



Γεωργικά Φάρμακα II

Ενότητα 9: Έλεγχος φυτοπροστατευτικών προϊόντων –
Αναλυτικές τεχνικές: Εκχύλιση

Ουρανία Μενκίσογλου-Σπυρούδη
Τμήμα Γεωπονίας



Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης





Έλεγχος φυτοπροστατευτικών προϊόντων – Αναλυτικές τεχνικές: Εκχύλιση



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Περιεχόμενα ενότητας

1. Γενικές αρχές για την ανάλυση & τον έλεγχο υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων.
2. Στάδια ανάλυσης για τον προσδιορισμό γ.φ.
3. Εκχύλιση υγρού-υγρού (*liquid-liquid extraction*).
4. Εκχύλιση στερεάς φάσεως-υγρού (*solid phase extraction, SPE*).
5. Στάδια εκχύλισης στερεάς φάσεως-υγρού.
6. ΜικροΕκχύλιση στερεάς φάσεως-υγρού.
7. Εκχύλιση στερεών με διαλύτη.
8. Εκχύλιση Soxhlet.
9. Γιατί εφαρμόζεται η SPE στις αναλύσεις υπολειμμάτων γ.φ.



Γενικές αρχές για την ανάλυση & τον έλεγχο υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων (1)

(pesticide residue analytical methods :SANCO/825/00 rev.8.1, 16/11/2010 & METHOD VALIDATION AND QUALITY CONTROL: SANCO/12495/2011

http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/guide_doc_825-00_rev7_en.pdf

- **Δειγματοληψία & συντήρηση /αποθήκευση.**
- **Αναλυτική μέθοδος.**

Πλήρης περιγραφή της μεθόδου ανάλυσης.

Η αναλυτική μέθοδος πρέπει να χρησιμοποιεί κοινά αποδεκτές αναλυτικές τεχνικές.

*Εκτίμηση της αξιοπιστίας της μεθόδου (Method Validation) σε δείγματα:
Επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων με διαφορετική τεχνική.*



Στάδια ανάλυσης για τον προσδιορισμό γ.φ.

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

- Συλλογή αντιπροσωπευτικών δειγμάτων.

ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ

- Ομογενοποίηση.
- Κάθε αναλυτικό δείγμα αντιπροσωπευτικό του αρχικού.

ΕΚΧΥΛΙΣΗ – ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ-ΠΡΟΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ

- Παραλαβή γ.φ. από το δείγμα.
- Απομάκρυνση προσμίξεων που παρεμποδίζουν.
- Προσυγκέντρωση των γ.φ. σε μικρό όγκο.

ΑΝΑΛΥΣΗ

Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός



Γενικές αρχές για την ανάλυση & τον έλεγχο υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων (2)

SANCO/825/00 rev.8.1, 16/11/2010

- Δειγματοληψία & συντήρηση/αποθήκευση.

- Αναλυτική μέθοδος

Πλήρης περιγραφή της μεθόδου ανάλυσης:



Εκχύλιση

Μεταφορά ενός συγκεκριμένου συστατικού από μία φάση στην άλλη.

Επιτυγχάνουμε :

διαχωρισμό συστατικών

απομόνωση συστατικού

προσυγκέντρωση συγκεκριμένου συστατικού σ' ένα σύστημα και επομένως απομάκρυνση άλλων συστατικών που συνυπάρχουν στο αναλυτικό μας δείγμα και παρεμποδίζουν την ανάλυση.

Εκχύλιση υγρού - από υγρό

Εκχύλιση στερεής φάσεως υγρού

Εκχύλιση στερεού από υγρό



Εκχύλιση υγρού-υγρού (*liquid-liquid extraction*) (1)

Αρχή: Επιλεκτική μεταφορά ενός συστατικού σε ποσότητες $\mu\text{g-g}$ από μία υγρή φάση σε μία άλλη υγρή φάση μη αναμίξιμη με την πρώτη.

Ο διαχωρισμός οφείλεται σε διαφορετική διαλυτότητα του συστατικού στις δύο φάσεις.



Συσκευή: γυάλινα διαχωριστικά χωνιά (1)

1

2



Συσκευή: γυάλινα διαχωριστικά χωνιά (2)

3



4

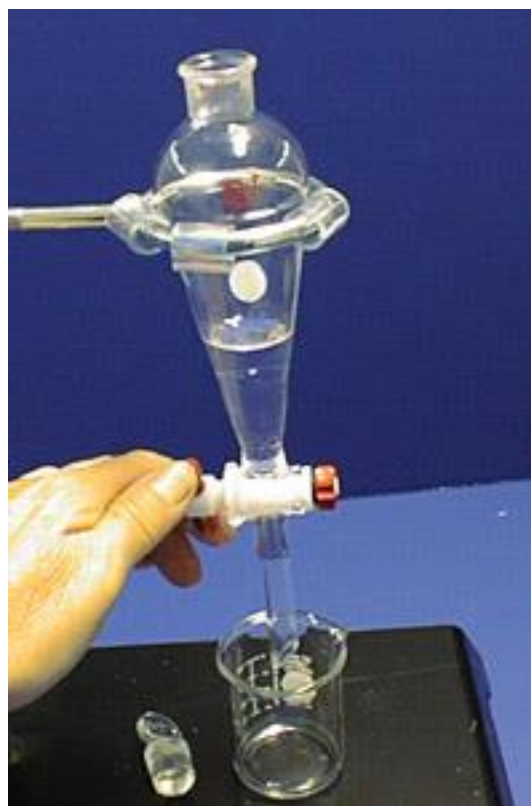


Συσκευή: γυάλινα διαχωριστικά χωνιά (3)

5



6



7



Εκχύλιση υγρού-υγρού (*liquid-liquid extraction*) (2)

Θεωρία: Νόμος κατανομής Nesrt

$$K_D = [A]_{\text{οργ}} / [A]_{\text{υδ}}$$

Το αποτέλεσμα της εκχύλισης εξαρτάται από το K_D
(συντελεστής κατανομής, ανεξάρτητος από την ολική
συγκέντρωση του [A]) και
τους όγκους των υγρών $V_{\text{υδ}}$ και $V_{\text{οργ}}$

Εκχύλιση ΠΟΛΛΕΣ ΦΟΡΕΣ

με ΜΙΚΡΟ ΟΓΚΟ $V_{\text{οργ}}$

ΒΕΛΤΙΣΤΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ



Εκχύλιση γεωργικών φαρμάκων από δείγματα (υγρά) *Εκχύλιση υγρού-υγρού (επιλογή διαλύτη)*

Γεωργικό φάρμακο – πολικότητα.

Είδος δείγματος – περιεκτικότητα σε υγρασία ή λίπος

Γενικό σχήμα:

1. Διαλύτες μη αναμίξιμοι με το νερό

(εξάνιο, πετρ. αιθέρας, αιθέρας, διχλωρομεθάνιο).

- Ο διαλύτης να μην αντιδρά με τα γ.φ. που θα εκχυλισθούν.
- Η διαλυτότητα των γ.φ. στον διαλύτη μεγίστη και των προσμίξεων που διαχωρίζονται ελάχιστη.

2. Κατανομή /διαχωρισμός υδατικής φάσης.

3. Ξήρανση.

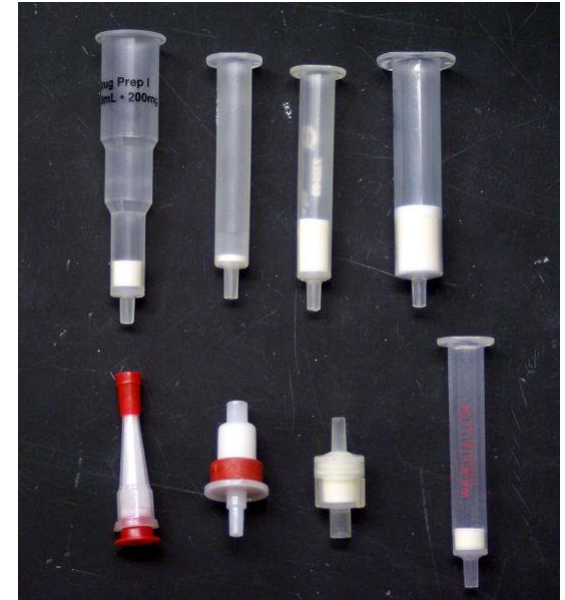
4. Συμπύκνωση.

Ανάλυση και προσδιορισμός με την κατάλληλη μέθοδο.



Εκχύλιση στερεάς φάσεως-υγρού (*solid phase extraction, SPE*)

Αρχή: Διαφορετική κατανομή κάθε συστατικού του δείγματος μεταξύ ενός υγρού (διαλύτη) και ενός στερεού προσροφητικού μέσου. Ο διαχωρισμός οφείλεται σε διαφορετική διαλυτότητα/κατανομή του συστατικού στις δύο φάσεις (ισχύουν αρχές χρωματογραφίας προσρόφησης).



Εκχύλιση στερεάς φάσεως-υγρού (1)

Συσκευή: στήλες που περιέχουν το προσροφητικό.

Προσροφητικά υλικά: δεσμευμένο διοξείδιο του πυριτίου C_8 , C_{18} (*n-alkyl*, *phenyl-bonded silica gel*).

Η επιλογή των προσροφητικών & διαλυτών καθορίζεται από την πολικότητα των συστατικών που θα εκχυλισθούν και το είδος του δείγματος (τις πιθανές προσμίξεις του).



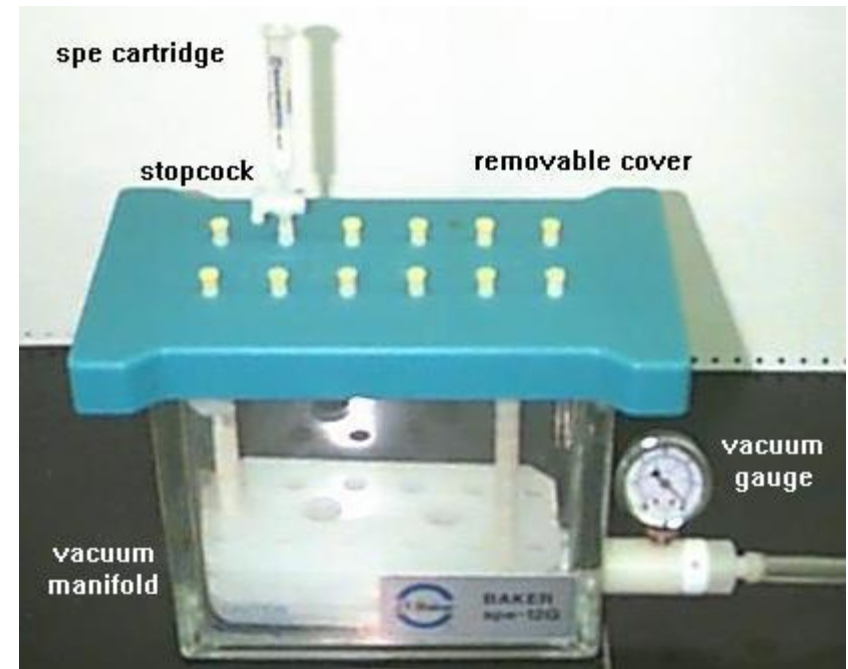
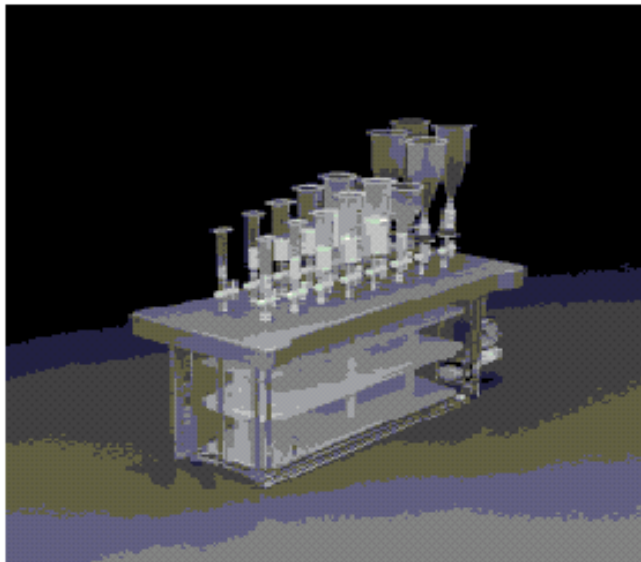
Εκχύλιση στερεάς φάσεως-υγρού (2)

- Για την SPE χρησιμοποιούνται μικρές στήλες, τύπου σύριγγας, πλαστικές, μιας χρήσεως, που περιέχουν το προσροφητικό (25-500mg).
- Μπορούν να προσαρμοσθούν σε κατάλληλη συσκευή για την ταυτόχρονη ανάλυση πολλών δειγμάτων συγχρόνως.

Η όλη διαδικασία της εκχύλισης περιλαμβάνει τέσσερα στάδια.



Εκχύλιση στερεάς φάσεως-υγρού (3)



Εκχύλιση στερεάς φάσεως-υγρού (4)

Στάδια εκχύλισης:

- ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΗΛΗΣ.

(επιδιαλύτωση προσρφητικού).

- ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ.

- ΕΚΠΛΥΣΗ ΣΤΗΛΗΣ.

(απομάκρυνση προσμίξεων).

- ΕΚΛΟΥΣΗ / ΠΑΡΑΛΑΒΗ γ.φ. από το ΔΕΙΓΜΑ.

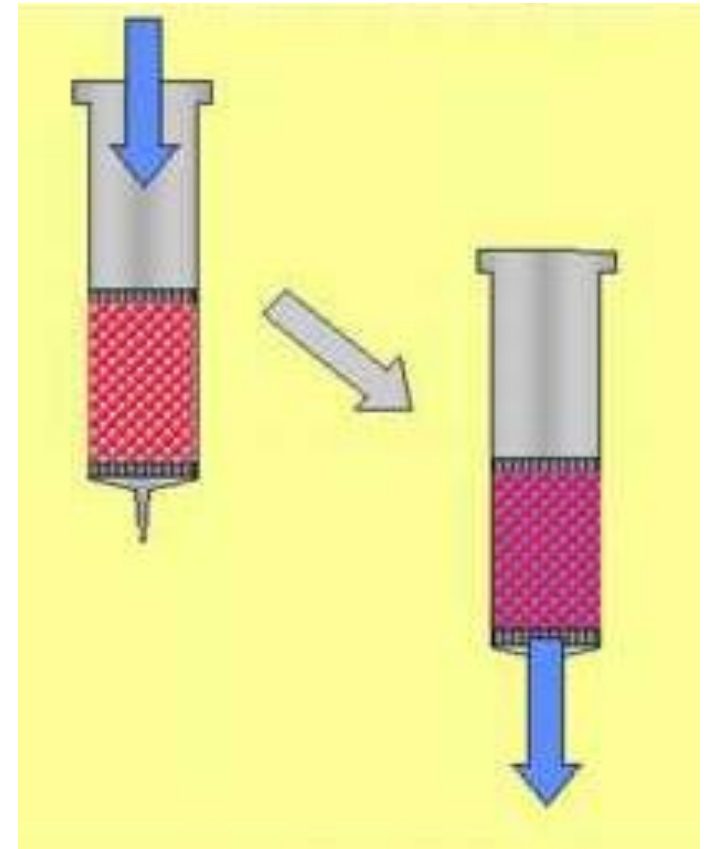
Ανάλυση και προσδιορισμός με την κατάλληλη μέθοδο.



Στάδια εκχύλισης στερεάς φάσεως-υγρού (1)

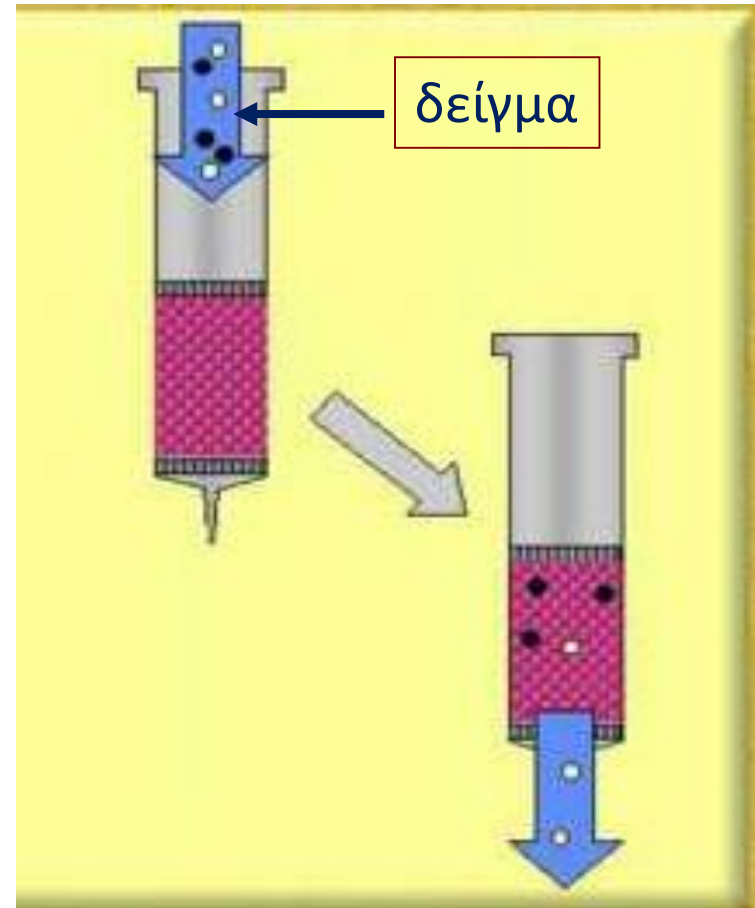
Διαβροχή στήλης με προσθήκη διαλύτη (όπως του δείγματος) και απομάκρυνση προσμίξεων.

- ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΗΛΗΣ
- (επιδιαλύτωση προσροφητικού).



Στάδια εκχύλισης στερεάς φάσεως-υγρού (2)

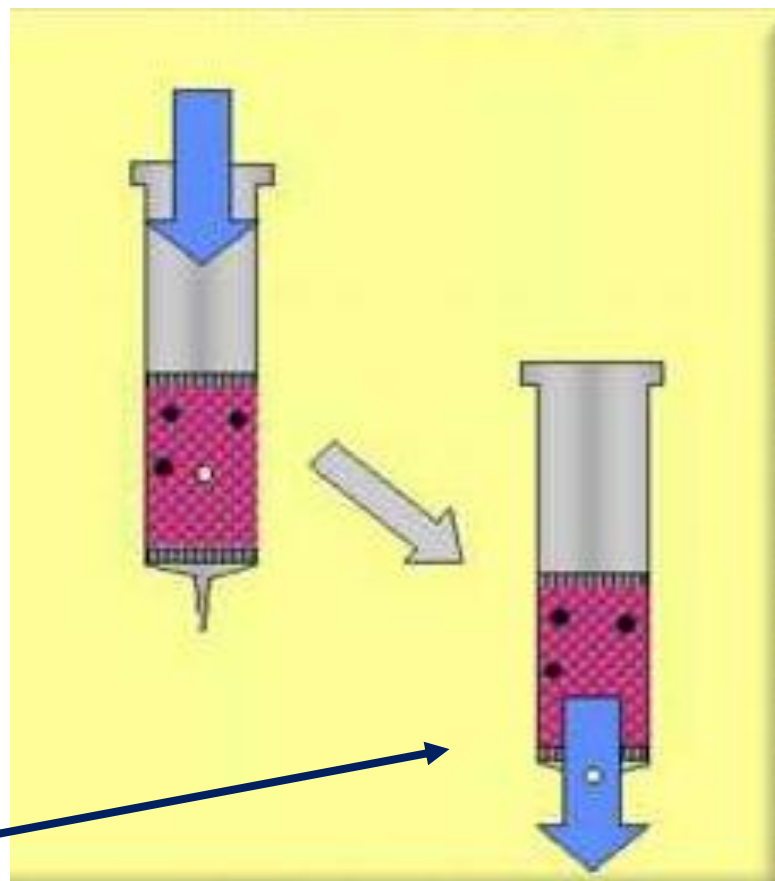
Εισαγωγή δείγματος.



Στάδια εκχύλισης στερεάς φάσεως-υγρού (3)

Προσθήκη διαλύτη
και απομάκρυνση
προσμίξεων.

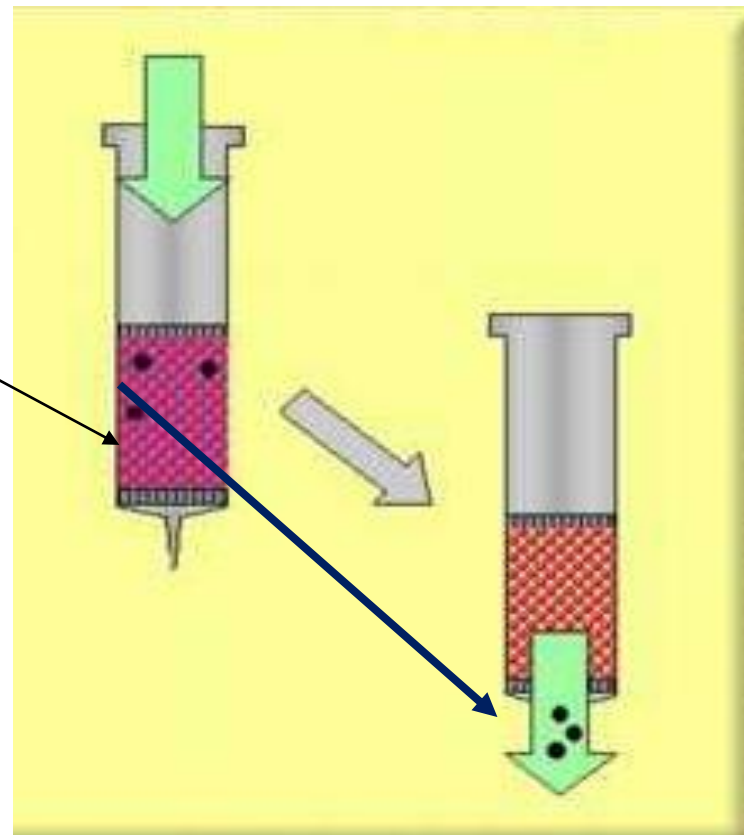
- ΕΚΠΛΥΣΗ ΣΤΗΛΗΣ.
- (απομάκρυνση προσμίξεων).



Στάδια εκχύλισης στερεάς φάσεως-υγρού (4)

ΕΚΛΟΥΣΗ / ΠΑΡΑΛΑΒΗ
γεωργικού φαρμάκου
από το ΔΕΙΓΜΑ σε διαλύτη.

*Ανάλυση και προσδιορισμός με την
κατάλληλη μέθοδο.*



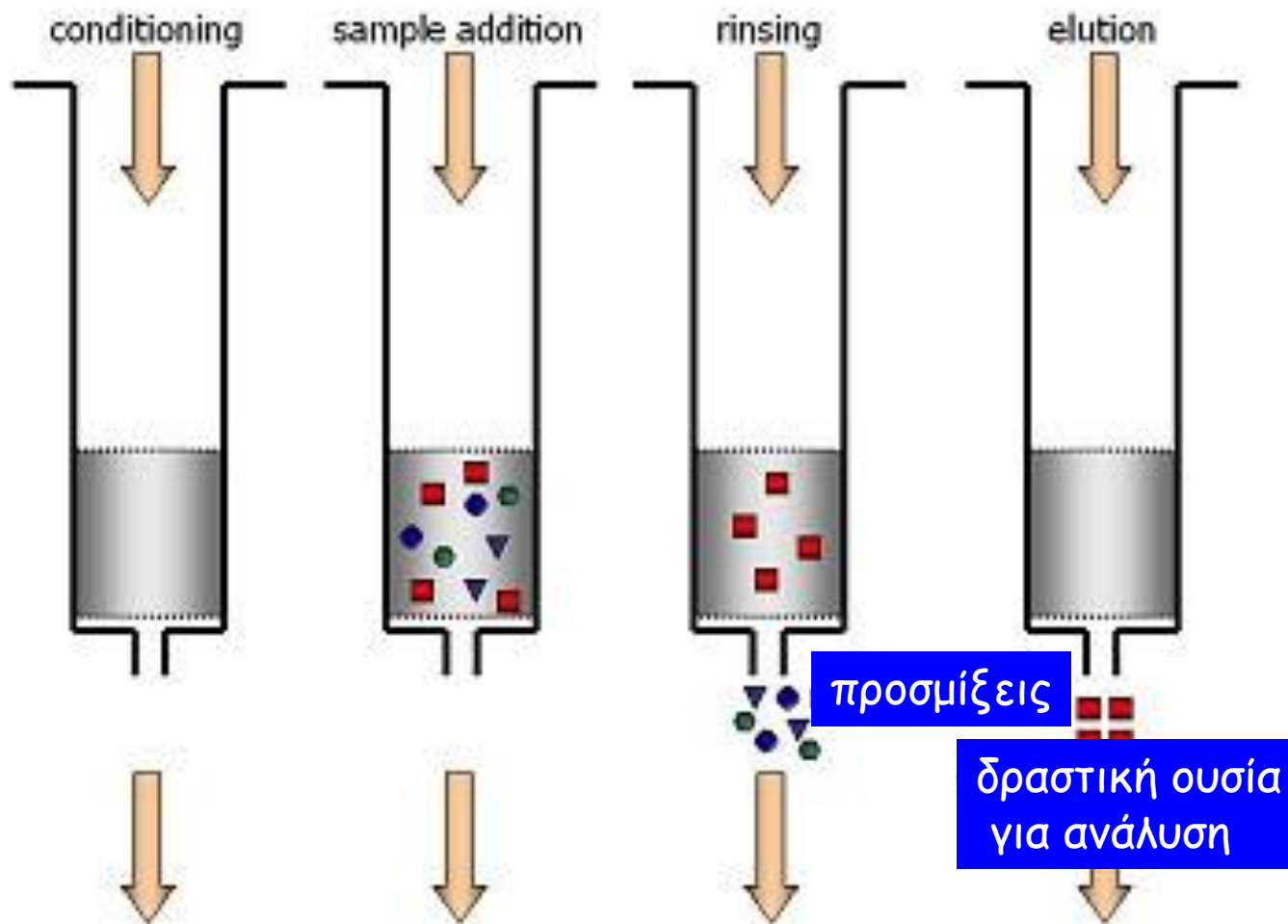
Εκχύλιση στερεάς φάσεως-υγρού (5)

Πλεονεκτήματα:

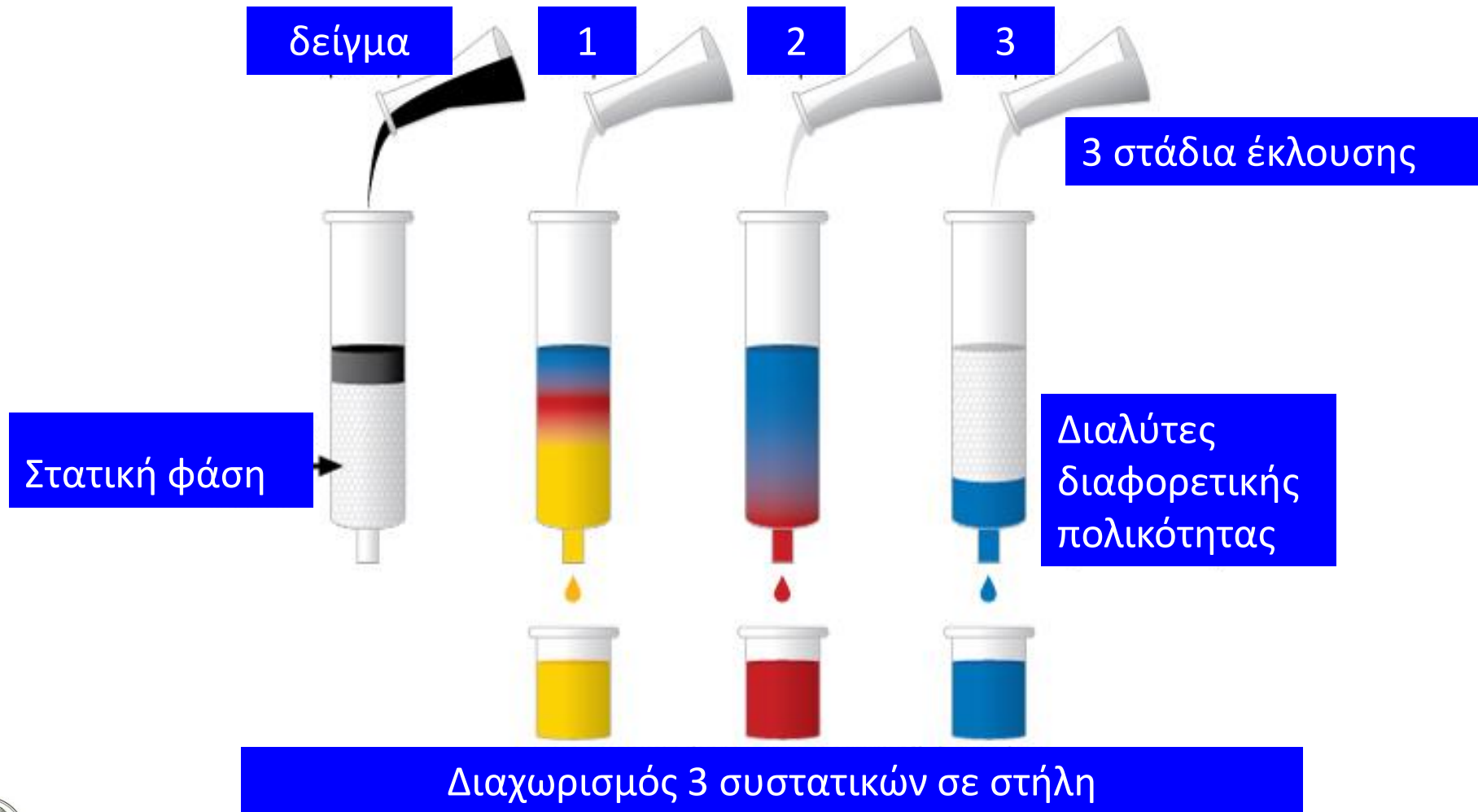
- ✓ Μεγαλύτερη εκλεκτικότητα & εκχυλιστική ικανότητα.
- ✓ Μικροί όγκοι διαλυτών.
- ✓ Προσυμπύκνωση δείγματος.
- ✓ Παραλαβή καθαρού εκχυλίσματος, έτοιμο για ανάλυση.
- ✓ Επεξεργασία πολλών δειγμάτων συγχρόνως.
- ✓ Καλή επαναληψιμότητα.



Εκχύλιση στερεάς φάσεως-υγρού - ανακεφαλαίωση (1)



Εκχύλιση στερεάς φάσεως-υγρού - ανακεφαλαίωση (2)



Άλλες τεχνικές για εκχύλιση στερεάς φάσεως-υγρού

- Ίνες υάλου επικαλυμμένες με προσροφητικά υλικά.
- Δίσκοι PTFE επικαλυμμένοι με προσροφητικά υλικά.

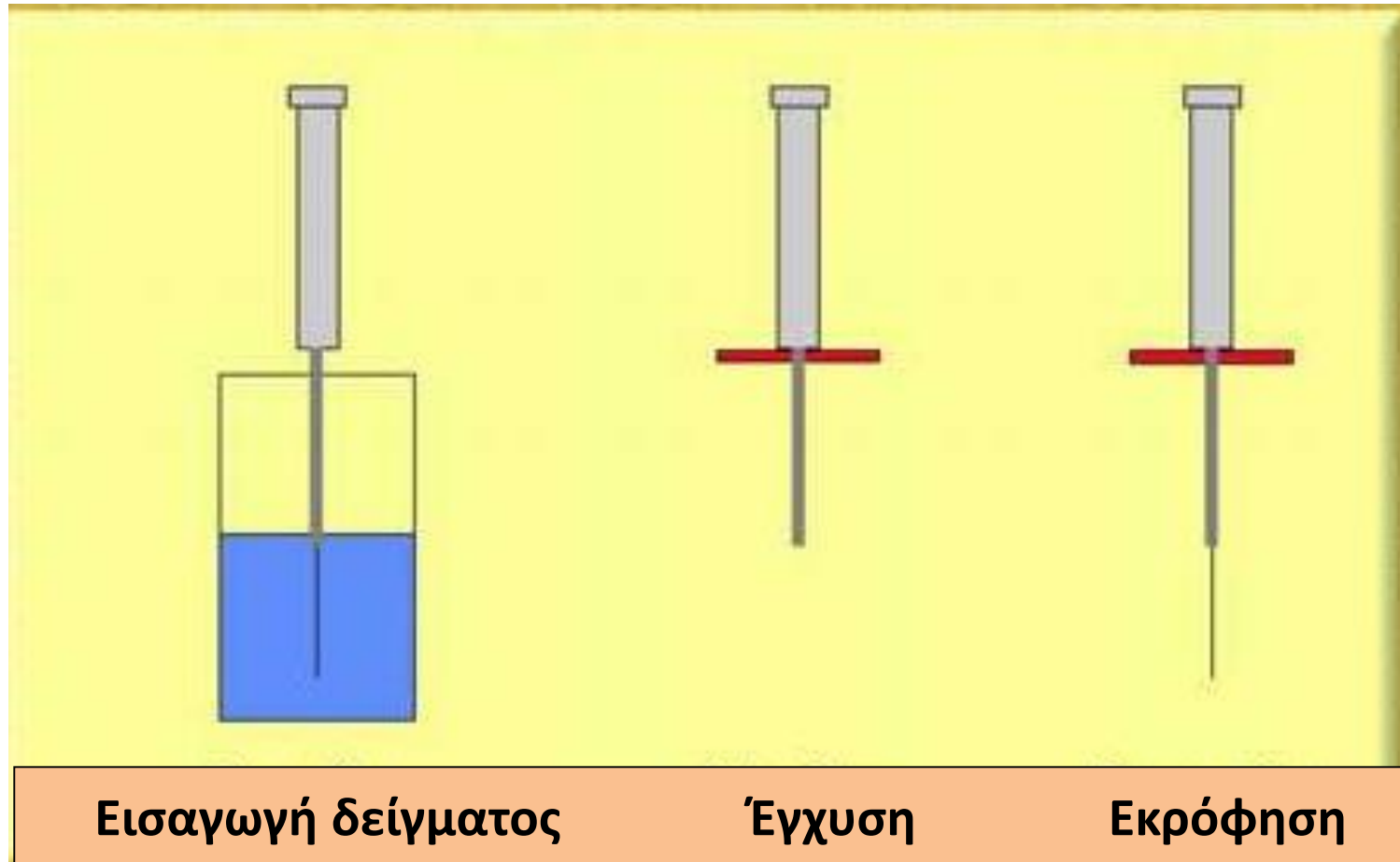


ΜικροΕκχύλιση στερεάς φάσεως-υγρού (1)

- Η ίνα προσαρμόζεται στη βελόνα σε μία μικροσύριγγα.
- Τοποθετείται στο δείγμα από το οποίο εκχυλίζει (προσροφά) τα υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων.
- Η ίνα αποσύρεται μέσα στη βελόνα και η βελόνα μεταφέρεται στην είσοδο αερίου χρωματογράφου για έγχυση.
- Στις συνθήκες αυτές τα υπολείμματα που έχουν προσροφηθεί στην ίνα εκροφούνται και μεταφέρονται στη στήλη του χρωματογράφου για ανάλυση.



ΜικροΕκχύλιση στερεάς φάσεως-υγρού (2)



Εισαγωγή δείγματος

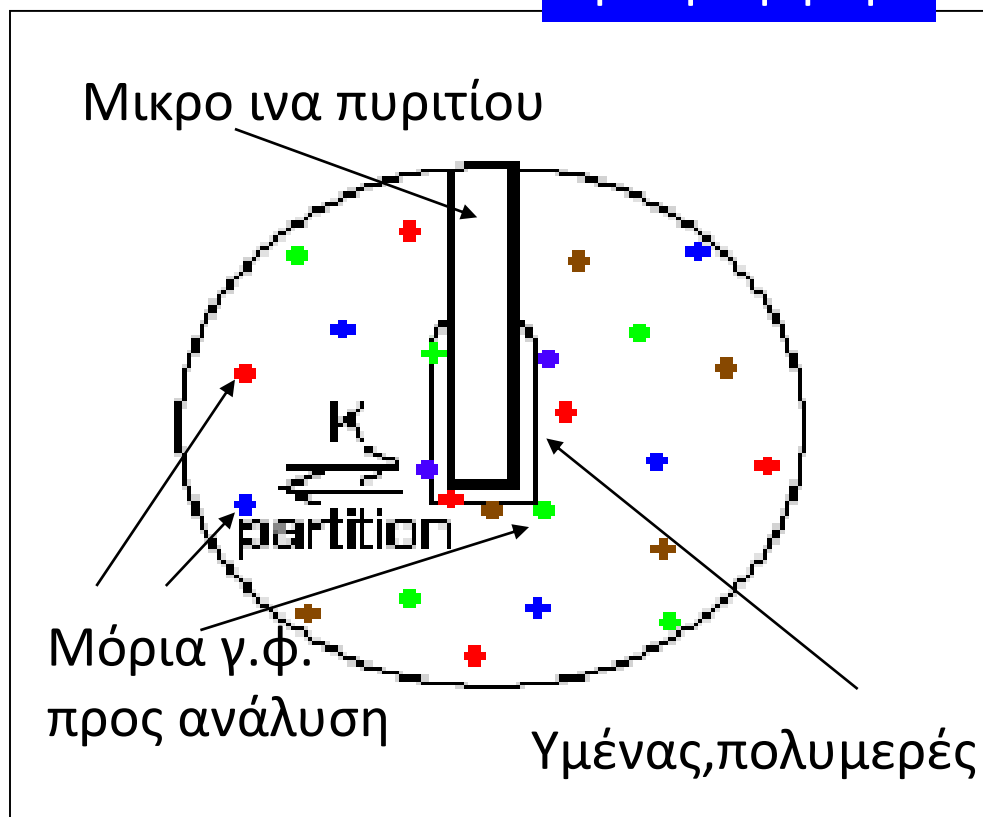
Έγχυση

Εκρόφηση

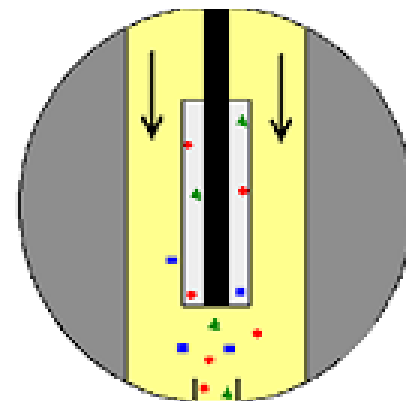


ΜικροΕκχύλιση στερεάς φάσεως-υγρού, SPME

προσρόφηση



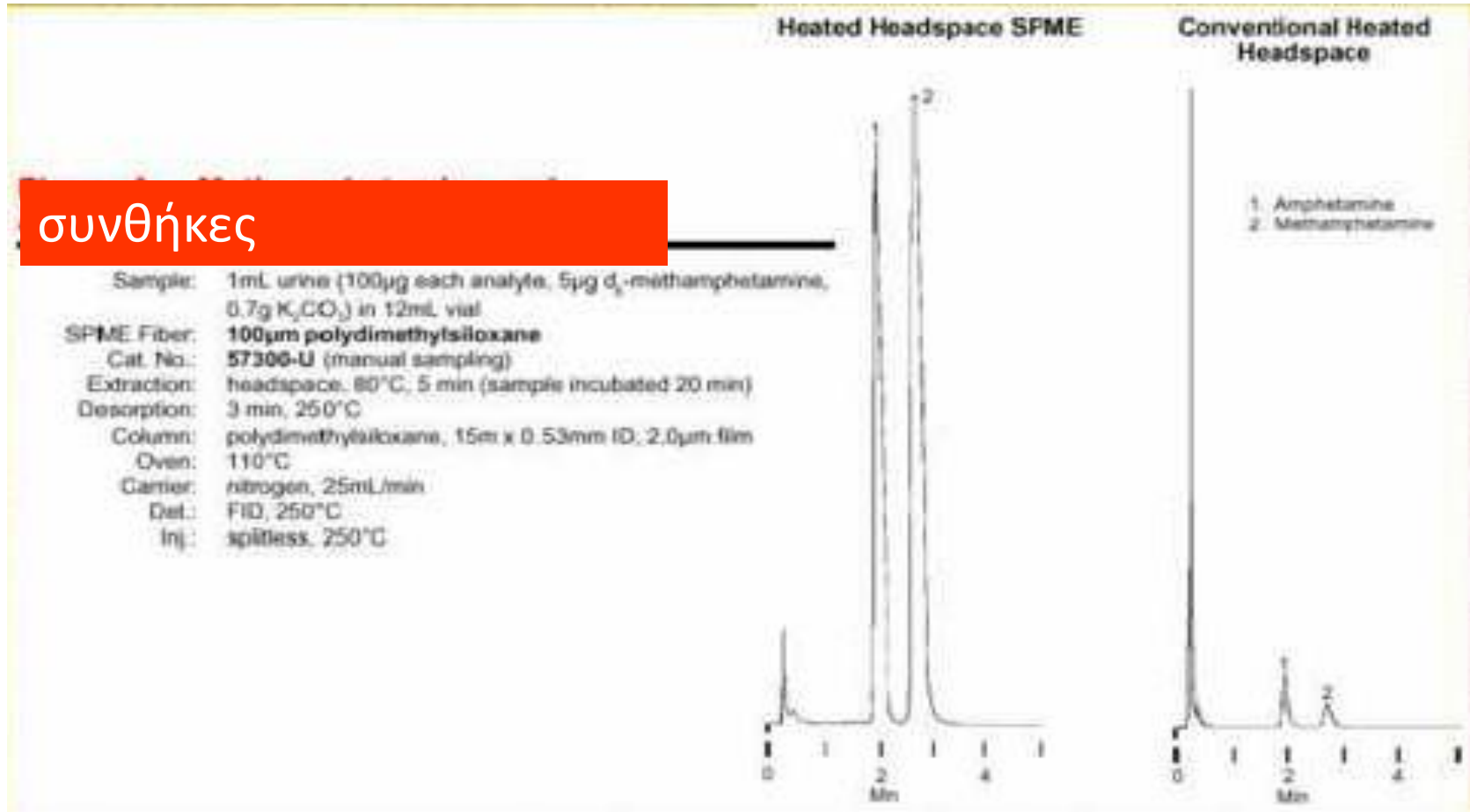
Εκρόφηση με θέρμανση μέσα στον εγχυτή του χρωματογράφου.



Νέα τεχνική, άμεση, οικονομική, απουσία οργανικών διαλυτών.

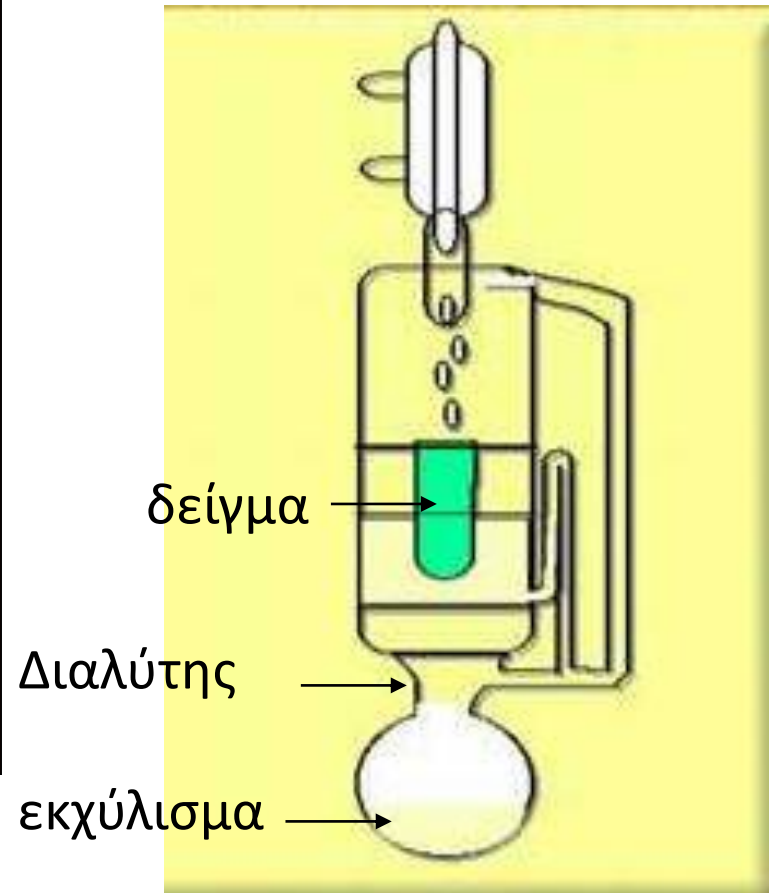


Παράδειγμα: Ανάλυση με μικροΕκχύλιση στερεάς φάσεως-υγρού



Εκχύλιση στερεών με διαλύτη

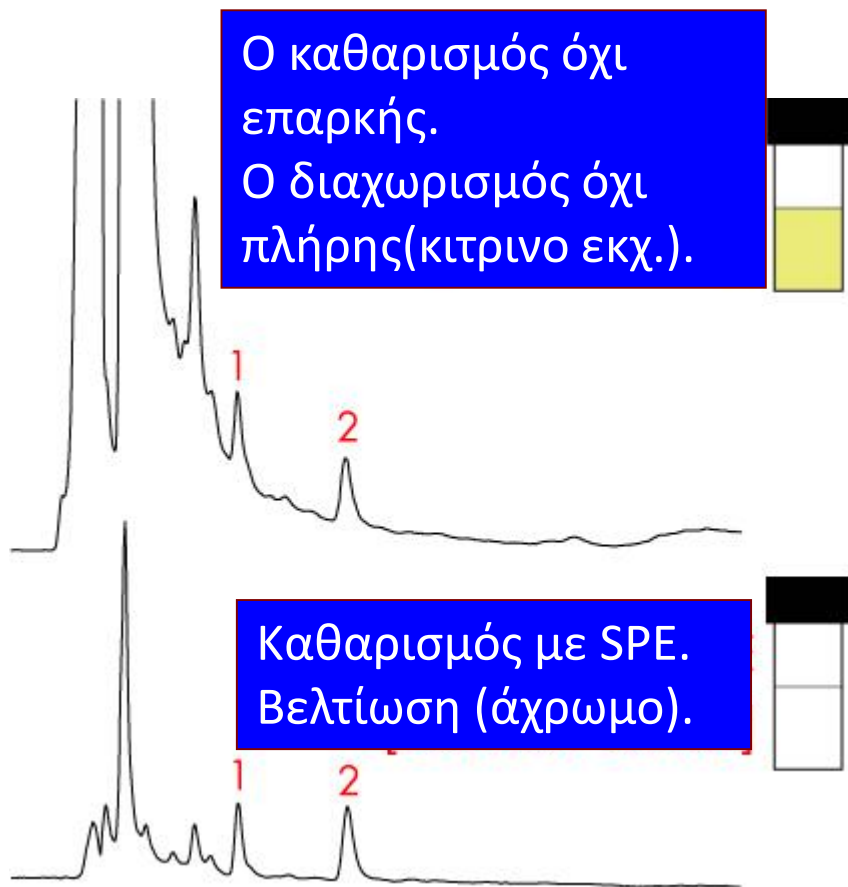
Εκχύλιση Soxhlet



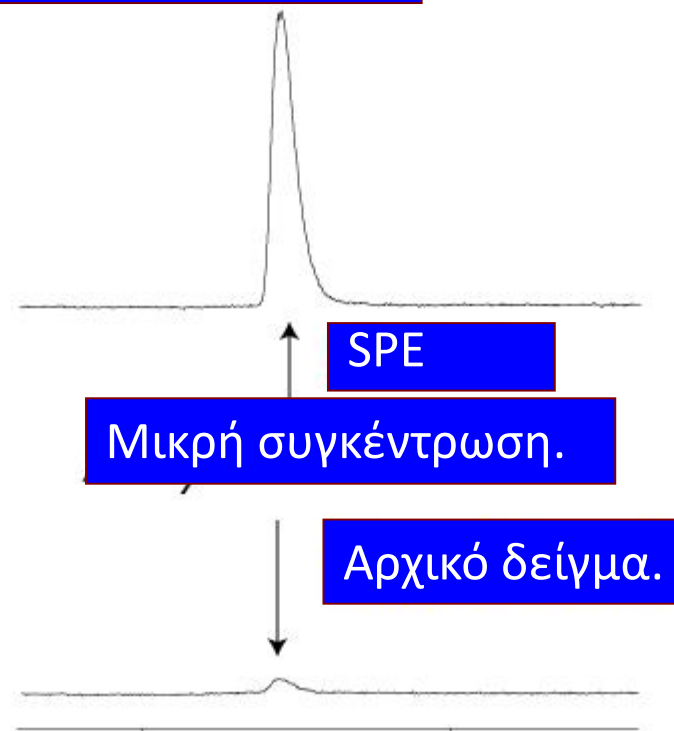
Εκχύλιση Soxhlet



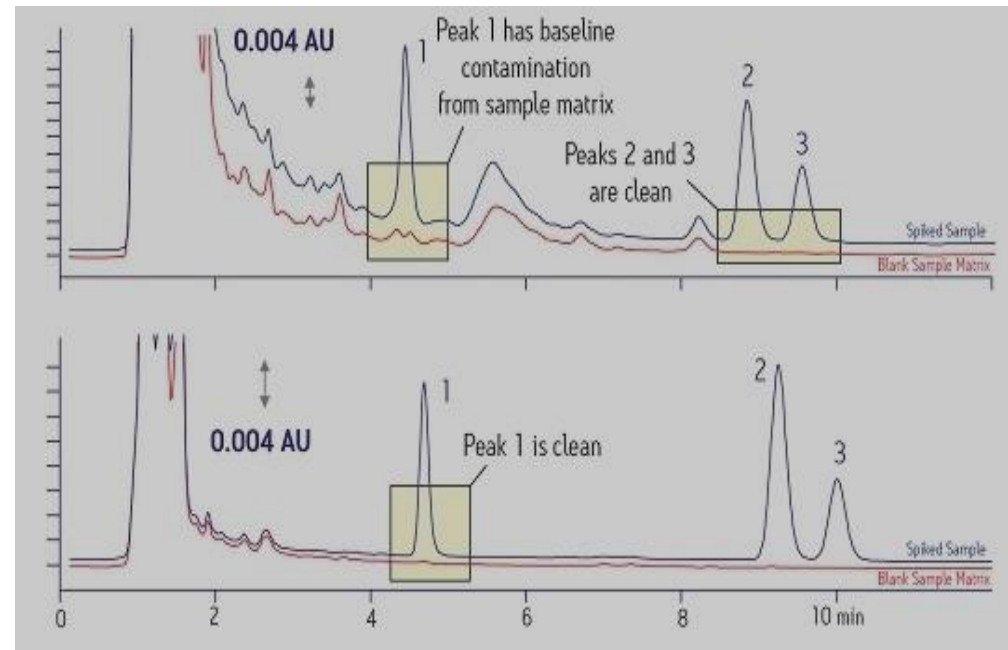
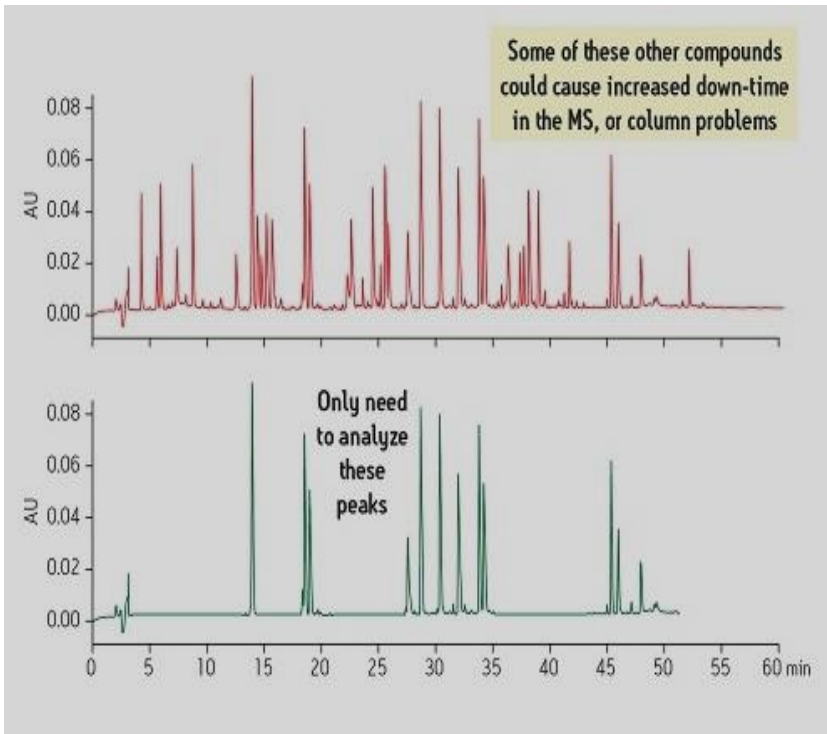
Γιατί εφαρμόζεται η SPE στις αναλύσεις υπολειμμάτων γ.φ. (1)



Προσυμπύκνωση.
Ενίσχυση σήματος.



Γιατί εφαρμόζεται η SPE στις αναλύσεις υπολειμμάτων γ.φ. (2)

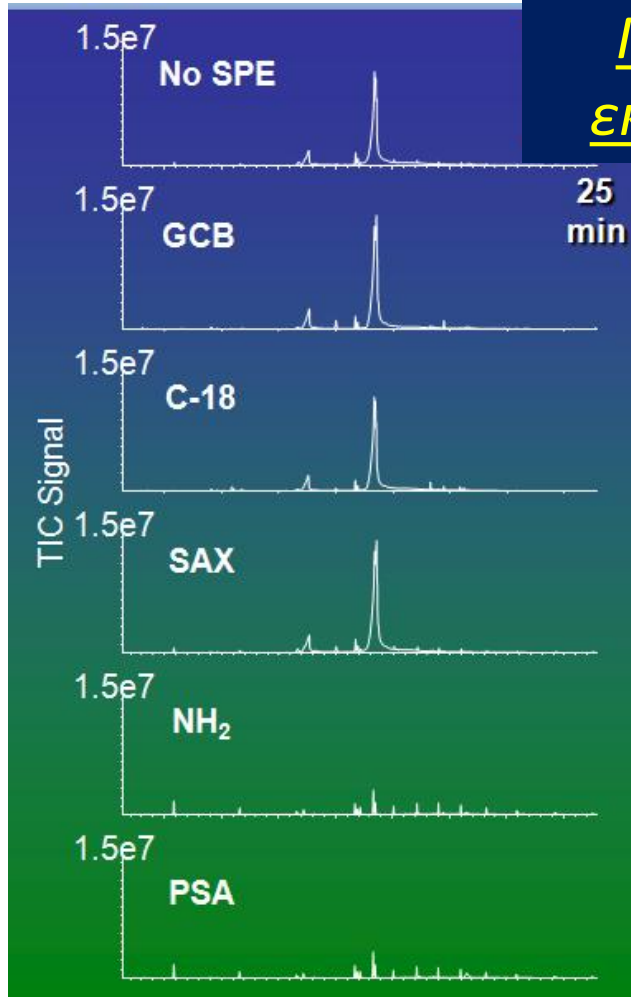


Απομάκρυνση ενώσεων που παρεμποδίζουν.

Βελτίωση του ποσοτικού προσδιορισμού.



Γιατί εφαρμόζεται η SPE στις αναλύσεις υπολειμμάτων γ.φ. (3)



Π.χ. Καθαρισμός φυτικού εκχυλίσματος MeCN με SPE

- PSA & -NH₂ απομακρύνουν σακχαρα & λίπη. Τα υπόλοιπα χωρίς επίδραση σε GC/MS χρωματογραφία (το GCB απομακρύνει χρωστικές & στερόλες)



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/3)

- Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:
- Εικόνες
- Εικόνα 1-7: Γυάλινα διαχωριστικά χωνιά.
<http://www.slideshare.net/Atharsaeedi/extraction-theory>
- Εικόνα 8: Επιλογή από φυσίγγια εκχύλισης στερεάς φάσης που διατίθενται σε πολλά μεγέθη, σχήματα και τύπους.
https://en.wikipedia.org/wiki/Solid_phase_extraction#Cartridges
- Εικόνα 9: Φυσίγγια στερεάς φάσης.
<http://www.salecience.co.kr/mall/sub/catalog.php?CatNo=65&Sort=vendor&PHPSESSID=05611271d99f162b9a7e80bc34aba9aa>
- Εικόνες 10-11: Διαβίβαση διαλύτη από φυσίγγια με τη βοήθεια κενού σε ειδική συσκευή. <http://slideplayer.gr/slide/2645491/>



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/3)

- Εικόνα 12-15: Στάδια εκχύλισης στερεάς φάσης-υγρού. Επεξεργασία Ο. Μενκίσογλου-Σπυρούδη.
- Εικόνα 16: Διαδικασία εκχύλισης στερεάς φάσης-υγρού.
http://www.wageningenur.nl/upload_mm/5/f/8/5809aa9e-0cec-41e2-b62a-bb802ef99c4e_c11.pdf
- Εικόνα 17: Κλασματικό διαχωρισμός ουσιών (μαύρο μελάνι) με SPE (προσθήκη διαφορετικών διαλυτών). <http://slideplayer.gr/slide/2645491/>
- Εικόνα 18: ΜικροΕκχύλιση στερεάς φάσεως-υγρού. Επεξεργασία Ο. Μενκίσογλου-Σπυρούδη.
- Εικόνα 19: Παράδειγμα: Ανάλυση με μικροΕκχύλιση στερεάς φάσεως-υγρού. Επεξεργασία Ο. Μενκίσογλου-Σπυρούδη.
- Εικόνα 20: Εκχύλιση στερεών με διαλύτη.
<http://slideplayer.fr/slide/3136535/>
- Εικόνα 21: Εκχύλιση Soxhlet. Επεξεργασία Ο. Μενκίσογλου-Σπυρούδη.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/3)

- Εικόνα 22-23: Γιατί εφαρμόζεται η SPE στις αναλύσεις υπολειμμάτων γ.φ. http://www.waters.com/waters/en_US/SPE---Sample-Enrichment-and-Purification-using-Solid-Phase-Extraction/nav.htm?cid=10083488&locale=en_us
- Εικόνα 24: Απομάκρυνση ενώσεων που παρεμποδίζουν κατά τη διαδικασία της SPE. https://waters.com/waters/en_US/Beginner's-Guide-to-SPE-%5BSolid-Phase-Extraction%5D/nav.htm?cid=134721476
- Εικόνα 25: Βελτίωση του ποσοτικού προσδιορισμού κατά τη διαδικασία της SPE. https://waters.com/waters/en_US/Beginner's-Guide-to-SPE-%5BSolid-Phase-Extraction%5D/nav.htm?cid=134721476
- Εικόνα 26: Καθαρισμός φυτικού εκχυλίσματος MeCN με SPE. Αρχείο δεδομένων Ο. Μεκνίσογλου-Σπυρούδη.



Σημείωμα Αναφοράς

- Copyright Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Ουρανία Μενκίσογλου-Σπυρούδη. «Γεωργικά Φάρμακα II. Έλεγχος φυτοπροστατευτικών προϊόντων – Αναλυτικές τεχνικές: Εκχύλιση». Έκδοση: 1.0. Θεσσαλονίκη 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <https://opencourses.auth.gr/courses/OCRS515/>.



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά - Παρόμοια Διανομή [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

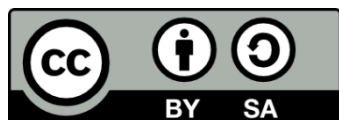
[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>





Τέλος ενότητας

Επεξεργασία: Χρυσάνθη Χαρατσάρη
Θεσσαλονίκη, Εαρινό εξάμηνο 2013-2014



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Σημειώματα

Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

