

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**



**Δ.Μ.Π.Σ. "ΑΓΡΟΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ"**

**ΜΕΛΕΤΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ  
ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ  
ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ ΚΗΠΕΥΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ  
ΜΕΣΣΗΝΙΑΣ**

**ΙΩΑΝΝΗΣ Χ. ΣΑΛΜΑΣ**

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΟΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2011**



**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΤΡΟΠΗ**

**ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΟΣ ΑΛΜΠΑΝΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)  
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

**ΙΩΑΝΝΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ  
ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

**ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΣΑΚΚΑΣ  
ΛΕΚΤΟΡΑΣ**



**Αφιερώνεται στην αγαπημένη μου σύζυγο Φωτεινή  
και στις λατρευτές μου κόρες Μαρία και Χριστίνα**



# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	1
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	3
<b>Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</b>	
ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	4
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</b>	
Η ΓΕΩΡΓΙΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ .....	12
2.1 Ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά της Ελληνικής γεωργίας .....	12
2.2 Γενικά μορφολογικά και βιοκλιματικά χαρακτηριστικά του Νομού Μεσσηνίας .....	13
2.2.1 Η γεωργία στο νομό Μεσσηνίας .....	14
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</b>	
ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΙΟΝΤΑ .....	19
3.1 Η τύχη των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο περιβάλλον .....	23
3.2 Ο μεταβολισμός των φυτοφαρμάκων στα φυτά .....	25
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4</b>	
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ .....	28
4.1 Νομοθεσία .....	28
4.2 Αποτελέσματα ελέγχων υπολειμμάτων .....	31
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5</b>	
ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ	
ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ .....	35
5.1 Γενικά για την προκατεργασία δείγματος .....	35
5.2 Δειγματοληψία – Μεταφορά – Συντήρηση .....	37
5.3 Εκχύλιση των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων από στερεά υποστρώματα	38
5.4 Μέθοδος διασποράς του υποστρώματος σε στερεά φάση ( <i>Matrix Solid Phase Dispersion – MSPD</i> ) .....	39
5.4.1 Καθαρισμός .....	42
5.4.2 Χρωματογραφικός προσδιορισμός .....	43



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6**

ΕΠΙΛΟΓΗ ΕΝΩΣΕΩΝ .....	44
-----------------------	----

## **B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7**

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ .....	47
7.1 Όργανα-συσκευές .....	47
7.2 Πρότυπες ενώσεις και διαλύματα αυτών .....	47
7.3 Αντιδραστήρια – Υλικά .....	48
7.4 Σύστημα χρωματογραφίας .....	48
7.5 Δείγματα τροφίμων .....	49
7.6 Μέθοδος εκχύλισης των δειγμάτων με διασπορά του υποστρώματος σε στερεά φάση (MSPD) .....	51
7.7 Εμβολιασμός των δειγμάτων .....	52
7.8 Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός .....	53
7.9 Η επίδραση του φυτικού υποστρώματος στην ανάλυση υπολειμμάτων .	53

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8**

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	55
8.1 Χρωματογραφικός προσδιορισμός .....	55
8.2 Επικύρωση της μεθόδου εκχύλισης με διασπορά του υποστρώματος σε στερεά φάση (MSPD) .....	60
8.3 Εφαρμογή της μεθόδου MSPD σε πραγματικά δείγματα τροφίμων συμβατικής και βιολογικής καλλιέργειας του Νομού Μεσσηνίας .....	66
8.4 Εκτίμηση επικινδυνότητας .....	79

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9**

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	88
--------------------	----

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	92
--------------------	----

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι .....	100
-------------------	-----

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ .....	115
--------------------	-----



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας – Τεχνολογίας Προστασίας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η επιλογή και η προσέγγιση του θέματος έγινε υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Τριαντάφυλλου Αλμπάνη, τον οποίο επιθυμώ να ευχαριστήσω θερμά για την ευκαιρία και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την συνεχή καθοδήγηση και παρακολούθηση της πορείας της εργασίας μου, τις ουσιαστικές και καθοριστικές υποδείξεις και συμβουλές του καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Το διάστημα στο οποίο πραγματοποιήθηκε η παρούσα εργασία ήταν από τον Ιούνιο 2009 έως τον Νοέμβριο του 2010 και σκοπός της ήταν η μελέτη της παρουσίας υπολειμμάτων επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε συμβατικές και βιολογικές καλλιέργειες του Νομού Μεσσηνίας. Η συλλογή των δειγμάτων έγινε σε συνεργασία με τους παραγωγούς από διαφορετικές περιοχές του Νομού. Το πρώτο μέρος είναι θεωρητικό και περιλαμβάνει αρχικά μια προσέγγιση στην υπάρχουσα κατάσταση στη Γεωργία στην Ελλάδα και στον Νομό Μεσσηνίας, επίσης στη χρήση των φυτοφαρμάκων και στη τύχη αυτών στο φυτό και στο περιβάλλον, την επιλογή των συγκεκριμένων ενώσεων και τέλος την αναλυτική μέθοδο προσδιορισμού αυτών των ενώσεων στα δείγματα τροφίμων. Το δεύτερο μέρος είναι το πειραματικό στο οποίο αναφέρονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου διασποράς του υποστρώματος σε στερεά φάση (Matrix Solid Phase Dispersion – MSPD) στα δείγματα τροφίμων και η εκτίμηση επικινδυνότητας από την κατανάλωση αυτών.

Οφείλω να ευχαριστήσω τα μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Ιωάννη Κωνσταντίνου και τον Λέκτορα κ. Βασίλειο Σακκά για τις ουσιαστικές παρεμβάσεις, την εποικοδομητική κριτική και την αμέριστη συμπαράσταση.

Ιδιαίτερος οφείλω να ευχαριστήσω την Δρα Βασιλική Μπότη, αφού χωρίς τις υπερπολύτιμες συμβουλές της στο σχεδιασμό και την υλοποίηση της πειραματικής πορείας, τις υποδείξεις και την ηθική της υποστήριξη, η μεταπτυχιακή εργασία δεν θα είχε την παρούσα μορφή.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω τους παραγωγούς με τους οποίους συνεργάστηκα τόσο στην συλλογή των δειγμάτων όσο και για τις πληροφορίες που μου έδωσαν σχετικά με τις συγκεκριμένες καλλιέργειες, τους τοπικούς γεωπόνους για



την πληροφόρηση όσον αφορά τη χρήση των συγκεκριμένων φυτοφαρμάκων στην περιοχή τους και τους υπάλληλους της Διεύθυνσης Γεωργίας Μεσσηνίας για τα στατιστικά δεδομένα του Ν. Μεσσηνίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας, Δρ. Χαρούλα Τσούτση, κ. Ιωάννη Ζιώρη, κ. Χριστίνα Κοσμά, κ. Κατερίνα Παναγιώτου, κ. Νίκο Πετρίδη, κ. Χρήστο Ραφτόπουλο και κ. Νίκο Σπυριδωνάκο, για την άριστη συνεργασία, την φιλική ατμόσφαιρα και την βοήθεια και κατανόησή τους κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω παρά πολύ την γυναίκα μου Φωτεινή για την ηθική της και όχι μόνο συμπαράσταση σε όλη τη διάρκεια του Μεταπτυχιακού.

Ιωάννης Χ. Σάλμας  
Ιωάννινα, Ιανουάριος 2011



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται ο προσδιορισμός των επιλεχθέντων φυτοφαρμάκων (7 μυκητοκτόνα, 3 εντομοκτόνα και 1 ακαρεοκτόνο) σε δείγματα τροφίμων που προέρχονταν από βιολογικές, συμβατικές και καλλιέργειες θερμοκηπίων στο Νομό Μεσσηνίας, στη νοτιοδυτική Ελλάδα. Η επιλογή των συγκεκριμένων κηπευτικών έγινε σύμφωνα με την σπουδαιότητα της καλλιέργειάς τους στο Ν. Μεσσηνίας και περιελάμβανε τα είδη: αγγούρι, κολοκύθι, μελιτζάνα, πιπεριά και τομάτα. Η ανάλυση των επιλεγμένων ενώσεων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC). Η αναλυτική μέθοδος που προτείνεται και η οποία απλοποιεί αρκετά την προκατεργασία των δειγμάτων είναι η μέθοδος διασποράς του υποστρώματος σε στερεή φάση (Matrix Solid Phase Dispersion, MSPD).

Η κύρια επιδίωξη αυτής της μελέτης ήταν η επικύρωση της μεθόδου εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε στοχεύοντας κυρίως στην καταλληλότητά της για πραγματικά δείγματα, τα οποία λήφθηκαν σε μια περίοδο τεσσάρων μηνών, από συμβατικές καλλιέργειες και καλλιέργειες θερμοκηπίων. Επιπλέον, τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αυτά που ελήφθησαν για τα ίδια τρόφιμα βιολογικής καλλιέργειας. Η μέθοδος επέδειξε γραμμικότητα για μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων με καλή επαναληψιμότητα και πιστότητα (>62%) ενώ τα όρια ανίχνευσης κυμάνθηκαν σε επίπεδα ng/g.





## **A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η βιωσιμότητα του ανθρώπου εξαρτάται από την ικανότητα του περιβάλλοντος να τον συντηρεί. Επειδή, άνθρωπος και περιβάλλον είναι ένα αδιαχώριστο σύστημα, η ευημερία του ενός αποτελεί και ευημερία του άλλου. Γι' αυτό και η αντιμετώπιση της φύσης ως κομμάτι της κληρονομιάς του ανθρώπου και όχι ως πόρος μόνο που μπορεί να αναλωθεί όσο επιθυμείται, είναι η οπτική της βιώσιμης ανάπτυξης που ταυτόχρονα σώζει από την αυτοκαταστροφική μανία του ανθρώπου. Καλύτερο περιβάλλον σημαίνει λιγότεροι κίνδυνοι για την ανθρωπότητα τώρα και μελλοντικά.

Οι συνέπειες της επέμβασης του ανθρώπου στη γη ήταν πολύ λιγότερες τα προηγούμενα χρόνια, σήμερα όμως τις ζούμε καθημερινά και όλο σε μεγαλύτερο βαθμό. Μεγάλο είναι το μερίδιο σ' αυτές τις συνέπειες της χρήσης των φυτοφαρμάκων στη σύγχρονη γεωργία. Η ατμόσφαιρα ρυπαίνεται, το νερό μολύνεται, το έδαφος καταστρέφεται, η χλωρίδα και η πανίδα εξαφανίζονται. Αλλά και η ίδια μας η υγεία κινδυνεύει. Τα τρόφιμα που παράγει τώρα η γη δεν είναι τόσο υγιεινά, αφού οι βλαβερές ουσίες που περιέχουν τα φυτοφάρμακα εισχωρούν σ' αυτά και σιγά σιγά βλάπτουν τον οργανισμό του ανθρώπου.

Τα φυτοφάρμακα είναι χημικές ουσίες ή μίγματα ουσιών που έχουν την ιδιότητα να επιδρούν σε συγκεκριμένα βιολογικά υποστρώματα (φυτικά ή ζωικά) μεταβάλλοντας τη βιολογική τους συμπεριφορά και παράγονται για να καταπολεμήσουν οργανισμούς που εμείς θεωρούμε οικονομικά ζημιογόνους ή απειλητικούς για την ύπαρξή μας. Τα πρώτα χρόνια της ανακάλυψής τους, η συμβολή τους στην προστασία της αγροτικής παραγωγής, γέννησε πολλές ελπίδες για τη λύση του προβλήματος τροφής που αντιμετώπιζε η ανθρωπότητα με την αύξηση του πληθυσμού. Τα φυτοφάρμακα παρουσίασαν τις τελευταίες δεκαετίες μια αλματώδη ανάπτυξη στη χρήση και στις εφαρμογές τους, στους διάφορους τομείς της γεωργικής παραγωγής. Ιδιαίτερα τα παρασιτοκτόνα (εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, μυκητοκτόνα και ακαρεοκτόνα), βοήθησαν σημαντικά στην εξάλειψη αρκετών βλαβερών εντόμων και ζιζανίων και βελτίωσαν κατά πολλές φορές την απόδοση της καλλιεργούμενης γης (Αλμπάνης, 1990).

Σήμερα τα φυτοφάρμακα δεν μπορούν να θεωρηθούν πανάκεια, όπως τα πρώτα χρόνια εφαρμογής τους, κάτι που οδήγησε στη συχνά αλόγιστη χρήσης τους.



Τα πρώτα κρούσματα δηλητηριάσεων ζώων, πτηνών ή ψαριών, αλλά και ανθρώπων, ήταν αρκετά για να ανησυχήσουν την κοινή γνώμη και να αναγκάσουν τους ειδικούς να επανεξετάσουν τον τρόπο εφαρμογής τους. Οι ιδιότητες που τα καθιέρωσαν είναι αυτές που τώρα δημιουργούν το πρόβλημα: τοξικότητα, δυνατότητα να παραμένουν αναλλοίωτα στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα, εύκολη και γρήγορη απορρόφησή τους από το δέρμα, συσσώρευση και παραμονή τους στο λιπώδη ιστό, κ.λ.π.

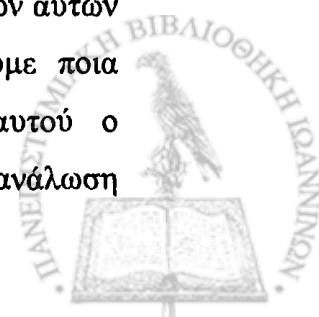
Παράλληλα, το φαινόμενο της ανάπτυξης ανθεκτικότητας πολλών παρασίτων σε ένα ή περισσότερα φυτοφάρμακα, που ανάγκασε τους χρήστες να αυξάνουν όλο και περισσότερο τις δόσεις και τη συχνότητα εφαρμογών, αχρήστευσε τελικά πολλές από τις «θαυματοουργές» χημικές ενώσεις.

Έτσι, μετά από πολύχρονες μελέτες και πειράματα, καθορίστηκαν οι δόσεις και η συχνότητα των εφαρμογών, διερευνήθηκαν οι επιπτώσεις πολλών ουσιών στο περιβάλλον και με νομοθετήματα μπήκαν οι βάσεις για τη σωστή εφαρμογή τους, με στόχο την προστασία του ανθρώπου, του περιβάλλοντος, αλλά και της ίδιας της αποτελεσματικότητας των φυτοφαρμάκων (Γεωργική Τεχνολογία, 1995).

Ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα που απασχολούν στις μέρες μας το καταναλωτικό κοινό, είναι η ασφάλεια των τροφών.

Η βιομεταφορά και η συσσώρευση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων ή μεταβολιτών τους, μέσα από την τροφική αλυσίδα, οδηγεί στη ρύπανση κάθε «γωνιάς» της γήινης βιόσφαιρας ή στη συσσώρευσή τους στους ανώτερους οργανισμούς. Δύσκολα ανευρίσκονταν, μέχρι πριν λίγα χρόνια, τρόφιμα χωρίς ανιχνεύσιμα υπολείμματα φυτοφαρμάκων, τονίζουν οι επιστήμονες, ενώ υπολείμματά τους έχουν ανιχνευθεί στους πόλους, στον αέρα αστικών κέντρων και στο μητρικό γάλα, σε συγκεντρώσεις πάνω από τα επιτρεπτά όρια.

Η ευρεία χρήση των καρβαμιδικών και οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων σε λαχανικά και φρούτα και σε συνδυασμό με την υψηλή τοξικότητα μερικών από αυτών δημιουργεί την ανάγκη ανάπτυξης αποτελεσματικών πολυυπολειμματικών μεθόδων ανάλυσης και ελέγχου των συγκεκριμένων φαρμάκων σε διάφορες καλλιέργειες. Σε αρκετές περιπτώσεις υπολείμματα φαρμάκων παραμένουν στους καρπούς ή στα διάφορα μέρη του φυτού. Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων αυτών σε φρούτα και λαχανικά θεωρείται αναγκαίος γιατί σπανίως γνωρίζουμε ποια φυτοφάρμακα εφαρμόζονται κάθε φορά στις καλλιέργειες. Πλέον αυτού ο προσδιορισμός υπολειμμάτων σε τρόφιμα που προορίζονται για άμεση κατανάλωση



όπως φρούτα και λαχανικά πρέπει να είναι ο συντομότερος δυνατός ώστε να διαπιστώνεται εγκαίρως η ύπαρξη ποσοτήτων γεωργικών φαρμάκων πέρα των επιτρεπτών ορίων ή η ύπαρξη φαρμάκων που έχουν απαγορευθεί γενικά στο εμπόριο ή για την συγκεκριμένη καλλιέργεια (Γενική Γραμματεία Νέας Γενιάς, 1995).

Τα τελευταία χρόνια οι θεσμικοί κανόνες έχουν γίνει πιο αυστηροί στην παραγωγή των φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Επιπλέον έχουν τεθεί συγκεκριμένοι τρόποι χρήσης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων οι οποίοι περιγράφονται στις διαδικασίες της Ορθής Γεωργικής Πρακτικής, ΟΓΠ (Good Agricultural Practice, GAP) της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Βάσει αυτής οι καλλιεργητές είναι υποχρεωμένοι να ακολουθούν συγκεκριμένες πρακτικές καλλιεργειών οι οποίες περιλαμβάνουν και την ορθή χρήση των προϊόντων φυτοπροστασίας.

Εφαρμόζοντας αυτούς τους κανόνες τα γεωργικά προϊόντα αναμένεται να έχουν ανιχνεύσιμες ποσότητες φυτοπροστατευτικών προϊόντων (κατάλοιπα) μέχρι ένα μέγιστο όριο, το Ανώτατο Όριο Καταλοίπων, AOK (Maximum Residue Limit, MRL) το οποίο καθορίζεται σε Εθνικό και σε Ευρωπαϊκό επίπεδο και το οποίο αποτελεί το ανώτατο νόμιμο όριο συγκέντρωσης καταλοίπων φυτοφαρμάκων εντός ή επί τροφίμων ή ζωοτροφών, το οποίο ορίζεται σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 839/2008 και βασίζεται στην ΟΓΠ και τη χαμηλότερη απαιτούμενη έκθεση του καταναλωτή για την προστασία των ευάλωτων καταναλωτών. Ο καθορισμός των AOK σε κοινοτικό επίπεδο θεωρήθηκε σκόπιμος για λόγους ελεύθερης κυκλοφορίας των εμπορευμάτων, ίσων όρων ανταγωνισμού μεταξύ των κρατών μελών, καθώς και για επίτευξη υψηλού επιπέδου προστασίας των καταναλωτών για κάθε φυτοφάρμακο.

Η ολοκληρωμένη φυτοπροστασία (Integrated Pest Management, IPM) σε συνδυασμό με την ολοκληρωμένη θρέψη των φυτών (Integrated Plant Nutrition, IPN) και την περιβαλλοντικά συμβατή εφαρμογή της βιοτεχνολογίας (environmentally compatible application of biotechnology) θεωρούνται ως τα βασικότερα στοιχεία για την επιτυχή άσκηση φιλοπεριβαλλοντικής, οικονομικά βιώσιμης και κοινωνικά αποδεκτής γεωργίας.

Η προσέγγιση όμως των στόχων αυτών μπορεί να γίνει μόνο μέσα από τρόπους άσκησης ή συστήματα γεωργίας που διέπονται από αρχές ολοκληρωμένης αντιμετώπισης των προβλημάτων που παρατηρούνται κατά την παραγωγή γεωργικών προϊόντων. Τέτοια συστήματα ή τρόποι άσκησης γεωργίας έχουν ήδη αναπτυχθεί και εφαρμόζονται σε πολλές χώρες και μάλιστα με διάφορες ορολογίες. Ειδικότερα, στις Η.Π.Α. ξεκίνησαν ως Αειφορική Γεωργία (Sustainable Agriculture, SA). Αντίθετα,



στην Ευρώπη ξεκίνησαν ως Ολοκληρωμένη Παραγωγή (Integrated Production, IP) και πρόσφατα έγιναν ευρέως αποδεκτά ως Ολοκληρωμένη Διαχείριση της Παραγωγής (Integrated Crop Management, ICM). Αξίζει να αναφερθεί ότι οι διαφορές μεταξύ των προαναφερθέντων συστημάτων εντοπίζονται κυρίως στο είδος των μέσων και στην έκταση της εφαρμογής τους (καλλιέργεια, πολλές καλλιέργειες, περιοχή). Αντίθετα, όλα αυτά τα συστήματα διέπονται από τις ίδιες βασικές αρχές, αφού αποσκοπούν στην άσκηση φιλικότερης στον άνθρωπο και το περιβάλλον γεωργίας μέσω της ορθής διαχείρισης των φυσικών πόρων (νερό, έδαφος) και της ορθής χρήσης των εισροών (νερό, λίπασμα, φυτοπροστατευτικά προϊόντα, ενέργεια, γεωργικά εφόδια).

«Ολοκληρωμένη διαχείριση της παραγωγής είναι ο τρόπος άσκησης της γεωργίας, όπου η παραγωγή των προϊόντων βασίζεται στην ορθή χρήση νερού, ενέργειας, χημικώς συντιθεμένων φυτοπροστατευτικών προϊόντων και λιπασμάτων». Οι λόγοι που οδήγησαν στην εφαρμογή της ήταν οι διαπιστώσεις δυσμενών επιδράσεων που προκλήθηκαν από την άσκηση της συμβατικής γεωργίας και οι οποίες οφείλονταν κυρίως στη μη ορθή διαχείριση των φυσικών πόρων (έδαφος, νερό) και στη μη ορθή χρήση των εισροών (νερό, φυτοφάρμακα, λιπάσματα, ενέργεια).

Ειδικότερα η μη ορθή και αλόγιστη χρήση νερού, φυτοπροστατευτικών προϊόντων και λιπασμάτων σε ορισμένες περιπτώσεις είχε ως συνέπεια:

1. την έλλειψη νερού,
2. την υποβάθμιση εδαφών,
3. τις επιδράσεις σε οργανισμούς μη στόχους,
4. την ανάπτυξη εχθρών με ανθεκτικότητα στα φυτοπροστατευτικά προϊόντα,
5. την εμφάνιση νέων εχθρών στα καλλιεργούμενα φυτά,
6. την ρύπανση του περιβάλλοντος και
7. την παρουσία υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα γεωργικά προϊόντα και στο υδάτινο περιβάλλον.

Η διαπίστωση όλων αυτών των ανεπιθύμητων επιδράσεων και κυρίως η προσπάθεια για περαιτέρω περιορισμό τους είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη δύο φιλικότερων στον άνθρωπο και στο περιβάλλον εναλλακτικών τρόπων παραγωγής γεωργικών προϊόντων.



Ο πρώτος τρόπος είναι της Βιολογικής Γεωργίας (οικολογική, οργανική) όπου, για την παραγωγή των γεωργικών προϊόντων απαγορεύεται η χρήση των χημικώς συντιθέμενων φυτοπροστατευτικών προϊόντων και λιπασμάτων, αλλά αντί αυτών συνιστάται η συνδυασμένη εφαρμογή φυσικών μεθόδων (ανθεκτικές ποικιλίες, καλλιεργητικά μέτρα, βιολογικά μέσα, κ.α.) και φυσικώς συντιθέμενων φυτοπροστατευτικών προϊόντων και λιπασμάτων. Οι αρχές βάσει των οποίων μπορούν να παραχθούν και να πιστοποιηθούν τα βιολογικά προϊόντα εμπεριέχονται στην 2092/91 οδηγία της Ε.Ε. «Περί του βιολογικού τρόπου παραγωγής προϊόντων», ενώ οι προϋποθέσεις οικονομικών ενισχύσεων στις οδηγίες 2078/92 και 1257/99.

Η αντιμετώπιση των εντομολογικών προβλημάτων της φυτοπροστασίας στη βιολογική γεωργία γίνεται, σύμφωνα με τις αρχές που περιγράφονται στην οδηγία 2092/91, με βιολογικά σκευάσματα, φερομόνες, λάδια, παρασκευάσματα φυτών. Οι δυνατότητες βέβαια αντιμετώπισης τους με βιολογικά σκευάσματα είναι περιορισμένες, αφού, προς το παρόν, πολύ λίγα βιολογικά σκευάσματα υπάρχουν, ενώ όσον αφορά τη χρήση φερομονών και λαδιών αυτά ήδη χρησιμοποιούνται στη συμβατική γεωργία και κατ' επέκταση δεν είναι κάτι καινούργιο. Η χρήση παρασκευασμάτων φυτών, όπως για παράδειγμα το πύρεθρο από το χρυσάνθεμο και η ροτενόνη από το φυτό *Derris eliptika*, ελάχιστα προβλήματα των καλλιεργούμενων φυτών μπορούν να αντιμετωπίσουν αποτελεσματικά, ενώ δεν έχει αποκλειστεί η επικινδυνότητά τους στον άνθρωπο και η τοξικότητά τους στα ψάρια. Η συνιστώμενη χρήση θείου και χαλκού για την αντιμετώπιση ασθενειών δεν αποτελεί νέα μέθοδο αφού αυτά ήδη χρησιμοποιούνται και στη συμβατική. Οι δυνατότητες αντιμετώπισης των ζιζανίων είναι επίσης ελάχιστες στη βιολογική γεωργία αφού βασίζονται σε μηχανικά μέσα.

Είναι προφανές λοιπόν ότι στη βιολογική γεωργία γίνεται μια προσπάθεια αντικατάστασης 278 εγκεκριμένων δραστικών ουσιών (εντομοκτόνα, ακαρεοκτόνα, μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα) που χρησιμοποιούνται στη χώρα μας για την αντιμετώπιση των προβλημάτων φυτοπροστασίας με τα ελάχιστα μέσα που προαναφέρθηκαν. Επομένως η αντιμετώπιση όλων των προβλημάτων φυτοπροστασίας στη βιολογική γεωργία είναι πολύ δύσκολη και γίνεται πρακτικά αδύνατη αν αναλογιστούμε ότι, σύμφωνα με τα διεθνή δεδομένα, μόνο το 1% των προβλημάτων φυτοπροστασίας αντιμετωπίζονται με εναλλακτικές μεθόδους, ενώ το υπόλοιπο 99% με τα χημικώς συντιθέμενα φυτοπροστατευτικά προϊόντα.



Ο δεύτερος τρόπος είναι το σύστημα της Ολοκληρωμένης Διαχείρισης της Παραγωγής, όπου η παραγωγή των προϊόντων βασίζεται στη ορθή χρήση νερού, ενέργειας, φυτοπροστατευτικών προϊόντων και λιπασμάτων. Δηλαδή το σύστημα αυτό δεν αποδέχεται την άποψη της βιολογικής γεωργίας που θέλει τη μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος και των προϊόντων να πραγματοποιείται μόνο μέσω της μη χρήσης των αιτιών που την προκάλεσαν (φυτοπροστατευτικά προϊόντα και λιπάσματα), αλλά αντί αυτού υποστηρίζει ότι μείωση της ρύπανσης μπορεί να προκύψει και μέσω της ορθολογικής χρήσης των εισροών. Για παράδειγμα η αζωτούχος λίπανση σε αρδευόμενες, με καταιονισμό ή κατάκλιση καλλιέργειες σε επικλινή εδάφη που γειτνιάζουν με λίμνες ή ποτάμια αυξάνει την πιθανότητα ρύπανσης αυτών λόγω της έκπλυσης των νιτρικών. Η ρύπανση, σύμφωνα με τις αρχές της βιολογικής γεωργίας, μπορεί να περιοριστεί μόνο με απαγόρευση της χρήσης αζωτούχων λιπασμάτων, ενώ σύμφωνα με την ολοκληρωμένη μπορεί να γίνει μέσω της ορθής εφαρμογής της αζωτούχου λίπανσης και του καταλληλότερου τρόπου άρδευσης.

Η λίπανση στην ολοκληρωμένη γίνεται με βάση τα στοιχεία εδαφολογικής ανάλυσης, φυλλοδιαγνωστικής, μικρο και μακρο παρατήρησης, την καλλιέργεια και τις κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής.

Η αντιμετώπιση των προβλημάτων της φυτοπροστασίας στην ολοκληρωμένη συνιστάται να γίνεται μέσω προγραμμάτων ολοκληρωμένης φυτοπροστασίας με τη μικρότερη δυνατή διατάραξη της φυσικής ισορροπίας. Επομένως η φυτοπροστασία θα πρέπει να βασιστεί σε συνδυασμένη εφαρμογή μεθόδων και με την προϋπόθεση ότι πρώτη επιλογή αποτελούν οι μη χημικές παρεμβάσεις ενώ όπου κρίνονται αναγκαίες περιορίζονται στο απολύτως απαραίτητο. Γενικότερα, όπου είναι δυνατό, χρησιμοποιούνται βιολογικά σκευάσματα ή φυτοπροστατευτικά προϊόντα που έχουν:

1. μέγιστη αποτελεσματικότητα για τον οργανισμό – στόχο,
2. ελάχιστη επίδραση στους οργανισμούς – μη στόχους (παραγωγούς, καταναλωτές, ωφέλιμα, πτηνά, ψάρια, κλπ)
3. είναι συμβατά με την στρατηγική διαχείρισης της ανθεκτικότητας των εχθρών,
4. μικρό βαθμό έκπλυσης και
5. ταχύ ρυθμό αποικοδόμησης – διάσπασης σε μη τοξικές ουσίες.

Επιπλέον πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα για την εκπαίδευση του παραγωγού στη σωστή χρήση των ψεκαστικών μηχανημάτων, στα μέτρα προστασίας και να



γίνεται υποχρεωτικός έλεγχος των παραγόμενων προϊόντων πριν τη διάθεσή τους στην αγορά.

Η σύγκριση των τριών τρόπων άσκησης της γεωργίας (συμβατική, ολοκληρωμένη και βιολογική) με βάση τα κριτήρια εργασίας, εισροές και υπηρεσίες δείχνει ότι η ολοκληρωμένη διαχείριση πλεονεκτεί έναντι των άλλων δύο, αφού απαιτεί ενδιάμεση χειρωνακτική εργασία, ενδιάμεση χρήση εισροών και βασίζεται σε επιστημονική τεχνική υποστήριξη. Επομένως η ολοκληρωμένη είναι η γεωργία του μέτρου και όχι των υπερβολών, κατ' επέκταση εφικτός τρόπος άσκησης γεωργίας και γι' αυτό έγινε ευρέως αποδεκτή. Αξίζει να αναφερθεί ότι η ολοκληρωμένη διαχείριση στη Γερμανία καταλαμβάνει το 90%, η βιολογική το 2% και η συμβατική το 8%, ενώ στις Η.Π.Α. αντίστοιχα τα ποσοστά είναι: 75%, 24,8% και 0,2%.

Η εφαρμογή των κανονισμών 396/2005 και 839/2008 της Ε.Ε. αποτελεί ένα σημαντικό βήμα για τα επιτρεπόμενα ΑΟΚ παρόλο που δεν υπάρχουν αποτελεσματικοί μηχανισμοί ελέγχου των προϊόντων στην αγορά. Κατά τα τελευταία έτη προωθούνται συστήματα πιστοποιημένης παραγωγής στην Ελλάδα όπως και στις χώρες της Ε.Ε. Μεταξύ αυτών είναι το Ελληνικό AGRO 2, που πιστοποιεί το σύστημα ολοκληρωμένης παραγωγής (φιλοπεριβαλλοντικό) και άλλα Ευρωπαϊκά, όπως το EUROGAP, που πιστοποιεί το προϊόν.

Τα συστήματα αυτά ακολουθούν συγκεκριμένα ελεγχόμενα πρωτόκολλα όλων των φάσεων της γεωργικής παραγωγής και ελέγχονται τα χρησιμοποιούμενα φυτοφάρμακα (είδος, χρόνος επέμβασης, δόσεις, τεκμηρίωση ανάγκης για τη χρήση τους) σε αντίθεση με τη συμβατική, όπου δεν τηρούνται τέτοια στοιχεία. Πέραν αυτών, τα τελευταία χρόνια αυξάνεται και η καλλιεργούμενη έκταση με το σύστημα της βιολογικής γεωργίας.

Στην Ελλάδα το έτος 2007 καλλιεργήθηκαν 152.118 εκτάρια με βιολογική γεωργία (279.894 εκτάρια συνολικά καλλιεργήσιμες εκτάσεις και βοσκότοποι) δηλαδή περίπου το 4% της συνολικής έκτασης (περίπου το 7,5% της συνολικής έκτασης αν συμπεριλάβουμε και τους βοσκότοπους), σε σχέση με τα 29.505 εκτάρια το 2002 (77.120 εκτάρια συνολικά καλλιεργήσιμες εκτάσεις και βοσκότοποι) και περίπου το 0,8% της συνολικής έκτασης (περίπου το 2% της συνολικής έκτασης αν συμπεριλάβουμε και τους βοσκότοπους) (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2010).

Στα προϊόντα βιολογικής γεωργίας κατά κανόνα δεν βρίσκονται κατάλοιπα φυτοφαρμάκων εκτός περιπτώσεων μεταφοράς τους από γειτονικά κτήματα, το



έδαφος ή το νερό. Τα προϊόντα της βιολογικής γεωργίας θεωρούνται ασφαλέστερα των άλλων συστημάτων παραγωγής.

Στην Ελλάδα έχει καθιερωθεί σε μερικές πόλεις ο θεσμός της «λαϊκής αγοράς βιολογικών προϊόντων» παράλληλα με τις παραδοσιακές λαϊκές αγορές. Παρόλη την ανάπτυξη της αγοράς βιολογικών προϊόντων την τελευταία δεκαετία, το μέλλον των μικρών και αυτόνομων αγροτών (βιολογικών ή μη) βρίσκεται σε κίνδυνο. Οι δομές υποστήριξης των μικρών αγροτών έχουν αρχίσει να αποδυναμώνονται σχεδόν σε όλες τις ανεπτυγμένες χώρες. Αντίθετα υποστηρίζονται συστήματα παραγωγής μεγάλου αριθμού προϊόντων, μέσα από μεγάλες εκτάσεις ή/και εργοστασιακή γεωργική ή κτηνοτροφική παραγωγή. Αυτό που ξέρουμε σήμερα ως «βιολογική καλλιέργεια» μπορεί να αλλάξει δραματικά μέσα στα επόμενα χρόνια.

Η εφαρμογή σύγχρονης κοινοτικής νομοθεσίας για τα υπολείμματα, η προώθηση αποτελεσματικών μηχανισμών ελέγχου των προϊόντων για την ύπαρξη υπολειμμάτων και η προώθηση πιστοποιημένων συστημάτων ολοκληρωμένης παραγωγής και βιολογικής γεωργίας θα συμβάλουν στην παραγωγή ποιοτικών και περισσότερο ασφαλών γεωργικών προϊόντων (Θεοδώρα Λιακοπούλου-Τσιτσιπή, 2009).





## 2. Η ΓΕΩΡΓΙΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

### 2.1 Ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά της Ελληνικής γεωργίας

Ο αγροτικός τομέας ανέκαθεν αποτελούσε ένα δομικό χαρακτηριστικό της Ελληνικής κοινωνίας καθώς και ένα συστατικό παράγοντα της Ελληνικής οικονομίας και ανάπτυξης, τόσο σε εθνικό όσο και σε περιφερειακό επίπεδο. Προκειμένου να εξετάσουμε το θέμα των υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα αγροτικά προϊόντα κρίνεται σκόπιμο να παρουσιασθούν ορισμένα στοιχεία που αφορούν βασικά ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά της Ελληνικής Γεωργίας.

Η γεωργική γη καταλαμβάνει 3.761.750 εκτάρια (37.617.500 στρέμματα) και αντιπροσωπεύει σήμερα το 30% της συνολικής έκτασης της χώρας μας αποτελώντας ουσιαστικά και τη βασική μορφή αξιοποίησής της. Εξετάζοντας, ωστόσο διαχρονικά την εξέλιξη του ποσοστού καλλιεργήσιμης γης επί της συνολικής έκτασης της Ελλάδας, προκύπτει ότι κατά την διάρκεια της περιόδου 1990-2007 η χρησιμοποιούμενη καλλιεργήσιμη γη δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες μεταβολές και αποτελείται, κατά μεγάλο ποσοστό, από εκμεταλλεύσεις μικρού μεγέθους.

Οι κύριες κατηγορίες εκμετάλλευσης της γεωργικής γης, ως ποσοστό αυτής, με βάση τα δεδομένα του 2007 είναι:

1. Αροτριαίες καλλιέργειες : 54,1%
2. Δενδρώδεις καλλιέργειες : 26,9%
3. Αμπέλια και σταφιδάμπελα: 3,4%
4. Κηπευτικές καλλιέργειες: 2,9%
5. Αγρανάπαυση 1-5 ετών: 12,7%

Στις προαναφερθείσες κατηγορίες το ποσοστό της βιολογικής γεωργίας (μεταβατικό και βιολογικό στάδιο) ανέρχεται, το 2007, σε 4,1% (7,5% περίπου, αν συνυπολογισθούν και οι βοσκότοποι), σημαντικά αυξημένο σε σχέση με το 0,5% που ήταν το ποσοστό της βιολογικής γεωργίας το 2000 (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης, 2010; ΕΛ.ΣΤΑΤ.,2010).

Όσον αφορά τις κηπευτικές καλλιέργειες, μέρος των οποίων αποτελούν και οι καλλιέργειες με τις οποίες θα ασχοληθούμε στην συγκεκριμένη εργασία, παρατηρούμε μια πτώση στη συνολική καλλιεργήσιμη γη την περίοδο 1998-2008. Σύμφωνα με τα στοιχεία της EUROSTAT και του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης, οι κηπευτικές καλλιέργειες στη χώρα μας παρουσιάζουν φθίνουσα πορεία όσον



αφορά τη χρησιμοποιούμενη καλλιεργήσιμη γη και συγκεκριμένα από 133.700 εκτάρια το 1998, το 2008 καλλιεργήθηκαν 113.400 εκτάρια, ήτοι πτώση της τάξης του 15% περίπου, με ανάλογη πτώση της σχετικής παραγωγής.

Από τις καλλιέργειες με τις οποίες θα ασχοληθούμε στην συγκεκριμένη εργασία, για το συγκεκριμένο διάστημα, τη μεγαλύτερη μείωση (περίπου 35%) παρουσιάζει η καλλιέργεια της τομάτας, ενώ οι υπόλοιπες καλλιέργειες, δηλαδή το αγγούρι, η μελιτζάνα και το κολοκύθι, δεν παρουσιάζουν σημαντικές μεταβολές.

## **2.2 Γενικά μορφολογικά και βιοκλιματικά χαρακτηριστικά του νομού Μεσσηνίας**

Ο νομός Μεσσηνίας βρίσκεται στο νοτιοδυτικό τμήμα της Πελοποννήσου και έχει έκταση 2.991 τετραγωνικών χιλιομέτρων. Η μορφολογία του παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία καθώς περιλαμβάνει ορεινούς όγκους, ημιορεινές περιοχές, πεδιάδες και βρέχεται από τη θάλασσα κατά το μεγαλύτερο μέρος. Σύμφωνα με στοιχεία της ΕΛ.ΣΤΑΤ., το 36% αποτελείται από πεδινές εκτάσεις, το 26% από ημιορεινές και το υπόλοιπο 38% από ορεινές.

Στα παράλια του νομού επικρατεί ασθενές θερμο-μεσογειακό κλίμα. Στα ορεινά και ημιορεινά επικρατεί έντονο μέσο-μεσογειακό κλίμα.

Η μέση μηνιαία θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 10,2<sup>0</sup> C και 26,4<sup>0</sup> C

Η μέση μηνιαία υγρασία μεταξύ 58,6% και 75,0%

Η μέση μηνιαία βροχόπτωση από 4,2 mm έως 152,6 mm, με τις κύριες βροχοπτώσεις να παρουσιάζονται από Οκτώβριο έως Μάρτιο.

Τον Ιούλιο έχουμε τις λιγότερες συνολικά μέρες βροχής (1,4 ημέρες, μέση μηνιαία υγρασία 58,6% και μέση μηνιαία βροχόπτωση 4,2 mm) και τον Δεκέμβριο τις περισσότερες (11,6 ημέρες, μέση μηνιαία υγρασία 75,0% και μέση μηνιαία βροχόπτωση 152,6 mm) (ΕΑΣ Μεσσηνίας, 2007).

Αν συσχετίσουμε τα παραπάνω μετεωρολογικά χαρακτηριστικά με τις απαιτήσεις των κηπευτικών καλλιεργειών, διαπιστώνουμε πως το κλίμα του νομού είναι γενικά πολύ ευνοϊκό για την καλλιέργειά τους, με μόνο μειονέκτημα το χαμηλό ύψος βροχής τους καλοκαιρινούς μήνες, γι' αυτό συνιστάται η ανάγκη λήψης μέτρων για την άρδυσή τους.



### 2.2.1 Η γεωργία στο νομό Μεσσηνίας

Η συνολική γεωργική γη στο νομό Μεσσηνίας, το έτος 2007, ανέρχεται σε 1.124.947 στρέμματα, δηλαδή αντιστοιχεί σε ποσοστό περίπου 3% της συνολικής γεωργικής γης της χώρας.

Σχετικά με την κατανομή των εκτάσεων στο νομό Μεσσηνίας οι κύριες κατηγορίες εκμετάλλευσης της γεωργικής γης, ως ποσοστό αυτής, με βάση τα δεδομένα του 2007 (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης, 2010; ΕΛ. ΣΤΑΤ., 2010; Ν.Α. Μεσσηνίας, 2010) είναι:

1. Αροτριαίες καλλιέργειες : 11,3%
2. Δενδρώδεις καλλιέργειες : 70,9%
3. Αμπέλια και σταφιδάμπελα: 5,8%
4. Κηπευτικές καλλιέργειες: 2,6%
5. Αγρανάπαυση 1-5 ετών: 9,4%

Στις προαναφερθείσες κατηγορίες το ποσοστό της βιολογικής γεωργίας ανέρχεται σε 3,5% περίπου (6,5% περίπου, αν συνυπολογισθούν και οι βοσκότοποι), ποσοστό μικρότερο συγκριτικά με το μέσο όρο της χώρας.

Κυρίαρχο ρόλο στη γεωργία του νομού Μεσσηνίας κατέχουν οι δενδρώδεις καλλιέργειες (Πίνακας 2.1), κύρια η καλλιέργεια της ελιάς (βασικά η ελαιοποιήσιμη), η συκιά και τα εσπεριδοειδή και ακολουθούν οι αροτριαίες καλλιέργειες (κυρίως πατάτα και καρπούζι), τα αμπέλια και σταφιδάμπελα, και τέλος τα κηπευτικά.

Ειδικότερα, όσον αφορά την κατανομή των κηπευτικών (Πίνακας 2.2), το μεγαλύτερο μέρος της συνολικά καλλιεργούμενης έκτασης στο νομό καταλαμβάνουν οι καλλιέργειες των ειδών: Τομάτα, Αγγούρι, Μελιτζάνα, Κολοκύθι και Πιπεριά, υπαίθριες και θερμοκηπίου.

Η κατανομή των βιολογικών καλλιεργειών στη Μεσσηνία ακολουθεί τη κατανομή της συμβατικής γεωργίας, με εξαίρεση τις αροτριαίες καλλιέργειες στις οποίες η βιολογική γεωργία εφαρμόζεται σε πολύ μικρό ποσοστό. Συγκεκριμένα, όσον αφορά τη βιολογική γεωργία η καλλιέργεια της ελιάς ανέρχεται σε 47% περίπου της καλλιεργήσιμης γης, ενώ των κηπευτικών μόλις στο 0,2% και αφορά κυρίως υπαίθριες καλλιέργειες.

Ειδικότερα στο νομό Μεσσηνίας η εξέλιξη των καλλιεργειών (σε στρέμματα) από το 2002 έως το 2007 φαίνεται στον Πίνακα 2.1.



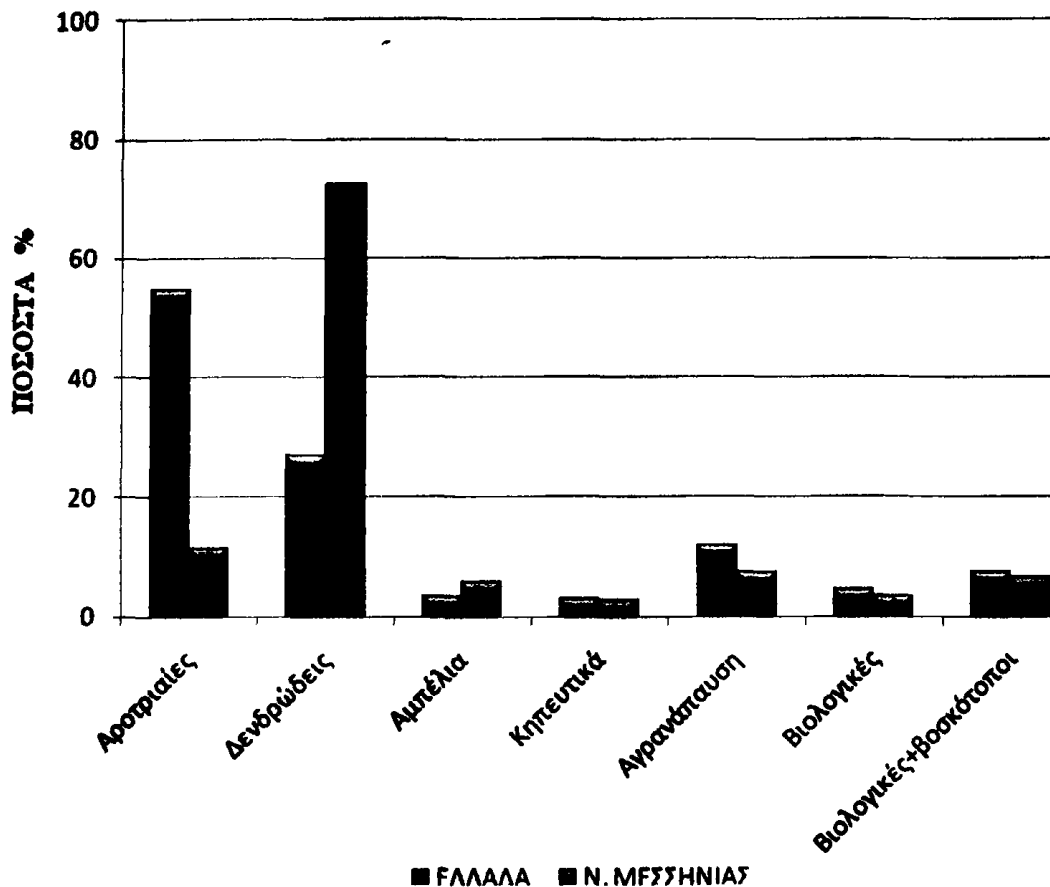
**Πίνακας 2.1** Εξέλιξη των καλλιεργειών Ν. Μεσσηνίας τα έτη 2002-2007 (εκτάσεις σε στρέμματα)

Είδος	2002	2003	2004	2005	2006	2007
<b>Καλλιέργειας</b>						
Αροτριάεις	143544	140165	132591	132359	131159	126585
Δενδρώδεις	787237	789557	788769	793933	794371	797662
Αμπέλια και σταφιδάμπελα	70484	69400	66641	65501	65419	64835
Κηπευτική γη	29324	29636	29784	29367	29666	29671
Αγρανάπαυση	136628	139000	114881	116104	106575	106194
<b>Σύνολο</b>	<b>1167217</b>	<b>1167758</b>	<b>1132666</b>	<b>1137264</b>	<b>1127190</b>	<b>1124947</b>

Σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 2.1 παρατηρούμε, για το Νομό Μεσσηνίας, μια μικρή πτώση όσον αφορά το σύνολο των εκτάσεων, ενώ ανά καλλιέργεια παρατηρείται αφενός πτώση στις αροτριάεις καλλιέργειες, στα αμπέλια και σταφιδάμπελα και στις εκτάσεις για αγρανάπαυση, αφετέρου αυξήθηκαν οι εκτάσεις με δενδρώδεις καλλιέργειες, ενώ τέλος δεν παρατηρείται μεταβολή στις κηπευτικές καλλιέργειες.

Συγκρίνοντας τα ποσοστά % των κυριότερων καλλιεργειών στην Ελλάδα και στο Νομό Μεσσηνίας (Γράφημα 2.1), παρατηρούμε ότι στο Ν. Μεσσηνίας οι δενδρώδεις καλλιέργειες καταλαμβάνουν περίπου τριπλάσιες εκτάσεις συγκριτικά με τον μέσο όρο της Επικράτειας, ενώ οι αροτριάεις καλλιέργειες του Νομού αντιστοιχούν στο ένα πέμπτο της Επικράτειας και αυτό οφείλεται αφενός στο γεγονός ότι σε επίπεδο Νομού μόνο το 36% αποτελείται από πεδινές εκτάσεις ενώ το 26% από ημιορεινές και το υπόλοιπο 38% από ορεινές, και αφετέρου διότι η ελαιοκαλλιέργεια, η οποία είναι η κύρια καλλιέργεια του Νομού, καλλιεργείται κυρίως σε ημιορεινές αλλά και σε πεδινές εκτάσεις.





**Γράφημα 2.1** Σύγκριση των κυριότερων καλλιεργειών στην Ελλάδα και στο Νομό Μεσσηνίας για το έτος 2007 (σε ποσοστά %)

Όσον αφορά την κατανομή των κηπευτικών καλλιεργειών, με τις οποίες θα ασχοληθούμε στην συγκεκριμένη εργασία, για το χρονικό διάστημα 2002 έως 2007, αυτή φαίνεται στον Πίνακα 2.2.

Συγκεκριμένα οι καλλιέργειες που θα μας απασχολήσουν είναι συμβατικές, βιολογικές και καλλιέργειες ολοκληρωμένης διαχείρισης της παραγωγής. Αφορούν τόσο υπαίθριες όσο και υπό κάλυψη (θερμοκηπιακές) καλλιέργειες των ειδών: Τομάτα, Αγγούρι, Μελιτζάνα, Κολοκύθι και Πιπεριά.

Τα κυριότερα κέντρα παραγωγής κηπευτικών στη Μεσσηνία εντοπίζονται στη Δυτική Μεσσηνία (Κυπαρισσία-Φιλιατρά-Γαργαλιάνοι), στην Ανατολική Πυλία (Πεταλίδι έως Κορώνη-Φοινικούντα) και στις περιοχές Μεσσήνης και Καλαμάτας. (Σχήμα 1)

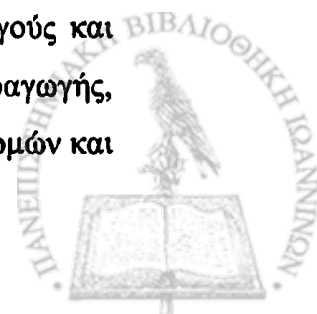


**Πίνακας 2.2 Καλλιέργειες κηπευτικών Ν. Μεσσηνίας τα έτη 2002-2007 (εκτάσεις σε στρέμματα)**

<b>ΕΙΔΟΣ</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>	<b>2005</b>	<b>2006</b>	<b>2007</b>
<b>ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ</b>						
Συνολική έκταση κηπευτικών	25705	26128	27006	26416	26878	26642
Θερμοκήπια κηπευτικών	3501	3381	2619	2794	2814	2881
Τομάτα υπαίθρια	6040	6330	5992	5938	5836	5916
Τομάτα θερμοκηπίου	1535	1569	1240	1180	1142	1195
Αγγούρι υπαίθριο	258	247	259	287	276	284
Αγγούρι θερμοκηπίου	1854	1936	2016	2025	2012	2015
Μελιτζάνα υπαίθρια	1242	1086	1156	1110	1052	986
Μελιτζάνα θερμοκηπίου	856	818	807	839	841	847
Κολοκύθι υπαίθριο και θερμοκηπίου	980	1062	1056	1171	1354	2022
Πιπεριά υπαίθρια και θερμοκηπίου	983	992	1225	1212	1278	1352

Σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 2.2 παρατηρούμε μια πτώση στις καλλιέργειες θερμοκηπίου, κυρίως στη τομάτα, ενώ αυξάνονται οι καλλιέργειες πιπεριάς και κολοκυθιού. (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης, 2010; ΕΛ. ΣΤΑΤ., 2010; Ν.Α. Μεσσηνίας, 2010)

Μεγάλο μέρος της παραγωγής κηπευτικών προϊόντων του νομού πωλείται εντός του νομού, κυρίως στις λαϊκές αγορές από τους ίδιους τους παραγωγούς και δευτερευόντως μέσω των χονδρεμπόρων, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό της παραγωγής, κυρίως αυτό της Δυτικής Μεσσηνίας, κατευθύνεται στις αγορές γειτονικών νομών και



στην κεντρική λαχαναγορά του Ρέντη στην Αθήνα. Οι εξαγωγές κηπευτικών προϊόντων είναι μηδαμινές.

Οι έλεγχοι για την ανίχνευση υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα κηπευτικά και γενικότερα σε όλα τα γεωργικά προϊόντα που παράγονται στη Μεσσηνία και διακινούνται μέσω των λαϊκών αγορών και της Κεντρικής Αγοράς Καλαμάτας είναι ελάχιστοι. Συγκεκριμένα αναφέρεται ένας έλεγχος την τελευταία πενταετία. Επίσης, όλοι οι παραγωγοί με τους οποίους συνεργάστηκα στα πλαίσια της εργασίας μου, μου δήλωσαν ότι δεν έχουν ελεγχθεί τα προϊόντα τους για πιθανά υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων, τόσο στο χωράφι όσο και στις λαϊκές αγορές, μέχρι σήμερα.

Η επιλογή των καλλιεργούμενων ειδών κηπευτικών έγινε για τους παραπάνω λόγους και τα δείγματα ελήφθησαν, με τη συνεργασία των παραγωγών, σύμφωνα με τις οδηγίες που υπάρχουν στην ΚΥΑ 91972/2003 (B123-05/02/2003) και στον Κανονισμό (ΕΚ) 396/2005.



Σχήμα 1. Χάρτης Ν. Μεσσηνίας



### 3. ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ

Τα φυτοφάρμακα ή παρασιτοκτόνα ή φυτοπροστατευτικά προϊόντα, είναι χημικές ουσίες ή μίγματα ουσιών που έχουν την ιδιότητα να επιδρούν σε συγκεκριμένα βιολογικά υποστρώματα (φυτικά ή ζωικά) μεταβάλλοντας τη βιολογική τους συμπεριφορά. Είναι τοξικές ουσίες (γι' αυτό άλλωστε χρησιμοποιούνται) και το αποτέλεσμα της δράσης τους είναι ο θάνατος ή η παρεμπόδιση της αύξησης ή της αναπαραγωγής του ζωντανού οργανισμού (Αλμπάνης, 1997 ; Δημόπουλος, 2004).

Ως φυτοπροστατευτικά προϊόντα (plant protection products) σύμφωνα με τους κανονισμούς 414/91 και 1107/2009 της Ε.Ε. και το Νόμο 2538/97 θεωρούνται οι δραστικές ουσίες και τα σκευάσματα που περιέχουν μία ή περισσότερες δραστικές ουσίες με τη μορφή με την οποία προσφέρονται στο χρήστη και προορίζονται για:

1. να προστατεύουν τα φυτά ή τα φυτικά προϊόντα από κάθε είδος επιβλαβών οργανισμών ή να προλαμβάνουν τη δράση τους
2. να επηρεάζουν τις βιολογικές διεργασίες των φυτών
3. να διατηρούν τα φυτικά προϊόντα
4. να καταστρέφουν τα ανεπιθύμητα φυτά ή μέρη των φυτών και
5. να επιβραδύνουν ή να παρεμποδίζουν την ανεπιθύμητη ανάπτυξη των φυτών,

με εξαίρεση τα προϊόντα που διέπονται από άλλες διατάξεις.

Με βάση τον παραπάνω ορισμό, στα φυτοπροστατευτικά προϊόντα εντάσσονται τα παρακάτω:

**1. Παρασιτοκτόνα:** Είναι χημικές ουσίες ή μίγματα ουσιών που απαντώνται στη φύση ή συντίθενται τεχνητά και έχουν την ιδιότητα να επιδρούν σε συγκεκριμένα βιολογικά υποστρώματα (φυτικά ή ζωικά) μεταβάλλοντας τη βιολογική τους συμπεριφορά. Αποτέλεσμα της δράσης τους είναι ο θάνατος ή η παρεμπόδιση της αύξησης ή της αναπαραγωγής του ζωντανού οργανισμού, ανάλογα με το είδος του οποίου τα παρασιτοκτόνα χαρακτηρίζονται σαν ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα, νηματωδοκτόνα, ακαρεοκτόνα, βακτηριοκτόνα, λειμακοκτόνα ή τρωκτικοκτόνα.

2. Εντομοελκυστικά
3. Εντομοαπωθητικά
4. Ρυθμιστές Ανάπτυξης Εντόμων





**5. Φυτορρυθμιστικές ουσίες**

**6. Μικροβιολογικά Σκευάσματα**

Το πλήθος των φυτοφαρμάκων μπορεί να καταταχθεί σε διάφορες χημικές ομάδες, ανάλογα με την δραστική ουσία που περιέχουν και οι κυριότερες από αυτές είναι:

1. Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες
2. Οργανοφωσφορικοί εστέρες
3. Καρβαμιδικά και αλειφατικά οξέα και οι εστέρες τους
4. Ενώσεις των χλωρο- και αμινο- τριαζινών
5. Ενώσεις της ομάδας των ουριών και των ανιλιδίων
6. Πυρεθρινοειδή και φυσικές πυρεθρίνες
7. Φερομόνες
8. Ανόργανα άλατα των μετάλλων As, Zn, Cu

Η χρήση χημικών ουσιών θεωρείται σήμερα αναγκαία για την προστασία της γεωργικής παραγωγής. Σύμφωνα με εκτιμήσεις, αν δεν εφαρμοσθεί συστηματικός έλεγχος των ασθενειών και των παρασίτων των καλλιεργειών, στην καλύτερη περίπτωση ένας παραγωγός μπορεί να επιτύχει το 37% της παραγωγής πατάτας, το 22% της παραγωγής λάχανων, το 10% της παραγωγής μήλων και το 9% της παραγωγής ροδάκινων. Με το συστηματικό έλεγχο των ασθενειών και των παρασίτων, οι απώλειες της γεωργικής παραγωγής περιορίζονται σε ποσοστό 20-30% (Δημόπουλος, 2004).

Αναμφισβήτητα, η συμβολή των παρασιτοκτόνων στην αύξηση της γεωργικής παραγωγής είναι σημαντική, ωστόσο η ιδιαίτερη φύση πολλών βιοχημικών και βιολογικών διεργασιών καθιστά πιθανό το γεγονός ότι ακόμη και ιδιαίτερα εκλεκτικά φυτοφάρμακα μπορούν να επιδράσουν σε ορισμένους μη προβλεπόμενους οργανισμούς. Ήδη υπάρχουσα ερευνητική εμπειρία έχει αποδείξει καθαρά ότι αρκετές από αυτές τις ενώσεις ή από τα προϊόντα διάσπασής τους μπορούν να εισέλθουν σε όλα σχεδόν τα οικοσυστήματα του περιβάλλοντος και της τροφικής αλυσίδας.

Ακολούθως στο Γράφημα 3.1 και στον Πίνακα 3.1 φαίνονται οι πωλήσεις των φυτοπροστατευτικών ουσιών στην Ελλάδα, σε τόνους δραστικής ουσίας, από το



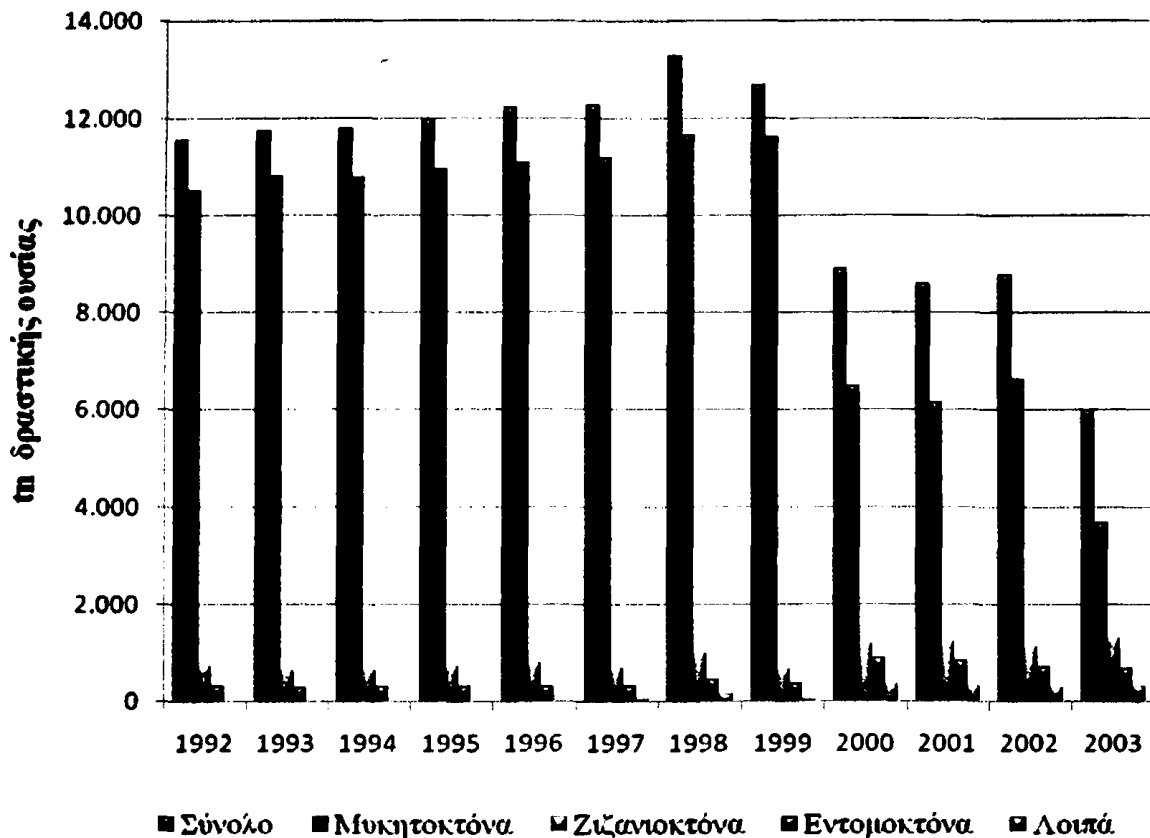
1992-2003. Οι συνολικές πωλήσεις φυτοπροστατευτικών ουσιών στην Ελλάδα για το έτος 2003 αντιστοιχούν στο 2,7% των πωλήσεων στην Ε.Ε. των 25 χωρών – κρατών μελών (Eurostat, 2007).

Σημειώνεται ότι στα δεδομένα του Πίνακα 3.1 έως το έτος 2000 περιέχονται ποσότητες δραστικής ουσίας (κυρίως ζιζανιοκτόνα) οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν και σε μη γεωργικές περιοχές, ενώ από το 2000 και μετά οι ποσότητες αυτές αφαιρούνται.

**Πίνακας 3.1** Πωλήσεις φυτοπροστατευτικών ουσιών στην Ελλάδα, σε τόνους δραστικής ουσίας, από το 1992-2003. (Eurostat, 2007)

Έτος	Σύνολο	Μυκητοκτόνα	Ζιζανιοκτόνα	Εντομοκτόνα	Λοιπά
1992	11.550	10.509	707	333	0
1993	11.731	10.796	640	295	0
1994	11.775	10.780	678	317	0
1995	12.001	10.961	721	317	0
1996	12.215	11.092	805	318	0
1997	12.285	11.195	680	338	71
1998	13.300	11.659	1.002	469	170
1999	12.691	11.591	661	382	56
2000	8.891	6.477	1.173	891	350
2001	8.581	6.153	1.250	836	341
2002	8.770	6.614	1.133	713	310
2003	5.997	3.692	1.292	680	333





**Γράφημα 3.1** Πωλήσεις φυτοπροστατευτικών ουσιών στην Ελλάδα, σε τόνους δραστηκής ουσίας, από το 1992-2003. (Eurostat, 2007)

Σύμφωνα με τα παραπάνω στοιχεία (Γράφημα 3.1 και Πίνακας 3.1) παρατηρείται μια μείωση στις συνολικές πωλήσεις φυτοπροστατευτικών ουσιών στη χώρα μας από το 1999 και μετά. Η μείωση αφορά κυρίως τη χρήση μυκητοκτόνων σε αντίθεση με τα υπόλοιπα (ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα και λοιπά) τα οποία έχουν μια κατακόρυφη αύξηση την περίοδο 1999-2000, και μόνο στα εντομοκτόνα παρατηρείται μια σταδιακή μείωση την περίοδο 2000-2003.

Η μείωση των μυκητοκτόνων κατά 45% που αναφέρεται το διάστημα 1999-2000, οφείλεται κυρίως στη δραστική μείωση της χρήσης μυκητοκτόνων στις αμπελοκαλλιέργειες (αμπέλι, σταφίδα) και στη περαιτέρω μείωση αυτών έως το 2003. Εξηγείται με την αλλαγή που παρατηρήθηκε τόσο στη χρήση ανόργανων μυκητοκτόνων και θείου, όσο και στην σταδιακή υιοθέτηση των νέων «φιλικών» τρόπων καλλιέργειας (ολοκληρωμένη διαχείριση, βιολογική γεωργία). Συγκεκριμένα μεταξύ 1999 και 2000 η κατανάλωση ανόργανου θείου έπεσε από τους 10.000 τόνους δραστηκής ουσίας σε 5.000 τόνους δραστηκής ουσίας και οι ενώσεις χαλκού από 220 τόνους δραστηκής ουσίας σε λιγότερο από 10 τόνους δραστηκής ουσίας. Τέλος το 2003 η κατανάλωση θείου ήταν 2.200 τόνοι δραστηκής ουσίας.



Απ' όλες τις καλλιέργειες στα αμπέλια έχουμε τη μεγαλύτερη κατανάλωση σε τόνους δραστικής ουσίας. Συγκεκριμένα το 2003 η δόση φυτοπροστατευτικών ουσιών σε Kg δραστικής ουσίας/εκτάριο στις διάφορες καλλιέργειες έχει ως εξής: Αμπέλια: 20.3, Πατάτες: 9.4, Φρούτα: 9.3, Ζαχαρότευτλα: 4.5, Λαχανικά: 3.4, Εσπεριδοειδή: 2.3, Καλαμπόκι: 1.0 και Σιτηρά: 0.2.

Στα λαχανικά χρησιμοποιούνται κυρίως τα μυκητοκτόνα mancozeb, proprineb, fosetyl και chlorothalonil. Στη κατηγορία των εντομοκτόνων χρησιμοποιούνται διάφορα οργανοφωσφορικά και τέλος στην απολύμανση εδάφους το 1,3-dichloropropane και διάφορα καρβαμιδικά εντομοκτόνα.

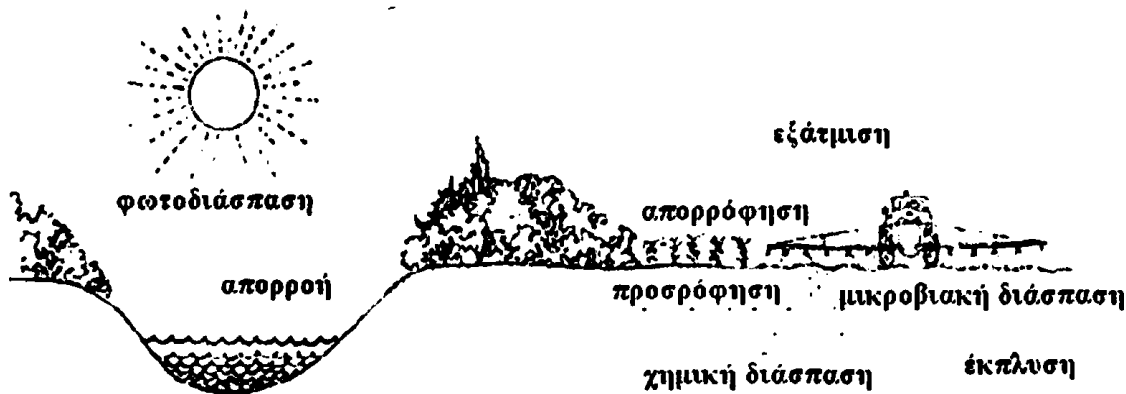
### 3.1 Η τύχη των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο περιβάλλον

Από τη στιγμή που θα απελευθερωθεί μια φυτοπροστατευτική ουσία μπορεί να μεταφερθεί στην ατμόσφαιρα, στα φυτά, το έδαφος και το νερό. Συνήθως βέβαια η ατμόσφαιρα είναι εκείνο το τμήμα του περιβάλλοντος με το οποίο έρχεται πρώτα σε επαφή το μεγαλύτερο μέρος των φυτοπροστατευτικών ενώσεων αμέσως μετά την εφαρμογή τους. Η μορφή της ένωσης μπορεί να είναι αέρια, υγρή ή στερεή δηλαδή ατμός, μικρά σταγονίδια ή σκόνη αντίστοιχα. Η παρουσία μιας ένωσης στην ατμόσφαιρα είναι δυνατόν να έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά της σε σημεία διαφορετικά από το στόχο λόγω αερομεταφοράς.

Συνεπώς η εισαγωγή των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον, εκτός από το επιθυμητό αποτέλεσμα της καταπολέμησης των παρασίτων ενέχει και αρνητικές επιπτώσεις. Μερικές από αυτές είναι, η ελάττωση της βιοποικιλότητας, η ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων καθώς και η αύξηση του κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία που προέρχεται είτε από την απευθείας έκθεση στα φυτοφάρμακα είτε από τα υπολείμματά τους στα τρόφιμα και τα ύδατα.

Τα φυτοφάρμακα από τη στιγμή της εφαρμογής τους στα φυτά ή στο έδαφος υπόκεινται σε μια σειρά διεργασιών μεταφοράς, συγκράτησης και μετατροπής με αποτέλεσμα να κατανέμονται στο περιβάλλον και τα υπολείμματά τους να ανιχνεύονται σε φυτά, σε εδάφη, σε υδάτινα οικοσυστήματα και κατά συνέπεια στα ανώτερα είδη της τροφικής αλυσίδας όπως τα πουλιά, τα ψάρια, τα ζώα και τέλος τον άνθρωπο (Σχήμα 3.1). Στα υπολείμματα δε που ανιχνεύονται περιλαμβάνονται και οι ουσίες που είναι προϊόντα διάσπασης, μεταβολισμού ή χημικής αντίδρασης εφόσον είναι τοξικολογικά σημαντικές (FAO, 1981).





Σχήμα 3.1 Η τύχη των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο περιβάλλον

Τα φυτοφάρμακα από την στιγμή της διείδυσής τους στο περιβάλλον υπόκεινται σε ποικίλες φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες μετατροπής και μεταφοράς. Η τύχη και η παραμονή των χημικών ενώσεων στο φυσικό περιβάλλον εξαρτάται από τέσσερις κύριους παράγοντες: τις φυσικοχημικές ιδιότητες των φυτοφαρμάκων, τα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του μέσου στο οποίο βρίσκεται το φυτοφάρμακο, τις συνθήκες της περιοχής και τους τρόπους διαχείρισης αυτών.

Οι κυριότερες ιδιότητες των φυτοφαρμάκων που επηρεάζουν την τύχη των υπολειμμάτων τους είναι η διαλυτότητα και η πτητικότητα τους. Γενικά, οι πολικές ενώσεις, βρίσκονται κυρίως στη διαλυτή φάση και προσδένονται σε πολικές θέσεις της αιωρούμενης φάσης, ενώ το αντίθετο συμβαίνει με τις μη πολικές.

Οι ιδιότητες του εδάφους και των ιζημάτων όπου αποτίθενται τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων όπως η υφή, η δομή και η διαπερατότητά τους παίζουν σημαντικό ρόλο στη μεταφορά των προσροφημένων μορίων των ενώσεων στα σωματίδια της αργίλου και της οργανικής ύλης. Αξιοσημείωτη είναι η επίδραση στην τύχη των φυτοφαρμάκων της οργανικής ύλης του εδάφους καθώς και της υγρασίας που αυτή περικλείει.

Επιπλέον, οι κλιματολογικές και μορφολογικές συνθήκες της περιοχής όπου εφαρμόζονται τα φυτοφάρμακα επιδρούν στην κατανομή τους στο περιβάλλον. Σημαντικές παράμετροι είναι επίσης οι βροχοπτώσεις, το βάθος στο οποίο βρίσκεται ο υδροφόρος ορίζοντας, η στατικότητα ή όχι του νερού, η μορφή και η ταχύτητα ροής, το pH, η αλατότητα και η περιεχόμενη βιομάζα του υδατικού συστήματος της περιοχής.



Τέλος, μεγάλη σημασία έχει ο τρόπος εφαρμογής του φυτοφαρμάκου, όπως και η μορφή του (σε κοκκώδες ή υδατικό διάλυμα), η συχνότητα εφαρμογής καθώς και οι χρησιμοποιούμενες ποσότητες.

### 3.2 Ο μεταβολισμός των φυτοφαρμάκων στα φυτά

Η τύχη των φυτοφαρμάκων στα φυτά είναι μια σύνθετη διαδικασία η οποία περιλαμβάνει την είσοδο του φυτοφαρμάκου κυρίως διαμέσου των επιφανειών των φύλλων, των καρπών και των ριζών. Οι δραστικές ουσίες στη συνέχεια κατανέμονται εντός του φυτού μέσω του ξυλώματος και του φλοιώματος. Ένα μέρος τους εξατμίζεται από την επιφάνεια των φυτών και το υπόλοιπο αποδομείται και μεταβολίζεται επί και εντός του φυτού. Τα φυτοφάρμακα μεταβολίζονται στις περισσότερες περιπτώσεις σε πολλά διαφορετικά στάδια, συχνά σε μορφή μη εκχυλίσμων υπολειμμάτων. Ο μεταβολισμός των φυτοφαρμάκων εξαρτάται από τους αβιοτικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες (θερμοκρασία, υγρασία, pH, κ.ά.), τους μικροοργανισμούς του εδάφους, το φυτικό είδος, τις φυσικοχημικές ιδιότητες των φυτοφαρμάκων και τις βιολογικές και χημικές αντιδράσεις.

Ένα φυτοφάρμακο μπορεί, όπως αναφέρθηκε, να απορροφηθεί από τα φύλλα, τους καρπούς ή τις ρίζες των φυτών. Οι ρίζες μπορούν επίσης να προσλαμβάνουν τους μεταβολίτες που σχηματίζονται στο έδαφος από την μικροβιακή ή αβιοτική αποδόμηση. Οι ρίζες των φυτών και οι επιφάνειες των φύλλων έχουν αρκετά διαφορετική συμπεριφορά, από φυτό σε φυτό, ως προς τη δυνατότητα διεύθυνσης της δραστικής ουσίας. Η επιδερμίδα των ριζών είναι μια λιπόφιλη μεμβράνη ενώ η ενδοδερμίδα είναι μια εσωτερική δομή των ριζών η οποία πρέπει να ξεπεραστεί με ένα μηχανισμό ενεργής μεταφοράς (active transport) προκειμένου μια ουσία να μπορέσει να μεταφερθεί εντός του φυτού. (Menn, 1978)

Ένα φυτό διαθέτει δυο διαφορετικά συστήματα μεταφοράς: το ξύλωμα και το φλοιώμα, διαμέσου των οποίων γίνεται η μεταφορά των δραστικών ουσιών και των μεταβολιτών τους. Κανονικά υπάρχει μια παθητική μεταφορά (passive transport) στο ξύλωμα (xylem), με την άνοδο του νερού από τις ρίζες μέχρι την κορυφή του φυτού. Αλλά υπάρχει επίσης μια ενεργός μεταφορά διαμέσου του φλοιώματος προς τα κέντρα μεταβολικής δραστηριότητας όπως είναι τα αναπτυσσόμενα τμήματα των βλαστών, φύλλων και ριζών. Ωστόσο η κατανομή του φυτοφαρμάκου στα φυτά δεν



είναι ομοιόμορφη και εξαρτάται από το είδος της δραστικής ουσίας και την οδό δια της οποίας εισέρχεται μέσα στο φυτό. Τα φύλλα και οι ρίζες είναι τα κέντρα αποδόμησης της δραστικής ουσίας. Η ικανότητα αποδόμησης ενός φυτοφαρμάκου ποικίλλει πολύ από φυτό σε φυτό, ανάλογα με την ηλικία, το είδος και το τμήμα του φυτού καθώς και από τις διαφορετικές συνθήκες καλλιέργειας. Η αβιοτική υποβάθμιση οφείλεται στους χημικούς και φυσικούς μετασχηματισμούς του φυτοφαρμάκου σύμφωνα με τις διαδικασίες όπως: η φωτόλυση, η υδρόλυση, η οξείδωση, η αναγωγή και η αναδιάταξη. Περαιτέρω, τα φυτοφάρμακα μπορούν να είναι βιολογικά μη διαθέσιμα λόγω του διαχωρισμού, ο οποίος εμφανίζεται ως αποτέλεσμα της προσρόφησης φυτοφαρμάκων στο χώμα και τα εδαφολογικά κolloειδή χωρίς αλλαγή της χημικής δομής του αρχικού μορίου. Εντούτοις, ο ενζυματικός μετασχηματισμός, που είναι κυρίως το αποτέλεσμα των βιοτικών διαδικασιών από τα φυτά και τους μικροοργανισμούς που μεσολαβούν, είναι η σημαντικότερη διαδρομή της αποδόμησης. (Van Eerd, 2003)

Οι μεταβολίτες των φυτοφαρμάκων σχηματίζονται σε διάφορα στάδια μετά την διάχυσή τους μέσα στα φυτά. Ο μεταβολισμός των φυτοφαρμάκων περιλαμβάνει μια διαδικασία τριών φάσεων:

Κατά τη διάρκεια της φάσης I του μεταβολισμού έχουμε τη μετατροπή της αρχικής ένωσης μέσω της οξείδωσης, της μείωσης, ή της υδρόλυσης και την παραγωγή ενός πιο υδατοδιαλυτού και συνήθως λιγότερο τοξικού προϊόντος. Οι αντιδράσεις αυτές όπως και οι πρώτοι μεταβολίτες που σχηματίζονται είναι συχνά ίδιοι στα φυτά όπως και στα ζώα.

Στη φάση II οι αρχικοί μεταβολίτες (exocoen) δημιουργούν συζυγικές ενώσεις με τις φυτικές ουσίες (endocoen) (Dorough, 1976). Οι συζυγικές ενώσεις, κυρίως σάκχαρα, αμινοξέα, ή ενώσεις με γλουταθείο είναι συνήθως περισσότερο πολικές από τους αρχικούς μεταβολίτες και ευδιάλυτες στο νερό ή σε άλλους πολικούς διαλύτες. (Frear, 1976 ; Climie and Hutson, 1978; Hatzios and Penner, 1982; Harvey, 1986). Γενικά, η φάση II του μεταβολισμού έχει ελάχιστη έως μηδενική φυτοτοξικότητα και τα προϊόντα της αποθηκεύονται στα διάφορα οργανίδια του φυτικού κυττάρου.

Η φάση III περιλαμβάνει τη μετατροπή των μεταβολιτών της φάσης II σε δευτερεύουσες συζυγικές ενώσεις, οι οποίες είναι επίσης μη τοξικές.

Οι μεταβολίτες των φυτοφαρμάκων μπορούν επίσης να ενωθούν ομοιοπολικά με αδιάλυτες ουσίες του φυτού σαν ένα στερεό υπόλειμμα. Σύμφωνα με τον ορισμό της IUPAC το 1981, μη εκχυλίσσιμο υπόλειμμα είναι χημικές ενώσεις, που δεν



μπορούν να παραληφθούν με μεθόδους εκχύλισης. Βάση αυτού του ορισμού οι συζυγικές ενώσεις που μετασχηματίζονται σε φυσικά προϊόντα κατά τη μεταβολική διαδικασία δεν περιλαμβάνονται στους μεταβολίτες (Kovacs, 1986). Η περαιτέρω αποδόμηση ίσως οδηγεί στην ελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) ή άλλων μορίων χαμηλού μοριακού βάρους, όπως οξικά ή μυρμηγκικά άλατα. Σε μερικές περιπτώσεις αυτά τα δομικά κομμάτια ενσωματώνονται με άλλες ουσίες των φυτών (Harvey, 1986).

Ο μεταβολισμός στα φυτά μπορεί να είναι βραδύτερος συγκριτικά με τα ζώα, διότι τα φυτά στερούνται τα αποτοξινωτικά όργανα τα οποία εκτελούν αυτή τη διαδικασία στα ζώα όπως για παράδειγμα το ήπαρ (Hoffman et al, 1971). Επίσης ο μεταβολισμός τους διαφέρει από τα ζώα στο ότι οι πολικές ουσίες στα φυτά δεν μπορούν να αποβληθούν, σε αντίθεση με ότι γίνεται στα ζώα.

Γενικά κατά τον μεταβολισμό των φυτοφαρμάκων στα φυτά σχηματίζονται συζυγικές ενώσεις ευδιάλυτες στο νερό και ίχνη υπολειμμάτων από αυτές παραμένουν στα φυτά.





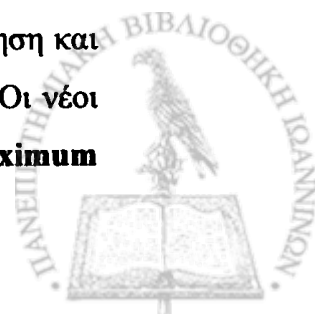
## 4. ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Τα αγροτικά προϊόντα με τον σύγχρονο τρόπο παραγωγής τους (συμβατική γεωργία) είναι επιβαρυνμένα με υπολείμματα φυτοφαρμάκων και υπάρχουν δεδομένα και ενδείξεις ότι είναι επιζήμια στην υγεία του ανθρώπου. Οι επιπτώσεις στην υγεία των παιδιών είναι μεγαλύτερες από αυτές των ενηλίκων. Η εφαρμογή σύγχρονης Κοινοτικής νομοθεσίας για τα υπολείμματα, η προώθηση αποτελεσματικών μηχανισμών ελέγχου των προϊόντων για την ύπαρξη υπολειμμάτων και η προώθηση πιστοποιημένων συστημάτων ολοκληρωμένης παραγωγής και βιολογικής γεωργίας θα συμβάλουν στην παραγωγή ποιοτικών και περισσότερο ασφαλών γεωργικών προϊόντων. Ο στόχος λοιπόν που τίθεται είναι η μείωση των κινδύνων από τη χρήση των φυτοφαρμάκων χωρίς αντίστοιχη μείωση των αποδόσεων των καλλιεργειών, όσο είναι δυνατόν.

Έκθεση σε χαμηλά επίπεδα φυτοφαρμάκων ακόμη και κάτω από τα ΑΟΚ μπορεί να προκαλέσει βλάβη σε όλους αλλά κυρίως σε βρέφη και παιδιά, διότι αυτά είναι πιο ευπαθή στα φυτοφάρμακα επειδή βρίσκονται σε ένα στάδιο ανάπτυξης με κρίσιμες περιόδους, μη καλά αναπτυγμένους μηχανισμούς άμυνας και υπόκεινται σε αυξημένη έκθεση. Τα παιδιά, σε σχέση με τους ενήλικες, και ανάλογα με την ηλικία, απορροφούν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων ανά μονάδα σωματικού βάρους μέσω της εισπνοής, κατάποσης και επαφής με το δέρμα. Οι θερμίδες που παίρνουν τα παιδιά, συγκριτικά με τους ενήλικες, είναι κατά μονάδα βάρους 2,5 φορές περισσότερες, ο εισπνεόμενος αέρας 2 φορές, η έκθεση του δέρματος 2,5 φορές μεγαλύτερη. Οι χημικές ουσίες είναι μέχρι 10 φορές περισσότερο τοξικές σε παιδιά εξαρτώμενες από το σωματικό βάρος. Επίσης απαιτούνται περαιτέρω μελέτες για την επίδραση των μεταβολιτών των φυτοφαρμάκων στα πρώτα στάδια ανάπτυξης των παιδιών, στη συνδυασμένη δράση τους και στα αθροιστικά αποτελέσματά τους (Θεοδώρα Λιακοπούλου-Τσιτσιπή, 2009)

### 4.1 Νομοθεσία

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έκανε την 1η Σεπτεμβρίου 2008, ένα σημαντικό βήμα προς τα εμπρός στις προσπάθειες της να εξασφαλίσει την ασφάλεια των τροφίμων στην Ευρωπαϊκή Ένωση, με την έναρξη ισχύος κανονισμού για την αναθεώρηση και την απλοποίηση των κανόνων που διέπουν τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Οι νέοι κανόνες ορίζουν εναρμονισμένα **Ανώτατα Όρια Καταλοίπων, ΑΟΚ (Maximum**



**Residue Limits, MRLs**) για τα φυτοφάρμακα. Εξασφαλίζουν την ασφάλεια των τροφίμων για όλους τους καταναλωτές και επιτρέπουν στους εμπόρους και στους εισαγωγείς να εκτελούν ομαλά τις επιχειρηματικές δραστηριότητές τους, εφόσον εξαλείφεται η σύγχυση που προέκυπτε από τη χρήση 27 εθνικών πινάκων με ανώτατα όρια υπολειμμάτων. Με το προηγούμενο καθεστώς, διαφορετικά ΑΟΚ μπορούσαν να εφαρμόζονται για το ίδιο φυτοφάρμακο για την ίδια καλλιέργεια σε διαφορετικά κράτη μέλη, γεγονός που δημιουργούσε ερωτήματα στους καταναλωτές, στους αγρότες και στους εμπόρους. Ο κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 839/2008, που τροποποιεί και συμπληρώνει τον κανονισμό (ΕΚ) 396/2005, είναι το αποτέλεσμα σημαντικών κοινών προσπαθειών που καταβλήθηκαν από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή, την Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων, ΕΑΑΤ (European Food Safety Authority, EFSA) και τα κράτη μέλη.

Οι καταναλωτές εκτίθενται στα φυτοφάρμακα επειδή μικρές ποσότητες παραμένουν στη συγκομιδή ως υπολείμματα. Οι ποσότητες υπολειμμάτων που βρίσκονται στα τρόφιμα πρέπει να είναι ασφαλείς για τους καταναλωτές, πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο χαμηλές και να αντιστοιχούν στη χαμηλότερη ποσότητα φυτοφαρμάκου που χρησιμοποιείται στην καλλιέργεια για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος. Το ανώτατο όριο καταλοίπων (ΑΟΚ) είναι το μέγιστο δυνατό όριο υπολείμματος φυτοφαρμάκου που είναι νομικά ανεκτό στα τρόφιμα και στις ζωοτροφές.

Ο νέος κανονισμός καλύπτει περίπου 1100 φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται προς το παρόν ή χρησιμοποιούνταν στο παρελθόν στη γεωργία εντός ή εκτός της Ε.Ε. Περιέχει πίνακες με τα ΑΟΚ για 315 γεωργικά προϊόντα. Τα εν λόγω ΑΟΚ ισχύουν επίσης και για μεταποιημένα προϊόντα, προσαρμοσμένα με τρόπο ώστε να λαμβάνεται υπόψη η διάλυση ή η συμπύκνωση κατά τη μεταποίηση.

Οι νέοι κανόνες λαμβάνουν υπόψη την ασφάλεια όλων των ομάδων καταναλωτών, μεταξύ άλλων, π.χ., τα βρέφη, τα μικρά παιδιά και οι χορτοφάγοι. Η ΕΑΑΤ είναι αρμόδια για την αξιολόγηση της ασφάλειας με βάση τις ιδιότητες του φυτοφαρμάκου, τα ανώτατα όρια που αναμένονται στα τρόφιμα και τα διαφορετικά διαιτολόγια των ευρωπαϊκών καταναλωτών.

Το προγενέστερο καθεστώς για τα ΑΟΚ ήταν πολύ πολύπλοκο επειδή συνδύαζε εναρμονισμένους σε επίπεδο Ε.Ε. κανόνες και διαφορετικούς εθνικούς κανόνες. Η κατάσταση αυτή προκαλούσε σύγχυση σχετικά με τα ισχύοντα ΑΟΚ.



Έκανε δύσκολη τη ζωή των εμπόρων και εισαγωγέων και δημιουργούσε ερωτήματα στους καταναλωτές, ιδίως σε περιπτώσεις στις οποίες τρόφιμα με ΑΟΚ που υπερέβαιναν τα καθορισμένα σε ένα κράτος μέλος ΑΟΚ ήταν αποδεκτά σε άλλα κράτη μέλη.

Οι αγρότες, οι έμποροι και οι εισαγωγείς είναι υπεύθυνοι για την ασφάλεια των τροφίμων. Η ευθύνη αυτή περιλαμβάνει τη συμμόρφωση με τα ΑΟΚ. Οι αρχές των κρατών μελών είναι αρμόδιες για τον έλεγχο και την εφαρμογή της νομοθεσίας για τα ΑΟΚ.

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή πραγματοποιεί επιθεωρήσεις στα κράτη μέλη για την αξιολόγηση και τον έλεγχο των δραστηριοτήτων τους επίβλεψης.

Εκτός των παραπάνω η Ευρωπαϊκή Επιτροπή αποφάσισε συντονισμένο κοινοτικό πρόγραμμα ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε τρόφιμα ζωικής και φυτικής προέλευσης για τα έτη 2009, 2010 και 2011. Στόχος είναι να εξασφαλισθεί η συμμόρφωση με τα ανώτατα όρια φυτοφαρμάκων και να εκτιμηθεί η έκθεση των καταναλωτών σε αυτά.

Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1213/2008, που υιοθέτησε η Ευρωπαϊκή Επιτροπή και δημοσιεύθηκε στο φύλλο της Επίσημης Εφημερίδας της Ευρωπαϊκής Ένωσης L328, στις 6 Δεκεμβρίου 2008, για την προσεχή τριετία τα κράτη μέλη είναι υποχρεωμένα να συλλέγουν δείγματα των τριάντα κύριων αγροτικών προϊόντων, που αποτελούν την κύρια δίαιτα των ευρωπαίων, από την αγορά και να προβαίνουν σε εργαστηριακές αναλύσεις για υπολείμματα συγκεκριμένων φυτοφαρμάκων, ο κατάλογος των οποίων καθορίζεται με τον εν λόγω κοινοτικό κανονισμό.

Οι κανονισμοί της Ε.Ε. προβλέπουν επίσης τη λειτουργία πιστοποιημένων εργαστηρίων ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων, σε διάφορες περιοχές της χώρας.

Η παρτίδα προς δειγματοληψία θα επιλέγεται τυχαία και τα δείγματα που θα λαμβάνονται και θα αναλύονται θα περιλαμβάνουν τουλάχιστον:

1. Δέκα (10) δείγματα από παιδικές τροφές με βάση, κυρίως, τα λαχανικά, τα φρούτα ή τα δημητριακά
2. Ένα (1) δείγμα, κατά περίπτωση, από προϊόντα που προέρχονται από βιολογική καλλιέργεια που απεικονίζει το μερίδιο αγοράς των βιολογικών προϊόντων σε κάθε κράτος μέλος.



Τα κράτη μέλη θα υποβάλλουν τα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε δοκιμές το 2009, 2010 και 2011 έως τις 31 Αυγούστου 2010, 2011 και 2012 αντίστοιχα.

Εκτός από αυτά τα αποτελέσματα, τα κράτη μέλη παρέχουν τις ακόλουθες πληροφορίες:

1. Τις αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν και τα επίπεδα αναφοράς που επιτεύχθηκαν, σύμφωνα με τις οδηγίες για τη μέθοδο επικύρωσης και τις διαδικασίες ποιοτικού ελέγχου για την ανάλυση των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα και τις ζωοτροφές

2. Το όριο προσδιορισμού που εφαρμόστηκε στα εθνικά και κοινοτικά προγράμματα ελέγχου

3. Τις λεπτομέρειες του καθεστώτος διαπίστευσης των εργαστηρίων αναλύσεων τα οποία εμπλέκονται στους ελέγχους

4. Όταν το επιτρέπει η εθνική νομοθεσία, τις λεπτομέρειες των εκτελεστικών μέτρων που έχουν ληφθεί και

5. Στην περίπτωση υπέρβασης των ΑΟΚ, δήλωση των πιθανών λόγων υπέρβασης, καθώς και τυχόν ενδεδειγμένες παρατηρήσεις για εναλλακτικές δυνατότητες διαχείρισης κινδύνου.

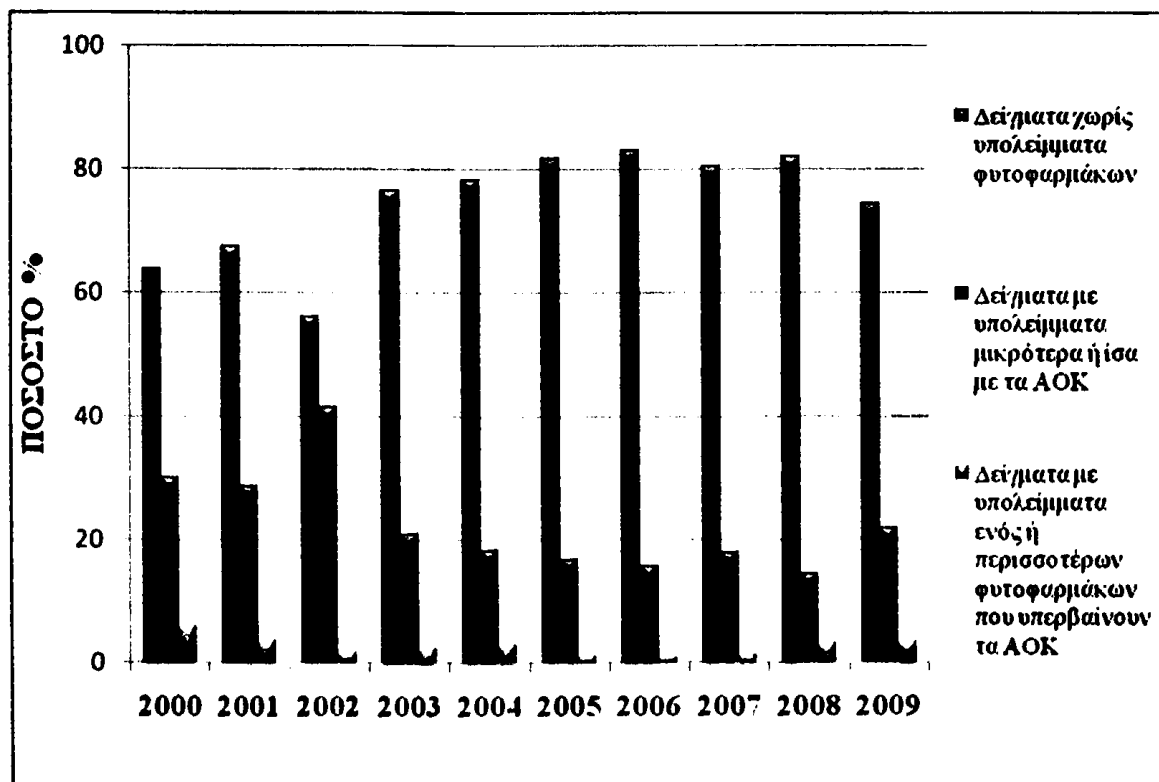
### **4.2 Αποτελέσματα ελέγχων υπολειμμάτων**

Στη χώρα μας μόλις το 1995 άρχισε συστηματικά η παρακολούθηση ελέγχου των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων από το Εργαστήριο Υπολειμμάτων Γεωργικών Φαρμάκων του Υπουργείου Γεωργίας στη Λυκόβρυση Αττικής. Ακολούθως τόσο σε Εθνικό επίπεδο, όσο και σε επίπεδο Ε.Ε. κάθε χρόνο εξετάζονται δείγματα φρέσκων φρούτων, λαχανικών, δημητριακών, μεταποιημένων τροφών καθώς και παιδικών τροφών, για την ανίχνευση σε αυτά υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων. Τα αποτελέσματα των ελέγχων διαβιβάζονται μέσω του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων στην Ε.Ε. και ανακοινώνονται από αυτή συνολικά για τα 25 κράτη μέλη και τις Νορβηγία, Ισλανδία και Λιχτενστάιν. Στην Ελλάδα το 2000 οι αναλύσεις έγιναν σε 5 εργαστήρια, τα οποία ήταν μη διαπιστευμένα (πιστοποιημένα) σύμφωνα με τους όρους της Ε.Ε., ενώ το 2007 έγιναν σε 9 εργαστήρια (5 διαπιστευμένα και 4 υπό διαπίστευση).



**Πίνακας 4.1** Αποτελέσματα ελέγχων σε νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά, στην Ελλάδα τα έτη 2000 – 2009 σε ποσοστό %

Έτος	Δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων	Δείγματα με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα ΑΟΚ	Δείγματα με υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων που υπερβαίνουν ΑΟΚ
2000	63,80	30,20	6,00
2001	67,60	28,80	3,60
2002	56,30	41,80	1,90
2003	76,60	21,10	2,30
2004	78,40	18,50	3,10
2005	81,90	17,00	1,10
2006	83,30	15,80	0,80
2007	80,60	18,10	1,30
2008	82,10	14,60	3,30
2009	74,48	22,00	3,52

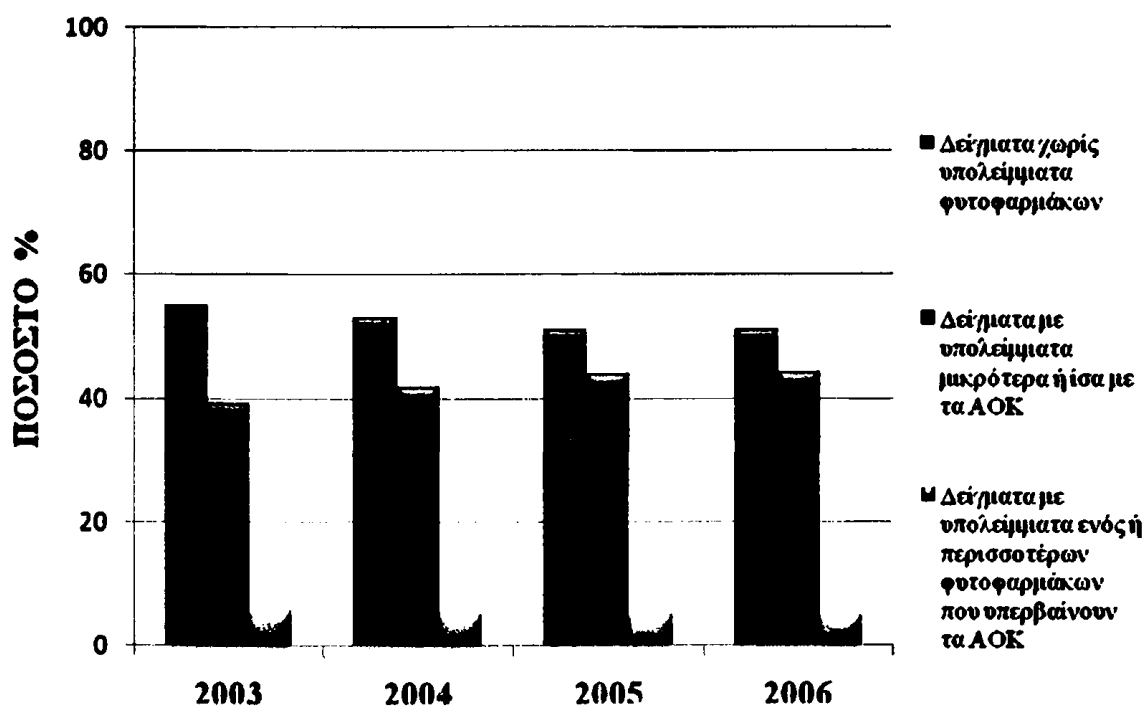


**Γράφημα 4.1** Αποτελέσματα ελέγχων σε νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά, στην Ελλάδα τα έτη 2000 – 2009 σε ποσοστό %



Σύμφωνα με τα στοιχεία που παρατίθενται στον Πίνακα 4.1 και στο Γράφημα 4.1 παρατηρούμε ότι, βάσει των αποτελεσμάτων των ελέγχων σε Εθνικό επίπεδο, είχαμε μια αύξηση στα δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων από το 2003 έως το 2008, με αντίστοιχη μείωση των δειγμάτων με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα των ΑΟΚ. Αντίθετα τα έτη 2008-2009 παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση των δειγμάτων με υπολείμματα μεγαλύτερα των ΑΟΚ, συγκριτικά με τα τρία προηγούμενα χρόνια.

Αντίστοιχα τα αποτελέσματα των ελέγχων υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και στις Νορβηγία, Ισλανδία και Λιχτενστάιν για τα έτη 2003 έως 2006 δίνονται στο γράφημα 4.2

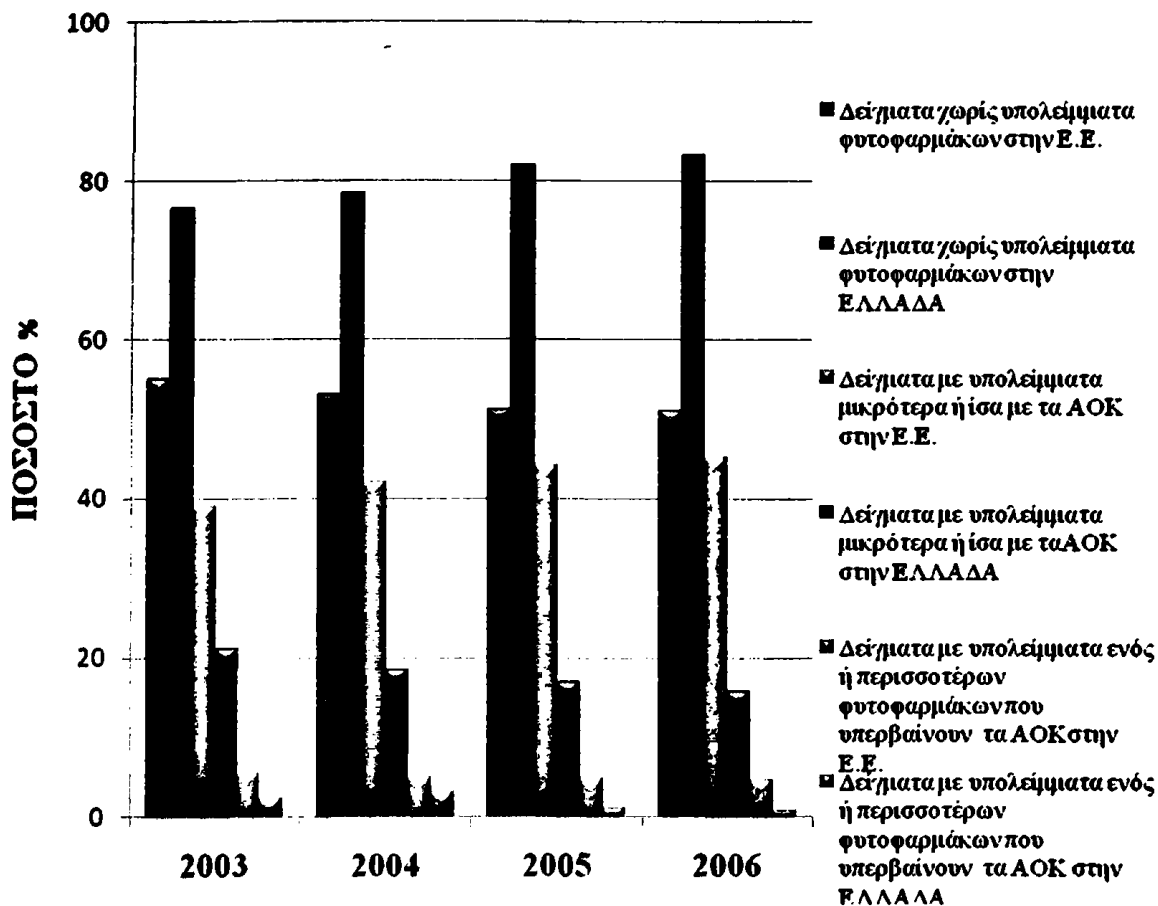


**Γράφημα 4.2** Αποτελέσματα ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά στην Ε.Ε. τα έτη 2003-2006

Σύμφωνα με το Γράφημα 4.2 παρατηρούμε ότι στις χώρες της Ε.Ε. και στις Νορβηγία, Ισλανδία και Λιχτενστάιν, για το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, είχαμε μικρή μείωση στα δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων και στα δείγματα με υπολείμματα μεγαλύτερα των ΑΟΚ με αντίστοιχη αύξηση των δειγμάτων με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα των ΑΟΚ.

Ακολουθώντας στο Γράφημα 4.3 γίνεται μια σύγκριση των αποτελεσμάτων ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά στην Ελλάδα και την Ε.Ε. για τα έτη 2003-2006.





**Γράφημα 4.3** Σύγκριση αποτελεσμάτων ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά στην Ελλάδα και την Ε.Ε. τα έτη 2003-2006

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των ελέγχων της Ελλάδας και του μέσου όρου της Ε.Ε. για τα έτη 2003-2006 (Γράφημα 4.3), παρατηρούμε ότι τα φρούτα και λαχανικά στην Ελλάδα από άποψη υπολειμμάτων βρίσκονται χαμηλότερα του μέσου όρου της Ε.Ε.. Δεν πρέπει όμως να παραβλέψουμε το γεγονός ότι στις περισσότερες Βόρειες χώρες τα περισσότερα φρούτα και λαχανικά είναι εισαγόμενα κυρίως από Τρίτες χώρες και ίσως εκεί να οφείλονται τα αυξημένα ποσοστά ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε αυτά. Βεβαίως πρέπει να λαμβάνονται πάντοτε μέτρα και να μην εφησυχάζουμε.

Τα αναλυτικά αποτελέσματα των ελέγχων κατ' έτος, σύμφωνα με τις ετήσιες εκθέσεις της Ε.Ε., σε νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά, για την Ελλάδα από το 2000 έως το 2009 και για την Ευρωπαϊκή Ένωση και τις Νορβηγία, Ισλανδία και Λιχτενστάιν για τα έτη 2003 έως 2006 παρατίθενται στο Παράρτημα Ι.



## 5. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

### 5.1 Γενικά για την προκατεργασία δείγματος

Ένα από τα κυριότερα στάδια κάθε αναλυτικής πορείας, η οποία καταστρώνεται στο πλαίσιο είτε μιας κλασσικής ποιοτικής ή ποσοτικής χημικής ανάλυσης, είτε μιας ανόργανης τεχνικής, είναι η κατεργασία του δείγματος. Στόχος είναι να επιτευχθεί η άρση των όποιων παρεμποδίσεων επιδρούν στο μετρούμενο σήμα, το οποίο κατ' αυτόν τον τρόπο βελτιστοποιείται και παρέχεται η δυνατότητα να ληφθούν από το δείγμα και τυχόν νέες πληροφορίες. Παράλληλα θεωρείται και το πιο πολύπλοκο και χρονοβόρο στάδιο, καθώς έχει υπολογιστεί ότι το 60% του συνολικού χρόνου κάθε ανάλυσης αναλώνεται στην προκατεργασία, ενώ αυτή αποτελεί σε ποσοστό 30% μία από τις σημαντικότερες πηγές σφαλμάτων.

Η έννοια της προκατεργασίας δείγματος περιλαμβάνει μια σειρά από διάφορες διαδικασίες και στάδια, ανεξάρτητα από τα οποία, καλείται συνήθως να επιτελέσει τρεις στόχους:

1. την τροποποίηση του υποστρώματος του δείγματος, ώστε να είναι σε θέση να αναλυθεί, π.χ. εισαγωγή στη χρωματογραφική στήλη, χωρίς να προκαλέσει προβλήματα στο εκάστοτε αναλυτικό σύστημα, όπως αύξηση της πίεσης της στήλης.

2. να απομακρύνει τις όποιες παρεμποδίσεις υφίστανται, ώστε από τη μια να βελτιωθεί η ακρίβεια και η εκλεκτικότητα του προσδιορισμού και από την άλλη να επιμηκυνθεί ο χρόνος ζωής του οργάνου, με έμμεσο αποτέλεσμα την ελάττωση του κόστους των αναλύσεων.

3. και τρίτος στόχος είναι η εκλεκτική προσυγκέντρωση των προσδιοριζόμενων ενώσεων, ώστε να βελτιωθεί η ευαισθησία της μεθόδου.

Για την επίτευξη των παραπάνω στόχων, αλλά και με βάση τις απαιτήσεις της σύγχρονης εποχής για αξιόπιστα αποτελέσματα με γρήγορα και οικονομικά μέσα, μια τεχνική προκατεργασίας θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από:

1. Απλότητα
2. Ταχύτητα
3. Χαμηλό κόστος
4. Αποτελεσματικότητα με υψηλά και επαναλήψιμα ποσοστά ανάκτησης
5. Εκλεκτικότητα
6. Χρήση μικρής ποσότητας διαλυτών





7. Συμβατότητα με πολλές τεχνικές

8. Δυνατότητα αυτοματοποίησης και ανάλυσης μεγάλου αριθμού δειγμάτων

Τα φυτοφάρμακα αποτελούν μια ομάδα ρυπαντών που περιλαμβάνει ενώσεις με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως την πτητικότητα, την πολικότητα καθώς και τη διαλυτότητα στο νερό. Επιπλέον, οι διάφορες διεργασίες στις οποίες υπόκεινται με την εισαγωγή τους στο περιβάλλον οδηγούν συχνά σε ρύπανση του υπέργειου και υπόγειου οικοσυστήματος εισχωρώντας παράλληλα στην τροφική αλυσίδα με τελικό αποδέκτη τον ίδιο τον άνθρωπο. Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων (των μητρικών ενώσεων ή και των πιθανών προϊόντων διάσπασης αυτών) είναι απαραίτητος και κατά συνέπεια η χρήση αξιόπιστων και ευαίσθητων αναλυτικών τεχνικών για τον προσδιορισμό τους καθίσταται κρίσιμο και καίριο θέμα επιστημονικής έρευνας. Επιπλέον, ο προσδιορισμός τους παρουσιάζει ιδιαιτερότητα διότι τις περισσότερες φορές απαντώνται σε ίχνη στα περιβαλλοντικά δείγματα. Με άλλα λόγια οι συγκεντρώσεις τους είναι πολύ χαμηλές (τάξεις των ppt), συνευρίσκονται στο υπόστρωμα μαζί με πλήθος άλλων οργανικών και ανόργανων ενώσεων που συνήθως παρεμποδίζουν την ανάλυσή τους ενώ ταυτόχρονα το ιστορικό των δειγμάτων προς ανάλυση είναι συνήθως άγνωστο.

Είναι επομένως απαραίτητη μια προετοιμασία του δείγματος, ο βασικός στόχος της οποίας είναι η μετατροπή του σε τέτοια μορφή ή κατάσταση που θα επιτρέψει την ανάλυσή του με κάποια αξιόπιστη αναλυτική μέθοδο. Αυτή εξαρτάται από την πολυπλοκότητα του υποστρώματος του προς ανάλυση δείγματος καθώς επίσης και από τις ιδιότητες και το επίπεδο συγκέντρωσης της ένωσης προς ανάλυση. Τα τυπικά στάδια της προετοιμασίας δείγματος περιλαμβάνουν τη δειγματοληψία/ομογενοποίηση, την εκχύλιση, τον καθαρισμό και τη συμπύκνωσή του πριν το τελικό στάδιο της ανάλυσης.

Γενικά, οι αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων διακρίνονται σε ειδικές (specific) όταν προσδιορίζεται ένα φυτοφάρμακο και πολύ-υπολειμματικές (multiresidue) όταν προσδιορίζονται ταυτόχρονα πολλά φυτοφάρμακα.

Αν και ακόμη χρησιμοποιούνται παραδοσιακές μεθοδολογίες προετοιμασίας του δείγματος, τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες ώστε να επιτυγχάνεται (Smith, 2003):

1. Ικανότητα χρήσης όσο το δυνατόν μικρότερου μεγέθους (όγκου ή ποσότητας) αρχικού δείγματος ακόμη και για προσδιορισμό ενώσεων σε ίχνη
2. Μεγαλύτερη εκλεκτικότητα κατά την εκχύλιση του δείγματος



3. Καλύτερη δυνατότητα αυτοματοποίησης ή χρήση τεχνικών σε απευθείας σύνδεση (on-line) με όργανα ανάλυσης όπως τη χρωματογραφία

4. Φιλική στάση προς το περιβάλλον με λιγότερα απόβλητα και τη χρήση μικρότερων όγκων οργανικών διαλυτών

## 5.2 Δειγματοληψία – Μεταφορά - Συντήρηση

Ο ρόλος της δειγματοληψίας ως πρώτο βήμα της διαδικασίας προετοιμασίας του δείγματος δεν πρέπει να υποτιμάται. Στις μελέτες για τον έλεγχο υπολειμμάτων η ποσότητα του δείγματος και ο τρόπος δειγματοληψίας και αποθήκευσης των δειγμάτων είναι πρωταρχικής σημασίας προκειμένου να ληφθούν αντιπροσωπευτικά δείγματα, τα οποία ενδέχεται να περιέχουν υπολείμματα. Η ανάγκη για χρήση όσο το δυνατόν μικρότερου μεγέθους δείγματος θα πρέπει να εξισορροπείται με την ανάγκη για τη χρήση όσο το δυνατόν περισσότερο αντιπροσωπευτικού δείγματος προς ανάλυση. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η φάση της δειγματοληψίας όταν πρόκειται για στερεά δείγματα όπως τα είδη τροφίμων όπου το δείγμα προς ανάλυση θα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό του συνολικού όγκου και της φύσης του αρχικού δείγματος. Έτσι για τον έλεγχο υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα η δειγματοληψία θα πρέπει να διεξάγεται σύμφωνα με την ΚΥΑ 91972/2003 (B123-05/02/2003) και τον Κανονισμό (ΕΚ) 396/2005.

Τα δείγματα πρέπει να τοποθετούνται σε καθαρό, αδρανές περιέκτη, ο οποίος να παρέχει πλήρη προστασία από μόλυνση, φθορά ή διαφυγές. Κατά την μεταφορά πρέπει να αποφεύγεται οποιαδήποτε αλλοίωση, π.χ. τα φρέσκα δείγματα θα πρέπει να διατηρούνται δροσερά και τα κατεψυγμένα να παραμένουν κατεψυγμένα.

Όπου είναι σκόπιμο, το αναλυτικό δείγμα θα πρέπει να υποβάλλεται σε επεξεργασία υπό ειδικές συνθήκες, π.χ. σε θερμοκρασία υπό το μηδέν, για ελαχιστοποίηση των δυσμενών επιδράσεων.



### 5.3 Εκχύλιση των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων από στερεά υποστρώματα

Η διαδικασία εκχύλισης ενώσεων από στερεά υποστρώματα πραγματοποιείται γενικά, σε πέντε φάσεις (Camel, 2001):

1. την εκρόφηση των ενώσεων προς ανάλυση από τα δραστικά μέρη του υποστρώματος,
2. την διάχυση στο υπόστρωμα,
3. την διαλυτοποίηση των ενώσεων στον διαλύτη έκλουσης,
4. την διάχυση των ενώσεων στον διαλύτη έκλουσης και
5. την συλλογή του εκλούσματος.

Στις πρακτικές περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως την εκχύλιση ουσιών από τρόφιμα, το πρώτο βήμα είναι συνήθως το καθοριστικό. Η πολύπλοκη φύση των περισσότερων στερεών υποστρωμάτων όπως των ιζημάτων και των τροφίμων είναι ένας από τους παράγοντες που δυσκολεύουν την ανάλυσή τους. Έτσι, παρά το συνεχές ενδιαφέρον για την εκτίμηση της ρύπανσης στερεών υποστρωμάτων, οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για την εκχύλιση των οργανικών ρυπαντών παραμένουν πολύπλοκες, χρονοβόρες και με υψηλό κόστος.

Οι συνηθέστερες μέθοδοι εκχύλισης φυτοφαρμάκων από στερεά υποστρώματα όπως είναι τα τρόφιμα και τα εδάφη/ιζήματα είναι: οι υπέρηχοι (sonication) (Gatidou, Kotrikla et al. 2004; Herrera and Luque de Castro 2005), η ανάδευση (shake-flask) (Müller, Duquesne et al. 2000) και η Soxhlet (Albanis, Danis et al. 1995). Τελευταία, εφαρμόζονται τεχνικές όπως η εκχύλιση στο υπερκρίσιμο σημείο (supercritical fluid extraction, SFE) (Rissato, Galhiane et al. 2004), η εκχύλιση με χρήση μικροκυμάτων (Microwave-assisted extraction, MAE) (Hermo, Barron et al. 2005) καθώς και η εκχύλιση πεπιεσμένου υγρού (pressurized fluid extraction, PFE) (Barriada-Pereira, Gonzalez-Castro et al. 2007), οι οποίες όμως έχουν μεγαλύτερο οικονομικό κόστος από τις “παραδοσιακές” τεχνικές. Τέλος, η εκχύλιση με τη μέθοδο διασποράς του υποστρώματος σε στερεά φάση (Matrix solid Phase Dispersion – MSPD) βρίσκει όλο και περισσότερες εφαρμογές πλέον τόσο σε όλα σχεδόν τα είδη τροφίμων (Valenzuela, Lorenzini et al. 1999; Zou, Liu et al. 2005; Boti, Sakkas, Albanis, 2009) όσο και σε εδάφη και ιζήματα (Blanco, Casais et al. 2006; Pena, Casais et al. 2007).



#### 5.4 Μέθοδος διασποράς του υποστρώματος σε στερεά φάση (*Matrix Solid Phase Dispersion – MSPD*)

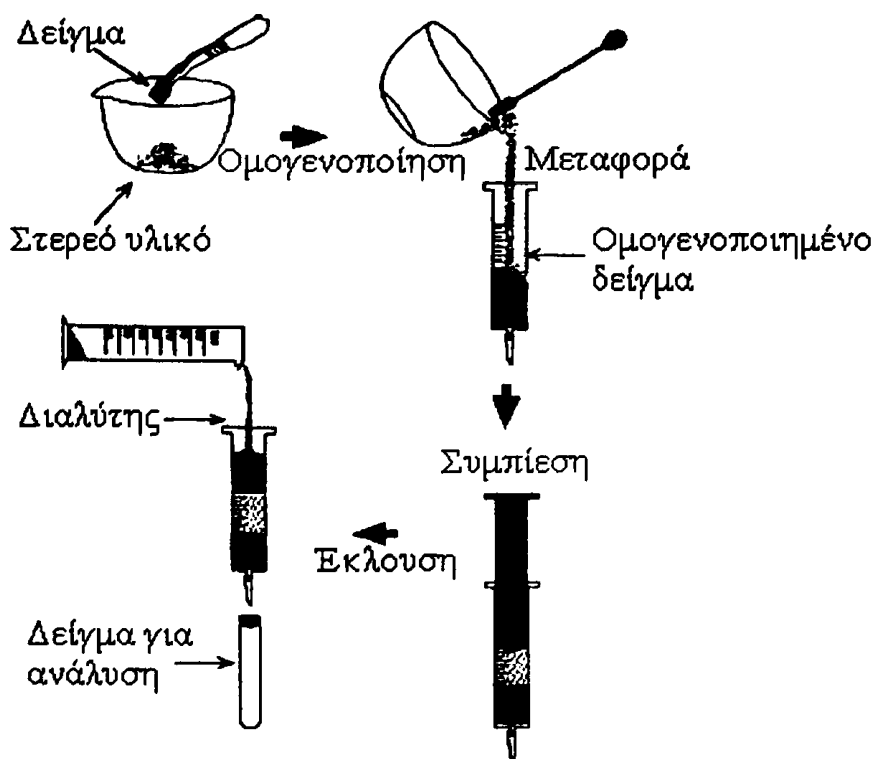
Οι αυξημένες απαιτήσεις για τον έλεγχο της παρουσίας υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων, είχαν ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μεθόδων οικονομικότερων και πιο σύντομων χρονικά ώστε να μπορούν να εφαρμοστούν σε ελέγχους ρουτίνας μεγάλου αριθμού δειγμάτων. Η μέθοδος της διασποράς του υποστρώματος σε στερεά φάση, MSPD, εισήχθη το 1989 (Barker, Long et al. 1989) ως μέθοδος εκχύλισης των ενώσεων από στερεά και ημι-στερεά υποστρώματα και από τότε βρήκε μεγάλη αποδοχή λόγω της λειτουργικότητας και αποτελεσματικότητάς της σε ένα μεγάλο εύρος δειγμάτων. Βασίζεται σε απλές βασικές αρχές της φυσικής και χημείας εμπεριέχοντας τόσο τις δυνάμεις που εφαρμόζονται στο δείγμα με τη μηχανική ανάμιξη, ώστε να επιτευχθεί πλήρης διάρρηξη των κυττάρων του, όσο και τις αλληλεπιδράσεις του υποστρώματος του δείγματος με ένα στερεό προσδεμένης φάσης υποστηρικτικό υλικό (*solid support bonded-phase*) ή την χημεία επιφανειών άλλων στερεών υλικών.

Κατά την αρχική εφαρμογή της μεθόδου, η ανάμιξη ενός προσδεμένης-φάσης στερεού υποστηρικτικού υλικού (*οκταδέκυλσίλυλ-παραγωγοποιημένη σίλικα, C<sub>18</sub>*) με βιολογικά δείγματα αποδείχθηκε ότι λειτουργεί ταυτόχρονα ως μέσο διάρρηξης της κυτταρικής δομής του δείγματος λόγω των παραγόμενων δυνάμεων συνάφειας και τριβής και ως «προσδεμένος διαλύτης» για τα συστατικά του δείγματος οδηγώντας τελικά στην πλήρη διάρρηξη και διασπορά του δείγματος. Με αυτόν τον τρόπο το δείγμα διασπείρεται πάνω και μέσα στο υποστηρικτικό υλικό προσδεμένης φάσης, παράγοντας μέσω των υδρόφοβων και υδρόφιλων αλληλεπιδράσεων των διάφορων συστατικών, μία ιδιαίτερη μικτού-χαρακτήρα φάση για την απομόνωση των αναλυόμενων ουσιών (Barker, Long et al. 1989).

Η τεχνική εκχύλισης, MSPD, βρήκε τόσο ευρεία αποδοχή λόγω της υπεροχής της έναντι της πολυπλοκότητας των διαφόρων κλασικών μεθόδων εκχύλισης στερεών και ημι-στερεών δειγμάτων και ιδιαιτέρως των πολυσύνθετων βιολογικών δειγμάτων. Πράγματι, όλες οι κλασικές μορφές υγρής χρωματογραφίας προϋποθέτουν την προηγούμενη μετατροπή τόσο του δείγματος όσο και των συστατικών του σε μια ρευστή, ελεύθερη σωματιδίων, και σχετικά ομογενή υγρή φάση. Τέτοιου είδους δείγματα μπορεί να προέρχονται από ζωικούς ιστούς ή φυτικό υλικό και συνήθως αποτελούνται από ανομοιογενείς περιοχές λίπους ή/και άλλα είδη ιστών, όπως ίνες



στην περίπτωση των φυτών. Έτσι, συνήθως η κλασική προσέγγιση προκατεργασίας τέτοιων δειγμάτων περιλαμβάνει πολλά, χρονοβόρα στάδια και συνδυασμούς μεθόδων όπως τεμαχισμό, άλεσμα, πολτοποίηση και εφαρμογή πίεσης για να διαρρηχτεί η κυτταρική δομή, ενώ χρησιμοποιούνται διάφορα πρόσθετα υλικά όπως ρυθμιστικά διαλύματα, άλατα κ.α. για καλύτερα αποτελέσματα. Τέλος, στο σημείο αυτό πιθανότατα το δείγμα να απαιτεί διήθηση, φυγοκέντρηση ή κάποιον άλλο τρόπο απομάκρυνσης ανεπιθύμητων στερεών σωματιδίων πριν την εισαγωγή στη στήλη στερεής φάσης (SPE) ενώ συχνά παρουσιάζονται προβλήματα δημιουργίας γαλακτωμάτων. Η μέθοδος εκχύλισης, MSPD, παρακάμπτει όλα τα παραπάνω στάδια της κλασικής προσέγγισης συνδυάζοντάς τα σε ένα, ενώ ταυτόχρονα παρασκευάζεται μια “μοναδικών ιδιοτήτων” στερεάς φάσης στήλη εκχύλισης/κλασματοποίησης των αναλυόμενων ουσιών.



Σχήμα 5.1 Τα κυριότερα στάδια μιας τυπικής διαδικασίας εκχύλισης με τη μέθοδο της διασποράς του υποστρώματος σε στερεά φάση (MSPD)

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, ένα δείγμα τοποθετείται σε γυάλινο ή πορσελάνινο γουδί μαζί με την κατάλληλη ποσότητα προσδεμένης φάσης ή άλλου υποστηρικτικού υλικού (π.χ. *Florisil*). Το στερεό υλικό και το δείγμα αναμιγνύονται με τη χρήση ενός γουδοχειριού για περίπου 30 δευτερόλεπτα. Πριν από αυτό το

στάδιο μπορεί να γίνει και εμβολιασμός του με γνωστή ποσότητα των προτύπων ουσιών ή του εσωτερικού προτύπου. Το μικτό ομογενοποιημένο υλικό μεταφέρεται και στη συνέχεια πακτώνεται σε στήλη κατάλληλη για την περαιτέρω εκχύλιση με διαλύτες. Μπορεί επιπλέον να ενσωματωθεί στο κάτω μέρος της στήλης κάποιο άλλο στερεό υποστηρικτικό υλικό για την καλύτερη απόδοση εκχύλισης των ουσιών ή τον ταυτόχρονο καθαρισμό του δείγματος. (Σχήμα 5.1)

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου περιλαμβάνουν:

1. Τη μέση διάμετρο του μεγέθους των σωματιδίων. Όπως είναι αναμενόμενο, πολύ μικρά μεγέθη σωματιδίων (3-10  $\mu\text{m}$ ) οδηγούν σε εκτεταμένους χρόνους έκλουσης και δημιουργούν την ανάγκη εφαρμογής επιπρόσθετης πίεσης ή κενού για να επιτευχθεί αποτελεσματική ροή. Συνήθως μεγέθη σωματιδίων 40 με 100  $\mu\text{m}$  αποδίδουν αρκετά καλά.

2. Υλικά με ελεύθερες (*non-encapped*) ή όχι (*encapped*) πυριτικές ομάδες στην επιφάνειά τους ή υλικά με ένα ποσοστό οργανικού άνθρακα 8-18%.

3. Το χαρακτήρα της προσδεμένης φάσης. Ανάλογα με την πολικότητα της οποίας μπορεί να παρατηρηθεί σημαντική επίδραση στα αποτελέσματα.

4. Τη χρήση μη-παραγωγοποιημένης σίλικας ή άλλων υποστηρικτικών υλικών. Τα υλικά όπως η άμμος μπορεί να είναι το ίδιο αποδοτικά ανάλογα με την περίπτωση. Λειτουργούν όμως με διαφορετικό τρόπο από αυτόν που έχει ήδη περιγραφεί, αν και οι βασικές αρχές λειτουργίας όπως η κονιοποίηση και διάρρηξη του δείγματος παραμένουν ίδιες. Ωστόσο, η περαιτέρω διάρρηξη του δείγματος και διασπορά των συστατικών του εξαρτάται και ποικίλει ανάλογα με τα χημικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας των σωματιδίων και τη μεταξύ τους επίδραση. Μέχρι σήμερα, έχουν αναφερθεί να χρησιμοποιούνται, σχεδόν αποκλειστικά, υλικά που έχουν ως βάση τη σίλικα (*παραγωγοποιημένη σίλικα, τζέλ σίλικας, άμμος, Florisil*). Πρόσφατα, έχει αναφερθεί και η χρήση ενεργοποιημένου άνθρακα σε ίνες (*activated carbon fiber*), πολυμερών υλικών όπως XAD-7 και αλούμινας. Αν και έχει βρεθεί ότι το μέγεθος των πόρων δεν επηρεάζει, στην περίπτωση των υλικών με βάση τη σίλικα, θα πρέπει να εξετάζεται για άλλα υλικά η επίδρασή του στην απόδοση της εκχύλισης.

5. Την αναλογία δείγματος/στερεού υποστηρικτικού υλικού. Συνήθως χρησιμοποιείται η αναλογία 1:4.



6. Τη χημική μετατροπή του υποστρώματος ή του στερεού υλικού με την προσθήκη οξέων, βάσεων, συμπλοκοποιητών και άλλων ουσιών.

7. Τη βέλτιστη επιλογή διαλυτών έκλουσης καθώς και τη σειρά εφαρμογής τους. Η προετοιμασία των υποστηρικτικών υλικών με τους διαλύτες έκλουσης μπορεί να αυξήσει την ανάκτηση των αναλυόμενων ουσιών καθώς επίσης να διευκολύνει και να επιταχύνει τη διαδικασία της πολυτοποίησης και διασποράς του δείγματος, διότι εξομαλύνονται οι πιθανές διαφορές στην επιφανειακή τάση μεταξύ του υποστρώματος και του στερεού υλικού.

8. Τον όγκο έκλουσης. Ο μινιμαλισμός στην τεχνική MSPD με τη χρήση μικρότερης ποσότητας δείγματος και κατά αναλογία μικρότερου όγκου διαλυτών έκλουσης, καθώς και η δυνατότητα για on-line χρήση μεθόδων υγρής χρωματογραφίας, μπορεί να επιτρέψουν τη συνολική μείωση στη χρήση διαλυτών και τον αυτοματισμό.

9. Την επίδραση του τύπου του υποστρώματος.

Η τεχνική εκχύλισης με τη μέθοδο διασποράς του υποστρώματος σε στερεά φάση αποτελεί λοιπόν μία εναλλακτική προσέγγιση κατά την οποία το μέγεθος του δείγματος που απαιτείται είναι ελάχιστο, επιτυγχάνεται μείωση στις ποσότητες των χρησιμοποιούμενων διαλυτών και προσροφητικών μέσων και επιπλέον καθίσταται εφικτή μια καλή χρονική προσέγγιση της μεθόδου για αναλύσεις ρουτίνας.

#### 5.4.1 Καθαρισμός

Λόγω της πολυπλοκότητας της φύσης των τροφίμων, στα εκχυλίσματά τους μπορεί να υπάρχει ένα πλήθος από άλλες ενώσεις που παρεμποδίζουν κατά την ανάλυση. Επομένως, το στάδιο του καθαρισμού πολλές φορές δεν μπορεί να παραλειφθεί. Ακόμη και κατά την εφαρμογή της τεχνικής MSPD μπορεί σε κάποιες περιπτώσεις να είναι απαραίτητος ο περαιτέρω καθαρισμός του δείγματος. Συνήθως βασίζεται στην τεχνική της εκχύλισης δια της στερεής φάσης ή σε υγρή-στερεή χρωματογραφία στήλης με διάφορα είδη προσροφητικών υλικών. Τα συνηθέστερα από αυτά είναι η C<sub>18</sub>, NH<sub>2</sub> ή CN τροποποιημένη síλικά, το Florisil, η αλούμινα και διάφορα είδη άνθρακα (Barker, 2000; Petrovic, Eljarrat et al. 2001). Στην περίπτωση της μεθόδου MSPD ο καθαρισμός γίνεται είτε με την κλασσική προσέγγιση της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης είτε με τη χρήση ενός ακόμη υλικού στερεάς φάσης που μπορεί να πακτωθεί στο κάτω μέρος της στήλης MSPD (*co-column*) ή συνδέεται



αυτόματα με τη στήλη MSPD. Το τελευταίο στάδιο της ανάλυσης περιλαμβάνει τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων κατά τον ίδιο τρόπο με την περίπτωση των υδατικών δειγμάτων.

#### 5.4.2 Χρωματογραφικός προσδιορισμός

Μετά την απομόνωση των οργανικών ενώσεων από το υπόστρωμα ακολουθεί η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των αναλυόμενων ουσιών σε συστήματα χρωματογραφίας. Η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των φυτοφαρμάκων επιτυγχάνεται συνήθως με τεχνικές αέριας και υγρής χρωματογραφίας σε συνδυασμό με τη χρήση ειδικών ανιχνευτών.

Οι τεχνικές της *υγρής χρωματογραφίας* χρησιμοποιούνται κυρίως για τον άμεσο προσδιορισμό των χαμηλής πτητικότητας και θερμικά ασταθών φυτοφαρμάκων, τα οποία απαιτούν παραγωγοποίηση προκειμένου να προσδιοριστούν με αέρια χρωματογραφία. Το σημαντικότερο πρόβλημα στην υγρή χρωματογραφία ήταν η κατασκευή ανιχνευτή με καλή ευαισθησία και γραμμικότητα. Οι κυριότεροι ανιχνευτές περιλαμβάνουν τον ανιχνευτή υπεριώδους-ορατού (*UV-Vis*) σε ένα ή πολλαπλά μήκη κύματος, τον ανιχνευτή ηλεκτρικής αγωγιμότητας, τον ανιχνευτή φθορισμού και τον ανιχνευτή δείκτη διάθλασης. Ο ανιχνευτής υπεριώδους διόδων σε συστοιχία (*UV-diode array detector, UV-DAD*) είναι ευρέως χρησιμοποιούμενος σε αναλύσεις ρουτίνας. Οι στήλες που κυρίως χρησιμοποιούνται είναι ανεστραμμένης φάσης (π.χ.  $C_{18}$  ή  $C_8$ , κύανο, άμινο).

Η πιο πρόσφατα εξελιγμένη τεχνική διαχωρισμού και προσδιορισμού στην ανάλυση των φυτοφαρμάκων είναι ο συνδυασμός των τεχνικών υγρής χρωματογραφίας και φασματομετρίας μαζών (*liquid chromatography/mass spectrometry- LC/MS*). Η τεχνική συνδυάζει την εγκυρότητα της ταυτοποίησης των υπολειμμάτων που προσδίδει η φασματοσκοπία μάζας και την ευελιξία του διαχωρισμού πλήθους ενώσεων που παρέχει η υγρή χρωματογραφία.





## 6. ΕΠΙΛΟΓΗ ΕΝΩΣΕΩΝ

Οι φυτοπροστατευτικές ενώσεις που επιλέχθηκαν για την συγκεκριμένη εργασία ήταν: Chlorothalonil, Cyprodinil, Fenamiphos, Fenarimol, Iprodione, Kresoxim-methyl, Lufenuron, Mepanipyrim, Propargite, Pyriproxifen και Triadimenol. (Στο Παράρτημα II παρατίθενται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των επιλεχθέντων φυτοπροστατευτικών ενώσεων).

Τα βασικά κριτήρια που οδήγησαν στην επιλογή των ενώσεων για τα δείγματα των κηπευτικών προϊόντων ήταν οι πληροφορίες που συλλέχθηκαν για την ευρεία χρήση τους στην περιοχή μελέτης, τόσο από τους ίδιους τους παραγωγούς με τους οποίους συνεργάστηκα όσο και από τους τοπικούς γεωπόνους μετά από μια επιτόπια έρευνα-συζήτηση που είχα μαζί τους. Μεγάλο ρόλο έπαιξε τόσο στην επιλογή των ενώσεων όσο και γενικότερα στην συγκεκριμένη εργασία η μηδαμινή ύπαρξη ελέγχων για την ανίχνευση υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα κηπευτικά και γενικότερα σε όλα τα γεωργικά προϊόντα που παράγονται στη Μεσσηνία.

Επιπρόσθετα, οι συγκεκριμένες ενώσεις ανήκουν στην λίστα των ενώσεων που έχουν χαρακτηριστεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας ως επικίνδυνες ως προς την οξεία τοξικότητα. Συγκεκριμένα όλες οι ενώσεις προκαλούν αναπνευστικά προβλήματα, κάποιες εξ αυτών είναι ύποπτες καρκινογένεσεων: Chlorothalonil, Iprodione, Mepanipyrim και Propargite, άλλες λειτουργούν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες: Fenarimol, Iprodione, Triadimenol και τέλος κάποιες ίσως δημιουργούν προβλήματα στην αναπαραγωγή: Mepanipyrim, Triadimenol. (PPDB, 2009; WHO, 2009)

Οι επιλεχθείσες ενώσεις θεωρητικά καλύπτουν όλες τις φυτοπροστατευτικές ανάγκες των συγκεκριμένων καλλιεργειών δεδομένου ότι έχουμε συμπεριλάβει το νηματωδοκτόνο-εντομοκτόνο (Fenamiphos), τα μυκητοκτόνα (Chlorothalonil, Cyprodinil, Fenarimol, Iprodione, Kresoxim-methyl, Mepanipyrim, Triadimenol) και τα εντομοκτόνα (Lufenuron, Propargite, Pyriproxifen).

Όλες οι ενώσεις έχουν άδεια έγκρισης κυκλοφορίας από το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων πλην της Fenarimol (Rimidin) η άδεια της οποίας έχει ανακληθεί από 25/06/2007 με ημερομηνία λήξης διάθεσης των αποθεμάτων την 30/06/2009.



Ειδικότερα για τα έτη 2007 και 2008 παρατίθενται (Πίνακες 6.1 και 6.2) τα αποτελέσματα ελέγχου ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα για τα υπό μελέτη φυτοφάρμακα της μεταπτυχιακής εργασίας και συγκεκριμένα για τα: Chlorothalonil, Cyprodinil, Fenamiphos, Fenarimol, Iprodione, Kresoxim-methyl, Lufenuron, Mepanipyrim, Propargite, Pyriproxyfen και Triadimenol. (European Commission, 2009; Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2010).

Για το έτος 2007, στα 2041 συνολικά δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών τα αποτελέσματα για τα συγκεκριμένα φυτοφάρμακα δίνονται στον Πίνακα 6.1.

**Πίνακας 6.1** Αποτελέσματα ελέγχου ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα το 2007 για τα υπό μελέτη φυτοφάρμακα

<b>Φυτοφάρμακο</b>	<b>Σύνολο δειγμάτων</b>	<b>Δείγματα στα οποία ανιχνεύθηκαν φυτοφάρμακα</b>	<b>Ποσοστό %</b>
<b>Chlorothalonil</b>	1349	16	1.2%
<b>Cyprodinil</b>	1042	10	1.0%
<b>Fenamiphos</b>	679	-	-
<b>Fenarimol</b>	1349	7	0.5%
<b>Iprodione</b>	1179	44	3.7%
<b>Kresoxim-methyl</b>	1324	4	0.3%
<b>Lufenuron</b>	404	-	-
<b>Mepanipyrim</b>	404	-	-
<b>Propargite</b>	767	1	0.1%
<b>Pyriproxyfen</b>	404	2	0.5%
<b>Triadimenol</b>	1350	-	-

Για το έτος 2008, στα 2229 συνολικά δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών τα αποτελέσματα για τα συγκεκριμένα φυτοφάρμακα δίνονται στον Πίνακα 6.2.



**Πίνακας 6.2** Αποτελέσματα ελέγχου ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα το 2008 για τα υπό μελέτη φυτοφάρμακα

Φυτοφάρμακο	Σύνολο δειγμάτων	Δείγματα στα οποία ανιχνεύθηκαν φυτοφάρμακα	Ποσοστό %
Chlorothalonil	1370	12	0.9%
Cyprodinil	1176	8	0.7%
Fenamiphos	910	-	-
Fenarimol	1518	5	0.3%
Iprodione	1324	41	3.1%
Kresoxim-methyl	1324	4	0.3%
Lufenuron	435	-	-
Mepanipyrim	762	-	-
Propargite	849	7	0.8%
Pyriproxyfen	762	-	-
Triadimenol	1518	2	0.1%

Σύμφωνα με τους Πίνακες 6.1 και 6.2 τα δύο αυτά χρόνια από τα φυτοφάρμακα που επιλέξαμε για να μελετήσουμε τα: Fenamiphos, Lufenuron και Mepanipyrim, δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα δείγμα σε αντίθεση με τα υπόλοιπα τα οποία ανιχνεύθηκαν, σε μικρά βεβαίως ποσοστά με μοναδική εξαίρεση το Iprodione το οποίο και τις δυο χρονιές ανιχνεύθηκε σε ποσοστό μεγαλύτερο του 3%.

## B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 7. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

#### 7.1 Όργανα-συσκευές

Κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους για τον προσδιορισμό των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων στα δείγματα των τροφίμων χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα όργανα και συσκευές:

- Συσκευή υπερήχων (FRITSCH GMBH laborette 17, Germany, 40 kHz).
- Συσκευή φυγοκέντρησης Jouan B4
- Συσκευή συνεχούς ανακίνησης Edmund Buhler type-I, Tubigen
- Συσκευή συμπύκνωσης με υγρό N<sub>2</sub>
- Συσκευή διήθησης του οίκου Millipore συνδεδεμένη με αντλία κενού του οίκου Millipore
- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας AA-160, Denver Instrument Company

#### 7.2 Πρότυπες ενώσεις και διαλύματα αυτών

Οι πρότυπες ενώσεις των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων Chlorothalonil, Cyprodinil, Fenamiphos, Fenarimol, Iprodione, Kresoxim-methyl, Lufenuron, Meranipyrim, Propargite, Pyriproxifen και Triadimenol (αναλυτικής καθαρότητας >99%) αγοράστηκαν από τη Riedel-de-Häen, (Seelze - Hannover, Germany).

Τα πρότυπα διαλύματα παρακαταθήκης κάθε δραστικής ουσίας παρασκευάστηκαν σε μεθανόλη HPLC στη συγκέντρωση των 2000 mg/L και φυλάχθηκαν σε γυάλινα αεροστεγώς κλεισμένα φιαλίδια των 10 ml στους -20 °C (European Commission, 2009). Τα πρότυπα διαλύματα εργασίας των αναλυόμενων ενώσεων, του εσωτερικού προτύπου αλλά και των μιγμάτων τους σε διάφορες συγκεντρώσεις παρασκευάστηκαν με κατάλληλες αραιώσεις σε μεθανόλη HPLC και συγκεκριμένα για τα πυκνά πρότυπα παρασκευάσαμε για κάθε φυτοφάρμακο αρχικά συγκεντρώσεις των 100 mg/L σε 5 ml μεθανόλης και ακολούθως συγκεντρώσεις των 10 mg/L σε 5 ml μεθανόλης. Από τα πυκνά διαλύματα των πρότυπων ενώσεων παρασκευάστηκαν πρότυπα μικτά διαλύματα με μίγμα των φυτοφαρμάκων αρχικά σε συγκέντρωση 100 mg/L σε 10 ml μεθανόλης και ακολούθως με αραιώσεις των μικτών αυτών προτύπων διαλυμάτων με μεθανόλη παρασκευάζονται οι συγκεντρώσεις 10, 5, 2.5, 1, 0.5, 0.25 και 0.1 mg/L σε 5 ml μεθανόλης. Όλα τα



διαλύματα εργασίας φυλάσσονταν στους 4<sup>0</sup>C (Navarro M. et al. 2002; Wang S. et al. 2007).

Με τη βοήθεια των διαλυμάτων αυτών κατασκευάζονται οι καμπύλες αναφοράς για τον ανιχνευτή καθώς και οι βιβλιοθήκες με τα φάσματα απορρόφησης στο UV των φυτοφαρμάκων. Οι βιβλιοθήκες αυτές χρησιμοποιήθηκαν για την ταυτοποίηση των ανιχνευόμενων κορυφών στα δείγματα κηπευτικών και στα δείγματα ανάκτησης. Τα δείγματα ανάκτησης παρασκευάστηκαν με προσθήκη κατάλληλου όγκου από τα πρότυπα πυκνά διαλύματα σε δείγματα κηπευτικών, τα οποία είχαν προηγουμένως αναλυθεί για την μη ύπαρξη σε αυτά ανιχνεύσιμων ποσοτήτων φυτοφαρμάκων.

### 7.3 Αντιδραστήρια - Υλικά

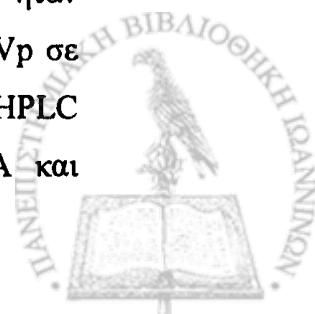
Οι διαλύτες ακετονιτρίλιο, διχλωρομεθάνιο, ακετόνη και μεθανόλη που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα καθώς και το νερό ήταν υψηλής καθαρότητας, κατάλληλα για ανάλυση με υγρή χρωματογραφία (HPLC-grade) και αγοράστηκαν από τη Merck (Darmstadt, Germany).

Για την κατασκευή των μικροστηλών MSPD για την εκχύλιση των επιλεγμένων ενώσεων από τα δείγματα τροφίμων χρησιμοποιήθηκαν σύριγγες πολυπροπυλενίου χωρητικότητας 10 mL. Αρχικά τοποθετήθηκε διηθητικό φίλτρο 0.45 μm της Millipore, ακολούθως πυριτικός υαλοβάμβακας (glass wool) αναλυτικής καθαρότητας της Serva (Heidelberg, Germany), εν συνεχεία 1 gr Florisil (60–100 mesh) της Merck (Darmstadt, Germany), ακολούθως 1 gr ομογενοποιημένου δείγματος και τέλος μια επιπλέον στρώση πυριτικού υαλοβάμβακα.

Για την προετοιμασία των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν πορσελάνινες κάψες, γουδοχέρια, σπάτουλες, χωνιά, πιπέττες και δοκιμαστικοί σωλήνες των 20 mL.

### 7.4 Σύστημα χρωματογραφίας

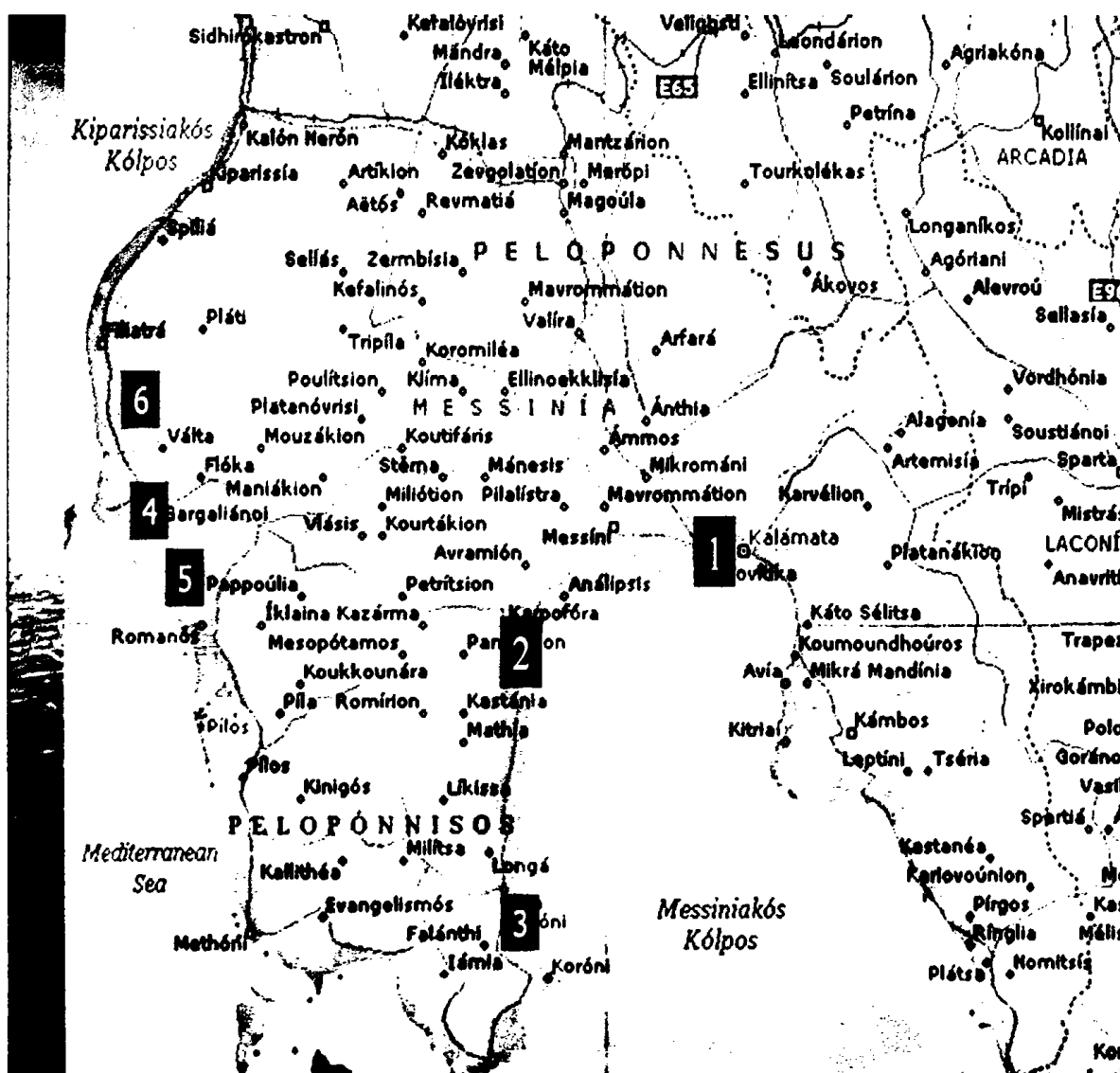
Η ανάλυση των επιλεγμένων ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε υγρό χρωματογράφο της Shimadzu (Kyoto, Japan) μοντέλου αντλίας LC-10ADVp σε σύνδεση με 6-θυρών βαλβίδα μοντέλου 7725i Rheodyne. Ο ανιχνευτής ήταν υπεριώδους ακτινοβολίας σε σύστημα συστοιχίας διόδων μοντέλου SPD-10AVp σε σύνδεση με ολοκληρωτή της Shimadzu μοντέλου Class VP 5. Η συσκευή της HPLC περιλάμβανε επιπλέον σύστημα απαέρωσης της κινητής φάσης DGU-14A και



σύστημα μίξης των διαλυτών FCV-10AL. Τα φυτοφάρμακα διαχωρίστηκαν σε αναλυτική στήλη Discovery C<sub>18</sub> (25 cm μήκος x 4.6mm εσωτερική διάμετρος: 5μm μέγεθος σωματιδίων) της Supelco (Bellefonte, PA, USA) προσαρμοσμένη σε προστήλη Supelguard Discovery C<sub>18</sub> της ίδιας σύστασης (2 cm x 4.0 mm, 5 μm). Ο φούρνος που χρησιμοποιήθηκε ήταν Shimadzu CTO-10AVP.

### 7.5 Δείγματα τροφίμων

Η συλλογή των δειγμάτων έγινε σε τρεις διαφορετικές περιόδους του έτους (Ιούλιο, Σεπτέμβριο και Οκτώβριο του 2009), σε έξι διαφορετικά σημεία του Νομού Μεσσηνίας (Σχήμα 7.1) και σε συνεργασία με τους παραγωγούς.



Σχήμα 7.1 Χάρτης Ν. Μεσσηνίας με τα σημεία των δειγματοληψιών.



Τα τρόφιμα που μελετήθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία είναι: τομάτα, αγγούρι, κολοκύθι, πιπεριά και μελιτζάνα, υπαίθρια και θερμοκηπίου, συμβατικής, ολοκληρωμένης και βιολογικής γεωργίας. Τα κυριότερα θρεπτικά συστατικά των παραπάνω τροφίμων φαίνονται στον Πίνακα 7.1.

Οι καλλιεργητές των θερμοκηπίων ακολουθούν το σύστημα της ολοκληρωμένης διαχείρισης της παραγωγής, ενώ στις υπαίθριες καλλιέργειες ακολουθείται η συμβατική γεωργία. Τέλος όσον αφορά τα δείγματα των βιολογικών καλλιεργειών προέρχονται από υπαίθριες καλλιέργειες.

**Πίνακας 7.1** Θρεπτικά συστατικά των επιλεγμένων τροφίμων (USDA 2010)

Θρεπτικά συστατικά (ανά 100 g βρώσιμου τιμήματος)	Αγγούρι	Κολοκύθι	Μελιτζάνα	Πιπεριά	Τομάτα
Νερό (g)	95,23	94,63	89,66	91,86	94,50
Πρωτεΐνες (g)	0,68	1,37	0,82	1,28	1,58
Υδατάνθρακες (g)	3,63	3,35	8,72	4,63	3,92
Ολικά λιπίδια (g)	0,11	0,18	0,23	0,17	0,20
Φυτικές ίνες (g)	0,48	1,38	2,52	1,68	1,22
Ολικά σάκχαρα (g)	1,67	2,59	3,20	2,40	2,63
Βιταμίνη Α (IU)	105	200	37	370	833
Βιταμίνη C (mg)	2,8	17,9	2,2	80,4	13
Βιταμίνη Ε (mg)	0,03	0,12	0,30	0,37	0,54
Βιταμίνη Κ (μg)	16,4	4,3	3,5	7,38	7,9
Νιασίνη (mg)	0,098	0,451	0,649	0,479	0,594
Θειαμίνη (mg)	0,027	0,045	0,039	0,057	0,037
Πυριδοξίνη (mg)	0,040	0,163	0,084	---	0,080
Ριβοφλαβίνη (mg)	0,033	0,094	0,037	0,028	---
Παντοθενικό οξύ (mg)	0,259	0,204	0,281	0,099	---
Φυλλικό οξύ (μg)	7	24	22	---	15



Καροτίνη – α (μg)	10,57	---	---	20,80	101
Καροτίνη – β (μg)	45	120	---	208	449
Λουτεΐνη και ζεαξανθίνη (μg)	23	2125	---	341	123
Λυκοπένιο (μg)	---	---	---	---	2573

Τα δείγματα ελήφθησαν, με τη συνεργασία των παραγωγών, σύμφωνα με τις οδηγίες που υπάρχουν στην ΚΥΑ 91972/2003 (B123-05/02/2003) και στον Κανονισμό (ΕΚ) 396/2005. Συγκεκριμένα τα δείγματα των τροφίμων ήταν, τουλάχιστον, της τάξης του ενός κιλού έκαστο πλην του αγγουριού το κάθε δείγμα του οποίου αποτελείτο από 5-7 τεμάχια.

Για την προκατεργασία όλων των δειγμάτων, σύμφωνα με την ΚΥΑ 91972/2003 (B123-05/02/2003), ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα: Πριν τον τεμαχισμό, το άλεσμα ή την ανάμιξη επιλέχθηκαν 5 με 7 τεμάχια αντιπροσωπευτικά του κάθε είδους τροφίμου. Ολόκληρο το κάθε τεμάχιο πολτοποιήθηκε και αναμίχθηκε ισχυρά, σε συσκευή ανάμιξης (blender), για τη διασφάλιση της ομοιογένειας και αντιπροσωπευτικότητας του δείγματος προς ανάλυση. Το τελικό δείγμα προς ανάλυση παρασκευάστηκε από ίσες ποσότητες από κάθε τεμάχιο πριν την επιπλέον ανάμιξη και ομογενοποίηση. Τα δείγματα τροφίμων που χρησιμοποιήθηκαν για την βελτιστοποίηση, επικύρωση και περαιτέρω μελέτη της μεθόδου εκχύλισης προέρχονταν από βιολογικές καλλιέργειες και αναλύθηκαν προηγουμένως ώστε να διασφαλιστεί η απουσία των ενώσεων που μελετάμε.

Όλα τα δείγματα μετά την προκατεργασία τους φυλάσσονταν στους  $-20^{\circ}\text{C}$  μέχρι την περαιτέρω ανάλυσή τους.

## 7.6 Μέθοδος εκχύλισης των δειγμάτων με διασπορά του υποστρώματος σε στερεά φάση (MSPD)

Σε όλα τα πειράματα, μια αντιπροσωπευτική ποσότητα δείγματος 1g αναμίχθηκε απαλά με την προσθήκη 1 g Florisil (60–100 mesh), του προσροφητικού υλικού διασποράς, σε ένα πορσελάνινο γουδί με γουδοχέρι, έως ότου να παραληφθεί ένα ομογενές, στεγνό μίγμα (να μην κολλάει στα τοιχώματα). Η αναλογία του υποστρώματος με το υλικό διασποράς (Florisil) ήταν 1:1 (Μπότη Β., 2009; Navarro et





al, 2002) και ο χρόνος ομογενοποίησης διαρκεί περίπου 1-2 λεπτά. Για να στεγνώνει πιο γρήγορα το δείγμα και για να έχουμε καλύτερη διασπορά προστέθηκαν 2-3 σταγόνες διαλύτη (στην προκειμένη περίπτωση μεθανόλη).

Ακολούθως το διασπαρμένο στη στερεά φάση δείγμα, μεταφέρθηκε με τη βοήθεια γυάλινου χωνιού σε σύριγγα-μικροστήλη των 10 ml στο κάτω μέρος της οποίας είχε προσαρμοστεί διηθητικό φίλτρο 0.45 μm, μια στρώση υαλοβάμβακα και μια στρώση Florisil. Στην κορυφή της στήλης, μετά το δείγμα, προστέθηκε εκ νέου μια στρώση υαλοβάμβακα και η στήλη πιέστηκε ελαφρά με το έμβολο της σύριγγας ώστε να μην υπάρχουν κενά και «κανάλια διαφυγής». Στη συνέχεια προστέθηκαν σταδιακά στην κορυφή της στήλης 10 ml μεθανόλης επιτρέποντας έτσι την έκλουση των αναλυτέων ενώσεων σταγόνα-σταγόνα με την εφαρμογή μικρού κενού. Το έκλουσμα συλλέχθηκε σε δοκιμαστικό σωλήνα και αφέθηκε να εξατμιστεί μέχρι ξηρού κάτω από ήπιο ρεύμα αζώτου. Το υπόλειμμα επαναδιαλύθηκε σε 100 μl διαλύτη μεθανόλης και εν συνεχεία ακολούθησε φυγοκέντρηση στις 4000 στροφές. Ακολούθησε ανάλυση σε υγρή χρωματογραφία.

Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση των δειγμάτων ήταν η μεθανόλη (MeOH HPLC) δεδομένου ότι ο συγκεκριμένος διαλύτης μας έδωσε καλύτερες ανακτήσεις για το σύνολο των δειγμάτων μας, στις δοκιμές που κάναμε, συγκριτικά με τους υπόλοιπους διαλύτες που δοκιμάστηκαν και συγκεκριμένα τους: διχλωρομεθάνιο (DCM HPLC), μεθανόλη/διχλωρομεθάνιο (50:50), ακετόνη (Acetone HPLC), ακετόνη/διχλωρομεθάνιο (50:50) και μεθανόλη/ακετόνη (50:50).

## 7.7 Εμβολιασμός των δειγμάτων

Για την προετοιμασία των εμβολιασμένων δειγμάτων αρχικά ζυγίστηκε 1 g δείγματος στο οποίο προστέθηκε κατάλληλος όγκος διαλύματος του μίγματος των επιλεγμένων ενώσεων σε μεθανόλη, ομοιόμορφα κατανεμημένο σε όλη την επιφάνεια του δείγματος και το αφήσαμε σε ηρεμία για 30', ακολούθως προσθέσαμε 1 g Florisil και ακολούθησε ομογενοποίηση. Το μίγμα που προέκυψε υποβλήθηκε έπειτα σε εκχύλιση με τη μέθοδο MSPD. Οι συγκεντρώσεις των εμβολιασμένων δειγμάτων, ανά τρόφιμο, ήταν πέντε (5) από 0.05 έως 1 mg/Kg.



## 7.8 Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός

Ο ποιοτικός προσδιορισμός των ενώσεων έγινε βάσει του χρόνου κατακράτησης αυτών με μία απόκλιση έως και 1% από τον χρόνο κατακράτησης των πρότυπων ενώσεων. Η επιβεβαίωση της ταυτότητας της κάθε ένωσης έγινε περαιτέρω με βάση το φάσμα απορρόφησης αυτής στο υπεριώδες (UV), συγκρινόμενο με αυτό που δίνεται στη βιβλιογραφία (Pragst et al., 2001) και στην βιβλιοθήκη του οργάνου της HPLC.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων πραγματοποιείται με καμπύλη αναφοράς που κατασκευάζεται για ένα εύρος συγκεντρώσεων που εμπίπτει μέσα στην κλίμακα των προσδιοριζόμενων ενώσεων. Με βάση την καμπύλη αναφοράς και το εμβαδόν των κορυφών των ενώσεων γίνεται η ποσοτικοποίηση αυτών και η βαθμονόμηση της μεθοδολογίας στα κηπευτικά.

Η ποσοτικοποίηση των ενώσεων έγινε με τη χρήση καμπύλης αναφοράς προσομοίωσης υποστρώματος, 7 σημείων, από πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης από 0.1 έως 10 mg/L, σε συνάρτηση με τα εμβαδά των κορυφών των αντίστοιχων ενώσεων. Τα γραφήματα κατασκευάστηκαν ύστερα από διπλές επαναλήψεις των μετρήσεων για κάθε σημείο του εμβαδού των κορυφών. Στους Πίνακες 8.2 και 8.3 απεικονίζονται οι παράμετροι της γραμμικότητας του οργάνου για καθεμία αναλυτέα ένωση. Σε όλες τις περιπτώσεις η συσχέτιση μεταξύ των δύο μεταβλητών προσαρμόζεται επιτυχώς σε ένα γραμμικό μοντέλο με τις σχετικές τυπικές αποκλίσεις (RSDs) να κυμαίνονται μεταξύ 1,0 και 10,5%.

## 7.9 Η επίδραση του φυτικού υποστρώματος στην ανάλυση υπολειμμάτων

Η αντίδραση του ανιχνευτή μπορεί να επηρεαστεί από την παρουσία συστατικών που βρίσκονται στο υπόστρωμα (*matrix*). Για τον λόγο αυτό συνιστάται η βαθμονόμηση των φυτοφαρμάκων να γίνεται με πρότυπες ουσίες διαλυμένες σε φρεσκοφτιαγμένο εκχύλισμα υποστρώματος το οποίο δίνει ακριβή βαθμονόμηση. Το υπόστρωμα που θα χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων μπορεί να είναι ή και να μην είναι ταυτόσημο με τα δείγματα. Στην δεύτερη περίπτωση η καταλληλότητα του χρησιμοποιούμενου υποστρώματος πρέπει να



ελέγχεται κατά διαστήματα (European Commission, 2009; Bicchi et al., 1996 ; Hill, 1996 ; Anderson et al., 1998).

Η απόκριση ορισμένων συστημάτων ανίχνευσης σε μερικά φυτοφάρμακα μπορεί να επηρεαστεί από την παρουσία συνεκχυλιζόμενων ουσιών στο δείγμα. Αυτές οι «επιδράσεις υποστρώματος» μπορούν να εντοπιστούν ως αυξημένες ή μειωμένες αποκρίσεις σε σύγκριση με εκείνες που παράγονται από απλά διαλύματα σε διαλύτη του αναλύτη. Οι επιδράσεις υποστρώματος μπορεί να παρουσιάζουν μεγάλη μεταβλητότητα και να είναι ιδιαίτερα απρόβλεπτες στην εμφάνισή τους (1999/333/EC). Ειδικότερα τα φυτικά υποστρώματα παίζουν σημαντικό ρόλο στον διαχωρισμό των δραστικών ουσιών των φυτοφαρμάκων. Η βιολογική και χημική τους σύσταση είναι διαφορετική από το ένα προϊόν στο άλλο. Αυτό έχει ως συνέπεια την εκχύλιση των φυτικών συστατικών μαζί με τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων και δυσχεραίνει σε πολλές περιπτώσεις τον χρωματογραφικό διαχωρισμό στην ανάλυση. Επίσης μέχρι τώρα στις διάφορες βιβλιογραφικές αναφορές γίνεται γνωστή η επίδραση του υποστρώματος δειγμάτων (*matrix effect*) στην βαθμονόμηση και το σημαντικότερο στην ακρίβεια του αποτελέσματος. Πρότυπα που περιέχουν το ίδιο φυτικό υπόστρωμα με το δείγμα που αναλύεται χρησιμοποιήθηκαν κατά την χρωματογραφική ανάλυση. Γι' αυτό το λόγο κρίνεται σκόπιμο να φτιάχεται καμπύλη αναφοράς με συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων οι οποίες παρασκευάζονται όχι με καθαρό οργανικό διαλύτη, αλλά με εκχύλισμα του ίδιου είδους υποστρώματος το οποίο είναι απαλλαγμένο από υπολείμματα των συγκεκριμένων φυτοφαρμάκων που εξετάζουμε. Έτσι το πρότυπο διάλυμα έχει το ίδιο υπόστρωμα με το εκχύλισμα ανάλυσης του δείγματος που εξετάζεται για τα συγκεκριμένα υπολείμματα (Alder, 1999 ; Hill, 1997).

Γενικά, τα πρότυπα βαθμονόμησης φυτοφαρμάκων θα πρέπει να είναι πρόσφατης παρασκευής σε εκχύλισμα υποστρώματος που παρέχει τη δυνατότητα ακριβούς βαθμονόμησης (δηλαδή με προσομοίωση υποστρώματος). Το τυφλό (*blank*) που χρησιμοποιήθηκε ήταν ταυτόσημο με τα δείγματα.



## 8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 8.1 Χρωματογραφικός προσδιορισμός

Η ανάλυση των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων παραγματοποιήθηκε, όπως προαναφέρθηκε, σε υγρό χρωματογράφο της Shimadzu (Kyoto, Japan), και ο ανιχνευτής ρυθμίστηκε στα 220 nm για τα Cyprodinil, Fenarimol, Iprodione, Kresoxim-methyl, Lufenuron και Pyriproxyfen, στα 225 nm για τα Propargite και Triadimenol, στα 235 nm για το Chlorothalonil, στα 248 nm για τα Fenamiphos και Meranipyrim, δεδομένου ότι στα συγκεκριμένα μήκη κύματος είχαμε για το κάθε φυτοφάρμακο την μέγιστη απορρόφηση.

Για το διαχωρισμό των φυτοφαρμάκων καταλήξαμε, μετά από δοκιμές, στο σύστημα βαθμωτής έκλουσης με κινητή φάση αποτελούμενη από ακετονιτρίλιο και νερό όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.1.

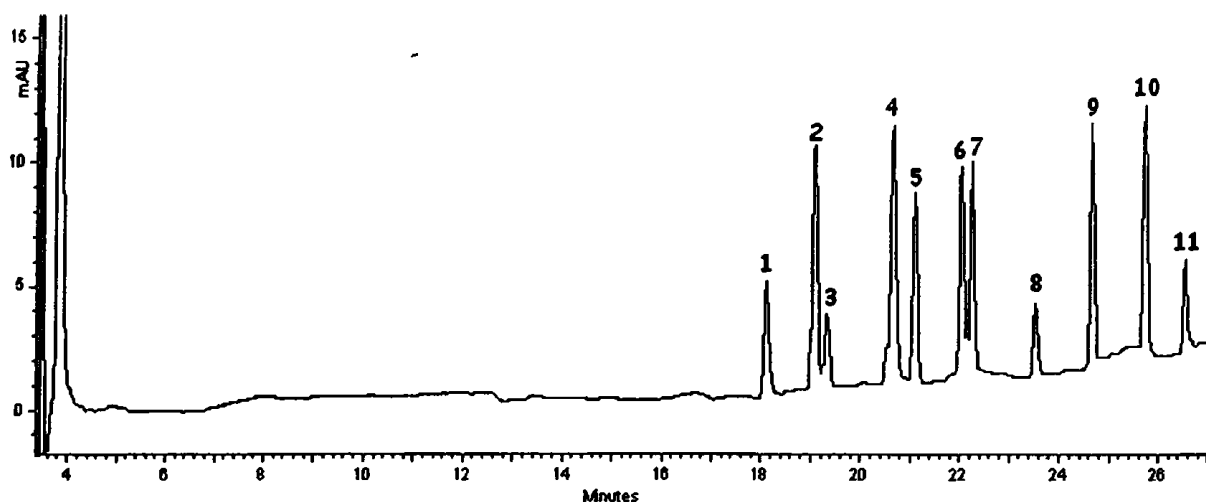
**Πίνακας 8.1** Χρόνοι (min) και αναλογία H<sub>2</sub>O/ ACN κατά τη χρωματογραφική ανάλυση.

Χρόνος (min)	H <sub>2</sub> O (%)	ACN (%)
0	80	20
15	30	70
20	10	90
21	0	100
28	0	100

Η στήλη μετά το τέλος του χρωματογραφικού προγράμματος επανέρχεται στις αρχικές συνθήκες (αναλογία H<sub>2</sub>O/ ACN : 80/20) για χρονικό διάστημα 5 λεπτών και αφήνεται να εξισορροπήσει για άλλα 15 λεπτά πριν την επόμενη έκχυση (injection). Η ταχύτητα ροής ήταν 1 ml/min χωρίς μεταβολή. Η θερμοκρασία του φούρνου ήταν 30 °C και ο όγκος έκχυσης 20 μl. Το σύστημα έκχυσης (loop) εκπλένεται πριν από κάθε έκχυση.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.1 ο διαχωρισμός των κορυφών των επιλεχθέντων φυτοφαρμάκων, σε στήλη με υλικό πληρώσεως C<sub>18</sub> και ενός βαθμωτού προγράμματος έκλουσης, είναι ικανοποιητικός και σε σύντομο σχετικά χρονικό διάστημα (28 min). Οι χρόνοι κατακράτησης των ενώσεων έδειξαν καλή επαναληψιμότητα ακόμη και σε μεγάλο χρονικό διάστημα.





**Σχήμα 8.1.** Χρωματογράφημα πρότυπου μίγματος σε μεθανόλη των επιλεγμένων ουσιών σε συγκέντρωση 1 mg/L. Οι κορυφές αντιστοιχούν στα: (1) triadimenol, (2) fenarimol, (3) fenamiphos, (4) mepanipyrim, (5) chlorothalonil, (6) cyprodinil, (7) kresoxim-methyl, (8) iprodione, (9) lufenuron, (10) pyriproxifen και (11) propargite.

Η βαθμονόμηση του ανιχνευτή συστοιχίας φωτοδιόδων (Diode Array Detector, DAD) έγινε με μίγματα των ενώσεων σε μεθανόλη σε επτά διαφορετικές συγκεντρώσεις: 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5 και 10 mg / l επιδεικνύοντας εξαιρετική γραμμικότητα με συντελεστές γραμμικής συσχέτισης ( $R^2$ ) πάνω από 0.999 για όλες τις ενώσεις. Οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις (RSDs) ήταν ικανοποιητικές τόσο για την ίδια μέρα ( $RSD_r$ , n=3) όπου κυμάνθηκαν μεταξύ 1,3 - 6,4 % όσο και σε διαφορετικές μέρες ( $RSD_R$ , n=3) όπου κυμάνθηκαν μεταξύ 1,5 - 8,2 %.

Η ταυτοποίηση των ενώσεων επιτεύχθηκε βάσει του χρόνου κατακράτησης σε συνδυασμό με το φάσμα απορρόφησής τους στο υπεριώδες (UV). Η επαναληπτικότητα των χρόνων κατακράτησης ήταν υψηλή με το συγκεκριμένο σύστημα υγρής χρωματογραφίας.

Η καμπύλη αναφοράς της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα αναφοράς προσομοίωσης του υποστρώματος (ξεχωριστή για κάθε είδος τροφίμου), σε επτά διαφορετικές συγκεντρώσεις από 0.1 έως 10 mg / Kg, αφού παρατηρήθηκε επίδραση του υποστρώματος (matrix effect) στην απόκριση του ανιχνευτή.

Οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις (RSDs) ήταν ικανοποιητικές τόσο για την ίδια μέρα ( $RSD_r$ , n=3) όπου κυμάνθηκαν μεταξύ 1,0 - 4,9 % όσο και σε διαφορετικές μέρες ( $RSD_R$ , n=3) όπου κυμάνθηκαν μεταξύ 2,8 - 10,5 %.

Στον παρακάτω Πίνακα 8.2 φαίνονται οι χρόνοι κατακράτησης των ενώσεων, τα επιλεγμένα μήκη κύματος, οι σταθερές προσδιορισμού ( $R^2 > 0,99$ ) και η περιοχή γραμμικότητας (0,1-10 mg/Kg) των ενώσεων για κάθε είδος τροφίμου.

Ακολουθως στον Πίνακα 8.3 φαίνονται οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις την ίδια ημέρα (RSDs) και σε διαφορετικές ημέρες (RSD<sub>R</sub>), καθώς και τα όρια ανίχνευσης (LOD), για λόγο σήματος προς θόρυβο (S/N) ίσο με 3, του οργάνου με βάση τις καμπύλες αναφοράς προσομοίωσης υποστρώματος (matrix-matched calibration curves) για τις επιλεγμένες χρωματογραφικές συνθήκες. Τα όρια ανίχνευσης του οργάνου κυμαίνονται μεταξύ 5 και 146 μg/Kg και τα όρια ποσοτικοποίησης (LOQ) κυμαίνονται μεταξύ 16,5 και 458,7 μg/Kg για όλες τις ενώσεις και τα τρόφιμα.



**Πίνακας 8.2** Αναλυτικά χαρακτηριστικά της βαθμονόμησης του οργάνου για τις επλεγμένες χρωματογραφικές συνθήκες

Φυτοφάρμακα (nm)	λ <sub>max</sub> (nm)	Χρόνος κατακράτησης t <sub>r</sub> (min)	Αγγούρι		Κολοκύθι		Μελιτζάνα		Πυτεριά		Τομάτα	
			R <sup>2</sup>	Γραμμικό τιτα (mg/Kg)	R <sup>2</sup>	Γραμμικό τιτα (mg/Kg)	R <sup>2</sup>	Γραμμικό τιτα (mg/Kg)	R <sup>2</sup>	Γραμμικό τιτα (mg/Kg)	R <sup>2</sup>	Γραμμικό τιτα (mg/Kg)
<b>Triadimenol</b>	225	18,09	0,9927	0,1-10	0,9911	0,1-10	0,9961	0,1-10	0,9945	0,1-10	0,9989	0,1-10
<b>Fenarimol</b>	220	19,06	0,9947	0,5-10	0,9972	0,1-10	0,9953	0,1-10	0,9903	0,25-10	0,9992	0,25-10
<b>Fenamiphos</b>	248	19,30	0,9941	0,1-10	0,9942	0,25-10	0,9967	0,1-10	0,9971	0,1-10	0,9953	0,1-10
<b>Mepronipyrim</b>	248	20,63	0,9980	0,1-10	0,9997	0,1-10	0,9935	0,25-10	0,9961	0,1-10	0,9991	0,1-10
<b>Chlorothalonil</b>	235	21,05	0,9926	0,1-10	0,9987	0,1-10	0,9913	0,1-10	0,9941	0,1-10	0,9983	0,1-10
<b>Cyprodinil</b>	220	22,00	0,9910	0,1-10	0,9949	0,25-10	0,9966	0,25-10	0,9974	0,1-10	0,9931	0,1-10
<b>Kresoxim- methyl</b>	220	22,20	0,9994	0,1-10	0,9954	0,1-10	0,9931	0,25-10	0,9933	0,25-10	0,9994	0,1-10
<b>Iprodione</b>	220	23,48	0,9947	0,5-10	0,9962	0,1-10	0,9955	0,1-10	0,9947	0,25-10	0,9984	0,1-10
<b>Lufenuron</b>	220	24,61	0,9978	0,1-10	0,9947	0,1-10	0,9961	0,1-10	0,9940	0,1-10	0,9995	0,1-10
<b>Pyriproxyfen</b>	220	25,67	0,9984	0,1-10	0,9985	0,1-10	0,9950	0,1-10	0,9993	0,1-10	0,9940	0,1-10
<b>Propargite</b>	225	26,47	0,9926	0,1-10	0,9984	0,1-10	0,9952	0,1-10	0,9938	0,1-10	0,9905	0,1-10

λ<sub>max</sub>: επλεγμένο μήκος κύματος σε nm

R<sup>2</sup>: σταθερά προσδιορισμού



**Πίνακας 8.3** Σχετικές τυπικές αποκλίσεις και όρια ανίχνευσης του οργάνου ανά τρόφιμο

Φυτοφάρμακα	Αγγούρι		Κολοκύθι		Μελιτζάνα		Πιπεριά		Τομάτα			
	RSD <sub>r</sub> (%)	RSD <sub>R</sub> (%)	LOD (µg/Kg)	RSD <sub>r</sub> (%)	RSD <sub>R</sub> (%)	LOD (µg/Kg)	RSD <sub>r</sub> (%)	RSD <sub>R</sub> (%)	LOD (µg/Kg)	RSD <sub>r</sub> (%)	RSD <sub>R</sub> (%)	LOD (µg/Kg)
Chlorothalonil	3,8	5,7	29	3,6	9,6	27	2,9	6,1	30	2,5	7,9	29
Cyprodinil	3,5	4,2	8	4,5	5,9	76	1,7	3,7	72	2,2	4,3	23
Fenamiphos	1,3	10,5	23	1,1	3,2	71	1,1	4,9	24	1,7	5,7	14
Fenarimol	2,8	4,9	146	4,9	10,3	29	2,2	5,1	10	1,4	3,8	75
Iprodione	2,9	6,6	139	2,8	4,6	24	2,1	3,8	29	2,3	3,9	76
Kresoxim-methyl	3,6	5,9	24	1,4	4,9	26	2,5	4,1	73	3,1	6,8	76
Lufenuron	2,1	2,9	25	3,2	7,2	19	1,9	5,2	24	1,0	3,8	24
Mepanipyrim	2,5	2,8	5	1,6	2,8	19	2,0	4,7	70	1,2	7,4	26
Propargite	4,4	9,5	6	1,6	4,4	30	2,4	4,9	31	1,2	4,2	13
Pyriproxyfen	2,1	4,9	11	2,2	3,9	24	1,5	5,3	11	3,7	4,7	25
Triadimenol	4,2	8,3	27	3,0	5,1	18	1,5	6,4	7	1,9	2,7	29

RSD<sub>r</sub>: ημερήσια σχετική τυπική απόκλιση για επίπεδο συγκέντρωσης 10 µg/Kg (n=3)

RSD<sub>R</sub>: σχετική τυπική απόκλιση διαφορετικών ημερών για επίπεδο συγκέντρωσης 10 µg/Kg (n=3)

LOD: όριο ανίχνευσης σε µg/Kg για λόγο σήματος προς θόρυβο (S/N) ίσο με 3

LOQ: όριο ποσοτικοποίησης σε µg/Kg για λόγο σήματος προς θόρυβο (S/N) ίσο με 3



## 8.2 Επικύρωση της μεθόδου εκχύλισης με διασπορά του υποστρώματος σε στερεά φάση (MSPD)

Η εκτίμηση της απόδοσης της αναλυτικής μεθόδου MSPD πραγματοποιήθηκε με εμβολιασμένα δείγματα τροφίμων όπως περιγράφεται στην παράγραφο 7.7

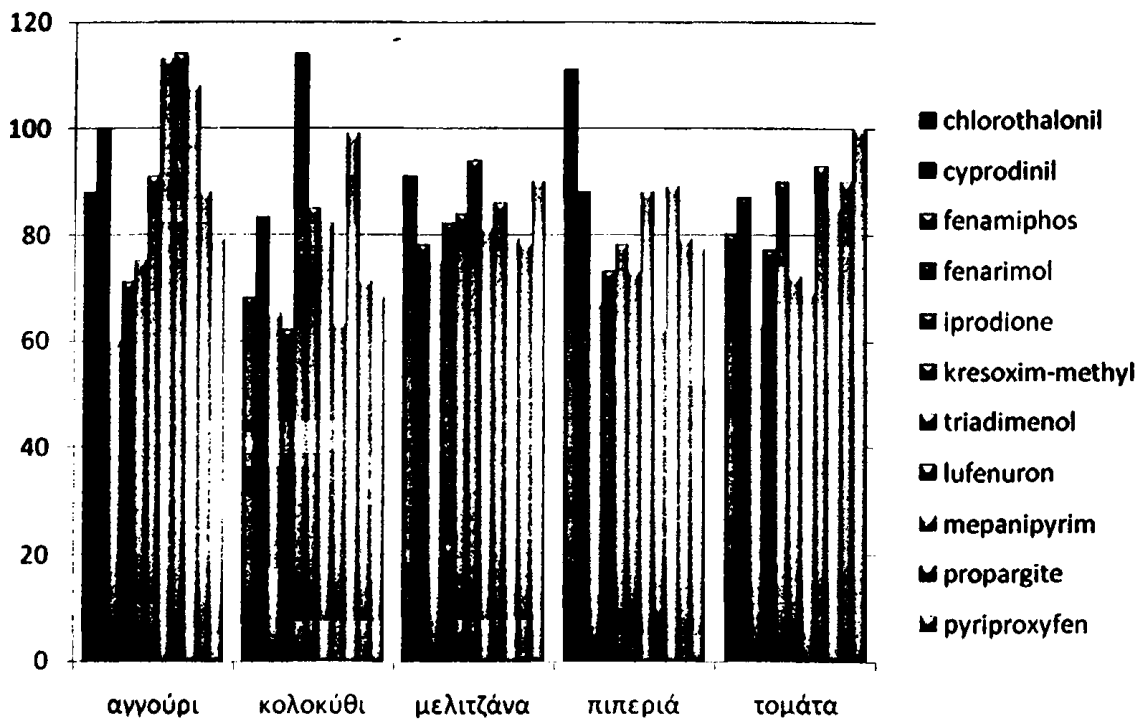
Η εκτίμηση της γραμμικότητας της μεθόδου έγινε με τη μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης και τον υπολογισμό των σταθερών προσδιορισμού  $R^2$ . Όλες οι ενώσεις επέδειξαν εύρος γραμμικότητας μεταξύ 0,05 και 1 mg/Kg με σταθερές προσδιορισμού μεγαλύτερες ή ίσες με 0,990.

Οι ανακτήσεις στα τρόφιμα για κάθε ένωση του μίγματος κυμάνθηκαν μεταξύ 60 – 114 %, όπως συνοψίζονται στον Πίνακα 8.4 και στο Γράφημα 8.1.

**Πίνακας 8.4** Ανακτήσεις (%) και οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις αυτών (RSDs %) για τις επιλεγμένες ενώσεις σε εμβολιασμένα τρόφιμα σε συγκέντρωση 0,1 mg/Kg.

Ένωση	Rec % (RSDs %)				
	Αγγούρι	Κολοκύθι	Μελιτζάνα	Πιπεριά	Τομάτα
<b>Chlorothalonil</b>	88(8)	68(8)	94(2)	111(2)	80(6)
<b>Cyprodinil</b>	100(7)	83(10)	78(7)	88(6)	87(2)
<b>Fenamiphos</b>	60(2)	65(8)	75(0,8)	65(3)	61(8)
<b>Fenarimol</b>	71(2)	62(3)	82(4)	73(7)	77(6)
<b>Iprodione</b>	75(4)	114(3)	84(9)	78(8)	90(5)
<b>Kresoxim-methyl</b>	91(5)	85(7)	94(3)	73(5)	72(3)
<b>Lufenuron</b>	114(3)	63(6)	86(4)	62(0,5)	93(6)
<b>Mepronipirim</b>	108(2)	99(2)	79(9)	89(1)	85(8)
<b>Propargite</b>	88(6)	71(2)	78(6)	79(2)	90(5)
<b>Pyriproxyfen</b>	79(4)	68(6)	90(3)	77(6)	100(7)
<b>Triadimenol</b>	113(0,5)	82(10)	81(6)	88(4)	69(3)





**Γράφημα 8.1** Ανακτήσεις (%) επιλεγμένων ενώσεων ανά τρόφιμο

Παρατηρήθηκε ότι οι καλύτερες ανακτήσεις για όλα τα επιλεγμένα φυτοφάρμακα επιτεύχθηκαν στη μελιτζάνα.

Η ευαισθησία της μεθόδου υπολογίστηκε μέσω των ορίων ανίχνευσης (LODs) και ποσοτικοποίησης (LOQs) που επιτεύχθηκαν. Το όριο ανίχνευσης ορίστηκε ως η χαμηλότερη συγκέντρωση για την οποία ο λόγος του σήματος προς τον θόρυβο ήταν τουλάχιστον ίσος με 3 και το όριο ποσοτικοποίησης ως η χαμηλότερη συγκέντρωση για την οποία ο ίδιος λόγος ήταν τουλάχιστον ίσος με την τιμή 10, ακολουθώντας τις συστάσεις της Διεθνούς Ένωσης Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC, 1996; Currie 1995).

Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου κυμάνθηκαν μεταξύ 1.0 και 8.9  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  για όλες τις αναλυόμενες ενώσεις σε όλα τα τρόφιμα. Αντίστοιχα τα όρια ποσοτικοποίησης κυμάνθηκαν μεταξύ 3.3 και 29.3  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ . (Πίνακας 8.5)

**Πίνακας 8.5** Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των επλεγμαμένων ενώσεων στα τρόφιμα

Ενώσεις	Αγγούρι		Κολοκύθι		Μελιτζάνα		Πιπεριά		Τομάτα	
	LOD (μg/Kg)	LOQ (μg/Kg)	LOD (μg/Kg)	LOQ (μg/Kg)	LOD (μg/Kg)	LOQ (μg/Kg)	LOD (μg/Kg)	LOQ (μg/Kg)	LOD (μg/Kg)	LOQ (μg/Kg)
<b>Chlorothalonil</b>	3,5	11,6	2,1	6,9	3,9	12,9	2,7	8,9	4,7	15,5
<b>Cyprodinil</b>	1,7	5,6	7,9	26	8,9	29,3	3,7	12,2	8,5	28
<b>Fenamiphos</b>	4,5	14,9	7,8	25,7	6,9	22,8	7	23,1	6,2	20,5
<b>Fenarimol</b>	5,4	17,8	4,6	15,2	7,5	24,8	1,8	5,9	6,7	22,1
<b>Iprodione</b>	5,7	18,8	3,2	10,6	4,4	14,5	6,8	22,4	2,1	6,9
<b>Kresoxim- methyl</b>	1,3	4,3	4,8	15,8	2,1	6,9	7,6	25	3,7	12,2
<b>Lufenuron</b>	4,8	15,8	2,4	7,9	2,5	8,2	7,3	24	3,9	12,9
<b>Mepanipyrim</b>	3	9,9	3,5	11,6	8,9	29,3	1,6	5,3	2,2	7,3
<b>Propargite</b>	1	3,3	4,9	16,2	2,3	7,6	7,8	25,7	4,6	15,2
<b>Pyriproxyfen</b>	2,5	8,3	4,7	15,5	2,2	7,3	5	16,5	3,2	10,6
<b>Triadimenol</b>	3,1	10,2	2,8	9,2	6,5	21,5	1,2	4	2,6	8,6

LOD: όριο ανίχνευσης σε μg/Kg για λόγο σήματος προς θόρυβο (S/N) ίσο με 3

LOQ: όριο ποσοτικοποίησης σε μg/Kg για λόγο σήματος προς θόρυβο (S/N) ίσο με 10



Η πιστότητα της μεθόδου εκφρασμένη ως σχετική τυπική απόκλιση προσδιορίστηκε με επανάληψη των αναλύσεων στο σύστημα χρωματογραφίας (3 φορές) εμβολιασμένου δείγματος με γνωστή συγκέντρωση του μίγματος των ενώσεων (0,1 mg/Kg). Λήφθηκαν πολύ καλές σχετικές τυπικές αποκλίσεις και συγκεκριμένα οι ημερήσιες σχετικές τυπικές αποκλίσεις ( $RSD_r$ ) για επίπεδο συγκέντρωσης 10  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  ( $n=3$ ) κυμάνθηκαν μεταξύ 1,6 και 7,3 % ενώ και οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις διαφορετικών ημερών ( $RSD_R$ ) για επίπεδο συγκέντρωσης 10  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  ( $n=3$ ) κυμάνθηκαν μεταξύ 2,1 και 15,4 %. (Πίνακας 8.5)

Η πιστότητα μεταξύ των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων στο ίδιο δείγμα (επαναληψιμότητα) προσδιορίστηκε την ίδια μέρα και περιελάμβανε τρεις επαναλήψεις σε επίπεδο συγκέντρωσης 100  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ . Η πιστότητα μεταξύ των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων σε διαφορετικά δείγματα (αναπαραγωγιμότητα) υπολογίστηκε με τρεις επαναλήψεις στην προαναφερόμενη συγκέντρωση και σε διάστημα τεσσάρων ημερών. (Πίνακας 8.6)

Οι σταθερές προσδιορισμού ( $R^2$ ) που επιτεύχθηκαν για όλες τις ενώσεις, σε όλα τα τρόφιμα, κυμάνθηκαν από 0.9903 έως 0.9995. (Πίνακας 8.7)



Πίνακας 8.6 Σχετικές τυπικές αποκλίσεις

Ενώσεις	Αγγούρι		Κολοκύθι		Μελιτζάνα		Πιπεριά		Τομάτα	
	RSD <sub>T</sub> %	RSD <sub>R</sub> %	RSD <sub>T</sub> %	RSD <sub>R</sub> %	RSD <sub>T</sub> %	RSD <sub>R</sub> %	RSD <sub>T</sub> %	RSD <sub>R</sub> %	RSD <sub>T</sub> %	RSD <sub>R</sub> %
Chlorothalonil	2,2	11,8	3,6	5,9	6,3	11,7	2,5	4,8	5,6	10,3
Cyprodinil	7,3	12,7	5,7	11,6	3,9	15,2	6,3	13,5	5,1	12,9
Fenamiphos	5,8	9,8	1,7	10,7	1,6	7,8	3,9	6,6	7,2	10,1
Fenarimol	5,9	12,9	2,5	7,6	4,2	4,5	6,5	8,6	7,2	15,4
Iprodione	1,7	2,1	2,8	11,8	5,3	11,1	6,6	8,3	3,3	5,1
Kresoxim-methyl	3,6	13,9	7,4	10,2	6,2	11,2	4,7	10,1	4,3	6,5
Lufenuron	2,1	4,3	5,4	13,1	1,9	13,7	2,5	11,2	4,9	13,3
Mepanipyrim	2,6	14,4	1,7	6,9	3,2	5,5	1,2	5,1	3,1	9,6
Propargite	4,4	6,6	1,9	7,4	4,2	11,9	1,6	6,3	5,3	8,7
Pyriproxyfen	4,9	6,5	5,6	7,9	5,8	7,1	3,7	9,7	5,2	6,1
Triadimenol	4,3	13,1	2,3	9,3	6,5	14,4	3,7	5,1	2,5	9,5

RSD<sub>T</sub>: ημερήσια σχετική τυπική απόκλιση για επίπεδο συγκέντρωσης 10 µg/Kg (n=3)

RSD<sub>R</sub>: σχετική τυπική απόκλιση διαφορετικών ημερών για επίπεδο συγκέντρωσης 10 µg/Kg (n=3)

**Πίνακας 8.7** Χρόνος κατακράτησης ( $t_r$ ) και σταθερά προσδιορισμού ( $R^2$ ) των φυτοφαρμάκων ανά τρόφιμο

Φυτοφάρμακα	$\lambda_{max}$ (nm)	$t_r$ (min)	Σταθερές προσδιορισμού $R^2$				
			Αγγούρι	Κολοκύθι	Μελιτζάνα	Πιπεριά	Τομάτα
Triadimenol	225	18,09	0,9969	0,9931	0,9968	0,9949	0,9964
Fenarimol	220	19,06	0,9944	0,9944	0,9938	0,9966	0,9981
Fenamiphos	248	19,30	0,9930	0,9926	0,9968	0,9903	0,9967
Mepronipyrinim	248	20,63	0,9922	0,9921	0,9955	0,9947	0,9994
Chlorothalonil	235	21,05	0,9916	0,9963	0,9960	0,9925	0,9982
Cyprodinil	220	22,00	0,9958	0,9913	0,9928	0,9982	0,9975
Kresoxim-methyl	220	22,20	0,9911	0,9914	0,9951	0,9910	0,9995
Iprodione	220	23,48	0,9907	0,9954	0,9911	0,9922	0,9903
Lufenuron	220	24,61	0,9911	0,9933	0,9954	0,9989	0,9994
Pyriproxyfen	220	25,67	0,9911	0,9921	0,9916	0,9970	0,9988
Propargite	225	26,47	0,9910	0,9922	0,9947	0,9989	0,9966

### **8.3 Εφαρμογή της μεθόδου MSPD σε πραγματικά δείγματα τροφίμων συμβατικής και βιολογικής καλλιέργειας του Νομού Μεσσηνίας**

Η προτεινόμενη μέθοδος εκχύλισης εφαρμόστηκε με επιτυχία σε πραγματικά δείγματα τροφίμων που συλλέχθηκαν στο Νομό Μεσσηνίας. Η επιλογή των συγκεκριμένων κηπευτικών έγινε σύμφωνα με την σπουδαιότητα της καλλιέργειάς τους στο Ν. Μεσσηνίας (Πίνακες 2.1 και 2.2) και περιελάμβανε τα είδη: τομάτα, αγγούρι, μελιτζάνα, κολοκύθι και πιπεριά. Τα δείγματα τροφίμων που συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν ήταν 37 και η συλλογή τους έγινε σε τρεις διαφορετικές περιόδους του έτους 2009 (Ιούλιο, Σεπτέμβριο και Οκτώβριο), σε έξι διαφορετικά σημεία του Ν. Μεσσηνίας (Σχήμα 7.1) και σε συνεργασία με τους παραγωγούς. Συνολικά στην παρούσα εργασία συνεργάστηκαν 15 παραγωγοί εκ των οποίων οι 9 παραγωγοί καλλιεργούσαν σε θερμοκήπια και οι 7 σε υπαίθριες καλλιέργειες (ένας εξ αυτών είχε καλλιέργεια υπαίθρια και θερμοκηπίου). Τα δείγματα βιολογικής καλλιέργειας ελήφθησαν από υπαίθρια καλλιέργεια και θερμοκηπίου (αγγούρι). Σχεδόν το σύνολο των παραγωγών, συγκεκριμένα οι 12 από τους 15 παραγωγούς, δήλωσαν ότι ακολουθούν τους κανόνες της ΟΓΠ δηλαδή την Ολοκληρωμένη Διαχείριση της Παραγωγής. Για την επιλογή και λήψη των δειγμάτων βασικό κριτήριο ήταν και η περίοδος της καλλιέργειας, δηλαδή ελήφθησαν δείγματα στην αρχή, στο μέσον και στο τέλος των καλλιεργειών. Επίσης καταγράφηκαν οι επεμβάσεις με φυτοφάρμακα ανά παραγωγό και καλλιέργεια.

Η ανάλυση αυτών των δειγμάτων αποσκοπούσε στην ανίχνευση τυχόν υπολειμμάτων των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων (Κεφάλαιο 6).

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων ανά τρόφιμο φαίνονται στους Πίνακες 8.8 έως 8.12.



Πίνακας 8.8 Αποτελέσματα αναλύσεων δειγμάτων αγγουριού

Φυτοφάρμακα	MRL (mg/Kg)	Δείγματα Αγγουριού							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Chlorothalonil	1	--	--	--	--	--	--	--	--
Cyprodinil	0.5	--	--	--	--	--	--	--	--
Fenamiphos	0.5	0.43*	--	--	--	0.13*	--	--	--
Fenarimol	0.2	--	--	--	--	--	--	--	--
Iprodione	2	--	--	--	--	--	--	--	--
Kresoxim- methyl	0.05	--	0.08**	0.02*	--	0.06**	--	--	--
Lufenuron	0.2	--	--	0.06*	--	0.11*	0.08*	--	--
Mepronipyrinim	0.01	--	--	--	--	--	--	--	--
Propargite	0.01	--	0.09**	--	--	--	--	--	--
Pyriproxyfen	0.1	--	--	--	--	--	--	--	--
Triadimenol	0.1	--	--	--	--	--	--	--	--

\* δείγματα που περιείχαν υπολείμματα σε συγκεντρώσεις κάτω των ανώτατων επιτρεπτόν ορίων (ΑΟΚ)

\*\* δείγματα που περιείχαν υπολείμματα σε συγκεντρώσεις άνω των ανώτατων επιτρεπτόν ορίων (ΑΟΚ)

-- δείγματα στα οποία δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα



Πίνακας 8.9 Αποτελέσματα αναλύσεων δειγμάτων κολοκυθιού

		Δείγματα Κολοκυθιού				
Φυτοφάρμακα	MRL	1	2	3	4	5
	(mg/Kg)					
Chlorothalonil	0.01	--	--	--	--	--
Cyprodinil	0.5	--	--	--	--	--
Fenamiphos	0.5	--	--	--	--	--
Fenarimol	0.2	--	--	--	--	--
Iprodione	2	--	--	--	--	--
Kresoxim-methyl	0.05	--	0.03*	--	--	--
Lufenuron	0.2	--	--	--	--	--
Mepanipyrim	0.01	--	--	--	--	--
Propargite	0.01	--	--	--	--	--
Pyriproxyfen	0.05	--	--	--	--	--
Triadimenol	0.1	--	--	--	--	--

Πίνακας 8.10 Αποτελέσματα αναλύσεων δειγμάτων μελιτζάνας

		Δείγματα Μελιτζάνας								
Φυτοφάρμακα	MRL	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	(mg/Kg)									
Chlorothalonil	2	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Cyprodinil	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Fenamiphos	0.05	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Fenarimol	0.02	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Iprodione	5	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Kresoxim-methyl	0.5	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Lufenuron	0.2	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Mepanipyrim	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Propargite	2	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Pyriproxyfen	1	--	--	0.02*	--	--	--	--	--	--
Triadimenol	0.1	--	--	--	--	--	--	--	--	--



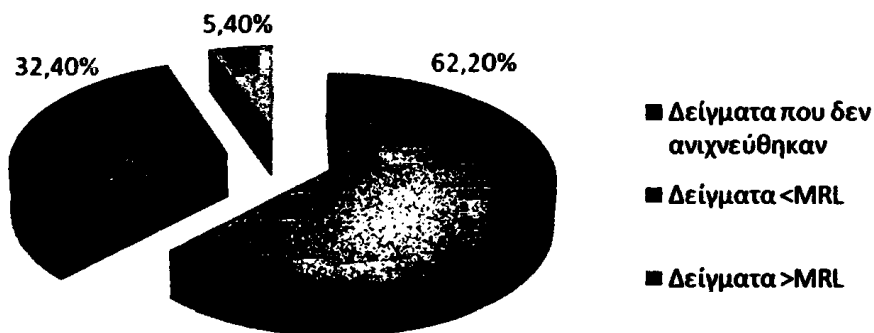
Πίνακας 8.11 Αποτελέσματα αναλύσεων δειγμάτων πιπεριάς

Φυτοφάρμακα	MRL (mg/Kg)	Δείγματα Πιπεριάς			
		1	2	3	4
Chlorothalonil	2	--	--	--	--
Cyprodinil	1	--	--	--	--
Fenamiphos	0.1	--	--	--	--
Fenarimol	0.5	--	--	0.39*	--
Iprodione	5	--	--	--	--
Kresoxim- methyl	1	--	--	--	--
Lufenuron	1	--	--	--	--
Mepanipyrim	0.01	--	--	--	--
Propargite	2	--	--	--	--
Pyriproxyfen	1	--	--	--	--
Triadimenol	0.5	0.19*	--	0.19*	--

Πίνακας 8.12 Αποτελέσματα αναλύσεων δειγμάτων τομάτας

Φυτοφάρμακα	MRL (mg/Kg)	Δείγματα Τομάτας												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
Chlorothalonil	2	--	--	--	--	--	--	--	0.06*	--	--	--	--	--
Cyprodinil	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Fenamiphos	0.05	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Fenarimol	0.5	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Iprodione	5	--	--	--	--	--	0.9*	--	--	--	--	--	--	--
Kresoxim- methyl	0.5	--	--	--	--	0.17*	0.03*	--	--	--	--	--	--	--
Lufenuron	0.5	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Mepanipyrim	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Propargite	2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Pyriproxyfen	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Triadimenol	0.3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Γενικά, όπως φαίνεται στους Πίνακες 8.8 έως 8.12, στο 62,2% των αναλυθέντων δειγμάτων δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα των αναλυόμενων φυτοφαρμάκων. Στο 32,4% των δειγμάτων βρέθηκαν υπολείμματα κάτω του ανώτατου ορίου υπολειμμάτων (<MRL) και στο 5,4% των δειγμάτων ανιχνεύθηκαν υπολείμματα των αναλυόμενων φυτοφαρμάκων σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τα ανώτατα επιτρεπτά όρια (>MRL). Τα παραπάνω φαίνονται σχηματικά στο Γράφημα 8.2.



**Γράφημα 8.2.** Συνολικά αποτελέσματα (%) των ελέγχων των επιλεγμένων τροφίμων για υπολείμματα φυτοφαρμάκων

Τα αποτελέσματα αυτά θεωρούνται αρκετά ικανοποιητικά σε συνδυασμό με τις καταγραφές των επεμβάσεων που έκαναν οι παραγωγοί στις συγκεκριμένες καλλιέργειες και με την υπολειμματικότητα των αντίστοιχων ενώσεων για κάθε είδος τροφίμου.

Τα συνολικά αποτελέσματα των αναλύσεων των 37 δειγμάτων τροφίμων που συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν συνοψίζονται στον Πίνακα 8.13. Το εύρος των συγκεντρώσεων ( $\mu\text{g}/\text{Kg}$ ) των δραστικών ουσιών, που προσδιορίστηκαν, υπολογίστηκαν από τα δείγματα στα οποία ανιχνεύθηκαν κάποιες από τις ενώσεις του μίγματος σε υπολογίσιμες συγκεντρώσεις (άνω του ορίου ποσοτικοποίησης της μεθόδου).

**Πίνακας 8.13** Συνολικά αποτελέσματα των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων που ανιχνεύθηκαν στα 37 δείγματα τροφίμων

Φυτοφάρμακα	Εύρος συγκεντρώσεων <sup>α</sup> (μg/Kg)	Θετικές ανιχνεύσεις <sup>β</sup>	Δείγματα άνω του MRL	Δείγματα κάτω του MRL
Chlorothalonil	0.06	1	--	1
Cyprodinil	δ.α.	--	--	--
Fenamiphos	0.13 – 0.43	2	--	2
Fenarimol	0.39	1	--	1
Iprodione	0.9	1	--	1
Kresoxim- methyl	0.02 – 0.17	6	2	4
Lufenuron	0.06 – 0.11	4	--	4
Mepanipyrim	δ.α.	--	--	--
Propargite	0.09	1	1	--
Pyriproxyfen	0.02	1	--	1
Triadimenol	0.19	2	--	2

<sup>α</sup> Έχουν ληφθεί υπόψη μόνο οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν άνω του ορίου ποσοτικοποίησης

<sup>β</sup> Ο αριθμός των δειγμάτων που ανιχνεύθηκαν υπολείμματα των φυτοφαρμάκων σε συγκεντρώσεις άνω του ορίου ποσοτικοποίησης

δ.α. Δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα δείγμα

Ακολούθως στον Πίνακα 8.14 και στο Γράφημα 8.3 φαίνονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των ελέγχων των δειγμάτων (37 συνολικά) για κάθε επιλεγμένη ένωση.

Σύμφωνα με αυτά τα αποτελέσματα παρατηρούμε ότι το μυκητοκτόνο (κατά του ωιδίου) Kresoxim-methyl αποτελεί την πιο συχνά ανιχνεύσιμη ένωση στα δείγματα των τροφίμων αφού ανιχνεύεται στο μεγαλύτερο ποσοστό δειγμάτων με υπολείμματα σε συγκεντρώσεις κάτω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων (10,8%) και σε συγκεντρώσεις άνω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων (5,4%) ακολουθούμενο από το εντομοκτόνο Lufenuron το οποίο ανιχνεύεται και αυτό στο μεγαλύτερο ποσοστό δειγμάτων με υπολείμματα σε συγκεντρώσεις κάτω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων (10,8%) αλλά δεν ανιχνεύθηκε σε συγκεντρώσεις άνω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων (MRL). Αντίθετα τα δύο μυκητοκτόνα (κατά του βοτρυτή) Cyprodinil και Mepanipyrim δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα δείγμα, κάτι που εξηγείται αφενός από το γεγονός ότι οι δειγματοληψίες έγιναν την καλοκαιρινή και φθινοπωρινή περίοδο



καλλιέργειας, που σημαίνει ότι έχουμε μικρότερες προσβολές βοτρώτη λόγω χαμηλότερων σχετικών υγρασιών, και αφετέρου ότι τελικά οι παραγωγοί ακολουθούν τις ημερομηνίες επέμβασης-συγκομιδής και επίσης δείχνουν μια ιδιαίτερη προτίμηση στο «παλαιότερο» μυκητοκτόνο Iprodione, το οποίο ανιχνεύθηκε σε ένα (1) δείγμα σε συγκεντρώσεις κάτω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων (2,7%). Επίσης το εντομοκτόνο-ακαρεοκτόνο Propargite ανιχνεύεται σε ένα δείγμα (2,7%) αλλά σε συγκέντρωση άνω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων.

**Πίνακας 8.14** Αποτελέσματα ελέγχου των επιλεγμένων τροφίμων ανά αναλυτέα ένωση

Φυτοφάρμακα	Αριθμός δειγμάτων	δ.α. <sup>α</sup>	δ.α. % <sup>β</sup>	<MRL <sup>γ</sup>	<MRL % <sup>δ</sup>	>MRL <sup>ε</sup>	>MRL % <sup>στ</sup>
Chlorothalonil	37	36	97.3	1	2.7	0.0	0.0
Cyprodinil	37	37	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fenamiphos	37	35	94.6	2	5.4	0.0	0.0
Fenarimol	37	36	97.3	1	2.7	0.0	0.0
Iprodione	37	36	97.3	1	2.7	0.0	0.0
Kresoxim-methyl	37	31	83.8	4	10.8	2	5.4
Lufenuron	37	33	89.2	4	10.8	0.0	0.0
Mepanipyrim	37	37	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Propargite	37	36	97.3	0.0	0.0	1	2.7
Pyriproxyfen	37	36	97.3	1	2.7	0.0	0.0
Triadimenol	37	35	94.6	2	5.4	0.0	0.0

<sup>α</sup> δ.α. : αριθμός δειγμάτων στα οποία δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα

<sup>β</sup> δ.α. % : ποσοστό δειγμάτων (%) στα οποία δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα

<sup>γ</sup><MRL : αριθμός δειγμάτων που περιείχαν υπολείμματα σε συγκεντρώσεις κάτω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων

<sup>δ</sup><MRL % : ποσοστό δειγμάτων (%) με υπολείμματα σε συγκεντρώσεις κάτω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων

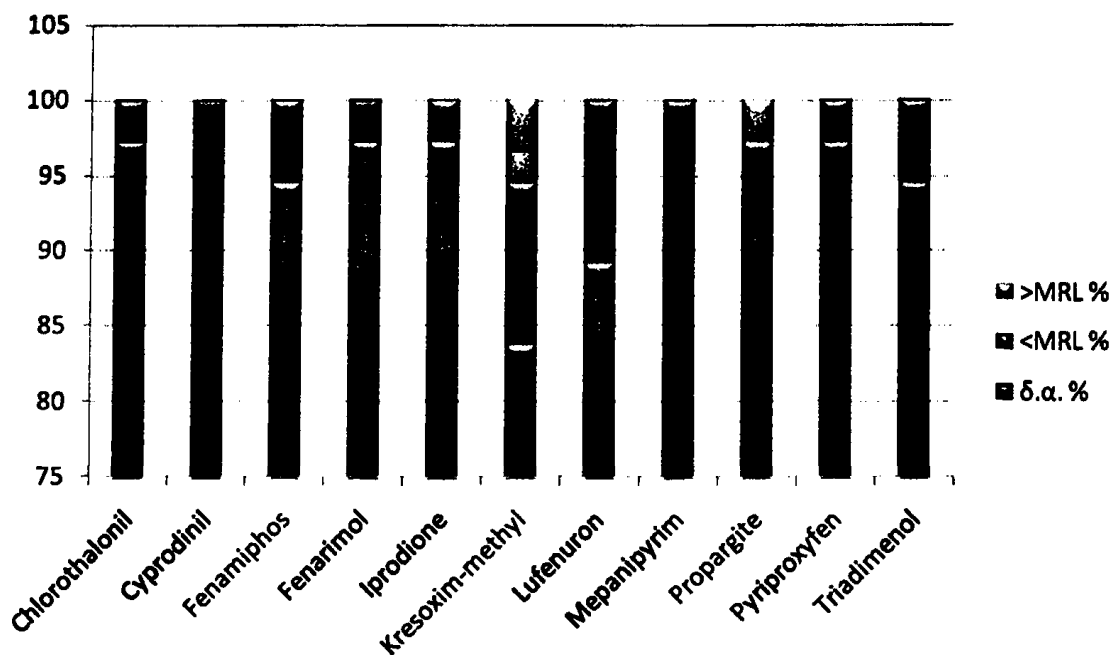
<sup>ε</sup>>MRL : αριθμός δειγμάτων που περιείχαν υπολείμματα σε συγκεντρώσεις άνω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων

<sup>στ</sup>>MRL % : ποσοστό δειγμάτων (%) με υπολείμματα σε συγκεντρώσεις άνω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων

Η κατάταξη των φυτοφαρμάκων με βάση τη συχνότητα ανίχνευσης έχει ως εξής: μετά το Kresoxim-methyl (16,2%), ακολουθούν το Lufenuron (10,8%), τα Fenamiphos και Triadimenol με (5,4%), τα Propargite, Fenarimol, Iprodione,



Pyriproxyfen με (2,7%) και τέλος δεν ανιχνεύθηκαν τα Cyprodinil και Merpanipyrim (Γράφημα 8.3).



**Γράφημα 8.3** Γραφική παράσταση του ποσοστού (%) των δειγμάτων τροφίμων που περιείχαν υπολείμματα των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων ανά αναλυτέα ένωση

Οι υπερβάσεις των ανώτατων επιτρεπτών ορίων καταλοίπων (MRL), όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.15 και στο Γράφημα 8.4 παρατηρήθηκαν για τα Kresoxim-methyl και Propargite μόνο σε δείγματα αγγουριού.

Με βάση τα αποτελέσματα ανίχνευσης των επιλεγμένων ενώσεων ανά είδος τροφίμου έχουμε το αγγούρι με το μεγαλύτερο ποσοστό ανιχνευθέντων φυτοφαρμάκων (75%) και ακολουθούν η πιπεριά (50%), η τομάτα (27,3%), το κολοκύθι (20%) και τέλος η μελιτζάνα (11,1%) (Πίνακας 8.15). Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα κρίνονται ικανοποιητικά αφενός σύμφωνα με τις καταγραφείσες επεμβάσεις στις καλλιέργειες αυτές και αφετέρου λόγω της φύσης της κάθε καλλιέργειας.

Ειδικότερα όσον αφορά την καλλιέργεια του αγγουριού, αυτή χαρακτηρίζεται από γρήγορους ρυθμούς ωρίμανσης των καρπών με συνέπεια να μεσολαβούν μικρότερα χρονικά διαστήματα μεταξύ χημικής επέμβασης και συγκομιδής συγκριτικά με τις άλλες καλλιέργειες πλην της κολοκυθιάς. Γι' αυτό το λόγο έχουμε την παρουσία, σε 2 από τα 8 δείγματα, του εντομοκτόνου-νηματοδοκτόνου Fenamiphos το οποίο εφαρμόζεται με την φύτευση αλλά έχει υπολειμματική δράση 60 ημερών καθώς επίσης και του ακαρεοκτόνου Propargite του οποίου η υπολειμματική



δράση είναι 14-21 ημέρες. Επίσης στο αγγούρι ανιχνεύθηκαν σε 4 δείγματα το εντομοκτόνο Lufenuron και το μυκητοκτόνο Kresoxim-methyl των οποίων υπολειμματική δράση είναι 7 και 3 ημέρες αντίστοιχα (Πίνακας 8.8).

**Πίνακας 8.15** Αποτελέσματα ανίχνευσης των επιλεγμένων ενώσεων ανά είδος τροφίμου

Είδος τροφίμου	Αριθμός δειγμάτων	δ.α. <sup>α</sup>	δ.α. % <sup>β</sup>	<MRL <sup>γ</sup>	<MRL % <sup>δ</sup>	>MRL <sup>ε</sup>	>MRL % <sup>στ</sup>
Αγγούρι	8	2	25.0	4	50.0	2	25.0
Κολοκόθι	5	4	80.0	1	20.0	0.0	0.0
Μελιτζάνα	9	8	88.9	1	11.1	0.0	0.0
Πιπεριά	4	2	50.0	2	50.0	0.0	0.0
Τομάτα	11	7	63.6	4	36.4	0.0	0.0

<sup>α</sup> δ.α. : αριθμός δειγμάτων στα οποία δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα

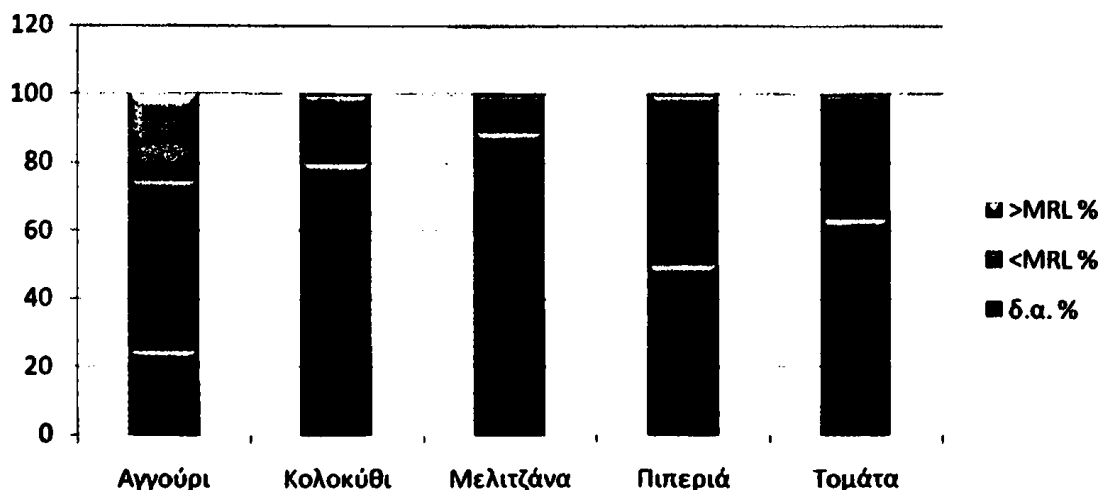
<sup>β</sup> δ.α. % : ποσοστό δειγμάτων (%) στα οποία δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα

<sup>γ</sup><MRL : αριθμός δειγμάτων που περιείχαν υπολείμματα σε συγκεντρώσεις κάτω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων

<sup>δ</sup><MRL % : ποσοστό δειγμάτων (%) με υπολείμματα σε συγκεντρώσεις κάτω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων

<sup>ε</sup>>MRL : αριθμός δειγμάτων που περιείχαν υπολείμματα σε συγκεντρώσεις άνω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων

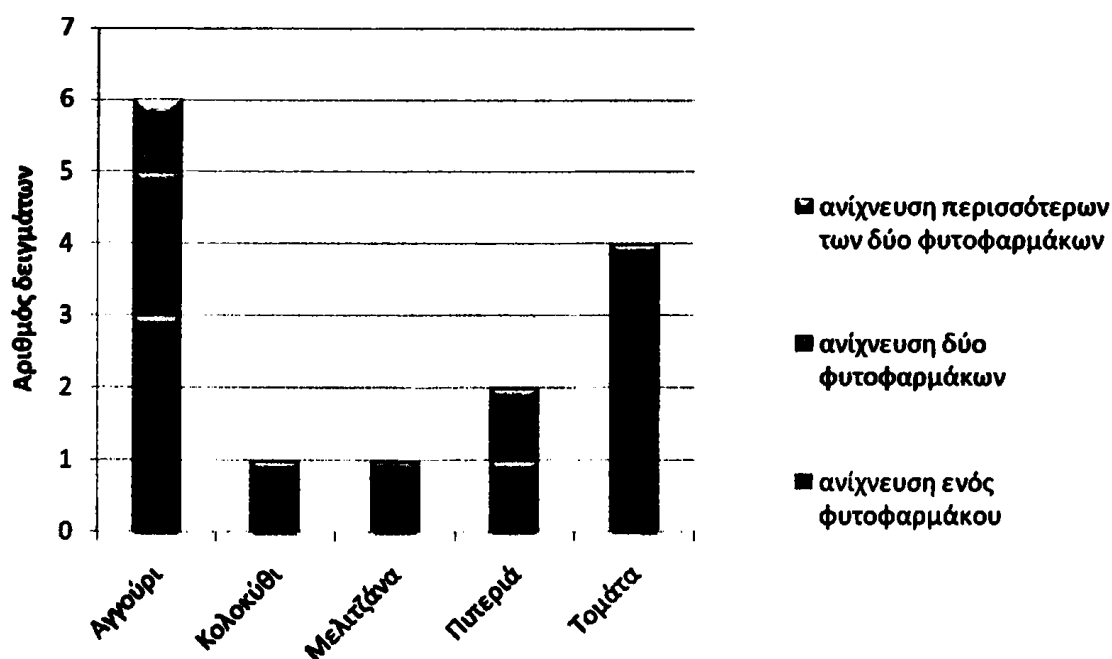
<sup>στ</sup>>MRL % : ποσοστό δειγμάτων (%) με υπολείμματα σε συγκεντρώσεις άνω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων



**Γράφημα 8.4.** Γραφική παράσταση του ποσοστού (%) των δειγμάτων τροφίμων που περιείχαν υπολείμματα των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων ανά είδος τροφίμου

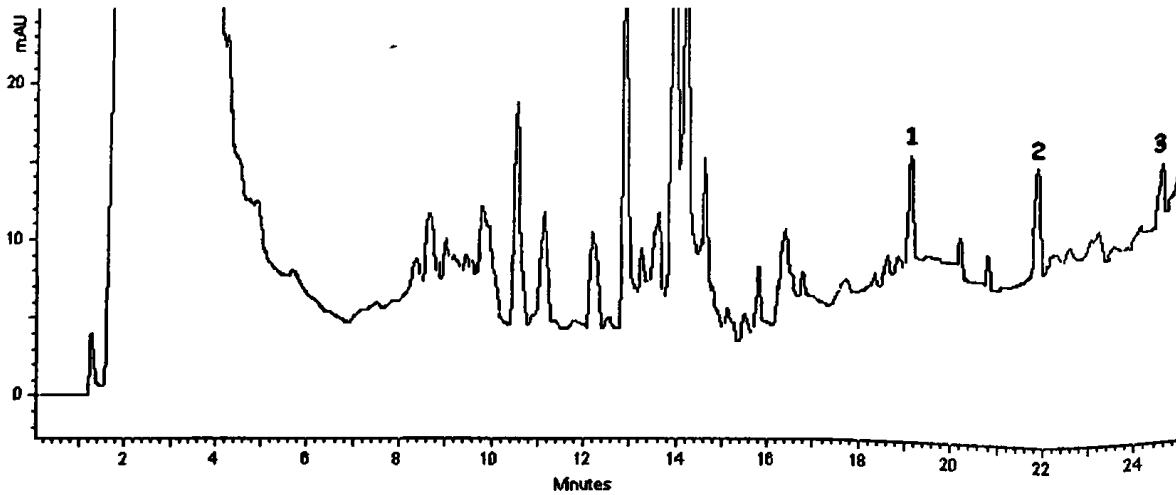


Στη τομάτα, που είναι η μεγαλύτερη σε έκταση καλλιέργεια κηπευτικών στο Ν. Μεσσηνίας, το ποσοστό των δειγμάτων στα οποία δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα είναι 63,6%, ενώ και τα ανιχνευθέντα υπολείμματα βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις κάτω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων (MRL). Το υψηλό ποσοστό (50%) που βρέθηκε στην πιπεριά οφείλεται κυρίως στον μικρό αριθμό δειγμάτων (4) το οποίο προερχόταν από μόνο 2 παραγωγούς. Αντίθετα τόσο στο κολοκύθι όσο και στη μελιτζάνα τα αποτελέσματα είναι θετικά, κυρίως στο κολοκύθι, ο βιολογικός κύκλος της καλλιέργειας του οποίου είναι παρόμοιος με του αγγουριού, η ανίχνευση ενός φυτοφαρμάκου (Kresoxim-methyl) κάτω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων σε ένα μόνο δείγμα από τα συνολικά 4 κρίνεται σαν αποτέλεσμα ικανοποιητικό.



Γράφημα 8.5 Γραφική παράσταση του αριθμού των αναλυθέντων δειγμάτων ανά τρόφιμο που περιείχαν μόνο ένα φυτοφάρμακο ή περισσότερα από τα επιλεχθέντα

Σύμφωνα με το Γράφημα 8.5 σαν πιο επιβαρημένο τρόφιμο από άποψη ανίχνευσης υπολειμμάτων κρίνεται το αγγούρι στο οποίο όχι μόνο βρέθηκαν τα περισσότερα σε αριθμό δείγματα με υπολείμματα φυτοφαρμάκων, αλλά επίσης εδώ συναντάμε και τα περισσότερα δείγματα με δύο ανιχνευθέντα φυτοφάρμακα ανά δείγμα όπως και ένα δείγμα στο οποίο ανιχνεύθηκαν περισσότερα των δύο φυτοφάρμακα και συγκεκριμένα τρία (Σχήμα 8.2).



**Σχήμα 8.2** HPLC-UV/DAD χρωματογράφημα ενός δείγματος (υπ' αριθμ. 6) αγγουριού, από καλλιέργεια θερμοκηπίου, όπου ανιχνεύτηκαν τα φυτοφάρμακα fenamiphos, kresoxim-methyl, και lufenuron σε συγκεντρώσεις 130.0, 60.0 και 110.0 μg/Kg αντίστοιχα (Πίνακας 8.8), μετά την εκχύλιση με τη μέθοδο MSPD: (1) fenamiphos (2) kresoxim-methyl, (3) lufenuron (Χρωματογραφικές συνθήκες: Discovery C18 (250 x 4.6mm ID: 5μm) στήλη; κινητή φάση: ακετονιτρίλιο/νερό; ρυθμός ροής: 1ml/λεπτό; ανιχνευτής UV/DAD ρυθμισμένος σε μήκος κύματος 220 nm; οι συνθήκες της βαθμωτής έκλυσης αναφέρονται στην παράγραφο 8.1.)

**Πίνακας 8.16** Αποτελέσματα ανίχνευσης των επιλεγμένων ενώσεων ανά είδος καλλιέργειας

Είδος καλλιέργειας	Αριθμός δειγμάτων	δ.α. <sup>α</sup>	δ.α. % <sup>β</sup>	<MRL <sup>γ</sup>	<MRL % <sup>δ</sup>	>MRL <sup>ε</sup>	>MRL % <sup>στ</sup>
Υπαίθρια	10	6	60.0	4	40.0	0.0	0.0
Θερμοκηπίου	17	7	41.2	8	47.0	2	11.8
Βιολογική	9	9	100.0	0	0.0	0.0	0.0

<sup>α</sup> δ.α. : αριθμός δειγμάτων στα οποία δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα

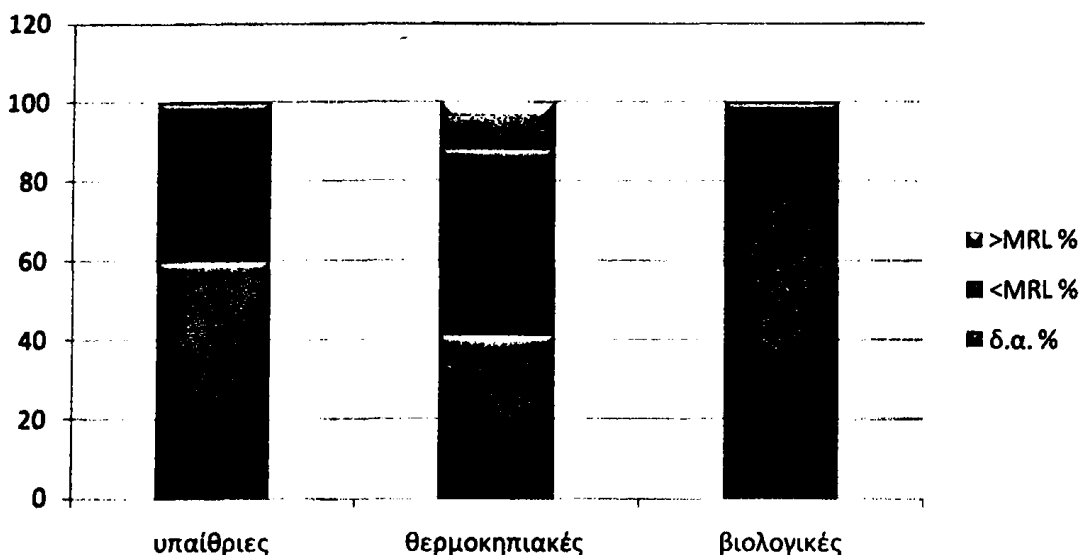
<sup>β</sup> δ.α. % : ποσοστό δειγμάτων (%) στα οποία δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα

<sup>γ</sup> <MRL : αριθμός δειγμάτων που περιείχαν υπολείμματα σε συγκεντρώσεις κάτω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων

<sup>δ</sup> <MRL % : ποσοστό δειγμάτων (%) με υπολείμματα σε συγκεντρώσεις κάτω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων

<sup>ε</sup> >MRL : αριθμός δειγμάτων που περιείχαν υπολείμματα σε συγκεντρώσεις άνω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων

<sup>στ</sup> >MRL % : ποσοστό δειγμάτων (%) με υπολείμματα σε συγκεντρώσεις άνω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων



Γράφημα 8.6 Γραφική παράσταση του ποσοστού (%) των δειγμάτων τροφίμων που περιείχαν υπολείμματα των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων ανά είδος καλλιέργειας

Σύμφωνα με τον Πίνακα 8.16 στα δείγματα που προέρχονται από βιολογικές καλλιέργειες δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε κανένα τρόφιμο. Αντίθετα πιο επιβαρυσμένα ευρέθησαν τα δείγματα που προέρχονταν από θερμοκηπιακές καλλιέργειες και συγκεκριμένα σε 10 δείγματα από τα 17 συνολικά (58,8%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων και ειδικότερα το 47% βρέθηκε με συγκεντρώσεις υπολειμμάτων κάτω από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια ενώ το 11,8% άνω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων. Αυτό οφείλεται κυρίως στα δείγματα αγγουριού, η καλλιέργειά του είναι κυρίως θερμοκηπιακή, τα οποία όπως προαναφέρθηκε βρέθηκαν ως τα πιο επιβαρυσμένα δείγματα. Βεβαίως και στα δείγματα από υπαίθριες καλλιέργειες το ποσοστό των δειγμάτων στα οποία ανιχνεύθηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων ήταν αρκετά υψηλό και συγκεκριμένα ήταν 40% αλλά σε αυτά δεν βρέθηκε κανένα δείγμα το οποίο να υπερβαίνει τα ανώτατα επιτρεπτά όρια υπολειμμάτων.

Τέλος όσον αφορά τους παραγωγούς που συνεργάστηκαν στην συγκεκριμένη εργασία, αξίζει να αναφερθεί ότι οι νεώτεροι σε ηλικία και οι παραγωγοί της Δυτικής Μεσοσηνίας, είναι αυτοί που προσπαθούν να κινηθούν στα πλαίσια της Ορθής Γεωργικής Πρακτικής, αναζητώντας πληροφορίες και οδηγίες για την σωστή φυτοπροστασία και τη λελογισμένη χρήση των φυτοπροστατευτικών ουσιών, συγκριτικά με τους μεγαλύτερους σε ηλικία.

## 8.4 Εκτίμηση επικινδυνότητας

Υπάρχει μια καθιερωμένη διαδικασία βάσει της οποίας μπορεί να γίνει η εκτίμηση του κινδύνου από τη διατροφική λήψη των υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων από τους καταναλωτές. Συγκεκριμένα η διαδικασία αυτή μπορεί να διαχωριστεί σε τέσσερα βασικά βήματα:

1. Προσδιορισμός βλαπτικότητας, όπου καθορίζονται οι ιδιότητες του φυτοπροστατευτικού προϊόντος που θα μπορούσαν να προκαλέσουν προβλήματα.
2. Προσδιορισμός της σχέσης δόση / τοξικολογική απόκριση, το αποτέλεσμα της οποίας θα είναι η εκτίμηση ενός επιπέδου ανθρώπινης έκθεσης που δεν θα έχει σημαντικές αρνητικές επιπτώσεις για την ανθρώπινη υγεία.
3. Εκτίμηση των επιπέδων πρόσληψης / έκθεσης από τους καταναλωτές.
4. Χαρακτηρισμός του κινδύνου που συγκρίνει την εκτιμώμενη ή πιθανή πρόσληψη με την «ασφαλή» πρόσληψη, η οποία προκύπτει από τον προσδιορισμό της σχέσης δόση / τοξικολογική απόκριση (βήμα 2<sup>ο</sup>) (Renwick, 2002).

Ακολούθως γίνεται μια προσέγγιση για την εκτίμηση επικινδυνότητας (risk assessment), σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις αναλύσεις στα υπό μελέτη τρόφιμα. Για την αποτίμηση λοιπόν της πρόσληψης μιας χημικής ένωσης, η οποία είναι παρούσα σε κάποιο είδος τροφίμου, είναι απαραίτητη η γνώση τόσο των δεδομένων που αφορούν τα υπολείμματα της χημικής ένωσης στο συγκεκριμένο τρόφιμο όσο και αυτών που αφορούν τη γενική/εθνική κατανάλωσή του. Τα πρώτα μας παρέχουν πληροφορίες για την ύπαρξη ή όχι της συγκεκριμένης χημικής ένωσης και επίσης για την συγκέντρωσή της στο τρόφιμο. Τα δεδομένα κατανάλωσης-πρόσληψης παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την ποσότητα του τροφίμου που καταναλώνεται από κάθε μονάδα καταναλωτή ή από ολόκληρο τον πληθυσμό. Τα δύο είδη δεδομένων ακολούθως μπορούν να συνδυαστούν για την τελική εκτίμηση της πρόσληψης μιας συγκεκριμένης χημικής ένωσης από ένα τρόφιμο.

Η έκταση της επικινδυνότητας από τη διατροφική πρόσληψη υπολειμμάτων χημικών ενώσεων μπορεί να εκτιμηθεί με τη συσχέτιση της ημερήσιας αποδεκτής δόσης (Acceptable Daily Intake, ADI) για τον προσδιορισμό της χρόνιας διατροφικής έκθεσης ή της δόσης αναφοράς οξείας επίδρασης (Acute Reference Dose, ARfD) για τον προσδιορισμό της οξείας διατροφικής έκθεσης σύμφωνα με τα επίπεδα των υπολειμμάτων στα δείγματα τροφίμων που αναλύθηκαν και σε συνδυασμό με τα ανώτατα όρια καταλοίπων (MRLs) (Πίνακες 8.8-8.12 και 8.17).



**Πίνακας 8.17** Ημερήσια αποδεκτή δόση (ADI)<sup>a</sup> και οξεία δόση αναφοράς (ARfD)<sup>a</sup> των επιλεχθέντων φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα που εξετάστηκαν

<b>Φυτοφάρμακα</b>	<b>ADI</b> (mg/Kg σωματικού βάρους/ημέρα)	<b>ARfD</b> (mg/Kg σωματικού βάρους/ημέρα)
<b>Chlorothalonil</b>	0.015	0.6
<b>Cyprodinil</b>	0.03	--
<b>Fenamiphos</b>	0.0008	0.0025
<b>Fenarimol</b>	0.01	0.02
<b>Iprodione</b>	0.06	--
<b>Kresoxim-methyl</b>	0.4	--
<b>Lufenuron</b>	0.015	--
<b>Mepanipyrim</b>	0.02	--
<b>Propargite</b>	0.007	0.03
<b>Pyriproxyfen</b>	0.1	10
<b>Triadimenol</b>	0.05	0.05

<sup>a</sup> :Pesticide Properties Database (PPDB), University of Hertfordshire, UK, 2009.

Οι ημερήσιες αποδεκτές δόσεις (ADI) έχουν προσδιοριστεί για όλα τα φυτοφάρμακα του μίγματος, ενώ αντίθετα οι δόσεις αναφοράς οξείας επίδρασης (ARfD) δεν έχουν θεσπιστεί ακόμη, για όλες τις μελετώμενες ενώσεις κυρίως λόγω της χαμηλής τοξικότητας των συγκεκριμένων ενώσεων (PPDB 2009; European Commission 2009; European Food Safety Authority 2010).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο 62,2% των αναλυθέντων δειγμάτων δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα των αναλυόμενων φυτοφαρμάκων, στο 32,4% των δειγμάτων βρέθηκαν υπολείμματα κάτω του ανώτατου ορίου υπολειμμάτων (<MRL) και στο 5,4% των δειγμάτων ανιχνεύτηκαν υπολείμματα των αναλυόμενων φυτοφαρμάκων σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τα ανώτατα επιτρεπτά όρια (>MRL).

Επίσης σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων τα φυτοφάρμακα που ανιχνεύθηκαν συχνότερα ήταν το Kresoxim-methyl (16,2%), το οποίο και αποτελεί την πιο συχνά ανιχνεύσιμη ένωση στα δείγματα των τροφίμων αφού ανιχνεύεται στο μεγαλύτερο ποσοστό δειγμάτων με υπολείμματα σε συγκεντρώσεις κάτω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων (10,8%) και σε συγκεντρώσεις άνω των ανώτατων



επιτρεπτών ορίων (5,4%) και το Lufenuron (10,8%). Για τα συγκεκριμένα φυτοφάρμακα δεν έχουν θεσπιστεί οι δόσεις αναφοράς οξείας επίδρασης (ARfD) και έτσι δεν μπορεί να γίνει εκτίμηση για τον κίνδυνο οξείας διατροφικής έκθεσης που ενέχει η διατροφική πρόσληψη των υπολειμμάτων τους στα τρόφιμα.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω θεωρήθηκε σκόπιμο να μην πραγματοποιηθεί μελέτη της οξείας επικινδυνότητας αλλά να γίνει μια εκτίμηση της χρόνιας επικινδυνότητας για τα ανιχνευθέντα φυτοφάρμακα στα τρόφιμα.

Η εκτίμηση λοιπόν της επικινδυνότητας έγινε με μια απλή ντετερμινιστική προσέγγιση (Tsoutsi, Konstantinou et al. 2008; Amvrrazi and Albanis 2009; Μπότη 2009) όπως αυτή προτείνεται στην οδηγία του WHO (GEMS/Food 2006). Ουσιαστικά γίνεται μια εκτίμηση του δείκτη NEDI (National Estimated Daily Intake, Εθνικά Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη), ο οποίος στη συνέχεια συγκρίνεται με τον δείκτη ADI για όλα τα ανιχνευθέντα φυτοφάρμακα και το αποτέλεσμα εκφράζεται σε επί τοις εκατό ποσοστό της αποδεκτής ημερήσιας πρόσληψης, ADI. Η Εθνικά Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (NEDI) αποτελεί μια καλύτερη εκτίμηση και επιτρέπει, με μεγάλο βαθμό ακρίβειας, την πρόβλεψη του ποσοστού λήψης υπολειμμάτων μέσω της τροφής, αφού βασίζεται σε πιο ρεαλιστικά δεδομένα χρησιμοποιώντας την ποσότητα του φυτοφαρμάκου που βρίσκεται μετά από έλεγχο του συγκεκριμένου τροφίμου (Τσούτση Χ., 2008).

Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων που ανιχνεύθηκαν στα επιλεγμένα τρόφιμα στη μέση τιμή τους αλλά και το 5ο και 95ο εκατοστημόριο του εύρους των τιμών ώστε να υπάρξει μια εκτίμηση στην καλύτερη αλλά και στη χειρότερη περίπτωση, αντίστοιχα (GEMS/Food, 1997). Όσον αφορά τα δείγματα στα οποία οι συγκεντρώσεις ήταν κάτω των ορίων ανίχνευσης, θεωρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις ήταν ίσες με το μισό του ορίου ανίχνευσης ( $ND=1/2 LOD$ ). Η εκτίμηση επικινδυνότητας έγινε για ενήλικα με ένα μέσο σωματικό βάρος 60 Kg, βάσει των κανονισμών από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (Hamey and Harris, 1999; Sun F. et al. 2005; Μπότη 2009).

Τέλος, για την εκτίμηση της ημερήσιας πρόσληψης των υπολειμμάτων απαραίτητη είναι η γνώση της ημερήσιας κατανάλωσης των επιλεγμένων τροφίμων βασισμένη στις διατροφικές συνήθειες κάθε έθνους. Επειδή γίνεται εκτίμηση της χρόνιας έκθεσης θα πρέπει και οι διατροφικές συνήθειες να αντικατοπτρίζουν το βάθος του χρόνου. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκαν οι μέσες τιμές της ημερήσιας



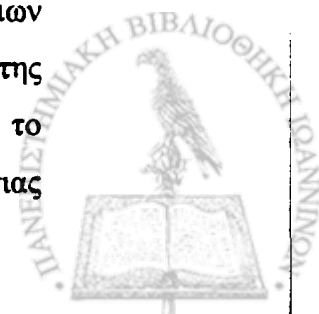
επιτρεπτών ορίων (5,4%) και το Lufenuron (10,8%). Για τα συγκεκριμένα φυτοφάρμακα δεν έχουν θεσπιστεί οι δόσεις αναφοράς οξείας επίδρασης (ARfD) και έτσι δεν μπορεί να γίνει εκτίμηση για τον κίνδυνο οξείας διατροφικής έκθεσης που ενέχει η διατροφική πρόσληψη των υπολειμμάτων τους στα τρόφιμα.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω θεωρήθηκε σκόπιμο να μην πραγματοποιηθεί μελέτη της οξείας επικινδυνότητας αλλά να γίνει μια εκτίμηση της χρόνιας επικινδυνότητας για τα ανιχνευθέντα φυτοφάρμακα στα τρόφιμα.

Η εκτίμηση λοιπόν της επικινδυνότητας έγινε με μια απλή ντετερμινιστική προσέγγιση (Tsoutsis, Konstantinou et al. 2008; Amvrasi and Albanis 2009; Μπότη 2009) όπως αυτή προτείνεται στην οδηγία του WHO (GEMS/Food 2006). Ουσιαστικά γίνεται μια εκτίμηση του δείκτη NEDI (National Estimated Daily Intake, Εθνικά Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη), ο οποίος στη συνέχεια συγκρίνεται με τον δείκτη ADI για όλα τα ανιχνευθέντα φυτοφάρμακα και το αποτέλεσμα εκφράζεται σε επί τοις εκατό ποσοστό της αποδεκτής ημερήσιας πρόσληψης, ADI. Η Εθνικά Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (NEDI) αποτελεί μια καλύτερη εκτίμηση και επιτρέπει, με μεγάλο βαθμό ακρίβειας, την πρόβλεψη του ποσοστού λήψης υπολειμμάτων μέσω της τροφής, αφού βασίζεται σε πιο ρεαλιστικά δεδομένα χρησιμοποιώντας την ποσότητα του φυτοφαρμάκου που βρίσκεται μετά από έλεγχο του συγκεκριμένου τροφίμου (Τσούτση Χ., 2008).

Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων που ανιχνεύθηκαν στα επιλεγμένα τρόφιμα στη μέση τιμή τους αλλά και το 5ο και 95ο εκατοστημόριο του εύρους των τιμών ώστε να υπάρξει μια εκτίμηση στην καλύτερη αλλά και στη χειρότερη περίπτωση, αντίστοιχα (GEMS/Food, 1997). Όσον αφορά τα δείγματα στα οποία οι συγκεντρώσεις ήταν κάτω των ορίων ανίχνευσης, θεωρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις ήταν ίσες με το μισό του ορίου ανίχνευσης ( $ND=1/2 LOD$ ). Η εκτίμηση επικινδυνότητας έγινε για ενήλικα με ένα μέσο σωματικό βάρος 60 Kg, βάσει των κανονισμών από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (Hamey and Harris, 1999; Sun F. et al. 2005; Μπότη 2009).

Τέλος, για την εκτίμηση της ημερήσιας πρόσληψης των υπολειμμάτων απαραίτητη είναι η γνώση της ημερήσιας κατανάλωσης των επιλεγμένων τροφίμων βασισμένη στις διατροφικές συνήθειες κάθε έθνους. Επειδή γίνεται εκτίμηση της χρόνιας έκθεσης θα πρέπει και οι διατροφικές συνήθειες να αντικατοπτρίζουν το βάθος του χρόνου. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκαν οι μέσες τιμές της ημερήσιας



κατανάλωσης των επιλεγμένων τροφίμων. Τα πρότυπα κατανάλωσης τροφίμων διαφέρουν σημαντικά από χώρα σε χώρα οπότε θα πρέπει να χρησιμοποιούνται στοιχεία αντίστοιχα της χώρας κατανάλωσης του τροφίμου. Όμως, για την εκτίμηση της πρόσληψης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε Εθνικό επίπεδο, χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα μέσης κατανάλωσης τροφίμων που δίνονται στον ισολογισμό τροφίμων του FAO. Αυτά τα δεδομένα, ταξινομούνται σε πέντε μεγάλες κατηγορίες βάσει της τοπικής διαίτας (Μέση Ανατολή, Άπω Ανατολή, Αφρική, Λατινική Αμερική και Ευρώπη). Στην συνέχεια, για την καλύτερη και ακριβέστερη εκτίμηση της πρόσληψης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε διεθνές επίπεδο, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας έχει επανεκτιμήσει και διευρύνει αυτές τις κατηγορίες ώστε να αντιπροσωπεύονται όσο το δυνατόν καλύτερα οι διαφορετικοί πολιτισμοί και τόποι του κόσμου. Σ' αυτή τη μελέτη χρησιμοποιήθηκε η τελευταία βάση δεδομένων του WHO (Van der Velde-Koerts, 2007).

Ο υπολογισμός του δείκτη NEDI προκύπτει από την παρακάτω εξίσωση:

$$NEDI = LR_i \times Fi / b.w.$$

όπου:

$LR_i$  = Επίπεδο υπολειμμάτων φυτοφαρμάκου (mg/kg)

$Fi$  = Τοπική κατανάλωση τροφίμου βάσει του GMES/Food (g/ημέρα)

b.w. = Μέσο ανθρώπινο βάρος

Αποτελεί δηλαδή το άθροισμα των γινομένων των επιπέδων υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα διάφορα τρόφιμα εκφρασμένων σε mg/kg, επί τη μέση ημερήσια κατ' άτομο κατανάλωση του υπ' όψιν τροφίμου εκφρασμένη σε g/άτομο/ημέρα. Για να καταστεί δυνατή η σύγκριση με τον δείκτη ADI, που εκφράζεται σε mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα, η NEDI διαιρείται με το εκτιμώμενο μέσο ανθρώπινο βάρος (60 kg).

Στους Πίνακες 8.18-8.20 συνοψίζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την αξιολόγηση της επικινδυνότητας της χρόνιας έκθεσης από τη διατροφική πρόσληψη υπολειμμάτων των ανιχνευθέντων φυτοφαρμάκων, υπολογισμένη για έναν ενήλικα με μέσο σωματικό βάρος 60 kg στο 5ο και 95ο εκατοστημόριο του εύρους των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων καθώς και στη μέση τιμή τους.





**Πίνακας 8.18** Ημερήσια πρόσληψη ανά άτομο (μg/ημέρα) και % ADI των φυτοφαρμάκων, στο 5<sup>ο</sup> εκατοστημόριο των συγκεντρώσεων που ανιχνεύθηκαν στα επλεγμένα τρόφιμα

Είδος τροφίμου	Φυτοφάρμακο	Υπολείμματα (μg/Kg)	MRL (μg/Kg)	ADI (μg/Kg σωματικού βάρους/ ημέρα)	Κατανάλωση τροφίμου (g/ ημέρα)	Ημερήσια πρόσληψη φυτοφαρμάκου (μg/Kg σωματικού βάρους/ ημέρα)	% ADI
Αγγούρι	Kresoxim-methyl	0.65	50	400	12.7	0.0001	0.01
Αγγούρι	Fenamiphos	2.25	500	0.8	12.7	0.001	0.06
Αγγούρι	Lufenuron	2.40	200	1.5	12.7	0.001	0.03
Αγγούρι	Propargite	0.50	10	7	12.7	0.0001	0.01
Κολοκύθι	Kresoxim-methyl	2.40	50	400	8.3	0.0001	0.01
Μελιτζάνα	Pyriproxyfen	1.10	1000	100	17.5	0.0001	0.01
Πιπεριά	Fenarimol	0.90	500	10	14.9	0.0001	0.01
Πιπεριά	Triadimenol	0.60	500	50	14.9	0.0001	0.01
Τομάτα	Chlorothalonil	2.35	2000	15	185	0.007	0.05
Τομάτα	Iprodione	1.05	5000	60	185	0.003	0.01
Τομάτα	Kresoxim-methyl	1.85	500	400	185	0.006	0.01

**Πίνακας 8.19** Ημερήσια πρόσληψη ανά άτομο (μg/ημέρα) και % ADI των φυτοφαρμάκων, στη μέση τιμή των συγκεντρώσεων που ανιχνεύθηκαν στα επλεγμένα τρόφιμα

Είδος τροφίμου	Φυτοφάρμακο	Υπολείμματα (μg/Kg)	MRL (μg/Kg)	ADI (μg/Kg) σωματικού βάρους/ ημέρα	Κατανάλωση τροφίμου (g/ ημέρα)	Ημερήσια πρόσληψη φυτοφαρμάκου (μg/Kg σωματικού βάρους/ ημέρα)	% ADI
Αγγούρι	Kresoxim-methyl	0.65	50	400	12.7	0.0001	0.01
Αγγούρι	Fenamiphos	2.25	500	0.8	12.7	0.001	0.06
Αγγούρι	Lufenuron	31.20	200	1.5	12.7	0.007	0.44
Αγγούρι	Propargite	0.50	10	7	12.7	0.0001	0.01
Κολοκύθι	Kresoxim-methyl	2.40	50	400	8.3	0.0001	0.01
Μελιτζάνα	Pyriproxyfen	1.10	1000	100	17.5	0.0001	0.01
Πιπεριά	Fenarimol	0.90	500	10	14.9	0.0001	0.01
Πιπεριά	Triadimenol	95.30	500	50	14.9	0.024	0.01
Τομάτα	Chlorothalonil	2.35	2000	15	185	0.007	0.05
Τομάτα	Iprodione	1.05	5000	60	185	0.003	0.01
Τομάτα	Kresoxim-methyl	1.85	500	400	185	0.006	0.01

**Πίνακας 8.20** Ημερήσια πρόσληψη ανά άτομο (μg/ημέρα) και % ADI των φυτοφαρμάκων, στο 95<sup>ο</sup> εκατοστημόριο των συγκεντρώσεων που ανιχνεύθηκαν στα επλεγμένα τρόφιμα

Είδος τροφίμου	Φυτοφάρμακο	Υπολείμματα (μg/Kg)	MRL (μg/Kg)	ADI (μg/Kg σωματικού βάρους/ ημέρα)	Κατανάλωση τροφίμου (g/ ημέρα)	Ημερήσια πρόσληψη φυτοφαρμάκου (μg/Kg σωματικού βάρους/ ημέρα)	% ADI
Αγγούρι	Kresoxim-methyl	73.00	50	400	12.7	0.015	0.01
Αγγούρι	Fenamiphos	325.00	500	0.8	12.7	0.069	8.60
Αγγούρι	Lufenuron	99.50	200	1.5	12.7	0.021	1.40
Αγγούρι	Propargite	58.68	10	7	12.7	0.012	0.18
Κολοκύθι	Kresoxim-methyl	24.48	50	400	8.3	0.003	0.01
Μελιτζάνα	Pyriproxyfen	12.44	1000	100	17.5	0.004	0.01
Πιπεριά	Fenarimol	161.64	500	10	14.9	0.040	0.40
Πιπεριά	Triadimenol	190.00	500	50	14.9	0.047	0.09
Τομάτα	Chlorothalonil	31.18	2000	15	185	0.096	0.64
Τομάτα	Iprodione	450.53	5000	60	185	1.389	2.32
Τομάτα	Kresoxim-methyl	100.00	500	400	185	0.308	0.08

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, όπως φαίνονται στους Πίνακες 8.20, σχετικά με την συνολική ημερήσια πρόσληψη υπολειμμάτων ανά άτομο των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων από τα δείγματα τροφίμων παρατηρείται ότι τόσο μεμονωμένα όσο και ως σύνολο προϊόντων διατροφικής συνήθειας, για όλα τα τρόφιμα, ο κίνδυνος από την κατανάλωσή των είναι ελάχιστος.

Οι επί τοις εκατό τιμές ADI κυμάνθηκαν μεταξύ 0,01% και 8,60%. Οι μεγαλύτερες τιμές ADI % παρατηρήθηκαν στα εντομοκτόνα Fenamiphos (8,60%) και Iprodione (2,32%), των οποίων βεβαίως τα ανιχνευθέντα υπολείμματα στα αναλυθέντα τρόφιμα δεν υπερέβαιναν τα Ανώτατα Όρια Καταλοίπων (MRL). Αντίθετα στην μελέτη μας παρατηρήθηκαν υπερβάσεις των Ανώτατων Ορίων Καταλοίπων (MRL) μόνο για ένα τρόφιμο (αγγούρι) και συγκεκριμένα σε δύο δείγματα αγγουριού ανιχνεύθηκαν τα φυτοφάρμακα Kresoxim-methyl, σε συγκεντρώσεις 80.0  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  και 60.0  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ , και το Propargite σε συγκέντρωση 90.0  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ . Ακόμη όμως και σ' αυτές τις περιπτώσεις και αν γίνει μεμονωμένα έλεγχος επικινδυνότητας για τα δείγματα που υπερβαίνουν τα ανώτατα όρια υπολειμμάτων, η εκτιμώμενη ημερήσια πρόσληψη (υπολογισμένη για έναν ενήλικα με μέσο σωματικό βάρος 60 Kg) παραμένει χαμηλή, με τιμές από 0,01% έως 0,18% της τιμής ADI. Παρά λοιπόν την υπέρβαση του MRL, δεν παρατηρήθηκε και πάλι υπέρβαση του ADI.

Υπολογίζοντας αθροιστικά τις τιμές ADI % στα δείγματα τροφίμων στα οποία ανιχνεύθηκαν περισσότερα από ένα φυτοφάρμακα, παρατηρούμε ότι για μεν το αγγούρι (Πίνακας 8.8) οι τιμές κυμάνθηκαν μεταξύ 0,19-10,01%, ενώ για την πιπεριά (Πίνακας 8.11) η τιμή ήταν 0,49%.

Επίσης αν υπολογίσουμε αθροιστικά τις τιμές ADI % στα πιο επιβαρυνόμενα τρόφιμα και συγκεκριμένα αν θεωρήσουμε ότι, στα πλαίσια των διατροφικών συνηθειών μας, καταναλώνουμε ταυτόχρονα τα πιο επιβαρυνόμενα δείγματα όλων των τροφίμων θα παρατηρήσουμε ότι οι αντίστοιχες τιμές είναι 11,43%.

Ωστόσο, όλα τα παραπάνω αναφέρονται κυρίως στη διατροφική πρόσληψη μίας μόνο ένωσης ενώ οι τροφές περιέχουν συνήθως ένα πολύπλοκο μίγμα υπολειμμάτων χημικών ενώσεων. Έτσι τα παραπάνω δεδομένα δεν επιτρέπουν τη συνολική και τελική κρίση για την πιθανή επίδραση που μπορεί να έχουν ακόμη και υπολείμματα χημικών ενώσεων σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στην υγεία του καταναλωτή. Μελλοντικά, σύμφωνα με τον Καθηγητή Tony Hardy, Πρόεδρο της Επιτροπής Φυτοπροστατευτικών προϊόντων και των Υπολειμμάτων τους (Plant



protection products and their residues Panel, PPR/ European Food Safety Authority, EFSA), θα πρέπει να γίνει προσέγγιση της εκτίμησης της επικινδυνότητας λαμβάνοντας υπόψη τα παρακάτω (Hardy 2008):

- α) την αθροιστική και συνεργιστική δράση των φυτοφαρμάκων,
- β) τη βελτίωση των αρχείων δεδομένων (φυσικοχημικές ιδιότητες, τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον, έκθεση των χειριστών κ.α.),
- γ) την καλύτερη διαχείριση της αβεβαιότητας που ενέχει η εκτίμηση επικινδυνότητας με τις υπάρχουσες μεθόδους, όπως τις ντετερμινιστικές (deterministic). Γι' αυτό θα πρέπει να κατευθυνθεί ή έρευνα στη χρήση άλλων μεθόδων (probabilistic) που λαμβάνουν υπόψη όλο το εύρος των δυνατοτήτων (όλες για παράδειγμα τις κατηγορίες καταναλωτών),
- δ) τη βελτίωση των πληροφοριών και συμβουλών πάνω στην εκτίμηση της επικινδυνότητας και τέλος
- ε) την πολιτική πίεση για μείωση της χρήσης φυτοφαρμάκων.



## 9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η υπολειμματικότητα 11 επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε συμβατικές και βιολογικές καλλιέργειες κηπευτικών του Νομού Μεσσηνίας, οι οποίες καλλιέργειες αντιστοιχούν στο 2,6% της καλλιεργούμενης γης του νομού. Τα συγκεκριμένα φυτοφάρμακα (chlorothalonil, cyprodinil, fenamiphos, fenarimol, iprodione, kresoxim-methyl, lufenuron, mepanipyrim, propargite, pyriproxyfen και triadimenol) επιλέχθηκαν ύστερα από πληροφορίες για την ευρεία χρήση τους στην περιοχή του Νομού Μεσσηνίας στις καλλιέργειες: αγγουριού, κολοκυθιού, μελιτζάνας, πιπεριάς και τομάτας.

Σ' αυτή τη μελέτη, προτείνεται και εφαρμόζεται η μέθοδος της διασποράς του υποστρώματος σε στερεή φάση (Matrix Solid Phase Dispersion, MSPD) ως μέθοδος εκχύλισης των ενώσεων από στερεά και ημι-στερεά υποστρώματα για τον προσδιορισμό των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων. Η μέθοδος βασίζεται στις δυνάμεις που εφαρμόζονται στο δείγμα με τη μηχανική ανάμιξη, ώστε να επιτευχθεί πλήρης διάρρηξη των κυττάρων του, όσο και στις αλληλεπιδράσεις του υποστρώματος του δείγματος με ένα στερεό προσδεμένης φάσης υποστηρικτικό υλικό (solid support bonded-phase). Η εφαρμογή της τεχνικής εκχύλισης MSPD, αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνική στον τομέα της ανάλυσης των φυτοφαρμάκων σε φυτικά προϊόντα, δεδομένου ότι είναι ταχύτατη, οικονομική και αποδοτική (καλή γραμμικότητα, καλές ανακτήσεις και χαμηλά όρια ανίχνευσης) κυρίως αναφορικά με την χρήση της με μεγάλη επιτυχία σε αναλύσεις ρουτίνας για τον συστηματικό έλεγχο των επιλεγμένων ενώσεων σε φυτικά προϊόντα.

Η εκτίμηση της απόδοσης της αναλυτικής μεθόδου MSPD πραγματοποιήθηκε με εμβολιασμένα δείγματα τροφίμων. Ως υλικό διασποράς χρησιμοποιήθηκε το Florisil σε αναλογία 1:1 με το δείγμα και ο διαλύτης έκλουσης που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση των δειγμάτων ήταν η μεθανόλη (MeOH HPLC) δεδομένου ότι ο συγκεκριμένος διαλύτης μας έδωσε τις καλύτερες ανακτήσεις για το σύνολο των δειγμάτων μας, στις δοκιμές που κάναμε, συγκριτικά με τους υπόλοιπους διαλύτες που δοκιμάστηκαν.

Η καμπύλη αναφοράς της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα αναφοράς προσομοίωσης του υποστρώματος (ξεχωριστή για κάθε είδος τροφίμου), σε επτά διαφορετικές συγκεντρώσεις από 0.1 έως 10 mg / Kg, αφού



παρατηρήθηκε επίδραση του υποστρώματος (matrix effect) στην απόκριση του ανιχνευτή. Όλες οι ενώσεις επέδειξαν εύρος γραμμικότητας μεταξύ 0,05 και 1 mg/Kg με σταθερές προσδιορισμού για όλες τις ενώσεις, σε όλα τα τρόφιμα, από 0.9903 έως 0.9995.

Οι ανακτήσεις στα τρόφιμα για κάθε ένωση του μίγματος κυμάνθηκαν μεταξύ 60 – 114 %. Παρατηρήθηκε ότι οι καλύτερες ανακτήσεις με τις μικρότερες σχετικές αποκλίσεις για όλα τα επιλεγμένα φυτοφάρμακα επιτεύχθηκαν στα δείγματα της μελιτζάνας, πιθανόν λόγω της ελάχιστης ύπαρξης καροτενοειδών χρωστικών οι οποίες επιβαρύνουν τα υποστρώματα.

Η ευαισθησία της μεθόδου υπολογίστηκε μέσω των ορίων ανίχνευσης (LODs) και ποσοτικοποίησης (LOQs) που επιτεύχθηκαν ως η χαμηλότερη συγκέντρωση για την οποία ο λόγος του σήματος προς τον θόρυβο ήταν τουλάχιστον ίσος με 3 και ο ίδιος λόγος ίσος με την τιμή 10 αντίστοιχα. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου κυμάνθηκαν μεταξύ 1.0 και 8.9  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  για όλες τις αναλυόμενες ενώσεις σε όλα τα τρόφιμα. Αντίστοιχα τα όρια ποσοτικοποίησης κυμάνθηκαν μεταξύ 3.3 και 29.3  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ .

Η πιστότητα της μεθόδου εκφρασμένη ως σχετική τυπική απόκλιση προσδιορίστηκε με επανάληψη των αναλύσεων (3 φορές) εμβολιασμένου δείγματος με γνωστή συγκέντρωση του μίγματος των ενώσεων (0,1 mg/Kg). Λήφθηκαν πολύ καλές σχετικές τυπικές αποκλίσεις και συγκεκριμένα οι ημερήσιες σχετικές τυπικές αποκλίσεις ( $\text{RSD}_t$ ) κυμάνθηκαν μεταξύ 1.6 και 7.3 % ενώ και οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις διαφορετικών ημερών ( $\text{RSD}_R$ ) κυμάνθηκαν μεταξύ 2.1 και 15.4 %.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων των τροφίμων στο 62,2% των αναλυθέντων δειγμάτων δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα των αναλυόμενων φυτοφαρμάκων. Στο 32,4% των δειγμάτων βρέθηκαν υπολείμματα κάτω του ανώτατου ορίου υπολειμμάτων (<MRL) και στο 5,4% των δειγμάτων ανιχνεύτηκαν υπολείμματα των αναλυόμενων φυτοφαρμάκων σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τα ανώτατα επιτρεπτά όρια (>MRL). Το εύρος των συγκεντρώσεων ( $\mu\text{g}/\text{Kg}$ ) των δραστικών ουσιών, που προσδιορίστηκαν, υπολογίστηκαν από τα δείγματα στα οποία ανιχνεύθηκαν κάποιες από τις ενώσεις του μίγματος σε υπολογίσιμες συγκεντρώσεις (άνω του ορίου ποσοτικοποίησης της μεθόδου).

Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι το μυκητοκτόνο (κατά του ωιδίου) Kresoxim-methyl αποτελεί την πιο συχνά ανιχνεύσιμη ένωση στα δείγματα των



τροφίμων ακολουθούμενο από το εντομοκτόνο Lufenuron το οποίο ανιχνεύεται και αυτό στο μεγαλύτερο ποσοστό δειγμάτων αλλά όχι σε συγκεντρώσεις άνω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων (MRL). Αντίθετα τα δύο μυκητοκτόνα (κατά του βοτρώτη) Cyprodinil και Meranipyrim δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα δείγμα, κάτι που εξηγείται αφενός από το γεγονός ότι οι δειγματοληψίες έγιναν την καλοκαιρινή και φθινοπωρινή περίοδο καλλιέργειας, που σημαίνει ότι έχουμε μικρότερες προσβολές βοτρώτη λόγω χαμηλότερων σχετικών υγρασιών, και αφετέρου ότι οι παραγωγοί ίσως δείχνουν μια ιδιαίτερη προτίμηση στο «παλαιότερο» μυκητοκτόνο Iprodione, το οποίο ανιχνεύθηκε σε ένα (1) δείγμα σε συγκεντρώσεις κάτω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων (2,7%). Τα παραπάνω αποτελέσματα συμφωνούν σε πολύ μεγάλο βαθμό με τις επεμβάσεις των παραγωγών ανά καλλιέργεια και με την υπολειμματικότητα της κάθε ένωσης.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων στα δείγματα που προέρχονται από βιολογικές καλλιέργειες δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε κανένα τρόφιμο. Αντίθετα πιο επιβαρυνμένα ευρέθησαν τα δείγματα που προέρχονταν από θερμοκηπιακές καλλιέργειες και συγκεκριμένα σε 10 δείγματα από τα 17 συνολικά (58,8%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων και ειδικότερα το 47% βρέθηκε με συγκεντρώσεις υπολειμμάτων κάτω από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια ενώ το 11,8% άνω των ανώτατων επιτρεπτών ορίων. Αυτό οφείλεται κυρίως στα δείγματα αγγουριού, τα οποία βρέθηκαν ως τα πιο επιβαρυνμένα δείγματα, η καλλιέργειά του οποίου είναι κυρίως θερμοκηπιακή και χαρακτηρίζεται από γρήγορους ρυθμούς ωρίμανσης των καρπών με συνέπεια να μεσολαβούν μικρότερα χρονικά διαστήματα μεταξύ χημικής επέμβασης και συγκομιδής συγκριτικά με τις άλλες καλλιέργειες πλην της κολοκυθιάς. Βεβαίως και στα δείγματα από υπαίθριες καλλιέργειες το ποσοστό των δειγμάτων στα οποία ανιχνεύθηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων ήταν αρκετά υψηλό και συγκεκριμένα ήταν 40% αλλά σε αυτά δεν βρέθηκε κανένα δείγμα το οποίο να υπερβαίνει τα ανώτατα επιτρεπτά όρια υπολειμμάτων.

Με βάση τις συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων που προσδιορίστηκαν, έγινε μια εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την παρουσία των συγκεκριμένων ενώσεων. Η εκτίμηση της χρόνιας επικινδυνότητας (υπολογισμένη για έναν ενήλικα με μέσο σωματικό βάρος 60 Kg) κατέδειξε ότι η ημερήσια πρόσληψη υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων από τα επιλεγμένα δείγματα τροφίμων τόσο μεμονωμένα όσο και ως σύνολο προϊόντων διατροφικής συνήθειας





παρουσίασαν ελάχιστο έως μηδαμινό κίνδυνο. Οι επί τοις εκατό τιμές ADI κυμάνθηκαν μεταξύ 0,01% και 8,60%, με τις μεγαλύτερες τιμές να παρατηρούνται στα εντομοκτόνα Fenamiphos (8,60%) και Iprodione (2,32%), των οποίων βεβαίως τα ανιχνευθέντα υπολείμματα στα αναλυθέντα τρόφιμα δεν υπερέβαιναν τα Ανώτατα Όρια Καταλοίπων (MRL), ενώ αντίθετα στα δύο φυτοφάρμακα, στο Kresoxim-methyl και στο Propargite τα υπολείμματα των οποίων υπερέβαιναν τα Ανώτατα Όρια Καταλοίπων (MRL) οι τιμές ADI % κυμάνθηκαν μεταξύ 0,01-0,18%. Παρά λοιπόν την υπέρβαση του MRL, δεν παρατηρήθηκε και υπέρβαση του ADI.

Τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου ανέδειξαν το γεγονός ότι η σωστή και συνεχής ενημέρωση και εκπαίδευση των παραγωγών και η υιοθέτηση από αυτούς των κανόνων της Ορθής Γεωργικής Πρακτικής (ΟΓΠ) θα έχει ως συνέπεια την μεγαλύτερη ασφάλεια των τροφών και την προστασία των καταναλωτών. Τα αγροτικά προϊόντα με τον σύγχρονο τρόπο παραγωγής τους είναι επιβαρυνμένα με υπολείμματα φυτοφαρμάκων και υπάρχουν δεδομένα και ενδείξεις ότι είναι επιζήμια στην υγεία του ανθρώπου. Οι επιπτώσεις στην υγεία των παιδιών είναι μεγαλύτερες από αυτή των ενηλίκων. Η εφαρμογή της σύγχρονης κοινοτικής νομοθεσίας για τα υπολείμματα, η προώθηση αποτελεσματικών μηχανισμών ελέγχου των προϊόντων για την ύπαρξη υπολειμμάτων και η προώθηση πιστοποιημένων συστημάτων ολοκληρωμένης παραγωγής και βιολογικής γεωργίας θα συμβάλουν στην παραγωγή ποιοτικών και περισσότερο ασφαλών γεωργικών προϊόντων.

Επιπλέον γίνεται φανερή η ανάγκη του ελέγχου του τελικού προϊόντος, προκειμένου να ελεγχθεί η παραγωγική διαδικασία και να εξασφαλιστεί ο καταναλωτής. Απαραίτητη κρίνεται η εφαρμογή της ιχνηλασιμότητας προκειμένου να προσδιορίζεται η θέση όπου παρήχθη ένα αγροτικό προϊόν και το ιστορικό του κατά την παραγωγή. Η διαδικασία αυτή βοηθά ιδιαίτερα στην περίπτωση που ανιχνεύονται επίπεδα υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ενώσεων ανώτερα των αποδεκτών. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να αξιοποιηθούν άμεσα τα αποτελέσματα των ελέγχων και να αναπτυχθούν διαδικασίες αντιμετώπισης του προβλήματος σε επίπεδο αγρού.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ΑΛΜΠΙΑΝΗΣ, Τ. (1990): «Φυτοφάρμακα προβλήματα και εναλλακτικές λύσεις», Γ. Γ. Νέας Γενιάς, Δίκτυο Δράσης για τα Φυτοφάρμακα, Αθήνα.
- ΑΛΜΠΙΑΝΗΣ, Τ. (1997): «Φυτοφάρμακα: Χρήση, Επιπτώσεις και Νομοθεσία», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- ΓΕΝΙΚΗ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΝΕΑΣ ΓΕΝΙΑΣ, (1990): «Φυτοφάρμακα προβλήματα και εναλλακτικές λύσεις», Δίκτυο Δράσης για τα Φυτοφάρμακα, Αθήνα.
- ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ (1995): Αφιέρωμα Φυτοπροστασία, Εκδόσεις Γεωργική Τεχνολογία, Αθήνα.
- ΔΗΜΟΠΟΥΛΟΣ, Β. (2004): «Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα», Εκδόσεις Έμβρυο, Αθήνα.
- ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΡΧΗ (2010): Βάση Στατιστικών Δεδομένων, Αθήνα.
- ΕΑΣ ΜΕΣΣΗΝΙΑΣ (2007): «Μελέτη για την κατάσταση και τις προοπτικές ελαιοκαλλιέργειας στο Νομό Μεσσηνίας με βάση τις καλλιεργούμενες ποικιλίες και τα εδαφολογικά χαρακτηριστικά», Καλαμάτα.
- ΛΙΑΚΟΠΟΥΛΟΥ-ΤΣΙΤΣΙΠΗ, Θ. (2009): «Επίδραση των φυτοφαρμάκων στην υγεία των παιδιών», άρθρο στο [healthview.gr](http://healthview.gr)
- ΜΠΟΤΗ Β. (2009): «Αναλυτικές τεχνικές για τον προσδιορισμό επιλεγμένων ενώσεων με ενδοκρινική διαταρακτική δράση (EDCs) σε φυσικά νερά, ιζήματα και τρόφιμα – Εφαρμογή χημειομετρικών μεθόδων», Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- ΝΟΜΑΡΧΙΑΚΗ ΑΥΤΟΔΙΟΙΚΗΣΗ ΜΕΣΣΗΝΙΑΣ (2010): Διεύθυνση Αγροτικής Ανάπτυξης, Καλαμάτα.
- ΠΟΛΥΡΑΚΗΣ, Γ. (2003): Περιβαλλοντική Γεωργία. Εκδόσεις Ψύχαλου. Αθήνα.
- ΤΣΟΥΤΣΗ Χ. (2008): «Ανάπτυξη της αναλυτικής τεχνικής μικροεκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPME) για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε φυτικά προϊόντα», Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ (2010): Στατιστικά στοιχεία Φυτικής Παραγωγής, Αθήνα.
- ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ (2006): Προστασία Φυτικής Παραγωγής, Στοιχεία ΕΣΥΕ, Αθήνα.



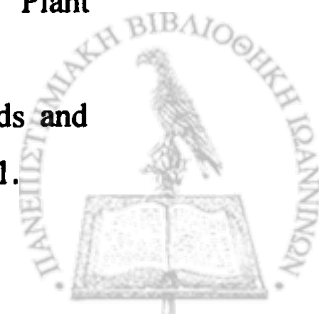
- ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ (2007): «*HELLENIC PESTICIDE RESIDUE MONITORING IN FOOD OF PLANT ORIGIN*», Αθήνα.
- ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ (2008): «*HELLENIC PESTICIDE RESIDUE MONITORING IN FOOD OF PLANT ORIGIN*», Αθήνα.
- ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ (2009): «*HELLENIC PESTICIDE RESIDUE MONITORING IN FOOD OF PLANT ORIGIN*», Αθήνα.
- ALBANIS, T.A., DANIS, T.G. AND HELA, D.G. (1995): «Transportation of pesticides in estuaries of Louros and Arachthos rivers (Amvrakikos Gulf, N.W. Greece)», *The Science of The Total Environment*. 171(1-3), 85-93.
- ALDER LUTZ (1999): «Matrix Effect on Laboratory Bias and Between Laboratory Standard Deviation. Results From a Ring Test in Germany», EU Pesticide Residues Monitoring, 2<sup>nd</sup> AQC Workshop, Athens, Greece.
- AMVRAZI, E.G. AND ALBANIS, T.A. (2009): «Pesticide residue assessment in different types of olive oil and preliminary exposure assessment of Greek consumers to the pesticide residues detected», *Food Chemistry*. (1), 253-261.
- ANDERSON A., BERGMAN I., ALBANUS L. AND BUSK L. (1998): «Calculated Intake of Pesticide Residues in Certain Fruits and Vegetables on the Swedish Market», 2<sup>nd</sup> European Workshop on Pesticide Residues, 1 May, Almeria, Spain.
- ARRIBAS A.S., BERMEJO E., CHICHARRO M., ZAPARDIEL A. (2006): «Application of matrix solid-phase dispersion to the protham and maleic hydrazide determination in potatoes by differential pulse voltammetry and HPLC», *Talanta* 71 (2007) 430-436.
- BARKER, S.A., LONG, A.R. AND SHORT, C.R. (1989): «Isolation of drug residues from tissues by solid phase dispersion», *Journal of Chromatography A* 475 353-361.
- BARKER, S.A. (2000): «Matrix solid-phase dispersion», *Journal of Chromatography A*, v. 885, p.115-127.
- BARKER, S.A. (2000): «Matrix solid-phase dispersion (MSPD)», *J. Biochem. Biophys. Methods* 70 (2007) 151-162.



- BARRIADA-PEREIRA, M., GONZALEZ-CASTRO, M.J., MUNIATEGUI-LORENZO, S., LOPEZ-MAHIA, P., PRADA-RODRIGUEZ, D. AND FERNANDEZ-FERNANDEZ, E. (2007): «Comparison of pressurized liquid extraction and microwave assisted extraction for the determination of organochlorine pesticides in vegetables», *Talanta*. 71(3), 1345-1351.
- BICCHI C., D'AMATO A., BINELLO A., (1996): «Identification of Pesticide Residues in Real Matrices by Combinig Retention Indices and Specific Multidetecion Responses», *HRC- 19 (2) 80-84, 6 ref. Journal-Article*.
- BLANCO, E., CASAIS, M.C., MEJUTO, M.C. AND CELA, R. (2006): «Approaches for the Simultaneous Extraction of Tetrabromobisphenol A, Tetrachlorobisphenol A, and Related Phenolic Compounds from Sewage Sludge and Sediment Samples Based on Matrix Solid-Phase Dispersion», *Anal. Chem.*, 78(8), 2772-2778.
- BOTI V.I., SAKKAS V. A., ALBANIS T. A. (2009): «An Experimental Design Approach Employing Artificial Neural Networks for the Determination of Potential Endocrine Disruptors in Food using Matrix Solid Phase Dispersion», *Journal of Chromatography A*, 1216 (9), 1296-1304.
- CAMEL, V. (2001): «Recent extraction techniques for solid matrices-supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave-assisted extraction: their potential and pitfalls», *Analyst*. 126 1182-1193.
- CLIMIE, I.J.G. and HUTSON D.H. (1978): «Conjugation Reactions with Amino Acids Including Glutathione», *Advances in Pesticide Science, Part 3, 537-546, Pergamon Press, Zurich*.
- CURRIE, L.A. (1995): «Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995)», *Pure Appl. Chem.*, 67(10), 1699-1723.
- DOROUGH, H.W. (1976): «Bound and conjugated pesticide residues: Biological activity of pesticides conjugates», *American Chemical Society, ACS Symposium Series 29, 11-34, USA*.
- EUROPEAN COMMISSION (2002): *Food and Veterinary Office – Pesticide Monitoring Reports*.
- EUROPEAN COMMISSION (2002): «Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein 2000 Report».



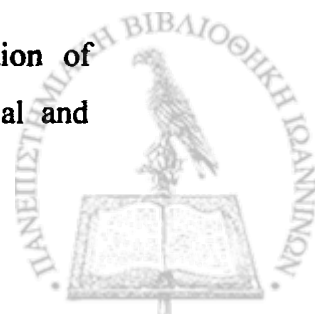
- EUROPEAN COMMISSION (2003): «Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein 2001 Report».
- EUROPEAN COMMISSION (2004): «Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein 2002 Report».
- EUROPEAN COMMISSION (2005): «Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein 2003 Report».
- EUROPEAN COMMISSION (2006): «Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein 2004 Report».
- EUROPEAN COMMISSION (2007): «Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein 2005 Report».
- EUROPEAN COMMISSION (2008): «Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein 2006 Report».
- EUROPEAN COMMISSION (2009): «Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticides Residues Analysis in Food and Feed», *Document No. SANCO/10684/2009*.
- EUROPEAN COMMISSION (2008): EU Pesticides database, DG SANCO.
- EUROPEAN COMMISSION (2009): Health and Consumers Directorate-General, SANCO/165/08-final.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (2010): «Modification of the existing MRLs for Kresoxim-methyl in blueberries and cranberries», *EFSA Journal* 2010; 8(12):1933.
- EUROSTAT (2007): Statistical books, «The use of plant protection products in the European Union», Data 1992-2003.
- FAO (1981): Guidelines on pesticide residue trials to provide data for the registration of pesticides and the establishment of maximum residue limits Plant Protection bulletin (29).
- FARID E. A. (2001): «Analyses of pesticides and their metabolites in foods and drinks», *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 20, Is. 11, p.649-661.



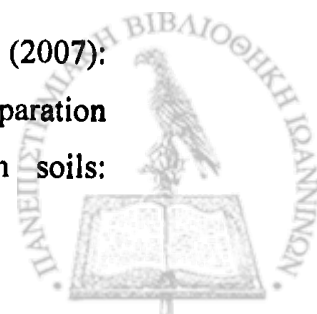
- EUROPEAN COMMISSION (2003): «Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein 2001 Report».
- EUROPEAN COMMISSION (2004): «Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein 2002 Report».
- EUROPEAN COMMISSION (2005): «Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein 2003 Report».
- EUROPEAN COMMISSION (2006): «Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein 2004 Report».
- EUROPEAN COMMISSION (2007): «Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein 2005 Report».
- EUROPEAN COMMISSION (2008): «Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein 2006 Report».
- EUROPEAN COMMISSION (2009): «Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticides Residues Analysis in Food and Feed», *Document No. SANCO/10684/2009*.
- EUROPEAN COMMISSION (2008): EU Pesticides database, DG SANCO.
- EUROPEAN COMMISSION (2009): Health and Consumers Directorate-General, SANCO/165/08-final.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (2010): «Modification of the existing MRLs for Kresoxim-methyl in blueberries and cranberries», *EFSA Journal* 2010; 8(12):1933.
- EUROSTAT (2007): Statistical books, «The use of plant protection products in the European Union», Data 1992-2003.
- FAO (1981): Guidelines on pesticide residue trials to provide data for the registration of pesticides and the establishment of maximum residue limits Plant Protection bulletin (29).
- FARID E. A. (2001): «Analyses of pesticides and their metabolites in foods and drinks», *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 20, Is. 11, p.649-661.



- FODOR-CSORBA K. (1992): «Review - Chromatographic methods for the determination of pesticides in foods», *Journal of Chromatography*, 624 (1992) 353-367.
- FREAR, D.S. (1976): «Pesticide Conjugates – Glycosides», American Chemical Society, ACS Symposium Series 29, 35-54, USA.
- GAMBACORTA G., FACCIA M., LAMACCHIA C., DI LUCCIA A., LA NOTTE E. (2004): «Pesticide residues in tomato grown in open field», *Food Control* 16 (2005) 629-632.
- GATIDOU, G., KOTRIKLA, A., THOMAIDIS, N.S. AND LEKKAS, T.D. (2004): «Determination of two antifouling booster biocides and their degradation products in marine sediments by high performance liquid chromatography-diode array detection», *Anal. Chim. Acta.* 505 153-159.
- GEMS/FOOD (1997): Guidelines for predicting dietary intake of pesticide residues (revised), Global Environment Monitoring System-Food Contamination Monitoring and Assessment Programme in collaboration with Codex Committee on Pesticide Residues (WHO/FSF/FOS/97.7)
- Hajslova J., Zrostlikova J., (2003): «Matrix effects in (ultra)trace analysis of pesticide residues in food and biotic matrices», *Journal of Chromatography A*, 1000 20039), 181-197.
- HAMEY Y. PAUL AND HARRIS A. CAROLINE (1999): «The Variation of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables and the Associated Assessment of Risk», *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Vol. 30, p.p. S34-S41.
- HARDY, T. (2008): «Scientific risk assessment of pesticides - where are we now and what are the challenges ahead?», Science Director, Central Science Laboratory, Chair of EFSA Plant protection products and their residues Panel (PPR), York, UK.
- HARVEY, J.Jr. (1986): «Pesticide Metabolism in Plants. Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators», Cunter Zweingand Joseph Sherma, Vol. 15, 231-246.
- HATZIOS, K.K. and PENNER, D. (1982): «Metabolism of Herbicides in Higher Plants», Burgess Publishing Company, Minneapolis, USA.
- HERMO, M.P., BARRON, D. AND BARBOSA, J. (2005), "Determination of residues of quinolones in pig muscle: Comparative study of classical and microwave extraction techniques", *Anal. Chim. Acta.* 539(1-2), 77-82.



- HERRERA, M.C. AND LUQUE DE CASTRO, M.D. (2005): «Ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from strawberries prior to liquid chromatographic separation and photodiode array ultraviolet detection», *J Chromatogr. A* 1100(1), 1-7.
- HILL A., HARRINGTON P. AND SAMMONS M. (1996): «Effects of Laboratory Sample Processing on Pesticide Residues».
- HILL A. (1997): «Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis», Document 7826/VI/97, (EU).
- HOFFMAN, L.J., FORD, I.M. and MENN J.J. (1971): «Dyfonate metabolism studies. Absorption, distribution and excretion of dyfonate in rats», *Pest. Biochem Physiol.* 1: 349-355.
- IUPAC, ISO, AOAC Int. and EURACHEM (1996): Harmonised Guidelines for the Use of Recovery Information in Analytical Measurement, 4-5 September, Technical Report Resulting from the Symposium on Harmonization of Quality Assurance systems for Analytical Laboratories, Orlando, FL.
- KOVACS, Jr.M.F. (1986): Regulatory aspects of bound residues (chemistry), *Residue Rev.* 97, 1-17.
- LAMBROPOULOU D.A., ALBANIS T.A. (2007): « Methods of sample preparation for determination of pesticide residues in food matrices by chromatography-mass spectrometry-based techniques: a review», *Anal Bioanal Chem* (2007) 389: 1663-1683.
- MENN J. J. (1978): «Comparative Aspects of Pesticide Metabolism in Plants and Animals», *Environmental Health Perspectives*, Vol. 27, pp. 113-124.
- MÜLLER, J.F., DUQUESNE, S., NG, J., SHAW, G.R., KRRISHNAMOHAN, K., MANONMANI, K., HODGE, M. AND EAGLESHAM, G.K. (2000): «Pesticides in Sediments From Queensland Irrigation Channels and Drains», *Marine Pollution Bulletin.* 41 294-301.
- NAVARRO M., PICO Y., MARIN R. AND MANES J. (2002): «Application of matrix solid-phase dispersion to the determination of a new generation of fungicides in fruits and vegetables», *Journal of Chromatography A*, v. 968, p.201-209.
- PENA, M.T., CASAIS, M.C., MEJUTO, M.C. AND CELA, R. (2007): «Optimization of the matrix solid-phase dispersion sample preparation procedure for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils:





Comparison with microwave-assisted extraction», *J. Chromatogr. A.* 1165(1-2), 32-38.

PESTICIDE PROPERTIES DATABASE (PPDB) (2009): University of Hertfordshire, UK.

PETROVIC, M., ELJARRAT, E., LOÈPEZ DE ALDA, M.J. AND BARCELO, D. (2001): «Analysis and environmental levels of endocrine disrupting compounds in freshwater sediments», *TrAC Trends in Analytical Chemistry.* 20 637-648.

PRAGST F., HERZLER M., HERRE S., ERXLEBEN B.-T., ROTHE M. (2001): «UV Spectra of Toxic Compounds», Institute of Legal Medicine – Humboldt – University Berlin.

RENWICK, A.G. (2002): «Pesticide Residues analysis and its relationship to hazard characterization (ADI/ARfD) and intake estimations (NEDI/NESTI)», *Pest Management Science: Vol. 58, is. 10, p. 1073-1082.*

RISSATO, S.R., GALHIANE, M.S., KNOLL, F.R.N. AND APON, B.M. (2004): «Supercritical fluid extraction for pesticide multiresidue analysis in honey: determination by gas chromatography with electron-capture and mass spectrometry detection», *J. Chromatogr. A.* 1048(2), 153-159.

SMITH, R. (2003): «Before the injection-modern methods of sample preparation for separation techniques», *J. Chromatogr. A.* 1000 3-27.

SUN F., WONG S.S. , LI G.C. AND S.N. CHEN S.N. (2005): «A preliminary assessment of consumer's exposure to pesticide residues in fisheries products», *Chemosphere, Vol. 62, Is. 4, 2006, p. 674-680.*

TSOUTSI, C.S., KONSTANTINOY, I.K. AND HELA, D.G. (2008): «Organophosphorus pesticide residues in Greek virgin olive oil: levels, dietary intake and risk assessment», *Food additives & contaminants. Part A, Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment* 25(10), 1225-1236.

USDA (2010): National Nutrient Database for Standard Reference, Release 22, U.S, Department of Agriculture, Agricultural Research Service.

VALENZUELA, A.I., LORENZINI, R., REDONDO, M.J. AND FONT, G. (1999): «Matrix solid-phase dispersion microextraction and determination by high-performance liquid chromatography with UV detection of pesticide residues in citrus fruit», *J. Chromatogr. A.* 839 101-107.



- VAN DER VELDE-KOERTS, T. (2007): IEDI calculations for the account of JMPR, FAO panel, WHO/GMES Food, RIVM, Bilthoven, The Netherlands.
- VAN EERD L. L., HOAGLAND R.E., ZABLOTOWICZ R.M., HALL J.C. (2003): «Pesticide metabolism in plants and microorganisms», *Weed Science*, 51:472-495.
- VIANA E., MOLTO J.C., FONT G. (1996): «Optimization of a matrix solid-phase dispersion method for the analysis of pesticide residues in vegetables», *J. Chromatogr. A*. 754(1996) 437-444.
- WANG, S., XU, Y., PAN, C., JIANG, S., LIU, F., (2007): «Application of matrix solid-phase dispersion and liquid chromatography-mass spectrometry to fungicide residue analysis in fruits and vegetables», *Anal Bioanal Chem*, 387:673-685.
- WHO (2006): GEMS/Food Consumption Cluster Diets.
- WHO (2009): The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification.
- ZOU, Q.-H., LIU, Y., XIE, M.-X., HAN, J. AND ZHANG, L. (2005): «A rapid method for determination and confirmation of the thyreostats in milk and urine by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography–mass spectrometry», *Anal. Chim. Acta*. 551(1-2), 184-191.



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΛΕΓΧΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΓΙΑ ΤΑ ΕΤΗ 2000 - 2008

#### 1. Έτος 2000

##### 1.1 Πρόγραμμα συντονιζόμενο απο την Ε.Ε.

Συνολικά 173 δείγματα εξετάστηκαν σύμφωνα με τις προδιαγραφές που είχαν τεθεί με την 2000/43/EC Σύσταση της Ε.Ε. Από αυτά 80 δείγματα εξετάστηκαν με αέριο-υγρό χρωματογράφο για τα φυτοφάρμακα: (acephate, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, deltamethrin, diazinon, endosulfan, imazalil, iprodione, lambda-cyhalothrin, mecarbam, metalaxyl, methamidophos, methidathion, permethrin, pirimiphos-methyl, triazophos, vinclozolin).

Και τα 173 εξετάστηκαν για υπολείμματα του φυτοφαρμάκου benomyl, 163 για maneb και 107 για thiabendazole.

126 δείγματα (73% του συνόλου) δεν περιείχαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων.

34 δείγματα (20%) περιείχαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs.

13 δείγματα (7%) περιείχαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων που υπερέβαιναν τα όρια MRLs. της Ε.Ε.

**Πίνακας 1.** Αποτελέσματα ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα το 2000 σε πρόγραμμα συντονιζόμενο από την Ε.Ε.

	Αριθμός δειγμάτων	Ποσοστό %
Σύνολο αναλυθέντων δειγμάτων	173	100%
Δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων	126	73%
Δείγματα με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs	34	20%
Δείγματα με υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων που υπερβαίνουν τα όρια MRLs της Ε.Ε. ή τα εθνικά	13	7%



## 1.2 Εθνικό πρόγραμμα

Συνολικά 1633 δείγματα εξετάστηκαν από 5 εργαστήρια, τα οποία περιλάμβαναν 1472 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών και δημητριακών και 161 δείγματα μεταποιημένων τροφών.

Από τα φρέσκα και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά και δημητριακά 1023 ήταν εγχώρια (69.5% του συνόλου) και 449 (30,5%) ήταν εισαγόμενα. Από αυτά:

σε 939 δείγματα (63.8%) δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων

σε 444 δείγματα (30.2%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs.

σε 89 δείγματα (6%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων οι συγκεντρώσεις των οποίων υπερέβαιναν τα όρια MRLs της Ε.Ε. ή τα εθνικά (88 υπερέβαιναν τα όρια της Ε.Ε. και 1 τα εθνικά όρια).

**Πίνακας 2.** Αποτελέσματα Εθνικού προγράμματος ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα το 2000

	Νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά και δημητριακά	
	Αριθμός δειγμάτων	Ποσοστό %
Σύνολο αναλυθέντων δειγμάτων	1472	100%
Δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων	939	63,8%
Δείγματα με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs	444	30,2%
Δείγματα με υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων που υπερβαίνουν τα όρια MRLs της Ε.Ε. ή τα εθνικά	89	6%
	<u>Όρια Ε.Ε. MRLs</u>	<u>Εθνικά όρια MRLs</u>
	88	1

Η συλλογή των δειγμάτων ήταν τυχαία και πάρθηκαν από παραγωγούς, manáβικα και χονδρεμπόρους.

Τα υπό εξέταση φυτοφάρμακα ήταν συνολικά 207. Από αυτά τα 10 που ανιχνεύθηκαν συχνότερα ήταν: maneb group (30,2% των αναλυθέντων δειγμάτων), benomyl group (10%), chlorpyrifos (5,9%), endosulfan (4,9%), methamidophos



## 1.2 Εθνικό πρόγραμμα

Συνολικά 1633 δείγματα εξετάστηκαν από 5 εργαστήρια, τα οποία περιλάμβαναν 1472 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών και δημητριακών και 161 δείγματα μεταποιημένων τροφών.

Από τα φρέσκα και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά και δημητριακά 1023 ήταν εγχώρια (69.5% του συνόλου) και 449 (30,5%) ήταν εισαγόμενα. Από αυτά:

σε 939 δείγματα (63.8%) δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων

σε 444 δείγματα (30.2%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs.

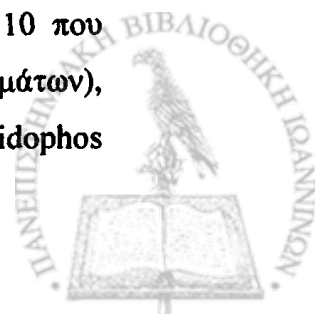
σε 89 δείγματα (6%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων οι συγκεντρώσεις των οποίων υπερέβαιναν τα όρια MRLs της Ε.Ε. ή τα εθνικά (88 υπερέβαιναν τα όρια της Ε.Ε. και 1 τα εθνικά όρια).

**Πίνακας 2.** Αποτελέσματα Εθνικού προγράμματος ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα το 2000

	Νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά και δημητριακά	
	Αριθμός δειγμάτων	Ποσοστό %
Σύνολο αναλυθέντων δειγμάτων	1472	100%
Δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων	939	63,8%
Δείγματα με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs	444	30,2%
Δείγματα με υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων που υπερβαίνουν τα όρια MRLs της Ε.Ε. ή τα εθνικά	89	6%
	<u>Όρια Ε.Ε. MRLs</u>	<u>Εθνικά όρια MRLs</u>
	88	1

Η συλλογή των δειγμάτων ήταν τυχαία και πάρθηκαν από παραγωγούς, μανάβικα και χονδρεμπόρους.

Τα υπό εξέταση φυτοφάρμακα ήταν συνολικά 207. Από αυτά τα 10 που ανιχνεύθηκαν συχνότερα ήταν: maneb group (30,2% των αναλυθέντων δειγμάτων), benomyl group (10%), chlorpyrifos (5,9%), endosulfan (4,9%), methamidophos



(4,5%), captan (2,5%), parathion methyl (2,3%), methidathion (1,8%), cypermethrin (1,6%), phosalone (1,6%).

## 2. Έτος 2001

Συνολικά εξετάστηκαν 1739 δείγματα, σε 6 εργαστήρια, τα οποία περιλάμβαναν 1369 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών, 5 δείγματα δημητριακών και 365 δείγματα μεταποιημένων τροφίμων.

Από τα 1369 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών 1043 ήταν ντόπια (76,2% του συνόλου) και 326 (23,8%) ήταν εισαγόμενα.

σε 926 δείγματα (67,6%) δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων

σε 394 δείγματα (28,8%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs.

σε 49 δείγματα (3,6%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων οι συγκεντρώσεις των οποίων υπερέβαιναν τα όρια MRLs της Ε.Ε. ή τα εθνικά (46 υπερέβαιναν τα όρια της Ε.Ε. και 3 τα εθνικά όρια).

Από τα 1369 αναλυθέντα δείγματα, 305 εξετάστηκαν επίσης για υπολείμματα σύμφωνα με την 2001/42/ EC Σύσταση της Ε.Ε.

**Πίνακας 3.** Αποτελέσματα ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα το 2001

	Νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά	
	Αριθμός δειγμάτων	Ποσοστό %
Σύνολο αναλυθέντων δειγμάτων	1369	100%
Δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων	926	67,6%
Δείγματα με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs	414	28,8%
Δείγματα με υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων που υπερβαίνουν τα όρια MRLs της Ε.Ε. ή τα εθνικά	49	3,6%
	Όρια Ε.Ε. MRLs	Εθνικά όρια MRLs
	46	3



Η συλλογή των δειγμάτων ήταν τυχαία και πάρθηκαν από παραγωγούς, μανάβικα και χονδρεμπόρους.

Στην Ελλάδα δεν υπάρχει έγκριση χρήσης στη φράουλα και στα σταφύλια για τα disulfutone, oxydemethon methyl, phorate and thiomethon, όπως επίσης για το phorate στα μαρούλια και τα phorate and disulfutone στα μήλα..

Τα υπό εξέταση φυτοφάρμακα ήταν συνολικά 207. Από αυτά τα 10 που ανιχνεύθηκαν συχνότερα ήταν: maneb group (53,4% των αναλυθέντων δειγμάτων), benomyl group (23%), chlorpyrifos (8,9%), phosalone (8,7%) endosulfan (5,7%), myclobutanil (4.8%), bifenthrin (4.4%), bromopropylate (4.3%), procymidone (4.1%), tetradifon (3.2%).

### 3. Έτος 2002

Συνολικά εξετάστηκαν 2061 δείγματα, σε 7 εργαστήρια, για 102 φυτοφάρμακα, τα οποία περιλάμβαναν 1659 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών, 2 δείγματα δημητριακών και 400 δείγματα μεταποιημένων τροφίμων.

Από τα 1659 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών 1340 ήταν ντόπια (80,8% του συνόλου) και 319 (19,2%) ήταν εισαγόμενα.

σε 934 δείγματα (56,3%) δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων

σε 694 δείγματα (41,8%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs.

σε 31 δείγματα (1,9%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων οι συγκεντρώσεις των οποίων υπερέβαιναν τα όρια MRLs της Ε.Ε.

Από τα 1659 αναλυθέντα δείγματα, 240 εξετάστηκαν επίσης για υπολείμματα σύμφωνα με την 2002/1/ EC Σύσταση της Ε.Ε.

Η συλλογή των δειγμάτων ήταν τυχαία και πάρθηκαν από παραγωγούς, μανάβικα και χονδρεμπόρους.

Τα υπό εξέταση φυτοφάρμακα ήταν συνολικά 102. Από αυτά τα 10 που ανιχνεύθηκαν συχνότερα ήταν: maneb group (75,9% των αναλυθέντων δειγμάτων), benomyl group (10.5%), iprodione (7.7%), chlorpyrifos (7.6 %), phosalone (5.7%), captan (5.5%), endosulfan (4.6%), procymidone (4.6%), cypermethrin (3.4%), dicofol (3.3%).



**Πίνακας 4. Αποτελέσματα ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα το 2002**

	Νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά	
	Αριθμός δειγμάτων	Ποσοστό %
Σύνολο αναλυθέντων δειγμάτων	1659	100%
Δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων	934	56,3%
Δείγματα με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs	694	41,8%
Δείγματα με υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων που υπερβαίνουν τα όρια MRLs της Ε.Ε.	31	1,9%

#### 4. Έτος 2003

Συνολικά εξετάστηκαν 2082 δείγματα, σε 8 εργαστήρια, για 108 φυτοφάρμακα, τα οποία περιλάμβαναν 1620 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών, 35 δείγματα δημητριακών και 427 δείγματα μεταποιημένων τροφίμων.

Από τα 1620 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών 1170 ήταν ντόπια (72,2% του συνόλου) και 450 (27,7%) ήταν εισαγόμενα.

σε 1241 δείγματα (76,6%) δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων

σε 342 δείγματα (21%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs.

σε 37 δείγματα (2,3%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων οι συγκεντρώσεις των οποίων υπερέβαιναν τα όρια MRLs της Ε.Ε.

Από τα 1620 αναλυθέντα δείγματα, 136 εξετάστηκαν επίσης για υπολείμματα σύμφωνα με την 2003/10/ EC Σύσταση της Ε.Ε.

Τα υπό εξέταση φυτοφάρμακα ήταν συνολικά 108. Από αυτά τα 10 που ανιχνεύθηκαν συχνότερα στα δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών ήταν: maneb group (13,0% των αναλυθέντων δειγμάτων), aldicarb(5.5%), chlorpyrifos (5.2%), endosulfan (4.8%), procymidone (4.3%), benomyl group(4.1%),captan (3.3%), methamidophos (2.8%), phosalone (2.4%), iprodione (2.2%).





**Πίνακας 5. Αποτελέσματα ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα το 2003**

	Νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά	
	Αριθμός δειγμάτων	Ποσοστό %
Σύνολο αναλυθέντων δειγμάτων	1620	100%
Δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων	1241	76,6%
Δείγματα με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs	342	21,0%
Δείγματα με υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων που υπερβαίνουν τα όρια MRLs της Ε.Ε.	37	2,3%

Αντίστοιχα ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων για την Ε.Ε. και τις Νορβηγία, Ισλανδία και Λιχτενστάιν για το 2003 φαίνεται στον πίνακα 6.

**Πίνακας 6. Μέσος όρος αποτελεσμάτων ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ε.Ε. το 2003**

	Νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά	
	Αριθμός δειγμάτων	Ποσοστό %
Σύνολο αναλυθέντων δειγμάτων	40041	100%
Δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων	22070	55,0%
Δείγματα με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs	15739	39,0%
Δείγματα με υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων που υπερβαίνουν τα όρια MRLs της Ε.Ε.	2232	5,6%



## 5. Έτος 2004

Συνολικά εξετάστηκαν 2049 δείγματα, σε 8 εργαστήρια, τα οποία περιλάμβαναν 1624 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών, 69 δείγματα δημητριακών και 365 δείγματα μεταποιημένων τροφίμων. Από τα 2049 αναλυθέντα δείγματα, 171 εξετάστηκαν επίσης για υπολείμματα σύμφωνα με την 2004/74/ EC Σύσταση της Ε.Ε.

Από τα 1624 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών 1240 ήταν ντόπια (76,4% του συνόλου) και 384 (23,6%) ήταν εισαγόμενα.

σε 1273 δείγματα (78,4%) δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων

σε 300 δείγματα (18,5%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs.

σε 51 δείγματα (3,1%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων σε συγκεντρώσεις που υπερέβαιναν τα όρια MRLs της Ε.Ε.

Τα υπό εξέταση φυτοφάρμακα ήταν συνολικά 112. Από αυτά τα 10 που ανιχνεύθηκαν συχνότερα στα δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών ήταν: maneb group (12,2% των αναλυθέντων δειγμάτων), chlorpyrifos (6.7%), benomyl group (3.4%), captan (3.3%), procymidone (2.9%), endosulfan (2.8%), phosalone (2.6%), bifenthrin (2.4%) azoxystrobin (2.3%) και chlorothalonil (2.1%).

**Πίνακας 7. Αποτελέσματα ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα το 2004**

	Νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά	
	Αριθμός δειγμάτων	Ποσοστό %
<b>Σύνολο αναλυθέντων δειγμάτων</b>	1624	100%
<b>Δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων</b>	1273	78,4%
<b>Δείγματα με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs</b>	300	18,5%
<b>Δείγματα με υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων που υπερβαίνουν τα όρια MRLs της Ε.Ε.</b>	51	3,1%



Αντίστοιχα ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων για την Ε.Ε. και τις Νορβηγία, Ισλανδία και Λιχτενστάιν για το 2004 φαίνεται στον πίνακα 8.

**Πίνακας 8.** Μέσος όρος αποτελεσμάτων ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ε.Ε. το 2004

<b>Νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά</b>		
	<b>Αριθμός δειγμάτων</b>	<b>Ποσοστό %</b>
<b>Σύνολο αναλυθέντων δειγμάτων</b>	50428	100%
<b>Δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων</b>	26689	53,0%
<b>Δείγματα με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs</b>	21232	42,0%
<b>Δείγματα με υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων που υπερβαίνουν τα όρια MRLs της Ε.Ε.</b>	2507	5,0%

## 6. Έτος 2005

Συνολικά εξετάστηκαν 2490 δείγματα, σε 8 εργαστήρια, τα οποία περιλάμβαναν 1831 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών, 184 δείγματα δημητριακών, 463 δείγματα μεταποιημένων τροφίμων και 12 δείγματα παιδικών τροφών. Από τα 2490 αναλυθέντα δείγματα, 222 εξετάστηκαν επίσης για υπολείμματα σύμφωνα με την 2005/178/ EC Σύσταση της Ε.Ε.

Από τα 1831 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών 1550 ήταν ντόπια (84,7% του συνόλου) και 281 (15,4%) ήταν εισαγόμενα.

σε 1499 δείγματα (81,9%) δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων

σε 312 δείγματα (17,0%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs.

σε 20 δείγματα (1,1%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων σε συγκεντρώσεις που υπερέβαιναν τα όρια MRLs της Ε.Ε.

Τα υπό εξέταση φυτοφάρμακα ήταν συνολικά 124. Από αυτά τα 10 που ανιχνεύθηκαν συχνότερα στα δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και



λαχανικών ήταν: maneb group (20,1% των αναλυθέντων δειγμάτων), chlorpyrifos (4.6%), endosulfan (3.2%), captan (2.7%), diphenylamine (2.7%), phosalone (2.4%), procymidone (2.1%), methomyl (1.9%), cypermethrin (1.6%), iprodione (1.6%) and ethoprophos (1.5%).

Από τα 1550 αναλυθέντα ντόπια δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών, τα 31 δείγματα προέρχονταν από βιολογικές καλλιέργειες και σε ένα (1) από αυτά ανιχνεύθηκαν υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs.

**Πίνακας 9.** Αποτελέσματα ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα το 2005

<b>Νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά</b>		
	<b>Αριθμός δειγμάτων</b>	<b>Ποσοστό %</b>
<b>Σύνολο αναλυθέντων δειγμάτων</b>	1831	100%
<b>Δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων</b>	1499	81,9%
<b>Δείγματα με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs</b>	312	17,0%
<b>Δείγματα με υπολείμματα ενός ή περισσοτέρων φυτοφαρμάκων που υπερβαίνουν τα όρια MRLs της Ε.Ε.</b>	20	1,1%

Αντίστοιχα ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων για την Ε.Ε. και τις Νορβηγία, Ισλανδία και Λιχτενστάιν για το 2005 φαίνεται στον πίνακα 10.



**Πίνακας 10.** Μέσος όρος αποτελεσμάτων ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ε.Ε. το 2005

<b>Νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά</b>		
	<b>Αριθμός δειγμάτων</b>	<b>Ποσοστό %</b>
<b>Σύνολο αναλυθέντων δειγμάτων</b>	55295	100%
<b>Δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων</b>	26728	51,1%
<b>Δείγματα με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs</b>	22989	44,0%
<b>Δείγματα με υπολείμματα ενός ή περισσοτέρων φυτοφαρμάκων που υπερβαίνουν τα όρια MRLs της Ε.Ε.</b>	2578	4,9%

## 7. Έτος 2006

Συνολικά εξετάστηκαν 2981 δείγματα, σε 9 εργαστήρια, τα οποία περιλάμβαναν 2270 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών, 129 δείγματα δημητριακών, 553 δείγματα μεταποιημένων τροφίμων και 29 δείγματα παιδικών τροφών. Από τα 2980 αναλυθέντα δείγματα, 236 εξετάστηκαν επίσης για υπολείμματα σύμφωνα με την 2006/26/ EC Σύσταση της Ε.Ε.

Από τα 2270 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών τα 32 προέρχονταν από βιολογικές καλλιέργειες. Τα 1803 ήταν ντόπια (83,0% του συνόλου), τα 48 (2,1%) ήταν εισαγόμενα από χώρες της Ε.Ε. και 339 (14,9%) εισήχθησαν από τρίτες χώρες.

σε 1892 δείγματα (83,3%) δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων

σε 359 δείγματα (15,8%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs. (2 εξ αυτών ήταν βιολογικά προϊόντα).

σε 19 δείγματα (0,8%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων σε συγκεντρώσεις που υπερβάναν τα όρια MRLs της Ε.Ε.

Τα υπό εξέταση φυτοφάρμακα ήταν συνολικά 142 και από αυτά ανιχνεύθηκαν 48 φυτοφάρμακα ή ποσοστό 33,8%. Από αυτά ανιχνεύθηκαν συχνότερα στα δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών τα: chlorpyrifos ethyl,



phosalone, iprodione, captan, endosulfan, ethoprophos, diphenylamine, methomyl, cyprodinil και procymidone, maneb group, carbendazim και thiabendazole.

**Πίνακας 11.** Αποτελέσματα ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα το 2006

	Νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά	
	Αριθμός δειγμάτων	Ποσοστό %
<b>Σύνολο αναλυθέντων δειγμάτων</b>	2270	100%
<b>Δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων</b>	1892	83,3%
<b>Δείγματα με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs</b>	359	15,8%
<b>Δείγματα με υπολείμματα ενός ή περισσοτέρων φυτοφαρμάκων που υπερβαίνουν τα όρια MRLs της Ε.Ε.</b>	19	0,8%

Αντίστοιχα ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων για την Ε.Ε. και τις Νορβηγία, Ισλανδία και Λιχτενστάιν για το 2006 φαίνεται στον πίνακα 12.

**Πίνακας 12.** Μέσος όρος αποτελεσμάτων ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ε.Ε. το 2006

	Νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά	
	Αριθμός δειγμάτων	Ποσοστό %
<b>Σύνολο αναλυθέντων δειγμάτων</b>	54747	100%
<b>Δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων</b>	27652	51,0%
<b>Δείγματα με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs</b>	24508	45,0%
<b>Δείγματα με υπολείμματα ενός ή περισσοτέρων φυτοφαρμάκων που υπερβαίνουν τα όρια MRLs της Ε.Ε.</b>	2587	4,7%



## 8. Έτος 2007

Συνολικά εξετάστηκαν 2513 δείγματα, σε 9 εργαστήρια, τα οποία περιλάμβαναν 2041 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών, 89 δείγματα δημητριακών, 358 δείγματα μεταποιημένων τροφίμων και 25 δείγματα παιδικών τροφών. Από τα 2513 αναλυθέντα δείγματα, 218 εξετάστηκαν επίσης για υπολείμματα σύμφωνα με την 2006/26/ EC Σύσταση της Ε.Ε.

Από τα 2041 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών τα 141 προέρχονταν από βιολογικές καλλιέργειες. Τα 1783 ήταν ντόπια (87,4% του συνόλου), τα 22 (1,1%) ήταν εισαγόμενα από χώρες της Ε.Ε. , 234 (11,5%) εισήχθησαν από τρίτες χώρες και 2 (0,1%) άγνωστης προέλευσης.

σε 1645 δείγματα (80,6%) δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων

σε 369 δείγματα (18,1%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs. (36 εξ αυτών ήταν βιολογικά προϊόντα).

σε 27 δείγματα (1,3%) (3 εξ αυτών ήταν βιολογικά προϊόντα), ανιχνεύθηκαν υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων σε συγκεντρώσεις που υπερέβαιναν τα όρια MRLs της Ε.Ε.

**Πίνακας 13.** Αποτελέσματα ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα το 2007

	Νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά	
	Αριθμός δειγμάτων	Ποσοστό %
Σύνολο αναλυθέντων δειγμάτων	2041	100%
Δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων	1645	80,6%
Δείγματα με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs	369	18,1%
Δείγματα με υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων που υπερβαίνουν τα όρια MRLs της Ε.Ε.	27	1,3%

Τα υπό εξέταση φυτοφάρμακα ήταν συνολικά 203 και από αυτά ανιχνεύθηκαν 65 φυτοφάρμακα ή ποσοστό 32,0%. Από αυτά ανιχνεύθηκαν συχνότερα στα δείγματα



φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών τα: chlorpyrifos, phosalone, iprodione, dithiocarbamates, endosulfan, bifenthrin, cypermethrin.

## 9. Έτος 2008

Συνολικά εξετάστηκαν 2455 δείγματα, σε 9 εργαστήρια, τα οποία περιλάμβαναν 2229 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών, 63 δείγματα δημητριακών, 148 δείγματα μεταποιημένων τροφίμων και 15 δείγματα παιδικών τροφών.

**Πίνακας 14. Αποτελέσματα ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα το 2008**

	Νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά	
	Αριθμός δειγμάτων	Ποσοστό %
<b>Σύνολο αναλυθέντων δειγμάτων</b>	2229	100%
<b>Δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων</b>	1830	82,1%
<b>Δείγματα με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs</b>	326	14,6%
<b>Δείγματα με υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων που υπερβαίνουν τα όρια MRLs της Ε.Ε.</b>	73	3,3%

Από τα 2229 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών τα 1893 ήταν ντόπια (84,9% του συνόλου), τα 22 (1%) ήταν εισαγόμενα από χώρες της Ε.Ε. , 314 (14,1%) εισήχθησαν από τρίτες χώρες.

σε 1830 δείγματα (82,1%) δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων

σε 326 δείγματα (14,6%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs.

σε 73 δείγματα (3,3%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τα όρια MRLs της Ε.Ε.





Από τα 2229 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών τα 21 προέρχονταν από βιολογικές καλλιέργειες και δεν ανιχνεύθηκε σε αυτά κανένα φυτοφάρμακο.

Τα υπό εξέταση φυτοφάρμακα ήταν συνολικά 215 και από αυτά ανιχνεύθηκαν 81 φυτοφάρμακα ή ποσοστό 37,7%. Από αυτά ανιχνεύθηκαν συχνότερα στα δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών τα: chlorpyrifos, phosalone, iprodione, phosmet endosulfan, bifenthrin, cypermethrin.

## 10. Έτος 2009

Συνολικά εξετάστηκαν 2286 δείγματα, σε 9 πιστοποιημένα εργαστήρια, τα οποία περιλάμβαναν 1959 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών, 38 δείγματα δημητριακών, 223 δείγματα μεταποιημένων τροφίμων, 17 δείγματα παιδικών τροφών, 41 δείγματα προϊόντων ζωικής προέλευσης και 8 δείγματα ζωοτροφών. .

**Πίνακας 15. Αποτελέσματα ανίχνευσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα το 2009**

	Νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά	
	Αριθμός δειγμάτων	Ποσοστό %
<b>Σύνολο αναλυθέντων δειγμάτων</b>	1959	100%
<b>Δείγματα χωρίς υπολείμματα φυτοφαρμάκων</b>	1459	74,48%
<b>Δείγματα με υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα όρια MRLs</b>	431	22,0%
<b>Δείγματα με υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων που υπερβαίνουν τα όρια MRLs της Ε.Ε.</b>	69	3,52%

Από το σύνολο των δειγμάτων το 87% ήταν ντόπια και το 13% ήταν εισαγόμενα από την Ε.Ε. και από τρίτες χώρες.

Στα 1959 δείγματα φρέσκων και κατεψυγμένων φρούτων και λαχανικών είχαμε τα εξής αποτελέσματα:



σε 1459 δείγματα (74,48%) δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων  
σε 431 δείγματα (22,00%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα μικρότερα ή ίσα με τα  
όρια MRLs.

σε 69 δείγματα (3,52%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα ενός ή περισσότερων  
φυτοφαρμάκων σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τα όρια MRLs της Ε.Ε.

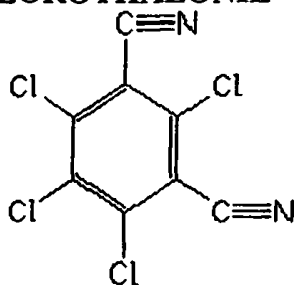


## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

### ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

#### 1. CHLOROTHALONIL

#### ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΟ



**Περιγραφή:** Μυκητοκτόνο ευρέως φάσματος, επαφής με προστατευτική δράση. Δρα ως παρεμποδιστής της βλάστησης των σπορίων και της κινητικότητας των ζωοσπορίων. Επίσης χρησιμοποιείται και ως προστατευτικό ξύλου.

**Κοινή ονομασία:** Chlorothalonil, TPN, Tetrachloroisophthalonitrile.

**Εμπορικές ονομασίες:** Daconil 500SC, Jupital 72SC, Clortosip, Bravo, Faber, Repulse, Exotherm, Norocide (συντηρητικό σε χρώματα και κόλλες).

**Χημική Οικογένεια:** Chloronitrile

**IUPAC Ονομασία:** Tetrachloroisophthalonitrile

**Μοριακός τύπος:** C<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>

**Μοριακό βάρος:** 265.91 (g mol<sup>-1</sup>)

**Αριθμός CAS:** 1897-45-6

**Φυσική μορφή:** Η μορφή του τεχνικώς καθαρού αντιδραστηρίου είναι λευκοί κρύσταλλοι [1]

**Σημείο τήξεως:** 252.1 °C

**Σημείο βρασμού:** 350 °C

**Τάση ατμών:** 0.076 mPa στους 25 °C

**Σταθερά του Henry:** 2.50 x 10<sup>-02</sup> (Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) στους 25 °C

**LogKow:** 2.94 (pH 7, 20<sup>0</sup> C)

**Κοε:** 850 (ml g<sup>-1</sup>) (αναφορές Ευρωπαϊκών εργαστηρίων 300-7000, άλλες πηγές 1380)

**Διαλυτότητα:** Στο νερό 0.81, σε οργανικούς διαλύτες: Ethyl acetate 13800, Acetone 20600, Methanol 1360, Xylene 74400. (Για όλα στους 20<sup>0</sup> C σε mg l<sup>-1</sup>)

**Χρήσεις:** Καλλωπιστικά (βοτρώτης, σκωρίαση), πατάτα (περονόσπορος), κηπευτικά (περονόσπορος, αλτερναρίωση, ανθράκωση, σεπτορίωση, βοτρώτης, σκωρίαση),



αμπέλι (περονόσπορος, βοτρυτής), δενδροκομικά(σεπτορίωση, σκωριάσεις, φουζικλάδιο, μονίλια)

**Περιορισμοί:** Δεν συνδυάζεται με γαλακτωματοποιήσιμα σκευάσματα και με σκευάσματα που έχουν ισχυρή αλκαλική αντίδραση.. Στα κηπευτικά 1-4 εφαρμογές ανά καλλιεργητική περίοδο.

**Για την προστασία των καταναλωτών:** Τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή.

Ροδάκινα (συμπεριλαμβανομένων των νεκταρινιών): στο στάδιο του καρπού μεγέθους καρυδιού (30 ημέρες για τις πρώιμες ποικιλίες και 45 για τις όψιμες)

Φασόλια, Ρεβίθια: 42 ημέρες

Αχλάδια, Βερίκοκα, Αμπέλι: 21 ημέρες

Τομάτα, Μελιτζάνα, Αγγούρι, Πιπεριά, Σέλινο, Πατάτα Ζαχαρότευτλα: 10 ημέρες

Πεπόνι, Καπούζι: 3 ημέρες

**Φυτοτοξικότητα:** Δεν είναι φυτοτοξικό αν εφαρμόζεται στις συνιστώμενες χρήσεις και δόσεις, και υπό τις ελληνικές εδαφοκλιματικές συνθήκες. Σε ορισμένες ποικιλίες αμπέλου πρέπει να χρησιμοποιείται πριν από την πτώση των πετάλων. Στα γαρύφαλλα πρέπει να αποφεύγεται η χρήση του όταν τα άνθη είναι ανοιχτά, προς αποφυγή κηλιδώσεως των ανθέων.

**Σήμανση:** Χη, Επικίνδυνο-Χι, Ερεθιστικό

**Πιθανοί κίνδυνοι για τον άνθρωπο:** R37 επιβλαβές όταν εισπνέεται. R41 ερεθίζει τα μάτια και το αναπνευστικό σύστημα. R40 ύποπτο καρκινογένεσης. R43 μπορεί να προκαλέσει ευαισθητοποίηση σε επαφή με το δέρμα.

**Τοξικότητα:** Η ADI (Acceptable Daily Intake) εκτιμάται σε 0.015 mg/Kg σωματικού βάρους. Η ARfD (Acute Reference Dose) εκτιμάται σε 0.6 mg/Kg σωματικού βάρους. Χαρακτηρίζεται από χαμηλή (WHO) έως μέτρια τοξικότητα (US EPA). Η μέση θανατηφόρος δόση (LD50) για τον άνθρωπο είναι 5000 mg/Kg σωματικού βάρους. Πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς. Μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον.

**Όρια MRLs (mg kg<sup>-1</sup>):** Τα Ανώτατα Όρια Καταλοίπων (Α.Ο.Κ.) του Chlorothalonil για τα κηπευτικά που εξετάζουμε, σύμφωνα με την Οδηγία 2008/17/EK, ΚΥΑ 119520/2008 (B 1141-20/6/08), είναι τα παρακάτω:

Τομάτα-Πιπεριά-Μελιτζάνα: 2 mg kg<sup>-1</sup>

Αγγούρι: 1 mg kg<sup>-1</sup>

Κολοκύθι: 0,01\* mg kg<sup>-1</sup>

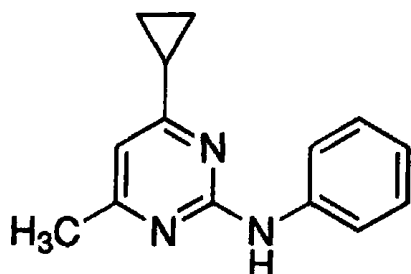


(\*) αναφέρεται στο κατώτατο όριο αναλυτικού προσδιορισμού

(p) σημαίνει ότι το Α.Ο.Κ. καθορίστηκε προσωρινά, σύμφωνα με το άρθρο 4, παρ. 1, στοιχείο στ) της οδηγίας 91/414/ΕΟΚ.

## 2. CYPRODINIL

## ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΟ



**Περιγραφή:** Διασυστηματικό μυκητοκτόνο με προστατευτική και θεραπευτική δράση. Απορροφάται από το φύλλωμα και εμποδίζει την πρωτεϊνοσύνθεση, παρεμποδίζοντας την απέκκριση λυτικών ενζύμων από τα παθογόνα.

**Κοινή ονομασία:** Cyprodinil.

**Εμπορικές ονομασίες:** Chorus 50WG, Switch 25/37,5WG (25% fludioxonil και 37,5% cyprodinil), Acanto Prima, Kayak, Unix.

**Χημική Οικογένεια:** Anilinopyrimidine

**IUPAC Ονομασία:** 4-cyclopropyl-6-methyl-N-phenylpyrimidin-2-amine.

**Μοριακός τύπος:** C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>

**Μοριακό βάρος:** 225.29 (g mol<sup>-1</sup>)

**Αριθμός CAS:** 121552-61-2

**Φυσική μορφή:** Η μορφή του τεχνικά καθαρού αντιδραστηρίου είναι σκόνη χρώματος μπλε.

**Σημείο τήξεως:** 75.9 °C

**Σημείο βρασμού:** °C

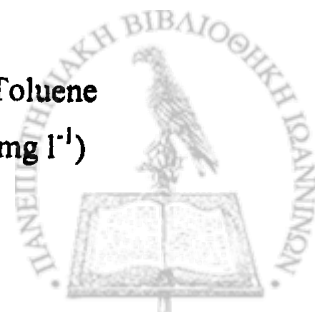
**Τάση ατμών:** 5.10 x 10<sup>-01</sup> mPa στους 25 °C

**Σταθερά του Henry:** 6.60 x 10<sup>-03</sup> (Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) στους 25 °C

**LogKow:** 4 (pH 7, 20<sup>0</sup> C)

**Κοσ:** 1706 (ml g<sup>-1</sup>) (αναφορές Ευρωπαϊκών εργαστηρίων 1536-2012)

**Διαλυτότητα:** Στο νερό 13, σε οργανικούς διαλύτες: Acetone 500000, Toluene 440000, Dichloromethane 500000, n-Hexane 26000. (Για όλα στους 20<sup>0</sup> C σε mg l<sup>-1</sup>)



**Χρήσεις:** Κηπευτικά (βοτρώτης), αμπέλι (βοτρώτης), δαμασκηλιά (φαιά σήψη και μονίλια)

**Περιορισμοί:** Στα κηπευτικά 1-3 εφαρμογές ανά καλλιεργητική περίοδο.

**Για την προστασία των καταναλωτών:** Τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή.

Αμπέλι: 21 ημέρες

Δαμασκηλιά: 14 ημέρες

Τομάτα θερμοκηπίου, Μελιτζάνα θερμοκηπίου, Αγγούρι: 7 ημέρες

Φράουλα: 14 ημέρες

**Φυτοτοξικότητα:** Δεν είναι φυτοτοξικό αν εφαρμόζεται στις συνιστώμενες χρήσεις και δόσεις, και υπό τις ελληνικές εδαφοκλιματικές συνθήκες.

**Σήμανση:** Χι, Ερεθιστικό

**Πιθανοί κίνδυνοι για τον άνθρωπο:**

**Τοξικότητα:** Η ADI (Acceptable Daily Intake) εκτιμάται σε 0.03 mg/Kg σωματικού βάρους. Χαρακτηρίζεται από χαμηλή έως μέτρια τοξικότητα (WHO, US EPA). Η μέση θανατηφόρος δόση (LD50) για τον άνθρωπο είναι 2000 mg/Kg σωματικού βάρους. Πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς. Μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον.

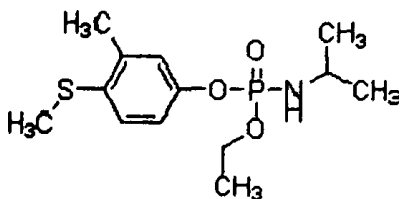
**Όρια MRLs (mg kg<sup>-1</sup>):** Τα Ανώτατα Όρια Καταλοίπων (Α.Ο.Κ.) του Cyprodinil για τα κηπευτικά που εξετάζουμε, σύμφωνα με την Οδηγία 2008/17/EK, ΚΥΑ 119520/2008 (B 1141-20/6/08), είναι τα παρακάτω:

Τομάτα-Πιπεριά-Μελιτζάνα: 1 mg kg<sup>-1</sup>

Αγγούρι- Κολοκύθι: 0,5 mg kg<sup>-1</sup>

### 3. FENAMIPHOS

### ENTOMOKTONO-ΝΗΜΑΤΩΔΟΚΤΟΝΟ



**Περιγραφή:** Οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο-νηματοδοκτόνο που δρα διασυστηματικά και δια επαφής. Εφαρμόζεται μόνο στο έδαφος με τη στάγδην άρδευση σε εγκατεστημένα θερμοκήπια και απορροφάται διαμέσου των ριζών. Η



εντομοτοξική του δράση εντοπίζεται στην παρεμπόδιση του ενζύμου χοληνεστεράση του νευρικού συστήματος.

**Κοινή ονομασία:** Fenamiphos, Phenamiphos, Methaphenamiphos

**Εμπορικές ονομασίες:** Namacur 40 EC, Namacur 24 CS, Namacur Multi 246 CS

**Χημική Οικογένεια:** Organophosphate

**IUPAC Ονομασία:** (RS)-(ethyl 4-methylthio-m-tolyl isopropylphosphoramidate)

**Μοριακός τύπος:** C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>3</sub>PS

**Μοριακό βάρος:** 303.36 (g mol<sup>-1</sup>)

**Αριθμός CAS:** 22224-92-6

**Φυσική μορφή:** Η μορφή του είναι έγχρωμοι κρύσταλλοι ή συμπαγείς καφέ μαλακοί ανάλογα με την καθαρότητά του.

**Σημείο τήξεως:** 46 °C

**Τάση ατμών:** 0.12 mPa στους 25 °C

**Σταθερά του Henry:** 9.90 x 10<sup>-05</sup> (Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) στους 25 °C

**LogKow:** 3.3 (pH 7, 20° C)

**Κοσ:** 754 (ml g<sup>-1</sup>) (αναφορές Ευρωπαϊκών εργαστηρίων 76-1432, άλλες πηγές 100)

**Διαλυτότητα:** Στο νερό 345, σε οργανικούς διαλύτες: n-Hexane 27000, Acetone 250000, Ethyl acetate 250000, Dichloromethane 250000. (Για όλα στους 20° C σε mg l<sup>-1</sup>)

**Χρήσεις:** Καλλωπιστικά θερμοκηπίου (νηματώδεις), καρπούζι-πεπόνι θερμοκηπίου (νηματώδεις), μπανάνες θερμοκηπίου (νηματώδεις), τομάτα-μελιτζάνα- πιπεριά θερμοκηπίου (νηματώδεις), φυτώρια (νηματώδεις) και επιπλέον στη τομάτα θερμοκηπίου για αλευρώδη.

**Περιορισμοί:** Για όλες τις εγκεκριμένες καλλιέργειες συνιστάται μία εφαρμογή ανά καλλιεργητική περίοδο.

**Για την προστασία των καταναλωτών:** Τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή.

Μπανάνες (θ), Τομάτα (θ), Πιπεριά (θ), Μελιτζάνα (θ), Πεπόνι (θ), Καρπούζι (θ): 60 ημέρες.

**Φυτοτοξικότητα:** Δεν είναι φυτοτοξικό αν εφαρμόζεται στις συνιστώμενες δόσεις, καλλιέργειες και τρόπο εφαρμογής.

**Σήμανση:** T Τοξικό. N Επικίνδυνο για το περιβάλλον.

**Πιθανοί κίνδυνοι για τον άνθρωπο:** R10 εύφλεκτο. R24/25 τοξικό σε επαφή με το δέρμα και σε περίπτωση κατάποσης. R36/38 ερεθίζει τα μάτια και το δέρμα.

**Τοξικότητα:** Η ADI (Acceptable Daily Intake) εκτιμάται σε 0.0008 mg/Kg



σωματικού βάρους. Η ARfD (Acute Reference Dose) εκτιμάται σε 0.0025 mg/Kg σωματικού βάρους. Χαρακτηρίζεται από υψηλή τοξικότητα (WHO, US EPA). Η μέση θανατηφόρος δόση (LD50) για τον άνθρωπο είναι 6 mg/Kg σωματικού βάρους. Πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς. Μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον. Πολύ τοξικό για τις μέλισσες. Βλαβερό για τα παραγωγικά ζώα, επικίνδυνο για τα άγρια ζώα και για τα πουλιά.

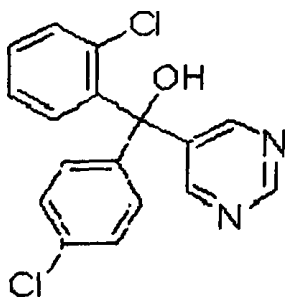
**Όρια MRLs (mg kg<sup>-1</sup>):** Τα Ανώτατα Όρια Καταλοίπων (Α.Ο.Κ.) του Fenamiphos για τα κηπευτικά που εξετάζουμε, σύμφωνα με την Οδηγία 2008/17/ΕΚ, ΚΥΑ 119520/2008 (Β 1141-20/6/08), είναι τα παρακάτω:

Τομάτα- Μελιτζάνα: 0,05 mg kg<sup>-1</sup>

Πιπεριά: 0,1 mg kg<sup>-1</sup>

Αγγούρι- Κολοκύθι: 0,5 mg kg<sup>-1</sup>

#### 4. FENARIMOL ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΟ



**Περιγραφή:** Πυριμιδινικό μυκητοκτόνο (παρεμποδιστής βιοσύνθεσης εργοστερόλης, υποομάδα DMIs) με προστατευτική και θεραπευτική δράση. Παρεμποδίζει τη βιοσύνθεση της εργοστερόλης η οποία βρίσκεται στις μεμβράνες των μυκήτων (με εξαίρεση τους Ωομύκητες), όχι όμως και των ανωτέρων φυτών και θηλαστικών.

**Κοινή ονομασία:** Fenarimol

**Εμπορικές ονομασίες:** Rimidin 12 SC, Rimidin 12 EC, Rimidin 6WP, Spolan 4/35 WP (έχουν ανακληθεί από 25/6/2007 με ημερομηνία λήξης διάθεσης αποθεμάτων την 30/6/2009)

**Χημική Οικογένεια:** Pyrimidine

**IUPAC Ονομασία:** (RS)-2,4'-dichloro-a-(pyrimidin-5yl)benzhydryl alcohol

**Μοριακός τύπος:** C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O

**Μοριακό βάρος:** 331.20 (g mol<sup>-1</sup>)

**Αριθμός CAS:** 60168-88-9





**Φυσική μορφή:** Η μορφή του είναι υποκίτρινοι κρύσταλλοι

**Σημείο τήξεως:** 118 °C

**Τάση ατμών:** 0.065 mPa στους 25 °C

**Σταθερά του Henry:**  $7.0 \times 10^{-04}$  (Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) στους 25 °C

**LogKow:** 3.69 (pH 7, 20<sup>0</sup> C)

**Κοσ:** 734 (ml g<sup>-1</sup>) (αναφορές Ευρωπαϊκών εργαστηρίων 500-942)

**Διαλυτότητα:** Στο νερό 13.7, σε οργανικούς διαλύτες: Ethyl acetate 73300, Methanol 98000, n-Heptane 920, Xylene 33300. (Για όλα στους 20<sup>0</sup> C σε mg l<sup>-1</sup>)

**Χρήσεις:** Μηλιά, Αχλαδιά (Φουζικλάδιο, Ωίδιο, Σεπτόρια), Βερικοκιά, Ροδακινιά, Αμπέλι, Τομάτα, Πιπεριά, Μελιτζάνα, Αγγούρι, Κολοκύθι, Καπούζι, Πεπόνι, Αγκινάρα, Καπνός, Τριανταφυλλιά (Ωίδιο).

**Περιορισμοί:** Δεν συνδυάζεται με σκευάσματα που έχουν αλκαλική αντίδραση.

**Για την προστασία των καταναλωτών:** Τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή.

Μηλοειδή-Πυρηνόκαρπα: 20 ημέρες, Αμπέλι: 30 ημέρες, Τομάτα-Πιπεριά-Μελιτζάνα-Αγκινάρα: 7 ημέρες, Κολοκυνθοειδή-Τριανταφυλλιά: 1 ημέρα, Καπνός: 40 ημέρες.

**Φυτοτοξικότητα:** Δεν είναι φυτοτοξικό αν εφαρμόζεται στις συνιστώμενες χρήσεις και δόσεις, και υπό τις ελληνικές εδαφοκλιματικές συνθήκες.

**Σήμανση:** Χί, Ερεθιστικό

**Πιθανοί κίνδυνοι για τον άνθρωπο:** R36/38 Ερεθίζει τα μάτια και το δέρμα.

**Τοξικότητα:** Η ADI (Acceptable Daily Intake) εκτιμάται σε 0.01 mg/Kg σωματικού βάρους. Η ARfD (Acute Reference Dose) εκτιμάται σε 0.02 mg/Kg σωματικού βάρους. Χαρακτηρίζεται από χαμηλή τοξικότητα (WHO, US EPA). Η μέση θανατηφόρος δόση (LD50) για τον άνθρωπο είναι 2500 mg/Kg σωματικού βάρους. Τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς. Επικίνδυνο για τα παραγωγικά ζώα.

**Όρια MRLs (mg kg<sup>-1</sup>):** Τα Ανώτατα Όρια Καταλοίπων (Α.Ο.Κ.) του Fenarimol για τα κηπευτικά που εξετάζουμε, σύμφωνα με την Οδηγία 2008/17/ΕΚ, ΚΥΑ 119520/2008 (B 1141-20/6/08), είναι τα παρακάτω:

Τομάτα-Πιπεριά: 0,5 mg kg<sup>-1</sup>

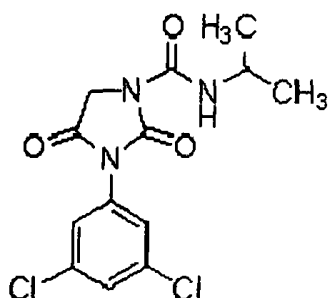
Μελιτζάνα: 0,02\* mg kg<sup>-1</sup>

Αγγούρι-Κολοκύθι: 0,2 mg kg<sup>-1</sup>

(\*) αναφέρεται στο κατώτατο όριο αναλυτικού προσδιορισμού



## 5. IPRODIONE ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΟ



**Περιγραφή:** Δικαρβοξιμιδικό (AHDs) μυκητοκτόνο επαφής, με προστατευτική και θεραπευτική δράση. Τα AHDs προκαλούν υπεροξείδωση των λιπιδίων της μιτοχονδριακής και πυρηνικής μεμβράνης αλλά και του ενδοπλασματικού δικτύου των ευαίσθητων μυκήτων. Επιπλέον, φαίνεται να προκαλούν θραύσεις των χρωμοσωμάτων κατά τη μίτωση, γι' αυτό και εμφανίζουν γενετική δραστηριότητα. Χαρακτηριστικό τους είναι ότι η ανάπτυξη ανθεκτικότητας με μεταλλαγή ενός μύκητα σε ένα μέλος της ομάδας συνεπάγεται πάντα ανθεκτικότητα και σε όλα τα άλλα μέλη.

**Κοινή ονομασία:** Iprodione, glycophene

**Εμπορικές ονομασίες:** Rovral 75 WG, Rovral Aquaflo 50 SC

**Χημική Οικογένεια:** Dicarboximide

**IUPAC Ονομασία:** 3-(3,5-dichlorophenyl)-N-isopropyl-2,4-dioxoimidazolidine-1-carboxamide

**Μοριακός τύπος:** C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>

**Μοριακό βάρος:** 330.17 (g mol<sup>-1</sup>)

**Αριθμός CAS:** 36734-19-7

**Φυσική μορφή:** Η μορφή του είναι έγχρωμοι κρύσταλλοι

**Σημείο τήξεως:** 134 °C

**Τάση ατμών:** 0.0005 mPa στους 25 °C

**Σταθερά του Henry:** 7.00 x 10<sup>-06</sup> (Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) στους 25 °C

**LogKow:** 3.1 (pH 7, 20<sup>0</sup> C)

**Κοε:** 373 (ml g<sup>-1</sup>) (άλλες πηγές 700)

**Διαλυτότητα:** Στο νερό 12.2, σε οργανικούς διαλύτες: Hexane 590, Toluene 147000, Acetone 342000, Ethyl acetate 225000. (Για όλα στους 20<sup>0</sup> C σε mg l<sup>-1</sup>)

**Χρήσεις:** Αγγούρι-αρακάς-φασόλι- καρπούζι-κολοκύθι-κρεμμύδι-μαρούλι-πεπόνι (βοτρώτης, σκληρωτία), αμπέλι (βοτρώτης), καρότο (αλτερναρίωση), κουνουπίδι-μπρόκολο (βοτρώτης, σκληρωτία, αλτερναρίωση, σήψεις λαιμού-ριζών από



ριζοκτόνια), μελιτζάνα-πιπεριά-τομάτα θερμοκηπίου (βοτρύτης, σκληρωτία, αλτερναρίωση), σπαράγγι (βοτρύτης, σκωριάσεις, στεμφύλιο), φράουλα (βοτρύτης, κηλίδωση φύλλων).

**Περιορισμοί:** Ο μύκητας *Botrytis cinerea* (βοτρύτης) αναπτύσσει εύκολα ανθεκτικότητα, ιδίως στα θερμοκήπια. Σε περίπτωση που έχει ήδη αναπτυχθεί ανθεκτικότητα κανένα μυκητοκτόνο της ίδιας ομάδας (π.χ. procymidone, vinclozoline) δεν θα δώσει αποτέλεσμα. Να μην εφαρμόζεται σε εδάφη με pH<6 καθώς υπάρχει κίνδυνος έκπλυσης. Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 2.

**Για την προστασία των καταναλωτών:** Τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή.

Αγγούρι, κολοκύθι, μελιτζάνα-πιπεριά-τομάτα θερμοκηπίου, φράουλα: 3 ημέρες

Αμπέλι, κουνουπίδι, κρεμμύδι, μπρόκολο: 21 ημέρες

Αρακάς, φασόλι: υπαίθρια 3 ημέρες, θερμοκηπίου 14 ημέρες

Καρτότο: 27 ημέρες

Καρπούζι, πεπόνι: 7 ημέρες

Μαρούλι: υπαίθρια 14 ημέρες, θερμοκηπίου 21 ημέρες

Σπαράγγι: Δεν ορίζεται

**Φυτοτοξικότητα:** Δεν είναι φυτοτοξικό αν εφαρμόζεται στις συνιστώμενες χρήσεις και δόσεις.

**Σήμανση:** Xn, Επικίνδυνο. N Επικίνδυνο για το περιβάλλον.

**Πιθανοί κίνδυνοι για τον άνθρωπο:** R36 ερεθίζει τα μάτια. R40 ύποπτο καρκινογένεσης.

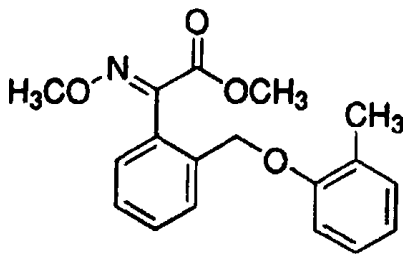
**Τοξικότητα:** Η ADI (Acceptable Daily Intake) εκτιμάται σε 0.06 mg/Kg σωματικού βάρους. Η ARfD (Acute Reference Dose) δεν προσδιορίζεται. Χαρακτηρίζεται από χαμηλή (WHO) έως μέτρια τοξικότητα (US EPA). Η μέση θανατηφόρος δόση (LD50) για τον άνθρωπο είναι 2000 mg/Kg σωματικού βάρους. Πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς. Μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον.

**Όρια MRLs (mg kg<sup>-1</sup>):** Τα Ανώτατα Όρια Καταλοίπων (Α.Ο.Κ.) του Iprodione για τα κηπευτικά που εξετάζουμε, σύμφωνα με την Οδηγία 2008/17/ΕΚ, ΚΥΑ 119520/2008 (B 1141-20/6/08), είναι τα παρακάτω:

Τομάτα-Πιπεριά- Μελιτζάνα: 5 mg kg<sup>-1</sup>

Αγγούρι-Κολοκύθι: 2 mg kg<sup>-1</sup>



**6. KRESOXIM-METHYL****ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΟ**

**Περιγραφή:** Μυκητοκτόνο της ομάδας των στρομπιλουρινών, με προληπτική και θεραπευτική δράση στο ωίδιο, με δράση στη βλάστηση των σπορίων, στην ανάπτυξη του μυκηλίου και στην παραγωγή σπορίων, παρεμποδίζοντας την κυτταρική αναπνοή (κυτόχρωμα bc1). Μη διασυστηματικό, με διελασματική και τοπικά διεισδυτική δράση. Η αποτελεσματικότητά του δεν επηρεάζεται από ενδεχόμενη βροχόπτωση 2 ώρες μετά την εφαρμογή του.

**Κοινή ονομασία:** Kresoxim-methyl

**Εμπορικές ονομασίες:** Collis 20/10 SC, Strobby 50 WG.

**Χημική Οικογένεια:** Strobilurin

**IUPAC Ονομασία:** methyl(*E*)-methoxyimino[a-(*o*-tolylloxy)-*o*-tolyl]acetate

**Μοριακός τύπος:** C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>

**Μοριακό βάρος:** 313.35 (g mol<sup>-1</sup>)

**Αριθμός CAS:** 143390-89-0

**Φυσική μορφή:** Η μορφή του είναι λευκοί κρύσταλλοι

**Σημείο τήξεως:** 102 °C

**Τάση ατμών:** 2.30 x 10<sup>-03</sup> mPa στους 25 °C

**Σταθερά του Henry:** 3.60 x 10<sup>-07</sup> (Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) στους 25 °C

**LogKow:** 3.4 (pH 7, 20° C)

**Κοσ:** 308 (ml g<sup>-1</sup>) (αναφορές Ευρωπαϊκών εργαστηρίων 219-372, άλλες πηγές 100)

**Διαλυτότητα:** Στο νερό 2, σε οργανικούς διαλύτες: n-Heptane 1720, Methanol 14900, Acetone 217000, Ethyl acetate 123000. (Για όλα στους 20° C σε mg l<sup>-1</sup>)

**Χρήσεις:** Αγγούρι-καρπούζι-κολοκύθι-πεπόνι (ωίδιο κολοκυνθοειδών), αμπέλι (ωίδιο αμπελιού)

**Περιορισμοί:** Στο αμπέλι να μην συνδυάζεται με σκευάσματα που περιέχουν chlorpyrifos ή chlorpyrifos-methyl. Στο αγγούρι και κολοκύθι να μην συνδυάζεται με σκευάσματα που περιέχουν pyriproxyfen, pymetrozine και cyromazine σε ψεκασμούς



φυλλώματος. Για άλλους συνδυασμούς συνιστάται να προηγείται δοκιμαστική εφαρμογή σε μικρή έκταση.

**Για την προστασία των καταναλωτών:** Τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή.

Αγγούρι-καρπούζι-κολοκύθι-πεπόνι: 3 ημέρες

Αμπέλι: 35 ημέρες

**Φυτοτοξικότητα:** βλέπε περιορισμοί

**Σήμανση:** Χη, Επικίνδυνο Ν Επικίνδυνο για το περιβάλλον.

**Πιθανοί κίνδυνοι για τον άνθρωπο:** R40 ύποπτο καρκινογένεσης.

**Τοξικότητα:** Η ADI (Acceptable Daily Intake) εκτιμάται σε 0.4 mg/Kg σωματικού βάρους. Η ARfD (Acute Reference Dose) δεν προσδιορίζεται. Χαρακτηρίζεται από χαμηλή τοξικότητα (US EPA). Η μέση θανατηφόρος δόση (LD50) για τον άνθρωπο είναι 5000 mg/Kg σωματικού βάρους. Πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς. Μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον.

**Όρια MRLs (mg kg<sup>-1</sup>):** Τα Ανώτατα Όρια Καταλοίπων (Α.Ο.Κ.) του Kresoxim-methyl για τα κηπευτικά που εξετάζουμε, σύμφωνα με την Οδηγία 2008/17/ΕΚ, ΚΥΑ 119520/2008 (Β 1141-20/6/08), είναι τα παρακάτω:

Τομάτα - Μελιτζάνα: 0,5 mg kg<sup>-1</sup>

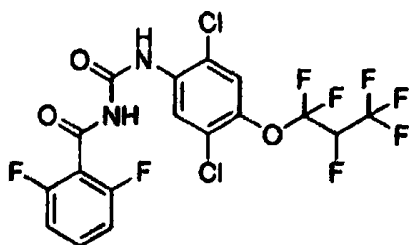
Πιπεριά: 1 mg kg<sup>-1</sup>

Αγγούρι-Κολοκύθι: 0,05\* mg kg<sup>-1</sup>

(\*) αναφέρεται στο κατώτατο όριο αναλυτικού προσδιορισμού

## 7. LUFENURON

## ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΟ-ΑΚΑΡΕΟΚΤΟΝΟ



**Περιγραφή:** Εντομοκτόνο της ομάδας των παραγώγων φαινυλουρίας που δρα ως ρυθμιστής ανάπτυξης εντόμων, παρεμποδίζοντας τη σύνθεση χιτίνης με επακόλουθο την παρεμπόδιση της έκδυσης των προνυμφών (μεταμόρφωση). Επενεργεί επίσης στο έμβρυο (ωοκτόνος δράση). Δρα κυρίως από στομάχου και δευτερευόντως με επαφή.

**Κοινή ονομασία:** Lufenuron



**Εμπορικές ονομασίες:** Lufox 105 EC, Control 5 EC, Lufenuron - Agrology 5 EC, Lufenuron - Farma Chem 5 EC, Lufenuron - Hillfield 5 EC, Lufenuron - Ανοργκαχήμ 5 EC, Lufenuron - Νιτροφάρμ 5 EC, Match 5 EC, Matron 5 EC, Υpsilon Paron 5 EC, Zabrin 5 EC.

**Χημική Οικογένεια:** Benzoylurea

**IUPAC Ονομασία:** (RS)-1-[2,5-dichloro-4-(1,1,2,2,3,3,3-hexafluoropropoxy) phenyl]-3-(2,6-difluorobenzoyl)urea

**Μοριακός τύπος:** C<sub>17</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Μοριακό βάρος:** 511.16 (g mol<sup>-1</sup>)

**Αριθμός CAS:** 103055-07-8

**Φυσική μορφή:** Η μορφή του είναι λευκή σκόνη.

**Σημείο τήξεως:** 169.1 °C

**Τάση ατμών:** 4.00 x 10<sup>-03</sup> mPa στους 25 °C

**Σταθερά του Henry:** 3.41 x 10<sup>-02</sup> (Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) στους 25 °C

**LogKow:** 5.12 (pH 7, 20<sup>0</sup> C)

**Κοσ:** 41182 (ml g<sup>-1</sup>) (αναφορές Ευρωπαϊκών εργαστηρίων 11888-74833)

**Διαλυτότητα:** Στο νερό 0.046, σε οργανικούς διαλύτες: Ethyl acetate 330000, Acetone 460000, Hexane 100, Toluene 66000. (Για όλα στους 20<sup>0</sup> C σε mg l<sup>-1</sup>)

**Χρήσεις:** Αγγούρι-Μελιτζάνα-Πιπεριά-Τομάτα θερμοκηπίου (Θρίπας Καλιφόρνιας, Πράσινο σκουλήκι, Σποντόπτερα), Μελιτζάνα-Πιπεριά-Τομάτα υπαίθρια (Πράσινο σκουλήκι), Αμπέλι (ευδεμίδα), Μηλιά-Αχλαδιά (καρπόκαψα, φυλλορύκτες), Ροδακινιά (καρπόκαψα).

**Περιορισμοί:** Οι ψεκασμοί να γίνονται από την έναρξη εναπόθεσης και μέχρι τις πρώτες εκκολάψεις των αυγών κάθε γενεάς. Συνδυάζεται με το εντομοκτόνο Insegar. Δεν συνδυάζεται με σκευάσματα αλκαλικής αντίδρασης. Στα κηπευτικά 1-3 εφαρμογές ανά καλλιεργητική περίοδο.

**Για την προστασία των καταναλωτών:** Τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή.

Αμπέλι, Ροδάκινα: 40 ημέρες

Μηλιά, Αχλαδιά: 32 ημέρες

Αγγούρι, Τομάτα, Μελιτζάνα, Πιπεριά (υπαίθρια και θερμοκηπίου): 7 ημέρες

**Φυτοτοξικότητα:** Δεν είναι φυτοτοξικό αν εφαρμόζεται στις συνιστώμενες χρήσεις και δόσεις.

**Σήμανση:** Χn, Επικίνδυνο-Χi, Ερεθιστικό



**Χημική Οικογένεια:** Anilinopyrimidine

**IUPAC Ονομασία:** *N*-(4-methyl-6-prop-1-ynylpyrimidin-2-yl)aniline

**Μοριακός τύπος:** C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>

**Μοριακό βάρος:** 223.27 (g mol<sup>-1</sup>)

**Αριθμός CAS:** 110235-47-7

**Φυσική μορφή:** Η μορφή του είναι λευκοί κρύσταλλοι

**Σημείο τήξεως:** 132,8 °C

**Τάση ατμών:** 0.0232 mPa στους 25 °C

**Σταθερά του Henry:** 1.67 x 10<sup>-03</sup> (Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) στους 25 °C

**LogKow:** 3.28 (pH 7, 20<sup>0</sup> C)

**Κοε:** 874 (ml g<sup>-1</sup>) (αναφορές Ευρωπαϊκών εργαστηρίων 395-5859)

**Διαλυτότητα:** Στο νερό 2.08, σε οργανικούς διαλύτες: Ethyl acetate 102000, Acetone 139000, Methanol 15400, Dichloromethane 277000. (Για όλα στους 20<sup>0</sup> C σε mg l<sup>-1</sup>)

**Χρήσεις:** Αμπέλι (βοτρύτης), Τομάτα υπαίθρια και θερμοκηπίου (βοτρύτης), φράουλα υπαίθρια (βοτρύτης).

**Περιορισμοί:** Να μην εφαρμόζεται όταν αναμένεται βροχή ή πρόκειται να γίνει τεχνητή βροχή. Για αποφυγή ανάπτυξης ανθεκτικότητας θα πρέπει να χρησιμοποιείται σε εναλλαγή με αποτελεσματικά βοτρυδιοκτόνα από άλλες ομάδες. Μέσα σε μια καλλιεργητική περίοδο να μην γίνονται στην ίδια καλλιέργεια περισσότεροι από δύο ψεκασμοί με σκευάσματα της ίδιας ομάδας (που περιέχουν meranipyrim, cyprodinil ή pyrimethalin). Στα κηπευτικά 1-2 εφαρμογές ανά καλλιεργητική περίοδο.

**Για την προστασία των καταναλωτών:** Τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή.

Αμπέλι: 21 ημέρες

Τομάτα, Φράουλα: 3 ημέρες

**Φυτοτοξικότητα:** Δεν είναι φυτοτοξικό αν εφαρμόζεται στις συνιστώμενες χρήσεις και δόσεις.

**Σήμανση:** Χη, Επικίνδυνο Ν Επικίνδυνο για το περιβάλλον

**Πιθανοί κίνδυνοι για τον άνθρωπο:** R40 ύποπτο καρκινογένεσης. R43 μπορεί να προκαλέσει ευαισθητοποίηση σε επαφή με το δέρμα.

**Τοξικότητα:** Η ADI (Acceptable Daily Intake) εκτιμάται σε 0.02 mg/Kg σωματικού βάρους. Η ARfD (Acute Reference Dose) δεν προσδιορίζεται. Χαρακτηρίζεται από χαμηλή τοξικότητα (WHO). Η μέση θανατηφόρος δόση (LD50) για τον άνθρωπο



είναι 5000 mg/Kg σωματικού βάρους. Πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς. Μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον.

**Όρια MRLs (mg kg<sup>-1</sup>):** Τα Ανώτατα Όρια Καταλοίπων (Α.Ο.Κ.) του Meranipyrim για τα κηπευτικά που εξετάζουμε, σύμφωνα με την Οδηγία 2008/17/ΕΚ, ΚΥΑ 119520/2008 (Β 1141-20/6/08), είναι τα παρακάτω:

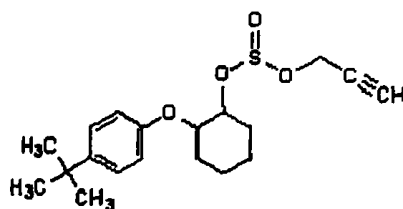
Τομάτα- Μελιτζάνα: 1 mg kg<sup>-1</sup>

Πιπεριά: 0,01\* mg kg<sup>-1</sup>

Αγγούρι-Κολοκύθι: 0,01\* mg kg<sup>-1</sup>

(\* ) αναφέρεται στο κατώτατο όριο αναλυτικού προσδιορισμού

## 9. PROPARGITE ΑΚΑΡΕΟΚΤΟΝΟ



**Περιγραφή:** Ακαρεοκτόνο επαφής και αναπνοής με δράση στις προνύμφες και τα ακμαία.

**Κοινή ονομασία:** Propargite

**Εμπορικές ονομασίες:** 22 σκευάσματα εκ των οποίων μόνο το Omite 30 WP έχει έγκριση για τα κηπευτικά. Τα υπόλοιπα μόνο για δενδροκομικά και βαμβάκι.

**Χημική Οικογένεια:** Sulphite ester

**IUPAC Ονομασία:** 2-(4-tert-butylphenoxy)cyclohexyl prop-2-ynyl sulphite

**Μοριακός τύπος:** C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>S

**Μοριακό βάρος:** 350.47 (g mol<sup>-1</sup>)

**Αριθμός CAS:** 2312-35-8

**Φυσική μορφή:** Η μορφή του είναι σκούρο καφέ-κίτρινο παχύρευστο υγρό

**Τάση ατμών:** 0.004 mPa στους 25 °C

**Σταθερά του Henry:** 6.4 x 10<sup>-02</sup> (Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) στους 25 °C

**LogKow:** 5.7 (pH 7, 20<sup>0</sup> C)





**Κοσ:** 23415 (ml g<sup>-1</sup>) (αναφορές Ευρωπαϊκών εργαστηρίων 5293-23415)

**Διαλυτότητα:** Στο νερό 0.215, σε οργανικούς διαλύτες: Hexane 200000, Toluene 200000, Dichloromethane 200000, Acetone 200000. (Για όλα στους 20<sup>o</sup> C σε mg l<sup>-1</sup>)

**Χρήσεις:** Τομάτα-Πιπεριά-Μελιτζάνα (υπαίθρια και θερμοκηπίου), Αμυγδαλιά, Καρυδιά, Εσπεριδοειδή (για χυμοποίηση), Μηλιά, Πυρηνόκαρπα, Αμπέλι, Βαμβάκι, Καλλωπιστικά (τετράνυχοι).

**Περιορισμοί:** Μεσοδιάστημα εφαρμογών 30 ημέρες. Αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 1. Στις μηλιές δεν πρέπει να ψεκάζεται πριν από τα μέσα Ιουνίου.

**Για την προστασία των καταναλωτών:** Τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή.

Τομάτα- Μελιτζάνα (υπαίθρια και θερμοκηπίου): 14 ημέρες

Πιπεριά: 21 ημέρες

Αμυγδαλιά, Καρυδιά, Μηλιά, Πυρηνόκαρπα: 14 ημέρες

Εσπεριδοειδή: 28 ημέρες

Αμπέλι: 21 ημέρες

Βαμβάκι: 49 ημέρες

**Φυτοτοξικότητα:** Δεν είναι φυτοτοξικό αν εφαρμόζεται στις συνιστώμενες χρήσεις και δόσεις.

**Σήμανση:** T Τοξικό. Xn Επιβλαβές. N Επικίνδυνο για το περιβάλλον.

**Πιθανοί κίνδυνοι για τον άνθρωπο:** R23 τοξικό όταν εισπνέεται. R38 ερεθίζει το δέρμα. R40 ύποπτο καρκινογένεσης. R41 υπάρχει κίνδυνος σοβαρών οφθαλμικών βλαβών.

**Τοξικότητα:** Η ADI (Acceptable Daily Intake) εκτιμάται σε 0.007 mg/Kg σωματικού βάρους. Η ARfD (Acute Reference Dose) εκτιμάται σε 0.03 mg/Kg σωματικού βάρους. Χαρακτηρίζεται από χαμηλή τοξικότητα (WHO, US EPA). Η μέση θανατηφόρος δόση (LD50) για τον άνθρωπο είναι 2639 mg/Kg σωματικού βάρους. Πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς. Μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον.

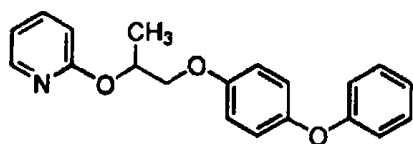
**Όρια MRLs (mg kg<sup>-1</sup>):** Τα Ανώτατα Όρια Καταλοίπων (Α.Ο.Κ.) του Propargite για τα κηπευτικά που εξετάζουμε, σύμφωνα με την Οδηγία 2008/17/EK, ΚΥΑ 119520/2008 (B 1141-20/6/08), είναι τα παρακάτω:

Τομάτα- Πιπεριά-Μελιτζάνα: 2 mg kg<sup>-1</sup>

Αγγούρι-Κολοκύθι: 0,01\* mg kg<sup>-1</sup>

(\* ) αναφέρεται στο κατώτατο όριο αναλυτικού προσδιορισμού



**10. PYRIPROXYFEN****ENTOMOKTONO**

**Περιγραφή:** Εντομοκτόνο μιμητικό της ορμόνης νεότητας των εντόμων. Επίδρα στη μορφογένεση, την αναπαραγωγή και την εμβρυογένεση των εντόμων, ανάλογα με το στάδιο της ανάπτυξής τους (ωό, προνύμφη, νύμφη, ακμαίο) παρεμποδίζοντας την ομαλή εξέλιξη και ενηλικίωσή τους. Συγκεκριμένα έχει επίδραση: α. Στα ωά ηλικίας 1-3 ημερών όπου η εκκόλαψη περιορίζεται ή επιβραδύνεται και παρατηρούνται μετεμβρυακές αλλαγές. β. Αναστέλλει τη μεταμόρφωση των προνυμφών. γ. Προκαλεί παρεμπόδιση της έκδυσης των νυμφών και της εμφάνισης των ακμαίων και δ. Έχει στερωτικές ιδιότητες στα θηλυκά, με αποτέλεσμα μειωμένη ωοτοκία και ελάττωση της βιωσιμότητας των ωών. Η αποτελεσματικότητα του σκευάσματος στα έντομα-στόχους εμφανίζεται πιο αργά και σταδιακά συγκρινόμενη με αυτήν των εντομοκτόνων που δρουν στο νευρικό σύστημα των εντόμων. Η μετακίνηση της δραστικής ουσίας pyriproxyfen στα φυτά είναι διελασματική. Χρησιμοποιείται επίσης για την καταπολέμηση της Μαρσαλίνας (*Marchalina hellenica*) στα πεύκα κοινόχρηστων και ιδιωτικών χώρων (απαγορεύεται η χρήση του στα δασικά οικοσυστήματα).

**Κοινή ονομασία:** Pyriproxyfen

**Εμπορικές ονομασίες:** Admiral 10 EC, Zulu 10 EC, Sumilarv 0,5 G, Rotar 10,8 EC, Ypsilon Morris 10 EC, Pyriproxyfen DGA 10 EC.

**Χημική Οικογένεια:** Juvenile hormone mimic

**IUPAC Ονομασία:** 4-phenoxyphenyl (*RS*)-2-(2-pyridyloxy)propyl ether

**Μοριακός τύπος:** C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>

**Μοριακό βάρος:** 321.37 (g mol<sup>-1</sup>)

**Αριθμός CAS:** 95737-68-1

**Φυσική μορφή:** Η μορφή του είναι λευκοί κόκκοι.

**Σημείο τήξεως:** 49 °C

**Τάση ατμών:** 1.33 x 10<sup>-02</sup> mPa στους 25 °C

**Σταθερά του Henry:** 1.16 x 10<sup>-02</sup> (Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) στους 25 °C

**LogKow:** 5.37 (pH 7, 20<sup>0</sup> C)



**Κοσ:** 21175 (ml g<sup>-1</sup>) (αναφορές Ευρωπαϊκών εργαστηρίων 11000-34200)

**Διαλυτότητα:** Στο νερό 0.37, σε οργανικούς διαλύτες: n-Heptane 27000, Acetone 1000000, Methanol 27000, Ethyl acetate 1000000. (Για όλα στους 20<sup>0</sup> C σε mg l<sup>-1</sup>)

**Χρήσεις:** Αγγούρι-Τομάτα-Πιπεριά θερμοκηπίου (αλευρώδης θερμοκηπίων και καπνού), Βαμβάκι (αλευρώδης καπνού), Ελιά (λεκάνιο), Εσπεριδοειδή (κόκκινη ψώρα, μυτιλόμορφη ψώρα, λεκάνιο, παρλατόρια), Μηλοειδή (Βαμβακάδα, ψώρα Σαν Ζοζέ), Πυρηνόκαρπα (Βαμβακάδα, ψώρα Σαν Ζοζέ), Πεύκα κοινόχρηστων και ιδιωτικών χώρων (Μαρσαλίνα).

**Περιορισμοί:** Απαγορεύεται η χρήση του στα δασικά οικοσυστήματα. Απαγορεύεται η εφαρμογή του σε πεύκα που έχουν μελιτώδη εκκρίματα και όταν παρατηρείται δραστηριοποίηση των μελισσών. Να μην χρησιμοποιείται κοντά σε λίμνες, ποτάμια και γενικά στο υδάτινο περιβάλλον.

**Για την προστασία των καταναλωτών:** Τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή.

Αγγούρι-Τομάτα-Πιπεριά θερμοκηπίου: 3 ημέρες

Βαμβάκι: Εφαρμογή πριν το άνοιγμα των καρυδιών

Εσπεριδοειδή: 28 ημέρες

Μηλοειδή-Πυρηνόκαρπα: Εφαρμογή πριν την άνθηση

**Φυτοτοξικότητα:** Δεν είναι φυτοτοξικό αν εφαρμόζεται στις συνιστώμενες χρήσεις και δόσεις.

**Σήμανση Χη Επιβλαβές. Ν** Επικίνδυνο για το περιβάλλον.

**Πιθανοί κίνδυνοι για τον άνθρωπο:** R38 ερεθίζει το δέρμα. R65 Επιβλαβές: μπορεί να προκαλέσει βλάβη στους πνεύμονες σε περίπτωση κατάποσης.

**Τοξικότητα:** Η ADI (Acceptable Daily Intake) εκτιμάται σε 0. 1 mg/Kg σωματικού βάρους. Η ARfD (Acute Reference Dose) εκτιμάται σε 10 mg/Kg σωματικού βάρους. Χαρακτηρίζεται από χαμηλή τοξικότητα (WHO, US EPA). Η μέση θανατηφόρος δόση (LD50) για τον άνθρωπο είναι 5000 mg/Kg σωματικού βάρους. Τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς. Μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον.

**Όρια MRLs (mg kg<sup>-1</sup>):** Τα Ανώτατα Όρια Καταλοίπων (Α.Ο.Κ.) του Pyriproxifen για τα κηπευτικά που εξετάζουμε, σύμφωνα με την Οδηγία 2008/17/ΕΚ, ΚΥΑ 119520/2008 (Β 1141-20/6/08), είναι τα παρακάτω:

Τομάτα- Πιπεριά-Μελιτζάνα: 1 mg kg<sup>-1</sup>

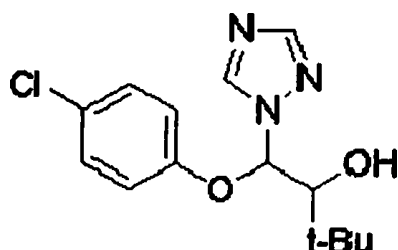
Αγγούρι: 0,1 mg kg<sup>-1</sup>



Κολοκύθι: 0,05\* mg kg<sup>-1</sup>

(\* ) αναφέρεται στο κατώτατο όριο αναλυτικού προσδιορισμού

## 11. TRIADIMENOL ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΟ



**Περιγραφή:** Τριαζολικό μυκητοκτόνο (παρεμποδιστής βιοσύνθεσης εργοστερόλης, υποομάδα DMIs) με προστατευτική και θεραπευτική δράση. Προϊόν αναγωγής του Triadimefon.

**Κοινή ονομασία:** Triadimenol

**Εμπορικές ονομασίες:** Bayfidan 250 EC, Shavit 25 EC, Antracol combi X 65/2 WP, Keybref 25 EC, Tridan 25 EC, Krymol 25 EC, Bayfidan 312 SC.

**Χημική Οικογένεια:** Triazole (isomer mixture)

**IUPAC Ονομασία:** (1RS,2RS;1RS,2SR)-1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol

**Μοριακός τύπος:** C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

**Μοριακό βάρος:** 295.76 (g mol<sup>-1</sup>)

**Αριθμός CAS:** 55219-65-6

**Φυσική μορφή:** Η μορφή του είναι έγχρωμοι κρύσταλλοι

**Σημείο τήξεως:** 132,5 °C

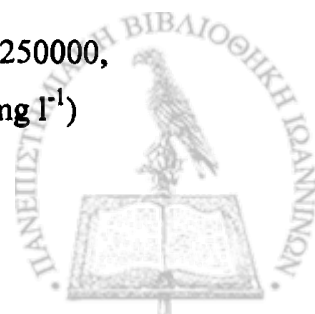
**Τάση ατμών:** 0.0005 mPa στους 25 °C

**Σταθερά του Henry:** 1.30 x 10<sup>-06</sup> (Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) στους 25 °C

**LogKow:** 3.18 (pH 7, 20<sup>0</sup> C)

**Κοσ:** 273 (ml g<sup>-1</sup>) (αναφορές Ευρωπαϊκών εργαστηρίων 108-702)

**Διαλυτότητα:** Στο νερό 72, σε οργανικούς διαλύτες: Dichloromethane 250000, Xylene 18000, 2-Propanol 140000, n-Heptane 450. (Για όλα στους 20<sup>0</sup> C σε mg l<sup>-1</sup>)



**Χρήσεις:** Αγγούρι-Αγκινάρα-Καρπούζι-Κολοκύθι-Πεπόνι-Πιπεριά-Φράουλα (ωίδιο), Αμπέλι (ωίδιο), Σιτάρι-Κριθάρι (σκωριάσεις, ωίδιο), Μηλιά(ωίδιο).

**Περιορισμοί:** Για αποφυγή ανάπτυξης ανθεκτικότητας συνιστάται η εφαρμογή του να γίνεται σε μίγμα με μη διασυστηματικό, προστατευτικό, μυκητοκτόνο (επαφής). Δεν συνδυάζεται με σκευάσματα αλκαλικής αντίδρασης.

**Για την προστασία των καταναλωτών:** Τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή.

Αγγούρι-Αγκινάρα-Καρπούζι-Κολοκύθι-Πεπόνι-Πιπεριά: 15 ημέρες

Αμπέλι: 35 ημέρες

Σιτάρι-Κριθάρι: 30 ημέρες

Μηλιά: 15 ημέρες

Φράουλα: 3 ημέρες

**Φυτοτοξικότητα:** Δεν είναι φυτοτοξικό αν εφαρμόζεται στις συνιστώμενες χρήσεις και δόσεις.

**Σήμανση:** Χι, Ερεθιστικό

**Πιθανοί κίνδυνοι για τον άνθρωπο:** Ερεθίζει τα μάτια.

**Τοξικότητα:** Η ADI (Acceptable Daily Intake) εκτιμάται σε 0.05 mg/Kg σωματικού βάρους. Η ARfD (Acute Reference Dose) εκτιμάται σε 0.05 mg/Kg σωματικού βάρους. Χαρακτηρίζεται από χαμηλή τοξικότητα (WHO, US EPA). Η μέση θανατηφόρος δόση (LD50) για τον άνθρωπο είναι 721 mg/Kg σωματικού βάρους.Επιβλαβές για τους υδρόβιους οργανισμούς. Μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον.

**Όρια MRLs (mg kg<sup>-1</sup>):** Τα Ανώτατα Όρια Καταλοίπων (Α.Ο.Κ.) του Triadimenol για τα κηπευτικά που εξετάζουμε, σύμφωνα με την Οδηγία 2008/17/EK, ΚΥΑ 119520/2008 (Β 1141-20/6/08), είναι τα παρακάτω:

Τομάτα: 0,3 mg kg<sup>-1</sup>

Πιπεριά: 0,5 mg kg<sup>-1</sup>

Μελιτζάνα: 0,1\* mg kg<sup>-1</sup>

Αγγούρι- Κολοκύθι: 0,1\* mg kg<sup>-1</sup>

(\* ) αναφέρεται στο κατώτατο όριο αναλυτικού προσδιορισμού

