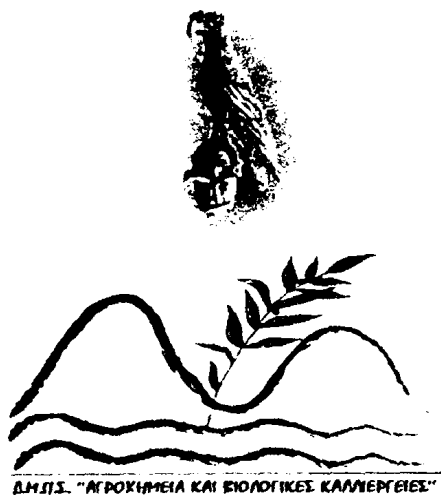




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Εφαρμογή της εκχύλισης δια της στερεάς
φάσης (SPE) σε υδατικά δείγματα του ποταμού
Αλιάκμονα και σε νωπά ροδάκινα του
νομού Ημαθίας

ΖΙΩΡΗΣ Β. ΙΩΑΝΝΗΣ

ΑΓΡΟΟΙΚΟΛΟΓΟΣ

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Εξειδίκευσης

ΙΩΑΝΝΙΝΑ ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2008



Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Τριαντάφυλλος Αλμπάνης (Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Επιβλέπων)

Μάνος Γεώργιος (Καθηγητής Τμήματος Φυσικής Παραγωγής)

Κωνσταντίνου Ιωάννης (Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Διαχείρισης
Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων)



Αφιερώνεται στους γονείς μου

Βασίλειο και Δημήτρα,

στη αδερφή μου Έλενα

... και στον ανιψιό μου Αλέξανδρο!!!



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Βιοχημικής Χημείας με την ερευνητική ομάδα, Τεχνολογίας Προστασίας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το διάστημα στο οποίο πραγματοποιήθηκε ήταν από τον Ιανουάριο του 2006 έως τον Δεκέμβριο του 2007 και εκπόσις της ήταν η μελέτη της παρουσίας υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε επιφανειακά ύδατα στο υδάτινο σύστημα του Αλιάκμονα ποταμού καθώς και σε δείγματα ροδάκινων του νομού Ημαθίας.

Ο ωρόλογος της μεταπτυχιακής εργασίας είναι το τμήμα εκείνο που γράφεται τελευταίο αυτοτελώς ουσιαστικά και την κατάθεση ψυχής του συγγραφέα. "Περσσότερο από ανάγκη λοιπόν και λιγότερο από ευήδεα" αποδίδονται την υποχρέωση να ευχαριστήσω ορισμένα άτομα χωρίς τα οποία η εκπόνηση της παρούσας διατριβής θα ήταν ουσιαστικά ανέφικτη.

Ετσι ειδικότερα της εργασίας Καθηγήτῃ κ. Αλκυόνη Τριαντάφυλλο είναι δύσκολο να εκφράσω με λόγια την ευγνωμοσύνη μου. Τόσο η ειδικτημονική του καθοδήγηση όσο και η ηθική του συμπαράσταση με βοήθησαν να ξεπεράσω σημαντικά προβλήματα και να αντεξεζέλω στις απαιτήσεις της παρούσας εργασίας. Είναι γεγονός ότι στα οράματά του για την ανώτατη εκπαίδευση οφείλεται στο μεγαλύτερο ποσοστό η διεκδραίωση των ιδρυματικών μου ειδυλίων και κατ' επέκταση αυτή η μεταπτυχιακή εργασία. Είναι τμή για μένα που συνεργάστηκα μαζί του και ειδικά κάποιον στιγμή να μπορέσω να του ανταποδώσω την

εμπιστοσύνη και την ανδρωδιά μου ωροσέφερε αυλόχερα. Τον ευχαριστώ ιδρώτα
σαν άνδρωδος και μετά σαν μέλος της ερευνητικής του ομάδας.

Στη φίλη και συνεργάτιδα, Πέκτορα κα Παμφορούλου Δήμητρα οφείλω ένα
ιδιαίτερο ευχαριστώ για το συνεχές της ενδιαφέρον, τις αυθαστικές υποδείξεις και
παρεμβάσεις της, που βοήθησαν στη συγγραφή της παρούσας εργασίας. Η
συνεργασία της όλα αυτά τα χρόνια δυστυχώς δεν μπορεί να εκφραστεί από τον
γραιτό λόγο.

Στο φίλο Δρ. κ. Σακκά Βασίλειο για τις χρήσιμες συμβουλές του σε
ερευνητικά θέματα και τις αυθαστικές παρατηρήσεις του στην εκπόνηση της
εργασίας μου.

Θα ήθελα ειδικώς να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους μου στο εργαστήριο
Βιομηχανικής Χημείας, Κοσμά Χρυσίνα, Δημήτρη Γαβριηλίδη, Βυληώτη Αλεξία,
Καραμέτη Κωνσταντίνα, Καλαμώκη Γεωργία, Βλάχου Αγάθη, Azharul Islam, Δρ
Ανδράκη Ελινίκη, Δρ. Βαλαράκη Βασιλική και Βλάχου Ιωάννα για την άριστη
συνεργασία και κατανόησή τους.

Ιδιαίτερα ένα μεγάλο ευχαριστώ στις Δρ Τσούτη Χαρούλα και Δρ Μιόση
Βασιλική οι οποίοι αυτοτέλεσαν ιδιαίτερα αρωγοί στην ολοκλήρωση της εργασίας.

Ξεχωριστές ευχαριστίες οφείλω στον ιδιώτα μεταπτυχιακό φοιτητή της
ερευνητικής ομάδας, ο οποίος ολοκληρώνοντας τον ερευνητικό του κύκλο ωροσφέρει
τις γνώσεις του στον ιδιωτικό τομέα.

Ο φίλος Δρ. Δάνης Θεοχάρης, υπεύθυνος χημικός της DELCOF A.E. αυτοτελεί
εδώ και 5 χρόνια συνεργασίας ωροσώτα τόσο για την ειδικτημονική του συμβολή όσο



και για την άφορη συνεργασία μαζί του. Χωρίς τη δική του ευενοχία τόσο σε υλικοτεχνικό εξοπλισμό όσο και σε ιδροβιολογική εργασία, το ιωρόν θα ήταν ημιτέλης. Ευχαριστώ ειδικώς και την χημικό της DELCOF Α.Ε. κα. Καραγκιόρογλου Δέσποινα η οποία βοήθησε στην ανάλυση του μεγάλου όγκου των δειγμάτων ροδάκινων.

Εσα φίλο και συνάδελφο κ. Μπαρέλο Δημήτριο σφείλω ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ η ευενοχία του οιδίου στο κομμάτι των υδάτινων δειγμάτων ήταν τεράστια. Όλα αυτά τα χρόνια, από ιδρωτοετείς φοιτητές μέχρι αυτή τη στιγμή, η διαρκής και εύστοχη καθοδήγησή του αποτελούν παράδειγμα για εμένα.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Παυλίδη Παύλο, Καθαριδάκα Αχιλλέα, Εαλιώδη Νικόλαο, Μουσελίμη Πάμορο, Μουσελίμη Κωστή, Γιολανοίδη Βασίλειο, Δρ. Τσιανοίδη Κωνσταντίνο, Κορίδη Στέφανο, όπως ειδικώς και την Δρ. Χουλιάρα Ειρήνη για την αμέριστη υποστήριξη τους.

Τέλος ευχαριστώ τους γονείς μου Βασίλειο και Δήμητρα για την αδιάκοπη ηθική και υλική συμπαράστασή τους καθ' όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Ζωήρης Β. Ιωάννης

Ιωάννινα, Φεβρουάριος 2008



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	11
ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	13
1. Η Γεωργία στην Ελλάδα	14
1.1 Ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά της Ελληνικής Γεωργίας	14
1.2 Η σπουδαιότητα της καλλιέργειας του ροδάκινου	17
2. Σύγχρονα συστήματα καλλιέργειας	19
2.1 Εισαγωγή	19
2.2 Ολοκληρωμένη διαχείριση καλλιεργειών	19
2.3 Βιολογική γεωργία	23
2.3.1 Διεθνής κανονισμός IFOAM για την Βιολογική Γεωργία και το Διεθνές Εμπόριο	24
2.3.2 Βασικοί στόχοι της Οικολογικής – Βιολογικής Γεωργίας	24
2.4 Οικονομική διάσταση της διασφάλισης ποιότητας των αγροτικών προϊόντων και κόστος ποιότητας	26
2.5 Η ολοκληρωμένη καταπολέμηση εχθρών της ροδακινιάς στα πλαίσια ολοκληρωμένης διαχείρισης της παράγωγης	28
2.5.1 Υφιστάμενη κατάσταση στην Ελλάδα	28
2.5.2 Ολοκληρωμένη αντιμετώπιση στα πυρηνόκαρπα	30
2.5.3 Προβλήματα εφαρμογής της ΟΛ.ΚΑΤ. στα πυρηνόκαρπα	30
3. Νομός Ημαθίας	33
3.1 Εισαγωγή	33
3.2 Αλιάκμονας, Ιστορία	36
3.3 Αλιάκμονας, μορφολογία	37
3.4 Αλιάκμονας. Ο βιολογικός του ρόλος	40
3.5 Αλιάκμονας. Το Δέλτα	42
4. Φυτοφάρμακα	45
4.1 Εισαγωγή	45
4.1.1 Γενικά περί φυτοφαρμάκων	45
4.2 Βασικές κατηγορίες ταξινόμησης φυτοφαρμάκων.	47
4.2.1 Κατάταξη φυτοφαρμάκων με βάση τη δράση τους στην καλλιέργεια	47
4.2.2 Κατάταξη φυτοφαρμάκων με βάση τη δραστική ουσία τους	48
4.3 Οργανικές ενώσεις και περιβάλλον	55
4.3.1 Τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον	57
4.3.2. Συσσώρευση των φυτοφαρμάκων στους οργανισμούς	63
4.4 Κατάταξη και σήμανση δραστικών ουσιών και φυτοφαρμάκων	64
4.5 Επιλογή των ενώσεων	67



5. Υλικά & μέθοδοι - Προκατεργασία & συντήρηση δειγμάτων	71
5.1 Όργανα – Συσκευές	71
5.2. Υλικά & Αντιδραστήρια	71
5.2.1. Διαλύτες	71
5.2.2. Πρότυπα	72
5.2.3. Υλικά	72
5.2.4. Αντιδραστήρια	73
5.3. Δειγματοληψία – Συντήρηση Δειγμάτων	73
5.3.1. Δείγματα νερού	73
5.3.2. Δείγματα ροδάκινων	75
6. Υδατικά δείγματα: Μέθοδοι & αποτελέσματα	77
6.1. Εισαγωγή	77
6.2. Εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction – SPE)	77
6.2.1. Παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση SPE	78
6.3. Εκχύλιση δια της στερεάς φάσης στα υδάτινα δείγματα	80
6.4. Αναλυτική διαδικασία	83
6.5. Χρωματογραφικές συνθήκες	84
6.6. Ποσοτικός προσδιορισμός – Όρια ανίχνευσης	89
6.7. Ανακτήσεις και Συμπεράσματα	92
6.8 Αποτελέσματα αναλύσεων των περιβαλλοντικών δειγμάτων στο υδατικό οικοσύστημα του Αλιάκμονα	94
6.8.1. Φυσικοχημικές παράμετροι	94
6.8.2. Αποτελέσματα δειγματοληψιών ανά σημείο	104
6.8.3. Εποχιακή διακύμανση συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων	112
7. Δείγματα ροδάκινων: Μέθοδοι & αποτελέσματα	120
7.1 Πλεονεκτήματα συσκευής Υγρής-Στερεής εκχύλισης (SPE) ENVI – 18 και ENVI™ – Carb	120
7.2 Εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction – SPE)	121
7.3. Χρωματογραφικές συνθήκες GC-MS	122
7.4. Προτυποποίηση καμπύλων	125
7.5. Πειράματα ανάκτησης	125
7.6. Αποτελέσματα	126
7.6.1 Πειραματικά αποτελέσματα ανάκτησης ενώσεων και όρια ανίχνευσης	126
7.6.2 Αποτελέσματα αναλύσεων υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε νωπά ροδάκινα	127
7.7. Αποτελέσματα δειγματοληψιών ανά σημείο	128
8. Συζήτηση αποτελεσμάτων - Προτάσεις	135
8.1 Υπολείμματα φυτοφαρμάκων στα νερά του ποταμού Αλιάκμονα	137
8.2 Υπολείμματα φυτοφαρμάκων στα παραγόμενα ροδάκινα	141



9. Συμπεράσματα	145
Summary	149
Βιβλιογραφία – Διαδίκτυο	153
Παράρτημα	167

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Για την Μακεδονία, ο ποταμός Αλιάκμονας αποτελεί το κυριότερο υδατικό οικοσύστημα, αφού τα νερά του χρησιμοποιούνται για την ύδρευση και άρδευση των νομών τους οποίους διασχίζει. Ειδικότερα για τον νομό Ημαθία, σπουδαία είναι και η συνεισφορά του στην καλλιέργεια της ροδακινιάς, η οποία αποτελεί την σημαντικότερη οικονομικά καλλιέργεια για τον αγροτικό πληθυσμό.

Η χρήση των φυτοφαρμάκων για την προστασία της καλλιέργειας της ροδακινιάς όμως έχει ως άμεση συνέπεια την μεταφορά υπολειμμάτων στα επιφανειακά νερά της περιοχής και στα παραγόμενα προϊόντα.

Σκοπός της παρούσας έρευνας ήταν η μελέτη των δύο αυτών επιπτώσεων για τον προσδιορισμό των επιπέδων των συγκεντρώσεων υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων:

1. Σε επιφανειακά ύδατα, στο υδάτινο σύστημα του ποταμού Αλιάκμονα από την περιοχή του φράγματος της Βέροιας μέχρι τις εκβολές του στον κόλπο του Θερμαϊκού και
2. σε ροδάκινα που καλλιεργήθηκαν στις εκβολές του ποταμού Αλιάκμονα σύμφωνα με τις οδηγίες του *Ολοκληρωμένου Συστήματος παραγωγής (ICM, Integrated Crop Management)*.

Κριτήρια για την επιλογή της συγκεκριμένης περιοχής αλλά και της συγκεκριμένης καλλιέργειας αποτέλεσαν:

1. Η ιδιαίτερη περιβαλλοντική αξία του Αλιάκμονα τόσο για το νομό της Ημαθίας αλλά και γενικότερα για το μεγαλύτερο κομμάτι της Μακεδονίας που διαβρέχει.
2. Η σπουδαιότητα της παραγωγής του δέντρου της ροδακινιάς για τον νομό, που τα τελευταία χρόνια έχει πάρει τάσεις *Μονοκαλλιέργειας*.
3. Η παρουσία προηγούμενων αναφορών για την ύπαρξη αγροχημικής ρύπανσης στον Αλιάκμονα (Albanis T.A. et al, 1998).
4. Η παρουσία προηγούμενων αναφορών για την μείωση των συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων στην ολοκληρωμένη καλλιέργεια της ροδακινιάς σε σύγκριση με την συμβατική (I. N. Tsakiris et al, 2004).



Εφαρμόστηκαν πολύ-υπολειμματικές μέθοδοι για την ανίχνευση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων τόσο στα δείγματα νερών όσο και στα δείγματα ροδάκινων και έγινε προσδιορισμός των επιπέδων των συγκεντρώσεών τους.

Στο νερό: το τμήμα του Αλιάκμονα, από το φράγμα της «Αγίας Βαρβάρας» μέχρι τις εκβολές του, επιλέχθηκε για τις δειγματοληψίες. Οι μετρήσεις κατά μήκος του ποταμού έγιναν σε μηνιαία βάση με σκοπό την εύρεση της εποχιακής διακύμανσης των συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων.

Στα ροδάκινα: σε δείγματα διαφόρων ποικιλιών που προορίζονταν κυρίως για κονσερβοποίηση. Τα τέσσερα χωράφια τα οποία επιλέχθηκαν για τις δειγματοληψίες ήταν όλα δίπλα στις εκβολές του Αλιάκμονα. Και τα τέσσερα είχαν ενσωματώσει στην καλλιέργεια της ροδακινιάς τις οδηγίες του *Ολοκληρωμένου Συστήματος Παραγωγής*.

Με αυτό το σύνολο των δειγμάτων έγινε μια προσπάθεια να μελετηθεί η τυχών επιβάρυνση των νερών του Αλιάκμονα από τα 23 φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται για την ολοκληρωμένη καλλιέργεια της ροδακινιάς.

Προηγούμενες μετρήσεις (T.G Danis et al, 26-29 September 2002) υπέδειξαν μια αισθητή μείωση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα ροδάκινα που παρήχθησαν υπό την επίβλεψη της Ολοκληρωμένης παραγωγής σε σχέση με την συμβατική καλλιέργεια. Όμως δεν υπήρχε προηγούμενη έρευνα να μελετά την συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων τόσο στα ροδάκινα όσο και στο υδατικό σύστημα.



ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 Η ΓΕΩΡΓΙΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

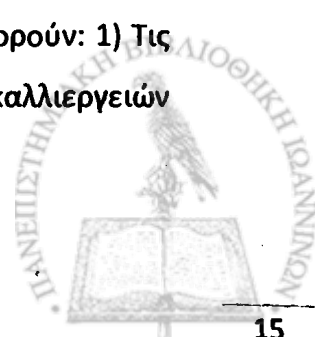
1.1 Ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά της Ελληνικής γεωργίας.

Προκειμένου να εξετάσουμε το θέμα των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων στα αγροτικά προϊόντα κρίνεται σκόπιμο να παρουσιασθούν ορισμένα στοιχεία που αφορούν βασικά ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά της Ελληνικής Γεωργίας. Η γεωργική γη σήμερα αντιπροσωπεύει το 30% της συνολικής έκτασης της χώρας μας αποτελώντας ουσιαστικά και τη βασική μορφή αξιοποίησής της. Οι κύριες κατηγορίες εκμετάλλευσης της γεωργικής γης με βάση τα δεδομένα του 1998, κατά σειρά προτεραιότητας, είναι:

- οι αροτραίες καλλιέργειες (57%),
- οι δενδρώδεις καλλιέργειες (25%),
- οι άμπελοι (3%) και οι κηπευτικές καλλιέργειες (3%),
- ενώ το ένα τμήμα της γεωργικής γης βρίσκεται σε αγρανάπαυση (12%).

Από τις προαναφερθείσες κατηγορίες η μόνη που παρουσίασε αύξηση στο χρονικό διάστημα 1981-1998 είναι η αυτή των δενδρωδών καλλιεργειών. Οι εκτιμήσεις για τα προαναφερόμενα μεγέθη μέχρι το έτος 2002 δεν παρουσιάζουν αξιόλογη μεταβολή. Σχετικά με την κατανομή των εκτάσεων αυτών κατά γεωγραφικό διαμέρισμα αξίζει να αναφέρουμε ότι η Μακεδονία κατέχει την τέταρτη θέση σε ότι αφορά την έκταση των δενδρωδών καλλιεργειών (Σφακιωτάκης, 1993).

Τόσο μεταξύ των προαναφερθέντων κατηγοριών καλλιεργειών όσο και εντός των κατηγοριών παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές σε θέματα που αφορούν: 1) Τις απαιτήσεις σε φυτοπροστασία 2) Τα εγκεκριμένα προς χρήση αυτών των καλλιεργειών

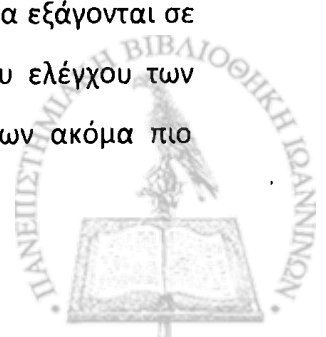


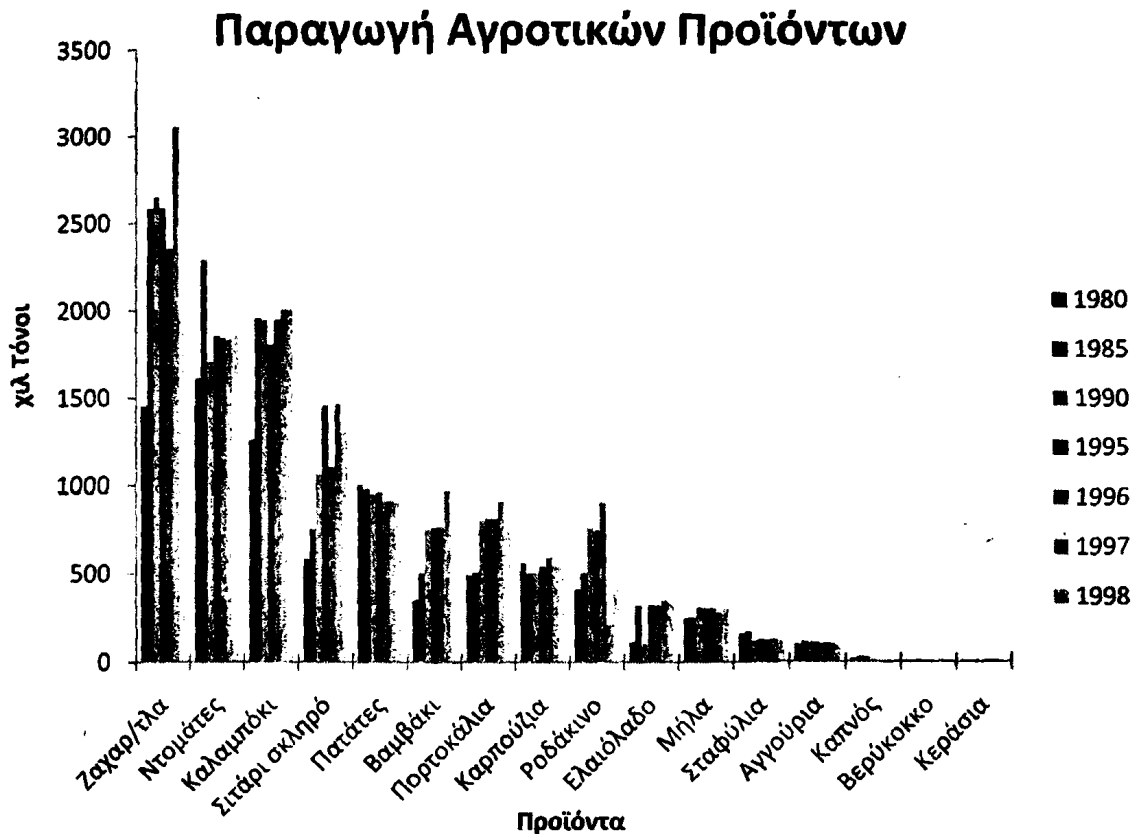
φυτοφάρμακα 3) Τον τρόπο εφαρμογής αυτών και 4) Την έκθεση των χειριστών των ψεκαστικών μέσων.

Ιδιαίτερη σημασία έχουν τα στοιχεία που αφορούν το μέγεθος των γεωργικών εκμεταλλεύσεων. Η Μακεδονία με μέση έκταση κατά εκμετάλλευση 48,4 στρέμματα βρίσκεται στην τέταρτη θέση. Σε ότι αφορά το μέγεθος των γεωργικών εκμεταλλεύσεων στην Ελλάδα οι περισσότερες έχουν μέγεθος 30-49,9 στρέμματα, ενώ ο μικρότερος αριθμός εκμεταλλεύσεων βρίσκεται στην κατηγορία των 20-29,9 στρέμματα (Υπουργείο Γεωργίας Διευθυνση Αγροτικής Πολιτικής και Τεκμηρίωσης, Νοέμβριος 2000.)

Η Ελλάδα παρουσιάζει κλίμα το οποίο σε γενικές γραμμές ανήκει στο Μεσογειακό τύπο που χαρακτηρίζεται από ήπιο χειμώνα και αρκετά θερμό καλοκαίρι, από τη συγκέντρωση βροχών το χειμώνα και ξηρασία το καλοκαίρι και από μεγάλη ηλιοφάνεια σχεδόν σε όλες τις εποχές του έτους και κυρίως κατά τη βλαστική περίοδο. Σύμφωνα με την επικρατέστερη κλιματική διάκριση παρατηρούμε 4 κλιματικές περιοχές: την ορεινή, τη δυτική, τη βορειοανατολική και τη νοτιοανατολική (Μαριόπουλος, 1959). Από τη μελέτη αυτών των 4 κλιματικών περιοχών εξάγεται το συμπέρασμα πως η Ελλάδα παρά τη μικρή της έκταση παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία τύπων κλίματος που δεν συναντάται ίσως σε καμία άλλη περιοχή της Ευρώπης. Οι κλιματικές αυτές συνθήκες ευνοούν την ανάπτυξη ενός μεγάλου αριθμού καλλιεργειών εντός των οποίων συγκαταλέγονται και οι δενδρώδεις (Υπουργείο Γεωργίας, Νοέμβριος 2000).

Στο σχήμα 1.1 δίνεται η παραγωγή των κυριότερων αγροτικών προϊόντων από το 1980 μέχρι το 1998 διότι αυτή είναι η τελευταία χρονιά για την οποία υπάρχουν επίσημα στοιχεία από το Υπουργείο Γεωργίας. Από τις δενδροκομικές καλλιέργειες στις δύο Περιφέρειες ξεχωρίζουν τα ροδάκινα, οι ελιές, τα μήλα, τα αχλάδια, τα βερίκοκα και τα πορτοκάλια. Επίσης ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα σταφύλια αλλά και τα σπαράγγια. Από τις ετήσιες καλλιέργειες ξεχωρίζουν τα αγγούρια, οι πιπεριές, η τομάτα και το μαρούλι. Τα προϊόντα των καλλιεργειών αυτών αποτελούν βασικό μέρος του Ελληνικού διαιτολογίου, ενώ παράλληλα συμμετέχουν ουσιαστικά στη διαμόρφωση του αγροτικού εισοδήματος. Μάλιστα πολλά από τα παραπάνω προϊόντα εξάγονται σε μεγάλες ποσότητες. Τα δεδομένα αυτά λοιπόν καθιστούν το θέμα του ελέγχου των αγροτικών προϊόντων για υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων ακόμα πιο σημαντικό.





Σχήμα 1.1 (παραγωγή αγροτικών προϊόντων 1980 - 1998)

Είναι φανερό λοιπόν ότι η πληθώρα των καλλιεργειών δημιουργεί σημαντικές απαιτήσεις στα θέματα ελέγχου για υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων προκειμένου να διασφαλιστεί η υγεία του καταναλωτή. Στην παρούσα εργασία το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε σε δενδρώδεις καλλιέργειες και συγκεκριμένα σε αυτήν της ροδακινιάς. Για το λόγο αυτό δίνονται στη συνέχεια ορισμένα στοιχεία που αφορούν αυτή την καλλιέργεια, δικαιολογώντας έτσι την επιλογή της.

1.2 Η σπουδαιότητα της καλλιέργειας του ροδάκινου

Τα ροδάκινα αποτελούν μια από τις σπουδαιότερες και πιο δυναμικές δενδροκομικές καλλιέργειες της χώρας μας. Μέχρι και το 1995 παρουσιάστηκε μια αλματώδης αύξηση των καλλιεργούμενων εκτάσεων, ενώ στη συνέχεια, κυρίως λόγω υπερπαραγωγής, είχαμε μια μικρή μείωση. Τα κυριότερα κέντρα παραγωγής της συγκεκριμένης καλλιέργειας αποτελούν οι νομοί Πέλλας και Ημαθίας. Η μέση ετήσια

παραγωγή στους δυο Νομούς υπολογίζεται σε 900.000 τόνους ενώ σε επίπεδο χώρας περίπου 1.108.000 τόνοι.

Τόσο οι επιτραπέζιες ποικιλίες όσο και αυτές που προορίζονται για βιομηχανική χρήση εξάγονται σε μεγάλο αριθμό χωρών, στηρίζοντας με αυτό τον τρόπο σε σημαντικό βαθμό το αγροτικό εισόδημα. Μάλιστα όταν η παραγωγή του προϊόντος εστιάζεται σε συγκεκριμένες περιοχές, όπως οι προαναφερθέντες νομοί, γίνεται κατανοητή η ιδιαίτερη σημασία του για την τοπική οικονομία.

Σε ότι αφορά το θέμα της φυτοπροστασίας η ροδακινιά είναι μια καλλιέργεια με σημαντικές απαιτήσεις καθώς πρέπει να αντιμετωπιστούν αρκετοί εντομολογικοί και μυκητολογικοί εχθροί. Μάλιστα πολλοί από αυτούς απαιτούν αντιμετώπιση κοντά στην καλλιεργητική περίοδο ή με ενώσεις οι οποίες χαρακτηρίζονται από αργή αποικοδόμηση, με ότι συνεπάγεται αυτό στο ζήτημα των υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στη συγκεκριμένη καλλιέργεια. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι μέχρι σήμερα σε ότι αφορά τα ροδάκινα υπάρχουν 14 εγκεκριμένα φυτοφάρμακα με ακαρεοκτόνο δράση, 65 με εντομοκτόνο, 9 με ζιζανιοκτόνο και 43 με μυκητοκτόνο. Έχουμε δηλαδή στο σύνολο **131 ενώσεις, αριθμός αρκετά μεγάλος για δενδρώδη καλλιέργεια**. Σχετικά με το χρονικό διάστημα μεταξύ τελευταίου ψεκασμού και συγκομιδής οι περισσότερες ενώσεις στην περίπτωση των εντομοκτόνων και των μυκητοκτόνων ανήκουν στην κατηγορία των 11-15 ημερών. Στα ακαρεοκτόνα και τα ζιζανιοκτόνα οι αντίστοιχες κατηγορίες είναι αυτές των 21-25 και 26 –30 ημερών για συγκομιδή μετά τον ψεκασμό.

Τα τελευταία χρόνια προκειμένου να αναβαθμιστεί η ποιότητα του κονσερβοποιημένου ροδάκινου άρχισε να εφαρμόζεται από αρκετές συνεταιριστικές οργανώσεις το σύστημα της ολοκληρωμένης διαχείρισης των καλλιεργειών με σκοπό την πιστοποίηση από τον κρατικό οργανισμό Ο.Π.Ε.ΓΕ.Π. Με βάση το συνολικό αριθμό στρεμμάτων των οποίων η παραγωγική διαδικασία έχει πλέον πιστοποιηθεί, αλλά και αυτών που η παραγωγική διαδικασία πρόκειται να πιστοποιηθεί η καλλιέργεια του ροδάκινου βρίσκεται στην πρώτη θέση. Το συγκεκριμένο καλλιεργητικό σύστημα απαιτεί τη διενέργεια συχνών δειγματοληπτικών ελέγχων προκειμένου να διασφαλιστεί ότι το τελικό προϊόν είναι ασφαλές τόσο για τον καταναλωτή, όσο και για την παραγωγή σε ότι αφορά το θέμα των υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών προϊόντων.



2 ΣΥΓΧΡΟΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ

2.1 Εισαγωγή

Είναι γεγονός πως τα αγροτικά οικοσυστήματα κατευθύνονται προς τη μεγιστοποίηση της πρωτογενούς παραγωγής και μάλιστα του εμπορεύσιμου τμήματος αυτής (Γεράκης, 1987). Προκειμένου να γίνει εφικτό κάτι τέτοιο είναι αναγκαία η χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων η οποία όμως σε περίπτωση που πραγματοποιηθεί εσφαλμένα ενέχει σημαντικούς κινδύνους. Η πρόκληση που καλείται να αντιμετωπίσει η Ελληνική Γεωργία τα επόμενα χρόνια είναι η διάθεση στην αγορά προϊόντων που αποδεδειγμένα θα παράγονται με διαδικασίες φιλικές προς το περιβάλλον και ταυτόχρονα θα είναι ασφαλή για τον καταναλωτή.

Ένα από τα σημαντικότερα μέτρα προκειμένου να αντιμετωπιστούν οι προαναφερόμενες προκλήσεις αποτελεί η ίδρυση του Ο.Π.Ε.ΓΕ.Π. (Οργανισμός Πιστοποίησης και Επίβλεψης Γεωργικών Προϊόντων). Πρόκειται για Νομικό Πρόσωπο Ιδιωτικού Δικαίου του Υπουργείου Γεωργίας. Σκοπός του είναι η προαγωγή και η διασφάλιση της ποιότητας των γεωργικών προϊόντων, η προστασία όρων που αφορούν την προέλευσή τους και η προώθηση φιλοπεριβαλλοντικών συστημάτων ολοκληρωμένης διαχείρισης γεωργικών και δασικών εκμεταλλεύσεων.

Δυο καλλιεργητικά συστήματα τα οποία σταδιακά έχουν αρχίσει να εφαρμόζονται και διασφαλίζουν την παραγωγή ποιοτικών αγροτικών προϊόντων με ταυτόχρονο σεβασμό στο περιβάλλον αποτελούν η ολοκληρωμένη διαχείριση των καλλιεργειών και η βιολογική γεωργία. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη αλλά περιεκτική παρουσίασή τους, ενώ ταυτόχρονα αποδίδεται και η οικονομική διάσταση που ενέχει η διασφάλιση της ποιότητας των αγροτικών προϊόντων.

2.2 Ολοκληρωμένη διαχείριση καλλιεργειών

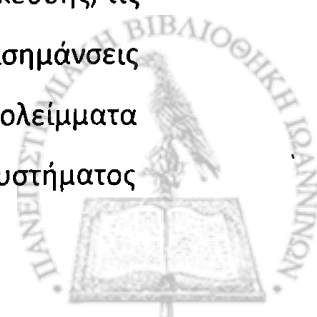
Ως Σύστημα Ολοκληρωμένης Διαχείρισης (ICM, Integrated Crop Management) νοούνται η δομή και οι διαδικασίες που επιτρέπουν σε μια γεωργική



εκμετάλλευση να σχεδιάσει και να ακολουθεί πολιτική για την παραγωγή ασφαλών-προϊόντων, με σεβασμό στο περιβάλλον και στόχο την αειφορία (Ο.ΠΕ.ΓΕ.Π, 1999). Βασικό σημείο ανάπτυξης της ολοκληρωμένης διαχείρισης είναι η ελαχιστοποίηση της εφαρμογής λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων, κυρίως με την εισαγωγή καινοτόμων τεχνολογιών ακρίβειας στη γεωργία. Η μείωση των εισροών έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση των οικονομικών μεγεθών της γεωργικής εκμετάλλευσης και ταυτόχρονα την ελάττωση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης. Επίσης ιδιαίτερο βάρος δίνεται στη μέτρηση της αποτελεσματικότητας των διαδικασιών που αναπτύχθηκαν σε ένα σύστημα ολοκληρωμένης διαχείρισης, προκειμένου αυτό να αναπροσαρμόζεται στα πλαίσια της συνεχούς βελτίωσης. Σε γενικές γραμμές η ολοκληρωμένη διαχείριση είναι ένα σύστημα οργάνωσης της γεωργικής εκμετάλλευσης που περιλαμβάνει την Ορθή Γεωργική Πρακτική, την Ασφάλεια και την Υγιεινή των Εργαζομένων, την Ασφάλεια των Προϊόντων, την Ιχνηλασιμότητα και τις Φιλοπεριβαλλοντικές Δράσεις.

Με τον όρο Ορθή Γεωργική Πρακτική νοείται η ορθολογική διαχείριση των φυσικών πόρων και η ορθή χρήση των εισροών με σκοπό την εξασφάλιση της οικονομικής βιωσιμότητας της γεωργικής εκμετάλλευσης και της αειφορίας. Ως ιχνηλασιμότητα ορίζεται η ικανότητα να προσδιορίζεται η θέση όπου παράχθηκε το γεωργικό προϊόν και το ιστορικό του μετά την παραγωγή του, με τη βοήθεια διαδικασιών συγκεκριμένης καταγραφής και ταυτοποίησης.

Ιδιαίτερα σημαντικές είναι οι ενέργειες και οι καταγραφές που απαιτεί το σχέδιο διαχείρισης της φυτοπροστασίας (Ο.ΠΕ.ΓΕ.Π, 1999). Συγκεκριμένα οι καταγραφές που απαιτούνται για τις εφαρμογές των φυτοφαρμάκων μας δίνουν χρήσιμες πληροφορίες για τις ενώσεις που έχει εκτεθεί το κάθε άτομο, τη χρονική διάρκεια της έκθεσης, το είδος της ένωσης, τη συγκέντρωση και τη συνολική ποσότητα των ενώσεων στις οποίες εκτέθηκε. Παράλληλα καταγράφονται τόσο τα ατομικά μέσα προστασίας που ελήφθησαν όσο και οι συνιστώμενες διαδικασίες ασφαλούς χειρισμού των φυτοφαρμάκων. Η φύλαξη τους γίνεται με βάση συγκεκριμένες απαιτήσεις σε ότι αφορά την πρόσβαση στον χώρο αποθήκευσης, τις προϋποθέσεις που πρέπει να πληροί ο χώρος αυτός, τις κατάλληλες επισημάνσεις και τις ενέργειες σε περίπτωση δηλητηρίασης. Οι αναλύσεις για υπολείμματα φυτοφαρμάκων αποτελούν επίσης μια βασική απαίτηση του συστήματος



προκειμένου να διασφαλιστεί η καταλληλότητα του προϊόντος για τη διάθεσή του στην αγορά και να ελεγχθεί η αποδοτικότητα του συστήματος. Επίσης σε ό,τι αφορά την υγεία, την ασφάλεια και κατάρτιση των εργαζόμενων δίνεται ιδιαίτερη σημασία: 1) Στην παρακολούθηση της υγείας των χειριστών των φυτοφαρμάκων βάση συγκεκριμένου σχεδίου και 2) Στην διαρκή ενημέρωσή τους σε κρίσιμα θέματα.

Τα προαναφερθέντα δεδομένα μπορούν να αξιοποιηθούν στο σχεδιασμό επιδημιολογικών μελετών, στην πρόληψη των περιστατικών οξείων δηλητηριάσεων, στην πρόληψη της εκδήλωσης δυσμενών χρόνιων τοξικολογικών επιδράσεων που ενέχει η χρήση των φυτοφαρμάκων ενώ παράλληλα εξασφαλίζουν την παραγωγή αγροτικών προϊόντων ασφαλών για τον καταναλωτή με την ελάχιστη δυνατή επιβάρυνση για το περιβάλλον. Συγκεντρωτικά στοιχεία για την εφαρμογή της ολοκληρωμένης διαχείρισης στην Ελλάδα δίνονται στον **πίνακα 2.1**.

Πίνακας 2.1. Συγκεντρωτικά στοιχεία εφαρμογής του συστήματος της Ολοκληρωμένης Διαχείρισης

A/A	Καλλιέργεια	Στρέμματα	Παραγωγοί	Αγροτε- μάχια	Μέση Ετήσια Παραγωγή (τόνοι)
1	Ακτινίδιο	1154	154	197	3.000
2	Βιομηχανικό Ροδάκινο*	4134	359	846	13.228
3	Βιομηχανικό Ροδάκινο	17367	1399	3493	57.311
4	Επιτραπέζιο ροδάκινο & νεκταρίνι	13626	1195	3088	38.153
5	Βερίκοκο*	340	43	62	680
6	Βιομηχανική Τομάτα	436	5	11	3.052
7	Επιτραπέζια Σταφύλια*	2451	137	337	4.167
8	Επιτραπέζια Σταφύλια	88	17	15	220
9	Οινοποιήσιμα Σταφύλια*	318	9	23	318
10	Βιομηχανικά Αχλάδια	665	49	66	1.663
11	Μήλα*	138	2	10	552
12	Σκόρδα*	208	15	15	135
13	Αγγούρια Θερμοκηπίου*	2,9	1	1	80.000(τεμ)
14	Αμύγδαλα*	3945	133	332	2.367

* σε εξέλιξη της διαδικασίας πιστοποίησης



2.3 Βιολογική γεωργία

Η βιολογική γεωργία δεν σημαίνει μόνο απαγόρευση στη χρησιμοποίηση συνθετικών φυτοφαρμάκων και αλληλοπαθητικών ζωοφαρμάκων αλλά και μία ολιστική φιλοσοφική προσέγγιση με στόχους: 1) Την παραγωγή γεωργικών προϊόντων ποιότητας χωρίς κατάλοιπα χημικών ενώσεων 2) Την ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής φιλικών προς το περιβάλλον 3) Την εφαρμογή καλλιεργητικών πρακτικών φιλικών προς το περιβάλλον. Το νομικό πλαίσιο για τη βιολογική γεωργία στηρίζεται στους Κανονισμούς 2092/91/ΕΟΚ και 1804/99/ΕΚ (2092 ΕΟΚ, 22/07/1991) (1804 ΕΟΚ, 24/08/1999). Η ενσωμάτωση τους στην Ελληνική νομοθεσία έγινε με την ΚΥΑ 332221/11.01.2001 (ΦΕΚ 10Β΄) όπως τροποποιήθηκε με την ΚΥΑ 351178/26.03.2001(ΦΕΚ 381Β) (ΚΥΑ, 11.01.2001) (ΚΥΑ, 26.03.2001).

Βασικός στόχος της φυτοπροστασίας στη βιοκαλλιέργεια είναι η αποκατάσταση της οικολογικής ισορροπίας, η επίτευξη της οποίας καθιστά τον πληθυσμό των επιζήμιων εντόμων και παθογόνων σε τέτοια επίπεδα, ώστε να μη δημιουργούνται προβλήματα οικονομικής σημασίας από προσβολές. Η σωστή εκτέλεση των καλλιεργητικών εργασιών (κλάδεμα, λίπανση, άρδευση) και η προστασία των ωφέλιμων οργανισμών βοηθούν προς την επίτευξη του παραπάνω στόχου. Με τον τρόπο αυτό δίνεται βάση στην πρόληψη και την αποτροπή των ασθενειών και όχι στον έλεγχό τους. Επεμβάσεις στον αγρό γίνονται μόνο όταν θεωρείται απολύτως αναγκαίο και με τη χρήση βιολογικών σκευασμάτων ή εντομοκτόνων που επιτρέπονται από τον κανονισμό βιολογικών προϊόντων της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Το 0,63% της συνολικής καλλιεργούμενης έκτασης, δηλαδή περίπου 220.000 στρ, έχουν ενταχθεί μέχρι σήμερα στο σύστημα της βιολογικής καλλιέργειας. Οι βασικές πιστοποιούμενες καλλιέργειες είναι: 1) Η ελιά για παραγωγή λαδιού σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50% της συνολικής έκτασης. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει και την τεράστια σημασία που έχει η παραγωγή ελιών αρχικά και ελαιόλαδου στη συνέχεια στο οποίο να μην ανιχνεύονται υπολείμματα απαγορευμένων φυτοφαρμάκων 2) Τα εσπεριδοειδή 3) Το αμπέλι για κρασί 4) Τα σιτηρά και 5) τα οπωρολαχανικά.

Ενδεικτικά αναφέρουμε ορισμένα από τα επιτρεπτά προς χρήση φυτοπροστατευτικά προϊόντα για τον έλεγχο των παράσιτων και των ασθενειών των φυτών: Παρασκευάσματα με βάση πυρεθρίνες, και με βάση τη μεταλδεύδη που περιέχουν απωθητικό για ανώτερα ζωικά είδη -και εφόσον χρησιμοποιούνται μέσα σε παγίδες-, Θείο, Βορδιγάλειος πολτός, Βουργούνδιος πολτός, καλλιούχος σάπων, παρασκευάσματα φερομονών, παρασκευάσματα του *Bacillus thuringiensis*, φυτικά και ζωικά έλαια, παραφινέλαιο κ.α.

2.3.1 Διεθνής κανονισμός IFOAM για τη Βιολογική Γεωργία και το Διεθνές Εμπόριο

Η IFOAM (International Federation of Organic Agriculture Movements) ανακοίνωσε το 1972 τις διεθνείς κατευθυντήριες γραμμές. Από αυτές καθορίζεται ο τρόπος παραγωγής που πρέπει να ακολουθείται από γεωργούς και παραγωγούς για να πωλούν την παραγωγή τους ως προϊόντα Οικολογικής – Βιολογικής Γεωργίας. Εννοείται βέβαια ότι κάθε εθνική οργάνωση μπορεί να συμπληρώσει αυτές τις κατευθυντήριες γραμμές, χωρίς όμως να έρχεται σε αντίθεση με αυτές (Ζελοβίτης Ι, 2007).

2.3.2 Βασικοί στόχοι της Οικολογικής – Βιολογικής Γεωργίας

1. Προσπάθεια ώστε κατά μεγάλο ποσοστό να έχουμε κλειστό κύκλωμα παραγωγής. Κατά το μέγιστο δυνατό να γίνεται χρησιμοποίηση πρώτων υλών της περιοχής.
2. Να διατηρείται μόνιμα το έδαφος γόνιμο
3. Να αποφεύγεται κάθε είδους επιβάρυνση του περιβάλλοντος από τις γεωργικές δραστηριότητες.
4. Η παραγωγή τροφίμων να είναι υψηλής ποιότητας και σε αρκετή ποσότητα.
5. Να ελαχιστοποιηθεί η κατανάλωση μη ανανεώσιμων μορφών ενέργειας (ορυκτά καύσιμα) κατά την παραγωγή των τροφίμων.



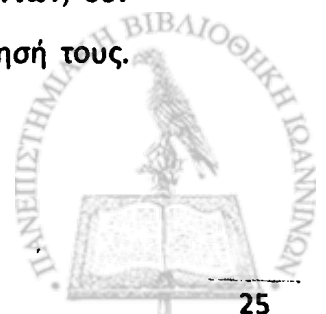
6. Η ζωοτροφία να αντιστοιχεί στις φυσιολογικές ανάγκες των ζώων αλλά να υπολογίζει και τις ηθικές απόψεις.
7. Το εισόδημα για το γεωργό να είναι αρκετό και να υπάρχει ικανοποίηση από την εργασία του
8. Να υπάρχει μέριμνα για την γύρω φύση και την προστασία του περιβάλλοντος. (Φωτόπουλος Χ., 2000)

Για να φτάσει σε αυτούς τους στόχους η οικολογική – Βιολογική Γεωργία, η IFOAM παίρνει τα εξής μέτρα (Πολυχρονίδης Α., 2001):

- i. Αποκλείει τέτοια προϊόντα (χημικά λιπάσματα, φυτοφάρμακα και διάφορα άλλα χημικά) και μεθόδους (εντατικοποίηση παραγωγής φυτών και ζώων, βιομηχανική κτηνοτροφία κλπ) που έρχονται σε αντίθεση με τους βασικούς σκοπούς της.
- ii. Λαμβάνει υπόψη τις βιολογικές ισορροπίες
- iii. Προσπαθεί να συνεργάζεται με τον έμβιο κόσμο της φύσης (ζώα, φυτά, μικροοργανισμούς) και όχι να θεωρεί τα όντα αυτά εχθρούς ή σκλάβους)

Ειδικότερα για τη φυτική παραγωγή

1. Πρέπει να γίνεται επιλογή ειδών και ποικιλιών προσαρμοσμένων στις κλιματικές και εδαφικές συνθήκες, ώστε να είναι ανθεκτικά.
2. Να εφαρμόζεται η ακολουθία καλλιεργειών (αμειψισπορά) για διατήρηση της γονιμότητας του εδάφους και της υγείας των φυτών.
3. Η λίπανση να είναι φυσική είτε από το κτήμα, είτε αγορασμένη. Μπορεί να γίνει χρήση φυσικών ορυκτών συμπληρωμάτων και ενεργοποιητών κομπόστ (μπαίνουν σαν εμβόλια στο κομπόστ)
4. Η φυτοπροστασία να γίνεται με βιολογικά μέσα και καλλιεργητικές τεχνικές, ώστε να αντιμετωπίζονται οι μυκητιάσεις και τα ζωικά παράσιτα
5. Στην αποθήκευση, συντήρηση και επεξεργασία των προϊόντων, δεν επιτρέπεται η χρήση χημικών, αλλά ούτε και η ακτινοβολήσή τους. (Καριπίδης Χ., 2001)



2.4 Οικονομική διάσταση της διασφάλισης ποιότητας των αγροτικών προϊόντων και κόστος ποιότητας

Είναι γεγονός πως οι καταναλωτές των ανεπτυγμένων χωρών στρέφουν πλέον το αγοραστικό τους ενδιαφέρον σε αγροτικά προϊόντα που εξασφαλίζουν ποιότητα και ασφάλεια στη διατροφή τους, γεγονός το οποίο έχει άμεση επίδραση στην διαφοροποίηση της ζήτησης των αγροτικών προϊόντων (Μάττας, 2000). Οι εξελίξεις στην ΚΑΠ (Κοινή Αγροτική Πολιτική) εκφράζουν τις νέες τάσεις των καταναλωτών και ολόκληρης της ευρωπαϊκής κοινωνίας για παραγωγή ποιοτικών προϊόντων με ταυτόχρονο σεβασμό στο περιβάλλον (Υπουργείο Γεωργίας, Οκτώβριος 2002). Προκειμένου λοιπόν να επιτευχθεί ο στόχος της βιωσιμότητας της Ελληνικής γεωργίας κρίνεται αναγκαία η προσαρμογή της σε νέα καλλιεργητικά συστήματα με βασικό χαρακτηριστικό τους τη διασφάλιση της ποιότητας. Κάτι τέτοιο θα γίνει εφικτό με την υιοθέτηση συστημάτων-προτύπων που είναι διεθνώς καθιερωμένα και αποδεκτά.

Η διασφάλιση ποιότητας περιλαμβάνει ένα σύνολο προγραμματισμένων ή συστηματικών ενεργειών και διαδικασιών που εξασφαλίζουν τη βεβαιότητα ότι ένα προϊόν ή υπηρεσία πληροί ορισμένες προδιαγραφές. Τα βασικά πλεονεκτήματα από τη διασφάλιση της ποιότητας στα αγροτικά προϊόντα είναι τα εξής:

1. Αύξηση της εμπιστοσύνης των αγοραστών προς τα συγκεκριμένα προϊόντα. Για παράδειγμα προϊόντα που είναι πιστοποιημένο ότι είναι απαλλαγμένα από υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ενώσεων τυγχάνουν της αυξημένης προτίμησης των καταναλωτών.
2. Πληρέστερη κάλυψη των απαιτήσεων των καταναλωτών με τη σταθερή ποιότητα των προϊόντων.
3. Σημαντική βελτίωση της αγοραστικής εικόνας του παραγόμενου προϊόντος και έμμεσα της περιοχής παραγωγής του. Στο γεγονός αυτό συνηγορεί και το ότι το προϊόν παράγεται με διαδικασίες που σέβονται το περιβάλλον.
4. Διευκόλυνση της διείσδυσης των προϊόντων σε νέες αγορές



5. Αύξηση των εσόδων των παραγωγών καθώς: 1) μειώνεται το κόστος των τελικών προϊόντων λόγω σταδιακής μείωσης των ελαττωματικών μονάδων και 2) αυξάνεται η εμπορική αξία των προϊόντων.

Το κόστος της ποιότητας συνίσταται από δύο βασικά τμήματα, το κόστος ελέγχου που περιλαμβάνει το κόστος πρόληψης και το κόστος εκτίμησης, και το κόστος αποτυχίας του ελέγχου που περιλαμβάνει το κόστος των εσωτερικών αστοχιών και το κόστος των εξωτερικών αστοχιών. Αυτό που έχει ιδιαίτερη σημασία στην περίπτωση του ελέγχου για υπολείμματα φυτοφαρμάκων είναι το κόστος της εκτίμησης το οποίο είναι το κόστος που απαιτείται για να διατηρείται το επιθυμητό επίπεδο ποιότητας. Προκειμένου λοιπόν να υπάρχει η βεβαιότητα ότι το παραγόμενο προϊόν μιας ομάδας παραγωγών εκπληρώνει ορισμένες προδιαγραφές ασφαλείας και συγκεκριμένα είναι απαλλαγμένο από ανεπίτρεπτα επίπεδα συγκεντρώσεων υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων, αντικειμενικό τμήμα της παραγωγής υπόκειται σε εργαστηριακό έλεγχο.

Γίνεται λοιπόν αντιληπτή η ιδιαίτερη σημασία που έχει για την Ελληνική γεωργία:

1) η παραγωγή προϊόντων ποιότητας όπως τα ροδάκινα από ολοκληρωμένη διαχείριση, και

2) ο έλεγχος για υπολείμματα φυτοφαρμάκων τόσο στα πλαίσια των καλλιεργητικών συστημάτων διασφάλισης ποιότητας όσο και στη συμβατική γεωργία.

2.5 Η ολοκληρωμένη καταπολέμηση (ΟΛ. ΚΑΤ) εχθρών της ροδακινιάς στα πλαίσια ολοκληρωμένης διαχείρισης της παράγωγης

Τα σπουδαιότερα είδη πυρηνόκαρπων που καλλιεργούνται στην χώρα μας είναι η ροδακινιά (*Prunus persica*), η βερικοκιά (*P.armeniaca*), η κερασιά (*P.avium*), η βυσσινιά (*P.cerasus*), η δαμασκηνιά (*P.domestica*), και η αμυγδαλιά (*P.amygdalus*).

Εχθροί των πυρηνόκαρπων και αντιμετώπιση τους

Τα πυρηνόκαρπα προσβάλλονται στην χώρα μας από περίπου 130 είδη εντόμων και ακάρεων (Τζανακάκης Μ. Ε. & Κατσόγιαννος Β. Ι., 1998). Εκτός από τις αφίδες, τα κοκκοειδή, τους φυλλοδέτες (*Adoxophyes orana* κ.α.), τα ξυλοφάγα και άλλα πολυφάγα έντομα και ακάρεα, υπάρχουν και ορισμένα μονοφάγα ή ολιγοφάγα έντομα που προσβάλλουν ιδιαίτερα ορισμένα πυρηνόκαρπα.

Σοβαροί εχθροί της ροδακινιάς είναι τα Λεπιδόπτερα *Anarsia lineatella* (Gelechiidae), (ανάρσια, σοκολατένιο σκουλήκι, βλαστορύκτης) και *Cydia molesta* (Tortricidae), (καρπόκαψα της ροδακινιάς), της κερασιάς το Δίπτερο *Rhagoletis cerasi* (Tephritidae), (ραγολέτιδα ή μύγα της κερασιάς), της δαμασκηνιάς η καρπόκαψα *Cydia funebrana* (Tortricidae) και οι οπλόκαμπες *Hoplocampa flava* και *H.minuta* (Hymenoptera, Tenthredinidae) και της αμυγδαλιάς το Υμενόπτερο *Eurytoma amygdali* (Eurytomidae), (ευρύτομο της αμυγδαλιάς).

Ορισμένα πυρηνόκαρπα όπως η ροδακινιά και βερικοκιά, προσβάλλονται κυρίως στη νότια Ελλάδα από το πολυφάγο Δίπτερο *Ceratitis capitata* (Μύγα της Μεσογείου).

2.5.1 Υφιστάμενη κατάσταση στην Ελλάδα

Για την καταπολέμηση των ζωικών εχθρών των πυρηνόκαρπων, (όπως και άλλων καλλιεργειών), εφαρμόζεται ακόμη ευρέως στη χώρα μας η λεγόμενη ημερολογιακή καταπολέμηση, σύμφωνα με την οποία γίνονται προληπτικοί κυρίως ψεκασμοί, με βάση ορισμένες ημερομηνίες και τα βλαστικά στάδια των δένδρων.



Έγκριση για εφαρμογή στα πυρηνόκαρπα έχουν πλήθος δραστικών ουσιών και πολύ περισσότερα εμπορικά σκευάσματα. Για τη ροδακινιά έχουν έγκριση 46 δραστικές ουσίες εντομοκτόνων, για την κερασιά 31 και για την αμυγδαλιά 12 (Γιαννοπολίτης Κ.Ν., 2005)

Τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια εφαρμογής της λεγόμενης “διευθυνόμενης καταπολέμησης” με βάση τις οδηγίες που εκδίδουν οι Υπηρεσίες Γεωργικών Προειδοποιήσεων. Οι οδηγίες αυτές βασίζονται κυρίως σε κλιματολογικά δεδομένα, τη φαινολογία των δένδρων και σε παρατηρήσεις που γίνονται σε λίγες τοποθεσίες. Αναφέρονται στην κατάλληλη εποχή ψεκασμών και περιλαμβάνουν συστάσεις για τα κατάλληλα παρασιτοκτόνα. Αυτή είναι η πιο προωθημένη στρατηγική καταπολέμησης που εφαρμόζεται στη χώρα μας.

Τέτοιες οδηγίες για τα πυρηνόκαρπα συντάσσει και κοινοποιεί στους ενδιαφερόμενους κυρίως το Περιφερειακό Κέντρο Προστασίας Φυτών και Ποιοτικού Ελέγχου Θεσσαλονίκης.

Σύμφωνα με την ετήσια έκθεση του Περιφερειακού Κέντρου Προστασίας Φυτών Θεσσαλονίκης και τα σχετικά Δελτία Γεωργικού Προειδοποιήσεων που εκδόθηκαν το 1999 και το 2000, έγινε παρακολούθηση και συστήθηκαν παρασιτοκτόνα για την αντιμετώπιση των εντόμων και ακάρεων της ροδακινιάς όπως φαίνεται παρακάτω:

Καρπόκαψα και ανάρσια: Azinphos-methyl, diazinon, phosalon, phosmet, methidathion, methomyl, quinalphos, parathion-methyl, carbaryl, malathion, fluvalinate, dichlorvos.

Φυλλοδέτης: Fluvalinate, acephate, methomyl, methamidophos, chlorpyrifos-methyl, chlorpyrifos + methomyl, parathion-methyl.

Βαμβακάδα: Θερινά ορυκτέλαια, azinphos-methyl, buprofezin, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, diazinon, fenoxycarb, methamidophos, parathion-methyl, phosmet, phosalon, quinalphos.

Θρίπες: Προανθητικά: endosulfan, phosalone, fluvalinate.

Μετανθητικά: methomyl, acephate, methamidophos.

Ακάρεα Eriophyidae: Βρέξιμο θείο, bromopropylate, tetradifon.



2.5.2 Ολοκληρωμένη αντιμετώπιση στα πυρηνόκαρπα

Συγκροτημένα προγράμματα Ολοκληρωμένης Καταπολέμησης (ΟΛ.ΚΑΤ). εχθρών των πυρηνόκαρπων (όπως άλλωστε και άλλων καλλιεργειών) δεν υπάρχουν στην Ελλάδα. Έχουν γίνει όμως στο παρελθόν και εξακολουθούν να γίνονται σχετικές έρευνες από Εργαστήρια και ερευνητικά ιδρύματα που στοχεύουν στην απόκτηση των απαραίτητων επιστημονικών στοιχείων για να τεθούν οι πρώτες βάσεις για την ανάπτυξη και εφαρμογή τέτοιων προγραμμάτων. Οι μελέτες αυτές αφορούν τη βιοοικολογία εχθρών και των ανταγωνιστών τους, μεθόδους παρακολούθησης πληθυσμών, πρόβλεψη εποχής εμφάνισης ορισμένων εχθρών με βάση αθροίσματα ημεροβαθμών, ανάπτυξη νέων μεθόδων αντιμετώπισης, καθορισμό ορίων ανεκτής πυκνότητας πληθυσμών κ.λ.π.

Οι μελέτες αυτές μας αφορούν κυρίως έντομα όπως η μύγα της Μεσογείου, η ραγολέτιδα της κερασιάς, το ευρύτομο της αμυγδαλιάς (Κατσόγιαννος Β.Ι., 1996) (Κατσόγιαννος Β.Ι., 5-7 Μαρτίου 1996), ο φυλλοδέτης (Σαββοπούλου - Σουλτάνη, 2000), οι αφίδες (Προφήτου - Αθανασιάδου, 2000), καθώς και ακάρεα που προσβάλλουν τα πυρηνόκαρπα και επιδράσεις εντομοκτόνων σε ωφέλιμα αρπακτικά ακάρεα (Κωβαίος Δ.Σ., 2000).

Αν και προς το παρόν περιορισμένα, ορισμένα από τα στοιχεία αυτά μπορούν να χρησιμεύουν ως βάσεις εκκίνησης πιλοτικών προγραμμάτων ΟΛ.ΚΑΤ. σε ορισμένα πυρηνόκαρπα.

2.5.3 Προβλήματα εφαρμογής της ΟΛ.ΚΑΤ. στα πυρηνόκαρπα

Σε ορισμένες ευρωπαϊκές χώρες όπου γίνεται προσπάθεια εφαρμογής της ΟΛ. ΚΑΤ. στα πυρηνόκαρπα (Ιταλία, Γαλλία), κατά την εφαρμογή της εντοπίστηκαν διάφορα προβλήματα, για την αντιμετώπιση των οποίων διεξάγονται σχετικές έρευνες. Αυτά που αφορούν τη ροδακινιά (GRAVEDI R. & JOERG, 1996) είναι τα εξής:



1. Η φύτευση μεγάλου αριθμού ποικιλιών που ανταποκρίνονται σε αγρονομικές και εμπορικές ανάγκες, χωρίς να λαμβάνεται υπ'όψιν η ανθεκτικότητα τους σε εχθρούς και ασθένειες.

2. Προβλήματα ανθεκτικότητας αφίδων σε ορισμένα επιτρεπόμενα εντομοκτόνα και παράλληλα ανεπαρκείς γνώσεις του ρόλου των φυσικών εχθρών των αφίδων, γνώσεις που θα βοηθούσαν στη βιολογική καταπολέμηση τους.

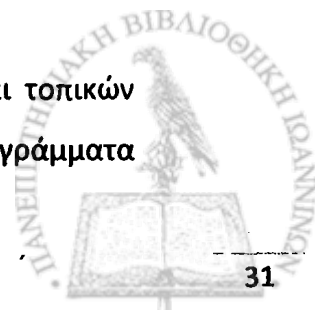
3. Η επιτυχής εφαρμογή της μεθόδου παρεμπόδισης συζεύξεων με φερομόνες για την αντιμετώπιση της καρπόκαψας της ροδακινιάς δυσχεραίνεται από το γεγονός ότι η μέθοδος αυτή προς το παρόν δεν είναι πολύ αποτελεσματική για την αντιμετώπιση της ανάρσιας που συνυπάρχει στους οπωρώνες.

4. Σε αρκετές περιπτώσεις σημειώθηκαν εξάρσεις δευτερευόντων εχθρών που φαίνεται ότι στο παρελθόν περιοριζόταν από τους ψεκασμούς που γίνονται εναντίον των βασικών εχθρών. Σημειώνεται ότι, χρειάζονται τοπικές μελέτες σχετικές με τους φυσικούς εχθρούς και τη βιολογική καταπολέμηση αυτών των δευτερευόντων εχθρών, ώστε να αποφευχθούν αυτά τα προβλήματα.

5. Νέοι εχθροί σε μια περιοχή όπως για παράδειγμα ο θρίπας της Καλιφόρνιας ή η νάρκη της κερασιάς (*Phyllonorycter cerasicolella*) δεν έχουν μελετηθεί επαρκώς σε τοπικό επίπεδο και μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα στην εφαρμογή του προγράμματος.

6. Η σύγχρονη τάση είναι τα προγράμματα ΟΛ.ΚΑΤ. να εντάσσονται σε προγράμματα Ολοκληρωμένης Παραγωγής (ΟΛ.ΠΑΡ.). Συνήθως αυτό γίνεται χωρίς να υπάρχουν μελέτες για την επίδραση στους ζωικούς εχθρούς (και τους φυσικούς τους εχθρούς) των άλλων αγρονομικών μεθόδων που εφαρμόζονται στην ΟΛ.ΠΑΡ. (λίπανση κ.λ.π.), με συχνά αρνητικές συνέπειες στη φυτοπροστασία.

7. Υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ διαφόρων εθνικών και τοπικών προγραμμάτων. Σε ορισμένες περιπτώσεις αυτά μοιάζουν πολύ με τα προγράμματα



Κεφάλαιο 2

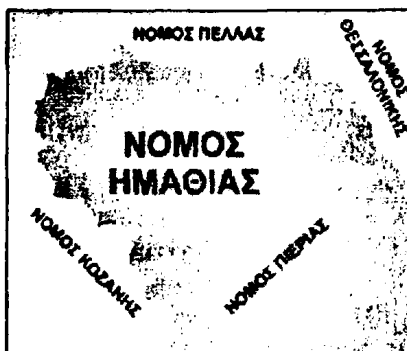
που εφαρμόζονται στις λεγόμενες “βιοκαλλιέργειες”, ενώ σε άλλες περιπτώσεις γίνεται εκτεταμένη χρήση φυτοφαρμάκων. Για να αποφευχθούν αυτές οι διαφορές είναι απαραίτητο μέχρις ότου υπάρξει Κοινοτική Νομοθεσία, όλα τα προγράμματα να ακολουθούν τουλάχιστον τις βασικές αρχές και οδηγίες του Διεθνούς Οργανισμού Βιολογικής Καταπολέμησης (IOBC, 1999).



3. ΝΟΜΟΣ ΗΜΑΘΙΑΣ

3.1 Εισαγωγή

Ο Νομός Ημαθίας ιδρύθηκε με τον Α.Ν. 903/ 6-2-47. Σήμερα διέπεται από τις διατάξεις του Ν.2218/1994 όπως αυτές τροποποιήθηκαν, συμπληρώθηκαν και ισχύουν μέχρι σήμερα, από το Π.Δ 30/96 "Κώδικας Νομαρχιακής Αυτοδιοίκησης" και το Ν.2539/97 "Συγκρότηση της Πρωτοβάθμιας Τοπικής Αυτοδιοίκησης". Υπάγεται διοικητικά στην Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας, έχει πρωτεύουσα τη Βέροια και διαιρείται σε 12 δήμους.



Η έκτασή του είναι 1.701 τετραγωνικά χιλιόμετρα και ο πληθυσμός του ανέρχεται στις 144.172 κατοίκους (Απογραφή ΕΣΥΕ 2001).

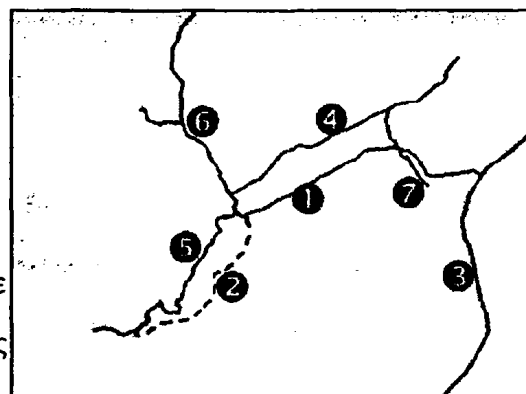
Βρίσκεται στο κέντρο περίπου της Μακεδονίας μεταξύ $40^{\circ} 18' - 40^{\circ} 43'$ Β.Π. και $21^{\circ} 53' - 22^{\circ} 42'$ Α.Μ. (μέσες συντεταγμένες : $40^{\circ} 30'$ Β.Π., $22^{\circ} 15'$ Α.Μ.).

Συνορεύει :

- Βόρεια με το νομό Πέλλας
- Νοτιοανατολικά με το νομό Πιερίας
- Ανατολικά με το νομό Θεσσαλονίκης
- Νοτιοδυτικά με το νομό Κοζάνης.

Οι δρόμοι επικοινωνίας του Νομού με την Θεσσαλονίκη και τους όμορους Νομούς είναι:

- ο οδικός άξονας της Εγνατίας οδού που συνδέει τη Θεσσαλονίκη με τη Βέροια και τη Δυτική Μακεδονία,
- το επαρχιακό δίκτυο Νάουσας - Βέροιας - Αλεξάνδρειας - Θεσσαλονίκης και Βέροιας - Νάουσας - Έδεσσας,



- 1 ΕΓΝΑΤΙΑ ΟΔΟΣ (ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ-ΒΕΡΟΙΑ)
- 2 ΕΓΝΑΤΙΑ ΟΔΟΣ (ΤΜΗΜΑ ΥΠΟ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΒΕΡΟΙΑ-ΚΟΖΑΝΗ)
- 3 ΕΘΝΙΚΗ ΟΔΟΣ ΑΘΗΝΑΣ-ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
- 4 ΠΑΛΑΙΑ ΕΘΝΙΚΗ ΟΔΟΣ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ-ΒΕΡΟΙΑΣ
- 5 ΕΠΑΡΧΙΑΚΗ ΟΔΟΣ ΒΕΡΟΙΑΣ-ΚΟΖΑΝΗΣ
- 6 ΕΠΑΡΧΙΑΚΗ ΟΔΟΣ ΒΕΡΟΙΑΣ-ΝΑΟΥΣΑΣ-ΕΔΕΣΣΑΣ
- 7 ΕΠΑΡΧΙΑΚΗ ΟΔΟΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΑΣ-ΚΑΤΕΡΙΝΗΣ



- το σιδηροδρομικό δίκτυο Αθηνών - Λάρισας - Κατερίνης - Πλατέως - Θεσσαλονίκης και Κοζάνης - Έδεσσας - Νάουσας - Βέροιας - Πλατέως - Θεσσαλονίκης.

Στην Ανατολική πλευρά του έχει έξοδο προς το Θερμαϊκό Κόλπο, μια στενή λωρίδα, μεταξύ των εκβολών των ποταμών Αλιάκμονα και Λουδία και ένα μεγάλο μέρος αυτής έχει οριοθετηθεί ως υδροβιότοπος που η προστασία του διέπεται από τη Διεθνή Συνθήκη RAMSAR.

Η μέση θερμοκρασία τον περισσότερο χρόνο (Ιανουάριο - Σεπτέμβριο), ξεπερνάει τους 20° C, αλλά κατά τα χειμερινή περίοδο στα ορεινά είναι συχνή η πτώση της θερμοκρασίας και κάτω από τους 0° C τη θερινή περίοδο η θερμοκρασία φτάνει γύρω στους 34° C, (γενικά η θερμοκρασία κυμαίνεται από -11° C μέχρι 30° C). Το ετήσιο ύψος βροχής κυμαίνεται μεταξύ 400 - 600 χιλιοστά στα πεδινά, ενώ στα ορεινά 830 χιλιοστά. Οι υψηλότερες τιμές μέσης σχετικής υγρασίας, παρατηρούνται κατά τους χειμερινούς μήνες Δεκέμβριο, Ιανουάριο και Φεβρουάριο με μέσο όρο 77% περίπου.

Ο νομός είναι πλούσιος σε φυσικούς πόρους. Έχει μεγάλες και εύφορες πεδινές εκτάσεις υψηλής παραγωγικότητας, άφθονο υδάτινο δυναμικό και μάλιστα επιφανειακό. Χαρακτηρίζεται αγροτικός από άποψη κύριας απασχόλησης και πηγής εισοδήματος, με έμφαση στις εντατικές καλλιέργειες (φρούτα, τεύτλα, βαμβάκι, κηπευτικά κ.λ.π.) καθώς επίσης και στην κτηνοτροφία. Τα δάση του Βερμίου και των Περίων καλύπτουν το 28% της έκτασης του νομού και αποτελούν χώρους ιδιαίτερου φυσικού κάλλους.

Μορφολογικά διαιρείται σε τρία τμήματα:

- ορεινό κατά 49,85%, (εκτ. 857 Km²),
- ημιορεινό κατά 5,00%, (εκτ. 85 Km²),
- πεδινό κατά 46,15% (εκτ. 767 Km²).



ΟΡΕΙΝΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ (1000-2052)
ΗΜΙΟΡΕΙΝΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ (200-600)
ΠΕΔΙΝΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ (10-200)



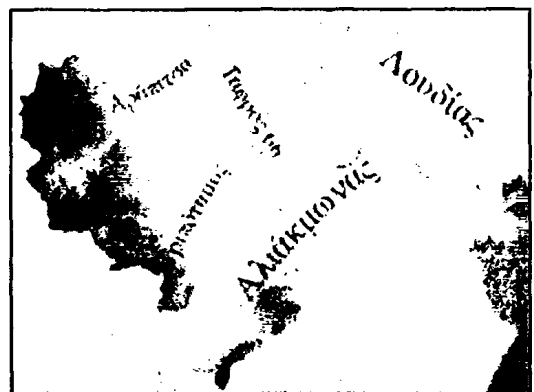
Το πεδινό τμήμα του νομού, το οποίο μπορεί να προσδιορισθεί μέχρι το υψόμετρο των 200 μ., είναι πυκνοκατοικημένο και σ' αυτό αναπτύσσονται οι περισσότεροι οικισμοί. Στο τμήμα αυτό υπάρχουν διάσπαρτες οι περισσότερες βιομηχανικές και βιοτεχνικές μονάδες του Νομού και ως εύφορη περιοχή, με άφθονο υδάτινο πλούτο, καλλιεργείται στο σύνολό της με όλες τις δυναμικές καλλιέργειες.

Το ημιορεινό τμήμα, το οποίο μπορεί να προσδιορισθεί από το υψόμετρο των 200 μ. μέχρι αυτό των 600 μ., καταλαμβάνει τη μικρότερη έκταση και χαρακτηρίζεται από το ήπιο ανάγλυφο.

Το τμήμα αυτό αν και χαρακτηρίζεται ως Ζώνη των Φυλλοβόλων Δρυών, στις περισσότερες περιπτώσεις οι συστάδες δρυός είναι υποβαθμισμένες. Ο φράξος, το φυλίκι και πουρνάρι, λόγω της υποβόσκησης και της λαθροϋλοτομίας του παρελθόντος, καταλαμβάνουν περιοχές όπου σε αντίθετες συνθήκες θα κυριαρχούσε η δρυς.

Στην περιοχή αυτή είναι συγκεντρωμένη η περισσότερη κτηνοτροφία του Νομού και ανάλογα με τη χρήση της γης διακρίνεται κυρίως σε βοσκότοπους και λιγότερο σε γεωργική γη και δάση. Το ιδιοκτησιακό καθεστώς των δασικών εκτάσεων (δάση - βοσκότοποι) είναι ποικίλα, όπως Δημοτικά - Κοινοτικά, Μοναστηριακά, διακατεχόμενα, ανταλλάξιμα και ιδιωτικά δάση.

Το ορεινό τμήμα του Νομού καταλαμβάνεται από τμήματα δύο μεγάλων οροσειρών, του Βερμίου και των Πιερίων που διαχωρίζονται μεταξύ τους από τη ρηξιγενή κοιλάδα του Αλιάκμονα. (www.imathia.gr)



Το Νομό διαρρέουν οι ποταμοί:

1. Αλιάκμονας (συνολικό μήκος 320 Km), στην κοίτη του οποίου έχουν δημιουργηθεί, μέσα στα όρια του Νομού, ένα Αρδευτικό Φράγμα, στην περιοχή της Κοινότητας Αγίας Βαρβάρας και οι δύο Φραγματολίμνες της Σφηκιάς και των Ασωμάτων (υδροηλεκτρικά έργα Δ.Ε.Η.),
2. Λουδίας (συνολικό μήκος 35 Km),
3. Τριπόταμος (που διασχίζει την πόλη της Βέροιας)
4. Αράπιτσα (που διασχίζει την πόλη της Νάουσας)

5. Κουτίχας, Κρασοπούλης κ.α. επίσης μικρά ποτάμια που καταλήγουν στον Αλιάκμονα

3.2 Αλιάκμονας, Ιστορία

Το ποτάμι είναι πανάρχαιο, όπως και το όνομα του. Το όνομα Αλιάκμονας είναι σύνθετο και προέρχεται από το άλς (άλας, θάλασσα) και από το ακμών (αμόνι). Σύμφωνα με την Ελληνική Μυθολογία ο Αλιάκμονας ήταν ένας από τους ποτάμιους θεούς, που είχε γεννηθεί από τον Ωκεανό και την Τηθύ. Ο Ωκεανός ήταν ένας τεράστιος ποταμός που περιέβαλλε τη γη από παντού. Η δε Τηθύς ήταν μία από τις Τιτανίδες, κόρη του Ουρανού και της Γης. Υπάρχει και άλλη εκδοχή κατά την οποία πατέρας του Αλιάκμονα ήταν ο βασιλιάς της Θράκης, ο Παλαιστίνος και μητέρα του η Πιερίδα, που ήταν μία από τις εννιά θνητές κόρες του βασιλιά της Πιερίας, Πίερου και της Ευδίπης. Ο Παλαιστίνος αγαπούσε πολύ το γιο του, τον Αλιάκμονα. Όταν έμαθε το φόνο του (Αλιάκμονα) σε κάποια μάχη, έπεσε στον ποταμό Κονασό που μετονομάστηκε Παλαιστίνος (σήμερα Στρυμόνας). Ακόμα, υπάρχει μια αρχαία παράδοση που λέει ότι όσα πρόβατα έπιναν νερό από τον Αλιάκμονα, άλλαζαν χρώμα και γίνονταν λευκά. Η παράδοση αυτή επιβεβαιώνεται από μια καταγραφή του Λατίνου συγγραφέα Πλίνιου (23-79 μ.Χ.), που μεταφρασμένη από τα λατινικά, λέει: "Ωσαύτως εν Μακεδονία, όσοι θέλουν να έχωσι πρόβατα λευκά άγουσιν εις τον Αλιάκμονα, όσοι δε μέλανα εις τον Αξιόν".

Ακόμα, ο Αλιάκμονας συνδέθηκε με τις επαναστάσεις στη Μακεδονία (1821), όπως με το Μακεδονικό Αγώνα (1904-1908), την απελευθέρωση της Βέροιας (1912) από τον τουρκικό ζυγό, και με την αντίσταση (1941-1944) κατά των δυνάμεων κατοχής (Γερμανών - Ιταλών).

Ο Αλιάκμονας, πριν γίνει το φράγμα της εκτροπής του, κοντά στην Αγία Βαρβάρα (χωριό), στα μέσα της δεκαετίας του 1950, δεν είχε σταθερή (πεδινή) κοίτη. Συχνά πλημμύριζε και σχημάτιζε εκτεταμένα έλη. Νωπή παραμένει στη μνήμη των παλιότερων κατοίκων της περιοχής (Βέροιας, Αλεξάνδρειας) η καταστρεπτική του μανία κατά το Δεκέμβριο του 1935.

Ο Αλιάκμονας, δαμασμένος πλέον, εδώ και δεκαετίες, με φράγματα και με διάφορα εγγειοβελτιωτικά έργα, αρδεύει, με τα καθαρά νερά του, το σύνολο



σχεδόν του Ημαθιώτικου κάμπου. Ακόμα, μετά υδροηλεκτρικά έργα που έγιναν στις κοίτες του, έχει καταστεί ένας οικονομικός συντελεστής της χώρας μας.

3.3 Αλιάκμονας, μορφολογία

Οι χιονισμένες κορυφές της Πίνδου και πιο συγκεκριμένα τα βουνά Βέρνο (ή Γράμμος) και Βόιο είναι η Μάνα που γεννά και τρέφει το μεγαλύτερο σε μήκος, καθαρά Ελληνικό ποταμό, τον Αλιάκμονα.

Σε μια διαδρομή ανάμεσα σε βουνά, χαράδρες, κοιλάδες προσπαθεί να βρει διέξοδο. Συναντά ρυάκια, χείμαρρους, παραποτάμους, συγκεντρώνει νερά από την Καστοριά, τα Γρεβενά, την Κοζάνη, τη Φλώρινα, την Ημαθία και την Πέλλα για να φτάσουν όλα μαζί στο προορισμό τους που είναι η θάλασσα. Κάθε ποτάμι τρέχει-τρέχει να συναντήσει μια λίμνη ή μια θάλασσα.

Ο Αλιάκμονας είναι ο μεγαλύτερος ποταμός της Ελλάδας, με μήκος 297 km και μέση ετήσια απορροή $2,03 \cdot 10^9 \text{ m}^3$. Διαρρέει τη δυτική και κεντρική Μακεδονία και εκβάλλει στο Θερμαϊκό κόλπο, κοντά στην παραλία της νέας Αγαθούπολης (πίνακας 3.1). Η λεκάνη απορροής του φθάνει τα 6.016 km^2 . Δαμασμένος πλέον, εδώ και δεκαετίες, με φράγματα και με διάφορα εγγειοβελτιωτικά έργα, αρδεύει, με τα καθαρά νερά του, το σύνολο σχεδόν του Ημαθιώτικου κάμπου. Ακόμα, μετά τα υδροηλεκτρικά έργα της ΔΕΗ που έγιναν στις κοίτες του, έχει καταστεί ένας οικονομικός συντελεστής της χώρας μας. Υπολογίζεται, ότι με την ολοκλήρωση και των τελευταίων προγραμματισμένων έργων, τα νερά του Αλιάκμονα θα αρδεύουν 1.300.000 στρέμματα.

Η κοίτη του σήμερα δεν είναι σ' όλη τη διαδρομή του φυσική. Αμμοληψίες κατά μήκος του ποταμού και μεγαλεπήβολα έργα έρχονται να διαμορφώσουν το φυσικό τοπίο για να εξυπηρετήσουν τις ανθρώπινες ανάγκες. Φράγματα περιορίζουν το νερό και δημιουργούν τεχνητές λίμνες, όπως η λίμνη του Πολυφύτου και δύο μικρότερες της Σφηκιάς και των Ασωμάτων. Έργα, που αποτρέπουν τις πλημμύρες, κρατούν το νερό, ώστε να χρησιμοποιηθεί για άρδευση σε χρονική περίοδο που τα νερά είναι λιγοστά και ακόμη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. (www.hydropower-dams.com).



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Δυστυχώς πλέον ο Αλιάκμονας ποταμός επηρεάζεται από ένα πολύ σημαντικό παράγοντα, την περιφερειακή τάφρος «66». Το 66 (όπως το αποκαλούν οι ντόπιοι) διασχίζει τους νομούς Ημαθίας και Πέλλας, δέχεται τα νερά μικρών τοπικών ποταμών, εκβάλλει στον Αλιάκμονα και μέσω αυτού τα νερά της καταλήγουν στο Θερμαϊκό κόλπο. Η τάφρος «66» είναι αποδέκτης της παράνομης διάθεσης των εργοστασιακών αποβλήτων της ευρύτερης περιοχής. Δειγματοληψίες και μετρήσεις που διενεργούνται σε διάφορα σημεία της αποδεικνύουν ότι, κατά τους θερινούς ιδίως μήνες, στην τάφρο είναι αδύνατον να υπάρξει οποιαδήποτε μορφή ζωής.

Κατά μήκος της συναντάμε τη λειτουργία ορισμένων βιομηχανικών μονάδων της περιοχής χωρίς βιολογικούς καθαρισμούς, ενώ άλλες διαθέτουν βιολογικούς καθαρισμούς οι οποίοι είτε είναι ανενεργοί, είτε υπολειτουργούν με αποτέλεσμα την ανεξέλεγκτη διάθεση των εργοστασιακών αποβλήτων της περιοχής κατά παράβαση της κοινοτικής νομοθεσίας.



Πίνακας 3.1. Πόλεις και χωριά που χρησιμοποιούν ως αποδέκτη των λυμάτων τους τον ποταμό Αλιάκμονα (Τμήμα Βιολογίας Α.Π.Θ 1996).

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΠΟΛΕΙΣ	ΚΑΤΟΙΚΟΙ	ΛΥΜΑΤΑ	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
Ανω Αλιάκμονας	Καστοριά	17000	Βιολ.ΚαθαρισμόςΑστικά-	Μέσω ρέματος Γκιόλι
	Αργος Ορεστικό	6000	Ακατέργαστα Αστικά	Απ ευθείας Αλιάκμονα
	Κωσταράζι	1000		
	Βογατσικο	1000		
	Νεστόριο	1100		
	Νεάπολη	2000		
	Τσοτύλι	1500		
	Σιάτιστα	5700		
	Γρεβενά	7500	Ακατέργαστα Αστικά	Μέσω Γρεβενίτη
	Βατόλακος	400		
	Κιβωτός	600		
	Κνίδη	400		
	Ταξιάρχης	450		
	Παλιουριά	400		
Τεχνητές λίμνες	Κοζάνη	31000	Ακατέργαστα Αστικά-Βιομηχανικά	Μέσω χειμάρρου Καισαρείας
	Αιανή	1850		
	Σέρβια	3300		
	Βελβεντός	3400		
	Κρόκος	2500		
Τάφρος 66 & Κάτω Αλιάκμονας	Εδεσσα	1600	Ακατέργαστα Αστικά, Βιομηχ..	Μέσω Εδεσσαίου& τάφρου 66
	Σκύδρα	4300	Ακατέργαστα Αστικά, Βιομηχ	Τάφρος 66
	Αριδαία	4200	Ακατέργαστα	Τάφρος 66
	Εξαπλάτανος	2100		
	Αψαλος	1300		
	Βέροια	37000	Ακατέργαστα Αστικά, Βιομηχ	Τριπόταμος& Τάφρος 66
	Νάουσα	19400	Ακατέργαστα Αστικά, Βιομηχ	Αράπιτσα & Τάφρος 66
	Βεργίνα	1200		
	Μελίκη	3200		
	Μακροχώρι	3850		
	Αλεξάνδρεια	10500		

3.4 Αλιάκμονας. Ο βιολογικός του ρόλος

Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι η σπουδαιότερη αξία ενός ποταμού είναι η βιολογική. Κάθε ποτάμι φυσικό έχει ζωή. Υδρόβια και παρόχθια.

Πολλά είδη ψαριών, υδρόβιων φυτών ακόμη και μικροοργανισμών ζουν μέσα στο ποτάμι. Στην ευρύτερη περιοχή συναντάμε φυτά, δένδρα και πολλά ζώα.

Στον Αλιάκμονα βρέθηκαν 35 περίπου είδη ψαριών, Από αυτά γύρω στα 30 είναι αυτόχθονα και τα υπόλοιπα εισαγόμενα με την ανθρώπινη επέμβαση. Πολλά από αυτά θεωρούνται σπάνια και ένα, το μαυροτσιρώνι, δε ζει πουθενά αλλού στο κόσμο, είναι δηλαδή ενδημικό. Από αυτά τα είδη των ψαριών τα περισσότερα δεν έχουν εμπορική αξία, παρά μόνο βιολογική για να στηρίζουν την τροφική αλυσίδα.

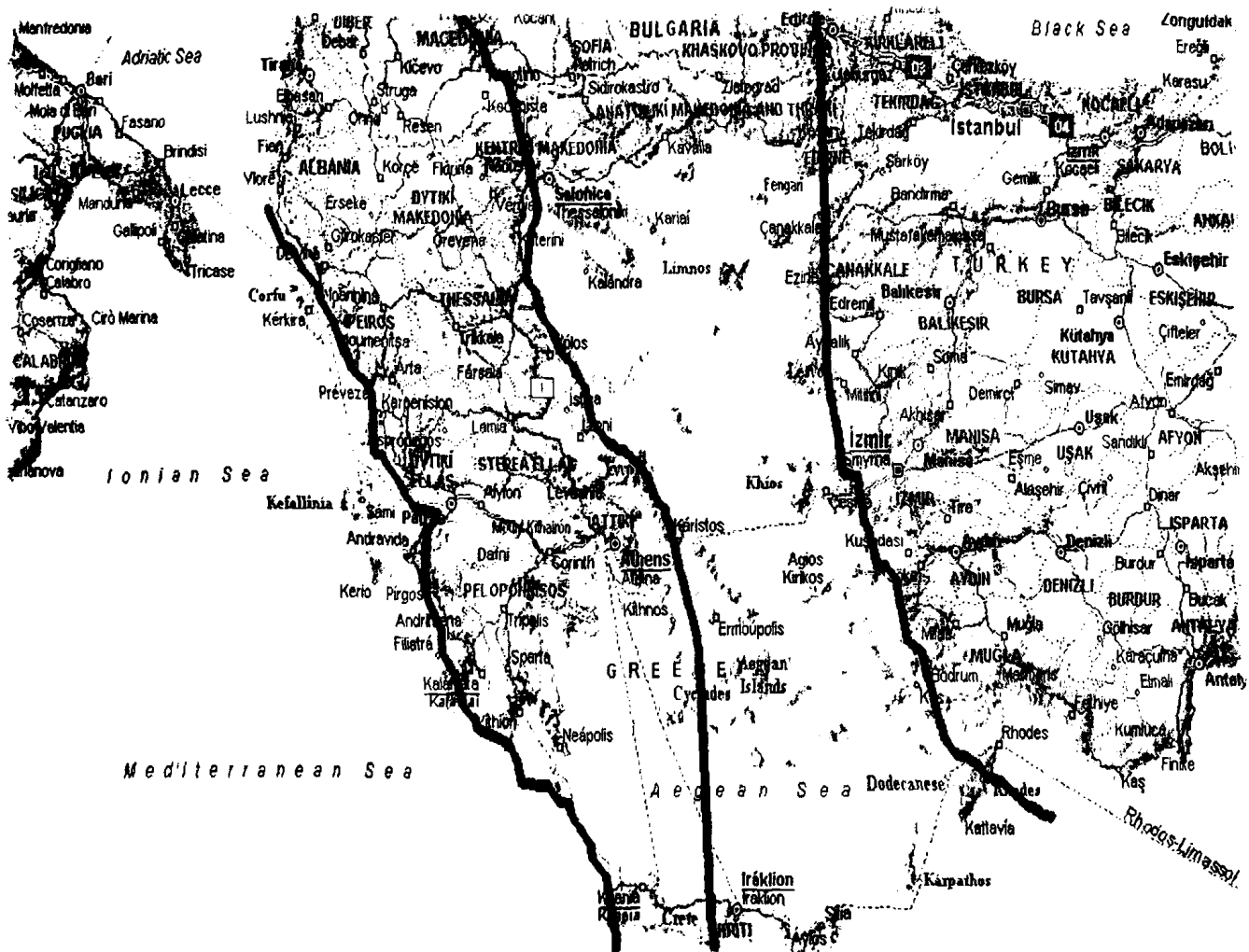
Από τα ψάρια που συναντάμε στον Αλιάκμονα είναι το γριβάδι και ο σολομός. Στις εκβολές θα συναντήσουμε λίγα χέλια, τα οποία δεν μπορούν να μεταναστεύσουν, επειδή εμποδίζονται από τα φράγματα.

Για τους ερασιτέχνες ψαράδες έχει εμπλουτιστεί ο ποταμός από πέστροφα εισαγόμενη επειδή δε γεννά φυσιολογικά και έτσι δεν υπάρχει κίνδυνος διαταραχής του οικοσυστήματος του ποταμού. Ας σημειωθεί ότι ο Αλιάκμονας δεν είχε ποτέ πέστροφα.

Η βλάστηση στην παραποτάμια περιοχή εξαρτάται κάθε φορά από την σύσταση του εδάφους, το ποσοστό του νερού ή του αλατιού και το υψόμετρο. Έτσι η βλάστηση χωρίζεται σε διαφορετικές ζώνες. Ξεκινώντας από τα ψηλότερα προς τα χαμηλότερα συναντάμε πεύκα και έλατα, καστανιές, δρυς, κέδρα, πουρνάρια, κουμαριές, φράξο, σφενδάμια, πλατάνια, ιτιές, ποώδη βλάστηση, καλαμιές, βούρλα, αλμυρίθρες και άλλα. Έχουν καταγραφεί μέχρι σήμερα πάνω από 500 είδη φυτών.

Πολλά είδη πουλιών έχουν παρατηρηθεί στην περιοχή. Εντυπωσιακά πουλιά αξιοποιούν την περιοχή για να φιλοξενηθούν είτε να ξεχειμωνιάσουν, όπως είναι οι πάπιες, είτε να ξεκουραστούν στο μακρύ μεταναστευτικό τους ταξίδι. Παρατηρήθηκαν 215 είδη πουλιών, από τα οποία το 1/3 περίπου φωλιάζει στην περιοχή.

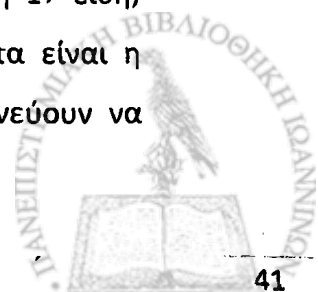




Σχήμα 3.1. Μεταναστευτικά μονοπάτια των αποδημητικών πουλιών

Πάνω από 10% των πουλιών κινδυνεύουν να εξαφανιστούν. Ανάμεσα τους, ο αργυροπελεκάνος και η λεπτομύτα, που θεωρούνται από τα πιο σπάνια πουλιά στον κόσμο. Σημαντικό είναι ότι 27 σπάνια και προστατευόμενα είδη πουλιών φωλιάζουν στην περιοχή, όπως ο πορφυροτσικινιάς, είδος ερωδιού καθώς η γεωγραφική θέση του Αλιάκμονα ο οποίος διασχίζει την Βαλκανικής Χερσονήσου, σε μία από τις σημαντικότερες μεταναστευτικές οδούς των πτηνών της Ευρώπης (Σχήμα 3.1) που λειτουργεί ως ενδιάμεσος σταθμός για τα μεταναστευτικά είδη που ανεφοδιάζονται και ξεκουράζονται στην περιοχή αυτή.

Από τα θηλαστικά υπολογίζεται ότι φιλοξενούνται στην περιοχή 17 είδη, ανάμεσα τους πολλές αλεπούδες, λαγοί, αγριογούρουνα. Αξιοπρόσεκτα είναι η Βίδα, το τσακάλι, η αγριόγατα, ο λύκος και το ζαρκάδι, που κινδυνεύουν να



εξαφανιστούν. Ακόμη 15 είδη ερπετών και 7 αμφίβια έρχονται να συμπληρώσουν την τροφική αλυσίδα του υδροτόπου της περιοχής του Αλιάκμονα.

Η ανάγκη για ύδρευση και άρδευση ώθησε τον άνθρωπο να δημιουργήσει πολλές μικρές κοινωνίες γύρω από το υγρό αυτό στοιχείο, τον Αλιάκμονα. Οι πρώτοι οικισμοί χρονολογούνται στην νεολιθική εποχή. Παλιότερα, κυριότερη ασχολία των κατοίκων αυτών ήταν η γεωργία και η κτηνοτροφία. Η αλιεία ερχόταν να συμπληρώσει την καθημερινή επιβίωση τους.

Σήμερα η γεωργία και η κτηνοτροφία καθώς και η οστρακαλλιέργεια είναι βασικές ασχολίες των κατοίκων. Το 60-70% της εθνικής παραγωγής ρυζιού παράγεται στην περιοχή του Δέλτα των ποταμών Αξιού, Γαλλικού, Λουδία, Αλιάκμονα. Το 90% της παραγωγής μυδιών όλης της χώρας παράγεται στην παράκτια αυτή περιοχή. Πολλές κτηνοτροφικές μονάδες με αιγοπρόβατα και αγελάδες είναι εγκατεστημένες στην περιοχή. Τα ζώα αυτά, λόγω της πυκνής βλάστησης, βόσκουν τον περισσότερο χρόνο στην ύπαιθρο.

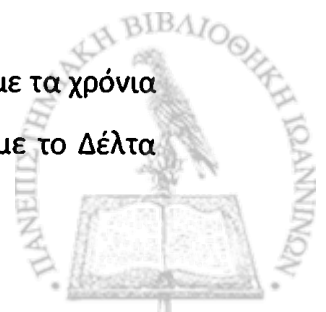
Η κύρια αρδευτική διώρυγα, που κατασκευάστηκε το 1959 και έχει μέγιστη παροχετευτικότητα 80 κυβ. μέτρα το δευτερόλεπτο, αρδεύει καθαρή έκταση 650.000 στρέμματα περίπου, που βρίσκονται στους Νομούς Ημαθίας και Πέλλας, δηλαδή δυτικά του Αλιάκμονα.

Τα έργα συνεχίστηκαν για να καλύψουν δυτικά τον Αλιάκμονα σε μια έκταση συνολικά 940.000 στρέμματα και συνεχίζονται για κάλυψη της ανατολικής πλευράς του ποταμού, συνολικής έκτασης 1.300.000 στρεμμάτων. (www.imathia1.gr)

3.5 Αλιάκμονας. Το Δέλτα

Είναι γνωστό πως η θάλασσα, πολλά χρόνια πριν έφτανε μέχρι την Πέλλα. Οι προσχώσεις όμως των ποταμών Αξιού, Γαλλικού, Αλιάκμονα καθόρισαν τα σημερινά όρια. Τα ποτάμια, όπως κυλούν, συμπαρασύρουν πολλά πράγματα στη ροή τους (χώματα, πέτρες, ξύλα...). Τα υλικά αυτά μεταφέρονται και εναποτίθενται στις εκβολές και σχηματίζουν τις προσχώσεις και το Δέλτα του ποταμού.

Εκεί, όπου ο ποταμός ενώνεται με τη Θάλασσα, έχει σχηματίσει με τα χρόνια ένα εκτεταμένο Δέλτα που φτάνει τα 40.000 στρέμματα. Σε σύγκριση με το Δέλτα



του Αξίου 220.000 τετραγωνικά χιλιόμετρα, παρατηρούμε ότι η προηγούμενη έκταση είναι κατά πολύ μικρότερη.

Αιτία τα μεγάλα και πολλά φράγματα που κατασκευάστηκαν και κατακρατούν ένα μεγάλο μέρος των φερτών υλών. Αποτέλεσμα αυτού είναι να μειωθούν σημαντικά οι προσχώσεις και κατά την περίοδο του καλοκαιριού, που τα νερά είναι λιγοστά, παρατηρείται το φαινόμενο η θάλασσα να εισχωρεί και να κατακλύζει ένα μεγάλο μέρος της κοίτης του ποταμού.

Τα νερά στην περιοχή του Δέλτα είναι υφάλμυρα. Το φαινόμενο της παλίρροιας επιτρέπει την εισροή του θαλασσινού νερού και έτσι υπάρχει ένα ανακάτεμα του θαλάσσιου αλμυρού νερού με τα γλυκά νερά του ποταμού.

Στο Δέλτα του ποταμού παρατηρούνται αλμυρά έλη, βάλτοι με γλυκό νερό, αλίπεδα και εκτεταμένα λασποτόπια. Στο νότιο τμήμα του ποταμού, στην περιοχή Αγαθούπολης, βρίσκεται το πιο σημαντικό έλος της περιοχής.

4. ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

4.1 Εισαγωγή

Ο άνθρωπος έχει αναπτύξει την ικανότητα της παρασκευής και εκτεταμένης χρήσης μιας μεγάλης κατηγορίας χημικών ενώσεων, οι οποίες ήταν αρχικά ξένες προς το σώμα και το περιβάλλον του ανθρώπου. Οι συνθετικές αυτές οργανικές ενώσεις χρησιμοποιούνται κατά ποικίλους τρόπους: ως φάρμακα για τις ασθένειες, φυτοφάρμακα για διάφορα είδη καλλιεργειών, συστατικά χρωμάτων, γαλακτωματοποιητές και σταθεροποιητές για τα τρόφιμα και τα ποτά, βαφές για τα ρούχα, πλαστικοποιητές, λιπαντικά, καθαριστικά διαφόρων ειδών, επιβραδυντές φλόγας, ενώσεις περιποίησης και ομορφιάς, εκρηκτικά και δηλητηριώδη αέρια για στρατιωτικούς σκοπούς και άλλα πολλά. Το ενδιαφέρον της παρούσας μελέτης στρέφεται στην κατηγορία των φυτοφαρμάκων, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως στην καλλιέργεια της ροδακινιάς και στην υπολειμματικότητά τους τόσο στο τελικό προϊόν, όσο και στο υδάτινο οικοσύστημα του Αλιάκμονα.

4.1.1 Γενικά περί φυτοφαρμάκων

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 (Δημόπουλος Β., 1998) (Αλμπάνης Τ., 1997).

Σύμφωνα δε με το νόμο του Ελληνικού Κράτους Ν. 2538/ΦΕΚ242Α/1-12-97 ως φυτοφάρμακα ορίζονται οι δραστικές ουσίες και τα σκευάσματα, τα οποία περιέχουν μία ή περισσότερες δραστικές ουσίες με τη μορφή με την οποία προσφέρονται στο χρήστη και προορίζονται:

- Να προστατεύουν τα φυτά ή τα φυτικά προϊόντα από κάθε είδους επιβλαβείς οργανισμούς ή να προλαμβάνουν τη δράση τους



- Να επηρεάζουν τις βιολογικές διεργασίες των φυτών (π.χ. ρυθμιστές αύξησης), εκτός αν πρόκειται για θρεπτικές ουσίες
- Να διατηρούν τα φυτικά προϊόντα, εκτός αν πρόκειται για ουσίες ή προϊόντα που υπόκεινται σε ειδικές διατάξεις σχετικά με τα συντηρητικά
- Να καταστρέφουν τα ανεπιθύμητα φυτά ή να καταστρέφουν μέρη των φυτών
- Να επιβραδύνουν ή να εμποδίζουν την ανεπιθύμητη ανάπτυξη των φυτών

Γενικά, το μεγαλύτερο μέρος των παρασιτοκτόνων χρησιμοποιείται στις γεωργικές καλλιέργειες, όμως ορισμένα από αυτά έχουν χρήσεις και αλλού, όπως για τον έλεγχο των αγριόχορτων σε σιδηροδρομικές γραμμές, δρόμους, βιομηχανικές περιοχές, μονοπάτια, πάρκα καθώς και σε λιμνούλες και ρυάκια.

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.

Από τη στιγμή που το φυτοφάρμακο βρεθεί επί ή εντός ενός αγροτικού προϊόντος δέχεται την επίδραση ποικίλων παραγόντων, οι οποίοι επηρεάζουν τη διάρκεια παραμονής των υπολειμμάτων της. Επειδή η γνώση των παραγόντων αυτών, όχι μόνο στο σύστημα της ολοκληρωμένης διαχείρισης, αλλά και στη συμβατική καλλιέργεια, είναι απαραίτητη προκειμένου να παραχθούν αγροτικά προϊόντα ασφαλή για τον καταναλωτή με ταυτόχρονο σεβασμό προς το περιβάλλον, γίνεται μια σύντομη παράθεσή τους στο παρόν κεφάλαιο.



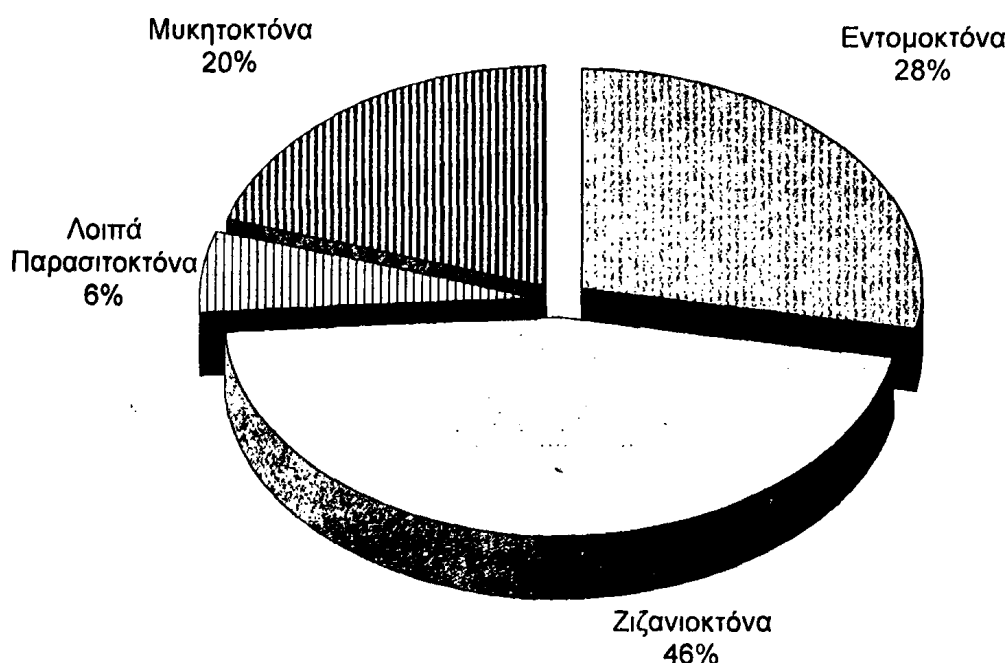
4.2 Βασικές κατηγορίες ταξινόμησης φυτοφαρμάκων

Η ταξινόμηση που μπορεί να γίνει στα φυτοφάρμακα είναι με βάση τη δράση τους στην καλλιέργεια και με βάση τη δραστική τους ουσία.

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια επιγραμματική αναφορά των κυριότερων ομάδων στις οποίες ανήκουν οι ενώσεις των εντομοκτόνων και των μυκητοκτόνων καθώς αυτές θα μας απασχολήσουν ιδιαίτερα σε ότι αφορά το θέμα των υπολειμμάτων. Επίσης παρατίθενται στοιχεία που αφορούν τις βασικές μορφές τυποποίησης των φυτοφαρμάκων, καθώς και ορισμένα από τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που τις χαρακτηρίζουν.

4.2.1 Κατάταξη φυτοφαρμάκων με βάση τη δράση τους στην καλλιέργεια

Οι βασικές κατηγορίες στις οποίες ταξινομούνται τα φυτοφάρμακα είναι τα Ζιζανιοκτόνα, Εντομοκτόνα, Μυκητοκτόνα, Ακαρεοκτόνα, Νηματωδοκτόνα, Βακτηριοκτόνα, Λειμακοκτόνα, Τρωκτικοκτόνα και άλλα, με κυριότερες τις τρεις πρώτες κατηγορίες από πλευράς κατανάλωσης όπως φαίνεται στο *σχήμα 4.1* και από τον *πίνακα 4.1*. (Γιαννοπολίτης Κ.Ν., 1997).



Σχήμα 4.1. Η παγκόσμια κατανομή στην αγορά φυτοφαρμάκων κατά την περίοδο 2000 (Agrow, 2000)

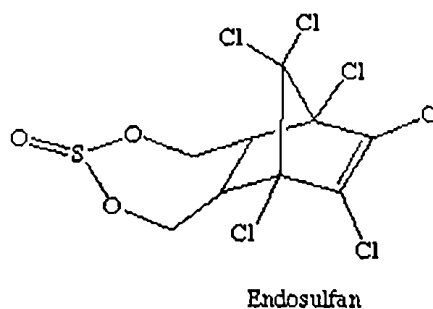
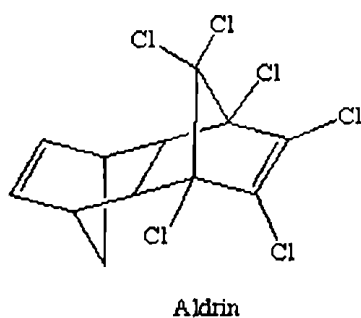
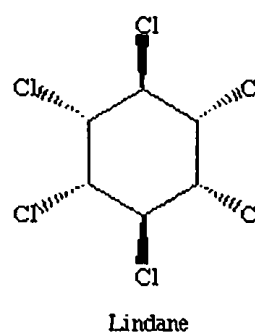
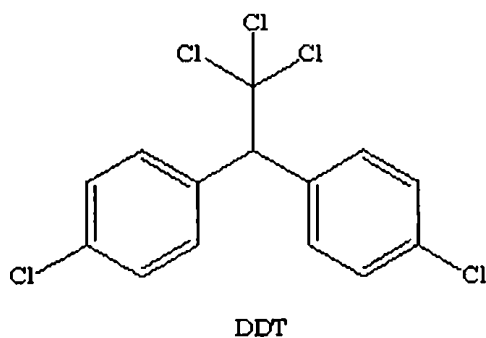
Πίνακας 4.1. Κατανάλωση φυτοφαρμάκων στην Ε.Ε. και την Ελλάδα σε τόνους (Πηγή Eurostat)

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟΥ	1991		1996		2001	
	Ε.Ε.	Ελλάδα	Ε.Ε.	Ελλάδα	Ε.Ε.	Ελλάδα
ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΑ	157000	2530	123395	3248	149094	4860
ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ	100480	2080	115884	2717	111597	2650
ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΑ	25120	2150	33548	2440	33538	2638
ΥΠΟΛΟΙΠΑ	31400	1100	28462	1465	33051	963
ΣΥΝΟΛΟ	314000	7860	301289	9870	327280	11111

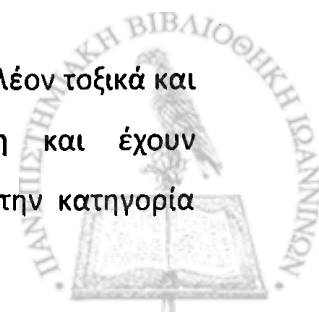
4.2.2 Κατάταξη φυτοφαρμάκων με βάση τη δραστική ουσία τους

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

Ⓒ Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες.

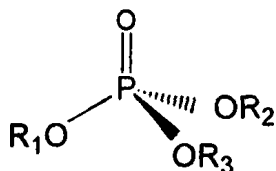


Είναι τα πρώτα που χρησιμοποιήθηκαν σαν φυτοφάρμακα, τα πλέον τοξικά και σταθερά στο περιβάλλον, εμφανίζουν μεγάλη βιοσυσσώρευση και έχουν αποδεδειγμένη καρκινογόνο δράση (Fabian R et al, 1971). Σε αυτή την κατηγορία



ανήκει και το γνωστό αλλά απαγορευμένο από το 1972, διχλωρο-διφαινυλο-τριχλωροαιθάνιο (DDT), το οποίο έχει χρόνο ημίσειας ζωής >3.000 ημερών και ανιχνεύεται στο περιβάλλον δεκαετίες μετά την απαγόρευση της χρήσης του. Στη χώρα μας τα περισσότερα φυτοφάρμακα της κατηγορίας έχουν απαγορευτεί από το 1973, λόγω του υψηλού περιβαλλοντικού κινδύνου που συνεπάγεται η χρήση τους (Πατσάκος Π., 1994). Δρουν σαν εντομοκτόνα επαφής και εισέρχονται ταχέως στο σώμα των εντόμων λόγω της λιποδιαλυτής τους ικανότητας. Επιδρούν στο κεντρικό νευρικό σύστημα των εντόμων και παρουσιάζουν μεγάλη βιοσυσσώρευση στο λιπώδη ιστό τους (Αλμπάνης Τ., 1999), όπως επίσης και στο συκώτι των ανώτερων σπονδυλωτών, όπου και μένουν αναλλοίωτα για αρκετό χρόνο. Η συγκέντρωσή τους λόγω της αθροιστικής τους ιδιότητας μπορεί από μέρη στο τρισεκατομμύριο (ppt) στο υδάτινο περιβάλλον και διαμέσου της τροφικής αλυσίδας να φθάσει στους ιστούς του ανθρώπου σε μέρη στο εκατομμύριο (ppm) (Masserman M. et al, 1974)

© **Οργανοφωσφορικοί εστέρες.**



Πρόκειται για μια από τις πιο σημαντικές κατηγορίες των φυτοπροστατευτικών ενώσεων. Διακρίνονται από μια μεγάλη ποικιλία δράσεων με αυτή της εντομοκτόνου να αποτελεί την πλέον σημαντική. Χαρακτηρίζονται από ισχυρή δράση μικρής χρονικής διάρκειας, κατά κανόνα διασπώνται γρήγορα σε μη τοξικά προϊόντα και δρουν μέσω δέσμευσης της χολινεστεράσης η οποία είναι απαραίτητη για τη μετάδοση νευρικών ερεθισμάτων. Με βάση τη χημική δομή όλα τα οργανοφωσφορικά είναι λιποδιαλυτοί εστέρες του φωσφορικού οξέως (H_3PO_4) με διάφορους συνδυασμούς οξυγόνου, άνθρακα, θείου και αζώτου συνδεδεμένων με φώσφορο.

Τα σημαντικότερα **πλεονεκτήματα** των οργανοφωσφορικών ως γεωργικά φάρμακα είναι:

- 1) Ευρύ φάσμα δράσης και ισχυρή δράση κατά των εχθρών των φυτών
- 2) Είναι σχετικά ασταθή στο περιβάλλον και διασπώνται σχηματίζοντας μη τοξικές ουσίες για τον άνθρωπο και τα ζώα

3) Χαμηλή δοσολογία ουσιών ανά μονάδα περιοχής εφαρμογής

4) Διασυστηματική δράση μεγάλου αριθμού ενώσεων

5) Σχετικά γρήγορος μεταβολισμός στους σπονδυλωτούς οργανισμούς και απουσία συσώρευσης στο σώμα καθώς και χαμηλή χρόνια τοξικότητα (Chau S.Y.A. and Afgan B.K., 1982)

6) Ταχεία δράση εναντίον των εχθρών των καλλιεργειών.

Ένα από τα βασικά **μειονεκτήματα** των ενώσεων της κατηγορίας αυτής είναι η σχετικά υψηλή οξεία τοξικότητα στα σπονδυλωτά, γεγονός που συνεπάγεται την απαίτηση για κατάλληλα μέτρα προστασίας κατά την εφαρμογή (WHO, 1986).

Μεγάλος αριθμός επαγγελματικών, αλλά και από ατύχημα, δηλητηριάσεων προκαλούνται από οργανοφωσφορικά φυτοπροστατευτικά προϊόντα. Οι δηλητηριάσεις δε γίνονται μόνο μετά από κατάποση ή εισπνοή, αν και οι ενώσεις αυτές δεν απορροφούνται αρκετά γρήγορα μέσω των βλεννογόνων μεμβρανών του πεπτικού συστήματος και μέσω του αναπνευστικού συστήματος, αλλά και με απορρόφηση μέσω του δέρματος η οποία είναι αρκετά γρήγορη. Στη συνέχεια μεταφέρονται στο αίμα και από εκεί στους ιστούς του σώματος (Wolfe HR et al, 1978)

Στον **πίνακα 4.2** δίνονται οι οργανοφωσφορικές εντομοκτόνες φυτοπροστατευτικές ενώσεις που έχουν έγκριση κυκλοφορίας στην Ελλάδα, ο αριθμός και το είδος των σκευασμάτων που κυκλοφορούν για κάθε μια ξεχωριστά και η σήμανση σε ότι αφορά την τοξικότητα για τον άνθρωπο και τους υδρόβιους οργανισμούς.



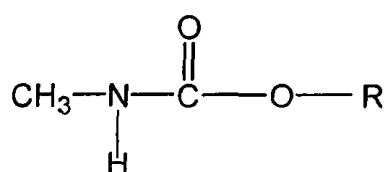
Πίνακας 4.2. Συγκεντρωτικά χαρακτηριστικά εγκεκριμένων στην Ελλάδα οργανοφωσφορικών δραστικών ουσιών με εντομοκτόνο δράση.

A/α	Δραστική ουσία	Αριθμός εμπορικών σκευασμάτων	Μορφή σκευασμάτων	Σήμανση τοξικότητας για τον άνθρωπο
1	acephate	14	SL	Xn
2	azinphos methyl	20	EC, SC, WP	T
3	cadusafos	3	EW, GR, CS	Xn, T
4	chlormephos	1	GR	T
5	chlorpyrifos EC	30	EC	T-Xi
6	chlorpyrifos GR	11	GR	Xn, T
7	chlorpyrifos WG	1	WG	Xn, T
8	chlorpyrifos WP	4	WP	Xi, T
9	chlorpyrifos	1	EC	Xi, T
10	demeton S methyl	2	EC	T
11	diazinon	20	GR, FU, WP, EC	Xn, T
12	dichlorvos	4	EC, SL	T
13	dichlorvos 7	2	EC, L	Xn, -
14	dimethoate	23	EC	Xn-Xi
15	disulfoton	2	GR	T
16	ethion	4	EC	T
17	ethoprop EC	1	EC	T+, T
18	ethoprop GR	1	GR	Xn
19	fenamiphos CS	1	CS	Xn, T
20	fenamiphos EC	1	EC	T+, T
21	fenamiphos GR	1	GR	T
22	fenitrothion	2	EC	Xn, T
23	fenitrothion CS	1	CS	T
24	fenthion	1	EC	Xn, -
25	formothion	1	EC	Xn, -
26	heptenophos	1	EC	T
27	malathion	16	EW, EC, WP	Xn-Xi, T
28	malthion 1 DP	4	DP	T
29	malthion DP	17	DP	T
30	mecarbam	1	EC	T
31	methamidophos	19	SL	T+
32	methidathion	4	EC, WP	T
33	monocrotophos	19	SL	T+, T
34	omethoate	1	EC	T+, T

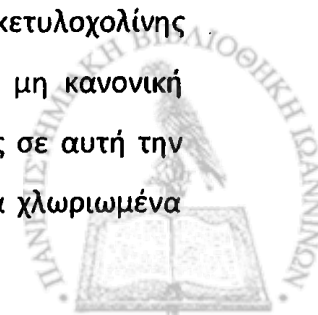
35	parathion methyl	25	EC	T+,T
36	parathion methyl	2	CS	T
37	parathion methyl	1	GR	T
38	phorate	19	GR	T
39	phosalone	5	WP,EC	Xn-Xi,T
40	phosmet	9	EC,DP,SC,WP	Xn-Xi, T
41	phosphamidon	1	SCW	T
	pirimiphos methyl			
42	DP	1	DP	Xi,T
	pirimiphos methyl			
43	EC	2	EC	Xi,T
	pirimiphos methyl			
44	FU	1	FU	Xi,T
45	profenophos	1	EC	Xn-Xi, T
46	quinalphos	4	EC	T
47	terbufos	5	GR	T+,T
48	thiometon	1	EC	Xn,-
49	triazophos	1	EC	T

- : χωρίς σήμανση, Xi : Ερεθιστικό ,Xn: Επικίνδυνο, T: Τοξικό, T+: Δηλητήριο

@ **Καρβαμιδικά και αλειφατικά οξέα.**

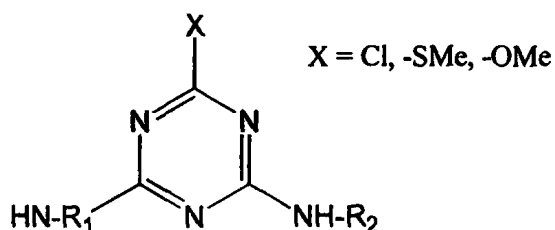


Είναι οι εστέρες ή οξίμες του καρβαμιδικού οξέος. Είναι τα πιο διαδεδομένα φυτοφάρμακα, αφού χρησιμοποιούνται και στις τρεις κυριότερες κατηγορίες (εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, μυκητοκτόνα). Τα παρασιτοκτόνα της κατηγορίας αυτής, απορροφούνται αμέσως από το δέρμα, τους πνεύμονες και το γαστρεντερικό σωλήνα και μεταφέρονται στο αίμα και στους ιστούς του ανθρώπινου σώματος. Η κύρια δράση τους είναι ότι παρεμποδίζουν (δεσμεύουν) το ένζυμο ακετυλοχολινεράση. Αποτέλεσμα αυτής της παρεμπόδισης είναι η συσσώρευση της ουσίας ακετυλοχολίνης μεταξύ νεύρων και μυών (νευρομυικές συνάψεις) και, συνεπώς, η μη κανονική λειτουργία του νευρικού συστήματος. Υπάρχουν πάνω από 50 ενώσεις σε αυτή την κατηγορία παρασιτοκτόνων. Αντικατέστησαν σε πολλές περιπτώσεις τα χλωριωμένα



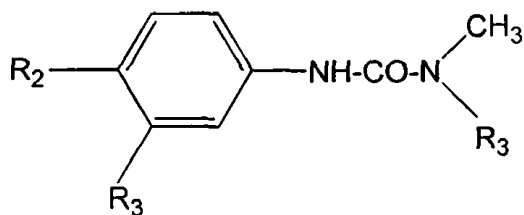
εντομοκτόνα εξ αιτίας της μικρής υπολειμματικότητάς τους (υδρολύονται στο έδαφος και στο αλκαλικό υδατικό περιβάλλον). Είναι όμως πολύ τοξικά για τις μέλισσες και τα ψάρια και μερικά απ' αυτά πολύ τοξικά για τον άνθρωπο. (Ελευθεροχωρινός Η, 1996).

© Ενώσεις των χλώρο- και θειομέθυλο- τριαζινών.



Ευρέως χρησιμοποιούμενα διασυστημικά ζιζανιοκτόνα που παρεμποδίζουν τη λειτουργία της φωτοσύνθεσης, ενώ είναι ύποπτα για καρκινογενέσεις. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι ενώσεις οι οποίες αποτελούν τα κυριότερα ζιζανιοκτόνα. Σε υδατικά διαλύματα συμπεριφέρονται ως βάσεις, θεωρούνται σχεδόν μη πτητικές και σταθερές ενώσεις στις διεργασίες υδρόλυσης, φωτόλυσης και βιοδιάσπασης. Απορροφούνται κυρίως από το ριζικό σύστημα των φυτών και μεταφέρονται στα φύλλα διαμέσου του αποπλάστη (Ελευθεροχωρινός Η, 1996) ενώ η ζιζανιοκτόνος δράση τους οφείλεται στην παρεμπόδιση της λειτουργίας της φωτοσύνθεσης. Παρουσιάζουν μεγάλη διαλυτότητα στο νερό έναντι των άλλων ομάδων ζιζανιοκτόνων και μικρή βιοσυσσώρευση στους βιολογικούς ιστούς. Τέλος πολλά μέλη αυτής της ομάδας προκαλούν μεταλλαξιογόνα και αρκετά παθογενετικά φαινόμενα στους ζωικούς οργανισμούς.

© **Ενώσεις της ομάδας των ουριών και των ανιλιδίων.**



Ζιζανιοκτόνα που δρουν στο σχηματισμό της κυτταροδιαίρεσης, προκαλώντας ανώμαλους πυρήνες. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα ζιζανιοκτόνα με χαρακτηριστική δραστική ομάδα την αμιδική. Θεωρούνται μαζί με την ομάδα των τριαζινών οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες ομάδες ζιζανιοκτόνων. Δρουν κυρίως με παρεμπόδιση στην πρωτεϊνική σύνθεση, στην κυτταρική διαίρεση, στην αύξηση των νεαρών φυτών, στην επιμήκυνση των ριζών ή και στην αναστολή της φωτοσύνθεσης, προκαλώντας σημαντικές αλλαγές στην όξινη φωσφορυλίωση, στη σύνθεση χρωστικών, RNA, DNA, πρωτεϊνών και στο σχηματισμό δεσμών με τις ρυθμιστικές θέσεις της ανάπτυξης των φυτών. Η διάρκεια παραμονής τους στο έδαφος ποικίλει και κυμαίνεται από 2 – 6 εβδομάδες για το propachlor και alachlor έως και 10 – 14 εβδομάδες για το metolachlor (Buttle J.M., 1990). Επίσης οι υψηλές τους διαλυτότητες και τα μεγάλα δυναμικά έκπλυσης τα κατατάσσουν ανάμεσα στους πιθανούς ρυπαντές των υπόγειων υδροφόρων (Πατακιούτας Γ., 2000)

© **Ανόργανα άλατα των μετάλλων As, Zn, Cu κ.α.** (Αλμπάνης Τ. & Καρράς Γ., 2000)

© **Φερομόνες.**



4.3 Οργανικές ενώσεις & περιβάλλον

Από τη στιγμή που θα απελευθερωθεί ένα φυτοφάρμακο μπορεί να μεταφερθεί στην ατμόσφαιρα, στα φυτά, το έδαφος και το νερό (Haqoue R, 1974). Συνήθως βέβαια η ατμόσφαιρα είναι εκείνο το τμήμα του περιβάλλοντος με το οποίο έρχεται πρώτα σε επαφή το μεγαλύτερο τμήμα 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 (Plimmer JR, 1990). Η παρουσία μιας ένωσης στην ατμόσφαιρα είναι δυνατό να έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά της σε σημεία διαφορετικά από το στόχο λόγω αερομεταφοράς (Gregor DG and Gummer WD, 1990) (Πατσάκος Π, 1991).

Συνοπτικά οι αρνητικές επιπτώσεις των φυτοφαρμάκων είναι:

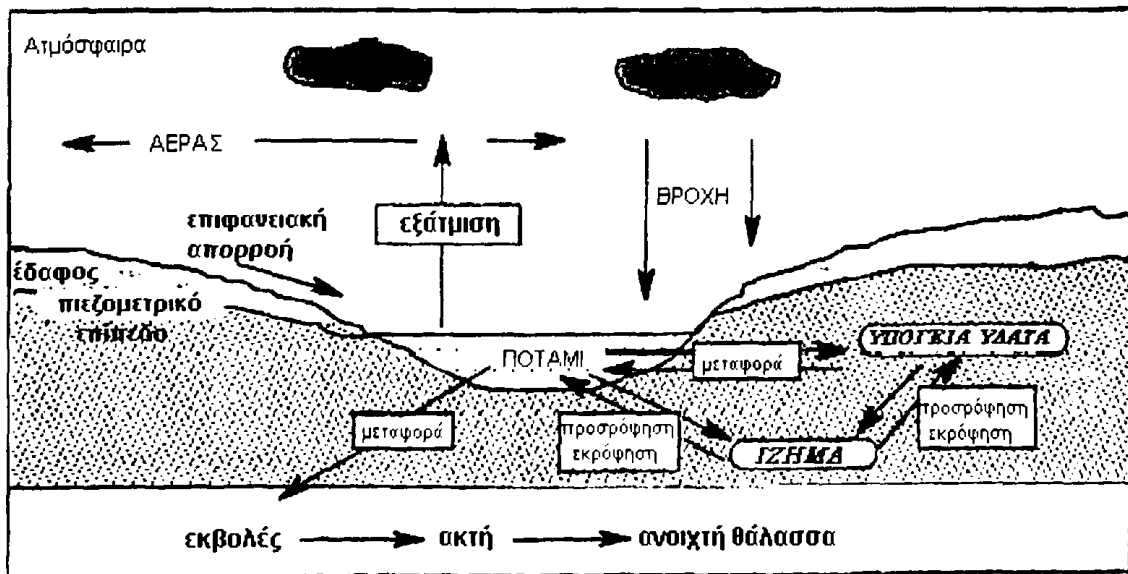
- ✚ Η ρύπανση των εδαφών
- ✚ Η ρύπανση των υπόγειων & επιφανειακών υδάτων
- ✚ Η ρύπανση της ατμόσφαιρας
- ✚ Η μείωση της βιοποικιλότητας
- ✚ Η αποσταθεροποίηση των οικοσυστημάτων
- ✚ Η υψηλή τοξικότητα
- ✚ Η μεταφορά μέσω των τροφικών αλυσίδων και η βιοσυσσώρευσή τους

σε υψηλές συγκεντρώσεις στα άτομα των ανώτερων επιπέδων των οικολογικών πυραμίδων

Αρχικά ιδιαίτερη σημασία έχει ο τρόπος εφαρμογής. Γενικά όσο πιο κοντά στο στόχο βρίσκεται η μέθοδος εφαρμογής τόσο μικρότερες απώλειες επιτυγχάνονται και τόσο μικρότερη είναι η ρύπανση του περιβάλλοντος. Στη συνέχεια σημαντικό ρόλο έχει το είδος του σκευάσματος. Οι σκόνες είναι πιο εύκολο να διαφύγουν στην ατμόσφαιρα συγκρινόμενες με τα σταγονίδια. Επίσης και ανάμεσα στα σταγονίδια παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές ανάλογα με το μέγεθός τους. Σταγονίδια διαμέτρου έως 50 μm μεταφέρονται εύκολα με τον αέρα σε απόσταση αρκετών χιλιομέτρων σε αντίθεση με αυτά που έχουν διάμετρο 100 μm (Middleton JT, 1965)

Τα φυτοφάρμακα μπορούν να εισχωρήσουν στο υδάτινο οικοσύστημα, είτε άμεσα μέσω των εφαρμογών τους για τον έλεγχο των υδρόβιων παρασίτων, είτε έμμεσα μέσω της έκπλυσης και επιφανειακής απορροής από τους αγρούς ή ακόμα λόγω ατυχημάτων σε σημειακές πηγές, όπως εργοστάσια παραγωγής και αποθήκες που βρίσκονται κοντά σε επιφανειακούς αποδέκτες. Ένας μεγάλος αριθμός φυτοφαρμάκων έχει ανιχνευτεί σε λίμνες (Sudo M. et al, 2002), σε επιφανειακά ύδατα (Golfinopoulos S.K. et al, 2003), σε ποτάμια (Konstantinou I.K. et al, 2006-b) σε λιμνοθάλασσες (Menone M.L. et al, 2001), σε υπόγεια (Papadopoulou-Mourkidou E. et al, 2004-B) (Papadopoulou-Mourkidou E. et al, 2004-A) και σε πόσιμα ύδατα (Amaral O.C. et al, 1996).

Οι ποταμοί αποτελούν ένα σύνθετο και ιδιαίτερου ενδιαφέροντος οικολογικό σύστημα του φυσικού περιβάλλοντος (σχήμα 4.2) και συνδέονται απευθείας δια των εκβολών με τις ακτές και την ανοιχτή θάλασσα. Έτσι, οι χημικοί ρύποι μεταφέρονται μέσω της ροής ή είναι σε μόνιμη επαφή με την ατμόσφαιρα όπου μπορούν επίσης να μεταφερθούν οι πτητικές ενώσεις. Τα ποτάμια συστήματα επικοινωνούν επιπλέον με τα υπόγεια, κατ' επέκταση, το πόσιμο νερό που προκύπτει από υπόγεια ύδατα μπορεί να θέσει κινδύνους για την υγεία (Petit V., 1995).



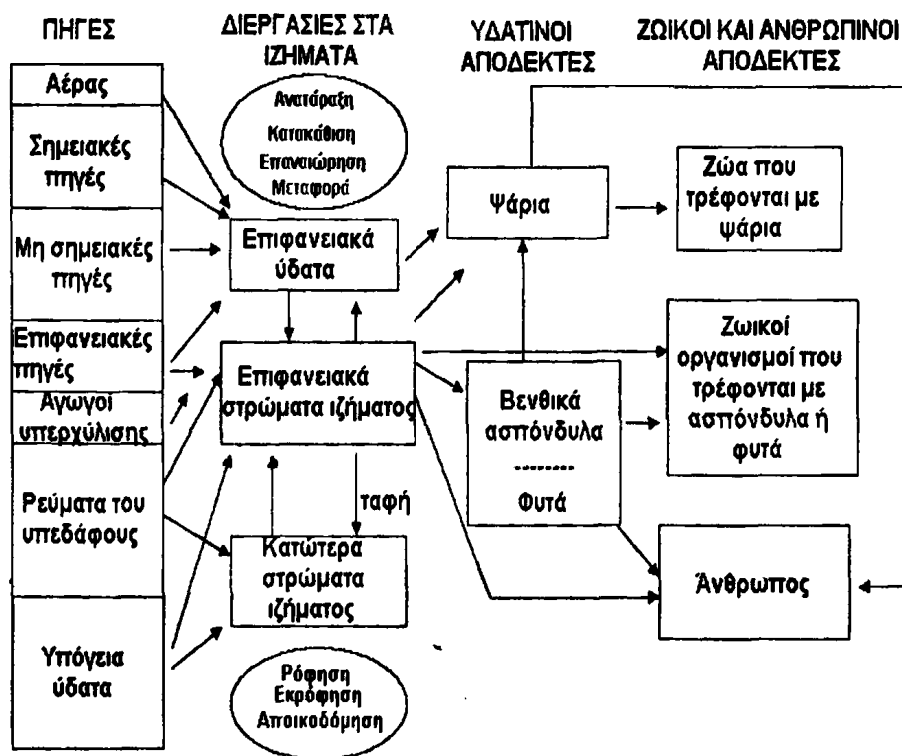
Σχήμα 4.2. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων στοιχείων του φυσικού περιβάλλοντος: ποταμός, εκβολές, θάλασσα, ατμόσφαιρα, υπόγεια ύδατα και έδαφος (Petit V., 1995).



Η σοβαρότητα του θέματος της ρύπανσης των υδάτων από τα παρασιτοκτόνα έχει οδηγήσει την Ευρωπαϊκή Ένωση με την οδηγία 80/778 και την ελληνική νομοθεσία με το ΦΕΚ 53/20-2-86 να θεσπίσουν ανώτατα όρια για την περιεκτικότητα του πόσιμου νερού σε υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Έτσι η συγκέντρωση ενός φυτοφαρμάκου στο νερό δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,1 $\mu\text{g/l}$, ενώ η ανώτατη συγκέντρωση για το σύνολο των φυτοφαρμάκων που μπορεί να ανευρίσκονται είναι 0,5 $\mu\text{g/l}$. Το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο είναι ίδιο για όλα τα φυτοφάρμακα και δε γίνεται καμία διάκριση με κριτήριο την τοξικότητα των ενώσεων.

4.3.1 Τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον

Από τη στιγμή που το φυτοφάρμακο καταλήξει στο στόχο της οι κύριες αιτίες απωλειών της διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: χημικές, μηχανικές και μικροβιακές (Σχήμα 4.3).



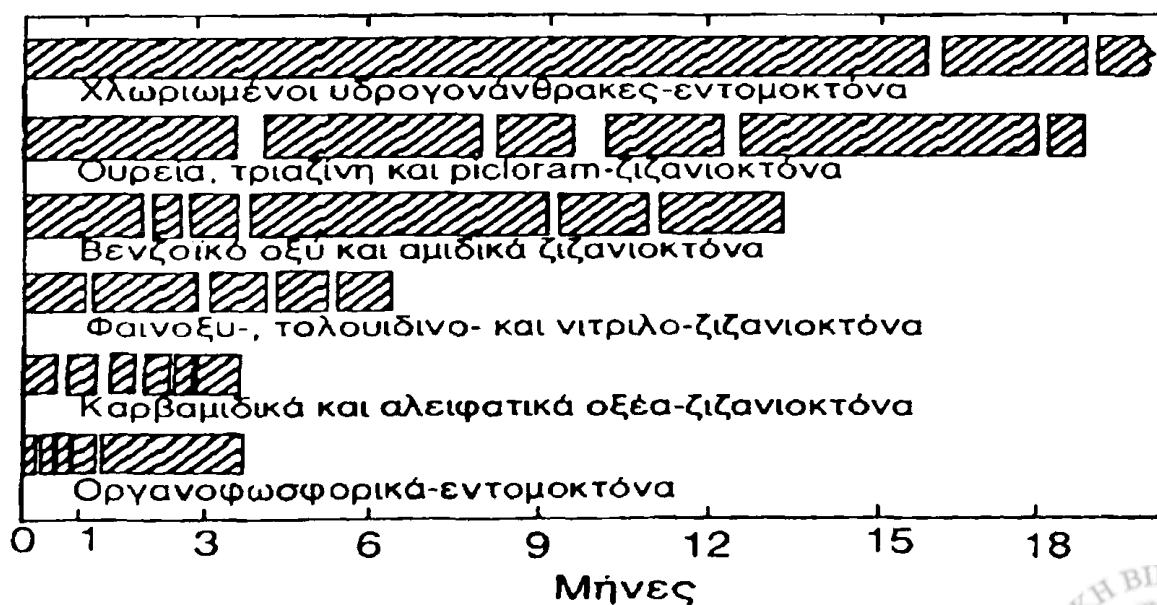
Σχήμα 4.3 Μοντέλο εκτίμησης της πιθανότητας ρύπανσης του υδάτινου οικοσυστήματος (Menzie C.A., 2003).

Η τύχη και η παραμονή των χημικών ενώσεων στο φυσικό περιβάλλον εξαρτάται από τέσσερις κύριους παράγοντες: τις φυσικοχημικές ιδιότητες των φυτοφαρμάκων (Σχήμα 4.4), τα χαρακτηριστικά του υδάτινου οικοσυστήματος, 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 και δομή τους 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 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 περιεχόμενη βιομάζα του υδατικού συστήματος της περιοχής.



Σχήμα 4.4 Χρόνος ημίσειας ζωής των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον ανά κατηγορία (Αλμπάνης Τ., 1997)



Στις χημικές διεργασίες περιλαμβάνονται η εξάτμιση, η διάσπαση, η διάχυση σε πορώδεις επιφάνειες και η διάλυση

- Η εξάτμιση ενός φυτοφαρμάκου σε εργαστηριακές συνθήκες εξαρτάται κυρίως από την τάση των ατμών της ουσίας. Η τάση των ατμών μας δίνει πληροφορίες για το πόσο σταθερή είναι μια ένωση. Η χρήση λιγότερο πτητικών διαλυτών για την αραιώση της δραστικής ουσίας μειώνει την τάση των ατμών και κατά συνέπεια αυξάνει τη διάρκεια παραμονής της. Σε συνθήκες αγρού η εξάτμιση επηρεάζεται κυρίως από τη δόση εφαρμογής, τις καιρικές συνθήκες, το υπόστρωμα και κυρίως το είδος του σκευάσματος γιατί αυτό καθορίζει και τις φυσικές ιδιότητες του αποθέματος που έχει επικαθίσει με το ψεκασμό. Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι η εξάτμιση της ένωσης είναι περισσότερο έντονη τις πρώτες μέρες μετά την εφαρμογή της και μάλιστα πριν την προσκόλληση στις φυτικές ίνες ή την προσκόλλησή της στα κολλοειδή του εδάφους (Liaris KS and Arlada-Sarlis P, 1995) (Edwards C.A., 1996).

- Η διάσπαση ενός φυτοφαρμάκου εξαρτάται από: I) από τη χημική δομή της δραστικής ουσίας II) Την επιφάνεια εφαρμογής III) Το μέσο αραιώσης IV) και τις καιρικές συνθήκες.

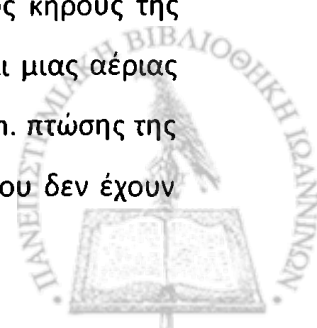
Η διάσπαση μπορεί να οφείλεται σε υδρόλυση εστέρων, οξειδώσεις, αναγωγές κτλ. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η φωτοδιάσπαση.

Η υδρόλυση είναι η κατεξοχήν διεργασία διάσπασης των φυτοφαρμάκων στο νερό. Η υδρόλυση συνίσταται στην διάσπαση των μορίων του νερού σε H^+ και OH^- και την αντίδραση των παραπάνω ιόντων με τα οργανικά μόρια. Το ποσοστό υδρόλυσης ενός φυτοφαρμάκου γενικά εκφράζεται μέσω του χρόνου ημίσειας ζωής αυτού που για διάφορες κατηγορίες φυτοφαρμάκων μπορεί να ποικίλει από μερικά λεπτά μέχρι πολλούς μήνες (αμίδια). Οι παράγοντες που επηρεάζουν την υδρόλυση μιας χημικής ένωσης στα νερά είναι η θερμοκρασία όπου συνήθως η αύξηση αυτής συνεπάγεται την αύξηση του ρυθμού υδρόλυσης, το pH και η παρουσία διαλυμένης οργανικής ουσίας (DOM) (Yaron B. et al, 1985).

Στη **φωτοδιάσπαση** το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που απαιτείται για την πρόκληση περιβαλλοντικών μετατροπών των φυτοφαρμάκων προέρχεται απευθείας από την ηλιακή ακτινοβολία. Τα φυτοφάρμακα, τα οποία είναι διαλυμένα ή αιωρούμενα στην υδατική ή αέρια φάση, μπορούν να απορροφήσουν ακτινοβολία και να διασπαστούν αυθόρμητα ή να αντιδράσουν με κάποια δραστικά ενδιάμεσα όπως ρίζες ή ιόντα ($\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$, $\bullet\text{O}_2^-$, H_2O_2 , $^1\text{O}_2$ κ.α.). Η φωτοδιάσπαση των φυτοφαρμάκων στο υδάτινο περιβάλλον εξαρτάται άμεσα από τη δυνατότητα διείσδυσης του φωτός στο νερό. Έτσι η φωτοδιάσπαση μειώνεται αντιστρόφως ανάλογα με το πάχος του στρώματος νερού που πρέπει να διεισδύσει και προχωρά σε πολύ μικρό βαθμό σε βάθος πέρα των 4 – 6 μέτρων. Άλλοι παράγοντες που επιδρούν στην φωτοχημική συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων είναι η ένταση και το μήκος κύματος του φωτός, η θολερότητα του νερού, το pH και οι περιεχόμενες χουμικές ενώσεις. Υπάρχουν δύο φωτοχημικές διεργασίες: η άμεση και η έμμεση. Η άμεση φωτοδιάσπαση ή φωτόλυση των φυτοφαρμάκων προχωρά μέσω της απευθείας απορρόφησης της ενέργειας του φωτός από την διασπώμενη ένωση (Chambers J.E. and Levi P.E., 1992). Έμμεση φωτοδιάσπαση πραγματοποιείται όταν η ακτινοβολία απορροφάται από μόρια άλλων ουσιών (φωτοευαισθητοποιητές) στο αέρα ή το νερό, τα οποία στην συνέχεια αντιδρούν με τα μόρια των φυτοφαρμάκων προκαλώντας την διάσπασή τους. Τέτοια συστατικά μπορεί να είναι τα χουμικά οξέα, χρωστικές, μέταλλα ή ημιαγωγοί όπως τα οξειδία TiO_2 , ZnO , Fe_xO_y κ.α. (Miller G.C. et al, 1989) (Σακκάς Β. & Αλμπάνης Τ., 2003). Η μελέτη της κινητικής της φωτοδιάσπασης μας επιτρέπει να αξιολογήσουμε τη σπουδαιότητα της φωτόλυσης ως διαδικασίας απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων από το περιβάλλον.

- Το πρόβλημα της **διάχυσης** παρουσιάζεται μόνο όταν γίνεται ψεκασμός σε πορώδεις επιφάνειες. Συνήθης αντιμετώπιση είναι χρησιμοποίηση μεγαλύτερων δόσεων. Στην προκειμένη περίπτωση η κατηγορία αυτή δε μας αφορά καθώς τα υποστρώματα της συγκεκριμένης μελέτης ήταν φυτικά.

- Η **διάλυση** ενός φυτοφαρμάκου μπορεί να γίνει, είτε στο νερό της βροχής που βρίσκεται πάνω στο φύλλωμα και στο έδαφος, είτε στους κηρούς της φυλλικής επιφάνειας. Έχει βρεθεί ότι μεταξύ μιας σταγόνας βροχής και μιας αέριας φυτοπροστατευτικής ένωσης αποκαθίσταται ισορροπία σε περίπου 10 m. πτώσης της σταγόνας (Majewski MS, 1991). Γενικά εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα που δεν έχουν



διασυστηματική δράση είναι συνήθως δυσδιάλυτα στο νερό. Σε περιοχές με έντονες βροχοπτώσεις ακόμη και πολύ δυσδιάλυτα γεωργικά φάρμακα μπορούν να διαλυθούν από αποθέματα ψεκασμών χαμηλών δόσεων. Η διάλυση ενός φυτοφαρμάκου στους κηρούς των φύλλων μπορεί να αυξήσει αρχικά την παραμονή της ως υπόλειμμα, καθώς την προστατεύει από τη διάλυση της στο νερό ή την εξάτμιση, συγχρόνως όμως μειώνει το βιολογικό της αποτέλεσμα.

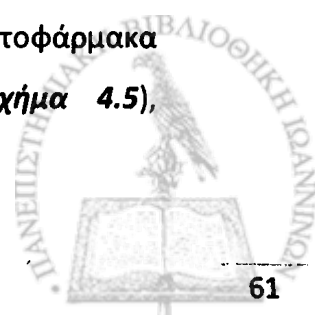
Στις μηχανικές διεργασίες ενός φυτοφαρμάκου στο περιβάλλον περιλαμβάνονται:

- 1) η έκπλυση και η διάλυσή του από το νερό της βροχής και
- 2) η απομάκρυνσή του από τον αέρα.

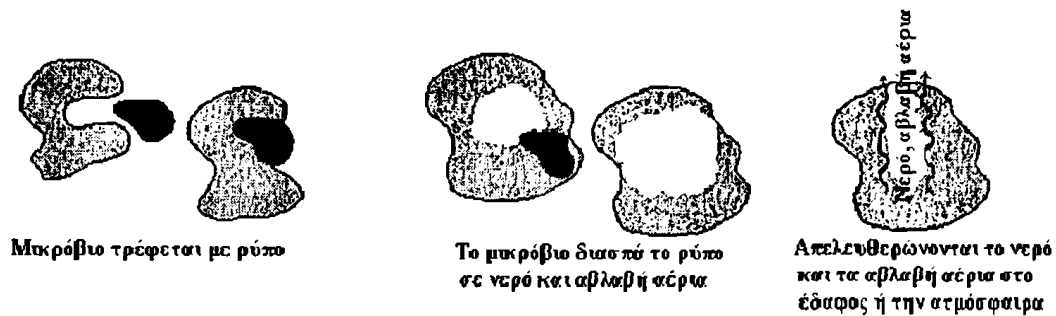
Για το λόγο αυτό το είδος του σκευάσματος που θα χρησιμοποιηθεί έχει μεγάλη σημασία αφού από αυτό εξαρτώνται και οι ιδιότητες του αποθέματος που παραμένει. Στερεά σωματίδια σκονών ή βρέξιμων σκονών παρασύρονται ευκολότερα από τα αποθέματα του ψεκασμού ενός διαλύματος ή γαλακτωματοποιήσιμου υγρού. Επίσης η τυποποίηση σε κοκκώδη μορφή ή αιωρήματα μικροκαψουλών αυξάνει την υπολειμματική διάρκεια ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος (Vasilakoglou IB & Eleftherhorinos IG, 1997). Για να επιτευχθεί μείωση της επίδρασης των μηχανικών αιτιών έκπλυσης προστίθενται στο σκεύασμα προσκολλητικές ουσίες όπως διάφορα υδρόφοβα πολυμερή ή υδατοδιαλυτά κόμματα και πρωτεΐνες. Οι ουσίες αυτές συνήθως αυξάνουν τη διάρκεια παραμονής του φυτοφαρμάκου, αλλά ταυτόχρονα μειώνουν τη βιολογική του δράση.

Στις μικροβιακές διεργασίες ενός φυτοφαρμάκου στο περιβάλλον. Έχει αποδειχθεί ότι τα φυτοφάρμακα εκτός από την χημική τους διάσπαση στο έδαφος εξαλείφονται και από τη δραστηριότητα ενός πλήθους μικροοργανισμών, ενζύμων, ζώων και φυτών (Petit, et al., 1995).

Βιοδιάσπαση είναι η διαδικασία με την οποία μικροοργανισμοί (κυρίως βακτήρια, μύκητες, και άλλα μικρόβια), διασπούν (μεταβολίζουν) φυτοφάρμακα ευρισκόμενα στο έδαφος, τα επιφανειακά και υπόγεια νερά (Σχήμα 4.5),



μετατρέποντάς τα σε αβλαβή τελικά προϊόντα, αέρια όπως CO_2 , CH_4 και σε H_2O (Federal Remediation Technologies Roundtable, 1995)



Σχήμα 4.5. Αναπαράσταση της βιοδιάσπασης φυτοφαρμάκων από μικροοργανισμούς

Η βιοδιάσπαση περιλαμβάνει μετατροπές φυτοφαρμάκων από μικροοργανισμούς, προκειμένου να ικανοποιήσουν θρεπτικές ή ενεργειακές τους ανάγκες (καταβολισμός), ή προκύπτει τυχαία καθώς οι οργανισμοί δεν απολαμβάνουν κανένα θρεπτικό ή ενεργειακό όφελος (συνμεταβολισμός), καθιστώντας τα φυτοφάρμακα μη τοξικά για το περιβάλλον (EPA/625/K-96/001, May 1996).

Ο ρυθμός της βιοδιάσπασης εξαρτάται από τις συνθήκες εκείνες που ευνοούν την ανάπτυξη των οργανισμών που προαναφέραμε, όπως είναι η υψηλή θερμοκρασία και υγρασία, ο επαρκής αερισμός, το pH, καθώς και το πλούσιο σε ενέργεια, οργανικά και ανόργανα συστατικά υπόστρωμα, απαραίτητο για το μεταβολισμό τους. Θερμοκρασία $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ αναστέλλει την ανάπτυξή τους, ενώ θερμοκρασία $25 - 32\text{ }^{\circ}\text{C}$ την ευνοεί. Η έλλειψη υγρασίας προκαλεί λήθαργο ή θάνατο στους περισσότερους μικροοργανισμούς, ενώ οι αερόβιοι αδυνατούν να επιβιώσουν όταν υπάρχει έλλειψη οξυγόνου. Σε ουδέτερο ή αλκαλικό pH αναπτύσσονται καλύτερα τα βακτήρια και οι ακτινομύκητες, ενώ σε όξινο pH οι μύκητες.

Οι κυριότεροι μηχανισμοί βιολογικής διάσπασης των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον περιλαμβάνουν την οξείδωση, την υδροξυλίωση, την αποαλκυλίωση, την εποξείδωση, την αναγωγή και τη σχάση δακτυλίων. Τα περισσότερα είδη μικροοργανισμών μπορούν και διασπούν ένα ευρύ φάσμα χημικών ενώσεων και μόνο μερικά είδη μικροβίων μπορούν να διασπάσουν ειδικά μόνο μερικές ενώσεις. Αξιοσημείωτο είναι επίσης και το φαινόμενο κατά το οποίο αυξάνεται σημαντικά ο

πληθυσμός μερικών μικροοργανισμών και κυρίως βακτηρίων κατά την έκθεση σε φυτοφάρμακα. Αυτό το φαινόμενο γνωστό και ως επαυξημένη βιοδιάσπαση, δεν έχειδειχθεί αν οφείλεται στην επάρκεια τροφής από τους μικροοργανισμούς ή στηνεξάλειψη ανταγωνιστικών ειδών, οδηγεί όμως στην έντονη διάσπαση των φυτοφαρμάκων μετά την εφαρμογή τους (Racke K.D. and Coats J.R, 1990).

4.3.2. Συσσώρευση των φυτοφαρμάκων στους οργανισμούς

Τα φυτοφάρμακα όταν βρεθούν στο υδατικό περιβάλλον προσλαμβάνονται από τους οργανισμούς. Η βιοσυσσώρευση εκτιμάται βάσει δύο παραγόντων: το συντελεστή βιοσυγκέντρωσης (Bioconcentration Factor, BCF) και το συντελεστή κατανομής οκτανόλης – νερού (Kow). Ο πρώτος καθορίζει τη δυνατότητα μιας ένωσης για βιοσυσσώρευση σε έναν οργανισμό και ο δεύτερος αποτελεί το μέτρο μεταφοράς της ένωσης από την υδατική στην οργανική φάση. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του BCF τόσο μεγαλύτερη η τάση της ένωσης να βιοσυσσωρεύεται και επίσης μεγαλύτερες οι μακροχρόνιες επιπτώσεις σε οργανισμούς και υδατικό περιβάλλον (Reinert K.H. & Rogers J.H., 1987).

Οι συντελεστές βιοσυγκέντρωσης μιας ένωσης διαφέρουν από οργανισμό σε οργανισμό και επίσης κάθε οργανισμός έχει διαφορετικούς συντελεστές βιοσυγκέντρωσης για διαφορετικές ενώσεις.

Οι παραπάνω συντελεστές δίδονται από τις εξής σχέσεις:

$$BCF = [C] \text{ ζωντανού οργανισμού} / [C] \text{ νερού}$$

$$Kow = [C] \text{ οκτανόλης} / [C] \text{ νερού}$$

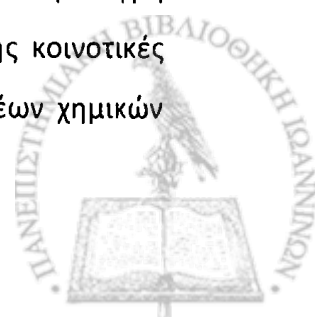
όπου [C] είναι η συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο αντίστοιχο υπόστρωμα.

4.4 Κατάταξη και σήμανση δραστικών ουσιών και φυτοφαρμάκων

Το τμήμα του φυτοφαρμάκου που συνδέει τον παραγωγό με την όλη ερευνητική διαδικασία που προηγήθηκε είναι η ετικέτα του. Από τα στοιχεία της ετικέτας ο παραγωγός θα πρέπει να πληροφορείται για τις ιδιότητές του, την αποτελεσματικότητά του, τον καταλληλότερο τρόπο εφαρμογής, καθώς και για πιθανές αρνητικές συνέπειες στην υγεία του και τα μέτρα προφύλαξης που πρέπει να λάβει κατά τη χρήση του. Κρίνεται επομένως απαραίτητο στην ετικέτα του φυτοφαρμάκου να αναγράφονται όλες εκείνες οι πληροφορίες που είναι απαραίτητες για να εξασφαλίζουν την ορθή χρήση του και να προφυλάσσουν την υγεία του χρήστη και του καταναλωτή γεωργικών προϊόντων.

Ορισμένες από τις πιο σημαντικές πληροφορίες που πρέπει να αναφέρονται στην ετικέτα είναι οι παρακάτω: α) Τοξικολογική κατάταξη του φυτοφαρμάκου και αντίστοιχη σήμανση (σύμβολα και φράσεις κινδύνου), όπως αυτά έχουν προκύψει από τη λεπτομερή αξιολόγηση της τοξικότητας του σκευάσματος και της δραστικής ουσίας που περιέχεται σε αυτό β) Τα απαραίτητα μέτρα προφύλαξης, εφόσον αυτά έχουν κριθεί απαραίτητα, μετά από εκτίμηση ή μέτρηση των επιπέδων έκθεσης, που πρέπει να λαμβάνονται από το χρήστη-ψεκαστή του φυτοφαρμάκου γ) Τα μέτρα προφύλαξης που πρέπει να ληφθούν, εφόσον έχει κριθεί απαραίτητο, μετά από εκτίμηση ή μέτρηση των επιπέδων έκθεσης από έναν εργαζόμενο, στην περίπτωση που κατά τη διάρκεια της συγκομιδής ή όποιας άλλης εργασίας έρχεται σε επαφή με τα πιθανά υπολείμματα του φυτοφάρμακου.

Οι οδηγίες οι οποίες χρησιμοποιούνται, σύμφωνα με τα όσα ορίζει η 91/414/ΕΟΚ, για την κατάταξη και σήμανση των δραστικών ουσιών και των παρασκευασμάτων τους είναι η 67/548/ΕΟΚ και η 78/631/ΕΟΚ (ΕΟΚ. ΕΕ L 196, 16/08/1967) (ΕΟΚ ΕΕ L 206, 29/7/1978). Η οδηγία 67/548/ΕΟΚ (Β) σχετικά με τη ταξινόμηση, συσκευασία και επισήμανση επικίνδυνων ουσιών, έχει εκ νέου κωδικοποιηθεί το 1993 ενσωματώνοντας όλες τις έως εκείνη τη χρονική στιγμή τροποποιήσεις και συμπληρώσεις όπως είχαν οριστεί από νεώτερές της κοινοτικές οδηγίες. Η οδηγία καθορίζει τις διαδικασίες κοινοποίησης όλων των νέων χημικών



ουσιών που διατίθενται στην κοινοτική αγορά και αποτελεί τη βάση της πολιτικής ελέγχου των κινδύνων από τα χημικά προϊόντα για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Στη χώρα μας οι σχετικές διατάξεις θεσπίστηκαν με την απόφαση 378/1994(B705) σε συμμόρφωση προς την οδηγία 67/548/ΕΟΚ όπως αυτή είχε τροποποιηθεί και συμπληρωθεί από πρόσθετες οδηγίες. Επικίνδυνες ουσίες και παρασκευάσματα, σύμφωνα με την οδηγία 67/548/ΕΟΚ είναι οι: εκρηκτικές, οξειδωτικές, εξαιρετικά εύφλεκτες, πολύ εύφλεκτες, πολύ τοξικές, τοξικές ουσίες, επιβλαβείς, διαβρωτικές, ερεθιστικές, ευαισθητοποιητικές, καρκινογόνες, μεταλλαξογόνες, τοξικές για την αναπαραγωγή, επικίνδυνες για το περιβάλλον ουσίες.

Με την οδηγία 78/631/ΕΟΚ, η οποία ρυθμίζει τις σχετικές διατάξεις με την ταξινόμηση, συσκευασία και επισήμανση των γεωργικών φαρμάκων, όπως έχει τροποποιηθεί και συμπληρωθεί από νεώτερες κοινοτικές οδηγίες, η χώρα μας εναρμονίστηκε με την απόφαση της 17^{ης} Σεπτεμβρίου 1986 (B587). Η τοξικολογική κατάταξη των φυτοπροστατευτικών προϊόντων σύμφωνα με την οδηγία 78/631/ΕΟΚ γίνεται με βάση την οξεία τοξικότητα (από στόματος δέρματος και αναπνοής) και την ερεθιστικότητα (στο δέρμα και στους οφθαλμούς) του παρασκευάσματος.

Η οδηγία αυτή δεν μπορεί να καλύψει ικανοποιητικά την ταξινόμηση ενός φυτοπροστατευτικού προϊόντος όσον αφορά τους κινδύνους που ενέχει η χρήση του για τη δημόσια υγεία, εφόσον δεν ασχολείται με τη χρόνια τοξικότητα στην αναπαραγωγή και τη γονοτοξικότητα. Η οδηγία αυτή αναφέρεται και παραπέμπει στην οδηγία 67/548/ΕΟΚ που περιλαμβάνει τα κριτήρια τοξικολογικής ταξινόμησης των χημικών ουσιών για όλες τις κατηγορίες τοξικότητας. Δεν θεσπίζονται όμως κριτήρια σύμφωνα με τα οποία πρέπει να γίνεται η ταξινόμηση και η σήμανση ενός φυτοπροστατευτικού προϊόντος με βάση τις τοξικολογικές ιδιότητές του ή των δραστικών ουσιών του, αλλά και των διαλυτών και των πιθανών προσμίξεων του.

Με τη νέα οδηγία 1999/45/ΕΚ θεσπίστηκαν καινούργιες διατάξεις σχετικές με την ταξινόμηση, συσκευασία και επισήμανση των επικίνδυνων παρασκευασμάτων, συμπεριλαμβανομένων και των φυτοπροστατευτικών προϊόντων (ΕΚ. ΕΕ L 200, 30/07/1999). Σύμφωνα με τις νέες αυτές διατάξεις για την αξιολόγηση της

επικινδυνότητας των σκευασμάτων θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη εκτός από την ή τις δραστικές ουσίες και η παρουσία προσμίξεων ή εκδόχων που ορίζονται ως επικίνδυνες ουσίες. Στη νέα οδηγία δίνονται για κάθε κατηγορία τοξικότητας και ανάλογα με τη μορφή του σκευάσματος (στερεό, υγρό, αέριο) τα επίπεδα της συγκέντρωσης μιας επικίνδυνης ουσίας, πάνω από τα οποία εάν περιέχεται σε ένα παρασκεύασμα, αυτό ταξινομείται όμοια με την ουσία. Οι μόνες περιπτώσεις που εξαιρούνται είναι αυτές όπου στο Παράρτημα Ι της οδηγίας 67/548/ΕΟΚ έχουν θεσπιστεί διαφορετικά οριακά επίπεδα συγκέντρωσης για μια επικίνδυνη ουσία.



4.5 Επιλογή των ενώσεων

Σκοπός της παρούσας έρευνας ήταν ο προσδιορισμός των επιπέδων των συγκεντρώσεων υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων, σε επιφανειακά ύδατα, στο υδάτινο σύστημα του ποταμού Αλιάκμονα από την περιοχή του φράγματος της Βέροιας μέχρι τις εκβολές του στον κόλπο του Θερμαϊκού και σε ροδάκινα που καλλιεργήθηκαν στις εκβολές του ποταμού Αλιάκμονα σύμφωνα με τις οδηγίες του *Ολοκληρωμένου Συστήματος παραγωγής*.

Οι 23 ενώσεις που επιλέχθηκαν, στα πλαίσια της παρούσας μελέτης τόσο για τα δείγματα νερού όσο και για τα δείγματα ροδάκινων προέρχονται από τις εξής ομάδες:

α) 5 έχουν **μυκητοκτόνο δράση** (Chlorothalonil, Tebuconazole, Captan, Penconazole, Myclobutanil)

β) 3 έχουν **ακαρεοκτόνο δράση** (Dicofol, Propargite, Amitraz) και οι υπόλοιπες

γ) 15 έχουν **εντομοκτόνο δράση** (Methamidophos, Dimethoate, Diazinon, Chlorpyrifos-Methyl, Fenthion, Chlorpyrifos, Malathion, Parathion-Methyl, Ethion, Deltamethrin, Indoxacarb, Phosalone, Phosmet, Biffethrin, Methidathion)

Φυτοφάρμακα	Δράση	Φυτοφάρμακα	Δράση
Methamidophos	I	Propargite	A
Dimethoate	I	Deltamethrin	I
Diazinon	I	Indoxacarb	I
Chlorothalonil	F	Amitraz	A
Chlorpyrifos-Methyl	I	Phosalone	I
Fenthion	I	Phosmet	I
Chlorpyrifos	I	Biffethrin	I
Malathion	I	Tebuconazole	F
Parathion-Methyl	I	Methidathion	I
Dicofol	A	Captan	F
Ethion	I	Penconazole	F
Myclobutanil	F		

I=εντομοκτόνο, F=μυκητοκτόνο, A=ακαρεοκτόνο

Τα βασικά κριτήρια που οδήγησαν στην επιλογή των ενώσεων για τα δείγματα νερού, ήταν οι πληροφορίες που συλλέχθηκαν για την ευρεία χρήση τους στην περιοχή μελέτης. Και τα 23 φυτοφάρμακα επιλέχθηκαν μετά από υποδείξεις του προϊστάμενου της Διεύθυνσης Γεωργίας στο νομό Ημαθίας ότι είναι τα μόνα παρασιτοκτόνα που εγκρίθηκαν για την περίοδο 2005-2007 στην **ολοκληρωμένη** παραγωγή ροδάκινων από το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης. Επίσης η επικοινωνία με τους τοπικούς γεωπόνους μας επιβεβαίωσε την ορθή επιλογή όπως και το γεγονός ότι προηγούμενες εργασίες (Danis T.G. et al, 2002), έδειξαν υπολειμματικότητα ορισμένων από αυτά στα νωπά και κονσερβοποιημένα ροδάκινα της περιοχής.

Η καθιέρωση της ολοκληρωμένης παραγωγής στην καλλιέργεια του ροδάκινου ξεπερνά το 80% της συνολικής παραγωγής. Κάθε παραγωγός υπάγεται σε καλά δομημένους συνεταιρισμούς που απασχολούν τουλάχιστον 3, εξειδικευμένους με την ολοκληρωμένη παραγωγή, γεωπόνους. Οι τουλάχιστον 800 ετήσιοι έλεγχοι που πραγματοποιούνται ετησίως εξασφαλίζουν ότι οι παραγωγοί δεν θα χρησιμοποιήσουν κάποιο από τα μη εγκεκριμένα σκευάσματα. Πράγματι όλοι οι γεωργικοί συνεταιρισμοί μας επιβεβαίωσαν την οδηγία για την εφαρμογή μόνο των συγκεκριμένων 23 φυτοφαρμάκων στην καλλιέργεια της ροδακινιάς.

Από τα 23 επιλεγμένα φυτοφάρμακα ιδιαίτερο ενδιαφέρον υπήρχε για το DicofoI που ανήκει στην χημική κατηγορία των οργανοχλωρισμένων και για τα Ethion και Amitraz τα οποία επρόκειτο να απαγορευτούν μέχρι το τέλος του 2006.

Το ότι τα περισσότερα φυτοφάρμακα υπάγονται στα εντομοκτόνα οφείλεται στο γεγονός ότι η χρήση τους είναι ευρεία στην περίοδο συγκομιδής προκειμένου να αποφευχθεί η ποιοτική και ποσοτική υποβάθμιση του παραγόμενου αγροτικού προϊόντος. Φυτοφάρμακα με ζιζανιοκτόνο δράση απαγορεύονται στην ολοκληρωμένη καλλιέργεια της ροδακινιάς.

Στο **παράρτημα** αναγράφονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων, καθώς και η εξειδικευμένη χρήση τους για την καλλιέργεια της ροδακινιάς.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ – ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

5.1 Όργανα – Συσκευές

Κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα όργανα και συσκευές:

- Σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή μάζας (GC-MS/ DB-5) της Shimadzu (QP-5000).
- Σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή μάζας (GC-MS/MDN-5S) της Shimadzu (QP-5050A).
- Συσκευή μέτρησης του pH μοντέλο 701A, του οίκου Orion research.
- Αγωγιμόμετρο, YSI τύπου 31, του οίκου Yellow Springs, Ohio.
- Συσκευή διήθησης του οίκου Millipore συνδεδεμένη με αντλία κενού του οίκου Millipore, μοντέλο για την εκχύλιση των υδατικών δειγμάτων.
- Λουτρό υπερήχων του οίκου Fritsch – Laborette
- Δειγματολήπτης νερού 4198-EA, της Lab Line Laboratory.
- Ζυγός ακριβείας για την ζύγιση των δειγμάτων
- Συσκευή εξάτμισης αζώτου με θέρμανση.
- Μπλέντερ ομογενοποίησης φρούτων Kenwood.
- Συσκευή υποδοχής και στήριξης σωλήνων υγρής – στερεής εκχύλισης της Supelco .

5.2. Υλικά & Αντιδραστήρια

Τα υλικά και τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας.

5.2.1. Διαλύτες

- Ακετόνη, υψηλής καθαρότητας της Pestiscan
- Εξάνιο, υψηλής καθαρότητας της Pestiscan



- Μεθανόλη, υψηλής καθαρότητας της Pestiscan
- Διχλωρομεθάνιο, υψηλής καθαρότητας της Pestiscan
- Οξικός Αιθυλεστέρας, υψηλής καθαρότητας της Pestiscan
- Ισοκτάνιο, υψηλής καθαρότητας της Pestiscan
- Ισοπροπανόλη, υψηλής καθαρότητας της Pestiscan
- Ακαετετονικτριλίο, υψηλής καθαρότητας της Riedel de Haen
- Τολουόλιο, υψηλής καθαρότητας της Riedel de Haen
- Δις – απεσταγμένο νερό

5.2.2. Πρότυπα

Οι δραστικές ενώσεις: Chlorothalonil, Dicofof, Chlorpyrifos-methyl, Phosmet, Tebuconazole, Penconazole, Myclobutanil, Propargite, Amitraz, , Diazinon, Deltamethrin, Indoxacarb, Bifethrin, Methidathion, Captan προήλθαν από τη Riedel de Haen (Seelze, Germany) ενώ οι Malathion, Dimethoate, Phosalone, Fenthion, Methamidophos, Chlorpyrifos, Parathion-methyl και Ethion από την PSC-Poly Science Corporation (Niles, Illinois, USA). Στα πρότυπα αυτά διαλύματα δεν έγινε επιπλέον αραίωση και διατηρήθηκαν στους -20°C .

Από τις πρότυπες ουσίες παρασκευάσθηκαν με κατάλληλη αραίωση διαλύματα των 100 mg/ml και συντηρήθηκαν στους -20°C .

Από τα διαλύματα παρακαταθήκης παρασκευάσθηκαν με διαδοχικές αραιώσεις σε ακετόνη και ακετονιτρίλιο τα παρακάτω διαλύματα 1, 0.5, 0.1, 0.05 και 0.025 mg/ml για κάθε ουσία ξεχωριστά.

5.2.3. Υλικά

- Δίσκοι Εκχύλισης Empore SDB, του οίκου 3M, διαμέτρου 47mm και πάχους 0,5 mm που περιέχουν πορώδες πολυμερές (SDB, Styrenedivinylbenzene) προσροφητικό υλικό ($90 \pm 2\%$) και $10 \pm 2\%$ PTFE ως αδρανές υπόστρωμα. Οι δίσκοι αυτοί χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση μη πολικών και ενδιάμεσης πολικότητας οργανικών ενώσεων από το νερό.



- Σωλήνες Εκχύλισης ENVI – Carb υγρής στερεής εκχύλισης, του οίκου Supelco, διαμέτρου 40-100mm, μη πορώδεις, με επιφάνεια: 100m²/g

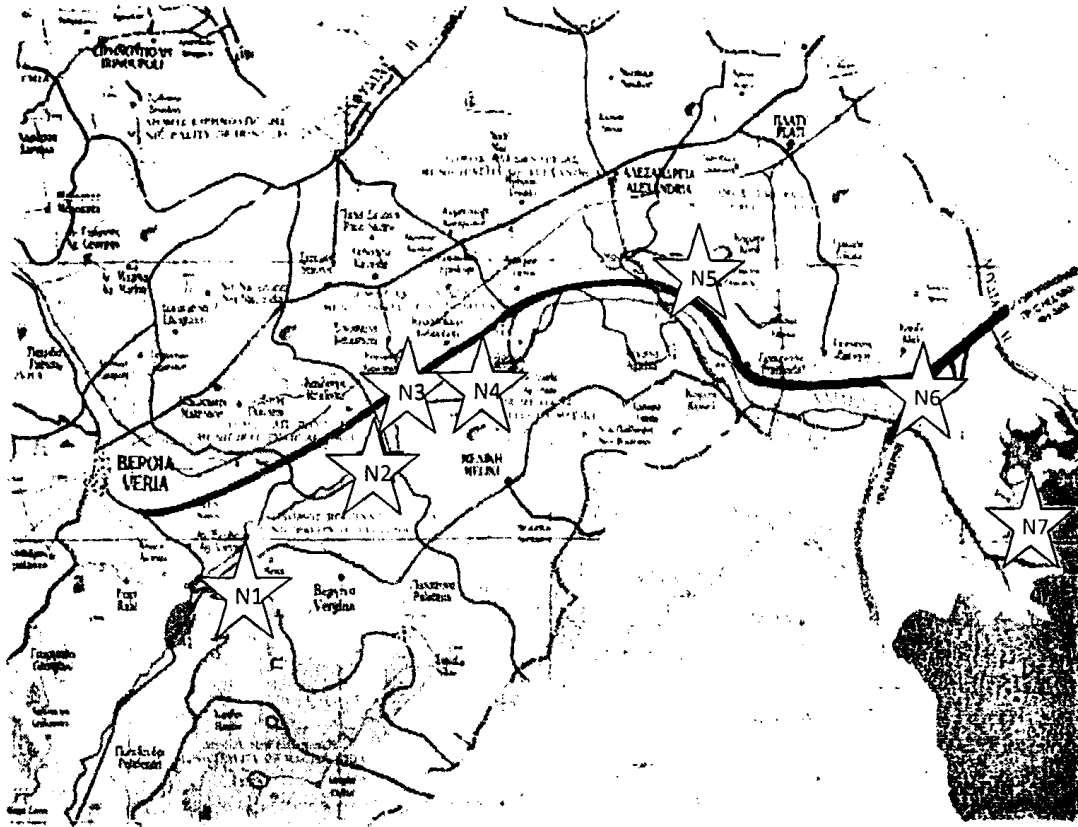
5.2.4. Αντιδραστήρια

- Άνυδρο θειικό νάτριο αναλυτικά καθαρό, του οίκου Merck.
- Aluminium oxide (Al₂O₃) για χρωματογραφία στήλης του οίκου Merck
- Υδροχλωρικό οξύ (HCl), 96,9 % αναλυτικής καθαρότητας του οίκου Merck.
- Καυστικό νάτριο (NaOH 0,1 N).

5.3. Δειγματοληψία – Συντήρηση Δειγμάτων

5.3.1. Δείγματα νερού

84 δείγματα νερού συλλέχθηκαν μηνιαίως από τον ποταμό Αλιάκμονα στο κομμάτι που περνά από τους νομούς Ημαθίας και Πιερίας από τον Ιανουάριο του 2006 μέχρι τον Δεκέμβριο του 2006 και πραγματοποιήθηκαν το πρώτο 10 ήμερο κάθε μήνα. Τα σημεία δειγματοληψίας κάλυπταν το μήκος της ροής του ποταμού από την είσοδό του στο Νομό Ημαθίας μέχρι τις εκβολές του, καθώς και τα κύρια σημεία εισροής και εκροής. Τα σημεία δειγματοληψίας φαίνονται στον ακόλουθο χάρτη (Σχήμα. 5.1.).



Σχήμα 5.1 Τα 7 σημεία δειγματοληψίας νερών από τον ποταμό Αλιάκμονα

Η επιλογή των σημείων δειγματοληψίας έγινε με βάση τα γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά της λεκάνης και με στόχο να καλυφθούν όλες οι πιθανές πηγές ρύπανσης κατά μήκος της ροής του ποταμού.

Αναλυτικά τα σημεία δειγματοληψίας:

N-1(φράγμα ΔΕΗ): Στο φράγμα της ΔΕΗ «Αγ. Βαρβάρα»

N-2 (Αγ. Βαρβάρα): Στα όρια των Αγροτικών Συνεταιρισμών Βεργίνας και Αγ. Βαρβάρας

N-3 (τάφρος 66): Στην τάφρο 66, 200 μέτρα πριν καταλήξει στον Αλιάκμονα

N-4 (Πρόδρομος): Στο χωριό Πρόδρομος.

N-5 (Αλεξάνδρεια): Στα όρια των Αγροτικών Συνεταιρισμών Αλεξάνδρειας και Αγκαθιάς, στη γέφυρα της Αλεξάνδρειας

N-6 (εθνική οδός): Στην γέφυρα του Αλιάκμονα επί της εθνικής οδού Αθηνών – Θεσ/νίκης

N-7 (Εκβολές): Στις εκβολές του ποταμού στον Θερμαϊκό κόλπο.



Δύο έως τρία λίτρα (2 – 3 L) νερού συλλέγονταν από τα σημεία δειγματοληψίας σε γυάλινες σκουρόχρωμες φιάλες με πώμα. Κάθε φιάλη ξεπλενόταν τρεις φορές με το δείγμα πριν να πληρωθεί με αυτό. Η μεταφορά των δειγμάτων στα Γιάννενα γινόταν αυθημερόν μέσα σε φορητό ψυγείακι. Έπειτα τα δείγματα φυλάσσονταν στο ψυγείο στους 4 °C μέχρι την εκχύλιση, η οποία πραγματοποιούνταν σε διάστημα έως 48 ώρες από τη στιγμή της δειγματοληψίας.

5.3.2. Δείγματα ροδάκινων

105 δείγματα νωπών ροδάκινων από διάφορες ποικιλίες, που προορίζονται κυρίως για τις βιομηχανίες κονσερβοποίησης συλλέχτηκαν κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου 2006 και πιο συγκεκριμένα κατά την περίοδο 16/6/2006 μέχρι 2/9/2006. Όλα τα δείγματα είχαν αποκτήσει το τελικό τους μέγεθος και βρίσκονταν στο στάδιο της συγκομιδής, προέρχονταν από παραγωγούς που εφαρμόζαν τις οδηγίες της ολοκληρωμένης διαχείρισης. Επιπλέον, τα 4 χωράφια που επιλέχθηκαν ήταν άνω των 20 στρεμμάτων και βρίσκονταν στις όχθες του Αλιάκμονα και όχι σε μεγαλύτερη απόσταση από 1000 μέτρα από αυτόν.

Για την πραγματοποίηση της δειγματοληψίας εφαρμόστηκε η αντίστοιχη κοινοτική οδηγία ΚΥΑ 91972/2003 (Β123-05/02/2003) προκειμένου τα δείγματα να είναι αντικειμενικά και οι ποσότητες επαρκείς για την πραγματοποίηση των αναλύσεων.

Όλα τα δείγματα μεταφέρθηκαν αυθημερόν σε φορητό ψυγείο από τα χωράφια στο εργαστήριο της DELCOF A.E. στον Κοπανό Ημαθίας και εκχυλίστηκαν εντός 48 ωρών.

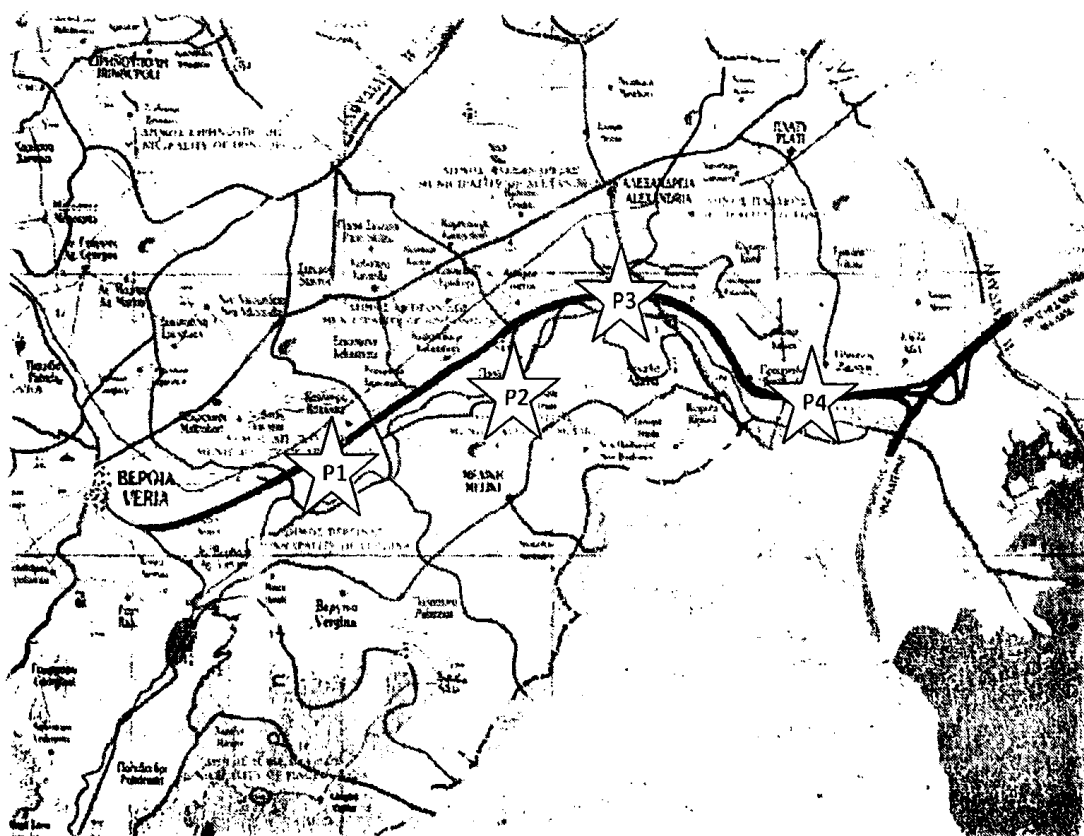
Οι δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν στα ροδάκινα ήταν τέσσερις:

- Η πρώτη στις 16/6/2006
- Η δεύτερη δειγματοληψία στις 12/7/2006
- Η τρίτη στις 13/8/2006

- Και η τέταρτη δειγματοληψία στις 2/9/2006.

Και από τις τέσσερις δειγματοληψίες συλλέχτηκαν από τα σημεία P3 και P4 έξι (6) συνολικά δείγματα, ενώ από τα σημεία P1 και P2 επτά (7) δείγματα, καθώς πρόκειται για μεγαλύτερης έκτασης καλλιέργειες. Ο στόχος ήταν να γίνει πιο αντικειμενική η δειγματοληψία.

Τα σημεία δειγματοληψίας φαίνονται στον ακόλουθο χάρτη (Σχ. 5.2.).



Σχήμα 5.2 Τα 4 σημεία δειγματοληψίας ροδάκινων.

Αναλυτικά τα σημεία δειγματοληψίας ροδάκινων:

P-1 (Αγ. Βαρβάρα): Σε χωράφι του Γεωργικού συνεταιρισμού «Αγ. Βαρβάρα», ακριβώς μετά το ομώνυμο χωριό.

P-2 (Μελίκη): Σε χωράφι του Γεωργικού Συνεταιρισμού Μελίκης

P-3 (Αλεξάνδρεια): Σε χωράφι του Γεωργικού Συνεταιρισμού Αλεξάνδρειας

P-4 (Πλατύ): Σε χωράφι του Γεωργικού Συνεταιρισμού Πλατέως.



6. ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ: ΜΕΘΟΔΟΙ & ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1. Εισαγωγή

Μία από τις πρώτες επιτυχείς προσπάθειες εφαρμογής της τεχνικής της εκχύλισης δια της στερεής φάσης πραγματοποιήθηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες το 1849, όταν χρησιμοποιήθηκε ένας μεταλλικός κύλινδρος πληρωμένος με κοκκώδη ενεργό άνθρακα, για τη συγκέντρωση οργανικών ενώσεων που περιέχονταν σε υδατικά δείγματα από τον ποταμό Ohio, ενώ η έκλουση των προσροφημένων ενώσεων έγινε με διαιθυλαιθέρα (Braus H. et al, 1951)

Με την εισαγωγή της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης στον τομέα της ανάλυσης εξαλείφθηκαν κάποια μειονεκτήματα που υπήρχαν με την μέχρι τότε χρήση της υγρής – υγρής εκχύλισης, όπως οι σχετικά χαμηλές ανακτήσεις, ο μη ικανοποιητικός διαχωρισμός των δύο φάσεων, ο σχηματισμός γαλακτώματος και η χρήση και διάθεση μεγάλης ποσότητας διαλυτών.

Η εκχύλιση δια της στερεάς φάσης είναι μια τεχνική:

- εύχρηστη, με την οποία έχουμε
 - μεγαλύτερη προσυγκέντρωση,
 - μείωση του χρόνου προετοιμασίας του δείγματος,
 - αυτοματοποίηση της μεθόδου και
 - αισθητά μικρότερες ποσότητες διαλυτών

Για αυτούς τους λόγους, η εκχύλιση δια της στερεάς φάσης, έχει καθιερωθεί ως μια από τις δημοφιλείς τεχνικές τα τελευταία χρόνια (Hennini M.C., 1999), (Pichon V., 2000), (Poole C.F. et al, 2000)

6.2. Εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction – SPE)

Η εκχύλιση πραγματοποιείται είτε σε μικροστήλες (extraction cartridges), οι οποίες περιέχουν κατάλληλο προσροφητικό υλικό, είτε σε δίσκους εκχύλισης (extraction disks), στους οποίους το προσροφητικό υλικό έχει ενσωματωθεί σε πολυμερή μεμβράνη.



Η εισαγωγή των δίσκων εκχύλισης αποτελεί ένα σημαντικό βήμα στην εξέλιξη της εκχύλισης της στερεάς φάσης, διότι με τη χρήση τους επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ροή και επομένως πολύ μικρότερος χρόνος εκχύλισης σε σχέση με τις μικροστήλες, χωρίς να επηρεάζεται το αποτέλεσμα. Επιπλέον, αποφεύγονται προβλήματα στόμωσης των πόρων του πληρωτικού υλικού και δημιουργίας καναλιών διαφυγής των προς εκχύλιση ουσιών. Τέλος όσον αφορά το οικονομικό, η εκχύλιση με τους δίσκους αποδεικνύεται 4 φορές οικονομικότερη από τη χρήση μικροστηλών (Poole C.F., 2003), (Liska I., 2000). Πλεονέκτημα επίσης της συγκεκριμένης τεχνικής αποτελεί ο μικρός εξοπλισμός που απαιτεί, ο οποίος είναι εύκολο να μεταφερθεί και να χρησιμοποιηθεί στο πεδίο και επιπλέον υπάρχει δυνατότητα αποθήκευσης των δίσκων εκχύλισης για μεγάλο χρονικό διάστημα πριν τη τελική ανάλυση, χωρίς να καταστρέφονται οι ενώσεις που έχουν προσροφηθεί σε αυτούς. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η μεταφορά, συντήρηση και αποθήκευση μεγάλου όγκου δειγμάτων. (Albanis T.A. and Hela D.G., 1995)

6.2.1. Παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση SPE

Οι παράμετροι οι οποίοι επηρεάζουν την εκχύλιση στην SPE είναι ο όγκος του δείγματος, το pH, η ύπαρξη παρεμποδιζόντων ουσιών στο δείγμα και η ιονική ισχύς του δείγματος.

- Ο όγκος του δείγματος έχει σημαντικό ρόλο στην ανάκτηση των φυτοφαρμάκων της SPE. Όσο το δυνατόν μεγαλύτεροι όγκοι περιβαλλοντικών δειγμάτων και μικρότεροι τελικοί όγκοι χρειάζονται για να έχουμε μεγάλη προσυγκέντρωση, ώστε να γίνει εφικτή η ανίχνευση ενώσεων που περιέχονται σε ίχνη. Ο μέγιστος όγκος δείγματος, από τον οποίον μπορεί να επιτευχθεί 100% ανάκτηση για μια συγκεκριμένη ένωση και πέρα από τον οποίο η ένωση δεν συγκρατείται πλέον ποσοτικά από το προσροφητικό, καλείται όγκος διακοπής (breakthrough volume). Για τα προσροφητικά υλικά ανάστροφης φάσης (reverse phase sorbents) ο όγκος διακοπής εξαρτάται επιπλέον από τη λιποφιλία της ένωσης και τη μάζα του προσροφητικού που χρησιμοποιείται (Sykora D. et al, 1997)

- Η ρύθμιση του pH των δειγμάτων που εκχυλίζονται, είναι απαραίτητη για την βελτιστοποίηση των συνθηκών συγκράτησης και έκλουσης των ενώσεων από



το προσροφητικό υλικό. Η ρύθμιση του πρέπει να γίνεται με γνώμονα τόσο τη φύση των εκχυλιζόμενων ενώσεων, όσο και τη χημική σύνθεση της στερεάς φάσης του προσροφητικού που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί, δεδομένου ότι πολλά προσροφητικά είναι ασταθή σε ακραίες τιμές pH. Κατά την εκχύλιση με ιονανταλλαγή η επίδραση είναι πολύ σημαντική. Η τιμή του pH θα πρέπει να ρυθμίζεται προσεκτικά, ώστε οι ιονισμένες ενώσεις να είναι αντίθετα φορτισμένες από τις χαρακτηριστικές ομάδες στην επιφάνεια του προσροφητικού, προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική συγκράτηση των ενώσεων.

- Η ύπαρξη παρεμποδιζόντων ουσιών στο δείγμα είναι μία ακόμα παράμετρος η οποία επηρεάζει την εκχύλιση στην SPE. Σε δείγματα που περιέχουν υψηλά ποσοστά διαλυμένου οργανικού άνθρακα έχουν παρατηρηθεί σημαντικά μειωμένες ανακτήσεις, φαινόμενο το οποίο αποδίδεται στον ανταγωνισμό μεταξύ μη πολικών ενώσεων και άλλων υδρόφοβων ομάδων που περιέχονται στο δείγμα για την κάλυψη των ενεργών θέσεων του προσροφητικού (Μπεχράκης Ν, 2006). Η ύπαρξη χουμικών ενώσεων στο νερό έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνει τη φαινόμενη διαλυτότητα ορισμένων φυτοφαρμάκων, λόγω των δεσμών υδρογόνου, ομοιοπολικοί ή ηλεκτροστατικής φύσεων, που δημιουργούνται με αυτά. Οι χουμικές προσροφώνται στα αιωρούμενα στερεά και αποτελούν το οργανικό μέρος της αιωρούμενης φάσης (Chiou C.T. et al, 1986). Παρόλο αυτά, η παρεμποδιστική δράση χουμικών και φουβικών στην εκχύλιση οργανικών ενώσεων από το νερό περιορίζεται με τη χρήση πολυμερών προσροφητικών υλικών (Barcelo D. and Hennion C., 1997).

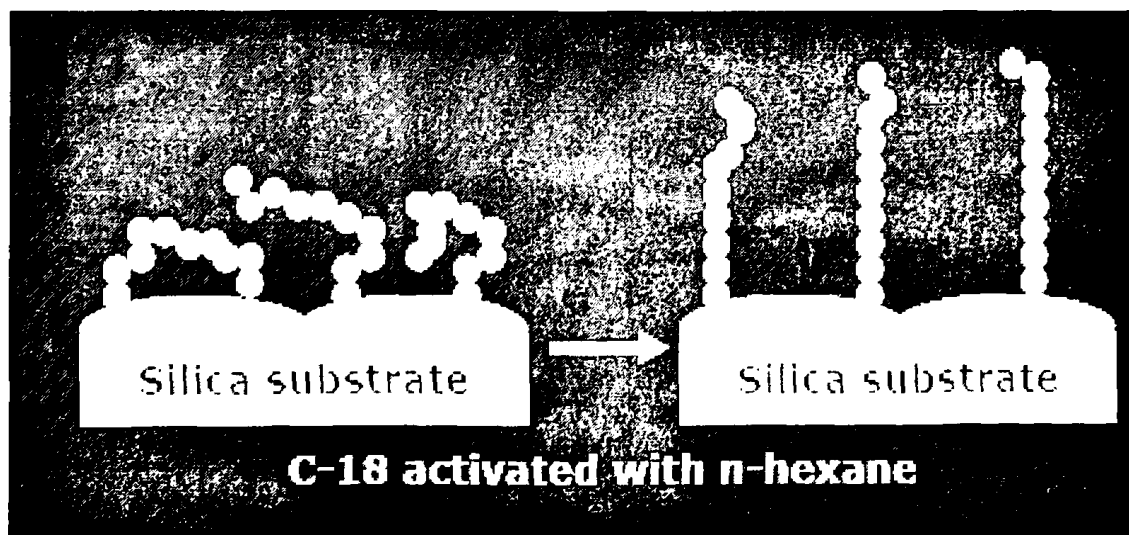
- Η επίδραση της ιονικής ισχύος του δείγματος είναι τέλος μία παράμετρος η οποία επηρεάζει την εκχύλιση στην SPE. Έχει παρατηρηθεί (Akerblom M., 1985) ότι σε υδατικά δείγματα στα οποία προστίθεται ποσότητα άλατος (π.χ. NaCl, KCl κ.α.) ή σε δείγματα με εν γένει αυξημένη ιοντική ισχύ, όπως για παράδειγμα σε υδάτινα δείγματα ποταμών, οι ανακτήσεις της SPE αυξάνονται λόγω της εξασθένισης της αλληλεπιδράσεων μεταξύ των απεντοπισμένων μορίων και του νερού. Γενικά, η διαλυτότητα των οργανικών ενώσεων μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με το συντελεστή ενεργότητας του διαλύματος που περιέχονται, επηρεάζοντας έτσι διεργασίες όπως η προσρόφηση, η εξάτμιση και η βιοσυσσώρευση (Xie W. et al, 1997).

6.3. Εκχύλιση δια της στερεάς φάσης στα υδάτινα δείγματα



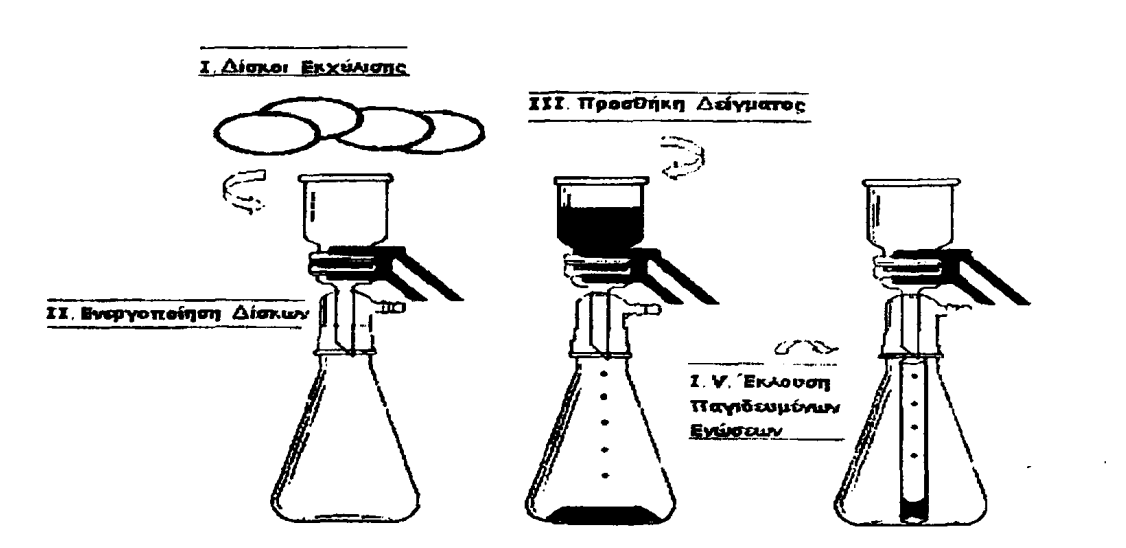
Η μεθοδολογία εκχύλισης δια της στερεής φάσης περιλαμβάνει τα εξής στάδια: (α) την ενεργοποίηση του προσροφητικού υλικού, (β) τη διήθηση του δείγματος, (γ) την έκπλυση για την απομάκρυνση πιθανών ουσιών που παρεμποδίζουν και (δ) και τέλος την ανάκτηση των ενώσεων προς ανάλυση (εκρόφηση).

Το στάδιο της ενεργοποίησης του προσροφητικού υλικού είναι ιδιαίτερα σημαντικό κυρίως όταν πρόκειται για υδατικά δείγματα και η προσρόφηση γίνεται σε υλικό ενσωματωμένο σε κάποια μεμβράνη. Αυτό οφείλεται στο ότι η επιφανειακή τάση του νερού σε συνδυασμό με το μικροπορώδες των σωματιδίων της μεμβράνης οδηγούν σε ανώμαλη ροή του δείγματος από τη μεμβράνη με συνέπεια τις χαμηλές ανακτήσεις των ενώσεων (Poole C.F et al., 2000). Στο *σχήμα 6.1* βλέπουμε την μορφή που έχει η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού πριν την ενεργοποίησή της και μετά με χρήση n-Εξανίου.



Σχήμα 6.1 Επιφάνεια προσροφητικού υλικού πριν και μετά την ενεργοποίηση με Εξάνιο

Αρχικά το υδατικό δείγμα διέρχεται από το στερεό υλικό του δίσκου όπου και συγκρατούνται οι προς ανάλυση ενώσεις. Στη συνέχεια οι ενώσεις αυτές εκλύονται με τη βοήθεια ποσότητας οργανικού διαλύτη (σχ. 6.2.).



Σχήμα 6.2. Τεχνική εκχύλισης δια της στερεής φάσης

Η προσρόφηση και η κατανομή είναι οι δύο μηχανισμοί στους οποίους βασίζεται η τεχνική της SPE. Η προσρόφηση πάνω σε στερεά υποστρώματα χρησιμοποιείται για την απομόνωση οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στο νερό, μεταξύ των οποίων είναι και τα φυτοφάρμακα (Ormad P. et al, 1996). Τα συνηθέστερα προσροφητικά είναι ο ενεργός άνθρακας και τα πορώδη πολυμερή. Το πλεονέκτημα του ενεργού άνθρακα ήταν η υψηλή συγκράτηση πολικών φυτοφαρμάκων με μικρό μοριακό βάρος, καθώς και των μεταβολιτών τους, ενώ τα πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν λόγω της ομοιογένειας στη δομή τους η οποία εξασφάλιζε την καλύτερη επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Η προσροφητική ικανότητά τους εξαρτάται τόσο από τις συνθήκες παρασκευής όσο και από τη σύστασή τους.

Η κατανομή της προς ανάλυση ένωσης μεταξύ της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού και του νερού είναι ο δεύτερος μηχανισμός στον οποίο βασίζεται η μέθοδος SPE. Η εκχύλιση είναι αποτέλεσμα των ανταγωνιστικών αλληλεπιδράσεων των ιοντικών δυνάμεων που συγκρατούν τις διαλυμένες ουσίες στο νερό και των δυνάμεων διάχυσης που προκαλούν τη μεταφορά των ενώσεων από το υδατικό μέσο στα προσδεμένα οργανικά μόρια που βρίσκονται στην προσροφητική επιφάνεια. Η κατακράτηση των ενώσεων επιτυγχάνεται με ισχυρές αλλά αντιστρεπτές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ενώσεων προς ανάλυση και της επιφάνειας του

προσροφητικού υλικού. Τυπικά είδη αυτών είναι οι υδρόφοβες δυνάμεις (δεσμοί van der Waals), οι πολικές (δεσμοί υδρογόνου και δυνάμεις διπόλου-διπόλου) και οι επιδράσεις ιονανταλλαγής.

Η τροποποιημένη σίλικα με C18, υλικό προσρόφησης ανάστροφης φάσης, είναι το πιο δημοφιλές προσροφητικό υλικό λόγω της ικανότητας δέσμευσης οργανικών μορίων σε σχέση με άλλα υλικά δεσμευμένης σίλικας όπως τα C8 και CN (Ferrer I. and Barcelo D., 1999). Χρησιμοποιείται κυρίως για την απομάκρυνση των υδρόφοβων ενώσεων από τα υδατικά δείγματα (Fernandez-Alba A.R. et al, 1998). Ιδιαίτερα χρησιμοποιούνται και τα πολυμερή προσροφητικά υλικά όπως ο γραφίτιτοποιημένος άνθρακας (graphitised carbon black, GCB) (Slobodnik J. et al, 1996) και το συμπολυμερές styrene-divinylbenzene (SDB) (Ferrer I. and Barcelo D., 1999). Ο μηχανισμός κατακράτησης στηρίζεται στις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αναλυόμενων ουσιών και των ανθρακούχων αλκυλομάδων της αλυσίδας. Ο συντελεστής κατακράτησης των ενώσεων εξαρτάται από το συντελεστή κατανομής οκτανόλης – νερού (K_{ow}) αυτών. Τα φυτοφάρμακα εκροφώνται από τα προσροφητικά υλικά με μικρή ποσότητα οργανικού διαλύτη. Η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη ή μίγματος διαλυτών εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του διαλύτη και της ένωσης που εκροφάται.



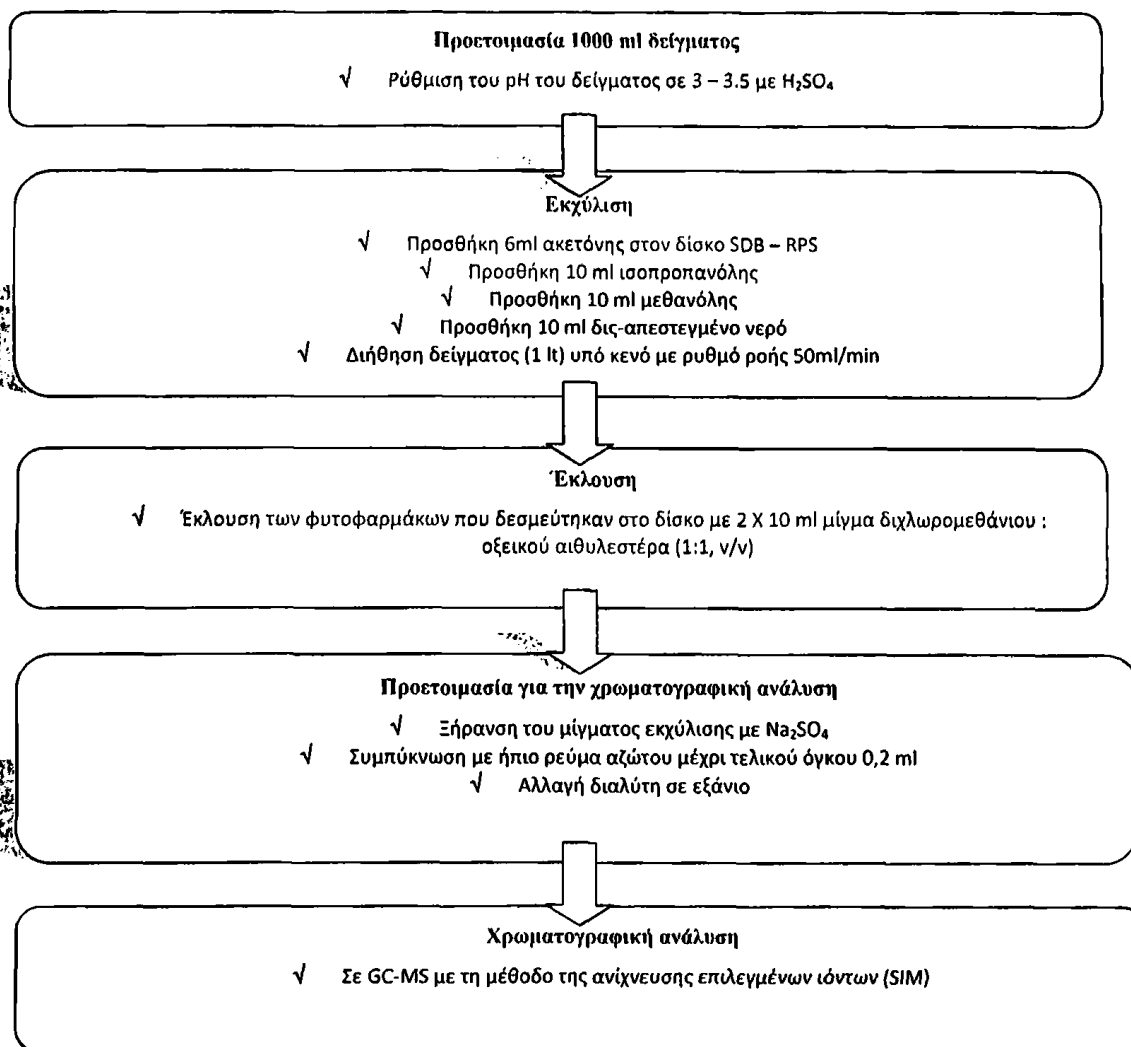
Τα πλεονεκτήματα της εκχύλισης δια της στερεής φάσης σε σχέση με την υγρή – υγρή εκχύλιση, μπορούν να συνοψιστούν στα ακόλουθα:

- Επιτυγχάνονται υψηλότερες ανακτήσεις.
- Η ευκολότερη προσαρμογή σε αυτοματοποιημένη διαδικασία (Kataoka H., 2003).
- Γίνεται περιορισμένη χρήση οργανικού διαλύτη.
- Δεν εμφανίζονται προβλήματα σχηματισμού γαλακτωμάτων ή φυσαλίδων.
- Αποφεύγεται η καταστροφή ενώσεων από την δειγματοληψία μέχρι και την ανάλυση (Albanis T.A. et al, 1998).
- Η ευκολία και απλότητα των χειρισμών.
- Έχουμε πιο αποτελεσματική προσυγκέντρωση.
- Είναι σημαντικά μικρότερος ο χρόνος προετοιμασίας του δείγματος (Fritz J.S. and J.J. Masso, 2001).
- Μπορεί η μέθοδος να μεταφερθεί και να εφαρμοστεί στο πεδίο.

6.4. Αναλυτική διαδικασία

Ο δίσκος εκχύλισης τοποθετήθηκε σε συσκευή διήθησης Millipore συνδεδεμένη με αντλία κενού. Προστέθηκαν 6 ml ακετόνης και αφέθηκε να διαποτίσει το δίσκο για 3 λεπτά. Ο διαλύτης απομακρύνθηκε με τη βοήθεια του κενού και στη συνέχεια προστέθηκαν 10 ml ισοπροπανόλης και αφέθηκαν και αυτά για 3 λεπτά. Με παρόμοιο τρόπο απομακρύνθηκε ο διαλύτης και προστέθηκαν 10 ml μεθανόλης που παρέμειναν στο δίσκο για 3 λεπτά. Με χρήση κενού και χωρίς να αφεθεί ο δίσκος να στεγνώσει προστέθηκαν 10 ml δις – απεσταγμένου νερού και προτού στεγνώσει ο δίσκος το δείγμα νερού (1 lt) διηθήθηκε με ρυθμό ροής 50 ml / λεπτό. Αφού διηθήθηκε όλο το δείγμα ο δίσκος αφέθηκε να στεγνώσει με τη βοήθεια του κενού για 20 λεπτά. Τα φυτοφάρμακα που συγκρατήθηκαν στο δίσκο κατά την εκχύλιση, συλλέχθηκαν στη συνέχεια διαδοχικά με 2 X 10 ml μίγμα διχλωρομεθάνιου: οξικού αιθυλεστέρα (1:1, v/v) που παρέμεινε στο δίσκο για 3 λεπτά πριν από κάθε έκλουση. Ακολούθησε απομάκρυνση της υγρασίας από το μίγμα εκχύλισης με Na_2SO_4 και στη συνέχεια το έκλουσμα συμπυκνώθηκε σε ήπιο ρεύμα αζώτου μέχρι τελικού όγκου 0,2 ml με αλλαγή διαλύτη σε εξάνιο. Ακολούθησε ανάλυση σε αέρια χρωματογραφία.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό των επιπέδων υπολειμματικότητας φυτοφαρμάκων στα δείγματα νερού φαίνεται στο σχήμα 6.3:



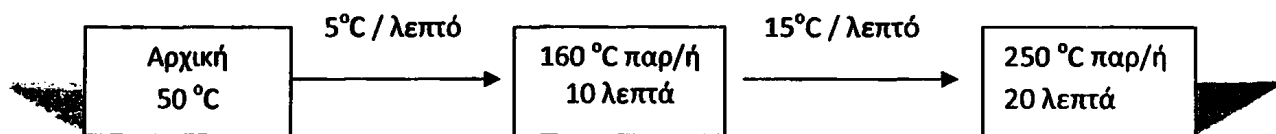
Σχήμα 6.3 Αναλυτική διαδικασία προσδιορισμού υπολειμματικότητας φυτοφαρμάκων

6.5. Χρωματογραφικές συνθήκες

GC-MS

Για την ταυτοποίηση των ενώσεων χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριου χρωματογράφου Shimadzu QP 5000 με ανιχνευτή μάζας εφοδιασμένο με μια DB - 5 τριχοειδή στήλη πυριτίου 30m x 0,32 mm (SUPELCO, Bellefonte USA). Το φέρον αέριο ήταν ήλιο. Η έγχυση των δειγμάτων έγινε στη θέση splitless (η βαλβίδα παρέμεινε ανοικτή για 30 sec) με όγκο έγχυσης 1 μl. Το φέρον αέριο ήταν το ήλιο με ροή 1 ml/min. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα ήταν 240 °C ενώ η πηγή ιόντων είχε θερμοκρασία 290 °C και τα φάσματα μάζας ελήφθησαν στα 70 eV.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε ήταν διάρκειας 58 min και περιγράφεται στο παρακάτω σχήμα 6.4:

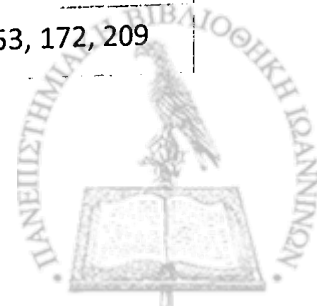


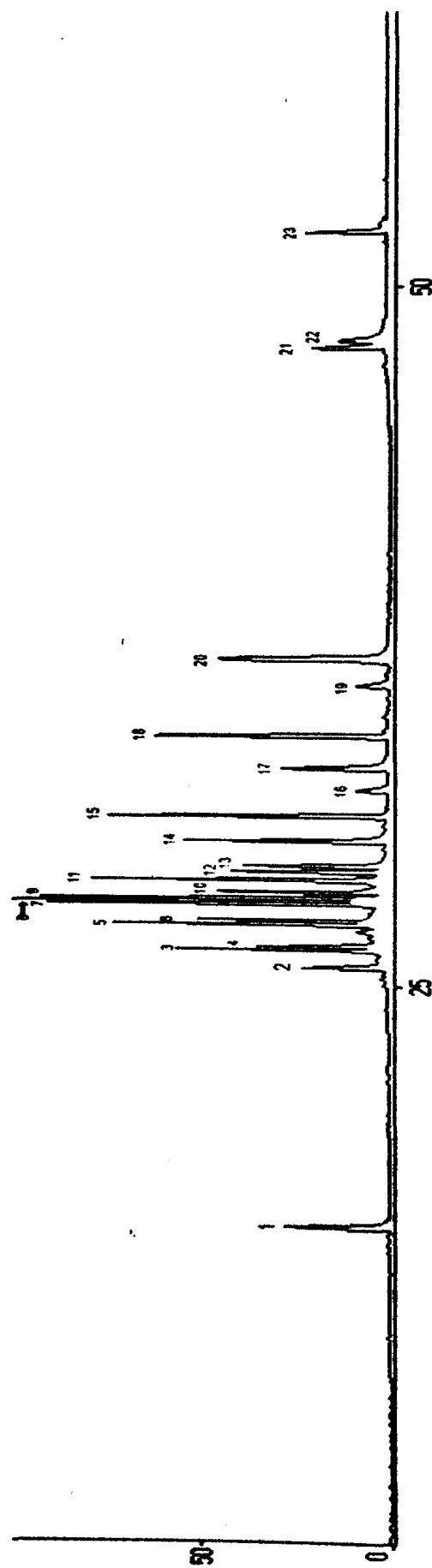
Σχήμα 6.4. Θερμοκρασιακό πρόγραμμα

Η καταγραφή ενός ιόντος ανά ουσία (Selected ion Monitoring, SIM) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ενώσεων (Charut, 1988) (BS Kaphalia, 1990) (Fillion et al, 1995). Η επιλογή των ιόντων βασίστηκε στα δομικά χαρακτηριστικά της κάθε ένωσης, στη σχετική ένταση του ιόντος στο φάσμα κάθε ένωσης και στην απουσία παρεμφερών ιόντων άλλης ένωσης στην περιοχή ανίχνευσης. Για την ανάλυση με τη μέθοδο της ανίχνευσης επιλεγμένων ιόντων (SIM) επιλέχθηκαν 3 ιόντα για κάθε φυτοφάρμακο. Η πρώτη ομάδα ιόντων ανιχνεύθηκε από τα 14 έως τα 29 min, η δεύτερη από τα 29 έως τα 41 min, η τρίτη από τα 41 έως το τέλος του προγράμματος. Ο **πίνακας 6.1** περιλαμβάνει τους χρόνους έκλυσης και τα επιλεγμένα ιόντα ανά φυτοφάρμακο. Στο **σχήμα 6.5** δίνεται ένα τυπικό GC-MS χρωματογράφημα των 23 φυτοφαρμάκων για τα οποία γίνεται ο έλεγχος ενώ στο **σχήμα 6.6** παρουσιάζεται ένα χρωματογράφημα υδάτινου δείγματος στο οποίο ανιχνεύθηκαν 6 υπολείμματα φυτοφαρμάκων.

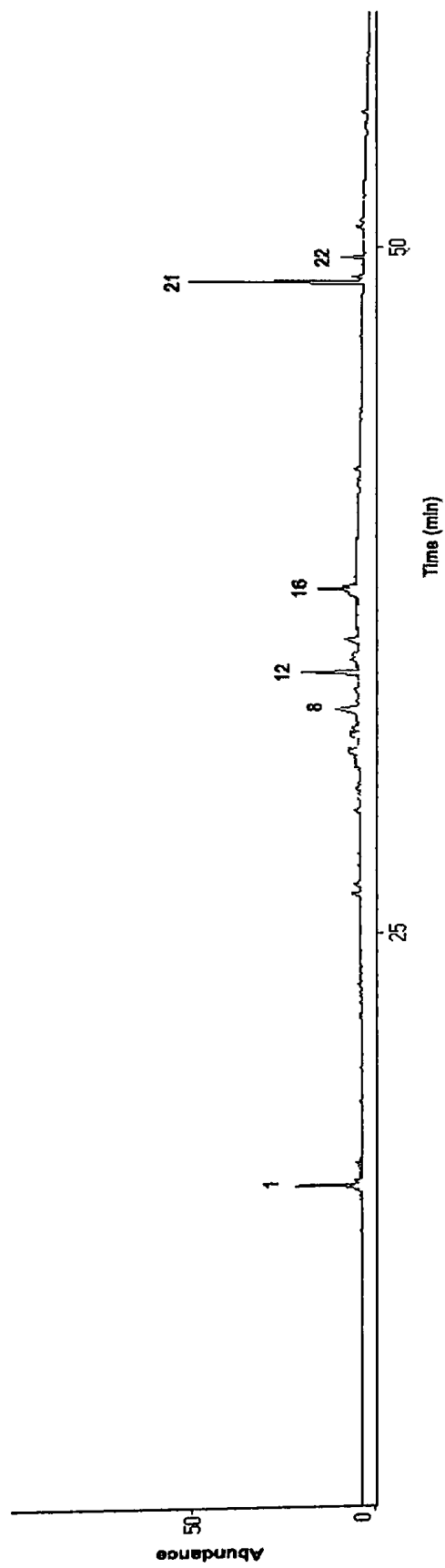
Πίνακας 6.1 χρόνοι έκλυσης και επιλεγμένα ιόντα ανά φυτοφάρμακο

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ	Χρόνος συγκράτησης (min)	Επιλεγμένα Ιόντα m/z ions
Methamidophos	13,59	94, 125, 172
Dimethoate	26,4	87, 79 125, 229
Diazinon	27,031	137, 179, 152, 199
Chlorothalonil	27,170	268, 253
Chlorpyrifos-Methyl	27,940	286, 109, 125, 288
Parathion-Methyl	28,236	263, 109, 125
Malathion	28,680	93, 125, 127
Chlorpyrifos	28,830	97, 197, 314
Fenthion	28,930	278, 125, 169
Dicofol	29,191	139, 111, 250
Penconazole	29,670	159, 248, 161
Captan	30,017	79, 159, 248
Methidathion	30,240	145, 85, 227
Myclobutanil	31,250	179, 150, 288
Ethion	32,360	97, 253, 231
Propargite	33,020	135, 173, 250
Tebuconazole	34,390	250, 83, 125
Bifethrin	35,870	181, 165, 166, 182
Phosmet	37,990	160, 104, 133
Phosalone	39,180	182, 121, 184
Amitraz	49,550	121, 132, 147, 162
Indoxacarb	49,870	150, 203, 218
Deltamethrin	54,00	181, 253, 172, 209





Σχήμα 6.5. Τυπικό GC-MS χρωματογράφημα του συνόλου των ενώσεων που ανιχνεύονται: 1.Methamidophos 2.Dimethoate 3.Diazinon 4.Chlorothalonil 5.Chlorpyrifos-Methyl 6.Parathion-Methyl 7.Malathion 8.Chlorpyrifos 9.Fenthion 10.Dicofol 11.Penconazole 12.Captan 13.Methidathion 14.Myclobutanil 15.Ethion 16.Propargite 17.Tebuconazole 18.Bifethrin 19.Phosmet 20.Phosalone 21.Amitraz 22.Indoxacarb 23.Deltamethrin



Σχήμα 6.6. GC-MS χρωματογράφημα υδάτινου δείγματος που ανιχνεύθηκαν (1) *Methamidophos* (12) *Captan* (16) *Propargite* (21) *Amitraz* και (22) *Indoxacarb*.

6.6. Ποσοτικός προσδιορισμός – Όρια ανίχνευσης

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με χρήση εσωτερικού προτύπου. Ο υπολογισμός της άγνωστης συγκέντρωσης Ca των φυτοφαρμάκων στα δείγματα έγινε βάσει της εξίσωσης:

$$Ca = RRF \frac{[\text{εμβαδό κορυφής φυτοφαρμάκου}]}{[\text{εμβαδό κορυφής εσωτερικού προτύπου}]} C_{\text{εσωτερικού προτύπου}}$$

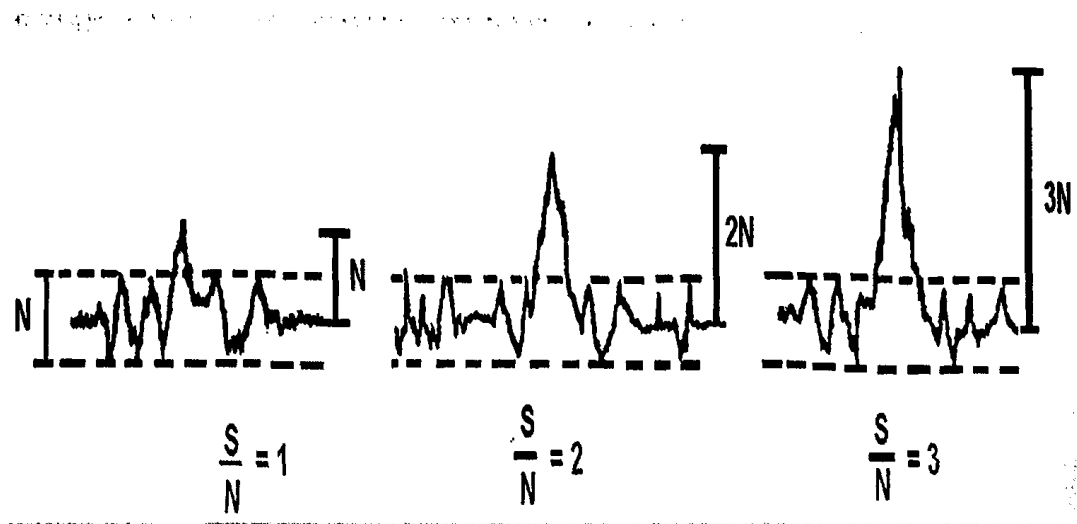
Όπου RRF ο σχετικός συντελεστής απόκρισης (relative response factor). Ο συντελεστής αυτός προκύπτει από πρότυπο διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης των φυτοφαρμάκων και του εσωτερικού προτύπου και δίνεται από τον τύπο:

$$RRF = \frac{[\text{εμβαδό κορυφής εσωτερικού προτύπου}] C_{\text{φυτοφαρμάκου}}}{[\text{εμβαδό κορυφής φυτοφαρμάκου}] C_{\text{εσωτερικού προτύπου}}}$$

Ο ποσοτικός προσδιορισμός με τη χρήση της μεθόδου του εσωτερικού προτύπου υπερτερεί έναντι της πρότυπης καμπύλης αναφοράς, καθώς η χρήση του αναιρεί σφάλματα που προκύπτουν από τυχόν διαφοροποιήσεις στην ευαισθησία του ανιχνευτή ή στον όγκο του δείγματος που εισάγεται για ανάλυση.

Οι συντελεστές σχετικής απόκρισης που δίνονται στον Πίνακα 6.2 για τα 23 φυτοφάρμακα υπολογίστηκαν ως προς το Fenitrothion (I.S.) σε μίγμα γνωστών συγκεντρώσεων.

Το όριο ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD), εκφράζει την απόκριση του ανιχνευτή στη μικρότερη ποσότητα δείγματος που μπορεί να ανιχνευθεί. Πρακτικά ως όριο ανίχνευσης θεωρείται η ποσότητα εκείνη του συστατικού, που δίνει σήμα τριπλάσιο (3N) από το σήμα του θορύβου σε τυφλό δείγμα, όπως φαίνεται και από το ακόλουθο σχήμα:



Σχήμα 6.7. Τρόπος εύρεσης ορίων ανίχνευσης

Ως όριο ποσοτικού προσδιορισμού (Limit of Quantitation, LOQ), ορίζεται η ποσότητα εκείνη του συστατικού που δίνει σήμα δεκαπλάσιο από το σήμα του θορύβου ή 3,3 από το όριο ανίχνευσης. Το εμβαδόν της καμπύλης κάθε φορά είναι ανάλογο με την ποσότητα του συστατικού που εκλούεται και είναι ευκολότερο να αποτιμηθούν σωστά καμπύλες με μεγάλο ύψος και μικρό εύρος, από καμπύλες ίσου εμβαδού, αλλά με μικρό ύψος και μεγάλο εύρος.

Πίνακα 6.2 Όρια ανίχνευσης και συντελεστές σχετικής απόκρισης

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ	RRF	LOD μg/L
Methamidophos	1,04	0,009
Dimethoate	0,50	0,01
Diazinon	0,02	0,011
Chlorothalonil	0,80	0,008
Chlorpyrifos-Methyl	0,12	0,009
Parathion-Methyl	0,08	0,009
Malathion	1,04	0,0072
Chlorpyrifos	0,95	0,005
Fenthion	1,54	0,007
Dicofol	1,21	0,011
Penconazole	1,29	0,007
Captan	0,05	0,008
Methidathion	0,33	0,008
Myclobutanil	0,90	0,009
Ethion	0,06	0,008
Propargite	1,02	0,02
Tebuconazole	1,30	0,01
Bifethrin	0,70	0,009
Phosmet	1,11	0,023
Phosalone	0,05	0,009
Amitraz	1,05	0,011
Indoxacarb	0,86	0,021
Deltamethrin	0,30	0,01

6.7. Ανακτήσεις και Συμπεράσματα

Για την εύρεση των (%) ποσοστών ανάκτησης των φυτοφαρμάκων, χρησιμοποιήθηκαν δίσκοι εκχύλισης SDB – RPS για την εκχύλιση. Σε δείγματα φυσικών νερών (n=3) όγκου 1000 ml προστέθηκε μίγμα των 23 επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε τελικές συγκεντρώσεις 0.5, και 5 µg/l. Το pH ρυθμίστηκε, ώστε να βρίσκεται στην περιοχή 3 – 3.5 με προσθήκη H₂SO₄.

Για τις εργασίες ανακτήσεων συλλέχθηκαν 9 διαφορετικά δείγματα. Τρία τον Απρίλιο του 2006, τρία τον Αύγουστο και τρία τον Οκτώβριο. Επιλέχθηκαν: ο πρώτος σταθμός δειγματοληψίας (στο φράγμα της ΔΕΗ), το τρίτο (η έξοδος της τάφρου 66 στον Αλιάκμονα) και το έβδομο στις εκβολές του ποταμού.

Στον Πίνακα 6.3. δίνονται οι μέσες τιμές των ανακτήσεων που προέκυψαν από την ανάλυση νερών του Αλιάκμονα ποταμού σε τελική συγκέντρωση 0.5 µg/l, ενώ στον Πίνακα 6.4 για τελική συγκέντρωση 5 µg/l

Ο μέσος όρος των ανακτήσεων της συγκεκριμένης μεθόδου κυμαίνονται από 83% μέχρι 110% για 0.5 και 5 µg/l

Πίνακα 6.3 % Ανακτήσεις επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε GC-MS σε τελική συγκέντρωση 0.5 µg/l.

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ	ΑΝΑΚΤΗΣΗ %	RSD ±%	ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ	ΑΝΑΚΤΗΣΗ %	RSD ±%
Methamidophos	83	8,21	Captan	95	7,65
Dimethoate	102	11,52	Methidathion	98	9,32
Diazinon	91	9,76	Myclobutanil	101	10,23
Chlorothalonil	89	8,55	Ethion	102	4,67
Chlorpyrifos-	88	13,79	Propargite	105	8,95
Methyl					
Parathion-Methyl	95	11,5	Tebuconazole	99	3,41
Malathion	90	3,71	Bifethrin	99	6,87
Chlorpyrifos	105	6,87	Phosmet	93	4,9

Fenthion	84	8,54	Phosalone	105	12,4
Dicofol	95	5,86	Amitraz	93	11,87
Penconazole	93	9,43	Indoxacarb	91	6,23
			Deltamethrin	87	8,43

Πίνακα 6.4 % Ανακτήσεις επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε GC-MS σε τελική συγκέντρωση 5 µg/l.

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ	ΑΝΑΚΤΗΣΗ %	±% RSD	ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ	ΑΝΑΚΤΗΣΗ %	±% RSD
Methamidophos	86	8,21	Captan	101	7,65
Dimethoate	99	11,52	Methidathion	91	9,32
Diazinon	94	9,76	Myclobutanil	108	10,23
Chlorothalonil	91	8,55	Ethion	110	4,67
Chlorpyrifos-Methyl	87	13,79	Propargite	96	8,95
Parathion-Methyl	97	11,5	Tebuconazole	87	3,41
Malathion	94	3,71	Bifethrin	91	6,87
Chlorpyrifos	92	6,87	Phosmet	90	4,9
Fenthion	88	8,54	Phosalone	101	12,4
Dicofol	92	5,86	Amitraz	87	11,87
Penconazole	98	9,43	Indoxacarb	86	6,23
			Deltamethrin	89	8,43

Η εκχύλιση δια της στερεής φάσης (δίσκοι SDB-RPS) αποτελεί μια γρήγορη, απλή και αποτελεσματική μέθοδο ανάλυσης φυτοφαρμάκων σε υδατικά δείγματα. Τα όρια ανιχνευσιμότητας για τα 23 φυτοφάρμακα κυμαίνονται μεταξύ 4 και 10 ng/l και οι ανακτήσεις μεταξύ 83 και 110 %.

6.8 Αποτελέσματα αναλύσεων των περιβαλλοντικών δειγμάτων στο υδατικό οικοσύστημα του Αλιάκμονα

6.8.1. Φυσικοχημικές παράμετροι

Πριν από την ανάλυση των δειγμάτων για τη μελέτη της υπολειμματικότητας φυτοφαρμάκων, προσδιορίστηκαν οι ακόλουθες φυσικοχημικές παράμετροι: pH, αγωγιμότητα, ολικά διαλυμένα στερεά, αλατότητα και θερμοκρασία νερού.

Οι τιμές του pH σε όλη τη διάρκεια των μετρήσεων κυμαίνονταν μεταξύ 7,58 (σημείο N-7, στην 8^η δειγματοληψία) μέχρι 9 (σημείο N-7, στην 6^η δειγματοληψία). Η διακύμανση των τιμών σε ελαφρά αλκαλικά επίπεδα κρίνεται εντός των φυσιολογικών επιπέδων και δικαιολογείται από την επικράτηση ασβεστολιθικών πετρωμάτων στη λεκάνη απορροής του ποταμού.

Οι τιμές της αγωγιμότητας κατά μήκος του ποταμού ήταν μεταξύ 275 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (σημείο N-1, στην 12^η δειγματοληψία) μέχρι 1032 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (σημείο N-5, στην 7^η δειγματοληψία). Οι περισσότερες μετρήσεις ήταν κάτω ή κοντά στα 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ με μια αύξηση κατά την καλοκαιρινή περίοδο, που είναι φυσιολογική λόγω της μείωσης της παροχής νερού αλλά και των έντονων διεργασιών αμμοληψίας που διενεργούνται τους καλοκαιρινούς μήνες στην κοίτη του ποταμού. Τέλος σχετικά με τις τιμές που καταγράφηκαν στις εκβολές του ποταμού, αυτές κρίνονται φυσιολογικές και παρουσιάζουν μικρή εποχιακή διακύμανση αντιστρόφως ανάλογη με την ποτάμια παροχή νερού.

Οι μετρήσεις των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) στο ποτάμι, ήταν οι περισσότερες εντός φυσιολογικών επιπέδων η ελάχιστη τιμή ήταν 154 mg/l (στο σημείο N-1, στις δειγματοληψίες του Ιανουαρίου και Δεκεμβρίου) και η μέγιστη 1572 mg/l (στο σημείο N-7, στη δειγματοληψία του Αυγούστου). Σχετικά με τις αυξημένες τιμές κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών ισχύουν τα ίδια με την προηγούμενη παράγραφο.



Η διακύμανση της θερμοκρασίας του νερού είναι ανάλογη με αυτή του περιβάλλοντος με πολύ πιο ήπιες όμως μεταβολές, λόγω της μεγάλης θερμοχωρητικότητας του νερού. Η μέγιστη καταγεγραμμένη θερμοκρασία ήταν 21,9 °C στο σταθμό N-3 στη δειγματοληψία του Αυγούστου και η ελάχιστη ήταν 6,8 °C στον πρώτο σταθμό κατά τις δύο πρώτες δειγματοληψίες.

Τέλος οι τιμές της αλατότητας του ποταμού δεν παρουσιάζουν κάποιο πρόβλημα και κυμαίνονται σταθερά σε φυσιολογικά επίπεδα, εκτός των μηνών Ιουλίου και Αυγούστου όπου παρατηρούμε ένα μικρό ποσοστό το οποίο οφείλεται στη χρήση γεωτρήσεων από τους παραγωγούς. Το πρόβλημα της υφαλμύρωσης των υπόγειων υδροφορέων λόγω υπεράντλησης για τις ανάγκες άρδευσης των καλλιεργειών είναι ήδη γνωστό (Angelidis M.O. and Athanasiadis A.I., 1995).

Στους πίνακες που ακολουθούν φαίνονται οι μηνιαίες τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων ανά σταθμό δειγματοληψίας όλη τη διάρκεια του έτους.

Πίνακας 6.5.1 Εποχιακή διακύμανση φυσικοχημικών παραμέτρων στον 1^ο σταθμό δειγματοληψίας

	pH	Αγωγιμότητα μS/cm	Αλατότητα %	Ολικά Διαλυμένα στερεά (TDS) mg/l	Θερμοκρασία °C
1η δειγμ (Ιαν 06)	8,29	332	0	154	6,8
2η δειγμ (Φεβ 06)	8,49	357	0	163	6,8
3η δειγμ (Μάρ06)	8,41	353	0	160	9,8
4η δειγμ (Απρ 06)	8,45	356	0	163	10,7
5η δειγμ (Μάι 06)	8,53	358	0	162	15,3
6η δειγμ (Ιούν 06)	8,7	368	0	166	17,6
7η δειγμ (Ιούλ 06)	8,1	418	0	168	19
8η δειγμ (Αύγ 06)	8,07	863	0,2	372	21,7
9η δειγμ (Σεπτ 06)	8,74	406	0	163	17,9
10η δειγμ (Οκτώ 06)	8,7	372	0	166	15
11η δειγμ (Νοέμ 06)	8,53	358	0	162	15,3
12η δειγμ (Δεκέμ 06)	8,29	275	0	154	9,2

Πίνακας 6.5.2 Εποχιακή διακύμανση φυσικοχημικών παραμέτρων στον 2^ο σταθμό δειγματοληψίας

	pH	Αγωγιμότητα μS/cm	Αλατότητα %	Ολικά Διαλυμένα στερεά (TDS) mg/l	Θερμοκρασία °C
1η δειγμ (Ιαν 06)	8,27	368	0	169	9
2η δειγμ (Φεβ 06)	8,43	389	0	177	9
3η δειγμ (Μάρ 06)	8,47	415	0	189	12,3
4η δειγμ (Απρ 06)	8,44	356	0	162	12,2
5η δειγμ (Μάιος 06)	8,51	367	0	166	14,5
6η δειγμ (Ιούν 06)	8,77	409	0	183	17,1
7η δειγμ (Ιούλ 06)	8,2	427	0	172	19,2
8η δειγμ (Αύγ 06)	8,01	745	0,1	318	21,2
9η δειγμ (Σεπτ 06)	8,82	480	0	193	18
10η δειγμ (Οκτώ 06)	8,84	377	0	171	15,3
11η δειγμ (Νοέμ 06)	8,51	367	0	166	14,5
12η δειγμ (Δεκέ 06)	8,27	339	0	181	8,4



Πίνακας 6.5.3 Εποχιακή διακύμανση φυσικοχημικών παραμέτρων στον 3^ο σταθμό δειγματοληψίας

	pH	Αγωγιμότητα μS/cm	Αλατότητα %	Ολικά Διαλυμένα στερεά (TDS) mg/l	Θερμοκρασία °C
1η δειγμ (Ιαν 06)	8,27	479	0	219	10,2
2η δειγμ (Φεβ 06)	8,48	384	0	175	11,8
3η δειγμ (Μάρ 06)	8,43	380	0	172	13
4η δειγμ (Απρ 06)	8,45	352	0	159	15
5η δειγμ (Μάιος 06)	8,49	381	0	172	16,2
6η δειγμ (Ιούν 06)	8,7	484	0	218	17,3
7η δειγμ (Ιούλ 06)	7,8	629	0,2	253	19,5
8η δειγμ (Αύγ 06)	7,85	798	0,3	360	21,9
9η δειγμ (Σεπτ 06)	8,72	590	0	237	19
10η δειγμ (Οκτώ 06)	8,7	580	0	233	15
11η δειγμ (Νοέμ 06)	8,49	565	0	172	14,2
12η δειγμ (Δεκέ 06)	8,2	527	0	217	10,2

Πίνακας 6.5.4 Εποχιακή διακύμανση φυσικοχημικών παραμέτρων στον 4^ο σταθμό δειγματοληψίας

	pH	Αγωγιμότητα μS/cm	Αλατότητα %	Ολικά Διαλυμένα στερεά (TDS) mg/l	Θερμοκρασία °C
1η δειγμ (Ιαν 06)	8,28	442	0	201	10
2η δειγμ (Φεβ 06)	8,43	384	0	173	11,7
3η δειγμ (Μάρ 06)	8,5	384	0	176	12,8
4η δειγμ (Απρ 06)	8,36	353	0	162	12,7
5η δειγμ (Μάιος 06)	8,5	384	0	174	16,4
6η δειγμ (Ιούν 06)	8,8	467	0	210	17,5
7η δειγμ (Ιούλ 06)	8,68	557	0	224	19,3
8η δειγμ (Αύγ 06)	8,4	895	0,1	384	21
9η δειγμ (Σεπτ 06)	8,8	1017	0,4	408	18,2
10η δειγμ (Οκτώ 06)	8,7	477	0	217	15,8
11η δειγμ (Νοέμ 06)	8,5	384	0	174	15,4
12η δειγμ (Δεκέ 06)	8,28	383	0	199	9,6



Πίνακας 6.5.5 Εποχιακή διακύμανση φυσικοχημικών παραμέτρων στον 5^ο σταθμό δειγματοληψίας

	pH	Αγωγιμότητα μS/cm	Αλατότητα %	Ολικά Διαλυμένα στερεά (TDS) mg/l	Θερμοκρασία °C
1η δειγμ (Ιαν 06)	8,32	320	0	178	9,2
2η δειγμ (Φεβ 06)	8,48	403	0	184	11,6
3η δειγμ (Μάρ 06)	8,5	373	0	170	12,5
4η δειγμ (Απρ 06)	8,41	362	0	163	13,3
5η δειγμ (Μάιος 06)	8,4	380	0	172	15,8
6η δειγμ (Ιούν 06)	8,8	456	0	205	17,4
7η δειγμ (Ιούλ 06)	8,5	1032	0,3	411	20,1
8η δειγμ (Αύγ 06)	8,06	996	0,2	410	21,5
9η δειγμ (Σεπτ 06)	8,82	535	0	215	18,2
10η δειγμ (Οκτώ 06)	8,8	456	0	202	14
11η δειγμ (Νοέμ 06)	8,39	380	0	172	14,8
12η δειγμ (Δεκέ 06)	8,32	392	0	203	10,2

Πίνακας 6.5.6 Εποχιακή διακύμανση φυσικοχημικών παραμέτρων στον 6^ο σταθμό δειγματοληψίας

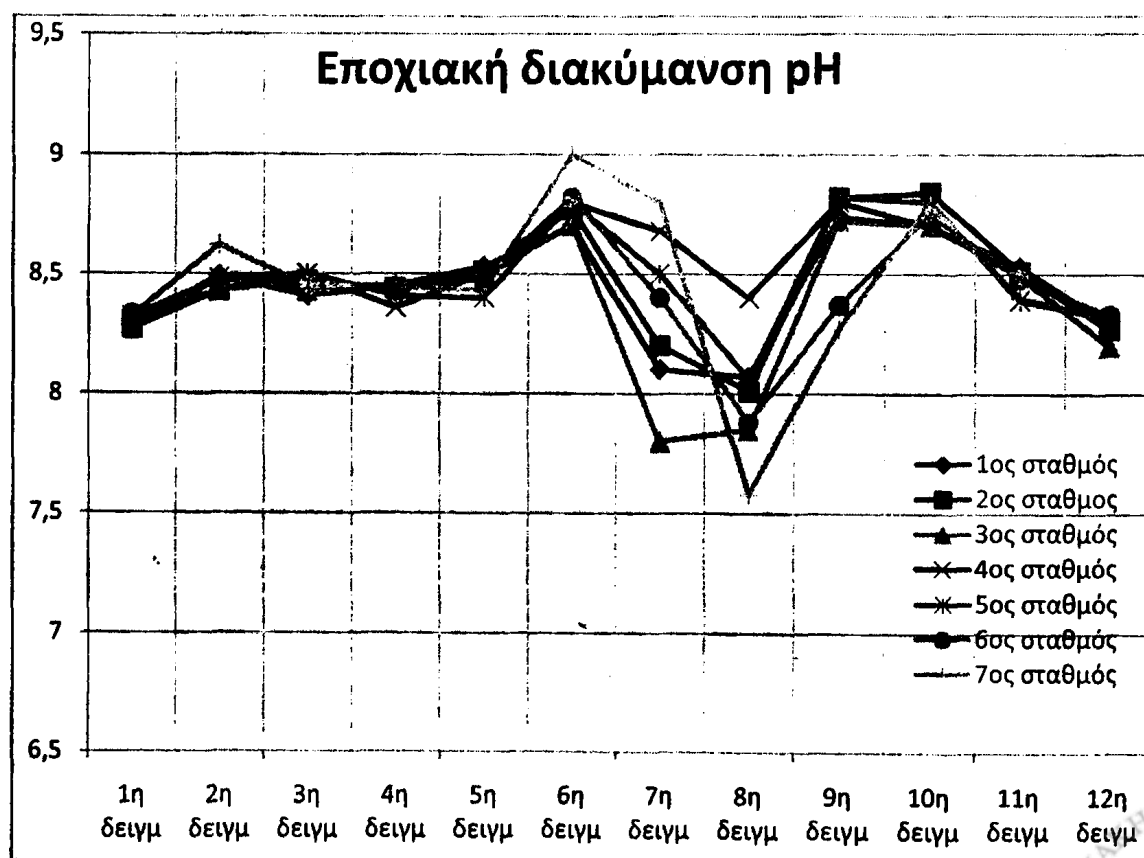
	pH	Αγωγιμότητα μS/cm	Αλατότητα %	Ολικά Διαλυμένα στερεά (TDS) mg/l	Θερμοκρασία °C
1η δειγμ (Ιαν 06)	8,33	408	0	187	9,5
2η δειγμ (Φεβ 06)	8,43	415	0	187	11,8
3η δειγμ (Μάρ 06)	8,47	408	0	186	14
4η δειγμ (Απρ 06)	8,43	373	0	169	13,6
5η δειγμ (Μάιος 06)	8,48	366	0	169	15,2
6η δειγμ (Ιούν 06)	8,82	490	0	220	17,2
7η δειγμ (Ιούλ 06)	8,4	1013	0,3	406	20
8η δειγμ (Αύγ 06)	7,88	1006	0,2	412	21,7
9η δειγμ (Σεπτ 06)	8,37	520	0	209	18
10η δειγμ (Οκτώ 06)	8,75	505	0	225	15,2
11η δειγμ (Νοέμ 06)	8,48	366	0	169	15,2
12η δειγμ (Δεκέ 06)	8,33	324	0	175	11



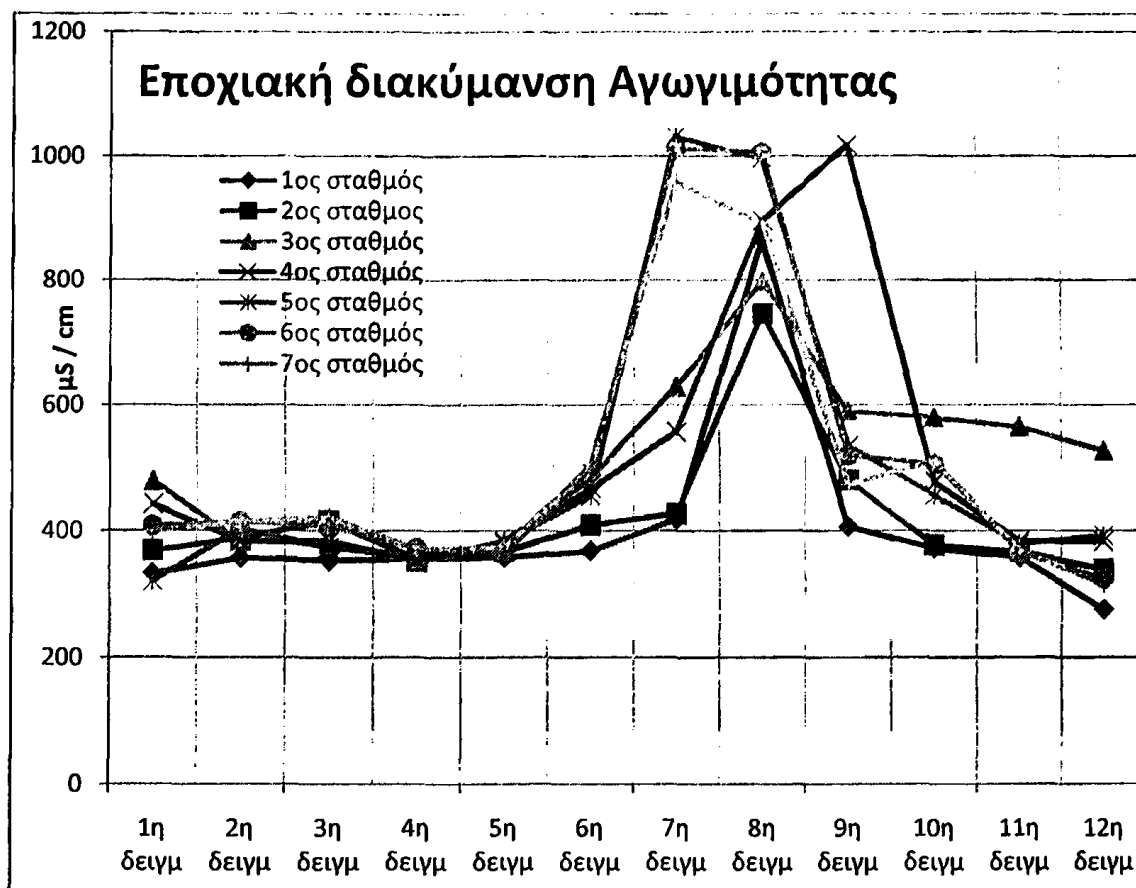
Πίνακας 6.5.7 Εποχιακή διακύμανση φυσικοχημικών παραμέτρων στον 7^ο σταθμό
δειγματοληψίας

	pH	Αγωγιμότητα μS/cm	Αλατότητα %	Ολικά Διαλυμένα στερεά (TDS) mg/l	Θερμοκρασία °C
1η δειγμ (Ιαν 06)	8,32	400	0	184	8,8
2η δειγμ (Φεβ 06)	8,62	415	0	188	12,7
3η δειγμ (Μάρ 06)	8,45	421	0	192	14,3
4η δειγμ (Απρ 06)	8,45	372	0	164	14,4
5η δειγμ (Μάιος 06)	8,43	372	0	164	15
6η δειγμ (Ιούν 06)	9	505	0	228	17,3
7η δειγμ (Ιούλ 06)	8,8	959	0,4	390	19,8
8η δειγμ (Αύγ 06)	7,58	892	0,4	507	21,9
9η δειγμ (Σεπτ 06)	8,27	473	0	190	18
10η δειγμ (Οκτώ 06)	8,8	510	0	228	15,4
11η δειγμ (Νοέμ 06)	8,4	370	0,1	164	15
12η δειγμ (Δεκέ 06)	8,32	315	0	155	10,5

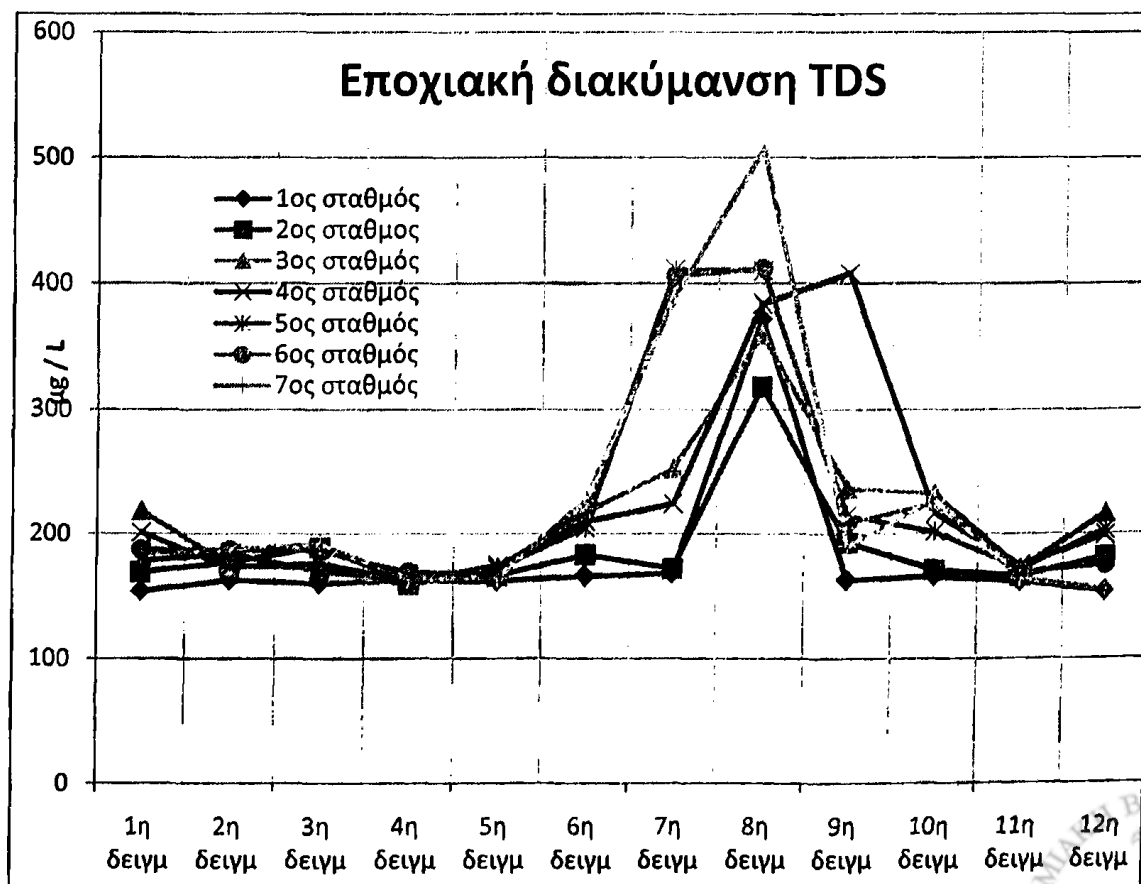
Ακολουθούν οι επιμέρους εποχιακές διακυμάνσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων ανά σημείο δειγματοληψίας:



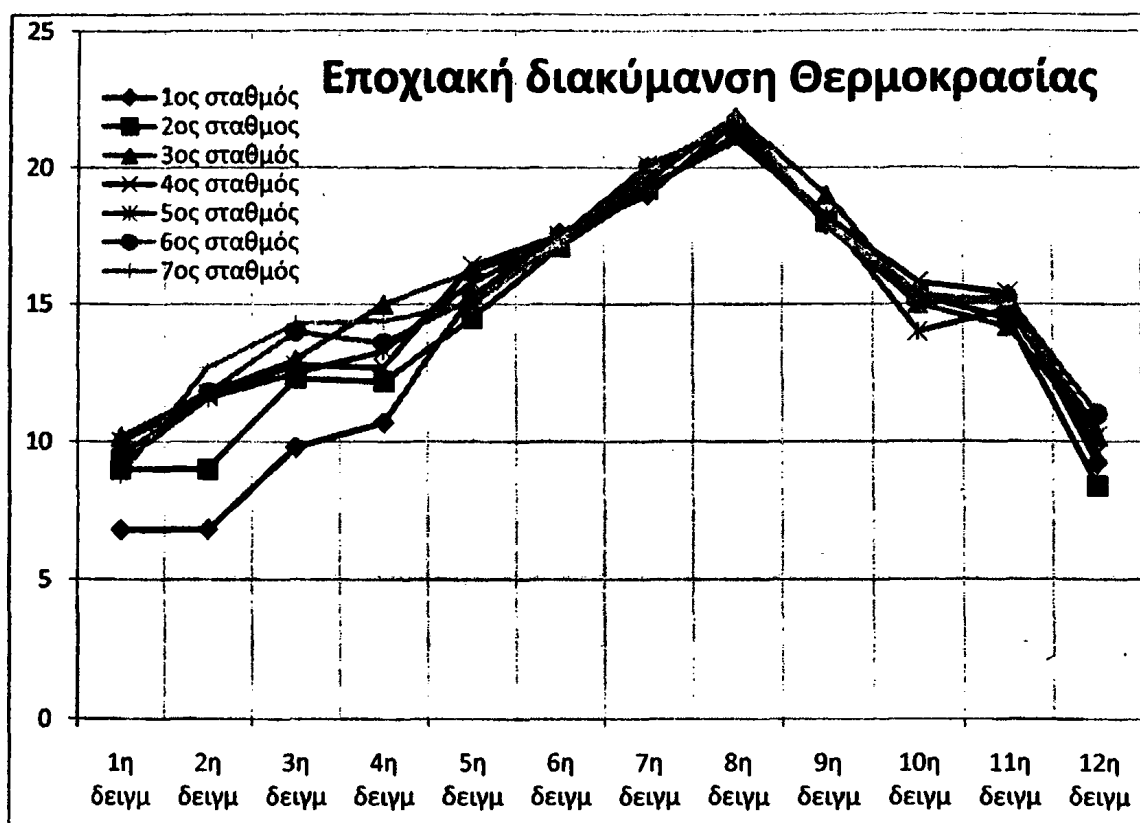
Σχήμα 6.8 Εποχιακή διακύμανση pH



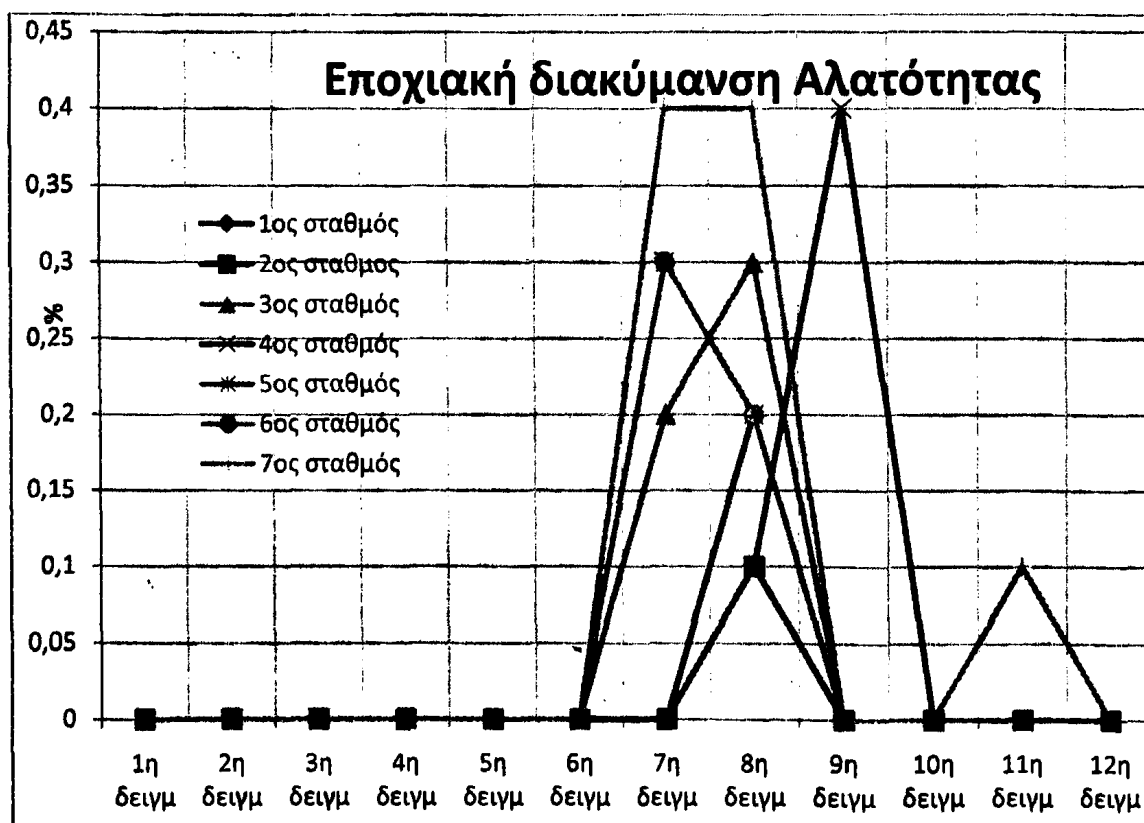
Σχήμα 6.9 Εποχιακή διακύμανση Αγωγιμότητας



Σχήμα 6.10 Εποχιακή διακύμανση TDS



Σχήµα 6.11 Εποχιακή διακύµανση Θερµοκρασίας



Σχήµα 6.12 Εποχιακή διακύµανση Αλατότητας

6.8.2. Αποτελέσματα αναλύσεων υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων

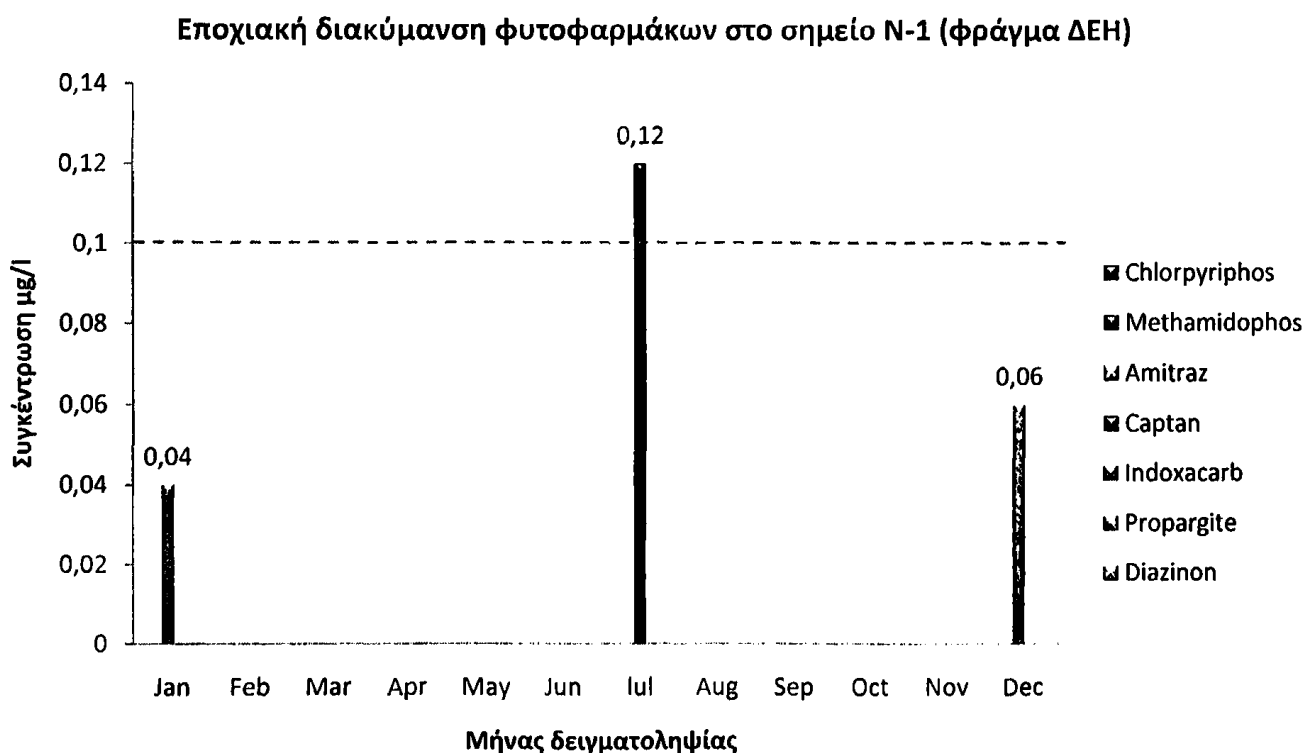
Από τα 23 φυτοφάρμακα που επιλέχθηκαν για να μελετηθούν στο υδάτινο οικοσύστημα του ποταμού Αλιάκμονα, ανιχνεύθηκαν συνολικά 68 φυτοφάρμακα σε 84 αναλυόμενα δείγματα (Πίν.6.6). Κανένα από αυτά δεν ανιχνεύθηκε σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας καθ' όλη τη διάρκεια του έτους. Στο σύνολο των 68 ανιχνεύσιμων συγκεντρώσεων υπολειμματικότητας φυτοφαρμάκων, 27 (39,7 %) υπερβαίνουν τα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης φυτοφαρμάκων για το πόσιμο νερό (0,1 $\mu\text{g/L}$). Από τα 27 όμως αυτά τα 10 ήταν στο σταθμό δειγματοληψίας N-3, στην τάφρο 66. Φαίνεται έτσι ότι τα προβλήματα είναι σημειακά εντοπισμένα. Μόνο σε ένα σταθμό ανιχνεύτηκαν 10 φυτοφάρμακα πάνω από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια, ενώ στους 6 άλλους σταθμούς 17 συνολικά φυτοφάρμακα.



σπίνακας 6.6. Εποχιακή διακύμανση και μέση τιμή συγκεντρώσεων των ανιχνευόμενων φυτοφαρμάκων στα 7 σημεία δειγματοληψίας του ποταμού Αλιάκμονα												
Χειμώνας 2006 (N=21)					Άνοιξη 2006 (N=21)			Καλοκαίρι 2006 (N=21)			Φθινόπωρο 2006 (N=21)	
	Αριθμός ανιχν/ων	Διακύμανση (μg/L)	Μέση τιμή	Αριθμός ανιχν/ων	Διακύμανση (μg/L)	Μέση τιμή	Αριθμός ανιχν/ων	Διακύμανση (μg/L)	Μέση τιμή	Αριθμός ανιχν/ων	Διακύμανση (μg/L)	Μέση τιμή
Methamidophos	-	Nd	-	-	Nd	-	3	Nd-0,1	0,06	-	Nd	-
Dimethoate	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-
Diazinon	-	Nd	-	-	Nd	-	3	Nd-0,21	0,14	-	Nd	-
Chlorothalonil	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-
Chlorpyrifos-Methyl	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-
Parathion-Methyl	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-
Malathion	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-
Chlorpyrifos	-	Nd	-	-	Nd	-	17	Nd-0,12	0,066	2	Nd-0,04	0,04
Fenthion	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-
Dicofol	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-
Penconazole	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-
Captan	-	Nd	-	1	0,06	0,06	13	Nd-0,24	0,14	-	Nd	-
Methidathion	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-
Myclobutanil	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-
Ethion	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-
Propargite	-	Nd	-	-	Nd	-	3	Nd-0,15	0,086	-	Nd	-
Tebuconazole	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-
Bifethrin	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-
Phosmet	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-
Phosalone	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-
Amitraz	7	Nd - 0,15	0,89	-	Nd	-	8	Nd-0,31	0,18	-	Nd	-
Indoxacarb	-	Nd	-	4	Nd - 0,05	0,04	7	Nd-0,06	0,045	-	Nd	-
Deltamethrin	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-	-	Nd	-
N= αριθμός δειγμάτων n.d. = δεν ανιχνεύθηκε												

6.8.2. Αποτελέσματα δειγματοληψιών ανά σημείο

Το σημείο N-1 ήταν στο φράγμα της ΔΕΗ «Αγία Βαρβάρα», 1km από το σημείο που ξεκινά ο Αλιάκμονας τη ροή του προς τον κάμπο της Ημαθίας. Αν και δεν ήταν αναμενόμενο ανιχνεύθηκαν υπολείμματα 2 φυτοφαρμάκων. Στην περιοχή δεν υπάρχουν καθόλου καλλιεργήσιμες εκτάσεις, όμως δικαιολογείται η ανίχνευση από τις καλλιέργειες που υπάρχουν στον κάμπο της Κοζάνης, μόλις 25 χλμ πριν. Οι ενώσεις που ανιχνεύθηκαν ήταν τα Captan και Amitraz. Λόγω της ιδιαιτερότητας της περιοχής είναι σίγουρο ότι τα φυτοφάρμακα δεν προέρχονται από τις καλλιέργειες ροδάκινων. Οι συγκεντρώσεις του Amitraz που ανιχνεύτηκαν ήταν 0,04 και 0,06 ρrb, χαμηλότερα από τα όρια συγκέντρωσης φυτοφαρμάκων. Αντιθέτως η συγκέντρωση του Captan ήταν πάνω από ανώτατα επιτρεπτά όρια και πιο συγκεκριμένα 0,13 ρrb.

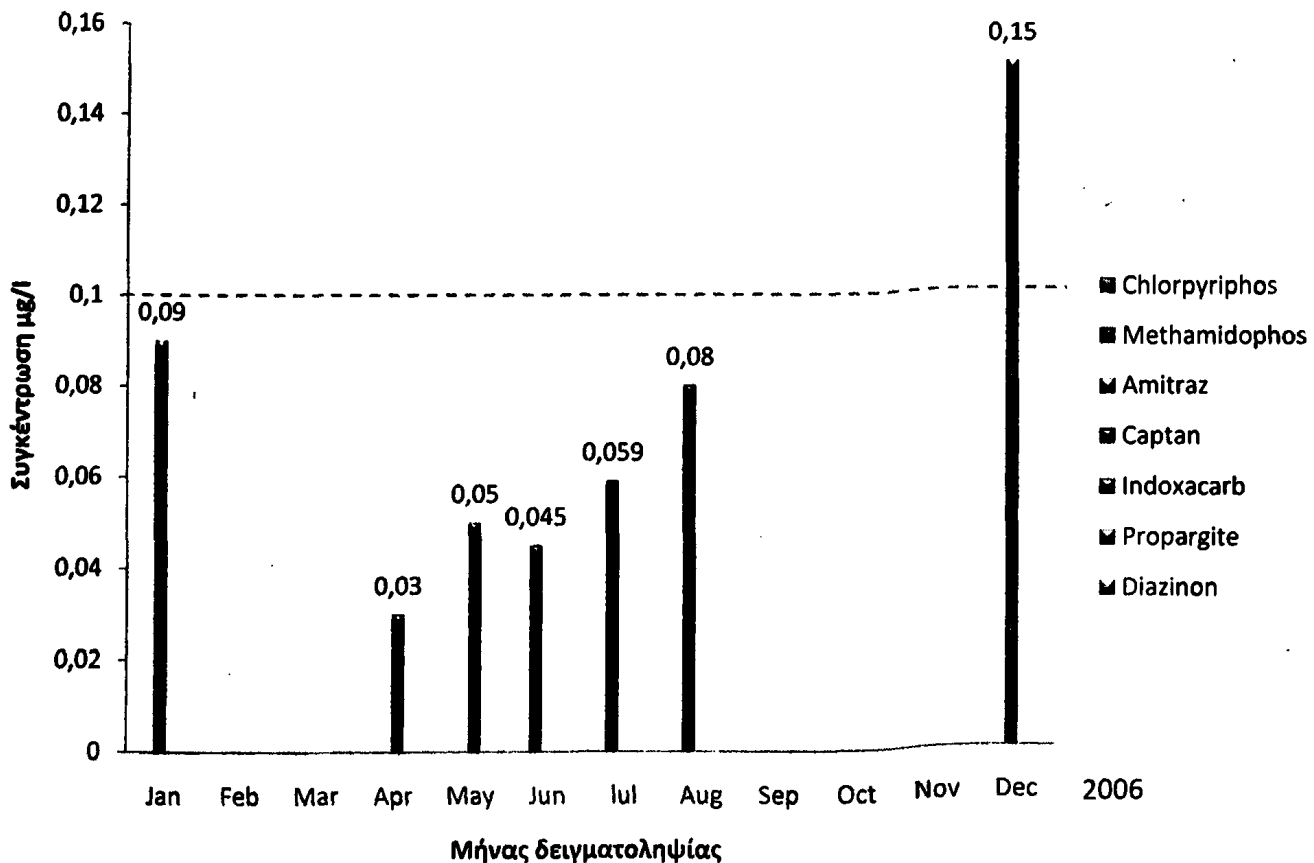


Σχήμα 6.13 Εποχιακή διακύμανση φυτοφαρμάκων στο σημείο N-1

Το N-2 σημείο βρισκόταν στα όρια των Αγροτικών Συνεταιρισμών Βεργίνας και Αγ. Βαρβάρας. 20 χλμ μετά τον πρώτο σταθμό και λίγο πριν την εκβολή της τάφρου 66 στον Αλιάκμονα, η σπουδαιότητα του δεύτερου σταθμού ήταν μεγάλη. Η ρύπανση του

Αλιάκμονα από την τάφρο ήταν ήδη γνωστή (T. A. Albanis et al, 1994) ο σκοπός ήταν να προσδιοριστεί και ο βαθμός της ρύπανσης. Το Chlorpyrifos, που χρησιμοποιείται στη ροδακινιά, ανιχνεύτηκε και τους τρεις καλοκαιρινούς μήνες με συγκεντρώσεις όλες κάτω από το όριο του 0,1 $\mu\text{g/l}$. Το Indoxacarb με συγκεντρώσεις 0,03 $\mu\text{g/l}$ τον Απρίλιο και 0,05 $\mu\text{g/l}$ τον Μάιο δικαιολογείται μετά από προληπτική οδηγία της διεύθυνσης γεωργίας για ράντισμα ενάντια στον φελοδέτη που εμφανίστηκε πρόωρα.

Εποχιακή διακύμανση φυτοφαρμάκων στο σημείο N-2 (Αγ. Βαρβάρα)



Σχήμα 6.14 Εποχιακή διακύμανση φυτοφαρμάκων στο σημείο N-2

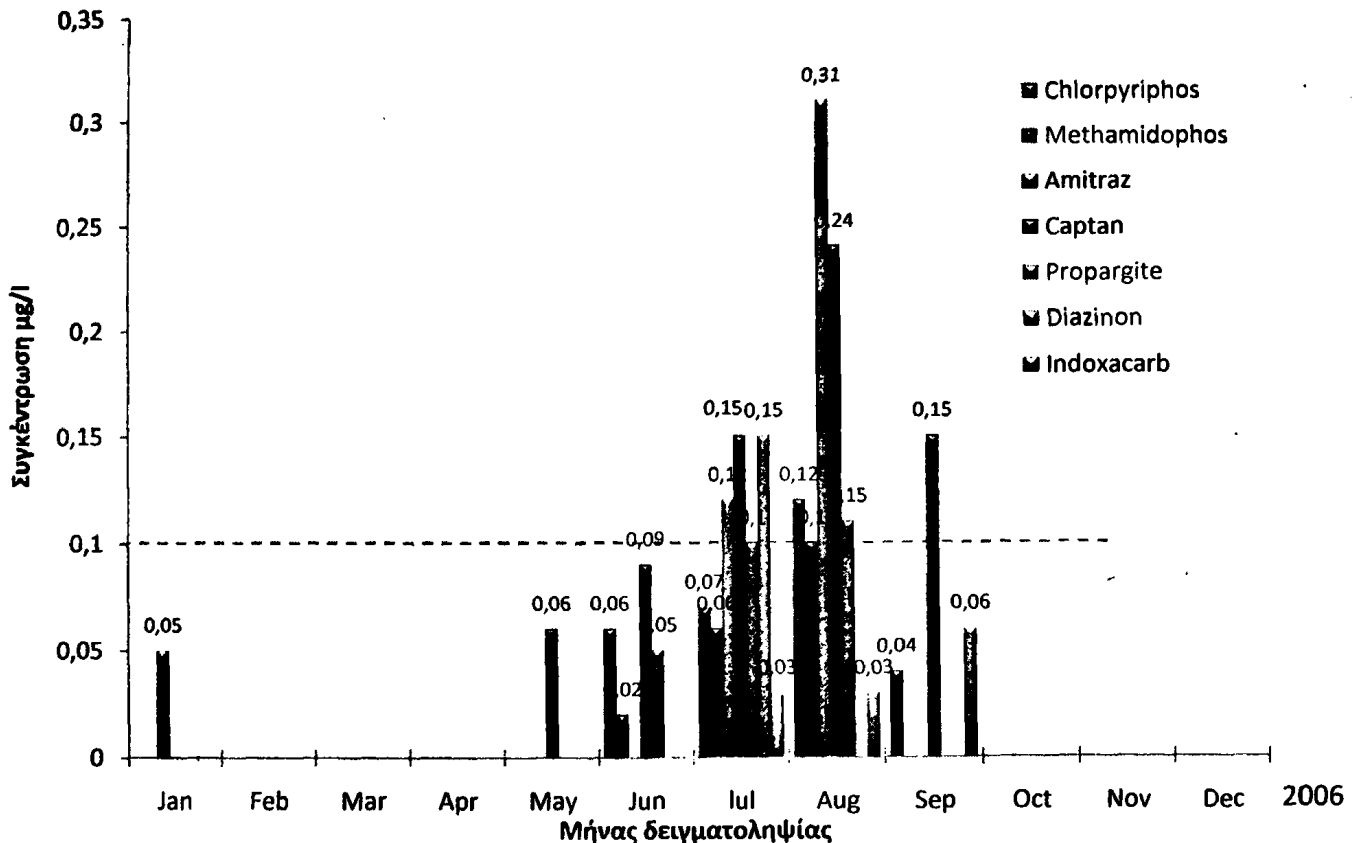
Το N-3 σημείο ήταν και αυτό που είχε εξ αρχής το περισσότερο ενδιαφέρον. Η γνωστή στην περιοχή «Τάφος 66» αποτελεί ένα από τα πλέον βεβαρημένα υδατορέματα – παραποτάμους της Ελλάδας από φυτοφάρμακα. (Albanis T.A. et al, 1998). Πηγάζοντας από τα όρη του νομού Πέλλας, διέρχεται τον κάμπο της Σκύδρας και αφού περνά από τη Νάουσα υδροδοτεί τον Αλιάκμονα στο ύψος του χωριού Κουλούρα. Κατά μήκος της υπάρχουν κυρίως καλλιέργειες με ροδάκινα. Επίσης παρατηρούμε και 7 βιομηχανίες κονσερβοποίησης, οι οποίες λειτουργούν σε απόσταση όχι μεγαλύτερη του 1 χλμ από τις εκβολές της τάφρου.

Στο σύνολο των 68 θετικών ανιχνεύσεων υπολειμματικότητας φυτοφαρμάκων οι 22 που σημειώθηκαν στην τάφρο 66 επιβεβαιώνοντας την ορθότητα των προηγούμενων. 8 φυτοφάρμακα υπερβαίνουν τα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης. Αναλυτικά, τον μήνα Ιούλιο τα Amitraz, Captan, Diazinon και τον Αύγουστο τα Chlorpyrifos, Amitraz, Captan, Propargite. 2 ήταν ακριβώς στο όριο, το Propargite τον Ιούλιο και το Methamidophos τον Αύγουστο, ενώ τα υπόλοιπα 12 χαμηλότερα από τα 0,1 μg/l

Chlorpyrifos Indoxacarb, Captan και Amitraz ανιχνεύτηκαν και σε αυτό στο σταθμό, όμως ανιχνεύθηκε και υπολειμματικότητα των Methamidophos, Diazinon και Propargite. Οι πλέον επιβαρημένοι μήνες ήταν τα ο Ιούλιος και ο Αύγουστος, με 7 και 6 φυτοφάρμακα αντίστοιχα. Άξιες αναφοράς είναι οι συγκεντρώσεις των Amitraz και Captan το μήνα Αύγουστο με 0,31 και 0,24 μg/l, σχεδόν 3 και 2,5 φορές αντίστοιχα πάνω από το ανώτατο επιτρεπτό όριο.



Εποχιακή διακύμανση φυτοφαρμάκων στο σημείο N-3 (τάφρος 66)

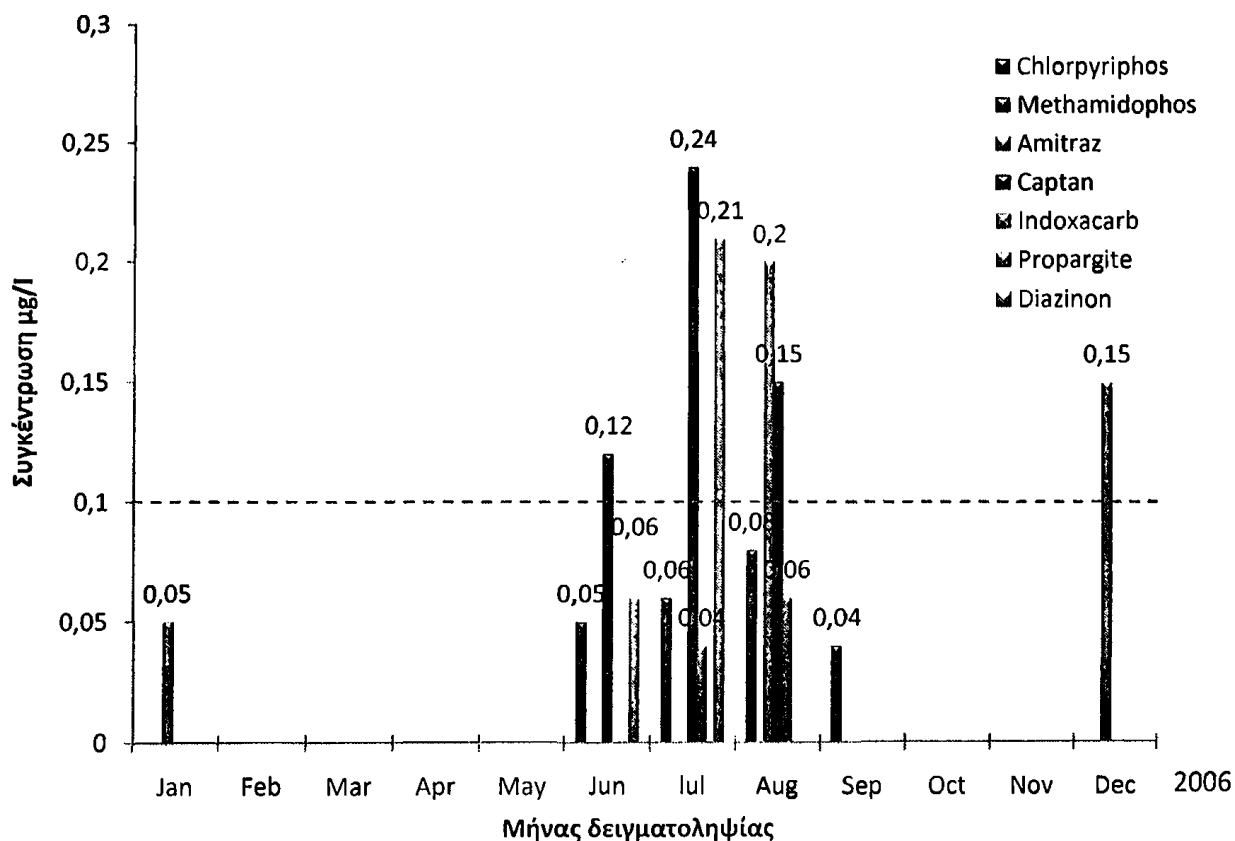


Σχήμα 6.15 Εποχιακή διακύμανση φυτοφαρμάκων στο σημείο N-3

Το N-4 σημείο στο χωριό Πρόδρομος ήταν και αυτό εξίσου σημαντικό καθώς ήταν ο πρώτος σταθμός στον Αλιάκμονα μετά την τάφρο 66, επομένως θα γινόταν αντιληπτή και η επιβάρυνση του ποταμού σε συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων προερχόμενες από την τάφρο 66. Πράγματι, σε σχέση με τον σταθμό N-2 υπάρχει σημαντική επιβάρυνση. Από τα συνολικά 14 φυτοφάρμακα που ανιχνεύτηκαν τα 6 είναι πάνω από το ανώτατο επιτρεπτό όριο. Τον Ιούνιο το Captan με συγκέντρωση 0,12 µg/l, τον μήνα Ιούλιο τα Captan και Diazinon με 0,24 µg/l και 0,21 µg/l αντίστοιχα, τον Αύγουστο τα Amitraz και Captan με 0,2 µg/l και 0,15 µg/l αντίστοιχα και τέλος τον Δεκέμβριο το Amitraz με 0,15 µg/l. Στους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο εξακολουθούμε να παρατηρούμε τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και τα περισσότερα φυτοφάρμακα ανά δείγμα, από 4 και τους δύο μήνες. Το Captan ανιχνεύτηκε με αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις τους καλοκαιρινούς μήνες, όπως και το Amitraz, ενώ το Chlorpyrifos συνεχίζει να ανιχνεύεται κάτω όμως από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια. Άξιο αναφοράς είναι η συγκέντρωση του Amitraz το μήνα Δεκέμβριο. Ο λόγος της ύπαρξής του οφείλεται πιθανόν όχι στην καλλιέργεια της ροδακινιάς, αλλά στη

συστηματική του χρήση, μέχρι εκείνη την χρονιά, στην καλλιέργεια βαμβακιού ή για προληπτική προνυμφική δράση στη ροδακινιά (Γιαννοπολίτης Κ.Ν., 1997).

Εποχιακή διακύμανση φυτοφαρμάκων στο σημείο N-4 (Πρόδρομος)

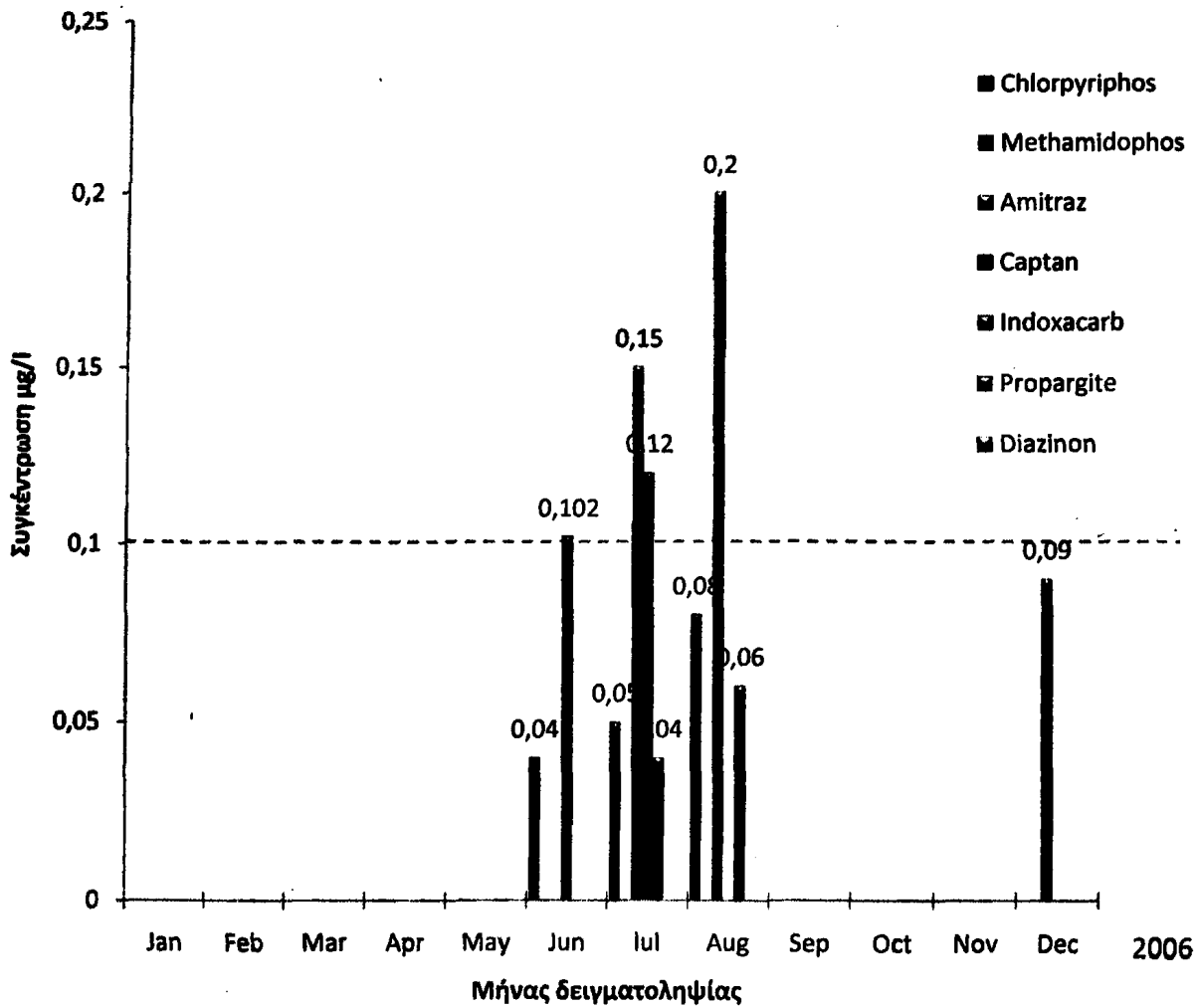


Σχήμα 6.16 Εποχιακή διακύμανση φυτοφαρμάκων στο σημείο N-4

Στο N-5 σημείο το οποίο ήταν στην γέφυρα της Αλεξάνδρειας ανιχνεύτηκαν συνολικά 10 φυτοφάρμακα από τα οποία 4 είχαν συγκεντρώσεις πάνω από το όριο των 0,1μg/l, το Captan τους μήνες Ιούνιο και Ιούλιο και το Amitraz τον Ιούλιο και Αύγουστο. Το Chlorpyrifos εξακολουθεί να ανιχνεύεται τους καλοκαιρινούς μήνες με μικρές όμως συγκεντρώσεις (0,04 , 0,05 και 0,08), ενώ το Captan ανιχνεύθηκε με συγκεντρώσεις 0,102 και 0,12 τους μήνες Ιούνιο και Ιούλιο. Το Amitraz ανιχνεύθηκε με συγκεντρώσεις 0,15 και 0,2 τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο ενώ με 0,09 μg/l τον Δεκέμβριο.



Εποχιακή διακύμανση φυτοφαρμάκων στο σημείο N-5 (Αλεξάνδρεια)

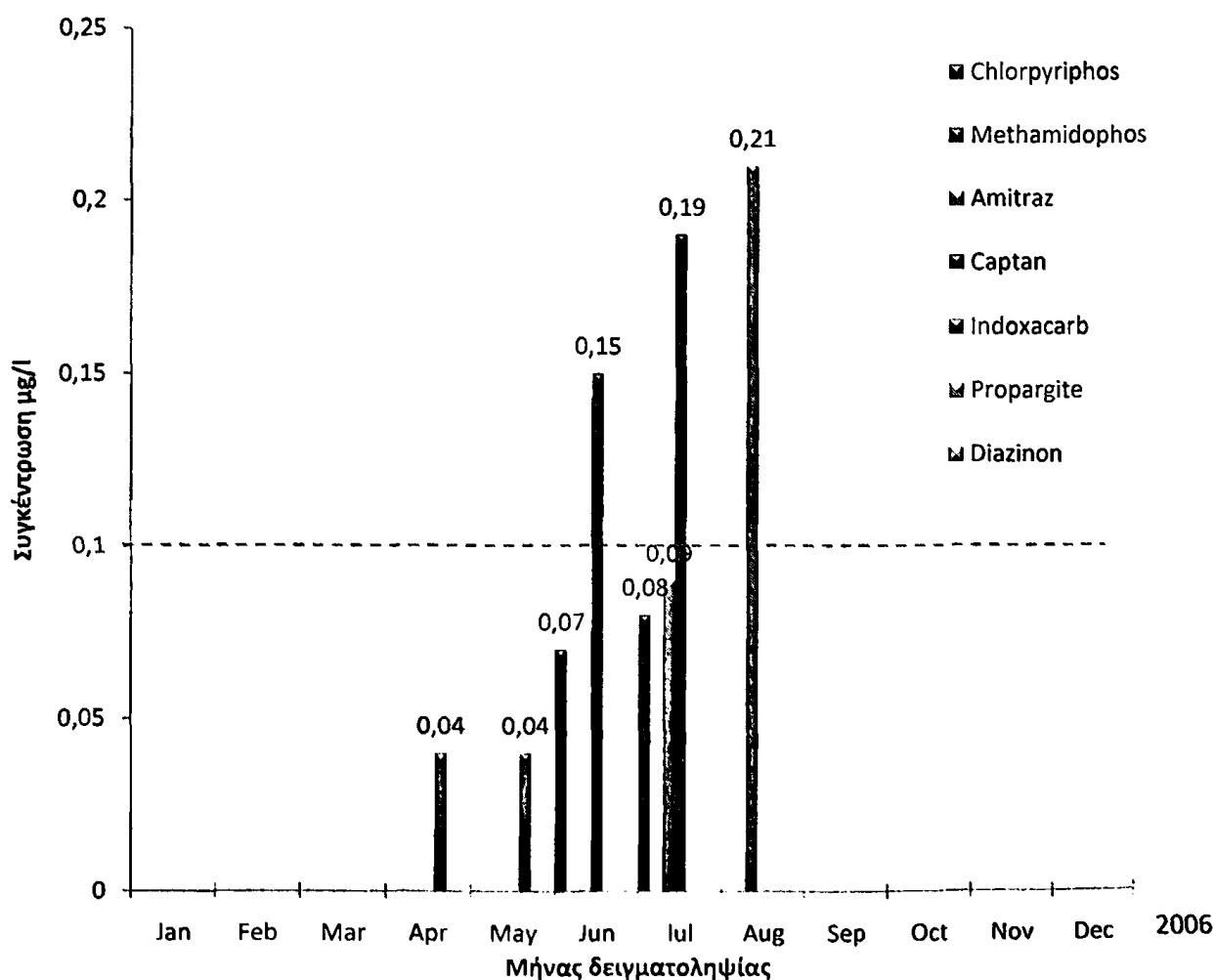


Σχήμα 6.17 Εποχιακή διακύμανση φυτοφαρμάκων στο σημείο N-5

Το N-6 σημείο ήταν στην Εθνική οδό Αθηνών – Θεσσαλονίκης, στη γέφυρα του Αλιάκμονα, στο ύψος του χωριού Κλειδί. Από τα 8 συνολικά φυτοφάρμακα που ανιχνεύτηκαν μόνο τα 3 είχαν συγκεντρώσεις πάνω από ανώτατο επιτρεπτό όριο και αυτά ήταν, το Captan τους μήνες Ιούνιο και Ιούλιο με συγκεντρώσεις 0,15 και 0,19 $\mu\text{g/l}$ και το Amitraz στην δειγματοληψία του Αυγούστου με συγκέντρωση 0,21 $\mu\text{g/l}$.

Το Chlorpyrifos για πρώτη φορά δεν ανιχνεύτηκε τον μήνα Αύγουστο σε αντίθεση με τους μήνες Ιούνιο και Ιούλιο με συγκεντρώσεις 0,07 και 0,08 $\mu\text{g/l}$ αντίστοιχα.

Εποχιακή διακύμανση φυτοφαρμάκων στο σημείο N-6 (Εθνική οδός)

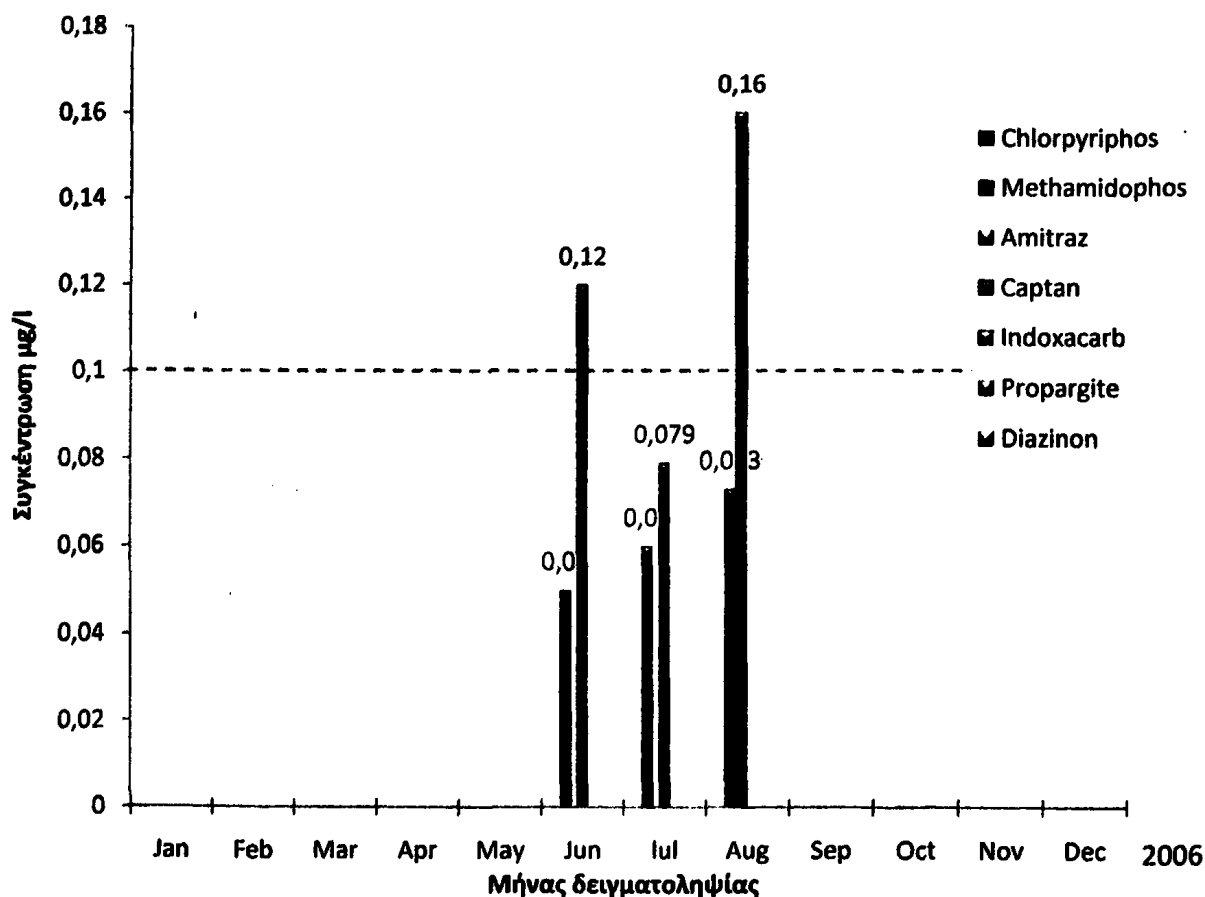


Σχήμα 6.18 Εποχιακή διακύμανση φυτοφαρμάκων στο σημείο N-6



Τέλος, στο N-7 σημείο δειγματοληψίας στις εκβολές του ποταμού, από τα συνολικά 6 φυτοφάρμακα που ανιχνεύτηκαν όλα τους καλοκαιρινούς μήνες, μόνο 2 είχαν συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 0,1 $\mu\text{g/l}$, το Captan με 0,12 $\mu\text{g/l}$ και το Amitraz με 0,16 $\mu\text{g/l}$. Οι συγκεντρώσεις του Chlorpyrifos για άλλο ένα σημείο ήταν σε χαμηλά επίπεδα, ενώ εκτός από αυτά τα τρία δεν ανιχνεύθηκε κανένα άλλο φυτοφάρμακο.

Εποχιακή διακύμανση φυτοφαρμάκων στο σημείο N-7 (Εκβολές)



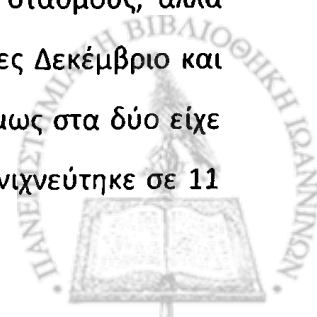
Σχήμα 6.19 Εποχιακή διακύμανση φυτοφαρμάκων στο σημείο N-7

6.8.3. Εποχιακή διακύμανση συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων.

Σημαντικοί παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται το χρονικό διάστημα που παρέρχεται από την εφαρμογή των φυτοφαρμάκων στις καλλιέργειες, μέχρι την ανίχνευσή τους στο ποτάμι, αποτελούν τα χαρακτηριστικά της λεκάνης απορροής (μέγεθος, υδρολογικοί παράμετροι, τύπος και μορφολογία εδαφών) και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των φυτοφαρμάκων (χρόνος ημιπεριόδου ζωής, διαλυτότητα στο νερό, συντελεστής προσρόφησης στο έδαφος κ.α.). Λόγω του μικρού σχετικά μεγέθους της λεκάνης απορροής στο νομό Ημαθίας, αναμένεται οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων στον Αλιάκμονα, να εμφανίζουν τις μέγιστες τιμές τους σχεδόν ταυτόχρονα με την περίοδο εφαρμογής στις καλλιέργειες (Ιούνιος – Αύγουστος) και στη συνέχεια να μειώνονται σε σύντομο χρονικό διάστημα (περίπου 1 μήνας).

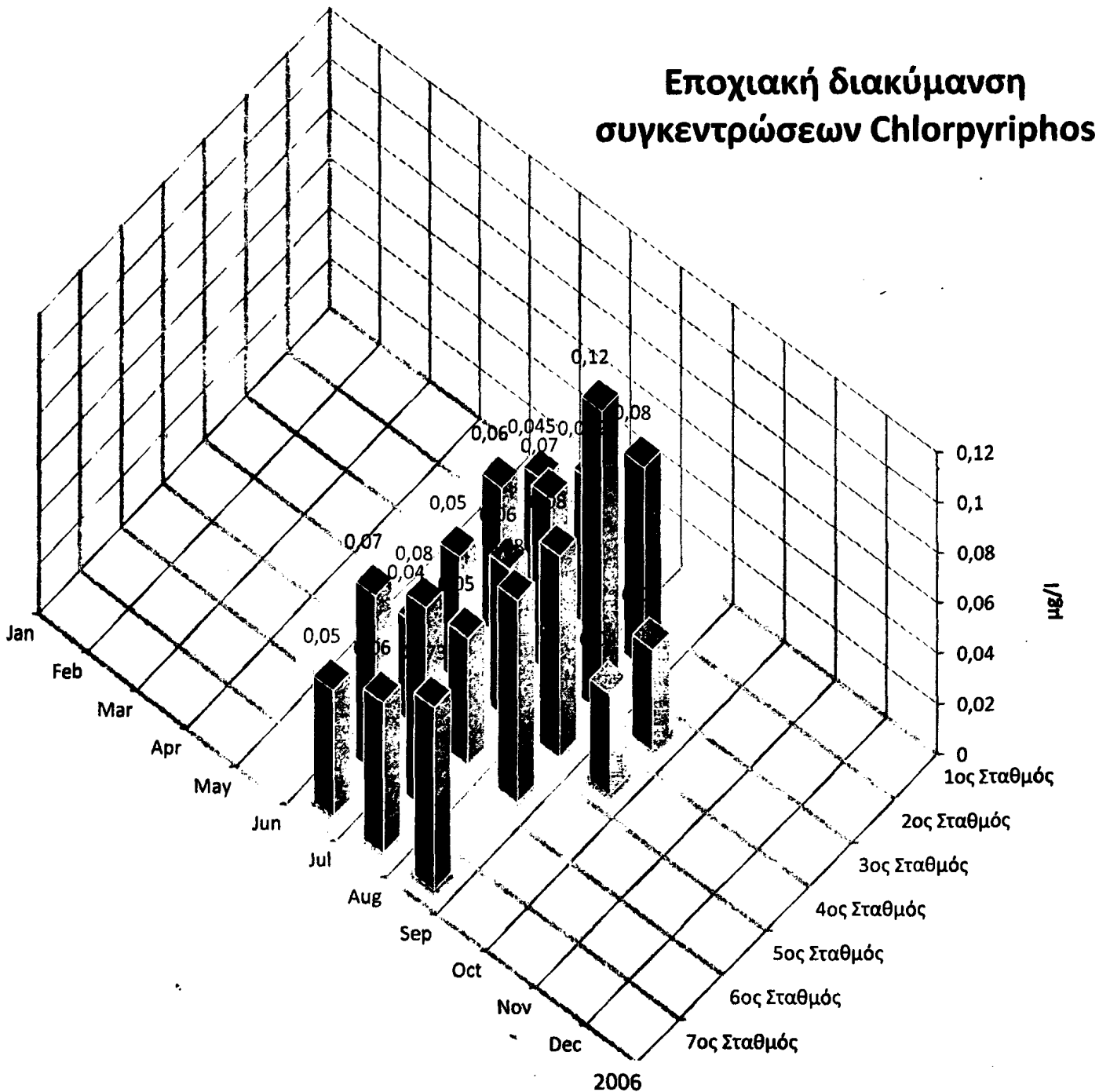
Πράγματι παρατηρήθηκε μια εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων που επιβεβαιώνει τη συσχέτιση της γεωργικής εργασίας και της υπολειμματικότητας των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον. Αναμενόμενες λοιπόν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις αλλά και ο μεγαλύτερος αριθμός ανιχνευόμενων φυτοφαρμάκων κατά τις Καλοκαιρινές δειγματοληψίες (21), όταν και ενυπάρχουν οι εντονότερες γεωργικές δραστηριότητες. Αντίθετα την ανοιξιιάτικη, φθινοπωρινή και χειμερινή περίοδο, καταγράφονται οι λιγότερες ανιχνεύσεις των φυτοφαρμάκων (6,4 και 7 αντίστοιχα), γεγονός που σχετίζεται με την μείωση των περισσότερων γεωργικών πρακτικών.

Από τα 23 φυτοφάρμακα που επιλέχθηκαν για να μελετηθούν στο υδάτινο οικοσύστημα του ποταμού Αλιάκμονα, ανιχνεύθηκαν τα 7 από αυτά, τα *Chlorpyrifos*, *Captan*, *Amitraz*, *Methamidophos*, *Indoxacarb*, *Propargite* και *Diazinon*. Η ανίχνευση των *Chlorpyrifos* και *Captan* στα περισσότερα δείγματα ήταν αναμενόμενη καθώς χρησιμοποιούνται ευρέως στις καλλιέργειες ροδάκινων. 2 από τα επτά φυτοφάρμακα ανιχνεύτηκαν μόνο στο σταθμό N-3 (τάφρος 66) κατά τους καλοκαιρινούς μήνες και αυτά ήταν τα *Methamidophos* και *Propargite*. Αντιθέτως το *Amitraz* μετρήθηκε με μεγάλες συγκεντρώσεις τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο στους περισσότερους σταθμούς, αλλά ενδιαφέρον έχουν και οι συγκεντρώσεις του κατά τους χειμερινούς μήνες Δεκέμβριο και Ιανουάριο. Το *Diazinon* ανιχνεύτηκε μόνο σε τρία από τα 84 δείγματα όμως στα δύο είχε αρκετά μεγάλη συγκέντρωση (0,21 και 0,15 $\mu\text{g/l}$). Τέλος το *Indoxacarb* ανιχνεύτηκε σε 11



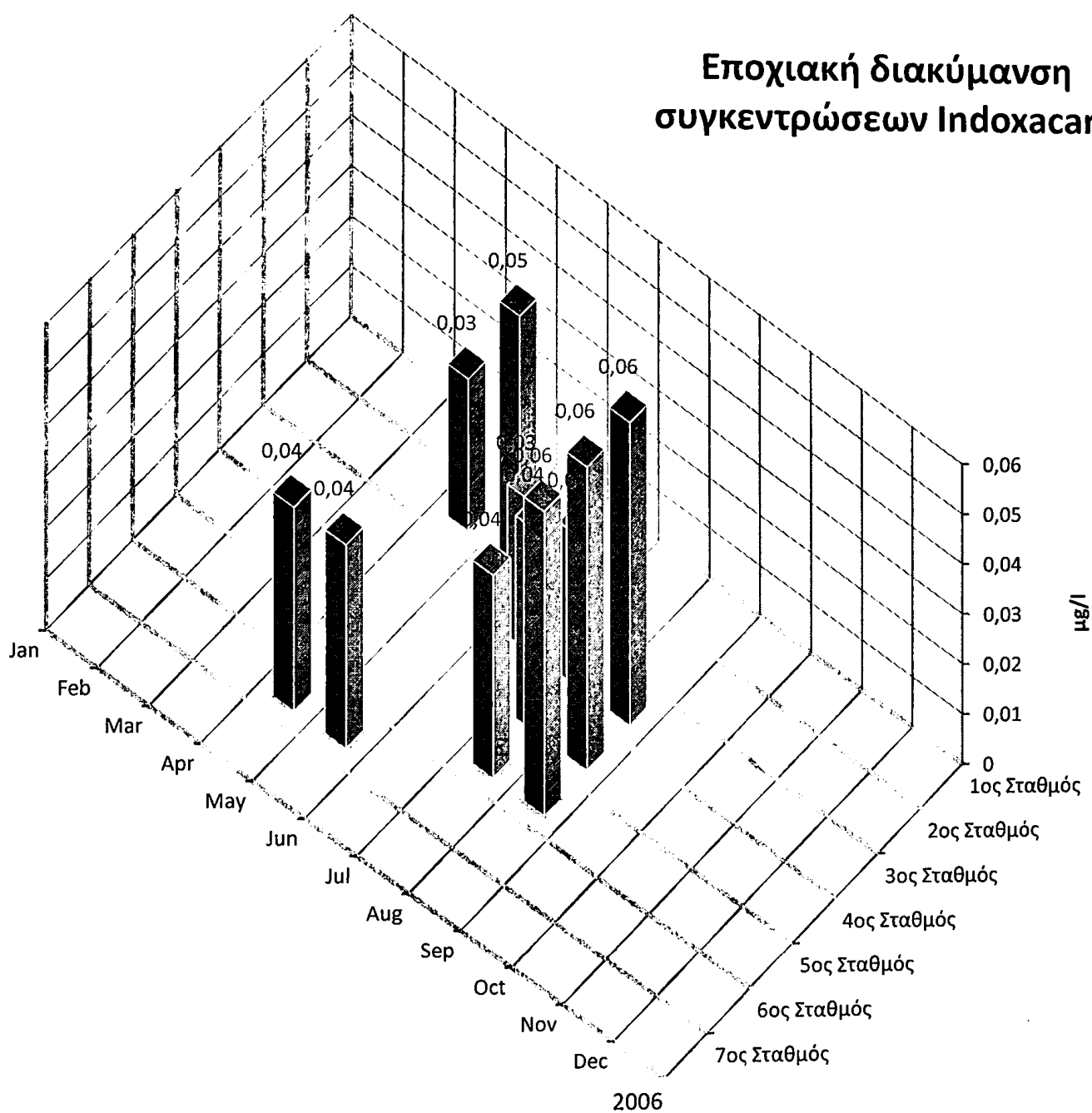
συνολικά δείγματα, σε όλα όμως με πολύ μικρές συγκεντρώσεις που οφείλονται στη μεγάλη διαλυτότητα που έχει στο νερό.

Στις παρακάτω γραφικές παραστάσεις καταδεικνύονται οι εποχιακές διακυμάνσεις ανά φυτοφάρμακο σε κάθε σταθμό δειγματοληψίας.



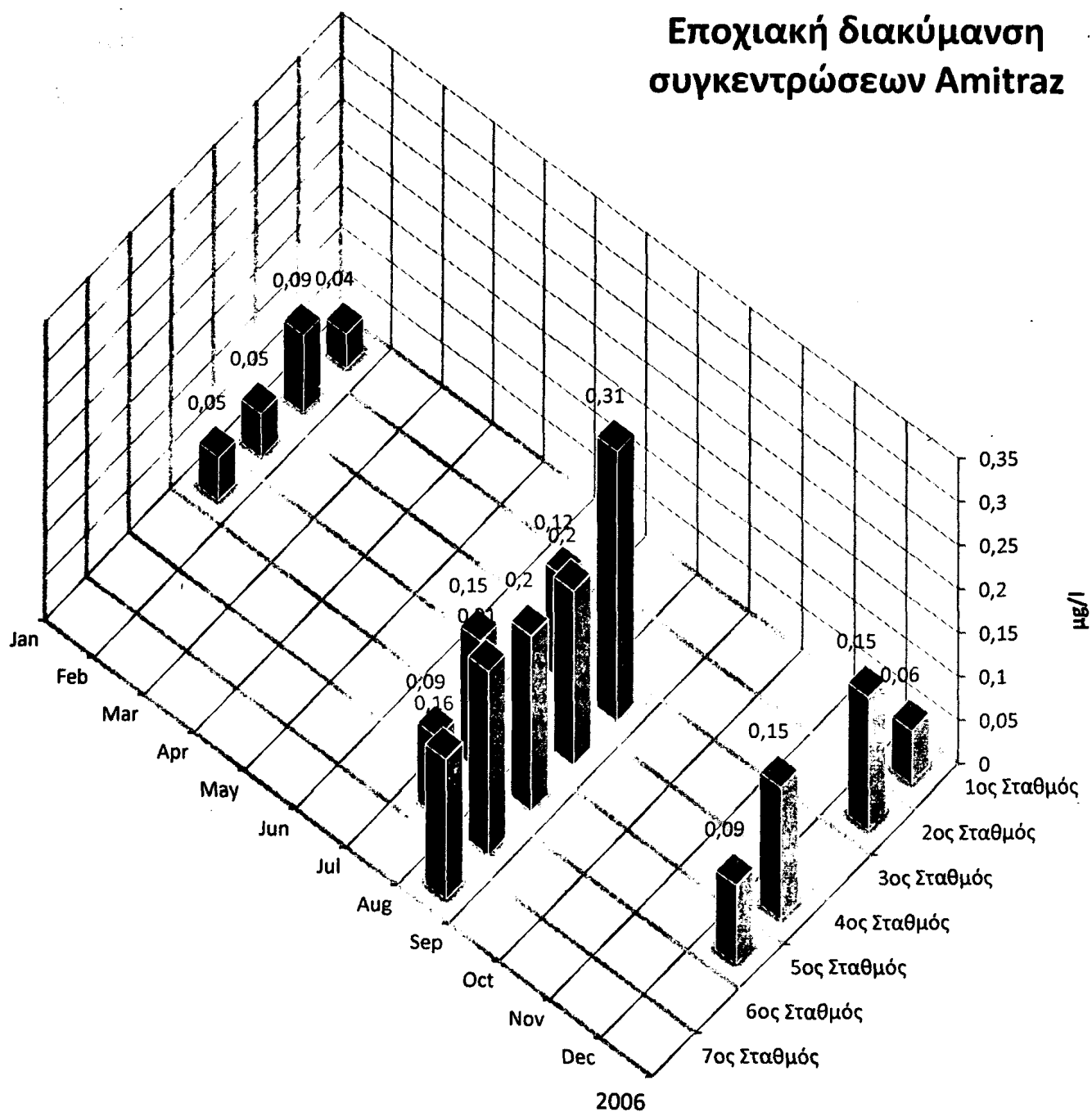
Σχήμα 6.20 Εποχιακή διακύμανση Chlorpyrifos

Εποχιακή διακύμανση συγκεντρώσεων Indoxacarb



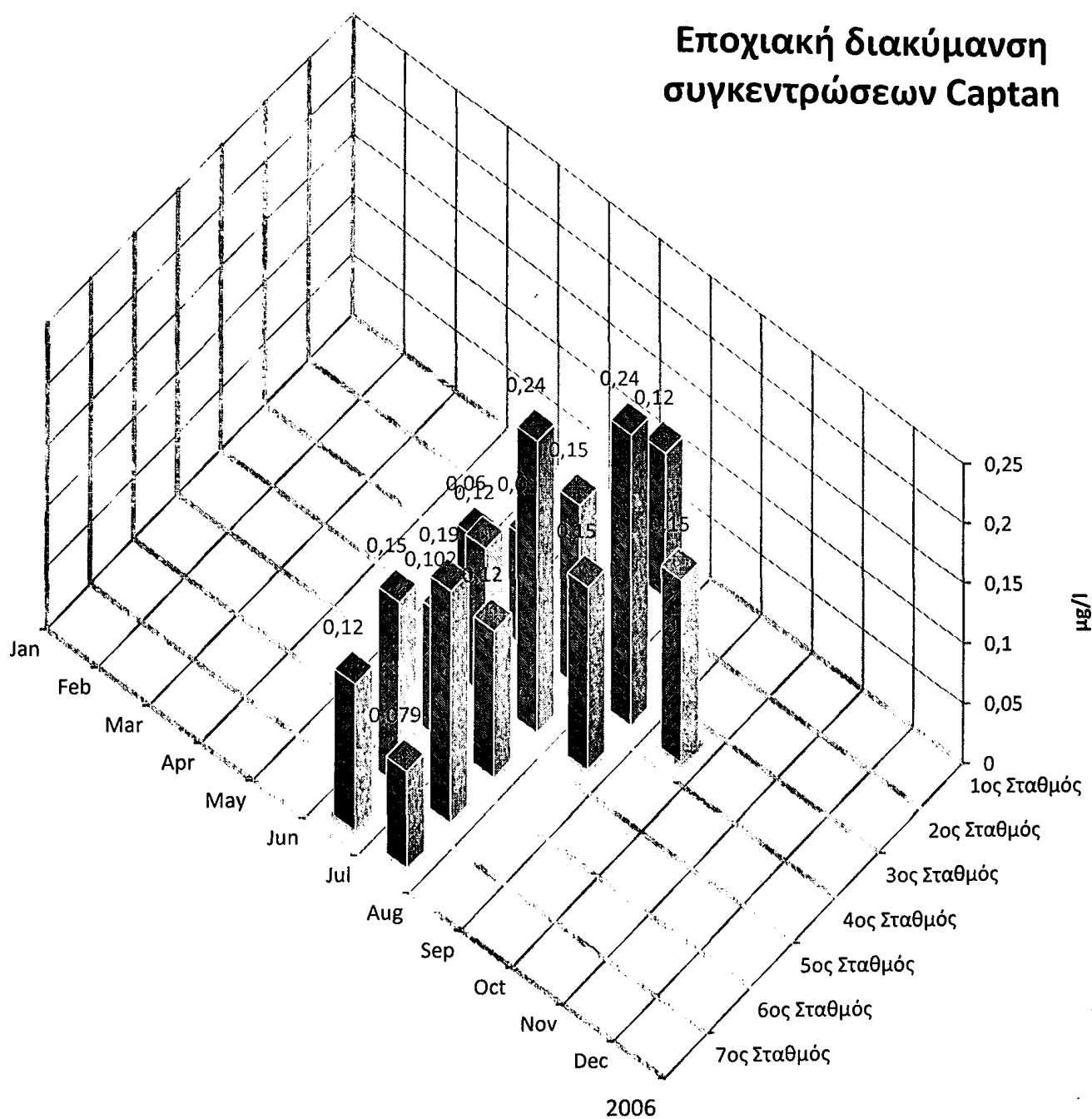
Σχήμα 6.21 Εποχιακή διακύμανση Indoxacarb





Σχήμα 6.22 Εποχιακή διακύμανση Amitraz

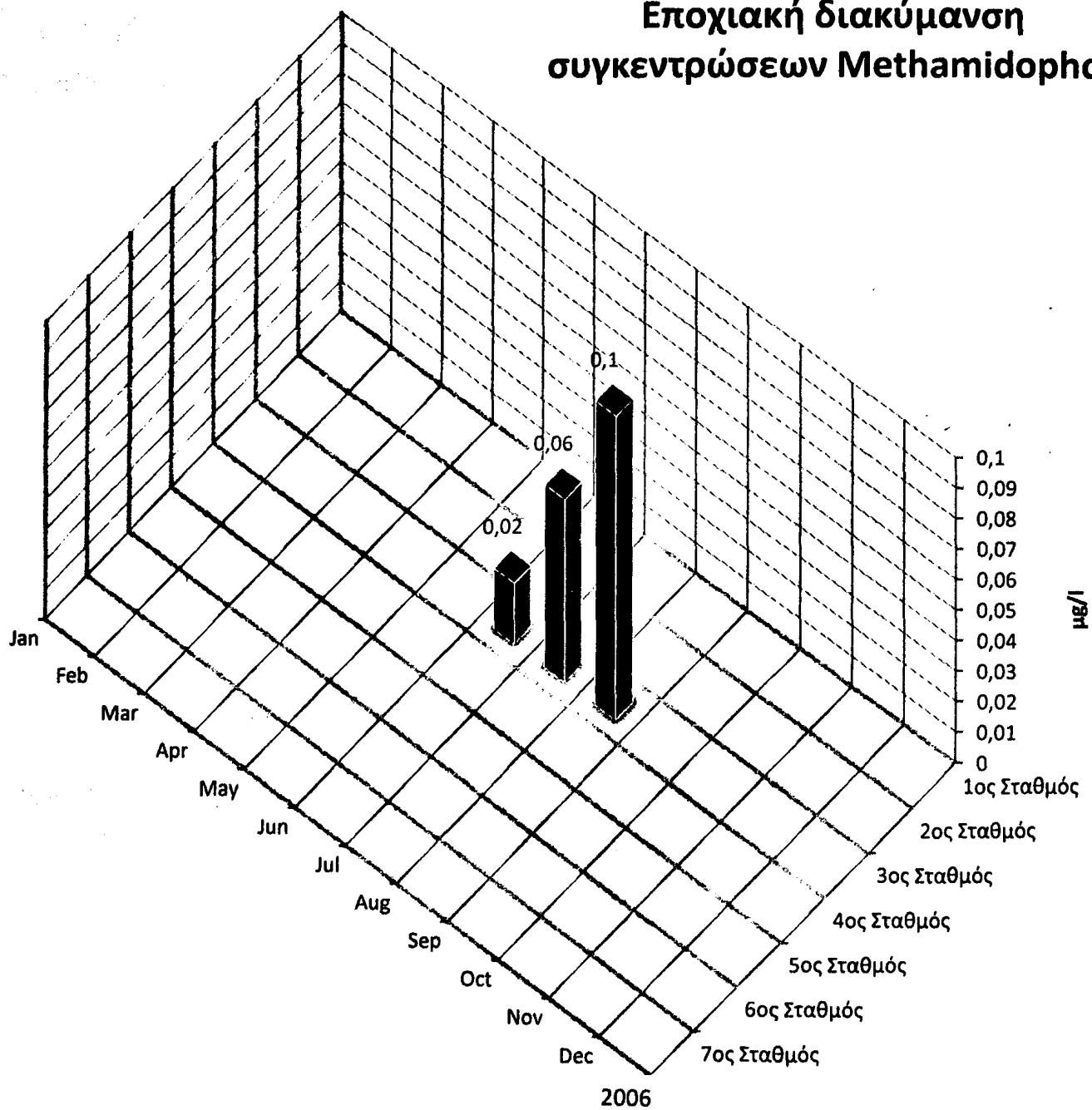
Εποχιακή διακύμανση συγκεντρώσεων Captan



Σχήμα 6.23 Εποχιακή διακύμανση Captan

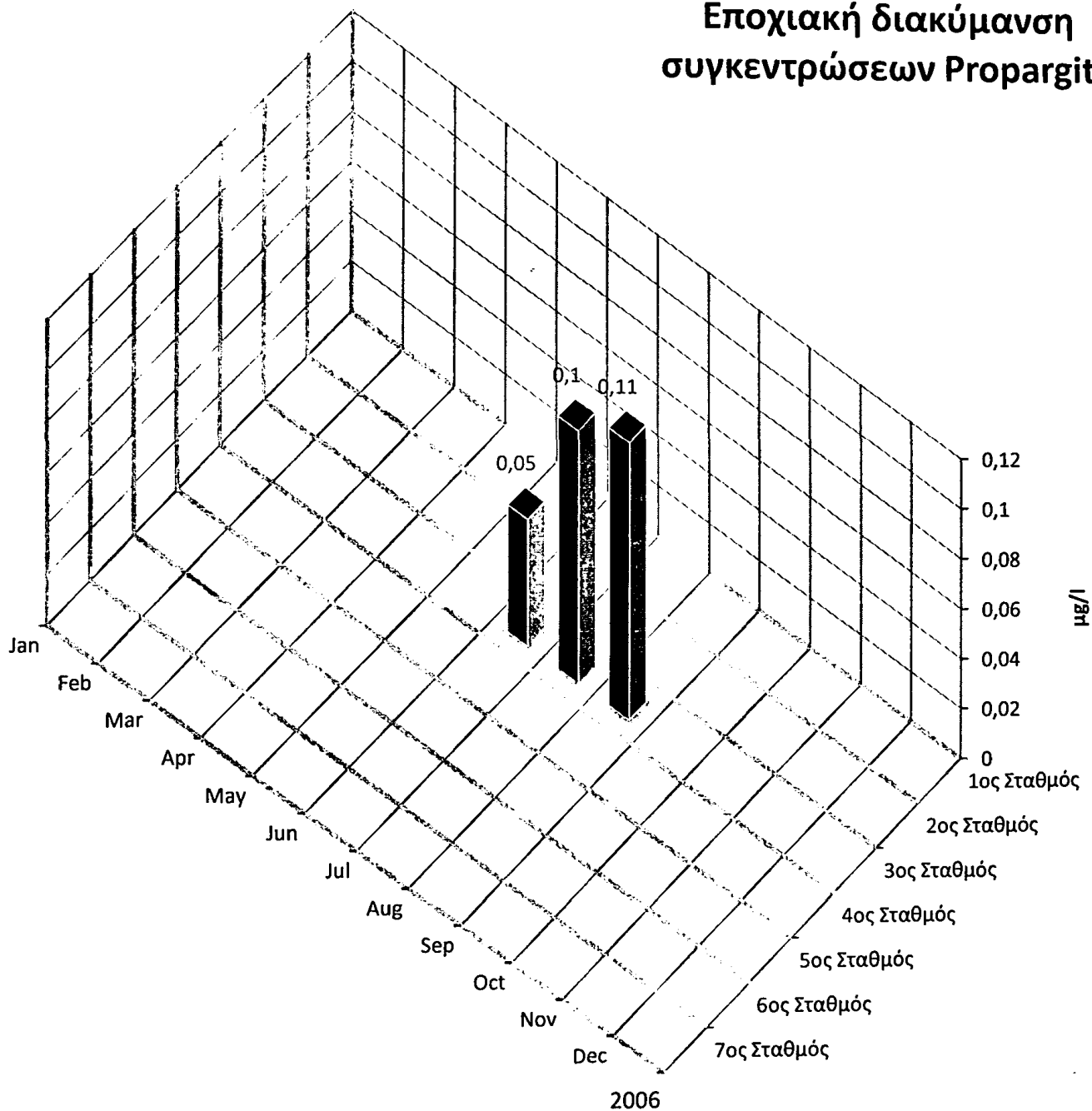


Εποχιακή διακύμανση συγκεντρώσεων Methamidophos



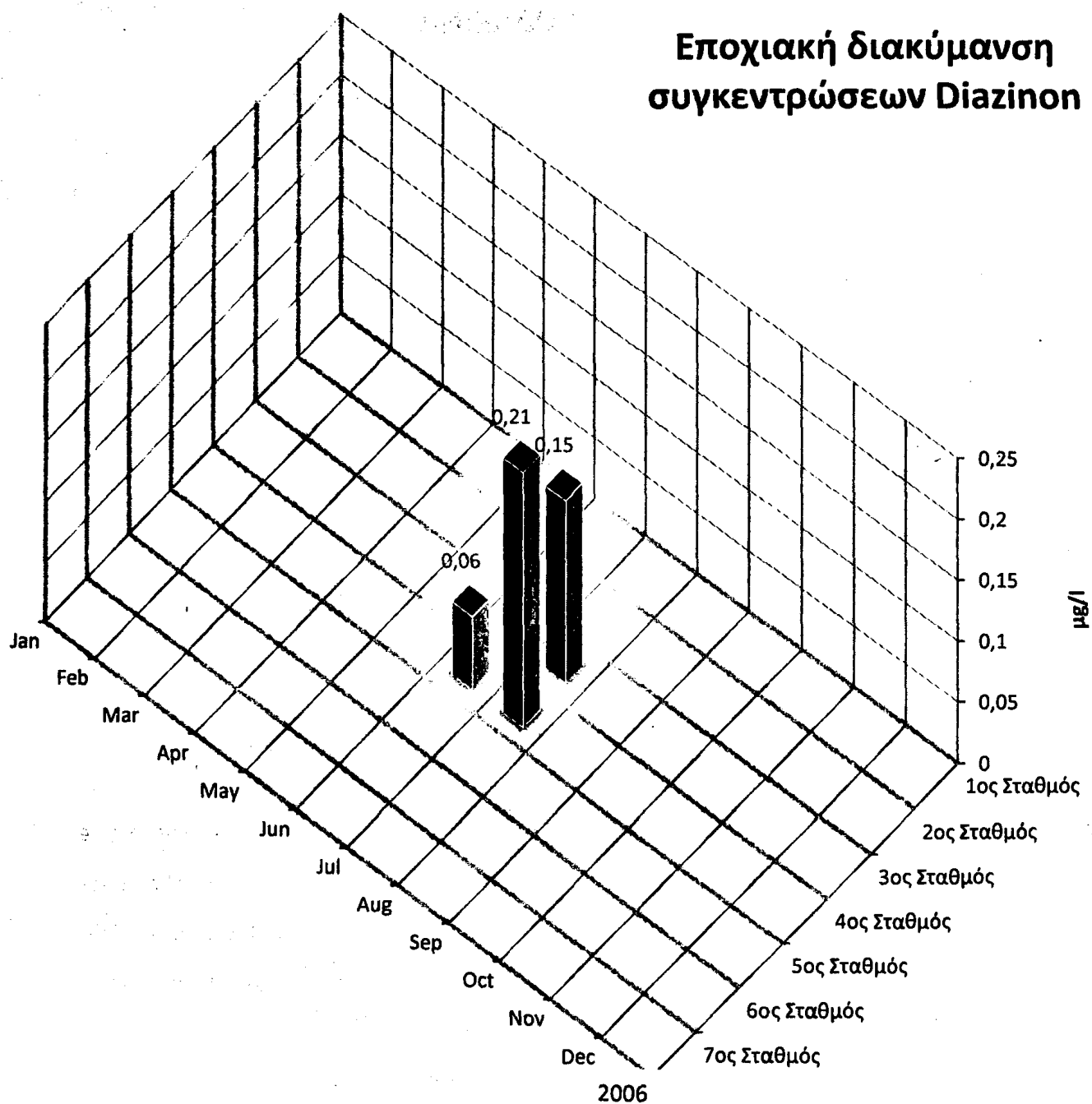
Σχήμα 6.24 Εποχιακή διακύμανση Methamidophos

Εποχιακή διακύμανση συγκεντρώσεων Propargite



Σχήμα 6.25 Εποχιακή διακύμανση Propargite





Σχήμα 6.26 Εποχιακή διακύμανση Diazinon

7. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΥΓΡΗΣ – ΣΤΕΡΕΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΤΑ ΡΟΔΑΚΙΝΑ

Σε προηγούμενη ενότητα της παρούσας εργασίας έγινε σαφής η σπουδαιότητα της καλλιέργειας του ροδάκινου και η σημασία που έχει η εφαρμογή της ολοκληρωμένης διαχείρισης τόσο για τον καταναλωτή όσο και για την οικονομική βιωσιμότητα της καλλιέργειας και κατ' επέκταση των παραγωγών. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παραθέτουμε τα αποτελέσματα του ετήσιου ελέγχου σε δείγματα νωπών ροδάκινων από περιοχές του νομού Ημαθίας. Ο συνολικός αριθμός των δειγμάτων ήταν 105 και προέρχονταν από ολοκληρωμένη διαχείριση παραγωγής.

7.1 Πλεονεκτήματα συσκευής εκχύλισης δια της στερεής φάσης (Solid Phase Extraction, SPE)

Οι τιμές ανάκτησης για τα πολικά υπολείμματα, συμπεριλαμβανομένων των καρβαμιδικών φυτοφάρμακων και τις θειουρείες είναι υψηλότερες και λιγότερο ευμετάβλητες με τους ENVI – Carb μικροστήλες υγρής στερεής εκχύλισης απ' ότι με τους C8 ή C18 με βάση τη σιλικόνη μικροστήλες. Οι ENVI – Carb μικροστήλες είναι πιο αποτελεσματικοί στο καθάρισμα δείγματος για περισσότερα από 200 οργανοχλωριωμένα, οργανοφωσφορικά, αζωτούχα και ανθρακούχα ζιζανιοκτόνα, από πολλά φρούτα και λαχανικά (Charut et al, 1988).

Σχετικά με την παραδοσιακή απόσταξη υγρού – υγρού ή την υγρή-στερεή εκχύλιση με C8 ή C18, οι μικροστήλες SPE που περιέχουν ENVI – Carb με βάση τον άνθρακα, παρέχουν μεγαλύτερη, πιο ομοιόμορφη ανάκτηση πολικών αναλυτών και συγκρίσιμα αποτελέσματα για λιγότερο πολικά σύνθετα (T.G. Danis et al, 2002).



Φυσικά Χαρακτηριστικά των Συσκευασιών ENVI – Carb Άνθρακα και SPE με βάση τη Σιλικόνη

ENVI – Carb Άνθρακας

C8 & C18 Τροποποιημένη σιλικόνη

Διαγράφεται μαύρος ο άνθρακας	Ζελ σιλικόνης τροποποιημένο
Υδρόφοβο	υδρόφοβο
Ακανόνιστα σωματίδια, 40-100 μm	ακανόνιστα σωματίδια 40-60 μm
Μη πορώδες	πορώδες (60-300 $\text{\AA}^0$)
Επιφάνεια : 100 m^2/g	επιφάνεια: 400-600 m^2/g

7.2 Εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction – SPE)

Η εκχύλιση δια της στερεής φάσης είναι τα τελευταία χρόνια η πιο δημοφιλής μέθοδος προκατεργασίας δειγμάτων από φρούτα (T.G. Danis et al, 2002) (Fillion et al, 1995) .

1. Ομογενοποιούμε 25g ψιλοκομμένο δείγμα (πχ, πολυμίξερ, ημιταχύτητα, 5 λεπτά) με 50 ml ακετονιτρίλιο
2. Προσθέτουμε 5g χλωριούχο νάτριο. Ομογενοποιούμε ξανά για περίπου 10 λεπτά.
3. 13 ml από την φάση του ακετονιτρίλιου διαβιβάζονται σε ενεργοποιημένη (5 ml ακετονιτρίλιου) μικροστήλη ENVI – 18 SPE.
4. Το δείγμα εξατμίζεται περίπου ως τον όγκο των 2 ml.
5. Το δείγμα αφυδατώνεται με προσθήκη θειικού νατρίου.
6. Το δείγμα μεταφέρεται σε μία ενεργοποιημένη μικροστήλη (5ml acetonitrile : toluene, 3:1) ENVI – Carb SPE (6ml σωλήνας, 500 mg συσκευασία) και εκπλύνεται με 10ml μίγματος ακετονιτρίλιο:τολουόλιο (3:1).
7. Το δείγμα εξατμίζεται περίπου μέχρι ξηρού με άζωτο
8. Επαναδιαλύεται σε 1ml ακετονιτρίλιου που αναλύεται από χρωματογραφία αερίου.

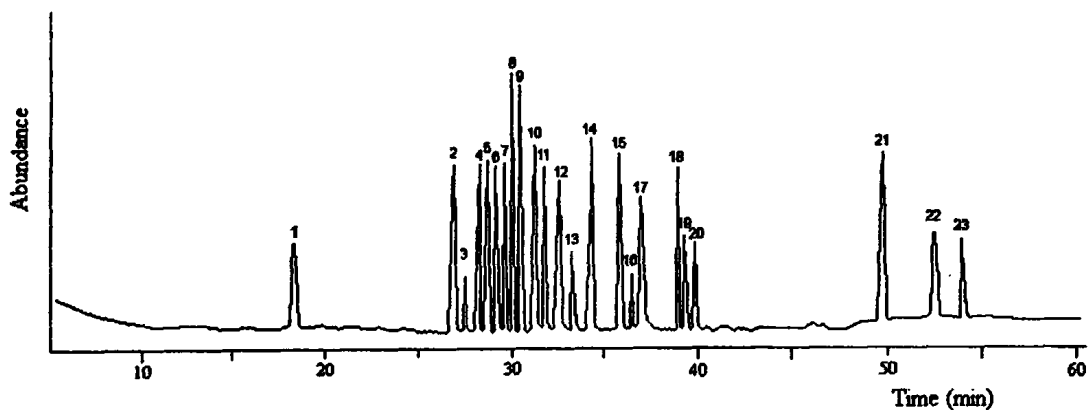
7.3. Χρωματογραφικές συνθήκες GC-MS

Για την ταυτοποίηση των ενώσεων χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριου χρωματογράφου Shimadzu (Κιότο Ιαπωνίας) QP 5050A εφοδιασμένος με φασματογράφο μάζας. Χρησιμοποιήθηκε με μια MDN – 5S τριχοειδή στήλη πυριτίου 30m x 0,32 mm (SUPELCO, Bellefonte USA). Η ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε ανάλυση ήταν 5μl σε splitless mode. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο με ροή 1,5 mL / min (87,5kPa). Εύρος μαζών 45 έως 400 m/z και ταχύτητα ανάλυσης 1000 amu/sec. Η τάση στο multiplier ήταν 1200V. Η θερμοκρασία έγχυσης ήταν 220 °C.

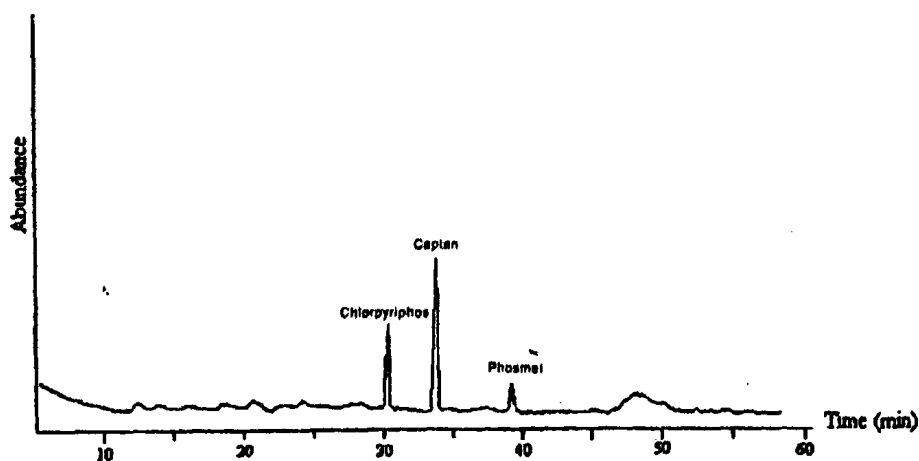
Η στήλη προγραμματίστηκε από τους 50 °C στους 160 °C (10 λεπτά) στους 5 °C/ λεπτό (πρώτο βήμα) και από τους 160 °C στους 250 °C (20 λεπτά) στους 15 °C/ λεπτό (τελικό βήμα).

Η καταγραφή ενός ιόντος ανά ουσία (Selected ion Monitoring, SIM) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ενώσεων (Charut, 1988) (BS, 1990) (Fillion, 1995). Ο **πίνακας 7.1** περιλαμβάνει τους χρόνους έκλυσης και τα επιλεγμένα ιόντα ανά φυτοφάρμακο. Στο **σχήμα 7.1** δίνεται ένα τυπικό GC-MS χρωματογράφημα των 23 φυτοφαρμάκων για τα οποία γίνεται ο έλεγχος ενώ στο **σχήμα 7.2** παρουσιάζεται ένα χρωματογράφημα δείγματος ροδάκινων ολοκληρωμένης καλλιέργειας στο οποίο ανιχνεύθηκαν τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα chlorpyrifos και phosmet.





Σχήμα 7.1. Τυπικό GC-MS χρωματογράφημα του συνόλου των ενώσεων που ανιχνεύονται: 1.Methamidophos 2.Dimethoate 3.Diazinon 4.Chlorothalonil 5.Chlorpyrifos-Methyl 6.Parathion-Methyl 7.Malathion 8.Chlorpyrifos 9.Fenthion 10.Dicofol 11.Penconazole 12.Captan 13.Methidathion 14.Myclobutanil 15.Ethion 16.Propargite 17.Tebuconazole 18.Bifethrin 19.Phosmet 20.Phosalone 21.Amitraz 22.Indoxacarb 23.Deltamethrin



Σχήμα 7.2. GC-MS χρωματογράφημα δείγματος ροδάκινου που ανιχνεύθηκαν *Chlorpyrifos* *Captan* και *Phosmet*.

Πίνακας 7.1 χρόνοι κατακράτησης και επιλεγμένα ιόντα ανά φυτοφάρμακο

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ	Χρόνος συγκράτησης (min)	Επιλεγμένα Ιόντα m/z ions
Methamidophos	18,00	94, 141, 79
Dimethoate	28,27	87, 93 125, 229
Diazinon	28,77	179, 137, 152, 304
Chlorothalonil	29,08	266, 229, 264, 268
Chlorpyrifos-Methyl	29,81	286, 109, 125, 288
Parathion-Methyl	29,94	263, 109, 125
Malathion	30,45	173, 93, 125, 127
Chlorpyrifos	30,66	97, 197, 314
Fenthion	30,77	278, 109, 125, 169
Dicofol	31,08	139, 111, 251, 253
Penconazole	31,52	248, 159, 161, 250
Captan	31,90	79, 107, 117, 149
Methidathion	32,10	145, 85, 93, 125
Myclobutanil	32,99	179, 150, 288
Ethion	33,99	231, 125, 153, 384
Propargite	35,50	135, 173, 250
Tebuconazole	35,96	250, 83, 125
Bifethrin	36,90	181, 165, 166, 182
Phosmet	37,38	160, 104, 133
Phosalone	39,04	367, 121, 182, 184
Amitraz	49,45	121, 132, 147, 162
Indoxacarb	53,23	150, 203, 527
Deltamethrin	54,06	181, 253, 172, 208



7.4. Προτυποποίηση καμπύλων

Τα πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για την καμπύλη αναφοράς δημιουργήθηκαν ως εξής: σε δείγματα ροδάκινων με μη ανιχνεύσιμες ποσότητες φυτοπροστατευτικών ενώσεων (“τυφλά δείγματα”) προστέθηκαν συγκεκριμένες ποσότητες των ενώσεων από τα πρότυπα διαλύματα των 100 mg/L ώστε να προκύψουν δείγματα με συγκεντρώσεις 1, 0,5, 0,1, 0,05 και 0,025 mg/Kg και αναλύθηκαν όπως ακριβώς και τα άγνωστα δείγματα, σε πέντε επίπεδα επαναλήψεων. Τα επίπεδα των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα δείγματα προσδιορίστηκαν με βάση τη καμπύλη αναφοράς, που προερχόταν από τα 5 πρότυπα, τα οποία αναλύθηκαν σε ταυτόχρονη διαδικασία επεξεργασίας δείγματος και ανάλυσης.

7.5. Πειράματα ανάκτησης

Η απόδοση (% ανάκτηση) και το όριο ανίχνευσης (LOD) της μεθόδου προετοιμασίας των δειγμάτων προσδιορίστηκε με τα πειράματα ανάκτησης. Το όριο ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD), εκφράζει την απόκριση του ανιχνευτή στη μικρότερη ποσότητα δείγματος που μπορεί να ανιχνευθεί. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε τρεις επαναλήψεις με προσθήκη σταθερών ποσοτήτων των συγκεκριμένων ενώσεων σε ομογενοποιημένα δείγματα. Συγκεκριμένα σε “τυφλά δείγματα” βάρους 50 gr προστέθηκαν σταθερές ποσότητες των ενώσεων από τα αντίστοιχα πρότυπα διαλύματα ώστε να προκύψουν τελικά δείγματα με συγκεντρώσεις 2,1, 0,5 mg/Kg. Στη συνέχεια η ανάκτηση των ενώσεων προσδιορίστηκε με χρήση των μεθόδων που περιγράφηκαν.

7.6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.6.1 Πειραματικά αποτελέσματα ανάκτησης ενώσεων και όρια ανίχνευσης

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων ανάκτησης δίνονται στον πίνακα 5.2 όπου αναφέρονται οι μέσες τιμές από τρεις διαφορετικές μετρήσεις με συγκεντρώσεις 2,1, και 0,5 mg/Kg Τα ποσοστά ανάκτησης της συγκεκριμένης μεθόδου κυμαίνονται από 85% μέχρι 110%.

Πίνακας 7.2. % Ανακτήσεις επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε GC-MS και LOD

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ	% ΑΝΑΚΤΗΣΗ	LOD μg/Kg	ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ	% ΑΝΑΚΤΗΣΗ	LOD μg/Kg
Methamidophos	81	0,011	Captan	95	0,009
Dimethoate	104	0,01	Methidathion	98	0,02
Diazinon	94	0,01	Myclobutanil	104	0,011
Chlorothalonil	92	0,008	Ethion	103	0,0094
Chlorpyrifos-Methyl	95	0,009	Propargite	101	0,021
Parathion-Methyl	97	0,009	Tebuconazole	99	0,009
Malathion	88	0,0072	Bifethrin	99	0,0092
Chlorpyrifos	102	0,0068	Phosmet	95	0,009
Fenthion	88	0,007	Phosalone	102	0,008
Dicofol	97	0,011	Amitraz	90	0,009
Penconazole	91	0,008	Indoxacarb	103	0,012
			Deltamethrin	86	0,015



7.6.2 Αποτελέσματα αναλύσεων υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε νωπά ροδάκινα

Στον πίνακα 7.3 φαίνονται ο συνολικός αριθμός δειγμάτων που ανιχνεύθηκαν υπολείμματα, ανά φυτοφάρμακο, οι μέσες συγκεντρώσεις (ppm) καθώς και τα Ευρωπαϊκά μέγιστα όρια [EU MRLs (μg/Kg)]

Πίνακα 7.3 Αριθμός ανιχνεύσεων, μέσες συγκεντρώσεις και EU MRLs

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ	Αριθμός ανιχνεύσεων (N)	Μέση συγκέντρωση (ppm)	EU MRLs (μg/Kg)
Chlorpyrifos	46	0,036	0,20
Tebuconazole	10	0,032	1,00
Chlorothalonil	5	0,03	1,00
Phosmet	7	0,05	0,1
Captan	23	0,09	2,00
Malathion	4	0,05	0,50
Diazinon	5	0,02	0,02
Bifethrin	7	0,03	0,20
Propargite	2	0,04	-
Indoxacarb	1	0,06	-

Από τα 23 φυτοφάρμακα που ήταν εγκεκριμένα για την ολοκληρωμένη καλλιέργεια της ροδακινιάς ανιχνεύτηκαν συνολικά 10.

Οι ενώσεις που ανιχνεύθηκαν ήταν οι Chlorpyrifos, Tebuconazole, Chlorothalonil, Phosmet, Captan, Malathion, Diazinon, Bifethrin, Propargite και Indoxacarb

Το Chlorpyrifos ήταν η ένωση που ανιχνεύτηκε σχεδόν στα μισά δείγματα, 46 στον αριθμό, όλα όμως ήταν κάτω από τα EU MRLs. Ακολούθησε το Captan με 23 θετικά δείγματα και το Tebuconazole με 10 θετικά δείγματα.

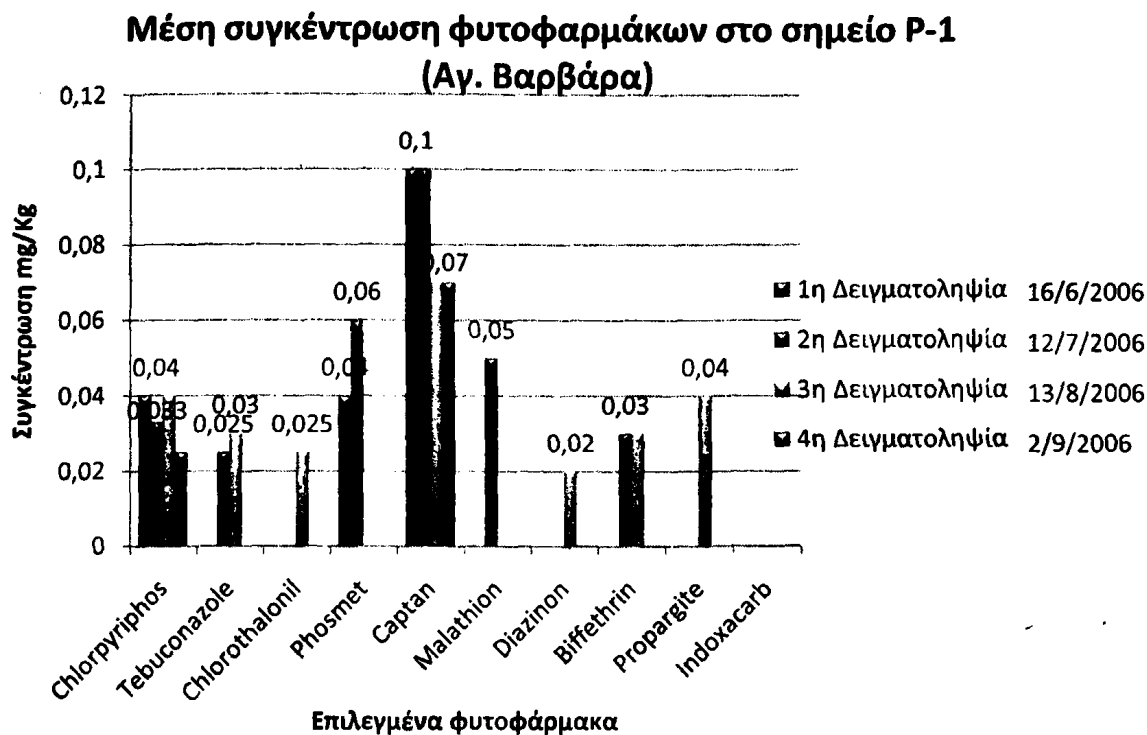
Σε σχέση με προηγούμενη εργασία σε ροδάκινα ολοκληρωμένης διαχείρισης (T.Danis et al, 2002) (I. N. Tsakiris et al, 2004) παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρχαν κατάλοιπα Methamidophos ενώ οι συγκεντρώσεις του Chlorpyrifos ήταν σημαντικά μειωμένες.

7.7. Αποτελέσματα δειγματοληψιών ανά σημείο

Το σημείο P-1 (Αγ. Βαρβάρα) ήταν το εγγύτερο στο φράγμα «Αγία Βαρβάρα» της ΔΕΗ, 1km από το σημείο που ξεκινά ο Αλιάκμονας τη ροή του προς τον κάμπο της Ημαθίας. Ο Γεωργικός Συνεταιρισμός Αγίας Βαρβάρας, του Δήμου «Αποστόλου Παύλου», όπου επαγόταν ο παραγωγός στον οποίο ανήκει η καλλιέργεια, εφαρμόζει από το 2004 στο 100% των παραγωγών της, την ολοκληρωμένη διαχείριση. Η καλλιέργεια του παραγωγού ήταν έκταση 50 στρέμματα (μικτά) και τα 35 από αυτά βρίσκονταν παραπλεύρως του ποταμού, ενώ τα υπόλοιπα 15 στρέμματα σε απόσταση όχι μεγαλύτερη των 500 μέτρων από αυτόν. Οι ενώσεις που ανιχνεύθηκαν χρησιμοποιούνται όλες στην ολοκληρωμένη παραγωγή. Ανιχνεύτηκαν σε σύνολο 28 δειγμάτων τα: Chlorpyrifos, Tebuconazole, Chlorothalonil, Phosmet, Captan, Malathion, Diazinon, Bifethrin και Propargite.

Από όλα τα φυτοφάρμακα μόνο οι συγκεντρώσεις του Diazinon ήταν ίσες με τα EU MRLs. Όλες οι άλλες συγκεντρώσεις ήταν αισθητά χαμηλότερα από τα EU MRLs. Συνολικά, σε σχέση με τα άλλα σημεία, ήταν το πιο επιβαρημένο σε υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Στο **σχήμα 7.3** φαίνεται η μέση συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων που ανιχνεύτηκαν στο σημείο P-1 στις τέσσερις δειγματοληψίες και στα 7 δείγματα που συλλέχτηκαν σε κάθε μία από αυτές.



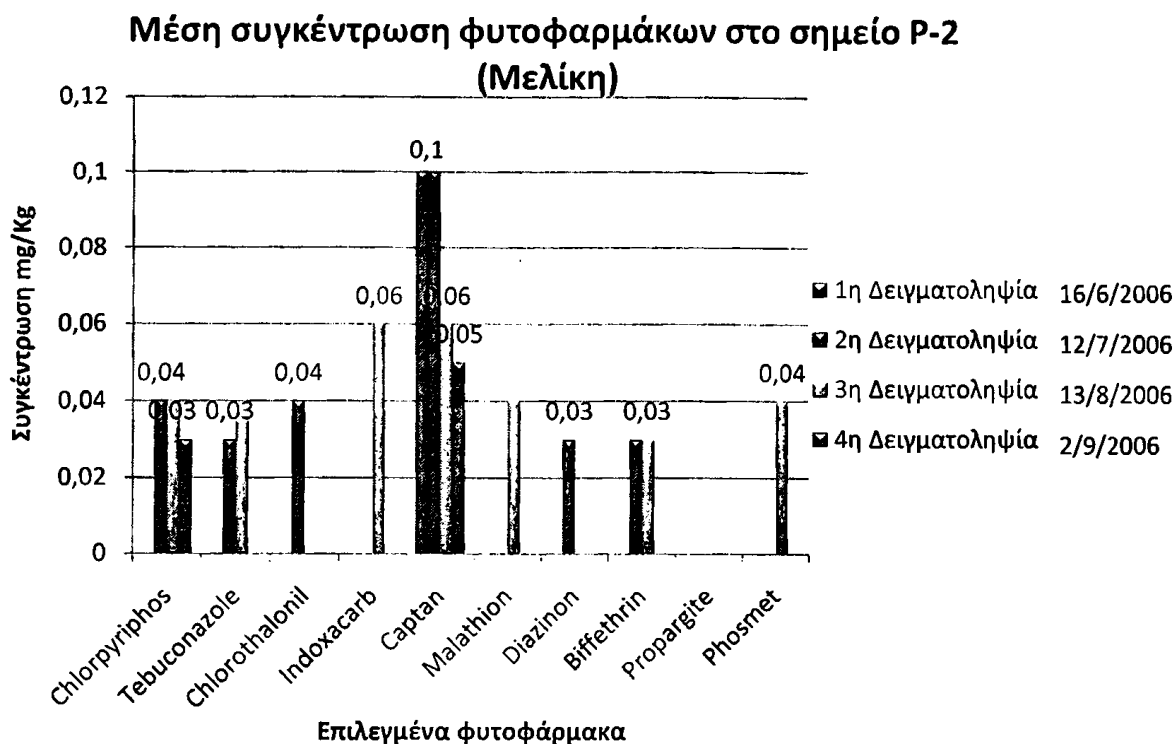


Σχήμα 7.3 Μέση συγκέντρωση φυτοφαρμάκων ανά δειγματοληψία στο P-1

Το σημείο P-2 (Μελίκη) ήταν το εγγύτερο στις εκβολές της τάφρου 66 στον ποταμό Αλιάκμονα. Ο Γεωργικός Συνεταιρισμός Μελίκης όπου επαγόταν ο παραγωγός στον οποίο ανήκει η καλλιέργεια, εφαρμόζει την ολοκληρωμένη διαχείριση στην πλειοψηφία των παραγωγών της (άνω του 80% της ετήσιας παραγωγής). Η καλλιέργεια του παραγωγού που επιλέχτηκε ήταν έκταση περίπου 40 στρέμματα (μικτά) και τα 35 από αυτά βρίσκονταν παραπλεύρως του ποταμού, ενώ τα υπόλοιπα 5 στρέμματα σε απόσταση όχι μεγαλύτερη των 500 μέτρων από αυτόν. Ο συγκεκριμένος παραγωγός εφαρμόζει την ολοκληρωμένη διαχείριση από το 2001 και είχε μια πολύ στενή επαφή τόσο με την καλλιέργεια όσο και με τον γεωπόνο του συνεταιρισμού. Επίσης ήταν πολύ ενημερωμένος με τα προβλήματα της καλλιέργειας αλλά και τους κινδύνους που εγκυμονεί η μη ορθολογική χρήση των φυτοφαρμάκων. Ανιχνεύτηκαν σε σύνολο 28 δειγμάτων τα: Chlorpyrifos, Tebuconazole, Chlorothalonil, Indoxacarb, Captan, Malathion, Diazinon, Bifethrin και Phosmet.

Από όλα τα φυτοφάρμακα μόνο οι συγκεντρώσεις του Diazinon ήταν μεγαλύτερες από τα EU MRLs. Όλες οι άλλες συγκεντρώσεις ήταν αισθητά χαμηλότερα από τα EU MRLs. Στο σχήμα 7.4 φαίνεται η μέση συγκέντρωση των

φυτοφαρμάκων που ανιχνεύτηκαν στο σημείο P-2 στις τέσσερις δειγματοληψίες και στα 7 δείγματα που συλλέχτηκαν σε κάθε μία από αυτές.



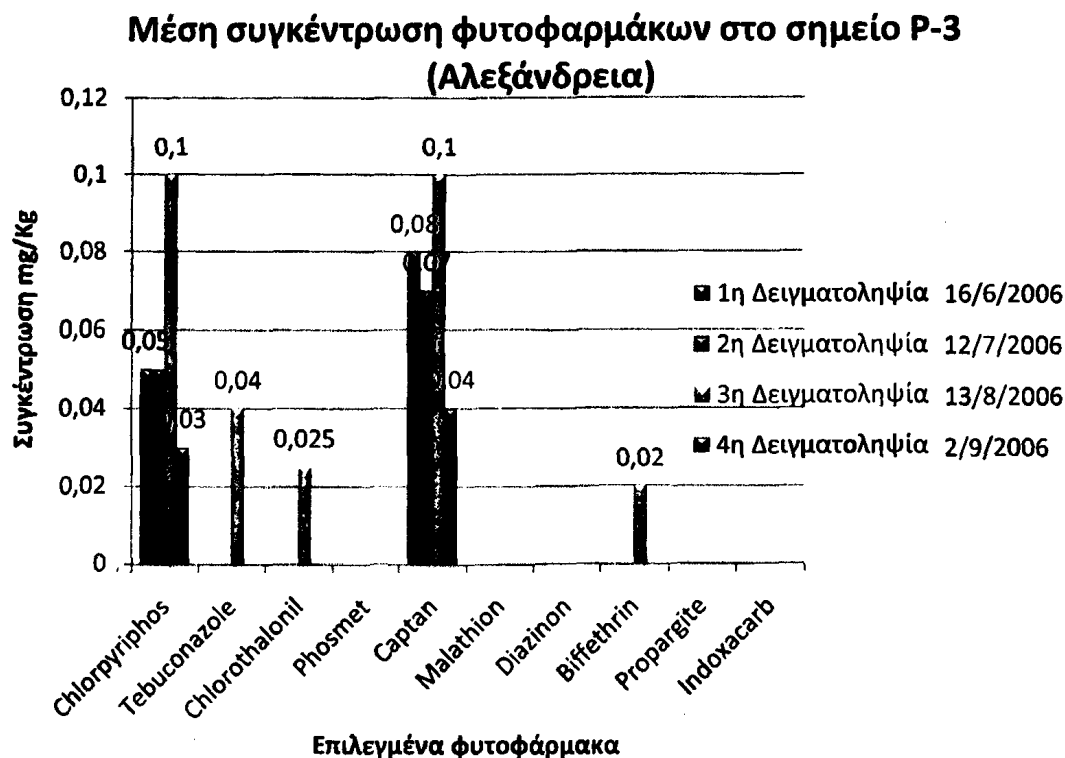
Σχήμα 7.4 Μέση συγκέντρωση φυτοφαρμάκων ανά δειγματοληψία στο P-2

Το σημείο P-3 (Αλεξάνδρεια) ανήκε στον Γεωργικό Συνεταιρισμό Αλεξάνδρειας ο οποίος εφαρμόζει την ολοκληρωμένη διαχείριση από το 2003 σε όλους τους παραγωγούς του. Η καλλιέργεια του παραγωγού που επιλέχτηκε ήταν έκταση περίπου 37 στρέμματα από τα οποία όλα βρίσκονταν δίπλα στον Αλιάκμονα. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο συνεταιρισμός Αλεξάνδρειας είναι ίσως ο πιο οργανωμένος από όλους τους συνεταιρισμούς του Νομού. Σε αυτό βοηθούν οι περίπου 10 γεωπόνοι που προσλαμβάνει τους καλοκαιρινούς μήνες και βοηθούν το έργο των 3 μόνιμων που έχει ο συνεταιρισμός. Επίσης υπάρχει πολύ καλή επικοινωνία με τον οργανισμό πιστοποίησης Agrocet που εδρεύει στην πόλη της Αλεξάνδρειας. Ανιχνεύτηκαν σε σύνολο 24 δειγμάτων τα: Chlorpyrifos, Tebuconazole, Chlorothalonil, Captan και Bifethrin.

Όλες οι συγκεντρώσεις ήταν αισθητά χαμηλότερα από τα EU MRLs. Στο σχήμα 7.5 φαίνεται η μέση συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων που ανιχνεύτηκαν



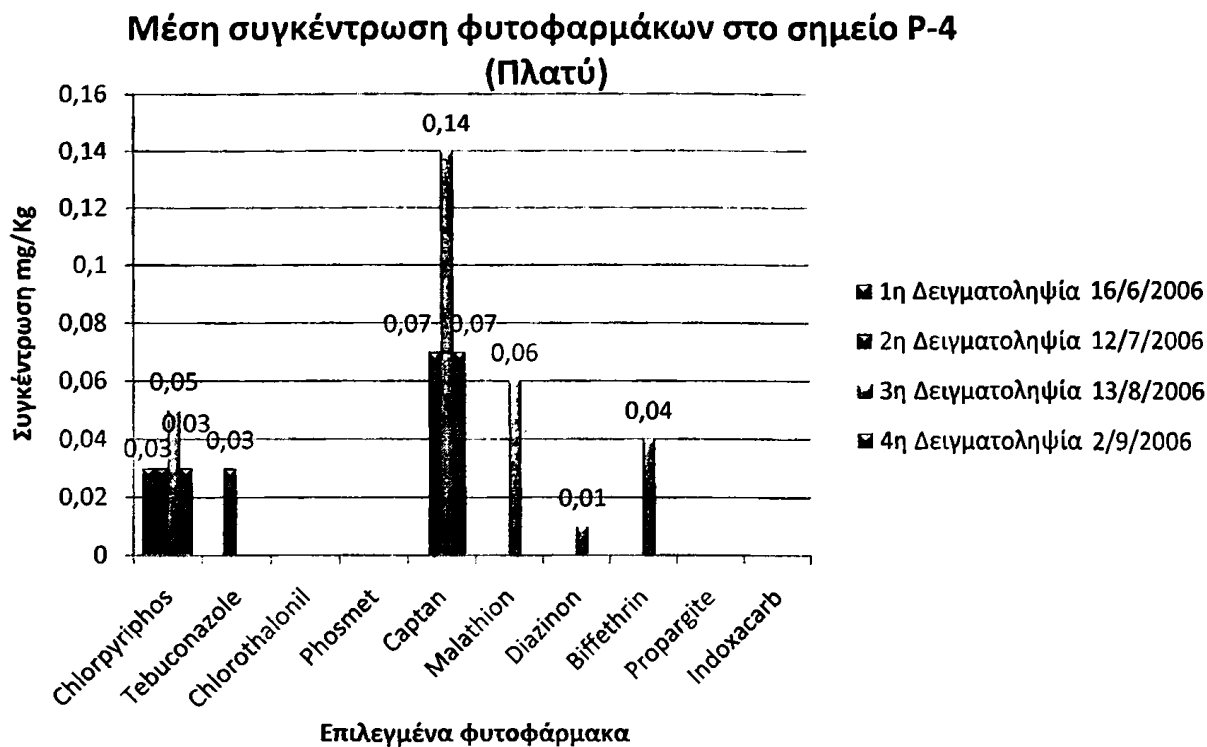
στο σημείο P-3 στις τέσσερις δειγματοληψίες και στα 6 δείγματα που συλλέχτηκαν σε κάθε μία από αυτές.



Σχήμα 7.5 Μέση συγκέντρωση φυτοφαρμάκων ανά δειγματοληψία στο P-3

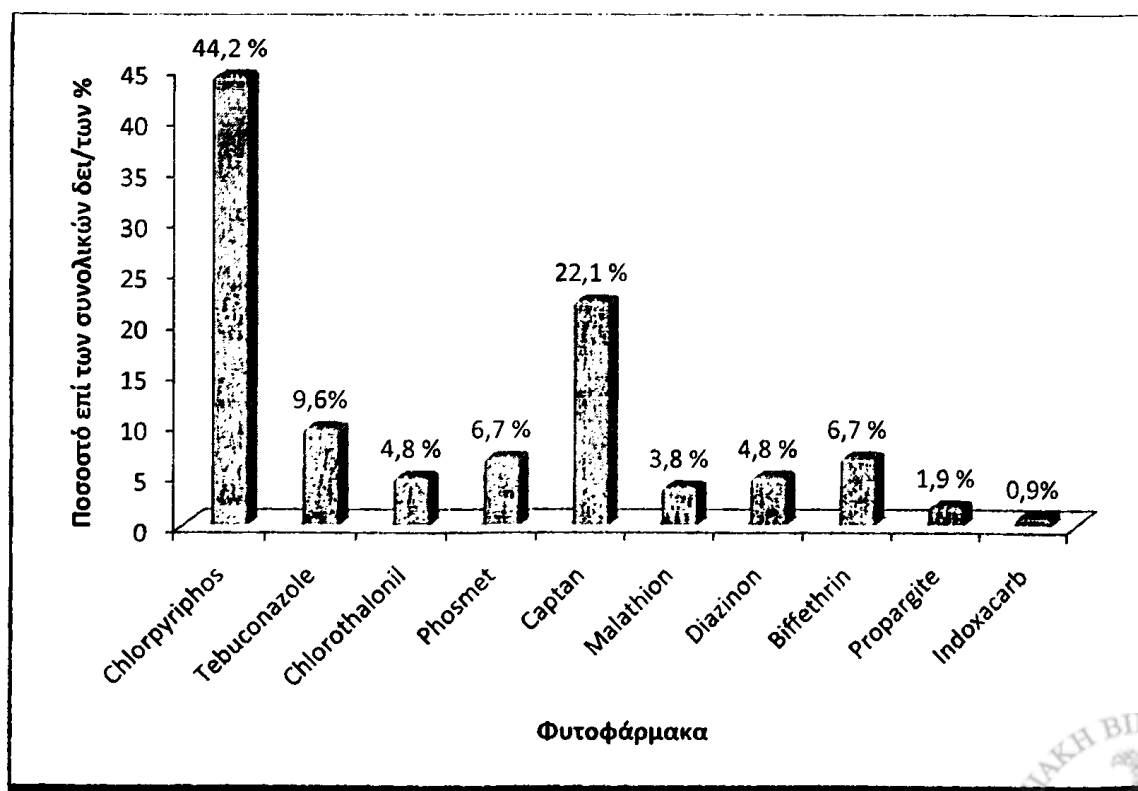
Το σημείο P-4 (Πλατύ) ανήκε στον Γεωργικό Συνεταιρισμό Πλατέως ο οποίος εφαρμόζει την ολοκληρωμένη διαχείριση από το 2003 στους περισσότερους παραγωγούς του (άνω του 80%). Η καλλιέργεια του παραγωγού που επιλέχτηκε ήταν έκταση περίπου 40 στρέμματα από τα οποία όλα βρίσκονταν δίπλα στον Αλιάκμονα. Σε σύνολο 24 δειγμάτων ανιχνεύτηκαν τα: Chlorpyrifos, Tebuconazole, Captan, Malathion, Diazinon και Bifethrin.

Όλες οι συγκεντρώσεις ήταν αισθητά χαμηλότερα από τα EU MRLs. Στο σχήμα 7.6 φαίνεται η μέση συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων που ανιχνεύτηκαν στο σημείο P-4 στις τέσσερις δειγματοληψίες και στα 6 δείγματα που συλλέχτηκαν σε κάθε μία από αυτές.



Σχήμα 7.6 Μέση συγκέντρωση φυτοφαρμάκων ανά δειγματοληψία στο P-4

Στο σχήμα 7.7 φαίνεται το ποσοστό % ανίχνευσης των φυτοφαρμάκων σε σχέση με το συνολικό αριθμό δειγμάτων που συλλέχτηκαν.



Σχήμα 7.7. Ποσοστό ανίχνευσης φυτοφαρμάκων επί του συνόλου των δειγμάτων.

Από όλες τις ενώσεις που ανιχνεύτηκαν μόνο η συγκέντρωση του εντομοκτόνου Diazinon σε ένα δείγμα του σταθμού P-2 ήταν μεγαλύτερη (0,03 mg/Kg) από τα Ευρωπαϊκά Ανώτατα Επιτρεπτά όρια (0,02 mg/Kg), ενώ σε δείγμα του συλλέχθηκε κατά την 3^η δειγματοληψία στο σταθμό P-1 ήταν ίση με τα EU MRLs

Όλες οι υπόλοιπες συγκεντρώσεις των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων ήταν αισθητά χαμηλότερες από τα EU MRLs.

Άξιο αναφοράς είναι η συχνότητα που ανιχνεύτηκε το οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο Chlorpyrifos. Παρόλο που οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκε ήταν αρκετά χαμηλότερες από τα EU MRLs εντούτοις το 44,2% των δειγμάτων είχαν υπολειμματικότητα στο συγκεκριμένο εντομοκτόνο. Αυτό οφείλεται στην αποτελεσματικότητα του συγκεκριμένου εντομοκτόνου στην καταπολέμηση της Άσπρης Ψώρας της ροδακινιάς με αποτέλεσμα την συχνότατη χρήση του από τους παραγωγούς.

8.ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η τεχνική της εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (SPE) σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία μάζας (GC-MS) παρουσιάζει μεγάλη ακρίβεια και επαναληψιμότητα τόσο για την ανίχνευση όσο και για τον ποσοτικό προσδιορισμό υπολειμμάτων 23 επιλεγμένων φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται στα στην καλλιέργεια της ροδακινιάς, σε φυσικά νερά και δείγματα φρούτων. Η μεγάλη ευαισθησία, η ταχύτητα της ανάλυσης, η αυτοματοποίηση, το χαμηλό κόστος και η εκλεκτικότητα της μεθοδολογίας αυτής για τα περισσότερα φυτοφάρμακα την καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστική για αναλύσεις σε υδατικά και φυτικά δείγματα.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν το υδάτινο οικοσυστήματα του Αλιάκμονα ποταμού στο τμήμα που διασχίζει το νομό Ημαθίας μέχρι τις εκβολές του, καθώς επίσης και δείγματα ροδάκινων υπό ολοκληρωμένη καλλιέργεια παραγόμενων ως προς την παρουσία υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην ίδια περιοχή. Οι ενώσεις επιλέχθηκαν από όλες τις κατηγορίες φυτοφαρμάκων και όλα τα πεδία φυτοπροστασίας της καλλιέργειας της ροδακινιάς. Ο κύριος γνώμονας επιλογής τους είναι η χρησιμοποίησή τους στην ολοκληρωμένη παραγωγική διαδικασία της ροδακινιάς.

Ο αριθμός των αναλυθέντων δειγμάτων μας επιτρέπει να έχουμε μια σειρά συμπερασμάτων σε σχέση με τα επίπεδα υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων στα παραγόμενα γεωργικά προϊόντα, που στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν τα ροδάκινα, και στα επιφανειακά νερά της λεκάνης απορροής του Αλιάκμονα ποταμού στο Νομό Ημαθίας.

8.1 Υπολείμματα φυτοφαρμάκων στα νερά του ποταμού Αλιάκμονα

1) Στα νερά του ποταμού Αλιάκμονα πραγματοποιήθηκαν σε μηνιαία βάση και σε 7 σημεία εντός των Νομών Ημαθίας και Κατερίνης (από το φράγμα της ΔΕΗ στο χωριό Αγ. Βαρβάρα, μέχρι τις εκβολές του) από τον Ιανουάριο του 2006 μέχρι τον Δεκέμβριο του ιδίου έτους. Ο ποταμός Αλιάκμονας αποτελεί την κύρια πηγή νερού άρδευσης για την καλλιέργεια της ροδακινιάς η οποία με τη σειρά της αποτελεί την κύρια πηγή ρύπανσης με υπολείμματα φυτοφαρμάκων του υδατικού δυναμικού του ποταμού και του Θερμαϊκού κόλπου κατ' επέκταση.

2) Η παρακολούθηση της ποιότητας του νερού, έδειξε την παρουσία σημαντικού αριθμού εντομοκτόνων και μυκητοκτόνων. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων με παλαιότερες μελέτες στην περιοχή (Albanis T.A. et al, 1998), δείχνουν την παρουσία υπολειμμάτων, μεγαλύτερου αριθμού ενώσεων, αλλά σε μικρότερα επίπεδα συγκεντρώσεων.

3) Η εφαρμογή της τεχνικής εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) με τη χρήση SDB – RPS δίσκων εκχύλισης σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή μάζας, βρέθηκε ότι παρουσιάζει μεγαλύτερη ακρίβεια και επαναληψιμότητα για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε υδάτινα δείγματα του ποταμού.

4) Οι προσδιορισθείσες ποσότητες των φυτοφαρμάκων κυμάνθηκαν σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με άλλα παρόμοια οικοσυστήματα της Ελλάδας και της Μεσογείου (Konstantinou I.K. et al, 2006-b). Ο μέγιστος αριθμός των ενώσεων και των συγκεντρώσεών τους, εμφανίζει εποχιακό μέγιστο τη θερινή περίοδο με τιμές που δεν ξεπερνούν τα 210 ng/L. Εξαίρεση ως προς τα επίπεδα των συγκεντρώσεων αποτελεί ένα σημείο δειγματοληψίας (N-3) στην τάφρο 66, που στις καλοκαιρινές δειγματοληψίες εμφανίστηκαν επίπεδα τιμών άνω των 300 ng/L.

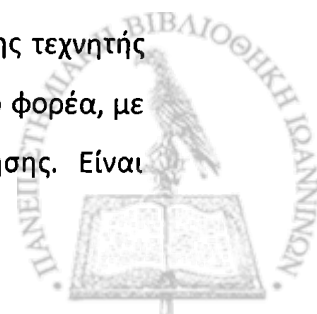
5) Ο ποταμός Αλιάκμονας από τις πηγές του μέχρι τα όρια του Νομού Ημαθίας διέρχεται από τρεις Νομούς (Καστοριάς, Γρεβενών και Κοζάνης) και

φορτίζεται από υπολείμματα φυτοφαρμάκων από γεωργικές καλλιέργειες των Νομών αυτών σε συγκεντρώσεις όπως αυτές ανιχνεύτηκαν στον πρώτο σταθμό δειγματοληψίας (N-1).

6) Η τάφρος 66 αποτελεί δυστυχώς τον πλέον ρυπογόνο παραπόταμο του Αλιάκμονα. Στο σύνολο των 68 θετικών ανιχνεύσεων συγκεντρώσεων υπολειμματικότητας φυτοφαρμάκων οι 22 που ανιχνεύθηκαν στην τάφρο 66 επιβεβαιώνουν την ορθότητα των προηγούμενων. 8 φυτοφάρμακα υπερβαίνουν τα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης, 2 ήταν ακριβώς στο όριο, ενώ τα υπόλοιπα 12 χαμηλότερα από τα 0,1 $\mu\text{g/l}$. Chlorpyrifos Indoxacarb, Captan και Amitraz ανιχνεύτηκαν σε αυτό στο σταθμό, όμως ανιχνεύθηκε και υπολειμματικότητα των Methamidophos, Diazinon και Propargite. Οι πλέον επιβαρημένοι μήνες ήταν ο Ιούλιος και ο Αύγουστος, με 7 και 6 φυτοφάρμακα αντίστοιχα. Άξιες αναφοράς είναι οι συγκεντρώσεις των Amitraz και Captan τον μήνα Αύγουστο με 0,31 και 0,24 $\mu\text{g/l}$, σχεδόν 3 και 2,5 φορές αντίστοιχα πάνω από το ανώτατο επιτρεπτό όριο των 0,1 $\mu\text{g/l}$.

7) Η επιβάρυνση που δέχεται ο ποταμός από την τάφρο 66 (N-3) φαίνεται και στα δείγματα που συλλέχθηκαν μετά από την έξοδό της στον Αλιάκμονα. Από τις σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις των σημείων N-1 στο φράγμα της ΔΕΗ και στο N-2 στο χωριό Αγ. Βαρβάρα, παρατηρείται μια σημαντική αύξηση στα σημεία N-4 έως N-7.

8) Η εκτεταμένη ρύπανση των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων σε παγκόσμια κλίμακα κατέστησε την αναγκαιότητα σε καθαρό πόσιμο νερό ως υπερπολύτιμου αγαθού. Η ανάγκη για τη διαφύλαξη και προστασία των υδάτινων αποθεμάτων αποτελεί επιλογή πρώτης προτεραιότητας με την ταυτόχρονη λήψη των αναγκαίων μέτρων (Οδ. 2000 της Ε.Ε. για τα νερά). Με την υδροδότηση της Θεσσαλονίκης συμπληρωματικά από τον Αλιάκμονα και πιο συγκεκριμένα από τον ταμιευτήρα της ΔΕΗ στην Σφήκιά θα πρέπει να περάσει η διαχείριση της τεχνητής λίμνης της ΔΕΗ στη Σφήκιά, στη Δ.Ε.Υ. Βέροιας ή σε κάποιον άλλο τοπικό φορέα, με στόχο την ικανοποίηση των απαιτήσεων προστασίας της υδροδότησης. Είναι



επιβεβλημένη επίσης η εκ νέου ιεράρχηση των κατά προτεραιότητα αναγκών που θα πρέπει να εξυπηρετούν τα νερά του ποταμού, αφού η κάλυψη των αναγκών σε πόσιμο νερό, αποτελεί κοινωνικό αγαθό υψίστης σημασίας σε σχέση με την κάλυψη των ενεργειακών και αρδευτικών αναγκών.

9) Τέλος Θα πρέπει να γίνει χαρακτηρισμός και θεσμοθέτηση των επιτρεπτών ή μη δραστηριοτήτων στη λεκάνη απορροής και να λειτουργήσει μόνιμα σταθμός ελέγχου και παρακολούθησης της ποιότητας του νερού.

8.2 Υπολείμματα φυτοφαρμάκων στα παραγόμενα ροδάκινα

1) Η χρήση των 23 επιλεγμένων φυτοφαρμάκων στην ολοκληρωμένη καλλιέργεια της ροδακινιάς καθώς και η ποιότητα των νερών άρδευσης, επηρεάζει σημαντικά την ποιότητα των παραγόμενων ροδακίνων ως προς τα επίπεδα υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων.

2) Η χρήση της πολυυπολειμματικής ή πολυδύναμης μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε συγκριτικά πλεονεκτήματα έναντι των εξειδικευμένων μεθόδων, κυρίως όταν έχουμε να αναλύσουμε άγνωστα δείγματα, τα οποία είναι (Νίκλης ΝΔ, 2001):

- Προσδιορισμός μεγάλου αριθμού φυτοπροστατευτικών προϊόντων και μεταβολιτών σε ποικιλία προϊόντων και σε διάφορες κατηγορίες δειγμάτων (φυτικά-ζωικά τρόφιμα, νερό, έδαφος κλπ)
- Σύντομος χρόνος ανάλυσης
- Σχετικά χαμηλό κόστος ανάλυσης
- Κατάλληλος για εφαρμογή από εργαστήρια που εφαρμόζουν σύστημα ποιότητας στις αναλύσεις (ορθότητα, ακρίβεια, ευαισθησία, όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης)

3) Η καλλιέργεια του ροδάκινου, παρά την εξέχουσα σημασία της, δεν έχει μελετηθεί ιδιαίτερα και δε συναντάμε στην υπάρχουσα βιβλιογραφία μελέτες που να αναφέρονται αποκλειστικά σε παρακολούθηση του συγκεκριμένου αγροτικού προϊόντος εκτός από αυτές που πραγματοποιούνται στην περιοχή με την βοήθεια της DELCOF A.E. Επίσης δεν υπάρχουν εργασίες που να παρουσιάζουν στοιχεία μετά την καθιέρωση της ολοκληρωμένης διαχείρισης καλλιέργειας στην παραγωγή ροδακίνων στη Μακεδονία. Παρόλα αυτά συναντάμε εργασίες εντός των οποίων συμπεριλαμβάνονται και δείγματα από ροδάκινα. Φυτοφάρμακα τα οποία εμφανίζονται με αυξημένη συχνότητα, σε συγκεντρώσεις όμως χαμηλότερες των EU MRLs, είναι τα Chloropyrifos, Tebuconazole, Chlorothalonil, Phosmet, Captan, Malathion, Diazinon, Bifethrin, Propargite και Indoxacarb. Μόνο ένα δείγμα

ανιχνεύτηκε με υπολείμματα συγκέντρωσης Diazinon πάνω από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια και ένα με τιμή ίση με τα EU MRLs. Παρόλα αυτά ο αριθμός των δειγμάτων στα οποία ανιχνεύθηκαν υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων, στη συγκεκριμένη περίπτωση Diazinon, σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των MRLs είναι μικρός και δεν αποτελεί κίνδυνο για τη δημόσια υγεία. Το γεγονός όμως ότι βρέθηκαν δείγματα στα οποία παρουσιάστηκε πρόβλημα, καταδεικνύει την αναγκαιότητα της ορθότερης εφαρμογής των νέων σύγχρονων μεθόδων καλλιέργειας, όπως αυτή της ολοκληρωμένης διαχείρισης προκειμένου τα αγροτικά προϊόντα που παράγονται να είναι απαλλαγμένα από ανεπιθύμητες συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων.

4) Αναφορικά με την κάλυψη των νομοθετικών απαιτήσεων, και βασιζόμενοι στα αποτελέσματα, παρατηρούμε ότι στο σύνολο των 105 δειγμάτων 2 μόνο ανιχνεύτηκαν με υψηλή υπολειμματικότητα ενός φυτοφάρμακου. Αυτός είναι και ο λόγος που το κονσερβοποιημένο ροδάκινο από την Ελλάδα χαίρει παγκόσμιας αναγνώρισης στο καταναλωτικό κοινό. Το γεγονός ότι η ένωση Methamidophos δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα δείγμα οφείλεται ενδεχομένως στη μειωμένη εφαρμογή του από τους παραγωγούς διότι οι χώρες στις οποίες εξάγονται τα ροδάκινα, και κυρίως οι ΗΠΑ, έχουν θέσει σαν όρο για την αποδοχή των φορτίων τη μη ανίχνευση υπολειμμάτων της συγκεκριμένης ένωσης.

5) Η ένωση η οποία δείχνει να απαιτεί μεγαλύτερη προσοχή στο χειρισμό της είναι το **Chlorpyrifos**. Το 44,2 % των δειγμάτων είχαν υπολείμματα αυτού του φυτοφαρμάκου. Η αποτελεσματική του εντομοκτόνος δράση οδηγεί πολλούς παραγωγούς να το χρησιμοποιούν συχνά. Λόγω της συχνής του υπολειμματικότητας στα δείγματά μας αξίζει να αναφέρουμε κάποια χαρακτηριστικά του. Πρόκειται για οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο επαφής, στομάχου και αναπνοής, σε μορφή γαλακτωματοποιήσιμου υγρού (EC) για ψεκασμό στο φύλλωμα ή στο έδαφος. Η απόσταση μεταξύ τελευταίου ψεκασμού και συγκομιδής είναι 20 μέρες. Ως ένωση παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα για τον άνθρωπο. Παρόλο που οι περισσότερες οργανοφωσφορικές ενώσεις απορροφούνται γρήγορα από το δέρμα το chlorpyrifos παρουσιάζει περιορισμένη



απορρόφηση (Gallo MA and Lawryk NJ, 1991). Τα συμπτώματα οξείας δηλητηρίασης από τη συγκεκριμένη ένωση είναι παρόμοια με τα γενικά συμπτώματα που προκαλούν οι οργανοφωσφορικές ενώσεις. Τα επίπεδα της ψευδοχολινεστεράσης μειώνονται σημαντικά μετά την έκθεση μέσω του αναπνευστικού συστήματος (U.S., 1995). Η τιμή της LD₅₀ για χορήγηση από το στόμα σε ποντίκια είναι 60 mg/Kg, ενώ σε κουνέλια η αντίστοιχη τιμή είναι 1000 mg/Kg (Kidd H and James DR, 1991). Σε περίπτωση δερματικής έκθεσης η αντίστοιχη τιμή της LD₅₀ για τα κουνέλια είναι 2000 mg/Kg. Από τη στιγμή που θα εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό το chlorpyrifos αποικοδομείται ταχύτατα. Η ημιπερίοδος ζωής στο αίμα μετά από χορήγηση από το στόμα είναι 1 μέρα (Health, 1981-1986). Η αποικοδόμηση γίνεται κυρίως στα νεφρά (U.S., 1995).

6) Η εφαρμογή της ολοκληρωμένης διαχείρισης είχε καλύτερα αποτελέσματα από άποψη φυτοπροστασίας, αφού μας έδωσε ροδάκινα με συγκεντρώσεις chlorpyrifos χαμηλότερες από τα MRLs σε σχέση με παλαιότερες έρευνες (T.Danis et al, 2002) όπου οι συγκεντρώσεις του chlorpyrifos στα ροδάκινα συμβατικής καλλιέργειας ήταν πολύ μεγάλες. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι απαιτείται μεγαλύτερη προσοχή στο σχεδιασμό της φυτοπροστασίας προκειμένου να επιτύχουμε ακόμη χαμηλότερες συγκεντρώσεις και μικρότερες συχνότητες εμφάνισης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων.

7) Με βάση τα παραπάνω στοιχεία συμπεραίνουμε ότι τα ροδάκινα της ολοκληρωμένης διαχείρισης, είναι πιο ασφαλή για τον καταναλωτή. Επιπλέον γίνεται φανερό η ανάγκη του ελέγχου του τελικού προϊόντος, προκειμένου ελεγχθεί η παραγωγική διαδικασία και να εξασφαλιστεί ο καταναλωτής. Επίσης τα αναλυτικά εργαστήρια προκειμένου να αντιμετωπίσουν τον συνεχώς αυξανόμενο αριθμό δειγμάτων, αλλά και να δώσουν όσο το δυνατό ταχύτερα απαντήσεις, πρέπει να προσαρμοστούν σε νέες αναλυτικές μεθόδους με μειωμένο χρόνο ανάλυσης, μεγαλύτερο εύρος σε ότι αφορά τις ουσίες που προσδιορίζονται και μεγαλύτερη αξιοπιστία στα αποτελέσματα.

8) Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται στη διασφάλιση της ποιότητας των αποτελεσμάτων, ιδιαίτερα στην περίπτωση όπου η ποσότητα του φυτοπροστατευτικού προϊόντος που ανιχνεύεται είναι κοντά ή πάνω από τα όρια MRLs. Στη συγκεκριμένη περίπτωση υπάρχουν δύο συνδυασμοί :1) Το αποτέλεσμα να είναι μικρότερο ή ίσο του MRL, αλλά όταν προστεθεί η αβεβαιότητα να υπερβαίνει το MRL 2) Το αποτέλεσμα να υπερβαίνει το MRL, αλλά αν αφαιρεθεί η αβεβαιότητα να είναι μικρότερο από αυτό. Το πρόβλημα πρέπει να απασχολήσει σοβαρά όλα τα αναλυτικά εργαστήρια.

9) Απαραίτητη κρίνεται η εφαρμογή της ιχνηλασιμότητας προκειμένου να προσδιορίζεται η θέση όπου παρήχθη ένα αγροτικό προϊόν και το ιστορικό του μετά την παραγωγή. Η διαδικασία αυτή βοηθά ιδιαίτερα στην περίπτωση που ανιχνεύονται επίπεδα υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ενώσεων ανώτερα των επιτρεπτών. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να αξιοποιηθούν άμεσα τα αποτελέσματα του αναλυτικού ελέγχου και να αναπτυχθούν διαδικασίες αντιμετώπισης του προβλήματος σε επίπεδο αγρού.

10) Τέλος ο παράγων άνθρωπος είναι αυτός που καθορίζει την τύχη ενός προϊόντος και μίας οικονομίας. Η ορθή απόφαση των συνεταιρισμών παραγωγής ροδάκινων στη μετατροπή των συμβατικών τους καλλιεργειών σε ολοκληρωμένα συστήματα καλλιέργειας ροδάκινου, δείχνει μετά από 8 χρόνια εφαρμογής τα θετικά της στοιχεία. Γενική διαπίστωση είναι ότι οι συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων στα δείγματα της ολοκληρωμένης διαχείρισης είναι αισθητά χαμηλότερες σε κάθε περίπτωση.



9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1) Η εφαρμογή της τεχνικής εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή μάζας, βρέθηκε ότι παρουσιάζει ακρίβεια και επαναληψιμότητα για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων των 23 επιλεγμένων φυτοφαρμάκων της εργασίας αυτής τόσο σε δείγματα ροδάκινων όσο και σε υδάτινα δείγματα του ποταμού Αλιάκμονα στο Νομό Ημαθίας.

2) Το σύστημα της ολοκληρωμένης διαχείρισης των καλλιεργειών εφαρμόστηκε με επιτυχία στο Νομό Ημαθίας στην καλλιέργεια του ροδάκινου, έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα όσον αφορά την υπολειμματικότητα των χρησιμοποιούμενων φυτοφαρμάκων.

3) Οι υψηλές συγκεντρώσεις ορισμένων φυτοφαρμάκων που ανιχνεύτηκαν στα υδατικά δείγματα του ποταμού Αλιάκμονα καθόλη τη διάρκεια του 2006 σε συνδυασμό με τις χαμηλές συγκεντρώσεις στα δείγματα ροδάκινων που αναλύθηκαν δείχνουν ότι:

- Η ολοκληρωμένη διαχείριση στη ροδακινιά έχει μειώσει τις συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων στα παραγόμενα ροδάκινα.
- Η καλλιέργεια της ροδακινιάς δεν ευθύνεται άμεσα για την ρύπανση του ποταμού σε υπολείμματα φυτοφαρμάκων.
- Η άγνοια του κινδύνου από την κατάχρηση των φυτοφαρμάκων οδηγεί συχνά στην ρύπανση των φυσικών υδάτων και σε ορισμένες περιπτώσεις σε υψηλές συγκεντρώσεις κάποιων ενώσεων στα τελικά προϊόντα.

4) Η καλλιέργεια της ροδακινιάς δεν χρειάζεται εντατικό πότισμα με αποτέλεσμα να υπάρχει μικρός κίνδυνος μεταφοράς υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων από τα νερά άρδευσης του ποταμού Αλιάκμονα.

5) Μέρος των αγροτών φαίνεται ότι ακόμα δεν έχει αντιληφθεί τους κινδύνους που διατρέχουν οι ίδιοι, το περιβάλλον και η ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων από τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων. Ο φόβος της μη διάθεσης των προϊόντων τους, τους οδήγησε στην ολοκληρωμένη παραγωγή με αποδεδειγμένα καλύτερα αποτελέσματα. Σε πολλά σημεία της κοίτης του Αλιάκμονα παρατηρούνται κάθε χρόνο δεκάδες μπουκάλια χρησιμοποιημένων φυτοφαρμάκων καθώς και αγρότες που έπλεναν τα βυτία ψεκασμού δίπλα στο ποτάμι ή χρησιμοποιούσαν για την παρασκευή του ψεκαστικού διαλύματος νερό από τον ποταμό.

6) Η τάφρος 66 φαίνεται ότι συνεχίζει επί χρόνια να αποτελεί την κύρια πηγή ρύπανσης από υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Πολλές από τις βιομηχανικές μονάδες της περιοχής λειτουργούν χωρίς βιολογικούς καθαρισμούς, ενώ όσες διαθέτουν αυτοί είτε είναι ανενεργοί είτε υπολειτουργούν έχει ως αποτέλεσμα την ανεξέλεγκτη διάθεση των εργοστασιακών αποβλήτων της περιοχής στον Αλιάκμονα δια της τάφρου 66.

7) Οι συγκεντρώσεις του Amitraz που ανιχνεύτηκαν στα υδάτινα δείγματα αποτελούν πρόβλημα. Το γεγονός ότι από το 2007 το συγκεκριμένο φυτοφάρμακο απαγορεύεται από την Ελληνική νομοθεσία δείχνει ότι κάποιοι χρησιμοποίησαν ή έθεσαν στην αγορά παράνομα τα αποθέματά τους αντί να τα αποσύρουν όπως ορίζεται στις περιπτώσεις αυτές. Η μη ανίχνευσή του όμως στα ροδάκινα είναι ακόμα πιο ανησυχητική.

8) Είναι γεγονός ότι σε πολλές περιοχές της χώρας μας οι χρησιμοποιούμενες και κενές συσκευασίες των φυτοφαρμάκων αποτελούν μια ειδική κατηγορία απορριμμάτων (τοξικά/ επικίνδυνα), που λόγω της φύσης τους απαιτούν ιδιαίτερες μεταχειρίσεις σε σχέση με τα συνήθη οικιακά ή άλλης φύσεως απορρίμματα. Η Τοπική Αυτοδιοίκηση, σε συνεργασία με τη Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση θα πρέπει με κατάλληλες προϋποθέσεις, να αναλάβει την διαχείριση των συσκευασιών των φυτοφαρμάκων και τα εκπλύματα των ραντιστικών βυτίων, με στόχο την προστασία του περιβάλλοντος στις αγροτικές περιοχές της χώρας.



9) Ο συνεχής έλεγχος των αγροτικών προϊόντων αλλά και του περιβάλλοντος τους, επιβάλλεται και πρέπει να γίνεται σε όσο το δυνατό μεγαλύτερη κλίμακα και όσο το δυνατό πιο συστηματικά, προκειμένου να διασφαλίζεται στο μέγιστο δυνατό βαθμό ο καταναλωτής αλλά και η ίδια η φύση. Απαραίτητη κρίνεται η συμμετοχή διαφόρων επιστημονικών ειδικοτήτων ώστε να τα αποτελέσματα να βρίσκουν άμεση εφαρμογή στη βελτίωση της παραγωγικής διαδικασίας.

10) Για την ενημέρωση των γεωργών και την εκπαίδευσή τους στην ορθή χρήση των φυτοφαρμάκων, σημαντικό ρόλο έχουν οι εναλλακτικές μέθοδοι προστασίας και γενικότερα διαχείρισης των καλλιεργειών με σκοπό τη μείωση του επιπέδου των χρησιμοποιούμενων φυτοφαρμάκων. Η άγνοια των αγροτών στα θέματα αυτά με την ταυτόχρονη ανάγκη για διασφάλιση της παραγωγής τους, και επομένως της οικονομικής τους επιβίωσης, συντελεί αρκετές φορές σε χρήση φυτοφαρμάκων μη σύμφωνη με την Ορθή Γεωργική Πρακτική. Η ολοκληρωμένη διαχείριση και η βιολογική γεωργία, βοηθούν σημαντικά στην αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων.

11) Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής αναδεικνύουν την αναγκαιότητα της βελτίωσης των εσωτερικών διαδικασιών της ολοκληρωμένης διαχείρισης και της βιολογικής γεωργίας προκειμένου τα προϊόντα που παράγονται να είναι απαλλαγμένα από τα μη αποδεκτά επίπεδα υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Ταυτόχρονα στην εργασία παρουσιάζονται συνοπτικά χρήσιμα στοιχεία της ολοκληρωμένης διαχείρισης των καλλιεργειών που μπορούν να αξιοποιηθούν τους παραγωγούς και τους ειδικούς επιστήμονες.

12) Τέλος τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας ανοίγουν νέα θέματα μελέτης και δράσης στην προστασία του φυσικού περιβάλλοντος και των παραγόμενων γεωργικών προϊόντων.

APPLICATION OF SOLID PHASE EXTRACTION (SPE) IN RIVER WATER OF ALIAKMONAS AND IN FRESH PEACHES IN THE REGION OF IMATHIA

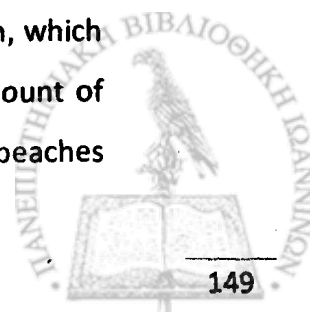
MASTER THESIS

Zioris V. Ioannis

SUMMARY

During the last decades, the need to increase the production and control pest population has posted the use of pesticides in the cultivation of fruits and vegetables. However, the uncontrolled use of pesticides often leaves residues in the environment entering finally the food chain. As a consequence, a potential risk for the consumers' health can be generated. This uncontrolled use has led to an urgent demand for the development of sensitive and precise analytical methods in order to monitor these compounds in food products.

Aliakmonas is the longer river of Greece and is found completely in Greek territory with total length of 322 km. It rises in the northern Pindus mountains in northern Greece on the border with Albania, before flowing southeast then northeast through the Greek peripheries of West and Central Macedonia and flows into Thermaic Gulf. It flows through an extensive area, making it one of the most important agriculture area in Greece. The region of Imathia, in the prefecture of Macedonia in Northern center Greece, is one of the biggest producing areas of peaches in Greece (about 500.000 tons per year). The largest amount of them, which are yellow cling peaches, are oriented to canning industry. Most of the amount of pesticides used in Imathia region- which is very high- is being applied in peaches



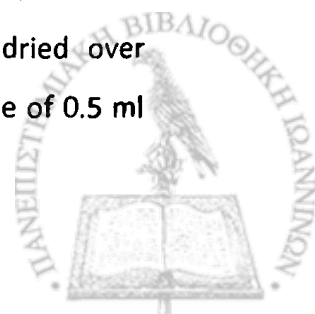
cultivation. Since the last decade, all production is under Integrated Pest Management (IPM) which scope is to minimize the use of active substances and improve the use of necessary chemicals in order to keep pesticides residues inside European Maximum Residue Limits (Eu MRLs).

At the present study, twenty three modern pesticides from various chemical groups were analyzed in river water and in peaches and the aim is to indicate how the residues of them can be transferred from the agricultural production to the river water of Aliakmona.

This work presents the results of the monitoring survey of 84 samples of surface river water which were collected monthly between January 2006 and December 2006. The sampling cruises included seven sites in the banks of the river. Two 2.5-l volumes of water were collected in glass bottles from each sampling site. After filling with water, the bottles were sealed with screw caps lined with aluminium foil.

It is also presents the results of the monitoring survey that was carried out for a cultivation period of one year in order to evaluate the peaches quality that were produced under Integrated Pest Management. The fresh peaches were collected from fields at the banks of Aliakmonas river in Imathia region, during all the last harvesting period and were of various species. 104 samples were collected all under IPM production during the period 16/6/2006 – 2/9/2006.

Isolation of the pesticides from the water samples were performed off-line using a standard 6-port SPE manifold from Supelco (Bellefonte, PA, USA) connected to a vacuum pump. The collected samples from rivers, were prefiltered on 0.45-mm HVLP filters (Millipore Bedford, MA, USA) to eliminate particulate matter and were acidified with sulfuric acid. SDB-RPS, disks were first activated by wetting with 6 ml acetone. Then they were washed with 10 ml acetate and were vacuum dried. Methanol (10ml) was then percolated through the disks and without letting the disks to become dry, a 10 ml distilled water and the without letting the disk to become dry, 1000ml water sample (adjustment at pH 3 to pH 3,5). The analytes were eluted with 2x10 ml EtAc:Dichloromethane (50:50). The final extract was dried over anhydrous sodium sulfate. Finally they were evaporated to a final volume of 0.5 ml



under a gentle stream of N₂, with solvent change to Hexane. Recoveries of all analytes were good enough ranging between 85% and 108% in all cases.

The method used for the determination of a mixture of twenty three selected pesticides in peaches was a multiresidue solid-phase extraction (SPE) method. Twenty five grams of homogenized sample was mixed with 50 mL acetonitrile for 5 min, followed by the addition of 10 grams sodium chloride mixed again for 10 min. Then, 13 mL of acetonitrile layer were passed through a pre – conditioned ENVI – 18 cartridge. After dehydration (with sodium sulphate) and preconcentration under a gentle stream of nitrogen to 0.5 mL, the sample was transferred to a pre – conditioned (5 mL acetonitrile – toluene 3:1) ENVI – Carb SPE cartridge and eluted with 10 mL mixture of acetonitrile : toluene (3:1). The sample was evaporated almost to dryness and reconstituted to 1 ml of acetonitrile, followed by gas chromatography with mass spectrometer detection (GC-MS) in selected ion monitoring (SIM) mode. Peaches used for recovery studies were spiked with a pesticide mixture in acetone in order to have a final concentration of 0.5 mg/Kg for each pesticide. Recoveries of all analytes were good enough ranging between 80% and 110% in all cases.

In the river water, the most frequently detected pesticides were *Methamidophos Chlorpyriphos Captan Propargite Amitraz and Indoxacarb* .In the most case the concentration levels of the detected compounds were almost under EU MRL except some samples which were collected from Canal-66. The higher concentrations of pesticides in river waters were measured during the period from June to August 2006.

Out of the twenty three selected pesticides, the most commonly detected in peaches were chlorpyriphos, captan, bifethrin, chlorothalonil, diazinon, malathion, phosalon, phosmet and propargite in the samples analyzed in the course of a year. Chlorpyriphos was the pesticide most detected (forty six samples), followed by captan which was detected in twenty three samples and Diazinon although detected only in five samples, exhibited an average concentration equal to the EU MRLs

Βιβλιογραφία

1804 ΕΟΚ οδηγία ΕΕ L 222.:pp 0001-0028., 24/08/1999.

2092 ΕΟΚ Οδηγία ΕΕ L 198. pp.0001-0015, 22/07/1991.

KYA 91972/2003 (B123-05/02/2003)

Agrow «PANNA'S online Resources, World Crop Protection News». 2 March 2000.

Akerblom M. «Simple precolumn sample enrichment in high-performance liquid chromatography for determination of phenoxy acid herbicides in water samples from exposure studies» *Journal of Chromatography A*. 1985.:319 .pp 427-431

Albanis T.A. and Hela D.G. «Multiresidue analysis of pesticides in various enviromental simulates samples using solid-phase extraction disks followed by gas chromatography techniques with FTD and MSD» *Journal of Chromatography A*. 1995.: 707. pp.283-292

Albanis T.A. Hela D.G., Sakellarides T.M., Konstantinou I.K. «Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia by means of solid phase extraction disks and gas chromatography» *Journal of Chromatography A*. 1998: 823, pp 59 – 71.

Amaral O.C. Otero R., Grimalt G.O., Albaiges J. «Volatile and semi-volatile organochlorine compounds in tap and riverine waters in the area of influence of a chlorinated organic solvent factory» *Water Research*. 1996. : 30 pp. 1876-1884

Angelidis M.O. and Athanasiadis A.I. «Pollution mechanisms in a Ramsar wetland: Delta of the River Evro» *Aquatic Sci ,Greece*, 1995. : 57/2. pp. 161-171.

Barcelo D. and Hennion C. «Sampling of polar pesticides from water matrices» *Analytica Chimica Acta*. 1997.: 338 pp. 3-18.



Braus H. Middleton F.M., Walton G., Anal. Chem. 1951.:23. pp 1160.

BS Kaphalia «Organoclorine pesticide residues in different Indian cereals, pulses, spices, vegetables, fruits, milk, butter, Deshi ghee, and edible oils» Journal of Association of Official Analytical Chemistry.1990.: 73(4) pp. 509-512

Buttle J.M. «Metolachlor Transport in Surface Runoff» Journal of Environmental Quality. 1990. : 19.- pp 531 – 538

Chambers J.E. and Levi P.E. «Organophosphates: Chemistry, Fate and Effects» San Diego, California: Academic Press, 1992.

Chaput D «Simplified multiresidue method for liquid chromatographic determination of N-methyl carbamate insecticides in fruits and vegetables» Journal Assoc.Official Analytical Chemists. 1988.: 71 pp 542-546

Chau S.Y.A. and Afgan B.K. «Analysis of pesticides in water» CRC Press Inc. Florida, 1982. Vol 1,2.

Chiou C.T. Malcolm T.I. and Kile D.E., «Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved and fulvic acids» Environ. Science Technology. 1986.: 20 pp 502-508.

Edwards CA «Insecticide residues in soil» Residue Reviews. 1996.: 13 pp 83-132.

EPA/625/K-96/001 «Seminars on Bioremediation of Hazardous Waste Sites: Practical Approaches to Implementation» May 1996.

Fabian R Giffin TB, and Coulsfan F «Occurrence of insecticidal chlorinated hydrocarbons and their break-down products in man and the resulting toxicological consequences, DDT terminal residues», Ed. Tahori A.S., Butterworths, London: 1971, p. 145.



Federal Remediation Technologies Roundtable «Remediation Case Studies: Bioremediation» 1995, EPA/542/R-95/002

Fernandez-Alba A.R. Aguera A., Contreras M., Penuela G., Ferrer I., Barcelo D.,
 «Comparison of various sample handling and analytical procedures for the monitoring of pesticides and metabolites in ground waters» *Journal of Chromatography A*. 1998.: 823, pp35 – 47.

Ferrer I. and Barcelo D. «Validation of new solid - phase extraction materials for the selective enrichment of organic contaminants from environmental samples» *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 1999.: 18. pp 180-192.

Fillion J, R. Hindle, M. Lacroix and J. Selwyn, «Multiresidue determination of pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography mass-selective detection and liquid chromatography with fluorescence detection» *Journal Assoc. Official Analytical Chemists*, 1995: 78, pp 1252-1266.

Fritz J.S. and J.J. Masso «Miniaturized solid-phase extraction with resin disks» *Journal of Chromatography A*. 2001.:909 pp 79 – 85.

Gallo MA and Lawryk NJ, «Organic phosphorus pesticides. In: Handbook of Pesticide Toxicology». New York: NY Academic Press, 1991. Vol 5-3.

Golfinopoulos S.K. Nikolaou A.D., Kostopoulou M.N., Xilourgidis N.K., Vagi M.C., and Lekkas D.T. «Organochlorine pesticides in the surface waters of Northern Greece» *Chemosphere*. 2003.: 50 p.p. 507–516

Gravedi R. & Joerg E. «Special challenges for IFP in stone fruit». 1996.: 19(4) pp 48-56.

Gregor DG and Gummer WD, «Evidence of atmospheric transport and deposition of the organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Canadian arctic snow» *Environmental Science Technology*. 1990. : 23 pp 561-565.

Haqoue R and Freed VH, «Behavior of pesticides in the environment: "Environmental chemodynamics"» Residue Reviews. 1974.: 52 pp 89-116.

Health National Institute for Occupational Safety and National Institute for Occupational Safety and Health, Registry of Toxic Effects of Chemical Substance, Cincinnati: Cincinnati, OH, 1981-1986. Vol: 5-42.

Hennini M.C. «Solid - Phase extraction method development, sorbents and coupling with liquid chromatography» Journal of chromatography A. 1999.: 856 pp 3-54.

I. N. Tsakiris T. G. Danis, I. A. Stratis, D. Nikitovic, I. A. Dialyna, A. K. Alegakis and A.M. Tsatsakis «Monitoring of pesticide residues in fresh peaches produced under conventional and integrated crop management» Food Additives and Contaminants. 2004.: 21, pp 670-677.

IOBC 1999 «Guidelines for Integrated Production of Grapes» IOBC/WPRS Bulletin, 1999.: 22(8).

Kataoka H. «New trends in sample preparation for clinical and pharmaceutical analysis» TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2003. : 22, pp 232 - 243.

Kidd H and James DR, «The Agrochemicals Handbook», Royal Society of Chemistry Information Services. Cambridge: Cambridge, UK, 1991. Third Edition ,pp 5-14.

Konstantinou I.K. Hela D.G., Albanis T.A. «The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels» Environmental Pollution.- 2006-b.- : 141. pp 555 – 570

Liapis KS and Aplada-Sarlis P. «Dicofol residues on field sprayed apricots and in apricot juice» Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 1995.: 54 pp 579-583.

Liska I. «Fifty years of solid-phase extraction in water analysis-historical development and overview» Journal of Chromatography A. 2000. :885 pp 3-16.



Majewski MS «Sources, movement and fate of airborne pesticides» "Pesticide chemistry" Weinheim-NewYork- Basel- Cambridge: H. Frehse Ed., 1991. VCH. pp 307-317.

Masserman M. Tomatis L., Wassermann D «Organochlorine compounds in the General Population of the seventies and some of their biological effects» Helsinki: IUPAC, 1974. Pesticide Chem-3.

Menone M.L. Aizpún de Moreno J.E., Moreno V.J., Lanfranchi A.L., Metcalfe T.L., Metcalfe C.D. «Organochlorine Pesticides and PCBs in a Southern Atlantic Coastal Lagoon Watershed, Argentina» Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2001 : 40 pp 355–362.

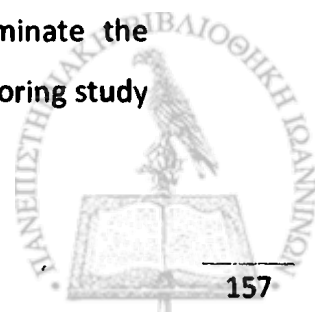
Menzie C.A. «Using Weight of Evidence Approaches for Sediment Management» San Diego; Chemical Stability Workshop, 2003. Menzie-Cura & Associates, Inc.

Middleton JT «The presence, persistence and removal of pesticides in air» New York-London: Academic Press, 1965. "Research in pesticides " (C.O. Chishester Ed.) pp. 191-198.

Miller G.C. Hebert V.R. and Miller W.W. «Effect of sunlight on organic contaminants at the atmosphere – soil interface in Reactions and Movements of Organic Chemicals in Soils», (B.L. Sawhney and K.Brown, eds.), SSSA Special Publication. Madison, Wisconsin: 1989. Soil Science Society of America.

Ormad P. Cortes S., Sarasa J., Martin A., Puig A., Ovelleiro J.L., «Characterization of organic micropollutants in the River Cinca (Spain) by using granular activated carbon and liquid-liquid extraction» Journal of Chromatography A. 1996.: 733 pp 159 – 169.

Papadopoulou-Mourkidou E. Karpouzas D.G., Patsias J., Kotopoulou A., Milothridou A., Kintzikoglou K., Vlachou P. «The potential of pesticides to contaminate the groundwater resources of the Axios river basin. Part II.Monitoring study



in the south part of the basin» Science of the Total Environment. 2004-A.: 321 pp. 147–164.

Papadopoulou-Mourkidou E. Karpouzas D.G., Patsias J., Kotopoulou A., Milothridou A., Kintzikoglou K., Vlachou P., «The potential of pesticides to contaminate the groundwater resources of the Axios river basin. Part II. Monitoring study in the north part of the basin» Science of the Total Environment. 2004-B.: 321 pp 147–164

Petit V. «Review of strategies for modelling the environmental fate of pesticides discharged into riverine systems» Environment International. 1995.: 21 pp 167-176.

Petit V. Cabridenc R., Swannell R.P.J., Sokhi R.S. «Review of strategies for modelling the environmental fate of pesticides discharged into riverine systems» Environment International. 1995.:21, pp 167-176.

Pichon V. «Solid - phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water» Journal of Chromatography A. 2000 : 885 pp. 195-215.

Plimmer JR «Pesticide loss to the atmosphere» American Journal of Industrial Medicine, 1990.: 18 pp 461-466.

Poole C.F. Gunatilleka A.D., Sethuraman A. «Contributions of theory to method development in solid-phase extraction» Journal of Chromatography A. 2000.: 885 pp 17 – 39.

Poole C.F. Gunatilleka A.D., Sethuraman R., «Contributions of theory to method development in solid - phase extraction» Journal of Chromatography A. 2000.:885 pp 17-39.

Poole C.F. «New trends in solid-phase extraction» Trends in analytical Chemistry. 2003.: 22.



Kataoka H. 2003 «New trends in sample preparation for clinical and pharmaceutical analysis» *TrAC Trends in Analytical Chemistry* : 22 pp 232-243.

Racke K.D. and Coats J.R. «Enhanced Biodegradation of Pesticides in the Environment» *ACS Symposium Series. American Chemical Society Washington, D.C., 1990.* : 426.

Reinert K.H. Rogers J.H. «Fate and persistence of aquatic herbicides» *Review of Environmental Contaminant Toxicology.* 1987.: 98, p.p. 61-98.

Slobodnik J. Oztezkizan O., Lingeman H., Brinkman U.A.Th., «Solid-phase extraction of polar pesticides from environmental water samples on graphitized carbon and Empore-activated carbon disks and on-line coupling to octadecyl-bonded silica analytical columns» *Journal of Chromatography A.* 1996.: 750 pp 227 – 238.

Sudo M. Kunimatsu T., Okubo T., «Concentration and loading of pesticide residues in Lake Biwa basin (Japan)» *Water Research.* 2002.: 36 pp. 315-329.

Sykoraa D. Tesaovaa E., Popl M., «Interactions of basic compounds in reversed phase high - performance liquid chromatography. Influence of sorbent character, mobile phase composition and pH on retention of basic compounds» *Journal of Chromatography A.* 1997.:758 pp 37-51.

T.Danis V. Sakkas, I. Stratis and T. Albanis «Pesticide Multiresidue Analysis in Fresh and Canned Peaches Using Solid Phase Extraction and Gas Chromatography Techniques» *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2002.: 69 pp. 674-681.

T.G Danis I.V. Zioris, I.A. Stratis, «Proceedings of the 2nd European Conference on Pesticides and Related organic Micropollutants in the Environment» Corfu, Greece: 26-29 September 2002.

Triandafillos A. Albanis Theocharis G. Danis, Maria K. Kourgia «Transportation of pesticides in estuaries of the Axios, Loudias and Aliakmon rivers (Thermaikos Gulf), Greece» *The Science of the Total Environment,* 1994: 156 pp.11-22.



U.S. Public Health Service. Hazardous Substance Data Bank . Washington, DC, 1995. Vol. 5-9.

Vasilakoglou IB Eleftherhorinos IG, «Activity, absorption, mobility, efficacy, and field persistence of alachlor as affected by formulation». Weed science. 1997.: 45 pp 560-565.

WHO «Organophosphorus insecticides: a general introduction» Environmental Health Criteria 63. Geneva: WHO, 1986 Vol. 181.

Wolfe HR Staiff DC and Armstrong J.F «Exposure of pesticide formulating plant workers to parathion» Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 1978.: 20 pp 340-343.

Xie W. Shiub W. and Donald Mackayb., «A Review of the Effect of Salts on the Solubility of Organic Compounds in Seawater» Marine Environment Res. 1997.: 44 pp 429-444.

Yaron B. Gerstl Z., Spencer W.F. «Behavior of herbicides in irrigated soils» New York: Springer-Verlag, 1985. In B.A. Stewart “ Advances in soil science” Vol 3.

Αλμπάνης Τ “ Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος “ Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1999.

Αλμπάνης Τριαντάφυλλος «ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ – Χρήση, Επιπτώσεις και Νομοθεσία» Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων: Τμήμα Χημείας., 1997.

Αλμπάνης Τριαντάφυλλος και Καρράς Γεώργιος «ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ – Υπολείμματα στα τρόφιμα, τάσεις και προβληματισμοί» Ιωάννινα: Π.Σ.Ε Αγρο-Οικολογίας, 2000.

Γεράκης Π. Α Μαθήματα Γεωργικής Οικολογίας. Θεσσαλονίκη: 1987.

Γιαννοπολίτης ΚΝ, Φυτοπροστατευτικά προϊόντα 2005. Αθήνα: Αγροτύπος, 2005.

Γιαννοπολίτης ΚΝ, Οδηγός Γεωργικών Φαρμάκων. Αθήνα: Αγρότυπος, 1997.



Δημόπουλος Β. «Φυτοπροστατευτικά προϊόντα»: Εκδόσεις ΕΜΒΡΥΟ, 1998.

ΕΚ. ΕΕ L 200 Οδηγία 1999/45 : σελ 1-68, 30/07/1999.

Ελευθεροχωρινός Η «Ζιζανιολογία». Αθήνα: Εκδόσεις Αγρότυπος, 1996.

ΕΟΚ ΕΕ L 206 Οδηγία 78/631 : σελ 13-23, 29/7/1978.

ΕΟΚ. ΕΕ L 196 Οδηγία 67/548/σελ 1-5 . 16/08/1967.

Ζελοβίτης Ιωάννης Βιολογική Γεωργία . Άρτα: ΤΕΙ Ηπείρου, 2007.

Καριπίδης Χαράλαμπος Σημειώσεις Βιολογικής Γεωργίας. Διάλεξη - Εργαστήριο Άρτα: ΤΕΙ Ηπείρου, 2001.

Κατσόγιαννος Β. Ι. «Η μύγα των κερασιών: Βιολογία, καταπολέμηση, παρακολούθηση του πληθυσμού στη Βόρεια Ελλάδα και σύγκριση αποτελεσματικότητας διαφόρων τύπων παγίδων». Γεωργία-Κτηνοτροφία 2. 1996.

Κατσόγιαννος Β. Ι. «Σύγχρονη αντιμετώπιση επιζήμιων εντόμων αμυγδαλιάς , καρυδιάς και φιστικιάς με έμφαση στο ευρύτομο της αμυγδαλιάς». Πρακτικά 1ης Παν/νίας Συνάντησης Φυτοπροστασίας. Λάρισα: 5-7 Μαρτίου 1996.

Κόκκαλης Ευγένιος «Μελέτη της απομάκρυνσης οργανοχλωριωμένων ενώσεων για την αποκατάσταση εδαφών και ιζημάτων» : Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2005 . Διδακτορική Διατριβή.

ΚΥΑ 332221.ΦΕΚ10Β'/11-01-2001.- 11.01.2001.

ΚΥΑ 351178 ΦΕΚ10Β'/11-01-2001.- 26.03.2001.

Κωβαίος Δ.Σ. Μελέτη και αντιμετώπιση ακάρεων σε ροδακινιές και κερασιές.Τελική έκθεση έργου με τίτλο ' Ανάπτυξη της αναγκαίας τεχνολογίας για την εφαρμογή

στη χώρα μας ολοκληρωμένη παραγωγής καρπών ροδακινιάς και κερασιάς :
ΕΠΕΤ II, σελ. 486-588, 2000.

Μαριόπουλος ΗΓ : Το κλίμα της Ελλάδος, Αθήνα, 1959.

Μάττας Κ Πολιτική, Εμπορία και Αειφορική Γεωργία, Θεσ/νίκη: Αριστοτέλειο
Πανεπιστήμιο Θεσ/νίκης, 2000. Τόμ. Β.

Μπαρέλος Δημήτριος «Προσδιορισμός επιπέδων υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε
επιφανειακά νερά & ιζήματα του υδάτινου συστήματος Αράχθου ποταμού –
Αμβρακικού κολπου & των λιμνοθαλασσών Ροδιάς – Τσουκαλίου – Λογαρού,
Ιωάννινα: Π.Μ.Σ. Αγροχημεία & Βιολογικές Καλλιέργειες, 2006. Μεταπτυχιακή
Εργασία.

Μπεχράκης Ν Μεταπτυχική Εργασία, Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2006.

Νίκλης ΝΔ «Χρησιμοποιούμενες στην Ελλάδα μέθοδοι για την ανάλυση τροφίμων ως
προς την περιεκτικότητά τους σε υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ενώσεων
(Φ.Π) και προτάσεις για την εναρμόνιση της μεθοδολογίας», Ανθρώπινο δίκτυο
Διάδοσης της Ε&Τ Γνώσης – ΕΠΕΤ II, Αθήνα:, 2001. 98 ΑΔ 60.

Ο.ΠΕ.ΓΕ.Π Πρότυπο Πειραματικής Εφαρμογής AGRO 2.1: Διαχείριση Αγροτικού
Περιβάλλοντος- Σύστημα Ολοκληρωμένης Διαχείρισης στη Γεωργική Παραγωγή
Μέρος 1 Προδιαγραφή, Αθήνα: 1η έκδοση, 1999.

Ο.ΠΕ.ΓΕ.Π Πρότυπο Πειραματικής Εφαρμογής AGRO 2.2: Διαχείριση Αγροτικού
Περιβάλλοντος- Σύστημα Ολοκληρωμένης Διαχείρισης στη Γεωργική Παραγωγή
Μέρος 2 Απαιτήσεις για την εφαρμογή στη φυτική παραγωγή, Αθήνα: 1η έκδοση,
1999.

Πατακιούτας Γ. «Μελέτη της διάσπασης, κατανομής και μεταφοράς των υπολειμμάτων
νέων φυτοφαρμάκων σε υδατικά και εδαφικά συστήματα» Ιωάννινα:
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2000. Διδακτορική διατριβή.



Πατσάκος Π Γεωργικά φάρμακα: χρήσεις, παρενέργειες, έλεγχοι.: Hellenews, 1991. 20-26.

Πατσάκος ΠΓ Εντομοκτόνα και Ακαρεοκτόνα, Αθήνα: Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο, 1994.

Πολυχρονίδης Ανέστης, Εγχειρίδιο Βιολογικών Καλλιεργειών, Αθήνα: ΣΟΓΕ, 2001.

Προφήτου – Αθανασιάσου Δ. Μελέτη και αντιμετώπιση αφίδων σε ροδακινιές και κερασιές. Τελική έκθεση έργου με τίτλο ' Ανάπτυξη της αναγκαίας τεχνολογίας για την εφαρμογή στη χώρα μας ολοκληρωμένης παραγωγής καρπών ροδακινιάς και κερασιάς: ΕΠΕΤ II, σελ. 329-485, 2000.

Σαββοπούλου - Σουλτάνη Μ. Μελέτη και αντιμετώπιση Μικρολεπιδοπτέρων σε ροδακινιές και κερασιές. Τελική έκθεση έργου με τίτλο «Ανάπτυξη της αναγκαίας τεχνολογίας για την εφαρμογή στη χώρα μας ολοκληρωμένης παραγωγής καρπών ροδακινιάς και κερασιάς»: ΕΠΕΤ II, σελ. 254-328, 2000.

Σακκάς Β. και Αλμπάνης Τ. Μείωση των τοξικών χημικών παραγωγών στο περιβάλλον:φωτοκαταλυτική αποικοδομηση οργανικών ενώσεων με χρήση υδατικών αιωρημάτων tiO_2 και ηλιακού φωτός. Ερευνητικό Εργαστήριο Τεχνολογίας Προστασίας Περιβάλλοντος.: Τμήμα Χημείας, 2003.

Σφακιωτάκης Ε «Γενική Δενδροκομία» .- Θεσ/νίκη: 1993.

Τζανακάκης Μ. Ε. & Β. Ι. Κατσόγιαννος «Έντομα Καρποφόρων Δένδρων και Αμπέλου» : Αγροτύπος, 1998.

Υπουργείο Γεωργίας Διευθυνση Αγροτικής Πολιτικής και Τεκμηρίωσης Η Ελληνική γεωργία, Βασικά χαρακτηριστικά, Αθήνα: Νοέμβριος 2000.

Υπουργείο Γεωργίας Διευθυνση Αγροτικής Πολιτικής και Τεκμηρίωσης « Η Ελληνική γεωργία, Βασικά χαρακτηριστικά» Αθήνα: 2000.



Υπουργείο Γεωργίας Ελλάδα Βιώσιμη γεωργία σε μια ανεπτυγμένη ύπαιθρο:
Στρατηγική δεκαετίας για την αγροτική ανάπτυξη της Ελλάδας, Αθήνα: Οκτώβριος
2002.

Φωτόπουλος Χρήστος Βιολογική Γεωργία. Κόστος, αποδοτικότητα, ανάλυση αγοράς και
στρατηγικές marketing . Αθήνα: ΕΘΙΑΓΕ, 2000.

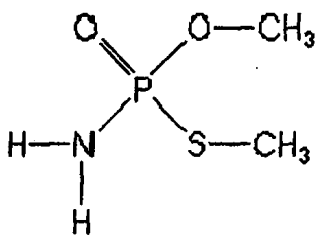


ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

<http://epp.eurostat.ec.europa.eu/>
<http://extoxnet.orst.edu/pips/ghindex.html>
<http://sis.nlm.nih.gov/chemical.html>
<http://www.agrotypos.gr>
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>
[http://www.ekby.gr/ekby/el/EKBY Greek Wetlands el.html](http://www.ekby.gr/ekby/el/EKBY_Greek_Wetlands_el.html)
<http://www.epa.gov/pesticides/>
<http://www.inchem.org/pages/pds.html>
<http://www.intox.org/databank/pages/chemical.html>
<http://www.minagric.gr>
<http://www.ornithologiki.gr/gr/sppe/grpdie.htm>
<http://www.pesticideinfo.org/Index.html>
<http://www.statistics.gr/>
<http://www.imathia1.gr>
<http://aliakmonas.blockspot.gr>
<http://www.scopus.com>
<http://www.env.gr/myenv/nomothesia/default.htm>
<http://www.pubs.acs.org/>
http://www.iso.org/iso/iso_catalogue.htm
<http://www.sciencedirect.com/>
<http://www.minenv.gr/4/41/g4107.html>
<http://www.imathia.gr>
<http://www.hydropower-dams.com>
<http://natura.minenv.gr/natura/>
http://www.ekke.gr/estia/gr_pages/gr_index.htm
<http://www.e-ecology.gr/>
<http://scholar.google.com/>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Methamidophos



Οργανοσφωρικού εντομοκτόνου επαφής, στομάχου και αναπνοής, σε μορφή γαλακτωματοποιήσιμου υγρού (EC) για ψεκασμό στο φύλλωμα.

Κοινή ονομασία: methamidophos (BSI, ISO, ANSI)

Χημικές ονομασίες: O,S – dimethyl phosphoramidothioate (IUPAC, CA)

Άλλες ονομασίες: acaphate – met

Χημική κατηγορία: Οργανοφωσφορικό.

Μοριακός τύπος: $C_2H_8NO_2PS$

Μοριακό βάρος: 141,13

Φυσική μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο ζέσεως: 44,5°C

Τάση ατμών: 40 mPa at 30°C

Ειδικό βάρος: 1,34 mPa

Δείκτης διάθλασης: n_D^{40} 1.5092

Log Kow: -0,93

Log Koc: 0,70

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 20°C , 240 mg/l. Στο cyclohexanone 850, acetone 690, xylene 600, ethanol 260 (όλα σε g/kg στους 20°C)

Περιορισμοί στη χρήση: Απαγορεύεται η χρήση του στα θερμοκήπια. Η εφαρμογή του σε κατοικημένες περιοχές ή σε απόσταση 50 μέτρων από αυτές.

Ειδικά για την Ροδακινιά

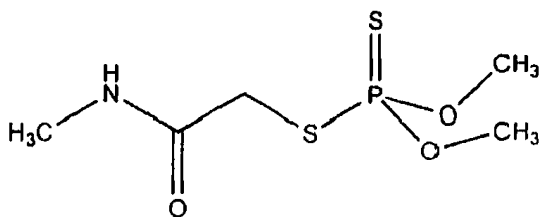
Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος. Κατά την περίοδο ανάπτυξης των πρώτων προσβολών όπως πράσινη αφίδα και δορυφόρο.

Δόση 85-100 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

Ημέρες αναμονής πριν τη συγκομιδή: 56

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 1 – 2

Dimethoate



Διασυστηματικό οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο με δράση επαφής, στομάχου και αναπνοής, σε έντομα και ακάρεα.

Κοινή ονομασία: dimethoate (BSI, ISO, ANSI, JMAF, ESA)

Χημικές ονομασίες:

O,O – dimethyl S- methylcarbamoylmethyl phosphorodithioate (IUPAC)

O,O–dimethyl S-[2-(methylamino)–2–oxoethyl] phosphorodithioate (CA)

Άλλες ονομασίες: fosfamid (USSR)

Χημική κατηγορία: οργανοφωσφορικό

Μοριακός τύπος: C₅H₁₂NO₃PS₂

Μοριακό βάρος: 229,28

Φυσική μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο ζέσεως: 51 – 52 °C

Τάση ατμών: 1,1 mPa at 25°C

Ειδικό βάρος: 1,277 στους 65°C

Δείκτης διάθλασης: n_D⁶⁵ 1.5334

Log Kow: 0,70

Log Koc: 1,43

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 21°C , 25 g/l.

Ειδικά για την Ροδακινιά

Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος. Κατά την περίοδο ανάπτυξης των πρώτων προσβολών όπως αφίδες, κόκκινος τετράνυχος μηλιάς, Ρυγχίτης πυρηνόκαρπων.

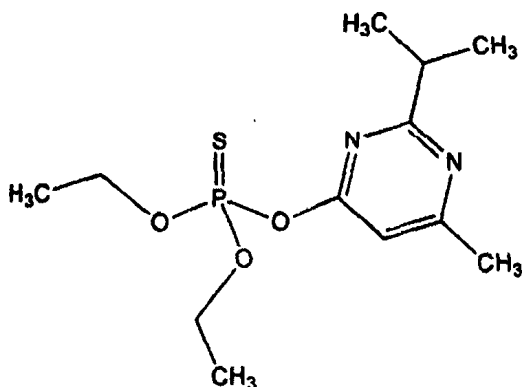
Δόση 75 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

Ημέρες αναμονής πρίν τη συγκομιδή: 28

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 1



Diazinon



Οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο με δράση επαφής, στομάχου και αναπνοής.

Κοινή ονομασία: diazinon (BSI, ISO, ANSI, JMAF, ESA, BPC)

Χημικές ονομασίες:

O,O – diethyl O-2 isopropyl-6methylpyrimidin-4-yl phosphorothioate (IUPAC)

O,O-diethylO-[6-methyl-2-(1-methylethyl)-4-pyrimidinyl]phosphorothioate (CA)

O,O-diethyl O-(2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinyl) phosphorothioate

Χημική κατηγορία: οργανοφωσφορικό, πυριμιδίνες

Μοριακός τύπος: C₁₂H₂₁N₂O₃PS

Μοριακό βάρος: 304,35

Φυσική μορφή: Διαυγές άχρωμο λάδι (τεχνικά 95%: κίτρινο λάδι)

Σημείο ζέσεως: 83 – 84 °C σε 0,0002 mm Hg, 125°C σε 1mm Hg

Τάση ατμών: 0,097 mPa at 20°C

Ειδικό βάρος: 1,116-1,118 στους 20°C

Δείκτης διάθλασης: n_D²⁰ 1.4978-1.4881

Log Kow: 3,74

Log Koc: 2,79

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 20°C , 40 mg/l.

Ειδικά για την Ροδακινιά

Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος. Κατά την περίοδο ανάπτυξης των πρώτων προσβολών από ακάρεα (γενικά).

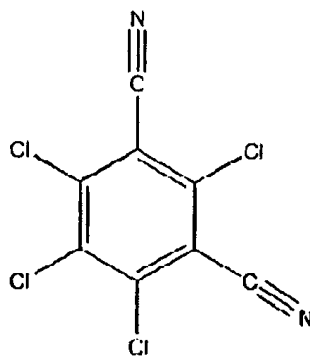
Δόση 75-100 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

Όγκος ψεκαστικού υγρού: 150-250 λίτρα/στρέμμα

Ημέρες αναμονής πριν τη συγκομιδή: 15

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 1-4

Chlorothalonil



Μυκητοκτόνο επαφής με προστατευτική δράση

Κοινή ονομασία: chlorothalonil (BSI, ISO, ANSI)

Χημικές ονομασίες:

tetrachloroisophthalonitrile (IUPAC)

2,4,5,6-tetrachloro-1,3-benzenedicarbonitrile (CA)

Χημική κατηγορία: φθαλιμιδίων

Μοριακός τύπος: $C_8Cl_4N_2$

Μοριακό βάρος: 265,92

Φυσική μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο ζέσεως: 350 °C σε 760 mm Hg

Τάση ατμών: λιγότερο από 1,3Pa στους 40°C

Log Kow: 3,66

Log Koc: 3,41

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 25°C , 0,6 mg/l.

Ειδικά για την Ροδακινιά

Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος ενάντι στην *φαιά σήψη* (*Sclerotinia laxa*)

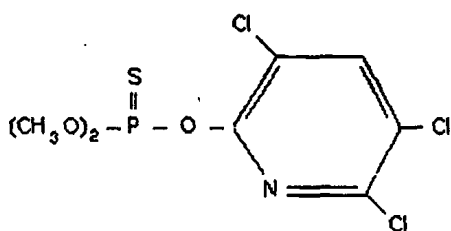
Δόση 0,1 κιλά δ.ο./ 100 λίτρα νερό.

Όγκος ψεκαστικού υγρού: 100-150 λίτρα/στρέμμα

Ημέρες αναμονής πριν τη συγκομιδή: 30

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 4

e-Chlorpyriphos-Methyl



Οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο με δράση επαφής, στομάχου και αναπνοής.

Καταπολεμά μασσητικά και μυζητικά έντομα και περιορίζει τους τετρανύχους.

Κοινή ονομασία: Chlorpyriphos methyl (BSI, ISO-E, ANSI, ESA)

Χημικές ονομασίες:

O,O – dimethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate (IUPAC)

O,O – dimethyl O-(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl) phosphorothioate (CA)

Χημική κατηγορία: οργανοφωσφορικό

Μοριακός τύπος: C₇H₇Cl₃NO₃PS

Μοριακό βάρος: 322,5

Φυσική μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο ζέσεως: 4,5-46,5 °C

Τάση ατμών: 5,6 mPa at 25°C

Ειδικό βάρος: 1,116-1,118 στους 20°C

Log Kow: 3,68

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 24°C , 4 mg/l.

Ειδικά για την Ροδακινιά

Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος. Κατά την περίοδο εμφάνισης των πρώτων ατόμων: *Ανάρσια, Αφίδες, Βαμβακάδα, Καρπόκαψα, Ψώρα Σαν Ζοζέ*

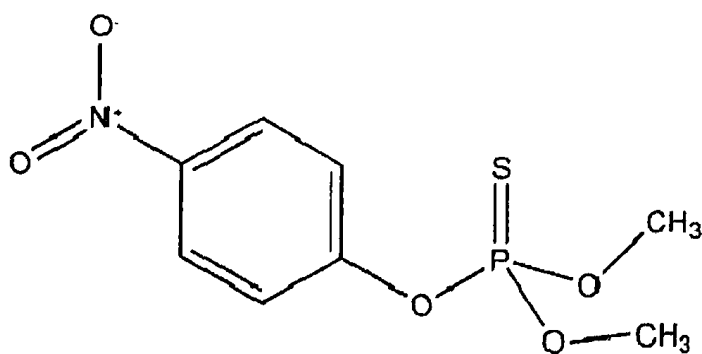
Δόση 230 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

Όγκος ψεκαστικού υγρού: 150-250 λίτρα/στρέμμα

Ημέρες αναμονής πριν τη συγκομιδή: 21

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 1-2

Parathion-Methyl



Οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο με δράση επαφής, στομάχου και αναπνοής.

Κοινή ονομασία: parathion methyl (BSI, ISO)

Χημικές ονομασίες:

O,O – dimethyl O-4-nitrophenyl phosphorothioate (IUPAC)

O,O – dimethyl O-(4-nitrophenyl) phosphorothioate (CA)

Χημική κατηγορία: Οργανοσφωρικών

Μοριακός τύπος: C₈H₁₀NO₅PS

Μοριακό βάρος: 263,21

Φυσική μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο ζέσεως: 119 °C σε 0,1 mm Hg, 154 °C σε 1 mm Hg

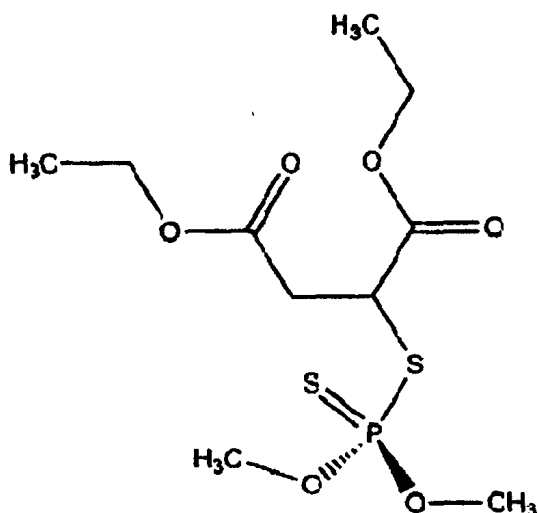
Τάση ατμών: 1,3Pa στους 20°C

Log K_{ow}: 2,86

Log K_{oc}: 3,60

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 25°C , 55-60 mg/l.

Malathion



Οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο με δράση επαφής, στομάχου και αναπνοής

Κοινή ονομασία: malathion (BSI, ISO, ANSI, ESA, BPC)

Χημικές ονομασίες:

S-1,2-bis(ethoxycarbonyl)ethyl O,O-dimethyl phosphorodithioate (IUPAC)

Diethyl (dimethoxyphosphinothioyl) thiobutanedioate (CA)

Χημική κατηγορία: οργανοφωσφορικό

Μοριακός τύπος: C₁₀H₁₉O₆PS₂

Μοριακό βάρος: 330,36

Φυσική μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο ζέσεως: 156-157 °C σε 0,7 mm Hg

Τάση ατμών: 5,6 mPa at 25°C

Ειδικό βάρος: 1,116-1,118 στους 20°C

Log Kow: 3,68

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 24°C , 4 mg/l.

Ειδικά για την Ροδακινιά

Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος. Κατά την περίοδο εμφάνισης των πρώτων ατόμων: *Ανάρσια, Αφίδες, Βαμβακάδα, Καρπόκαψα, Ψώρα Σαν Ζοζέ*

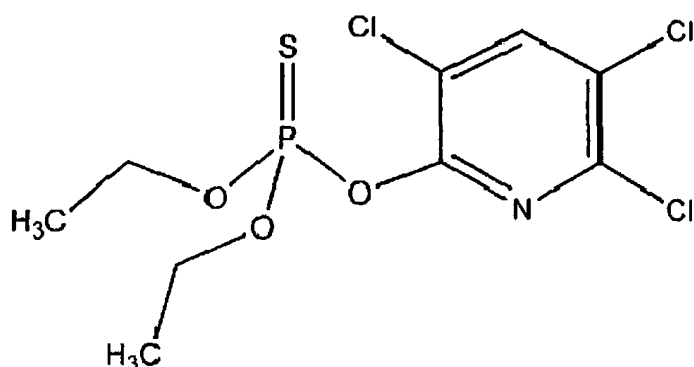
Δόση 230 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

Όγκος ψεκαστικού υγρού: 150-250 λίτρα/στρέμμα

Ημέρες αναμονής πριν τη συγκομιδή: 21

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 1-2

Chlorpyrifos



Οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο με δράση επαφής, στομάχου και αναπνοής σε μορφή βρέξιμων κόκκων (WG) και σε υδατοδιαλυτά σακουλάκια για ψεκασμούς φυλλώματος

Κοινή ονομασία: Chlorpyrifos (BSI, ISO, ANSI, ESA, BPC)

Χημικές ονομασίες:

O,O-diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate (IUPAC)

O,O-diethyl O-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl) phosphorothioate (CA)

Χημική κατηγορία: οργανοφωσφορικό

Μοριακός τύπος: C₉H₁₁Cl₃NO₃PS

Μοριακό βάρος: 350,62

Φυσική μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Τάση ατμών: 2,5 mPa at 25°C

Log K_{ow}: 4,70

Log K_{oc}: 4,01

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 25°C , 2 mg/l.

Ειδικά για την Ροδακινιά

Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος. Κατά την περίοδο εμφάνισης των πρώτων προσβολών: Βαμβακάδα, Άσπρη Ψώρα, Ζεύζερα, Κόσσοι, Ξυλοφάγα έντομα.

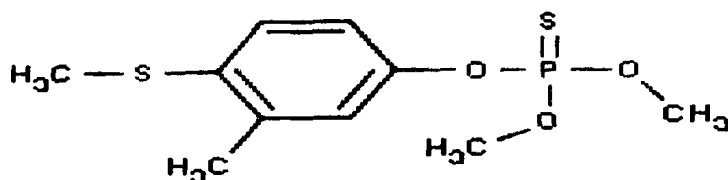
Δόση 64-80 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

Ημέρες αναμονής πρίν τη συγκομιδή: 20

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 1-2



Fenthion



Οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο με δράση επαφής, στομάχου και αναπνοής. Σκευάσματα που περιέχουν fenthion επιτρέπονται στην Ελλάδα να χρησιμοποιούνται μόνο για δολωματικούς ψεκασμούς στην ελιά (απαραίτητη χρήση μέχρι 31/12/2007)

Κοινή ονομασία: fenthion (BSI, ISO, BPC)

Χημικές ονομασίες:

O,O-dimethyl O-[3[methyl-4(methylthio)phenyl]phosphorothioate (CA)

O,O-dimethyl O-4-methylthio-m-tolyl phosphorothioate (IUPAC)

Χημική κατηγορία: οργανοφωσφορικό

Μοριακός τύπος: C₁₀H₁₅O₃PS₂

Μοριακό βάρος: 278,33

Φυσική μορφή: Διαυγές προς κίτρινο του κεχριμπαριού υγρού

Σημείο ζέσεως: 87 °C σε 0,01 mm Hg

Τάση ατμών: 1,05 mPa at 25°C

Ειδικό βάρος: 1,246 στους 20°C

Log Koc: 4,09

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 20°C , 7,5 mg/l.

Ειδικά για την Ροδακινιά

Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος. Κατά την περίοδο εμφάνισης των πρώτων ατόμων: Ανάρσια, Αφίδες, Βαμβακάδα, Καρπόκαψα, Ψώρα Σαν Ζοζέ

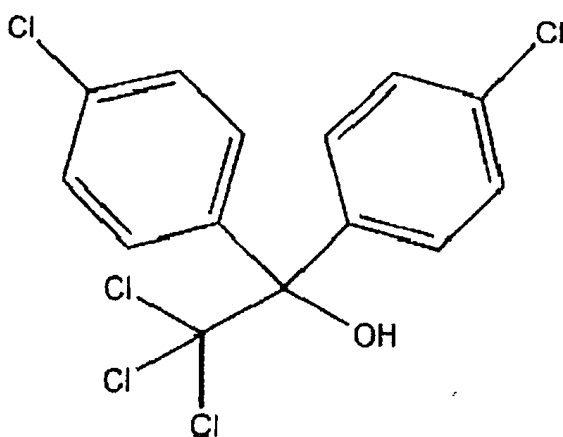
Δόση 230 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

Όγκος ψεκαστικού υγρού: 150-250 λίτρα/στρέμμα

Ημέρες αναμονής πριν τη συγκομιδή: 21

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 1-2

Dicofol



Ακαρεοκτόνο επαφής με δράση σε όλες τις κινητές μορφές των ακάρεων.
Επίσης νεκρώνει σε μεγάλο ποσοστό και τα καλοκαιρινά αυγά.

Κοινή ονομασία: dicofol (BSI, ISO, ESA)

Χημικές ονομασίες:

2,2,2-trichloro-1,1-bis(4-chlorophenyl)ethanol (IUPAC)

4-chloro- α -(4-chlorophenyl)- α -(trichloromethyl)benzenemethanol (CA)

Χημική κατηγορία: οργανοχλωριομένο

Μοριακός τύπος: C₁₄H₉Cl₅O

Μοριακό βάρος: 370,51

Φυσική μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο ζέσεως: 180 °C σε 0,1 mm Hg

Ειδικό βάρος: 1,45 στους 25°C

Log Kow: 5,02

Log Koc: 3,85

Διαλυτότητα: Πρακτικά αδιάλυτο στο νερό

Ειδικά για την Ροδακινιά

Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος.

Δόση 95-110 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

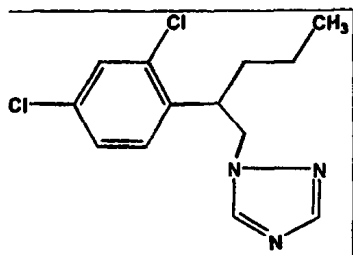
Όγκος ψεκαστικού υγρού: 200-400 λίτρα/στρέμμα

Ημέρες αναμονής πριν τη συγκομιδή: 28

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 1



Penconazole



Τριαζολικό μυκητοκτόνο (παρεμποδιστής βιοσύνθεσης εργοστερόλης, υποομάδα DMIs) με προστατευτική και θεραπευτική δράση

Κοινή ονομασία: penconazole (BSI, draft ISO)

Χημικές ονομασίες:

1-(2,4-dichloro-β propylphenethyl)-1H-1,2,4-triazole (IUPAC)

1-[2-(2,4-dichlorophenethyl)pentyl]-1H-1,2,4-triazole (CA)

Χημική κατηγορία: τριαζίνες

Μοριακός τύπος: $C_{13}H_{15}Cl_2N_3$

Μοριακό βάρος: 284,2

Φυσική μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Τάση ατμών: 0,21 mPa at 25°C

Ειδικό βάρος: 1,116-1,118 στους 20°C

Log Kow: 3,72

Log Koc: 3,60

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 20°C , 70 mg/l.

Ειδικά για την Ροδακινιά

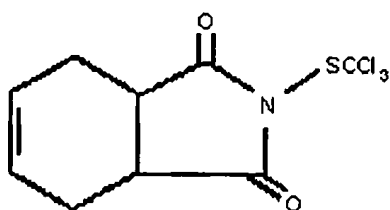
Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος. Προληπτικά όταν οι συνθήκες ευνοούν την ασθένεια Ωίδιο.

Δόση 17-25 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

Ημέρες αναμονής πρίν τη συγκομιδή: 25

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 3

Captan



Φθαλιμιδικό μυκητοκτόνο με προστατευτική δράση.

Κοινή ονομασία: captan (BSI, ISO-E, JMAF)

Χημικές ονομασίες:

1,2,3,6-tetrahydro-N-(trichloromethylthio)phthalimide (IUPAC)

3a,4,7,7a-tetrahydro-2-[(trichloromethylthio)-1h-isoindole-1,3(2H)-dione (CA)

Χημική κατηγορία: φθαλιμιδίων

Μοριακός τύπος: C₉H₈Cl₃NO₃S

Μοριακό βάρος: 300,61

Φυσική μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Τάση ατμών: 1,3 mPa at 25°C

Ειδικό βάρος: 1,74 στους 20°C

Log Kow: 2,80

Log Koc: 2,49

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 25°C , 3,3 mg/l.

Ειδικά για την Ροδακινιά

Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος. Προληπτικά όταν οι συνθήκες ευνοούν την ασθένεια: *Εξώασκος, Κορύνεο, Μονίλια*

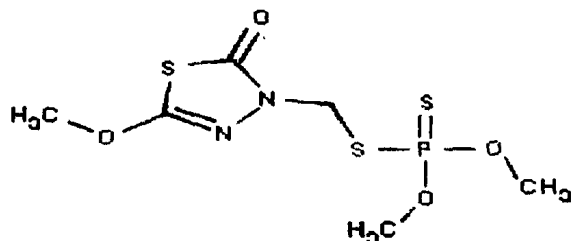
Δόση 150 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

Ημέρες αναμονής πρίν τη συγκομιδή: 20

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 3-4



Methidathion



Διασυστηματικό οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο επαφής και στομάχου. Σκευάσματα που περιέχουν methidathion επιτρέπονται στην Ελλάδα να χρησιμοποιούνται μόνο σε μηλιά, αχλαδιά και ελιά (απαραίτητη χρήση μέχρι 30-6-2006)

Κοινή ονομασία: methidathion (BSI, ISO, ANSI, ESA)

Χημικές ονομασίες:

S-2,3-dihydro-5-methoxy-2-oxo-1,3,4-thiadiazol-3-ylmethyl O,O-dimethyl
phosphorodithioate (IUPAC)

S-[(5-methoxy-2-oxo-1,3,4-thiadiazol-3(2H)-yl)methyl] O,O-dimethyl
phosphorodithioate (CA)

Χημική κατηγορία: οργανοφωσφορικών, θειοδιαζολών

Μοριακός τύπος: C₆H₁₁N₂O₄PS₃

Μοριακό βάρος: 302,33

Φυσική μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Τάση ατμών: 0,13 mPa at 25°C

Log K_{ow}: 2,20

Log K_{oc}: 2,60

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 20°C , 240 mg/l.

Ειδικά για την Ροδακινιά

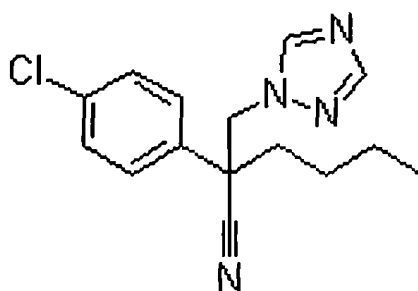
Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος.

Δόση 100-125 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

Ημέρες αναμονής πρίν τη συγκομιδή: 20

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 1-2

Myclobutanil



Τριαζολικό μυκητοκτόνο (παρεμποδιστής βιοσύνθεσης εργοστερόλης, υποομάδα DMIs) με προστατευτική και θεραπευτική δράση.

Κοινή ονομασία: myclobutanil (BSI, draft ISO)

Χημικές ονομασίες:

2-(4-chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-methyl) hexanenitrile (IUPAC)

A-butyl-α-(4-chlorophenyl)-1H-1,2,4-triazole-1-propanenitrile CA)

Χημική κατηγορία: τριαζολίνες

Μοριακός τύπος: C₁₅H₁₇Cl₂N₄

Μοριακό βάρος: 288,78

Φυσική μορφή: Αχνά κίτρινοι κρύσταλλοι

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 25°C , 142 mg/l.

Ειδικά για την Ροδακινιά

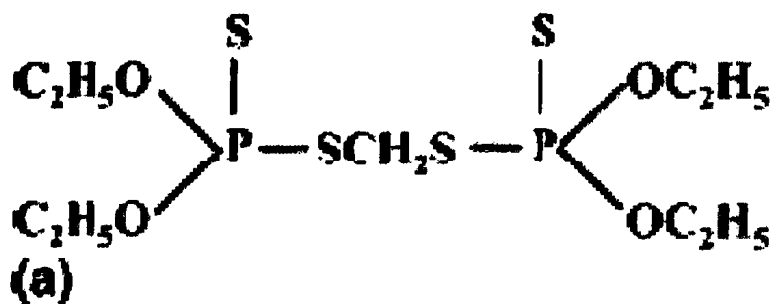
Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος. Προληπτικά όταν οι συνθήκες ευνοούν την ασθένεια: *Ωίδιο*

Δόση 15-20 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

Ημέρες αναμονής πριν τη συγκομιδή: 15

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 1-3

Ethion



Διασυστηματικό οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο επαφής και στομάχου.

Κοινή ονομασία: Ethion (BSI, ISO, ANSI, JMAF, ESA)

O,O,O' O'-tetraethyl S,S'-methylene bis(phosphorodithioate) (IUPAC)

O,O,O' O'-tetraethyl S,S'-methylene di(phosphorodithioate) (CA)

Χημική κατηγορία: οργανοφωσφορικών,

Μοριακός τύπος: C₉H₂₂O₄P₂S₄

Μοριακό βάρος: 384,48

Φυσική μορφή: Άχρωμο και άοσμο υγρό

Τάση ατμών: 0,2 mPa at 25°C

Ειδικό βάρος: 1,22 στους 20°C

Log Kow: 5,07

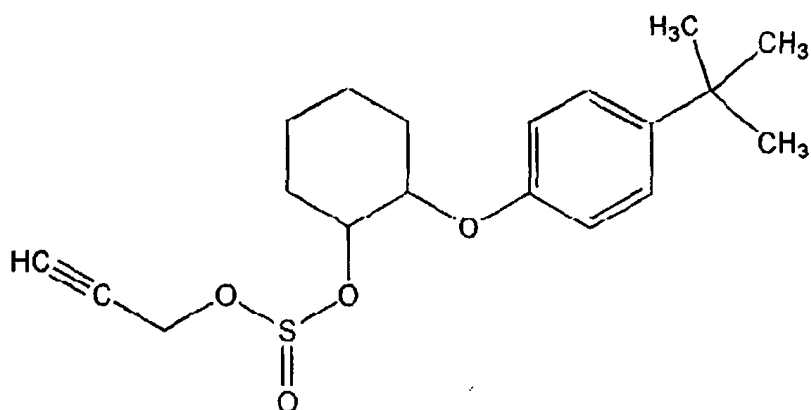
Log Koc: 4,04

Διαλυτότητα: αδιάλυτο στο νερό

Ειδικά για την Ροδακινιά

Απαγορευμένο εντομοκτόνο από 31/12/2006

Propargite



Ακαρεοκτόνο επαφής και με ατμούς, με εκλεκτική δράση.

Κοινή ονομασία: propargite (BSI, ISO, ANSI, ESA)

Χημικές ονομασίες:

2-(4-tert-butylphenoxy)cyclohexyl (IUPAC)

3a,4,7,7a-tetrahydro-2-[(trichloromethylthio]-1h-isoindole-1,3(2H)-dione

(CA)

Χημική κατηγορία: φθαλιμιδίων

Μοριακός τύπος: C₉H₈Cl₃NO₃S

Μοριακό βάρος: 300,61

Φυσική μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Τάση ατμών: 1,3 mPa at 25°C

Ειδικό βάρος: 1,74 στους 20°C

Log Kow: 2,35

Log Koc: 2,49

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 25°C , 3,3 mg/l.

Ειδικά για την Ροδακινιά

Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος. Προληπτικά όταν οι συνθήκες ευνοούν την ασθένεια: *Εξώασκος, Κορύνεο, Μονύλια*

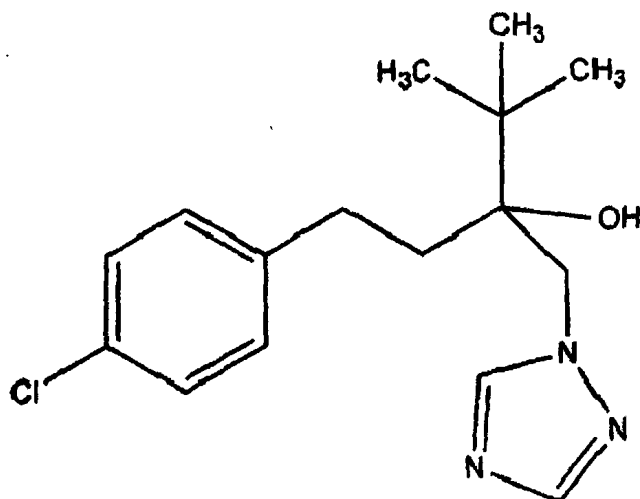
Δόση 150 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

Ημέρες αναμονής πριν τη συγκομιδή: 20

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 3-4



Tebuconazole



Τριαζολικό μυκητοκτόνο (παρεμπόδισης βιοσύνθεσης εργοστερόλης, υποομάδα DMIs) με διασυστηματική προληπτική και θεραπευτική δράση.

Κοινή ονομασία: tebuconazole (BSI, ISO, ESA)

Χημικές ονομασίες:

1H-1,2,4-Triazole-1-ethanol, .alpha.-(2-(4-chlorophenyl)ethyl)-.alpha.-(1,1-dimethylethyl) (CA)

Χημική κατηγορία: τριαζιλών

Μοριακός τύπος: C₁₆H₂₂ClN₃O

Μοριακό βάρος: 307.8

Φυσική μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι

Τάση ατμών: (20°C): 0.013MPa

Log Kow: 3,70

Log Koc: 3,20

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 25°C , 32 mg/l.

Ειδικά για την Ροδακινιά

Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος. Προληπτικά όταν οι συνθήκες ευνοούν την ασθένεια: *Ωίδιο, Μονίλια*.

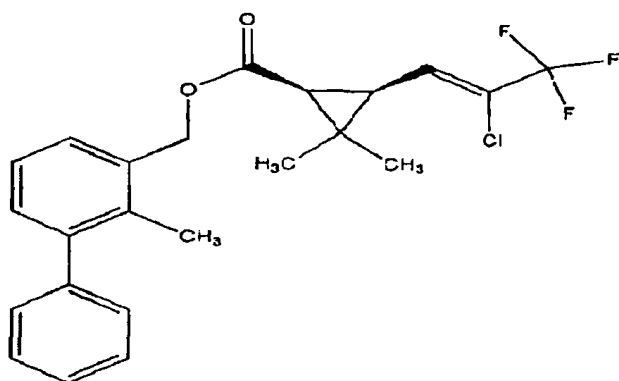
Δόση 50 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

Όγκος ψεκαστικού υγρού: 150-200 λίτρα/στρέμμα

Ημέρες αναμονής πρίν τη συγκομιδή: 7

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 1-2

Bifenthrin



Πυρεθρινοειδές εντομοκτόνο – ακαρεοκτόνο με δράση επαφής και από στομάχου σε μυζητικά και μασητικά έντομα και σε ακάρεα (κινητές μορφές)

Κοινή ονομασία: bifenthrin (BSI, draft ISO-E)

Χημικές ονομασίες:

2-methylbiphenyl-3-ylmethyl (Z)-{(1R,3R)-3(2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (IUPAC)

Χημική κατηγορία: τριφλουομεθειλίων

Μοριακός τύπος: C₂₃H₂₂ClF₃O₂

Μοριακό βάρος: 422,88

Φυσική μορφή: στερεό

Τάση ατμών: 0,024 mPa at 25°C

Ειδικό βάρος: 1,21 στους 25°C

Log Kow: >6

Log Koc: 5,3

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 25°C , 0,1 mg/l.

Ειδικά για την Ροδακινιά

Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος. Κατά την περίοδο ανάπτυξης των πρώτων προσβολών: *Ανάρσια, Αφίδα πράσινη, Βαμβακάδα (άσπρη ψώρα), Καρπόκαψα, Τζιτζικάκια, Ψώρα Σαν Ζοζέ.*

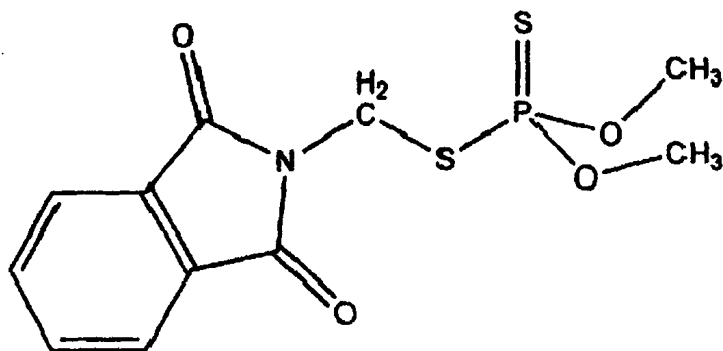
Δόση 20 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

Ημέρες αναμονής πριν τη συγκομιδή: 21

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 1-2



Phosmet



Οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο με δράση επαφής και στομάχου.

Κοινή ονομασία: Phosmet (BSI, ISO, ESA)

Χημικές ονομασίες:

O,O-dimethyl S-phthalimidomethyl phosphorodithioate (IUPAC)

S-[(1,3-dioxo-2H-isoindol-2-yl)methyl] O,O-dimethyl phosphorodithioate (CA)

Χημική κατηγορία: Οργανοφωσφορικό, Φθαλιμίδιο

Μοριακός τύπος: C₁₁H₁₂NO₄PS₂

Μοριακό βάρος: 317,33

Φυσική μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι (τεχνικό: άσπρο ή ρόζ στερεό)

Τάση ατμών: 0,049 mPa at 25°C

Ειδικό βάρος: 1,21 στους 25°C

Log Kow: 2,78

Log Koc: 2,91

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 20°C , 24,4 mg/l.

Ειδικά για την Ροδακινιά

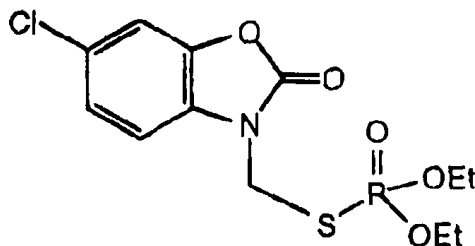
Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος. Κατά την περίοδο ανάπτυξης των πρώτων προσβολών: Ανάρσια, Καρπόκαψα, Τζιτζικάκια, Ψώρα Σαν Ζοζέ.

Δόση 140 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

Ημέρες αναμονής πριν τη συγκομιδή: 30

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 1

Phosalone



Οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο με δράση επαφής και από στομάχου σε έντομα και ακάρεα. Εφαρμόζεται με ψεκασμούς φυλλώματος με την εμφάνιση των πρώτων προσβολών

Κοινή ονομασία: Phosalone (BSI, ISO, ANSI, JMAF, ESA)

Χημικές ονομασίες:

S-6-chloro-2,3-dihydro-2-oxobenzoxanol-3-ylmethyl (IUPAC)

Χημική κατηγορία: Οργανοφωσφορικό, βενζοξαζόλιο

Μοριακός τύπος: C₁₂H₁₅ClNO₄PS₂

Μοριακό βάρος: 367,82

Φυσική μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι.

Τάση ατμών: 0,045 mPa at 25°C

Log Kow: 4,38

Log Koc: 2,89

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 25°C , 3,05 mg/l.

Ειδικά για την Ροδακινιά

Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος. Κατά την περίοδο ανάπτυξης των πρώτων προσβολών: *Ανάρσια, Αφίδα πράσινη, Βαμβακάδα (άσπρη ψώρα), Καρπόκαψα, Τζιτζικάκια, Ψώρα Σαν Ζοζέ.*

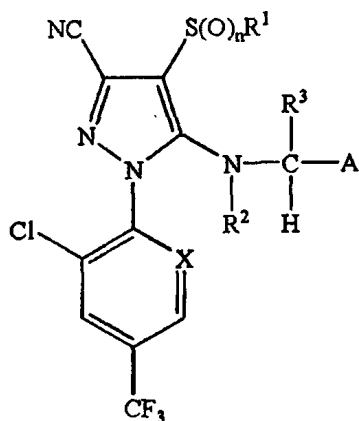
Δόση 20 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

Ημέρες αναμονής πρίν τη συγκομιδή: 21

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 1-2



Amitraz



Ακαρεοκτόνο με δράση επαφής, στομάχου και αναπνοής με δράση σε όλες τις μορφές των ακάρεων. Έχει και εντομοκτόνο δράση. Η χρήση σκευασμάτων του amitraz επιτρέπεται στην Ελλάδα μόνο στο βαμβάκι

Κοινή ονομασία: Amitraz (BSI, ISO-E, ANSI, JMAF, ESA)

Χημικές ονομασίες:

N-methylbis(2,4-xylyliminomethyl)amine (IUPAC)

Χημική κατηγορία: τριαζινοπενταδιένων

Μοριακός τύπος: C₁₉H₂₃N₃

Μοριακό βάρος: 293,4

Φυσική μορφή: Άχρωμες μονοκλινικές βελόνες.

Τάση ατμών: 0,051 mPa at 20°C

Log Kow: 5,50

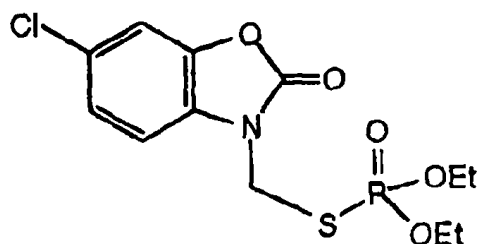
Log Koc: 3,18

Διαλυτότητα: Στο νερό σε θερμοκρασία δωματίου, 1 mg/l.

Ειδικά για την Ροδακινιά

Απαγορευμένο ακαρεοκτόνο από 30/7/2007

Indoxacarb



Εντομοκτόνο με δράση επαφής και στομάχου, για την καταπολέμηση λεπιδοπτέρων. Δρα σε όλα τα προνυμφικά στάδια των λεπιδοπτέρων στο κεντρικό νευρικό σύστημα παρεμποδίζοντας την είσοδο των ιόντων Na στους νευράξονες των νευρικών κυττάρων των εντόμων. Μετά την εφαρμογή τα έντομα σταματούν κάθε κίνηση και πρόσληψη τροφής και τα ευαίσθητα θανατώνονται μέσα σε 24-60 ώρες.

Κοινή ονομασία: Indoxacarb (BSI, ISO, ESA)

Χημική κατηγορία: Οξαδιαζίνες

Μοριακός τύπος: C₂₂H₁₇ClF₃N₃O₇

Μοριακό βάρος: 527.83

Log Kow: 4.6

Log Koc: 3.04

Ειδικά για την Ροδακινιά

Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος. Κατά την περίοδο ανάπτυξης των πρώτων προσβολών: Φελοδέτες

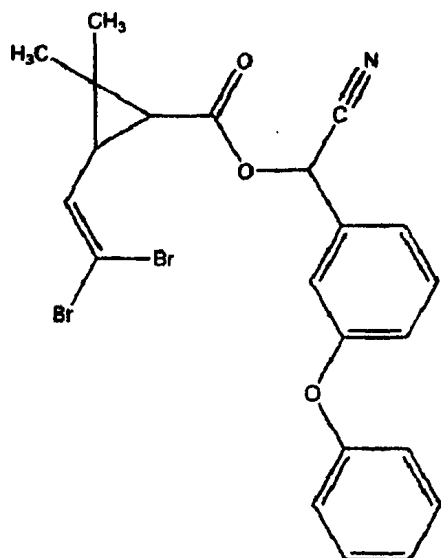
Δόση 16,5 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

Ημέρες αναμονής πρίν τη συγκομιδή: 7

Όγκος ψεκαστικού υγρού: 50-100 λίτρα/στρέμμα

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 1-3

Deltamethrin



Πυρεθρινοειδές εντομοκτόνο, με δράση επαφής και από στομάχου σε μασητικά και μυζητικά έντομα.

Κοινή ονομασία: Deltamethrin (BSI, ISO-E)

Χημική κατηγορία: Δελταμεθρίνες

Μοριακός τύπος: C₂₂H₁₉BrNO₃

Μοριακό βάρος: 505,21

Φυσική μορφή: Άχρωμοι κρύσταλλοι.

Τάση ατμών: 0,002 mPa at 25°C

Log K_{ow}: 4,60

Log K_{oc}: 6,15

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 20°C , μικρότερη από 0,002 mg/l

Ειδικά για την Ροδακινιά

Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος. Κατά την περίοδο ανάπτυξης των πρώτων προσβολών: *Ρυγχίτης γιγαρτοκάρπων – πυρηνοκάρπων*.

Δόση 14 κ.εκ. σκευ./ 100 λίτρα νερό.

Ημέρες αναμονής πριν τη συγκομιδή: 15

Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο: 1-2