



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

**ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ**  
**ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ**

---

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**  
**ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΟ ΕΛΛΗΝΙΚΟ**  
**ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ**



Χάρακα Αικατερίνη- Νεφέλη

Επιβλέπουσα: Παρασκευή Μπέζα<sup>1</sup>

Άρτα 2023

*PESTICIDE RESIDUES IN GREEK OLIVE OIL*

**Εγκρίθηκε από τριμελή εξεταστική επιτροπή**

**Άρτα 2023**

**ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ**

**1. Επιβλέπουσα:**

**Μπέζα Παρασκευή**

**Επίκουρη Καθηγήτρια**

**2. Μέλος επιτροπής**

**Πατακιούτας Γεώργιος**

**Αναπληρωτής Καθηγητής**

**3. Μέλος επιτροπής**

**Στουρνάρας Βασίλειος**

**Επίκουρος Καθηγητής**

© Χάρακα Αικατερίνη Νεφέλη, 2023

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

## Δήλωση μη λογοκλοπής

Δηλώνω υπεύθυνα και γνωρίζοντας τις κυρώσεις του Ν. 2121/1993 περί Πνευματικής Ιδιοκτησίας, ότι η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία είναι εξ ολοκλήρου αποτέλεσμα δικής μου ερευνητικής εργασίας, δεν αποτελεί προϊόν αντιγραφής ούτε προέρχεται από ανάθεση σε τρίτους. Όλες οι πηγές που χρησιμοποιήθηκαν (κάθε είδους, μορφής και προέλευσης) για τη συγγραφή της περιλαμβάνονται στη βιβλιογραφία.

Χάρακα Αικατερίνη- Νεφέλη

Υπογραφή

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μελέτη αναφέρεται στην υπολειμματικότητα των γεωργικών φυτοφαρμάκων στην ελαιοκαλλιέργεια και το ελληνικό ελαιόλαδο. Οι κυριότεροι εχθροί της ελιάς ο δάκος- (*Bactocera oleae*), ο πυρηνοτρήτης- (*Prays oleae*) και η μαύρη ψώρα- (*Saissetia oleae*). Αν και ο δάκος θεωρείται ο πιο σοβαρός εχθρός και οι τρεις είναι ευρέως διαδεδομένοι στην Ελλάδα και εμφανίζονται σε ελιές σε επίπεδο πληθυσμού προκαλώντας αλλοιώσεις στο ελαιόλαδο. Οι σημαντικότερες ασθένειες προκαλούνται από τους μύκητες *Verticillium dahliae*, *Spilocaea oleaginea*, *Cycloceonium oleaginum*, *Leveillula tauriea*, *Cercospora cladosporioides*, *Gloeosporium olivarum* και *Camarosporium dalmatica*. Επιπλέον, πολλά ζιζάνια ανταγωνίζονται τα ελαιόδεντρα για θρεπτικά συστατικά και νερό ή εμποδίζουν τη συγκομιδή. Ως εκ τούτου, ο έλεγχος των εχθρών, των ασθενειών και των ζιζανίων είναι απαραίτητος για την εξασφάλιση ικανοποιητικής παραγωγής. Με την ανάπτυξη της τεχνικής της συζευγμένης χρωματογραφίας με φασματομετρία μάζας (GC-MS, LC-MS) και μέσω μεθόδων μπορούν να αναλυθούν έως και 500 μόρια παρασιτοκτόνων. Ελάχιστες μελέτες έχουν γίνει για τη μεταφορά των φυτοφαρμάκων στο ελληνικό ελαιόλαδο. Σε μελέτες για τη υπολειμματικότητα των φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο ο αριθμός των διαφορετικών υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα τριάντα οκτώ θετικά δείγματα κυμάνθηκε από 1 έως 4 (4 διαφορετικά φυτοφάρμακα ανιχνεύθηκαν μόνο σε ένα δείγμα) με μέσο όρο 2,1 διαφορετικά φυτοφάρμακα ανά δείγμα ελαιολάδου (Amvrasti & Albanis, 2009). Τα φυτοφάρμακα με χαμηλότερη διαλυτότητα στο νερό (azinphos methyl, buprofezin, chlorpyrifos, fenthion, deltamethrin, diazinon, endosulfan, quinalphos, cyhalothrin, methidathion, parathion methyl) βρέθηκαν στο ελαιόλαδο με συντελεστές εμπλουτισμού 2-7 φορές. Ενώ κατά την διαδικασία διαχωρισμού νερού και ελαίου στο ελαιοτριβείο τα διαλυτά στο νερό φυτοφάρμακα βρέθηκαν σε μικρή ποσότητα στο ελαιόλαδο για παράδειγμα 6.3-8.8% dimethoate. Η συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο καθορίζεται από φυσικοχημικές ιδιότητες όπως την διαλυτότητα στο νερό, ανάλογα με τον συντελεστή κατανομής σε οκτανόλη Kow του φυτοφαρμάκου, την σταθερότητα της ουσίας έναντι της εξάτμισης και στην υδρόλυση ή άλλες πορείες αποδόμησης κατά την διάρκεια της μάλαξης αλλά την απόδοση σε ελαιόλαδο, τον τρόπο συγκομιδής, και τις συγκαλλιέργειες στο αγρόκτημα. Η παρουσία των fenthion, parathion-methyl, a-endosulfan και b-endosulfan είναι συχνό φαινόμενο με μελέτες δειγμάτων ελαιολάδου στην

Ελλάδα. Στην εργαστηριακή ανάλυση των δειγμάτων, διαπιστώθηκε πως το 6% (4/70) των δειγμάτων ελαιολάδων εμφάνισε υπερβάσεις ως προς τα ανώτερα επιτρεπτά όρια (MRLS). Παρ' όλα αυτά, τα επίπεδα φυτοφαρμάκων στα δείγματα που αναλύθηκαν δεν εμπνέουν ιδιαίτερο κίνδυνο ανησυχίας. Το μοντέλο υπερκατανάλωσης συνθετικών φυτοφαρμάκων συχνά οδηγεί σε εξαφάνιση πληθυσμών φυσικών εχθρών των εντόμων-εχθρών της ελιάς αλλά και στη ρύπανση των επιφανειακών υδάτων με τις εκπλύσεις των εδαφών. Όλα τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων που μελετήθηκαν με εξαίρεση αυτά του dimethoate, βρέθηκε να εμπλουτίζονται στο ελαιόλαδο. Οι διαφορετικές ποσότητες νερού στο στάδιο της εκχύλισης ελαίου-νερού βρέθηκε να έχουν διπλή επίδραση ως προς το περιεχόμενο των φυτοφαρμάκων (i) αύξηση της απόδοσης σε έλαιο και συνεπώς μεταφορά σε αυτό των λιπόφιλων φυτοφαρμάκων (ii) ελάττωση της μεταφοράς των υδατοδιαλυτών φυτοφαρμάκων και αυτών που υπόκεινται σε αντιδράσεις υδρόλυσης ή μικροβιακής αποσύνθεσης όπως dimethoate,  $\alpha$ -endosulfan, diazinon, και chlorpyrifos. Περαιτέρω έρευνα θα χρειαστεί σε παραμέτρους πειραμάτων κατά το στάδιο της ελαιοποίησης που μπορεί να επηρεάζουν την παραμονή των φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο (μάλαξη, θερμοκρασία, μικροβιακή αποικοδόμηση και καταλυόμενη από μέταλλα υδρόλυση) και την εξάλειψη αυτών.

**Λέξεις-κλειδιά:** ελαιόλαδο, εχθροί και ασθένειες ελιάς, γεωργικά φάρμακα, δραστικές ουσίες.

## ABSTRACT

The present study refers to the residuality of agricultural pesticides in olive cultivation and olive oil. Olive trees are attacked by several pests and diseases. The key insect pests of Mediterranean olives are the olive fruit fly *Bactocera Dacus oleae*, the olive moth *Prays oleae* and black scale *Saissetia oleae*. Although, *B. oleae* is considered the most serious pest, all three are widely distributed in the region and occur on olives at population levels causing important economic damage. The most important diseases are fungal diseases caused by the fungi *Verticillium dahliae*, *Spilocoaea oleaginea* *Cycloconium oleaginum*, *Leveillula tauriea*, *Cereospora cladosporioides*, *Gleosporium olivarum*,. and *Camarosporium dalmatica* *Maerophoma dalmatica*. Furthermore, many weeds compete with olive trees for nutrients and water or impede harvest. Therefore, the control of pests, diseases and weeds is necessary to ensure satisfactory production. With the development of coupled chromatography with mass spectrometry (GC-MS, LC-MS) and through

methods, up to 500 molecules of pesticides can be analyzed. Few studies have been done on the transfer of pesticides to olive oil. The number of different pesticide residues in the thirty-eight positive samples ranged from 1 to 4 (4 different pesticides were detected in only one sample) with an average of 2.1 different pesticides per olive oil sample. Accordingly on the variety of the olive, the degree of maturation and the extraction technology, an additional proportional amount of water will be added to better separate the phases and improve the yield of the substances of the oil, with the result that from the pesticides soluble in the water only a small amount is passed to the olive oil for example 6.3-8.8% dimethoate. The concentration of pesticides in olive oil is determined according to the *k<sub>ow</sub>* octanol:water coefficient of the pesticide, the yield in olive oil, the stability of the substance against evaporation and hydrolysis or other degradation pathways during malaxation step, method of harvest or co-culture in the field. The presence of fenthion, parathion-methyl, *a*-endosulfan and *b*-endosulfan is a frequent phenomenon with studies of olive oil samples in Greece. In the analysis of the samples, it was found that 6% (4/70) of the olive oil samples showed exceedances of the upper permissible limits (MRLS). Nevertheless, the levels of pesticides in the samples analyzed do not give rise to a particular risk of concern. The model of overconsumption of synthetic pesticides often leads to the extinction of populations of natural enemies of the insect-enemies but also to the pollution of surface waters with the washing of soils. All pesticide residues studied, except for dimethoate, were found to concentrate in olive oil. Water addition in the olive oil extraction process was found to have a double effect on pesticide concentration in olive oil: (i) to increase oil yields and consequently the transfer of fat-soluble pesticides and (ii) to decrease processing factors of pesticides with high water solubility and/or those susceptible to hydrolytic processes as observed for dimethoate, *R*-endosulfan, diazinon, and chlorpyrifos. Further investigation on the parameters in olive oil production experiments that may influence and eliminate pesticide residues in olive oil (e.g., malaxation temperature, microbial degradation, salinity, and metal-catalyzed hydrolysis) can be used for elimination of residual pesticides in olive oil.

**Keywords:** olive oil, enemies and diseases of live, pesticides, active substances.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	6
ABSTRACT.....	7
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	9
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ .....	13
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΛΙΑ ΚΑΙ ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ.....	15
1.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΔΕΝΤΡΟΥ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ .....	15
1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ .....	17
1.3 ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ.....	18
1.4 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ .....	25
1.5 ΠΟΙΟΤΗΤΑ- ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ.....	27
1.6 ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΕΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ .....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΕΧΘΡΟΙ ΚΑΙ ΑΣΘΕΝΕΙΕΣ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥ .....	30
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΥΣ ΕΧΘΡΟΥΣ ΚΑΙ ΣΤΙΣ ΑΣΘΕΝΕΙΕΣ.....	30
2.2 ΔΑΚΟΣ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ (BACTOCERA OLEAE GMELIN).....	32
2.3 Ο ΠΥΡΗΝΟΤΡΗΤΗΣ Ή ΣΚΩΡΟΣ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ (PRAYS OLEAE).....	37

2.4 ΛΕΚΑΝΙΟ Η ΜΑΥΡΗ ΨΩΡΑ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ (SAISETTIA OLEAE) .....	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ .....	44
3.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ .....	44
3.2 ΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΣΤΑ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΙΟΝΤΑ .....	45
3.3 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΤΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΟΝ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟ-ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ .....	46
3.4 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ .....	48
3.5 ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ .....	51
3.6 ΒΙΟΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ .....	61
3.7 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ .....	64
3.8 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ.....	66
3.9 ΕΘΝΙΚΑ ΑΝΩΤΑΤΑ ΟΡΙΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ.....	66
ΣΤΙΣ ΕΥΡΩΠΑΙΚΕΣ ΧΩΡΕΣ.....	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ .....	70
4.1 ΣΤΑΔΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ Φ.Π .....	70
4.2 ΦΑΣΕΙΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ .....	73
4.3 QuEChERS - ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ .....	75
4.4 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ .....	78
4.5 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ.....	81
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΤΑ ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΦΑΡΜΑΚΑ ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ .....	83
5.1 ΕΥΡΕΘΕΙΣΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΟ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ.....	83
5.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗΝ ΤΥΧΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ.....	94
5.3 Η ΤΥΧΗ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ .....	97
5.4 ΟΡΘΟΛΟΓΙΚΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ .....	99
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	100
ΑΓΓΛΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	103
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	106
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	108

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ 1: ΔΕΝΤΡΟ ΕΛΙΑΣ.....	16
ΕΙΚΟΝΑ 2: ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ .....	19
ΕΙΚΟΝΑ 3: ΔΟΜΗ ΤΟΚΟΦΕΡΟΛΗΣ.....	20
ΕΙΚΟΝΑ 4: ΔΟΜΗ ΚΑΦΕΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ .....	21
ΕΙΚΟΝΑ 5: ΔΟΜΗ ΒΑΝΙΛΛΗΝΗΣ.....	21
ΕΙΚΟΝΑ 6: ΔΟΜΕΣ ΤΗΣ ΥΔΡΟΞΥΤΥΡΟΣΟΛΗΣ ΚΑΙ ΤΥΡΟΣΟΛΗΣ .....	22
ΕΙΚΟΝΑ 7: ΆΓΛΥΚΟ ΛΙΚΣΤΡΟΖΙΤΗ .....	22
ΕΙΚΟΝΑ 8: ΓΛΥΚΟΖΙΤΗΣ ΤΗΣ ΕΛΑΙΟΕΥΡΩΠΑΙΝΗΣ .....	23
ΕΙΚΟΝΑ 9: ΕΛΕΝΟΛΙΚΟ ΟΞΥ (ΜΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΗ ΕΝΩΣΗ) ELENOLIC ACID .....	23
ΕΙΚΟΝΑ 10: ΔΟΜΕΣ ΑΠΙΓΕΝΙΝΗ, ΛΟΥΤΕΟΛΙΝΗ, ΤΑΞΙΦΟΛΙΝΗ.....	24
ΕΙΚΟΝΑ 11: Η ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΠΙΝΑΚΙΔΑ .....	25
ΕΙΚΟΝΑ 12: ΚΩΝΙΚΗ ΦΙΑΛΗ .....	30
ΕΙΚΟΝΑ 12: ΚΩΝΙΚΗ ΦΙΑΛΗ .....	30
ΕΙΚΟΝΑ 13:ΕΛΑΙΟΔΕΝΤΡΟ .....	31
ΕΙΚΟΝΑ 14:ΒΑΧΤΡΟΚΕΡΑ ΟΛΕΑΕ.....	33
ΕΙΚΟΝΑ 15:ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ Β. ΟΛΕΑΕ ROSSI ΣΤΗΝ ΥΦΗΛΙΟ.....	33

EΙΚΟΝΑ 16:ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΠΟΥ ΑΛΛΟΙΩΝΟΥΝ ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ ΑΞΑΙΤΙΑΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΒΟΛΗΣ ΑΠΟ ΤΟ ΔΑΚΟ (MALHEIRO ET AL, 2015).....	35
EΙΚΟΝΑ 17:PRAYS OLEAE .....	37
EΙΚΟΝΑ 18: SAISSETIA OLEAE.....	40
EΙΚΟΝΑ 19: ΔΟΜΕΣ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΓΙΑ ΤΟ ΔΕΝΔΡΟ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ. ....	43
EΙΚΟΝΑ 20: ΨΕΚΑΣΜΟΣ.....	45
EΙΚΟΝΑ 21: : ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΟΦΟΣΦΟΡΙΚΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ.....	51
EΙΚΟΝΑ 22: PHOSMET .....	54
EΙΚΟΝΑ 23: TERBUFOS.....	55
EΙΚΟΝΑ 24: DICOFOL.....	55
EΙΚΟΝΑ 25: CARBARYL, CARBOFURAN, PROPHAM.....	56
EΙΚΟΝΑ 26: TETRAMETHRIN .....	57
EΙΚΟΝΑ 27: DELTAMETHRIN .....	58
EΙΚΟΝΑ 28: ΔΟΜΗ NICOTINE ΚΑΙ ACETAMIPRID .....	58
EΙΚΟΝΑ 29: ΡΥΘΜΙΣΤΕΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΩΝ ENTOMΩΝ.....	59
EΙΚΟΝΑ 30: ΟΡΜΟΝΕΣ ΤΩΝ ENTOMΩΝ .....	60
EΙΚΟΝΑ 31: SPINOSAD, ΒΑΣΙΣΜΕΝΟ ΣΕ ΧΗΜΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΠΟΥ ΒΡΕΘΗΚΑΝ ΣΕ ΒΑΚΤΗΡΙΑΚΑ ΕΙΔΗ ΤΟΥ SACCHARIPOLYSPORA SPINOSA. ....	63
EΙΚΟΝΑ 32.....	65
EΙΚΟΝΑ 33: ΟΙ ΠΙΟ ΓΝΩΣΤΟΙ ΜΕΤΑΒΟΛΙΤΕΣ ΤΩΝ ΜΗΤΡΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ .....	67
EΙΚΟΝΑ 34: MGSO4 .....	76
EΙΚΟΝΑ 35: GRAPHYTISED CARBON BLACK (GCB ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗΣ) , FLORISIL, PSA.....	76
EΙΚΟΝΑ 36: QUECHERS (WWW.QUWCHERS.COM) .....	77
EΙΚΟΝΑ 37: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΣΥΣΚΕΥΗΣ GC.....	80
EΙΚΟΝΑ 38: ΟΡΓΑΝΟ GC .....	81
EΙΚΟΝΑ 39: ΓΕΝΙΚΗ ΜΟΡΦΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΙΣ ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ.....	82

ΕΙΚΟΝΑ 40: ΠΟΣΟΣΤΟ ΔΕΙΓΜΑ ΤΩΝ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΠΑΡΘΕΝΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΜΕ ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΜΕΣ ΣΥΓΚΕΝΩΣΕΙΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΤΑ ΕΤΗ 2006–2008 (TSATSAKIS AND TSAKIRIS, 2010). .....	93
ΕΙΚΟΝΑ 41: ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΟΥ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΛΑΚΩΝΙΑΣ.....	94

## ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

ADI : Ημερήσια Αποδεκτή Δόση

BOD: Biochemical Oxygen Demand

WHO: Παγκόσμιος Οργανισμός για την Υγεία

IOC: International Council Olive (Διεθνές Συμβούλιο ελαιολάδου)

IPM: Integrated Pest Management (Ολοκληρωμένη διαχείριση παρασίτων)

FAO: Food and Agriculture Organization of the United Nations Οργανισμός Τροφής και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών

LOD: Limit of Detection (Όριο ανίχνευσης)

LOQ: Limit of Quantification (Όριο ποσοτικοποίησης)

MRL: Maximum Residue Limit (Μέγιστο επιτρεπτό όριο)

nAChR: nicotinic Acetylo Cholinesterase (νικοτινικοί ακετυλοχολινεστερικοί υποδοχείς).

IGR, Insects Growth regulators, Ρυθμιστές Ανάπτυξης εντόμων

IPM, Integrated Pest Management, Ολοκληρωμένη Φυτοπροστασία

COP: Συντελεστής Θερμικής Απόδοσης

ΥΑΕ: Υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου

Υ.Π.Α.ΑΤ: Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων

ΦΠ: Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα

## **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Δεδομένων των αναγκών για βελτίωση και μεγέθυνση της γεωργικής παραγωγής, τα φυτοπροστατευτικά μέσα προορίζονται για την προστασία των φυτικών προϊόντων από επιβλαβείς οργανισμούς, την καταστροφή των ανεπιθύμητων φυτών ή μερών τους, την παρεμπόδιση της ανεπιθύμητης ανάπτυξης τους και την θετική επίδραση στις βιολογικές διεργασίες των φυτών (Κοντού Σ., 2006).

Εξαιτίας των φυτοπροστατευτικών μέσων, η αγορά τροφοδοτείται με φθηνά σε κόστος και μη προσβεβλημένα από ασθένειες φυτικά προϊόντα. Τα ίδια, όμως, τα μέσα που προστατεύουν τα φυτά αποτελούν εν δυνάμει απειλή για τα ζώα, τον άνθρωπο, και το σύνολο του οικοσυστήματος, καθώς εισχωρούν και παραμένουν σε μικροποσότητες μέσα στον οργανισμό προκαλώντας αλλαγές στο μεταβολισμό.

Ο χρόνος αναμονής από την εφαρμογή του φυτοπροστατευτικού μέσου στα ελαιόδεντρα που απαιτείται προκειμένου να καταστεί ακίνδυνο για τον καταναλωτή, έρχεται σε αντίθεση με τους νόμους της αγοράς και τα οικονομικά συμφέροντα. Ως εκ τούτου, ορισμένες από αυτές τις ουσίες με αποδεδειγμένα χρόνια τοξικότητα έχουν απαγορευτεί σε αναπτυγμένες χώρες, ενώ συνεχίζουν να κυκλοφορούν και να χρησιμοποιούνται σε χώρες του τρίτου κόσμου, παρά τις δραματικές επιπτώσεις που μπορεί να επιφέρουν στον ανθρώπινο οργανισμό και στο σύνολο του περιβάλλοντος.

Οι εταιρίες παρασκευής φυτοπροστατευτικών μέσων μελετούν τη διάσπαση των τελευταίων στα φυτά και έχουν καθορίσει κανόνες ασφαλείας τόσο όσον αφορά στη δοσολογία, όσο και στην περίοδο εφαρμογής τους. Οι συνθήκες καλλιέργειας και συντήρησης, που ακολουθούνται από

τους παραγωγούς σε διάφορες περιοχές είναι πιθανό να διαφέρουν. Ως αποτέλεσμα, «οι περιεκτικότητες σε υπολείμματα των γεωργικών προϊόντων στις ελιές μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερες και ανησυχητικές όταν δεν τηρούνται οι οδηγίες χρήσης και ο απαιτούμενος χρόνος αναμονής για την εκάστη καλλιέργεια (Παππάς, 2002).

Επομένως, η τύχη μιας φυτοπροστατευτικής ουσίας στην ελιά μπορεί να ποικίλει σε συνάρτηση με αρκετούς παράγοντες και να κρίνεται καθοριστική αρκετό χρονικό διάστημα μετά τη συγκομιδή των γεωργικών προϊόντων ακόμα και μετά την κατανάλωσή τους.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΛΙΑ ΚΑΙ ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ**

### **1.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΔΕΝΤΡΟΥ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ**

Το ελαιόδεντρο είναι αειθαλές, αιωνόβιο, καρποφόρο δέντρο και καλλιεργείται μόνο στα εύκρατα κλίματα. Την ανάπτυξη και την καρποφορία του δέντρου ευνοούν η ηλιοφάνεια και ο ήπιος χειμώνας. Ευδοκιμεί σε περιοχές με υψόμετρο μέχρι 900μ., θερμοκρασία από -3 μέχρι 36 °C, με βροχοπτώσεις από 300-600 χιλιοστά το έτος. Τα εδάφη που καλλιεργείται θα πρέπει να περιέχουν κάλιο, το οποίο θα χρησιμοποιήσει το δέντρο για τους καρπούς (Paloma Bengochea Budia, 2012). Η εμφάνιση του δέντρου της ελιάς χάνεται στα βάθη των αιώνων. Στη Μεσόγειο, η συστηματική καλλιέργεια του δέντρου χρονολογείται από το 2<sup>ο</sup> π.Χ. αιώνα, ενώ λέγεται ότι το ελαιόδεντρο υπήρχε ήδη στη λεκάνη της Μεσογείου, όταν ο πρωτόγονος άνθρωπος άρχισε να ασχολείται με τη γεωργία. Στην Ελλάδα η ελιά καλλιεργείται από τα Μυκηναϊκά και Μινωικά χρόνια, όπως μαρτυρούν τα ευρήματα των ανασκαφών. Το ελαιόλαδο είναι γνωστό εδώ και μερικές χιλιάδες χρόνια το οποίο ίσως να το παρήγαγαν πρώτοι οι Φοίνικες, χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο με την οποία οι αρχαίοι Αιγύπτιοι παραλάμβαναν έλαιο από σπόρους. Οι αρχαίοι λαοί θεωρούσαν το ελαιόλαδο ευγενές προϊόν, τόσο που στα Ομηρικά χρόνια το χρησιμοποιούσαν αποκλειστικά ως μέσο καλλωπισμού και ατομικής υγιεινής. Μόνο τον 6<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ. το ελαιόλαδο έγινε είδος διατροφής και απέκτησε οικονομική σημασία, έτσι ώστε η παραγωγή του να αποτελέσει έναν από τους σημαντικότερους πλουτοπαραγωγικούς πόρους (Fooks, 1999).



*Εικόνα 1: Δέντρο ελιάς*

Το ελαιόδεντρο καλλιεργείται κυρίως στη λεκάνη της Μεσογείου, από όπου είναι και η καταγωγή του, στο Δέλτα του Νείλου, στις ακτές της Συρίας και του Λιβάνου, στην Κύπρο, στην Τουρκία, στην Ελλάδα, στην Νότια Ιταλία και Γαλλία, στην Ισπανία και στις ακτές της Αφρικής. Από τη λεκάνη της Μεσογείου το δέντρο της ελιάς διαδόθηκε από τους Ισπανούς μετανάστες στην Καλιφόρνια-Νότια Αριζόνα και στη Λατινική Αμερική και με τους Ιταλούς στην Αυστραλία. Σήμερα το ελαιόδεντρο καλλιεργείται εκτός από αυτές τις περιοχές, στη Νότια Αφρική και σε ορισμένες περιοχές του Πακιστάν και της Ιαπωνίας. Η παραγωγή ελαιόλαδου στην περιοχή της Μεσογείου είναι σημαντική για την αγροτική οικονομία, την τοπική παράδοση, την εδαφική χρήση και το περιβάλλον. Η Ισπανία, η Ιταλία, η Ελλάδα και η Πορτογαλία είναι οι κυρίαρχες χώρες στην παραγωγή του (Ροκοπή, 1997).

Στη χώρα μας η ελιά είναι μια από τις σημαντικότερες καλλιέργειες. Καλλιεργείται κυρίως στην Κρήτη, Πελοπόννησο, Μυτιλήνη, Ιόνια Νησιά, Αιτωλοακαρνανία, Αττική, Εύβοια, Ικαρία, Λήμνο, Πήλιο, Πρέβεζα, Ρόδο, Σαμοθράκη, Σάμο, Φθιώτιδα, Χαλκιδική και Χίο. Από αυτές τις περιοχές, οι θερμότερες παράγουν κυρίως ελαιόλαδο ενώ οι ψυχρότερες, επιτραπέζια ελιά. Η καλλιέργεια της ελιάς στην Ελλάδα καλύπτει έκταση 6 εκατομμυρίων στρεμμάτων, δηλαδή το



17% της καλλιεργούμενης γης (το 60% των δενδρωδών καλλιεργειών ή το 75% των μόνιμων φυτειών της Ελλάδας) και απασχολεί 450.000 οικογένειες. Το 2004, οι βιολογικοί ελαιώνες αποτελούσαν περίπου το 0,6% των συνολικών, έχοντας υπερδιπλασιαστεί σε έκταση από το 2000. Τα ελαιόδεντρα, έχουν ξεπεράσει τα 120 εκατομμύρια και από αυτά τα 95 εκατομμύρια προορίζονται για παραγωγή ελαιόλαδου, του οποίου η μέση ετήσια κατανάλωση φτάνει τους 250.000 τόνους, το ποσοστό του οποίου αποτελείται από ελαιόλαδο (μίγμα ραφινάρισμένου και παρθένου) (Fooks 1999, Galanopoulos *et al.*, 2006).

## **1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ**

Η διαδικασία παραγωγής του ελαιόλαδου πραγματοποιείται μέσα από τρεις βασικές φάσεις τα οποία δεν υπέστησαν σημαντικές αλλαγές στο πέρασμα των αιώνων:

- Τη σύνθλιψη του καρπού
- Τη συμπίεση του καρπού
- Το διαχωρισμό του λαδιού από το νερό και τους άλλους ρύπους

Στη σύγχρονη εποχή, η συγκομιδή του καρπού μπορεί να γίνει με τους ακόλουθους τρόπους:

- Μετά από φυσιολογική κατάπτωση
- Με ραβδισμό
- Με γεωργικά μηχανήματα
- Με χημικά παρασκευάσματα

Μετά τη συγκομιδή ο καρπός μεταφέρεται στο ελαιοτριβείο όπου τα βασικά στάδια επεξεργασίας είναι τα εξής (Ποντίκης, 2000):

- Παραλαβή του καρπού και ζύγισμα
- Τροφοδότηση και αποφύλλωση
- Πλύσιμο
- Σπάσιμο και άλεση

- Μάλαξη
- Παραλαβή του ελαιόλαδου από την ελαιοζύμη
- Τελικός χωρισμός και καθαρισμός του ελαιόλαδου
- Τυποποίηση

### **1.3 ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ**

Το ελαιόλαδο αποτελεί τη βασικότερη πηγή λιπαρών στη Μεσογειακή Διατροφή. Πηγές λιπαρών είναι όλα τα λίπη και τα βούτυρα, ζωικής και φυτικής προέλευσης. Τα λιπαρά φυτικής προέλευσης περιέχουν περισσότερα πολυακόρεστα (σπορέλαια) και μονοακόρεστα (ελαιόλαδα) λιπαρά οξέα και θεωρούνται φιλικά για τον οργανισμό και την υγεία, ενώ δεν περιέχουν καθόλου χοληστερίνη. Αντιθέτως, τα ζωικά λιπαρά περιέχουν μεγάλο αριθμό κορεσμένων λιπαρών οξέων και χοληστερίνης και αποτελούν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Ο ανθρώπινος οργανισμός μπορεί να απορροφήσει το ελαιόλαδο σε πολύ μεγάλο ποσοστό. Μελέτες έδειξαν ότι ο βαθμός απορροφήσεως του λαδιού αυτού μπορεί να φτάσει το 98 %, ενώ αποδίδει τον ίδιο αριθμό θερμίδων με όλα τα άλλα φυτικά έλαια που είναι το 9.3 για κάθε γραμμάριό του. Εξαιτίας της μεγάλης απορρόφησης του ελαιόλαδου, διευκολύνεται και η αφομοίωση των λιποδιαλυτών βιταμινών οι οποίες περιέχονται σ' αυτό.



Εικόνα 2: Ελαιόλαδο

Σύμφωνα με μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί διεθνώς, έχει πλέον διαπιστωθεί η άμεση σχέση της κατανάλωσης ελαιόλαδου με την μείωση του κινδύνου για καρδιαγγειακά νοσήματα, καρκίνο, υπέρταση, σακχαρώδη διαβήτη, νόσο Alzheimer, έλκος, σεξουαλική αδυναμία, ακόμα και με την ανάπτυξη του οργανισμού και την γήρανση (F.Hu, 2003).

Όλα τα παραπάνω οφείλονται στην ποικιλία των συστατικών του, όπως:

### **Λιπαρά Οξέα**

α) Μονοακόρεστα λιπαρά (π.χ. ελαϊκό οξύ 63-83 % που συμβάλλουν στην μείωση της <<κακής>> LDL χοληστερόλης (χαμηλής πυκνότητας λιποπρωτείνες) στο αίμα και στην διατήρηση της φυσιολογικής συγκέντρωσης της <<καλής>> HDL χοληστερόλης.

**Β) Πολυακόρεστα λιπαρά** (π.χ. 6-8% ω- 6 λινελαϊκό και ω- 3 λινολικό 0,8% που δεν συντίθεται από τον ανθρώπινο οργανισμό και μειώνουν την πιθανότητα εμφάνισης στεφανιαίας νόσου, αθηροσκλήρωσης και καρδιοπάθειας.

### **Λιποδιαλυτές Προβιταμίνες και Βιταμίνες**

Το ελαιόλαδο περιέχει μία σημαντική ποσότητα Βιταμίνης E (α Τοκοφερόλη), Προβιταμίνη A (Καροτίνη), Βιταμίνες Δ και Κ.

O

CF

Εικόνα 3: Δομή Τοκοφερόλης

### **Φαινόλες**

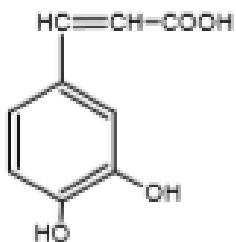
Άλλη κατηγορία φυσικών αντιοξειδωτικών που συναντάται στο ελαιόλαδο και μάλιστα σημαντική ποσότητα είναι οι φαινόλες, οι οποίες προέρχονται από τον καρπό και τα φύλλα της ελιάς. Συνεισφέρουν στην επιβράδυνση του κύκλου της γήρανσης του οργανισμού και έχουν ισχυρές αντικαρκινικές ιδιότητες εφόσον δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται κατά τον μεταβολισμό και εμποδίζουν την δημιουργία υπεροξειδίων και υδρουπεροξειδίων με καρκινογόνο δράση. Τα φαινολικά συστατικά του καρπού είναι κυρίως γλυκοζίτες σεκοϊριδοειδών ενώσεων (ελαιοευρωπαϊνή, απομεθυλιωμένη ελαιοευρωπαϊνή, λιγκστροζίτης, παράγωγα υδροξυκινναμωμικού οξέος (βερμπασκοζίτης), φλαβονών (7-γλυκοζίτης της λουτεολίνης), φλαβονολών (ρουτίνη), και γλυκοζίτες ελενολικού οξέος (Amiot et al., 1989, Boskou et al., 2005).

### **Φαινολικά οξέα**

Συριγγικό οξύ, καφεϊκό οξύ, βανιλλικό οξύ, π-κουμαρικό οξύ, ο-κουμαρικό οξύ, φερουλικό οξύ, γαλλικό οξύ, π-υδροξυβενζοϊκό οξύ, κινναμωμικό οξύ, βενζοϊκό οξύ πρωτοκατεχικό οξύ. (Amiot et al., 2005)

*3,4-διυδροξυκινναμωμικό οξύ (καφεϊκό οξύ) 3,4-dihydroxycinnamic acid (caffeic acid).*

## Καφεϊκό οξύ



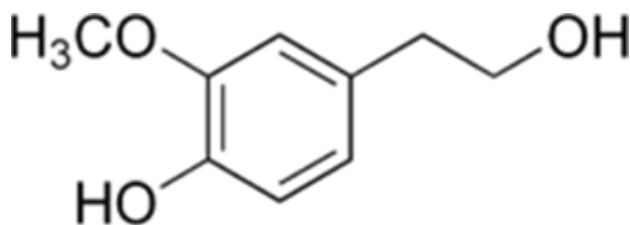
Εικόνα 4: Δομή Καφεϊκού οξέος

### Απλές φαινόλες

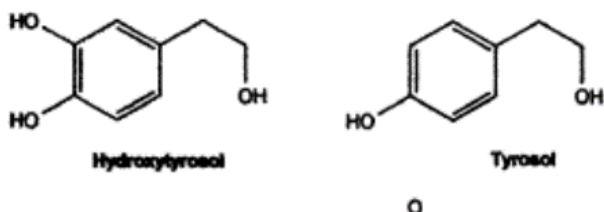
3,4-διυδροξυφαιλαιθυλαλκοόλη (3,4-DHPEA) ή υδροξυτυροσόλη, οξικός εστέρας της υδροξυτυροσόλης, 4-υδροξυφαιλαιθυλαλκοόλη (p-HPEA) ή τυροσόλη, οξικός εστέρας της τυροσόλης, βανιλίνη, γλυκοζίτης της 3,4-διυδροξυφαιλαιθυλαλκοόλης.

4-υδροξυφαιλαιθυλαλκοόλη (τυροσόλη) *4-hydroxyphenethylalcohol (tyrosol)*.

3, 4-διυδροξυφαιλαιθυλαλκοόλη (υδροξυτυροσόλη) *3,4-dihydroxyphenethylalcohol (hydroxytyrosol)*.



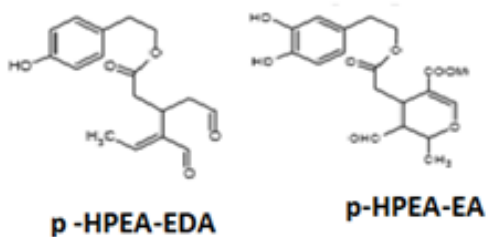
Εικόνα 5: Δομή βανιλίνης



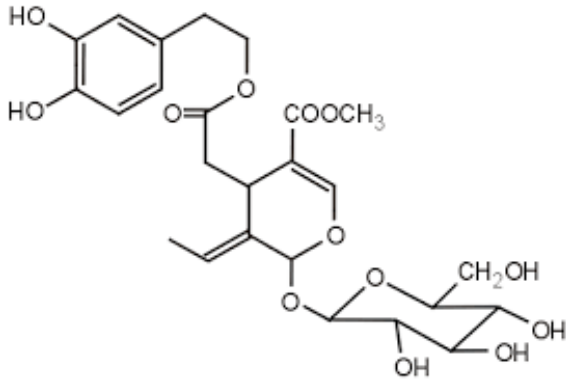
Εικόνα 6: Δομές της Υδροξυτυροσόλης και Τυροσόλης

### Παράγωγα ελαιοευρωπαϊνης

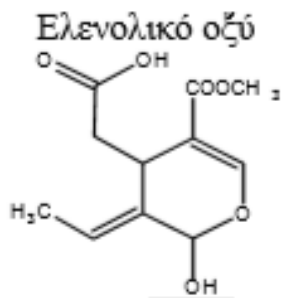
Διαλδεϋδική αποκαρβοξυλιωμένη μορφή του άγλυκου συστατικού της ελαιοευρωπαϊνης (3,4-DHPEA-EDA), διαλδεϋδική αποκαρβοξυλιωμένη μορφή του άγλυκου συστατικού του λιγτροζίτη (p-HPEA-EDA), άγλυκο της ελαιοευρωπαϊνης (3,4-DHPEA-EA), άγλυκο λιγτροζίτη (p-HPEA-EA), αλδεϋδική μορφή του άγλυκου συστατικού της ελαιοευρωπαϊνης, αλδεϋδική μορφή του άγλυκου συστατικού του λιγτροσίδη(Ανδρουλάκης, 2007).



Εικόνα 7: Άγλυκο λιγτροζίτη



Εικόνα 8: :Γλυκοζίτης της ελαιοευροπαίνης

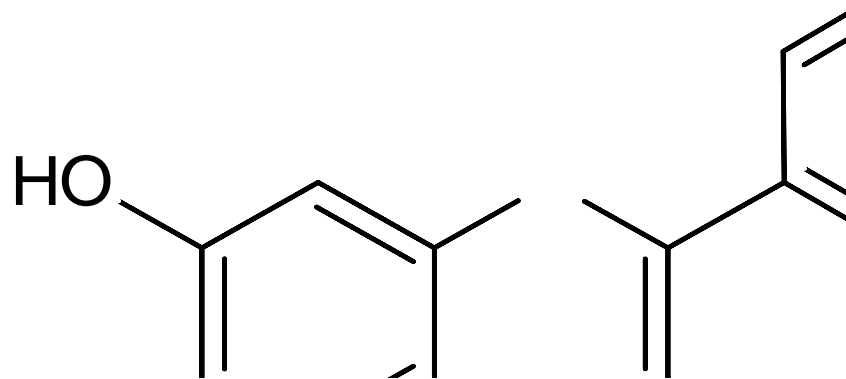


Εικόνα 9: :Ελενολικό οξύ (μη φαινολική ένωση) elenolic acid

### Φλαβονοειδή

Απιγενίνη, Λουτεολίνη

ο

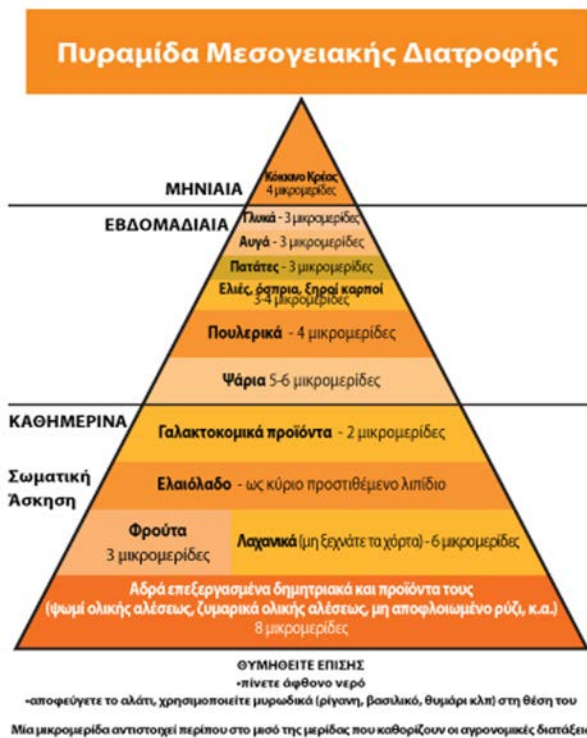


Εικόνα 10: : Δομές Απιγενίνη, Λουτεολίνη, Ταξιφολίνη

Λιγνάρες

Πινορεσινόλη(+)-1-ακετοξυπινορεσινόλη , (+) – πινορεσινόλη





Εικόνα 11: Η διατροφική πινακίδα

## 1.4 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

Το τυποποιημένο ελαιόλαδο διατίθεται στην κατανάλωση, ανάλογα με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του σε τρεις βασικές κατηγορίες, οι οποίες αναγράφονται στην συσκευασία του και είναι σύμφωνες με τον **κανονισμό 1513/2001 της Ευρωπαϊκής Ένωσης**.

### Παρθένα ελαιόλαδα

Έλαια που λαμβάνονται από τον ελαιόκαρπο αποκλειστικά με μηχανικές ή άλλες φυσικές μεθόδους υπό συνθήκες ιδίως θερμικές, οι οποίες δεν συνεπάγονται αλλοίωση του ελαίου και τα οποία δεν έχουν υποστεί άλλη επεξεργασία πλην της πλύσης, της καθίζησης, της φυγοκέντρησης και της διήθησης, εξαιρουμένων των ελαίων που έχουν ληφθεί μετά από κατεργασία με διαλύτη ή με μεθόδους επανεστεροποίησης και κάθε μίγματος με έλαια άλλης φύσης.

Τα έλαια αυτά κατατάσσονται στις ακόλουθες κατηγορίες και λαμβάνουν τις ακόλουθες ονομασίες (Κυριτσάκης, 1988):

α) Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο

Παρθένο ελαιόλαδο του οποίου το επίπεδο οργανοληπτικής αξιολόγησης είναι ίσος ή ανώτερος του 6,5 του οποίου η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, είναι κατά μέγιστο 0,8 g ανά 100 g. Προέρχεται από την πρώτη πίεση του ελαιόκαρπου.

β) Παρθένο ελαιόλαδο

Παρθένο ελαιόλαδο του οποίου ο βαθμός οργανοληπτικής αξιολόγησης είναι ίσος ή ανώτερος του 5,5 του οποίου η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, είναι κατά μέγιστο 2,0 g ανά 100 g. (μπορεί να χρησιμοποιείται και ο χαρακτηρισμός "εκλεκτό" στο στάδιο της παραγωγής και του χονδρικού εμπορίου). Προέρχεται από τη δεύτερη πίεση του ελαιόκαρπου.

γ) LAMPANTE ελαιόλαδο

Πρόκειται για παρθένο ελαιόλαδο που έχει υποστεί κατεργασία και του οποίου η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, είναι ανώτερη των 2,0 g ανά 100 g.

• Εξευγενισμένο ελαιόλαδο

Ελαιόλαδο που έχει παραχθεί από εξευγενισμένα παρθένα ελαιόλαδα, του οποίου η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει τα 0,3 g ανά 100 g.

• Ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένα ελαιόλαδα και παρθένα ελαιόλαδα

Ελαιόλαδο που αποτελείται από ανάμιξη εξευγενισμένου ελαιόλαδου και παρθένου ελαιόλαδου εκτός από το ελαιόλαδο λαμπαντέ, του οποίου η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει το 1,0 g ανά 100 g.

Επίσης, τα τελευταία χρόνια έχουν εμφανιστεί και οι παρακάτω νέες κατηγορίες ελαιόλαδου:

**Ελαιόλαδο Π.Ο.Π. (Προστατευμένης Ονομασίας Προέλευσης):**

Πρόκειται για Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο, το οποίο παράγεται στα συγκεκριμένα γεωγραφικά όρια κάποιας περιοχής, της οποίας το κλίμα, οι εδαφολογικές συνθήκες και οι ποικιλίες της ελιάς ευνοούσαν από τα ιστορικά χρόνια και ευνοούν την παραγωγή εξαιρετικής ποιότητας ελαιόλαδου. Το περιβάλλον αυτό περιλαμβάνει τους φυσικούς και ανθρώπινους παράγοντες και η παραγωγή, η μεταποίηση και η επεξεργασία του προϊόντος λαμβάνουν χώρα στην καθορισμένη γεωγραφική περιοχή. Τα ελαιόλαδα Π.Ο.Π. έχουν την έγκριση της αρμόδιας Επιτροπής της Ευρωπαϊκής Κοινότητας και συναρτώνται σε αυστηρούς εθνικούς και κοινοτικούς ελέγχους. Η τυποποίηση τους γίνεται σε αριθμημένα μπουκάλια.

**Ελαιόλαδο Προϊόν Οργανικής Καλλιέργειας:**

Πρόκειται για Εξαιρετικό Παρθένο ή Παρθένο Ελαιόλαδο, το οποίο προέρχεται από ελαιώνες στους οποίους εφαρμόζονται οι αυστηροί κανόνες της βιολογικής (οργανικής) καλλιέργειας. Όλη η διαδικασία, από την ελαιοκαλλιέργεια, την έκθλιψη του ελαιόκαρπου, τη διατήρηση του ελαιόλαδου και την εμφιάλωση, ελέγχονται από ειδικούς Οργανισμούς Πιστοποίησης του τελικού προϊόντος. Στα ελαιόδεντρα που υπάγονται στο καθεστώς της Οργανικής Καλλιέργειας δεν επιτρέπεται η λίπανση με χημικά λιπάσματα και η χρήση χημικών φυτοφαρμάκων ή ζιζανιοκτόνων.

Η οξύτητα αποτελεί το βασικότερο αντικειμενικό κριτήριο ποιοτικής αξιολόγησης του ελαιόλαδου και με βάση αυτήν διαμορφώνεται η εμπορική του αξία. Η οξύτητα εκφράζεται είτε σε γραμμάρια ελεύθερου ελαϊκού οξέος ανά 100gr λιπαρής ύλης (βαθμός οξύτητας) είτε σαν αριθμός οξύτητας που αποδίδει τα χιλιοστά του ΚΟΗ τα οποία απαιτούνται για την εξουδετέρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων, που υπάρχουν σε ένα γραμμάριο λαδιού. Η αναλογία η οποία συνδέει τις δύο αυτές εκφράσεις (οξύτητα-αριθμός οξύτητας), είναι: οξύτητα (σε ελαϊκό) (%) = αριθμός οξύτητας X 0,503(Κυριτσάκης, 1988).

Πίνακας 1: Κατηγοριοποίηση των διαφόρων τύπων ελαιόλαδων με βάση την ελεύθερη οξύτητα

	Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο	Παρθένο Ελαιόλαδο	Lampate Ελαιόλαδο	Εξευγενισμένο Ελαιόλαδο	Ελαιόλαδο
Οξύτητα (wt/wt%)	≤0,8	≤2,0	>2,0	≤0,3	≤1,0

## 1.5 ΠΟΙΟΤΗΤΑ- ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

Με τον όρο ποιότητα εννοούμε το σύνολο των βασικών χαρακτηριστικών ή ιδιοτήτων ενός αγαθού. Στο ελαιόλαδο τα πράγματα είναι πιο σύνθετα, με αποτέλεσμα η ποιότητα να περιλαμβάνει πολλές παραμέτρους. Οι παράμετροι, που παρουσιάζονται ακολούθως, είναι που

καθορίζουν την ανταγωνιστικότητα του, σε συνδυασμό με απαιτούμενες δράσεις προβολής και διαφήμισης.

Η ποιοτική κατάταξη του ελαιόλαδου ακολουθεί διεθνείς σταθερές που βοηθούν στην τελική αξιολόγηση του (Κυριτσάκης, 1988) :

- ❖ Χρωματισμός
- ❖ Παχύτητα
- ❖ Διαύγεια
- ❖ Οσμή-Γεύση
- ❖ Οξύτητα

Τα πάντα ξεκινούν από τις εδαφοκλιματολογικές συνθήκες. Το δέντρο της ελιάς χρειάζεται γενικά ασβεστώδη εδάφη σε θερμές και ξηρές περιοχές με ήπιο χειμώνα και μεγάλη ηλιοφάνεια σε όλη τη διάρκεια του έτους. Αναπτύσσεται καλύτερα σε γόνιμο έδαφος, αλλά παρουσιάζει μεγάλη αντοχή και σε άγονα, ξερά και πετρώδη εδάφη. Για να καρποφορήσει και να δώσει ελαιόλαδο με έντονα αρωματικά και πλούσια γευστικά χαρακτηριστικά, είναι απαραίτητη και η ανάλογη ποικιλία ελαιόδεντρου, η οποία πρέπει να ταιριάζει με το έδαφος στο οποίο καλλιεργείται. Εξίσου σημαντικά στοιχεία για τη διατήρηση της ποιότητας του λαδιού, δηλαδή της υψηλής θρεπτικής και βιολογικής του αξίας, είναι ο χρόνος και τρόπος συγκομιδής του καρπού, αλλά και ο τρόπος επεξεργασίας και φύλαξής του.

Γενικά, το ελαιόλαδο είναι ένα προϊόν που μπορεί εύκολα να νοθευτεί. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος νοθείας είναι με σπορέλαια, καθώς και με ζωικά λίπη και εστέρες, πράγμα όμως σπάνιο. Η νοθεία παρατηρείται κυρίως στο χύμα ελαιόλαδο που διατίθεται στην αγορά, γεγονός που δυστυχώς είναι δύσκολο για τον καταναλωτή να το αντιληφθεί.

## **1.6 ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΕΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ**

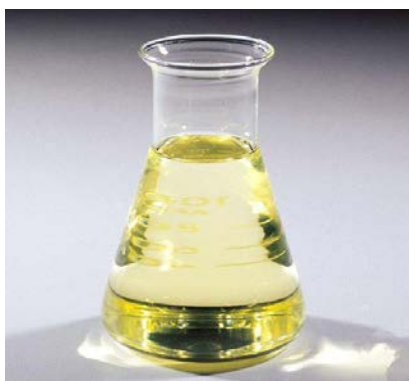
Το ελαιόλαδο είναι ένα φυσικό προϊόν πλούσιο σε θρεπτική και βιολογική αξία το οποίο όμως μπορεί να επιμολυνθεί με επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία ουσίες και ξένα σώματα, κατά τα διάφορα στάδια της παραγωγής, του εξευγενισμού, της τυποποίησης και της εμπορίας του (Θεριός, 2005).

Μεταξύ των χημικών ουσιών ιδιαίτερη σπουδαιότητα έχουν:

- Τα υπολείμματα των γεωργικών φαρμάκων που οφείλονται στην μη εφαρμογή των κανόνων ορθής γεωργικής πρακτικής στο στάδιο παραγωγής του ελαιόκαρπου.
  - Οι πτητικοί αλογονωμένοι διαλύτες (τετραχλωροαιθυλένιο, FREON, τριχλωροαιθάνιο και τριχλωροαιθυλένιο). Η παρουσία του τετραχλωροαιθυλενίου έχει αποδοθεί στην προσθήκη υπολειμμάτων ελαίου από τον ποσοτικό προσδιορισμό ελαίου σε ελιές ο οποίος γίνεται με διαλύτη τετραχλωροαιθυλένιο. Η παρουσία FREON σε ελαιόλαδο αποδίδεται κυρίως σε διαρροές ψυγείων οινοποιητικών μονάδων που γειτνιάζουν με ελαιουργεία ή τυποποιητήρια ελαιόλαδού. Η προέλευση των άλλων δύο χλωριωμένων διαλυτών έχει αποδοθεί σε διαλύτες κόλας λάστιχου σε πώματα βυτίων μεταφοράς ελαιόλαδού, σε διαλύτες λιπαντικών, καθαρισμού κλπ.
  - Τα έλαια μπορούν επίσης να επιμολυνθούν με βαρέα μέταλλα και κατά το στάδιο της παραγωγής τους από την μη τήρηση κανόνων ορθής υγιεινής πρακτικής. Τα αγνό παρθένο ελαιόλαδο που δεν υπόκειται σε επεξεργασία είναι δυνατόν να περιέχει ίχνη μεταλλοιδόντων. Ανάμεσα στα βαρέα μέταλλα η παρουσία As και Pb είναι υψηλού κινδύνου λόγω της οξείας τοξικότητας αυτών. Λιγότερο τοξικά μέταλλα όπως Cu και Fe είναι επίσης ανεπιθύμητα λόγω των δυσμενών επιδράσεων στην οξειδωτική σταθερότητα του ελαιόλαδου. Η παρουσία των μετάλλων αποδίδεται σε ρύπανση από το έδαφος και τον αέρα, την χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων καθώς και ρύπανση από μεταλλικές επιφάνειες με τις οποίες έρχεται σε επαφή στο ελαιοτριβείο. Για το σκοπό αυτό το Διεθνές Συμβούλιο ελαιολάδου (IOC, International Olive Council) έχει ορίσει κριτήρια και όρια για την παρουσία των μεταλλοιδόντων στο ελαιόλαδο. Σύμφωνα με το IOC οι μέγιστες επιτρεπτές συγκεντρώσεις για As, Cu, Fe, και Pb στο παρθένο ελαιόλαδο είναι 0.1, 0.1, 3, και 0.1  $\mu\text{g g}^{-1}$ , αντίστοιχα. Το μέγιστο όριο των 0.1  $\mu\text{g g}^{-1}$  για το Pb έχει καθιερωθεί επίσης από την Κανονισμό της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (European Commission in Regulation (EC) No. 1881/2006 [80]). Οι μελέτες για την ύπαρξη μεταλλοιδόντων στο ελαιόλαδο δίνουν συχνά αντιφατικά αποτελέσματα. Εν τούτοις σχετικές μελέτες δεικνύουν την ύπαρξη βαρέων μετάλλων στο ελαιόλαδο οφειλόμενη κυρίως στην αρχική παρουσία τους στο φρούτο και λιγότερο στην επιμόλυνση από τις μεταλλικές κατασκευές στο ελαιοτριβείο.
- Περισσότερο από το 90% του περιεχομένου σε Cu στον καρπό της ελιάς παρέμεινε και μεταφέρθηκε σε μεγάλο βαθμό στο πυρηνόλαδο (Likoudis, 2016).
- Οι περιβαλλοντικοί ρυπαντές είναι κυρίως οι διοξίνες, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο, κλπ.).

- Επικίνδυνες ουσίες που μεταναστεύουν στα έλαια από τα υλικά συσκευασίας οι οποίες οφείλονται στη χρήση ακατάλληλων υλικών. Υλικά συσκευασίας μπορούν για διάφορους λόγους (κακή κατασκευή, εγκλεισμός μονομερούς κλπ.) να επιμολύνουν τα έλαια με ξένες ουσίες π.χ. πλαστικοποιητές, μονομερές VC (βινυλοχλωρίδιο) προερχόμενο από PVC. Οι φυσικοί κίνδυνοι αφορούν κυρίως στην παρουσία ξένων σωμάτων όπως θραύσματα γυαλιού, πλαστικών, μετάλλων, σκόνης και ακαθαρσιών.

Στην συγκεκριμένη πτυχιακή γίνεται ο έλεγχος για την παρουσία υπολειμματικών ενώσεων από γεωργικά φάρμακα στο ελληνικό ελαιόλαδο. Τα φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται για την προφύλαξη του ελαιόκαρπου από διάφορους εχθρούς και ασθένειες, η παρουσία των οποίων προξενεί μείωση της παραγωγής και υποβάθμιση της ποιότητας του ελαιόλαδου.



Εικόνα 12: Κωνική φιάλη

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΕΧΘΡΟΙ ΚΑΙ ΑΣΘΕΝΕΙΕΣ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥ**

### **2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΥΣ ΕΧΘΡΟΥΣ ΚΑΙ ΣΤΙΣ ΑΣΘΕΝΕΙΕΣ**

Ο κατάλογος των δυναμικά επιβλαβών οργανισμών του ελαιόδεντρου περιλαμβάνει πάνω από 255 είδη και ο αριθμός τους συνεχώς αυξάνεται με την ταυτοποίηση νέων μυκήτων, νηματοειδών και παθογόνων μικροοργανισμών. Περισσότερα από τα μισά ανήκουν στην ομάδα των παρασίτων ενώ τα υπόλοιπα συγκαταλέγονται στις αρρώστιες του ελαιόδεντρου.



*Εικόνα 13:Ελαιόδεντρο*

Παρά το γεγονός ότι μόνο ένα μικρό μέρος αυτών είναι ικανά να προκαλέσουν ζημιές μείζονος οικονομικής σημασίας που απαιτούν φυτοπροστασία, ο έλεγχος των παρασίτων αποτελεί μεγάλο μέλημα των ελαιοπαραγωγών με αποτέλεσμα το κόστος της φυτοπροστασίας και της απώλειας της σοδειάς λόγω της δραστηριότητας των παρασίτων να συμβάλουν δυναμικά στο συνολικό κόστος της ετήσιας παραγωγής. Γενικά, το κόστος της ζημιάς από τα ζιζάνια και τα παράσιτα, υπολογίζεται να φτάνει έως και το 30% της ετήσιας παραγωγής. Οι απώλειες οφειλόμενες μόνο στα έντομα υπολογίζονται στο 15% και αυτές των κύριων παρασίτων στο 10% των οποίων η οικονομική τους αξία υπολογίζεται να φτάνει τα 800 εκατομμύρια ευρώ το χρόνο (ποσό που έχει υπολογιστεί από τα σχήματα του IOOC για την ετήσια παραγωγή και τις τιμές των προϊόντων για την περίοδο τεσσάρων ετών 98/99- 01/02). Το ετήσιο κόστος της φυτοπροστασίας ξεπερνά τα 100 εκατομμύρια ευρώ, 50% των οποίων αντιστοιχεί στην αγορά φυτοφαρμάκων (Montiel and Jones, 2002), χωρίς να περιλαμβάνεται το κόστος των αρνητικών επιπτώσεων της χρήσης των φυτοφαρμάκων. Στην περιοχή της Μεσογείου όπου παρευρίσκεται το 95% των 800 εκατομμυρίων ελαιόδεντρων που υπολογίζονται παγκοσμίως. Οι κυριότεροι εντομολογικοί εχθροί και οι πιο σημαντικές ασθένειες που προσβάλλουν την ελιά, με κριτήριο την οικονομική ζημιά που προκαλείται είναι οι εξής:

• Εντομολογικοί εχθροί:

- ❖ Δάκος της ελιάς-*Bactrocera (Dacus) oleae (Gmelin)*
- ❖ Πυρηνοτρήτης της ελιάς-*Prays oleae (Bernard)*
- ❖ Λεκάνιο ή ‘μαύρη ψώρα’ της ελιάς-*Saissetia oleae (Bernard)*
- ❖ Ασπιδιώτης της ελιάς-*Aspidiotus nerii (Bouché)*
- ❖ Βαμβακάδα της ελιάς-*Euphyllura olivina (Costa)*
- ❖ Θρίπας-*Leothrips oleae (Costa)*
- ❖ Καλόκορη-*Calocoris trivialis (Costa)*
- ❖ Ρυγχίτης-*Rhynchites (Coenorrhinus) cribripennis (Desbr.)*

Από τους προαναφερθέντες εχθρούς της ελιάς ο δάκος θεωρείται ο σοβαρότερος εχθρός της, επειδή προξενεί σημαντική ζημιά στην ελαιοπαραγωγή (βρώσιμες ελιές και ελαιόλαδο). Η ζημιά είναι τόσο ποσοτική όσο και ποιοτική.

• Ασθένειες:

- ❖ Κυκλοκόνιο-*Cycloconium oleaginum-(Spilocaea oleagina)*
- ❖ Καρκίνωση ή φυματίωση της ελιάς-*(Pseudomonas syringae pv. Savastanoi)*
- ❖ Βερτισιλλίωση της ελιάς-*(Verticillium dahliae)*
- ❖ Βακτήριο-*(Xylella Fastidiosa)*

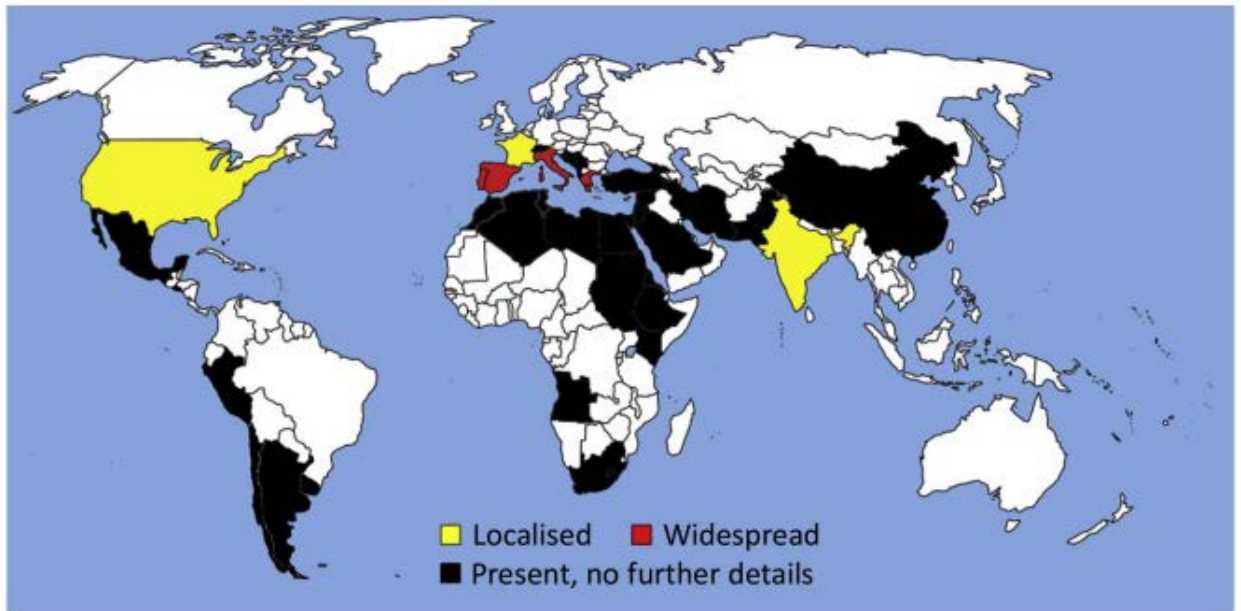
## **2.2 ΔΑΚΟΣ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ (BACTOCERA OLEAE GMELIN)**





Εικόνα 14: *Bactrocera oleae*

Ο Δάκος υπάρχει κατά κύριο λόγο στην άγρια και ήμερη ελιά. Η συμπεριφορά του εντόμου είναι διαφορετική από τόπο σε τόπο και είναι δύσκολο να καθοριστεί ένας γενικός τρόπος αντιμετώπισής, έχει εξαπλωθεί στην Ελλάδα και ειδικότερα στο νησί της Κρήτης, στην Ιταλία, στα νησιά της Σικελίας και της Σαρδηνίας καθώς και στην Ιβηρική Χερσόνησο. Είναι παρόν επίσης στις Αζόρες στις Βαlearίδες νήσους, στη Γαλλία, Κύπρο, Μάλτα, Ελβετία, Τουρκία και στην Βαλκανική χερσόνησο στην Κροατία, το Μοντενέγκρο και την Σλοβενία (Εικόνα 15).

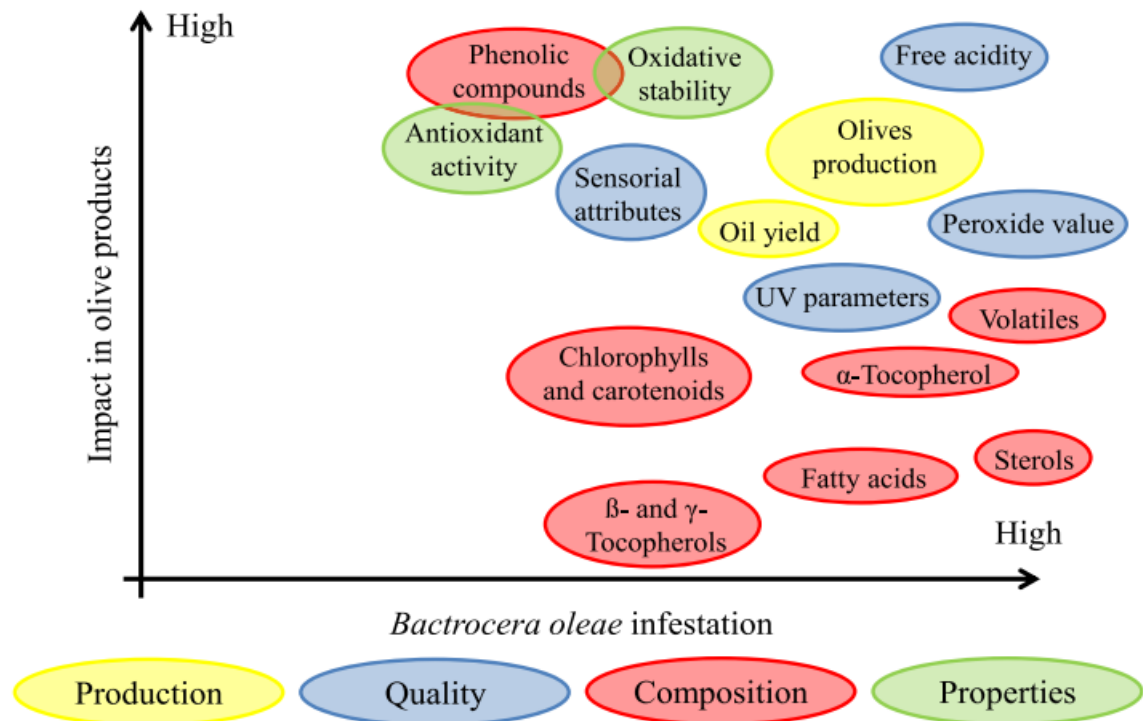


Εικόνα 15: Κατανομή του *B. Oleae* Rossi στην υφήλιο

Το έντομο είναι μικρό, έχει καστανό χρώμα και δυο διαφανή φτερά με σκούρα στίγματα. Το Μάρτιο και Απρίλιο τα έντομα που βγαίνουν από τις νύμφες και αυτά που επιζούν το χειμώνα, αν βρουν ελιές που έχουν παραμείνει στα δέντρα από την προηγούμενη χρονιά εναποθέτουν σε αυτές τα αβγά τους, εξασφαλίζοντας μια ή δυο γενεές επιπλέον. Μετά από μερικές ημέρες (2-4 συνήθως αλλά εξαρτάται από την θερμοκρασία του περιβάλλοντος) από την εναπόθεση των αβγών στον καρπό, από το αβγό βγαίνει μια προνύμφη η οποία αρχίζει και σκάβει μια στοά με στροφές μέχρι να συμπληρώσει την ανάπτυξή της. Στη συνέχεια τρώει ένα τμήμα του μεσοκαρπίου, μέχρι την επιδερμίδα και νυμφώνεται. Αν η ελιά βρίσκεται στο στάδιο του μαυρίσματος ή έχει ήδη ωριμάσει, η προνύμφη βγαίνει από αυτή, πέφτει στο έδαφος και νυμφώνεται μέσα σε αυτό (σε μικρό βάθος). Ο χρόνος που χρειάζεται από την γέννηση του αβγού μέχρι το τέλειο έντομο είναι περίπου ένας μήνας, την περίοδο του καλοκαιριού. Όταν οι συνθήκες είναι ευνοϊκές για την αναπαραγωγή του, ο Δάκος μπορεί να δώσει μέχρι και επτά γενιές το χρόνο, δυο την άνοιξη, τρεις από το καλοκαίρι μέχρι το φθινόπωρο και δυο από το φθινόπωρο μέχρι το χειμώνα. Αν δεν υπάρχουν ελιές το χειμώνα και την άνοιξη ή είναι λίγες, το έντομο περιορίζεται στις τρεις γενιές του καλοκαιριού-φθινοπώρου. Το περιβάλλον μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την ανάπτυξη του Δάκου. Αν το καλοκαίρι σημειωθούν επανειλημμένα θερμοκρασίες πάνω από 30°C για μερικές ημέρες και δεν βρέξει, ο καρπός αφυδατώνεται και σκληραίνει. Όταν συμβαίνει αυτό, σταματά η δραστηριότητα των ενήλικων ατόμων, ενώ οι προνύμφες που βρίσκονται μέσα στους καρπούς πεθαίνουν, γιατί δεν μπορούν να φάνε το σκληρό πλέον ενδοκάρπιο (Paloma Bengochea Budia, 2012).

Οι φυσικοί εχθροί των προνυμφών του Δάκου είναι το έντομο *Prolasioptera berlesiana* Paoli το οποίο προξενεί μεγάλες απώλειες στους πληθυσμούς του και τα *Dinarmus dacicida* Masi, *Pnigalio mediterraneus*, *Eurytoma rosae* Nees, *Eupelmus urozonus* Dalm. κ.α., τα οποία έχουν δυο γενιές το καλοκαίρι και ορισμένες χρονιές και περιοχές καταστρέφουν ένα ποσοστό των προνυμφών του εντόμου (Fooks, 1999).

Σε περιοχές και περιόδους όπου οι συνθήκες ευνοούν τις υψηλές πληθυσμιακές του ποσότητες και δεν ελέγχεται η ανάπτυξη των πληθυσμών του, οι ζημιές μπορεί να φτάσουν και τα 80% της ετήσιας παραγωγής ενώ το πλείστον των αναφορών περί του κόστους της παραγωγής περιορίζεται στο 40-50% της παραγωγής. Ωστόσο η απώλεια του καρπού σε περιοχές όπου ελέγχονται οι πληθυσμοί συχνά υπολογίζεται στο 5 και 15% ανάλογα την χώρα (Haniotakis, 2003).



Εικόνα 16: Φυσικές και χημικές μεταβολές που αλλοιώνουν το ελαιόλαδο αζαιτίας της προσβολής από το δάκο (Malheiro et al, 2015)

Κάποιες ποικιλίες είναι πιο ευαίσθητες στην προσβολή από δάκο σε σχέση με άλλες. Ο δάκος προτιμάει μεγαλύτερους καρπούς γι αυτό και οι ποικιλίες χοντροελιάς είναι πιο ευάλωτες από αυτές με μικρότερους καρπούς.

Επίσης προτιμούν ελιές πράσινου χρώματος από αυτές σκούρου χρώματος. Ο σκούρος χρωματισμός δυσκολεύει τα θηλυκά άτομα στην αναγνώριση του καρπού. Ποικιλίες ελιάς με υψηλότερη περιεκτικότητα σε κυανιδίνη, ένα φαινολικό συστατικό που προσδίδει το χαρακτηριστικό μαυρο χρώμα της ελιάς κατά τη φάση της ωρίμανσης σχετίζεται με λιγότερη προσβολή από το δάκο (Noce et al, 2014). Ένας από τους μηχανισμούς άμυνας του φυτού στα έντομα είναι η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα φαινολικά και στα ένζυμα. Ειδικότερα το ένζυμο της β-γλυκοσιδάσης καταλύει την διάσπαση του γλυκοζιτικού δεσμού στο γλυκοζίτης της ελαιοευρωπαϊνης, κύριο συστατικό στους καρπούς και στα φύλλα της ελιάς και τη μετατροπή της σε άγλυκο. Μετά την παραγωγή της άγλυκης μορφής του μορίου το μόριο μετατρέπεται σε εξαιρετικά δραστικές διαλδευδικές μορφές. Η ενζυματική διάσπαση της ελαιοευρωπαϊνης

συμβαίνει σε υψηλότερο βαθμό στις λιγότερο ευάλωτες στο δάκο ποικιλίες ενώ η δραστηριότητα της β-γλυκοσιδάσης αυξάνει σημαντικά στους καρπούς που προσβάλλει το έντομο με μέγιστο στα 20 λεπτά μετά την εναπόθεση των αυγών στις ευάλωτες και λιγότερο ευάλωτες ποικιλίες. Άλλες μελέτες δεικνύουν ότι η δραστηριότητα της β-γλυκοσιδάσης είναι υψηλότερη σε μη προσβαλλόμενους καρπούς υποδηλώνοντας το ρόλο της ως ένα πιθανό μηχανισμό άμυνας του καρπού σε μια ενδεχόμενη επίθεση του εντόμου (Malheiro *et al*, 2015).

Τα προηγούμενα χρόνια, η καταπολέμηση του Δάκου γινόταν με συνεχείς ψεκασμούς από το Υπουργείο Γεωργίας και τους παραγωγούς με ισχυρά φάρμακα. Ως αποτέλεσμα, το έντομο έγινε πολύ πιο ανθεκτικό στα εντομοκτόνα, ενώ οι συνεχείς ψεκασμοί είχαν επιπτώσεις και στην τροφική αλυσίδα. Τα τελευταία χρόνια κερδίζει έδαφος η προσπάθεια βιολογικής καταπολέμησης του Δάκου ακόμα και σε ελαιώνες που δεν είναι πιστοποιημένοι για βιολογική καλλιέργεια, από τους Φορείς Πιστοποίησης. Υπάρχουν χιλιάδες ελαιώνες μικρής και πολύ μικρής έκτασης στη χώρα μας, όπου το ελαιόλαδο ή οι ελιές προορίζονται για οικιακή κατανάλωση από την οικογένεια του παραγωγού. Στις περισσότερες από αυτές τις περιπτώσεις, εφαρμόζεται βιολογική αντιμετώπιση του Δάκου. Οι δραστικές ουσίες που έχουν έγκριση από το Υπ.Α.Α.Τ για την καταπολέμηση του Δάκου αναφέρονται παρακάτω:

- **Acetamiprid** ( $C_{10}H_{11}ClN_4$ , ομάδα νεοκωτινοειδών, εντομοκτόνο)
- **Aluminium silicate- kaolin** ( $Al_2(OH)_4Si_2O_5$ )
- **Beauveria bassiana strain ATCC 74040** (μύκητας, βιολογικό εντομοκτόνο)
- **Beauveria bassiana strain GHA** (παράσιτο, βιολογικό εντομοκτόνο)
- **Deltamethrin** ( $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$ , εντομοκτόνο πυρεθροειδικού εστέρα)
- **Hydrolysed proteins** (HCl(aq), διάλυμα αμινοξέων και πεπτιδίων)
- **lambda Cyhalothrin** ( $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$ , πυρεθροειδές εντομοκτόνο)
- **Phosmet** ( $C_{11}H_{12}NO_4PS_2$ , εντομοκτόνο οργανοφωσφορικό)
- **Spinosad** ( $C_{41}H_{65}NO_{10}$ , εντομοκτόνο)
- **Urea** ( $CH_4N_2O$ )

- **Zeta-cypermethrin** ( $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$ , συνθετικό πυρεθροειδές που χρησιμοποιείται ως εντομοκτόνο)

### 2.3 Ο ΠΥΡΗΝΟΤΡΗΤΗΣ Ή ΣΚΩΡΟΣ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ (PRAYS OLEAE)



Εικόνα 17: *Prays oleae*

#### **Περιγραφή του εντόμου**

Θεωρείται το δεύτερο σημαντικό παράσιτο της ελιάς, μετά το δάκο και παρουσιάζεται σε όλη την Μεσόγειο. Ο γενικός χρωματισμός είναι γκρι μέχρι γκρι λευκό ή ανοιχτό καστανό, οι οφθαλμοί του είναι σκούρο καστανό, οι κεραίες του έχουν μήκος όσο το μισό του σώμα και ο θώρακας είναι γκρι λευκός με μια κηλίδα στην κορυφή του. Έχει τρεις γενιές ετησίως, συγχρονισμένη με τη φαινολογία της ελιάς. Το πρώτο μολύνει τα φύλλα (φυλλοφάγα), το δεύτερο τα άνθη (αντιφάγο) και το τρίτο τα φρούτα (καρποφάγα) (Paloma Bengochea Budia, 2012).

#### **Βιολογικός κύκλος του εντόμου και προσβολή της καλλιέργειας**

Η πρώτη γενεά προσβάλλει τα άνθη. Το τέλειο εισέρχεται στο κάλυκα του άνθους και τοποθετεί ένα αυγό. Στην συνέχεια η εκκολαπτόμενη προνύμφη τρυπάει τον κάλυκα του άνθους και τρέφεται με τα ανθικά μέρη προκαλώντας μεγάλες ζημιές. Η δεύτερη και πιο επικίνδυνη γενιά προσβάλλει τους μικρούς καρπούς με τον ίδιο περίπου τρόπο. Το έντομο τοποθετεί ένα αυγό στον κάλυκα από όπου εξέρχεται η προνύμφη και εισέρχεται στο καρπό όπου τρέφεται με τα εσωτερικό του, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι καρποί να συρρικνώνονται να αποκτούν καστανό χρωματισμό και να πέφτουν. Η τρίτη γενιά προσβάλλει τα φύλλα προκαλώντας μεγάλες ζημιές. Τα θηλυκά ακμαία αυτής της γενιάς ωοτοκούν στα φύλλα και οι εκκολαπτόμενες προνύμφες εισέρχονται στο

εσωτερικό και σχηματίζουν χαρακτηριστικές στοές όπως είναι η νηματοειδής στοά. Οι κλιματολογικές συνθήκες είναι πολύ σημαντικές για την ανάπτυξη του σκώρου της ελιάς και καθορίζουν την παρουσία του στις διάφορες γεωγραφικές περιοχές. Ο κρύος καιρός κατά τη διάρκεια του χειμώνα (<10°C) ή ο καυτός καιρός (> 30°C) και ένα υψηλό ποσοστό σχετικής υγρασίας (> 70%) κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού ελέγχουν τους πληθυσμούς. Εν κατακλείδι, ένα ποσοστό σχετικής υγρασίας κάτω του 50% καθιστά δύσκολη την επιβίωση των αυγών (Paloma Bengochea Budia, 2012).

### **Βιολογική καταπολέμηση του εντόμου**

Το ποσοστό παρασιτισμού είναι υψηλό και ποικίλλει μεταξύ γενεών, ετών και γεωγραφικών περιοχών. Μεταξύ των παρασιτοειδών τους, τα Hymenoptera Aeniaspis fuscicollis var. Praynsicola (Silvestri) (Encyrtidae), Chelonus eleaphilus Silvestri (Braconidae), Diadegma armillata (Gravenhorst) (Ichneumonidae), Apanteles xanthostigmus (Haliday) (Braconidae), το Eulophidae και P. pectenicornis, και άλλα είδη Trichogrammatidae ξεχωρίζουν. Παρασιτίζουν τις προνύμφες και τα αυγά. Επίσης, διαφορετικά είδη αραχνών, ειδικά ακάρεα που τρέφονται με αυγά και προνύμφες μυρμήγκια, ετερόπτερα και κολεόπτερα είναι σημαντικοί θηρευτές του σκώρου της ελιάς. Τα βακτήρια, οι μύκητες, τα πρωτόζωα και οι ιοί μπορούν επίσης να επηρεάσουν το παράσιτο, αλλά συνήθως δεν είναι αρκετά αποτελεσματικά. Για τη βιολογική αντιμετώπιση του πυρηνοτρήτη συνιστώνται ψεκασμοί με σκευάσματα με τον εντομοπαθογόνο βάκιλο *Bacillus thuringiensis*, εναντίον της ανθόβιας γενιάς (Paloma Bengochea Budia, 2012). Τα στελέχη των βακτηρίων *Bacillus thuringiensis* (Bt) κατασκευάζουν διαφορετικά πρωτεϊνικά μείγματα που στοχεύουν συγκεκριμένες προνύμφες εντόμων και δεν επηρεάζουν άλλους οργανισμούς.

*Οι δραστικές ουσίες που έχουν έγκριση από το Υπ.Α.Α.Τ για την καταπολέμηση του Πυρηνοτρήτη αναφέρονται παρακάτω:*

- ***Acetamiprid*** (C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>4</sub>, νεοκοτινοειδές εντομοκτόνο)
- ***Bacillus thuringiensis subsp. Aizawai strain ABTS-185*** (βακτήριο και στελέχη, βιολογικό φυτοφάρμακο)
- ***Bacillus thuringiensis subsp. Aizawai strain GC-91***
- ***Bacillus thuringiensis subsp. kurstaki strain ABTS 351***
- ***Bacillus thuringiensis subsp. Kurstaki strain EG 2348***

- ***Bacillus thuringiensis subsp. Kurstaki strain PB 54***
- ***Bacillus thuringiensis subsp. Kurstaki strain SA 11***
- ***Deltamethrin*** (C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, εντομοκτόνο πυρεθροειδικού εστέρα)
- ***lambda-Cyhalothrin*** (C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>ClF<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, πυρεθροειδές εντομοκτόνο)
- ***Phosmet*** (C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>4</sub>PS<sub>2</sub>, εντομοκτόνο οργανοφωσφορικό)
- ***Spinetoram*** (εντομοκτόνο) Το *Spinetoram* είναι το μείγμα των σπινοσινών -J & -L. Προέρχεται από την χημική τροποποίηση των σπινοσινών. Παράγονται από τη διαδικασία ζύμωσης του ακτινομύκητα *Saccharopolyspora spinosa*.
- ***Zeta-cypermethrin*** (C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, συνθετικό πυρεθροειδές που χρησιμοποιείται ως εντομοκτόνο).

Ο πυρηνοτρήτης σε συνθήκες εργαστηρίου αλλά και υπαίθρου αναπτύσσεται τουλάχιστον ως προς τα φύλλα και τα καρπίδια στην ποικιλία της Αμφίσσης και λιγότερο στην κορωνέικη. Αυτό πιθανώς συνδέεται με την μεγαλύτερη προτίμηση ωοτοκίας στην ποικιλία της Αμφίσσης με την μεγαλύτερη επιφάνεια του ελάσματος και αφετέρου με την μεγαλύτερη πυκνότητα τριχών /mm<sup>2</sup> σε σχέση με την κορωνέικη. Το μέγεθος των φύλλων δεν φαίνεται να παίζει ουσιώδη ρόλο αφού είναι περίπου το ίδιο και στις δύο ποικιλίες (Πολυράκης, 1996).

## 2.4 ΛΕΚΑΝΙΟ Η ΜΑΥΡΗ ΨΩΡΑ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ (SAISETTIA OLEAE)



Εικόνα 18: *Saissetia oleae*

### **Περιγραφή του εντόμου**

Εξαπλώνεται σε όλο τον κόσμο, αλλά κυρίως στη λεκάνη της Μεσογείου. Είναι πολυφάγο είδος που προσβάλλει τα ελαιόδεντρα, τα εσπεριδοειδή και άλλα δέντρα και θάμνους. Το νεαρό, ανώριμο παραγωγικά, θήλυ έχει κυρτό σώμα, κεραίες με 8 άρθρα, από τα οποία το τελευταίο είναι πιο μακρύ και γκρι χρώμα. Αναπαράγεται παρθενογενετικά και το λεκάνιο της ελιάς έχει μια γενιά το χρόνο (Haniotakis, 2003).

### **Βιολογικός κύκλος του εντόμου και προσβολή της καλλιέργειας**

Αναπτύσσει πυκνούς πληθυσμούς, όταν οι συνθήκες είναι ευνοϊκές, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα την εξασθένηση του ελαιόδεντρου και την έντονη φυλλόπτωση. Η άμεση προσβολή εντοπίζεται στα κλαδιά και στα φύλλα, όπου απομυζούνται οι χυμοί του φυτού δυσχεραίνοντας όλες τις φυσιολογικές λειτουργίες των δένδρων όπως είναι η αναπνοή, η διαπνοή και η φωτοσύνθεση. Από τα μελιτώδη εκκρίματα του κοκκοειδούς τρέφεται ο δάκος, αλλά και αναπτύσσονται οι μύκητες της καπνιάς, οι οποίοι με τη σειρά τους δημιουργούν μείωση της φωτοσύνθεσης στα δέντρα.

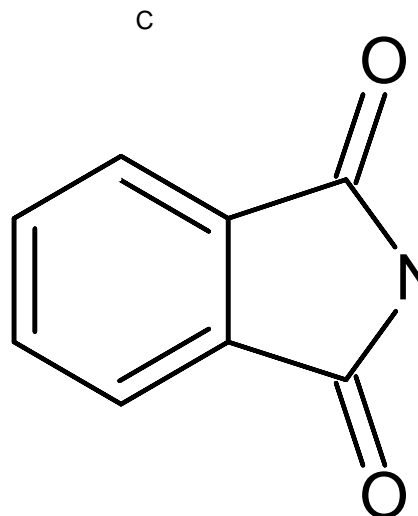
### **Βιολογική καταπολέμηση του εντόμου**

Το έντομο έχει μεγάλο αριθμό φυσικών εχθρών που παρασιτίζουν διαφορετικά στάδια της νύμφης. Είναι κυρίως Υμενόπτερα παρασιτοειδή του γένους *Metaphycus* και *Encyrtidae* και άλλα

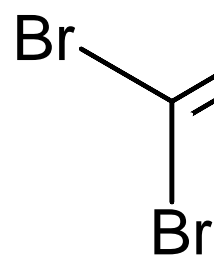


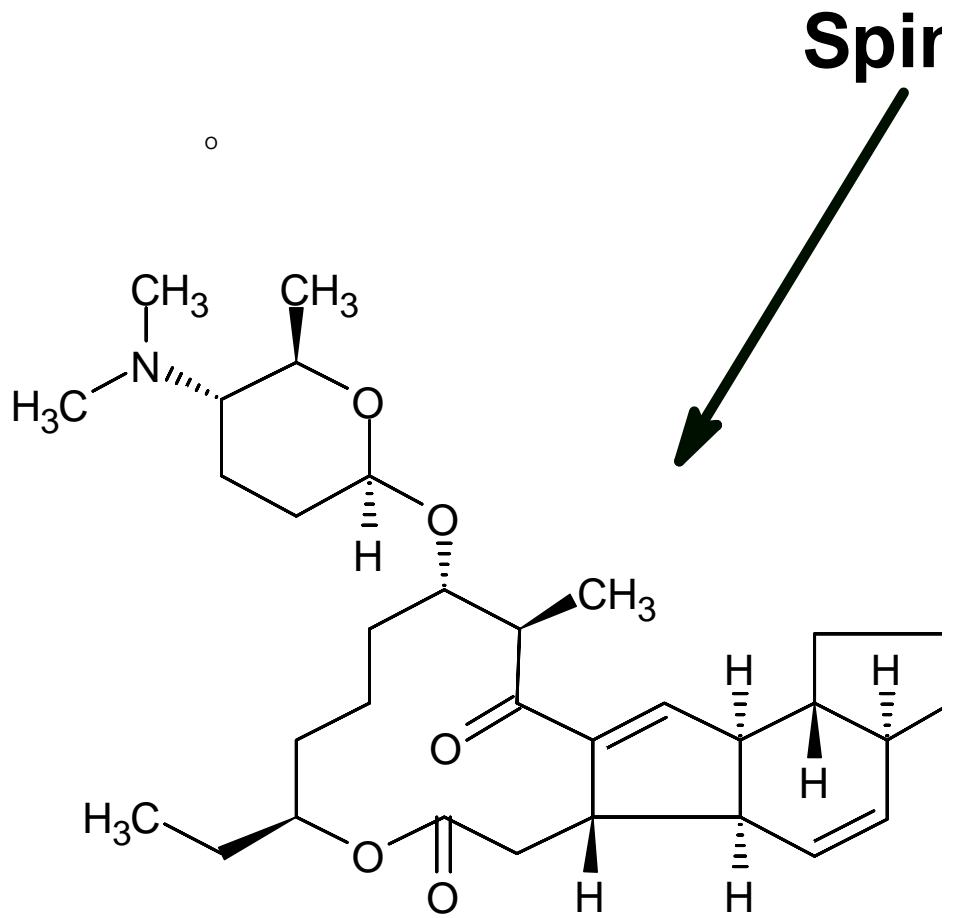
φυσικά Aphelinidae, όπως Coccophagus lycimnia, C. semicircularis) και C. scutellaris , τα οποία παρασιτίζει επίσης άλλα είδη Coccidae Μεταξύ των αρπακτικών, τα πιο σημαντικά είναι τα Hymenoptera Scutellista cyanea (= S. Caerulea) (Mostchulsky) (Pteromalidae), των οποίων οι προνύμφες τρέφονται με τα αυγά και ορισμένα Coleoptera Coccinellidae, όπως το Chilocorus bipustulatus, Brumus quadripustulatus, Rhyzobius spp., Scymnus spp. Το Lepidoptera Eublemma scitula Rambur (Noctuidae) και το Neuroptera Coniopteryx spp. (Coniopterygidae) είναι επίσης σημαντικοί. Οι δραστικές ουσίες που έχουν έγκριση από το Υπ.Α.Α.Τ για την καταπολέμηση της Μαύρης Ψώρας αναφέρονται παρακάτω:

- **Deltamethrin** (C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, εντομοκτόνο πυρεθροειδικού εστέρα)
- **Fatty acid potassium salt** (άλας καλίου λιπαρών οξέων)
- **Fenoxycarb** (C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>)
- **lambda-Cyhalothrin** (C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>ClF<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, πυρεθροειδές εντομοκτόνο)
- **Paraffin oil / (CAS 64742-46-7)** (έλεγχος πληθυσμών παρασίτων με ασφυξία)
- **Paraffin oil / (CAS 8042-47-5)**
- **Paraffin oil / (CAS 97862-82-3)**
- **Phosmet** (C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>4</sub>PS<sub>2</sub>, εντομοκτόνο οργανοφωσφορικό)
- **Pyriproxyfen** (C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>, ορμόνη)



**Phosme**





## spinosin A

Εικόνα 19: Δομές των φυτοπροστατευτικών που χρησιμοποιούνται για το δένδρο της ελιάς.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

## 3.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Κατά τη διάρκεια του 19ου αιώνα, αναπτύχθηκαν τεχνητά λιπάσματα τα οποία ήταν φθηνά, ισχυρά και εύκολα στην μεταφορά τους. Ομοίως, συνέβη επίσης στη δεκαετία του 1940 με χημικά φυτοφάρμακα, με αποτέλεσμα η δεκαετία να ονομαστεί ως η "εποχή των φυτοφαρμάκων" (MARM, 2006). Επιπροσθέτως, η σύνθεση του DDT το 1939 φάνηκε να έχει λύσει όλα τα προβλήματα επιβλαβών οργανισμών.

Τα παραδοσιακά γεωργικά συστήματα βασίζονται στη χρήση διαφορετικών χημικών προϊόντων, χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι πιθανές αρνητικές επιπτώσεις που προκαλούνται από την ευρέως και ανεξέλεγκτη χρήση και κατάχρηση τους. Για παράδειγμα, η περιβαλλοντική μόλυνση, οι δηλητηριάσεις ή η εμφάνιση αντιστάσεων σε εντομοκτόνα μεταξύ των παρασίτων έχουν ήδη αναφερθεί σε διάφορες καλλιέργειες, συμπεριλαμβανομένων των ελαιώνων (Cirio, 1997).

Σε αντίθεση με αυτές τις παραδοσιακές πρακτικές διαχείρισης επιβλαβών οργανισμών που βασίζονται σε χημικές ουσίες, μόλις οι γεωργοί και οι ερευνητές συνειδητοποίησαν ότι ήταν απαραίτητο να εξορθολογιστεί η χρήση φυτοφαρμάκων, εμφανίστηκε η έννοια της "Ολοκληρωμένης Διαχείρισης Επιβλαβών Οργανισμών" (IPM). Επιπλέον, ως αντίδραση στη γεωργία αυξανόμενη εξάρτηση από συνθετικά λιπάσματα, η οργανική κίνηση είχε ήδη αρχίσει μεταξύ 1930 και 1940 (MARM, 2006).

## 3.2 ΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΣΤΑ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ



*Εικόνα 20: Ψεκασμός*

Ως παρασιτοκτόνα (Pesticides) ή φυτοφάρμακα ή γεωργικά φάρμακα ορίζονται οι χημικές ουσίες, οι οποίες προορίζονται για να αποτρέψουν, να μετριάσουν ή να σταματήσουν τη δράση των παρασίτων. Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα πρέπει να πληρούν ένα αριθμό επιθυμητών ιδιοτήτων ως προς τη βιολογική δράση, την εφαρμογή, την τοξικολογία για το χρήστη, τον καταναλωτή και τους άλλους οργανισμούς μη στόχους, αλλά και για την κίνηση και συμπεριφορά στο περιβάλλον. Το φυτοφάρμακο πρέπει να επιτυγχάνει να μην επηρεάζει τους άλλους οργανισμούς του οικοσυστήματος, να μη ρυπαίνει το περιβάλλον και να μην αποτελεί κίνδυνο για την υγεία και την ασφάλεια του ανθρώπου. Η χρήση διαφορετικών χημικών ουσιών με ιδιότητες εντομοκτόνου στην γεωργία για την καταπολέμηση των παρασίτων εμφανίζεται εδώ και τουλάχιστον 4000 χρόνια από τους ρωμαϊκούς και ελληνικούς χρόνους . Σε σχετικό σύγγραμμα ινδουιστών (το βιβλίο των Hindu, Rig Veda) το οποίο γράφτηκε στην Ινδία το 2000 π.Χ., γίνεται αναφορά για την χρήση δηλητηριωδών φυτών στις γεωργικές καλλιέργειες, ενώ στους ομηρικούς χρόνους γίνεται αναφορά για την χρήση καιόμενου θείου. Είναι επίσης γνωστό ότι φυτά χρησιμοποιούταν ως πηγές ενώσεων με εντομοκτόνο δράση από τους Αιγύπτιους την εποχή των Φαραώ ενώ οι αρχαίοι Ρωμαίοι, έκαναν χρήση του λευκού ή μαύρου hellebore (δηλητηριώδες

φυτό του γένους *veratrum*) για την καταπολέμηση των τρωκτικών. Πιο πρόσφατα, το 970 μ.Χ. ο Άραβας λόγιος Abu Mansur αναφέρει πάνω από 450 φυτικά προϊόντα με τοξικολογική και φαρμακολογική δράση αλλά μια πιο ολοκληρωμένη λίστα της φυτικά χημικής καταπολέμησης των παρασίτων διαμορφώθηκε από τον 16<sup>ο</sup> αιώνα και μετά και θεωρείται ότι αποτέλεσε την βάση της αγοράς των χημικών παρασιτοκτόνων έως και τον 20<sup>ο</sup> αιώνα. Ωστόσο, οι δραματικές αλλαγές στην καταπολέμηση των παρασίτων στην γεωργία πραγματοποιήθηκαν πριν και κατά την διάρκεια του δεύτερου παγκοσμίου πολέμου, ενώ το ζενίθ της χημικής καταπολέμησης των παρασίτων χρονολογείται την περίοδο 1940-1970. Κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου ανακαλύφθηκαν οι μεγαλύτερες κατηγορίες συνθετικών παρασιτοκτόνων: τα οργανοχλωριωμένα, τα οργανοφωσφορικά και τα καρβαμιδικά τα οποία χρησιμοποιούνται ως και σήμερα σε όλο τού κόσμο.

### **3.3 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΤΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΟΝ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟ-ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ**

Η εφαρμογή της χημικής καταπολέμησης των παρασίτων στις ελαιοκαλλιέργειες είναι η πιο φθηνή μέθοδος φυτοπροστασίας και σε συνδυασμό με την συνολική ισχύουσα πολιτική αγρονομίας και αγροοικολογίας, πολλοί ελαιοκαλλιεργητές κάνουν κατάχρηση των φυτοφαρμάκων για να διασφαλίσουν την παραγωγή τους. Η αλόγιστη αυτή χρήση των χημικών παρασιτοκτόνων στις ελαιοκαλλιέργειες συμβάλλει δυναμικά στην σταδιακή μείωση της βιοποικιλότητας των ελαιώνων, στην ρύπανση των επιφανειακών υδάτων και ρύπανση των προϊόντων της ελιάς ενώ πιθανολογείται και η σημαντική επιμόλυνση των υπόγειων υδάτων.

Οι εντατικές εφαρμογές των τεχνικών χημικής φυτοπροστασίας προκάλεσαν καταστροφικές συνέπειες στην γενική χλωρίδα και πανίδα των οικοσυστημάτων των ελαιώνων, με την σταδιακή μείωση του είδους των αρθροπόδων και των μυκήτων τα οποία αποτελούν και την βάση της. Έχει αναφερθεί ότι η βιοποικιλότητα είναι πολύ υψηλότερη στους παραδοσιακούς ελαιώνες όπου δεν χρησιμοποιούνται φυτοφάρμακα ενώ η ρύπανση του οικοσυστήματος από την χρήση φυτοφαρμάκων έχει συσχετιστεί με τον κίνδυνο 15 ειδών πτηνών τα οποία εκτρέφονται (Gaforio *et al*, 2019). Η χρησιμότητα των Μεσογειακών ελαιώνων ως πηγή τροφής για ένα μεγάλο αριθμό μεταναστευτικών πουλιών, από την κεντρική και βόρεια Ευρώπη και από την Αφρική είναι καταγεγραμμένη. Όπου εφαρμόζονται φυτοφάρμακα εντατικά για να ελεγχθούν τα

παράσιτα οι πληθυσμοί των εντόμων μειώνονται. Τα πτηνά που τρέφονται με ελιές χωρίς όμως σημαντική επίδραση στην παραγωγή του ελαιολάδου αφού προτιμούν ελιές πεσμένες στο έδαφος ή αυτές που προσβάλλονται από το δάκο. Τα πτηνά μπορεί να θεωρηθεί ότι βοηθούν στον έλεγχο των εντόμων τρώγοντας τα φρούτα που έχουν μολυνθεί. Η χρήση ρυθμιστών ανάπτυξης όπως το Fenoxycarb για τον έλεγχο του πυρηνοτρήτη προκαλεί σοβαρές επιδράσεις στην πανίδα και σε χρήσιμα έντομα.

Το μοντέλο υπερκατανάλωσης συνθετικών φυτοφαρμάκων συχνά οδηγεί σε εξαφάνιση πληθυσμών φυσικών εχθρών των εντόμων-εχθρών της ελιάς. Τα έντομα αδυνατούν να αναπτύξουν ανθεκτικότητα και να πυροδοτήσουν δευτερογενής πληθυσμιακή έκρηξη. Τα οργανοχλωριωμένα, τα οργανοφωσφορικά και τα καρβαμιδικά ήταν τα πρώτα εντομοκτόνα που χρησιμοποιήθηκαν για τον δάκο της ελιάς. Ακολουθούμενα από τα πυρεθρινοειδή και τα νεονικοτινοειδή, με την εφαρμογή τους ως δόλωμα το οποίο αναγνωρίζεται ως ολοκληρωμένη διαχείριση εντόμων, καθώς ελαττώνει το περιβαλλοντικό αποτύπωμα στους φυσικούς εχθρούς των επιβλαβών εντόμων και των επικονιαστών (Pinheiro *et al*, 2020).

Ένα άλλο σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα που προκύπτει από την χρήση φυτοφαρμάκων στους ελαιώνες είναι η ρύπανση των επιφανειακών υδάτων αφού οι εντατικές φυτείες στις οποίες και χρησιμοποιούνται οι μεγαλύτερες ποσότητες φυτοφαρμάκων αρδεύονται με αποτέλεσμα την έκλυση μεγαλύτερων ποσοτήτων φυτοφαρμάκων. Ο έλεγχος των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων των ελαιοκαλλιεργειών στα υπόγεια και επιφανειακά φυσικά ύδατα δεν έχει μελετηθεί αρκετά. Ωστόσο οι υπάρχοντες μελέτες υποδεικνύουν ότι η μεγαλύτερη ρύπανση είναι αυτή των επιφανειακών φυσικών υδάτων (Beaufoy, 2002).

Τα φυτοφάρμακα που καταλήγουν στα υδάτινα οικοσυστήματα διαταράσσουν την κοινωνία των μακροσπόνδυλων λόγω της τοξικότητάς τους και προκαλούν το φαινόμενο της αλλαγής της σύνθεσης της κοινότητας των λωτικών οργανισμών στον μικρόκοσμο του ρέματος οι οποίοι απομακρύνονται ως απόκριση στην προκαλούμενη διαταραχή (Beaufoy, 2002).

Η μετακίνηση των πληθυσμών των ασπόνδυλων μπορεί να επιφέρει αλλαγές στην ταξινομολογική λειτουργία των οικοσυστημάτων αυτών για παράδειγμα απόσβεση της λειτουργίας ανταλλαγής ενέργειας όπως αυτή της αποδόμησης των φυλλων στα παρόχθια συστήματα. Τα αποτελέσματα των μελετών δείχνουν ότι τα νευροτοξικά εντομοκτόνα που βασίζονται στην δράση τους στους ακετυλοχολινεστερικούς υποδοχείς όπως οργανοφωσφορικά, οργανοχλωριώμενα και νεονικοτινοειδή πυροδοτούν το φαινόμενο της μετακίνησης των οργανισμών των ασπόνδυλων (Beketov & Liess, 2008). Το σημαντικότερο θέμα της χρήσης των φυτοφαρμάκων στις ελαιοκαλλιέργειες αποτελεί η ύπαρξη των υπολειμμάτων τους στον καρπό των ελαιοποιήσιμων ποικιλιών και η πιθανότητα συγκέντρωσής τους στο ελαιόλαδο, το οποίο εξ ορισμού παράγεται με φυσικές διεργασίες από τον καρπό της ελιάς και η οργανική φύση του προσφέρεται στην συσσώρευση πολλών τοξικών οργανικών ουσιών. Τα υπολείμματα των ψεκασμών καλύψεως στον ελαιόκαρπο, η επιμόλυνση του ελαιόκαρπου από την διασπορά των φυτοφαρμάκων στον ελαιώνα, η επαφή του καρπού με το έδαφος αν η συγκομιδή γίνεται από το έδαφος, αλλά και η τυχόν επιμόλυνση του ελαιόκαρπου από όμβρια ύδατα, νερό και εγκαταστάσεις ελαιοτριβείων οδηγεί σε πιθανή συγκέντρωσή τους στο ελαιόλαδο αφού κατά μέσο όρο 1 kg ελαιολάδου παράγεται από 4-7 kg ελαιόκαρπου (Cirio, 1997).

### **3.4 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

Τα ελαιόδενδρα χρειάζονται συνεχή φροντίδα και κατεργασία για την αποφυγή ασθενειών ή προσβολών από έντομα, ώστε ο ελαιόκαρπος να είναι κατάλληλος για την παραγωγή ελαιολάδου μέγιστης θρεπτικής αξίας. Επιπλέον η κλιματική αλλαγή και οι προσβολές του δάκου έχουν επηρεάσει την παραγωγή ελαιολάδου. Γι αυτούς τους λόγους καθίσταται αναγκαία η εφαρμογή φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Είναι απαραίτητο όμως να γνωρίζουμε πως και πότε πρέπει να εφαρμοσθούν τα ΦΠ στα ελαιόδενδρα για να επιτευχθεί η ποιότητα και η ποσότητα των καρπών και του ελαιολάδου.



Τα πιο κοινά μυκητοκτόνα που χρησιμοποιούνται στους ελαιώνες είναι τα oxychloride και tebuconazole. Τα εντομοκτόνα λ-cyhalothrin, deltamethrin, dimethoate, phosmet, spinosad) και ζιζανιοκτόνα όπως (glyphosate, flazasulfuron και άλλα παράγωγα σουλφονυλουρίας. Η υπερκατανάλωση αυτών των σκευασμάτων μπορεί να δημιουργήσει κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία ιδιαίτερα αν μεταφέρονται στο ελαιόλαδο, ιδιαίτερα αν δεν τηρούνται οι συνιστώμενες δόσεις αλλά και τα χρονικά διαστήματα εφαρμογής (Gozek *et al*, 1999).

Τα φυτοφάρμακα διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες με βάση τον οργανισμό που στοχεύουν να εξουδετερώσουν: **ζιζανιοκτόνα**, **εντομοκτόνα** και **μυκητοκτόνα**. Μικρότερες κατηγορίες αποτελούν τα ακαρεοκτόνα, τα τρωκτικοκτόνα, τα νηματοδοκτόνα και τα απολυμαντικά εδάφους. Στη συνέχεια γίνεται μία σύντομη περιγραφή των τριών μεγάλων κατηγοριών

Τα **ζιζανιοκτόνα (Herbicides)** είναι η μεγαλύτερη κατηγορία φυτοφαρμάκων αποτελώντας π.χ. στις Η.Π.Α. τα 2/3 περίπου του συνόλου των χρησιμοποιούμενων φυτοφαρμάκων. Είναι χημικές ουσίες οι οποίες καταστρέφουν τα αγριόχορτα που αναπτύσσονται στις καλλιέργειες και ανταγωνίζονται τα καλλιεργημένα φυτά διαταράσσοντας τη φυσιολογία τους, με αποτέλεσμα την καταστροφή τους.

Κατατάσσονται σε 3 ομάδες :

1. Ζιζανιοκτόνα επαφής με άμεση δράση στα τμήματα των φυτών που ψεκάζονται.
2. Διασυστηματικά ζιζανιοκτόνα που σε μικρό χρονικό διάστημα διαφοροποιούν την ανάπτυξη και τις λειτουργίες του φυτού.
3. Απολυμαντικά εδάφους (π.χ. το απαγορευμένο βρωμιούχο μεθύλιο που είναι απολυμαντικό σοδειών και καταστρέφει το όζον) (Κοτροκόης Παπαδογιαννάκης, 2009).

Η χρήση των ζιζανιοκτόνων αναμφίβολα αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα επιτεύγματα της βελτίωσης των καλλιεργητικών φροντίδων που εφαρμόζονται κατά τη διαδικασία παραγωγής γεωργικών προϊόντων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα ζιζανιοκτόνα παρέχουν τη δυνατότητα αντιμετώπισης φυτρωμένων ζιζανίων σε μη γραμμικές καλλιέργειες (π.χ. χειμερινά σιτηρά), εξασφαλίζουν, μετά από προσπαρτική ή προφυτρωτική εφαρμογή, έγκαιρη αντιμετώπιση των ζιζανίων με αποτέλεσμα την εξάλειψη του ανταγωνισμού τους από τα καλλιεργούμενα φυτά στα

πρώτα στάδια ανάπτυξης τους, που είναι και τα πιο καθοριστικά για την απόδοση, είναι αποτελεσματικότερα εναντίον των πολυετών ζιζανίων. Έχουν ευρύτερο φάσμα δράσης, είναι ταχύτερα στην εκδήλωση της δράσης (ταχύτερη εξάλειψη του ανταγωνισμού των ζιζανίων), έχουν μεγαλύτερη διάρκεια δράσης (ορισμένα ζιζανιοκτόνα εδάφους ή διασυστηματικά ζιζανιοκτόνα), συμβάλλουν στην προστασία της δομής του εδάφους (λόγω μείωσης της χρήσης μηχανημάτων κατεργασίας), συμβάλλουν στη μείωση της διάβρωσης των επικλινών εδαφών, απαιτούν λιγότερη ενέργεια κατά την εφαρμογή τους, απαιτούν μικρότερο χρόνο απασχόλησης κατά την εφαρμογή τους και είναι χαμηλότερου κόστους (Ελευθεροχωρινός, 2008).

Τα **εντομοκτόνα (Insecticides)** είναι χημικές ουσίες οι οποίες χρησιμοποιούνται με σκοπό την καταπολέμηση των εντόμων που κατατρώνε τα διάφορα μέρη των φυτών. Τα εντομοκτόνα είναι η δεύτερη μεγαλύτερη κατηγορία φυτοφαρμάκων και παρόλο που χρησιμοποιούνται σε μικρότερες ποσότητες από τα ζιζανιοκτόνα, προκαλούν μεγαλύτερο περιβαλλοντικό πρόβλημα, λόγω της αυξημένης τοξικότητάς τους. Ανάλογα με τη χημική τους σύνθεση τα εντομοκτόνα κατατάσσονται σε πέντε ομάδες:

- Καρβαμιδικοί εστέρες (Carbaryl, Betanal, Methomyl)
- Νιτροφαινόλες
- Οργανοφωσφορικοί εστέρες (Malathion, Dimethoate, Phosmet)
- Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες (Dicofol, Endosulfan)
- Πυρεθρίνες (παραγόμενες από φυτοτοξίνες, Permethrin, Tetramethrin)
- Νεοκοτινοειδή

Με βάση τη θέση και τον τρόπο εισόδου τους στο έντομο, τα εντομοκτόνα διακρίνονται σε πεπτικού συστήματος, επαφής, διασυστηματικά και ασφυκτικά.

Τα Πεπτικού συστήματος(στομάχου, κατάποσης) μπαίνουν στο σώμα του εντόμου από το στόμα, όταν το έντομο καταπίνει φυτικά μέρη ή άλλη τροφή που περιέχει τα εντομοκτόνα αυτά. Τα εντομοκτόνα της κατηγορίας αυτής είναι δραστικά κυρίως σε μασητικά έντομα και ορισμένα άλλα έντομα που ζύνουν και μυζούν επιφανειακά φυτικούς ιστούς. Τα Επαφής μπαίνουν στο σώμα του εντόμου συνήθως δια του εξωσκελετού και στη συνέχεια μετακινούνται με τον αιμόλεμφο ή με άλλο μέσο και φτάνουν στον ιστό, συνήθως νευρικό τον οποίο προσβάλλουν. Τα Διασυστηματικά (ενδοθεραπευτικά, χυμοτροπικά, χυμοθεραπευτικά, τηλετοξικά, αγγειομετακινούμενα) έχουν την

ικανότητα να εισέρχονται στο φυτό από το ριζικό σύστημα, από τα φύλλα, ή από το φλοιό και να κυκλοφορούν με τον ανοδικό κυρίως χυμό και να διασπείρονται στο πλείστο του φυλλώματος. Τα Ασφυκτικά (ατμίζοντα, ατμιστικά, αέρια, απεντομωτικά, αναπνοής), μπαίνουν στο σώμα του εντόμου κυρίως δια του αναπνευστικού συστήματος, αναμιγμένα με τον αέρα που το έντομο εισπνέει (Τζανακάκης, 1995).

Η παρουσία υπολειμμάτων οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων είναι έντονη σε όλο τον κόσμο. Έχουν ανιχνευτεί σε τρόφιμα φυτικής και ζωικής προέλευσης, στο νερό θαλασσών, λιμνών, ποταμών και σε διάφορα είδη άγριας χλωρίδας και πανίδας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι υπολείμματα έχουν ανιχνευτεί σε φρούτα, λαχανικά και ελαιοειδούς σπόρους.

Τα **μυκητοκτόνα(Fungicides)** είναι χημικές ενώσεις (dichlofluanid, carbendazim, triadimefon κ.λπ.) που χρησιμοποιούνται ιδίως για την προστασία των φρούτων και λαχανικών. Τα μυκητοκτόνα χωρίζονται σε δύο τύπους : μη συστηματικά και συστηματικά. Τα πρώτα είναι αυτά που παραμένουν στην περιοχή που εναποτέθηκαν. ενώ τα δεύτερα εισέρχονται στο φυτό και μεταφέρονται στα φύλλα ή τον φλοιό. (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 2008). Εξαιτίας της χρήσης τους, είτε πριν είτε μετά τη συγκομιδή, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (Environmental protection Agency, EPA) έχει εντάξει επτά μυκητοκτόνα στον κατάλογο με τα δέκα επιβλαβέστερα για την υγεία φυτοφάρμακα. Τα άλλα τρία είναι δύο εντομοκτόνα και ένα ζιζανιοκτόνο.

### **3.5 ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ**

#### **1. Οργανοφωσφορικοί εστέρες**

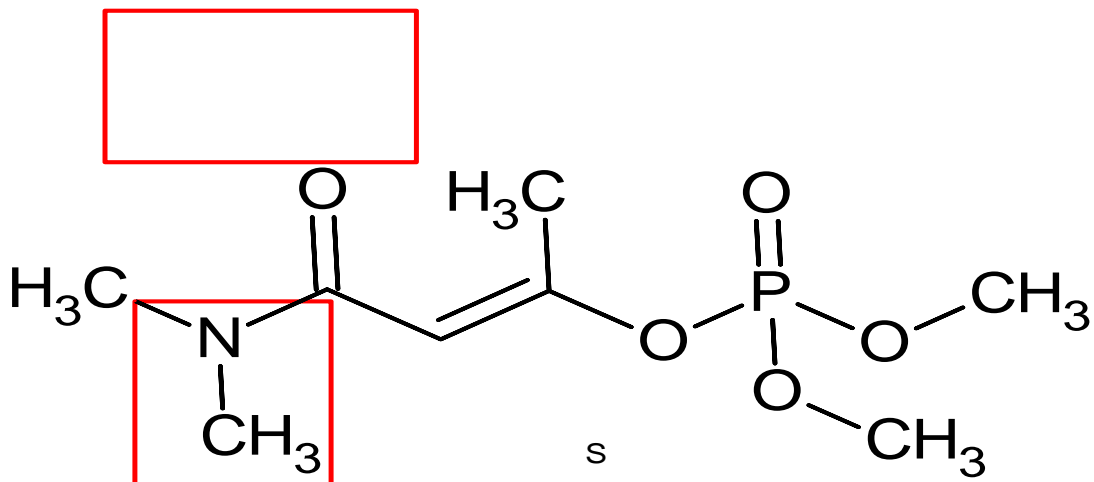
Τα οργανοφωσφορικά (organophosphates) εντομοκτόνα είναι η πλέον πολυπληθής ομάδα συνθετικών οργανικών εντομοκτόνων με ευρύ φάσμα δράσης κατά πολλών εντόμων. Τα εντομοκτόνα αυτά έτυχαν ευρύτατης εφαρμογής στη γεωργία, σχεδόν από τη λήξη του Β' Παγκοσμίου Πολέμου, ιδιαίτερα μετά τη διαπίστωση των κινδύνων χρόνιας τοξικότητας από τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα (Ζιώγας και Μάρκογλου, 2010).

Η ευρεία εφαρμογή των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων, τα οποία υποκατέστησαν σχεδόν πλήρως τα οργανοχλωριωμένα, οφείλεται κυρίως στις φυσικοχημικές και βιολογικές τους ιδιότητες τους. Σε γενικές γραμμές χαρακτηρίζονται από υψηλή εντομοκτόνο και ακαρεοκτόνο

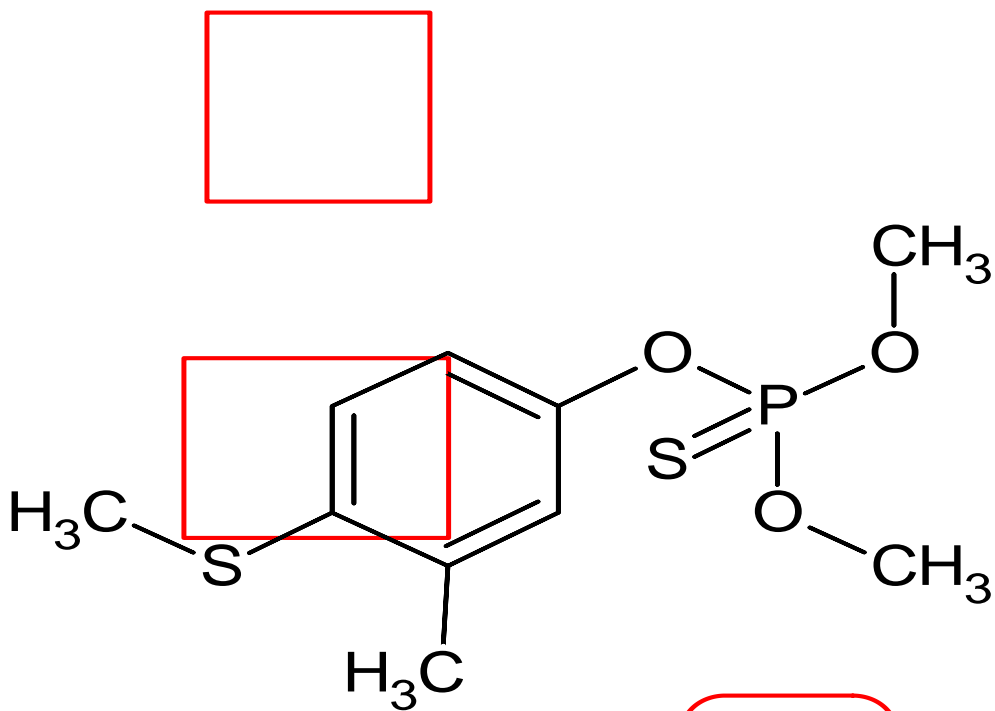
δράση, έχουν ευρύ φάσμα δράσης και μικρή υπολειμματική διάρκεια (Ζιώγας και Μάρκογλου, 2010).

Τα οργανοφωσφορικά είναι λιγότερο τοξικά αλλά εξίσου δραστικά με τα οργανοχλωριωμένα φυτοφαρμάκα. Είναι φυτοφάρμακα νεότερης γενιάς και με ικανότητα ευκολότερης διάσπασης στο περιβάλλον σε σχέση με τα οργανοχλωριωμένα (Κοτροκόης Παπαδογιαννάκης, 2009).

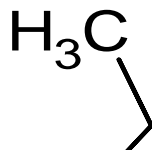
Από άποψη χημικής δομής οι οργανοφωσφορικές ενώσεις είναι προϊόντα του πεντασθενούς τετραεδρικού φωσφόρου, από τις οποίες οι πιο συνήθεις στη γεωργία είναι κυρίως οι εστέρες του φωσφορικού, του φωσφορικού (φωσφορώδους), του θειοφωσφορικού, του θειονοφωσφορικού και του πυροφωσφορικού οξέος. Ανάλογα με τους υποκατάστατες R1, R2, A και Z, μπορεί να γίνουν πολλοί συνδυασμοί και να παρασκευαστούν πολυάριθμοι φωσφορικοί εστέρες ή άλλες φωσφορικές ενώσεις με διάφορες φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες (Ζιώγας και Μάρκογλου, 2010).



**dichotophos**



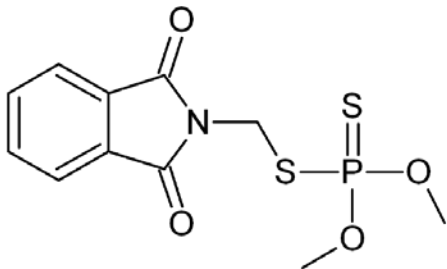
**fenthion**



Εικόνα 21: Χημικές δομές οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων

### α. Μη διασυστηματικά

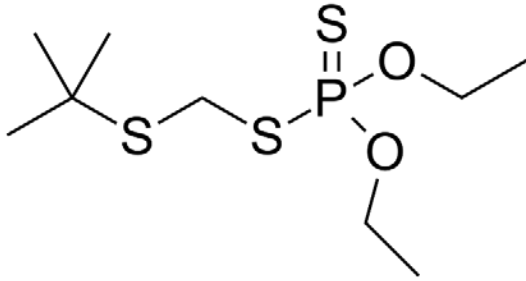
Μη διασυστηματικά είναι τα φυτοφάρμακα που παραμένουν στην εξωτερική επιφάνεια των φυτικών ιστών ή έχουν και μικρή διεισδυτική ικανότητα : Azinphos-methyl, cadusafos, carbophenothion, chlormephos, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl\*, diazinon\*. dichlorvos\*. ethion, elhoprop, fenitrothion, fenthion\*. malathion\*. mecarbam, methidathion, parathion\*, parathion-methyl\*, phosalone, phosmet\*, pirimiphos-methyl, profenophos, quinalphos, triazophos.



Εικόνα 22: Phosmet

### β. Διασυστηματικά

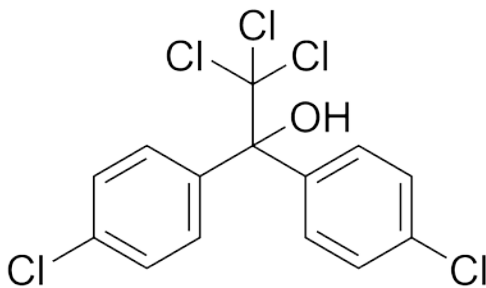
Διασυστηματικά είναι τα φυτοφάρμακα που διεισδύουν στο εσωτερικό των φυτικών οργάνων και μέσω των ηθμωδών αγγείων μεταφέρονται και διαχέονται μέσα στους φυτικούς ιστούς : Acephate, demeton-S-methyl, dimethoate, disulfoton, fenamiphos. formothion, heptenophos, methamidophos, monocrotophos, omethoate, phorate, phosphamidon, terbufos, thiometon, vamidothion. Η πρόσληψη τους από τα έντομα γίνεται κυρίως με επαφή και κατάποση, ενώ ορισμένα προσλαμβάνονται και με την αναπνοή (σημειώνονται με \*). Σήμερα ένα μεγάλο ποσοστό των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων έχει αποσυρθεί από την ελληνική αγορά με βάση τον Κανονισμό EC 2076/2002, που τέθηκε σε ισχύ τον Ιούλιο του 2003. Από τα υπόλοιπα που επαναξιολογούνται για εγγραφή στο Παράρτημα I της οδηγίας 414/91, που είναι η απαραίτητη προϋπόθεση για την κυκλοφορία φυτοφαρμάκων στην Ευρωπαϊκή αγορά, κανένα ακόμη δεν έχει εγγραφεί, ενώ αρκετά ήδη απορρίφθηκαν. Όμως θα πρέπει να σημειωθεί ότι πολλά από τα γνωστά οργανοφωσφορικά κυκλοφορούν ακόμη στην παγκόσμια αγορά των χωρών και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 2008).



Εικόνα 23: Terbufos

## 2. Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες

Τα οργανοχλωριωμένα (organochlorines) εντομοκτόνα είναι από τις παλαιότερες συνθετικές οργανικές ενώσεις. Πρόκειται για παράγωγα οργανοχλωριωμένων υδρογονανθράκων, μεγάλης εντομοτοξικής δράσης και διάρκειας που προσλαμβάνονται ταχύτατα από την επιδερμίδα των εντόμων λόγω της μεγάλης λιποδιαλυτότητάς τους. Το μεγάλο μειονέκτημα των ενώσεων αυτών είναι ότι δεν αποικοδομούνται εύκολα, συσσωρεύονται στο λιπώδη ιστό, περνούν στο γάλα και τα αυγά και εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα των ζώων και του ανθρώπου. Αυτά τα χημικά ανήκουν στην κατηγορία των επίμονων οργανικών ρυπαντών (Persisten organic Pollutants, POPs). Σήμερα τα μόνα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα που είναι ακόμη σε κυκλοφορία στις ανεπτυγμένες χώρες είναι το endosulfan και το dicofol. Όμως, δεν φαίνεται να ισχύει το ίδιο και για τις αναπτυσσόμενες χώρες, όπου τα εντομοκτόνα αυτά εξακολουθούν να κυκλοφορούν, λόγω του χαμηλού κόστους (Ζιώγας και Μαρκογλου, 2010).



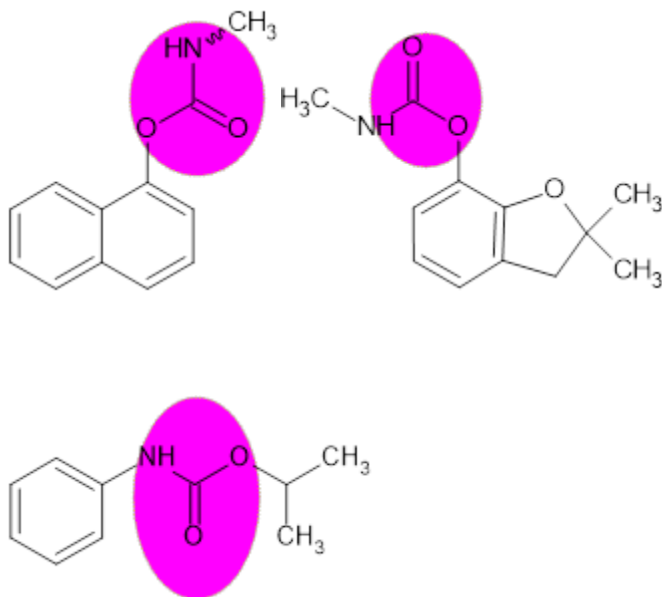
Εικόνα 24: Dicofol

## 3. Καρβαμιδικοί εστέρες

Οι καρβαμιδικές ενώσεις είναι νεότερης γενιάς εντομοκτόνα από τα οργανοχλωριωμένα και τα οργανοφωσφορικά.

Γενικά τα καρβαμιδικά εντομοκτόνα-ακαρεοκτόνα χαρακτηρίζονται από δράση ανάλογη των οργανοφωσφορικών. Έχουν υψηλή δραστηριότητα ενεργώντας κατά βάση ως εντομοκτόνα επαφής και στομάχου, ενώ τα περισσότερα έχουν διασυστηματική κίνηση.

Τα καρβαμιδικά φυτοφάρμακα χαρακτηρίζονται από έντονη νευροτοξική δράση, με πιο τοξικό εξ αυτών το Carbaryl που μετατρέπεται σε καρκινογόνο εντός του στομάχου, ενώ μπορεί να προκαλέσει και στειρότητα. Τα καρβαμιδικά φυτοφάρμακα είναι το carbaryl, betanal, methomyl, aldicarb, carbofuran, primicarb, propoxur, oxamyl, propham, isolan, pyrimor, κ.ά.



Εικόνα 25: Carbaryl, carbofuran, propham

#### 4. Πυρεθρινοειδή και φυσικές πυρεθρίνες

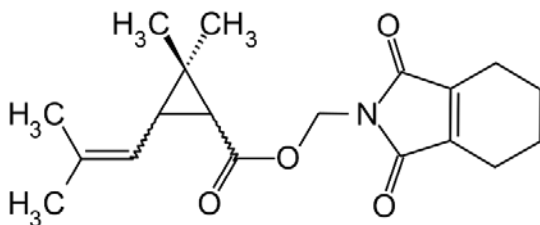
Οι φυσικές πυρεθρίνες είναι χημικές ενώσεις που εμφανίζουν εντομοκτόνο δράση και περιέχονται στα χρυσάνθεμα (*Chrysanthemum cinerariaefolium*). Η πρόκληση αναισθησίας στα έντομα σε συνδυασμό με την πολύ χαμηλή τοξικότητα τους κάνουν τις πυρεθρίνες ιδανικά οικιακά εντομοκτόνα παρότι η αναισθησία στα έντομα δεν σημαίνει και θάνατο. Συνήθως χρησιμοποιούνται σε συνένωση με κάποιο άλλο εντομοκτόνο (οργανοφωσφορικό, καρβαμιδικό) για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα. Οι φυσικές πυρεθρίνες περιλαμβάνουν τρεις εστέρες του χρυσανθεμικού οξέος (Pyrethrin I, Cinerin I και Jasmolin I) και τρεις εστέρες του πυρεθρικού οξέος (Pyrethrin II, Cinerin II και Jasmolin II). Η χημική δομή των φυσικών πυρεθρίνων αποτελεί



τη βάση για τη σύνθεση ουσιών με παρόμοιες ιδιότητες, οι οποίες αναφέρονται ως πυρεθροειδή. Η χρήση των πυρεθροειδών γίνεται σε μεγάλο βαθμό στις καλλιέργειες εξαιτίας της σχετικά χαμηλής τους τοξικότητας για τον άνθρωπο και γενικά για τα θηλαστικά καθώς επίσης και της μικρής τους υπολειμματικότητας. Από χημικής πλευράς, είναι εστέρες κάποιων «ιδιαίτερων» οξέων, όπως το χρυσανθεμικό οξύ, το αλογονοϋποκατεστημένο χρυσανθεμικό οξύ και το 2-[4-χλωροφαινυλο]-3-μεθυλοβουτυρικό οξύ και των αλκοολών αλεθρόνη και 3-φαινοξυβενζυλική αλκοόλη.

Ανάλογα με τη δομή τους διακρίνονται σε δύο ομάδες, οι οποίες προκαλούν διαφορετικά συμπτώματα δηλητηρίασης.

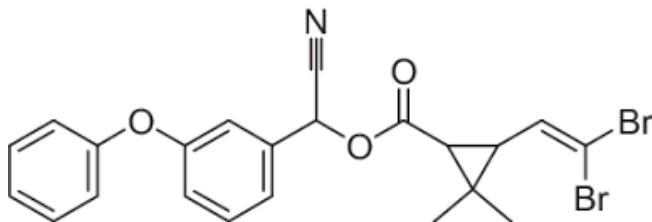
i. Πυρεθροειδή τύπου I, τα οποία δεν περιέχουν κυανομάδα στο μόριο τους. Οι πιο αντιπροσωπευτικές ενώσεις αυτής της ομάδας είναι τα φυτοφάρμακα permethrin, allethrin, tetramethrin και D-phenothrin.



Εικόνα 26: Tetramethrin

ii. Πυρεθροειδή τύπου II, τα οποία περιέχουν κυανομάδα στη θέση του άνθρακα και περιλαμβάνει τα deltamethrin, fenvalerate και cypermethrin. Τα κύρια συμπτώματα δηλητηρίασης από φυτοφάρμακα της πρώτης ομάδας των πυρεθροειδών είναι τρεμούλιασμα, ευερεθιστικότητα, σύγχυση, σπασμοί και σε σοβαρές περιπτώσεις παράλυση, ενώ από τις ενώσεις της δεύτερης ομάδας υπερβολική έκκριση σιέλου, υπερευαισθησία σε εξωτερικά ερεθίσματα και παράλυση. Οι ενώσεις και των δύο ομάδων δρουν στις μεμβράνες των νευρικών κυττάρων, κρατώντας ανοικτά τα κανάλια νατρίου με αποτέλεσμα τη συνεχή εισροή ιόντων νατρίου μέσα στο κύτταρο. Η συνεχής εισροή ιόντων νατρίου μέσα στο κύτταρο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του θετικού

δυναμικού της κυτταρικής μεμβράνης σε σχέση με το εξωκυτταρικό διάλυμα και τη διατάραξη της φυσιολογικής λειτουργίας του κυττάρου.



Εικόνα 27: Deltamethrin

### 5. Νεονικοτινοειδή

Τα νεονικοτινοειδή είναι μια τάξη συστημικών εντομοκτόνων και σήμερα είναι από τα πλέον διαδεδομένα. Έχουν παρασκευασθεί τέσσερις γενιές φυτοφαρμάκων σε αυτή την τάξη. Οι νικοτινικοί υποδοχείς της ακετυλοχολίνης (nicotinic acetylcholine receptors, nAChR) είναι πολυπεπτιδικοί υποδοχείς που ανταποκρίνονται στον νευροδιαβιβαστή ακετυλοχολίνη. Οι νικοτινικοί υποδοχείς ανταποκρίνονται επίσης σε φάρμακα όπως ο αγωνιστής νικοτίνη. Συγκρινόμενα με τα οργανοφωσφορικά και τα καρβαμιδικά τα νεοκοτινοειδή είναι λιγότερο τοξικά σε πτηνά και θηλαστικά.. Τα θηλαστικά σε σχέση με τα θηλαστικά έχουν διαφορετική σύσταση των υπομονάδων των υποδοχέων. Επειδή τα περισσότερα νεονικοτινοειδή προσδένονται πιο ισχυρά στους νευρωνικούς υποδοχείς των εντόμων από αυτούς των θηλαστικών θεωρούνται πιο τοξικά για τα έντομα παρά για τους ανθρώπους.

C

Εικόνα 28: Δομή Nicotine και Acetamiprid

Ο τρόπος δράσης των νεονικοτινοειδών είναι παρόμοιος με της νικοτίνης ενός φυσικού εντομοκτόνου. Είναι αγωνιστές του μετασυναπτικού nAChR (νικοτινικοί ακετυλοχολινεστερικοί υποδοχείς) στο νευρικό σύστημα επιτρέποντας μία είσοδο κατιόντων ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , ή  $\text{K}^+$ , ανάλογα με τον τύπο του nAChR υποδοχέα) διαμέσω του πόρου του κεντρικού καναλιού. Εν τούτοις, σε vivo και in vitro καθώς και σε οικοτοξικολογικές μελέτες παρουσιάζουν δυσμενείς επιδράσεις ακόμη και σε μη ημιθανατηφόρες συγκεντρώσεις, καθώς μπορούν να επηρεάσουν τους nAChRs υποδοχείς κατά παρόμοιο τρόπο με την νικοτίνη.

## **6. Ρυθμιστές Ανάπτυξης εντόμων (Insect Growth Regulators, IGR)**

Οι ρυθμιστές ανάπτυξης εντόμων παρεμποδίζουν την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή των εντόμων. Δρουν ως παρεμποδιστές σύνθεσης της χιτίνης εμποδίζοντας την ομαλή έκδυση των προνυμφών των εντόμων, με κάποιο μηχανισμό, ο οποίος δεν είναι ακόμη απολύτως γνωστός. Από αυτούς, το diflubenzuron είναι ένα αποτελεσματικό σκεύασμα εναντίον πολλών ειδών εντόμων εχθρών των αποθηκευμένων προϊόντων. Άλλοι μηχανισμοί δράσης είναι είτε μέσω αναστολής των ορμονών της νεότητας, είτε ως αγωνιστές του πυρηνικού υποδοχέα της εκδυσόνης.

ci

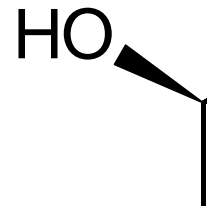
*Εικόνα 29: Ρυθμιστές ανάπτυξης των εντόμων*

Οι ρυθμιστές ανάπτυξης που μιμούνται την ορμόνη της νεότητας προκαλούν πρόωμη έκδυση των νεότερων ανώριμων ατόμων, διαταράσσοντας τον κύκλο ανάπτυξης των λαρβών των εντόμων. Η

εκδυσόνη είναι μια ορμόνη 20- hydroxyecdysone (20E). που ρυθμίζει το στάδιο της έκδυσης των προνυμφών των εντόμων.

IGRs που αναστέλλουν την εκδυσόνη μπορεί αν προκαλέσουν θνησιμότητα διακόπτοντας τον κύκλο του μετασχηματισμού των νυμφών σε ενήλικα άτομα (Pinheiro *et al*, 2020)

Ο



Εικόνα 30: Ορμόνες των εντόμων

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης τους είναι η εκλεκτική επί των εντόμων δράση τους και η μικρή πιθανότητα ανάπτυξης ανθεκτικότητας, αν και έχουν αναφερθεί ορισμένες τέτοιες περιπτώσεις.

### **3.6 ΒΙΟΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ**

Τα βιοφυτοφάρμακα είναι διάφοροι τύποι φυτοφαρμάκων που προέρχονται από φυσικές ύλες όπως τα ζώα, τα φυτά, βακτήρια και τύποι μετάλλων, είναι κατά βάση ζωντανοί οργανισμοί, μικροοργανισμοί ή φυσικά προϊόντα. Τα βιοφυτοφάρμακα είναι ζωντανοί οργανισμοί ή τα προϊόντα τους τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αντιμετώπιση των παρασίτων. Αφορούν τους ζωντανούς οργανισμούς, που καλλιεργούνται στο εργαστήριο σε μεγάλη κλίμακα, χρησιμοποιούνται και αξιοποιούνται πειραματικά για τον έλεγχο των επιβλαβών οργανισμών. Αποτελούνται από έντομα, βακτήρια ιούς, μύκητες, πρωτόζωα και νηματώδεις.

Τα Βιοφυτοφάρμακα έρχονται για να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στην προστασία των καλλιεργειών, πιο συχνά σε συνδυασμό με άλλα εργαλεία, όπως τα χημικά φυτοφάρμακα, ως μέρος της βιο-εντατικής ολοκληρωμένης διαχείρισης επιβλαβών οργανισμών. Χρησιμοποιούνται για βασικούς λόγους όπως το αυξανόμενο φορτίο προς το περιβάλλον, εξάντληση της πρώτης ύλης / ορυκτά καύσιμα (ενεργειακή κρίση) και της γονιμότητας του εδάφους λόγω του διευρυμένου χάσματος μεταξύ της απομάκρυνσης των θρεπτικών συστατικών και των προμηθειών και την αύξηση του κόστους των λιπασμάτων (Raja N, 2013).

Τα βιολογικά φυτοφάρμακα φέρουν λιγότερο κίνδυνο για το περιβάλλον ή για την υγεία των ανθρώπων, επειδή απευθύνονται σε ένα ενιαίο πλαίσιο παθογόνων παρασίτων. Χωρίζονται σε τρεις κύριους τύπους:

#### **Μικροβιακά φυτοφάρμακα**

Τα Μικροβιακά φυτοφάρμακα περιέχουν ενεργά συστατικά συγκεκριμένων τύπων μικροοργανισμών, όπως μύκητα, βακτήριο ή πρωτόζωο. Κάθε δραστικό συστατικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να στοχεύσει σε ένα συγκεκριμένο είδος παρασίτων. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μικροβιακά παρασιτοκτόνα προέρχονται από στελέχη των βακτηρίων που ονομάζεται *Bacillus thuringiensis* (Bt). Τα στελέχη κατασκευάζουν διαφορετικά πρωτεϊνικά μείγματα που στοχεύουν συγκεκριμένες προνύμφες εντόμων και δεν επηρεάζουν άλλους οργανισμούς.

#### **Βοτανικά φυτοφάρμακα**

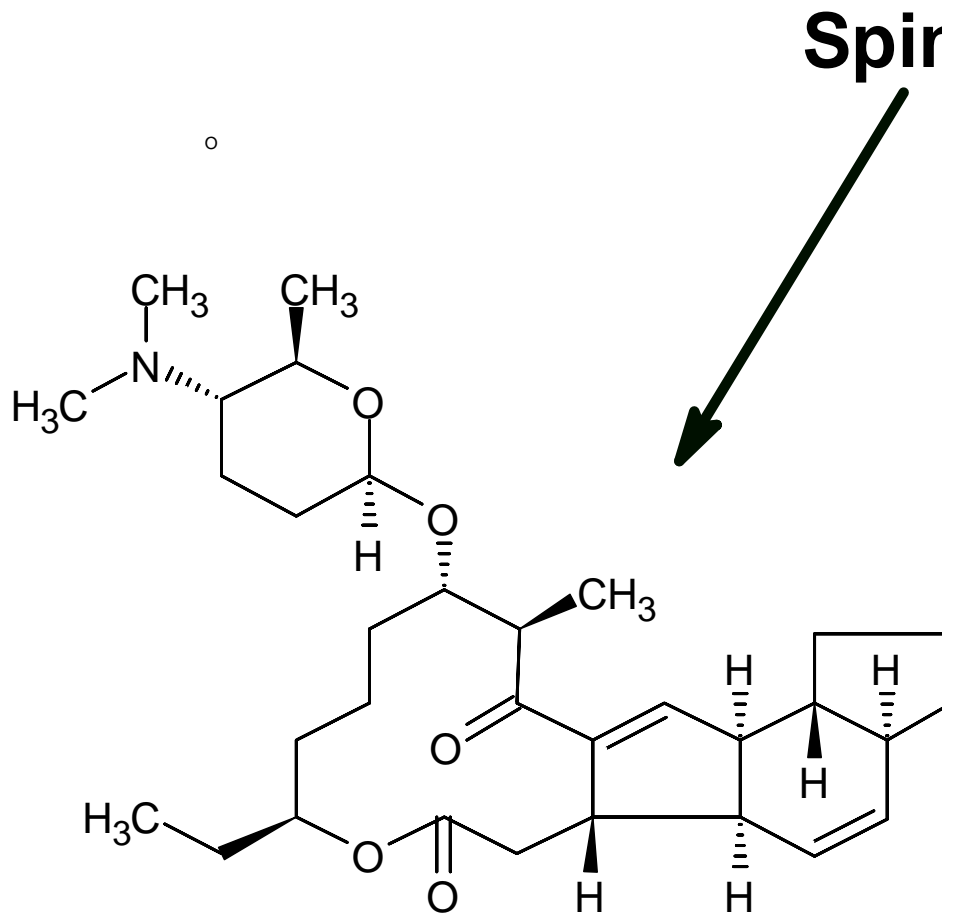
Οι Βοτανικές ενώσεις, τα φυτικά εκχυλίσματα και έλαια θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτική χρήση για την αποφυγή ανεπιθύμητων ενέργειων όπως παρενέργειες σε μη στοχευόμενους οργανισμούς, αντοχή σε επιβλαβείς οργανισμούς σε δραστικές ουσίες και

υπολειμματικότητα στο νερό, το έδαφος και την τροφική αλυσίδα. Τα μικροβιακά και βοτανικά φυτοφάρμακα είναι αβλαβή για τα ζώα και θα πρέπει να χρησιμοποιούνται για την αύξηση της βιωσιμότητας των γεωργικών συστημάτων διότι είναι περιβαλλοντικά ασφαλή, αποτελεσματικά και στοχευμένα. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, η βιολογική καταπολέμηση δεν είναι τόσο ισχυρή για τη μείωση των επιπέδων παρασίτων σε οικονομικό επίπεδο στην περίπτωση που ο πληθυσμός των παρασίτων ή η έκταση της ζημιάς στις καλλιέργειες είναι μεγάλη. Κάποιες από αυτές είναι: Εκχύλισμα από σπόρους Τριχίλιας (*Trichilia havanensis* Jacq. (Meliaceae)

F12 αζαδιρόνη και F18 (1.7 + 3.7-di-O-acetilhavanensin. Έχει βρεθεί ότι δεν προκαλεί καταπολέμηση σε ενδοπαρασιτοειδή που είναι ωφέλιμα για την βιολογική καταπολέμηση του δάκου όπως *Psytalia concolor* (Pinheiro et al, 2020).

### **Βιοχημικά φυτοφάρμακα**

Τα Βιοχημικά φυτοφάρμακα χρησιμοποιούν φυσικές ουσίες, όπως οι φερομόνες φύλου εντόμων, οι οποίες μπορούν να διαταράξουν το ζευγάρι, ελέγχοντας έτσι τον πληθυσμό των εντόμων. Άλλοι τύποι βιοχημικών φυτοφαρμάκων μπορεί να έχουν τη χρήση ορμονών, ενζύμων και αρωματικών φυτικών εκχυλισμάτων για την προσέλκυση και την παγίδευση ορισμένων παρασίτων μέσω του συνθετικού τοξικού υλικού τους.



## spinosin A

Εικόνα 31: Spinosad, βασισμένο σε χημικά συστατικά που βρέθηκαν σε βακτηριακά είδη του *Saccharipolyspora spinosa*.

### Ενσωματωμένα σε φυτά προστατευτικά

Με την εισαγωγή γενετικού υλικού σε φυτά, οι ειδικοί μπορούν να κάνουν τα φυτά να παράγουν ουσίες φυτοφαρμάκων τα οποία στοχεύουν στο να σκοτώσουν ειδικά παράσιτα. Η προσθήκη ενός γονιδίου με μια συγκεκριμένη πρωτεΐνη Bt μπορεί να παράγει ενσωματωμένα σε φυτά προστατευτικά, ή τα φυτικά φυτοφάρμακα. Τα πλεονεκτήματα είναι τα εξής:

- 1) Είναι λιγότερο τοξικά και εγγενώς λιγότερο βλαβερά και αποδίδουν λιγότερο φορτίο στο περιβάλλον.
- 2) Είναι διαμορφωμένα για να επηρεάζουν μόνο ένα συγκεκριμένο παράσιτο ή σε ορισμένες περιπτώσεις, μερικούς στοχευμένους οργανισμούς.
- 3) Είναι συνήθως αποτελεσματικά σε πολύ μικρές ποσότητες και συχνά αποσυντίθενται γρήγορα, καταλήγοντας έτσι σε χαμηλότερη μορφή και αποφεύγοντας σε μεγάλο βαθμό τα προβλήματα ρύπανσης.
- 4) Όταν χρησιμοποιούνται ως συστατικό των προγραμμάτων ολοκληρωμένης διαχείρισης επιβλαβών οργανισμών IPM, τα βιολογικά φυτοφάρμακα μπορούν να συμβάλουν σε μεγάλο βαθμό.
- 5) Έχουν ασφαλέστερη χρήση για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

**Ωστόσο, για την αποτελεσματική χρήση των βιολογικών φυτοφαρμάκων, είναι σημαντικό να υπάρχει ευρεία γνώση σχετικά με τη διαχείριση των επιβλαβών οργανισμών.**

### **3.7 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ**

**Τοξικότητα** (harmful effect) ορίζεται η ενδογενής ιδιότητα μιας χημικής ένωσης να προκαλεί βλάβες στον άνθρωπο και στους άλλους οργανισμούς μη στόχους, αλλά και στη λειτουργία των οικοσυστημάτων σε συγκεκριμένες συνθήκες.

**Κίνδυνος τοξικότητας** (hazard risk) είναι η πιθανότητα να προκληθεί βλάβη από ένα χημικό παράγοντα κατά τη χρήση ή την εφαρμογή του. Εξαρτάται από τον τρόπο που χρησιμοποιείται η



ουσία(Ζιώγας Μαρκογλου, 2010). Προκειμένου να καθοριστεί η τοξικότητα των χημικών ουσιών χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες έννοιες :

- Ελάχιστη θανατηφόρα δόση (**MLD**) : η δόση (σε mg/Kg πειραματόζωου) που αν χορηγηθεί σε μια ομάδα πειραματόζωων βάρους 1 Kg προκαλεί τον θάνατο ενός πειραματόζωου.
- Μέση θανατηφόρα δόση (**LD<sub>50</sub>**) η μοναδική δόση (σε mg/Kg πειραματόζωου) που αναμένεται να προκαλέσει το θάνατο του 50% των πειραματόζωων που έχουν εκτεθεί.
- Μέση θανατηφόρα συγκέντρωση (**LD<sub>50</sub>**) : η συγκέντρωση της ουσίας η οποία αναμένεται να προκαλέσει το θάνατο κατά την έκθεση σε 50% των πειραματόζωων που έχουν εκτεθεί.
- Μέση τοξική δόση (**TD<sub>50</sub>**) : η μέση δόση η οποία προκαλεί τοξικά φαινόμενα και ανεπιθύμητες ενέργειες στο 50% των ελεγχόμενων ατόμων ή πειραματόζωων.



Εικόνα 32

Με βάση το μέγεθος της θανατηφόρας δόσης (**LD<sub>50</sub>**) τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα χωρίζονται σε 4 κατηγορίες σήμανσης κινδύνου : Δηλητήρια (**T+**), Τοξικά (**T**), Επικίνδυνα (**Xn**), Ερεθιστικά (**Xi**). Η τοξικότητα των φυτοπροστατευτικών αφορά κυρίως την στοματική, τη δερματική και την έκθεση του ανθρώπου στο φυτοπροστατευτικό προϊόν (Μπαλαγιάννης, 1994). Εκτός από την τοξικολογική κατάταξη των φυτοφαρμάκων, συχνά απαντά ο όρος ημιπερίοδος ζωής αυτών. Η ημιπερίοδος ζωής κάθε τοξικής ουσίας είναι ο χρόνος που απαιτείται για την αποσύνθεση ή την αποδόμηση της μισής ποσότητας της ουσίας αυτής.

### 3.8 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ

Οι βιολογικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα, θα μπορούσαν να χωριστούν σε πέντε μεγάλες κατηγορίες που αφορούν :

- ι) στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της ουσίας
- ii) στις συνθήκες έκθεσης ή δηλητηρίασης (δοσολογία, οδός εισόδου στον οργανισμό, χρονική διάρκεια της έκθεσης).
- iii) στους ατομικούς παράγοντες (φύλο, ηλικία, βάρος σώματος, διατροφή, φυσική κατάσταση).
- iv) στους περιβαλλοντικούς παράγοντες (μετεωρολογικοί παράμετροι περιβάλλοντος, χημικοί παράγοντες).
- v) στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων φυτοφαρμάκων.

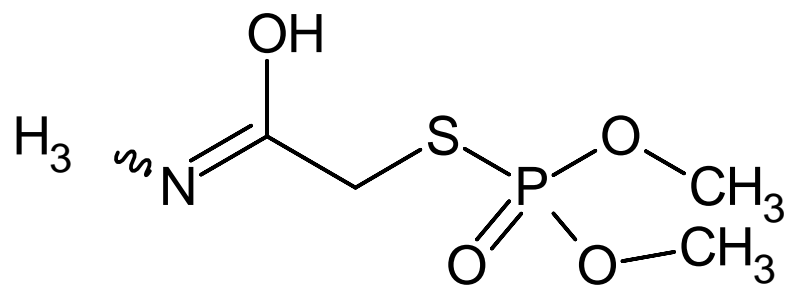
### 3.9 ΕΘΝΙΚΑ ΑΝΩΤΑΤΑ ΟΡΙΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΣΤΙΣ ΕΥΡΩΠΑΙΚΕΣ ΧΩΡΕΣ

Οι προηγμένες Ευρωπαϊκές χώρες έχουν καθορίσει Ανώτατα Όρια Υπολειμμάτων σε εθνικό επίπεδο και έχουν θέσει σε ισχύ νομοθετικά μέτρα, με τα οποία ορίζεται ότι γεωργικά προϊόντα εγχώρια ή εισαγόμενα, δεν επιτρέπεται να τεθούν σε κυκλοφορία, εάν οι δειγματοληπτικοί έλεγχοι δείξουν ότι η περιεκτικότητά τους σε υπολείμματα φυτοφαρμάκων τα υπερβαίνει. Τα όρια αυτά καθορίζονται κυρίως για φυτοφάρμακα που έχουν έγκριση για χρήση σε συγκεκριμένες καλλιέργειες στη νομοθετούσα χώρα και δευτερευόντως, για τις οργανοχλωριωμένες ενώσεις οι οποίες λόγω της εμμονής τους στο περιβάλλον είναι δυνατόν να ρυπαίνουν τρόφιμα ακόμη και πολλά χρόνια μετά την απαγόρευση της χρήσης τους. Η έννοια του μηδενός δεν είναι αποδεκτή από πλευράς αναλυτικών δυνατοτήτων (υπάρχουν μη ανιχνεύσιμα υπολείμματα), στις περιπτώσεις αυτές ορίζεται σαν **Ανώτατο Όριο Υπολειμμάτων (MRL)** το όριο αναλυτικού προσδιορισμού (limit of determination), συγκέντρωση που είναι η ελάχιστη που είναι δυνατόν να ανιχνευθεί και προσδιορισθεί με τις χρησιμοποιούμενες μεθόδους.

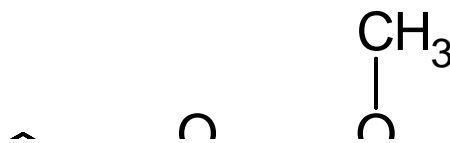
Ως υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων θεωρούνται ουσίες ή μίγματα ουσιών που βρίσκονται στη τροφή που καταναλώνουν οι άνθρωποι και τα ζώα και προέρχονται από τη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται και οι ουσίες που είναι προϊόντα διάσπασης, μεταβολισμού ή χημικής αντίδρασης από τη στιγμή που είναι τοξικολογικά σημαντικές. Για παράδειγμα οι

οξειδωτικοί μεταβολίτες των dimethoate, fenthion, και endosulfan (omethoate, fenthion sulfoxide, fenthion sulfone, και endosulfan sulfate, αντίστοιχα) παρουσιάζουν υψηλότερες τοξικότητες από τα μητρικά συστατικά.

c



**omethoate**



Εικόνα 33: Οι πιο γνωστοί μεταβολίτες των μητρικών ουσιών

**Το παρακάτω απόσπασμα βασίζεται στην Κοινή Υπουργική Απόφαση Αριθμ. 323902/2009 ΦΕΚ 2026/Β/18-9-2009**

Εκτελεστικός κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 400/2014 της Επιτροπής, της 22ας Απριλίου 2014.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει ανώτατα όρια υπολειμμάτων στα πρωτογενή edώδιμα αγροτικά προϊόντα όπου συμπεριλαμβάνεται και η ελιά (European Communities, Council Directive 76/895, L340, 9.12.76). Για τα επεξεργασμένα τρόφιμα, όπου ανήκει και το ελαιόλαδο, η Ευρωπαϊκή Ένωση δεν έχει καθορίσει **MRLs** και η πρακτική που συνήθως χρησιμοποιείται είναι η αποδοχή για αυτά των ορίων των πρωτογενών προϊόντων από τα οποία προέρχονται. Εξαιρέσεις υπάρχουν στις περιπτώσεις εκείνες όπου κατά τη διαδικασία μεταποίησης συμβαίνει συμπίκνωση ή αραίωση των υπολειμμάτων, όπως για τα υπολείμματα λιποδιαλυτών δραστικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στην καλλιέργεια της ελιάς και που με την ελαιοποίηση συγκεντρώνονται στο ελαιόλαδο.

Ο προσδιορισμός των φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο είναι θέμα προτεραιότητας λόγω της εκτεταμένης χρήσης στον ελαιώνα. Η πιστοποίηση των χρησιμοποιούμενων αναλυτικών μεθόδων περιγράφεται στα πλαίσια του κανονισμού 1107/2009/. Τα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια καθορίστηκαν στις ελιές αλλά και στο παραγόμενο ελαιόλαδο εφαρμόζοντας τους συντελεστές συγκέντρωσης στο ελαιόλαδο.

Ο Κώδικας τροφίμων (Codex Alimentarius,) που θεσπίστηκαν από τον Οργανισμό Τροφής και Γεωργίας (Food Agriculture Organization), FAO και τον οργανισμό παγκόσμιας υγείας (World Health Organization, WHO) ανέπτυξαν εναρμονισμένα πρότυπα. Για το παρθένο ελαιόλαδο τέθηκαν όρια MRLs τα ακόλουθα : carbaryl ( $25 \text{ mg kg}^{-1}$ ), cypermethrin ( $0.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), fenthion ( $1 \text{ mg kg}^{-1}$ ), kresoxim-methyl ( $0.7 \text{ mg kg}^{-1}$ ), trifloxystrobin ( $0.9 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Για το επεξεργασμένο ελαιόλαδο, MRLs τέθηκαν όρια για το cypermethrin ( $0.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) και trifloxystrobin ( $1.2 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Για την Ευρωπαϊκή Ένωση (EU) τα όρια είναι πιο αυστηρά και περιγράφονται από τον κανονισμό. Αυτά καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα φυτοφαρμάκων: 365 φυτοφάρμακα για σπόρους ελαίου, 396 φυτοφάρμακα για ελιές και 472 φυτοφάρμακα για ελιές που προορίζονται για παραγωγή ελαιολάδου. Οι τιμές των MRLs είναι σε ένα εύρος 0.01 έως  $0.05 \text{ mg kg}^{-1}$ . Σύμφωνα με τον EU Κανονισμό Νο 1274/2011, θεωρήθηκε για την παραγωγή ελαιολάδου στα 20% της ποσότητας ελιών και ένα συντελεστής συγκέντρωσης με τιμή 5 για τις ενώσεις που διαλύονται στη λιπαρή φάση. Αυτός ο συντελεστής δεν εφαρμόζεται σε τρεις περιπτώσεις:

- (i) στη περίπτωση μη διαλυτών στο έλαιο συστατικών
- (ii) όταν η τιμή τίθεται στο όριο ποσοτικοποίησης LOQ,

(iii) όταν δεν υπάρχει ένδειξη ότι το φυτοφάρμακο εγκρίνεται για χρήση στην παραγωγή ελαιολάδου. Ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός για την Ασφάλεια των τροφίμων ( European Food Safety Authority , EFSA) θεωρεί ότι για τα φυτοφάρμακα που δεν είναι διαλυτά στο έλαιο τίθεται παράγοντας συγκέντρωσης ίσος με τη μονάδα, εκτός αν οι μελέτες δείχνουν διαφορετικό συντελεστή προσυγκέντρωσης (π.χ dimethoate, PF: 0.3) (Hakme et al, 2018).

Η διαφορά ανάμεσα στα MRLs που τίθενται για το ίδιο συστατικό από διαφορετικούς Διεθνείς Οργανισμούς προκαλεί σύγχυση στο τομέα εισαγωγών εξαγωγών του ελαιολάδου από χώρα σε χώρα. Ένας όρος που μας δίνει μία εκτίμηση της τοξικότητας για κάθε ουσία είναι η Ημερήσια Αποδεκτή Δόση (ADI) και ορίζεται ως η ποσότητα της ουσίας σε mg/kg σωματικού βάρους ανά ημέρα που μπορεί να καταναλώνει ένας άνθρωπος ή άλλο ζώο για όλη του τη ζωή χωρίς βλάβη της υγείας με βάση τα δεδομένα της επιστήμης. Ο καθορισμός της ADI είναι σχετικά δύσκολος, λόγω της αβεβαιότητας που υπάρχει στο καθορισμό της δόσης ή του επιπέδου που δεν επιφέρει κανένα παρατηρήσιμο αποτέλεσμα που να μπορεί να αξιολογηθεί εφαρμόζοντας όλες τις γνωστές τεχνικές της τοξικολογίας και προφανώς οι οποιοσδήποτε τιμές της ADI θα ανανεώνονται σύμφωνα με τα νέα επιστημονικά δεδομένα. Για τον καθορισμό του MRL ενός φυτοπροστατευτικού προϊόντος σε κάποιο γεωργικό προϊόν λαμβάνεται υπόψη η τιμή της ADI, το βάρος του ανθρώπου και το ποσοστό συμμετοχής του προϊόντος στην καθημερινή διατροφή μιας ομάδας πληθυσμού. Για το λόγο αυτό τα MRL διαφέρουν ανά χώρα (Παπουτσιδάκη, 2011).

Ενώ για κάποια συγκεκριμένα φυτοφάρμακα στο παρελθόν νέες μελέτες απέδειξαν επικινδυνότητα και βιοσυσσώρευση και γι' αυτό ανακλήθηκαν. Για παράδειγμα σε μη ανανέωση της έγκρισης της δραστικής ουσίας phosmet προχώρησε η Ευρωπαϊκή Επιτροπή με τον αριθ. (ΕΕ) 94/2022 Εκτελεστικό Κανονισμό. Σύμφωνα με τον Κανονισμό, τα κράτη μέλη ανακαλούν τις άδειες κυκλοφορίας των φυτοπροστατευτικών προϊόντων που περιέχουν την ουσία phosmet ως δραστική ουσία το αργότερο έως την 1η Μαΐου 2022. Κάθε περίοδος χάριτος που χορηγείται από τα κράτη μέλη σύμφωνα με το άρθρο 46 του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1107/2009 εκπνέει το αργότερο την 1η Νοεμβρίου 2022. τοξικότητες από τα μητρικά συστατικά. Το 2019 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ανακοίνωσε ότι δεν επιτρέπει τις πωλήσεις του chlorpyrifos μετά τις 31 Ιανουαρίου 2020.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ**

### **4.1 ΣΤΑΔΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ Φ.Π**

Η έρευνα και ο ποσοτικός προσδιορισμός υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα τρόφιμα γνώρισε μεγάλη ανάπτυξη τα τελευταία τριάντα χρόνια. Η καλύτερη γνώση της τοξικότητας των διαφόρων ουσιών και οι ωθήσεις των καταναλωτών και άλλων οικολογικών οργανώσεων προς τις κυβερνήσεις των ανεπτυγμένων χωρών και τους αρμόδιους φορείς ελέγχου, είχαν ως αποτέλεσμα την υποστήριξη της έρευνας με στόχο την ανάπτυξη των αναλυτικών δυνατοτήτων και τη μείωση των ορίων προσδιορισμού των παρασιτοκτόνων σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα από ότι παλιότερα.

- ❖ Δειγματοληψία
- ❖ Επεξεργασία και αποθήκευση
- ❖ Προετοιμασία αναλυτικού δείγματος
- ❖ Επιλογή αναλυτικής μεθόδου
- ❖ Εφαρμογή αναλυτικής μεθόδου

- ❖ Διασφάλιση ποιότητας των αναλυτικών μετρήσεων

### **ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ**

Η παραγωγή ενός προϊόντος ελέγχεται δειγματοληπτικά είτε είναι φρούτα, λαχανικά, χυμοί, κρασιά, λάδι και φυτά μεγάλης καλλιέργειας. Η δειγματοληψία θα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτική της συνολικής παραγωγής. Για το λόγο αυτό είναι τυχαία, ώστε να δίνεται η ευκαιρία σε όλα τα προϊόντα να αποτελέσουν μέλη του δείγματος εφόσον η εκλογή γίνει αντικειμενικά, χωρίς προκατάληψη και με αμεροληψία. Γι' αυτό θα πρέπει να τηρούνται κάποιοι κανόνες κατά τη λήψη των δειγμάτων, όπως η επιλογή υγιών φυτών ή προϊόντων σε τελικό στάδιο ανάπτυξης, συγκομιδής, η αποφυγή απομάκρυνσης επιφανειακών υπολειμμάτων των Φ.Π. κατά τη λήψη ή συσκευασία των δειγμάτων, η λήψη επαρκούς ποσότητας για όλες τις πιθανές επαναλήψεις των αναλύσεων στο εργαστήριο και η αποφυγή επιμόλυνσης των δειγμάτων κατά τη λήψη και μεταφορά (Μηλιάδης, 2004).

### **ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ**

Το δείγμα μετά τη μεταφορά στο εργαστήριο ομογενοποιείται και στη συνέχεια τοποθετείται στο ψυγείο στους  $-18/22^{\circ}\text{C}$  μέσα σε σακουλάκια, όπου η αποικοδόμηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών γίνεται με πολύ χαμηλή ταχύτητα. Βέβαια τα δείγματα μπορούν να πάνε κατευθείαν για ανάλυση, οπότε δεν θα χρειαστούν ψύξη.

### **ΕΠΙΛΟΓΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ**

Ο έλεγχος των αγροτικών προϊόντων για την ύπαρξη υπολειμμάτων Φ.Π. απαιτεί την ύπαρξη κατάλληλων εργαστηρίων εξειδικευμένων στην χημική ανάλυση ανίχνευσης και προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών στα τρόφιμα, την ύπαρξη εξειδικευμένου επιστημονικού και τεχνικού προσωπικού και τέλος την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου προσδιορισμού υπολειμμάτων. Για αυτή την επιλογή λαμβάνονται υπόψη τα παρακάτω:

- ο Η διεθνής βιβλιογραφία, δηλαδή οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί στο

συγκεκριμένο αντικείμενο.

- ο Η δυνατότητα που παρέχει η μέθοδος για ταυτόχρονο προσδιορισμό περισσότερων της μιας ουσιών.
- ο Η ικανότητα της μεθόδου για προσδιορισμό ουσιών σε συγκεντρώσεις αρκετά μικρότερες από το ανώτατο επιτρεπτό όριο (MRL).
- ο Η ικανότητα προσαρμογής της μεθόδου σε ένα μέσο εργαστήριο ανάλυσης υπολειμμάτων εφοδιασμένο με όργανα ρουτίνας.
- ο Ο σκοπός της ανάλυσης, αν η ανάλυση γίνεται για έλεγχο, έρευνα, επιβολή κυρώσεων καθώς και οι απαιτήσεις για ταχύτητα και ακρίβεια.

Για να χρησιμοποιηθεί μία αναλυτική μέθοδος από το εργαστήριο υπολειμμάτων πρέπει πρώτα να ελεγχθεί για μια σειρά από παράγοντες που καθορίζουν την αξιοπιστία της και οι οποίοι είναι: η ορθότητα (**accuracy**), η ακρίβεια (**precision**), το όριο ανίχνευσης (**LOD, limit of detection**), το όριο προσδιορισμού (**LOQ, limit of quantification**), η ευαισθησία (**sensitivity**), η εκλεκτικότητα (**selectivity**), η ειδικότητα (**specificity**), αλλά και η ανθεκτικότητα (**robustness**).

### **ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΕΘΟΔΟΥ**

Οι μέθοδοι προσδιορισμού των υπολειμμάτων διακρίνονται σε πολυδύναμες ή πολύ-υπολειμματικές (multi-residue methods) και εξειδικευμένες ή μόνο-υπολειμματικές (specific methods). Οι πολυδύναμες ή πολύ-υπολειμματικές αναπτύχθηκαν για να διεκπεραιώσουν τον έλεγχο ρουτίνας (monitoring) των φυτοπροστατευτικών προϊόντων και να επιτρέπουν τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών μορίων Φ.Π. (ως και 200). Με τις μεθόδους αυτές προσδιορίζονταν πιο πολύ από οργανοφωσφορικά, οργανοχλωριωμένα αλλά και άλλων ομάδων Φ.Π. ανάλογα των χρησιμοποιημένων χρωματογραφικών ανιχνευτών, ενώ σήμερα έχουν πολύ μεγάλη ευρύτητα ως προς τη χημική κατηγορία των μορίων που προσδιορίζουν. Βέβαια, τις πιο πολλές φορές χρειάζεται η εφαρμογή δύο ή περισσότερων πολυδύναμων μεθόδων ιδιαίτερα για μόρια που η ανάλυση τους απαιτεί ξεχωριστές χρωματογραφικές τεχνικές (αέρια ή υγρή χρωματογραφία). Για τις ουσίες που δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστούν με κάποια πολυδύναμη μέθοδο, απαιτείται η χρήση εξειδικευμένων ή μονό-υπολειμματικών μεθόδων που είναι τόσες όσες και τα φάρμακα που προσδιορίζουν.



Τα τελευταία χρόνια με την ανάπτυξη της συζευγμένης χρωματογραφίας με φασματομετρία μάζας (GC-MS, LC-MS) έχουν αυξηθεί εντυπωσιακά οι δυνατότητες των πολυδύναμων μεθόδων τόσο στον αριθμό των μορίων όσο και στην ταυτοποίηση τους ώστε να αναφέρονται στη βιβλιογραφία μέθοδοι για 500 μόρια παρασιτοκτόνων (Alder *et al*, 2006).

## **4.2 ΦΑΣΕΙΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ**

### ***Προετοιμασία των δειγμάτων***

Σε **οδηγία** της **E.E.** ορίζεται το τμήμα του αγροτικού προϊόντος στο οποίο αναφέρονται τα **MRLs** και επομένως το μέρος στο οποίο πρέπει να γίνει η ανάλυση. Στις πιο πολλές περιπτώσεις αυτά τα όρια αναφέρονται σε ολόκληρα τα προϊόντα, όπως αυτά κυκλοφορούν στο εμπόριο. Το δείγμα που φτάνει στο εργαστήριο πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό του αρχικού φορτίου, υφίσταται μείωση και ομογενοποιείται με εργαστηριακούς ομογενοποιητές. Από αυτό το δείγμα λαμβάνεται υπόψη μια μικρή ποσότητα που πηγαίνει για ανάλυση και μία ανάλογου βάρους ποσότητα αποθηκεύεται στο καταψύκτη ως αντί δείγμα (Μηλιάδης, 2004).

### ***Εκχύλιση και Καθαρισμός δείγματος***

Ένα από τα βασικά προβλήματα του αναλυτικού προσδιορισμού των φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο και σε άλλα φυτικά έλαια είναι η επίδραση του υποστρώματος (matrix effect). Από τα λίπη που περιέχει το έλαιο κατά μέσο όρο το 13,8% είναι κορεσμένα και το 72,9% ακόρεστα. Η επίδραση ενός τέτοιου υποστρώματος καθιστά ιδιαίτερα προβληματικό τον αναλυτικό προσδιορισμό υδρόφοβων και πολικών φυτοφαρμάκων με πολυπολειμματικές μεθόδους. Η ελαχιστοποίηση αυτών των επιδράσεων είναι δυνατή με την διαλυτοποίηση του δείγματος στον διαλύτη της εκχύλισης του λαδιού. Η προκατεργασία του δείγματος έχει ως στόχο την απομάκρυνση των υψηλού Μοριακού Βάρους λιπών που θα επηρεάσουν την ανάλυση αλλά και θα επιμολύνουν τον εξοπλισμό π.χ. χρωματογραφικές στήλες. Ο κίνδυνος στην ανάλυση είναι ότι η απομάκρυνση των επιδράσεων του υποστρώματος μπορεί να συνοδευτεί από την ταυτόχρονη απομάκρυνση των υδρόφοβων φυτοφαρμάκων συντελώντας στην χαμηλή ανάκτηση αυτών. Οι τεχνικές που έχουν εφαρμοστεί προς την κατεύθυνση αυτή είναι Χρωματογραφία πηκτής, Υγρή-Υγρή εκχύλιση και Εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid phase extraction), Διασπορά στερεάς φάσης στη μήτρα (matrix solid phase dispersion, MSPD), Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME, Solid phase microextraction). Μια παραλλαγή της SPE είναι η Εκχύλιση Στερεάς Φάσης σε διασπορά

(Dispersive- SPE ή d-SPE), η οποία είναι γνωστή ως μέθοδος QUCHECHERS(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe). Οι τεχνικές αυτές παρουσιάζουν πλεονεκτήματα και περιορισμούς ξεχωριστούς για την κάθε μία (Hakme et al, 2018).

### **Εκχύλιση**

Είναι το στάδιο κατά το οποίο τα προϊόντα λαμβάνονται από τους φυτικούς ιστούς με κατάλληλα εκχυλιστικά διαλύματα. Η επιλογή των εκχυλιστικών μέσων είναι καθοριστικής σημασίας για την επιτυχία της ανάλυσης. Θα πρέπει το εκχυλιστικό μέσο που θα χρησιμοποιηθεί να διαθέτει μεγάλη εκχυλιστική ικανότητα προκειμένου να βγάλει τα μόρια από τα Φ.Π. από τους ιστούς, παράλληλα όμως να είναι αρκετά εκλεκτικά για να αποφεύγεται η εκχύλιση ανεπιθύμητων ουσιών από το υπό μελέτη υπόστρωμα ώστε το εκχύλισμα να είναι όσο το δυνατόν πιο καθαρό. Οι περισσότερες φυτικές ουσίες είναι πολικές με εξαίρεση τα έλαια. Ο κατάλληλος διαλύτης που θα χρησιμοποιηθεί είναι εκείνος που θα έχει συγγενείς ιδιότητες και κυρίως παρεμφερής πολικότητα με το υπό μελέτη φυτοφάρμακο.. Άμεση σημασία έχει η επιλογή του κατάλληλου εκχυλιστικού μέσου στις πολυπολεμιματικές μεθόδους. Από τα Φ.Π. που έχουν χρησιμοποιηθεί στη παραγωγική διαδικασία ή μετασυλλεκτικά ή περιέχονται στο δείγμα σαν συνέπεια προγενέστερων χρήσεων και ρύπανσης του περιβάλλοντος, άλλα είναι πολικά άλλα μη πολικά και τέλος άλλα είναι μέσης πολικότητας.

Άρα το εκχυλιστικό μέσο πρέπει να έχει την κατάλληλη σύνθεση ώστε να μπορεί να εκχυλίσει ουσίες με διαφορετική πολικότητα. Προκειμένου να πετύχουμε ικανοποιητική εκχύλιση χρησιμοποιούμε ομογενοποιητή μεγάλων ταχυτήτων και οι βασικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως η ακετόνη, ο οξικός αιθυλεστέρας, το διγλωρομεθάνιο, η μεθανόλη και το ακετονιτρίλιο. Για την βελτιστοποίηση του σταδίου της υγρής-υγρής εκχύλισης (LLE, Liquid-liquid extraction) μελετήθηκαν οι συντελεστές εκχύλισης για μια σειρά διαλυτών όπως πετρελαϊκός αιθέρας κορεσμένος με ακετονιτρίλιο, η-εξάνιο. Τα πιο ικανοποιητικά RSD έχουν αναφερθεί (1,9-7,2%) για το εξάνιο ως χρησιμοποιούμενο διαλύτη.

### **Καθαρισμός Εκχυλίσματος (clean up)**

Το εκχύλισμα που λαμβάνεται από τη φάση της εκχύλισης είναι μίγμα των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν για την εκχύλιση και του νερού που υπήρχε μέσα στους φυτικούς ιστούς των

αγροτικών προϊόντων. Για να επιτευχθεί ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων των Φ.Π. θα πρέπει να απαλλαγούμε από όσο το δυνατόν μεγαλύτερο αριθμό ανεπιθύμητων ουσιών. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι καθαρισμού του εκχυλίσματος ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του Φ.Π. και των εκχυλισμάτων(Μηλιάδης, 2004).

### **4.3 QuEChERS - ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ**

#### **Ιστορική Αναδρομή**

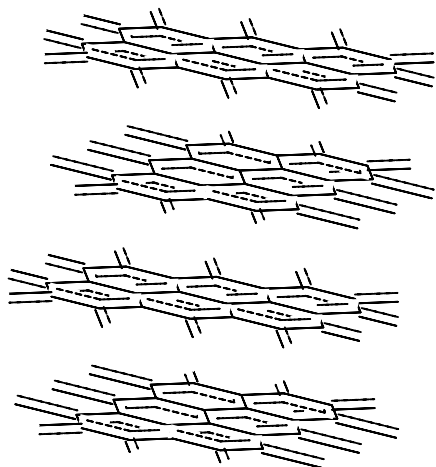
Η μέθοδος QuEChERS αναπτύχθηκε από τον Μιχαήλ Άγγελο Αναστασιάδη κατά τα έτη 2001 και 2002 κατά τη διάρκεια της επίσκεψής του στις (ΗΠΑ) στην ερευνητική ομάδα του Steven Lehotay. Αρχικά, η μέθοδος αναπτύχθηκε για την ανάλυση κτηνιατρικών φαρμάκων (θυρεοστατικά) στους ιστούς των ζώων, αλλά μετά από μεγάλη επιτυχία της μεθόδου στην εκχύλιση βασικών ενώσεων δοκιμάστηκε και σε ανάλυση υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών σε φυτικό ιστό και σημείωσε και εκεί μεγάλη επιτυχία. Η μέθοδος παρουσιάστηκε πρώτη φορά τον Ιούνιο του 2002 στη Ρώμη (M. Anastassiades, SJ Lehotay, D. Stajnbaher: «Γρήγορα, εύκολα, φθηνά, αποτελεσματικά, τραχύ και ασφαλή (Quick, Easy, Cheap, Effective, Robust, Safe - QuEChERS) ως μία προσέγγιση στο στάδιο της επεξεργασίας δείγματος (sample preparation) για το προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων. Αναλυτικά η μέθοδος εκδόθηκε για πρώτη φορά το 2003 (Anastassiades, 2003).

Το εργαστήριο υπολειμμάτων της CVUA στη Στουτγάρδη είχε χρησιμοποιήσει τη μέθοδο αυτή για τακτικές αναλύσεις φυτοφαρμάκων σε φρούτα και λαχανικά από τις αρχές του 2002 και εκεί ασχολήθηκαν για πρώτη φορά με υπόστρωμα πορτοκαλιού παίρνοντας άριστα αποτελέσματα. Τα επόμενα χρόνια η ίδια μέθοδος τροποποιήθηκε για τη βελτίωση του εύρους των δραστικών ουσιών και του πεδίου εφαρμογής της σε βασικά προϊόντα. Μεγάλης σημασίας ήταν η εισαγωγή της χρήσης των αλάτων, ως buffering, για τη βελτίωση της ανάκτησης αναλυτών, που εξαρτώνται από τη τιμή του pH, και προτάθηκε η ρύθμιση του pH στην τιμή 6 για όλα τα δείγματα. Αυτή η προσέγγιση είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη και την εμφάνιση της μεθόδου ως επίσημη μέθοδο της AOAC 2007.01.(Cunha *et al.*,2007).

#### **Αρχή μεθόδου**

Για την εκχύλιση στερεάς φάσης σε διασπορά που εφαρμόζεται στην μέθοδο QUECHERS χρησιμοποιείται μια σειρά προσροφητικών υλικών. Ως τέτοια χρησιμεύουν τα ακόλουθα ;

PSA (Πρωτοταγή, Δευτεροταγή Αμίνη), C18 και GCB (γραφιτικός άνθρακας). Το PSA απομακρύνει τα λιπαρά οξέα, το GCB απομακρύνει χρωστικές και στερόλες, και το C18 απομακρύνει τις μη πολικές παρεμποδίσεις. Όσον αφορά τα ορια ανάχνευσης ο συνδυασμός των ανωτέρω προσροφητικών υλικών δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα (LOQs < 1 mg kg). Όταν όμως χαμηλότερες παρεμποδίσεις υποστρώματος και υψηλότερες ανακτήσεις παρατηρούνται με τον συνδυασμό f PSA, MgSO<sub>4</sub> & C18.



○

Εικόνα 34: MgSO<sub>4</sub>



Εικόνα 35: Graphitised Carbon Black (GCB προσροφητής), Florisil, PSA

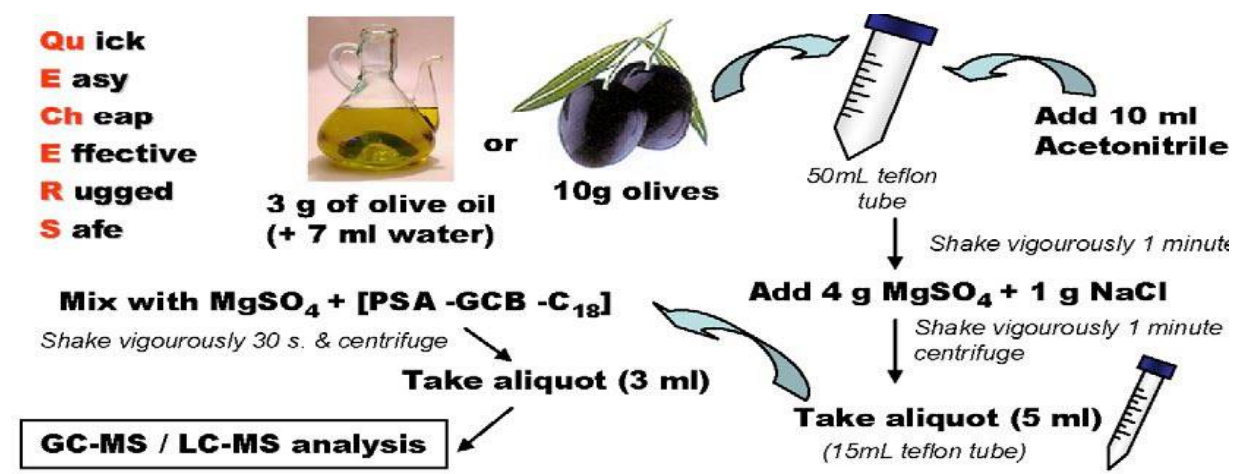
### **Στάδια της μεθόδου**

- τεμαχισμός του δείγματος, ζύγιση και τοποθέτηση 10-15g σε δοκιμαστικό σωλήνα 50ml
- προσθήκη 10 mL ακετονιτρίλιο στο δοκιμαστικό σωλήνα ανακίνηση του σωλήνα με το χέρι για ένα λεπτό
- μεταφορά του δείγματος και του εκχυλίσματός του σε άλλον δοκιμαστικό σωλήνα, ο οποίος περιέχει 4 g MgSO<sub>4</sub> και 1 g NaCl
- ανακίνηση και με το χέρι για ένα λεπτό
- φυγοκέντρηση του σωλήνα (3000 rcf) για δύο λεπτά
- μετά τη φυγοκέντρηση έχουν σχηματιστεί διάφορες φάσεις μέσα στο δοκιμαστικό

σωλήνα. Μεταφέρουμε ένα μέρος από την οργανική φάση (1 mL) σε κάποιο προσροφητικό μέσο (για παράδειγμα d-SPE, DPX κ.α.), ανάλογα με το δείγμα που χρησιμοποιούμε (φρούτα, λαχανικά κτλ)

- φυγοκέντρηση του καινούριου εκχυλίσματος
- μεταφορά του τελικού εκχυλίσματος σε φιαλίδια χρωματογραφίας
- ανάλυση σε σύστημα χρωματογραφίας

Κατά την εφαρμογή της διαδικασίας ανάλογα με το δείγμα που πρόκειται να εξεταστεί μπορεί να διαφοροποιηθούν οι διάφορες ποσότητες των αλάτων και των διαλυτών αλλά και κάποια στάδια.



Εικόνα 36: QuEChERS ([www.quwchers.com](http://www.quwchers.com))

### Εφαρμογή της QuEChERS στην ανάλυση καρπών ελιάς και ελαιολάδου για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων

Το ελαιόλαδο θεωρείται ένα δύσκολο υπόστρωμα για ανάλυση γιατί περιέχει λιπαρά συστατικά τα οποία επηρεάζουν τη χρωματογραφική ανάλυση. Η αποτελεσματικότητα αυτής της μεθόδου έγκειται στο γεγονός ότι έχει την ικανότητα να μεταφέρει και να διαχωρίζει σε φάσεις τα συστατικά του υποστρώματος. Η μέθοδος αυτή έχει γνωρίσει μεγάλη εφαρμογή σε πλήθος υποστρωμάτων και έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες εξειδίκευσης της ανάλογα με την υφή και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του κάθε υποστρώματος. Παρακάτω αναφέρεται η πρόταση ερευνητικής εργασίας για την εφαρμογή της μεθόδου QuEChERS στην ανάλυση υπολειμμάτων ελαιολάδου.

### **Μέθοδος QuEChERS για ελαιόλαδο:**

- Ζυγίζονται 3g ελαιολάδου σε γυάλινο σωλήνα με βιδωτό πώμα.
- Προσθέτουμε 7ml H<sub>2</sub>O και 10 ml ACN και 4g MgSO<sub>4</sub> και 1g NaCl.
- Ανακινούμε τον γυάλινο σωλήνα για 1min.
- Παίρνουμε 1 mL εκχυλίσματος και το βάζουμε σε μικρούς σωλήνες φυγοκέντρησης που περιέχουν 1,5 g MgSO<sub>4</sub> και 0,5g άνθρακα και 0,5g PSA, C18.
- Ακολουθεί φυγοκέντρηση για 2min.
- Στη συνέχεια παραλαμβάνονται 500μL εκχυλίσματος και τοποθετούνται σε φιαλίδια χρωματογραφίας.
- Ακολουθεί εξάτμιση σε ρεύμα αζώτου και επαναδιάλυση με 500 μL τουλουόλιο .

Κατά τη διάρκεια ανάπτυξης της μεθόδου, ο κύριος σκοπός είναι, όσο το δυνατότερο να αποφευχθούν τα πολύπλοκα και χρονοβόρα στάδια.

Γενικά, η τελική μέθοδος για την ανάλυση των καρπών ελιάς για υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων επικυρώθηκε όσον αφορά την ορθότητα και την ακρίβεια της μεθόδου με πειράματα ανάκτησης (υπολογισμός της ανάκτησης και της επαναληψιμότητας) κάνοντας χρήση διάφορων τύπων ανιχνευτών. Από στοιχεία έρευνας προέκυψαν ικανοποιητικά αποτελέσματα με ανακτήσεις 70-109% και σχετική τυπική απόκλιση RSD<20% για προσδιορισμό υπολειμμάτων σε καρπούς ελιάς με σύστημα GCMS, ανακτήσεις 88-130%, ενώ ιδιαίτερα σημαντικό είναι οι χαμηλές τιμές LOQ (ήταν κάτω από τις τιμές MRL που θέσπισε η Ε.Ε για την ελιά) (Sarah C. Cunha et al, 2007).

## **4.4 ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ**

Στις μέρες μας υπάρχουν πολλές χρωματογραφικές τεχνικές:

### **1.Κλασσικές**

- ❖ Χρωματογραφία στήλης (Column Chromatography, CC)
- ❖ Χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (Thin Layer Chromatography, TLC)

- ❖ Χρωματογραφία σε χαρτί (Paper Chromatography, PC)

## 2.Ενόργανες

- ❖ Υγρή Χρωματογραφία υψηλής Πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography, HPLC)
- ❖ Αέρια Χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC)

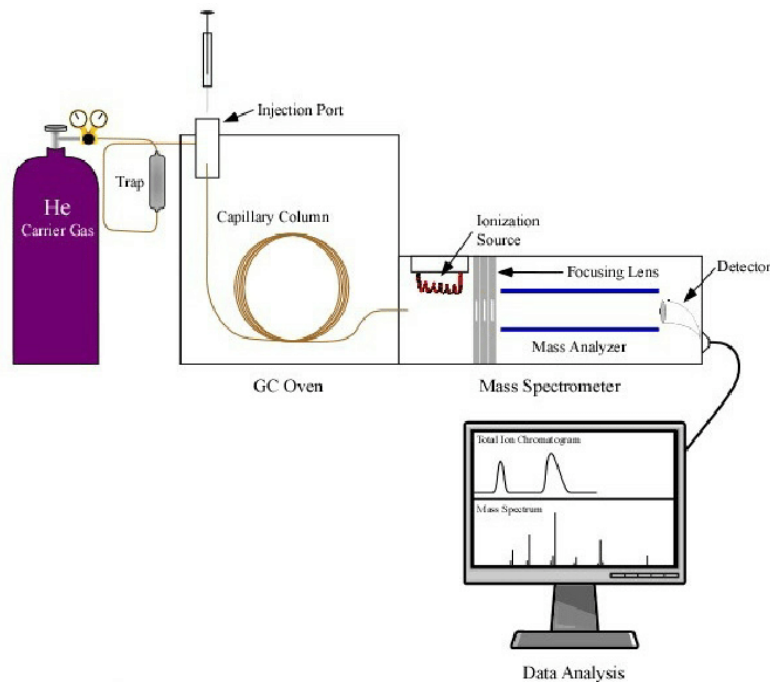
Η κατάταξη των χρωματογραφικών μεθόδων σε είδη γίνεται ανάλογα με:

- 1) Τη φύση της στατικής και κινητής φάσης (στερεού-υγρού, υγρού αερίου, υγρού-υγρού)
- 2) Τη μορφή της στατικής φάσης (στήλης, λεπτής στοιβάδας, χαρτιού)
- 3) Τη μέθοδο διαχωρισμού (προσρόφησης, κατανομής κλπ)

Αυτή η τεχνική (Gas chromatography, GC) αναπτύχθηκε από τους Martin και James το 1952. Με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας, μικρή ποσότητα (1-2μL ) από το τελικό εκχύλισμα εγχύεται στη κορυφή θερμαινόμενης ειδικής στήλης χρωματογραφίας τοποθετημένης σε κλίβανο ώστε το εκχύλισμα να μεταπέσει σε αέρια φάση.

Ένα αδρανές αέριο κινείται μέσα στη στήλη και παρασύρει τους ατμούς του δείγματος. Ο χρόνος παραμονής κάθε ουσίας στη στήλη(χρόνος κατακράτησης, retention time), είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων της και είναι ένα από τα κριτήρια για το ποιοτικό προσδιορισμό.

Το μέγεθος του σήματος που καταγράφεται από κατάλληλα όργανα στην έξοδο της στήλης, είναι το κριτήριο για τον ποσοτικό προσδιορισμό. Χρησιμοποιείται κυρίως για Φ.Π. που έχουν ικανοποιητική πτητικότητα και θερμική σταθερότητα. Ένα σύστημα αέριας χρωματογραφίας αποτελείται από τις φιάλες παροχής αερίων, τον εγχυτή, το φούρνο με τη χρωματογραφική στήλη, τον ανιχνευτή και το καταγραφικό σύστημα. Ο εγχυτής είναι το εξάρτημα μέσα στο οποίο γίνεται η έγχυση του δείγματος. Οι εγχυτές στα όργανα μπορεί να είναι δύο τύπων, splitsplitless ή on-column. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι τριχοειδείς και η πολικότητα τους είναι καθοριστική για το διαχωρισμό και την ανάλυση. Τα βασικά γνωρίσματα ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας φαίνονται στο σχήμα(Οικονομόπουλος, 1999).



Εικόνα 37: Σχηματική περιγραφή της συσκευής GC

Το φέρον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στην συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης, που ρυθμίζουν την ταχύτητα ροής. Το δείγμα εισάγεται σε έναν θερμαινόμενο θάλαμο(εισαγωγέας) που εντοπίζεται η αρχή της στήλης είτε με μια σύριγγα που τρυπάει ένα λεπτό ελαστικό δίσκο, είτε με μια ειδική βαλβίδα εισαγωγής. Το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στην στήλη όπου διαχωρίζονται και το ένα μετά το άλλο διέρχονται από τον ανιχνευτή, ο οποίος στέλνει ένα σήμα στον καταγραφέα για κάθε ένωση που ανιχνεύει. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο, αν και τα δυο τελευταία μπορούν να θερμομανθούν μεμονωμένα (Οικονομόπουλος, 1999).





Εικόνα 38: Όργανο GC

#### 4.5 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ

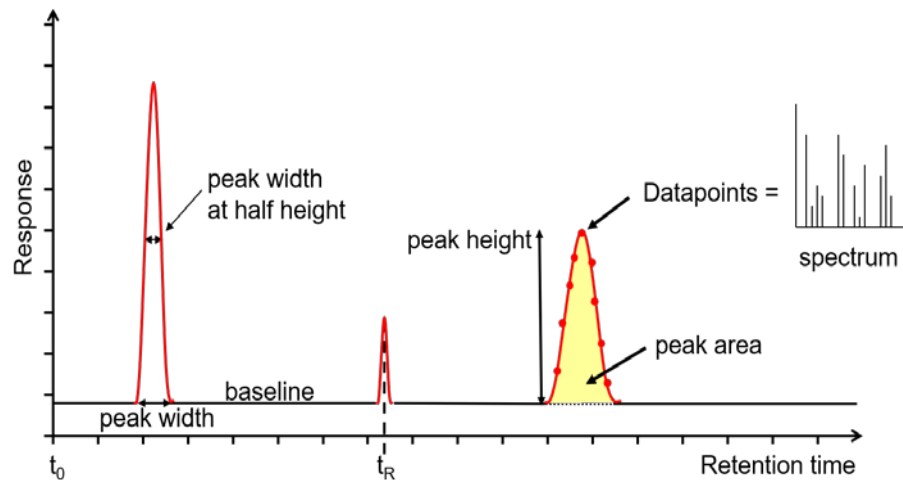
Σε κάθε στάδιο της αναλυτικής μεθόδου υπάρχει ο κίνδυνος για πιθανό σφάλμα. Τα σφάλματα συχνά προέρχονται από παράγοντες όπως η άγνοια, λάθη, κακή επιστημονική κρίση. Για την αποφυγή τέτοιων σφαλμάτων, παράλληλα με την ανάλυση του κυρίως δείγματος αναλύονται και:

- ο **Το τυφλό δείγμα αντιδραστηρίων (reagent blank)**, που περιέχει μόνο τους διαλύτες και τα αντιδραστήρια.

- ο **Τα δείγματα του μάρτυρα (control sample)**, δηλαδή δείγμα χωρίς ίχνος από το Φ.Π. που εξετάζεται.

- ο **Τα φορτισμένα δείγματα (spiked samples)** που είναι δείγματα <<μάρτυρα>> τεχνητά φορτισμένα με τη δραστική ουσία που εξετάζουμε (*Council Directive 94/43 EC*).

Οποιαδήποτε μέθοδος προσδιορισμού υπολειμμάτων ακόμα και αν χρησιμοποιείται ευρέως πρέπει να αξιολογείται και να ελέγχεται από τον αναλυτή ή το εργαστήριο που πρόκειται να την χρησιμοποιήσει για πρώτη φορά. Αυτός ο έλεγχος γίνεται μελετώντας τα παρακάτω στοιχεία: Ορθότητα, Ακρίβεια, Γραμμικότητα του ανιχνευτή, Όριο ανίχνευσης (LOD), Όριο προσδιορισμού (LOQ).



Εικόνα 39: Γενική μορφή χρωματογραφήματος με τις βασικές παραμέτρους

Η ανάπτυξη και βελτίωση μιας χρωματογραφικής μεθόδου έχει τους ακόλουθους αντικειμενικούς σκοπούς:

- Μεγάλη διαχωριστική ικανότητα: για πολύπλοκα μείγματα.
- Μικρός χρόνος ανάλυσης: για κινητικές μελέτες ή διεργασίες ελέγχου.
- Μεγάλη ποσότητα δείγματος: για παρασκευαστική εργασία ή για την συγκέντρωση συστατικών σε ίχνη.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΤΑ ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΦΑΡΜΑΚΑ ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ**

### **5.1 ΕΥΡΕΘΕΙΣΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΟ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ**

Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο αφορά ένα μεγάλο κομμάτι της θρεπτική αξία του ελαιολάδου και την ωφέλεια στην ανθρώπινη υγεία. Για το σκοπό αυτό η Ευρωπαϊκή Επιτροπή καθιέρωσε Μέγιστα Επιτρεπτά Όρια (Maximum Residue Limits, MRLs) φυτοφαρμάκων στον ελαιόκαρπο: (European Communities, Ευρωπαϊκή οδηγία 76/895 τις 23-11-1976), ενώ παράλληλα με τον Κώδικα Τροφίμων (Codex Alimentarius Commission, International Food Standards) του Διεθνούς Οργανισμού Τροφής και Γεωργίας (Food and Agriculture Organization, FAO) επέκτεινε την νομοθεσία στην καθιέρωση MRLs για αρκετά φυτοφάρμακα στο ελαιόλαδο. (Κανονισμός Ευρωπαϊκής Επιτροπής (EC) No 396/ 2005). Ωστόσο, οι μελέτες παρακολούθησης της ποσοτικοποίησης των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο ελληνικό ελαιόλαδο είναι λίγες και αναφέρονται σε ορισμένες κατηγορίες φυτοφαρμάκων με οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα ως τα φυτοφάρμακα που έχουν προσδιοριστεί κυρίως στο ελαιόλαδο ( Botitsi *et al.*, 2004 , Cunha *et al.*, 2007, Lentza-Rizos and Avramides, 1990 , Tsatsakis *et al.*, 2003, Τσούτση κ.ά., 2006 ). Σε αναφορές, οι εφαρμογές της μεθόδου πολλαπλών υπολειμμάτων σε πραγματικά δείγματα, αν και περιορισμένες, επισημαίνουν ότι μεγάλος αριθμός φυτοφαρμάκων θα μπορούσε να συσσωρευτεί στα ελαιόλαδα.

Η ύπαρξη των υπολειμμάτων τους στον καρπό των ελαιοποιήσιμων ποικιλιών και η πιθανότητα συγκέντρωσής τους στο ελαιόλαδο, το οποίο εξορισμού παράγεται με φυσικές διεργασίες από τον καρπό της ελιάς και η οργανική λιπαρή φύση του προσφέρεται στην συσσώρευση πολλών τοξικών οργανικών ουσιών. Τα υπολείμματα των ψεκασμών καλύψεως στον ελαιόκαρπο, η ρύπανση του ελαιοκάρπου από τη διασπορά των φυτοφαρμάκων στον ελαιώνα, η επαφή του καρπού με το έδαφος αν η συγκομιδή γίνει από το έδαφος, αλλά και η τυχόν επιμόλυνση του ελαιοκάρπου από όμβρια ύδατα, νερό και εγκαταστάσεις ελαιοτριβείων οδηγεί σε πιθανή συγκέντρωσή του στο ελαιόλαδο αφού κατά μέσο όρο 1 kg ελαιολάδου παράγεται από 4-7 kg ελαιοκάρπου (Παπουτσιδάκη 2011).

Οι περισσότερες έρευνες στην υπολειμματικότητα των φυτοφαρμάκων της ελιάς αναφέρονται στα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα λόγω της ευρείας χρήσης τους στις ελαιοκαλλιέργειες και περιλαμβάνουν είτε την καταγραφή των υπολειμμάτων στον ελαιόκαρπο και στο ελαιόλαδο μετά από ελεγχόμενες εφαρμογές φαρμάκων για την εύρεση των κατάλληλων διαστημάτων πριν την συγκομιδή, είτε την καταγραφή των υπολειμμάτων στα προς κατανάλωση προϊόντα στο εμπόριο (ελαιόκαρπος και ελαιόλαδο) για την διασφάλιση της υγείας του καταναλωτή.

Σε μια μελέτη παρουσιάζονται 70 δείγματα (Likoudis et al, 2014) που συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν προερχόμενα από τις τρεις κύριες περιοχές παραγωγής ελαιολάδου της Ελλάδας, την Κρήτη, την Πελοπόννησο και τη Λέσβο. Όλα τα δείγματα ελαιολάδου συλλέχθηκαν από τις τοπικές αγορές της Ελλάδας και αντιστοιχούν στην ελαιοκομική περίοδο 2011-2012. Επιλέχθηκαν μεγαλύτερες ποσότητες δειγμάτων από την Κρήτη και την Πελοπόννησο για ανάλυση, καθώς αυτές οι δύο περιοχές μαζί συμβάλλουν στο 52% της παραγωγής ελαιολάδου στην Ελληνική επικράτεια. Τα δείγματα ήταν ΠΟΠ/ΠΓΕ.

Όπως φαίνεται στον *Πίνακα 2*, έντεκα υπολείμματα φυτοφαρμάκων ανιχνεύθηκαν από τα 51 που ερευνήθηκαν. Τριάντα από τα εβδομήντα δείγματα (46%) βρέθηκαν να μην περιέχουν υπολείμματα φυτοφαρμάκων σε ανιχνεύσιμα όρια.

*Πίνακας 2: Υπολείμματα φυτοφαρμάκων που εντοπίστηκαν σε 70 εμπορικά συσκευασμένα δείγματα ελαιολάδου με προστατευόμενη γεωγραφική ένδειξη ή ονομασία προέλευσης (Likoudis et al 2014).*

Φυτοφάρμακο	Αριθμός θετικών δειγμάτων	Μέση τιμή (µg.Kg)	Εύρος συγκεντρώσεων	MRL(µg.Kg)	Αριθμός δειγμάτων πάνω από MRL (%)
Azinphos-methyl	1(1)	36,7	36,7	50	0(0%)
Clorpyrifos	1(1)	32,9	32,9	50	0(0%)
a-Endosulfan	10(8)	14,2	10,7-17,9	50	0(0%)
b- Endosulfan	7(9)	12,3	10,2-16,4	50	0(0%)
Endosulfan sulfate	(3)	<29,0	<29,0		0(0%)
Fenthion	3	20,3	16,9-23,9	10	3(4%)
Flufenoxuron	4(8)	22,5	21,1-24,5	50	0(0%)
Parathion	1	44,8	44,8	50	0(0%)
Parathion methyl	1	35,1	35,1	20	1(1%)
Penconazole	14(6)	13,4	10.7- 23,5	50	0(0%)
Quinalfos	1	26,3	26,3	50	0(0%)

Συγκεκριμένα ανιχνεύθηκαν τα φυτοφάρμακα Azinphos methyl, chlorpyrifos, a-endosulfan, β-endosulfan, endosulfan sulfate, fenthion, Flufenoxuron Parathion, Parathion methyl, Penconazole, Quinalphos. Ο αριθμός των διαφορετικών υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα τριάντα οκτώ θετικά δείγματα κυμάνθηκε από 1 έως 4 (4 διαφορετικά φυτοφάρμακα ανιχνεύθηκαν μόνο σε ένα δείγμα) με μέσο όρο 2,1 διαφορετικά φυτοφάρμακα ανά δείγμα ελαιολάδου. Πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του endosulfan τα α- και β-ισομερές, καθώς και ο μεταβολίτης του, endosulfan sulphate, θεωρήθηκαν διαφορετικά υπολείμματα. Τέσσερα δείγματα διαπιστώθηκε ότι υπερέβαιναν τις MRLs για τις ελιές· ειδικότερα, τρία δείγματα περιείχαν fenthion και ένα parathion-methyl ποσότητες υψηλότερες από τα MRLs, το οποίο δεν διασφαλίζει απαραίτητα την ασφάλεια των προϊόντων διατροφής από υγειονομική και τοξικολογική άποψη. Το parathion, το parathion-methyl και το quinalphos διέθεταν το χαμηλότερο ποσοστό ανίχνευσης με ένα μόνο θετικό δείγμα ανά φυτοφάρμακο. Τα υψηλότερα ποσοστά ανίχνευσης στα δείγματα ελαιολάδου παρατηρήθηκαν για την penconazole (n = 20), a-endosulfan (n = 18), b-endosulfan (n = 16) και flufenoxuron (n = 12). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το flufenoxuron έχει απαγορευτεί στην Ευρωπαϊκή Ένωση από το 2011 (Commission

Implementing Regulation (EU) No 942/2011) λόγω της υψηλής του τάσης προς βιοσυσσώρευση. Ως εκ τούτου, η παρούσα μελέτη υπογραμμίζει, μεταξύ άλλων, και την απαίτηση για την παρακολούθηση των επιπέδων του flufenoxuron σε αγροτικά προϊόντα προκειμένου να διαπιστώνεται η συμμόρφωση ή μη με τον ευρωπαϊκό κανονισμό για την απαγόρευσή του. Η παρουσία του penconazole θα πρέπει μάλλον να αποδοθεί στην χρήση του σε άλλες γειτονικές καλλιέργειες, όπως φρούτων και λαχανικών.

Η παρουσία των fenthion, parathion-methyl, a-endosulfan και b-endosulfan είναι συχνό φαινόμενο με μελέτες δειγμάτων ελαιολάδου στην Ελλάδα (Amvrazi- Albanis, 2009).

Οι τιμές των penconazole, a-endosulfan, b-endosulfan and flufenoxuron των 38 θετικών δειγμάτων υποβλήθηκαν σε ανάλυση συσχέτισης Spearman. Επίσης, παρουσιάζονται σε δεκατρία δείγματα συσχετισμοί οι οποίοι υποδηλώνουν ότι τα δύο ζεύγη φυτοφαρμάκων a-endosulfan και b- endosulfan χρησιμοποιούνται συχνά σε συνδυασμό. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με βάση την παρουσία συγκαλλιεργείων (καλλιέργειας ελιάς με μηλιές ή πορτοκαλιές, αμπελώνες κ.λπ.). Επιπρόσθετη εξήγηση για αυτές τις συσχετίσεις είναι η αυθαίρετη καλλιεργητική πρακτική της χρήσης συνδυασμού φυτοφαρμάκων (συχνά χωρίς συμβουλή γεωπόνου), λόγω της πεποίθησης επίτευξης βέλτιστου αποτελέσματος στην καταπολέμηση και έλεγχο των ασθενειών και εχθρών των φυτών, όταν χρησιμοποιείται συνδυασμός φυτοφαρμάκων (Λυκούδης, 2014).

Τα ποσοστά ανίχνευσης σχεδόν όλων των φυτοφαρμάκων όσο και τα επίπεδα συγκέντρωσής τους ήταν σημαντικά χαμηλότερα σε σύγκριση με επόμενες έρευνες που αφορούσαν δείγματα ελαιολάδου από συμβατικές ή ακόμη, βιολογικές καλλιέργειες. Για παράδειγμα, το fenthion, στην εργασία των Amvrazi and Albanis, 2009 ανιχνεύθηκε στο 74% των δειγμάτων σε ένα εύρος συγκεντρώσεων μεταξύ 4.6 και 767  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Πίνακας 3). Ο υψηλότερος ρυθμός ανίχνευσης παρατηρήθηκε για το fenthion, dimethoate και endosulfan και τους οξειδωμένους μεταβολίτες αυτών. Τέσσερα δείγματα βρέθηκε ότι περιέχουν endosulfan και δύο chlorpyrifos σε ποσότητες που υπέρβαιναν ελαφρώς τα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια που έχουν τεθεί από την Ευρωπαϊκή ένωση (EC, European Communities, 1976)

*Πίνακας 3: Ανίχνευση φυτοφαρμάκων σε 90 συμβατικά δείγματα ελαιολάδου (Amvrazi & Albanis, 2009)*

Φυτοφάρμακο	Αριθμός θετικών δειγμάτων	Μέση τιμή (μg.Kg)	Εύρος συγκεντρώσεων	MRL(μg.Kg)	Αριθμός δειγμάτων πάνω από MRL(νο)
Omethoate	16	23,2	10,2-45,1	20	-
Dimethoate	59	14,8	5.0-90.9	2000	-
<b>Total Dimethoate</b>	60	21,6	5.0-90.9	2000	0
Diazinon	7	4,0	3.3-4.8	20	0
Parathion Methyl	10	11,6	4.9-28.8	200	0
Malathion	1	-	23,4	500	0
Fenthion	65	102,7	4.6-767.0	-	-
Fenthion Sulfoxide	64	54,7	10.2-206.6	-	-
Fenthion Sulfone	44	44,5	14.2-130.7	-	-
<b>Total Fenthion</b>	67	166,6	10.1-997.6	2000	0
Chlorpyrifos	22	24,8	10.4-51.6	50	2
Quinalphos	1	-	29,1	50	0
Methidathion	12	11,0	4.9-19.3	1000	0
Ethion	13	24,2	1.6-82.1	100	0
Aziphos Methyl	5	247,4	56.4-438.4	500	0
α- Endosulfan	30	10,0	5.0-24.0	-	0
β- Endosulfan	30	8,4	5.9-12.8	-	-
Endosulfan Sulfate	46	21,4	5.7-52.7	-	-
<b>Total Endosulfan</b>	46	26,8	5.7-56.5	50	4
λ- Cyhalothrin	18	16,8	11.1-19.5	20	0
α- Cypermethrin	2	33,6	18.3-48.9	50	0
Fenvalerate 1	4	BQL	BQL	-	-

Fenvalerate 11	4	BQL	BQL	-	-
Deltamethrin	5	45,2	43,3-47,6	100	0

Στην ίδια μελέτη τα δείγματα ελαιολάδου που αναλύθηκαν προήλθαν από καλλιεργούμενες ποικιλίες στην Πελοπόννησο, στο Ηράκλειο, στο Λασίθι και σε λοιπές περιοχές της Ελλάδας (Πίνακας 4).



Φυτοφάρμακο	Πελοπόννησος (n=10)		Λασιίθι (n=17)		Ηράκλειο(n=17)		Άλλες περιοχές (n=8)	
	C, µg/Kg	Θετικά δείγματα	C, µg/Kg	Θετικά δείγματα	C, µg/Kg	Θετικά δείγματα	C, µg/Kg	Θετικά δείγματα
Omethoate	Μη ανιχνευσιμο	0	5,7	5(1)	8,2	5(0)	6,5	2(0)
Dimethoate	4,4	8(3)	12,8	16(1)	4,3	5(1)	8,2	4(1)
Total Dimethoate	4,4	8(3) 0	18,2	(16)	12,3	5(0)	14,7	5(1)
Diazinon	MA	0	0,5	2(0)	MA	0	MA	0
Parathion Methyl	MA	0	MA	0	0,7	1(0)	MA	0
Malathion	MA	0	MA	0	MA	0	MA	0
Fenthion	68,4	6(0)	137,1	16(0)	6,7	3(0)	208,5	6(0)
<b>Fenthion Sulfoxide</b>	<b>16,3</b>	5(0)	<b>81,6</b>	16(1)	24,1	5(0)	32,3	6(0)
Fenthion Sulfone	11,6	5(2)	31,8	15(3)	12,7	391)	8,6	4(2)
<b>Total Fenthion</b>	<b>96,3</b>	6(0)	<b>250,5</b>	116(0)	<b>43,6</b>	5(0)	249,4	6(0)
Chlorpyrifos	2,7	1(0)	0,8	1(0)	5,6	290)	2,7	1(0)
Quinalphos	MA	0	1,7	1(0)	MA	0	MA	0
Methidathion	MA	0	2,8	3(0)	MA	0	MA	0
Ethion	MA	0	14,2	6(0)	MA	0	MA	1(0)
Aziphos Methyl	MA	0	MA	0	45,1	4(0)	2,9	1(0)
α- Endosulfan	0,5	1(0)	2,9	5(0)	5,6	4(0)	MA	0
β- Endosulfan	MA	0	1,5	2(0)	1,3	2(0)	MA	0
Endosulfan Sulfate	5,5	5(0)	22,0	15(0)	17,7	10(0)	MA	0
Total Endosulfan	6,0	5(0)	26,3	15(0)	24,7	10(0)	MA	1(0)
λ- Cyhalothrin		0	4,2	4(0)	2,5	2(0)	2,2	0
α- Cypermethrin	MA	0	0	0	MA		18,3	1
Fenvalerate 1	MA	0	0	0	MA		MA	0
Deltamethrin	MA		22,0	15(0)	MA		MA	0

Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των επιπέδων των φυτοφαρμάκων στο παραγόμενο ελαιόλαδο ανάλογα με την περιοχή. Τα δείγματα από την Πελοπόννησο βρέθηκαν να έχουν σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις του μεταβολίτη fenthion sulfoxide ( $16,3 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ) σε σχέση με τα δείγματα από τους ελαιώνες του Λασιθίου ( $81,6 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ). Το ολικό fenthion μετρήθηκε σε σημαντικά υψηλότερες τιμές στα δείγματα από το Λασιθί ( $250,5 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ) σε σχέση με τα δείγματα από το Ηράκλειο ( $43,6 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ). Δείγματα από την Πελοπόννησο βρέθηκε να περιέχουν σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε dimethoate και endosulfan ( $p > 0.05$ ) σε σχέση με τα δείγματα από την Κρήτη.

Επιπρόσθετα τα δείγματα από το Λασιθί βρέθηκε ότι περιείχαν τον υψηλότερο αριθμό φυτοφαρμάκων ανά δείγμα συγκρινόμενα με τα δείγματα από Πελοπόννησο και Ηράκλειο. Μεταξύ των δειγμάτων προερχόμενα από Πελοπόννησο και εκείνων που υπάγονται στη γενική κατηγορία «άλλης προέλευσης» δεν βρέθηκε σημαντική στατιστική διαφορά όσον αφορά την περιεκτικότητα αυτών σε υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι οι κρητικές ελιές είναι μικρού μεγέθους με υψηλότερες αποδόσεις ελαιολάδου (Amvrazi & Albanis, 2009). Και τα δύο χαρακτηριστικά ευνοούν τη συσσώρευση φυτοφαρμάκων, εάν υπάρχουν, στο ελαιόλαδο.

Το σημαντικότερο ίσως κεφάλαιο της χρήσης των φυτοφαρμάκων στις ελαιοκαλλιέργειες αποτελεί η ύπαρξη των υπολειμμάτων τους στον καρπό των ελαιοποιήσιμων ποικιλιών και η πιθανότητα συγκέντρωσής τους στο ελαιόλαδο, το οποίο εξορισμού παράγεται με φυσικές διεργασίες από τον καρπό της ελιάς και η οργανική λιπαρή φύση του προσφέρεται στην συσσώρευση πολλών τοξικών οργανικών ουσιών. Κατά μέσο όρο 1 kg ελαιολάδου παράγεται από 4-7 kg ελαιοκάρπου (Κερασία Παπουτσιδάκη, 2011).

Κατά τον διαχωρισμό ελαίου-νερού που πραγματοποιείται στα τριφασικά ελαιοτριβεία γίνεται μεταφορά των μη πολικών φυτοφαρμάκων με ελάχιστη διαλυτότητα στο νερό και πραγματοποιείται εμπλουτισμός τους στο κλάσμα του ελαίου. Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή νομοθεσία περί των MRLs έχει ορισθεί κατά μέσο όρο ένα συντελεστή μεταφοράς  $\times 5$  σε σχέση με την περιεκτικότητα αυτών στον ελαόκαρπο. Ενώ για τα υδατοδιαλυτά ο σχετικός συντελεστής για τον ορισμό στο ελαιόλαδο σε σχέση με την περιεκτικότητα τους στον ελαιοκαρπο ορίζεται ίσος με τη μονάδα.

Μελέτες την συμπεριφορά των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων κατά την διάρκεια ελαιοποίησης είναι σπάνιες. Η μελέτη των Amnrazi and Albanis 2008 διερεύνησε την επίδραση του σταδίου της έκπλυσης στην μεταφορά των φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο. Συγκεκριμένα μελέτησε τον εμπλουτισμό εννέα φυτοφαρμάκων κατά την μεταφορά τους στο ελαιόλαδο. Οι συντελεστές μεταφοράς διαφέρουν μεταξύ των εξεταζόμενων φυτοφαρμάκων. Τα φυτοφάρμακα ανήκουν σε διαφορετικές χημικές οικογένειες με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες όπως διαλυτότητα  $S$  και συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού  $kow$  ( $\log S$ , και  $\log Kow$ ).

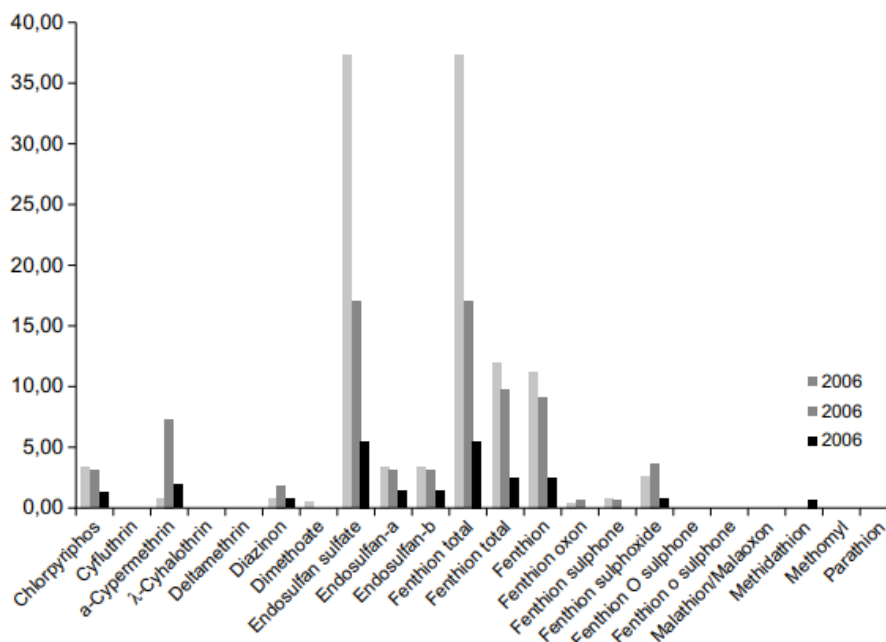
Η προσθήκη νερού στα ελαιοτριβεία (όπως σε φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες τριών φάσεων) βρέθηκε να ελαττώνει τους συντελεστές μεταφοράς των dimethoate, R-endosulfan, diazinon, και chlorpyrifos, ενώ η μεταφορά fenthion, azinphos methyl, -endosulfan, λ-cyhalothrin, and deltamethrin δεν επηρεάζεται.

Πίνακας 5: Μέσες συγκεντρώσεις, Θετικά δείγματα και συντελεστές επεξεργασίας F των φυτοφαρμάκων σε ελιές και δειγματο ελαιολάδου κατά την ελαιοποίηση του καρπού σε συμβατικά ελαιοτριβεία τριών φάσεων (Amvrazi & Albanis, 2008)

Φυτοφάρμακο	Αριθμός θετικών δειγμάτων ελαιοκάρπου	Μέση τιμή C (μg.Kg) ελαιοκάρπου	Αριθμός θετικών δειγμάτων ελαιολάδου	Μέση τιμή C(μg.Kg) στο ελαιόλαδο	F= Cελαιολάδου/Cελιές
Omethoate	22(4)	49,3	8(1)	18,8	1,37±0,41 (n=7)
Dimethoate	27(2)	71,9	18(8)	31,6	0,29± 0,21(n=1)
Total Dimethoate	27(0)	99,1	22(7)	30,7	0,42 ±0,32 (n=14)
Diazinon	1(1)	2,0	4(3)	2,3	--
Fenthion	14(2)	68,9	19(0)	164,0	4.39±1.29 (n ) 11)
Fenthion Sulfoxide	13(1)	22,6	18(2)	51,8	3,52±2,09 (n ) 11)
Fenthion Sulfone	7(0)	18,3	14(4)	46,9	4.27 ±2.54 (n ) 5)
Total Fenthion	15(1)	87,1	20(0)	231,6	3.77 ±1.63 (n = 14)
Chlorpyrifos	3(1)	13,1	6(3)	27,4	2,55±0,10 (n=2)
Aziphos Methyl	5(4)	15,0	5(4)	56,4	3,76 (n=1)
α- Endosulfan	17(3)	7,6	4(4)	2,2	-
β- Endosulfan	17(7)	8,8	7(7)	2,9	-
Endosulfan Sulfate	17(4)	9,1	20(4)	14,2	1,85±0,83 (n=13)
Total Endosulfan	17(2)	20,8	20(4)	14,2	0,76±0,34 (n=15)
λ- Cyhalothrin	3(2)	6,5	3(0)	14,7	2,74 (n=1)
<b>Deltamethrin</b>	N.D	N.D	N.D	N.D	

Ενώ για δεδομένα που συλλέχθηκαν την περίοδο 1998-2008 ( και αφορούν την εύρεση υπολειμμάτων fenthion και dimethoate, καθώς και των μεταβολιτών τους αποκάλυψε την ύπαρξη αυτών και σε οργανικά ελαιόλαδα σε χαμηλότερη συχνότητα από τα συμβατικά. Η χρήση του fenthion ήταν νόμιμη μέχρι τις 31/12/2007.

Οι οργανισμοί πιστοποίησης για το οργανικό ελαιόλαδο απαιτούν πρακτικά μηδενικές συγκεντρώσεις υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων (χαμηλότερη από  $0.001\text{mg kg}^{-1}$ ). Αυτό δεν είναι εύκολο να επιτευχθεί λόγω της κακής γεωργικής ή βιομηχανικής πρακτικής. (Tsatsakis et al., 2008). Παρασύρονται από γειτονικές καλλιέργειες, υπάρχει μόλυνση από υπόγεια ύδατα και μόλυνση από υπολείμματα φυτοφαρμάκων στο έδαφος,



Εικόνα 40: Ποσοστό δειγμάτων βιολογικού παρθένου ελαιόλαδου με ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων από βιολογικές καλλιέργειες στην Ελλάδα τα έτη 2006–2008 (Tsatsakis and Tsakiris, 2010).

Η μέση σύσταση του fenthion σε συμβατικές παραγόμενα ελαιόλαδα ήταν  $0.12$ ,  $0.15$  και  $0.17\text{mgkg}^{-1}$  και για dimethoate ήταν  $0.02$ ,  $0.03$  και  $0.03\text{mgkg}^{-1}$  για το 1997, 1998 και 1999, αντίστοιχα. Η μέση συγκέντρωση του fenthion σε οργανικά παραγόμενα ελαιόλαδα ήταν  $0.02$ ,  $0.01$  και  $0.003\text{mgkg}^{-1}$  για 1997, 1998 και 1999 ενώ για το dimethoate ήταν  $0.009$ ,  $0.004$  και  $0.001\text{mgkg}^{-1}$ , αντίστοιχα.

## 5.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗΝ ΤΥΧΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

Σχετικά με τη σύσταση και την παραγωγή των Υγρών Απόβλητων Ελαιουργείων έχουν γίνει μελέτες σε διαφορετικές περιοχές και συνθήκες λειτουργίας. Οι μελέτες αυτές συμφωνούν ως προς τα γενικά χαρακτηριστικά, όπως την υψηλή τοξικότητα και το οργανικό φορτίο, τις περιεχόμενες ουσίες και το μέγεθος της παραγωγής. Παρουσιάζουν, όμως, κάποιες, όχι μμεγάλες, διαφορές στα ποσοτικά αποτελέσματα. Μέρος των διαφορών αυτών οφείλεται στους εναλλακτικούς τρόπους επεξεργασίας του ελαιοκάρπου (π.χ. κλασικό ή φυγοκεντρικό ελαιουργείο). Επιπλέον, η σύστασή τους ποικίλει ανάλογα με τις εδαφοκλιματολογικές συνθήκες, την ποικιλία των ελαιοκάρπων, το στάδιο ωρίμανσης του καρπού, τη χρήση παρασιτοκτόνων και λιπασμάτων, τον τρόπο συγκομιδής και αποθήκευσής του (Cabrerá *et al.*, 1996).



Εικόνα 41: Απόβλητα ελαιουργείου στην περιοχή της Λακωνίας

Η εξαγωγή ελαιόλαδου περιλαμβάνει το πλύσιμο την άλεση του καρπού, την μάλαξη της ελαιόπαστας με αργή ανάμειξη σε χαμηλή θερμοκρασία (συνήθως κάτω από 30°C) για 30-90 min και ο διαχωρισμός των φάσεων με πίεση ή με φυγοκέντρηση. Ανάλογα με την ποικιλία της ελιάς

και τον βαθμό ωρίμανσης και την τεχνολογία εξαγωγής θα προστεθεί επιπλέον ποσότητα νερού ώστε να γίνει καλύτερα ο διαχωρισμός των φάσεων και να βελτιωθεί η απόδοση του ελαίου. Εν τούτοις, τα διαλυτά στο νερό φυτοφάρμακα όπως acephate, dimethoate, methamidophos, omethoate και phosphamidon περνούν στην υδατική φάση κατά την διάρκεια της εκχύλισης του ελαίου από τις ελιές (Amvrazi & Albanis, 2009. Cabras et al., 2000. Cabras et al., 1997. Letza-Rizos & Avramides, 1995) και μόνο μια μικρή ποσότητα περνά στο ελαιόλαδο για παράδειγμα 6.3-8.8% για dimethoate, ανάλογα με το ποσότητα νερού κατά την διάρκεια της εκχύλισης (Amvrazi & Albanis, 2009). Άλλα φυτοφάρμακα με χαμηλότερη διαλυτότητα στο νερό (azinphos methyl, buprofezin, chlorpyrifos, fenthion, deltamethrin, diazinon, endosulfan, quinalphos, cyhalothrin, methidathion, parathion methyl) βρέθηκαν στο ελαιόλαδο με συντελεστές εμπλουτισμού 2-7 φορές ανάλογα με τον συντελεστή κατανομής σε οκτανόλη Kow του φυτοφαρμάκου, την απόδοση σε ελαιόλαδο και την σταθερότητα της ουσίας έναντι της εξάτμισης και στην υδρόλυση ή άλλες πορείες αποδόμησης κατά την διάρκεια της μάλαξης.

Ο σχηματισμός του μεταβολίτη fenthion sulfoxide 5% της αρχικής ποσότητας του fenthion κατά την διάρκεια της παραγωγής του ελαιόλαδου συσχετίστηκε με την προσθήκη του ύδατος κατά την διάρκεια του διαχωρισμού.

Η περισσότερη έρευνα για την υπαρξη υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών στο ελαιόλαδο αναφέρεται στα εντομοκτόνα λόγω της χαμηλής τοξικότητας και της ανάγκης για επαναλαμβανόμενους ψεκασμούς. Κάποιοι ψεκασμοί γίνονται αργά το φθινόπωρο π.χ κοντά στην συγκομιδή και αυτό καθιστά πιο πιθανή την ανεύρεση αυτών των υπολειμμάτων στο ελαιόλαδο. Τα εντομοκτόνα εφαρμόζονται είτε με πλήρη είτε με δολωματικό ψεκασμό. Ελάχιστες μελέτες έχουν γίνει για τον προσδιορισμό του ασφαλούς χρονικού περιθωρίου πριν την συγκομιδή για τον ψεκασμό.

Σε μια έρευνα των Cabras et al. (1993) μελετήθηκε η ο χρόνος παραμονής και η τύχη του fenthion στις ελιές και στο παραγόμενο ελαιόλαδο στην Ιταλία. Το ελαιόλαδο που παρήχθη από ελιές που ψεκάστηκαν με δολωματικό ψεκασμό χαμηλής δόσης και συγκομίσθηκαν 54 ημέρες μετά. Η συγκέντρωση του fenthion ήταν τρεις φορές υψηλότερη στο ελαιόλαδο σε σχέση με τις ελιές προέλευσης (1,01 και 0,34 mg.Kg<sup>-1</sup> ύστερα από τρεις επαναλαμβανόμενους ψεκασμούς ενώ για πέντε ψεκασμούς 2.29 and 0.72 mg/kg, αντίστοιχα). Ο χρόνος ημίσειας ζωής του fenthion ήταν εξαιρετικά αργός ίσως με 38 ημέρες.

Το μητρικό συστατικό ήταν το πιο σημαντικό υπόλειμμα. Από τους πέντε οξειδωτικούς μεταβολίτες που αναλύθηκαν τα fenoxon sulfoxide και fenoxon sulfone δεν ανιχνεύθηκαν. Το fenthion sulfoxide ήτανσε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις στο ελαιόλαδο και στις ελιές (0.25 και 0.19 mg/kg, αντίστοιχα, για ελαιώνα που ψεκάζεται τρεις φορές ενώ 0.27 και 0.51 mg/kg, αντίστοιχα πέντε ψεκασμούς).

Σε δείγματα ελαιοκάρπου και ελαιολάδου που αναλύθηκαν ύστερα από αέρος ψεκασμό για το Dimethoate με μίγμα ύδατος και υδρολυμένης πρωτεΐνης και εντομοκτόνου. Δείγματα ελαιοκάρπου συλλέχθηκαν 0, 2, 5, 7, 9, 12 και 15 ημέρες μετά τον ψεκασμό. Ένα υπόδειγμα του ελαιοκάρπου αναλύθηκε την ημέρα της συλλογής για το dimethoate. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι την ημέρα 0 το ελαιόλαδο περιείχε το 22 % της συγκέντρωσης του ελαιοκάρπου (Πίνακας 5). Ενώ μια εβδομάδα μετά το ελαιόλαδο που παρήχθη από ελιές που συλλέχθηκαν μια εβδομάδα μετά παρουσίασε πολύ χαμηλή συγκέντρωση (0,008 mg/Kg).

**Πίνακας 6:** Υπολείμματα Dimethoate mg/kg ύστερα από αέριο δολωματικό ψεκασμό (Lentza & Amvramidis, 1994)

Χρόνος σε ημέρες μετά τον ψεκασμό	Ελαιοκάρπος	Ελαιόλαδο
0	0,715	0,166
2	ΔΑ*	0,090
5	ΔΑ	0,042
7	ΔΑ	0,008
9	ΔΑ	ΔΑ
12	ΔΑ	ΔΑ
25	ΔΑ	ΔΑ

\*Δεν αναλύθηκε

Ανάλυση στο ελαιόλαδο και στον καρπό της ελιάς με GC-MS/MS έδειξε την ύπαρξη υπολειμμάτων του endosulfan sulfate and δύο ζιζανιοκτόνων (diuron και terbuthylazine). Η μέθοδος συγκομιδής είναι κρίσιμος παράγοντας για τις συγκεντρώσεις των ζιζανιοκτόνων στον καρπό και στο ελαιόλαδο. Το 16 και το 48% των δειγμάτων καρπών ελιάς που συγκομίστηκε από



το έδαφος παρουσίασε συγκεντρώσεις υψηλότερες από το MRL( Μέγιστο επιτρεπτό όριο) για το diuron και terbuthylazine, αντίστοιχα.

Ενώ οι ελιές που συγκομίστηκαν κατευθείαν από το δένδρο δεν περιείχαν diuron σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από MRL και το terbuthylazine βρέθηκε μόνο στο 10% των δειγμάτων. Το στάδιο της έκπλυσης θεωρείται ότι απομακρύνονται την επιφανειακή ρύπανση από ζιζανιοκτόνα για τους καρπούς που συλλέχθηκαν από το έδαφος. Εν τούτοις και μετά το στάδιο της έκπλυσης το ελαιόλαδο που παρήχθη από ελιές που είχαν συλλεχθεί από το έδαφος έδειξε συγκεντρώσεις από το ελαιόλαδο που παρήχθη από ελιές που συλλέχθησαν από το δένδρο (Rubio et al, 2006).

Όσον αφορά την παραμονή των φυτοφαρμάκων κατά την αποθήκευση του ελαιολάδου μελέτη έχει γίνει για το fenthion (μητρικό συστατικό). Ελέγχθησαν οι συγκεντρώσεις του μητρικού συστατικού αλλά και του μεταβολίτη του σουλφοξειδίου του fenthion λόγω της τοξικότητας του μεταβολίτη. Η συγκέντρωση του μητρικού φυτοφαρμάκου στο αποθηκευμένο ελαιόλαδο ελαττώνεται με το χρόνο με διπλής φάσης κινητική ψευδοπρώτης τάξης τόσο στο ψυγείο αλλά και στο εργαστήριο αλλά το άθροισμα των συγκεντρώσεων (fenthion και του fenthion sulfoxide) παρέμεινε σταθερό στη διάρκεια αποθήκευσης ενός έτους. Τα αποτελέσματα απέκλεισαν την αποθήκευση ως μέσο για την εξάλειψη της τοξικότητας του φυτοφαρμάκου στο ελαιόλαδο εφόσον η αρχική συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου είναι σε επίπεδα τοξικότητας ( Lentza & Avramides, 1995).

### **5.3 Η ΤΥΧΗ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ**

Τα φυτοφάρμακα από τη στιγμή της εφαρμογής τους στα φυτά ή στο έδαφος υπόκεινται σε μια σειρά διεργασιών μετασχηματισμού, συγκράτησης και μεταφοράς με αποτέλεσμα να κατανέμονται στο περιβάλλον και τα υπολείμματά τους να ανιχνεύονται στα φυτά, στο έδαφος, στο νερό, στα πουλιά, στα ψάρια, στα ζώα και στον άνθρωπο. Ως υπολείμματα (residues), γεωργικών φαρμάκων θεωρούνται κάθε ουσία ή μίγμα ουσιών που βρίσκεται στην τροφή των ανθρώπων ή των ζώων και η οποία προέρχεται από την χρησιμοποίηση γεωργικών φαρμάκων. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται και οι ουσίες που είναι προϊόντα διάσπασης, μεταβολισμού ή χημικής αντίδρασης εφόσον είναι τοξικολογικά σημαντικές. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αποικοδόμηση των γεωργικών φαρμάκων που μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό συνήθως λιγότερο, αλλά και μερικές φορές περισσότερο τοξικών για τους

οργανισμούς ουσιών. Οι μηχανισμοί ελέγχου μεταφοράς, το ποσό μεταφοράς, η υπολειμματικότητα των χημικών παρασιτοκτόνων και τα προϊόντα αποικοδόμησής τους καθώς και οι βιολογικές συνέπειες αυτών αποτελεί αντικείμενο μελέτης του κλάδου της χημειοδυναμικής (chemodynamics). Η βάση των μελετών της χημειοδυναμικής είναι η κατανόηση των περιβαλλοντικών αντιδράσεων του φυτοφαρμάκου ανάμεσα στον αέρα, το νερό, τη χλωρίδα και πανίδα του συστήματος που μελετάται λαμβάνοντας υπόψη τις χημικές ιδιότητες του χημικού στοιχείου και βασικές προσεγγιστικές αρχές χημικής κινητικής (συνήθως μηδενικής, πρώτης και δευτέρας τάξης).

Γενικά, η τύχη των χημικών ουσιών στο περιβάλλον καθορίζεται από την επίδραση των φυσικοχημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών του μέσου στο οποίο βρίσκεται το φυτοφάρμακο και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μορίου του στις βασικές διεργασίες απομάκρυνσης (εξάτμιση, έκπλυση, διασπορά), συγκράτησης (προσρόφηση) και διάσπασης (υδρόλυση, φωτοδιάσπαση, οξείδωση, βιοδιάσπαση) των φυτοφαρμάκων στο σύστημα που μελετάται. Η μορφή των σκευασμάτων και ο τρόπος με τον οποίο εφαρμόζονται τα γεωργικά φάρμακα επηρεάζει επίσης την έκταση της μεταφοράς και διάσπασης των δραστικών ουσιών.

Η τύχη των φυτοφαρμάκων στα υδατικά συστήματα εξαρτάται από τις ίδιες διεργασίες απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων που αναφέρθηκαν στην τύχη των φυτοφαρμάκων στο έδαφος και τα φυτά, αλλά αυτή την φορά οι παράγοντες που συμβάλλουν στην έκταση των διεργασιών, εκτός από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μορίου και τις περιβαλλοντικές συνθήκες συμβάλλουν σημαντικά παράγοντες όπως το βάθος και η επιφάνεια της υδατικής μάζας ο τόπος και η επιφάνεια του ιζήματος, η μορφή και η ταχύτητα της ροής ή η στασιμότητα του νερού και τέλος το pH, η αλατότητα και η περιεχόμενη βιομάζα. Ένα σχετικά καινούργιο αντικείμενο μελέτης της τύχης των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη και ζωική τροφή αποτελούν οι διεργασίες της βιομηχανικής και οικιακής επεξεργασίας των τροφίμων. Οι διεργασίες αυτές συνήθως συμβάλλουν στην απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων από τα τρόφιμα ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις συντελούν στην συγκέντρωσή τους (Cabras *et al.*1998, Tsiropoulos *et al.*1999, Krol *et al.*2000, Zabik *et al.*2000, Fussell *et al.*2002, Kontou *et al.* 2004, Lentza-Rizos *et al.*2006).

## 5.4 ΟΡΘΟΛΟΓΙΚΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ

Από τις δοκιμές μπορεί να σχηματιστεί μια σφαιρική εικόνα του φαινομένου του υποβιβασμού, που συνδέεται άμεσα με τη δυναμική σχέση, που υφίσταται ανάμεσα στο υποκείμενο εφαρμογής και το φυτοφάρμακο. Το φαινόμενο αυτό αποτελεί συνάρτηση των περιβαλλοντικών συνθηκών, τη μορφής και του είδους του παρασκευάσματος του φυτοφαρμάκου και τέλος, της φυσιολογικής και φυσιολογικής σύστασης της εξωτερικής επιδερμίδας, καθώς επίσης και του χημικού - ενζυμικού ή γενικά βιοχημικού χαρακτήρα του καρπού (Μιχαηλίδου, 1987). Γενικά, οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διάσπαση των φυτοφαρμάκων στα φυτά είναι περιβαλλοντικοί - σχετική υγρασία και θερμοκρασία- και βιολογικοί - ενζυματικές δράσεις, αραίωση με χυμούς, αντιδράσεις με συστατικά του φυτού κλπ. Τα αποτελέσματα σχετικά με την αποδόμηση των φυτοφαρμάκων και με την ύπαρξη υπολειμμάτων στα γεωργικά προϊόντα είναι σημαντικά για την ενημέρωση τόσο του καταναλωτή όσο και του παραγωγού. Με βάση αυτά, μας δίνεται η δυνατότητα για το σχεδιάσμά μιας μεγαλύτερης γκάμας εργασιών για την εύρεση άλλων πρόσφορων εφαρμογών με χημικά μέσα φυτοπροστασίας, αλλά και για την παροχή σημαντικών στοιχείων όσον αφορά στην αντιμετώπιση των προβλημάτων περί των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα παραγόμενα γεωργικά προϊόντα (Παππάς, 2002).

Οι αγρότες σύμφωνα με τη βασική αρχή της χρήσης φυτοφαρμάκων πρέπει να συμμορφώνονται με την Ορθή Γεωργική Πρακτική (GAP): όσο το δυνατόν λιγότερο και μόνο όταν είναι απαραίτητο. Η χρήση των φυτοφαρμάκων επιτρέπεται μόνο μετά από αξιολόγηση του κινδύνου από έναν ανεξάρτητο εμπειρογνώμονα που έχει ελέγξει ότι τα υπολείμματα που απομένουν μετά τη σωστή χρήση του προϊόντος δεν θα δημιουργήσουν καμία ανησυχία για τον καταναλωτή. Υπερβαίνοντας τα μέγιστα όρια υπολειμμάτων δεν συνεπάγεται απαραίτητα κίνδυνος για την υγεία. Αυτό ωστόσο συνήθως δείχνει ότι ένα φυτοφάρμακο έχει χρησιμοποιηθεί εσφαλμένα. Στα πλαίσια της ορθολογικής χρήσης των γεωργικών φαρμάκων ο νέος νόμος **4036/2012 (ΦΕΚ Α΄8)**, υποχρεώνει τους καλλιεργητές να τηρούν αρχείο όπου να αναγράφονται ποια προϊόντα χρησιμοποιήθηκαν, σε ποια καλλιέργεια, για ποια ασθένεια ή εχθρό, η δοσολογία που εφαρμόστηκε και η ημερομηνία επέμβασης. Γενικά πρέπει να ακολουθούνται τα παρακάτω:

Βελτίωση των γεωργικών πρακτικών. Παρακολούθηση και καθοδήγηση των αλλαγών στη χρήση γης. Πληροφορίες, συμβουλές και εκπαίδευση.(Πιστοποιητικό Γνώσεων Ορθολογικής Χρήσης Γεωργικών Φαρμάκων).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το ελαιόλαδο διακρίνεται για την μοναδικότητα του σε σύνθεση και ποιοτικά χαρακτηριστικά. Είναι φυσικό μονοακόρεστο λάδι και η συγκέντρωση των αντιοξειδωτικών ουσιών του εμποδίζουν την οξείδωση εντός και εκτός του οργανισμού κατά την δημιουργία ελεύθερων επιβλαβών ριζών.

Τα ελαιόδενδρα προσβάλλονται από διάφορα έντομα και ασθένειες. Τα πιο κοινά έντομα για την καλλιέργεια της ελιάς στη Μεσόγειο είναι ο δάκος (*Bactocera oleae*), ο πυρηνοτρήτης (*Prays oleae*) και η μαύρη ψώρα (*Saissetia oleae*). Αν και ο δάκος είναι το κυρίαρχο, και τα τρία είναι ευρέως διαδεδομένα στη Μεσόγειο και προκαλούν οικονομική καταστροφή στην παραγωγή του ελαιόλαδου. Η ευαλωτότητα στην προσβολή από έντομα εξαρτάται από μορφολογικά χαρακτηριστικά καρπού και φύλλων όπως μέγεθος φρούτου, χρώμα, σκληρότητα εξωκαρπίου την γεωγραφική ζώνη και τον καιρό, αλλά και το χημικό περιεχόμενο των φύλλων και του καρπού. Ο δάκος προτιμάει μεγαλύτερους καρπούς γι' αυτό και οι ποικιλίες χοντροελιάς είναι πιο ευάλωτες από αυτές με μικρότερους καρπούς, ελιές πράσινου χρώματος από αυτές σκούρου χρώματος. Ποικιλίες ελιάς με υψηλότερη περιεκτικότητα σε κυανιδίνη, ένα φαινολικό συστατικό που προσδίδει το χαρακτηριστικό μαύρο χρώμα της ωρίμανσης του ελαιόκαρπου σχετίζεται με λιγότερη προσβολή από το δάκο. Ενώ καρποί με μεγαλύτερη ενεργότητα του ενζύμου της β-γλυκοσιδάσης δεν προσβάλλονται από δάκο. Ο πυρηνοτρήτης προτιμά για το στάδιο της ωτοκίας ποικιλίες όπως της Αμφίσης με μεγαλύτερη επιφάνεια ελάσματος και μεγαλύτερη πυκνότητα τριχών/mm<sup>2</sup> σε σχέση με την Κορωνέικη.

Τα οργανοχλωριωμένα, τα οργανοφωσφορικά και τα καρβαμιδικά ήταν τα πρώτα εντομοκτόνα που χρησιμοποιήθηκαν για τον δάκο της ελιάς, ακολουθούμενα από τα πυρεθρινοειδή και τα νεονικοτινοειδή. Οι ρυθμιστές ανάπτυξης εντόμων, τα μικροβιακά φυτοφάρμακα και τα βοτανικά φυτοφάρμακα θεωρείται ότι δεν διαταράσσουν τον κύκλο ζωής των ωφέλιμων εντόμων

Τα τελευταία χρόνια με την ανάπτυξη της συζευγμένης χρωματογραφίας με φασματομετρία μάζας (GC-MS, LC-MS) έχουν αυξηθεί εντυπωσιακά οι δυνατότητες των πολυδύναμων μεθόδων (Quechers) τόσο στον αριθμό των μορίων όσο και στην ταυτοποίηση τους ώστε να αναφέρονται στη βιβλιογραφία μέθοδοι για 500 μόρια παρασιτοκτόνων (Alder *et al*,2006).

Ο αριθμός των διαφορετικών υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα τριάντα οκτώ θετικά δείγματα κυμάνθηκε από 1 έως 4 (4 διαφορετικά φυτοφάρμακα ανιχνεύθηκαν μόνο σε ένα δείγμα) με μέσο όρο 2,1 διαφορετικά φυτοφάρμακα ανά δείγμα ελαιολάδου (Amvrazi & Albanis, 2009).

Ανάλογα με την ποικιλία της ελιάς και τον βαθμό ωρίμανσης και την τεχνολογία εξαγωγής θα προστεθεί επιπλέον ποσότητα νερού ώστε να γίνει καλύτερα ο διαχωρισμός των φάσεων και να βελτιωθεί η απόδοση του ελαίου. Εν τούτοις, τα διαλυτά στο νερό φυτοφάρμακα όπως acephate, dimethoate, methamidophos, omethoate και phosphamidon περνούν στην υδατική φάση κατά την διάρκεια της εκχύλισης του ελαίου από τις ελιές) και μόνο μια μικρή ποσότητα περνά στο ελαιόλαδο για παράδειγμα 6.3-8.8% για dimethoate, ανάλογα με το ποσότητα νερού κατά την διάρκεια της εκχύλισης. Άλλα φυτοφάρμακα με χαμηλότερη διαλυτότητα στο νερό (azinphos methyl, buprofezin, chlorpyrifos, fenthion, deltamethrin, diazinon, endosulfan, quinalphos, cyhalothrin, methidathion, parathion methyl) βρέθηκαν στο ελαιόλαδο με συντελεστές εμπλουτισμού 2-7 φορές. Η συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο καθορίζεται ανάλογα με τον συντελεστή κατανομής σε οκτανόλη Kow του φυτοφαρμάκου, την απόδοση σε ελαιόλαδο, την σταθερότητα της ουσίας έναντι της εξάτμισης και στην υδρόλυση ή άλλες πορείες αποδόμησης κατά την διάρκεια της μάλαξης. Ελάχιστες μελέτες έχουν γίνει για την μεταφορά των φυτοφαρμάκων στο ελαιόλαδο και ιδιαίτερα στη Ελλάδα. Το πιο συχνά εμφανιζόμενο οργανοφωσφορικό φυτοπροστατευτικό προϊόν είναι το dimethoate and fenthion. Από τα οργανοχλωριωμένα το πιο συχνά ευρισκόμενο είναι το endosulfan που ανιχνεύθηκε. Από τις πυρεθρίνες Cypermethrin και Cyhalothrin ήταν τα πιο σημαντικά.

Κατά την εργαστηριακή ανάλυση των δειγμάτων, διαπιστώθηκε πως ένα μικρό ποσοστό αυτών εμφάνισε υπερβάσεις ως προς τα ανώτερα επιτρεπτά όρια (MRLS). Οι υπερβάσεις αφορούσαν το 6% (4/70) των δειγμάτων ελαιολάδων. Παρ' όλα αυτά, τα επίπεδα φυτοφαρμάκων στα δείγματα που αναλύθηκαν δεν εμπνέουν ιδιαίτερο κίνδυνο ανησυχίας.

Αν και υπάρχουν αρκετά εγκεκριμένα φυτοφάρμακα στις χώρες –παραγωγούς ελαιολάδου, η διαθέσιμη βιβλιογραφία είναι ελάχιστη. Εν τούτοις είναι βέβαιο ότι τα μη πολικά φυτοφάρμακα υφίστανται προσυγκέντρωση στο ελαιόλαδο ύστερα από πλήρη ή δολωματικό ψεκασμό. Η χρήση

τους στην περίοδο που χρονικά είναι κοντά στην συγκομιδή θα πρέπει να αποφεύγεται αν και είναι κάποιες φορές είναι απαραίτητο σε περιπτώσεις με έντονη προσβολή από εχθρούς της ελιάς. Απαραίτητο θα είναι να τεθεί ένα ελάχιστος χρόνος ασφαλείας για τον ψεκάσμό πριν την συγκομιδή (Lentza and Avramides, 1994).

Το μοντέλο υπερκατανάλωσης συνθετικών φυτοφαρμάκων συχνά οδηγεί σε εξαφάνιση πληθυσμών φυσικών εχθρών των εντόμων-εχθρών της ελιάς. Για την ορθολογική χρήση των φυτοφαρμάκων θα πρέπει να υπάρχει ενημέρωση των ελαιοπαραγωγών, ελαιουργείων και καταστημάτων για τα ισχύοντα ανώτερα επιτρεπτά όρια υπολειμμάτων στο ελαιόλαδα που προορίζονται για την εσωτερική αγορά και τις κύριες εισαγωγικές ελαιολάδου χώρες και τακτικός δειγματοληπτικός έλεγχος.

## ΑΓΓΛΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

**Ahmed E.F. (2001).** Analyses of pesticides and their metabolites in foods and drinks. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **20** (11), 649-661.

**Alder, L., Greulich, K., Kempe, G., & Vieth, B. (2006).** Residue analysis of 500 high priority pesticides: Better by GC-MS or LC-MS/MS? *Mass Spectrometry Reviews*, **25**(6), 838-865.

**Amiot, Stephane Brat, Pierre Alter, Marie J. (2005).** Rapid Determination of Polyphenols and Vitamin C in Plant-Derived Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **53**(5), 1370-1373.

**Amvrazi, E.G. & Albanis, T.A. (2008).** Multiclass pesticide determination in olives and their processing factors in olive oil: comparison of different olive oil extraction systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **56**, 5700-5709.

**Amvrazi, E.G. & Albanis, T.A. (2009).** Pesticide residue assessment in different types of olive oil and preliminary exposure assessment of Greek consumers to the pesticide residues detected. *Food Chemistry*, **113**, 253-261.

**Beketov M., Liess M (2008).** Potential of 11 Pesticides to Initiate Downstream Drift of Stream Macroinvertebrates. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **55**(2), 247-253.

**Beaufoy, G. (2002),** The Environmental Impact of Olive Oil Production in the European Union: Practical Options for Improving the Environmental Impact. *EU Report*, 73.

**Hiskia, A. E., Atmajidou, M. E., Tsipi, D. F. (1998).** Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in Greek Virgin Olive Oil by Capillary Gas Chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46**(2), 570-574.

**Pokorný, J. (1997).** Olive Oil. *Chemistry and Technology. Food/Nahrung*, **41** (2), 119-120.

**Boskou D., G. Blekas, M. Tsimidou. (2005).** Phenolic Compounds in Olive Oil and Olives. *Current Topics in Nutraceutical Research* **3**: 125-136.

**Botitsi, E., Kormali, P., Kontou, S., Mourkojanni, A., Stavrakaki, E. & Tsipi, D. (2004).** Monitoring of pesticide residues in olive oil samples: results and remarks between 1999 and 2002. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **89**, 231-239.

**Cabras, P., Angioni, A., Garau, V. L., Pirisi, F. M., Brandolini, V., Cabitza, F., & Cubeddu, M. (1998).** Pesticide Residues in Prune Processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(9), 3772–3774.

Cabras, P., Garau, V., Marinella Melis M., Pirisi, F., Spanedda L., (1993). Persistence and Fate of Fenthion in Olives and Olive Products *J. Agric. Food Chem.* 1993, 41, 2431-2433

**Cabrera F., Lopez R., Martinez-Bordiu A., Dupuy de Lome E. and Murillo J.M.(1996).** Land treatment of Olive Mill Wastewater, *International Biodeterioration & Biodegradation* 38 (3-4), 215-225.

**Cirio U.(1997).**“Agrochemicals and environmental impact in olive farming.” *Olivae* 65: 32–39.

**Commission Regulation (EC) 396/2005** on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin. *J. Eur. Union. L 70/1* (2005).

**EC (European Communities) (1976).** Council Directive 76/895 of 23 November 1976. Relating to the fixing of maximum levels for pesticide residues in and on certain products of plant origin including fruit and vegetables, L340, 9.12.76 (Modifications 90/642 of 27 November 1990, L350, 14.12.90, 93/58 of 29 June 1993, L211, 95/38 of 17 July 1995, L197, 22.8.95, 96/32 of 21 May 1996, L144, 18.6.96). *Off. J. Eur. Communities*.

**Fooks R.(1999).** The olive oil tree. Varieties - cultivation - plant protection - fruit harvesting & processing, Psichalou.

**Fussell, R. J., Jackson Addie, K., Reynolds, S. L., & Wilson, M. F. (2002).** Assessment of the Stability of Pesticides during Cryogenic Sample Processing. 1. Apples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(3), 441–448.

**Galanopoulos K., Mattas K. and Baourakis G. (Greece 2006).** Market and Trade Policies Mediterranean Agriculture: The case of fruit/vegetable and olive oil MEDFROL PROJECT, Agricultural Situation Report (European Union).

**Gaforio, Visioli, Alarcón-de-la-Lastra, Castañer, Delgado-Rodríguez, Fitó, ;Hernández, Huertas, Martínez-González, Menendez, Osada, Papadaki, Parrón, Pereira, Rosillo, Sánchez-Quesada, Schwingshackl, Toledo, Tsatsakis, (2019).** Virgin Olive Oil and Health: Summary of the III International Conference on Virgin Olive Oil and Health Consensus Report, *Nutrients*, 11(9), 2039–.

**Gozek, K., Yucel, U., Ilim, M., Aysal, P., & Tuncbilek, A. S. (1999).** 14C-dimethoate residues in olive oil during oil processing. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 34(3), 413–429.

**Hakme, E., Losano A., Ferrer C., Diaz-Garlaino F.J., Fernandez-Alba A.R. (2018).** Analysis of pesticide residues in olive oil and other vegetable oils. *Trends in Analytical Chemistry*, 100 167-179.



**Haniotakis, G.E. (Chania 2003).** Olive pest control: present status and prospects. Proceedings of the International Organisation for Biological and Integrated Control: Conference on Integrated Protection of Olive Crops.

**F. Hu. (2003).** The Mediterranean Diet and Mortality — Olive Oil and Beyond. *New England Journal of Medicine*, 348(26), 2595–2596.

**Kontou, S., Tsipi, D., & Tzia, C. (2004).** Stability of the dithiocarbamate pesticide maneb in tomato homogenates during cold storage and thermal processing. *Food Additives and Contaminants*, 21(11), 1083–1089.

**Krol, W. J., Arsenault, T. L., Pylypiw, H. M., & Incorvia Mattina, M. J. (2000).** Reduction of Pesticide Residues on Produce by Rinsing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(10), 4666–4670 .

**Lentza-Rizos Ch., Avramides E.J.(1995).** Pesticide Residues in olive oil. *Reviews Of Environmental Contamination and Toxicology*, 141, 111.

**Lentza-Rizos, C., Avramides, E. J., & Visi, E. (2001).** Determination of residues of endosulfan and five pyrethroid insecticides in virgin olive oil using gas chromatography with electron-capture detection. *Journal of Chromatography A*, 921(2), 297–304.

**Likudis, Z., Costarelli, V., Vitoratos, A., & Apostolopoulos, C. (2013).** Determination of pesticide residues in olive oils with protected geographical indication or designation of origin. *International Journal of Food Science & Technology*, 49(2), 484–492.

**Likudis, Z.(2016).** Olive Oils with Protected Designation of Origin (PDO) and Protected Geographical Indication (PGI). In D. Boskou, & M. L. Clodoveo (Eds.), *Products from Olive Tree*. IntechOpen..

## MF

**Montiel and Jones, (2002).** Alternative methods for controlling the olive fly, *Bactrocera oleae*, involving semiochemicals. *Bulletin oilb/srop*. 147,155.

**Niaounakis M. and Halvadakis C.P.(2006).** *Olive-mill Waste Management–Literature Review and Patent Survey*, Waste Management Series, 2nd Edition.

**Noce, Perri, E. Scalerio, S. Iannotta,(2014).** Phenolic Compounds and Susceptibility of Olive Cultivars to *Bactrocera oleae* (Diptera: Tephritidae) Infestations and Complementary Aspects: a Review. Proc. VIIth IS on Olive Growing Eds.: F. Vita Serman et al. *Acta Hort*. 1057, ISHS 2014 177-183.

**Paloma Bengochea Budia. (2012).** Ecotoxicology of pesticides on natural enemies of olive groves. Potential of ecdysone agonists for controlling *Bactrocera oleae* (Rossi) (Diptera: Tephritidae) , 10-15.

**Pinheiro, Lara A.; Dãder, Beatriz Wanumen, Andrea C. Pereira, Josã Alberto Santos, Sãnia A. P. Medina, Pilar (2020).** Side Effects of Pesticides on the Olive Fruit Fly Parasitoid *Psyttalia concolor* (Szã©pliget): A Review. *Agronomy*, 10(11), 1755–.

**Cunha, S. C., Lehotay, S. J., Mastovska, K., Fernandes, J. O., Beatriz, M., & Oliveira, P. P. (2007).** Evaluation of the QuEChERS sample preparation approach for the analysis of pesticide residues in olives. *Journal of Separation Science*, 30(4), 620–632.

**Raja N. (2013).** Biopesticides and Biofertilizers: Ecofriendly Sources for Sustainable Agriculture, *Journal of Biofertilizers & Biopesticides*, 4(1).

**Guardia Rubio, M., Ruiz Medina, A., Molina Díaz, A., & Ayora Cañada, M. J. (2006).** Influence of Harvesting Method and Washing on the Presence of Pesticide Residues in Olives and Olive Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(22), 8538–8544.

**Tsatsakis, A. M., Tsakiris, I. N., Tzatzarakis, M. N., Agourakis, Z. B., Tutudaki, M., & Alegakis, A. K. (2003).** Three-year study of fenthion and dimethoate pesticides in olive oil from organic and conventional cultivation. *Food Additives and Contaminants*, 20(6), 553–559.

**Tsatsakis, A and Tsakiris N.(2010).** Fenthion, Dimethoate and Other Pesticides in Olive Oils of Organic and Conventional Cultivation. *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention Chapter 46* ISBN: 978-0-12-374420-

**Tsiropoulos, N. G., Aplada-Sarlis, P. G., & Miliadis, G. E. (1999).** Evaluation of Teflubenzuron Residue Levels in Grapes Exposed to Field Treatments and in the Must and Wine Produced from Them. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(11), 4583–4586.

**Zabik, M. J., El-Hadidi, M. F. A., Cash, J. N., Zabik, M. E., & Jones, A. L. (2000).** Reduction of Azinphos-methyl, Chlorpyrifos, Esfenvalerate, and Methomyl Residues in Processed Apples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(9), 4199–4203.

## ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

**Αμβράζη Γ. Ε. (Ιωάννινα 2007).** Ανάπτυξη Μεθοδολογίας και εφαρμογή της στον προσδιορισμό επιλεγμένων φυτοφαρμάκων στην ελιά και στο ελαιόλαδο κατά την διαδικασία παραγωγής του. Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων Πανεπιστημιακές Εκδόσεις.

**Ελευθεροχωρινός. (2008).** Ζιζανιολογία: Ζιζάνια, Ζιζανιοκτόνα, Περιβάλλον, Αρχές και Μέθοδοι Διαχείρισης (3η έκδοση). Εκδόσεις ΑγροΤύπος.

**Οικονομόπουλος. (1999).** Χημεία και Έλεγχος ρύπανσης της ατμόσφαιρας. Πανεπιστημιακές σημειώσεις Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

**Ζιώγας Β. και Μαρκόγλου Α. (2010).** Γεωργική Φαρμακολογία. Βιοχημεία, Φυσιολογία, Μηχανισμοί Δράσης και Χρήσεις των Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων.

**Θερίος Ν. Ιωάννης. (Θεσσαλονίκη 2005).** Ελαιοκομία. Εκδόσεις Γαρταγάνη.

**Κορνάρος Μ. (2006).** Προσδιορισμός και ανάλυση συμβατικών και καινοτόμων μεθόδων και τεχνικών για τη διαχείριση των αποβλήτων των ελαιοτριβείων, Πρόγραμμα Κοινοτικής Πρωτοβουλίας INTERREG IIIA, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πάτρας.

**Κόντου Σ. (2006),** Προσδιορισμός διθειοκαρβαμιδικών φυτοφαρμάκων και μελέτη της σταθερότητάς τους κατά την αποθήκευση και επεξεργασία των τροφίμων. Διδακτορική διατριβή.

**Κυριτσάκης Α. (Θεσσαλονίκη 1988).** ‘Το ελαιόλαδο’, Δημοσιεύσεις Γεωργικής Ένωσης.

**Λυκούδης Ζήσιμος, (2014).** Ανίχνευση αγροχημικών σε επιλεγμένα ΠΟΠ/ΠΓΕ προ΄οντα. Επιπτώσεις στη Δημόσια υγεία. Διδακτορική Διατριβή, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο.

**Μηλιάδης Γ. (Αθήνα 2004).** Υγρή χρωματογραφία, Θεωρία-Εφαρμογές. Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο.

**Μιχαηλίδου Σ. (Αθήνα 1987).** Μελέτη της Σταθερότητας και υπολειμματικότητας του νέου εντομοκτόνου ‘Διαιθυλοφωσφορικός Εστέρας της Δικυκλοπροπυλοκετοξίμης’. Κεφ. 20-21.

**Μπαλαγιάννης. (1994).** Εγχειρίδιο γεωργικών φαρμάκων. Εκδόσεις Α. Σταμούλης.

**Παπιάς Χ. (2002).** Μελέτη της αποδόμησης υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων σε φρούτα και λαχανικά κατά τη συντήρηση σε διαφορετικές συνθήκες. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων. Εργαστήριο Χημείας και Ανάλυσης Τροφίμων.

**Παπαδοπούλου-Μουρκίδου. (2008).** Γεωργικά Φάρμακα. Εκδόσεις ‘Μέθεξις’.

**Παπουτσιδάκη Κερασία, (2011).** Προσδιορισμός Υπολειμμάτων Φυτοπροστατευτικών Ουσιών στα Εδώδιμα Έλαια Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

**Πολυράκης Ι. (1996).** Συμπεριφορά και ανάπτυξη πυρηνοτρήτη rays oleae, Lesne, σε ορισμένες ποικιλίες ελιάς, με έμφαση στην ανθεκτικότητα στο έντομο. Διδακτορική Διατριβή Σχολη Γεωτεχνικών Επιστημών Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

**Ποντίκης. (2000).** Ειδική Δενδροκομία Ελαιοκομία, Τρίτος Τόμος, Το ελαιόλαδο. Εκδόσεις Σταμούλης.

**Τσώνης Π. (1996).** Διαχείριση και επεξεργασία αποβλήτων ελαιουργείων, Πρακτικά Σεμιναρίου «Επεξεργασία και διάθεση υγρών βιομηχανικών αποβλήτων», Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

**Τζανακάκης. (1995).** Εντομολογία, Μορφή και λειτουργίες των εντόμων, Εκδόσεις ‘Πολιτείας’.

## ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- - <http://www.minagric.gr/syspest> (πρόσβαση 9/5/2022)
- <https://www.oliveoil.gr/%CE%95%CE%BD%CE%B7%CE%BC%CE%AD%CF%81%CF%89%CF%83%CE%B7-%CE%A0%CF%81%CE%BF%CF%8E%CE%B8%CE%B7%CF%83%CE%B7-%CE%95%CE%BB%CE%B1%CE%B9%CE%BF%CE%BB%CE%AC%CE%B4%CE%BF%CF%85> (πρόσβαση 9/5/2022)
- [https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-1-4612-2530-0\\_4](https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-1-4612-2530-0_4) (πρόσβαση 5/5/2022)
- <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/HTML/?uri=CELEX:32012R0788&from=EL> (πρόσβαση 10/7/2022)
- <https://www.oliveoiltimes.com/topic/pesticides> (πρόσβαση 1/5/2022)
- [https://www.researchgate.net/publication/237949752\\_Pesticide\\_residue\\_assessment\\_in\\_different\\_types\\_of\\_olive\\_oil\\_and\\_preliminary\\_exposure\\_assessment\\_of\\_Greek\\_consumers\\_to\\_the\\_pesticide\\_residues\\_detected](https://www.researchgate.net/publication/237949752_Pesticide_residue_assessment_in_different_types_of_olive_oil_and_preliminary_exposure_assessment_of_Greek_consumers_to_the_pesticide_residues_detected) (πρόσβαση 25/4/2022)
- <http://www.minagric.gr/index.php/el/for-farmer-2/crop-production/elialadi/1774-nomothesia-elia-ladi> (πρόσβαση 25/4/2022)
- <https://www.eurl-pesticides-datapool.eu/> (πρόσβαση 10/3/2022)
- [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/?uri=uriserv:OJ.L\\_.2014.119.01.0044.01.ELL](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2014.119.01.0044.01.ELL) (πρόσβαση 9/4/2022)
- <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/products/?event=details&p=226> (πρόσβαση 5/5/2022)
- IPI Database (pesticideimpacts.org) (πρόσβαση 20/9/2022)
- [https://www.fsai.ie/uploadedFiles/Legislation/Food\\_Legislation\\_Links/Pesticides\\_Residues\\_in\\_food/Regulation\\_EC\\_No\\_396\\_2005.pdf](https://www.fsai.ie/uploadedFiles/Legislation/Food_Legislation_Links/Pesticides_Residues_in_food/Regulation_EC_No_396_2005.pdf) (πρόσβαση 23/6/2022)
- <https://www.quechers.eu/method2.htm> (πρόσβαση 9/5/2022)
- <https://beyondpesticides.org/dailynewsblog/2018/10/management-of-pesticide-waste-a-global-problem/> (πρόσβαση 16/3/2022)
- [https://www.ellagret.gr/images/files/Residues\\_Brochure\\_GREEK\\_December%202014\\_V03\\_ESYF.pdf](https://www.ellagret.gr/images/files/Residues_Brochure_GREEK_December%202014_V03_ESYF.pdf) (πρόσβαση 29/5/2021)
- [https://cdn.intechopen.com/pdfs/13027/InTech-Fate\\_of\\_pesticide\\_residues\\_on\\_raw\\_agricultural\\_crops\\_after\\_postharvest\\_storage\\_and\\_food\\_processing\\_to\\_edible\\_portions.pdf](https://cdn.intechopen.com/pdfs/13027/InTech-Fate_of_pesticide_residues_on_raw_agricultural_crops_after_postharvest_storage_and_food_processing_to_edible_portions.pdf) (πρόσβαση 18/5/2021)
- [http://aei.pitt.edu/7302/1/002973\\_1.pdf](http://aei.pitt.edu/7302/1/002973_1.pdf) (πρόσβαση 18/3/2022)
- [www.europa.eu.int/comm/environment/agriculture/pdfyoliveoil.pdf](http://www.europa.eu.int/comm/environment/agriculture/pdfyoliveoil.pdf). (πρόσβαση 13/4/2022)
- <https://bio-fit.eu/el/q8/lo1-why-biofertilizers?start=2> (πρόσβαση 12/3/2022).
- Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης <https://1click.minagric.gr/oneClickUI/frmFytoPro.zul> (πρόσβαση 12/3/2022)

