



ΔΙΕΘΝΕΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΕΛΛΑΔΟΣ



ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

**«ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΩΣΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Προσδιορισμός μάκρο, μικρο στοιχείων και βαρέων μετάλλων σε βιολογικά και
συμβατικά δείγματα σιτηρών με την χρήση οργάνου ICP-OES**

ΦΩΤΕΙΝΗ ΦΥΝΤΑΝΙΔΟΥ

Θεσσαλονίκη 2023

Προσδιορισμός μάκρο, μικρό στοιχείων και βαρέων μετάλλων σε βιολογικά και συμβατικά δείγματα σιτηρών με την χρήση οργάνου ICP-OES "

ΦΩΤΕΙΝΗ ΦΥΝΤΑΝΙΔΟΥ

ΔΙΕΘΝΕΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ (ΔΙΠΑΕ)

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Υποβολή Μεταπτυχιακής Διατριβής που αποτελεί μέρος των απαιτήσεων για την απονομή του Μεταπτυχιακού Διπλώματος του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων του Διεθνούς Πανεπιστημίου της Ελλάδος

Εισηγήτρια: Δρ Παπαγεωργίου Μαρία

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ θερμά την καθηγήτριά μου Παπαγεωργίου Μαρία, για την πλήρη καθοδήγηση, την συνεχή βοήθεια και την υποστήριξή της καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου διατριβής. Επίσης θα ήθελα να εκφράσω και τις θερμές μου ευχαριστίες για την Δρ. Αντριάνα Σκέντη της οποίας η συμβολή της στην διεξαγωγή του πειραματικού μέρους της διατριβής μου ήταν σημαντική καθώς και το κ. Στέφανο Στεφάνου του οποίου η συμβολή στην χρήση του οργάνου ICP-OES ήταν καθοριστική. Παράλληλα θέλω να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στο εργαστήριο του Κέντρου Αγροτικών Ερευνών της Ουγγαρίας το οποίο μου παραχώρησε 192 δείγματα σιτηρών.

Τέλος ευχαριστώ όλους τους καθηγητές του μεταπτυχιακού για όλα όσα διδάχθηκα και όλα όσα αποκόμισα αυτά τα χρόνια.

Φωτεινή Φυντανίδου

Διεθνές Πανεπιστήμιο της Ελλάδος, Σχολή Γεωτεχνικών Επιστημών

Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, Τ. Θ. 141, Τ.Κ. 57400 Σίνδος Θεσσαλονίκη

Περίληψη

Μελετήθηκε η παρουσία βαρέων μετάλλων, μάκρο και μικρο στοιχείων σε δείγματα σιτηρών των ειδών *Triticum spelta* (Spelt) και *Triticum aestivum* (μαλακό σιτάρι) τα οποία καλλιεργήθηκαν είτε με συμβατική γεωργία είτε με βιολογική σε διαφορετικές περιοχές της Ουγγαρίας και συγκομίστηκαν τις χρονικές περιόδους 2019 και 2020. Τα δείγματα που εξετάστηκαν συνολικά ήταν 192 και ανά 24 χωρίστηκαν σε 4 κατηγορίες spelt-βιολογικό, spelt-συμβατικό, μαλακό σιτάρι συμβατικό και μαλακό σιτάρι βιολογικό. Η ανίχνευση των στοιχείων πραγματοποιήθηκε με την χρήση οργάνου ICP-OES.

Τα δεδομένα έδειξαν σημαντική ποικιλομορφία μεταξύ των ειδών που μελετήθηκαν όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των στοιχείων. Ωστόσο, τα επίπεδα των μάκρο και μικροστοιχείων σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν εντός του εύρους που αναφέρεται για παρόμοια σιτηρά από διάφορα μέρη του κόσμου. Τα εξεταζόμενα δείγματα σιτηρών χαρακτηρίστηκαν από την υψηλότερη μέση περιεκτικότητα σε K (4741,9 mg/kg), ακολουθούμενη από P (4173,8 mg/kg). Το *T. spelta* εμφάνιζε υψηλότερες συγκεντρώσεις P (4173,8 mg/kg), K (4741,9 mg/kg), Ca (1034,07 mg/kg) και Mg (1438,78 mg/kg) απ' ότι το *T. aestivum*.

Από τα μικροστοιχεία ο Zn και ο Fe ανιχνεύτηκαν στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Η παρουσία του Cu σε πολλά δείγματα του *T. spelta* ήταν μηδενική. Τα αποτελέσματα για τα μικροστοιχεία μας έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των μικροθρεπτικών συστατικών των μελετώμενων ειδών σιταριού διέφεραν σημαντικά. Λαμβάνοντας υπόψη τις διαφορές στην περιεκτικότητα των διαφορετικών δειγμάτων που μελετήθηκαν θα μπορούσαν τα μικροθρεπτικά συστατικά να ταξινομηθούν με την ακόλουθη φθίνουσα σειρά:

Fe> Zn>Mn>Cu.

Η μέση συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στα δείγματα σιτηρών που αναλύθηκαν είχε την ακόλουθη σειρά: Ni > Cr > Pb > Cd>As για όλες τις κατηγορίες δειγμάτων.

Από τα αναλυθέντα δείγματα 3 από αυτά (*T. aestivum* βιολογικό με έτος συγκομιδής 2019 (0,508 mg kg⁻¹), *T. aestivum* βιολογικό με έτος συγκομιδής 2020 (0,274 mg kg⁻¹) και *T. spelta* βιολογικό με έτος συγκομιδής 2020 (0,550 mg kg⁻¹)) ξεπερνούσαν τα ανώτερα επιτρεπτά επίπεδα του Pb (0,20 mg kg⁻¹) τα οποία καθορίζονται από τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 915/2023.

Η περιεκτικότητα σε Cd των αναλυθέντων δειγμάτων δεν διέφερε σημαντικά και κυμάνθηκε από 0 έως 0,07 mg kg⁻¹, δηλαδή κάτω από το όριο (0,1 mg kg⁻¹) το οποίο καθορίζεται ως μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 915/2023.

Όσον αφορά το As στον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 915/2023 δεν έχουν οριστεί ανώτερα επιτρεπτά όρια για τα σιτηρά.

Αναλύοντας τα αποτελέσματα της PCA καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η μη ύπαρξη ομαδοποιήσεων των δειγμάτων σιτηρών οφείλεται κατά κύριο λόγο στα παρόμοια προφίλ τους που προέρχονται από γενετικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες.

Abstract

The presence of heavy metals, macro and micro elements in grain samples of *Triticum spelta* (spelt) and *Triticum aestivum* (soft wheat) grown either in conventional or organic farming in different regions of Hungary in 2019 and 2020 was studied. The total number of samples was 192 and 24 samples were divided into 4 categories: organic spelt, conventional spelt, conventional soft wheat and organic soft wheat. Data detection was performed using ICP-OES instrument.

The data showed significant variability among the species studied in terms of element concentrations. However, macro and microelement levels in all samples analysed were within the range reported for similar cereals from different parts of the world. The tested cereal samples were characterized by the highest average K (4741.9 mg/kg), followed by P (4173.8 mg/kg). *T. spelta* showed higher concentrations of P (4173.8 mg/kg), K (4741.9 mg/kg), Ca (1034.07 mg/kg) and Mg (1438.78 mg/kg) than *T. aestivum*.

Of the microelements, Zn and Fe were detected in the highest concentrations. The presence of Cu in many samples of *T. spelta* was zero. Our results for microelements showed that the concentrations of micronutrients of the studied wheat species differed significantly. Considering the differences in the content of the different samples studied, the micronutrients could be classified in the following descending order:

Fe>Zn>Mn>Cu.

The average concentration of heavy metals in the analysed grain samples had the following order: Ni > Cr > Pb > Cd > As for all sample categories.

Of the analysed samples 3 of them (*T. aestivum* organic with year of production 2019 (0,508 mg kg⁻¹), *T. aestivum* organic with year of production 2020 (0,274 mg kg⁻¹) and *T. spelta* organic with year of production 2020 (0,550 mg kg⁻¹)) exceeded the maximum permitted levels of Pb (0,20 mg kg⁻¹) set by Regulation (EC) No 915/2023.

The Cd content of the analysed samples did not differ significantly and ranged from 0 to 0,07 mg kg⁻¹, i.e. below the limit (0,1 mg kg⁻¹) which is set as the maximum level permitted under Regulation (EC) No 915/2023.

As far as As is concerned, no maximum levels have been set for cereals in Regulation (EC) No 915/2023.

Analysing the PCA results, we conclude that the non-existence of groupings of the grain samples is mainly due to their similar profiles resulting from genetic and environmental factors.

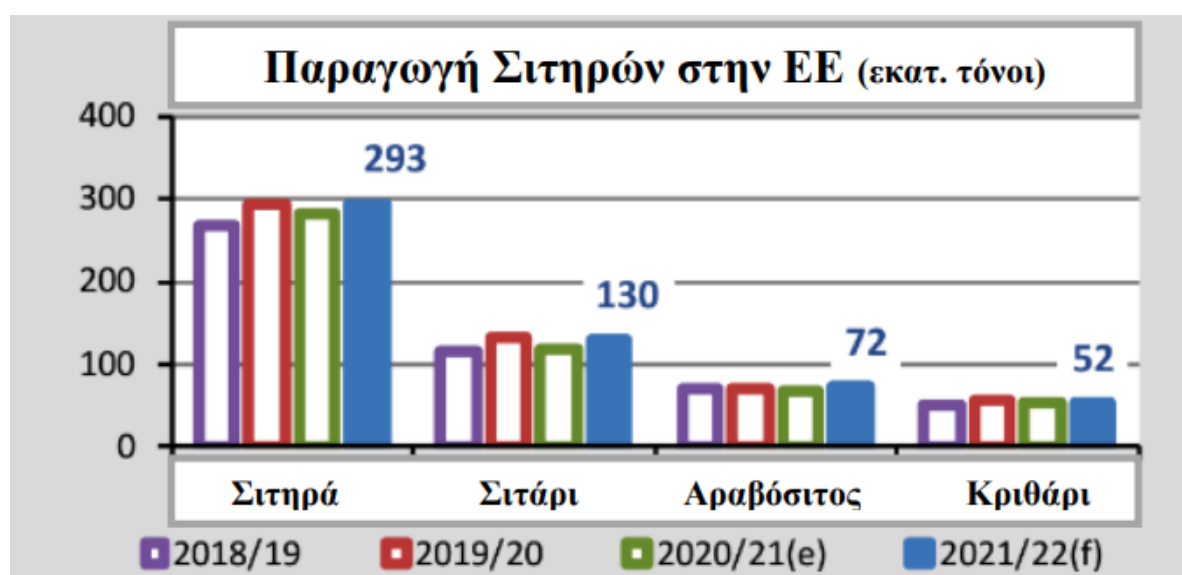
Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	7
2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	11
2.1 Ιστορική Αναδρομή σιτηρών	11
2.2 Πλεονεκτήματα σιτηρών και παγκόσμια παραγωγή	11
2.3 Είδη σιτηρών <i>Triticum spelta</i> και <i>Triticum aestivum</i>	14
2.3.1 Γενικά	14
2.3.2 Μορφολογία και ιδιότητες	15
2.3.3 Σύγκριση <i>Triticum aestivum</i> και <i>Triticum spelta</i>	16
2.4 Καλλιεργητικές μέθοδοι	18
2.4.1 Σύγκριση βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας	18
2.4.2 Στόχοι της βιολογικής γεωργίας.....	20
2.4.3 Βαρέα μέταλλα μακρο και μικρο στοιχεία.....	23
2.4.4 Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής με επαγωγικά Συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES)	32
2.4.5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ICP-OES	33
3. Σκοπός της Έρευνας	35
4. Υλικά και μέθοδοι	36
4.1 Δείγματα	36
4.2 Υλικά	36
4.3 Μέθοδος	37
4.4 Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων	38
5. Αποτελέσματα	39
5.1 Πολυστοιχειακή Ανάλυση	39
5.2 Στατιστική ανάλυση PCA	44
5.3 Biplot Analysis	47
5.4 Σύγκριση Φορτίσεων μεταξύ διαφορετικών ειδών σίτου	49
6. Συζήτηση	53
6.1 Μακροστοιχεία	53
6.2 Μικροστοιχεία.....	54
6.3 Βαρέα Μέταλλα.....	55
6.4 Διαγραμματική απεικόνιση της PCA	57
7. Συμπεράσματα	58
8. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	59
Παράρτημα	60
Βιβλιογραφία	65
Ελληνική Βιβλιογραφία	68

1. Εισαγωγή

Το σιτάρι αποτελεί μία από τις σημαντικότερες καλλιέργειες καθώς αποτελεί βασικό προϊόν των περισσότερων τροφίμων που καταναλώνει ο ανθρώπινος πληθυσμός. Το εύρος της καλλιέργειάς του περιλαμβάνει όλες τις κατοικημένες ηπείρους, διαφορετικά γεωγραφικά μήκη, γεωγραφικά πλάτη, υψόμετρα και περιβαλλοντικές συνθήκες (κύριες χώρες παραγωγής είναι οι ΗΠΑ, Ρωσία και Καναδάς) με αποτέλεσμα να υπάρχει ευρεία γενετική ποικιλότητα. Η καλλιέργεια του μπορεί να είναι είτε συμβατική είτε βιολογική.

Τα σιτηρά ανήκουν στα αγρωστώδη φυτά (*οικ. Gramineae*) και διακρίνονται σε 2 κατηγορίες στα χειμερινά και στα εαρινά, ανάλογα με την εποχή σποράς. Από τα 8 κύρια σιτηρά (σιτάρι, κριθάρι, σίκαλη, βρώμη, καλαμπόκι, ρύζι, σόργο και κεχρί) το σιτάρι και το ρύζι συμμετέχουν άμεσα στη διατροφή του ανθρώπου ενώ τα υπόλοιπα έμμεσα ως ζωοκομικά προϊόντα. Σε παγκόσμια κλίμακα τα περισσότερα καρποδοτικά σιτηρά αποδίδουν το 56% των θερμίδων και το 50% της πρωτεΐνης που καταναλώνεται. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων είναι ευνόητη η αύξηση της καλλιέργειας τους και η συνεχή έρευνα των μελετητών για την αύξηση της απόδοσης τους η οποία θα καθιστά εφικτή την κάλυψη των αυξανόμενων αναγκών για τη διατροφή του παγκόσμιου πληθυσμού (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2012). Σε έρευνες που έχουν γίνει η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού προβλέπεται ότι θα κλιμακωθεί και θα φτάσει τα 8,3 δισεκατομμύρια μέχρι το 2030, τα οποία θα επιδεινώσουν την αβεβαιότητα τροφίμων ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες (FAO, 2013).



Σχήμα 1 Παραγωγή σιτηρών στην ΕΕ (*ec.europa.eu*, 2022)

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 1, η μισή ποσότητα των σιτηρών που καλλιεργούνται στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) είναι σιτάρι. Στο υπόλοιπο μισό, καλλιεργείται αραβόσιτο (περίπου το 1/3 της συνολικής καλλιέργειας), κριθάρι (1/3) και το υπόλοιπο 1/3, καλλιεργούνται άλλα είδη σιτηρών, όπως η σίκαλη, η βρώμη, τα όλυρα κ.α.



Σχήμα 2 Εξέλιξη ανά έτος της κατανάλωσης σιτηρών στην Ε.Ε. (% ανά έτος)(World Bank).

Σύμφωνα με το Σχήμα 2 παρατηρείται η συνολική κατανάλωση σιτηρών στην Ευρωπαϊκή Ένωση τα έτη 2000 έως 2021. Από το 2000 μέχρι και το 2015 υπάρχουν έντονες αυξομειώσεις στην κατανάλωση σιτηρών, παρουσιάζοντας συνολικά αύξηση στην κατανάλωση. Το έτος 2015 ήταν η χρονιά με την μεγαλύτερη κατανάλωση σιτηρών, όπου καταναλώθηκαν στην Ευρωπαϊκή Ένωση 70.850 χιλ. τόνοι. Ωστόσο, το 2016 η κατανάλωση σιτηρών μειώθηκε δραματικά σε σχέση με το 2015, όπου καταναλώθηκαν 63.600 χιλ. τόνοι σιτηρών. Από το 2016 έως και το 2021 η κατανάλωση σιτηρών παρέμεινε σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, όπου το 2020 καταναλώθηκαν 62.350 χιλ. τόνοι σιτηρών.

Πίνακας 1 Παραγωγή αλευριού στην Ε.Ε. και λοιπές περιφερειακές χώρες τα έτη 2016- 2019 (σε χιλιάδες τόνους) (Πηγή: Eurostat).

Countries	2017	2018	2019
Bulgaria	6.134	5.805	6.124
Germany	:	:	22.908
Estonia	713	450	847
Ireland	646	489	606
Greece	309	299	295
Croatia	692	743	792
Italy	2.754	2.788	2.727
Latvia	2.139	1.432	2.371
Lithuania	3.917	2.839	3.844
Luxembourg	78	80	82
Hungary	5.087	5.049	5.215

Poland	11.666	9.820	11.012
Portugal	50	57	51
Romania	10.014	10.123	10.281
Slovenia	139	119	137
Slovakia	1.588	1.702	1.751
Finland	802	503	917
Turkey	16.046	16.632	15.593

Οι παρατηρήσεις σχετικά με την διαφορά στην παραγωγή αλευριού, στην Γερμανία την Τουρκία και την χώρας μας, επαληθεύονται και από τον Πίνακα 1 όπου αναγράφεται αναλυτικά η παραγωγή σε χιλ. τόνους αλευριού για την κάθε χώρα τα έτη μεταξύ 2017 έως 2019.

Παράλληλα με το πολύ έντονο ενδιαφέρον για αύξηση παραγωγής σιτηρών και την δημιουργία νέων μεθόδων παραγωγής γίνονται πολλές έρευνες και για την απορρόφηση βαρέων μετάλλων από τα σιτηρά σε όρια τα οποία δεν είναι ασφαλή για την ανθρώπινη υγεία.

Ως βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα φυσικά στοιχεία που είναι σχετικά πυκνά, με πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 ή 6 g/cm³. Ειδικότερα με προβλήματα ρύπανσης σχετίζεται το κάδμιο(Cd), το χρώμιο (Cr), το νικέλιο (Ni), ο μόλυβδος (Pb), ο ψευδάργυρος (Zn) και το κοβάλτιο (Co). Επίσης και τα στοιχεία χαλκός (Cu), σίδηρος (Fe) και μαγγάνιο (Mn) όταν αυτά βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο έδαφος μπορούν να προκαλέσουν τοξικά συμπτώματα στα φυτά.

Στον φλοιό της γης τα βαρέα μέταλλα δεν ξεπερνούν το 0,1% υπό φυσιολογικές συνθήκες. Η αύξησή της συγκέντρωσής τους οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς παράγοντες αλλά και σε φυσικούς.

Με φυσικό τρόπο η αύξηση της συγκέντρωσης των τοξικών ανόργανων ενώσεων στο έδαφος οφείλεται κυρίως στην βιογεωχημική αποσάρθρωση, στις καιρικές συνθήκες άλλα και στην ηφαιστειακή δραστηριότητα. Ενώ η αύξηση βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον εξαιτίας των ανθρωπογενών παρεμβάσεων οφείλεται κυρίως στην καύση ορυκτών καυσίμων, στα αστικά λύματα στις μεταλλουργικές βιομηχανίες, και στην γεωργική χρήση μετάλλων και μεταλλοειδών ενώσεων (Brady and Weil, 2011). Όπως σε όλες τις καλλιέργειες έτσι και στα σιτηρά αυτό το οποίο μας ενδιαφέρει και αυτό για το οποίο γίνονται πολλές έρευνες είναι κατά πόσο τα σιτηρά απορροφούν τα βαρέα μέταλλα. Πιο συγκεκριμένα ψάχνουμε να βρούμε τι είναι αυτό το οποίο τα κάνει πιο ευαίσθητα στην παρουσία τους.

Τα βαρέα μέταλλα χρησιμοποιούνται σε πολλούς τομείς στην καθημερινή ζωή των ανθρώπων όπως στην ιατρική για την παρασκευή φαρμάκων, στην οδοντιατρική για την κατασκευή οδοντιατρικών κραμάτων, τη σαπωνοποιία, την ηλεκτρονική μικροσκοπία για την παραγωγή ηλεκτρονικών ανταλλακτικών και στη μηχανολογία για την παραγωγή κραμάτων και χάλυβα. Επί πρόσθετα συμβάλουν σε βιοχημικές και φυσιολογικές λειτουργίες των ζώντων οργανισμών. Για παράδειγμα στα φυτά συμβάλλουν στην βιοσύνθεση και στον μεταβολισμό τους, αφού αποτελούν συστατικά βασικών ενζύμων. Όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις καθίστανται τοξικά προκαλώντας δυσμενείς παρενέργειες. Σε ζώντες οργανισμούς η αύξηση της συγκέντρωσής τους μπορεί να προκαλέσει τοξικότητα και να επηρεάσει κυτταρικά οργανίδια όπως τις μεμβράνες των κυττάρων, τους πυρήνες, τα μιτοχόνδρια, τις υπο

κυτταρικές δομές και βασικά ένζυμα που εμπλέκονται στους μηχανισμούς για την αποκατάσταση βλαβών (Tchounwou et al, 2012).

Ανεξάρτητα από την πηγή προέλευσής τους έχουν την ικανότητα να μην βιοδιασπώνται και να συσσωρεύονται στα εδάφη, στα ύδατα και μέσω αυτών να εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα. Η συσσώρευσή τους στα φυτά συμβαίνει τόσο στο ριζικό σύστημα όσο και στο υπέργειο τμήμα τους δηλαδή στο βλαστό και τα φύλλα. Ωστόσο οι ρίζες των φυτών για την αντιμετώπιση της υπερβολικής πρόσληψής τους αναπτύσσουν μηχανισμούς ανθεκτικότητας. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει έρευνες σχετικά με την τοξικότητα των ιχνοστοιχείων στα φυτά και τα αποτελέσματα ποικίλουν ανάλογα με το πείραμα και το είδος των φυτών. Ένα γενικό συμπέρασμα μετά από αξιολόγηση των αποτελεσμάτων είναι ότι τα πιο τοξικά ιχνοστοιχεία-μέταλλα για φυτά και μικροοργανισμούς είναι τα εξής:

κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr), νικέλιο (Ni), μόλυβδος (Pb), ψευδάργυρος (Zn), κοβάλτιο (Co), υδράργυρος (Hg) και χαλκός (Cu) (Sharma et al., 2018).

2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

2.1 Ιστορική Αναδρομή σιτηρών

Η ιστορία του ανθρώπινου πολιτισμού και η καλλιέργεια του σιταριού εξελίσσεται παράλληλα εδώ και 12000 χρόνια. Πολλά αρχαιολογικά ευρήματα κατατάσσουν την καλλιέργεια του σιταριού από το 15000 π.Χ. (Gooding and Davies, 1997). Παρόλα αυτά, δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια η περιοχή στην οποία καλλιεργήθηκε για πρώτη φορά, αλλά ούτε και η καταγωγή του αν και επικρατέστερη είναι η Ν.Δ. Ασία (Γκόγκας, 2005).

Σχετικά με την παραγωγή σιταριού επικρατεί η άποψη ότι προήλθε από άγρια αγρωστώδη που φύονταν σε περιοχές της Μέσης Ανατολής. Η εξημέρωσή τους συνέβη, πιθανώς, περίπου το 15.000-10.000 π.Χ. σε μια περιοχή που βρίσκεται στην Εγγύς Ανατολή, την λεγόμενη Μεσοποταμία, (Bozzini, 1988). Στον Ελλαδικό χώρο σύμφωνα με τα αρχαιοβοτανικά ευρήματα η ιστορία εμφάνισής του ξεκινά κατά την Νεολιθική εποχή, όπως φαίνεται από απανθρακωμένους σπόρους που βρέθηκαν στην Θεσσαλία, την Κρήτη και την Πελοπόννησο και χρονολογούνται γύρω στο 7.000 π.Χ. (Valamoti and Kostakis, 2007). Οι Αρχαίοι Έλληνες θεωρούσα ότι η θεά Δήμητρα δίδαξε την καλλιέργεια του σιταριού στον Ελευσίνιο Τριπτόλεμο. Ενώ αντίστοιχα οι Κινέζοι θεωρούσαν ότι το σιτάρι ήταν δώρο του Ουρανού και οι Αιγύπτιοι απέδιδαν την καλλιέργειά του στη θεά Ίσιδα.

2.2 Πλεονεκτήματα σιτηρών και παγκόσμια παραγωγή

Τα σιτηρά αποτελούν μεγάλης σημασίας καλλιέργεια τόσο από βιολογική άποψη όσο και από οικονομική, καθότι κατά κύριο λόγο σε αυτά οφείλεται η διατροφή του ανθρώπου. Το σιτάρι είναι κυρίαρχο δημητριακό στο παγκόσμιο εμπόριο με 650 - 685 εκ. τόνους παραγωγής, 654 - 660 εκ. τόνους καταάλωσης και αποθέματα που προσεγγίζουν περίπου τους 160-190 εκ. τόνους ετησίως (Kthiri, 2018).

Τα πλεονεκτήματα των σιτηρών που τα καθιστούν ιδιαίτερος σημαντικά είναι τα ακόλουθα:

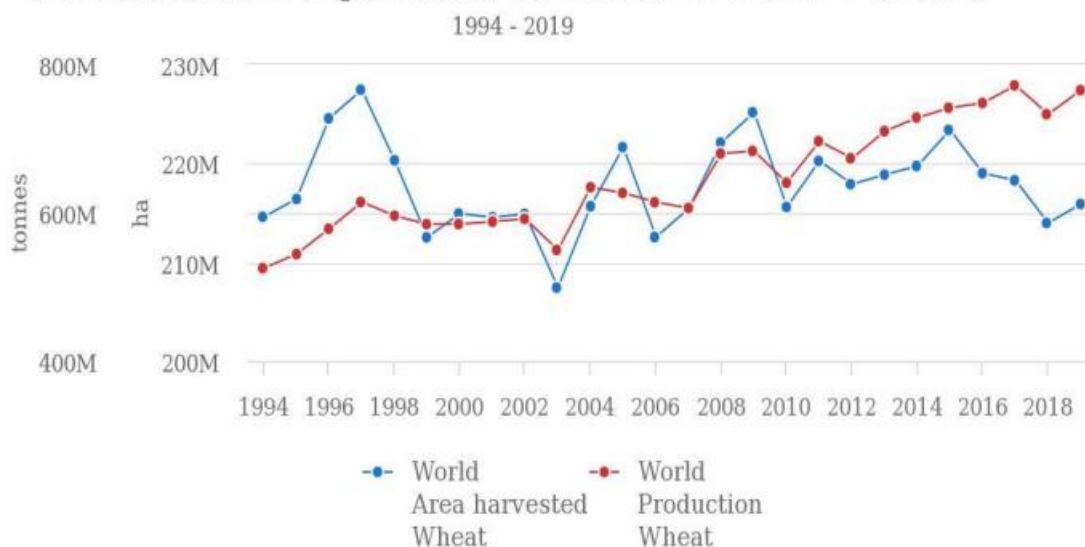
- Προσαρμόζονται πολύ γρήγορα σε διαφορετικές συνθήκες περιβάλλοντος
- Αποτελούν μία από τις βασικότερες τροφές
- Λόγω της μικρής υγρασίας τους αποθηκεύονται και συντηρούνται πολύ εύκολα
- η διαχείρισή τους γίνεται εύκολα με μηχανές
- η καλλιέργειά τους δε μολύνει το περιβάλλον σε τόσο μεγάλο βαθμό όσο άλλες καλλιέργειές (Παπακώστα - Τασοπούλου, 2008).

Πίνακας 2 Σύγκριση παραγωγής σιτηρών τα έτη 2020-2021 (Πηγή: FAOSTAT).

	Χρονολογία	
	2020	2021
Παραγωγή (Ευρωπαϊκή Ένωση)	128 εκατ. τόνοι	137 εκατ τόνοι
Παραγωγή <i>Ρωσία</i>	87 εκατ. τόνοι	79 εκατ τόνοι
Παραγωγή <i>Ουκρανία</i>	26 εκατ τόνοι	20 εκατ τόνοι
Παραγωγή <i>Καναδάς</i>	34 εκατ τόνοι	38 εκατ τόνοι
Παραγωγή <i>Ινδία</i>	109 εκατ τόνοι	110 εκατ τόνοι
Παραγωγή <i>Κίνα</i>	135 εκατ τόνοι	140 εκατ τόνοι

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2 συγκρίνοντας την παραγωγή σιτηρών τα έτη 2020-2021 παρατηρούμε την αύξηση της παραγωγής στην Ευρωπαϊκή ένωση από 128 εκατ. τόνους σε 137 εκατ. τόνους καθώς και αύξηση της παραγωγής σε Καναδά, Ινδία και Κίνα. Μείωση παρατηρείται στην Ρωσία κατά 7 εκατ. τόνους καθώς και στην Ουκρανία κατά 6 εκατ. τόνους.

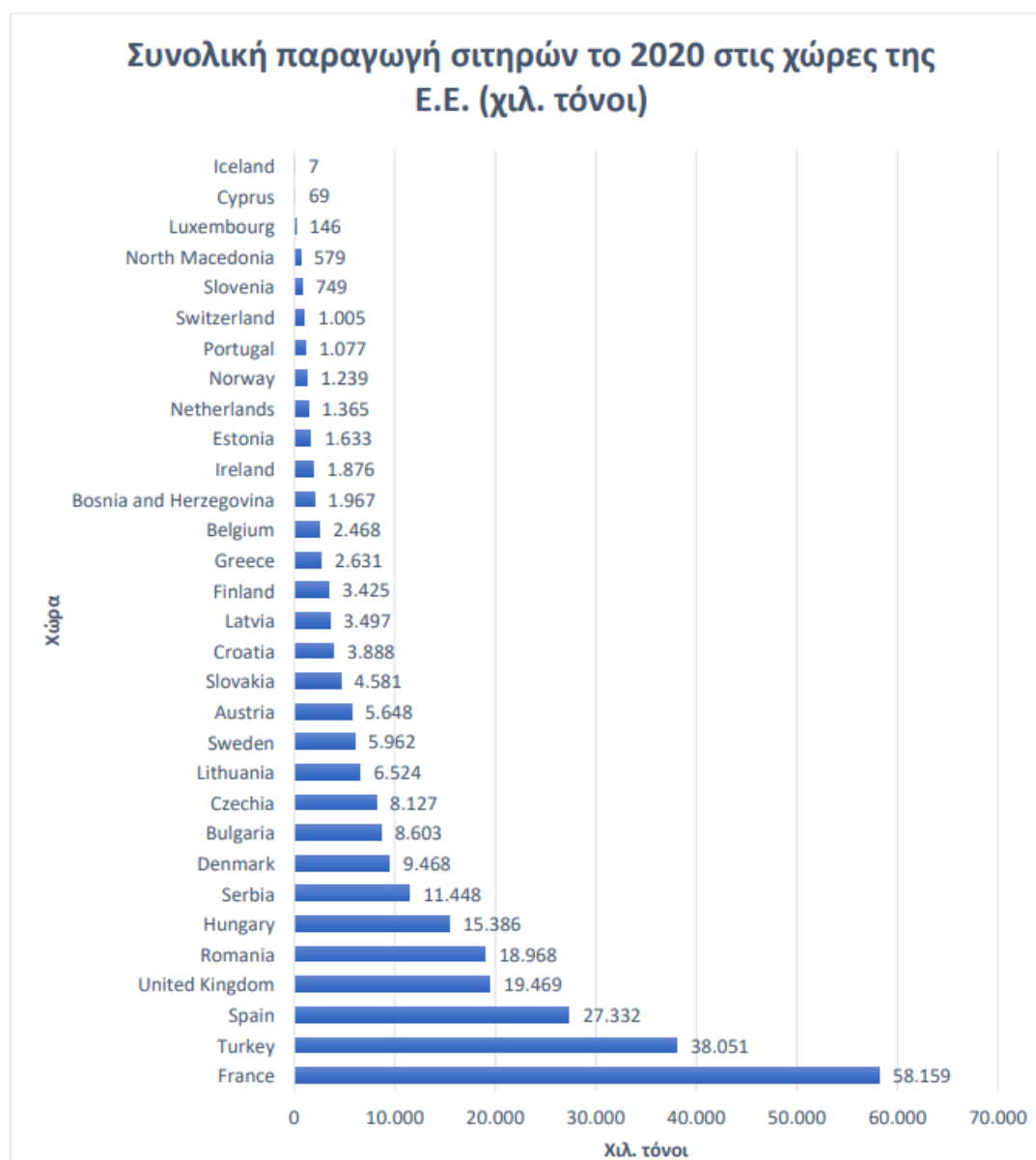
Production/Yield quantities of Wheat in World + (Total)



Σχήμα 3 Παγκόσμια Παραγωγή σιτηρών και παγκόσμια καλλιεργήσιμη έκταση από το 1994-2021 (Πηγή: FAOSTAT 2021).

Κατά το έτος 2018 η παγκόσμια παραγωγή των σιτηρών ανέρχεται στους 2.979 εκατομμύρια τόνους σε σύγκριση με το έτος 2014 όπου η παραγωγή ανερχόταν στους 2.817 εκατομμύρια τόνους, γεγονός που κάνει ευδιάκριτη την αυξητική τάση των σιτηρών σε παγκόσμιο επίπεδο (FAOSTAT, 2021). Από την παραγωγή αυτή το σιτάρι, μαλακό και σκληρό, κατέχει το 26% της παραγωγής σιτηρών δηλαδή 766 εκατομμύρια τόνους, έχοντας αυξητική τάση. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι παρόλο που αυξήθηκε η παραγωγή του σιταριού η

καλλιεργήσιμη έκταση μειώθηκε, συμπεραίνοντας ότι οι ποικιλίες πλέον είναι πιο αποδοτικές. Αυτό διατυπώνεται ολοφάνερα στο παραπάνω Σχήμα 3.



Σχήμα 4 Συνολική παραγωγή σιτηρών το 2020 στις χώρες της Ε.Ε. (χιλ. τόνοι) (Πηγή: Eurostat).

Παρατηρώντας το Σχήμα 4, εύκολα διακρίνεται ότι την κυρίαρχη θέση παραγωγής σιτηρών στην Ευρωπαϊκή ένωση κατέχει η Γαλλία. Με μεγάλη διαφορά, σε δεύτερη θέση έρχεται η Τουρκία καθώς την τέταρτη θέση την κατέχει η Ισπανία.

2.3 Είδη σιτηρών *Triticum spelta* και *Triticum aestivum*

2.3.1 Γενικά

Το γένος *Triticum* περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα ειδών, αλλά μόνο δύο είδη καλλιεργούνται σε μεγάλο βαθμό:

- *Triticum aestivum*, μαλακό σιτάρι ή σιτάρι ψωμιού το οποίο είναι ένα γενετικά εξαπλοειδές σιτάρι με γονιδιώματα A, B και D. *Triticum aestivum* είναι η επιστημονική ονομασία για το μαλακό σιτάρι, το οποίο είναι ένας από τους πιο ευρέως καλλιεργούμενους και καταναλωμένους σπόρους δημητριακών στον κόσμο. Είναι μέλος του γένους σιταριού (*Triticum*) ανήκει στην οικογένεια Poaceae και αναφέρεται συνήθως ως "κοινό σιτάρι". Αποτελεί το κύριο είδος σιταριού που χρησιμοποιείται για την παρασκευή ψωμιού και άλλων προϊόντα με βάση το σιτάρι. Είναι ένα εξαπλοειδές είδος, δηλαδή έχει έξι σετ χρωμοσωμάτων, που προκύπτουν από τον υβριδισμό τριών προγονικών ειδών
- *Triticum durum*, σκληρό σιτάρι ή σιτάρι κατάλληλο για ζυμαρικά το οποίο είναι γενετικά τετραπλοειδές με γονιδιώματα A και B. Η κατανομή των ειδών του γένους βασίζεται στις ομάδες χρωμοσωμάτων οι οποίες είναι A B και D. Ανάλογα με τον αριθμό των ομάδων διακρίνονται σε διπλοειδή AA ($2n = 14$), τετραπλοειδή AABB ($2n = 28$), και εξαπλοειδή AABBDD ($2n = 42$) (Eversole, et al, 2014). Τα κυριότερα είδη σιταριού είναι το εξαπλοειδές *Triticum aestivum* var. *dicoccum*, κοινός γνωστό ως το μαλακό σιτάρι για το ψωμί και το *T. turgidum* var. *Durum*, σκληρό σιτάρι για ζυμαρικά. Το γονιδίωμα του *T. aestivum* με το πέρασ του χρόνου έχει σχηματιστεί από πολλαπλή υβριδοποίηση από τρία διαφορετικά είδη σιταριού, με αποτέλεσμα σήμερα το είδος αυτό να είναι πρώτο στην κατανάλωση (Eversole et. al., 2014). Ακολουθούν είδη σιταριών σε χαμηλή διαθεσιμότητα όπως το *T. monococcum* var. *monococcum* ως διπλοειδές, το *T. Turgidum* var. *dicoccum* ως τετραπλοειδές και το *T. Aestivum* var. *spelta* ως εξαπλοειδές σιτάρι (Shewry, Hey, 2015).
- Το *Triticum spelta* είναι η επιστημονική ονομασία του spelt, που είναι ένας αρχαίος κόκκος δημητριακών. Είναι είδος σιταριού (*Triticum*) και συχνά θεωρείται μακρινός συγγενής των σύγχρονων ποικιλιών σιταριού. Το Spelt καλλιεργείται εδώ και χιλιάδες χρόνια και κάποτε ήταν βασικό σιτάρι σε πολλά μέρη της Ευρώπης. Είναι ένα εξαπλοειδές σιτάρι, που σημαίνει ότι έχει έξι σετ χρωμοσωμάτων. Η γενετική σύνθεση του spelt είναι διαφορετική από εκείνη των σύγχρονων ποικιλιών σιταριού όπως το *Triticum aestivum* (μαλακό σιτάρι), οι οποίες έχουν υποστεί σημαντικές αναπαραγωγικές και γενετικές τροποποιήσεις (Shewry, P. R., 2009).

2.3.2 Μορφολογία και ιδιότητες

Μαλακό σιτάρι: Οι κόκκοι του συγκεκριμένου είδους σιταριού είναι μεγαλύτεροι και παχυλότεροι σε σύγκριση με άλλα είδη σιταριού. Έχουν σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε γλουτένη, η οποία συμβάλλει στην ελαστικότητα και τη δομή της ζύμης όταν αναμιγνύεται με νερό, καθιστώντας την κατάλληλη για το ψήσιμο ψωμιού, αρτοσκευασμάτων και άλλων προϊόντων με βάση το σιτάρι. (Shewry, P. R. 2009).

Το μαλακό σιτάρι είναι πλούσιο σε υδατάνθρακες, διαιτητικές ίνες και διάφορα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά. Παρέχει μια καλή πηγή ενέργειας και περιέχει πρωτεΐνες, βιταμίνες (όπως βιταμίνες Β) και μέταλλα (συμπεριλαμβανομένου του σιδήρου και του ψευδαργύρου). Η διατροφική σύνθεση μπορεί να ποικίλλει μεταξύ των διαφορετικών ποικιλιών σιταριού και των συνθηκών καλλιέργειας. Η ποικιλία αυτή υπήρξε πρωταρχική καλλιέργεια σε πολλές χώρες λόγω της υψηλής παραγωγικότητας, της ευρείας προσαρμοστικότητας και των διαφορετικών γαστρονομικών χρήσεων. Χρησιμοποιείται σε διάφορες μορφές, όπως σιτάρι ολικής αλέσεως, αλεύρι σίτου, σμιγδάλι και πίτουρο, και χρησιμεύει ως βασικό συστατικό σε ένα ευρύ φάσμα προϊόντων διατροφής. Παράλληλα είναι γνωστό για την ευελιξία και την προσαρμοστικότητά του, γεγονός που τον καθιστά βασική καλλιέργεια σε πολλές περιοχές. Έχει υποστεί εκτεταμένες προσπάθειες εξημέρωσης και αναπαραγωγής για αιώνες, με αποτέλεσμα πολυάριθμες ποικιλίες και ποικιλίες προσαρμοσμένες σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες και σκοπούς.

Triticum Spelta: Οι κόκκοι του spelt φέρουν ένα σκληρό εξωτερικό φλοιό που πρέπει να αφαιρεθεί πριν από την κατανάλωση ή την επεξεργασία. Στη συνέχεια, αλέθονται σε αλεύρι, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες μαγειρικές εφαρμογές, όπως ψωμί, ζυμαρικά, μπισκότα και κέικ. Το αλεύρι όλυρας έχει κερδίσει δημοτικότητα λόγω της μοναδικής γεύσης, του διατροφικού του προφίλ και των πιθανών οφελών για άτομα με ήπιες ευαισθησίες στη γλουτένη.

Ενώ το spelt περιέχει γλουτένη, ορισμένα άτομα με μικρή ευαισθησία στη γλουτένη μπορεί να βρουν το spelt πιο ανεκτό από τις σύγχρονες ποικιλίες σιταριού λόγω των διαφορών στη δομή του στη γλουτένη. Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το spelt δεν είναι κατάλληλο για άτομα με σοβαρή δυσανεξία στη γλουτένη (κοιλιοκάκη), καθώς εξακολουθεί να περιέχει γλουτένη έστω και σε πολύ μικρά ποσοστά.

Επίσης είναι γνωστό για τη γεύση του ξηρού καρπού και την ελαφρώς πιο γλυκιά γεύση του σε σύγκριση με το κοινό σιτάρι. Έχει διαφορετική θρεπτική σύνθεση, που περιέχει θρεπτικά συστατικά όπως φυτικές ίνες, πρωτεΐνες, βιταμίνες του συμπλέγματος Β και μέταλλα όπως μαγνήσιο και σίδηρο.

2.3.3 Σύγκριση *Triticum aestivum* και *Triticum spelta*

Το *Triticum aestivum* (μαλακό σιτάρι) και το *Triticum spelta* είναι δύο είδη σιτηρών, τα οποία έχουν κάποιες βασικές διαφορές όσον αφορά τα χαρακτηριστικά, την γεύση και τις χρήσεις τους.

Α) Βοτανική Ταξινόμηση: Το *Triticum spelta* και το *Triticum aestivum* ανήκουν στην ίδια βοτανική οικογένεια, *Poaceae* και στο ίδιο γένος, *Triticum*. Ωστόσο, είναι διαφορετικά είδη. Ancient Grain εναντίον Modern Wheat. Το spelt θεωρείται αρχαίο σιτάρι, που καλλιεργείται εδώ και χιλιάδες χρόνια. Από την άλλη πλευρά, το σιτάρι το οποίο αναφέρετε συνήθως σε σύγχρονες ποικιλίες είναι το *Triticum aestivum*.

Β) Περιεκτικότητα σε γλουτένη: Τόσο το *Triticum aestivum* όσο και το *Triticum spelta* περιέχουν γλουτένη, η οποία είναι ένα μείγμα πρωτεϊνών που παρέχει ελαστικότητα και δομή στη ζύμη. Ωστόσο, η δομή της γλουτένης στο spelt είναι διαφορετική από αυτή στο μαλακό σιτάρι και ορισμένα άτομα με ευαισθησία στη γλουτένη μπορεί να βρουν πιο μικρό ποσοστό γλουτένης στο spelt.

Γ) Γεύση και υφή: Το spelt έχει μια χαρακτηριστική γεύση ξηρών καρπών και μια ελαφρώς πιο γλυκιά γεύση σε σύγκριση με το μαλακό σιτάρι ενώ και η υφή του είναι πιο απαλή. Αυτές οι διαφορές μπορούν να επηρεάσουν τη γεύση και την υφή των αρτοσκευασμάτων.

Δ) Διατροφικό προφίλ: Έχουν παρόμοια διατροφικά προφίλ, καθώς και τα δύο είναι καλές πηγές υδατανθράκων, φυτικών ινών και διαφόρων βιταμινών και μετάλλων. Ωστόσο, η ειδική σύνθεση θρεπτικών συστατικών μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τη ποικιλία. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ενώ το spelt μπορεί να είναι μια βιώσιμη εναλλακτική λύση για ορισμένα άτομα με ήπιες ευαισθησίες στη γλουτένη, όσοι έχουν κοιλιοκάκη ή σοβαρή δυσανεξία στη γλουτένη θα πρέπει να το αποφεύγουν, καθώς εξακολουθεί να περιέχει γλουτένη σε χαμηλά ποσοστά.

Πίνακας 3 Θρεπτική αξία αλεύρου ολικής άλεσης (USDA 2013)

	Τιμή ανά 100 g		Τιμή ανά 100 g
Άμεσα		Βιταμίνες	
Νερό	10,74 g	Βιταμίνη C, ολικό ασκορβικό οξύ	0 mg
Ενέργεια	340 kcal	Θειαμίνη	0,502 mg
Πρωτεΐνη	13,21 g	Ριβοφλαβίνη	0,165 mg
Ολικά λιπίδια (λίπος)	2,5 g	Νιασίνη	4,957 mg
Υδατάνθρακες, από τη διαφορά	71,97 g	Βιταμίνη B-6	0,407 mg
Ίνες, ολικές διατητικές	10,7 g	Φυλλικό οξύ, DFE	44 μg
Σάκχαρα, ολικά	0,41 g	Βιταμίνη B-12	0 μg
Μέταλλα		Βιταμίνη A, RAE	0 μg
Ασβέστιο, Ca	34 mg	Βιταμίνη A, IU	9 IU
Σίδηρος, Fe	3,6 mg	Βιταμίνη E (α-τοκοφερόλη)	0,71 mg
Μαγνήσιο, Mg	137 mg	Βιταμίνη D (D2 + D3)	0 μg
Φώσφορος, P	357 mg	Βιταμίνη D	0 IU
Κάλιο, K	363 mg	Βιταμίνη K (φυλλοκινόνη)	1,9 μg
Νάτριο, Na	2 mg	Λιπίδια	
Ψευδάργυρος, Zn	2,6 mg	Λιπαρά οξέα, ολικά κεκορεσμένα	0,43 g
		Λιπαρά οξέα, ολικά μονοακόρεστα	0,283 g
		Λιπαρά οξέα, ολικά πολυακόρεστα	1,167 g
		Χοληστερόλη	0 mg

Στον Πίνακα 3 παρατηρούμε την θρεπτική αξία του αλεύρου ολικής άλεσης ανά 100g



Εικόνα 1. Μορφολογικές διαφορές μεταξύ *Spelta* και *Aestivum*

2.4 Καλλιεργητικές μέθοδοι

Συμβατική καλλιέργεια: Ορίζεται η καλλιέργεια η οποία στηρίζεται σε πολύ μεγάλο ποσοστό στην χρήση συνθετικών και χημικών φυτοπροστατευτικών φαρμάκων. Με την συμβατική καλλιέργεια επιτυγχάνεται μεγαλύτερος όγκος παραγωγής αγροτικών προϊόντων. Ως συμβατική γεωργία ορίζεται οποιοδήποτε είδος γεωργίας στοχεύει στην αυξημένη παραγωγή χωρίς να λαμβάνει υπόψη τις βραχυπρόθεσμες όπως και τις μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στους πόρους της γης (Βακαλουνάκης, 2007).

Βιολογική καλλιέργεια: Ορίζεται η καλλιέργεια η οποία στηρίζεται σε φυσικές διεργασίες και στην μη χρήση χημικών λιπασμάτων, φαρμάκων και χημικών για την απομάκρυνση ζιζανίων και διαφόρων παραγόντων που θα επηρεάσουν την ανάπτυξη του φυτού. Στην βιολογική καλλιέργεια χρησιμοποιούνται μέθοδοι όπως οι αμειψισπορά και η ανακύκλωση φυτικών και ζωικών υπολειμμάτων που διατηρούν την φυσική ισορροπία και γονιμότητα των εδαφών. Η βιολογική παραγωγή αξιοποιεί κάθε νέα επιστημονική γνώση στο βαθμό που αυτή λειτουργεί σε αρμονία με τις φυσικές διαδικασίες.

2.4.1 Σύγκριση βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας

Η συμβατική γεωργία θεωρείται η κύρια μορφή γεωργίας διότι τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό. Οι δύο κύριοι λόγοι επιλογής της συμβατικής γεωργίας είναι οι εξής:

1. αύξηση παραγωγικότητας
2. ενίσχυση κερδοφορίας λόγω των μαζικών παραγωγών

Τα 2 παραπάνω θετικά χαρακτηριστικά της συμβατικής γεωργία ίσχυαν τα πρώτα χρόνια εφαρμογής της, καθώς στη συνέχεια η εντατικοποίηση της χρήσης της δημιούργησε προβλήματα στον αγροτικό πληθυσμό και όχι μόνο.

Τα σημαντικότερα προβλήματα που δημιούργησε η αλόγιστη χρήση της είναι τα εξής:

- Μεγάλη μείωση τιμών και υπερπροσφορά αγροτικών προϊόντων
- Δυσλειτουργίες στον τρόπο άσκησης της αγροτικής πολιτικής και εντατική χρήση ορυκτών καυσίμων με αποτέλεσμα συμβολή στην ρύπανση του αέρα (πετρέλαιο, βενζίνη)
- Υποβάθμιση της ασφάλεια και της ποιότητας των παραγόμενων προϊόντων (μαζική παραγωγή, μη έλεγχος ποιότητας) με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι δαπάνες για αποζημιώσεις, επιδοτήσεις ή αποσύρσεις.
- Κατασκευή έργων αξιοποίησης υδάτινων πόρων με ανεξέλεγκτο και αυθαίρετο τρόπο
- Εστίαση ενδιαφέροντος στη μονομερή γεωργική ανάπτυξη
- Υποβάθμιση των περισσότερων εδαφών με την χρήση λιπασμάτων και φυτοαρμάκων
- Διαταραχή βιοποικιλότητας
- Αύξηση κοινωνικών προβλημάτων
- Αύξηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων σε αγροοικοσυστήματα

Η αναθεώρηση του τρόπου εφαρμογής της συμβατικής γεωργίας και της διερεύνησης των επιπτώσεών της στο περιβάλλον και στην υγεία του σύγχρονου ανθρώπου οδήγησε στην αύξηση των εισροών στον χώρο των αγρο-οικοσυστημάτων, με απώτερο σκοπό την αύξηση της παραγωγής και την αντιμετώπιση των ποικίλων προβλημάτων που δημιούργησε η συμβατική γεωργία. Στο πλαίσιο αυτό δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην ανάπτυξη της βιολογικής γεωργίας. Το συγκεκριμένο είδος γεωργίας αποτελεί έναν από τους εξελισσόμενους τομείς στην Ε.Ε, καθώς οι γεωργικές εκτάσεις που χρησιμοποιούνται για τη βιολογική γεωργία στην ΕΕ αυξάνονταν κατά μέσο όρο κατά περίπου 1 εκατομμύριο/έτος. Σήμερα υπάρχουν σε ολόκληρη την ΕΕ πάνω από 186.000 γεωργικές εκμεταλλεύσεις με βιολογικές καλλιέργειες (Eurostat 2023).

Οι απαιτήσεις της βιολογικής καλλιέργειας είναι οι εξής:

- Διαχείριση εδάφους: Οι βιολογικοί αγρότες χρησιμοποιούν πρακτικές όπως εναλλαγές καλλιεργειών, και κομποστοποίηση για να διατηρήσουν υγιές έδαφος πλούσιο σε οργανική ουσία, θρεπτικά συστατικά και ωφέλιμους μικροοργανισμούς.
- Διαχείριση παρασίτων και ασθενειών: Χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός μεθόδων για τη διαχείριση παρασίτων και ασθενειών.
- Διαχείριση ζιζανίων: Οι βιολογικοί αγρότες χρησιμοποιούν τεχνικές όπως το σάπιασμα, το βοτάνισμα με το χέρι και η μηχανική καλλιέργεια για τον έλεγχο των ζιζανίων χωρίς τη χρήση συνθετικών ζιζανιοκτόνων.
- Σπόροι μη GMO: Οι καλλιέργειές είναι απαλλαγμένες από γενετικά τροποποιημένους οργανισμούς.
- Βιοποικιλότητα: Οι παραγωγοί βιολογικών προϊόντων στοχεύουν στην προώθηση της βιοποικιλότητας χρησιμοποιώντας διαφορετικά είδη καλλιεργειών και διατηρώντας τους φυσικούς οικοτόπους στα αγροκτήματα τους.

- Διαχείριση νερού: Χρησιμοποιούνται πρακτικές όπως η συλλογή βρόχινου νερού και η επιλογή καλλιεργειών οι οποίες δεν απαιτούν για την ανάπτυξή τους πολύ νερό με σκοπό τη διατήρηση των υδάτινων πόρων.
- Κοινωνική ευθύνη: Οι βιοκαλλιεργητές δίνουν προτεραιότητα στις δίκαιες εργασιακές πρακτικές και υποστηρίζουν την ευημερία των εργαζομένων τους.

(Reganold, et al., 2016)

Σύμφωνα με την τρέχουσα δέσμη πολιτικών και παραδοχών της αγοράς, αναμένεται ότι η ανάπτυξη της βιολογικής γης θα μπορούσε να παραμείνει ισχυρή την περίοδο 2020-2030. Το μερίδιο των βιολογικών καλλιεργειών επί της συνολικής καλλιεργήσιμης γης αυξήθηκε από 5,5% το 2012 σε 8% το 2018. Μέχρι το 2030, το μερίδιο αυτό θα μπορούσε να αυξηθεί κατά 4% επιπλέον και να φτάσει το 12%, και πιθανώς περισσότερο με προληπτικές πολιτικές και ευνοϊκές συνθήκες αγοράς (European Commission, 2020).

2.4.2 Στόχοι της βιολογικής γεωργίας

Οι στόχοι της βιολογικής γεωργίας μπορεί να ποικίλλουν ανάλογα με την προσέγγιση και τους στόχους του αγρότη ή του οργανισμού, αλλά ορισμένοι κοινοί στόχοι περιλαμβάνουν:

Την παραγωγή υγιεινών τροφίμων: Η βιολογική γεωργία στοχεύει στην παραγωγή τροφίμων απαλλαγμένων από συνθετικά φυτοφάρμακα και λιπάσματα και έχει υψηλή θρεπτική αξία. Η χρήση φυσικών μεθόδων για τον έλεγχο των παρασίτων και των ασθενειών και για τη βελτίωση της υγείας του εδάφους, μπορεί επίσης να οδηγήσει σε υγιέστερες καλλιέργειες και υγιέστερα ζώα.

Την προστασία του περιβάλλοντος: Η βιολογική γεωργία επιδιώκει να ελαχιστοποιήσει τις επιπτώσεις της γεωργίας στο περιβάλλον χρησιμοποιώντας βιώσιμες πρακτικές που προάγουν τη βιοποικιλότητα, εξοικονομούν νερό και ενέργεια και μειώνουν τη διάβρωση και τη ρύπανση του εδάφους. Αυτό μπορεί να περιλαμβάνει τεχνικές όπως η αμειψισπορά και η φυσική καταπολέμηση παρασίτων.

Την δημιουργία υγιούς εδάφους: Τονίζει τη σημασία του υγιούς εδάφους, το οποίο αποτελεί τη βάση για υγιείς καλλιέργειες και ζώα. Τεχνικές όπως η κομποστοποίηση, η αμειψισπορά και η χρήση καλλιεργειών κάλυψης μπορούν να βελτιώσουν τη γονιμότητα και τη δομή του εδάφους και να μειώσουν την ανάγκη για συνθετικά λιπάσματα.

Την υποστήριξη των τοπικών κοινοτήτων: Η βιολογική γεωργία μπορεί να βοηθήσει στην υποστήριξη των τοπικών κοινοτήτων παρέχοντας φρέσκα, υγιεινά τρόφιμα, δημιουργώντας θέσεις εργασίας και προωθώντας τις τοπικές οικονομίες. Συχνά περιλαμβάνει μικρότερες, οικογενειακές φάρμες, οι οποίες μπορούν να βοηθήσουν στη διατήρηση των αγροτικών κοινοτήτων και παραδόσεων (IFOAM 2023).

Πίνακας 4 Μέσες αποδόσεις βιολογικής καλλιέργειας σε σύγκριση με τις συμβατικές αποδόσεις (de Ponti et al., 2012, Ponisio et al., 2015, Seufert et al., 2012)

Μέσες αποδόσεις βιολογικής καλλιέργειας σε σύγκριση με τις συμβατικές αποδόσεις (αποτελέσματα από παγκόσμιες μετα-αναλύσεις)			
Meta-analyses (Μετα-αναλύσεις)			
Καλλιέργεια	Seufert et al. (2012)	de Ponti et al. (2012)	Ponisio et al. (2015)
Σιτηρά	-26%	-21%	-22%
Ρίζες και κόνδυλοι	Δεν περιλαμβάνονται	-26%	-29%
Ελαιούχοι σπόροι	-11%	-26%	-12%
Όσπρια	-10%	-12%	-15%
Φρούτα	-3%	-28%	-8%
Λαχανικά	-33%	-20%	-13%
Όλες οι καλλιέργειες	-25%	-20%	-19%

Πολλές επιστημονικές αναλύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια φανερώνουν μεγάλη διαφορά στις αποδόσεις μεταξύ των βιολογικών και των συμβατικών καλλιεργειών. Στον Πίνακα 4 συνοψίζονται τα αποτελέσματα. Τα χάσματα απόδοσης υποδηλώνουν ότι απαιτείται περισσότερη γη για την παραγωγή της ίδιας ποσότητας παραγωγής με βιολογικές μεθόδους απ' ό,τι με συμβατικές.

Εκτός της ανάγκης για περισσότερη χρήση γης όπως αναπαρίσταται και στον Πίνακα 4 υπάρχουν και άλλα αρνητικά χαρακτηριστικά κατά την βιολογική καλλιέργεια. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που συμβάλουν σε αυτά τα αρνητικά χαρακτηριστικά είναι οι εξής:

- Ανάγκη περισσότερων ωρών εργασίας
- Μειωμένη παραγωγικότητα
- Υψηλό κόστος παραγωγής
- Δυσκολίες στον τρόπο εμπορίας
- Ανάγκη εξειδικευμένων γνώσεων και κατάρτισης αγροτών (Βακαλουνάκης, 2007).

Τα τελευταία χρόνια η εμφάνιση των βιολογικών προϊόντων στην αγορά έχει αυξηθεί αισθητά, λόγω της θετικής άποψης που επικρατεί για αυτά από μεγάλο μέρος της κοινωνίας. Η κατανόηση της έννοιας των βιολογικών προϊόντων στη διατροφή, ειδικά για τις νεαρές ηλικίες που στην σύγχρονη εποχή μπορούν να ενημερώνονται μέσω πολλών κοινωνικών δικτύων είναι υψίστης σημασίας. Τις περισσότερες φορές όμως η ενημέρωση μέσω αυτών των δικτύων είναι ελλιπής και λανθασμένη σε σχέση για τη βιολογική παραγωγή και τα βιολογικά προϊόντα. Με αποτέλεσμα να περιπλέκονται οι απόψεις των καταναλωτών για αυτά. Επομένως, για την καλύτερη ενημέρωση, παρακάτω παραθέτονται κάποια χαρακτηριστικά των προϊόντων που παράγονται είτε με βιολογική είτε με συμβατική γεωργία τα οποία είναι αποδεδειγμένα από επιστημονικές μελέτες.

Τα βιολογικά προϊόντα δεν είναι πιο υγιεινά από τα συμβατικά. Η αλήθεια είναι ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί αναφέρει ότι τα βιολογικά τρόφιμα είναι πιο υγιεινά από τα συμβατικά τρόφιμα αλλά εξίσου υγιεινά με αυτά. Συγκεκριμένα, είχε παρατηρηθεί αρχικά ότι τα βιολογικά περιέχουν αυξημένες ποσότητες βιταμίνης C, φωσφόρου, σιδήρου και χαμηλότερες ποσότητες νιτρικών. Μία άλλη έρευνα κατέληγε στο ότι τα βιολογικά προϊόντα υπερτερούν σε βιταμίνη C, αντιοξειδωτικά και ωμέγα-3 λιπαρά οξέα. Σαν συμπέρασμα, ανακοινώθηκε ότι ίσως να υπάρχουν διαφορές σε συγκεκριμένα είδη τροφίμων, όπως είναι τα φρούτα και τα λαχανικά, αλλά πολλά αποτελέσματα δεν είναι στατιστικά σημαντικά. Επομένως, απαιτούνται περαιτέρω αναζητήσεις ερευνών πάνω στο θέμα, ώστε να κατανοηθούν πλήρως οι διαφορές των βιολογικών προϊόντων έναντι των συμβατικών και να διεξαχθούν τα σωστά συμπεράσματα. (Miller.2016). Έχει αποδειχθεί ότι η κατανάλωση βιολογικών προϊόντων συμβάλλει στη μείωση έκθεσης σε φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα, με σκοπό να προστατεύονται οι ανθρώπινοι οργανισμοί. Ειδικότερα, η κατανάλωση ελαττώνει την παρουσία αλλεργιογόνων καταστάσεων και μειώνει το ποσοστό εμφάνισης χρόνιων παθήσεων. Όμως παραμένει ασαφές αν αυτά θεωρούνται πιο υγιεινά ή όχι από τα συμβατικά επειδή οι μελέτες που έγιναν σε ανθρώπους δεν θεωρούνται ικανοποιητικές.

Κατά τη βιολογική παραγωγή χρησιμοποιούνται φυτοφάρμακα, μυκητοκτόνα τα οποία όμως είναι ιδικά και κατάλληλα για τέτοια χρήση. Αυτά προέρχονται από φυσικές πηγές. Είναι διαφορετικά από τα φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται στις συμβατικές καλλιέργειες, καθώς εκείνα είναι γενετικά συνθετικά. Με βάση τις έρευνες που έχουν γίνει πάνω σε αυτό το θέμα αποδείχτηκε ότι υπάρχουν και φυτοφάρμακα για βιολογικές καλλιέργειες τα οποία σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι βλαβερά για την υγεία (Miller.2016).

Τα βιολογικά τρόφιμα είναι 47% υψηλότερα σε τιμές μέσου κόστους από τα αντίστοιχα συμβατικά είδη τροφίμων. Σε αυτή την διαφορά συμβάλλει η άποψη ότι θεωρούνται υγιεινά και καλύτερης ποιότητας από τα συμβατικά με αποτέλεσμα να πωλούνται σε αυξημένες τιμές στους καταναλωτές. Επομένως, αρκετές είναι οι εταιρείες τροφίμων που εκμεταλλεύονται αυτή την άποψη για προσωπικό τους όφελος και δημιουργούν ένα διαφορετικό μοτίβο στις τιμές πώλησης των βιολογικών προϊόντων.

Ωστόσο το κόστος παραγωγής των βιολογικών προϊόντων αυξάνεται και λόγω της πιο δαπανηρής διαδικασίας παραγωγής.

1. Ένα συμβατικό αγρόκτημα για να μετατραπεί σε ένα πιστοποιημένα βιολογικό αγρόκτημα πρέπει να περάσει από το στάδιο της μεταβατικής περιόδου. Οι καλλιεργητές οφείλουν να πραγματοποιήσουν τις απαραίτητες αλλαγές που χρειάζεται

για να ανταποκρίνονται οι καλλιέργειες τους στις απαιτήσεις των νομικών αρχών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την οικονομική επιβάρυνση των αγροτών.

2. Ακριβότερες τεχνικές παραγωγής. Στην βιολογική γεωργία οι αγρότες εξαρτώνται από τη χειρονακτική εργασία, τα διαφορετικά μέσα διαχείρισης της γονιμότητας και τις ειδικές πρακτικές κτηνοτροφίας. Ένα κλασικό παράδειγμα είναι η προστασία των καλλιεργειών από παθογόνους οργανισμούς. Στη συμβατική γεωργία γίνεται χρήση συνθετικών λιπασμάτων καθώς και γενετικά τροποποιημένων καλλιεργειών. Σε αντίθεση με τη βιολογική γεωργία, κατά την οποία προτιμώνται φυσικά υλικά από οργανικά ζώα (π.χ. κοπριά) (Sprangler C, DM.2012).

2.4.3 Βαρέα μέταλλα μάκρο και μικρο στοιχεία

Ο όρος βαρέα μέταλλα χρησιμοποιείται για την περιγραφή των μετάλλων και των μεταλλοειδών με πυκνότητα μεγαλύτερη από 5g/cm^3 (Alloway, 2013). Τα βαρέα μέταλλα εντοπίζονται σε μικρές ποσότητες στα εδάφη και στα πετρώματα. Στα βαρέα μέταλλα ανήκουν τα στοιχεία Mo, Co, Hg, Pb, Cd, Cr, Ni και As από τα οποία άλλα είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών και άλλα για την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Στην συγκεκριμένη εργασία ασχοληθήκαμε με την ανίχνευση Cd, Pb, Ni, Cr, As.

Οι χημικές ουσίες οι οποίες είναι απαραίτητες στους ζωντανούς οργανισμούς χωρίζονται σε δυο κατηγορίες, τα μακροθρεπτικά συστατικά και τα μικροθρεπτικά συστατικά.

Τα μακροθρεπτικά συστατικά είναι απαραίτητα σε μεγάλες ποσότητες καθώς είναι κρίσιμα για τη δημιουργία πρωτοπλάσματος (το ζων περιεχόμενο ενός κυττάρου). Ανάλογα με τα διαφορετικά συστήματα ταξινόμησης που υπάρχουν, στα μακροθρεπτικά συστατικά μπορεί να κατατάσσονται και επιπλέον θρεπτικά συστατικά, ενώ άλλες φορές ανήκουν στα μικροθρεπτικά. Μακροθρεπτικά συστατικά θεωρούνται το κάλιο (K), ο φωσφόρος (P), το θείο (S) και το ασβέστιο (Ca) (Stratton et al 2003).

Τα μικροθρεπτικά συστατικά ή ιχνοστοιχεία είναι επίσης απαραίτητα αλλά σε μικρότερες ποσότητες. Έχουν κρίσιμο ρόλο στη δημιουργία των ενζύμων. Σημαντικά ιχνοστοιχεία είναι ο χαλκός (Cu), ο ψευδάργυρος (Zn), ο σίδηρος (Fe), το βόριο (B), και το μαγνήσιο (Mg) το οποίο συμμετέχει στη σύσταση της χλωροφύλλης.

Παρακάτω αναλύονται όλα τα μέταλλα τα οποία αναλύθηκαν σε αυτή την εργασία.

1. Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός αποτελεί σημαντικό ιχνοστοιχείο ζωτικής σημασίας για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Το φυσικό του χρώμα είναι ερυθρό και σχηματίζει ανθρακικά άλατα, θειικά ιόντα και σουλφίδες. Στην φύση τον συναντάμε κυρίως στα βασαλτικά και ηφαιστειογενή πετρώματα. Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες που αυξάνουν τη συγκέντρωση χαλκού στα επιφανειακά εδάφη είναι η βιομηχανική χρήση του, τα λιπάσματα, τα φυτοφάρμακα και η ιλύς του βιολογικού καθαρισμού. Η τιμή συγκέντρωσης του χαλκού στα εδάφη κυμαίνεται από 1,9 μέχρι 63 mg Cu kg^{-1} (Μήτσιος, 2004).

Για την ανάπτυξη των φυτών η απαίτηση σε χαλκό κυμαίνεται από 4-15 mg/kg και σπάνια ξεπερνά τα 20 mg/kg (Oorts, 2013). Η εδαφική περιεκτικότητα σε χαλκό αυξάνεται αφού έχει

την ιδιότητα μεγάλης αντοχής στην έκπλυση από τη βροχή, με αποτέλεσμα την εμφάνιση τοξικής δράσης στα φυτά. Τα συμπτώματα της τοξικότητας είναι η εμφάνιση χλωρωτικών φύλλων εξαιτίας της καταστροφής και διόγκωσης των κυττάρων της ρίζας με άμεσο αποτέλεσμα τη μειωμένη απορρόφηση ιχνοστοιχείων και την αναστολή.

Για τον ανθρώπινο οργανισμό αποτελεί βασικό ιχνοστοιχείο καθώς συμβάλλει στο μεταβολισμό υδατανθράκων, στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και στην πρόσληψη των ελεύθερων ριζών. Επίσης εμφανίζει πολλαπλές χρήσεις στην ηλεκτροβιομηχανία για την παραγωγή αγωγών, καλωδίων, χρησιμοποιείται επίσης στον τομέα της χημείας για την ανίχνευση σακχάρων και στον χρωματισμό γυαλιού.

2. Ψευδάργυρος (Zn):

Ο ψευδάργυρος σε μικρές ποσότητες είναι σημαντικό θρεπτικό στοιχείο για όλους ζωντανούς οργανισμούς. Η κατανομή του ψευδαργύρου στο εδαφικό περιβάλλον και οι τυπικές συγκεντρώσεις του κυμαίνονται από 100-300 mg/kg. Ο μέσος όρος παγκοσμίως υπολογίζεται σε 64 mg/kg. Μεγαλύτερες ποσότητες ψευδαργύρου βρίσκουμε σε ασβεστολιθικά και οργανικά εδάφη. Οι βασικές πηγές αύξησης στο έδαφος είναι γεωγενείς διαδικασίες και ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η ανεπάρκεια ψευδαργύρου στα φυτά παρατηρείται όταν το φυτό περιέχει λιγότερο από 20 mg/kg ενώ τοξικές επιδράσεις παρουσιάζονται όταν οι συγκεντρώσεις υπερβαίνουν τα 300-400 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001).

Ο ψευδάργυρος είναι ένα σκληρό και στιλπνό μέταλλο, λόγω των ιδιοτήτων αυτών χρησιμοποιείται κυρίως ως προστατευτικό υλικό του χάλυβα και του σιδήρου από τη διάβρωση. Χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία και στις κατασκευές κτηρίων αφού ποσίδει ανθεκτικότητα και αντοχή. Ο ψευδάργυρος αποτελεί βασικό συστατικό για την δημιουργία κραμάτων όπως είναι ο μπρούτζος. Παράλληλα διάφορες ενώσεις του έχουν χρησιμότητα στην καθημερινότητα σε πολλά προϊόντα όπως σε καλλυντικά, αλοιφές, βερνίκια και άλλα. Ακόμη χρησιμοποιείται σε γεωργικά λιπάσματα για εδαφοβελτίωση και σε μεγάλη γκάμα εντομοκτόνων (Μεγαδούκα, 2011).

3. Σίδηρος (Fe):

Ο σίδηρος (Fe) είναι ένα φυσικό στοιχείο που βρίσκεται σε πολλές διαφορετικές μορφές στη φύση. Ακολουθούν μερικά κοινά παραδείγματα:

Σιδηρομετάλλευμα: Ο σίδηρος βρίσκεται συχνά με τη μορφή οξειδίων του σιδήρου σε πετρώματα και εδάφη. Αυτά τα μεταλλεύματα σιδήρου συνήθως εξορύσσονται και υφίστανται επεξεργασία για την εξαγωγή του σιδήρου για χρήση σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Επίσης βρίσκεται σε μετεωρίτες, οι οποίοι περιέχουν συχνά υψηλά επίπεδα σιδήρου με τη μορφή διαφόρων κραμάτων και ορυκτών.

Στα φυτά, ο σίδηρος είναι απαραίτητος για τη σύνθεση της χλωροφύλλης και για διάφορες ενζυμικές διεργασίες που εμπλέκονται στη φωτοσύνθεση και την αναπνοή. Η έλλειψη σιδήρου μπορεί να οδηγήσει σε χλώρωση (κιτρίνισμα των φύλλων) και καθυστερημένη ανάπτυξη. Ωστόσο, η περίσσεια σιδήρου μπορεί να είναι τοξική, καθώς μπορεί να δημιουργήσει ελεύθερες ρίζες που βλάπτουν τα κυτταρικά συστατικά (Rubio, et al 2012).

Στον άνθρωπο, ο σίδηρος είναι ένα κρίσιμο συστατικό της αιμοσφαιρίνης, της πρωτεΐνης στα ερυθρά αιμοσφαίρια που μεταφέρει οξυγόνο από τους πνεύμονες στο υπόλοιπο σώμα. Η έλλειψη σιδήρου στους ανθρώπους μπορεί να οδηγήσει σε αναιμία, κόπωση και μειωμένη γνωστική λειτουργία. Ωστόσο, η υπερβολική πρόσληψη μπορεί επίσης να είναι επιβλαβής, καθώς μπορεί να συσσωρευτεί στο σώμα και να προκαλέσει οξειδωτική βλάβη σε ιστούς και όργανα (Heemskerk, et al 2017).

Τόσο τα φυτά όσο και οι άνθρωποι διαθέτουν εξειδικευμένους μηχανισμούς για τη ρύθμιση της πρόσληψης και της μεταφοράς σιδήρου για να διασφαλίσουν ότι λαμβάνουν την κατάλληλη ποσότητα αυτού του βασικού θρεπτικού συστατικού. Στα φυτά, αυτό περιλαμβάνει διάφορους μεταφορείς και χηλικούς παράγοντες που βοηθούν στη διαλυτοποίηση και τη μεταφορά του σιδήρου μέσω των κυτταρικών μεμβρανών. Στον άνθρωπο, η πρόσληψη σιδήρου ρυθμίζεται από την ορμόνη hepcidin, η οποία ελέγχει την ποσότητα του σιδήρου που απορροφάται από τη διατροφή και απελευθερώνεται από τις θέσεις αποθήκευσης στο σώμα.

4. Μαγγάνιο (Mn):

Απαραίτητο θρεπτικό στοιχείο για τη ζωή όλων των οργανισμών τόσο των φυτών όσο και των ζώων αποτελεί το μαγγάνιο. Συγκριτικά με τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα οι επιπτώσεις του στο περιβάλλον εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσής του είναι ασήμαντες. Η προέλευση του μαγγανίου είναι κυρίως γεωχημική αφού όλα τα πετρώματα της γης περιέχουν μαγγάνιο σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Πέρα από την προσθήκη μαγγανίου στα εδάφη εξαιτίας της αποσάθρωσης των μητρικών πετρωμάτων, μεγάλες είναι και οι ποσότητες με τη χρήση λιπασμάτων. Η μέση περιεκτικότητα μαγγανίου στα εδάφη σε παγκόσμια κλίμακα είναι 437 mg/kg ξηρού εδάφους (Kabata-Pendias, 2001).

Όταν η συγκέντρωσή του στα υπέργεια μέρη των φυτών είναι >150 mg/kg αυτό καθίσταται τοξικό. Κύριο σύμπτωμα της τοξικότητας είναι η εμφάνιση καφέ κυκλικών νεκρωτικών κηλίδων διαφόρων μεγεθών στα φύλλα, τους μίσχους και τους βλαστούς των φυτών. Επιπλέον δεν έχουν αναφερθεί σοβαρά προβλήματα για τη λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού από έλλειψη ή περίσσεια μαγγανίου (Kabata-Pendias, 2001).

5. Μόλυβος (Pb)

Είναι γνωστό ότι ο μόλυβδος είναι ένα πολύ τοξικό μέταλλο για τον άνθρωπο. Συνήθως σε μη ρυπασμένα εδάφη τον συναντάμε σε συγκεντρώσεις <20 mg/kg εδάφους, αλλά σε εδάφη που έχουν υποστεί ρύπανση από ανθρωπογενείς δραστηριότητες παρατηρούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις (Μήτσιος, 2004).

Η συσσώρευση μολύβδου στο έδαφος οφείλεται στην χαμηλή διαλυτότητάς του. Οι κυριότερες πηγές προέλευσής του αποτελούν τα ιζηματογενή πετρώματα, τα ορυκτά που περιέχουν πυρίτιο, οι αέριες αποθέσεις κυρίως από βιομηχανίες επιμετάλλωσης, οι γεωργικές δραστηριότητες και η ιλύς βιολογικού καθαρισμού. Η συγκέντρωση του μολύβδου μεταβάλλεται συνεχώς εξαιτίας της αλληλεπίδρασης του με άλλα στοιχεία. Οι φυσιολογικές τιμές στα φύλλα είναι 5-10 mg/kg και τα όρια τοξικότητας για τα φυτά είναι από 30-300 mg/kg.

Η πρόσληψη του μολύβδου από τα φυτά αυξάνεται συνεχώς με την πάροδο του χρόνου καθώς αυξάνεται και το ποσοστό συγκέντρωσής του στο έδαφος. Τα τοξικά συμπτώματα που εμφανίζονται σε ανθρώπους όταν εκτίθενται σε υψηλές τιμές μολύβδου είναι η βλάβη στο νευρικό σύστημα και τα νεύρα, αναιμία ακόμη και καρκινογένεση (Μήτσιος Ι, 2004).

6. Χρώμιο (Cr):

Το χρώμιο υπάρχει σε αρκετές μορφές με πιο γνωστές το δισθενές άτομό του (CrII), το οποίο παρατηρείται σε μοριακές ενώσεις με αριθμό οξείδωσης -1 έως και 6, τη τρισθενή μορφή του (CrIII) χωρίς φορτίο και φαίνεται να επηρεάζει τον μεταβολισμό των ενζύμων καθώς και των λιπιδίων και τέλος αναφέρεται και το εξασθενές χρώμιο (CrVI) το οποίο κατηγορείται για τοξικότητες και καρκινογένεσεις.

Η προέλευση του χρωμίου φαίνεται να είναι φυσική αφού απαντά στα πετρώματα του φλοιού της γης, αλλά και ο άνθρωπος συμβάλλει με τις διάφορες παραγωγικές του διαδικασίες στον εμπλουτισμό του εδάφους με χρώμιο. Εκτός από την βιομηχανική δραστηριότητα που είναι η κύρια πηγή εκπομπής χρωμίου, η σημερινή αλόγιστη χρήση συνθετικών λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων οδηγούν στην αύξηση της συγκέντρωσης του στοιχείου. Ωστόσο τα φυτά δεν επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία του στοιχείου καθώς η συγκέντρωση του χρωμίου στους φυτικούς ιστούς είναι χαμηλή. Στα περισσότερα εδάφη το χρώμιο υπολογίζεται 5-1500 mg/kg εδάφους.

7. Κάδμιο (Cd) :

Απαραίτητο στοιχείο ανάπτυξης στους ζωντανούς οργανισμούς αποτελεί το κάδμιο και είναι αρκετά τοξικό στα ζώα και τα φυτά. Το κάδμιο δεν καταλαμβάνει μεγάλο ποσοστό του φλοιού της γης, ενώ στη φύση βρίσκεται στη δισθενή μορφή του. Υψηλές συγκεντρώσεις του παρατηρούνται σε ιζηματογενή και πυριγενή πετρώματα αλλά και σε ορυκτά, όπως το σουλφίδιο Cds (Βαλαβάνη, 2012).

Τα λιπάσματα θεωρούνται η μεγαλύτερη πηγή καδμίου στα καλλιεργούμενα εδάφη και η ιλύς βιολογικού καθαρισμού περιέχει ποσότητα καδμίου ανάλογα βέβαια την προέλευσή της. Η εισαγωγή του καδμίου στον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται κυρίως μέσω της διατροφής, των αέριων ρύπων και του καπνίσματος. Η μέση περιεκτικότητα καδμίου στο έδαφος ίναι από 0,06-1,1 mg/kg ξηρού εδάφους. Λόγω της μακροχρόνιας βιοσυσώρευσής του στο έδαφος υπάρχει αυξημένη ποσότητα στα φυτά και στις φυτικές τροφές με αποτέλεσμα να παρατηρείται μόλυνση στην τροφική αλυσίδα (Μήτσιος, 2004).

Οι κίνδυνοι που δημιουργούνται στον ανθρώπινο οργανισμό από το κάδμιο είναι μεγάλοι και οδηγούν σε πνευμονική βλάβη όταν αυτό εισπνέεται άμεσα. Το κάδμιο αποτελεί μία από τις κύριες πηγές δημιουργίας καρκίνου. Το κάδμιο βιομηχανικά χρησιμοποιείται σε πολλά κράματα, σε χρωστικές ουσίες, σε μπαταρίες Ni-Cd, σε φωτοβολταϊκά κύτταρα, ως προστατευτικό κάλυμμα στο ατσάλι και ως σταθεροποιητής σε πλαστικά.

8. Νικέλιο (Ni):

Το νικέλιο μπορεί να αντικαταστήσει τα βασικά μέταλλα (πχ. Zn, Fe, Mg, Cu κτλ.) στα μεταλλο-ένζυμα και να προκαλέσει αναστολή των μεταβολικών διαδικασιών. Το μεγαλύτερο ποσοστό νικελίου βρίσκεται σε υπερβασικά πυριγενή πετρώματα και έτσι είναι παντού στο

περιβάλλον. Η μέση συγκέντρωση νικελίου παγκοσμίως στα εδάφη είναι 20 mg/kg ξηρού εδάφους.

Το Ni είναι απαραίτητο θρεπτικό για τα φυτά αλλά οι συγκεντρώσεις που απαιτούνται για τη φυσιολογική ανάπτυξη είναι χαμηλές 0,05-10 mg/kg ξηρού βάρους (Chen et al, 2009). Τα κρίσιμα επίπεδα τοξικότητας είναι > 10 mg/kg ξηρού βάρους στα ευαίσθητα φυτά και > 50 mg/kg ξηρού βάρους στα μετρίως ανεκτικά είδη. Χαρακτηριστικό σύμπτωμα τοξικότητας είναι η χλώρωση των φύλλων που σταδιακά καταλήγει σε νέκρωση.

Επειδή η απορρόφηση του νικελίου είναι πολύ χαμηλή, η τοξικότητα του Ni στους ανθρώπους δεν είναι συχνό φαινόμενο. Το νικέλιο έχει πολλές εφαρμογές στη σύγχρονη βιομηχανία για την κατασκευή εργαλείων, πολύτιμων αντικειμένων, εξαρτημάτων ηλεκτρονικών συσκευών καθώς και στη παραγωγή ειδικών κραμάτων νικελίου.

9. Κοβάλτιο (Co):

Το κοβάλτιο είναι ένα ιχνοστοιχείο που είναι απαραίτητο για την ανθρώπινη υγεία. Λαμβάνεται κυρίως από διαιτητικές πηγές όπως το κρέας, τα ψάρια, οι ξηροί καρποί και τα πράσινα φυλλώδη λαχανικά. Αποτελεί βασικό συστατικό της βιταμίνης B12 αποτελεί το Co. Η B12 είναι απαραίτητη για το σχηματισμό των ερυθρών αιμοσφαιρίων και τη σύνθεση του DNA. Ενώ το κοβάλτιο είναι απαραίτητο σε μικρές ποσότητες, η υπερβολική πρόσληψη μπορεί να είναι τοξική και μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα υγείας όπως καρδιακές παθήσεις και δυσλειτουργία του θυρεοειδούς (S. R. Chaudhary and R. P. Gupta 2014).

Είναι ένα φυσικό στοιχείο στο έδαφος, αλλά η διαθεσιμότητά του στα φυτά μπορεί να περιοριστεί ανάλογα το περιβάλλον. Ορισμένες εδαφικές συνθήκες, όπως το υψηλό pH ή η χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, μπορούν να μειώσουν την πρόσληψη κοβαλτίου από τα φυτά. Θεωρείται μικροθρεπτικό συστατικό για τα φυτά, που σημαίνει ότι απαιτείται σε μικρές ποσότητες για υγιή ανάπτυξη και ανάπτυξη. Συμμετέχει σε πολλές σημαντικές διεργασίες όπως η δέσμευση αζώτου και η σύνθεση χλωροφύλλης. Η ανεπάρκεια κοβαλτίου μπορεί να εμφανιστεί σε φυτά που καλλιεργούνται σε εδάφη με χαμηλή διαθεσιμότητα κοβαλτίου και μπορεί να οδηγήσει σε καθυστέρηση της ανάπτυξης και μειωμένη απόδοση (Khan, Ahmed, and Farooq 2016).

10. Αρσενικό (As)

Το αρσενικό είναι ένα μεταλλοειδές στοιχείο που μπορεί να υπάρχει σε πολλές διαφορετικές μορφές, συμπεριλαμβανομένου του κίτρινου, του μαύρου και του γκριζού αρσενικού. Το συναντάμε σε πολλούς διαφορετικούς τύπους πετρωμάτων και ορυκτών και μπορεί να απελευθερωθεί στο περιβάλλον μέσω φυσικών διεργασιών ή ανθρώπινων δραστηριοτήτων όπως η εξόρυξη, η τήξη και η γεωργία.

Χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή φυτοφαρμάκων, συντηρητικών ξύλου και ως ημιαγωγός. Το αρσενικό είναι εξαιρετικά τοξικό και μπορεί να προκαλέσει μια σειρά από προβλήματα υγείας εάν καταποθεί ή εισπνευστεί, συμπεριλαμβανομένων δερματικών βλαβών, αναπνευστικών προβλημάτων, ακόμη και καρκίνου.

Η τοξική δόση του αρσενικού μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τη μορφή του αρσενικού, τη διάρκεια της έκθεσης και την ηλικία του ατόμου, την κατάσταση της υγείας του και άλλους παράγοντες. Γενικά, η έκθεση σε υψηλότερα επίπεδα αρσενικού για μικρότερο χρονικό

διάστημα μπορεί να οδηγήσει σε πιο σοβαρά συμπτώματα από την έκθεση σε χαμηλότερα επίπεδα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Θανατηφόρα δόση αρσενικού εκτιμάται ότι είναι περίπου 70-200 χιλιοστόγραμμα ανά κιλό σωματικού βάρους, αν και αυτό μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τους μεμονωμένους παράγοντες. Η κατάποση μόλις 10 χιλιοστόγραμμα αρσενικού μπορεί να είναι θανατηφόρα σε ορισμένες περιπτώσεις, ενώ η χρόνια έκθεση σε χαμηλότερα επίπεδα αρσενικού μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά προβλήματα υγείας με την πάροδο του χρόνου (Rehman, et al 2016).

11. Ασβέστιο (Ca)

Το ασβέστιο είναι ένα μαλακό, ασημί-λευκό μέταλλο αλκαλικής γαίας που είναι άφθονο στον φλοιό της Γης και είναι απαραίτητο στοιχείο για πολλούς ζωντανούς οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων και των ανθρώπων. Παίζει κρίσιμο ρόλο σε πολλές βιολογικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένης της συστολής των μυών, της μετάδοσης των νεύρων, της πήξης του αίματος και του σχηματισμού οστών.

Στους ανθρώπους, το ασβέστιο αποθηκεύεται κυρίως στα οστά και τα δόντια και βρίσκεται επίσης στο αίμα και σε άλλα σωματικά υγρά. Επίσης χρησιμοποιείται ευρέως σε μια ποικιλία βιομηχανικών εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής χάλυβα, αλουμινίου και τσιμέντου καθώς και ως συμπλήρωμα διατροφής και συστατικό σε πολλά προϊόντα τροφίμων και ποτών.

Στα φυτά προσλαμβάνεται μέσω των ριζών και μεταφέρεται μέσω του ξυλώματος και του φλοιώματος. Αποθηκεύεται κυρίως στα κυτταρικά τοιχώματα, όπου συμβάλλει στην ακαμψία και τη δύναμη του φυτού. Η ανεπάρκεια ασβεστίου στα φυτά μπορεί να οδηγήσει σε μια ποικιλία προβλημάτων, όπως η κακή ανάπτυξη των ριζών, η καθυστέρηση της ανάπτυξης, η παραμόρφωση των φύλλων και η αυξημένη ευαισθησία σε ασθένειες και παράσιτα (Sandoval, R. M. 2018).

Η τοξική δόση ασβεστίου για τον άνθρωπο και τα φυτά μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με διάφορους παράγοντες, όπως η ηλικία, η κατάσταση της υγείας, η διάρκεια έκθεσης και η οδός έκθεσης (Weaver, C. M., & Heaney, R. P. 2006).

Η συνιστώμενη διατροφική δόση (RDA) για το ασβέστιο στους ενήλικες είναι 1000-1300 χιλιοστόγραμμα την ημέρα, αλλά η υπερβολική πρόσληψη ασβεστίου μέσω συμπληρωμάτων ή εμπλουτισμένων τροφών μπορεί να οδηγήσει σε υπερδοσολογία (Bailey, R. L., 2010).

Το όριο της τοξικής συγκέντρωσης ασβεστίου στους φυτικούς ιστούς ποικίλλει ανάλογα με το φυτικό είδος, αλλά γενικά κυμαίνεται από 500 έως 2000 μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) στον φυτικό ιστό (Silva, V. B. 2020).

12. Μαγνήσιο (Mg)

Το μαγνήσιο είναι ένα απαραίτητο μέταλλο που παίζει κρίσιμο ρόλο σε μια ποικιλία φυσιολογικών διεργασιών στο ανθρώπινο σώμα, συμπεριλαμβανομένης της πρωτεϊνικής σύνθεσης, της λειτουργίας των μυών και των νεύρων, του ελέγχου της γλυκόζης του αίματος και της ρύθμισης της αρτηριακής πίεσης. Η συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη μαγνησίου για ενήλικες κυμαίνεται από 310 έως 420 mg/ημέρα, ανάλογα με την ηλικία και το φύλο (Coudray, et al. 2015).

Ακόμη, το μαγνήσιο (Mg) είναι ένα απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για την ανάπτυξη και την ανάπτυξη των φυτών. Αποτελεί βασικό συστατικό του μορίου της χλωροφύλλης, το οποίο είναι υπεύθυνο για τη φωτοσύνθεση, τη διαδικασία με την οποία τα φυτά παράγουν ενέργεια από το ηλιακό φως (Bhat and Lone. 2018).

Το στοιχείο αποτελεί απαραίτητο θρεπτικό συστατικό τόσο για τα φυτά όσο και για τον άνθρωπο και γενικά δεν θεωρείται τοξικό όταν καταναλώνεται σε κατάλληλες ποσότητες. Ωστόσο, η υπερβολική πρόσληψη μαγνησίου μπορεί να οδηγήσει σε δυσμενείς επιπτώσεις τόσο στα φυτά όσο και στους ανθρώπους. Στους ανθρώπους, η υπερβολική πρόσληψη συμπληρωμάτων μαγνησίου μπορεί να προκαλέσει διάρροια, ναυτία και κράμπες στην κοιλιά. Αυτό συμβαίνει επειδή το μαγνήσιο μπορεί να λειτουργήσει ως καθαρτικό όταν καταναλώνεται σε μεγάλες ποσότητες. Σε σπάνιες περιπτώσεις, η υπερβολική πρόσληψη μαγνησίου μπορεί να οδηγήσει σε πιο σοβαρά συμπτώματα, όπως χαμηλή αρτηριακή πίεση και ακανόνιστο καρδιακό παλμό. Παράλληλα, στα φυτά, η υπερβολική πρόσληψη μαγνησίου μπορεί να οδηγήσει σε τοξικότητα, καθώς τα υψηλά επίπεδα μαγνησίου μπορεί να παρεμποδίσουν την πρόσληψη άλλων βασικών θρεπτικών συστατικών, όπως το ασβέστιο και το κάλιο. Τα συμπτώματα της τοξικότητας από μαγνήσιο στα φυτά μπορεί να περιλαμβάνουν κιτρίνισμα των φύλλων, νέκρωση των φύλλων και μειωμένη ανάπτυξη (Tariq, 2014 & Ahmad and Zahir.2016).

13. Κάλιο (K)

Το κάλιο είναι το όγδοο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της Γης και βρίσκεται σε πολλά ορυκτά όπως ο άστριος, η μαρμαρυγία και ο άργιλος. Χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων των λιπασμάτων, της παραγωγής γυαλιού, της παραγωγής σαπουνιού και ως μέσο μεταφοράς θερμότητας σε πυρηνικούς αντιδραστήρες. Είναι επίσης σημαντικό για την ανθρώπινη υγεία και απαιτείται για διάφορες σωματικές λειτουργίες όπως η διατήρηση της ισορροπίας των υγρών, η ρύθμιση της αρτηριακής πίεσης και η υποστήριξη της μυϊκής και νευρικής λειτουργίας.

Στα φυτά, το κάλιο:

- Ρυθμίζει την ισορροπία του νερού και βοηθά τα φυτά να αντέχουν το στρες της ξηρασίας
- Διατηρεί την στροβιλιστική πίεση, η οποία δίνει στα φυτικά κύτταρα δομή και υποστήριξη
- Ενεργοποιεί τα ένζυμα που εμπλέκονται στη φωτοσύνθεση, την αναπνοή και τη σύνθεση πρωτεϊνών
- Προωθεί την ανάπτυξη των ριζών και την βελτίωση της πρόσληψης θρεπτικών συστατικών
- Ενισχύει την ικανότητα του φυτού να αντιστέκεται σε ασθένειες και παράσιτα

Η ανεπάρκεια καλίου στα φυτά μπορεί να οδηγήσει σε καθυστερημένη ανάπτυξη, μειωμένες αποδόσεις και αυξημένη ευαισθησία στο στρες και τις ασθένειες (Kirkby and Johnston 2012).

Στους ανθρώπους, το κάλιο βοηθά στην:

- Διατήρηση της ισορροπίας υγρών και ηλεκτρολυτών στο σώμα
- Ρύθμιση της αρτηριακής πίεσης και της καρδιακής λειτουργίας
- Υποστηρίζει τη λειτουργία των μυών και των νεύρων

- Συμβάλλει στην υγεία των οστών και μείωση του κινδύνου οστεοπόρωσης
- Υποστηρίζει τη λειτουργία των νεφρών και μειώνει τον κίνδυνο πέτρας στα νεφρά

Μια δίαιτα χαμηλή σε κάλιο μπορεί να αυξήσει τον κίνδυνο υψηλής αρτηριακής πίεσης, εγκεφαλικού και άλλων προβλημάτων υγείας. Από την άλλη πλευρά, η υπερβολική κατανάλωση καλίου μπορεί να είναι επιβλαβής για άτομα με ορισμένες παθήσεις υγείας, όπως η νεφρική νόσο. Ενώ το κάλιο είναι ένα απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για το ανθρώπινο σώμα, η υπερβολική κατανάλωση καλίου μπορεί να οδηγήσει σε υπερκαλιαιμία, η οποία είναι μια κατάσταση όπου τα επίπεδα καλίου στο αίμα είναι υψηλότερα από το κανονικό. Η υπερκαλιαιμία μπορεί να είναι επικίνδυνη και μπορεί να προκαλέσει συμπτώματα όπως μυϊκή αδυναμία, αίσθημα παλμών και ναυτία. Ωστόσο, είναι σπάνιο οι άνθρωποι να καταναλώνουν τοξικά επίπεδα καλίου μόνο μέσω της διατροφής. Οι περισσότερες περιπτώσεις υπερκαλιαιμίας εμφανίζονται σε άτομα με υποκείμενες παθήσεις όπως η νεφρική νόσο ή σε άτομα που λαμβάνουν φάρμακα που μπορούν να επηρεάσουν τα επίπεδα καλίου ή πάσχουν από καρκίνο (Shapiro and Segal, 1999).

14. Φώσφορος (P)

Ο φώσφορος είναι ένα αμέταλλο που είναι απαραίτητο για τη ζωή, καθώς είναι βασικό συστατικό του DNA, του RNA και του ATP, τα οποία είναι όλα ζωτικής σημασίας για τη λειτουργία των κυττάρων και μεταβολισμό της ενέργειας. Ο φώσφορος παίζει επίσης ρόλο στο σχηματισμό και τη συντήρηση των οστών και των δοντιών. Βρίσκεται συνήθως στη φύση με τη μορφή φωσφορικών ορυκτών, όπως ο απατίτης, που είναι το κύριο μεταλλικό συστατικό των οστών και των δοντιών. Εκτός από τη βιολογική του σημασία, ο φώσφορος έχει πολλές διαφορετικές βιομηχανικές και εμπορικές εφαρμογές. Χρησιμοποιείται για την παρασκευή λιπασμάτων, απορρυπαντικών και διαφόρων τύπων χημικών. Χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή χάλυβα, ως συστατικό ορισμένων τύπων μπαταριών, και στη βιομηχανία ημιαγωγών.

Ωστόσο, η περίσσεια φωσφόρου μπορεί να συμβάλει σε περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως η ρύπανση των υδάτων και ο ευτροφισμός, όταν απελευθερώνεται στις υδάτινες οδούς από γεωργικές ή βιομηχανικές πηγές. Ως εκ τούτου, υπάρχουν κανονισμοί σε πολλές χώρες για τον περιορισμό της χρήσης και της απελευθέρωσης ενώσεων που περιέχουν φώσφορο.

Τα φωσφορικά άλατα είναι απαραίτητα θρεπτικά συστατικά τόσο για τα φυτά όσο και για τον άνθρωπο, καθώς παίζουν σημαντικό ρόλο σε πολλές βιολογικές διεργασίες.

Στα φυτά, τα φωσφορικά άλατα είναι απαραίτητα για διαδικασίες όπως η φωτοσύνθεση, ο ενεργειακός μεταβολισμός και ο σχηματισμός DNA και RNA. Συχνά αποτελούν περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη και την παραγωγικότητα των φυτών και συνήθως εφαρμόζονται ως λιπάσματα για τη βελτίωση της ανάπτυξης των φυτών και των αποδόσεων των καλλιεργειών (Weaver, C.M. and Heaney, R.P. 2014).

Στον άνθρωπο, τα φωσφορικά άλατα είναι βασικό συστατικό των οστών και των δοντιών και είναι απαραίτητα για το σχηματισμό και τη διατήρηση αυτών των δομών. Τα φωσφορικά άλατα εμπλέκονται επίσης σε πολλές βιολογικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένου του ενεργειακού μεταβολισμού, της κυτταρικής σηματοδότησης και της ρύθμισης των επιπέδων pH στο σώμα (Weaver, C.M. and Heaney, R.P. 2014).

Ωστόσο, η υπερβολική πρόσληψη φωσφορικών αλάτων μπορεί να είναι τοξική και να συμβάλλει σε προβλήματα υγείας, όπως νεφρική νόσο, καρδιαγγειακή νόσο και οστεοπόρωση. Επομένως, είναι σημαντικό να διατηρείται μια ισορροπία στην κατανάλωση φωσφορικών αλάτων μέσω φυσικών πηγών τροφίμων και να αποφεύγεται η υπερβολική πρόσληψη φωσφορικών αλάτων από επεξεργασμένα τρόφιμα και συμπληρώματα (Block, G.A., et al. 2012).

Η μέγιστη επιτρεπτή δόση για ένα μέταλλο που μπορεί να λαμβάνει ο άνθρωπος καθορίζεται από την υπηρεσία United States Environmental Protection Agency's και μετράτε σε mg ουσίας ανά κιλό σωματικού βάρους ανά ημέρα ή $\text{mg kg}^{-1} \text{ BW d}^{-1}$.

Πίνακας 5 Σειρά κατάταξης των βαρέων μετάλλων στην λίστα των επικίνδυνων ουσιών όπως αυτή δημοσιεύθηκε από την Υπηρεσία Καταγραφής Τοξικών Ουσιών και Ασθενειών των ΗΠΑ το 2019.

ΚΑΤΑΤΑΞΗ 2019	ΟΝΟΜΑ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ	ΣΥΝΟΛΙΚΟΙ ΒΑΘΜΟΙ	CAS RN (Chemical Abstracts Service Registry number)
1	Αρσενικό	1676	7440-38-2
2	Μόλυβδος	1531	7439-92-1
3	Υδράργυρος	1458	7439-97-6
7	Κάδμιο	1318	7440-43-9
17	Χρώμιο (VI)	1149	18540-29-9
43	Βηρύλλιο	1030	7440-41-7
52	Κοβάλτιο	1011	7440-48-4
58	Νικέλιο	993	7440-02-0
75	Ψευδάργυρος	913	7440-66-6
78	Χρώμιο	893	7440-47-3
97	Ουράνιο	833	7440-61-1
101	Ράδιο	827	7440-14-4
102	Θόριο	824	7440-29-1
120	Χαλκός	805	7440-50-8
123	Πλουτόνιο	804	7440-07-5
136	Βάριο	800	7440-39-3
140	Μαγγάνιο	797	7439-96-5
147	Σελήνιο	775	7782-49-2
173	Παλλάδιο	706	7440-05-3
183	Αργίλιο	685	7429-90-5
201	Βανάδιο	648	7440-62-2
229	Άργυρος	604	7440-22-4
244	Αντιμόνιο	601	7440-36-0

Εξαιτίας της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων και των βλαβερών συνεπειών που προκαλούνται από την πρόσληψή τους στον ανθρώπινο οργανισμό, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) και ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας (FAO) έχουν προβεί στην θέσπιση κρίσιμων ορίων που αφορούν την επιτρεπόμενη πρόσληψη των τοξικών μετάλλων.

2.4.4 Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής με επαγωγικά Συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES)

Η τεχνική ICP-OES χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό και τον ποιοτικό προσδιορισμό δειγμάτων που είναι συνήθως στη μορφή διαλύματος ή εναιωρημάτων σε υδατικά και σε οργανικά υγρά αλλά όπως αναφέραμε πιο πάνω είναι δυνατή και η άμεση ανάλυση στερεών δειγμάτων με την χρήση κυρίως της ηλεκτροθερμικής εξαέρωσης και αιωρήματα στερεών σε διαλύματα με την βοήθεια του εκνεφωτή.

- Ο ποσοτικός προσδιορισμός πραγματοποιείται με την βοήθεια της καμπύλης αναφοράς που έχει κατασκευαστεί από πρότυπα διαλύματα ίδιας σύστασης με το προσδιοριζόμενο δείγμα.
- Ο ποιοτικός προσδιορισμός επιτυγχάνεται με σάρωση σε ένα εύρος 175-780 nm και τα στοιχεία ταυτοποιούνται με σύγκριση των λαμβανόμενων φασμάτων με τις φασματικές γραμμές βιβλιοθηκών λογισμικού.

Η διαδικασία που ακολουθούνται συνήθως για έναν προσδιορισμό με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα περιλαμβάνουν:

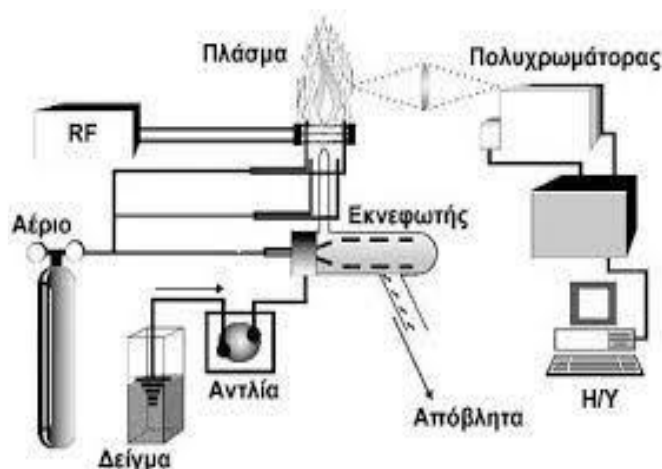
- ✚ Προκατεργασία του δείγματος (διαλυτοποίηση, εκχύλιση, αραίωση, χώνευση κ.α)
- ✚ Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων
- ✚ Εισαγωγή του δείγματος στο πλάσμα
- ✚ Εισαγωγή ακτινοβολίας στο οπτικό σύστημα του οργάνου
- ✚ Διαχωρισμός των φασματικών γραμμών
- ✚ Επιλογή της βέλτιστης γραμμής για το κάθε προσδιοριζόμενο στοιχείο
- ✚ Ρύθμιση και επιλογή του εύρους σχισμών του μονοχρωμάτορα-πολυχρωμάτορα
- ✚ Βαθμονόμηση της θέσης του κάθε στοιχείου βάση των πρότυπων φασματικών γραμμών
- ✚ Βελτιστοποίηση παραμέτρων λειτουργίας του οργάνου
- ✚ Επιλογή της θέσης παρατήρησης του πλάσματος
- ✚ Βαθμονόμηση και κατασκευή της καμπύλης αναφοράς από τα πρότυπα
- ✚ Αποτίμηση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων

Με αυτή την τεχνική ICP-OES μπορούμε να ανιχνεύσουμε σχεδόν όλα τα μεταλλικά στοιχεία. Μπορούμε επίσης να προσδιορίσουμε και τα αμέταλλα B, P, S, N και C με την βοήθεια φασματομέτρων κενού διότι τα στοιχεία αυτά εκπέμπουν σε μήκη κύματος κάτω από τα 180 nm όπου συμβαίνει και απορρόφηση αρκετών συστατικών του ατμοσφαιρικού αέρα.

Οι καμπύλες βαθμονόμησης στο ICP-OES είναι οι γραφικές παραστάσεις του σήματος που λαμβάνουμε στην έξοδο σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου συστατικού και συνήθως είναι ευθείες.

Όταν οι περιοχές των συγκεντρώσεων που εξετάζονται είναι μεγάλες σε εύρος έχουμε την εμφάνιση αποκλίσεων από την γραμμικότητα. Το κυριότερο αίτιο που προκαλεί τέτοιες αποκλίσεις από την γραμμικότητα είναι το φαινόμενο της αυτοαπορρόφησης (self absorption) και γίνεται αντιληπτή όταν οι συγκεντρώσεις του αναλύτη είναι υψηλές. Όταν συμβαίνει αυτό το φαινόμενο λαμβάνεται μειωμένο σήμα στην έξοδο εξαιτίας απορρόφησης της ακτινοβολίας από μη διεγερμένα άτομα του πλάσματος και η γραμμή που εμφανίζεται στο διάγραμμα βαθμονόμησης είναι καμπύλη. Αποκλίσεις από την γραμμικότητα εμφανίζονται επίσης όταν η

απόκριση του ανιχνευτή δεν είναι γραμμική και όταν δεν γίνονται σωστές διορθώσεις στο υπόβαθρο. Για την αντιστάθμιση των τυχαίων και των αναλυτικών σφαλμάτων χρησιμοποιείται η μέθοδος του εσωτερικού προτύπου.



Εικόνα 2 Τυπική διάταξη ενός οργάνου ICP-OES (Watson & Sparkman)

Τα βασικά τμήματα ενός οργάνου ICP-OES τα οποία παρουσιάζονται στην διάταξη της Εικόνας 7 είναι τα παρακάτω:

- ✚ Η γεννήτρια ραδιοσυχνότητας
- ✚ Η πηγή του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (πυρσός)
- ✚ Το σύστημα εισαγωγής του δείγματος
- ✚ Το οπτικό σύστημα (μονοχρωμάτορας-ανιχνευτής)
- ✚ Το σύστημα καταγραφής και ανάλυσης (H/Y)

2.4.5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ICP-OES

Η τεχνική του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος παρουσιάζει μια σειρά από σημαντικά πλεονεκτήματα αλλά και κάποια μειονεκτήματα τα οποία είναι:

Πλεονεκτήματα

- Υψηλή ευαισθησία και ακρίβεια
- Κατάλληλη για τον προσδιορισμό αρκετά μεγάλου αριθμού στοιχείων
- Καλή επαναληψιμότητα
- Αρκετά χαμηλά όρια ανίχνευσης, 1-10 μg/L
- Είναι γρήγορη και πολυστοιχειακή τεχνική
- Προσδιορίζει ακόμα και στοιχεία τα οποία διεγείρονται και ιοντίζονται δύσκολα
- Προσδιορισμός ανιόντων που αδυνατούμε να προσδιορίσουμε με AAS
- Απαιτεί μικρές ποσότητες δείγματος
- Δεν απαιτεί πολύπλοκη προκατεργασία του δείγματος
- Απαιτεί λίγα πολυστοιχειακά πρότυπα
- Είναι απλή ως προς την εισαγωγή του δείγματος
- Περιορισμένες χημικές παρεμποδίσεις και παρεμποδίσεις ιονισμού

Μειονεκτήματα

- ❖ Είναι ακριβή μέθοδος
- ❖ Είναι καταστρεπτική μέθοδος
- ❖ Παρουσιάζει αρκετές φασματικές παρεμποδίσεις
- ❖ Ανεπαρκής διέγερση στοιχείων με υψηλή ενέργεια ιοντισμού
- ❖ Υπάρχει κίνδυνος καταστροφής του πλάσματος κατά την χρήση πτητικών οργανικών διαλυτών

3. Σκοπός της Έρευνας

Ο σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας ήταν να γίνει προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων, μάκρο και μικρο στοιχείων σε συμβατικά και βιολογικά δείγματα σιτηρών των ειδών *Triticum spelta* και *Triticum aestivum* (μαλακό σιτάρι) τα οποία συγκομίστηκαν τα έτη 2019 και 2020 σε διαφορετικές περιοχές της Ουγγαρίας. Συλλέχθηκαν 192 δείγματα τα οποία χωρίστηκαν ισομερώς σε 4 κατηγορίες ανά είδος σίτου και ανά καλλιεργητική μέθοδο. Ο προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με την χρήση οργάνου ICP-OES.

4. Υλικά και μέθοδοι

4.1 Δείγματα

Για το πειραματικό μέρος έχουν χρησιμοποιηθεί 192 δείγματα αλεύρων τα οποία προέρχονται από βιολογική και συμβατική καλλιέργεια από διάφορες περιοχές της Ουγγαρίας. Τα δείγματα είναι ισομερώς μοιρασμένα όπως φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 6 σε συμβατικά και βιολογικά και οι ποικιλίες τους είναι spelt και μαλακό σιτάρι. Όλα τα ληφθέντα δείγματα αναλύθηκαν από δύο φορές σε Perkin-elmer 8300 DV(ICP-OES).

Πίνακας 6 Κατηγοριοποίηση Δειγμάτων

ΣΥΝΟΛΟ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΕΙΔΟΣ ΣΙΤΟΥ	ΕΤΟΣ ΣΥΓΚΟΜΙΔΗΣ	ΤΥΠΟΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ
n=24	<i>Triticum aestivum</i> (μαλακό σιτάρι)	2019	Βιολογική καλλιέργεια
n=24	<i>Triticum aestivum</i> (μαλακό σιτάρι)	2019	Συμβατική καλλιέργεια
n=24	<i>Triticum aestivum</i> (μαλακό σιτάρι)	2020	Βιολογική καλλιέργεια
n=24	<i>Triticum aestivum</i> (μαλακό σιτάρι)	2020	Συμβατική καλλιέργεια
n=24	<i>Triticum spelta</i> (Spelt)	2019	Βιολογική καλλιέργεια
n=24	<i>Triticum spelta</i> (Spelt)	2019	Συμβατική καλλιέργεια
n=24	<i>Triticum spelta</i> (Spelt)	2020	Βιολογική καλλιέργεια
n=24	<i>Triticum spelta</i> (Spelt)	2020	Συμβατική καλλιέργεια

4.2 Υλικά

Δοχείο τεφλόν

Ογκομετρικές φιάλες

Διάλυμα οξέος, HNO₃ w= 65% w/v

Διάλυμα οξέος, HNO₃ w= 2% w/v

Διάλυμα H₂O₂ w= 30% w/v

ICP-OES: (hermo Jarrell Ash IRIS Advantage φασματομετρία εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος) (Perkin - Elmer, Waltham, MA, USA)

Δοκιμαστικοί σωλήνες για την ICP-OES για την δειγματοληψία

Σειρά βασικών προτύπων

Πολυστοιχειακό τυποποιημένο πρότυπο

Πρότυπα διαλύματα των στοιχείων

4.3 Μέθοδος

Το άλευρο χωνεύτηκε με τη μέθοδο της πέψης. Περίπου 0,5 g ($\pm 2\%$) από κάθε δείγμα αλευριού τοποθετήθηκαν σε δοχείο από τεφλόν και προστέθηκαν 65% νιτρικού οξέος (133244.1612, Panreac Quimica SA, Βαρκελώνη, Ισπανία) και 2 ml 30% υπεροξειδίου του υδρογόνου (141076.1211, Panreac Quimica SA, Βαρκελώνη, Ισπανία). Το πρόγραμμα θερμοκρασίας του φούρνου (Speedwave two microwave digestion system S/N00386, Berghof, Enigen, Germany) ήταν το εξής:

Αρχικά, σε 5 λεπτά φτάνει τους 160°C και κρατείται σε αυτή την θερμοκρασία για 15 λεπτά. Έπειτα, φτάνει σε 3 λεπτά στους 170°C και κρατείται σε αυτή την θερμοκρασία για 10 λεπτά. Τελευταίο βήμα είναι η πτώση θερμοκρασίας μέσα σε 2 λεπτά στους 75°C με αναμονή 5 λεπτών.

Η ισχύς μικροκυμάτων ήταν 800 W, με συνολικό χρόνο πέψης 40 λεπτά, με επιπλέον 20 λεπτά για ψύξη των δοχείων δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου. Το διαυγές υγρό που ελήφθη από κάθε δείγμα αραιώθηκε με νιτρικό οξύ 2% και τοποθετήθηκε σε ένα φιαλίδιο για περαιτέρω ανάλυση σε συσκευή ICP-OES (Optima 8300, Perkin Elmer, Inc.) προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο προσδιορισμός μακροστοιχείων (φωσφόρος P 213,6 nm, κάλιο K 766,5 nm, ασβέστιο Ca 317,9 nm, μαγνήσιο Mg 285,2 nm), μικροστοιχείων (σίδηρος Fe 238,2 nm, χαλκός Cu 327,4 nm, ψευδάργυρος Zn 206,2 nm, μαγγάνιο Mn 257,6) και βαρέων μετάλλων (μόλυβδος Pb 220,3 nm, νικέλιο Ni 231,6 nm, χρώμιο Cr 267,7 nm, αρσενικό As 188,9 nm, χρώμιο Cr 267,7). Η συσκευή βαθμονομήθηκε χρησιμοποιώντας τυπικά μείγματα μακροστοιχείων (1 ppm, 5 ppm, 20 ppm), μικροστοιχείων (1 ppm, 5 ppm, 20 ppm) και βαρέων μετάλλων (0,5 ppm, 2 ppm, 5 ppm).

Μέσω μια περιστροφικής αντλίας μεταφέρεται στον εκνεφωτή το δείγμα. Στον εκνεφωτή εισάγεται φέρον αέριο (αργό) με ροή 0,5 L/ml και πίεση 20 psi, με αποτέλεσμα να μετατρέπεται το υδατικό δείγμα σε αεροζόλ. Τα αερολύματα μεταφέρονται στο θάλαμο ψεκασμού, προκειμένου να μειωθεί σταδιακά το μέγεθος των σταγονιδίων ώστε να φτάσουν στο πλάσμα με μέγεθος μικρότερο από 5 μm . Τα σταγονίδια μεταφέρονται στο επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, το οποίο είναι μια ζώνη υψηλής θερμοκρασίας (4.000-6.800°C) συνδεδεμένο με μια γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων (ισχύς 0,5 KW και συχνοτήτων 40,68 MHz). Οι αναλυτές θερμαίνονται (διεγείρονται) σε διαφορετική κατάσταση (ατομική ή ιοντική) και παράγουν χαρακτηριστικές οπτικές εκπομπές. Οι εκπομπές αυτές διαχωρίζονται με βάση τα αντίστοιχα μήκη κύματος τους και μετρούνται οι εντάσεις τους (φασματομετρία). Οι εντάσεις είναι ανάλογες προς τις συγκεντρώσεις των αναλυόμενων στοιχείων στο υδατικό δείγμα. Η ποσοτικοποίηση είναι μια εξωτερική τυποποίηση συγκρίνοντας την ένταση της εκπομπής του δείγματος με εκείνη ενός πρότυπου δείγμα.

Λόγω υψηλότερων συγκεντρώσεων, τα χωνεμένα διαλύματα των αναλυόμενων δειγμάτων αλεύρου αραιώθηκαν επιπρόσθετα με 2% νιτρικό οξύ σε αναλογία 1:15, πριν από τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε μακροστοιχεία. Η στοιχειακή σύνθεση ελήφθη στη μορφή ml/L, αλλά μετατράπηκε σε mg ανά kg δείγματος αλεύρου. Η περιεκτικότητα των κοσκινισμένων στοιχείων σε ένα τυφλό (2% νιτρικό οξύ) αφαιρέθηκε από τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για κάθε δείγμα. Υπολογίστηκαν οι μέσες και τυπικές αποκλίσεις. Τα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν για την σύγκριση των δειγμάτων με βάση τον διαφορετικό τύπο καλλιέργειας (βιολογική-συμβατική) αλλά και με βάση το διαφορετικό έτος συγκομιδής (2019-2020).

4.4 Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Τα δεδομένα τα οποία συλλέχθηκαν από το ICP-OES επεξεργάστηκαν κατάλληλα ώστε να μπορέσουμε να καταλήξουμε σε συμπεράσματα σε σχέση με όλα τα δείγματα.

Οι στατιστικές αναλύσεις (περιγραφικές και επαγωγικές) πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση κώδικα Python. Το Mann-Whitney test χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση στατιστικής διαφοράς μεταξύ των διαφόρων κατηγοριών στις οποίες χωρίστηκαν τα δείγματα. Το επίπεδο σημαντικότητας για τις υπολογιζόμενες διαφορές ορίστηκε στο 0,05.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA) για τη διερεύνηση των υποκείμενων προτύπων, των σχέσεων και της μεταβλητότητας, βοηθώντας περαιτέρω στον εντοπισμό των πιο σημαντικών συνιστωσών ή διαστάσεων της μεταβολής σε ένα πολυμεταβλητό σύνολο δεδομένων. Η ανάλυση αυτή μας επιτρέπει να αναγνωρίζουμε μοτίβα, τάσεις και σχέσεις σε σύνολα δεδομένων υψηλών διαστάσεων μετατρέποντας τις αρχικές μεταβλητές σε ένα νέο σύνολο ασυσχέτιστων μεταβλητών που ονομάζονται κύριες συνιστώσες. Αυτές οι συνιστώσες είναι γραμμικοί συνδυασμοί των αρχικών μεταβλητών και ταξινομούνται ως προς το μέγεθος της διακύμανσης που ερμηνεύουν στα δεδομένα.

5. Αποτελέσματα

5.1 Πολυστοιχειακή Ανάλυση

Η ανάλυση πολλαπλών στοιχείων των σιτηρών που επεξεργαστήκαμε αξιολογήθηκε με την χρήση ICP-OES. Τα προσδιοριζόμενα στοιχεία κατηγοριοποιήθηκαν σε μακρο-στοιχεία (P, K, Ca και Mg), σε μικρο-στοιχεία (Fe, Cu, Zn και Mn) και σε βαρέα μέταλλα (Cd, Pb, Ni, Cr και As). Οι μέσοι όροι (Mean), οι τυπικές αποκλίσεις (SD), το εύρος μεταξύ ελάχιστων και μέγιστων τιμών (Range), και η διάμεσος (Median) παρουσιάζονται στους Πίνακες 7, 8 και 9. Όσον αφορά την τελευταία ομάδα, τα βαρέα μέταλλα, ορισμένα από τα στοιχεία έχουν θεωρηθεί τοξικά για τον άνθρωπο και έχουν καθοριστεί μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα για τα σιτηρά (Pb 0,20 mg kg⁻¹ υγρού βάρους, Cd 0,10 mg kg⁻¹ υγρού βάρους) (Commission Regulation (EU) 2023/915 of 25/04 2023). Η διατροφική αξία των σιτηρών οφείλετε στην υψηλή παρουσία διαφόρων μετάλλων και συγκεκριμένα των Zn, Fe, Cu και Mn, τα οποία είναι απαραίτητα για τη διατήρηση της ανθρώπινης υγείας και την υποστήριξη της ανάπτυξης του ανθρώπου.

Πίνακας 7 Μέσοι όροι (Mean), διάμεσος (Median) και εύρος μεταξύ ελάχιστων και μέγιστων τιμών (Range) για τα μακροστοιχεία P, K, Ca και Mg εκφρασμένα σε mg kg⁻¹. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως ο μέσος όρος των n αναλύσεων.

Είδος Σίτου	Τύπος καλλιέργειας	Ετος Συγκομιδής	P			K			Ca			Mg		
			mean±SD	median	range (max-min)	mean±SD	median	range	mean±SD	median	range	mean±SD	median	range
T. aestivum (n=24)	organic	2019	3351,7816 ± 296,9208	3341.39	3862,5427 - 2509,7124	4144,3224 ± 373,4413	4207.72	4853,0517 - 3376,9054	363,8462 ± 64,9684	355.6022	513,5393 - 255,8526	1057,7885 ± 98,4374	1051.4	1295,1479 - 866,1031
T. aestivum (n=24)	organic	2020	3271,1120 ± 416,7554	3184.6	4099,2406 - 2639,00716	3723,8720 ± 589,7348	3623.43	4982,8373 - 2680,3741	407,1186 ± 67,3898	391.19593	601,4150 - 295,8921	1092,1003 ± 153,8192	1085.1	1373 - 809,5320
T. aestivum (n=48)	Total organic	2019+2020	3309,7662 ± 362,7894	3285.7	4099,2406 - 2509,7124	4455,5847 ± 667,6264	4366.24	2934,619773	386,3839 ± 69,0796	371.45508	345,5624203	1075,6592 ± 130,0679	1064.1	563,4679118
T. aestivum (n=24)	conventional	2019	3977,5219 ± 603,8738	3901.46	5487,4977 - 3124,5	3464,9297 ± 576,9115	3271.57	4742,4734 - 2585,6283	793,9427 ± 593,2533	597.57679	2314,5299 - 220,3469	1316,9507 ± 187,7479	1303.1	1794,2033 - 1052,9631
T. aestivum (n=24)	conventional	2020	3188,3752 ± 419,1916	3208.97	4321,9636 - 2602,0408	3369,2374 ± 460,2227	3285.78	4485,5972 - 2684,9489	451,6200 ± 213,0438	383.3793	1362,1319 - 197,5694	1427,8007 ± 267,4422	1385.9	2068,0424 - 1001,4033
T. aestivum (n=48)	Total conventional	2019+2020	3566,5080 ± 647,4167	3506.08	5487,4977 - 2602,0408	3415,0899 ± 516,0241	3278.68	4742,4734 - 2585,6283	699,8096 ± 480,1246	379.2879	2268,8064 - 193,5997	1227,6007 ± 231,4234	1317.5	2068,0424 - 1001,4033
Total T. aestivum (n=96)	conventional+organic	2019+2020	3438,1371 ± 537,7138	3330.33	5487,4977 - 2509,7124	3935,3373 ± 791,0511	3868.4	6103,3105 - 2585,6283	652,6968 ± 666,8897	452.7224	5529,9869 - 220,4369	1225,1721 ± 242,3658	1219.6	2068,0424 - 809,5320
T. Spelta (n=24)	organic	2019	3642,7372 ± 385,2532	3654.67	4389,7698 - 2580,8749	3080,5416 ± 401,1730	2994.91	4009,4595 - 1888,1592	415,0846 ± 246,0130	324.18308	1362,1319 - 197,5694	1429,2287 ± 404,5089	1386.5	3041,7407 - 873,1056
T. Spelta (n=24)	organic	2020	2994,5477 ± 402,0511	3071.22	3657,0949 - 2243,6186	3120,3765 ± 492,3501	2941.87	4019,5932 - 2277,5406	488,1554 ± 171,5826	451.4908	1050,4727 - 327,8025	1228,7815 ± 242,5729	1229.3	1821,6541 - 922,4781
T. Spelta (n=48)	Total organic	2019+2020	3318,6424 ± 508,9265	3378.94	4389,7698 - 2243,6186	3100,4590 ± 444,7341	2967.79	4019,5932 - 1888,1592	919,0098 ± 865,6277	653.08197	5529,9869 - 220,4369	1329,0051 ± 345,1468	1286.4	3041,7407 - 873,1056

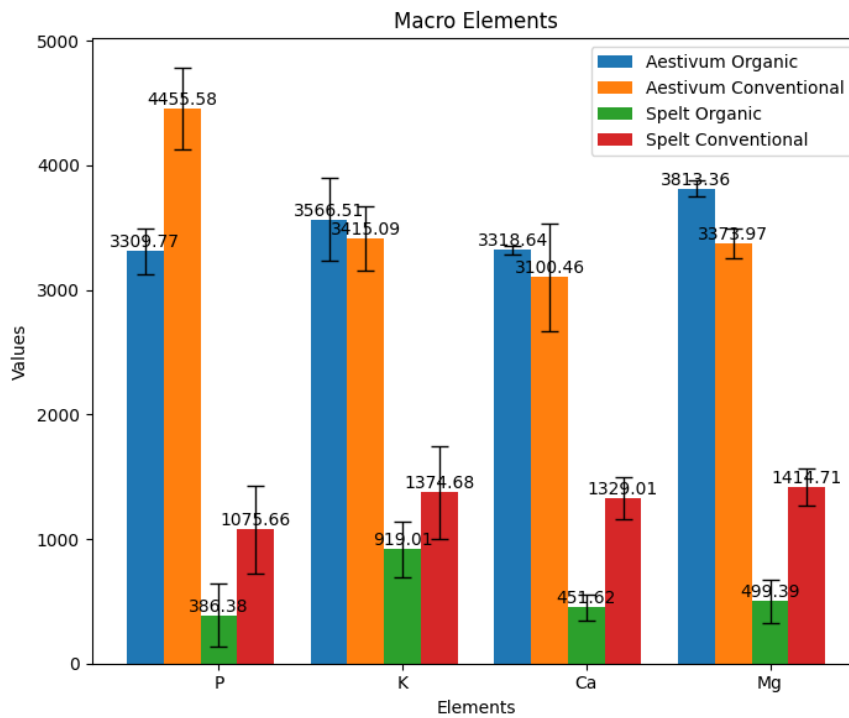
T. Spelta (n=24)	conventional	2019	3508,3074 ± 342,9358	3470.67	4145,4359 - 2654,6427	4741,9459 ± 752,8441	4777.39	6103,3105 - 3168,6907	414,4213 ± 66,4054	419.39957	566,0025-285,4616	1438,7843 ± 192,5294	1442.1	1883,9410-1079,3726
T. Spelta (n=24)	conventional	2020	4173,8762 ± 851,1249	4176.41	5946,3963 - 2226,9650	3557,1802 ± 900,1477	3479.22	5688,1515 - 1714,3614	1034,0715 ± 1056,4090	794.504	5529,9869 - 314,5820	1386,2519 ± 393,7933	1308.9	2154,2394 - 734,6181
T. Spelta (n=48)	Total conventional	2019+2020	3813,3598 ± 706,0781	3680.88	5946,3963-2226,9650	3647,4716 ± 744,3600	3549.08	5688,1515-1714,3614	499,3909 ± 337,7244	416.7141	2268,8064-193,5997	1414,7069 ± 299,5071	1362.1	2154,2394-734,6181
Total spelt(n=96)	conventional+organic	2019+2020	3566,0011 ± 660,7719	3571.11	5946,3963-2226,9650	3373,9653 ± 669,0038	3305.31	5688,1515-1714,3614	475,5055 ± 281,8866	409.869	2268,8064-193,5997	1371,8560 ± 324,3021	1321.9	3041,7407-734,6181

Πίνακας 8 Μέσοι όροι (Mean), διάμεσος (Median) και εύρος μεταξύ ελάχιστων και μέγιστων τιμών (Range) για τα μικροστοιχεία Fe, Cu, Zn και Mn εκφρασμένα σε mg kg⁻¹. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως ο μέσος όρος των n αναλύσεων.

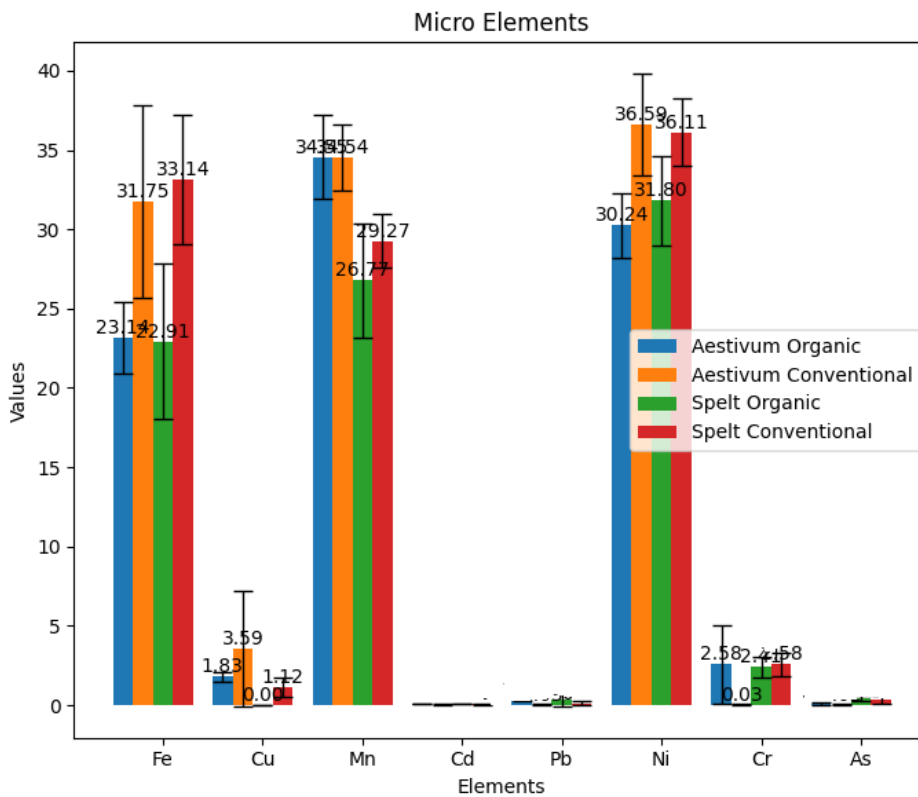
Είδος Σίτου	Τύπος καλλιέργειας	Έτος καλλιέργειας	Fe			Cu			Zn			Mn		
			mean±SD	median	range	mean±SD	median	range	mean±SD	median	range	mean±SD	median	range
T. aestivum (n=24)	organic	2019	24,0698 ± 4,3388	23.58304	34,0084-16,4136	1,6683 ± 0,1902	1.667994	2,0004 - 1,2847	18,6234 ± 10,0682	14.64053	48,3055 - 11,8296	38,6386 ± 4,2165	38.1965	45,5003 - 31,2007
T. aestivum (n=24)	organic	2020	22,2874 ± 4,5964	22.045724	32,5520 - 14,1638	1,9712 ± 0,8178	1.7786561	5,1770 - 1,1506	60,7055 ± 81,3139	24.85966	327,2 - 13,1264	30,7907 ± 3,0997	31.0524	38,1232 - 22,9237
T. aestivum (n=48)	Total organic	2019+2020	23,1415 ± 4,5177	22.633465	34,0084-14,1638	1,8261 ± 0,6179	1.746238	5,1770-1,1506	40,5412 ± 62,2505	18.6629	327,2-11,8296	34,5512 ± 5,3783	33.1143	45,5003-22,9237
T. aestivum (n=24)	conventional	2019	30,4765 ± 4,2372	29.565132	41,7325 - 23,9409	1,9526 ± 0,3593	1.9138994	2,5608 - 1,2316	46,2127 ± 31,0616	35.44207	104,4878-16,5459	34,2296 ± 3,3143	33.9105	39,9782 - 27,5152
T. aestivum (n=24)	conventional	2020	32,9120 ± 16,3633	28.35311	105,9530 - 21,4552	5,1027 ± 10,0290	2.867203	52,5844 - 1,6938	60,9490 ± 47,3552	41.76653	232,4815 - 22,2757	34,8185 ± 5,0097	35.4703	50,2168 - 24,6710
T. aestivum (n=48)	Total conventional	2019+2020	31,7450 ± 12,1097	29.478685	105,9530-21,4552	3,5933 ± 7,3451	2.2215839	52,5844-1,2316	53,8878 ± 40,6458	37.0635	232,4815-16,5459	34,5363 ± 4,2480	34.2887	50,2168-24,6710
Total T. aestivum (n=96)	conventional+organic	2019+2020	27,4432 ± 10,0671	26.17852	105,9530-14,1638	2,7097 ± 5,2601	1.885388	52,5844-1,1506	47,2145 ± 52,7211	28.55132	327,2-11,8296	34,5437 ± 4,8206	33.8852	50,2168-22,9237
T. Spelta (n=24)	organic	2019	26,1217 ± 10,8342	24.093416	72,8610-16,9380	Τιμή<LOD	Τιμή<LOD	Τιμή<LOD	186,7918 ± 300,9441	66.52309	1395,9444 - Τιμή<LOD	32,9502 ± 3,8825	33.251	39,74016-22,6176
T. Spelta (n=24)	organic	2020	19,7023 ± 7,5796	18.81647	39,6359 - 8,7614	Τιμή<LOD	Τιμή<LOD	Τιμή<LOD	206,5318 ± 353,1085	65.47529	1389,8262 - 7,4700	20,5946 ± 3,2723	21.0965	26,3801 - 13,0400
T. Spelta (n=48)	Total organic	2019+2020	22,9120 ± 9,8018	20.99663	72,8610-8,7614	Τιμή<LOD	Τιμή<LOD	Τιμή<LOD	196,6618 ± 324,7092	66.52309	1395,9444-Τιμή<LOD	26,7724 ± 7,1829	25.6204	39,7401-13,0400
T. Spelta (n=24)	conventional	2019	34,8090 ± 7,9118	31.72347	56,4178 - 27,6326	0,1564 ± 0,5542	Τιμή<LOD	2,1860 - Τιμή<LOD	123,8584 ± 130,4293	89.89992	541,3836 - 0,4221	29,8334 ± 3,7389	29.5096	37,2129 - 22,0338
T. Spelta (n=24)	conventional	2020	31,1728 ± 8,1384	29.57422	60,7708-20,0798	2,2520 ± 0,6082	2.281056	3,6514 - 1,2123	51,1278 ± 21,5994	42.8708	117,9114 - 31,0992	28,6092 ± 2,9830	29.3058	32,2916 - 20,0786
T. Spelta (n=48)	Total conventional	2019+2020	33,1424 ± 8,1389	31.03826	60,7708-20,0798	1,1168 ± 1,2009	0.606183	3,6514-0	90,5235 ± 102,9489	47.89317	541,3836-0,4221	29,2723 ± 3,4339	29.3985	37,2129-20,0786
Total spelt(n=96)	conventional+organic	2019+2020	28,0272 ± 10,3318	27.66832	72,8610-8,7614	0,5584 ± 1,0142	Τιμή<LOD	Τιμή<LOD	143,5926 ± 245,4639	56.90872	1395,9444-Τιμή<LOD	28,0223 ± 5,7391	28.736	39,7401-13,0400

Πίνακας 9 Μέσοι όροι (Mean), διάμεσος (Median) και εύρος μεταξύ ελάχιστων και μέγιστων τιμών (Range) για τα βαρέα μέταλλα Cd, Pb, Ni, Cr και As εκφρασμένα σε mg kg⁻¹. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως ο μέσος όρος των η αναλύσεων.

Είδος Σίτου	Τύπος καλλιέργειας	Έτος Συγκομιδής	Cd			Pb			Ni			Cr			As		
			mean±SD	median	range	mean±SD	median	range	mean±SD	median	range	mean±SD	median	range	mean±SD	median	range
T. aestivum (n=24)	organic	2019	0,0932 ± 0,0345	0,099582	0,1503 - 0,0492	0,5085 ± 0,4656	0,34544	1,6276 - Τιμή<LOD	30,4356 ± 3,7848	30,21924	45,7202 - 25,2774	2,8375 ± 5,5688	1,15254	27,1858 - 0,1964	0,0367 ± 0,1221	Τιμή<LOD	0,4509 - Τιμή<LOD
T. aestivum (n=24)	organic	2020	0,1034 ± 0,0445	0,0994036	0,2419 - 0,0491	0,2743 ± 0,2558	0,1488982	0,8840 - Τιμή<LOD	30,0685 ± 4,4052	30,99339	39,5076 - 14,6181	2,3359 ± 4,4341	0,34812	18,6381 - 0,1988	0,0813 ± 0,2254	Τιμή<LOD	0,8568 - Τιμή<LOD
T. aestivum (n=48)	Total organic	2019+2020	0,0985 ± 0,0399	0,0994332	0,192784656	0,3865 ± 0,3859	0,2968245	1,62767	30,2444 ± 4,08037	30,73549	31,10209	2,5763 ± 4,9619	0,54259	26,98936	0,0599 ± 0,1828	Τιμή<LOD	0,856855
T. aestivum (n=24)	conventional	2019	0,0684 ± 0,0263	0,0504949	0,1256 - 0,0252	0,0120 ± 0,0576	Τιμή<LOD	0,2764 - 0	38,7232 ± 4,3184	37,94598	57,5914 - 35,2905	0,0109 ± 0,0524	Τιμή<LOD	0,2513 - Τιμή<LOD	Τιμή<LOD	Τιμή<LOD	Τιμή<LOD
T. aestivum (n=24)	conventional	2020	0,0249 ± 0,0323	0,024601	0,1247 - Τιμή<LOD	0,0462 ± 0,1681	Τιμή<LOD	0,7551 - Τιμή<LOD	34,6341 ± 7,3877	36,14185	38,0084 - Τιμή<LOD	0,0422 ± 0,1549	Τιμή<LOD	0,7047 - Τιμή<LOD	0,0399 ± 0,1485	Τιμή<LOD	0,7236 - Τιμή<LOD
T. aestivum (n=48)	Total conventional	2019+2020	0,0458 ± 0,0366	0,0497067	1,1256 - Τιμή<LOD	0,0298 ± 0,1276	Τιμή<LOD	0,7571 - Τιμή<LOD	36,5935 ± 6,3922	37,15275	57,5914-0	0,0272 ± 0,1174	Τιμή<LOD	0,7047 - Τιμή<LOD	0,0212 ± 0,1091	Τιμή<LOD	0,7236 - Τιμή<LOD
Total T. aestivum (n=96)	conventional+organic	2019+2020	0,0721 ± 0,0464	0,050664	1,1256 - Τιμή<LOD	0,2082 ± 0,3374	Τιμή<LOD	1,6276 - Τιμή<LOD	33,4189 ± 6,2158	33,12534	57,5914-0	1,3017 ± 3,7187	0,24709	27,1858-0	0,0408 ± 0,1514	Τιμή<LOD	0,8568
T. Spelta (n=24)	organic	2019	0,0758 ± 0,0202	0,0746343	0,1011 - 0,04914	0,1435 ± 0,1875	0,0871016	0,6696 - Τιμή<LOD	33,1232 ± 2,8851	33,87176	37,3196 - 24,1715	0,6146 ± 0,7752	0,38652	4,0178 - 0,2540	0,3811 ± 0,2753	0,322074	0,9092
T. Spelta (n=24)	organic	2020	0,0580 ± 0,0407	0,049682	0,1750 - 0,0246	0,5502 ± 1,2280	0,18525	4,5006 - Τιμή<LOD	30,4743 ± 7,3392	31,75216	46,1879 - 12,6044	4,2032 ± 1,456	0,49506	64,9572 - 0,2454	0,5371 ± 0,3496	0,482068	1,3303
T. Spelta (n=48)	Total organic	2019+2020	0,0669 ± 0,0330	0,050469	0,1750 - 0,0246	0,3468 ± 0,8930	0,112101	4,5006 - Τιμή<LOD	31,7988 ± 5,6766	32,84376	46,1879 - 12,6044	2,4089 ± 1,3361	0,41383	64,9572 - 0,2454	0,4591 ± 0,3211	0,360749	1,3303
T. Spelta (n=24)	conventional	2019	0,0923 ± 0,0444	0,07494	0,2463 - 0,0246	0,2435 ± 0,3546	0,073926	1,3497 - Τιμή<LOD	34,5849 ± 4,5866	33,94319	48,8676 - 26,7910	4,7598 ± 8,3731	1,25393	35,6643 - Τιμή<LOD	0,6129 ± 0,6604	0,485412	2,2176 - Τιμή<LOD
T. Spelta (n=24)	conventional	2020	0,0328 ± 0,0221	0,025103	0,0992 - Τιμή<LOD	Τιμή<LOD	Τιμή<LOD	Τιμή<LOD	37,9200 ± 3,1381	38,07199	41,72528 - 26,3184	Τιμή<LOD	Τιμή<LOD	Τιμή<LOD	0,0011 ± 0,0052	Τιμή<LOD	0,0248 - Τιμή<LOD
T. Spelta (n=48)	Total conventional	2019+2020	0,0650 ± 0,0466	0,04999	0,2463-0	0,1319 ± 0,2862	Τιμή<LOD	1,3497-0	36,1135 ± 4,2906	35,64221	48,8676 - 26,3184	2,5782 ± 1,5602	0,1626	35,6643 - Τιμή<LOD	0,3325 ± 0,5717	Τιμή<LOD	2,2176 - Τιμή<LOD
Total spelt(n=96)	conventional+organic	2019+2020	0,0660 ± 0,0402	0,050231	0,2463-0	0,2393 ± 0,6683	0,049682	4,5006-0	33,9561 ± 5,4547	34,17761	48,8676 - 12,6044	2,4936 ± 8,0263	0,40153	64,9572 - Τιμή<LOD	0,3958 ± 0,4656	0,26212	2,2176 - Τιμή<LOD



Σχήμα 5 Απεικόνιση μέσωσ όρων (Mean) και τυπικές αποκλίσεις (SD) των μάκρο-στοιχείων P, K, Ca, Mg.



Σχήμα 6 Απεικόνιση Μέσων όρων (Mean) και τυπικές αποκλίσεις (SD) των μικρο-στοιχείων Fe, Cu, Mn, Cd, Pb, Ni, Cr, As.

Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης Mann-Whitney test θέτοντας την τιμή p-value στο 0,05. Αυτό μας επέτρεψε να ελέγξουμε αν υπάρχουν συνολικές διαφορές μεταξύ των ομάδων, σε όλες τις ανεξάρτητες μεταβλητές-συγκεντρώσεις στοιχείων. Εκτιμήθηκε έτσι, κατά πόσον οι μέσοι όροι των ομάδων διαφέρουν με πολυμεταβλητή έννοια, λαμβάνοντας υπόψη τη συνδυασμένη διακύμανση όλων των εξαρτημένων μεταβλητών. Η Mann-Whitney έδειξε λοιπόν σημαντικές διαφορές μεταξύ των ομάδων βιολογικό spelt με διαφορετικά έτη συγκομιδής 2019 και 2020 για το στοιχείο Mn, συμβατικό spelt με διαφορετικά έτη συγκομιδής 2019 και 2020 για τα στοιχεία Cu, Pb, Cr, As καθώς και για spelt με διαφορετικό τύπο καλλιέργειας (βιολογικό-συμβατικό) για Fe, Cu, Pb. Αντίθετα η ανάλυση για το συμβατικό αλλά και βιολογικό μαλακό σιτάρι το οποίο συγκομίστηκε τις χρονικές περιόδους 2019 και 2020 δεν έδειξε την ύπαρξη στατιστικής σημαντικότητας. Ύπαρξη στατιστικής σημαντικότητας εμφανίζει το μαλακό σιτάρι στην κατηγοριοποίηση του με βάση τον τύπο καλλιέργειας (βιολογικό-συμβατικό) για τα στοιχεία K, Fe, Pb, Ni, Cr.

Πίνακας 10 Στατιστική ανάλυση Mann-Whitney

	P	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Zn	Mn	Cd	Pb	Ni	Cr	As
Spelt ORG 2019 VS 2020	0.101	0.97606	0.25428	0.35238	0.2187	0.99202	0.9442	0.0226	0.42952	0.39532	0.18684	0.54186	0.77182
Mann-Whitney p-value <0,05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	<input checked="" type="checkbox"/>	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05
Spelt CON 2019 VS 2020	0.13888	0.52218	0.79486	0.90448	0.30302	0.00001	0.50926	0.99202	0.101	0.00528	0.09894	0.00001	0.00044
Mann-Whitney p-value <0,05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	<input checked="" type="checkbox"/>	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	<input checked="" type="checkbox"/>	p value>0.05	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Spelt Total Org VS Con	0.24604	0.06148	0.62414	0.64552	0.01684	0.00001	0.72786	0.65272	0.80258	0.03236	0.0703	0.24604	0.08186
Mann-Whitney p-value <0,05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	<input checked="" type="checkbox"/>	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05
T AESTIV ORG 2019 VS 2020	0.1556	0.48392	0.35758	0.75656	0.31732	0.9442	0.37346	0.05118	0.8181	0.4593	0.5892	0.39532	0.71884
Mann-Whitney p-value <0,05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05
T AESTIV CON 2019 VS 2020	0.20766	0.4593	0.38978	0.65272	0.58232	0.16758	0.56192	0.6818	0.09296	0.83366	0.20408	0.83366	0.52218
Mann-Whitney p-value <0,05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05
T AESTIV Total Org VS Con	0.42952	0.01732	0.06432	0.06432	0.0455	0.16452	0.0703	0.85716	0.09296	0.00001	0.02088	0.00001	0.63122
Mann-Whitney p-value <0,05	p value>0.05	<input checked="" type="checkbox"/>	p value>0.05	p value>0.05	<input checked="" type="checkbox"/>	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	p value>0.05	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	p value>0.05
T Aestivum VS Spelt	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00014	0.00001	0.0096	0.00001	0.001	0.41222	0.00016	0.58232	0.00001
Mann-Whitney p-value <0,05	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	p value>0.05	<input checked="" type="checkbox"/>	p value>0.05	<input checked="" type="checkbox"/>

5.2 Στατιστική ανάλυση PCA

Τα διαγράμματα που προέκυψαν μετά την εκτέλεση της PCA απεικονίζονται στα Σχήματα 7 και 8. Τα διαγράμματα της PCA περιγράφουν τη συνολική διακύμανση των επεξεργασμένων συνόλων δεδομένων.

Στα αποτελέσματα εκτυπώνονται τα eigen vectors τα οποία αντιπροσωπεύουν τις κατευθύνσεις ή τους άξονες στα δεδομένα που καταγράφουν την μεγαλύτερη διακύμανση. Επίσης τα eigenvalues τα οποία αντιστοιχούν στο ποσό της διακύμανσης που εξηγείται από κάθε ένα eigen vector και τέλος τα singular values τα οποία αναπαριστούν τις τετραγωνικές ρίζες των δεικτών διακύμανσης eigen values για κάθε σύνολο δεδομένων. Η έξοδος της εκτέλεσης του παραπάνω προγράμματος μας δίνει τα εξής αποτελέσματα:

```
Biological sample & conventional samples
Eigen vectors [0.657956065 0.250506451]
Eigen values [[0.409124318 0.399873592 0.802509279 0.169383504 0.001001885
-0.000211539 -0.002087978 0.000923177 0.000016122 -0.000004313
0.000074362 0.000066774 0.000467657]
[-0.789207127 -0.278653067 0.546645454 -0.025794895 -0.001042843
0.001920550 0.002655151 -0.001021332 -0.000019708 0.000013111
0.000020812 0.000017590 -0.002253607]]
Singular Values
[6794.371157009 4192.376493068]
```

```
Tr Aestivum & Tr Spelta samples
Eigen vectors [0.81836722 0.15849653]
Eigen values [[0.324307983 0.938266513 0.026585119 0.116928213 -0.001186988
-0.000264011 0.009429628 -0.000547948 -0.000007959 -0.000015744
-0.000040023 -0.002167653 0.002431100]
[-0.910973791 0.343623412 -0.056381284 -0.219591337 -0.006887820
-0.000029034 0.020441960 -0.012680607 -0.000013348 0.000067380
-0.000244887 -0.001931928 -0.004537372]]
Singular Values
[4815.935790869 2119.417221360]
```

Biological sample & conventional samples

P:0.4091243175866335346

K:0.3998735917626219937

Ca:0.802509278792215452

Mg: 0.16938350399253876

Fe: 0.001001885042240874

Cu: -0.00021153949366677

Zn: -0.00208797751154059

Mn: 0.00092317681455422

Cd: 0.00001612237375500

As: -0.00000431322558568

Pb: 0.000074361909011130

Cr: 0.000066773724621865

Ni: 0.000467656568022436

T. aestivum & *T. Spelta* samples

P: 0.32430798263107990522

K: 0.93826651291824803011

Ca: 0.0265851193039150467

Mg: 0.1169282126444163155

Fe: -0.00118698788619993291

Cu: -0.00026401110158760462

Zn: 0.00942962828593720687

Mn: -0.00054794806681587004

Cd: -0.00000795919102154599

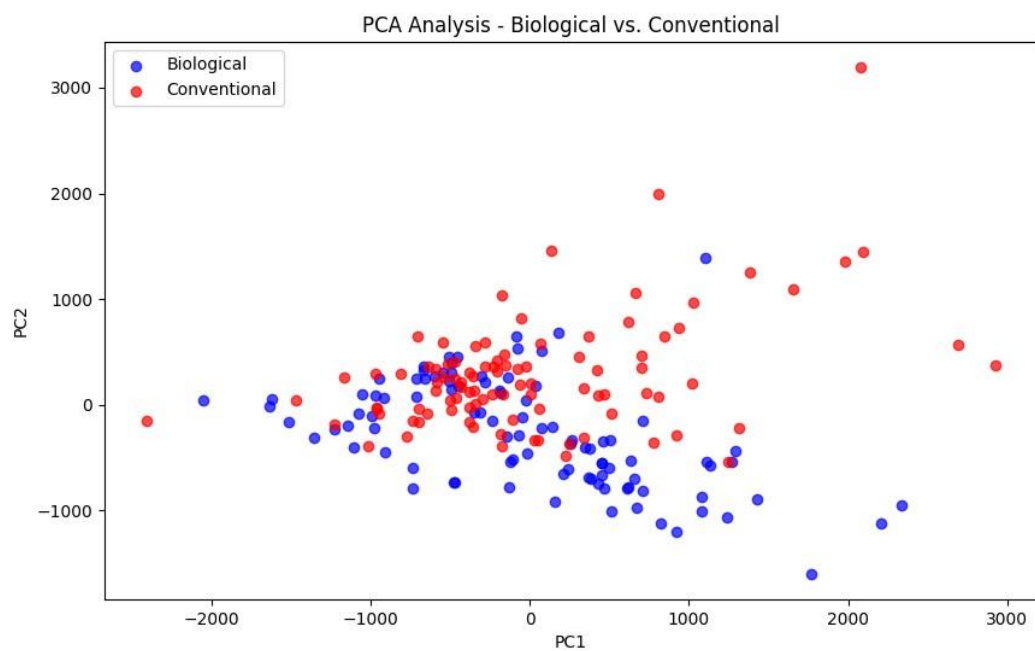
As: -0.00001574392620484582

Pb: -0.00004002277797882392

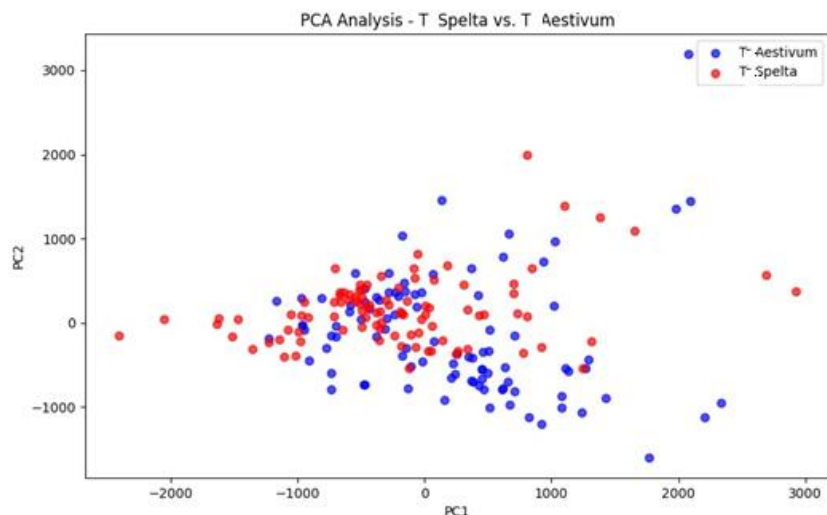
Cr: -0.00216765287770618806

Ni: 0.0024310998601818818

Η έξοδος των γραφημάτων από την εκτέλεση του κώδικα έχει ως εξής:



Σχήμα 7 PCA ανάλυση στα βιολογικά-συμβατικά δείγματα



Σχήμα 8 PCA στα δείγματα *T. spelta*-*T. aestivum*

Παρατηρούμε πως το άθροισμα των PC1+PC2 όλων των τύπων σίτου, συγκεντρώνει ποσοστό μεγαλύτερο υποδηλώνοντας πως ένα σημαντικό μέρος της μεταβλητότητας στο σύνολο δεδομένων έχει συλληφθεί από αυτά τα δύο συστατικά. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η εξέταση των PC3, PC4 και επακόλουθων στοιχείων μπορεί να παρέχει πρόσθετες πληροφορίες, αλλά είναι πιθανό να εξηγούν ένα μικρότερο ποσοστό της συνολικής διακύμανσης. Αυτός είναι και ο λόγος του περιορισμού των μετρήσεων μας στα PC1 και PC2. Μετά την εξέταση των αποτελεσμάτων για κάθε τύπο σίτου, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα σημαντικά συμπεράσματα:

Βιολογικά-Συμβατικά δείγματα

Το PC1 (διακύμανση 52,85%) επηρεάζεται κυρίως από τα συμβατικά δείγματα τα οποία έχουν σχετικά υψηλά θετικά φορτία.

Το PC2 (26,36% διακύμανση) καθοδηγείται από τα βιολογικά δείγματα τα οποία έχουν σχετικά λιγότερα θετικά φορτία.

Αυτά τα ευρήματα υποδηλώνουν ότι η στοιχειακή σύνθεση του συμβατικού σίτου έχει υψηλότερες φορτίσεις μετα στοιχεία τα οποία μελετάμε απ' ότι η στοιχειακή σύνθεση του βιολογικού σίτου.

T. spelta-*T. aestivum*

Το PC1 (69,96% διακύμανση) επηρεάζεται από τα δείγματα του *T. spelta*.

Το PC2 (διακύμανση 45,7%) καθοδηγείται τα δείγματα του *T. aestivum*.

Αυτά τα ευρήματα δείχνουν ότι η στοιχειακή σύνθεση του *T.spelta* έχει υψηλότερα επίπεδα των στοιχείων που μελετάμε από ότι το *T. aestivum*.

Το PCA για τα δείγματα που συγκομίστηκαν τις χρονικές περιόδους 2019 και 2020 δεν μας δίνει κάποια πληροφορία σε σχέση με το εάν σε κάποια από τις δύο χρονικές περιόδους υπήρχε υψηλότερη φόρτιση για τις 13 μεταβλητές που μελετάμε.

Αυτά τα συμπεράσματα μπορούν να καθοδηγήσουν περαιτέρω ανάλυση και ερμηνεία του συνόλου δεδομένων, όπως η διερεύνηση του πιθανού αντίκτυπου αυτών των στοιχειακών διαφορών στη θρεπτική αξία, την ποιότητα ή τις καλλιεργητικές πρακτικές των διαφορετικών τύπων σιταριού.

5.3 Biplot Analysis

Η εφαρμογή της biplot ανάλυσης ενίσχυσε περαιτέρω την κατανόησή για τις σχέσεις μεταξύ μεταβλητών και παρατηρήσεων στο σύνολο δεδομένων μας. Εφαρμόζοντας biplot ανάλυση με τα κύρια στοιχεία και τις μεταβλητές που προέκυψαν από την ανάλυση PCA, μπορέσαμε να εξερευνήσουμε οπτικά την υποκείμενη δομή και τη μεταβλητότητα των δεδομένων μας (Σχήμα 9, 10, 11, 12 και 13).

Το μήκος και η κατεύθυνση των διανυσμάτων που αντιπροσωπεύουν τις μεταβλητές στο biplot έδειξε τις αντίστοιχες συνεισφορές και τις σχέσεις τους με τα κύρια συστατικά. Αυτό μας επέτρεψε να προσδιορίσουμε τις βασικές μεταβλητές που επηρέασαν σημαντικά τα παρατηρούμενα μοτίβα και να κατανοήσουμε πώς σχετίζονται μεταξύ τους. Η βαθύτερη κατανόηση που αποκτήθηκε από την ανάλυση biplot συμπλήρωσε τις γνώσεις που αποκτήθηκαν μέσω της PCA, επιτρέποντάς μας να αποκαλύψουμε διαφοροποιημένες σχέσεις και να διακρίνουμε σημαντικούς παράγοντες που οδηγούν τις διαφορές ή τις ομοιότητες.

Ο κώδικας σε Python που χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση και την απεικόνιση των τιμών της Biplot Ανάλυσης μας έδωσε τα εξής αποτελέσματα:

Principal Components

```
[[0.483047, 0.845955, 0.175676, 0.141812, 0.002655, 0.000233, -0.006189,
0.002550, 0.000010, -0.000077, 0.000007, 0.000131, 0.000958],
[0.559050, -0.493342, 0.585671, 0.314878, 0.005995, -0.000016, 0.043169,
0.001408, -0.000015, -0.000020, -0.000133, -0.001205, 0.003832]]
```

Eigenvalues:

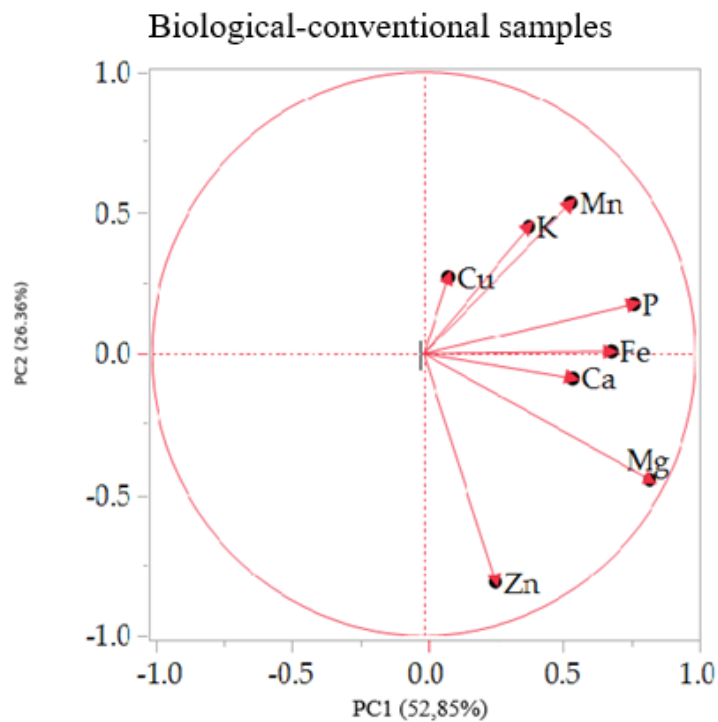
```
[0.528522, 0.263558]
```

Από το παρακάτω Σχήματα 9, 10, 11, 12 και 13 συμπεραίνουμε ότι οι μεταβλητές που βρίσκονται μακριά από το κέντρο άλλα κοντά η μία με την άλλη συσχετίζονται θετικά μεταξύ τους, ενώ αυτές που βρίσκονται κάθετα η μία στην άλλη δεν συσχετίζονται μεταξύ τους. Στο Σχήμα 9 παρατηρήθηκε ότι τα δεδομένα δεν παρουσιάζουν διαφορετικές ομαδοποιήσεις γεγονός που υποδηλώνει την έλλειψη σημαντικών διαφορών στη σύνθεση των στοιχείων μεταξύ των υπό εξέταση ειδών σιτηρών. Ως εκ τούτου, η μη ύπαρξη ομαδοποιήσεων μπορεί να αποδοθεί στα παρόμοια προφίλ των δειγμάτων, τα οποία καθορίζονται από γενετικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες.

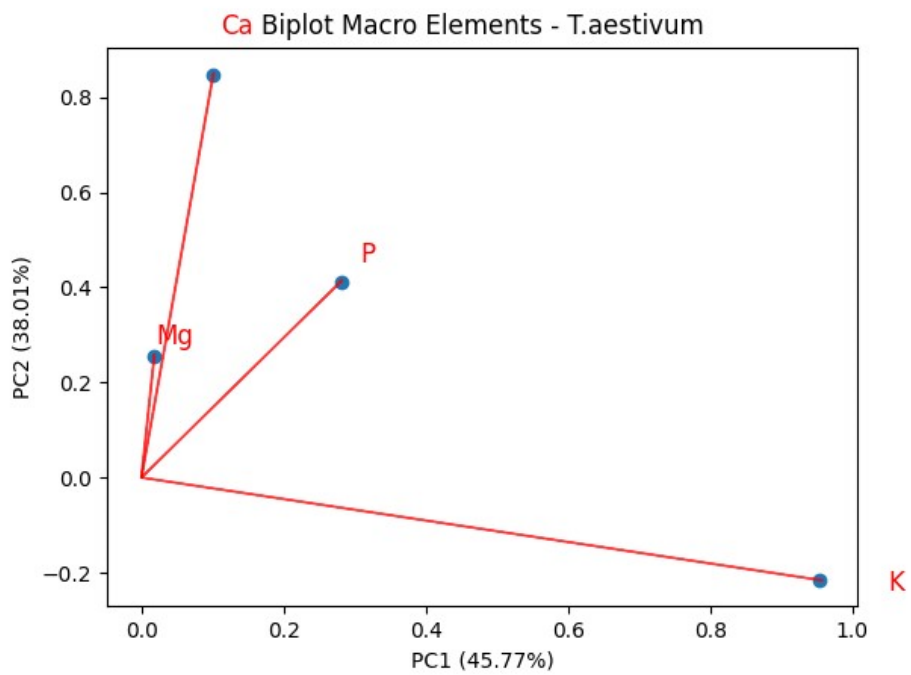
Στα Σχήματα 10 και 11 απεικονίζεται η συσχέτιση μάκρο και μικρο στοιχείων για τα δείγματα του μαλακού σιταριού ενώ, στα Σχήματα 12 και 13 απεικονίζεται η συσχέτιση μάκρο και μικρο στοιχείων για τα δείγματα του spelt. Για λόγους απεικόνισης όλων των στοιχείων του biplot γραφήματος, χρησιμοποιήθηκε και 2^ο γράφημα (Σχήμα 11 και 13), με διαφορετική κλίμακα αναπαράστασης για τα μικροστοιχεία, μιας και στην ίδια κλίμακα αυτό καθίσταται αδύνατο.

Για τα δείγματα του *T. aestivum* από τα biplot διαγράμματα παρατηρούμε ότι η συνεισφορά του K είναι μεγαλύτερη απ' όλα τα μακρο στοιχεία και ακολουθεί η συνεισφορά του P. Τα διανύσματα του K με το Ca και το Mg σχηματίζουν ορθή γωνία με αποτέλεσμα να μην επηρεάζεται το ένα στοιχείο από το άλλο. Ταυτόχρονα από τα μικρο στοιχεία συνεισφέρει περισσότερο ο Fe και ο Zn ενώ, το Mn με τον Cu σχηματίζουν ορθή γωνία μεταξύ τους με αποτέλεσμα να μην επηρεάζει το ένα το άλλο.

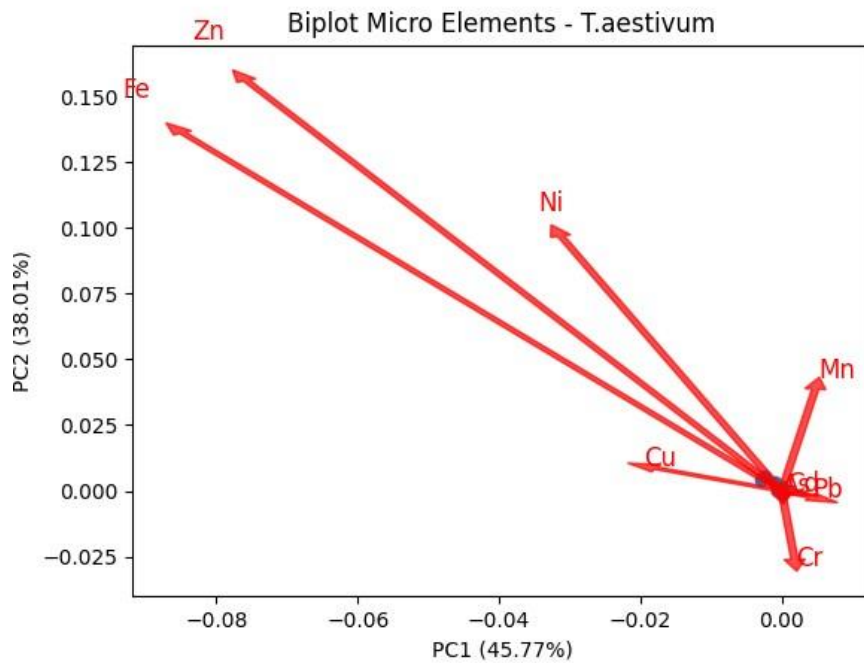
Για τα δείγματα του *T. spelta* από τα biplot διαγράμματα παρατηρούμε ότι η συνεισφορά του K και του P είναι οι μεγαλύτερες από τα μακρο στοιχεία και ότι όλα τα μακρο στοιχεία συσχετίζονται μεταξύ τους. Ταυτόχρονα από τα μικρο στοιχεία συνεισφέρει περισσότερο ο Fe και ακολουθεί το Mn. Όλα τα μικρο στοιχεία συσχετίζονται μεταξύ τους επηρεάζει δηλαδή το ένα το άλλο.



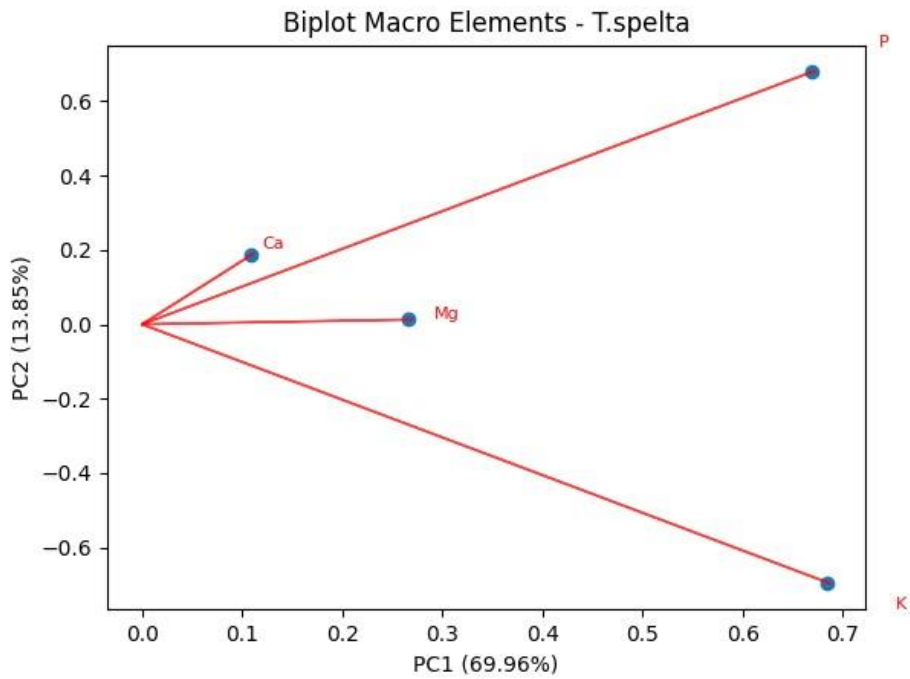
Σχήμα 9 Απεικόνιση με Biplot ανάλυση των δειγμάτων με βάση τον τύπο καλλιέργειας



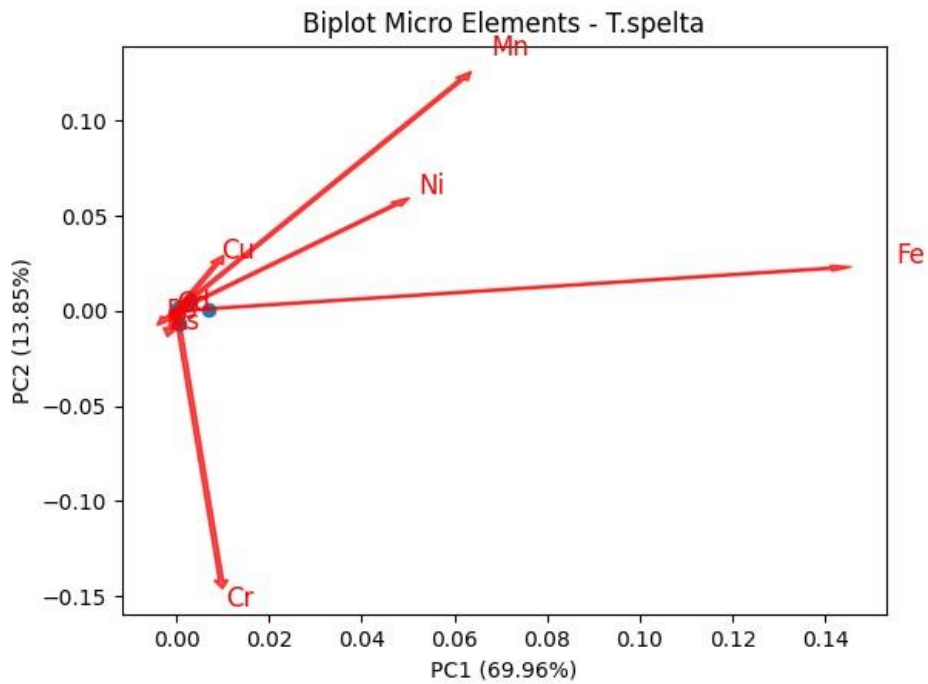
Σχήμα 10 Απεικόνιση με Biplot ανάλυση των μάκρο στοιχείων για το μαλακό σιτάρι



Σχήμα 11 Απεικόνιση με Biplot ανάλυση των μικρο στοιχείων για το μαλακό σιτάρι



Σχήμα 12 Απεικόνιση με Biplot ανάλυση των μάκρο στοιχείων για το spelt

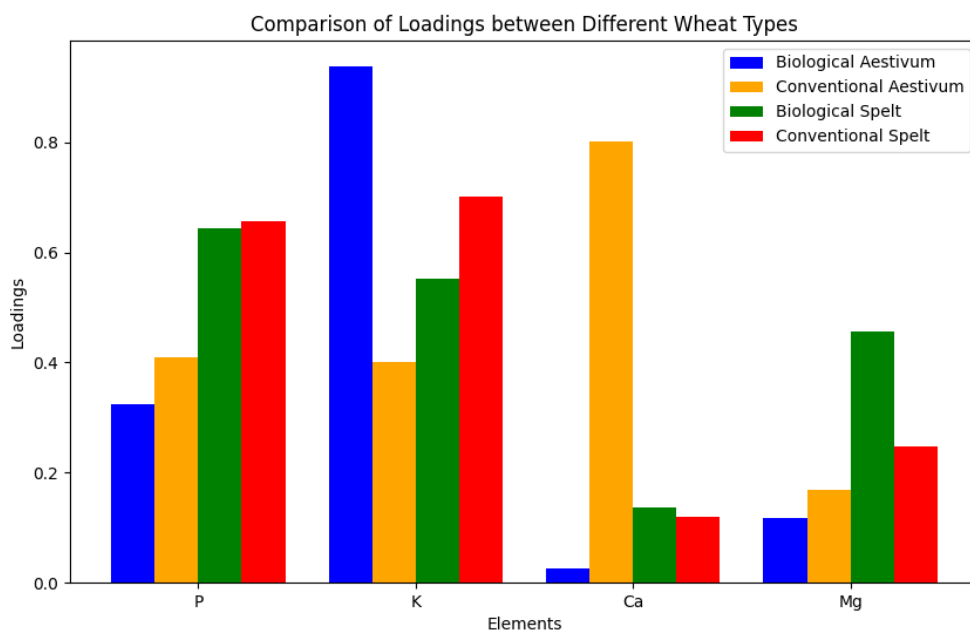


Σχήμα 13 Απεικόνιση με Biplot ανάλυση των μικρο στοιχείων για το spelt

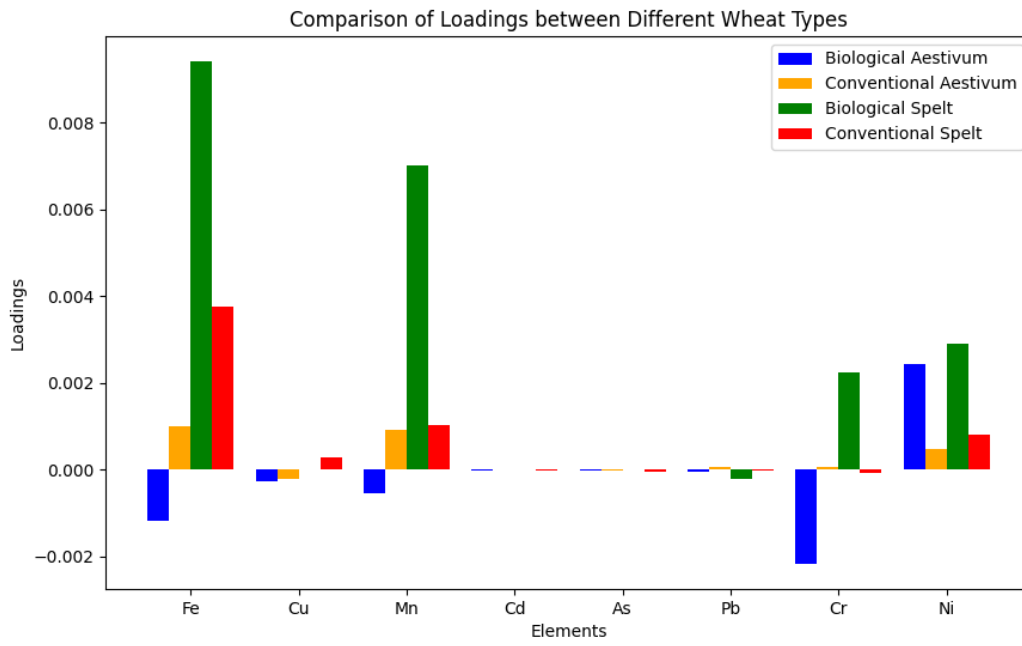
5.4 Σύγκριση Φορτίσεων μεταξύ διαφορετικών ειδών σίτου

Θετικές φορτίσεις μεταξύ των στοιχείων υποδηλώνουν ότι υπάρχει θετική σχέση μεταξύ αυτών. Όταν ένα από αυτά είναι παρόν σε υψηλότερα επίπεδα και τα άλλα τείνουν να είναι παρόν και σε υψηλότερα επίπεδα. Αυτό σημαίνει ότι αυτά τα στοιχεία έχουν παρόμοια πηγή ή συμπεριφορά στο σύνολο δεδομένων. Στο Σχήμα 14 παρατηρούμε ότι όλα τα μακρο στοιχεία έχουν θετικές φορτίσεις μεταξύ τους. Η συγκεντρωση του ενός επηρεάζει θετικά και τις συγκεντρώσεις των υπολοίπων.

Αρνητική φόρτιση για τα στοιχεία υποδηλώνει μια αντίστροφη σχέση μεταξύ τους. Όταν τα επίπεδα ενός είναι υψηλότερα των άλλων τείνουν να είναι χαμηλότερα και αντίστροφα. Αυτό θα μπορούσε να υποδεικνύει διαφορετική πηγή ή συμπεριφορά μεταξύ τους. Στο Σχήμα 15 παρατηρούμε ότι για τα μικρο στοιχεία υπάρχουν και αρνητικές φορτίσεις μεταξύ τους. Στο βιολογικό μαλακό σιτάρι η ύπαρξη Fe, Cu, Mn και Cr επηρεάζει αρνητικά την ύπαρξη του Ni και αντίστροφα.



Σχήμα 14 Σύγκριση φορτίσεων για μακρο-στοιχεία P, K, Ca, Mg.



Σχήμα 15 Σύγκριση φορτίσεων για μικρο-στοιχεία *Fe, Cu, Mn, Cd, As, Pb, Cr, Ni*.

6. Συζήτηση

6.1 Μακροστοιχεία

Τα μακροστοιχεία K, P, Mg και Ca θεωρούνται σημαντικά θρεπτικά συστατικά για το ανθρώπινο σώμα και τις φυσιολογικές του δραστηριότητες. Η συγκέντρωση των μακροστοιχείων στα αναλυθέντα δείγματα σιτηρών ήταν αρκετά μεταβλητή (Πίνακες 7, 8 και 9). Τα εξεταζόμενα δείγματα σιτηρών χαρακτηρίστηκαν από την υψηλότερη μέση περιεκτικότητα σε K ($4741,9 \text{ mg kg}^{-1}$), ακολουθούμενη από P ($4173,8 \text{ mg kg}^{-1}$). Το κάλιο είναι ζωτικής σημασίας για την ιοντική ισορροπία του ανθρώπινου οργανισμού και το σχηματισμό του γαστρικού υγρού στο στομάχι, για τη διατήρηση της διεγερσιμότητας των ιστών και για τις τακτικές μυϊκές συσπάσεις. Το ασβέστιο και το μαγνήσιο βοηθούν στο μεταβολισμό των υδατανθράκων και των πρωτεϊνών και είναι σημαντικά συστατικά των οστών συμβάλλοντας στη δομική τους ανάπτυξη. Είναι επίσης ευεργετικά για τη φυσιολογική λειτουργία της καρδιάς και κάθε μυϊκής δραστηριότητας. Σύμφωνα την βιβλιογραφία (Maebaba, et al, 2023) η ανεπαρκής κατανάλωση Ca και κατά συνέπεια τα εύθραυστα οστά, η καρδιακή δυσλειτουργία, οι μυϊκές κράμπες και η ευερεθιστότητα αποτελούν τη μεγάλη πρόκληση για την ανθρώπινη υγεία στις μέρες μας και για το λόγο αυτό, ζητούνται νέες φυσικές πηγές Ca για να συμπεριληφθούν στη διατροφή. Η περιεκτικότητα σε Mg και Ca στα σιτηρά που αναλύθηκαν κυμάνθηκε μεταξύ $1034,07-1414,70 \text{ mg kg}^{-1}$.

Το *T. spelta* το οποίο καλλιεργήθηκε συμβατικά το 2020 περιείχε τα υψηλότερα επίπεδα P (4173 mg/kg), K (4741 mg/kg), και Mg (1438 mg/kg). Οι ερευνητές της βιβλιογραφίας (Biell et al 2021) μελέτησαν με χρήση ατομικής φασματοσκοπίας δείγματα *T. aestivum*, *T. spelta*, *T. dicoccon* και *T. monococcum* τα οποία καλλιεργήθηκαν σε πειραματικούς αγρούς στην Πολωνία και βρήκαν περιεκτικότητες μακροστοιχείων συγκρίσιμες με την παρούσα μελέτη (P (4001 mg/kg), K (4240 mg/kg), και Mg (1102 mg/kg) Ca (909 mg/kg). Ομοίως και των συγκεκριμένων ερευνητών τα αποτελέσματά μας δείχνουν ότι το *T. spelta* εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις P ($4173,8 \text{ mg/kg}$), K ($4741,9 \text{ mg/kg}$), Ca ($1034,07 \text{ mg/kg}$) και Mg ($1438,78 \text{ mg/kg}$) απ' ό,τι το *T. aestivum*.

Σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν η φθίνουσα σειρά είναι K >P>Mg>Ca.

Ο φώσφορος αποτελεί περίπου το 1% του σωματικού βάρους, από το οποίο το 85% βρίσκεται στα οστά και τα δόντια, το 14% στους μαλακούς ιστούς και το υπόλοιπο 1% στο εξωκυτταρικό υγρό (Reddi, A. S, 2023). Ο κύριος ρόλος του είναι ο σχηματισμός των οστών και επιπλέον αποτελεί συστατικό των ενώσεων υψηλής ενέργειας (π.χ. AMP, ADP και ATP) και είναι απαραίτητος για την ελικοειδή δομή των νουκλεϊκών οξέων (π.χ. RNA και DNA). Ο φώσφορος ανιχνεύθηκε στην υψηλότερη μέση συγκέντρωση στο *T. spelta*. Μεταξύ των μακροστοιχείων που καταγράφηκαν τα χαμηλότερα μετρούμενα επίπεδα τα έχουν Ca και Mg.

Τα δείγματα του *T. aestivum* περιείχαν λιγότερο φώσφορο (3977 mg/kg) από το *T. spelta* (4173 mg/kg) και περισσότερο K (4741 mg/kg) απ' ό,τι το *T. spelta* (3647 mg/kg). Παράλληλα και η βιβλιογραφία (Suchowilska et al 2012) καταλήγει σε αυτό το συμπέρασμα σε σχέση με το P και το K.

6.2 Μικροστοιχεία

Παρατηρήθηκαν μεγάλες διαφοροποιήσεις στη συγκέντρωση των μικροστοιχείων στα σιτηρά που αναλύθηκαν (Πίνακας 8). Τα δεδομένα αποκάλυψαν ότι τα σιτηρά γενικά περιείχαν τις υψηλότερες ποσότητες Fe και Zn. Ειδικότερα, το *T. spelta* το οποίο καλλιεργήθηκε συμβατικά τις χρονολογικές περιόδους 2019 και 2020 εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε Fe και Zn. Από την άλλη πλευρά, χαρακτηρίζονταν από χαμηλές ποσότητες Mn και Cu. Ιδίως ο Cu σε πολλά δείγματα του *T. spelta* δεν ανιχνεύτηκε καθόλου.

Είναι γνωστό ότι ο σίδηρος είναι ένα ζωτικό μέταλλο και συμπράγοντας για πολλές αιμοπρωτεΐνες που συμμετέχουν στην κυτταρική αναπνοή και είναι σημαντικός για τη μείωση της συχνότητας εμφάνισης της αναιμίας, ενός καθοριστικού δείκτη της διατροφικής έλλειψης σιδήρου. Η ανεπάρκεια σιδήρου εμφανίζεται όταν η διατροφή δεν περιλαμβάνει τρόφιμα πλούσια σε σίδηρο ή όταν η ζήτηση για Fe είναι υψηλή κατά την εφηβεία, τη μεγάλη απώλεια εμμήνου ρύσεως και την εγκυμοσύνη. Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητος για τη φυσιολογική ανάπτυξη και τη λειτουργία περισσότερων από 300 ενζύμων απαραίτητων για τον ανθρώπινο μεταβολισμό. Ο ψευδάργυρος εμπλέκεται επίσης στη ρύθμιση της γονιδιακής έκφρασης και στη σύνθεση πρωτεϊνών και DNA και στην ινσουλινική δράση για την αναδίπλωση των πρωτεϊνών. Η σιδηροπενική αναιμία, που θεωρείται η πιο συχνή αναιμία σε όλες τις ηλικιακές ομάδες, συνυπάρχει συνήθως με την έλλειψη ψευδαργύρου (Cole, C.R.;2010). Η ανεπάρκεια ψευδαργύρου, όπως και η ανεπάρκεια σιδήρου, είναι συχνή στις αναπτυσσόμενες χώρες αλλά και σε πληθυσμούς με χαμηλό εισόδημα στις αναπτυγμένες χώρες (Jeng, et al ,2022).

Ο χαλκός και το μαγγάνιο είναι απαραίτητα μικροθρεπτικά συστατικά που απαιτούνται για τη φυσιολογική ανάπτυξη πολλών οργάνων. Ο χαλκός εμπλέκεται σε πολλές πτυχές του ενεργειακού μεταβολισμού καθώς δρα ως βιοκαταλύτης ενζύμων. Επίσης είναι σημαντικό συστατικό στη σύνθεση της αιμοσφαιρίνης, της μυοσφαιρίνης και των κυτοχρωμάτων και είναι αλληλένδετος με τη λειτουργία του Zn και του Fe στον οργανισμό (Korpu, et al 2022). Ο WHO έχει προτείνει ως διαιτητική αναφορά επαρκούς πρόσληψης 0,900 mg ημερησίως⁻¹ και ως ανεκτή ανώτερη πρόσληψη για άνδρες και γυναίκες (ηλικίας 19-70 ετών) 10 mg ημερησίως⁻¹. Από την άλλη πλευρά, το μαγγάνιο είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη των νεύρων και του εγκεφάλου και τη γνωστική λειτουργία (Korpu, et al 2022). Η συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη μαγγανίου είναι 2,3 mg ημερησίως⁻¹ για τους ενήλικες άνδρες και 1,8 mg ημερησίως⁻¹ για τις ενήλικες γυναίκες (Kumari, et al 2020).

Τα αποτελέσματα για τα μικροστοιχεία μας έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των μικροθρεπτικών συστατικών των μελετώμενων ειδών σιταριού διέφεραν σημαντικά (Πίνακας 8). Λαμβάνοντας υπόψη τις διαφορές στην περιεκτικότητα των διαφορετικών δειγμάτων που μελετήθηκαν θα μπορούσαν τα μικροθρεπτικά συστατικά να ταξινομηθούν με την ακόλουθη φθίνουσα σειρά: Fe> Zn>Mn>Cu. Στη μελέτη μας, τα επίπεδα ψευδαργύρου σε όλες τις κατηγορίες που μελετήθηκαν ήταν σχεδόν τα μισά από εκείνα που αναφέρθηκαν στην βιβλιογραφία (Stevens, G. A. 2022) με μέγιστη τιμή Zn (495mg/kg). Σημαντικά υψηλότερα επίπεδα ψευδαργύρου βρέθηκαν στο spelt σιτάρι (206,53 mg/kg) σε σύγκριση με τα δείγματα του μαλακού σιταριού (60,94 mg/kg). Το spelt θεωρείτε καλύτερη πηγή μικροστοιχείων από ό, τι τα δείγματα μαλακού σιταριού (Todorović, M. N et al. 2019).

Η συγκέντρωση σιδήρου σε όλα τα δείγματα είτε μαλακό σιτάρι είτε spelt ήταν υψηλότερη από τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Ο σίδηρος είχε την υψηλότερη συγκέντρωση μεταξύ των μικροστοιχείων που μελετήθηκαν και ο χαλκός τη χαμηλότερη, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις όπως στο βιολογικό spelt το οποίο καλλιεργήθηκε τα έτη 2019 και 2020 ο χαλκός ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης LOD.

Τα αποτελέσματα που βρέθηκαν για τα επίπεδα Zn, Mn και Cu μέσω της παρούσας μελέτης ήταν σε παρόμοια ή ελαφρώς υψηλότερα επίπεδα με εκείνα που αναφέρονται στην βιβλιογραφία (Biell et al 2021).

Οι διαφορετικές συγκεντρώσεις των στοιχείων στα είδη σιτηρών *T. spelta* και *T. aestivum* και εκείνες που δημοσιεύθηκαν από άλλους ερευνητές μπορούν εν μέρει να αποδοθούν στις διαφορές στο γενετικό υλικό των φυτών, στη θερμοκρασία του εδάφους, στο pH, στις αναγωγικές-οξειδωτικές συνθήκες, στη λίπανση και στην πυκνότητα σποράς, αλλά και στη χρήση διαφορετικών αναλυτικών οργάνων (AAS, ICP-AES και ICP-MS).

6.3 Βαρέα Μέταλλα

Η μέση συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στα δείγματα σιτηρών που αναλύθηκαν είχε την ακόλουθη σειρά: Ni > Cr > Pb > Cd > As για όλες τις ποικιλίες (Πίνακας 8). Η συγκέντρωση αρσενικού ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της εφαρμοζόμενης μεθόδου ICP-OES για όλα τα δείγματα.

Το νικέλιο ταξινομείται ως ανοσοτοξικός παράγοντας και καρκινογόνος για τον άνθρωπο (ομάδα 1) από τον Διεθνή Οργανισμό Έρευνας για τον Καρκίνο (Begum, et al 2022) και ανάλογα με τη δόση και τη διάρκεια έκθεσης, μπορεί να προκαλέσει μια σειρά από επιπτώσεις στην υγεία, όπως σοβαρή δερματική αλλεργία, καρδιαγγειακές παθήσεις, πονοκεφάλους, προβλήματα στα νεφρά, ίνωση των πνευμόνων και ρινικό καρκίνο. Η ΕΕ δεν έχει ακόμη καθορίσει μέγιστη συγκέντρωση Ni στα σιτηρά. Ωστόσο, σύμφωνα με την επιτροπή του Ινστιτούτου Ιατρικής (ΗΠΑ) για τα μικροθρεπτικά συστατικά το ανεκτό ανώτατο επίπεδο πρόσληψης (UL) για το νικέλιο ορίζεται σε 1 mg ημερησίως⁻¹. Τα επίπεδα Ni στα αναλυθέντα δείγματα σιτηρών κυμαίνονταν από 48,86 mg/kg στο συμβατικό spelt έως 0 mg/kg σε μερικά δείγματα συμβατικού μαλακού σιταριού. Προηγούμενες έρευνες αποκάλυψαν περιεκτικότητα Ni 0.46 ± 0.05 mg/kg στο spelt και 0.32 ± 0.06 mg/kg για μαλακό σιτάρι (Wang et al 2020).

Το χρώμιο είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο και έχει συνδεθεί με τον μεταβολισμό και την αποθήκευση των υδατανθράκων, των λιπιδίων και των πρωτεϊνών, καθώς και με την ενίσχυση της δράσης της ινσουλίνης και τη ρύθμιση του επιπέδου της γλυκόζης (Kumari, 2020). Τα σιτηρά είναι από τις κύριες πηγές αυτού του μετάλλου. Η περιεκτικότητα σε Cr σε δείγματα σιτηρών κυμαινόταν από 0 στο spelt το συμβατικό του 2020 έως 4,79 mg/kg στο spelt το συμβατικό που καλλιεργήθηκε το 2019. Το Εθνικό Συμβούλιο Ερευνών έχει προσδιορίσει μια εκτιμώμενη ασφαλή και κατάλληλη ημερήσια διαιτητική πρόσληψη Cr 50-200 μg ημερησίως⁻¹ για παιδιά από 7 ετών έως την ενηλικίωση, η οποία είναι επίσης η Συνιστώμενη Ημερήσια Πρόσληψη Cr για ενήλικες άνδρες και γυναίκες που καθορίστηκε από την Εθνική Ακαδημία Επιστημών των ΗΠΑ.

Ο μόλυβδος κατατάσσεται από την IARC στην ομάδα 2α (πιθανώς καρκινογόνος για τον άνθρωπο) και ως η πιο τοξική ένωση ή καρκινογόνος ουσία για τον άνθρωπο από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ. Ο μόλυβδος που απορροφάται από τον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της τροφής ή του νερού, συμμετέχει σε μια μεγάλη ποικιλία βιοχημικών λειτουργιών που επηρεάζουν σχεδόν κάθε όργανο και σύστημα του ανθρώπινου σώματος. Στον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 915/2023 η Επιτροπή της ΕΕ έχει καθορίσει τα μέγιστα αποδεκτά επίπεδα για τον Pb στα σιτηρά ως 0,20 mg kg⁻¹ και μια προσωρινή ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη (PTWI) 0,025 mg kg⁻¹ σωματικού βάρους. Το ίδιο όριο καθορίστηκε από τον Codex Alimentarius CXS 193-1995 του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας και του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας. Στα αναλυθέντα δείγματα υπήρχαν και αυτά που ξεπερνούσαν την επιτρεπόμενη τιμή συγκεκριμένα: *T. aestivum* βιολογικό με έτος παραγωγής 2019 (0,508 mg kg⁻¹), *T. aestivum* βιολογικό με έτος παραγωγής 2020 (0,274 mg kg⁻¹) και *T. spelta* βιολογικό με έτος παραγωγής 2020 (0,550 mg kg⁻¹).

Το κάδμιο είναι ένα άλλο ιχνοστοιχείο που έχει ταξινομηθεί ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο (ομάδα 1) από την IARC, ενώ ο δείκτης PTWI του είναι 2,5 μg Cd kg⁻¹, όπως καθορίστηκε από την EFSA. Η περιεκτικότητα σε Cd των αναλυθέντων δειγμάτων δεν διέφερε σημαντικά και κυμάνθηκε από 0 έως 0,07 mg kg⁻¹, δηλαδή κάτω από το ανώτερο επιτρεπτό όριο (0,1 mg kg⁻¹) που καθορίζει ο (ΕΚ) αριθ. 915/2023. Σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος τα τοξικά βαρέα μέταλλα όπως το Cd και ο Pb αποτελούν απειλή για τους ζωντανούς οργανισμούς.

Για το As δεν έχει οριστεί από τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 915/2023 ανώτερο επιτρεπτό όριο για τα σιτηρά.

Ενώ η Ευρώπη διατηρεί γενικά αποδεκτές συγκεντρώσεις στον ατμοσφαιρικό αέρα, συχνά συνδεδεμένες με συγκεκριμένες βιομηχανικές εγκαταστάσεις, η απόθεση αυτών των επικίνδυνων μετάλλων στην ατμόσφαιρα εκθέτει τελικά τα οικοσυστήματα και τους οργανισμούς σε αυτά, με αποτέλεσμα τη βιοσυσσώρευσή τους στο περιβάλλον.

Στη βιβλιογραφία δεν βρέθηκαν προηγούμενες αναφορές από άλλους ερευνητές για την περιεκτικότητα σε Cd, καθώς και σε Pb, Ni και As σε δείγματα *T. spelta* και *T. aestivum*. Η διαφορά με τη βιβλιογραφία πρέπει να αξιολογηθεί προσεκτικά, δεδομένου ότι μέρος της διαφοράς μπορεί να αποδοθεί στην ευαισθησία της μεθόδου ανίχνευσης και/ή του οργάνου που χρησιμοποιήθηκε. Γενικά, η ICP έχει μεγαλύτερη ευαισθησία από την AAS φλόγας και ορισμένα στοιχεία είναι ανιχνεύσιμα μόνο από πιο ευαίσθητα όργανα.

6.4 Διαγραμματική απεικόνιση της PCA

Στο biplot που προκύπτει από την ανάλυση PCA όλων των στοιχείων δεν εμφανίζει σαφείς ομαδοποιήσεις μεταξύ των υπό μελέτη ειδών σιτηρών. Η παρουσία στενών ομάδων δειγμάτων σιτηρών στο biplot PCA μπορεί να εξηγηθεί από την άποψη παρόμοιων προφίλ της περιεκτικότητάς τους σε μικροστοιχεία. Αυτό σημαίνει ότι τα στοιχεία έχουν συγκρίσιμες συγκεντρώσεις, με αποτέλεσμα την ομαδοποίησή τους στο διάγραμμα. Τα δείγματα που απέχουν από την ομαδοποίηση έχουν μέγιστα επίπεδα για K, P, Ca, Mg στα μακροστοιχεία και Fe και Zn στα μικροστοιχεία. Για τα ιχνοστοιχεία μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα δεδομένα δεν παρουσιάζουν γενική ομαδοποίηση, γεγονός που με τη σειρά του υποδηλώνει την έλλειψη διακριτών ομάδων ή μοτίβων στην κατανομή των ιχνοστοιχείων στα δείγματα σιτηρών που αναλύθηκαν. Η παρατήρηση αυτή υποδηλώνει την έλλειψη σημαντικών διαφορών στη σύνθεση των ιχνοστοιχείων μεταξύ των υπό εξέταση ειδών σιτηρών. Η απουσία διακριτών ομαδοποιήσεων στα bi-plots της PCA υποδηλώνει περαιτέρω ομοιογένεια στα προφίλ Cd, Pb, Ni και Cr των δειγμάτων σιτηρών υποδηλώνοντας ότι μπορεί να έχουν παρόμοια σύνθεση ή να μοιράζονται κοινά χαρακτηριστικά.

Τα ευρήματα από το Σχήμα 7 υποδηλώνουν ότι η στοιχειακή σύνθεση του συμβατικού σίτου έχει υψηλότερες φορτίσεις με τα στοιχεία τα οποία μελετάμε απ' ό,τι η στοιχειακή σύνθεση του βιολογικού σίτου. Παράλληλα μελετώντας το Σχήμα 8 καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η στοιχειακή σύνθεση του *T. spelt* έχει υψηλότερα επίπεδα των 13 στοιχείων που μελετάμε από ότι το *T. aestivum*. Η ανάλυση PCA για τις διαφορετικές χρονικές περιόδους καλλιέργειας 2019 και 2020 δεν μας δίνει κάποια πληροφορία σε σχέση με το εάν σε κάποια από τις δύο χρονικές περιόδους υπήρχε υψηλότερη φόρτιση για τις 13 μεταβλητές που μελετάμε.

7. Συμπεράσματα

Η παρούσα μελέτη σχεδιάστηκε για τον προσδιορισμό των επιπέδων των μακρο, μικρο και βαρέων μετάλλων σε 192 δείγματα σιτηρών (*T. spelta* βιολογικό και συμβατικό, *T. aestivum* βιολογικό και συμβατικό) που καλλιεργούνται στην Ουγγαρία τις περιόδους 2019 και 2020. Η ανίχνευση τους έγινε με την χρήση της τεχνικής ICP-OES μετά από πέψη σε μικροκύματα. Τα δεδομένα έδειξαν σημαντική ποικιλομορφία μεταξύ των ειδών που μελετήθηκαν όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των στοιχείων. Ωστόσο, τα επίπεδα των μακρο και μικροστοιχείων σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν εντός του εύρους που αναφέρεται για παρόμοια σιτηρά από διάφορα μέρη του κόσμου.

- Στα εξεταζόμενα δείγματα σιτηρών όσον αφορά στα μακρο-στοιχεία παρατηρήθηκαν τα εξής:
 - Την υψηλότερη μέση περιεκτικότητα είχε το K (4741,9 mg kg⁻¹), ακολουθούμενη από τον P (4173,8 mg kg⁻¹).
 - Το *T. spelta* εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις P (4173,8 mg/kg), K (4741,9 mg/kg), Ca (1034,07 mg/kg) και Mg (1438,78 mg/kg) απ' ότι το *T. aestivum*.
- Στα μικροστοιχεία ο Zn και ο Fe ανιχνεύτηκαν στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Η παρουσία του Cu σε πολλά δείγματα του *T. spelta* ήταν μηδενική. Τα αποτελέσματα για τα μικροστοιχεία μας έδειξαν ότι:
 - Οι συγκεντρώσεις των μικροθρεπτικών συστατικών των μελετώμενων ειδών σιταριού διέφεραν σημαντικά.
 - Τα μικροθρεπτικά συστατικά ταξινομούνται με την ακόλουθη φθίνουσα σειρά:
Fe > Zn > Mn > Cu.
- Η μέση συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στα δείγματα σιτηρών που αναλύθηκαν είχε την ακόλουθη σειρά: Ni > Cr > Pb > Cd > As για όλες τις κατηγορίες δειγμάτων.

Από τα αναλυθέντα δείγματα 3 από αυτά (*T. aestivum* βιολογικό με έτος συγκομιδής 2019 (0,508 mg kg⁻¹), *T. aestivum* βιολογικό με έτος συγκομιδής 2020 (0,274 mg kg⁻¹) και *T. spelta* βιολογικό με έτος συγκομιδής 2020 (0,550 mg kg⁻¹) ξεπερνούσαν τα ανώτερα επιτρεπτά επίπεδα του Pb (0,20 mg kg⁻¹) τα οποία καθορίζονται από τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 915/2023.

Η περιεκτικότητα σε Cd των αναλυθέντων δειγμάτων δεν διέφερε σημαντικά και κυμάνθηκε από 0 έως 0,07 mg kg⁻¹, δηλαδή κάτω από το όριο (0,1 mg kg⁻¹) το οποίο καθορίζεται ως μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 915/2023.

Όσον αφορά το As δεν έχουν οριστεί ανώτερα επιτρεπτά όρια για τα σιτηρά από τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 915/2023.

Τέλος, η μη ύπαρξη διαφορετικών ομαδοποιήσεων των δειγμάτων σιτηρών που παρατηρήθηκε στα διαγράμματα PCA, μπορεί να αποδοθεί στα παρόμοια προφίλ τους που προέρχονται από γενετικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες.

8. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- ✚ Συμβολή της γεωγραφικής τοποθεσίας ως μεταβλητή στην ανάλυση και καταγραφή των παραλλαγών στην στοιχειακή σύνθεση των δειγμάτων βιολογικού-συμβατικού *T. aestivum* και βιολογικού-συμβατικού *T. spelt*. Οι γεωγραφικοί παράγοντες, όπως ο τύπος του εδάφους, το κλίμα και οι γεωγραφικές πρακτικές, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τα θρεπτικά προφίλ των καλλιεργειών.
- ✚ Τεχνικές συγκομιδής και της μετέπειτα επεξεργασίας ως σημαντικός παράγοντας στην στοιχειακή σύνθεση των διαφόρων τύπων σίτου. Αυτή η μεταβλητή εστιάζει στις μεθόδους και τις πρακτικές που χρησιμοποιούνται κατά τα στάδια συγκομιδής, αποθήκευσης και επεξεργασίας των δειγμάτων βιολογικού-συμβατικού μαλακού σιταριού και βιολογικού-συμβατικού spelt.

Παράρτημα

Κώδικας Python για την εφαρμογή της PCA

```
import pandas as pd.

import numpy as np.

import matplotlib.pyplot as plt

from learn.decomposition import PCA.

from sklearn.preprocessing import StandardScaler, OneHotEncoder

from sklearn.compose import ColumnTransformer.

from sklearn.pipeline import Pipeline

from sklearn.impute import SimpleImputer # Import imputer from scikit-learn

# Read the CSV files for biological and conventional wheat

biological_wheat_df = pd.read_csv('biological_wheat.csv', delimiter=';')

conventional_wheat_df = pd.read_csv('conventional_wheat.csv', delimiter=';')

# Handle missing and infinite values as you did in your code

# Add labels to differentiate organic and conventional wheat

biological_wheat_df['Type'] = 'Organic'

conventional_wheat_df['Type'] = 'Conventional'

# Combine the data for both organic and conventional wheat

combined_df = pd.concat([biological_wheat_df, conventional_wheat_df], ignore_index=True)

# Separate the "Type" column from the numeric data

type_column = combined_df['Type']

numeric_data = combined_df.drop(columns=['Type'])

# Handle missing values by imputing them with the mean of each column

imputer = SimpleImputer(strategy='mean')

numeric_data = pd.DataFrame(imputer.fit_transform(numeric_data), columns=numeric_data.columns)
```

```

# Combine the "Type" column back with the numeric data
combined_df = pd.concat([numeric_data, type_column], axis=1)

# Define a transformer to one-hot encode the 'Type' column
preprocessor = ColumnTransformer(
transformers=[
('cat', OneHotEncoder(), ['Type'])
remainder='passthrough')

# Create a pipeline for preprocessing and PCA
pipeline = Pipeline([
('preprocessor', preprocessor),
('scaler', StandardScaler()), # Standardize numeric features
('pca', PCA(n_components=2))

# Fit the pipeline on the data
pcs = pipeline.fit_transform(combined_df)

# Create a DataFrame for the principal components
pcs_df = pd.DataFrame(data=pcs, columns=['PC1', 'PC2'])

# Scatter plot with blue dots for organic and red dots for conventional wheat
plt.scatter(pcs_df[combined_df['Type'] == 'Organic']['PC1'], pcs_df[combined_df['Type'] ==
'Organic']['PC2'], c='blue', label='Organic')

plt.scatter(pcs_df[combined_df['Type'] == 'Conventional']['PC1'], pcs_df[combined_df['Type'] ==
'Conventional']['PC2'], c='red', label='Conventional')

plt.xlabel('PC1')
plt.ylabel('PC2')
plt.title('PCA Analysis - Organic vs. Conventional Wheat')
plt.legend()
plt.show()

```

```
import pandas as pd
```



```

import numpy as np.

import matplotlib.pyplot as plt

from sklearn.decomposition import PCA.

from sklearn.preprocessing import StandardScaler, OneHotEncoder

from sklearn.compose import ColumnTransformer.

from sklearn.pipeline import Pipeline.

from sklearn.impute import SimpleImputer # Import imputer from scikit-learn.

# Read the CSV files for spelt and wheat

biological_wheat_df = pd.read_csv('biological_wheat.csv', delimiter=';')

biological_spelt_df = pd.read_csv('biological_spelt.csv', delimiter=';')

conventional_spelt_df = pd.read_csv('conventional_spelt.csv', delimiter=';')

conventional_wheat_df = pd.read_csv('conventional_wheat.csv', delimiter=';')

# Handle missing and infinite values as you did in your code

# Combine the data for spelt and wheat

spelt_df = pd.concat([biological_spelt_df, conventional_spelt_df], ignore_index=True)

wheat_df = pd.concat([biological_wheat_df, conventional_wheat_df], ignore_index=True)

# Add labels to differentiate spelt and wheat

spelt_df['Type'] = 'Spelt'

wheat_df['Type'] = 'Wheat'

# Combine the data for both spelt and wheat

combined_df = pd.concat([spelt_df, wheat_df], ignore_index=True)

# Separate the "Type" column from the numeric data

type_column = combined_df['Type']

numeric_data = combined_df.drop(columns=['Type'])

# Handle missing values by imputing them with the mean of each column

imputer = SimpleImputer(strategy='mean')

numeric_data = pd.DataFrame(imputer.fit_transform(numeric_data), columns=numeric_data.
columns)

```

```

# Combine the "Type" column back with the numeric data
combined_df = pd.concat ([numeric_data, type_column], axis=1)

# Define a transformer to one-hot encode the 'Type' column
preprocessor = ColumnTransformer (

transformers= [

('cat', OneHotEncoder (), ['Type'])

remainder='passthrough'

# Create a pipeline for preprocessing and PCA

pipeline = Pipeline ([

('preprocessor', preprocessor),

('scaler', StandardScaler ()), # Standardize numeric features.

('pca', PCA(n_components=2))

# Fit the pipeline on the data

pcs = pipeline.fit_transform(combined_df)

# Create a DataFrame for the principal components

pcs_df = pd.DataFrame (data=pcs, columns=['PC1', 'PC2'])

# Scatter plot with blue dots for spelt and red dots for wheat

plt. scatter(pcs_df[combined_df['Type'] == 'Spelt']['PC1'], pcs_df[combined_df['Type'] ==
'Spelt']['PC2'], c='blue', label='Tr Spelta')

plt. scatter(pcs_df[combined_df['Type'] == 'Wheat']['PC1'], pcs_df[combined_df['Type'] ==
'Wheat']['PC2'], c='red', label='Tr Aestivum')

plt. xlabel('PC1')

plt. ylabel('PC2')

plt. title ('PCA Analysis - Tr Spelta vs. Tr Aestivum')

plt. legend ()

plt. show ()

```

Κώδικας για την δημιουργία Biplot

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

# Define the explained variance ratio
explained_variance_ratio = np.array([0.81836722, 0.15849653])

components = np.array([
    [0.324307983, 0.938266513, 0.026585119, 0.116928213, -0.001186988, -0.000264011, 0.009429628, -
    0.000547948, -0.000007959, -0.000015744, -0.000040023, -0.002167653, 0.002431100],
    [-0.910973791, 0.343623412, -0.056381284, -0.219591337, -0.006887820, -0.000029034, 0.020441960, -
    0.012680607, -0.000013348, 0.000067380, -0.000244887, -0.001931928, -0.004537372]
])

# Select the number of principal components for the biplot
num_components = 2

# Select the variables to include in the biplot
variables = ['K', 'Ca', 'Mg', 'Fe', 'Cu', 'Zn', 'Mn', 'Cd', 'As', 'Pb', 'Cr', 'Ni']

# Create a scatter plot of the scores
plt.scatter(components[0, :], components[1, :])

# Create arrow vectors for each variable
for i, var in enumerate(variables):
    plt.arrow(0, 0, components[0, i], components[1, i], color='r', alpha=0.7)
    plt.text(components[0, i] * 1.1, components[1, i] * 1.1, var, color='r', fontsize=8)
```

Βιβλιογραφία

Alloway Brian, 2012 Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils, Part of the Environmental Pollution book series (EPOL,volume 22).

Block, G.A., et al. 2012 Effects of Phosphate Binders in Moderate CKD. Journal of the American Society of Nephrology, vol. 23, no. 8, pp. 1407-1415, 2012.

Brady, N.C. and Weil,1996 The Nature and Properties of Soils. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1996.

Brady, N.C & Weil, R.R. 2011. The Nature and Properties of SOILS. 14th Ed. EMBRYO PUBLICATIONS.

Begum, W.; Rai, S.; Banerjee, S.; Bhattacharjee, S.; Mondal, M. H.; Bhattarai, A.; Saha, B. A Comprehensive Review on the Sources, Essentiality and Toxicological Profile of Nickel. RSC Adv. 2022, 12 (15), 9139–9153.

Brandon Miller.2016. 7 Pros and Cons of Conventional Farming. GreenGarage. September UKEssays.com. UKEssays. Advantages And Disadvantages Of Organic Food Environmental Sciences Essay. November 2018.

Brandon Miller.2016. Organic Agriculture and environmental stability of the food supply

Bailey, R. L., Dodd, K. W., Goldman, J. A., Gahche, J. J., Dwyer, J. T., Moshfegh, A. J., & Sempos, C. T. (2010). Estimation of total usual calcium and vitamin D intakes in the United States. The Journal of Nutrition, 140(4), 817-822.

Chen, C., Huang, D. & Liu, J. 2009. Functions and Toxicity of Nickel in plants: Recent advances and Future Prospects. 37. 304-313

Cole, C.R.;2010 Grant, F.K.; Swaby-Ellis, E.D.; Smith, J.L.; Jacques, A.; Northrop-Clewes, C.A.; Caldwell, K.L.; Pfeiffer, C.M.; Ziegler, T.R. Zinc and iron deficiency and their interrelations in low-income African American and Hispanic children in Atlanta. AJCN, 2010, 91(4), 1027-1034.

Chaudhary and R. P. Gupta 2014, Cobalt in human health: A review of the current status of research" Nutrition and Health.

Commission Regulation (EU) 2023/915 of 25 April 2023 on maximum levels for certain contaminants in food and repealing Regulation (EC) No 1881/2006 (Text with EEA relevance). (2023), OJ L 119, 103–157.

FAO, 2013, Organic Agriculture. Food and agriculture organization of the United Nations,Rome..Accessed,26/2/99.

Gooding, M.J., and W.P. Davies. 1997. Wheat production and utilization. Systems, Quality and the Environment. (Eds) CAB International. Cambridge. UK. pp.355.

G. A. Bhat and A. R. Lone. 2018"Magnesium in plants: a review" Journal of Plant Nutrition, 2018. doi: 10.1080/01904167.2017.1401448

International Federation of Organic Agriculture Movements (IFOAM). Organic Agriculture. Accessed on April 25, 2023

Juan Wang,a,b,c,* Eleni Chatzidimitriou,c,d Liza Wood,c Gultakin Hasanalieva,c,2020, Effect of wheat species (*Triticum aestivum* vs *T. spelta*), farming system (organic vs conventional) and flour type (wholegrain vs white) on composition of wheat flour – Results of a retail survey in the UK and Germany – 2. Antioxidant activity, and phenolic and mineral content, Published online. doi: 10.1016/j.fochx.2020.100091

Jeng, S.S.; Chen, Y.H. Association of Zinc with Anemia. *Nutrients*, 2022, 14(22), 4918. <https://doi.org/10.3390/nu14224918>

John Smith 2020 "Evaluation of Nutritional Composition and Antioxidant Activity of Wheat-Based Breakfast Cereals"XYZ University

Kabata-Pendias, A. 2001. Trace Elements in Soils and Plants, 3th Ed. Boca Raton: CRC Press

Kirkby and A.E. Johnston 2012,The role of potassium in Plant Growth and Health" by E.A. , Journal of Plant Nutrition and Soil Science

Kopru, S.; Cadir, M.; Soylak, M. 2022 Investigation of Trace Elements in Vegan Foods by ICP-MS After Microwave Digestion. *Biol. Trace Elem. Res.* 200 (12), 5298–5306. <https://doi.org/10.1007/s12011-022-03106-9>.

Kumari, M.; Platel, K.2020 Impact of Soaking, Germination, Fermentation, and Thermal Processing on the Bioaccessibility of Trace Minerals from Food Grains. *J. Food Process. Preserv.* , 44 (10). <https://doi.org/10.1111/jfpp.14752>

L. J. Coudray, J. Berthonneche, and Y. L. Feillet. 2005, Magnesium in human health and disease" *Nutrition Reviews*, . doi: 10.1111/j.1753-4887.2005.tb00112.x

M. Ahmad and N. R. Zahir.2016, Magnesium toxicity in plants - a review" *Journal of Environmental Biology*, 2016. PMID: 27609080

M. E. Khan, I. Ahmed, and F. Farooq 2016 "Cobalt in soil and plants: A review" by (Critical Reviews in Environmental Science and Technology,)

Michael Johnson 2016 "Consumer Preferences and Perception of Wheat Cereal Attributes: A Study on Market Trends and Demographics",DEF UniversityAuthor

Marti, J. & Slafer, G. A. (2014), 'Bread and durum wheat yields under a widerange of environmental conditions', *Field Crops Research* 156, 258-271.

Mefleh, M.; Conte, P.; Fadda, C.; Giunta, F.; Piga, A.; Hassoun, G. & Motzo, R. (2019), 'From ancient to old and modern durum wheat varieties: interaction among cultivar traits, management, and technological quality', *Journal of the Science of Food and Agriculture* 99(5), 2059-2067.

Maeaba, W.; Prasad, 2023 S. Assessment of Nutritional Potential with Respect to Macroelements in the Tropical Fruits from Solomon Islands. *J. Food Compos. Anal.* 2023, 118, 105187. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105187>

Oorts, K. 2013. Copper. In Alloway, B.J. Ed. *Heavy Metals in soils: Trace – Metals and Metalloids in soils and their Bioavailability.* Springer. 367-394.

Rosegrant, M.W. & Cline, S.A., 2003. Global food security: Challenges and policies. *Science* 302: 1917-1919.

Rehman, M. Z., Rizwan, M., Ali, S., Ok, Y. S., Ishaque, W., Saifullah, & Naeem, A. (2016). Remediation of Arsenic-Contaminated Environments Through Microbial and Plant-Based Interventions. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(12), 12030-12039.

Reddi, A. S. Disorders of Phosphate: Physiology. In *Fluid, Electrolyte and Acid-Base Disorders*; Springer International Publishing: Cham, 2023; pp 313–322. https://doi.org/10.1007/978-3-031-25810-7_20

Reganold, John P., and Jonathan M. Wachter(2016):. "Organic agriculture in the twenty-first century." *Nature plants* 2, no. 2 152-159.

Silva, V. B. (2020). Calcium signaling pathways in plants: regulation of growth, development and response to biotic and abiotic stresses (Doctoral dissertation, Universidade Federal de Viçosa).

Shewry, P. R. (2009). Wheat. *Journal of Experimental Botany*, 60(6), 1537-1553

Shewry, P. R., Hey, S. J., & Halford, N. G. (Eds.). (2015). *Wheat: Chemistry and Technology* (4th ed.). AACC International.

Sandoval, R. M. (2018). Effect of calcium and magnesium on plant growth and soil fertility in a nutrient-poor soil (Master's thesis, University of Saskatchewan)

Shewry, P. R. & Hey, S. J. (2015), 'The contribution of wheat to human diet and health', *Food and Energy Security* 4(3), 178-202.

Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K. & Sutton, D.J. 2012. Heavy Metals Toxicity and the Environment. 101. 133-164.

Todorović, M. N. 2019 Radenković, M. B.; Rajšić, S. F.; Ignjatović, Lj. M. Evaluation of Mortality Attributed to Air Pollution in the Three Most Populated Cities in Serbia. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* , 16 (11), 7059–7070. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02384-6>.

Tolulope J. Ashaolu, Joseph O. Ashaolu.2020 Perspectives on the trends, challenges and benefits of green, smart and organic (GSO) foods. *International Journal of Gastronomy and Food Science*. Δεκέμβριος 2020,

Tariq, S. Sidhu, and M. H. Ali. Magnesium toxicity 2014, a review of pathophysiology, diagnosis, and treatment" *International Journal of Nephrology and Renovascular Disease*, 2014. doi: 10.2147/IJNRD.S43731

Valamoti, S.M., and K. Kostakis. 2007. Transitions to agriculture in the Aegean: the archaeobotanical evidence. p. 76-92. In S. Colledge and J. Conolly. *The Origins and Spread of Domestic Plants in Southwest Asia and Europe*. Walnut Creek: Left Coast Press

Weaver, C. M., & Heaney, R. P. (2006). Calcium. In *Present Knowledge in Nutrition* (pp. 371-382). John Wiley & Sons, Inc.

Weaver, C.M. and Heaney, R.P. 2014, Calcium. In *Modern Nutrition in Health and Disease*, 11th edition, edited by Shils, M.E., Olson, J.A., Shike, M., and Ross, A.C. Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia, pp. 191-203.

Wieser, H.; Koehler, P. & Scherf, K. A. (2020), 'The Two Faces of Wheat', *Frontiers in Nutrition* 7 247, pages 1525–1538 (2021)

Wioletta Biel, Anna Jaroszevska, Slawomir Stankowski, Magdalena Sobolewska & Jagoda Kępińska-Pacelik 2021 Comparison of yield, chemical composition and farinograph properties of common and ancient wheat grains

Ελληνική Βιβλιογραφία

Βαλαβάνη, Ι. 2012. Χημεία Συμπλόκων Ενώσεων του Καδμίου με το Βενζοτρίαζόλιο και Υποκατεστημένα Παράγωγά του ως Υποκαταστάτες. Μεταπτυχιακή Διατριβή: Τμήμα Χημείας. Πανεπιστήμιο Πατρών

Βακαλουνάκης, Δ. Ι. 2007. Η φυτοπροστασία στην βιολογική γεωργία γενικές αρχές και μέθοδοι. Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας ΤΕΙ Κρήτης, Ηράκλειο.

Γκόγκας, 2005. Οι ποικιλίες μαλακού σιταριού του ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε. – Ι. Σιτηρών. Επιστημονικό δελτίο: Νέα σειρά αριθ. 4.

Μεγαδούκα, Δ. 2011. Προσδιορισμός και στατιστική επεξεργασία βιοδιαθέσιμων βαρέων μετάλλων σε επιβαρυμένα εδάφη της περιοχής Βάρης-Κορωπίου. Σύγκριση των αποτελεσμάτων με αντίστοιχα άλλης περιοχής της Αττικής. Μεταπτυχιακή Διατριβή: Τμήμα Θετικές επιστήμες στη Γεωπονία. Γεωπονικό πανεπιστήμιο Αθηνών.

Μήτσιος, Κ.Ι. 2004. Γονιμότητα εδαφών. Αθήνα

Παπακώστα Τασοπούλου Α, 2008, Σιτηρά, Εκδόσεις Συγχρονη Παιδεία Θεσσαλονίκη