

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

**ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΦΥΤΙΑΤΡΙΚΗ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ»**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ
ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΑΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**«Παρακολούθηση υπολειμμάτων εντομοκτόνων κατά τις διαδικασίες
επεξεργασίας δημητριακών»**

«Monitoring of pesticides residues during processing of cereal grains»

ΚΟΚΚΑΛΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

Βόλος, 2022

«Παρακολούθηση υπολειμμάτων εντομοκτόνων κατά τις διαδικασίες επεξεργασίας
δημητριακών»

«Monitoring of pesticides residues during processing of cereal grains»

ΚΟΚΚΑΛΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

1. Τσιρόπουλος Νικόλαος, Καθηγητής Τμήματος ΓΦΠΑΠ του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας (Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας, Μέλος ΔΕΠ)
2. Αθανασίου Χρήστος, Καθηγητής Τμήματος ΓΦΠΑΠ του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας (Εργαστήριο Εντομολογίας, Μέλος ΔΕΠ)
3. Βέλλιος Ευάγγελος, Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος ΓΦΠΑΠ του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας (Εργαστήριο Φυτοπαθολογίας, Μέλος ΔΕΠ)

Copyright © ΚΟΚΚΑΛΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ, 2022.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας διατριβής, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης.

Η έγκριση της Μεταπτυχιακής Διατριβής Ειδίκευσης από το Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δε δηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα.

Περίληψη

Οι δραστικές ουσίες pirimiphos-methyl, cypermethrin και deltamethrin έχουν μεγάλη συχνότητα στην εφαρμογή τους σε αποθηκευμένα σιτηρά με σκοπό την αντιμετώπιση των εντόμων αποθηκών που μειώνουν την ποσότητα και την ποιότητά τους. Όμως η χρήση τους ενέχει κινδύνους καθώς τα σιτηρά είναι η βάση διατροφής πολλών κρατών και μια από τις πιο σημαντικές πηγές ενέργειας των ανθρώπων και των κτηνοτροφικών ζώων. Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η πορεία των υπολειμμάτων των τριών αυτών δραστικών ουσιών στα προϊόντα επεξεργασίας του ένφλοιου ρυζιού, δηλαδή στο ένφλοιο, στο καστανό, στο περικάρπιο (φλοιό) και στο λευκό ρύζι (ρύζι) μετά την εφαρμογή των εντομοκτόνων σε δύο επίπεδα συγκεντρώσεων, ενός χαμηλού (1 μg/g για το pirimiphos-methyl και 5 μg/g για το cypermethrin και το deltamethrin) και ενός υψηλού με τις διπλάσιες συγκεντρώσεις. Η εφαρμογή έγινε με υδατικό μικτό ψεκαστικό διάλυμα των παραπάνω δραστικών σε ένφλοιο ρύζι και ακολούθησε η διαδικασία αποφλοιώσεως του ρυζιού σε γραμμή παραγωγής εργαστηριακής κλίμακας. Αναπτύχθηκε και επικυρώθηκε αναλυτική μεθοδολογία για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των εντομοκτόνων στα προϊόντα επεξεργασίας μετά από εκχύλιση με μίγμα ακετόνης–εξανίου και χρωματογραφική ανάλυση σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων. Η έρευνα έδειξε ότι σε όλες τις περιπτώσεις το μεγαλύτερο μέρος των δραστικών ουσιών παρέμεινε στο περικάρπιο (φλοιό) ενώ στο καστανό και στο λευκό ρύζι η συγκέντρωση της δραστικής (g δ.ο./g ιστού) σημείωσε μείωση άνω του 90%. Πιο συγκεκριμένα κατά μέσο όρο στο τελικό προϊόν του λευκού ρυζιού μετά την απομάκρυνση του περικαρπίου (φλοιού) και του πίτουρου οι συγκεντρώσεις στο χαμηλό επίπεδο ήταν <0,05 μg/g και για τις τρεις δραστικές, ενώ στο υψηλό ήταν για το pirimiphos-methyl 0,05 μg/g και 0,08 μg/g για το cypermethrin και το deltamethrin. Αντίστοιχα και στο καστανό ρύζι, το οποίο έχει εμπορική αξία, οι συγκεντρώσεις στο χαμηλό επίπεδο βρέθηκαν κατά μέσο όρο 0,09 μg/g, 0,25 μg/g, 0,28 μg/g για το pirimiphos-methyl, το cypermethrin και το deltamethrin αντίστοιχα ενώ στο υψηλό ήταν 0,19 μg/g, 0,35 μg/g, 0,38 μg/g , αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε κάθε περίπτωση οι συγκεντρώσεις των τριών εντομοκτόνων στα προϊόντα του λευκού και του καστανού (brown) ρυζιού βρίσκονταν κάτω από τις τιμές MRLs της Ε.Ε. στο ρύζι.

Λέξεις κλειδιά: pirimiphos-methyl, cypermethrin, deltamethrin, ρύζι, αέρια χρωματογραφία

Abstract

The insecticides pirimiphos-methyl, cypermethrin and deltamethrin are commonly used to control storage insects that reduce the grains' quantity and quality. Nevertheless, their use involves risks as grains are the basis of diet for humans and livestock in many countries. In the present study, the fate of the residues of these three insecticides in the processing products of paddy rice, i.e. hulls, brown, and white rice (rice after the application of insecticides at two concentration levels, a low (1 µg/g for pirimiphos-methyl and 5 µg/g for cypermethrin and deltamethrin) and a high with twice the concentrations above. The application was made with an aqueous spray solution of the above insecticides on paddy rice and then followed the process of dehulling the rice in a laboratory-scale production line. Analytical methodology was developed and validated for the determination of insecticide residues in processed products after extraction with an acetone-hexane mixture and chromatographic analysis in a gas chromatography system with electron capture detector. The results showed that in all cases most of the active ingredients remained in the hulls, while in brown and white rice the concentration (g a.i./g tissue) showed a decrease of more than 90%. More specifically, in the final product of white rice, after removing the hulls and bran, the concentrations at the low level were, on average, <0.05 µg/g for all three insecticides, while at the high level were 0.05 µg/g for pirimiphos-methyl and 0.08 µg/g for cypermethrin and deltamethrin. Similarly, in brown rice concentrations at the low level were found on average 0.09 µg/g, 0.25 µg/g, 0.28 µg/g for pirimiphos-methyl, cypermethrin, and deltamethrin, respectively, while in the high level were 0.19 µg/g, 0.35 µg/g, 0.38 µg/g, respectively. It is worth noting that in each case the concentrations of the three insecticides in the white and brown rice products were clearly below the respective EU MRL values.

Keywords: pirimiphos-methyl, cypermethrin, deltamethrin, paddy rice, gas chromatography

Εγώ, ο Κόκκαλης Κωνσταντίνος, είμαι ο συγγραφέας αυτής της Μ.Δ.Ε. Αυτή η Μ.Δ.Ε. αντικατοπτρίζει την έρευνα που έγινε από εμένα και δεν έχει υποβληθεί (εξ ολοκλήρου ή μέρος της) σαν προπτυχιακή διατριβή ή Μ.Δ.Ε. ή ως μέρος Διδακτορικής Διατριβής σε αυτό ή άλλο Προπτυχιακό ή Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών Ιδρυμάτων Τριτοβάθμιας Εκπαίδευσης του εσωτερικού ή εξωτερικού. Όποια συνεργασία καθώς και το μέγεθος αυτής δηλώνονται επακριβώς στο αντίστοιχο πεδίο αυτής της διατριβής. Επίσης έχω διαβάσει όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές που παρατίθενται στο τέλος.

Ως επιβλέπων της έρευνας που περιγράφεται σε αυτή τη διατριβή, δηλώνω ότι όλοι οι όροι του Εσωτερικού Κανονισμού του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος έχουν τηρηθεί από τον κο Κόκκαλη Κωνσταντίνο.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	IV
Abstract	V
1. Εισαγωγή.....	10
1.1 Σιτηρά.....	10
1.2 Αποθήκευση	11
1.3 Ρύζι.....	12
1.3.1 Ταξινόμηση	13
1.3.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά κόκκου και επεξεργασία.....	13
1.3.3 Αποθήκευση	14
1.4 Επεξεργασία Δημητριακών	14
1.4.1 Υδροθερμική επεξεργασία	16
1.5 Προστασία των αποθηκευμένων προϊόντων	16
1.5.1 Υποκαπνιστικά εντομοκτόνα.....	17
1.5.2 Grain protectants	20
1.5.3 Οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα	21
1.5.4 Pirimiphos- methyl	21
1.5.5 Πυρεθρινοειδή	21
1.5.6 Cypermethrin.....	22
1.5.7 Deltamethrin	22
1.6 Τροποποιημένη ατμόσφαιρα και θερμοκρασία.....	23
1.7 Έντομα αποθηκών	24
1.8 Υπολείμματα Γεωργικών Φαρμάκων- Maximum residue limit (MRL).....	27
1.8.1 Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA).....	28
1.8.2 Διεθνής Οργάνωση Τροφίμων και Γεωργίας (FAO) και Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO).....	30
1.9 Μέθοδοι ανάλυσης και προσδιορισμού υπολειμμάτων.....	30
1.10 Υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών σε σιτηρά και σε προϊόντα μεταποίησης	33
Σκοπός της εργασίας	36
2. Υλικά και Μέθοδοι.....	38
2.1 Δραστικές ουσίες και Πρότυπα διαλύματα	38
2.2 Μεταχειρίσεις, Επεξεργασία ένφλοιου ρυζιού και Δειγματοληψία	38
2.2.1 Φόρτιση Δειγμάτων ρυζιού	38
2.2.2 Επεξεργασία μετά την φόρτιση	39

2.3 Εκχύλιση δειγμάτων.....	40
2.4 Χρωματογραφικό σύστημα	41
3. Αποτελέσματα	42
3.1 Ποιοτική ανάλυση και ποσοτικός προσδιορισμός υπολειμμάτων	42
3.2 Βαθμονόμηση.....	43
3.3 Recoveries	45
3.4 Παρακολούθηση υπολειμμάτων κατά την επεξεργασία	46
3.5 Υπολειμματικότητα στο Περικάρπιο (Φλοιό)	55
3.6 Λόγος των ισομερών των δραστικών Cypermethrin και Deltamethrin.....	57
4. Συμπεράσματα.....	58
5. Βιβλιογραφία.....	60

1. Εισαγωγή

1.1 Σιτηρά

Τα σιτηρά θεωρούνται μία από τις πιο σημαντικές πηγές σίτισης παγκοσμίως. Περιέχουν σε υψηλά επίπεδα πρωτεΐνες, λιπαρά οξέα, διαιτητικές ίνες και κατά συνέπεια την απαραίτητη ενέργεια για την επιβίωση. Αξίζει να σημειωθεί ότι το καλαμπόκι και το σιτάρι καλύπτουν πάνω από τη μισή παραγωγή των σιτηρών. Τα παραπάνω χρίζουν απαραίτητη την προστασία των σιτηρών και τη μείωση των απωλειών κατά την παραγωγή αλλά και την αποθήκευσή τους (Chiarello and Moura 2018; González-Curbelo et al., 2012).

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση τα σιτηρά κατέχουν σημαντική θέση με ετήσιες συγκομιδές περίπου 300 χιλιάδων τόνων. Αξίζει να σημειωθεί ότι αντιστοιχούν στο 20% της παγκόσμιας αγοράς. Με τα παραπάνω συνεπάγεται το μεγάλο ρίσκο για οικονομικές απώλειες και υγειονομικό ρίσκο κατά τη συλλογή, μεταφορά και αποθήκευσή τους. Οι παραπάνω συνθήκες οδηγούν στην ανάγκη για προστασία των σιτηρών και γενικότερα των αποθηκευμένων προϊόντων από τα έντομα αποθηκών και στο σύνολο από τα παράσιτα των αποθηκευμένων προϊόντων (Stejskal et al., 2015).

Τα σιτηρά αποτελούν τη βάση και ταυτόχρονα μια από τις πιο σημαντικές πηγές τροφής και ενέργειας από τα αρχαία χρόνια. Ήδη αρχαίοι πολιτισμοί όπως τις Αιγύπτου, της Μεσοποταμίας, της Ινδίας και άλλοι προχωρούσαν στην αποθήκευση των προϊόντων που παρήγαγαν.

Η ύπαρξη τέτοιων σημείων με πλούσια τροφή προσέλκυσε και προσελκύει διάφορα είδη εντόμων όπου με το πέρασμα των χρόνων το περιβάλλον των αποθηκών έγινε το φυσικό τους περιβάλλον. Τα έντομα αυτά ανήκουν σε τρεις Τάξεις τα Λεπιδόπτερα (*Lepidoptera*), τα Κολεόπτερα (*Coleoptera*) και τα Ψωχόπτερα (*Psocoptera*) αλλά έχουν αναφερθεί και ως παράσιτα, έντομα από άλλες τάξεις όπως τα Ημίπτερα (*Hemiptera*). Η μεγάλη σημασία των εντόμων αποθηκών και της αντιμετώπισης τους φαίνεται να έχει προκύψει από τα αρχαία χρόνια όπως μαρτυρούν οι καταγραφές τέτοιων εντόμων από τους αρχαίους Αιγύπτιους. Οι οργανισμοί αυτοί μπορούν να προκαλέσουν οικονομική, ποιοτική και εμπορική φθορά κάτι που χρήζει αναγκαία την αντιμετώπισή τους. Τα έντομα αποθηκών μπορούν να προσβάλουν μεγάλο εύρος

αποθηκευμένων προϊόντων με κύρια κατηγορία τα σιτηρά και τα προϊόντα τους (Nayak M. K. and Daglish G. J., 2017; Harein P., & Meronuck R. 1990).

Οι οικονομικές απώλειες των σιτηρών είναι μεγάλες από τις προσβολές των εντόμων αποθηκών, με μεγάλες απώλειες βάρους και κατά συνέπεια χρημάτων όπου επηρεάζουν ολόκληρες οικονομίες κρατών (όπως οι υποσαχάριες χώρες). Σύμφωνα με τον Nukenine (2010) κατά την αποθήκευση οι απώλειες μπορεί να είναι άνω του 50% στα σιτηρά λόγω των εντόμων των αποθηκών και στη συνέχεια των δευτερογενών προσβολών. Αυτό επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την οικονομία αλλά θέτει σε κίνδυνο και την επιβίωση ορισμένων λαών όπως των κρατών της Αφρικής. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα έντομα αποθηκών εάν δεν αντιμετωπιστούν υπάρχει κίνδυνος να χαθεί από το 20% έως και το 80% του αποθηκευμένου προϊόντος (Dowell & Dowell, 2016).

Εξίσου σημαντικό είναι ότι κατά την αποθήκευση και τη μεταφορά έχει αποδειχθεί ότι χάνεται το 25% των παραγόμενων προϊόντων από οργανισμούς όπως έντομα, σπονδυλωτά και από μικροοργανισμούς. Το 25% είναι ακόμη πιο κρίσιμο για την απώλεια των προϊόντων καθώς πάει να προστεθεί στο άνω του 40% απώλεια που υφίσταται η παγκόσμια αγροτική παραγωγή από ασθένειες, έντομα, ζιζάνια και ζώα πριν την συγκομιδή τους. Οι απώλειες αυτές οδηγούν σε υποσιτισμό αρκετές περιοχές του πλανήτη που βασίζονται αποκλειστικά στα σιτηρά για την επιβίωση τους. Οι αρνητικές συνέπειες και η ανάγκη μείωσης των απωλειών είναι πιο επιτακτική τα επόμενα χρόνια καθώς η πρόβλεψη για αύξηση του πληθυσμού (10,5 δις το 2050) απαιτεί να βρεθεί λύση για αύξηση της παραγωγής, μείωση των απωλειών κατά την αποθήκευση και τη μεταφορά με κύριο μέλημα την ασφάλεια των προϊόντων, την υγεία του ανθρώπου και την προστασία του περιβάλλοντος (Zaib J. et al., 2021; Subekti N. and Syahadan M. A., 2021; Nayak M. K. and Daglish G. J., 2017; Hertlein M. B. et al., 2011).

1.2 Αποθήκευση

Το σιτάρι και το ρύζι όπως και τα υπόλοιπα δημητριακά είναι σημαντικά για τις διατροφικές ανάγκες των ανθρώπων, αφού είναι σημαντικές πηγές θρεπτικών και ενέργειας. Μετά την καλλιέργεια και τη συγκομιδή τους μεταφέρονται και αποθηκεύονται με σκοπό την ασφαλή διατήρησή τους σε συγκεκριμένες συνθήκες αποθήκευσης για κάθε προϊόν. Κατά την αποθήκευση το προϊόν μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους βιοτικούς ή αβιοτικούς παράγοντες όπως παράσιτα ή υψηλές

θερμοκρασίες προκαλώντας ακόμη και την καταστροφή του προϊόντος. Η προσβολή των εντομοπαράσιτων στα αποθηκευμένα προϊόντα ξεκινάει από ήδη εγκατεστημένο πληθυσμό στους χώρους αποθήκευσης. Αυτό συνεπάγεται ότι η προστασία των αποθηκευμένων προϊόντων είναι απαραίτητη (Arthur et al., 2019; Daglish G. J. et al., 2018).

Οι μέθοδοι για την προστασία των αποθηκευμένων σιτηρών είναι η χρήση εντομοκτόνων, η χρήση υποκαπνιστικών εντομοκτόνων, η θέρμανση, η ψύξη καθώς και η δημιουργία τροποποιημένης ατμόσφαιρας. Πολλές φορές χρησιμοποιείται συνδυασμός των παραπάνω για να επιτευχθεί το βέλτιστο αποτέλεσμα (Daglish G. J. et al., 2018).

Ιστορικά στην προστασία των σιτηρών μετασυλλεκτικά, χρησιμοποιούνταν ευρέως η δραστική dichlorvos η οποία είχε πτητική δράση και ανήκε στην ομάδα των οργανοφωσφορικών. Το dichlorvos είχε χρήση στα αποθηκευμένα προϊόντα, σε υδατοκαλλιέργειες, σε παράσιτα ζώων και για οικιακά παράσιτα. Μετά από χρόνια εφαρμογής, η δραστική αυτή αποδείχθηκε μέσα από μελέτες ότι προκαλεί χρόνια προβλήματα υγείας όπως καρκινογενέσεις, δερματοπάθειες, νευρολογικά προβλήματα, προβλήματα στο ήπαρ και διάφορες ανωμαλίες στην υγεία των ανθρώπων όταν εκτίθενται σε αυτή. Σταδιακά μέχρι την δεκαετία του 2010, αποσύρθηκε από μεγάλο αριθμό χωρών ανά τον κόσμο λόγω της επικινδυνότητας που είχε (Daglish G. J. et al., 2018; Okoroïwu H. U. & Iwara A. I., 2018).

1.3 Ρύζι

Το ρύζι είναι μια από πολύτιμη και σταθερή τροφή παγκοσμίως και χαρακτηρίζεται ως μία από τις τρεις πιο σημαντικές μαζί με το σιτάρι και το καλαμπόκι. Ανήκει στην οικογένεια Graminae και στο γένος Oryza. Θεωρείται επίσης κύριο στοιχείο της διατροφής των Ασιατικών λαών, έχοντας επιπλέον το μεγαλύτερο ποσοστό εκτάσεων καλλιέργειας παγκοσμίως. Η εξάπλωσή του από άποψη γεωγραφικού πλάτους οριοθετείται από το ύψος της Βόρειας Κίνας έως και την Αυστραλία και σε υψόμετρο από την επιφάνεια της θάλασσας μέχρι και πάνω από τα 2500 υψόμετρα. Σχετικά με την Ευρώπη οι κύριες χώρες παραγωγής ρυζιού είναι η Ιταλία και η Ισπανία και ακολουθεί η Ουκρανία και η Ελλάδα. Η καλλιέργεια του ρυζιού έχει ποικιλία τρόπων παραγωγής με κυρίαρχο την εντατικοποιημένη καλλιέργεια. Η απόδοσή του εξαρτάται ανάλογα το οικοσύστημα και τις τοπικές συνθήκες που επικρατούν. Αξίζει να

σημειωθεί ότι το ρύζι καλλιεργείται και σε πτωχά και μη αρδευόμενα εδάφη αλλά και σε τροπικές περιοχές με βασική προϋπόθεση τους μουσώνες που επικρατούν εκεί. (Kalhor H. et al., 2016; Nguyen T. D. et al., 2008).

Στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα το ρύζι θεωρείται μια δυναμική καλλιέργεια με υψηλές αποδόσεις kg/στρ διεθνώς. Στην επικράτεια της Ελλάδας καλλιεργείται κυρίως σε αλατούχα εδάφη, με παθογένειες όπου είναι ακατάλληλα για άλλου είδους καλλιέργεια αλλά και σε περιοχές με επαρκή ποσότητα αρδεύσιμου νερού (Παπακώστα-Τασιοπούλου, 2012).

1.3.1 Ταξινόμηση

Το ρύζι έχει τρία καλλιεργούμενα είδη το *Oryza sativa* L., το οποίο θεωρείται το κύριο είδος που καλλιεργείται, το *Oryza glaberrima* Stend. και το άγριο είδος ρυζιού το *Zizania palustris* L. (κυρίως στις ΗΠΑ). Γενικότερα το γένος *Oryza* συμπεριλαμβάνει 20 είδη. Αξίζει να σημειωθεί ότι το *Oryza sativa* περιλαμβάνει τρεις οικοτύπους οι οποίοι είναι: ο indica όπου παρουσιάζεται για τις υγρές τροπικές και υποτροπικές περιοχές της Ασίας, ο japonica όπου καλύπτει τις εύκρατες περιοχές (και υποτροπικές) και τέλος ο javanica όπου παρουσιάζεται σε περιοχές της Ινδονησίας. Οι διαφορές τους είναι κυρίως στο μέγεθος του προϊόντος και του φυτού όπου ο indica είναι μακρύς και έχει υψηλά στελέχη που τείνουν να πλαγιάζουν ενώ ο japonica παρουσιάζει μικρό μέγεθος κόκκου ρυζιού και κοντά στελέχη φυτού. Τέλος ο javanica έχει μεγάλη ομοιότητα με τον japonica αλλά έχει κάποιες διαφορές σε μορφολογικά στοιχεία του φυτού όπως στα φύλλα και το άγανο (Παπακώστα-Τασιοπούλου, 2012; Araullo et al., 1976).

1.3.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά κόκκου και επεξεργασία

Το ρύζι αμέσως μετά τον αλωνισμό ονομάζεται paddy. Η υγρασία του ρυζιού σε αυτή την μορφή κατεβαίνει με ξήρανση στους 14 °C και αποθηκεύεται μέχρι την επεξεργασία του. Πιο συγκεκριμένα ο κόκκος του ρυζιού θεωρείται καρύοψη και περιέχει ως paddy rice από έξω προς τα μέσα τα εξής: τα εξωτερικά λέπυρα με τμήμα ποδίσκου, τη λεπίδα με τον χιτώνα μαζί ενωμένα, το ραχίδιο και εσωτερικά την καρύοψη που θεωρείται το καστανό ρύζι με το έμβρυο το οποίο βρίσκεται στην κάτω μεριά της καρύοψης. Το καστανό ρύζι θεωρείται το αποφλοιωμένο ρύζι όπου έχει προηγηθεί επεξεργασία με ειδικά μηχανήματα που απομακρύνονται τα εξωτερικά στρώματα όπως τα εξωτερικά λέπυρα. Στη συνέχεια για την παραλαβή του λευκού

ρυζιού, γίνεται λεύκανση όπου απομακρύνονται με ειδικά μηχανήματα το πίτουρο το οποίο αποτελείται από το περικάρπιο, το σπερματικό περίβλημα, το στρώμα αλευρώνης και τα έμβρυα (φύτρα). Η εικόνα του λευκού εμπορικού ρυζιού γίνεται με τη στίλβωση ή αλλιώς βούρτσισμα του σπόρου όπου απομακρύνονται τελείως τυχόν υπολείμματα του περικαρπίου με τελική διαδικασία τη χρήση μείγματος με γλυκόζη και τάλκη ως επάλειψη για καλύτερη εμφάνιση (Global Rice Science Partnership 2013; Araullo et al., 1976).

Κατά την διαδικασία της αποφλοιώσης από 100 kg αναποφλοιώτου ρυζιού παραλαμβάνεται κατά μέσο όρο 78-80 kg αποφλοιωμένου ρυζιού (καστανό ρύζι) και 20-22 kg περικαρπίου (φλοιού). Στην επόμενη διαδικασία της λεύκανσης του ρυζιού προκύπτουν από το αποφλοιωμένο ρύζι περίπου 8 kg πίτουρα, 10 με 15 kg κόκκοι ρυζιού οι οποίοι έσπασαν και 55 με 60 kg εμπορεύσιμοι κόκκοι ρυζιού. Ταυτόχρονα προκύπτει και ένα μικρό ποσοστό ρυζάλευρου. Τα υπολείμματα της διαδικασίας αξιοποιούνται καθώς μέρος των σπασμένων κόκκων χρησιμοποιείται σε γραμμές παραγωγής παιδικών τροφών, ποτών κ.α. Επίσης οι σπασμένοι κόκκοι και τα πίτουρα (έμβρυα και περικάρπια) χρησιμοποιούνται ως ζωοτροφές (Παπακώστα-Τασιοπούλου, 2012).

1.3.3 Αποθήκευση

Η αποθήκευση του ρυζιού μετά τη συγκομιδή του έχει ως απαραίτητη προϋπόθεση την ξήρανση του με αποτέλεσμα ο δείκτης υγρασίας να μην ξεπερνά το 14%. Η ξήρανση του ρυζιού γίνεται σε ξηραντήρια μόνιμα δίπλα από σιλό ή σε μετακινούμενα ξηραντήρια στον αγρό. Η διαδικασία αυτή θεωρείται πολύ σημαντική καθώς επηρεάζει την μετέπειτα επεξεργασία του ενώ η μακροπρόθεσμη αποθήκευση συνίσταται να μην εφαρμόζεται λόγω οξείδωσης των λιπαρών ουσιών του περικαρπίου. Παράλληλα έχει αποδειχθεί ότι ένας χρόνος ωρίμανσης και αποθήκευσης του ρυζιού πριν την αποφλοιώση μειώνει τις απώλειες στη μετέπειτα διαδικασία και αυξάνει την ποιότητα του ρυζιού ως προϊόν (Global Rice Science Partnership 2013; Araullo et al., 1976).

1.4 Επεξεργασία Δημητριακών

Οι σπόροι των δημητριακών αποτελούνται από διάφορα στρώματα με σκοπό την προστασία τους από το εξωτερικό περιβάλλον. Εξωτερικά των σπόρων υπάρχει το περίβλημα του περικαρπίου (φλοιού) και του πίτουρου όπου αποτελείται από μη επιθυμητές κηρώδεις, ινώδεις, μη βρώσιμες ουσίες και μικροοργανισμούς που επηρεάζουν τη διαδικασία της αποθήκευσης. Η αφαίρεση των παραπάνω

πραγματοποιείται με τη διαδικασία της άλεσης όπου αφαιρούνται τα στρώματα του πίτουρου και του περικαρπίου (φλοιού) διατηρώντας το σχήμα του σπόρου. Στην συνέχεια η διαδικασία παραγωγής αλεύρου συνεχίζεται με τον σπόρο απαλλαγμένο από τον φλοιό και το πίτουρο ή με μία μικρή ποσότητα πίτουρου. Οι διαδικασίες που ακολουθούνται είναι ο καθαρισμός του σπόρου, η αποφλοίωση, η λεύκανση, η στίλβωση, η λείανση και το κοσκίνισμα (Papageorgiou M. & Skendi A., 2018; Chakraverty & Singh, 2014; Amvrazi E. et al., 2011).

Αρχικά το προϊόν καθαρίζεται και διαχωρίζεται από τεμαχίδια εδάφους ή άλλες ξένες ύλες με βάση τις φυσικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά του σπόρου και τη διαφορά τους από τις υπόλοιπες ύλες. Τα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται για τη διαδικασία αυτή, μπορεί να βασίζονται σε χαρακτηριστικά περιλαμβάνουν το ειδικό βάρος του σπόρου, τη μορφολογία του και το χρώμα του έως και τις ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες των προϊόντων και των ξένων σωμάτων (Papageorgiou M. & Skendi A., 2018).

Επόμενη διαδικασία είναι η αποφλοίωση των σπόρων με σκοπό την αφαίρεση του περικαρπίου (φλοιού) και του πίτουρου όπου περιβάλλεται. Η διαδικασία αυτή εξαρτάται από το είδος του σπόρου (π.χ. σιτάρι, ρύζι κτλ.) και τα χαρακτηριστικά του, από το ποσοστό υγρασίας που περιέχει το περικάρπιο (φλοιός) και ο σπόρος, τη σύνδεση του περικαρπίου (φλοιού) με τον σπόρο, την ευκολία του διαχωρισμού του περικαρπίου (φλοιού) με τον σπόρο, την αναλογία του περικαρπίου (φλοιού) και του καθαρού σπόρου καθώς και την ύπαρξη σπασμένων κόκκων και η διάρκεια της υδροθερμικής επεξεργασίας που έχει εκτεθεί (Sarkar and Dexter, 2015). Τα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται σε αυτή την διαδικασία βασίζονται σε μια από τις παρακάτω αρχές:

- η τριβή όπου το αναποφλοιώτο προϊόν περνάει από μία λειαντική επιφάνεια,
- η κρούση και τριβή όπου το περικάρπιο (φλοιός) απομακρύνεται με κρούση (συμπεριλαμβάνεται σε αυτή η φυγοκέντρωση)
- και η συμπίεση όπου το προϊόν συμπιέζεται και αποσχίζεται το περικάρπιο (φλοιός) από τον σπόρο.

Η άλεση των σπόρων χωρίζεται σε απλή και σε επιλεκτική. Στην απλή άλεση εισάγεται το προϊόν και αλέθεται πάνω σε ένα σκληρό σώμα ώστε να προκύψει το τελικό προϊόν ή να προετοιμαστεί για περαιτέρω επεξεργασία. Στην επιλεκτική άλεση η διαδικασία πραγματοποιείται σε επιμέρους στάδια ανάλογα με τι προϊόν επιδιώκεται και με τις

επιμέρους ρυθμίσεις του μηχανήματος που χρησιμοποιείται. Αξίζει να σημειωθεί ότι το ποσοστό υγρασίας των σπόρων είναι σημαντικό για την αποτελεσματικότητα της λείανσης καθώς και κάθε είδος σιτηρών έχει βέλτιστη υγρασία για τη βέλτιστη αποτελεσματικότητα της διαδικασίας. Επίσης η υγρασία των σιτηρών επηρεάζει και την ποσότητα της ανάλογης ενέργειας που απαιτείται για τη διαδικασία (Papageorgiou M. & Skendi A., 2018; Hourston et al., 2016; Chakraverty & Singh, 2014; Amvrazi E. et al., 2011).

1.4.1 Υδροθερμική επεξεργασία

Τα σιτηρά πριν τη διαδικασία της άλεσης, όπως και τα όσπρια υπόκεινται σε υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία δωματίου, σε λίγο υψηλότερη από αυτή αλλά και σε πολύ μεγαλύτερη θερμοκρασία. Με τη διαδικασία αυτή, τον προβρασμό (parboil) γίνεται προσθήκη θερμότητας και υγρασίας με ενδιάμεση ξήρανση στους κόκκους. Στόχος είναι η αύξηση της ποιότητας της άλεσης, η ποιότητα των θρεπτικών, η διευκόλυνση της αφαίρεσης του περικαρπίου (φλοιού) των σπόρων και η απομάκρυνση επικίνδυνων τοξικών ουσιών όπως η τοξίνη από το λαθούρι. Η επεξεργασία αυτή προκαλεί φυσιολογικές και βιοχημικές αλλαγές στα δημητριακά με στόχο την καλύτερη μετέπειτα επεξεργασία όπως είναι η άλεση αλλά και με αύξηση της ποιότητας του τελικού προϊόντος. Η σημαντικότερη αλλαγή που προκύπτει είναι η ζελατινοποίηση του αμύλου. Πιο συγκεκριμένα ο προβρασμός αλλάζει τη δομή του αμύλου η οποία είναι αρχικά κρυσταλλική, σε άμορφη με τη σύντηξη των κόκκων του αμύλου. Η αλλαγή αυτή προκαλεί αύξηση της σκληρότητας του σπόρου με θετικά αποτελέσματα όπως η μείωση των σπασμένων κόκκων, η αύξηση της ποιότητας των θρεπτικών, η συνολική αύξηση της απόδοσης σε προϊόν, μείωση της απώλειας από τα έντομα των αποθηκών, αύξηση του ποσοστού ελαίου από το πίτουρο και ακόμη καλύτερη συμπεριφορά του προϊόντος στη μαγειρική (Chakraverty & Singh, 2014).

1.5 Προστασία των αποθηκευμένων προϊόντων

Η σημαντική απώλεια των γεωργικών προϊόντων σε όλα τα στάδια της παραγωγής από παράσιτα έκανε επιτακτική την ανάγκη προστασίας τους. Οι ζωικοί εχθροί και κυρίως τα φυτοφάγα αρθρόποδα είναι υπεύθυνοι για ένα μεγάλο μέρος της απώλειας αυτής κατά την παραγωγή είτε μετασυλλεκτικά. Με την ανακάλυψη των χημικών ενώσεων με εντομοκτόνο δράση οι απώλειες μειώθηκαν και η γεωργία αύξησε τις αποδόσεις της. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ανακάλυψη των ενώσεων με εντομοκτόνο δράση έφερε σημαντική αλλαγή και σε ασθένειες του ανθρώπου που μεταφέρονταν μέσω των

εντόμων όπως η ελονοσία, η χολέρα κ.α. Τα σιτηρά κατά την αποθήκευσή τους μπορούν να προσβληθούν από έντομα αποθηκών τα οποία χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τα πρωτογενή ή κύρια παράσιτα όπου προσβάλουν κατευθείαν τον άθικτο σπόρο (όπως στο ρύζι το *Sitophilus oryzae*) και τα δευτερογενή όπου μπορούν να προσβάλουν ήδη φθαρμένους σπόρους ή σπασμένους καθώς και προϊόντα των σιτηρών όπως το αλεύρι (όπως τα είδη *Tribolium*) (Nayak M. K. and Daglish G. J., 2017).

Σύμφωνα με τους Ζιώγα & Μαρκόγλου (2017) τα εντομοκτόνα, τα νηματωδοκτόνα και τα ακαρεοκτόνα ορίζονται ως φυσικές ή συνθετικές χημικές ενώσεις που έχουν τη δυνατότητα να επηρεάσουν ή να παρεμποδίσουν την εξέλιξη των αρθρόποδων που θεωρούνται εχθροί των καλλιεργειών και των καλλιεργούμενων προϊόντων ή και να προκαλέσουν τον θάνατό τους προσφέροντας όφελος στον παραγωγό. Με προϋπόθεση τη σωστή εφαρμογή τους τα εγκεκριμένα εντομοκτόνα μπορούν να διατηρήσουν τα αποθηκευμένα προϊόντα ασφαλή για μια σεζόν και θεωρούνται πολλές φορές απαραίτητα για τη διατήρηση της ακεραιότητας και της αξίας του προϊόντος.

Τα εντομοκτόνα χωρίζονται σε κατηγορίες ανάλογα το σημείο εισόδου και δράσης των ενώσεων καθώς και τη δομή, προέλευση και τη σύσταση τους. Σύμφωνα με τα παραπάνω ως προς τα σημεία εισόδου και δράσης τα εντομοκτόνα χωρίζονται σε: στομάχου, επαφής, καπνογόνου δράσης και πολλαπλής δράσης. Σύμφωνα με τη δομή και την προέλευσή τους τα εντομοκτόνα χωρίζονται αντίστοιχα σε: ανόργανα, οργανικά καθώς και βιοεντομοκτόνα (Ζιώγας & Μαρκόγλου, 2017).

Τα εντομοκτόνα των αποθηκευμένων σιτηρών (grain protectants ή storage insecticides) καθώς και τα υποκαπνιστικά εντομοκτόνα χρησιμοποιούνται ευρέως στα αποθηκευμένα σιτηρά. Συνήθως τα ασφυκτικά εντομοκτόνα χρησιμοποιούνται σε ήδη μολυσμένο προϊόν ενώ τα προστατευτικά εντομοκτόνα χρησιμοποιούνται σε πρόσφατο συγκομισμένο προϊόν με σκοπό την υπολειμματικότητα τους και την προστασία από πιθανές προσβολές εντόμων (Ζιώγας & Μαρκόγλου, 2017).

1.5.1 Υποκαπνιστικά εντομοκτόνα

Μια από τις πιο σημαντικές μεθόδους προστασίας των αποθηκευμένων σιτηρών είναι η χρήση καπνιστικών εντομοκτόνων, με κυρίαρχη την ουσία της φωσφίνης. Η φωσφίνη είναι η πιο διαδεδομένη δραστική για υποκαπνισμό στην προστασία των αποθηκευμένων σιτηρών λόγω της ευκολίας χρήσης της καθώς και της μηδενικής υπολειμματικότητά της (Gourgouta M. et al., 2021; Agrafioti P. et al, 2020). Έχει

μεγάλο εύρος παρασίτων που αντιμετωπίζει όμως η χρόνια χρήση της έχει ήδη παρουσιάσει σημαντικούς πληθυσμούς με ανθεκτικότητα σε αυτή (Athanassiou C.G. et al., 2020). Πρόσφατες μελέτες επικεντρώνονται στην διαφορετική επίδραση της φωσφίνης ανάλογα το στάδιο του εντόμου, την συγκέντρωση της δραστικής καθώς και τον χρόνο έκλυσης της. Σύμφωνα με Athanassiou C. G. et al., 2020 σε εφαρμογές φωσφίνης σε συγκεντρώσεις από 0 έως 600 ppm για 5 ημέρες, σε δύο σημαντικά έντομα αποθηκών τα *Trogoderma inclusum* και τα *Dermestes maculatus*, αποδείχτηκε ότι η δραστική έχει μέγιστη επίπτωση στα ακμαία και την ελάχιστη επίπτωση στα αυγά των εντόμων. Αντίστοιχη μελέτη έγινε και από την Gourgouta M. et al., 2021 όπου για το έντομο καραντίνας *Trogoderma granarium* έγινε εφαρμογή φωσφίνης σε συγκέντρωση 30 ppm για 20 ώρες όπως προτείνει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας (FAO) καθώς και εφαρμογή φωσφίνης σε συγκεντρώσεις από 50 ppm έως 1000 ppm. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σύμφωνα με το πρωτόκολλο που προτείνει ο FAO υπήρξε επιβίωση σε προνύμφες υπό διάπαυση, σε μη διάπαυση προνύμφες και σε αυγά μετά από 7 και 14 μέρες ενώ τα ακμαία και οι νύμφες είχαν 100% θνησιμότητα. Αντίστοιχα στην εφαρμογή με τις διαφορετικές συγκεντρώσεις υπήρχε 100% θνησιμότητα στα ακμαία και στις προνύμφες σε μη διάπαυση σε όλες τις συγκεντρώσεις μετά από 3, 7 και 14 ημέρες ενώ η θνησιμότητα των προνυμφών σε διάπαυση ήταν 100% για όλες τις συγκεντρώσεις στις 7 και στις 14 ημέρες. Η θνησιμότητα των αυγών έφτασε το 100% μόνο στην περίπτωση των 1000 ppm στις 7 και στις 14 ημέρες.

Η φωσφίνη (PH_3) λειτουργεί μέσω διάχυσης αερίου που εξοντώνει τα παράσιτα που υπάρχουν στον αποθηκευμένο χώρο. Χρησιμοποιείται για την απεντόμωση σιλό, κοντέινερ, πλοίων και μεταφορικών μέσων που περιέχουν σιτηρά, όσπρια, καπνό και αποξηραμένα φρούτα (Agrafioti P. et al., 2020). Είναι ένα μη εκλεκτικό εντομοκτόνο και τρωκτικοκτόνο το οποίο παρουσιάζει ασφυξιογόνο δράση καθώς και παρεμπόδιση του συμπλόκου της κυτοχρωμικής οξειδάσης του κυτοχρωμικού συστήματος μεταφοράς ηλεκτρονίων στα μιτοχόνδρια των κυττάρων. Η μορφή που βρίσκεται είναι φωσφορούχου αργιλίου, φωσφορούχου ψευδαργύρου και φωσφορούχου μαγνησίου. Όταν η ουσίες αυτές έρθουν σε επαφή με την ατμόσφαιρα τότε αντιδρούν με την υγρασία της ατμόσφαιρας και απελευθερώνεται φωσφίνη. Αξίζει να σημειωθεί ότι η φωσφίνη είναι εξαιρετικά τοξική και για τα θηλαστικά με θανατηφόρες συνέπειες

καθώς επίσης και ισχυρό διαβρωτικό στις μεταλλικές επιφάνειες (Ζιώγας & Μάρκογλου, 2017; Euromalt & Unistock, 2014).

Βρωμιούχο μεθύλιο

Το βρωμιούχο μεθύλιο αποτελούσε σημαντική δραστική για υποκαπνισμό με στόχο έντομα, μύκητες, νηματώδεις και ζιζάνια με εφαρμογή στην γεωργία και στις μεταφορές. Η χρήση του απαγορεύτηκε στις αναπτυγμένες και στις αναπτυσσόμενες χώρες λόγω της επίπτωσης του στο όζον της ατμόσφαιρας. Είναι άοσμο και άχρωμο και σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει νευρολογικές και δερματικές επιπτώσεις στους ανθρώπους που εκτίθενται. Αξίζει να σημειωθεί ότι επιτρέπεται η χρήση του για επιστημονικούς σκοπούς καθώς και για έντομα καραντίνας στις ΗΠΑ στα εμπορεύματα του διεθνούς εμπορίου όταν η διαδικασία πληροί τις απαιτούμενες προϋποθέσεις (epa.gov, 2022; Athanasiou et al., 2015).

Σε ένα από τα λίγα πειράματα που ερευνούν το βρωμιούχο μεθύλιο τα τελευταία χρόνια, οι Athanasiou et al., 2015 έκαναν την εφαρμογή του στα στάδια του ακμαίου, της νύμφης και του αυγού σε είδη Ψωχόπτερων με 6 διαφορετικές συγκεντρώσεις δραστικής (από 0 ο μάρτυρας έως 0,616 g/m³). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι νύμφες ήταν οι πιο ευαίσθητες με τη μέγιστη θνησιμότητα με παρόμοια αποτελέσματα να έχουν και τα ακμαία με όλα τα είδη των Ψωχόπτερων να έχουν 100% θνησιμότητα από την συγκέντρωση 0,280 g/m³. Τα ωά ήταν πιο ανθεκτικά στις μικρές συγκεντρώσεις και εμφάνισαν θνησιμότητα άνω του 90% στις υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Φθοριούχο σουλφουρύλιο (Sulfuryl fluoride)

Το φθοριούχο σουλφουρύλιο είναι άχρωμο και άοσμο αέριο το οποίο χρησιμοποιείται για απεντομώσεις αγροτικών προϊόντων όπως των σιτηρών καθώς και για απεντομώσεις κτηρίων, μουσείων και σπιτιών. Αντιμετωπίζει ένα ευρύ φάσμα εντόμων αποθηκών, τερμίτες αλλά και ποντίκια. Η πρώτη αναφορά του εντοπίζεται το 1901 αλλά εμπορικά εμφανίστηκε το 1950. Ως αέριο χαρακτηρίζεται ως πιο βαρύ από τον αέρα και μη εύφλεκτο (Lekkala et al., 2019; Derrick et al., 1990). Αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με N Subekti & M A Syahadan, 2021 σε 32 δείγματα από ζωοτροφές όπου εφαρμόστηκε Sulfuryl fluoride (μια φορά για 24ωρες) και φωσφίνη (3 φορές διάρκειας 24ώρων), το sulfuryl fluoride είχε κατά μέσο όρο μεγαλύτερη θνησιμότητα (95%) στα έντομα αποθηκών όπου εξετάστηκαν σε αντίθεση με την φωσφίνη όπου με

έφτασε στο 78%, δείχνοντας μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα του sulfuryl fluoride σε μικρότερο χρόνο εφαρμογής σε σχέση με την φωσφίνη.

1.5.2 Grain protectants

Στόχος των εντομοκτόνων αυτών είναι η εφαρμογή τους πάνω στο προϊόν προς αποθήκευση και η ύπαρξη υπολειμματικότητας ώστε να προσφέρουν προστασία από τα έντομα αποθηκών στο χρονικό διάστημα όπου θα είναι αποθηκευμένα. Μια ακόμη κύρια ομάδα εντομοκτόνων που χρησιμοποιούνται στα αποθηκευμένα σιτηρά είναι τα οργανοφωσφορικά. Τη δεκαετία του 1960 υπήρχε η εκτεταμένη χρήση του malathion ως προστατευτικού εντομοκτόνου των αποθηκευμένων σιτηρών. Η συνεχής χρήση του προκάλεσε την εμφάνιση ανθεκτικότητας σε σημαντικά έντομα αποθηκών όπως το *Rhyzopertha dominica*. Στην συνέχεια εμφανίστηκαν και άλλες ουσίες της οργανοφωσφορικής ομάδας που χρησιμοποιήθηκαν για τα αποθηκευμένα σιτηρά όπως chlorpyrifos methyl, pirimiphos methyl, αλλά και ουσίες της ομάδας των πυρεθρινοειδών όπως bioresmethrin, permethrin κ.α. (Rumbos et al., 2017; Daglish, 2007; Athanassiou et al., 2004). Όμως χρησιμοποιούνται και αρκετοί συνδυασμοί δραστικών ουσιών εντομοκτόνων με σκοπό την καλύτερη αποτελεσματικότητα εναντίων των εντόμων των αποθηκευμένων προϊόντων. Στους συνδυασμούς αυτούς εντάσσεται και η χρήση μιας οργανοφωσφορικής ουσίας όπως το pirimiphos methyl μαζί με πυρεθρίνη όπως το deltamethrin και το cypermethrin καθώς και η χρήση νεονικοτινοειδών και παρεμποδιστών ανάπτυξης των εντόμων (IGRs) (Karanika et al., 2019; Kumar, 2017; Miliordos et al., 2017).

Στην αποθήκευση των σιτηρών χρησιμοποιούνται και μυοκτόνα για την αντιμετώπιση των τρωκτικών. Τα μυοκτόνα κατηγοριοποιούνται σε άμεσης δράσης και σε βραδείας. Τα τρωκτικά έχουν την ικανότητα να πολλαπλασιάζονται με μεγάλους ρυθμούς προκαλώντας μεγάλες απώλειες σε όλα τα στάδια της παραγωγής καθώς και της αποθήκευσης. Ακόμη σημαντικό είναι ότι τα τρωκτικά εκτός της οικονομικής ζημίας που μπορούν να προκαλέσουν, είναι φορείς σοβαρών μεταδοτικών ασθενειών όπως η λεπτοσπείρωση (*Leptospira interrogans*). Η αντιμετώπισή τους μπορεί να πραγματοποιηθεί με χημικά δολώματα, με υποκαπνισμό, με χρήση απωθητικών και παγίδων. Σημαντικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στην αποθήκευση των σιτηρών

είναι οι warfarin, chlorophacinone, bromaidiolone, diphacinone, difenacoum και coumatettril (Anyim et al., 2017).

1.5.3 Οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα

Η ιστορία των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων ξεκινά από τον Β΄ Παγκόσμιο πόλεμο. Η τοξική τους δράση επηρεάζει το νευρικό σύστημα των αρθρόποδων και την υδρόλυση της ακετυλοχολίνης στις χολινεργικές συνάψεις. Πιο συγκεκριμένα οφείλεται στην παρεμπόδιση του ενζύμου ακετυλοχολινεστεράση με αποτέλεσμα την υπερδιέγερση, τους σπασμούς, την παράλυση και τελικώς τον θάνατο των αρθρόποδων. Έχουν ευρύ φάσμα δράσης σε έντομα και ακάρεα, οξεία τοξικότητα στα θηλαστικά αλλά με μικρή υπολειμματική δράση και γρήγορη αποδόμηση σε μεταβολίτες οι οποίοι κατά κύριο λόγο είναι μη τοξικοί. Η κύρια εφαρμογή τους εντοπίζεται στην αντιμετώπιση ακάρεων, προνυμφών των λεπιδόπτερων, κοκκοειδών καθώς και στη χρήση ενάντια σημαντικών δίπτερων όπως του *Ceratitis capitata* (Μύγα Μεσογείου) και του *Bactrocera oleae* (Δάκος της ελιάς). Η ομάδα των οργανοφωσφορικών αντικατέστησε την ομάδα των οργανοχλωριωμένων μετά την απόσυρση των δεύτερων λόγω των αρνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον (Ζιώγας & Μαρκόγλου, 2017; González-Curbelo M.Á. et al., 2017; Uygun U. et al., 2008).

1.5.4 Pirimiphos- methyl

Η χημική ένωση pirimiphos methyl ανήκει στην χημική ομάδα των οργανοφωσφορικών. Χρησιμοποιείται για τη διαχείριση ενός μεγάλου εύρους εντόμων, εντόμων αποθηκών και ακάρεων μέσω επαφής και αναπνοής (Ζιώγας & Μαρκόγλου, 2017). Έχει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό αλλά μεγάλο κίνδυνο βιοσυγκέντρωσης με $K_{ow} = 4,2$ (20°C και pH= 7). Δεν θεωρείται πτητική (Henry's law constant, 25°C = $6,08 \times 10^{-5} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$) και θεωρείται μετρίως έμμονη στο έδαφος (DT50 typical= 39 days). Ακόμη ο κίνδυνος έκπλυσης είναι χαμηλός με δείκτη GUS= 1,53 και θεωρείται μετρίως έως υψηλά τοξικό για τα θηλαστικά, τον άνθρωπο τις μέλισσες, τα ωφέλιμα έντομα όπως και για τους υδρόβιους οργανισμούς (Ζιώγας & Μαρκόγλου, 2017), (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>).

1.5.5 Πυρεθρινοειδή

Τα πυρεθρινοειδή είναι παράγωγα της φυσικής πυρεθρίνης I. Η φυσική πυρεθρίνη ή αλλιώς πύρεθρο ανακαλύφθηκε από τις ταξιανθίες του φυτού *Chrysanthemum cinerariaefolium* ή κοινώς χρυσάνθεμου. Το πύρεθρο παρουσίασε σημαντικές

εντομοτοξικές ιδιότητες με σημαντικό πλεονέκτημα τη μη τοξικότητα στον άνθρωπο και τα θηλαστικά. Αντίθετα, σημαντικό μειονέκτημα τους αποτελεί η φωτοευαισθησία και η εύκολη διάσπαση παρουσία φωτός. Στη γεωργική πράξη εφαρμόστηκαν εστέρες του χρυσανθεμικού οξέος, ή αλλιώς τα πυρεθρινοειδή τα οποία έχουν τα πλεονεκτήματα των εντομοτοξικών ιδιοτήτων με πιο σταθερή δομή παρουσία φωτός. Σημαντικό για την μεγάλη χρήση τους αποτέλεσε η έλλειψη βιοσυσσώρευσης στο περιβάλλον καθώς και η διάσπαση των ουσιών αυτών σε μη τοξικά παράγωγα για τον άνθρωπο, επιτρέποντας και την οικιακή χρήση. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα πυρεθρινοειδή είναι ισχυρά μελισσοτοξικά καθώς και επικίνδυνα για την θαλάσσια πανίδα. Το φάσμα δράσης τους είναι μεγάλο και καλύπτει μεγάλο αριθμό σημαντικών εχθρών των καλλιεργειών, των παραγωγικών ζώων και των οικιακών εντόμων. Ο μηχανισμός δράσης τους βασίζεται στην παρεμπόδιση των διαύλων νατρίου Na^+ προσυναπτικά και συγκεκριμένα το παρατεταμένο άνοιγμά τους στα τελικά κλωνία των νευροαξόνων με κύριο χαρακτηριστικό το knockdown effect. Το knockdown effect προκαλεί άμεση ακινητοποίηση και κατάρριψη του εντόμου με μυϊκή παράλυση και τελικώς τον θάνατό του (Ζιώγας & Μαρκόγλου, 2017; Caboni et al., 2007).

1.5.6 Cypermethrin

Είναι μια χημική ένωση η οποία ανήκει στην χημική ομάδα των πυρεθρινοειδών και χρησιμοποιείται ευρέως ως εντομοκτόνο και σε έντομα υγειονομικής σημασίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι αποτελείται από τέσσερα ισομερή, είναι επαφής και στομάχου και μη διασυστηματική (Ζιώγας & Μαρκόγλου, 2017). Θεωρείται μέτρια πτητική (Henry's low constant, $25^\circ\text{C} = 0,31 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$) με χαμηλή διαλυτότητα στο νερό όμως αποτελεί έναν σοβαρό θαλάσσιο ρύπο με σημαντική τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς. Έχει αποδειχτεί ότι είναι μη έμμονη ουσία, διασπάτε σχετικά γρήγορα στο έδαφος (DT50 typical = 22,1 days) και ενέχει περιορισμένο κίνδυνο έκπλυσης (δείκτης GUS = -1,99). Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης / νερού είναι ίσος με 5,55 ($\log P$ στους 20°C , $\text{pH} = 7$) που μεταφράζεται ως μεγάλος βαθμός βιοσυγκέντρωσης. Η τοξικότητα στα θηλαστικά και τον άνθρωπο θεωρείται μέτρια όπως και για τα πτηνά. Αντιθέτως είναι ισχυρά τοξικό για τις μέλισσες, ενώ μέτρια τοξικότητα παρατηρείται στους γαιοσκώληκες (Ζιώγας & Μαρκόγλου, 2017) (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>).

1.5.7 Deltamethrin

Η χημική ένωση deltamethrin ανήκει στην ομάδα των πυρεθρινοειδών και είναι ευρέως γνωστή για την εντομοκτόνο δράση της, σε μεγάλο εύρος εντόμων, εντόμων

αποθηκών, ξυλείας και εκτοπαρασίτων (Ζιώγας & Μαρκόγλου, 2017). Είναι επαφής και στομάχου καθώς και μη διασυστηματικό (Ζιώγας & Μαρκόγλου, 2017). Έχει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό καθώς και μεγάλο βαθμό βιοσυγκέντρωσης ($\log P = 4,60$, 20°C και $\text{pH} = 7$). Έχει χαμηλή πτητικότητα (Henry's law constant, $25^{\circ}\text{C} = 3,10 \times 10^{-2} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$) και είναι μετρίως έμμονη στο έδαφος ($\text{DT}_{50} \text{ typical} = 58,2 \text{ days}$). Η πιθανότητα έκπλυσης θεωρείται χαμηλή (δείκτης GUS = -3,98) όμως είναι ισχυρά τοξική για τα θηλαστικά, τον άνθρωπο, τις μέλισσες καθώς και τους υδρόβιους οργανισμούς ενώ παρουσιάζει χαμηλή τοξικότητα σε πτηνά και γαιοσκώληκες. Επιπλέον έχει χαρακτηριστεί ως νευροτοξική και ως ενδοκρινικός διαταράκτης (Ζιώγας & Μαρκόγλου, 2017)(<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>).

1.6 Τροποποιημένη ατμόσφαιρα και θερμοκρασία

Μια άλλη μέθοδος προστασίας αποθηκευμένων σιτηρών είναι η αποθήκευσή τους σε χώρους με τροποποιημένη ατμόσφαιρα. Ο έλεγχος της υγρασίας έχει αποδειχτεί ο κύριος παράγοντας της ανάπτυξης των εντόμων και κατ' επέκταση της προσβολής των σιτηρών. Επιπλέον ο συνδυασμός με μειωμένη συγκέντρωση O_2 και αυξημένη συγκέντρωση CO_2 καθώς και με τη χαμηλή θερμοκρασία (όπως των $14-17^{\circ}\text{C}$) όπου θεωρούνται μη ευνοϊκές στην ανάπτυξη των πληθυσμών των εντόμων αποθηκών όπως του *Sitophilus zeamais* έχουν αποδειχθεί ότι προστατεύουν αποτελεσματικά τα αποθηκευμένα σιτηρά από εχθρούς και ασθένειες (Carvalho M.O. et. al, 2018).

Η αύξηση της θερμοκρασίας σε έναν χώρο με αποθηκευμένα σιτηρά μπορεί να προκαλέσει θάνατο των εντομολογικών εχθρών. Η μέγιστη θερμοκρασία που αντέχουν το πλήθος των εντόμων αποθηκών κυμαίνεται στους 50°C . Αυτό έχει ως συνέπεια την μείωση του πληθυσμού και την προστασία του προϊόντος. Η παραπάνω πρακτική μπορεί να συνδυαστεί και με άλλες μεθόδους όπως η χρήση εντομοκτόνων ή εφαρμογή γης διατόμων. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε έρευνα των Campolo et al, 2013 η αύξηση της θερμοκρασίας σε αλεύρι μέχρι τους 50°C για 36 ώρες έδειξε ότι υπήρξε αποτελεσματική για όλα τα είδη εντόμων που εξετάστηκαν. Η θερμοκρασία επηρέασε πιο γρήγορα το στάδιο των ωών και καθώς ανέβηκε η θερμοκρασία περίπου στους 50°C αλλά και παραπάνω και στα άλλα πειραματικά μέρη, προκάλεσε θανάτωση όλων των σταδίων σε όλα τα έντομα (Daglish G. J. et al., 2018) .

Ακόμη μία μέθοδος προστασίας των σιτηρών κατά την αποθήκευση αποτελεί η ψύξη, η μείωση δηλαδή της θερμοκρασίας σε επίπεδα όπου προκαλούν αναστολή της

ανάπτυξης και θνησιμότητα των εντόμων και των μυκητολογικών εχθρών ανάλογα το είδος του. Πιο συγκεκριμένα ο συνδυασμός μείωσης της θερμοκρασίας και του αερισμού και τον έλεγχο της σχετικής υγρασίας μπορούν να συντελέσουν στην αποτελεσματική προστασία των σιτηρών και να συνδυαστούν με άλλες μεθόδους όπως η χημικές ή με μηχανικές μεθόδους όπως η εφαρμογή ενός μηχανήματος φυγοκέντρωσης. μηχανήματος φυγοκέντρωσης. Ακόμη η χρήση υλικών όπως η Γη διατόμων η οποία λειτουργεί μηχανικά στην αντιμετώπιση των εντόμων μπορεί να εφαρμοστεί με αξιόλογη αποτελεσματικότητα (Mortazavi et al., 2020). Πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι η εφαρμογή ψύξης σε σιτάρι στους 15 °C και στους 20 °C για 35 ημέρες και μηχανικής προστασίας προκάλεσε στην 100% θνησιμότητα στα είδη *Sitophilus oryzae* και *Rhyzopertha dominica* ενώ εμφανίστηκαν πιο ευάλωτα τα ωά τους σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (Daglish G. J. et al., 2018; Beckett, S.J., 2010) .

1.7 Έντομα αποθηκών

Ως έντομα αποθηκών ορίζονται κάθε είδος εντόμου το οποίο έχει την δυνατότητα να αναπτυχθεί και να αναπαραχθεί σε έναν χώρο ή αποθήκη όπου περιέχονται τρόφιμα ή γεωργικά προϊόντα καθώς και να προσβάλλει και να φθείρει αμέσως το προϊόν. Τα έντομα αποθηκών χαρακτηρίζονται από την μεγάλη γεωγραφική τους εξάπλωση. Αυτό πραγματοποιείται κυρίως με την βοήθεια του ανθρώπου, του διεθνούς εμπορίου και των μεταφορών καθώς μερίδα αυτών έχουν χάσει την πτητική τους ικανότητα. Ακόμη ένα χαρακτηριστικό τους αποτελεί το περιορισμένο μέγεθος αυτών με τα περισσότερα να μην ξεπερνούν σε μήκος τα 5 mm (Μπουχέλος Κ., 2018; Kumar, 2017).

Τα σημαντικότερα είδη εντόμων αποθηκών παγκοσμίως είναι:

- Σκαθάρι του ρυζιού *Rhyzopertha dominica* (family: Bostrichidae)
- Τρωγόδερμα των σπόρων ή Khapra beetle *Trogoderma granarium* (family: Dermestidae)
- Σκαθάρι του σιταριού ή Grain weevil *Sitophilus granaria* (family: Curcurionidae)
- Οδοντωτά σκαθάρια σπόρων *Oryzophilus surinamensis* (family: Silvanidae)
- Σκαθάρια των αλεύρων (family: Tenebrionidae)
- Σκουλήκι των σύκων ή της σταφίδας ή “The dried currant moth, tropical warehouse moth”, tropical warehouse moth *Ephestia cautella* (family: Pyralidae)

- Κοινό σκουλήκι αποθηκών ή Indian meal moth, *Plodia interpunctella* (family: Pyralidae)
 - Σιτότρωγα ή Angoumois moth, *Sitotroga cerealella* (family: Gelechiidae)
 - Σκουλήκι ρυζιού ή Rice moth, *Corcyra cephalonica* (family: Pyralidae)
- (Kumar, 2017; Padmastri A. et al., 2016; Chakraverty & Singh, 2014)

-Σκαθάρι του ρυζιού

Είναι το έντομο αποθηκών που επικρατεί στην Ελλάδα και προσβάλλει ρύζι, σιτάρι, καλαμπόκι, κριθάρι και διάφορα προϊόντα αλεύρου όπως μπισκότα. Σε ευνοϊκές θερμοκρασίες (25-28 °C) προκύπτουν 4-6 επικαλυπτόμενες γενεές σε ένα έτος όπου οι προνύμφες του καταστρέφουν το εσωτερικό των σπόρων και νυμφώνονται (Μπουχέλος Κ., 2018; Kumar, 2017).

-Τρωγόδερμα των σπόρων ή Khapra beetle

Αποτελεί έντομο καραντίνας για πολλές χώρες και προκαλεί καταστροφή στα σιτηρά. Το τέλειο έντομο δεν τρέφεται ενώ οι προνύμφες του μπορούν να παραμείνουν σε διάπαυση έως και 8 χρόνια. Η συνθήκες που ευνοούν την ανάπτυξή του κυμαίνονται στο εύρος 21-44 °C και η προσβολή του δεν είναι εξωτερικά ορατή (Μπουχέλος Κ., 2018; Kumar, 2017; Ghimire et al., 2015).

-Σκαθάρι του σιταριού ή Grain weevil

Προσβάλλει κυρίως τους ξηρούς σπόρους των δημητριακών όπως σιταριού, βρώμης, κριθαριού, ρυζιού κτλ.). Έχει 4-5 γενεές το έτος όπου το καθένα θηλυκό εναποθέτει έως και 400 ωά σε κάθε σπόρο όπου προσβάλλει. Η προνύμφη στην συνέχεια τρέφεται από το εσωτερικό των σπόρων, νυμφώνεται εκεί και γίνεται τέλειο έντομο το οποίο διαχειμάζει σε διάφορα σημεία της αποθήκης (Μπουχέλος Κ., 2018; Kumar, 2017; Fabrizio et al., 2001).

-Οδοντωτά σκαθάρια σπόρων *Oryzophilus surinamensis* (Saw-toothed grain beetle)

Είναι ένα μακρόβιο έντομο που επιβιώνει 2-3 έτη και οι προνύμφες του τρέφονται από ήδη προσβεβλημένους σπόρους ενώ τα ακμαία από τα υπολείμματα διατροφής των προνυμφών. Οι γενεές που προκύπτουν στον χρόνο είναι από 2- 3 επάλληλες έως και 6-8 εάν επικρατούν ευνοϊκότερες θερμοκρασίες (Μπουχέλος Κ., 2018; Kumar, 2017).

-Σκαθάρια των αλεύρων

Τα σκαθάρια των αλεύρων ανήκουν στην οικογένεια Tenebrionidae και προσβάλλουν ένα μεγάλο εύρος προϊόντων τρεφόμενα με όλα τα είδη σπόρων, αλεύρων και φυτικών υλών αλλά και ζωοτροφών μπαχαρικών όπως και ωά, προνύμφες και νεκρά έντομα. Τα σκαθάρια των αλεύρων είναι το *Tribolium confusum*, *Tribolium castaneum*, *Palorus subdepressus*, *Palorus ratzeburgii*, *Gnathocerus cornutus* και το *Tenebrio molitor* L (Μπουχέλος Κ., 2018; Kumar, 2017).

-Σκουλήκι των σύκων ή της σταφίδας “The dried currant moth, tropical warehouse moth”.

Προσβάλλει κυρίως τα αποξηραμένα σύκα και γενικότερα ξηρούς καρπούς και αποξηραμένα φρούτα και λιγότερο προϊόντα όπως τα πίτυρα, ζωοτροφές και άλευρα. Η προσβολή ξεκινάει από τον αγρό όπου προσβάλλονται τα μισοξηραμένα σύκα κάτω από την κόμη των δέντρων ή στην αποθήκη. Έχουν 3- 4 γενεές το έτος και διαχειμάζουν ως ανεπτυγμένες προνύμφες είτε μέσα σε ξηρά σύκα στην αποθήκη είτε σε προφυλαγμένες θέσεις μέσα στον χώρο των αποθηκών. Τροφή τους αποτελεί το εσωτερικό των ξηρών σύκων και καρπών και μπορούν να προσβάλλουν εκτός της αποθήκης και στην συνέχεια εντός (Μπουχέλος Κ., 2018; Kumar, 2017).

-Κοινό σκουλήκι αποθηκών, Indian meal moth

Είναι ένα πολυφάγο έντομο το οποίο προσβάλλει μεγάλο εύρος προϊόντων, όπως σπόρους, προϊόντα των σπόρων, ξηρούς καρπούς ακόμη και φυτικές και ζωικές συλλογές. Διαχειμάζουν ως προνύμφες σε βομβύκιο και το τέλειο έντομο εναποθέτει τα ωά (έως και 400) πάνω στα προϊόντα. Οι προνύμφες στην συνέχεια ρυπαίνουν τα προϊόντα με ιστούς και τα αποχωρήματά τους (Μπουχέλος Κ., 2018; Kumar, 2017).

-Σιτότρωγα, Angoumois moth

Θεωρείται σημαντικός εχθρός των σιτηρών καθώς έχει την δυνατότητα να προσβάλει και στον αγρό και να συνεχίσει την προσβολή εντός των αποθηκών. Η ζημία που προκαλεί είναι η καταστροφή των σιτηρών από τις προνύμφες που τρέφονται από το εσωτερικό των σπόρων και προκύπτει μείωση του βάρους, της ποιότητας αλλά και ύπαρξη δυσάρεστης οσμής. Τα τέλεια έντομα εναποθέτουν τα ωά στα λέπυρα στον αγρό. Από εκεί η προνύμφες εισέρχονται στο εσωτερικό των σπόρων και μεταφέρονται στην αποθήκη. Επίσης εντός της αποθήκης τα τέλεια έντομα εναποθέτουν τα ωά πάνω στους σπόρους. Προκύπτουν το έτος 3 έως 5 γενεές (Μπουχέλος Κ., 2018; Kumar, 2017).

-Σκουλήκι ρυζιού, Rice moth

Προσβάλλει σιτηρά και κυρίως ρύζι αλλά και την σταφίδα. Στην Ελλάδα έχει καταγραφεί σημαντική ζημία στις σταφίδες όπως η σουλτανίνα και η μαύρη κορινθιακή σταφίδα. Το τέλειο έντομο εναποθέτει τα ωά επάνω στα προϊόντα και οι προνύμφες χαρακτηρίζονται από την δημιουργία μετάξινων νημάτων. Στην συνέχεια διαχειμάζουν ως προνύμφες σε βομβύκιο (Μπουχέλος Κ., 2018; Kumar, 2017).

1.8 Υπολείμματα Γεωργικών Φαρμάκων- Maximum residue limit (MRL)

Υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών (Pesticide residues) ορίζονται οι ποσότητες των φυτοπροστατευτικών ουσιών ή των κύριων μεταβολιτών τους όπου ανιχνεύονται στα γεωργικά προϊόντα και στο περιβάλλον και χαρακτηρίζονται από τοξική δράση στα θερμόαιμα (Ζιώγας & Μάρκογλου, 2017). Αντίστοιχα φυτοπροστατευτική ουσία καλείται ένα μεγάλο εύρος χημικών ουσιών καθώς και βιολογικών παράγωγων και προϊόντων όπου χρησιμοποιούνται με σκοπό την διαχείριση εντόμων, μυκήτων, ζιζανίων και γενικότερα εχθρών των καλλιεργειών (Domotorova M., & Matisova E., 2008). Όμως παρόλο την αναγκαιότητα της χρήσης φυτοπροστατευτικών ουσιών, η μόνιμη έκθεση ενός ανθρώπινου πληθυσμού σε κάποια δραστική ουσία μπορεί να προκαλέσει καρκινογενέσεις, παθήσεις όπως Parkinson, γεννήσεις με γενετικές ανωμαλίες, ενδοκρινολογικές ανωμαλίες ακόμη και προβλήματα αναπαραγωγής (Vuković et al., 2015). Για αυτό το λόγο θεσπίστηκαν τα όρια MRLs για κάθε ουσία και φυτικό προϊόν, ώστε να ελέγχεται η έκθεση των πληθυσμών στις φυτοπροστατευτικές ουσίες μέσα από την κατανάλωση των προϊόντων.

Ως MRL ή μέγιστο όριο υπολειμμάτων ορίζεται η μέγιστη συγκέντρωση υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών ουσιών που επιτρέπεται να έχει ένα γεωργικό προϊόν κατά την στιγμή της συγκομιδής. Τα όρια αυτά έχουν καθοριστεί και επαναξιολογούνται πειραματικά. Ο δείκτης αυτός σχετίζεται άμεσα με την τήρηση των κανόνων της ορθής γεωργικής πρακτικής (GAP, Good Agricultural Practices), καθώς επίσης και με τον χρόνο τελευταίας επέμβασης πριν τη συγκομιδή (PHI, Pre Harvest Interval). Ακόμη σημαντικό στον προσδιορισμό των MRLs είναι οι διαιτητικές προσλήψεις και οι δείκτες της ημερήσιας λήψης υπολειμμάτων για τον άνθρωπο (ADI, acceptable daily intake (ADI) και η οξεία δόση αναφοράς (ARfD, acute reference dose). Το ADI εκφράζει την ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί βρίσκεται σε ένα τρόφιμο, στο νερό ή

σε ποτό και να μπορεί να καταναλωθεί σε όλη την διάρκεια της ζωής χωρίς να έχει σημαντικό κίνδυνο στην υγεία. Αντίθετα το ARfD εκφράζει την ποσότητα μιας ουσίας που βρίσκεται εντός ενός τροφίμου, νερού ή ποτού που μπορεί να καταναλωθεί μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα χωρίς σημαντικό κίνδυνο για την υγεία. Τα MRLs καθιερώνονται από κάθε κράτος ή καθιερώνεται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (κοινοτικά MRLs) για τα κράτη μέλη της (τα κράτη μέλη καθιερώνουν δικά τους MRL για προϊόντα όπου δεν έχουν καθιερωθεί από την ΕΕ). Σκοπός των MRLs είναι το προϊόν να περιέχει μικρότερη ή ίση ποσότητα της υπό αξιολόγησης ουσίας από τον δείκτη MRL. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα MRLs δεν θεωρούνται τοξικολογικές βάσεις αλλά προτεινόμενα όρια για την ασφάλεια των προϊόντων σύμφωνα με την Ορθή Γεωργική Πρακτική (Ζιώγας & Μάρκογλου, 2017; ECHA, 2016; Ohkawa et al., 2007).

1.8.1 Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA)

Η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων μέσω προγραμμάτων των μελών τους διενεργεί δειγματοληψίες διαφόρων προϊόντων για να διεξαχθεί έλεγχος εάν τηρούνται τα MRLs στον χώρο της ΕΕ. Στα επίσημα αποτελέσματα, που δημοσιεύονται στην επίσημη ιστοσελίδα της EFSA, εμφανίζονται ορισμένες δραστικές ουσίες να έχουν υψηλές τιμές στους δείκτες ημερήσιας πρόσληψης καθώς και στις τιμές της οξείας δόσης αναφοράς (ADI και ARfD αντίστοιχα). Αξίζει να σημειωθεί ότι από τους ελέγχους εμφανίζονται οι παρουσίες δραστικών που έχουν καταργηθεί από την χρήση στην γεωργία (European Food Safety Authority, 2022).

Σύμφωνα με την EFSA για κάθε έτος διενεργούνται έλεγχοι σε όλη την επικράτεια της Ε.Ε. για την υπολειμματικότητα των φυτοπροστατευτικών ουσιών καθώς και για την τήρηση των MRLs και αναρτώνται τα αποτελέσματα σε εκθέσεις για το σύνολο της Ε.Ε. καθώς και για τα επιμέρους κράτη-μέλη. Η τελευταία έκθεση που έχει δημοσιευτεί αφορά το έτος 2020 παρουσιάζοντας μια εικόνα όπου το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων ανήκει στην κατηγορία με υπολείμματα κάτω από το όριο της ανίχνευσης (LOQ) ή με ανιχνεύσιμα υπολείμματα αλλά κάτω από τα επιτρεπτά όρια των MRLs. Πιο συγκεκριμένα τα δείγματα όπου υπερέβησαν τα MRLs ήταν 5,1% του συνόλου ενώ αυτά που είχαν νομικές παραβιάσεις ήταν το 3,6% του συνόλου των δειγμάτων (European Food Safety Authority, 2022). Αξιοσημείωτες υπερβάσεις στην Ε.Ε. σύμφωνα με την έκθεση του EFSA για το 2020 παρουσιάστηκαν στις δραστικές:

- dimethoate κυρίως στα πορτοκάλια, τα ακτινίδια και τις πατάτες (όπου οι υπερβάσεις εκφρασμένες με τον δείκτη ARfD να είναι 37184, 8890, 1635 αντίστοιχα),
- cypermethrin στα καρότα, στα πορτοκάλια, στα αχλάδια, στις πατάτες και στα όσπρια (με δείκτη ARfD 110, 308, 424, 116 και 148 αντίστοιχα),
- deltamethrin στα αχλάδια και στο ρύζι (με δείκτη ARfD 127 και 183 αντίστοιχα),
- thiram στα πορτοκάλια, αχλάδια, πατάτες και όσπρια (με δείκτη ARfD 1061, 2954, 195 και 402 αντίστοιχα),
- ziram στα πορτοκάλια, στα αχλάδια και στα όσπρια (με δείκτη ARfD 398, 1108 και 151 αντίστοιχα),
- oxamyl στα καρότα (με δείκτη ARfD 1104),
- phosmet στα ακτινίδια, στα πορτοκάλια και στα αχλάδια (με δείκτη ARfD 299, 329 και 5540 αντίστοιχα) (European Food Safety Authority, 2022).

Τα υπολείμματα στα σιτηρά στην Ε.Ε. είχαν αυξητικές τάσεις και πιο συγκεκριμένα το ρύζι όπου σύμφωνα με την έκθεση της EFSA παρουσίασε το 2014, 2017 και το 2020 παραβιάσεις των MRLs αντίστοιχες των 2,1%, 5,1% και 6,7%. Αξίζει να σημειωθεί όμως ότι το χρονικό διάστημα από το 2017 έως το 2020 η σίκαλη παρουσίασε μείωση στις παραβιάσεις των MRLs με ποσοστά επί του συνόλου των δειγμάτων της σίκαλης να ανέρχονται του 1,9% και 1,1% αντίστοιχα (European Food Safety Authority, 2022).

Όσο αφορά την Ελλάδα το 2020, τα δείγματα που υπερέβησαν τα MRLs ήταν το 5,8% του συνόλου των δειγμάτων που λήφθηκαν. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα τελευταία χρόνια από το 2016 υπήρξε μια αυξητική τάση στην παραβίαση των MRLs όπου το 2016, 2017, 2018 και 2019 υπήρξαν παραβιάσεις 4%, 6%, 7,9% και 5,8% αντίστοιχα. Όσο αφορά τα σιτηρά στην Ελλάδα το 2020, στα δείγματα που λήφθηκαν, το 72,6% των υπολειμμάτων ήταν κάτω από το όριο της ανίχνευσης ενώ το 4,2% είχαν υπερβεί τα όρια των MRLs (EFSA, 2022).

Σε σύγκριση με το 2010 σύμφωνα με τις εκθέσεις της EFSA στην Ε.Ε. (καθώς και στην Νορβηγία και την Ισλανδία) από το σύνολο το δειγμάτων, το 1,6% του συνόλου των δειγμάτων υπερέβησαν τα MRLs της Ε.Ε, δηλαδή 2% κάτω από τα αποτελέσματα του 2020. Όσο αφορά σε σχέση με τα προϊόντα που ελέγχθηκαν, στα σιτηρά και συγκεκριμένα στην βρώμη είχε βρεθεί η μέγιστη παραβίαση των MRLs με 5,3% πάνω

από τα όρια και μεγαλύτερη σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα προϊόντα που εξετάστηκαν το 2010 (European Food Safety Authority, 2013).

Σε εθνικό επίπεδο, στην Ελλάδα το 2010 παρατηρήθηκε ότι από τα συνολικά δείγματα που συλλέχθηκαν, το 3,3% του συνόλου παραβίασε τα όρια των MRLs, δηλαδή 2,5% κάτω από τις παρατηρήσεις του 2020. Στα σιτηρά υπήρξε 1 δείγμα που παραβίασε τα όρια των MRLs από τα 22 δείγματα που είχαν ληφθεί συνολικά (European Food Safety Authority, 2013). Αντίστοιχα το 2020 σε σύνολο 95 δειγμάτων σιτηρών υπήρξαν 4 δείγματα που ξεπέρασαν τα MRLs δηλαδή το 4,2% των σιτηρών ενώ το 2019 σε σύνολο 139 δειγμάτων σιτηρών τα 2 δείγματα είχαν υπερβεί τα MRLs. Αξιοσημείωτο επίσης είναι ότι υπήρξε αύξηση στην ποσότητα των δειγμάτων που λαμβάνονται καθώς το 2010 το σύνολο ήταν 2380 ενώ το 2020 ανέβηκε στα 3149 δείγματα (EFSA, 2022).

1.8.2 Διεθνής Οργάνωση Τροφίμων και Γεωργίας (FAO) και Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO)

Ο FAO και ο ΠΟΥ έχουν δημιουργήσει ένα κοινό όργανο το "Joint Meeting on Pesticide Residues" (JMPR) όπου διενεργεί κάθε χρόνο συνεδρίαση και εξετάζει θέματα για τα υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών στα τρόφιμα, δίνει κατευθυντήριες για τα MRLs παγκοσμίως, αξιολογεί τους πιθανούς κινδύνους από νέες ή υπάρχουσες δραστικές και συμβουλεύει για την χρήση και τα όρια των MRLs στο διεθνές εμπόριο. Τα μέλη του οργάνου αυτού και των συνέδρων είναι εμπειρογνώμονες πάνω σε θέματα τροφίμων και υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών ουσιών από όλο τον κόσμο χωρίς όμως να θεωρούνται ότι εκπροσωπούν τις χώρες τους. Κατά τις συνεδριάσεις αξιολογούνται τα όρια των ADI και ARfD για τις δραστικές ουσίες καθώς και οι τρόποι ανάλυσης και προσδιορισμού των υπολειμμάτων και του καθορισμού των επιπέδων των τιμών MRLs (FAO accessed at 18/6/2022; WHO accessed at 18/6/2022).

1.9 Μέθοδοι ανάλυσης και προσδιορισμού υπολειμμάτων

Στην ανάλυση υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο η υγρή και η αέρια χρωματογραφία (LC και GC) καθώς αποτελούν την πιο αποτελεσματική προσέγγιση (Mariani et al., 2010; Zhang et al., 2006). Η αέρια χρωματογραφία παρόλο την χρήση της ήδη από την δεκαετία του 1960, εξελίχθηκε σημαντικά από την δεκαετία του 1990 και μετά. Αποτελεί μια γρήγορη διαδικασία ανάλυσης δειγμάτων φυτικών ιστών και προϊόντων τους όπου εντοπίζεται με μεγάλη ακρίβεια η ύπαρξη δραστικών ουσιών ακόμη και μικρές συγκεντρώσεις. Για τον λόγο

αυτό έχουν εισαχθεί οι όροι LODs και LOQs (Limit of Detection και Limit of Quantification, αντίστοιχα) όπου περιγράφουν το κατώτατο όριο του εντοπισμού μια ουσίας και το όριο ποσοτικού προσδιορισμού της (Domotorova M. & Matisova E., 2008). Σε κάθε ανάλυση υπολειμμάτων ακολουθούνται κυρίως τα εξής βήματα: η προετοιμασία του δείγματος, εκχύλιση των αναλυτών, διαχωρισμός των αναλυτών, η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός τους. Ανάλογα τις ουσίες που κρίνονται προς ανάλυση, επιλέγεται αντίστοιχα, οι διαλύτες που θα χρησιμοποιηθούν καθώς και το χρωματογραφικό πρόγραμμα που θα ακολουθήσει. Αυτό εξαρτάται κυρίως από την φύση των διαλυτών που θα χρησιμοποιηθούν και των διαλυμένων ουσιών που θα αναλυθούν (λιπόφιλοι, υδρόφιλοι κτλ) καθώς και το υπόστρωμα στο οποίο υπάρχουν (matrix) (Narendran et al., 2020).

Μέθοδοι Εκχύλισης

-Εκχύλιση υγρού- υγρού (LLE)

Αποτελεί μία από τις παλαιότερες και πιο κοινές μεθόδους εκχύλισης που διατηρεί την εγκυρότητά της μέχρι και σήμερα. Βασίζεται στην πολικότητα των διαλυτών και των ουσιών προς ανάλυση και εξαρτάται από τον συντελεστή κατανομής των δύο διαλυτών. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως σε αυτή την μέθοδο είναι το εξάνιο, το ακετονιτρίλιο και ο οξικός αιθυλεστέρας. Οι ουσίες προς ανάλυση εκχυλίζονται συνεχώς σε έναν μη αναμείξιμο διαλύτη (μη αναμείξιμο διαλύτη σε σχέση με αυτόν που βρίσκονται αρχικά, ώστε να διατηρούνται δύο φάσεις) και στην συνέχεια το εκχύλισμα συλλέγεται και φυγοκεντρείται. Ύστερα συμπυκνώνεται και καθαρίζεται και τέλος οδηγείται προς ανάλυση. Το αρνητικό της μεθόδου είναι ότι δεν έχει μεγάλη ευαισθησία καθώς και ότι χρειάζεται αρκετό χρόνο και μεγάλη κατανάλωση διαλυτών (Narendran et al., 2020; L. Zhang et al., 2012).

-Εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE)

Αποτελεί μια διαδεδομένη μέθοδο ανάλυσης που πλεονεκτεί στο ότι είναι απλή και γρήγορη, χρησιμοποιούμενη κυρίως για υπολείμματα σε φρούτα και λαχανικά. Η αρχή της βασίζεται στην προσρόφηση των ουσιών, που είναι προς ανάλυση, σε κατάλληλο προσροφητικό υλικό το οποίο εμπεριέχεται σε κατάλληλο σκεύος (φυσίγγιο) σαν κάψουλα. Το προσροφητικό υλικό αρχικά ενεργοποιείται με κατάλληλο διαλύτη και στη συνέχεια προστίθεται το εκχύλισμα στο οποίο είναι βρίσκονται οι αναλύτες ώστε

να προσροφηθούν στο στερεό υλικό. Στην συνέχεια γίνεται καθαρισμός της στήλης με διαλύτες κατάλληλους ώστε να φύγουν οι ουσίες που δεν είναι προς ανάλυση. Στην συνέχεια η στήλη εκλούεται με διαλύτη που είναι κατάλληλος (σύμφωνα με την πολικότητα των ουσιών που θα αναλυθούν) και από κάτω από την στήλη μαζεύεται το εκχύλισμα καθαρό και έτοιμο προς ανάλυση. Υπάρχει ποικιλία στηλών που χρησιμοποιούνται ανάλογα με τον στόχο των ουσιών που είναι για ανάλυση. Αξιοσημείωτα υλικά που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών είναι η C₁₈ στήλη, primary secondary amine (PSA), graphitized carbon black (GCB), florisil column, aminopropyl (NH₂) SPE cartridge, multi-walled carbon nanotubes και Silica-bond TMA Chloride (SAX)-PSA cartridge. (Narendran et al., 2020; Zhang L. et al., 2012).

-Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME)

Η μέθοδος αυτή αποτελεί μια γρήγορη και εύκολη μέθοδος που αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1990 συμπυκνώνοντας τις διαδικασίες προς την ανάλυση. Βασίζεται στη μεταφορά των ουσιών που είναι προς ανάλυση από το εκχύλισμα σε στερεό υλικό. Η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Με εισαγωγή του στερεού υλικού απευθείας στο εκχύλισμα (με χρόνο και θερμοκρασία ανάλογα τους αναλύτες, το υπόστρωμα και το υλικό) και την παραλαβή των αναλυτών (DI-SPME) και στη συνέχεια εισαγωγή σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας (GC) ή υγρής χρωματογραφίας (HPLC) ή με την εισαγωγή του στερεού υλικού πάνω από το εκχύλισμα και παραλαβή των αναλυτών στο στερεό υλικό (HS-SPME) και στην συνέχεια εισαγωγή σε σύστημα αέριας (GC) ή υγρής χρωματογραφίας (HPLC). Ο χρόνος και θερμοκρασία για την παραλαβή των ουσιών εξαρτάται από τους αναλύτες, το υπόστρωμα και το υλικό. Στη συγκεκριμένη μέθοδο έχουν χρησιμοποιηθεί ως στερεή φάση, τα υλικά: PDMS, PDMS-DVB fiber, hydroxylterminated polymethylphenylsiloxane (PMPS-OH), CW-TPR fiber, polyacrylate fiber, single-walled carbon nanotubes coated fiber και atrazine-molecular imprinted polymer (Narendran et al., 2020; Zhang L. et al., 2012).

-Quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method (QuEChERS)

Η μέθοδος αυτή παρουσιάστηκε το 2003 και χρησιμοποιείται κατά κόρον στις αναλύσεις υπολειμμάτων καθώς έχει απλή εφαρμογή και υψηλή ανάκτηση. Μια τυπική

QuEChERS μέθοδος βασίζεται κυρίως στην εκχύλιση με ακετονιτρίλιο (MeCN) και στην συνέχεια με ανακίνηση, φυγοκέντρηση και προσθήκη $MgSO_4$, $NaCl$ καθώς και αργότερα PSA και στο τέλος φυγοκέντρηση και παραλαβή του εκχυλίσματος με τους αναλύτες. Η επιλογή των διαλυτών εξαρτάται από τις ουσίες που πρόκειται να αναλυθούν. Συνήθως χρησιμοποιείται κατά την διάρκεια της μεθόδου μια εκχύλιση d-SPE και PSA για καθαρισμό του εκχυλίσματος (Narendran et al., 2020; Kim L. et al, 2019; Zhang L. et al., 2012).

1.10 Υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών σε σιτηρά και σε προϊόντα μεταποίησης

Τα φυτοπροστατευτικά σκευάσματα αν και χρησιμοποιούνται για την προστασία των προϊόντων, δεν παύουν να είναι επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία, όταν παραβιάζονται τα όρια που έχουν τεθεί (MRLs). Τα σιτηρά (σιτάρι, καλαμπόκι, ρύζι κτλ) και τα προϊόντα τους είναι από τις βασικές πηγές ενέργειας και διατροφής ανά τον κόσμο (Bi Y. et al 2020). Στην διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές μελέτες που ερευνούν την ύπαρξη υπολειμμάτων σε προϊόντα όπου έχουν μεταποιηθεί και είναι ήδη έτοιμα προς κατανάλωση και έχουν ως βάση τα σιτηρά όπως είναι το αλεύρι, το ρύζι, το ψωμί, παιδικές τροφές κ.α. και τα συγκρίνουν με τα καθορισμένα MRLs.

Σιτηρά και αλεύρι

Στο αλεύρι με τη χρήση της αέριας και της υγρής χρωματογραφίας έχουν γίνει μελέτες όπου αποδεικνύουν την ύπαρξη αρκετών φυτοπροστατευτικών ουσιών και μετά την επεξεργασία των σιτηρών (D.H. Kim et al. 1998). Πιο συγκεκριμένα αρκετές μελέτες ανά τον κόσμο έχουν κάνει δειγματοληψία αγοράζοντας συσκευασίες αλεύρου από την τοπική αγορά, προχωρώντας σε ανάλυση τους κυρίως με την χρήση της μεθόδου QuEChERS (The Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe method) για εκχύλιση του δείγματος και στη συνέχεια χρήση υγρής ή αέριας χρωματογραφίας για την ανάλυση και τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι δραστικές deltamethrin και pirimiphos-methyl στις μελέτες αυτές ανιχνεύθηκαν (Mebdoua, S., & Ounane 2019; Songa N. et al., 2019; Rezaeia M. et al., 2016; Bordin A. B. et. al., 2016). Κατά την παραγωγή αλεύρου το σιτάρι υφίσταται μια διαδικασία άλεσης όπου παράγονται κάποια παραπροϊόντα όπως το περικάρπιο (φλοιός) και το πίτουρο. Η εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών ουσιών σε σιτάρια όπου προορίζονταν για παραγωγή αλεύρου για ψωμί είναι μια συνήθεις διαδικασία. Οι Lucini and Molinari,

2011 ανέλυσαν με τη βοήθεια της υγρής χρωματογραφίας τα παραπροϊόντα κατά την άλεση σίτου μετά από εφαρμογή της δραστικής pirimiphos-methyl και την κατανομή της σε όλα τα προϊόντα της διαδικασίας άλεσης. Η έρευνα παρουσίασε ότι η δραστική pirimiphos-methyl διατηρήθηκε έως και 42 εβδομάδες κατά την αποθήκευση, όμως κατά την άλεση το μεγαλύτερο μέρος της αποδόθηκε στα παραπροϊόντα, όπως το περικάρπιο (φλοιός) και η σκόνη (Lucini and Molinari, 2011). Αντίστοιχα σε σιτηρά (βρώμη, κεχρί, καλαμπόκι και ρύζι) οι Bi Y. et al 2020 ανέλυσαν με τη βοήθεια της μεθόδου QuEChERS και της υγρής χρωματογραφίας τη σταθερότητα δύο δραστικών ζιζανιοκτονίας florasulam and pyroxsulam κατά την αποθήκευση, όπου στους -20°C για 8 εβδομάδες η μείωση των δραστικών ήταν 6% για το florasulam και 23% για το pyroxsulam.

Το αλεύρι που χρησιμοποιείται ευρέως προέρχεται κυρίως από σιτάρι και αποτελεί την βάση για πολλές τροφές όπως είναι το ψωμί και τα μπισκότα και βασικά προϊόντα κατανάλωσης για μεγάλο μέρος του πληθυσμού ανά τον κόσμο . Αντίστοιχες μελέτες έχουν γίνει και στις διαδικασίες παραγωγής προϊόντων όπως των μπισκότων, συμπεριλαμβάνοντας όλα τα στάδια από την άλεση και την παραγωγή του αλεύρου μέχρι και το ψήσιμο και το τελικό προϊόν. Πιο συγκεκριμένα αντίστοιχη μελέτη με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας από Hakme E. et al., 2020 παρουσίασε την ύπαρξη και την πορεία 41 δραστικών ουσιών κατά την παραγωγή μπισκότων. Η έρευνα έδειξε ότι υπήρξε αξιόλογη μείωση των υπολειμμάτων των δραστικών chlorpyrifos-methyl, pirimiphos-methyl και carbendazim κατά το ψήσιμο σε θερμοκρασίες 200 °C για 5 λεπτά, 180 °C για 25 λεπτά και 200 °C για 20 λεπτά ενώ δραστικές με μέτρια πολικότητα όπως το azoxystrobin δεν παρουσίασαν μεγάλες μεταβολές (Hakme E. et al., 2020). Παρόμοια μελέτη διενεργήθηκε και στην παραγωγή ψωμιού αναλύοντας την πορεία της δραστικής ουσίας glyphosate που εφαρμόζεται στον αγρό. Σύμφωνα με Tittlemier et al., 2020 αναλύθηκε με υγρή χρωματογραφία κάθε προϊόν του σταδίου από το αλεύρι έως το ψήσιμο καθώς και το τελικό προϊόν στη διαδικασία παραγωγής ψωμιού. Η μελέτη κατέγραψε την παρουσία υπολειμμάτων της δραστικής αυτής σε όλα τα στάδια ακόμη και μετά το ψήσιμο του ψωμιού.

Καλαμπόκι

Αντίστοιχες μελέτες έχουν γίνει και σε σπόρους καλαμποκιού και στα παράγωγά του όπως το αλεύρι καλαμποκιού. Η αξία του αραβόσιτου, όπως και των άλλων σιτηρών

καθώς και η διατήρησή τους μετά την συγκομιδή κάνει αναγκαία την χρήση φυτοπροστατευτικών ουσιών κατά την αποθήκευση. Η συνθήκη αυτή καθιστά απαραίτητη την ύπαρξη μελετών για την τύχη των υπολειμμάτων κατά την αποθήκευση αλλά και τη μεταποίηση. Αντίστοιχα και στη μελέτη των υπολειμμάτων στο καλαμπόκι γίνεται χρήση χρωματογραφίας είτε υγρής είτε αέριας με τον συνδυασμό της μεθόδου QuEChERS. Μελέτες που έχουν γίνει ανά τον κόσμο έχουν δείξει τη διατήρηση των υπολειμμάτων κάτω από τα όρια των MRLs (Strada J. et al, 2020). Σύμφωνα με Strada et al, 2020 σε καλαμπόκι που εφαρμόστηκαν οι δραστικές pirimiphos-methyl και dichlorvos σε συγκεντρώσεις παρουσιάστηκε μείωση της υπολειμματικότητας από την 2^η μέρα και τιμή κάτω από το LOQ μετά από 120 μέρες αποθήκευσης. Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι αντίστοιχες μελέτες κυρίως στην Αφρική έδειξαν ότι στην περιοχή και στο προϊόν του καλαμποκιού τα MRLs δεν τηρούνται και τα υπολείμματα βρίσκονται πάνω από τα όρια όπως επίσης καταγράφηκε ότι γίνεται χρήση αποσυρμένων δραστικών (Mahugija J., A., M., 2017).

Ρύζι

Κατά την αποθήκευση του ρυζιού όπως και των υπόλοιπων σιτηρών η εφαρμογή δραστικών πολλές φορές κρίνεται αναγκαία για τη διατήρηση της ποσότητας και της ποιότητας των προϊόντων. Ταυτόχρονα η μεγάλη αξία στη διατροφή ανά τον κόσμο επιβάλλει τη μελέτη για την ύπαρξη υπολειμμάτων δραστικών ουσιών καθώς και την ποσότητά τους σύμφωνα με τα MRLs. Αντίστοιχες μελέτες έχουν γίνει σε ένφλοιο και αποφλοιωμένο ρύζι όπου με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας οι de Ávila et al. 2020 ανέλυσαν την τύχη των υπολειμμάτων κατά την αποθήκευση. Πιο συγκεκριμένα σε αποθηκευμένο ένφλοιο ρύζι εφαρμόστηκαν οι δραστικές bifenthrin και deltamethrin με συγκέντρωση 0,4mg/kg και 0,5mg/kg αντίστοιχα και κατά περιόδους λαμβάνονταν δείγμα και εξετάζονταν η υπολειμματικότητα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι κατά την αποθήκευση η δραστική bifenthrin διατηρήθηκε χωρίς μείωση της υπολειμματικότητας της ενώ η δραστική deltamethrin μειώθηκε κατά 40% μετά από τη δεύτερη εβδομάδα (de Avila et al., 2020). Αντίστοιχα οι Im S. J. et al., 2015 σε καστανό και σε λευκό ρύζι παρακολούθησαν τη σταθερότητα της δραστικής benzobicyclon και των μεταβολιτών της σε συνθήκες αποθήκευσης στους -20 °C για μεγάλο χρονικό διάστημα. Σημαντική μελέτη για υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών στο ρύζι διενεργήθηκε από τους Nguyen T. D. et al., 2008 όπου με τη χρήση της μεθόδου QuEChERS και της αέριας χρωματογραφίας μελέτησαν την ανάκτηση και την ποιότητα της μεθόδου στο ρύζι από

ένα μεγάλο όγκο δειγμάτων από διάφορες περιοχές για ένα πλήθος 203 δραστικών ουσιών.

Παιδικές τροφές με βάση τα σιτηρά

Πλήθος παιδικών τροφών έχουν ως βάση τα σιτηρά και τα παράγωγά τους όπως το αλεύρι. Η χρήση των φυτοπροστατευτικών σκευασμάτων, στις περιπτώσεις που το προϊόν προορίζεται για παιδικές τροφές, είναι εγκεκριμένη αλλά τα MRLs είναι 100 φορές κάτω από τα όρια των MRLs για τους ενήλικους. Αντίστοιχα μελέτες σε παιδικές τροφές και σε σιτηρά έχουν γίνει με σκοπό την σύγκρισή τους με τα MRLs που ισχύουν για αυτές. Σύμφωνα με Balinova A. et al. 2007 όπου διενέργησαν τέτοια μελέτη βρέθηκε ότι στο δείγμα που λήφθηκε η δραστική deltamethrin που εξετάστηκε ήταν συμμορφωμένη με τα αντίστοιχα MRLs. Πιο συγκεκριμένα σε αποθηκευμένο σιτάρι όπου εφαρμόστηκε η δραστική deltamethrin σε δύο δόσεις, 0,5 mg/kg και 4mg/kg, μελετήθηκε η υπολειμματικότητα της μετά από 7, 90, 180 και 270 ημέρες καθώς και σε όλα τα παράγωγα της άλεσης όπως πίτουρο, σιμιγδάλι, αλεύρι και πλιγούρι. Η έρευνα έδειξε ότι η μέγιστη υπολειμματικότητα εμφανίστηκε στο σιμιγδάλι και στο πίτουρο, ενώ στο αλεύρι και στο πλιγούρι ήταν 3 έως 7 φορές μικρότερη από ότι στο αρχικό δείγμα. Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί ότι ο μέσος όρος στη συνολική υπολειμματικότητα του deltamethrin, δεν μειώθηκε έως και τις 270 ημέρες όπου εξετάστηκαν τα δείγματα (Balinova A. et al., 2007).

Σκοπός της εργασίας

Η παρούσα μελέτη στοχεύει στην παρακολούθηση των υπολειμμάτων τριών δραστικών ουσιών οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως στην προστασία των αποθηκευμένων σιτηρών. Σκοπός της εργασίας είναι η παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων των δραστικών deltamethrin, cypermethrin και pirimiphos-methyl ώστε να καταγραφεί η κατανομή τους στα διάφορα προϊόντα της επεξεργασίας του ρυζιού και να συγκριθούν τα επίπεδά τους σε σχέση με τις θεσμοθετημένες τιμές MRL της Ε.Ε. Στην ανασκόπηση της βιβλιογραφίας υπάρχει πληθώρα ερευνών για τις παραπάνω δραστικές, όμως υπάρχουν λίγες μελέτες που τις αναλύουν στα διάφορα στάδια της άλεσης του ρυζιού.

Δείγματα ένφλοιου ρυζιού φορτίστηκαν σε δύο επίπεδα φόρτισης με τρεις επαναλήψεις το καθένα, ένα χαμηλό επίπεδο (1 μg δ.ο./g ιστού για το pirimiphos methyl, και 5 μg δ.ο./g ιστού για τα deltamethrin και cypermethrin) και ένα υψηλό με διπλάσιες

συγκεντρώσεις και ακολούθησε η διαδικασία επεξεργασίας σε μύλο μικρής κλίμακας και συλλέχθηκαν κάθε επανάληψη το περικάρπιο (φλοιός), το καστανό (brown) ρύζι, το πίτουρο και τέλος το λευκό ρύζι (ρύζι). Στα παραπάνω δείγματα προσδιορίστηκαν τα υπολείμματα των τριών εντομοκτόνων με αναλυτική μεθοδολογία που αναπτύχθηκε.

2. Υλικά και Μέθοδοι

2.1 Δραστικές ουσίες και Πρότυπα διαλύματα

Για τους σκοπούς του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν τα σκευάσματα Actellic 50EC, Seguro 2,5EC και το Fendona Top τα οποία περιείχαν τις δραστικές Pirimiphos-methyl (50% β/ο), Deltamethrin (2,5% β/ο) και alpha-cypermethrin(1,58% β/ο) αντίστοιχα.

Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάστηκαν από αρχικά πυκνά μητρικά διαλύματα σε διάλυμα ακετόνης. Στη συνέχεια παρασκευάστηκε ένα μικτό διάλυμα σε ακετόνη συγκέντρωσης 100 µg/mL σε ογκομετρική φιάλη των 5mL. Στη συνέχεια με συνεχείς αραιώσεις παρασκευάστηκαν τα διαλύματα βαθμονόμησης 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0 και 10 µg/mL με διαλύτη εξάνιο. Για να προστεθεί το εξάνιο πρώτα απομακρύνθηκε η ακετόνη με ροή αερίου και στην συνέχεια προστέθηκε το εξάνιο σε κάθε φιαλίδιο.

Το διάλυμα 10 µg/mL σε ακετόνη χρησιμοποιήθηκε και ως διάλυμα εργασίας στα πειράματα ανάκτησης. Για τα πειράματα των ανακτήσεων χρησιμοποιήθηκαν δείγματα που δεν είχαν δεχθεί τις επεμβάσεις του πειράματος, τα οποία φορτίστηκαν με την κατάλληλη ποσότητα πρότυπου διαλύματος εργασίας. Κάθε φόρτιση πραγματοποιήθηκε εις τριπλούν (τρεις επαναλήψεις).

Επίσης παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα 0,5 και 5,0 µg/mL σε εκχύλισμα υποστρώματος για τη μελέτη του φαινομένου της επίδρασης υποστρώματος στο χρωματογραφικό σήμα.

2.2 Μεταχειρίσεις, Επεξεργασία ένφλοιου ρυζιού και Δειγματοληψία

2.2.1 Φόρτιση Δειγμάτων ρυζιού

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε ένφλοιο ρύζι από την εταιρεία ΟΡΥΖΟΜΥΛΟΙ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ Α.Ε. τύπου Καρόλινα. Η επεξεργασία του ρυζιού πραγματοποιήθηκε ως εξής: Δείγματα 200 g από το ένφλοιο ρύζι ζυγίστηκαν σε ζυγαριά ακριβείας και απλώθηκαν σε μεταλλική επιφάνεια πάνω σε αλουμινόχαρτο. Τα δείγματα αυτά φορτίστηκαν με αερογράφο με 2mL ψεκαστικού μικτού διαλύματος /δείγμα κατάλληλης συγκέντρωσης ώστε να αντιστοιχήσουν στα επίπεδα 1 και 2 µg δ.ο./ g ιστού για το pirimiphos methyl, και στα επίπεδα 5 µg δ.ο./ g ιστού και 10 µg

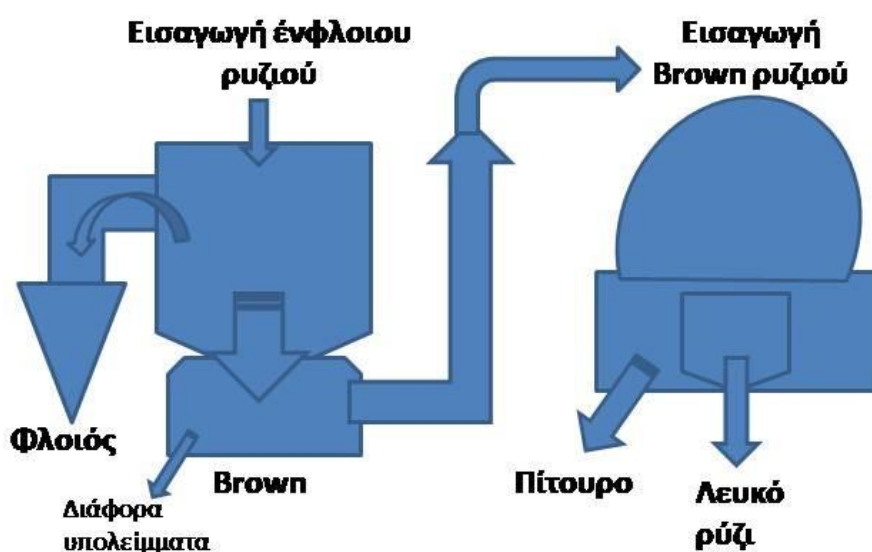
δ.ο./ g ιστού για τα deltamethrin και cypermethrin. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν έξι ψεκασμοί, τρεις επαναλήψεις στη μεταχείριση 1,5,5 (χαμηλό επίπεδο φόρτισης που αντιστοιχεί σε 1 µg δ.ο./ g ιστού για το pirimiphos methyl, και 5 µg δ.ο./ g ιστού για τα deltamethrin και cypermethrin.) και τρεις επαναλήψεις στη μεταχείριση 2,10,10 (υψηλό επίπεδο φόρτισης που αντιστοιχεί σε 2 µg δ.ο./ g ιστού για το pirimiphos methyl, και 10 µg δ.ο./ g ιστού για τα deltamethrin και cypermethrin). Αντίστοιχη εφαρμογή με ψεκασμό μόνο νερού βρύσης έγινε και για τη μεταχείριση του μάρτυρα όπου χρησιμοποιήθηκε το δείγμα ρυζιού (Control).

Για τη φόρτιση των δειγμάτων παρασκευάστηκαν δύο μικτά υδατικά διαλύματα με την κατάλληλη ποσότητα από τα σκευάσματα Actellic 50EC (Pirimiphos-methyl 50% β/ο), Seguro (Deltamethrin 2,5% β/ο) 2,5EC και το Fendona Top (alpha-cypermethrin 1,58% β/ο). Αρχικά παρασκευάστηκε το μικτό υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 200 µg/mL pirimiphos methyl – 1000 µg/mL cypermethrin - 1000 µg/mL deltamethrin (για τη φόρτιση των επαναλήψεων της μεταχείρισης 2,10,10) και από αυτό στην συνέχεια με αραιώση παρασκευάστηκε το μικτό υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 100 µg/mL pirimiphos methyl – 500 µg/mL cypermethrin - 500 µg/mL deltamethrin για τη φόρτιση των επαναλήψεων της μεταχείρισης 1,5,5.

2.2.2 Επεξεργασία μετά την φόρτιση

Μετά την φόρτιση τα δείγματα έμειναν για 12-16 ώρες σε σκοτεινό χώρο σε θερμοκρασία δωματίου και ακολούθως από τα 200 g κάθε επανάληψης ζυγίστηκαν σε ζυγαριά ακριβείας 20 g τα οποία τοποθετήθηκαν σε φιαλίδιο για ανάλυση ως ένφλοιο ρύζι. Τα υπόλοιπα 180 g τοποθετήθηκαν σε φιαλίδιο και μετά από δύο μέρες επεξεργάστηκαν σε μύλο μικρής κλίμακας στο Τμήμα Ελέγχου Ποιότητας των μύλων ΑΡΝΑΟΥΤΕΛΗΣ Α.Ε.Β.Ε. Το ένφλοιο ρύζι προχώρησε σε διαδικασία επεξεργασίας για κάθε δείγμα-επανάληψη ξεχωριστά και συλλέχθηκε κατά τη διαδικασία για κάθε δείγμα το περικάρπιο (φλοιός), το καστανό (brown) ρύζι, το πίτουρο και στο τέλος το λευκό ρύζι (ρύζι). Πιο συγκεκριμένα όπως φαίνεται στην Εικόνα 1 το ένφλοιο ρύζι τοποθετήθηκε στον μύλο στην ειδική υποδοχή από πάνω στο πρώτο μέρος του μύλου. Το πρώτο στάδιο της επεξεργασίας ήταν ο διαχωρισμός του περικαρπίου (φλοιού) και άλλων διάφορων υπολειμμάτων (πέτρες, σκόνες κτλ) από τον σπόρο και την παραλαβή του καστανού ρυζιού σε πλαστικό δοχείο. Στη συνέχεια αμέσως μετά το καστανό ρύζι

προστέθηκε σε ειδική υποδοχή στο δεύτερο μέρος του μύλου όπου χειροκίνητα με μοχλό γύριζε ο μύλος που βρίσκονταν εντός και διαχώριζε το καστανό ρύζι από το πίτουρο, δίνοντας στο τέλος το τελικό προϊόν που ήταν το λευκό ρύζι. Η διαδικασία στο δεύτερο μέρος διαρκούσε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα ώστε να μην παραληφθεί και ρυζάλευρο από τον κόκκο του λευκού ρυζιού. Συνολικά για κάθε επανάληψη συλλέχθηκαν το περικάρπιο (φλοιός), το καστανό ρύζι, το πίτουρο και το λευκό ρύζι, τα οποία τοποθετήθηκαν σε πλαστικά αποστειρωμένα σακουλάκια και μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο για ανάλυση.



Εικόνα 1 Μύλος ρυζιού μικρής κλίμακας

2.3 Εκχύλιση δειγμάτων

Σε γυάλινο φιαλίδιο των 50mL τοποθετήθηκε 5 g από κάθε δείγμα (2g για τον φλοιό και το πίτουρο), σηματοδοτήθηκε, μεταφέρθηκαν 15 ml ακετόνης με σιφόνιο των 25 mL και τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 4 λεπτά. Στη συνέχεια προστέθηκαν επιπλέον 10 mL εξανίου. Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε ανακινητήρα για ανακίνηση για 2 ώρες. Ακολούθως από κάθε φιαλίδιο παραλήφθηκαν 20 mL και τοποθετήθηκαν σε σφαιρική φιάλη για την απομάκρυνση του διαλύτη μέχρι ξηρού με τη βοήθεια περιστροφικού εξατμιστήρα σε ελεγχόμενη θερμοκρασία και σε κενό. Το υπόλειμμα παραλήφθηκε με 2 mL εξανίου και μεταφέρθηκε σε γυάλινο φιαλίδιο χρωματογραφίας. Τα γυάλινα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε πλαστική θήκη, επισημάνθηκαν και αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο μέχρι την ανάλυσή τους για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων στο σύστημα αέριας χρωματογραφίας.

2.4 Χρωματογραφικό σύστημα

Για την ανάλυση και τον προσδιορισμό των pirimiphos-methyl, cypermethrin και deltamethrin χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριου χρωματογράφου της Agilent με ανιχνευτή δέσμευσης ηλεκτρονίων (ECD) και εισαγωγή splitless. Ο διαχωρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε στήλη τύπου HP-5 (5% phenyl-methylpolysiloxane) 30mx 0.32mmx 0.25μm.

Η καταγραφή και επεξεργασία του χρωματογραφικού σήματος έγινε σε H/Y με το πρόγραμμα ChemStation. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν οι ακόλουθες:

- Εγχυτής δείγματος σε λειτουργία «pulsed splitless».
- Θερμοκρασία εγχυτή 230 °C.
- Όγκος έγχυσης δείγματος 1μL.
- Θερμοκρασία ανιχνευτή 320 °C.
- Make up ανιχνευτή N₂ 60 mL/ min
- Φέρον αέριο ήλιο, με σταθερή ροή 2,0 mL/ min.
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα ανάλυσης: αρχική θερμοκρασία φούρνου στους 80 °C και διατήρησή της για 2,0 min. Αύξηση με ρυθμό 10 °C/ min μέχρι τους 200 °C και παραμονή για 0,0 min, αύξηση με ρυθμό ανόδου 6 °C/ min μέχρι τους 220 °C και διατήρησή της για 1 min, αύξηση με ρυθμό ανόδου 6 °C/ min μέχρι τους 280 °C και παραμονή για 10 min. Ο συνολικός χρόνος του χρωματογραφικού προγράμματος της ανάλυσης ήταν 37 min.

3. Αποτελέσματα

3.1 Ποιοτική ανάλυση και ποσοτικός προσδιορισμός υπολειμμάτων

Η ταυτοποίηση των κορυφών των ουσιών pirimiphos methyl, cypermethrin και deltamethrin στα χρωματογραφήματα έγινε με βάση τον χρόνο κατακράτησής τους. Οι χρόνοι κατακράτησης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων της μελέτης, με τις εφαρμοζόμενες χρωματογραφικές συνθήκες στο σύστημα της αέριας χρωματογραφίας, είναι 15,0 για το pirimiphos methyl, 25,8 και 26,1 για το cypermethrin και 28,1 και 28,4 για το deltamethrin.

Για το cypermethrin, η πρότυπη ουσία cypermethrin που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων και των διαλυμάτων εργασίας περιείχε τέσσερα ισομερή που εμφανίζονται με χρόνους κατακράτησης 25,8, 26,0, 26,1 και 26,2, ενώ το σκεύασμα Fendona Top (alpha-cypermethrin 1,58% β/ο) που χρησιμοποιήθηκε για το ψεκασμό στα πειράματα παρακολούθησης των υπολειμμάτων στο ρύζι είναι μίγμα δύο ισομερών του cypermethrin που εμφανίζονται στα χρωματογραφήματα με χρόνους κατακράτησης 25,8 και 26,1.

Για το deltamethrin τόσο η πρότυπη ουσία που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων και των διαλυμάτων εργασίας όσο και το σκεύασμα με το οποίο ψεκάστηκε το ρύζι στα πειράματα παρακολούθησης των υπολειμμάτων περιείχε δύο ισομερή που εμφανίζονται στα χρωματογραφήματα με χρόνους κατακράτησης 28,1 και 28,4.

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης των τριών εντομοκτόνων στα δείγματα του ρυζιού και των παραπροϊόντων της επεξεργασίας του ακολουθήθηκε η τεχνική του εξωτερικού προτύπου με τη χρήση της καμπύλης αναφοράς – καμπύλη βαθμονόμησης του χρωματογραφικού σήματος. Η καμπύλη αναφοράς για κάθε δραστική ουσία παράχθηκε με τη χρήση μικτών προτύπων διαλυμάτων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Στα γραφήματα δίνονται οι καμπύλες αναφοράς όλων των δραστικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα. Κάθε καμπύλη αναφοράς περιγράφεται από την εξίσωση $Y = a x + b$, όπου:

Y: η απόκριση του χρωματογραφικού σήματος κάθε ουσίας.

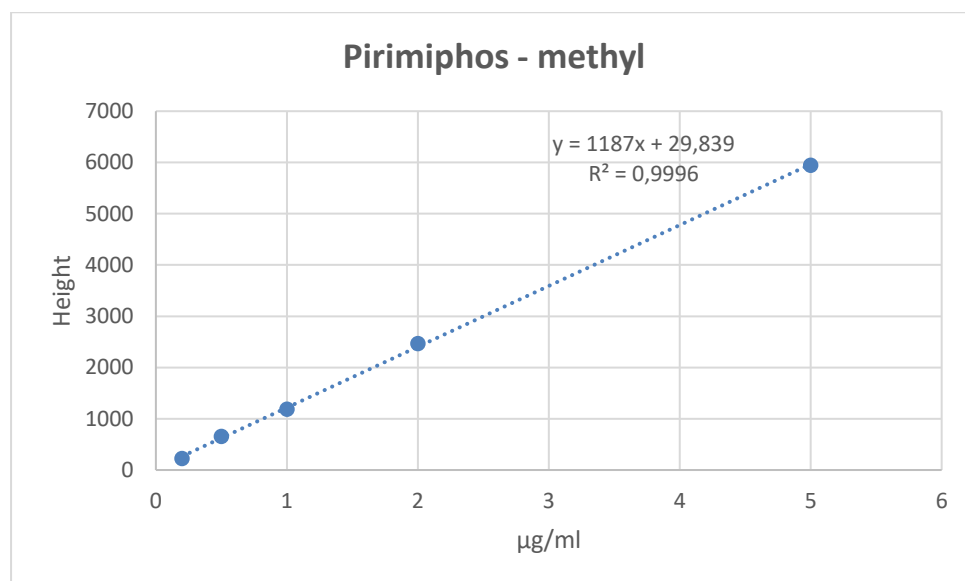
x: η συγκέντρωση της ουσίας στα πρότυπα διαλύματα.

a, b: σταθερές.

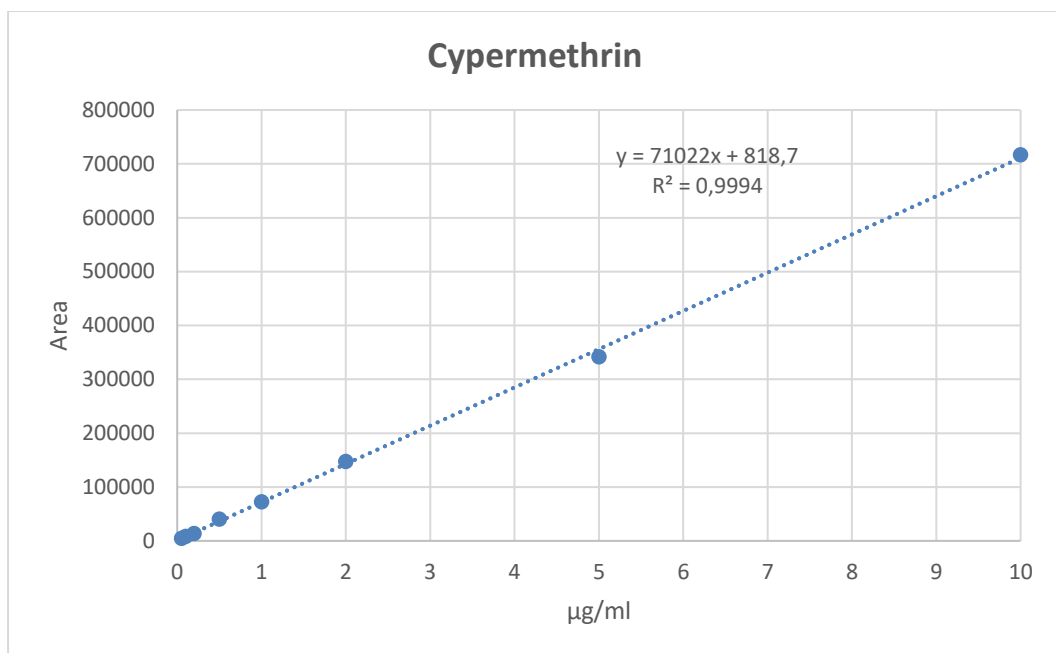
Για pirimiphos methyl ως απόκριση του χρωματογραφικού σήματος χρησιμοποιήθηκε το ύψος της κορυφής της ουσίας στο χρωματογράφημα, ενώ για τα cypermethrin και deltamethrin χρησιμοποιήθηκε το άθροισμα της επιφάνειας των χρωματογραφικών κορυφών κάθε ουσίας, αντίστοιχα.

3.2 Βαθμονόμηση

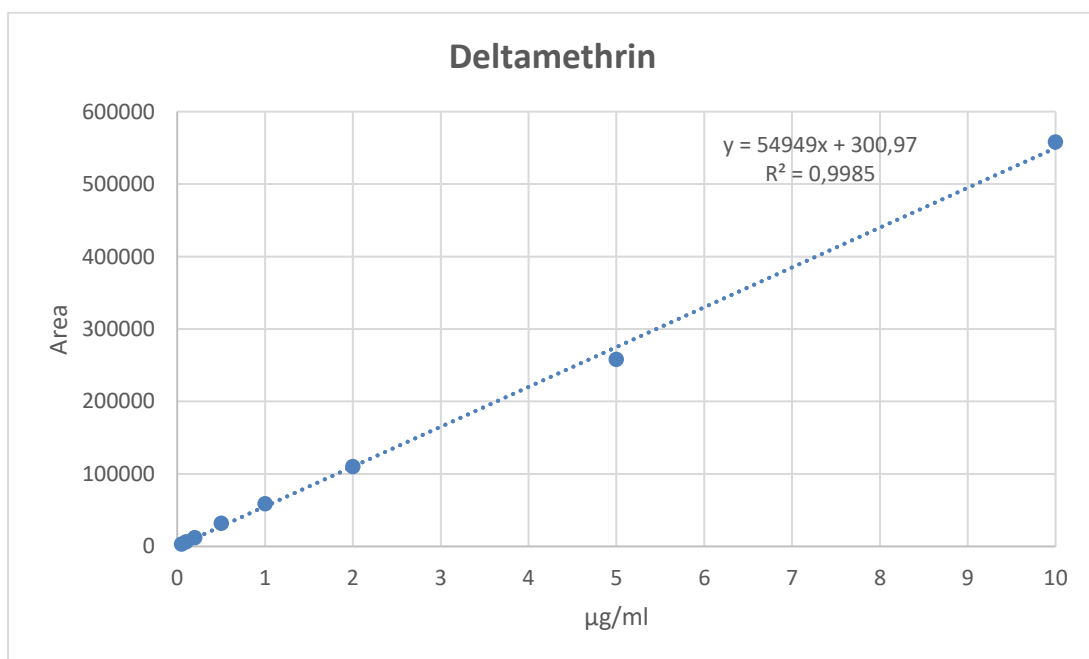
Η καμπύλη αναφοράς περιγράφει την μεταβολή τη μεταβολή του μεγέθους των κορυφών (εμβαδόν ή ύψος κορυφής) σε συνάρτηση με την εγχέομενη μάζα της ουσίας αναφοράς. Οι καμπύλες αναφοράς παρουσιάζονται στα Γραφήματα 1, 2 και 3 καθώς επίσης και οι εξισώσεις συσχέτισης του χρωματογραφικού σήματος και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 για κάθε εξίσωση, όπως προέκυψαν από την επεξεργασία με τη μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων. Οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης είναι μεγαλύτερες του 0,99, που σημαίνει ότι επιβεβαιώνεται η γραμμικότητα του σήματος του ανιχνευτή.



Γράφημα 1 Καμπύλη βαθμονόμησης της δραστικής ουσίας pirimiphos-methyl



Γράφημα 2 Καμπύλη βαθμονόμησης της δραστικής ουσίας cypermethrin



Γράφημα 3 Καμπύλη βαθμονόμησης της δραστικής ουσίας deltamethrin

3.3 Recoveries

Η μέθοδος εκχύλισης και χρωματογραφικού προσδιορισμού ελέγχθηκε ως προς την αξιοπιστία της με πειράματα ανάκτησης. Συγκεκριμένα, δείγματα ρυζιού που δεν δέχτηκαν την εφαρμογή των εντομοκτόνων εμβολιάστηκαν με γνωστή ποσότητα πρότυπου μικτού διαλύματος των τριών ουσιών, ώστε να προκύψουν τα εμβολιασμένα δείγματα σε διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων (τρεις επαναλήψεις ανά επίπεδο). Τα εμβολιασμένα δείγματα με τη μέθοδο που αναφέρθηκε και προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των φυτοπροστατευτικών ουσιών και σύγκριση της με τη συγκέντρωση εμβολιασμού. Από τη σύγκριση αυτή υπολογίστηκε η ανάκτηση και η επαναληψιμότητα της εφαρμοσμένης μεθόδου για την κάθε μία ουσία.

Πίνακας 1. Ποσοστά ανάκτησης των *pirimiphos-methyl*, *cypermethrin*, *deltamethrin* και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) για $n = 3$.

Δραστική ουσία	Επίπεδα εμβολιασμού		
	0,05 µg/g	0,50 µg/g	5,0 µg/g
Pirimiphos-methyl	81 ± 13	92 ± 7	99 ± 10
Cypermethrin	89 ± 8	101 ± 14	94 ± 8
Deltamethrin	91 ± 12	103 ± 8	97 ± 9

Οι τιμές ανάκτησης που προέκυψαν είναι ικανοποιητικές, διότι όταν η ανάκτηση κυμαίνεται μεταξύ 70% και 110% της συγκέντρωσης με την οποία εμβολιάστηκε το κάθε δείγμα τότε η ορθότητα της μεθόδου θεωρείται αποδεκτή και τα αποτελέσματα αξιόπιστα (Council Directive 94/43/EC). Οι τιμές των σχετικών τυπικών αποκλίσεων κυμαίνονται από 7 έως 14 %, τιμές οι οποίες οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος όπως εφαρμόστηκε και χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των τεσσάρων αυτών φυτοπροστατευτικών ουσιών σε μήλα εμφανίζει ικανοποιητική ακρίβεια.

Το όριο ποσοτικοποίησης (Limits of Quantitation, LOQ) για την κάθε ουσία ορίστηκε, αφενός με βάση το δεκαπλάσιο του θορύβου χρωματογραφημάτων εκχυλισμάτων του μάρτυρα (μάρτυρας ρύζι) και αφετέρου λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλότερη συγκέντρωση των πειραμάτων ανάκτησης με ικανοποιητική ορθότητα και ακρίβεια. Έτσι ως LOQ για τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο ανάλυσης ορίζονται τα 0,02 mg a.i. /kg για το κάθε ένα από τα εντομοκτόνα της μελέτης.

3.4 Παρακολούθηση υπολειμμάτων κατά την επεξεργασία

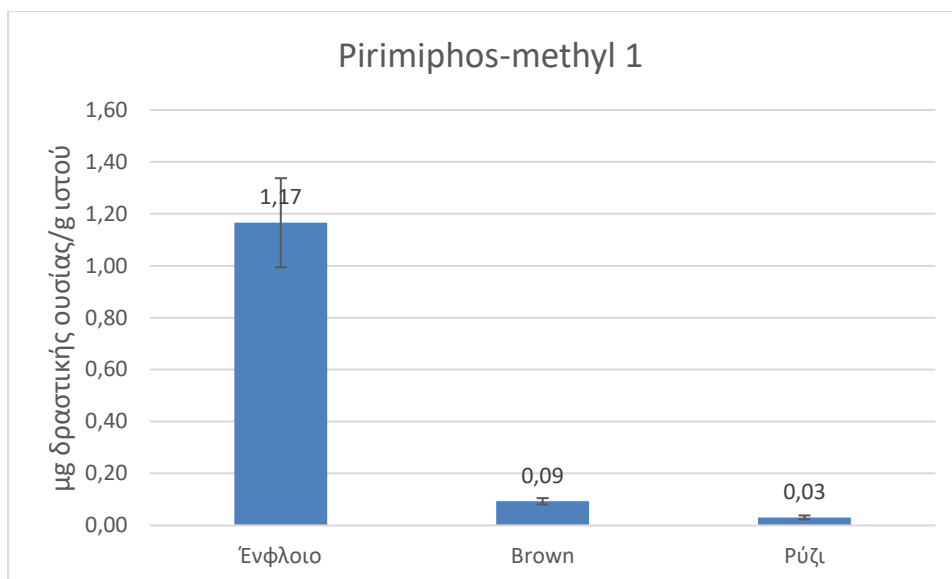
Μετά την επεξεργασία του ένφλοιου ρυζιού προκύπτουν σε πρώτο χρόνο τα προϊόντα του brown και του περικαρπίου (φλοιού) και στην συνέχεια τα προϊόντα του λευκού ρυζιού και του πίτουρου. Στα παραπάνω διενεργήθηκε η εκχύλιση και στη συνέχεια μέσω της αέριας χρωματογραφίας και των σημμάτων που προέκυψαν, αναλύθηκαν και μεταφράστηκαν σε συγκεντρώσεις στον ιστό ώστε να συγκριθούν μεταξύ τους και με τα επιτρεπτά MRLs της Ε.Ε.

Η Ε.Ε έχει θεσπίσει συγκεκριμένα MRLs (mg/kg) για τις δραστικές ουσίες για το προϊόν του ρυζιού. Πιο συγκεκριμένα η δραστική pirimiphos-methyl έχει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο τα 0,5 mg/kg, η δραστική cypermethrin 2 mg/kg και η δραστική deltamethrin 1 mg/kg (European Food Safety Authority, 2015; European Food Safety Authority, 2011). Σύμφωνα με τα παραπάνω συγκρίνεται η συγκέντρωση στα εκάστοτε προϊόντα και κρίνεται η επικινδυνότητά που μπορεί να προκύπτει.

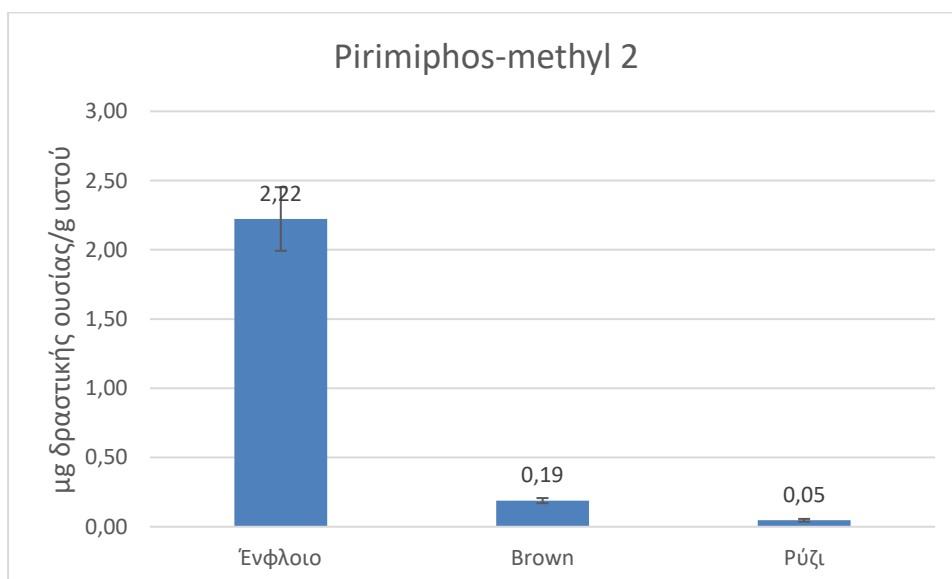
Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων, στα εκάστοτε προϊόντα της επεξεργασίας, μετά την εφαρμογή των χαμηλών και των υψηλών επιπέδων συγκέντρωσης των δραστικών. Τα σήματα που λήφθηκαν μεταφράστηκαν σε μg δραστικής ουσίας ανά g ιστού και κατόπιν υπολογίστηκε ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση για κάθε δραστική σε κάθε επίπεδο συγκέντρωσης.

Πίνακας 2 Μέσες τιμές της συγκέντρωσης (μg δραστικής ουσίας /g ιστού) των δραστικών ουσιών pirimiphos-methyl, cypermethrin και deltamethrin στο ένφλοιο, στο περικάρπιο (φλοιό), στο brown και στο τελικό προϊόν του ρυζιού

PIRIMIPHOS 1				PIRIMIPHOS 2			
	Cιστού (μg/g)	SD	RSD		Cιστού (μg/g)	SD	RSD
Ένφλοιο	1,17	0,17	14,72	Ένφλοιο	2,22	0,23	10,33
Brown	0,09	0,01	13,22	Brown	0,19	0,02	9,66
Ρύζι	0,03	0,01	23,71	Ρύζι	0,05	0,01	21,21
Περικάρπιο (Φλοιός)	2,10	0,25	12,10	Περικάρπιο (Φλοιός)	3,76	0,46	12,36
CYPERMETHRIN 5				CYPERMETHRIN 10			
	Cιστού (μg/g)	SD	RSD		Cιστού (μg/g)	SD	RSD
Ένφλοιο	3,82	0,36	9,44	Ένφλοιο	7,02	1,23	17,50
Brown	0,25	0,03	12,81	Brown	0,35	0,10	28,37
Ρύζι	0,03	0,01	23,71	Ρύζι	0,08	0,03	37,10
Περικάρπιο (Φλοιός)	8,66	0,45	5,19	Περικάρπιο (Φλοιός)	13,65	2,19	16,08
DELTAMETHRIN 5				DELTAMETRIN 10			
	Cιστού (μg/g)	SD	RSD		Cιστού (μg/g)	SD	RSD
Ένφλοιο	4,62	0,27	5,75	Ένφλοιο	7,86	1,47	18,77
Brown	0,28	0,01	2,57	Brown	0,38	0,10	27,08
Ρύζι	0,03	0,01	23,35	Ρύζι	0,08	0,03	35,08
Περικάρπιο (Φλοιός)	10,68	0,70	6,54	Περικάρπιο (Φλοιός)	15,40	2,57	16,66



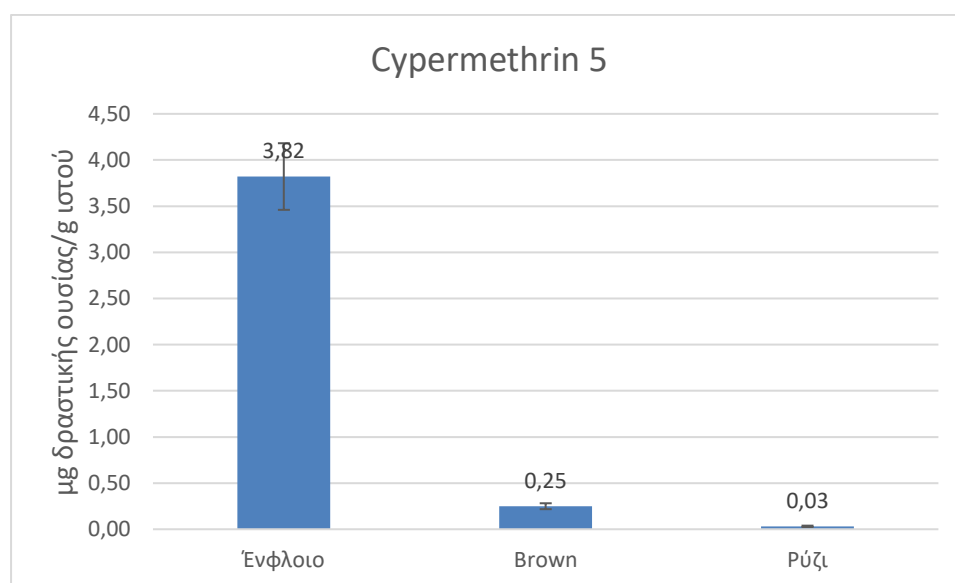
Γράφημα 4 Μέσος όρος και τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης του pirimiphos-methyl (μg/g) στο ένφλοιο, brown και το λευκό ρύζι στην εφαρμογή 1 (χαμηλό επίπεδο φόρτισης)



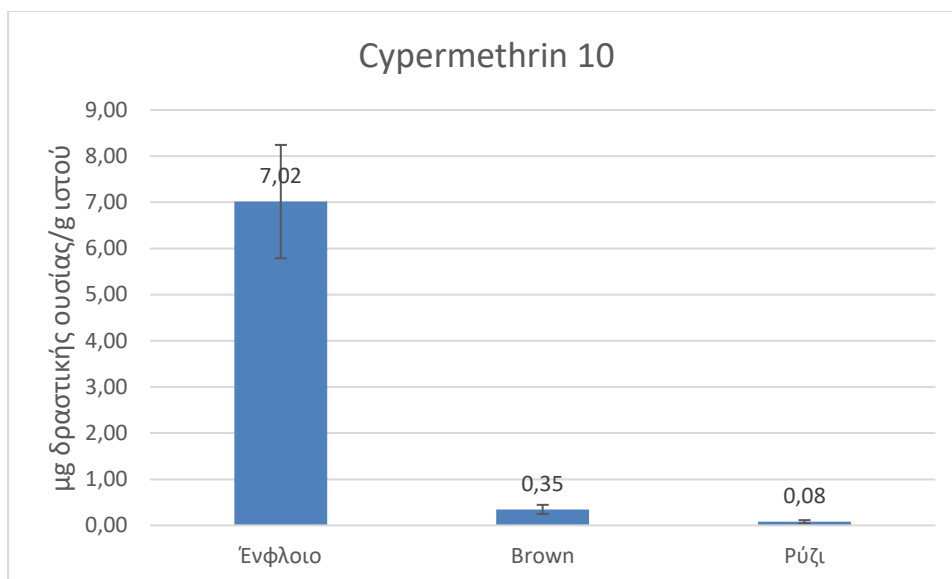
Γράφημα 5 Μέσος όρος και τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης του pirimiphos-methyl (μg/g) στο ένφλοιο, brown και το λευκό ρύζι στην εφαρμογή 2 (υψηλό επίπεδο φόρτισης).

Στα Γραφήματα 4 και 5 παρουσιάζεται η εξέλιξη της συγκέντρωσης του pirimiphos-methyl από το ένφλοιο στα προϊόντα του ρυζιού καστανό ρύζι (brown) και λευκό ρύζι (ρύζι). για το χαμηλότερο και το ανώτερο επίπεδο φόρτισης του ένφλοιου ρυζιού, αντίστοιχα. Και στις δυο περιπτώσεις παρουσιάζεται ότι στα προϊόντα του brown και του λευκού ρυζιού, η συγκέντρωση μειώνεται πολύ σε επίπεδα κάτω του MRL που αντιστοιχεί στην περίπτωση του ρυζιού (0,5 mg/g). Αυτό οφείλεται κυρίως στην απομάκρυνση της μεγαλύτερης ποσότητας της δραστικής από το παραπροϊόν του περικαρπίου (φλοιού) κατά την αποφλοιώση όπως παρουσιάζεται και στον Πίνακα 1.

Σε αντίστοιχη μελέτη με pirimiphos-methyl σε σιτάρι παρατηρήθηκε από τους Lucini and Molinari 2011 ότι το μέγιστο των υπολειμμάτων της δραστικής απομακρύνθηκε κατά την επεξεργασία του σπόρου στην άλεση και βρέθηκε στα παραπροϊόντα του περικαρπίου (φλοιού) και του πίτουρου. Παρόμοια παρατήρηση έκαναν και οι F. Fleurat-Lessard et al., 2007 όπου σε εφαρμογή pirimiphos-methyl σε σιτάρι παρατήρησαν ότι ακόμη και μετά από αποθήκευση 127 ημερών ότι η μέγιστη συγκέντρωση παρατηρείται στα εξωτερικά στρώματα του σπόρου και εσωτερικά μεταφέρεται ένα μικρό μέρος. Επίσης, οι Balinova A. et al., 2006 παρατήρησαν την παραμονή της δραστικής στα εξωτερικά στρώματα του σπόρου σιταριού (στο σιμιγδάλι και στο πίτουρο) και μείωση της συγκέντρωσης στο ενδοκάρπιο.

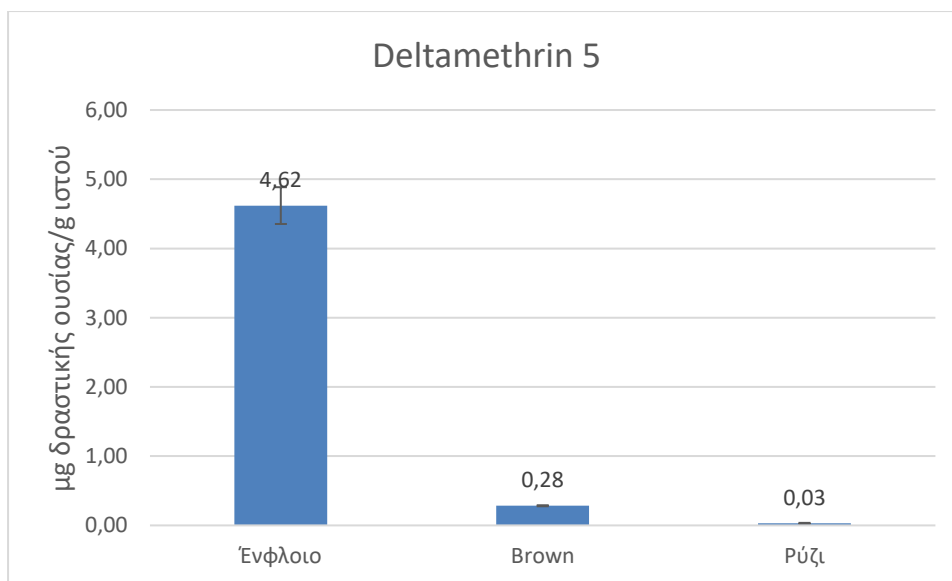


Γράφημα 6 Μέσος όρος και τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης του cypermethrin (μg/ g) στο ένφλοιο, brown και το λευκό ρύζι στην εφαρμογή 5 (χαμηλό επίπεδο φόρτισης).

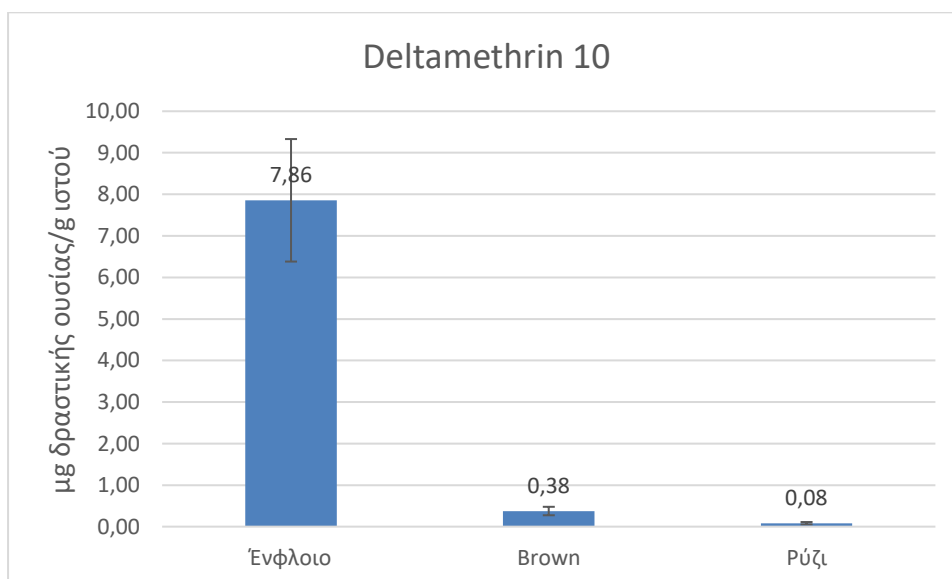


Γράφημα 7 Μέσος όρος και τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης του cypermethrin (μg/ g) στο ένφλοιο, brown και το λευκό ρύζι στην εφαρμογή 10 (υψηλό επίπεδο φόρτισης).

Στα Γραφήματα 6 και 7 παρουσιάζεται η εξέλιξη της συγκέντρωσης του cypermethrin από το ένφλοιο στα προϊόντα του ρυζιού καστανό ρύζι (brown) και λευκό ρύζι (ρύζι) για το χαμηλότερο και το ανώτερο επίπεδο φόρτισης του ένφλοιου ρυζιού, αντίστοιχα. Παρατηρείται παρόμοια εικόνα με το pirimiphos-methyl όπου οι μέγιστες συγκεντρώσεις παραμένουν στο ένφλοιο και στο επίπεδο του Brown και του λευκού ρυζιού (Ρύζι) μειώνεται σημαντικά, ακόμη και κάτω από τα επιτρεπόμενα MRL (2 mg/g). Όπως παρουσιάζεται και στον Πίνακα 1 το μεγαλύτερο μέρος της δραστικής απομακρύνεται με τον φλοιό και η μετακίνηση στο εσωτερικό του ρυζιού είναι μικρή και περιορίζεται ακόμη πιο πολύ στο στάδιο του λευκού ρυζιού (Ρύζι) όπου απομακρύνεται κατά την άλεση και το πύριμο. Παρόμοια παρατήρηση προέκυψε και από την έρευνα των Yu et al., 2019 όπου κατά την ανάλυση της δραστικής κατά την άλεση σιταριού προέκυψε μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης στο ενδοκάρπιο και στο αλεύρι που προέκυψε, σε σχέση με τη συγκέντρωση που υπήρχε στον κόκκο του σιταριού. Στο ίδιο συμπέρασμα προχώρησαν και οι Mahugija J.A.M. et al., 2017 όπου για το cypermethrin όπως και για το pirimiphos-methyl στο καλαμπόκι παρατήρησαν σημαντική μείωση από την αρχική συγκέντρωση έως το ενδοσπέρμιο όπου προέκυψε το αλεύρι σημειώνοντας ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση απομακρύνθηκε με τα εξωτερικά στρώματα του σπόρου κατά την άλεση όπως είναι το περικάρπιο (φλοιός).



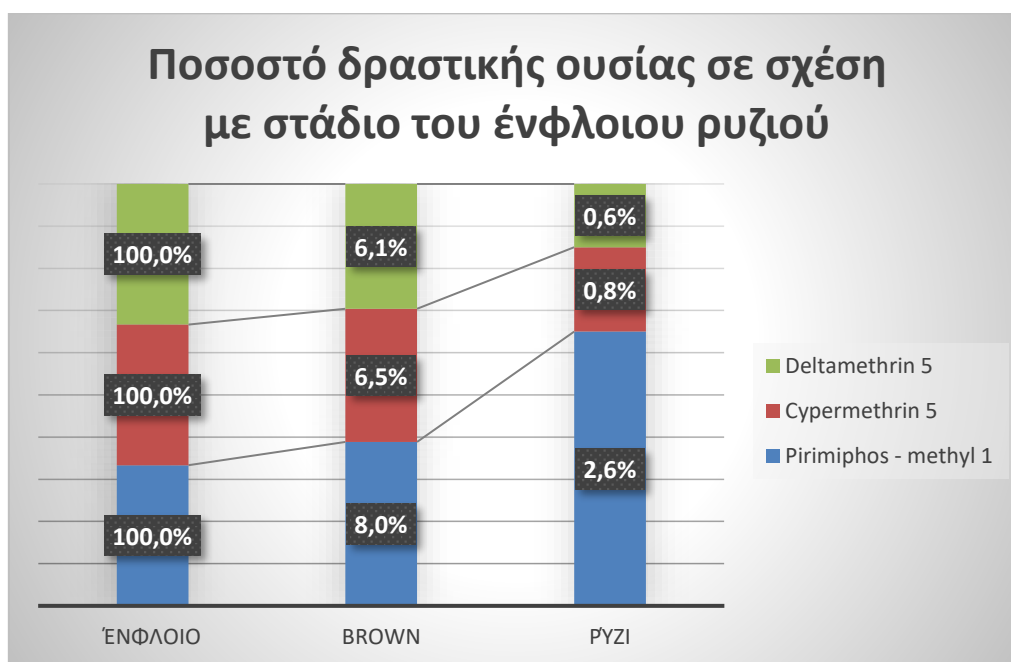
Γράφημα 8 Μέσος όρος και τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης του deltamethrin (μg/ g) στο ένφλοιο, brown και το λευκό ρύζι στην εφαρμογή 5 (χαμηλό επίπεδο φόρτισης).



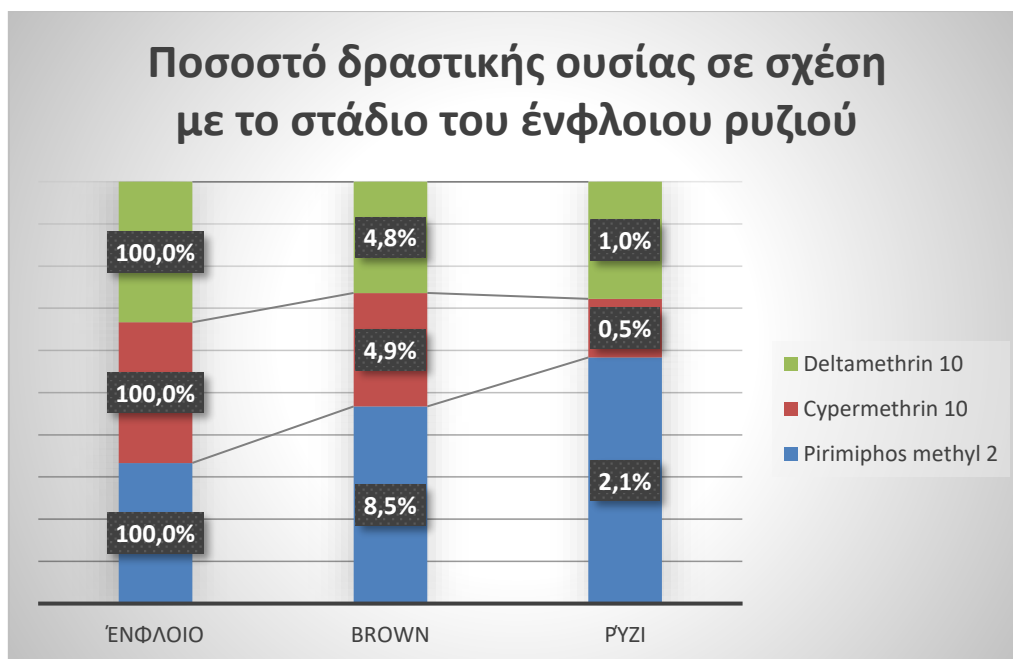
Γράφημα 9 Μέσος όρος και τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης του deltamethrin (μg/ g) στο ένφλοιο, brown και το λευκό ρύζι στην εφαρμογή 10 (υψηλό επίπεδο φόρτισης).

Παρόμοια εικόνα παρουσιάζεται και για τη δραστική deltamethrin στα γραφήματα 8 και 9. Και στις δυο περιπτώσεις της χαμηλότερης και υψηλότερης συγκέντρωσης που εφαρμόστηκε στο ένφλοιο ρύζι παρατηρήθηκε η σημαντική μείωση μετά την απομάκρυνση του περικαρπίου (φλοιού). Οι τιμές στο Brown και στο λευκό ρύζι (Ρύζι) φτάνουν σε επίπεδα κάτω από τα επιτρεπτά MRLs (1 mg/g), ακόμα και για την υψηλή συγκέντρωση, όπου όπως και στις περιπτώσεις των άλλων δυο δραστικών η

μεγαλύτερη συγκέντρωση παρατηρείται στο φλοιό όπου απομακρύνεται. Οι Balinova A. M. et al., 2007 παρατήρησε ότι σε σιτάρι τα εξωτερικά στρώματα του κόκκου κατά την άλεση είχαν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση του deltamethrin ενώ στο ενδοσπέρμιο μεταφέρθηκε ένα μικρό ποσοστό. Αντίστοιχα και οι de Ávila et al., 2020 παρατήρησαν σε ένφλοιο ρύζι όπου εφαρμόστηκε deltamethrin ότι δεν μεταφέρθηκε η δραστική στο τελικό προϊόν και παρέμεινε στα παραπροϊόντα της άλεσης, μειώνοντας τη συγκέντρωση σε επίπεδα κάτω των επιτρεπτών MRLs. Αξίζει να σημειωθεί ότι και στην έρευνα των Medina M. B. et al., 2021 κατά την παρατήρηση μείωσης του deltamethrin κατά την επεξεργασία προέκυψε ότι και εκεί η μείωση της δραστικής από το ένφλοιο στο Brown και στη συνέχεια στο λευκό ρύζι είναι μεγάλη σημειώνοντας ότι η απομάκρυνση των εξωτερικών στρωμάτων του κόκκου, απομάκρυνε το μεγαλύτερο μέρος της δραστικής.

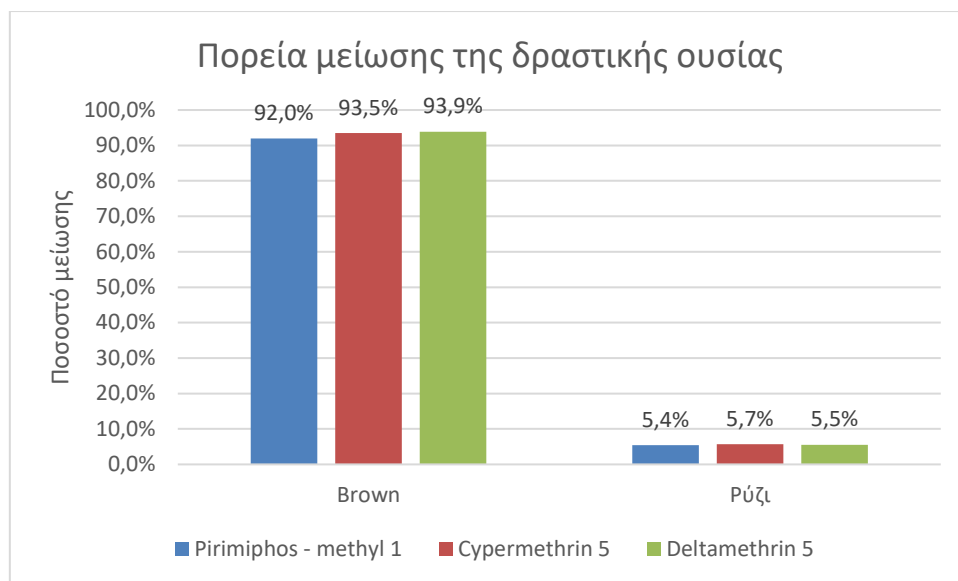


Γράφημα 10 Ποσοστό επί της αρχικής συγκέντρωσης (ένφλοιο) των δραστικών ουσιών pirimiphos-methyl, cypermethrin και deltamethrin στα στάδια του brown και λευκού ρυζιού. Εφαρμογή 1, 5, 5

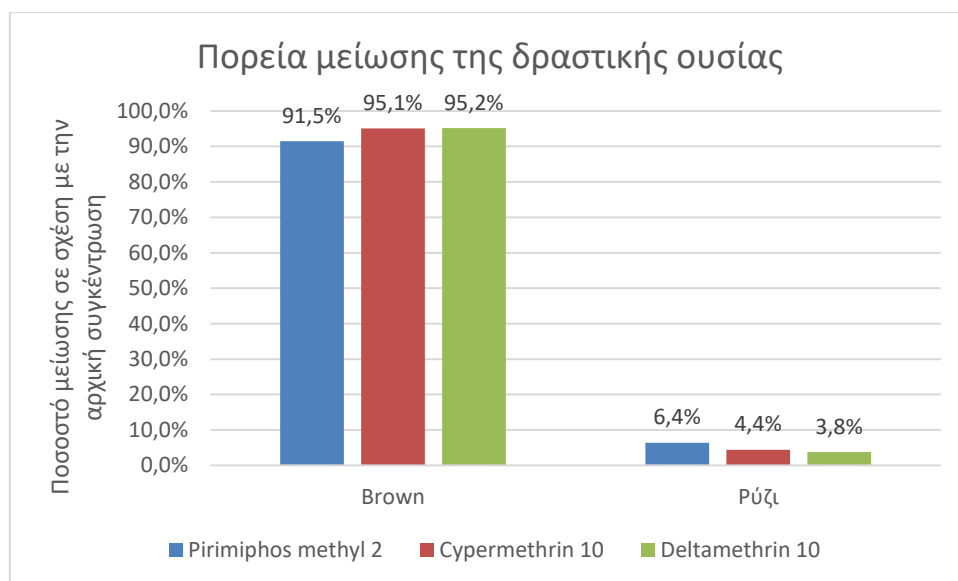


Γράφημα 11 Ποσοστό επί της αρχικής συγκέντρωσης (ένφλοιο) των δραστικών ουσιών pirimiphos-methyl, cypermethrin και deltamethrin στα στάδια του brown και λευκού ρυζιού . Εφαρμογή 2, 10, 10

Στα Γραφήματα 10 και 11 παρουσιάζεται η ποσοστιαία κατανομή της συγκέντρωσης των τριών δραστικών για τα στάδια του brown και του λευκού ρυζιού (Ρύζι) σε σχέση με αρχική συγκέντρωση που καταγράφηκε στο ένφλοιο ρύζι κατά την εφαρμογή. Και στις δύο περιπτώσεις της χαμηλότερης και της ανώτερης συγκέντρωσης παρατηρήθηκε μεγαλύτερο ποσοστό στο brown και στο λευκό ρύζι από το pirimiphos-methyl σε σχέση με το cypermethrin και το deltamethrin που κινήθηκαν σε χαμηλότερα ποσοστά. Εμφανίζεται με αυτόν τον τρόπο μια μεγαλύτερη διείσδυση και μεταφορά της δραστικής του pirimiphos-methyl στο brown και στο ρύζι από ότι οι άλλες δυο δραστικές. Η συγκέντρωση στο pirimiphos-methyl για το λευκό ρύζι στη χαμηλή συγκέντρωση είναι σχεδόν 3 φορές πάνω από τις άλλες δυο ενώ παρόμοια στην ανώτερη συγκέντρωση είναι σχεδόν 2 φορές πάνω. Αντίστοιχα στο Brown στη χαμηλή συγκέντρωση εμφανίζεται το pirimiphos-methyl να διεισδύει σε συγκέντρωση 1,5 φορά πάνω σε σχέση με τις άλλες δυο, ενώ στην ανώτερη εφαρμογή των συγκεντρώσεων βρίσκεται σχεδόν 2 φορές πάνω από το deltamethrin και το cypermethrin. Όμως και στις δύο περιπτώσεις η διείσδυση των ουσιών είναι αρκετά περιορισμένη.



Γράφημα 12 Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών pirimiphos-methyl, cypermethrin και deltamethrin κατά την εφαρμογή 1, 5 και 5 αντίστοιχα, στα στάδια από το ένφλοιο στο brown (Brown) και από το brown στο λευκό ρύζι (Πύζι)

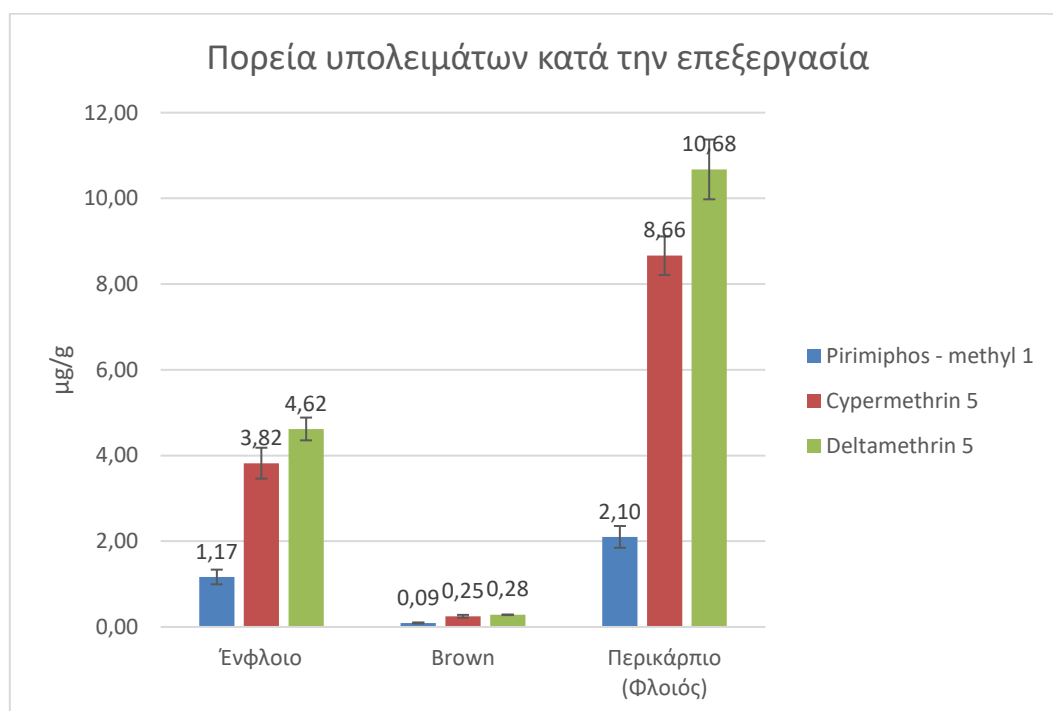


Γράφημα 13 Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών pirimiphos-methyl, cypermethrin και deltamethrin κατά την εφαρμογή 5, 10 και 10 αντίστοιχα, στα στάδια από το ένφλοιο στο brown (Brown) και από το brown στο λευκό ρύζι (Πύζι)

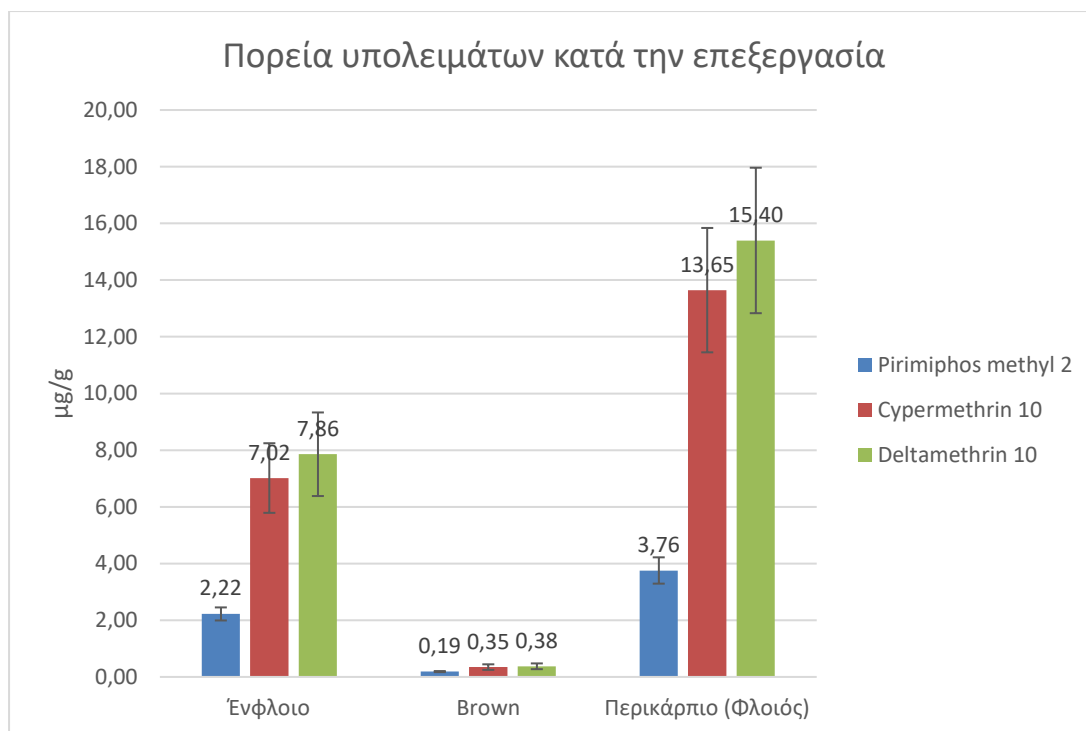
Στα Γραφήματα 12 και 13 παρουσιάζεται η μείωση της συγκέντρωσης των δραστικών από το ένφλοιο ρύζι στο brown, στη χαμηλότερη και ανώτερη συγκέντρωση αντίστοιχα, όπου και για τις τρεις δραστικές παρουσιάζεται μείωση της τάξης άνω του 90%. Στη συνέχεια η πορεία μείωσης της συγκέντρωσης από το brown στο λευκό ρύζι σε όλες τις περιπτώσεις είναι περιορισμένη. Στη χαμηλότερη συγκέντρωση υπάρχει μείωση της τάξης του 5,5% ενώ για την ανώτερη συγκέντρωση κυμαίνεται στα επίπεδα του 6,4% για το pirimiphos-methyl, στο cypermethrin 4,4% και στο deltamethrin 3,8%.

Στα γραφήματα αυτά απεικονίζεται το αποτέλεσμα της μεγάλης μείωσης και των τριών δραστικών που παρατηρούνταν παραπάνω όταν από την επεξεργασία του ένφλοιου λαμβάνεται το brown και από το brown αφαιρώντας το πίτουρο λαμβάνεται το τελικό προϊόν με ακόμη περαιτέρω μείωση της αρχικής συγκέντρωσης.

3.5 Υπολειμματικότητα στο Περικάρπιο (Φλοιό)



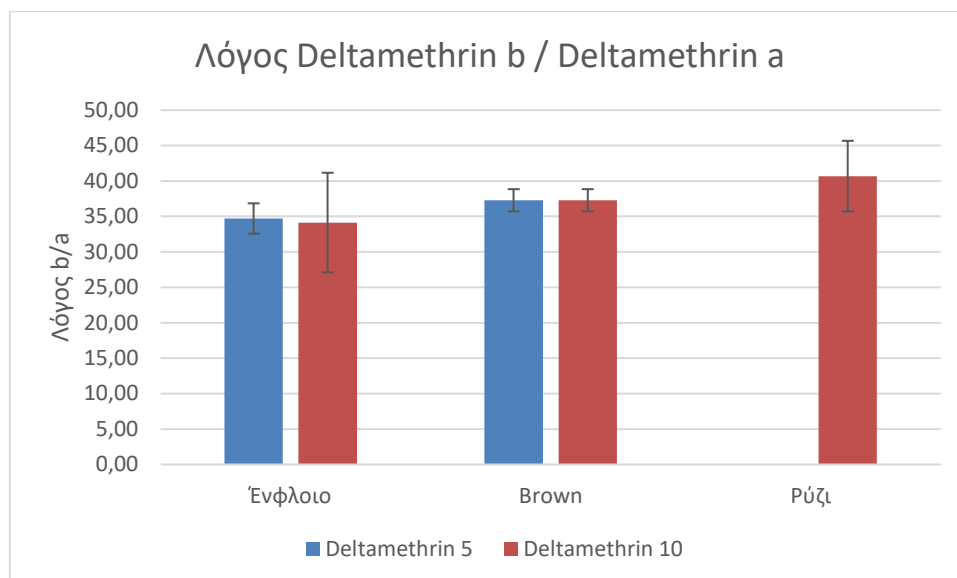
Γράφημα 14 Μέση τιμή και τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων των δραστικών ουσιών pirimiphos-methyl, cypermethrin και deltamethrin στα στάδια του ένφλοιου, περικαρπίου (φλοιού) και καστανού ρυζιού (brown) στην εφαρμογή 1,5,5.



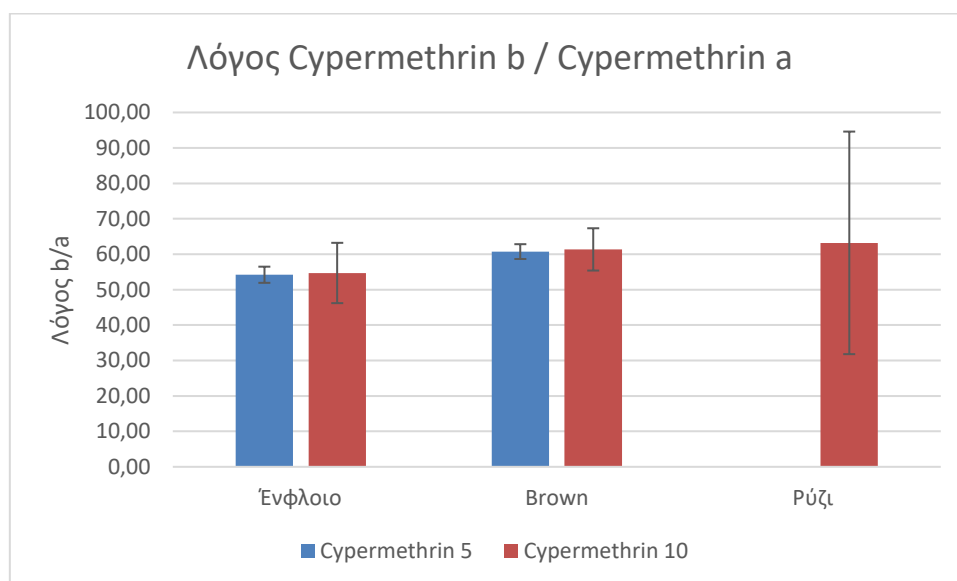
Γράφημα 15 Μέση τιμή και τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων των δραστικών ουσιών pirimiphos-methyl, cypermethrin και deltamethrin στα στάδια του ένφλοιου, περικαρπίου (φλοιού) και καστανού ρυζιού (brown) στην εφαρμογή 2, 10, 10

Στα Γραφήματα 16 και 17 παρουσιάζεται η μεγάλη συσσώρευση και των τριών δραστικών στο εξωτερικό περίβλημα του κόκκου του ρυζιού δηλαδή του περικαρπίου (φλοιού). Όπως παρουσιάζεται και στον Πίνακα 1 αλλά και στις μελέτες που αναφέρθηκαν (Medina M. B. et al. 2021; de Ávila et al., 2020; Mahugija J. A. M. et al., 2017; Balinova A. M. et al., 2007; Balinova A. et al., 2006) και οι τρεις δραστικές συγκεντρώνονται κυρίως στο φλοιό και το πίτουρο με αποτέλεσμα κατά την άλεση και την απομάκρυνση αυτών να εμφανίζεται μεγάλη μείωση των συγκεντρώσεων και ακολούθως μικρή συγκέντρωση στο τελικό προϊόν. Αξίζει να σημειωθεί ότι η κατανομή αυτή έχει αναφερθεί ότι ισχύει σε ευρεία κλίμακα για τα σιτηρά (Randhawa M. A., 2014).

3.6 Λόγος των ισομερών των δραστικών Cypermethrin και Deltamethrin



Γράφημα 16 Μέση τιμή και τυπική απόκλιση των λόγων της κατανομής της συγκέντρωσης των δύο ισομερών της δραστικής ουσίας deltamethrin στα στάδια του ένφλοιου, brown και λευκού ρυζιού



Γράφημα 17 Μέση τιμή και τυπική απόκλιση των λόγων της κατανομής της συγκέντρωσης των δύο ισομερών της δραστικής ουσίας cypermethrin στα στάδια του ένφλοιου, brown και λευκού ρυζιού

Στα Γραφήματα 14 και 15 παρουσιάζονται οι λόγοι των δυο ισομερών του deltamethrin και του cypermethrin αντίστοιχα. Και στο deltamethrin και στο cypermethrin το ισομερές b υπερέρχει σημαντικά, δείχνοντας συγκέντρωση 30 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το ισομερές a και 50 φορές μεγαλύτερη αντίστοιχα στην περίπτωση του cypermethrin. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο ρύζι στην χαμηλότερη δόση και στις δυο

δραστικές το ισομερές α ήταν πολύ χαμηλό κάτω από το LOQ. Τα παραπάνω δείχνουν μια παρόμοια κατανομή των ισομερών του deltamethrin και του cypermethrin σε όλα τα στάδια επεξεργασίας του ρυζιού μέχρι και το τελικό προϊόν.

Συμπερασματικά το pirimiphos-methyl παρουσιάζει την ικανότητα να μπορεί να διεισδύσει περισσότερο συγκριτικά με τις άλλες δυο δραστικές ουσίες λόγω μετακίνησης ή μεταφοράς με την επαφή κατά την άλεση. Το cypermethrin και το deltamethrin κατανέμονται κυρίως στα εξωτερικά στρώματα του σπόρου τα οποία περιέχουν λιπόφιλες ουσίες και αυτό μπορεί να προκύπτει από την λιπόφιλη φύση των πυρεθρινών (Randhawa M. A., 2014). Σε κάθε περίπτωση όμως με την απομάκρυνση των εξωτερικών στρωμάτων του κόκκου του ρυζιού λόγω άλεσης, απομακρύνεται και μεγάλο μέρος της αρχικής συγκέντρωσης, εικόνα που παρουσιάζεται και στις μελέτες που προαναφέρθηκαν (Medina M. B. et al. 2021; Zhao et al., 2021; de Ávila et al., 2020; Mahugija J.A.M. et al., 2017; Dors et al, 2011; Lucini and Molinari, 2011; Pareja et al., 2011; Kaushik et al., 2009; Uygun et al., 2009; Balinova A. M. et al., 2007; Fleurat-Lessard F. et al., 2007; Balinova A. et al., 2006; Holland et al., 1994). Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι σπασμένοι κόκκοι ρυζιού, καθώς και οι φλοιοί και το πίτουρο έχουν χρήση στην παραγωγή ζωοτροφών (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2012). Αυτό απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή και περαιτέρω έρευνα καθώς η υψηλή υπολειμματικότητα που υπάρχει σε αυτά τα παραπροϊόντα μπορεί να εισαχθεί στην διατροφική αλυσίδα μέσω των ζωοτροφών.

4. Συμπεράσματα

Η παρούσα μελέτη οδηγεί στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Οι δραστικές pirimiphos-methyl, deltamethrin και cypermethrin μετά την εφαρμογή τους στο ένφλοιο ρύζι δεν διεισδύουν πέραν του περικαρπίου (φλοιού) παρά μόνο σε μικρό ποσοστό στο καστανό και στο λευκό ρύζι με αποτέλεσμα, ακόμη και στο υψηλότερο επίπεδο φόρτισης, τα υπολείμματα τους στα τελικά προϊόντα να βρίσκονται κάτω από τις θεσπισμένες για το ρύζι τιμές MRLs.
- Το περικάρπιο (φλοιός) σε κάθε περίπτωση είχε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση υπολειμμάτων από τα προϊόντα επεξεργασίας, με επίπεδα υψηλότερα αυτών

που καταγράφηκαν στο ένφλοιο. Η συγκέντρωση στον φλοιό είναι σημαντική από άποψη ασφάλειας των τροφίμων και των ζωοτροφών καθώς το περικάρπιο (φλοιός) του ρυζιού και γενικότερα των σιτηρών προορίζεται για την παρασκευή ζωοτροφών, με αποτέλεσμα την πιθανή είσοδο των υπολειμμάτων στην τροφική αλυσίδα.

- Η αφαίρεση του περικαρπίου (φλοιού) προκάλεσε μείωση της αρχικής συγκέντρωσης άνω του 90% και η περαιτέρω επεξεργασία με την αφαίρεση του πίτουρου, προκάλεσε επιπλέον μείωση της τελικής συγκέντρωσης που έμεινε στο λευκό ρύζι.
- Η αναλυτική μέθοδος που εφαρμόστηκε είναι απλή και αποδείχτηκε να είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων στο ρύζι ακόμη και σε περιπτώσεις όπου τα υπολείμματα βρίσκονται σε επίπεδα πολύ χαμηλότερα από τα θεσμοθετημένα MRLs.

5. Βιβλιογραφία

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

- Agrafioti, P., Sotiroudas, V., Kaloudis, E., Bantas, S., & Athanassiou, C. G. (2020). Real time monitoring of phosphine and insect mortality in different storage facilities. *Journal of Stored Products Research*, 89.
- Amvrazi, E. G. (2011). Fate of Pesticide Residues on Raw Agricultural Crops after Postharvest Storage and Food Processing to Edible Portions. In (Ed.), *Pesticides - Formulations, Effects, Fate*. IntechOpen
- Anyim, A., & Aghale, D. N. (2017). Review on pesticides safety on stored products in Nigeria. *Journal of Agricultural Science and Practice*, 2(5), 90–96.
- Araullo E. V., D. B. De Padua, M. Graham (1976). Post-harvest technology Formulary.
- Arthur, F. H., Starkus, L. A., & McKay, T. (2019). Degradation and residual efficacy of beta-cyfluthrin as a surface treatment for control of *Tribolium castaneum* Herbst: Effects of temperature and environment. *Journal of Stored Products Research*, 84, 101514.
- Athanassiou, C. G., Hasan, M. M., Phillips, T. W., Aikins, M. J., & Throne, J. E. (2015). Efficacy of Methyl Bromide for Control of Different Life Stages of Stored-Product Psocids. *Journal of Economic Entomology*, 108(3), 1422–1428.
- Athanassiou, C. G., Papagregoriou, A. S., & Buchelos, C. T. (2004). Insecticidal and residual effect of three pyrethroids against *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) on stored wheat. *Journal of Stored Products Research*, 40(3), 289–297.
- Athanassiou, C. G., Phillips, T. W., Arthur, F. H., Aikins, M. J., Agrafioti, P., & Hartzler, K. L. (2020). Efficacy of phosphine fumigation for different life stages of *Trogoderma inclusum* and *Dermestes maculatus* (Coleoptera: Dermestidae). *Journal of Stored Products Research*, 86.
- Balinova, A. M., Mladenova, R. I., & Shtereva, D. D. (2007). Study on the effect of grain storage and processing on deltamethrin residues in post-harvest treated wheat with

regard to baby-food safety requirements. *Food Additives and Contaminants*, 24(8), 896–901.

Balinova, A., Mladenova, R., & Obretenchev, D. (2006). 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 Additives and Contaminants*, 23(4), 391–397.

Balinova, A., Mladenova, R., & Obretenchev, D. (2006). 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 Additives and Contaminants*, 23(4), 391–397.

Beckett S.J., (2010). Section : Engineering Protecting and disinfecting stored products by drying and cooling , and disinfecting stored. 10th International Working Conference on Stored Product Protection 219–228.

Bi, Y., Han, L., Song, S., Yao, W., Qin, F., Xu, Y., & Wu, Q. (2020). Method validation, storage stability and field trial for residues of florasulam and pyroxsulam in cereal by liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 37(5), 793–803.

Caboni, P., Minello, E. V., Cabras, M., Angioni, A., Sarais, G., Dedola, F., & Cabras, P. (2007). Degradation of pyrethrin residues on stored durum wheat after postharvest treatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(3), 832–835.

Campolo, O., Verdone, M., Laudani, F., Malacrinò, A., Chiera, E., & Palmeri, V. (2013). Response of four stored products insects to a structural heat treatment in a flour mill. *Journal of Stored Products Research*, 54, 54–58.

Carvalho, M. O., Cambeiro, A. F., Fradinho, P., Magro, A., Teixeira, B., Mendes, R., & Mourato, M. P. (2018). Stored Grain Protection: cases studies in Portugal. 12th International Working Conference on Stored Product Protection (IWCSPP) in Berlin, August 2019, 33–41.

Chakraverty, A., & Singh, R. P. (2014). Food Preservation and Processing of Fruits and Vegetables. In *Postharvest Technology and Food Process Engineering*.

- Chiarello, M., & Moura, S. (2018). Multi-pesticide residue analysis by high resolution mass spectrometry in complementary matrices: wheat flour, lettuce and apple samples. *Analytical Methods*, 10(32), 3958–3967.
- Daglish, G. J. (2008). Impact of resistance on the efficacy of binary combinations of spinosad, chlorpyrifos-methyl and s-methoprene against five stored-grain beetles. *Journal of Stored Products Research*, 44(1), 71–76.
- De Ávila, M. B. R., Faroni, L. R. A., Heleno, F. F., De Queiroz, M. E. L. R., & Almeida, R. I. (2020). A simple and efficient optimized solid-liquid extraction with low temperature partition procedure for dissipation and translocation study of pesticide residues in rice grains. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 31(10), 1991–1999.
- Derrick, M. R., Burgess, H. D., Baker, M. T., & Binni, N. E. (1990). Sulfuryl Fluoride (Vikane): A Review of its Use as a Fumigant. *Journal of the American Institute for Conservation*, 29(1), 77–90.
- Dömötöróvá, M., & Matisová, E. (2008). Fast gas chromatography for pesticide residues analysis. *Journal of Chromatography A*, 1207(1–2), 1–16.
- Dors, G. C., Primel, E. G., Fagundes, C. A. A., Mariot, C. H. P., & Badiale-Furlong, E. (2011). Distribution of pesticide residues in rice grain and in its coproducts. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(10), 1921–1930.
- Dowell, F. E., & Dowell, C. N. (2017). Reducing grain storage losses in developing countries. *Quality Assurance and Safety of Crops and Foods*, 9(1), 93–100.
- ECHA. (2016). ADI and ARfD derivation for biocidal active substances. III(December), 3.
- EFSA (European Food Safety Authority), 2022. National summary reports on pesticide residue analysis performed in 2020. EFSA supporting publication 2022:EN-7216. 198pp.
- EFSA (European Food Safety Authority), 2015. Reasoned opinion on the review of the existing maximum residue levels for deltamethrin according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. *EFSA Journal* 2015;13(11):4309, 104 pp.

EFSA (European Food Safety Authority), 2015. Reasoned opinion on the review of the existing maximum residue levels (MRLs) for pirimiphos-methyl according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. EFSA Journal 2015;13(1):3974, 50 pp.

EFSA (European Food Safety Authority), Carrasco Cabrera L and Medina Pastor P, 2022. The 2020 European Union report on pesticide residues in food. EFSA Journal 2022;20(3):7215, 57 pp.

Euromalt, C., & Unistock, E. (2014). Applied methods for insect management in stored grain and oilseeds Results of the storage insecticides survey carried out by COCERAL , EUROMAISIERs , EUROMALT and UNISTOCK. 32(January).

European Food Safety Authority, 2011. Modification of the existing MRLs for cypermethrin in various crops. EFSA Journal 2011;9(6):2280. [30 pp.]

European Food Safety Authority, 2013. The 2010 European Union Report on Pesticide Residues in Food. EFSA Journal 2013;11(3):3130. [808 pp.]

Fabrizio, M., Laboratory evaluation of chemical-biological control of the rice weevil (SitophilusBello, G. X., Padin, S., & Lo, C. (2001). Laboratory evaluation of chemical-biological control of the rice weevil (Sitophilus oryzae L .) in stored grains. Journal of Stored Products Research, 37, 77–84.

Fleurat-Lessard, F., Chaurand, M., Marchegay, G., & Abecassis, J. (2007). Effects of processing on the distribution of pirimiphos-methyl residues in milling fractions of durum wheat. Journal of Stored Products Research, 43(4), 384–395.

Ghimire, M. N., Arthur, F. H., Myers, S. W., & Phillips, T. W. (2016). Residual efficacy of deltamethrin and β -cyfluthrin against *Trogoderma variabile* and *Trogoderma inclusum* (Coleoptera: Dermestidae). Journal of Stored Products Research, 66, 6–11.

Global Rice Science Partnership. (2013). Rice Almanac. In IRRI, Los Baños, Philippines.

González-Curbelo, M. Á., Socas-Rodríguez, B., Herrero, M., Herrera-Herrera, A. V., & Hernández-Borges, J. (2017). Dissipation kinetics of organophosphorus pesticides in milled toasted maize and wheat flour (gofio) during storage. Food Chemistry, 229, 854–859.

- González-Curbelo, M., Hernández-Borges, J., Borges-Miquel, T. M., & Rodríguez-Delgado, M. (2012). Determination of pesticides and their metabolites in processed cereal samples. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 29(1), 104–116.
- Gourgouta, M., Agrafioti, P., & Athanassiou, C. G. (2021). Insecticidal effect of phosphine for the control of different life stages of the khapra beetle, *Trogoderma granarium* (Coleoptera: Dermestidae). *Crop Protection*, 140(May 2020), 105409.
- Hakme, E., Herrmann, S. S., & Poulsen, M. E. (2020). Processing factors of pesticide residues in biscuits and their relation to the physicochemical properties of pesticides. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 37(10), 1695–1706.
- Harein, P., & Meronuck, R. (1990). Stored grain losses due to insects and molds and the importance of proper grain management. *Stored Product Management*, 29–31.
- Hertlein, M. B., Thompson, G. D., Subramanyam, B., & Athanassiou, C. G. (2011). Spinosad: A new natural product for stored grain protection. *Journal of Stored Products Research*, 47(3), 131–146.
- HOLLAND P. T., D. HAMILTON', B. OHLIN and M. W. SKIDMORE (1994). Pesticides report 31: Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 66(2), 335–356.
- Hourston, J. E., Ignatz, M., Reith, M., Leubner-Metzger, G., & Steinbrecher, T. (2017). Biomechanical properties of wheat grains: The implications on milling. *Journal of the Royal Society Interface*, 14(126).
- Kalhor, H., Motamedi, M., Mousavi, S. H., & Shokri, A. F. (2016). Analysis of Malathion pesticide residues in rice samples using ultrasound-assisted emulsification-microextraction coupled to UV photoionization source ion mobility spectrometry. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*, 19(4), 189–195.
- Karanika, C., Rumbos, C. I., Agrafioti, P., & Athanassiou, C. G. (2019). Insecticidal efficacy of a binary combination of cyphenothrin and prallethrin, applied as surface treatment against four major stored-product insects. *Journal of Stored Products Research*, 80, 41–49.

- Kaushik, G., Satya, S., & Naik, S. N. (2009). Food processing a tool to pesticide residue dissipation - A review. *Food Research International*, 42(1), 26–40.
- Kim, D. H., Heo, G. S., & Lee, D. W. (1998). Determination of organophosphorus pesticides in wheat flour by supercritical fluid extraction and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. *Journal of Chromatography A*, 824(1), 63–70
- Kim, L., Lee, D., Cho, H. K., & Choi, S. D. (2019). Review of the QuEChERS method for the analysis of organic pollutants: Persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons, and pharmaceuticals. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 22.
- Kumar, R. (2017). Insect pests of stored grain: Biology, behavior, and management strategies.
- Lekkala, R., Lekkala, R., Moku, B., Rakesh, K. P., & Qin, H. L. (2019). Applications of sulfuryl fluoride (SO₂F₂) in chemical transformations. *Organic Chemistry Frontiers*, 6(20), 3490–3516.
- Lucini, L., & Molinari, G. Pietro. (2011). Residues of pirimiphos-methyl in cereals and processed fractions following post harvest spray application. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 46(6), 518–524.
- Mahugija, J. A. M., Kayombo, A., & Peter, R. (2017). Pesticide residues in raw and processed maize grains and flour from selected areas in Dar es Salaam and Ruvuma, Tanzania. *Chemosphere*, 185, 137–144.
- Mariani, M. B., D’Aiuto, V., & Giannetti, V. (2010). Multiresidue method for the determination of organophosphorus pesticides in cereal matrixes. *Journal of AOAC International*, 93(3), 999–1006.
- Mebdoua, S., & Ounane, G. (2019). Evaluation of pesticide residues in wheat grains and its products from Algeria. *Food Additives and Contaminants: Part B Surveillance*, 12(4), 289–295.

- Medina, M. B., Munitz, M. S., & Resnik, S. L. (2021). Fate and health risks assessment of some pesticides residues during industrial rice processing in Argentina. *Journal of Food Composition and Analysis*, 98(January).
- Miliordos, D. E. N., Athanassiou, C. G., Tsiropoulos, N. G., & Nakas, C. T. (2017). Persistence and efficacy of indoxacarb against three stored product insect species on wheat and maize. *Journal of Stored Products Research*, 73, 74–86.
- Mortazavi, H., Toprak, U., Emekci, M., Bagci, F., & Ferizli, A. G. (2020). Persistence of diatomaceous earth, SilicoSec® against three stored grain beetles. *Journal of Stored Products Research*, 89, 101724.
- Narenderan, S. T., Meyyanathan, S. N., & Babu, B. (2020). Review of pesticide residue analysis in fruits and vegetables. Pre-treatment, extraction and detection techniques. *Food Research International*, 133(March), 109141.
- Nayak Manoj K. and Daglish Gregory J. (2018). Importance of Stored Product Insects In; Athanassiou, C. G., & Arthur, F. H.. Recent advances in stored product protection. Springer-Verlag GmbH, Berlin, Germany pp: 1-18.
- Nguyen, T. D., Han, E. M., Seo, M. S., Kim, S. R., Yun, M. Y., Lee, D. M., & Lee, G. H. (2008). A multi-residue method for the determination of 203 pesticides in rice paddies using gas chromatography/mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 619(1), 67–74.
- Nukenine, E. E. N. (2010). Stored product protection in Africa: Past, present and future. *Proc. 10th International Working Conference on Stored Product Protection*, September 2010, 26–41.
- Ohkawa, H., Miyagawa, H., & Lee, P. W. (2007). Pesticide Chemistry: Crop Protection, Public Health, Environmental Safety. Pesticide Chemistry: Crop Protection, Public Health, Environmental Safety, 1–497.
- Okoroiwu, H. U., & Iwara, I. A. (2018). Dichlorvos toxicity: A public health perspective. *Interdisciplinary Toxicology*, 11(2), 129–137.
- Padmasri, A., Srinivas, C., Kamireddy, P., & Vodnala, R. (2016). Efficacy of grain protectants against stored grain pest on rice. January.

Papageorgiou, M., & Skendi, A. (2018). Introduction to cereal processing and by-products. In *Sustainable Recovery and Reutilization of Cereal Processing By-Products*. Elsevier.

Pareja, L., Fernández-Alba, A. R., Cesio, V., & Heinzen, H. (2011). Analytical methods for pesticide residues in rice. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 30(2), 270–291.

Randhawa, M. A., Ahmed, A., & Javed, M. S. (2014). Wheat Contaminants (Pesticides) and their Dissipation during Processing. In *Wheat and Rice in Disease Prevention and Health*. Elsevier.

Review of the existing maximum residue levels for deltamethrin according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. (2016). *EFSA Journal*, 13(11).

Rumbos, C. I., Dutton, A. C., Tsiropoulos, N. G., & Athanassiou, C. G. (2018). Persistence and residual toxicity of two pirimiphos-methyl formulations on wheat against three stored-product pests. *Journal of Stored Products Research*, 76, 14–21.

Sarkar, A. K., & Dexter, J. E. (2015). Wheat: Dry Milling. In *Encyclopedia of Food Grains: Second Edition* (2nd ed., Vols. 3–4). Elsevier Ltd.

Stejskal, V., Hubert, J., Aulicky, R., & Kucerova, Z. (2015). Overview of present and past and pest-associated risks in stored food and feed products: European perspective. *Journal of Stored Products Research*, 64, 122–132.

Strada, J., Bruno, C., Rojas, D., Cristos, D., Nassetta, M., Balzarini, M., Conles, M., Ricca, A., & Martinez, M. J. (2020). Dissipation of the insecticides pirimiphos-methyl and dichlorvos in stored maize (*Zea mays* L.) grains. *Revista de La Facultad de Ciencias Agrarias*, 52(2), 405–414.

Subekti, N., & Syahadan, M. A. (2021). Comparison the effectiveness of the fumigants sulfuryl fluoride and phosphine in controlling warehouse pest insects. *Journal of Physics: Conference Series*, 1918(5), 0–5.

Tittlemier, S. A., Bestvater, L., Carlson, J., Kletke, J., Izydorczyk, M., & Fu, B. X. (2021). Fate of glyphosate in wheat during milling and bread production. *Cereal Chemistry*, 98(1), 100–108.

Uygun, U., Senoz, B., & Koksel, H. (2008). Dissipation of organophosphorus pesticides in wheat during pasta processing. *Food Chemistry*, 109(2), 355–360.

Uygun, U., Senoz, B., Öztürk, S., & Koksel, H. (2009). Degradation of organophosphorus pesticides in wheat during cookie processing. *Food Chemistry*, 117(2), 261–264.

Yu, L., Zhang, H., Niu, X., Wu, L., Zhang, Y., & Wang, B. (2021). Fate of chlorpyrifos, omethoate, cypermethrin, and deltamethrin during wheat milling and Chinese steamed bread processing. *Food Science and Nutrition*, 9(6), 2791–2800.

Zhang, L., Liu, S., Cui, X., Pan, C., Zhang, A., & Chen, F. (2012). A review of sample preparation methods for the pesticide residue analysis in foods. *Central European Journal of Chemistry*, 10(3), 900–925.

Zhang, W. G., Chu, X. G., Cai, H. X., An, J., & Li, C. J. (2006). Simultaneous determination of 109 pesticides in unpolished rice by a combination of gel permeation chromatography and Florisil column purification, and gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 20(4), 609–617.

Zhao, Z., Sun, R., Su, Y., Hu, J., & Liu, X. (2021). Fate, residues and dietary risk assessment of the fungicides epoxiconazole and pyraclostrobin in wheat in twelve different regions, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207(September 2020), 111236.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Μπουχέλος Θ. Κωνσταντίνος, 2018. Έντομα Αποθηκών και Τροφίμων. Εκδόσεις ΕΜΒΡΥΟ, Αθήνα

Παπακώστα-Τασοπούλου Δέσποινα, 2012. Ειδική Γεωργία Σιτηρά και Ψυχανθή. ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΠΑΙΔΕΙΑ, Θεσσαλονίκη.

Ζιώγας Β. Ν. και Μαρκόγλου Α. Ν. (2017). Γεωργική Φαρμακολογία Βιοχημεία, Φυσιολογία, Μηχανισμοί Δράσης και Χρήσεις Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων. Δεύτερη Έκδοση. Εκδόσεις Greenbooks publications, Αθήνα.

Ηλεκτρονικές Πηγές

<https://www.epa.gov/ods-phaseout/methyl-bromide#overview>
17/8/2022]

[Accessed at

<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/> [Accessed at 20/4/2022]