo	Υποδερμική	50 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	106 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Στοματική	60 mg/kg
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	700 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Στοματική	31 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματική	380 mg/kg
Αρουραίος	LD50	-	36 mg/kg

Methidathion



Κοινή ονομασία: Methidathion (BSI, ISO, ANSI, ESA)

Χημικές Ονομασίες: S-2,3-dihydro-5-methoxy-2-oxo-1,3,4-thiadiazol-3-ylmethyl O,O-dimethyl phosphorodithioate (IUPAC), S-[(5-methoxy-2-oxo-1,3,4-thiadiazol-3(2H)-yl) methyl] O,O-dimethyl phosphorodithioate (CA)

Άλλες Ονομασίες: DMTP (JMAF)

Χημική Κατηγορία: οργανοφωσφορικό, τριαδιαζόλη

Μοριακός Τύπος: C₆H₁₁N₂O₄PS₃

Μοριακό Βάρος: 302,33

Φυσική Μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο Τήξεως: 39 °C

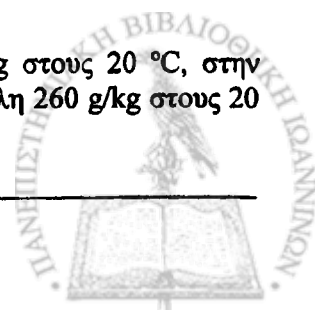
Τάση Ατμών: 3,37 10⁻⁶ mm Hg στους 25 °C

Log Kow: 2,2

Σταθερότητα: Υδρολύεται γρήγορα σε αλκαλικά και ισχυρά όξινα μέσα. Σχετικά σταθερό στην υδρόλυση σε ουδέτερα και ασθενώς όξινα μέσα.

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό

Διαλυτότητα: Στο νερό 0,187 mg/L στους 25 °C. Στο κυκλοεξάνιο 850 g/kg στους 20 °C, στην ακετόνη 690 g/kg στους 20 °C, στο ξυλόλιο 600 g/kg στους 20 °C, στην αιθανόλη 260 g/kg στους 20 °C.

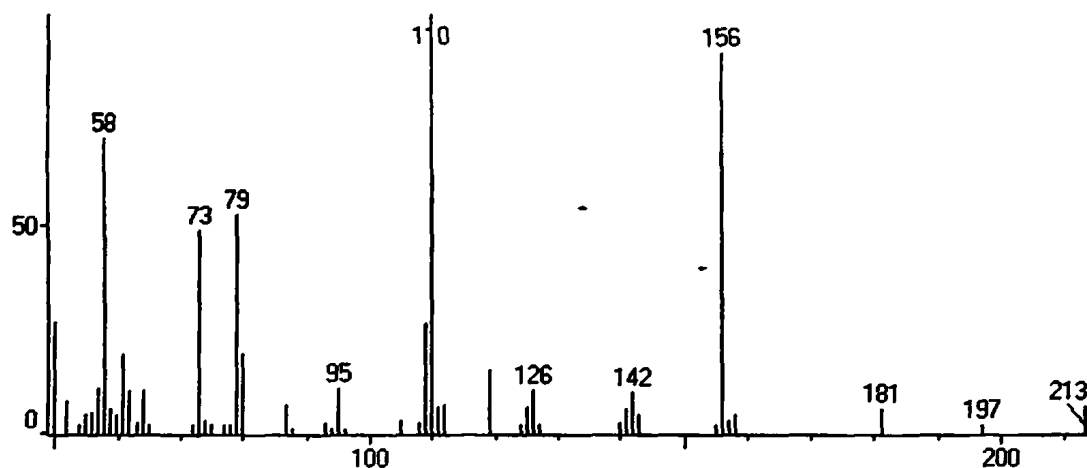
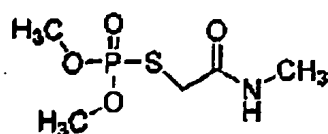


Παράρτημα Π. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Κοτόπουλο	LD50	Στοματική	80 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Στοματική	25 mg/kg
Θηλαστικό (Ακαθόριστο Είδος)	LD50	Στοματική	25 mg/kg
Θηλαστικό (Ακαθόριστο Είδος)	LD50	-	25 mg/kg
Άνδρας	TDL ₀	Στοματική	93 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	25 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Στοματική	63 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματικής Επαφής	196 mg/kg
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	50 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Στοματική	20 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματικής Επαφής	25 mg/kg

Omethoate



Κοινή ονομασία: Omethoate

Χημικές Ονομασίες: *O,O*-dimethyl *S*-methyl carbamoylmethyl phosphorothioate (IUPAC), *O,O*-dimethyl *S*-[2-(methyl amino)-2-oxoethyl] phosphorothioate (CA)

O,O-dimethyl phosphorothioate *S*-ester with 2-mercapto-*N*-methylacetamide

Άλλες Ονομασίες: Dimethoate-met, 2-Dimethoxyphosphinoylthio-*N*-methylacetamide, 4-04-00-00251 (Beilstein Handbook Reference), Dimethoate *O*-analog, Dimethoate PO isologue, Dimethoate oxygen analog, Dimethoxon

Χημική Κατηγορία: Οργανοφωσφορικό

Μοριακός Τύπος: C₅H₁₂NO₄PS

Μοριακό Βάρος: 213,19

Φυσική Μορφή: Άχρωμο προς υποκίτρινο έλαιο χαρακτηριστικής οσμής

Σημείο Ζέσεως: 135 °C



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Τάση Ατμών: $2,48 \cdot 10^{-5}$ mmHg (25 °C)

Ειδικό Βάρος: 1,32 (20 °C)

Δείκτης Διάθλασης: n_D^{20} 1,4987

Log Kow: -0,74

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό

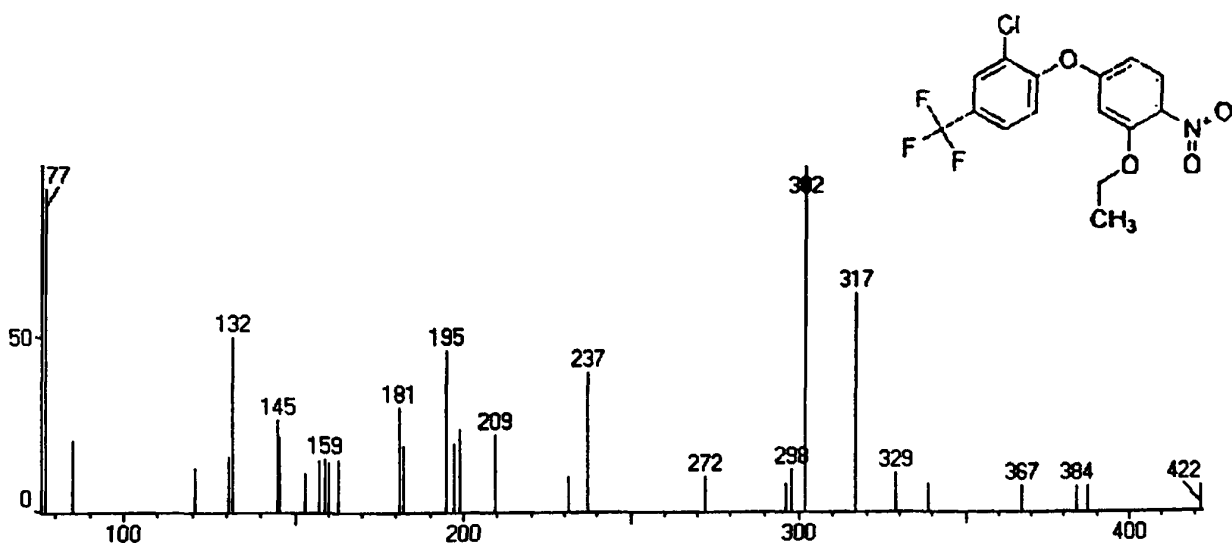
Διαλυτότητα: Στο νερό 10^6 mg/l, διαλυτό σε αλκοόλες, ακετόνη και πολλούς υδρογονάνθρακες. Ελαφρώς διαλυτό σε διαιθυλαιθέρα. Σχεδόν αδιάλυτο σε πετρελαϊκό αιθέρα.

Σταθερότητα: Υδρολύεται σε αλκαλικά μέσα. Σταθερό σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα.

Τοξικότητα:

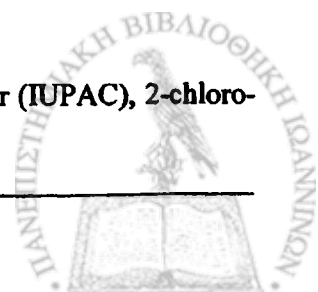
Οργανισμός	Χορήγηση	LD50
Γάτα	Στοματική	50 mg/kg
Κοτόπουλο	Στοματική	125 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	Στοματική	100 mg/kg
Ποντίκι	Αναπνευστική	140 mg/m ³
Ποντίκι	Ενδοπεριτοναϊκή	13 mg/kg
Ποντίκι	Στοματική	19 mg/kg
Ορτύκι	-	50 mg/kg
Κουνέλι	Στοματική	50 mg/kg
Αρουραίος	Ενδοπεριτοναϊκή	1500 mg/m ³
Αρουραίος	Ενδοπεριτοναϊκή	14,4 mg/kg
Αρουραίος	Στοματική	30 mg/kg
Αρουραίος	Δερματικής Επαφής	700 mg/kg
Αρουραίος	-	55 mg/kg
Χρυσόψαρα	-	10-100 mg/kg

Oxyfluorfen



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

Χημικές Ονομασίες: 2-chloro- α,α,α -trifluoro-*p*-tolyl 3-ethoxy-4-nitrophenyl ether (IUPAC), 2-chloro-1-(3-ethoxy-4-nitrophenoxy)-4-(trifluoromethyl)benzene (CA)



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Άλλες Ονομασίες: oxyfluorfene (ISO-F)

Χημική Κατηγορία: Τριφθοριωμένο, διφαινυλαιθέρας

Μοριακός Τύπος: C₁₅H₁₁ClF₃NO₄

Μοριακό Βάρος: 361,7

Φυσική Μορφή: Πορτοκαλί κρυσταλλικό στερεό

Σημείο Τήξεως: 84 °C

Σημείο Ζέσεως: 358,2 °C

Τάση Ατμών: 2,48 10⁻⁷ mm Hg στους 25 °C

Ειδικό Βάρος: 1,35 στους 73 °C

Log Kow: 84 °C

Henry's Law Constant: 1,18 10⁻⁶ atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Σταθερό σε όξινα και αλκαλικά μέσα. Αποσυντίθεται γρήγορα με ακτινοβολία UV

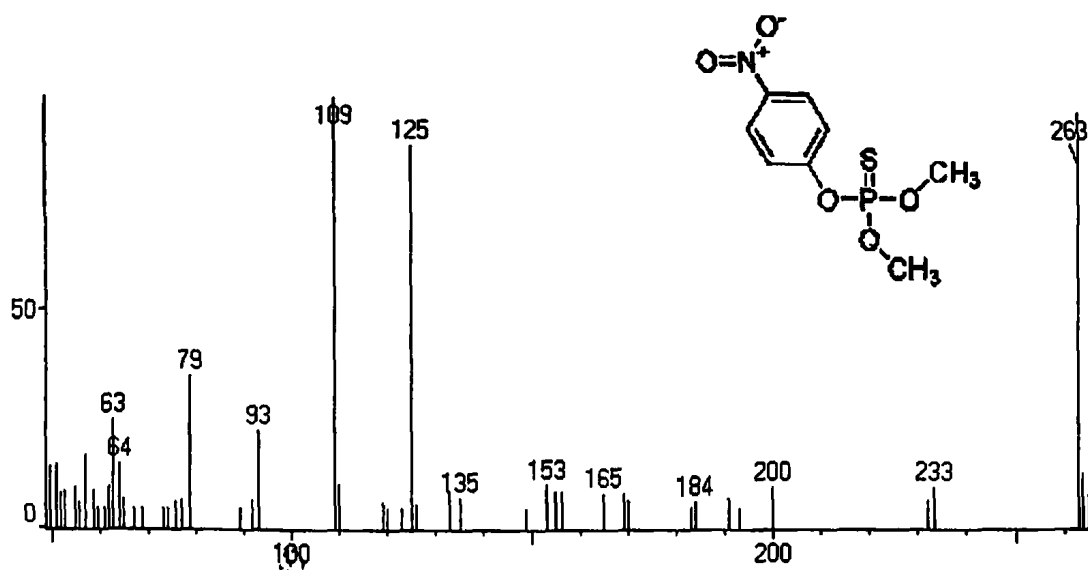
Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό

Διαλυτότητα: Στο νερό 0,116 mg/L στους 25 °C. Διαλυτό στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες π.χ. στην ακετόνη 72,5 g/100g στους 25 °C, στο κυκλοεξάνιο 61,5 g/100g στους 25 °C, στο διμεθυλοφορμαμίδιο > 50 g/100g στους 25 °C, στο χλωροφόρμιο 50-55 g/100g στους 25 °C.

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Σκύλος	LD50	Στοματική	> 5 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματική	10000 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	5000 mg/kg

Parathion Methyl



Κοινή ονομασία: Parathion methyl (BSI, ISO)

Χημικές Ονομασίες: O,O dimethyl O-4-nitrophenyl phosphorothioate (IUPAC)



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

O,O-dimethyl O-(4-nitrophenyl) phosphorothioate (CA)

Άλλες Ονομασίες: methyl parathion (JMAF, ESA), metaphos (USSR)

Χημική Κατηγορία: Οργανοφωσφορικό, Νιτροένωση

†† Μοριακός Τύπος: C₈H₁₀NO₂PS

Μοριακό Βάρος: 263,21

Φυσική Μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο Τήξεως: 35,5 °C

Σημείο Ζέσεως: 119 °C σε 0,1 mm Hg, 154 °C σε 1 mm Hg,

Τάση Ατμών: 3,50 10⁻⁶ mm Hg

Ειδικό Βάρος: 1,358 στους 20 °C

Δείκτης Διάθλασης: n_D²⁵ 1,5515

Log Kow: 2,86

pKa: 7,15

Henry's Law Constant: 1,00 10⁻⁷ atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Υδρολύεται σε όξινα και αλκαλικά μέσα (περίπου πέντε φορές πιο γρήγορα από το parathion). Με την θερμότητα ισομερίζεται προς το O,S-dimethyl ανάλογό του.

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό

Διαλυτότητα: Στο νερό Στους 20 °C, στο νερό 37,7 mg/L. Είναι διαλυτό στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Ελάχιστα διαλυτό είναι στον πετρελαϊκό αέρα και σε μερικούς τύπους ορυκτελαίων.

Τοξικότητα:

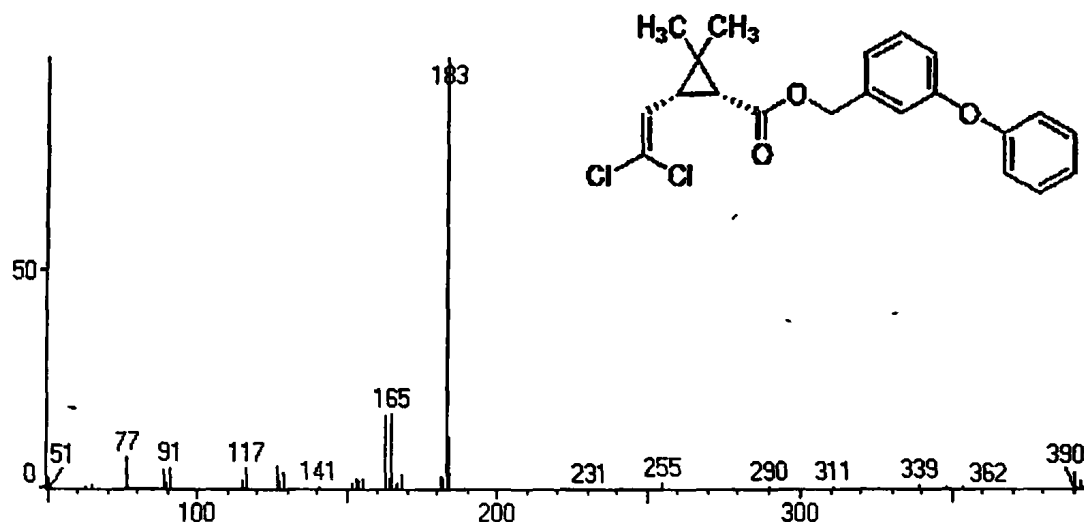
Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Πουλί - Άγριο	LD50	Στοματική	5 mg/kg
Σκύλος	LD50	Στοματική	90 mg/kg
Πάπια	LD50	Στοματική	10 mg/kg
Πάπια	LD50	Δερματικής επαφής	54 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Ενδοφλέβια	50 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Στοματική	1270 mg/kg
Θηλαστικά (Ακαθόριστα Είδη)	LD50	Στοματική	57 mg/kg
Θηλαστικά (Ακαθόριστα Είδη)	LD50	-	25 mg/kg
Ποντίκι	LC50	Αναπνευστική	120 mg/m ³
Ποντίκι	LD50	Ενδοκρανιακή (Intracerebral)	47 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	5,4 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοφλέβια	9,8 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	17,8 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Δερματική	1200 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Υποδερμική	18 mg/kg
Ποντίκι	LD50	-	23 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Στοματική	420 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματικής επαφής	300 mg/kg
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	34mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	2,8 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Ενδοφλέβια	9 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	6,01 mg/kg



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Αρουραίος	LD50	Δερματικής επαφής	67 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Υποδερμική	6 mg/kg
Αρουραίος	LD50	-	10 mg/kg

Permethrin



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

Χημικές Ονομασίες: 3-phenoxybenzyl (1R)-cis,trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane-carboxylate (IUPAC)

(3-phenoxyphenyl)methyl 3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropane-carboxylate (CA)

Άλλες Ονομασίες: permethrine (ISO-F)

Χημική Κατηγορία: πυρεθροειδές

Μοριακός Τύπος: C₂₁H₂₀Cl₂O₃

Μοριακό Βάρος: 391,28

Φυσική Μορφή: Υγρό, καστανού χρώματος

Σημείο Τήξεως: 34 °C

Σημείο Ζέσεως: περίπου 200 °C σε 0,01 mm Hg

Τάση Ατμών: 2,18 10⁻⁸ mm Hg στους 25 °C

Ειδικό Βάρος: 1,19-1,27 στους 20 °C

Log Kow: 6,5

Henry's Law Constant: 1,87 10⁻⁶ atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Σταθερό στους 50 °C για τουλάχιστον 2 χρόνια. Σχετικά σταθερό στο ηλιακό φως (σε σχέση με το φυσικό πύρεθρο) παρά το ότι ένα μέρος του φωτοδιασπάται. Είναι πιο σταθερό σε όξινα μέσα από ότι σε βασικά.



Παράρτημα Π. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

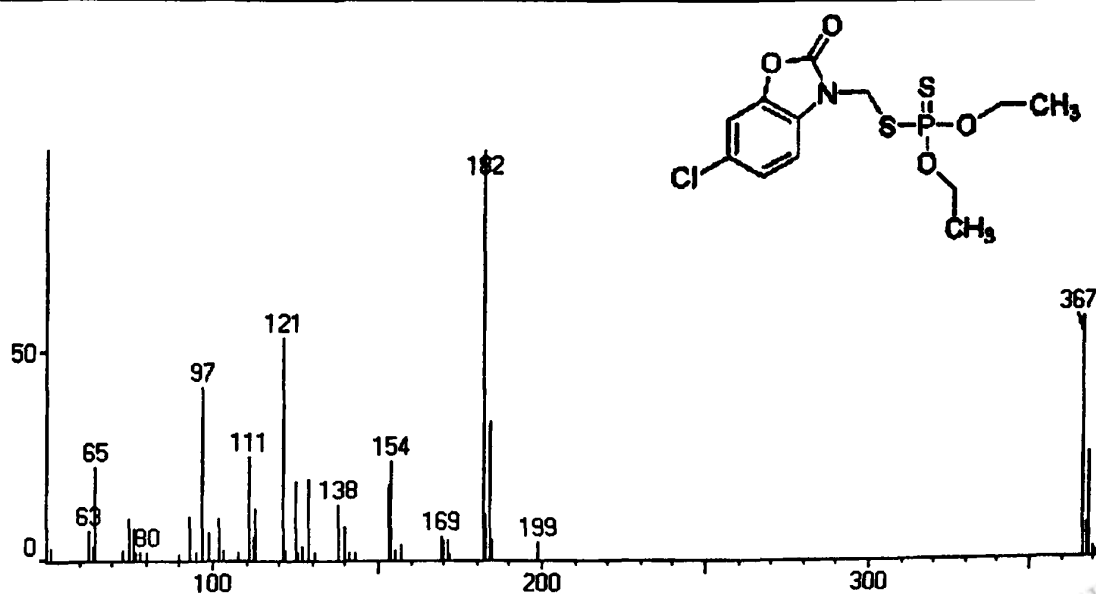
Διαβρωτικότητα: Δεν διαβρώνει το αλουμίνιο

Διαλυτότητα: Στο νερό 0,006 mg/L στους 20 °C. Διαλυτό στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες εκτός από την αιθυλενογλυκόλη. Στο ξυλόλιο και στο εξάνιο > 1000 g/kg στους 25 °C, στη μεθανόλη 258 g/kg στους 25 °C.

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Πουλί - Κατοικίδιο	LD50	Στοματική	32000 mg/kg
Κοτόπουλο	LD50	Στοματική	7000 mg/kg
Πάπια	LD50	Στοματική	11300 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Στοματική	4000 mg/kg
Άνδρας	LD50	-	4000 mg/kg
Άνδρας	TDLo	Στοματική	2270 mg/kg
Ποντίκι	LC50	Αναπνευστική	685 mg/m ³
Ποντίκι	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	429 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοφλέβια	31 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	424 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Δερματική	10000 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Υποδερμική	10000 mg/kg
Ποντίκι	LD50	-	680 mg/kg
Ποντίκι	LDLo	Ενδοκρανιακή (Intracerebral)	0,6 mg/kg
Ορνίτι	LD50	Στοματική	13500 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Στοματική	4000 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματική	2000 mg/kg
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	485 mg/m ³
Αρουραίος	LD	Ενδοφλέβια	> 270 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	383 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματική	1750 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Υποδερμική	6600 mg/kg
Αρουραίος	LD50	-	537 mg/kg

Phosalone



Κοινή ονομασία: Phosalone (BSI, ISO, ANSI, JMAF, ESA)



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Χημικές Ονομασίες: S-6-chloro-2,3-dihydro-2-oxobenzoxazol-3-ylmethyl O,O phosphorodithioate (IUPAC), S-[(6-chloro-2-oxo-3(2H)-benzoxazolyl)methyl] O,O-diethyl phosphorodithioate (CA)

Χημική Κατηγορία: Οργανοφωσφορικό, βενζοξαζόλιο

Μοριακός Τύπος: C₁₂H₁₅ClNO₄PS₂

Μοριακό Βάρος: 367,82

Φυσική Μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι με μυρωδιά σκόρδου

Σημείο Τήξεως: 46 °C

Τάση Ατμών: 4,54 10⁻⁸ mm Hg στους 25 °C

Log Kow: 4,38

Henry's Law Constant: 3,94 10⁻⁷ atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Υδρολύεται από ισχυρά οξέα και βάσεις

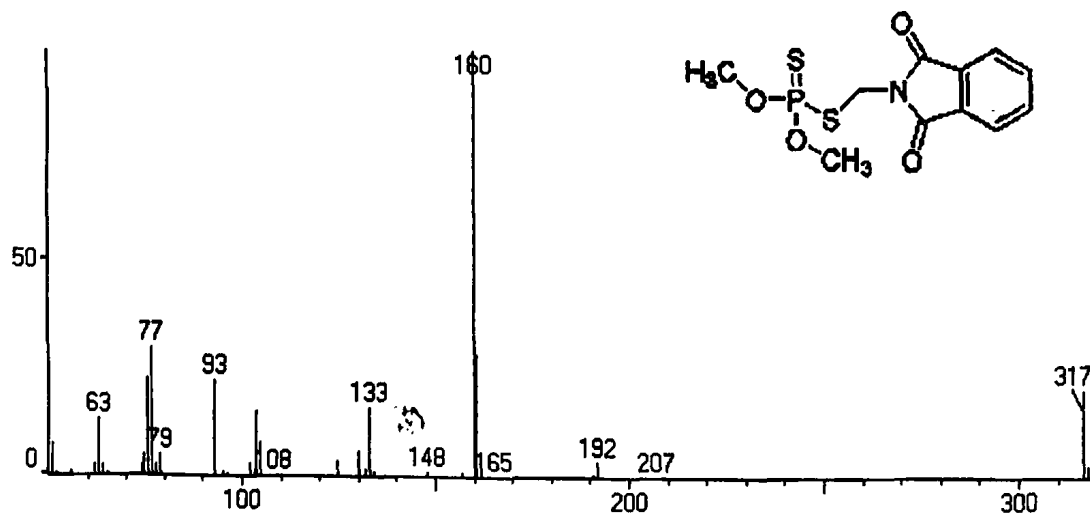
Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό

Διαλυτότητα: Στο νερό 3,05 mg/L στους 25 °C. Διαλυτό (>1000 g/L) στον οξικό αιθυλεστέρα, την ακετόνη, το ακετονιτρίλιο, βενζόλιο, χλωροφόρμιο, διχλωρομεθάνιο, τολουόλιο, ξυλόλιο κ.α.

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Γάτα	LD50	Στοματική	112 mg/kg
Κοτόπουλο	LD50	Στοματική	661 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Στοματική	150 mg/kg
Θηλαστικά (Ακαθόριστα Είδη)	LDLo	Στοματική	400 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	73 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματική	1000 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	85 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματική	390 mg/kg
Αρουραίος	LD50	-	135 mg/kg

Phosmet



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Κοινή ονομασία: Phosmet (BSI, ISO, ESA)

Χημικές Ονομασίες: O,O-dimethyl S-phthalimidomethyl phosphorodithioate (IUPAC)

N-(dimethoxyphosphinothioylthiomethyl)phthalimide (IUPAC)

S-[(1,3-dioxo-2H-isoindol-2-yl)methyl] O,O-dimethyl phosphorodithioate (CA)

Άλλες Ονομασίες: PMP (JMAF), phthalofos (USSR).

Χημική Κατηγορία: Οργανοφωσφορικό, Φθαλιμίδιο

Μοριακός Τύπος: C₁₁H₁₂NO₄PS₂

Μοριακό Βάρος: 317,33

Φυσική Μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι (τεχνικό: άσπρο ή ροζ στερεό)

Σημείο Τήξεως: 72 °C

Τάση Ατμών: 4,90 10⁻⁷ mm Hg στους 25 °C

Log Kow: 2,78

Henry's Law Constant: 8,38 10⁻⁹ atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Υδρολύεται γρήγορα σε αλκαλικά μέσα. Σχετικά σταθερό σε όξινες συνθήκες. Αποσυντίθεται σε θερμοκρασίες > 100 °C

Διαβρωτικότητα: Ελαφρό διαβρωτικό στα μέταλλα

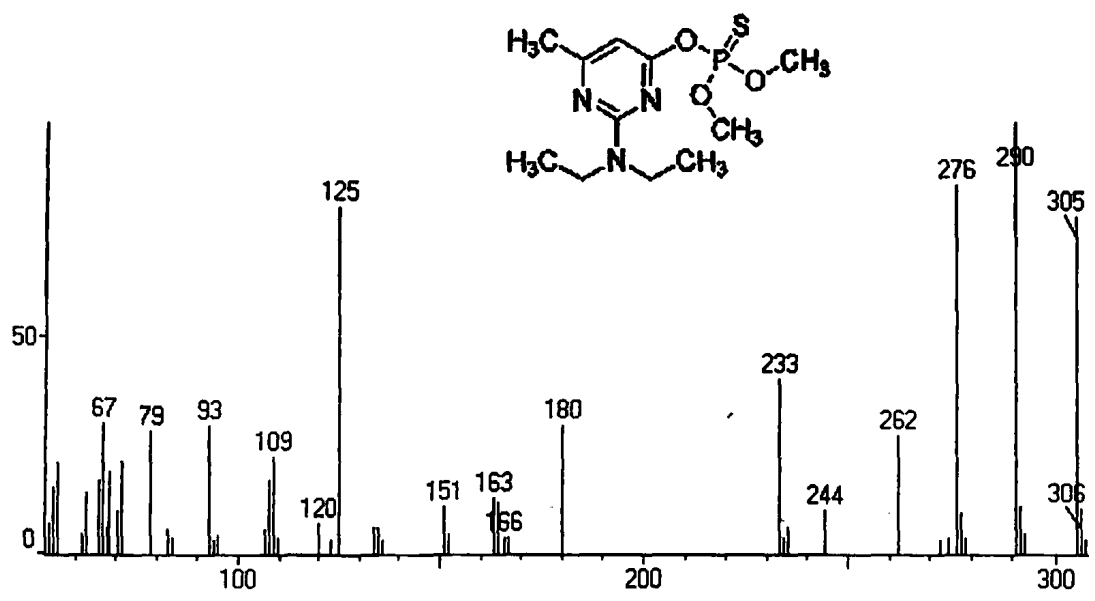
Διαλυτότητα: Στο νερό 24,4 mg/L στους 20 °C. Στην ακετόνη 650 g/L στους 25 °C, στην μεθανόλη 50 g/L στους 25 °C, στο βενζόλιο 600 g/L στους 25 °C, στο τολουόλιο 300 g/L στους 25 °C, στην μεθυλο ισο-βουτυλοκετόνη 300 g/L στους 25 °C, στο ξυλόλιο 250 g/L στους 25 °C, κηροζίνη < 10 g/L στους 25 °C

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Πουλί - Άγριο	LD50	Στοματική	18 mg/kg
Γάτα	LC50	Αναπνευστική	65 mg/m ³
Γάτα	LD50	-	78 mg/kg
Κοτόπουλο	LD50	Στοματική	707 mg/kg
Πάπια	LD50	Στοματική	1830 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Στοματική	200 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	-	210 mg/kg
Άνθρωπος	LDL ₀	Στοματική	50 mg/kg
Άνθρωπος	TCL ₀	Αναπνευστική	2 mg/m ³
Θηλαστικό (Ακαθόριστα Είδη)	LD50	-	40 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	26 mg/kg
Ποντίκι	LD50	-	37,5 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματική	> 3160 mg/kg
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	54 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Στοματική	92,5 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματική	1326 mg/kg
Αρουραίος	LD50	-	132 mg/kg



Pirimiphos Methyl



Κοινή ονομασία: pirimiphos methyl (BSI, ISO-E, ANSI, ESA)

Χημικές Ονομασίες: *O*-2-diethylamino-6-methylpyrimidin-4-yl *O,O*-dimethyl phosphorothioate (IUPAC)

O-[2-(diethylamino)-6-methyl-4-pyrimidinyl] *O,O*-dimethyl phosphorothioate (CA)

Άλλες Ονομασίες: pirimiphos-methyl (ISO-F)

Χημική Κατηγορία: Οργανοφωσφορικό, Πυριμιδίνη

Μοριακός Τύπος: C₁₁H₂₀N₃O₃PS

Μοριακό Βάρος: 305,34

Φυσική Μορφή: Κίτρινο υγρό

Σημείο Τήξεως: 15°C

Σημείο Ζέσεως: Αποσυντίθεται κατά την απόσταξη

Τάση Ατμών: 1,50 10⁻⁵ mm Hg στους 25 °C

Ειδικό Βάρος: 1,17 στους 20 °C

Δείκτης Διάθλασης: n_D²⁵ 1,527

Log Kow: 4,2

pKa: 3,71

Henry's Law Constant: 7,01 10⁻⁷ atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Υδρολύεται από πικρά οξέα και βάσεις

Διαβρωτικότητα: Διαβρωτικό στις απροστάτευτες επικασσιτερωμένες λαμαρίνες και στο μαλακό χάλυβα. Μη διαβρωτικό στο αργίλιο, στο ανοξειδωτο ατσάλι, στο χαλκό και στο πολυαιθυλένιο.

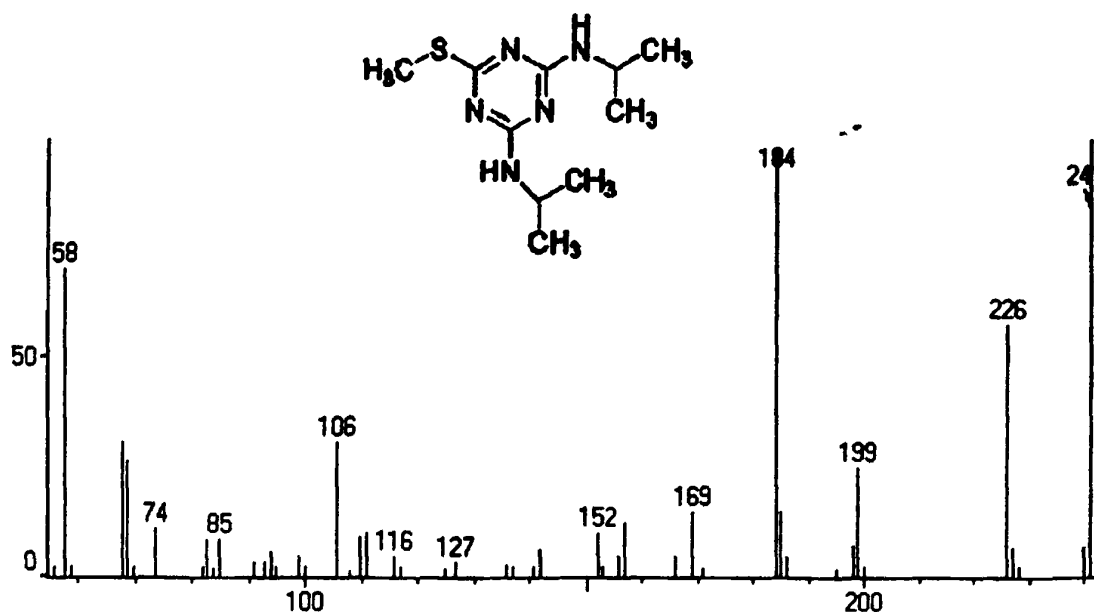
Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Διαλυτότητα: Στο νερό και στους 25 °C 8,6 mg/L. Αναμίξιμο με τους περισσότερους οργανικούς διαλύτες π.χ. αλκοόλες, κετόνες, αλογονομένους υδρογονάνθρακες.

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Κοτόπουλο	LD50	Στοματική	30 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Στοματική	1000 mg/kg
Θηλαστικά (Ακαθόριστα Είδη)	LD50	Στοματική	2000 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	1180 mg/kg
Ποντίκι	LD50	-	1180 mg/kg
Ορτύκι	LD50	Στοματική	140 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Στοματική	1150 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματική	2000 mg/kg
Αρουραίος	LC	Αναπνευστική	150 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Στοματική	1250 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματική	> 4592 mg/kg

Prometryn



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

Χημικές Ονομασίες: 2,4 bis (isopropylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazine (IUPAC)

N2,N4-di-isopropyl-6-methylthio,1,3,5-triazine-2,4-diyl diamine (IUPAC)

N,N'-bis(1-methylethyl)-6-(methylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diyl diamine (CA)

2,4-bis(isopropylamino)-6-(methylthio)-s-triazine

Άλλες Ονομασίες: prometryne (ISO-F, JMAF)

Χημική Κατηγορία: Τριαζίνη

Μοριακός Τύπος: C₁₀H₁₉N₅S

Μοριακό Βάρος: 241,37



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Φυσική Μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο Τήξεως: 118-120 °C

Τάση Ατμών: $2,00 \cdot 10^{-6}$ mm Hg στους 25 °C

Ειδικό Βάρος: 1,157 στους 20 °C

Δείκτης Διάθλασης:

Log Kow: 3,51

pKa: 4,05

Henry's Law Constant: $1,32 \cdot 10^{-8}$ atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Δεν υδρολύεται στους 20 °C σε ουδέτερα και ασθενώς όξινα και ασθενώς αλκαλικά μέσα. Υδρολύεται σε θερμά διαλύματα οξέων και βάσεων. Αποσυντίθεται με ακτινοβολία UV.

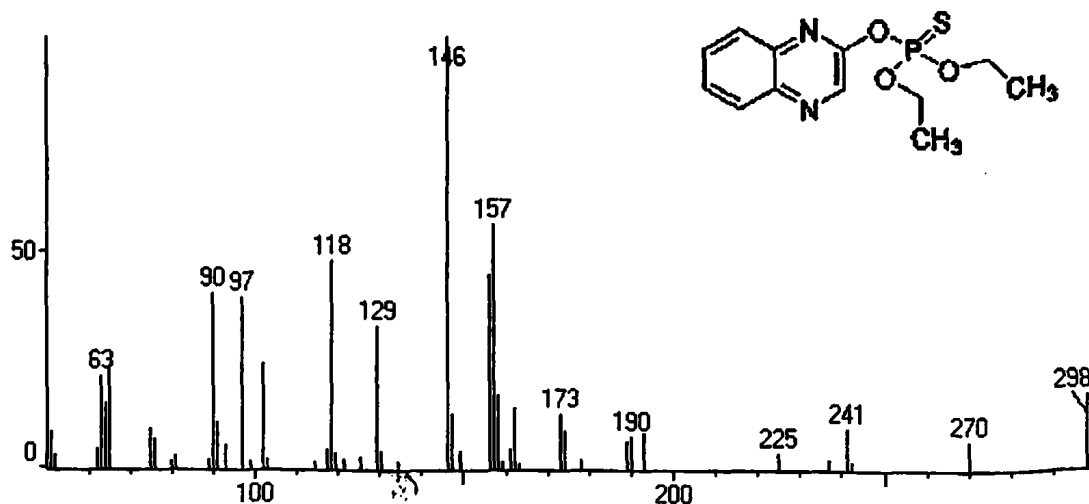
Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό υπό κανονικές συνθήκες εφαρμογής.

Διαλυτότητα: Στο νερό 48 mg/L στους 20 °C και 33 mg/L στους 25 °C, στην ακετόνη 240 g/L στους 20 °C, στη μεθανόλη 160 g/L στους 20 °C, στο διχλωρομεθάνιο 300 g/L στους 20 °C, στο εξάνιο 5,5 g/L στους 20 °C, στο τολουόλιο 170 g/L στους 20 °C.

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Θηλαστικά (Ακαθόριστα Είδη)	LD50	-	1800 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	2138 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματικής επαφής	> 3100 mg/kg
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	2430 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Στοματική	2100 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματική	> 3100 mg/kg

Quinalphos



Κοινή ονομασία: quinalphos (BSI, ISO)



Χημικές Ονομασίες: O,O-diethyl O-quinoxalin-2-yl phosphorothioate (IUPAC)

O,O-diethyl O-2-quinoxalinylyl phosphorothioate (CA)

Άλλες Ονομασίες: chinalphos (France)

11 Χημική Κατηγορία: Οργανοφωσφορικά, quinoxaline

Μοριακός Τύπος: C₁₂H₁₅N₂O₃PS

Μοριακό Βάρος: 298,3

Φυσική Μορφή: Διαυγείς κρύσταλλοι

Σημείο Τήξεως: 31,5 °C

Σημείο Ζέσεως: 142 °C σε 0,0003 mm Hg (με αποικοδόμηση)

Τάση Ατμών: 2,60 10⁻⁶ mm Hg στους 20°C

Ειδικό Βάρος: 1,235 στους 20°C

Δείκτης Διάθλασης: n_D²⁵ 1,5624

Log Kow: 4,44

Henry's Law Constant: 4,64 10⁻⁸ atm·m³/mole στους 25 °C

Σταθερότητα: Σταθερό υπό κανονικές συνθήκες αποθήκευσης, σε μη πολικούς οργανικούς διαλύτες και παρουσία σταθεροποιητικών μέσων. Υδρολύεται. Έχει βρεθεί ότι σε υδατικά ρυθμιστικά διαλύματα στους 24 °C και σε pH = 5 το 50% αποσυντίθεται σε 56 ημέρες, σε pH = 7 σε 40 ημέρες και σε pH = 9 το 50% αποσυντίθεται σε 30 ημέρες.

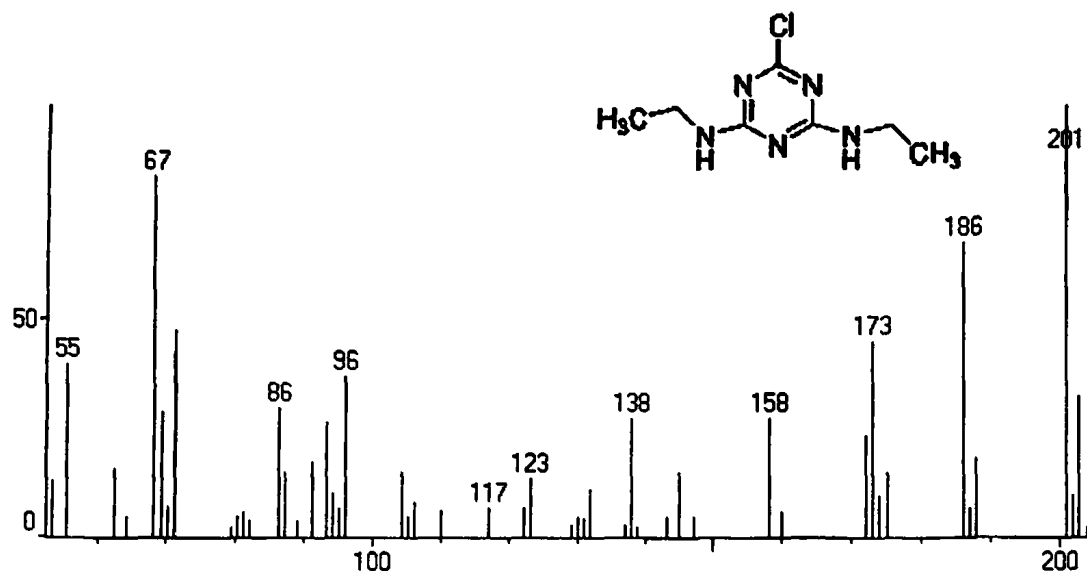
Διαλυτότητα: Στο νερό 22 mg/L στους 24°C. Στο εξάνιο 250 g/L στους 24°C. Διαλυτό στο τολουόλιο, ξυλόλιο, διαιθυλαιθέρα, οξείκο αιθυλεστέρα, ακετόνη, ακετονιτρίλιο, μεθανόλη, αιθανόλη. Ελάχιστα διαλυτό σε πετρελαιοειδή αιθέρα.

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Γάτα	LD50	Στοματική	75 mg/kg
Κοτόπουλο	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	25 mg/kg
Κοτόπουλο	LD50	Στοματική	20 mg/kg
Κοτόπουλο	LD50	Παρεντερική	10,25 mg/kg
Σκύλος	LD50	Στοματική	100 mg/kg
Κατοικίδια Ζώα - Κατσίκι/Πρόβατο	LDLo	Στοματική	8,5 mg/kg
Τρωκτικό Γένους 'Gerbillus'	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	11,91 mg/kg
Ινδικό Χοιρίδιο	LD50	Στοματική	250 mg/kg
Χάμστερ	LC50	Αναπνευστική	600 mg/m ³
Ποντίκι	LC50	Αναπνευστική	330 mg/m ³
Ποντίκι	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	34 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Στοματική	74,5 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Υποδερμική	56 mg/kg
Περιστέρι	LD50	Παρεντερική	10,5 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Στοματική	50 mg/kg
Αρουραίος	LC50	Αναπνευστική	175 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Ενδοπεριτοναϊκή	39 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Στοματική	26 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματική	300 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Υποδερμική	55 mg/kg



Simazine



Κοινή ονομασία: Simazine (BSI, ISO, ANSI, WSSA)

Χημικές Ονομασίες: 2-chloro-4,6-bis (ethylamino)-1,3,5-triazine (IUPAC), 6-chloro-*N,N'*-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diylidiamine (IUPAC), 6-chloro-*N,N'*-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine (CA), 2-chloro-4,6-bis(ethylamino)-s-triazine

Άλλες Ονομασίες: CAT (JMAF)

Χημική Κατηγορία: Τριαζίνη

Μοριακός Τύπος: C₇H₁₂ClN₅

Μοριακό Βάρος: 201,66

Φυσική Μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο Τήξεως: 225-227 °C

Τάση Ατμών: 2,21 10⁻⁸ mm Hg

Ειδικό Βάρος: 1,302 στους 20 °C

Log Kow: 2,18

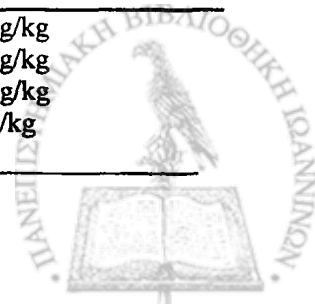
Σταθερότητα: Σταθερό σε ουδέτερα και ασθενώς όξινα και βασικά μέσα. Υδρολύεται σε ισχυρά όξινα και βασικά μέσα. Αποσυντίθεται με ακτινοβολία UV.

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό

Διαλυτότητα: 3,5 mg/L στους 20 °C στο νερό. Στη μεθανόλη 400 mg/L στους 20 °C, σε χλωροφόρμιο 900 mg/L στους 20 °C, σε πετρελαϊκό αιθέρα 2 mg/L στους 20 °C, σε διαιθυλαιθέρα 300 mg/L στους 25 °C, σε *n*-πεντάνιο 3 mg/L στους 25 °C.

Τοξικότητα:

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Κοτόπουλο	LD50	Στοματική	5000 mg/kg
Θηλαστικά (Μη Καθορισμένα Είδη)	LD50	Στοματική	2014 mg/kg
Θηλαστικά (Μη Καθορισμένα Είδη)	LD50	-	1400 mg/kg
Ποντίκι	LD50	Ενδοφλέβια	100 mg/kg



Παράρτημα II. Φάσματα Μάζας και Ιδιότητες των Δραστικών Ουσιών που Μελετήθηκαν

Οργανισμός	Δοκιμή	Χορήγηση	Δόση
Ποντίκι	LD50	Στοματική	5000 mg/kg
Περιστέρι	LD50	Στοματική	5000 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Στοματική	5000 mg/kg
Κουνέλι	LD50	Δερματική	10200 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Αναπνευστική	9800 mg/m ³
Αρουραίος	LD50	Στοματική	971 mg/kg
Αρουραίος	LD50	Δερματική	5000 mg/kg
Αρουραίος	LD50	-	1390 mg/kg
Όρνιθα	LD50	Στοματική	> 5000 mg/kg
Περιστέρι	LD50	Στοματική	> 5000 mg/kg
Ορτύκι 'Bobwhite'	LC50 στην διατροφή (8 ημερών)	Στοματική	8800 mg/kg διατροφής
Αγριόπαπια	LC50 στην διατροφή (8 ημερών)	Στοματική	51200 mg/kg διατροφής
Ψάρια 'Bluegill Sunfish'	LC50 (96h)		90 mg/L
Ψάρια 'Rainbow Trout'	LC50 (96h)		> 100 mg/L
Ψάρια 'Guppies'	LC50 (96h)		49 mg/L

