



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΩΝ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΤΩΝ
ΕΣΠΕΡΙΔΟΕΙΔΩΝ ΣΤΟ ΜΕΛΙ**

ΓΙΑΝΝΟΥΛΗΣ ΡΩΜΥΛΟΣ
Επιβλέπων: Δρ. Ξώνης Κωνσταντίνος

Άρτα, Σεπτέμβριος 2019

Εγκρίθηκε Άρτα, 2019

Pesticides residues in citrus fruits honey

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

1. Επιβλέπων καθηγητής: Ξώνης Κωνσταντίνος
2. Μέλος επιτροπής : Γεώργιος Πατακιούτας
3. Μέλος επιτροπής : Υφαντή Βούλα

© Γιαννούλης Ρωμύλος, 2019.

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.

Γιαννούλης Ρωμύλος

Υπογραφή

Ευχαριστίες

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή Ξώνη Κωνσταντίνο για την επιλογή του θέματος της πτυχιακής εργασίας και για όλη την καθοδήγηση και βοήθεια που μου παρείχε μέχρι την περάτωσή της. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον χημικό MSc Μπέικο Πολύκαρπο για την πολύτιμη βοήθεια του σχετικά με τις αναλύσεις των δειγμάτων μελιού που πραγματοποιήθηκαν σε οργανολογία GC-MS/MS και LC-MS/MS.

Περίληψη

Είναι γεγονός και έχει προκαλέσει ανησυχία παγκοσμίως πως μια από τις πιθανές αίτιες της ξαφνικής ελάττωσης των πληθυσμών των μελισσών του είδους *A. mellifera* είναι η αλόγιστη χρήση φυτοφαρμάκων. Είναι σημαντικό να γίνει αντιληπτό πως όσο οι καλλιεργητές δρουν με ορθή εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών σκευασμάτων, όπως με τις αρχές της ολοκληρωμένης φυτοπροστασίας, αν δεν είναι δυνατό με τις αρχές της βιολογικής, τότε ο κίνδυνος περιορίζεται. Στην προσπάθεια να καταγραφούν συγκεκριμένες δυσλειτουργίες με βάση την χημική ομάδα των δραστικών ουσιών, έρευνες έχουν καταγράψει όπως αναμενόταν υψηλή θνησιμότητα από οργανοφωσφορικές ενώσεις (dimethoate, chlorpyrifos) που αναστέλλουν την AChE και έχουν εξαιρετικά ευρύ φάσμα τοξικότητας, σε συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται για την προστασία καλλιεργειών. Οι επιπτώσεις από τα νεονικοτινοειδή φαίνεται να είναι αρκετές με αποτελέσματα οξείας αλλά και χρόνιας τοξικότητας. Μερικές από τις επιπτώσεις είναι: α) Συχνή αντικατάσταση των βασιλισσών προς το τέλος του καλοκαιριού, β) Μείωση του αριθμού ωών που εναποτίθενται σε συγκεκριμένο χρόνο, γ) Μείωση της ικανότητας εξυγιαντικής συμπεριφοράς, αφού ο ρυθμός απομάκρυνσης του νεκρού γόνου αυξάνεται, δ) μεγαλύτερος αριθμός κενών κελίων γόνου, μειώνεται δηλαδή η ποσότητα και η πυκνότητα του γόνου, ε) Η διάμετρος των υποφαρυγγικών αδένων μπορεί να μειωθεί σημαντικά με αποτέλεσμα την κακή θρέψη του γόνου, στ) Μέλισσες αποπροσανατολίζονται και δεν επιστρέφουν στην κυψέλη, δεν αποθηκεύεται αρκετή ποσότητα μελιού στην κυψέλη, ενώ στα αποθηκευμένα μέλια οι συγκεντρώσεις μπορούν να παραμένουν σταθερές για 7 μήνες. Επίσης στα πηρεθροειδή, σε υποθανατηφόρες δόσεις, παρατηρείται αύξηση της ώρας παραμονής στην ύπαιθρο, λιγότερη κοινωνική δραστηριότητα και μείωση της εμβέλειας πτήσης. Οι δραστικές ουσίες imidacloprid, clothianidin και thiamethoxam στις 30 Μαΐου 2018 απαγορεύτηκαν για όλες τις εξωτερικές χρήσεις και μόνον η χρήση σε μόνιμα θερμοκήπια παραμένει δυνατή και η έγκριση της δραστικής ουσίας dimethoate δεν ανανεώνεται, σύμφωνα με τον Εκτελεστικό Κανονισμό (ΕΕ) 2019/1090 της Επιτροπής. Η δραστική ουσία glyphosate είναι επικτό να οδηγήσει σε διαταραχές σύνθεσης-ανάπτυξης στελεχών ωφέλιμων μικροβίων που ζουν στο έντερο των μελισσών και βοηθούν σε φυσιολογικές λειτουργίες. Αναφορικά με την επικινδυνότητα των προϊόντων της μέλισσας, η γύρη και το κερί διακρίνονται ως τα πιο επίφοβα με γνώμονα τις συγκεντρώσεις δραστικών ουσιών που έχουν ανιχνευθεί, η γύρη εξαιτίας κυρίως των εκτός

κυψέλης φυτοφαρμάκων, το κερύλογο των εντόσ της κυψέλης επεμβάσεων. Σύμφωνα με τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, σε δείγματα μελιού στην ανθοφορία της πορτοκαλιάς και λυγαριάς σε καλλιεργήσιμες εκτάσεις περιμετρικά ενός σταθερού μελισσοκομείου, τα αποτελέσματα όλων των τιμών ήταν μη ανιχνεύσιμα. Αυτό δείχνει πως το μελίτσι έχει την ικανότητα - μέχρι ενός σημείου - να απορροφήσει τις φυτοπροστατευτικές ουσίες και να λειτουργήσει σαν φίλτρο χωρίς να μεταφέρει στα προϊόντα του ανεπιθύμητες ουσίες. Τις επιπτώσεις όμως αυτής της απορρόφησης τις υφίσταται το μελίτσι ως σύνολο. Το μέγεθος ενός μελισσιού και η υγεία του μπορεί να λειτουργήσει σαν ρυθμιστής και ισορροπιστής, όμως ο συνδυασμός με άλλα παθογόνα (*Nosema sp.*), παράσιτα (*Varroa destructor*) κ.α. μπορούν αρχικά να επιτρέψουν να αυξηθούν τα επίπεδα μόλυνσης και εν συνεχεία την επιδημία και την κατάρρευση του μελισσιού.

Λέξεις-κλειδιά: insecticides, citrus honey, xenobiotics, *Apis mellifera*, παρασιτικτόνα και μέλισσα

ABSTRACT

It is a fact which has caused worldwide concern, that one of the possible repercussions of a sudden decline in populations of *A. mellifera*, is the irrational use of pesticides.

It is important to realize, that the farmers in order to limit the risk, should act according to the proper application of plant protection products, such as the use of the principles of integrated plant protection, if it is not possible the use of biological principles. In addition, the attempt of recording specific malfunctions based on the chemical group of the active substances, has showed, as expected, high mortality from organophosphate compounds (such as dimethoate, chlorpyrifos) that inhibit AChE and have an extremely wide range of toxicity, at concentrations used to protect crops. Furthermore, the effects of neonicotinoids appear to be numerous with both acute and chronic toxicity effects. Some of the effects are: a) Frequent replacement of queens in the end of summer, b) Reduction of the number of eggs deposited at a given time, c) Decreasing behavioral capacity as the rate of dead offspring increases, d) Higher number of empty brood cells, which means that the amount and density of brood is reduced, e) The diameter of the subfaryngeal glands can be reduced significantly leading to the malnutrition of the brood f) Bees are disoriented and they do not return to the hive, so there is not enough honey stored in the hive, while in the stored honeys the concentrations can remain the steady for 7 months. Moreover, in pyrethroids, in sub-lethal doses, there is an increasing in the field time, less social activity and a decreasing in flight range. The active substances: imidacloprid, clothianidin and thiamethoxam on May 30, 2018 have been banned for all external uses and only the use in permanent greenhouses remains possible.

Pertaining to the active substance glyphosate, may lead to the synthesis-developmental of disorders of beneficial microbial strains that live in the intestine of the bee and assists in normal functions.

Regarding to the hazards of the bee products, pollen and wax are the most dangerous in terms of the concentrations of active substances detected; the pollen mostly due to out-of-hive pesticides, the wax due to in-hive operations.

According to the analyzes made in these assignment, in honey samples of flowering orange and wicker crops around a stable apiary, the residues of all active substances were undetectable. This shows that the hive has the ability - up to a certain extent - to absorb the plant protection products and act as a filter, without carrying unwanted substances into its products. However, these effects can affect the hive.

Concluding we could say that the size of a hive and its health can act as a regulator and balancer, but the combination with other pathogens like (*Nosema* sp.), Pests (*Varroa destructor*) etc. can initially cause increased levels of infection which can lead to the epidemic and collapse of the hive.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή.....	11
1.1. Ιστορικό και σκοπιμότητα της έρευνας.....	11
1.2. Ερευνητικά ερωτήματα και στόχοι	12
2. Παρασιτοκτόνα	12
2.1. Ορισμοί-χρήσεις στην γεωργία και κτηνοτροφία.....	12
2.2. Τρόποι Εφαρμογής.....	13
2.3. Μηχανισμοί δράσης των παρασιτοκτόνων	14
2.3.1. Οργανοφωσφορικά.....	14
2.3.2. Καρβαμικά	17
2.3.3. Οργανοχλωρινικά.....	18
2.3.4. Πυρεθροειδή.....	19
2.3.5. Άλλα εντομοκτόνα φυτικής προέλευσης.....	21
2.3.5.1. Νεονικοτινοειδή ή Χλωρονικοτινίλια	22
2.3.6. Ρυθμιστικοί παράγοντες της εξέλιξης στα έντομα (IGR)	24
2.3.6.1. Ακυλουρίες.....	24
2.3.6.2. Μεθοπρένιο	24
2.3.7. Μυκητοκτόνα	24
2.3.7.1. Μη συστηματικά μυκητοκτόνα.....	25
2.3.7.2. Συστηματικά μυκητοκτόνα	25
3. Τοξικώσεις μελισσών.....	27
3.1. Τρόποι έκθεσης των μελισσών στα παρασιτοκτόνα	27
3.2. Τρόποι εισόδου στα προϊόντα των μελισσών.....	28

3.3.	Γενικά συμπτώματα τοξίκωσης στις μέλισσες.....	29
4.	Παρασιτοκτόνα στα εσπεριδοειδή	30
4.1.	Εχθροί εσπεριδοειδών (έντομα)	30
4.2.	Εγκεκριμένα φάρμακα που χρησιμοποιούνται στην καλλιέργεια των εσπεριδοειδών	33
5.	Υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών στο μέλι των μελισσών	35
6.	Παρενέργειες των παρασιτοκτόνων	38
6.1.	Ανεπιθύμητες παρενέργειες των παρασιτοκτόνων στις μέλισσες.....	38
6.1.1.	Ανεπιθύμητες παρενέργειες από οργανοφωσφορικά.	40
6.1.2.	Ανεπιθύμητες παρενέργειες από νεονικοτινοειδή.....	42
6.1.3.	Συνδιαστικότητα coumaphos + imidacloprid.....	47
6.1.4.	Ανεπιθύμητες παρενέργειες ζιζανιοκτόνων ευρέως φάσματος (Glyphosate) στις μέλισσες	48
6.1.5.	Ανεπιθύμητες παρενέργειες Πυρεθροειδών.....	49
6.2.	Ανεπιθύμητες παρενέργειες στην υγεία του ανθρώπου (LD ₅₀) μέσω των προϊόντων των μελισσών	51
7.	Αποτελέσματα ανάλυσης μελιού εσπεριδοειδών (εντομοκτόνα, ακαρεοκτόνα, μυκητοκτόνα)	55
7.1.	Μέθοδοι ανάλυσης.....	55
7.2.	Τόπος δειγματοληψίας και δείγματα.....	56
7.3.	Αποτελέσματα αναλύσεων.....	58
7.3.1.	Δείγμα 1ο(πορτοκαλιάς)	58
7.3.2.	Δείγμα 2ο (λυγαριά –πορτοκαλιά)	60
8.	Συμπεράσματα	61
9.	Βιβλιογραφικές Αναφορές	63
9.1.	Ελληνική βιβλιογραφία.....	63
9.2.	Ξενογλώσση βιβλιογραφία.....	63
9.3.	Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία.....	65

1. Εισαγωγή

1.1. Ιστορικό και σκοπιμότητα της έρευνας.

Η έκταση που καταλαμβάνουν οι καλλιέργειες εσπεριδοειδών στην Ελλάδα υπολογίζονται σε 910 .000 στρέμματα (EU 2017) σε κύριες περιοχές εγκατάστασης και κατά φθίνουσα σειρά κατάταξης τους νομούς Αργολίδας, Άρτας, Λακωνίας, Χανίων, Αιτωλοακαρνανίας, Κορινθίας, Αχαΐας, Ηλείας, Μεσσηνίας, Πρέβεζας. Η συνολική παραγωγή από τα εσπεριδοειδή υπολογίζεται περί τους 1300 χιλιάδες τόνους (Πρωτοπαπαδάκης, 2016). Ένας σημαντικός αριθμός παραγόντων επηρεάζουν τον τελικό αριθμό των καρπών που θα μείνουν στο δέντρο μέχρι την συγκομιδή. Οι σημαντικότεροι από αυτούς είναι η επικονίαση και στην συνέχεια η γονιμοποίηση των ανθέων. Γενικά οι περισσότερες ποικιλίες εσπεριδοειδών αυτογονιμοποιούνται. Η καλύτερη επικονίαση μιας καλλιέργειας μπορεί να είναι πολύ σημαντική από οικονομικής πλευράς. Η μέλισσα ως κύριος επικοντιστής είναι το μέσο για να επιτευχθεί αυτή η διαδικασία. Η συνολική παραγωγή της Ελλάδας σε μελί τα έτη 2017 και 2018 υπολογίζεται σε 15.000 τόνους (EU 2017). Το 10% της παραγωγής αυτής και ανάλογα πάντοτε με τις επικρατούσες κλιματολογικές (κυρίως) συνθήκες είναι μελί που προέρχεται από εσπεριδοειδή. Είναι φανερό πως υπάρχει μια σχέση εξάρτησης μεταξύ των καλλιεργητών, που κατά την ανθοφορία των αγροκτημάτων τους επισκέπτεται η μέλισσα επιτυγχάνοντας μεγαλύτερες αποδόσεις και των μελισσοκόμων οι οποίοι περιμένουν να αναπτύξουν τα σμήνη τους, αλλά και να τα τρυγήσουν. Κατά την ανθοφορία των εσπεριδοειδών όπως και όλων των εντατικών καλλιεργειών υπάρχει το πρόβλημα των ψεκασμών και των ζιζανίων, για αυτό πρέπει να γίνει μια ρύθμιση τέτοια ώστε να υπάρχει συνεργασία μεταξύ μελισσοκόμων και καλλιεργητών (Χαριζάνης 1996). Είναι γεγονός και έχει προκαλέσει ανησυχία παγκοσμίως πως μια από τις πιθανές αιτίες της ξαφνικής ελάττωσης των πληθυσμών των μελισσών του είδους *A. mellifera* είναι η αλόγιστη χρήση φυτοφάρμακων. Είναι σημαντικό να γίνει αντιληπτό πως όσο οι καλλιεργητές δρουν με ορθή εφαρμογή των φυτοπροσταστατευτικών σκευασμάτων, όπως με τις αρχές της ολοκληρωμένης φυτοπροστασίας, αν δεν είναι δυνατό με τις αρχές τις βιολογικής, τότε ο κίνδυνος περιορίζεται.

1.2. Ερευνητικά ερωτήματα και στόχοι

Στην παρούσα εργασία μελετώνται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα που εφαρμόζονται εκτός κυψέλης και είναι δυνατό να έρθει σε επαφή η μέλισσα. Επίσης μελετάται η επίδραση που μπορεί να έχουν πάνω της τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, μεμονωμένα αλλά και σε επίπεδο σμήνους, δηλαδή αν οργανισμός που η υγεία του και η λειτουργία του εξαρτάται από την καλή λειτουργία κάθε μιας μέλισσας αλλά και το αντίστροφο.

Η βλάβη όμως που προκαλεί η έκθεση σε μια συγκεκριμένη συγκέντρωση μιας τοξικής ουσίας μπορεί να εξαρτάται από το επίπεδο ταυτόχρονης έκθεσης σε άλλες ενώσεις (αγροχημικές, περιβαλλοντικές), από τις μελισσοκομικές πρακτικές, τα επίπεδα των παθογόνων, την διατροφική κατάσταση του μελισσιού καθώς και άλλων παραγόντων (Reed M. Johnson, 2014)

Τα αποτελέσματα της σχέσης μελισσοκόμου-περιβάλλοντος-μέλισσας αντικατοπτρίζονται στην υγεία του μελισσιού, αλλά και στα προϊόντα της κυψέλης, δηλαδή το μελί, την γύρη, τον βασιλικό πολτό, την πρόπολη, το κερι.

Τέλος θα παρουσιαστούν αποτελέσματα αναλύσεων σε μελί που συλλέχθηκε από κυψέλες τοποθετημένες στην περιοχή του Μεσολογγίου κατά την ανθοφορία της πορτοκαλιάς και λυγαριάς το έτος 2018.

2. Παρασιτοκτόνα

2.1.Ορισμοί-χρήσεις στην γεωργία και κτηνοτροφία

Τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται για την προστασία των φυτών από τα φυτοπαράσιτα λέγονται φυτοπροστατευτικά προϊόντα (φ.π., plant protection products) ή φυτοφάρμακα (pesticides). Φυτοπροστατευτικό προϊόν είναι κάθε ουσία ή μίγμα ουσιών που έχει ως στόχο την παρεμπόδιση, την καταστροφή ή την απώθηση ενός φυτοπαράσιτου, καθώς και τη ρύθμιση της ανάπτυξης και εξέλιξης των φυτών. Έτσι τα φ.π. ανάλογα με το είδος του φυτοπαράσιτου που επηρεάζουν ή την δράση τους διακρίνονται σε μυκητοκτόνα (fungicides), βακτηριοκτόνα (bactericides), εντομοκτόνα (insecticides), ζιζανιοκτόνα

(herbicides), τρωκτικοκτόνα (rosenticides), κοχλιολειμακοκτόνα (molluscicides), απολυμαντικά(disinfectans) ή υποκαπνιστικά (fumigants), απωθητικά (repellents) κ.α. Στα φυτοπροστατευτικά προϊόντα υπάγονται επίσης και οι φυτορυθμιστικές ουσίες (plant growth regulators) ή φυτοορμόνες (plant hormones), (Ζιώγας & Μάρκογλου, 2010) που σε μικρές συγκεντρώσεις επηρεάζουν βασικές φυσιολογικές λειτουργίες των φυτών και χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της αύξησης και της ανάπτυξης τους. Επιπλέον στα φ.π. υπάγονται και τα βιοφυτοφάρμακα (biopesticides), που έχουν ως δραστικό συστατικό κάποιο μικροοργανισμό (μύκητες, βακτήρια, ιοί), καθώς και παρασιτοειδή και αρπακτικά των ζωικών εχθρών (Ζιώγας Β., 2010)

2.2. Τρόποι Εφαρμογής

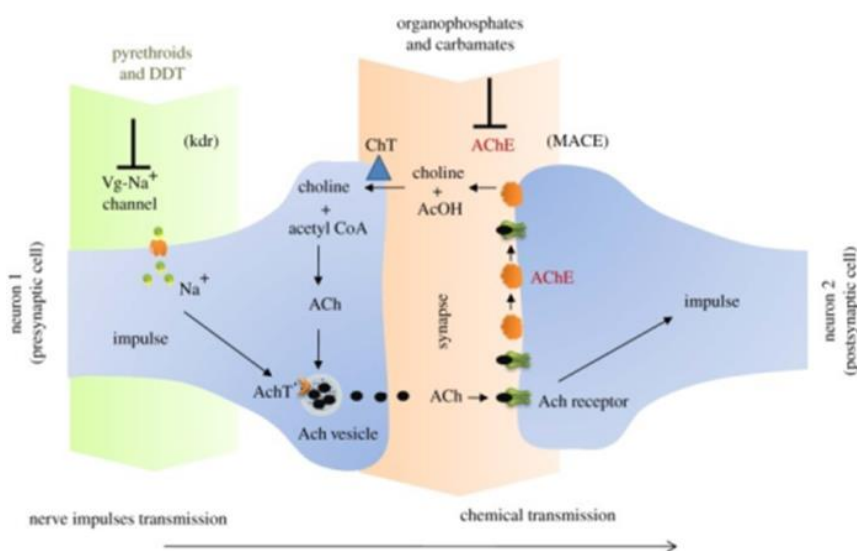
Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για επεμβάσεις είτε απευθείας πάνω στα φυτά, είτε στο έδαφος πριν ή μετά την σπορά ή την φύτευση, είτε στον σπόρο, είτε επί των συγκομισθέντων προϊόντων. Οι τρόποι εφαρμογής τους εξαρτώνται από το είδος του στοχευμένου φυτοπαράσιτου, τις φυσικοχημικές ιδιότητες της δραστικής ουσίας (π.χ. πτητικότητα, υδατοδιαλυτότητα, βαθμός αποδόμησης κ.α.), τη μορφή του σκευάσματος, την καλλιέργεια (είδος φυτού, ποικιλία, στάδιο ανάπτυξης κ.λπ.) και το διαθέσιμο μηχανολογικό εξοπλισμό.

Έτσι, η εφαρμογή ενός φυτοπροστατευτικού προϊόντος μπορεί να γίνει με ψεκασμούς ή επιπάσεις του φυλλώματος των φυτών, με ριζοπότισμα, διασπορά ή έγχυση στο έδαφος, με επενδύσεις σπόρων ή με υποκαπνισμό προϊόντων (Ζιώγας Β., 2010).

2.3. Μηχανισμοί δράσης των παρασιτοκτόνων

2.3.1. ¹ Οργανοφωσφορικά

Χαρακτηρίζονται από υψηλή εντομοκτόνο και ακαρεοκτόνο δράση, έχουν ευρύ φάσμα δράσης, μικρή υπολειμματική διάρκεια και σχετικά γρήγορη αποδόμηση σε μεταβολικά προϊόντα μη τοξικά για τον άνθρωπο. Τέλος η κίνηση στο περιβάλλον είναι πρακτικά αμελητέα, αφού προσροφώνται ισχυρά στα κολλοειδή του εδάφους. Δρούν στις χολινεργικές συνάψεις και προκαλούν μη αναστρέψιμη παρεμπόδιση του ενζύμου ακετυλοχολινεστεράση (AChE) (σχήμα 2.3.1.1). Η λίστα με τα κοινώς χρησιμοποιούμενα οργανοφωσφορικά φαίνεται στον πίνακα 2.3.1.1.



Σχήμα 2.3.1.1. Βιοχημικές τοποθεσίες στόχοι των συνθετικών εντομοκτόνων. Τα πυρεθροειδή και η DDT ασκούν το τοξικό τους αποτέλεσμα εμποδίζοντας τους διαύλους νατρίου με τάση, οι οποίοι γενικά παράγουν ταχείες ιδιότητες (kdr). Τα οργανοφωσφορικά (OP) και τα καρβαμικά εντομοκτόνα αναστέλλουν την ακετυλοχολινεστεράση (AChE), η οποία παίζει σημαντικό ρόλο στον τερματισμό των νευρικών παλμών. Η μειωμένη ευαισθησία της AChE ως αποτέλεσμα μιας γονιδιακής μετάλλαξης (MACE) προκαλεί αντίσταση στα εντομοκτόνα OP και carbamate. ACh, ακετυλοχολίνη. AchT, Ach μεταφορέας. AcOH, οξικό οξύ; ChT, μεταφορέας χολίνης. MACE, τροποποιημένη

¹ https://openi.nlm.nih.gov/detailedresult.php?img=PMC3538419_rstb20120429-g1&req=4

ακετυλοχολινεστεράση. Vg-Na + κανάλι, κανάλι νατρίου με τάση, kdr, αντοχή στο χτύπημα. (Jean-Philippe et al., 2013)

Πίνακας 2.3.1.1. Μια λίστα με τα κοινώς χρησιμοποιούμενα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα που έχουν καταχωριστεί από την υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής, συμπεριλαμβανομένων εκείνων των οποίων η χρήση περιορίζεται.

TABLE 1. A list of commonly used organophosphate insecticides registered by the Environmental Protection Agency of the United States of America, including ones whose use is restricted

Organophosphate insecticides	Organophosphate insecticides (con.)
Acephate	Isofenphos ^a
Azinphos-methyl ^a	Malathion
Bensulide	Methamidophos ^a
Chlorethoxyphos ^a	Methidathion ^a
Chlorpyrifos ^a	Mevinphos
Coumaphos ^a	Naled
Diazinon ^a	Phosmet
Dichlorvos	Profenofos ^a
Dicrotophos	Propetamphos
Dimethoate	Sulfotepp ^a
Disulfoton ^a	Sulprofos ^a
Ethion ^a	Tebupirimiphos
Ethoprop ^a	Temephos
Ethyl parathion ^a	Terbufos ^a
Fenamiphos ^a	Tetrachlorvinphos
Fenitrothion ^a	Tribufos
Fonofos ^a	Trichlorfon

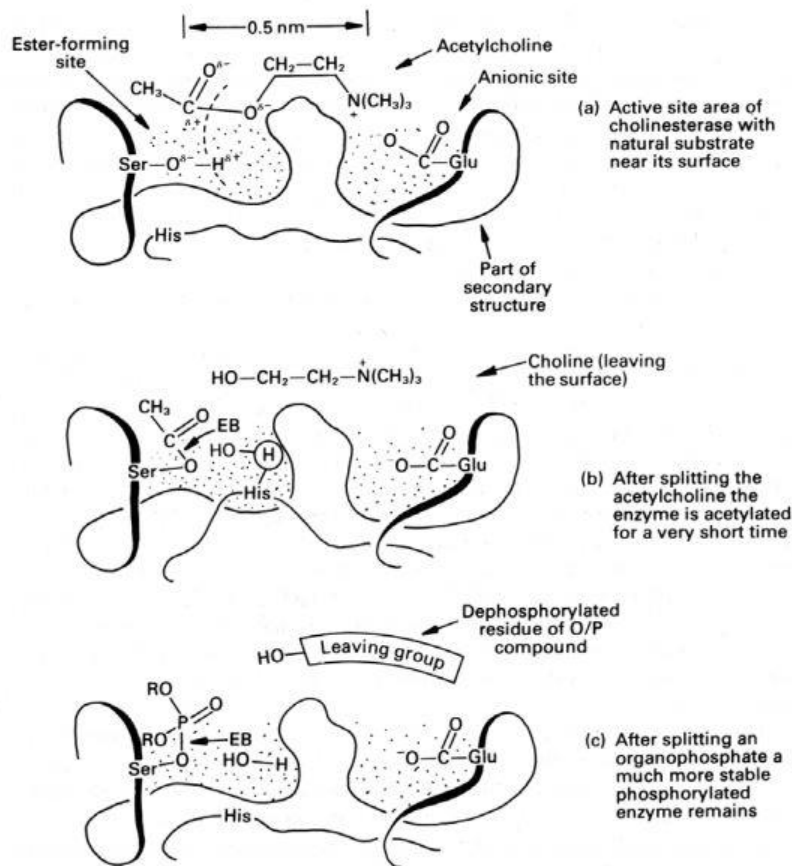
Source: Sullivan JB Jr., Blose J (2).

^a Use of this organophosphate is restricted by the Environmental Protection Agency of the United States (4).

2

Για τη δράση αυτή είναι απαραίτητη η ύπαρξη της ομάδας P=O στο μόριο των οργανοφωσφορικών. Όταν υπάρχει άλλη ομάδα, π.χ. P=S, πρέπει πρώτα να γίνει μετατροπή της ομάδας αυτής στο φυτό ή στο έντομο σε P=O.

² <https://www.scielosp.org/article/rpsp/2003.v14n3/171-185/>



Σχήμα 2.3.1.2. Μηχανισμός δράσης επί του ενζύμου της ακετυλοχολινεστεράσης.

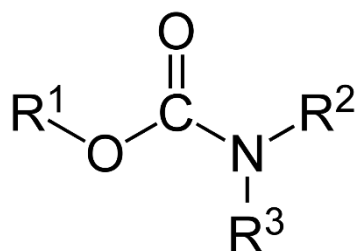
Η θέση δράσης αυτών των εντομοκτόνων είναι το νευρικό σύστημα των εντόμων. Τα νευρικά μηνύματα είναι ηλεκτρικά σήματα. Ένα τέτοιο σήμα, π.χ. στα νεύρα του ποδιού. Η μεταφορά του σήματος γίνεται με ένα νευροδιαβιβαστή την ακετυλοχολίνη (Σχήμα 2.3.1.2). Όταν το σήμα μεταφερθεί από το ένα κύτταρο στο άλλο, το ένζυμο ακετυλοχολινεστεράση, διασπά την ακετυλοχολίνη και ελευθερώνει τον υποδοχέα ώστε το σήμα να μεταφερθεί πιο πέρα. Αν αυτό δεν γίνει τότε οι νευρικές ίνες θα παραμείνουν συνέχεια φορτισμένες. Τόσο τα οργανοφωσφορικά όσο και τα καρβαμιδικά δεσμεύονται από την ακετυλοχολινεστεράση, εμποδίζοντας έτσι την δράση της. Αυτό προκαλεί διατάραξη της ισορροπίας του νευρικού συστήματος του εντόμου. Τα ορατά συμπτώματα είναι νευρικός υπερεθισμός του εντόμου, αναπηρία και τελικά επέρχεται ο θάνατος.

Παρόλο που και οι δύο ομάδες ουσιών δρουν δεσμεύοντας την ακετυλοχολινεστεράση, ακολουθούν όμως διαφορετικές μεταβολικές οδούς. Για αυτό παρουσιάζεται το φαινόμενο καρβαμιδικά εντομοκτόνα να είναι αποτελεσματικά σε πληθυσμούς εντόμων, που

παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στα οργανοφωσφορικά και το αντίθετο (Η Βιοχημική Δράση των Παρασιτοκτόνων, σημειώσεις αια.).

2.3.2. Καρβαμιδικά

Τα καρβαμιδικά εντομοκτόνα είναι παράγωγα της φυσοστιγμίνης (αλκαλοειδές με ισχυρή αντιχολινεστερασική δράση) που βρίσκεται στους καρπούς του φυτού *Physostigma venenosum* (κν. κύαμος του Celabar, ενδημικό φυτό της Δ. Αφρικής). Οι ιθαγενείς το χρησιμοποιούσαν για απονομή δικαιοσύνης



Σχήμα 2.3.2.1. Χημική δομή καρβαμιδικών

Το R² είναι ή βενζολική ή ετεροκυκλική ή παράγωγο οξίμης και διακρίνονται ανάλογα σε 3 κύριες υποομάδες:

- Τους αρωματικούς καρβαμιδικούς εστέρες
- Τους ετεροκυκλικούς
- Τα καρβαμιδικά παράγωγα οξιμών

Στην ομάδα των καρβαμιδικών εντομοκτόνων ανήκουν τα carbofuran και methiocarb. Το dimethoate που έχει και μία φωσφορική ομάδα και το vamidothion που έχει και έναν θειοεστέρα. Το πρώτο καρβαμιδικό εντομοκτόνο το carbaryl συντέθηκε το 1947 από την Ciba Geigy. Τα καρβαμιδικά εντομοκτόνα αποτελούν το 19% στο σύνολο των εντομοκτόνων.

Η ένωση των καρβαμιδικών με την χολινεστεράση δεν είναι σταθερή (όπως στα οργανοφωσφορικά) για αυτό είναι ευκολότερη η αντικατάστασή της από άλλες ενώσεις. Επίσης η παρεμπόδιση είναι αναστρέψιμη

Έχουν ευρύ φάσμα δράση, ενώ χαρακτηρίζονται από ακαρεοκτόνες ιδιότητες, διασυστηματική κίνηση, άμεση δράση στο νευρικό σύστημα και προκαλούν απότομη -

ταχεία πτώση των εντόμων (knock down effect), ιδιότητα που θυμίζει τις πυρεθρίνες. Τα περισσότερα έχουν υψηλή οξεία τοξικότητα για θηλαστικά τα ψάρια και τα πουλιά .

Τα καρβαμικά εντομοκτόνα περιέχουν την γενική δομή και μπορούν να ενταχθούν σε τρεις υποομάδες.

- Αρυλ Ν-μεθυλοκαρβαμικούς εστέρες φαινολών, όπως το carbaryl.
- Ν -μεθυλο και Ν - διμεθυλοκαρβαμικούς εστέρες ετεροκυκλικών φαινολών όπως το carbofuran.
- Οξυ και θειουδροξύ παράγωγα αλδεϋδών όπως το aldicarb.

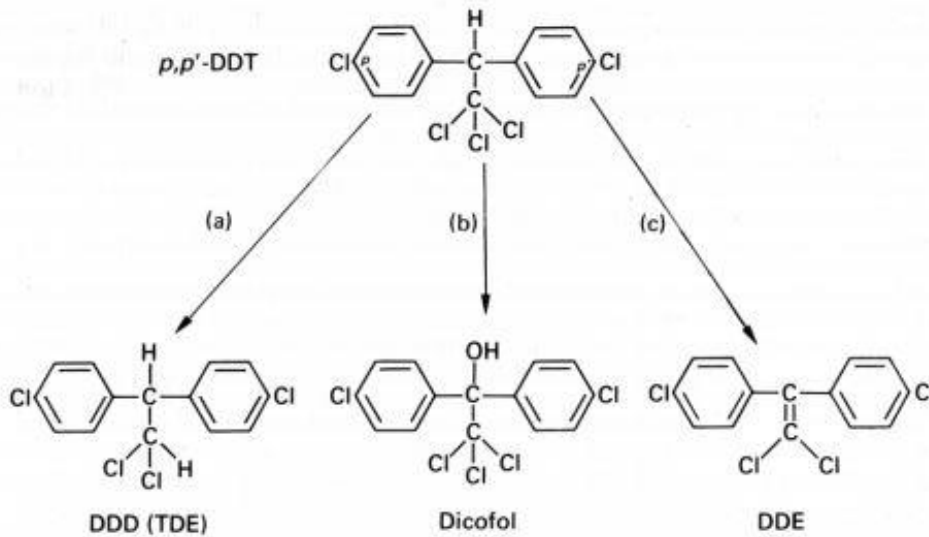
(Πατακιούτας, σημειώσεις φαρμακολογίας, ΤΕΙ Ηπείρου)

2.3.3. Οργανοχλωρινικά

Τα οργανοχλωρινικά εντομοκτόνα είναι νευροτοξικά. Το DDT και τα παράγωγα του επιδρούν στο περιφερειακό νευρικό σύστημα ενώ το (HCH), η αλδρίνη, κυρίως στο κεντρικό νευρικό σύστημα. Όταν ένα νεύρο δέχεται έναν ερεθισμό, μία ηλεκτρική διαφορά δυναμικού σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της αλλαγής της διαπερατότητας της νευρικής μεμβράνης στα ιόντα νατρίου, καλίου και ασβεστίου. Οι αλλαγές αυτές της διαπερατότητας γίνονται δια μέσου πρωτεϊνικών καναλιών ιόντων. Η δράση του DDT είναι στην αλληλεπίδραση του με το κανάλι (ΑΤΡάσες) ώστε αυτό να χάνει την ρυθμιστική του ικανότητα και να παραμένει πάντα ανοικτό με αποτέλεσμα την ανεξέλεγκτη διάχυση των ιόντων νατρίου

Ο μεταβολισμός του DDT (Σχήμα 2.3.3.1) είναι πολύ αργός και είναι διαφορετικός για διάφορους οργανισμούς. Γενικά τα οργανοχλωρινικά εντομοκτόνα παραμένουν στο χώμα μήνες ή και χρόνια

Η ομοιότητα του DDT και των παραγώγων του με γενετικές φερομόνες των θηλαστικών, όπως οιστρογόνο και ανδρογόνο το καθιστούν καρκινογόνο σε ιστούς όπου οι κυτταρικές λειτουργίες ελέγχονται από τις φερομόνες αυτές (γαλακτικοί ιστοί, γενετικά όργανα).



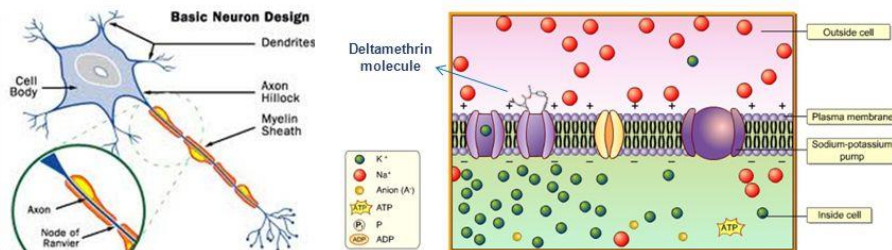
Σχήμα 2.3.3.1. Ο Μεταβολισμός του DDT α) αναγωγική αποχλωρίωση από το συκώτι με την δράση NADPH από νεκρούς ιστούς και μικροοργανισμούς β) οξείδωση από έντομα όπως η δροσόφιλα γ) απουδροχλωρίωση από τα περισσότερα έντομα, πτηνά και θηλαστικά.

2.3.4. Πυρεθροειδή

Τα φυσικά πυρεθροειδή είναι χημικές ενώσεις με ιδιότητες εντομοκτόνου που υπάρχουν στο φυτό *Chrysanthemum cinerariaefolium* που αναπτύσσεται στην Κένυα και την Τανζανία. Ο συνδυασμός της πρόκλησης αναισθησίας στα έντομα με την πολύ χαμηλή τοξικότητα τους κάνουν τα πυρεθροειδή ιδανικά οικιακά εντομοκτόνα παρ'ότι η αναισθησία στα έντομα δεν σημαίνει και θάνατο. Συνήθως χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με κάποιο άλλο εντομοκτόνο (οργανοφωσφορικό, καρβαμικό) για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα.

Artilin 3A Mate

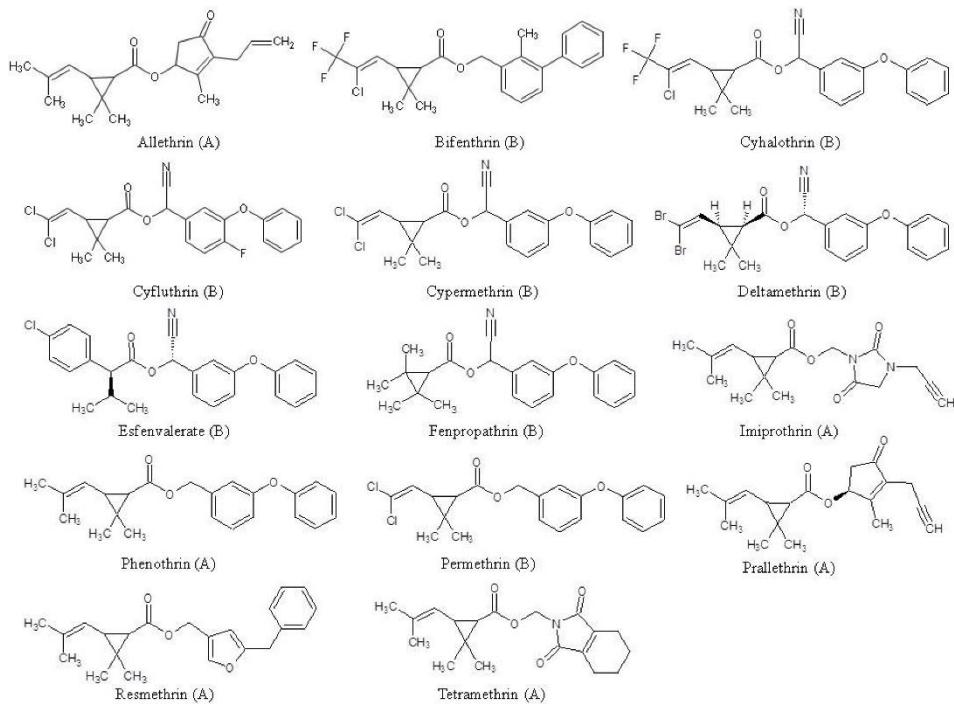
Pyrethroids



Pyrethroids act in the nervous system of the insects, opening the sodium channels, which enables the continuous entrance of sodium and potassium ions in the central nervous system cells. This leads to over excitation and consequent death.

Σχήμα 2.3.4.1. Μηχανισμός δράσης πυρεθροειδών

Οι πυρεθρίνες (Σχήμα 2.3.4.2) έχουν επίσης νευροτοξική δράση με μικρότερη χημική σταθερά σύνδεσης στους νευροϋποδοχείς από τις οργανοχλωρινικές αντίστοιχες ενώσεις. Τα φυσικά πυρεθροειδή προκαλούν πολλαπλές αντιδράσεις στο ερέθισμα ενώ τα α-κυανοπυρεθροειδή προκαλούν εμπόδια στην αγωγιμότητα. Και οι δύο περιπτώσεις όμως ανάγονται στην παρεμπόδιση των ιόντων νατρίου διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης.



3

Σχήμα 2.3.4.2. Χημική δομή δραστικών ουσιών πυρεθροειδών

2.3.5. Άλλα εντομοκτόνα φυτικής προέλευσης

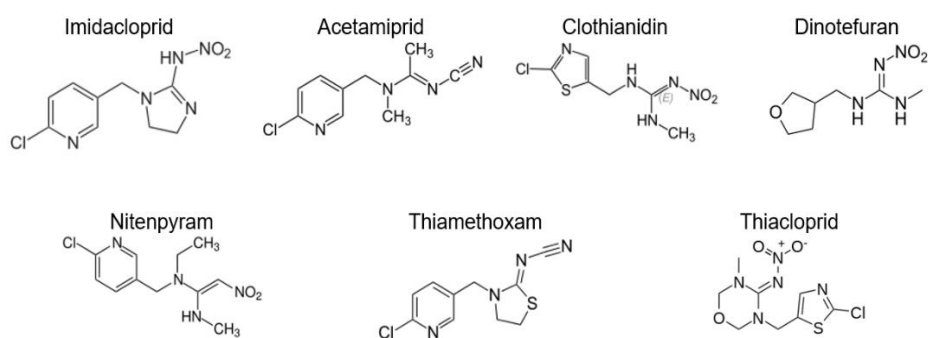
Εκτός από τα πυρεθροειδή και άλλα εντομοκτόνα προέρχονται από φυτά. Η νικοτίνη και η αναβασίνη είναι υγρά μεγάλου ιξώδους. Η δομή της νικοτίνης ανταγωνίζεται την ακετυλοχολίνη στους ακετυλοχολινικούς υποδοχείς με μεγάλη σταθερά δέσμευσης. Αυτό οφείλεται στην ομοιότητα από πλευράς απόστασης και φορτίου των δύο αζώτων της νικοτίνης με το εστερικό οξυγόνο και το θετικά φορτισμένο άζωτο της ακετυλοχολίνης. Τα ροτενόνια προκαλούν παράλυση παρεμποδίζοντας την μεταφορά ηλεκτρονίων στα μιτοχόνδρια που έμμεσα οδηγεί στην παρεμπόδιση της νευρικής αγωγιμότητας

³ <https://www.mdpi.com/1660-4601/9/8/2964>

2.3.5.1. Νεονικοτινοειδή ή Χλωρονικοτινίλια

Τα νεονικοτινοειδή (neonicotinoids) ή χλωρονικοτινίλια (chloronicotinyls) είναι νέα διασυστηματικά εντομοκτόνα που είναι αποτελεσματικά στην αντιμετώπιση ημιπτέρων, λεπιδοπτέρων, θυσανοπτέρων και κολεοπτέρων σε πολλές καλλιέργειες. Χρησιμοποιούνται σε επεμβάσεις φυλλώματος και σε επενδύσεις σπόρων.

Σήμερα στην ομάδα των νεονικοτινοειδών υπάγονται οι ενώσεις acetamiprid, clothianidin, dinotefuran, imidacloprid, nitenpyram, thiacloprid, thiamethoxam (Σχήμα 2.3.5.1).

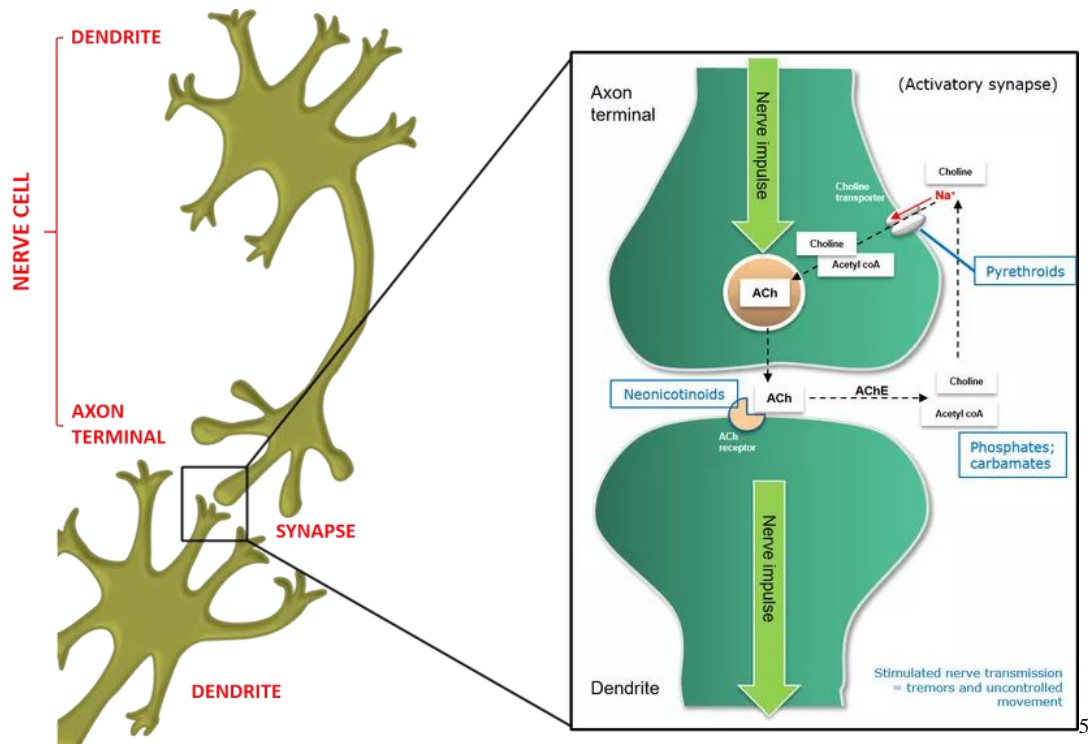


4

Σχήμα 2.3.5.1. Χημική δομή νεονικοτινοειδών

⁴ <https://www.chemicalsknowledgehub.com/article/agrochemicals/view/neonicotinoids-and-bees/>

Η δράση τους οφείλεται στη δέσμευση των μετασυναπτικών υποδοχέων (νικοτινικών) της ακετυλοχολίνης (acetylcholine antagonists) στο περιφερειακό σύστημα των εντόμων (Σχήμα 2.3.5.2).



Σχήμα 2.3.5.2. Μηχανισμός δράσης νεονικοτινοειδών

2.3.6. Ρυθμιστικοί παράγοντες της εξέλιξης στα έντομα (IGR)

2.3.6.1. Ακυλουρίες

Οι ακυλουρίες, ρυθμιστικοί παράγοντες της αύξησης των εντόμων έχουν μερικά ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που τις κάνουν κατάλληλες για ολοκληρωμένα σχέδια καταπολέμησης εντόμων. Το τοξικό τους αποτέλεσμα είναι ότι διακόπτουν την σύνθεση της χυτίνης, πολυσακχαρίτη απαραίτητου στα έντομα και κυρίως στα αρθρόποδα

Επειδή η χυτίνη (N-ακετυλογλυκοζαμίνη με β συνδέσεις στις θέσεις 1,4 του μονοσακχαρίτη) είναι βασικό συστατικό του εξωσκελετού (περίβλημα) του εντόμου σε κάθε έκδυση η παραγωγή της είναι βασικό στοιχείο στην κανονική διαμόρφωση του εντόμου. Η έλλειψη της μπορεί να προκαλέσει σωματικές δυσμορφίες κατά την διάρκεια του κύκλου ζωής του εντόμου. Επειδή κάτι αντίστοιχο δεν υπάρχει στα θηλαστικά η τοξικότητα τους είναι πολύ χαμηλή. Πολλές ερμηνείες δίνονται στην δράση της ακυλουρίας. Παρεμπόδιση της συνθετάσης της χυτίνης ή επιτάχυνση της διάσπασης της χυτίνης.

2.3.6.2. Μεθοπρένιο

Η πολύπλοκη φύση του κύκλου ζωής των εντόμων, με μεταμορφώσεις και εκδύσεις, απαιτεί την παρουσία διαφόρων φυσικών ρυθμιστικών αυξητικών παραγόντων. Οι αυξητικοί αυτοί παράγοντες μπορεί να είναι φυσικοί ή συνθετικοί, υποβοηθητικοί ή καταστροφικοί, αγωνιστικοί ή ανταγωνιστικοί. Μία τέτοια κατηγορία που μιμείται την νεανική φερομόνη, απαραίτητη για την αύξηση από το αυγό μέχρι τα πρώτα στάδια ανάπτυξης του εντόμου, είναι το μεθοπρένιο και το υδροπρένιο. Τέτοιες ουσίες έχουν πολύ εξειδικευμένη δράση αλλά δεν παρουσιάζουν καμμία εμφανή τοξικότητα.

2.3.7. Μυκητοκτόνα

Τα ιόντα χαλκού σε διάλυμα είναι τοξικά για κάθε οργανισμό. Τα μυκητοκτόνα που χρησιμοποιούνται στα φυλλώματα είναι αδιάλυτα στο νερό ώστε να αποφεύγετε η διείσδυση στο φυτό. Πολλά είναι ζελατινοειδή, και όπως η γέλη ξηραίνεται αυξάνεται η πιθανότητα να προσβληθούν οι σπόροι των μυκήτων.

2.3.7.1. Μη συστηματικά μυκητοκτόνα.

Είναι κυρίως γενικής χρήσης και χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες. Πολλά από αυτά αντιδρούν με χημικές ενώσεις θείου παρεμποδίζοντας τις ενεργές ομάδες σημαντικών ενζύμων.

2.3.7.2. Συστηματικά μυκητοκτόνα

Τα κύρια συστηματικά μυκητοκτόνα χωρίζονται σε ομάδες ανάλογα με την μοριακή δομή τους και τον τρόπο δράσης τους.

Η καρβοξίνη είναι μυκητοκτόνο που παρεμποδίζει την αναπνοή των ευαίσθητων μυκητοκτόνων. Δηλητηριασμένοι με καρβοξίνοι μύκητες είναι ανίκανοι να μεταβολίσουν την ακετόνη αλλά οξειδώνουν το μιτοχονδριακό NADH. Το ένζυμο στόχος της καρβοξίνης είναι η αφυδρογονάση του σαξινικού οξέος. Το ένζυμο αυτό που έχει προσθετικές ομάδες μία φλαβίνη και μία αίμη συμμετέχει στην μεταφορά ηλεκτρονίων. Οι καρβοξίνες αλληλεπιδρούν με υδρόφοβα αμινοξέα στο ενεργό κέντρο του ενζύμου με το συνένζυμο του όπου βρίσκονται σύμπλοκα σιδήρου και θείου που συνδέονται με κυστείνες. Έτσι το ενεργό κέντρο περιορίζεται και ο μηχανισμός δράσης αναστέλλεται.

Οι μορφολίνες ενεργούν ως παρεμποδιστές της σύνθεσης στερόλης όπως χοληστερόλης, λανοστερόλης. Η στερόλη προέρχεται από το ακέτυλο συνένζυμο Α. Αυτό μετατρέπεται σε μεβαλονικό οξύ και αυτό σε ισοπεντέλυλοπυροφωσφορικό. Με τον συνδυασμό έξι τέτοιων μορίων και την απώλεια των φωφορικών ομάδων δημιουργείται η γραμμική ακόρεστη ένωση, σκουαλένιο. Με την ανακατανομή των διπλών δεσμών και την κυκλοποίηση παράγεται η λανοστερόλη, η μητρική όλων των στεροειδών. Το τελικό προϊόν στους μύκητες είναι η εργοστερόλη. Τα δύο σημεία επίδρασης των μορφολινών είναι στην αναγωγή του διπλού δεσμού C14=C15 (θέση Α στο διάγραμμα) ή την παρεμπόδιση της ισομεράσης (θέση Α στο διάγραμμα) που ισομεριώνει την Φυκοστερόλη σε Επιστερόλη.

Αντίστοιχα οι τριαζόλες έχουν μυκητοκτόνο δράση επειδή παρεμβαίνουν στην σύνθεση των στερολών εμποδίζοντας τη C14 διμεθυλίωση από το κυτόχρωμα P450 με την αλληλεπίδραση τους με την ομάδα της αίμης.

2.3.8. Ζιζανιοκτόνα

Επιλεκτικά - Μη επιλεκτικά. Τα ζιζανιοκτόνα χρησιμοποιούνται στην γεωργία για την καταστροφή των ζιζανίων που ανταγωνίζονται την καλλιέργεια. Αυτό απαιτεί από το ζιζανιοκτόνο να είναι πολύ εξειδικευμένο ώστε να καταστρέφει μόνο το ζιζάνιο και όχι το καλλιεργούμενο φυτό. Με αυτή την ιδιότητα τους τα ζιζανιοκτόνα χαρακτηρίζονται ως επιλεκτικά ή μη επιλεκτικά. Τα μη επιλεκτικά καταστρέφουν αδιάκριτα τα φυτά όπου εφαρμόζονται, αλλά με την χρήση άλλων παραγόντων, όπως η χρονική στιγμή της εφαρμογής, ο τρόπος εφαρμογής και η δόση, μπορούν να δράσουν επιλεκτικά. Τα επιλεκτικά βασίζονται κυρίως σε μορφολογικά χαρακτηριστικά, π.χ. είδος φυλλώματος ή τύπος φυτού, χρονολογικές διαφορές ανάπτυξης (τα ζιζάνια είναι συνήθως επιφανειακά φυτά και αναπτύσσονται πιο γρήγορα), τοπολογικά χαρακτηριστικά (ύψος ή θέση φυτού) και λιγότερο σε βιοχημικές διαφορές (π.χ η έλλειψη β-οξειδάσης κάνει μερικά λαχανικά να αντέχουν την δράση κάποιων ζιζανιοκτόνων) ή γενετικά χαρακτηριστικά.

Η ταξινόμηση των ζιζανιοκτόνων.

- Ομάδα 1. Εφαρμογή στο φύλλωμα.
- Τύπος Α Καταστρέφει κάθε φύλλωμα εκτός εάν εφαρμόζεται με έλεγχο της κατευθυνσης.
- Τύπος Β Καταστρέφει τα πλατύφυλλα ζιζάνια σε σιτηρά και γρασίδι
- Τύπος Γ Καταστρέφει το γρασίδι
- Τύπος Δ Καταστρέφει το γρασίδι σε σιτηρά
- Τύπος Ε Καταστρέφει τα πλατύφυλλα ζιζάνια σε καλλιέργειες δικοτυλήδων φυτών
- Ομάδα 2. Δράση στο φύλλωμα και το έδαφος σε νεαρά ζιζάνια.
- Τύπος Α Παρεμποδιστές της φωτοσύνθεσης
- Τύπος Β Ζιζανιοκτόνα του επιδρούν στην κυτταροδιαίρεση
- Τύπος Γ Ουσίες που καταστρέφουν την μεμβρανική δομή και λειτουργία

- Ομάδα 3. Δράση στο έδαφος, συχνά με ανάμιξη με το χώμα.
- Τύπος Α Ουσίες που διακόπτουν τον μεταβολισμό των λιπαρών οξέων
- Τύπος Β Ζιζανιοκτόνα που διακόπτουν την αύξηση του μεριστώματος

(σημειώσεις Biotech aua,.)

3. Τοξικές μελισσών

3.1. Τρόποι έκθεσης των μελισσών στα παρασιτοκτόνα

Όταν ψεκάσουμε, σκονίσουμε ή με άλλο τρόπο εφαρμόσουμε ένα εντομοκτόνο σε κάποιο χώρο όπως σε φυτά, σε ζώα, στο έδαφος, σε τοιχώματα κτιρίων, σε γλυκό νερό ή αλλού, ένα μέρος του εντομοκτόνου έρχεται σε επαφή με το σώμα του εντόμου, κατά την εφαρμογή. Ένα μέρος αποτίθεται στην επιφάνεια, φυτική ή άλλη, που επιθυμούμε να καλύψουμε και ένα μέρος πηγαίνει εκτός στόχου. Το εκτός στόχου ποσοστό όταν ψεκάσουμε ή σκονίζουμε τα φυτά μπορεί να είναι πολύ μεγάλο. Το έντομο, βαδίζοντας, έρποντας ή και απλώς ιστάμενο στην ψεκασθείσα επιφάνεια, δέχεται στο δερμάτιό του εντομοκτόνο και αν φάει φυτικό ιστό, εισάγει το εντομοκτόνο στον πεπτικό του σωλήνα. Αν το εντομοκτόνο είναι πολύ πτητικό ή σε αέρια κατάσταση θα μπει στο σώμα του εντόμου κυρίως με τον εισπνεόμενο αέρα. Συνεπώς, τα εντομοκτόνα μπαίνουν στο σώμα του εντόμου, δια του δερματίου (τα πλείστα οργανικά), δια του στόματος ή δια αναπνευστικού συστήματος. Έχουμε, λοιπόν, απόθεση του εντομοκτόνου (πάνω στο έντομο και στο υπόστρωμα που βαδίζει), είσοδο του στο σώμα του εντόμου με μια ή περισσότερες από τις ανωτέρω οδούς, μετακίνηση του μέσα στο σώμα του εντόμου και προσβολή του στόχου δηλαδή του ευπαθούς στο εντομοκτόνο ιστού ή του ενζύμου, στην οποία προσβολή οφείλεται η τοξική δράση του. Από την είσοδό του στο σώμα ως την προσβολή του στόχου, ένα ποσοστό του εντομοκτόνου μεταβολίζεται, συνήθως προς λιγότερο τοξικές ή μη τοξικές ουσίες, οι οποίες τελικά απεκκρίνονται. Ορισμένα εντομοκτόνα μεταβολίζονται προς περισσότερο τοξικές ουσίες δηλαδή ενεργοποιούνται, και αφού προσβάλουν το στόχο απενεργοποιούνται και απεκκρίνονται. Ορισμένα εντομοκτόνα, που ονομάζονται αθροιστικά αντί να απεκκρίνονται συσσωρεύονται στο λιπόσωμα και ορισμένους άλλους ιστούς χωρίς να αποδομηθούν. Η ποσότητα του εντομοκτόνου που εισέρχεται στο σώμα του εντόμου, η ποσότητα που αποτίθεται σε μη ευπαθείς ιστούς, η

ποσότητα που αποδομείται και η ποσότητα που απεκκρίνεται στη μονάδα του χρόνου, καθορίζουν τη ποσότητα που είναι διαθέσιμη για να προσβάλει το στόχο και να σκοτώσει ή όχι το έντομο (Τζανακάκης, 1995).

3.2. Τρόποι εισόδου στα προϊόντα των μελισσών

Δυο είναι οι τρόποι ρύπανσης του μελιού από τις διάφορες δραστικές ουσίες. Ο πρώτος είναι ο άμεσος τρόπος, που είναι ο πιο επίφοβος και αφορά στα κτηνιατρικά φάρμακα που χρησιμοποιεί εντός της κυψέλης ο ίδιος ο μελισσοκόμος. Ο δεύτερος, ο έμμεσος τρόπος, έγκειται στη μεταφορά των διαφόρων φυτοπροστατευτικών και μη ουσιών από τις ίδιες τις μέλισσες κατά τη συλλογή νέκταρος, μελιτώματος, νερού και γύρης (Karazafiris et al, 2011).

Οι συλλέκτριες μέλισσες μπορούν να πετάξουν 2-5 μίλια (3.2-8 χλμ.) από την αποικία τους προς οποιαδήποτε κατεύθυνση (Winston, 1987). Έτσι, μια αποικία μπορεί να καλύψει μια περιοχή μέχρι 201 τετραγωνικά χλμ. Παρά τη μεγάλη δυνατή περιοχή καλλιέργειας, οι μέλισσες τείνουν να συλλέγουν πλούσιες σε θρεπτικά συστατικά και άφθονες πηγές τροφίμων που βρίσκονται πλησιέστερα στην κυψέλη. Οι μέλισσες συνήθως τρέφονται κατά τη διάρκεια της ημέρας όταν οι θερμοκρασίες υπερβαίνουν τους 12,8 ° C και μειώνουν τη δραστηριότητά τους κατά την αυγή, το σούρουπο και τον καιρό. Αναζητούν το νέκταρ και τη γύρη και συλλέγουν ακόμη και νερό από πηγές κοντά στις αποικίες τους (Ellis et al., 2014).

Διαφορετικές κυψέλες στην ίδια θέση μπορούν να επισκέπτονται διαφορετικές πηγές τροφής. Ως αποτέλεσμα, η έκθεση κυψελών σε περιβαλλοντικές τοξίνες μπορεί να ποικίλει ανάλογα με την κυψέλη, ανάλογα με την πηγή συλλογής και τα κατάλοιπα φυτοφαρμάκων που μπορεί να περιέχει. Κατά τη διάρκεια αυτών των ωρών συλλογής και σε αυτά τα σημεία επαφής (φύλλωμα, γύρη, νέκταρ, νερό και πρόπολη), οι μέλισσες είναι πιθανότατα εκτεθειμένες σε φυτοφάρμακα και άλλες περιβαλλοντικές τοξίνες που υπάρχουν στην περιοχή διατροφής τους. Συνεπώς, οι επιφάνειες των φύλλων, τα εδάφη και η εκτεθειμένη γύρη ή/και νέκταρ που έχουν λάβει άμεσο ψεκάσμο, ξεσκόνισμα ή άλλη άμεση εφαρμογή ή παρασυρόμενο παρασιτοκτόνο παρέχουν μια άμεση οδό έκθεσης σε μέλισσες ή καλλιέργειες. Τα συστηματικά παρασιτοκτόνα, τα οποία μπορούν να εφαρμοστούν μέσω επεξεργασίας εδάφους, επεξεργασίας σπόρων, άμεσης έγχυσης ή εφαρμογών φυλλώματος, μεταφέρονται εντός των επεξεργασμένων φυτών και μπορούν να εκφράζονται στο νέκταρ,

τη γύρη ή διάφορους φυτικούς ιστούς. Οι μέλισσες μπορούν να επηρεαστούν από τα φυτοφάρμακα εκτός της κυψέλης με οξύ τρόπο (πεθαίνουν από τοξική έκθεση πριν επιστρέψουν στη φωλιά) ή χρόνια (μεταφέρουν τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων πίσω στη φωλιά όπου τα υπολείμματα μπορεί να προκαλέσουν μακροχρόνιες, υποθανατηφόρες επιδράσεις). Η έκθεση σε ορισμένα εντομοκτόνα μπορεί να μην έχει επιζήμιες επιπτώσεις σε όλες τις μέλισσες (Ellis et al., 2014).

Αρχικά υποστηρίχθηκε από πολλούς ερευνητές ότι η μεταφορά φυτοπροστατευτικών ουσιών από τον αγρό στην κυψέλη αποφεύγεται με διάφορους τρόπους. Ο κυριότερος από αυτούς είναι ο θάνατος της μέλισσας πριν προλάβει να μεταφέρει το νέκταρ ή τη γύρη και κατά συνέπεια η αποτροπή της εισόδου σημαντικών ποσοτήτων φαρμάκων στην κυψέλη. Εξάλλου, διατυπώθηκε η θεωρία ότι οι μέλισσες «φρουροί» αντιλαμβάνονται την τοξικότητα του φορτίου της κάθε συλλέκτριας και απαγορεύουν την είσοδο της, προστατεύοντας ταυτόχρονα το αποθηκευμένο μέλι. Τέλος, σύμφωνα με κάποιους ερευνητές, σε περίπτωση που το ρυπασμένο νέκταρ περάσει στην κυψέλη, οι οικιακές μέλισσες δεν το επεξεργάζονται περαιτέρω (Johansen & Mayer, 1990).

Σε αντίθεση με τα παραπάνω διαπιστώθηκε ότι οι μέλισσες μπορούν να μεταφέρουν στην κυψέλη συγκεντρώσεις φαρμάκων μέχρι 25 φορές μεγαλύτερες από τη θανατηφόρο για τις ίδιες δόση (Jaycox, 1964) Ο κύριος όγκος των εργασιών που δημοσιεύτηκαν σχετικά με μεταφορά υπολειμμάτων από το περιβάλλον στην κυψέλη, αφορά σε βαρέα μέταλλα και φυτοπροστατευτικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στις διάφορες καλλιέργειες (Karazafiris et al., 2011).

3.3.Γενικά συμπτώματα τοξίκωσης στις μέλισσες

Στις περιπτώσεις δηλητηριάσεων από την χρήση φυτοφαρμάκων το πιο σαφές σύμπτωμα είναι οι σωροί από νεκρές συλλέκτριες μέλισσες μπρόστα στις εισόδους όλων των κυψελών του μελισσοκομείου. Συμβαίνει κάποτε να μειώνονται ξαφνικά ο πληθυσμός του μελισσιού στη διάρκεια της βλαστικής περιόδου, χωρίς κατ' ανάγκη να υπάρχουν και νεκρές μέλισσες μπροστά στις κυψέλες. Ταυτόχρονα ο μελιτοθάλαμος έχει σημαντικά έως πολλά αποθέματα μελιού. Ως πιο πιθανή αιτία αυτού του φαινομένου είναι κάποιο εντομοκτόνο, συνήθως πολύ τοξικό, το οποίο ψεκάστηκε στην περιοχή συλλογής τροφής των μελισσών. Οι μέλισσες πεθαίνουν ακαριαία στους αγρούς λόγω της μεγάλης τοξικότητας του φαρμάκου. Τυπικό σύμπτωμα δηλητηριάσεων από σχετικά ήπια

εντομοκτόνα είναι η περιορισμένη εξυγιαντική συμπεριφορά των μελισσών. Επιπλέον οι μέλισσες γίνονται στις περισσότερες περιπτώσεις αυτές περισσότερο ευερέθιστες, ώστε όταν ανοιχτεί η κυψέλη πετούν κατευθείαν στο κεφάλι του μελισσοκόμου. Τέλος ορισμένα είδη εντομοκτόνων (τα καρβαμιδικά) μπορεί να προκαλέσουν πιο συχνά από ότι άλλα τη διακοπή της ωοτοκίας της βασίλισσας. Τότε οι μέλισσες κατασκευάζουν βασιλικά κελιά αντικατάστασης (Υφαντίδης, 2005).

Εκτός από τις συλλέκτριες μέλισσες, που έρχονται σε άμεση επαφή με τα ψεκαζόμενα εντομοκτόνα, δηλητηριάζονται και οι οικιακές μέλισσες, καθώς και ο γόνος. στις περιπτώσεις αυτές η δηλητηρίαση προκαλείται κυρίως από την γύρη, στην οποία ενσωματώνεται η εντομοκτόνος ουσία .Είναι δυνατόν η γυρεοσυλλέκτρια μέλισσα να πεθάνει κατά την επιστροφή της στην κυψέλη, όμως δεν είναι σπάνιο-αυτή να προλάβει να αποθέσει το δηλητηριασμένο φορτίο της (γύρη) στα κελιά των κηρηθρών. Το φάρμακο στην περίπτωση αυτή δεν έχει ακαριαία δράση, είτε διότι είναι περιορισμένης τοξικότητας, είτε διότι είναι καμουφλαρισμένο μέσα σε μικροκάψουλες, από αδρανές υλικό (ζελατίνη). Εντομοκτόνα της τελευταίας περίπτωσης είναι για παράδειγμα το μεθυλοπαραθείο (Pencap-M), το διαζινό (Knox out), πυρεθρίνες (Sectrol) κ.λ.π. (Υφαντίδης, 2005).

4. Παρασιτοκτόνα στα εσπεριδοειδή

4.1.Εχθροί εσπεριδοειδών (έντομα)

Τα έντομα επηρεάζουν την υγεία του φυτού και στην συνέχεια την ποιότητα και την ποσότητα των προϊόντων του, δρώντας σε όλα τα όργανα του υπέργειου ή υπόγειου τμήματος τους. Η εφαρμογή της φυτοπροστασίας είναι μια οικονομική δραστηριότητα του ανθρώπου , η οποία τείνει στην λήψη του μέγιστου δυνατού οικονομικού αποτελέσματος ενώ παράλληλα δεν πρέπει να επηρεάζει αρνητικά το περιβάλλον (οικοσύστημα) (Ναβροζίδης-Ανδρεάδης, 2012)

Ειδικότερα στα εσπεριδοειδή τα έντομα που θεωρούνται ως εχθροί και χρήζουν καταπολέμησης αναφέρονται στα σχήματα 4.1.1, 4.1.2 και 4.1.3 (Μαντζούκας, 2018).

Έντομα (1)

- *Toxoptera aurantii* Aphididae Homoptera-Hemiptera (μαύρη αφίδα)
 - *Aphis spiraeicola* Aphididae Homoptera-Hemiptera (πράσινη αφίδα)
- } Αφίδες
- *Pseudococcus* (= *Planococcus*) *citri* Pseudococcidae Homoptera-Hemiptera
 - *Aonidiella aurantii* Diaspididae Homoptera-Hemiptera (κόκκινη ψώρα εσπεριδοειδών)
 - *Chrysomphalus dictyospermi* Diaspididae Homoptera-Hemiptera (κόκκινη ψώρα εσπεριδοειδών)
 - *Lepidosaphes beckii* Diaspididae Homoptera-Hemiptera (ποικιλόφορη ψώρα εσπεριδοειδών)
 - *Aspidiotus nerii* Diaspididae Homoptera-Hemiptera (Ελιά)
 - *Parlatoria ziziphi* Diaspididae Homoptera-Hemiptera
 - *Ceroplastes rusci* & *C. sinencis* Diaspididae Homoptera-Hemiptera
 - *Saissetia oleae* Lecaniidae Homoptera-Hemiptera (Ελιά)
 - *Peryceria* (= *Icerya*) *purchasi* Margarodidae Homoptera-Hemiptera (ψώρα εσπεριδοειδών)
 - *Coccus hesperidum* & *C. pseudomagnoliarum* Coccidae Homoptera-Hemiptera
- } Κοκκοειδή

Έρπουσα νύμφη και ακμαίο άρρην είναι τα κινητά άτομα στα κοκκοειδή

2

Σχήμα 4.1.1

Έντομα (2)

- *Aleurothrixus floccosus* Aleurodidae Homoptera-Hemiptera
 - *Dialeurodes citri* Aleurodidae Homoptera-Hemiptera
 - *Parabemisia myricae* Aleurodidae Homoptera-Hemiptera
- } Αλευρώδεις
- *Phyllocnistis citrella* Gracillaridae Lepidoptera (φυλλοκνίστης)
 - *Prays citri* Hyponomeutidae Lepidoptera (υπονομευτής εσπεριδοειδών)
 - *Ceratitis capitata* Tephritidae Diptera (μύγα της μεσογείου)
 - Θρίπες: *Heliethrips haemorrhoidalis*, *Thrips urticae*, *Pezothrips keylannus* Thripidae Thysanoptera

3

Σχήμα 4.1.2

ΕΝΤΟΜΑ ΕΣΠΕΡΙΔΟΕΙΔΩΝ

• Κύριοι εχθροί

Ceratitis capitata (Diptera: Tephritidae):

μύγα της Μεσογείου

Hemiptera: Diaspididae:

διάφορα (σκληρά) κοκκοειδή

• Δευτερεύοντες εχθροί

Διάφορα κοκκοειδή

Διάφορα είδη αφίδων

Paleurothrixus floccosus (Hemiptera: Aleyrodidae):

εριώδης αλευρώδης

Phyllocnistis citrella (Lepidoptera: Gracillariidae):

φυλλοκνίστης

Prays citri (Lepidoptera: Yponomeutidae)

ανθοτρήτης των εσπεριδοειδών

Σχήμα 4.1.3

4.2.Εγκεκριμένα φάρμακα που χρησιμοποιούνται στην καλλιέργεια των εσπεριδοειδών

Οι μέλισσες ως έντομα και λόγω των επισκέψεων της στα άνθη ή τα μελιτώματα των φυτών για λόγους διατροφής - δυστυχώς χωρίς να είναι αυτές ο στόχος - πολλές φορές υφίστανται τις επιπτώσεις των φυτοπροστατευτικών ουσιών.

Οι πίνακες 4.2.1, 4.2.2 και 4.2.3, περιέχουν πληροφορίες σχετικά με τις εγκεκριμένες φυτοπροστατευτικές δραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για τις καλλιέργειες εσπεριδοειδών στην Ελλάδα, τον τρόπο εισόδου στο έντομο, την χημική ομάδα της δραστικής ουσίας, τον αριθμό επεμβάσεων και την τελευταία επέμβαση πριν την συγκομιδή ανά έντομο στόχο.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ & ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΓΕΝΙΚΗ ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ & ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΟΥ ΚΕΝΤΡΟΥ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΦΥΤΩΝ
ΠΟΙΟΤΙΚΟΥ & ΦΥΤΟΓΕΙΟΝΟΜΙΚΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥ ΑΧΑΪΑΣ
Πληρ.: Δρ. Γεωργιος Χρ. Λυκοκανέλλος
Τηλ.: 2610- 271.959
E-mail: glykokanellos@minagric.gr

Γεωργικές Προειδοποιήσεις

Να κρατηθεί σε αρχείο

Τηλ. Κέντρο Δηλητηριάσεων: 210-77.93.777

Πάτρα, Μάιος 2018

Φυτοπροστατευτικά προϊόντα (έντομοκτόνα – ακαρεοκτόνα- έντομοελκυστικά) με έγκριση στην καλλιέργεια των εσπεριδοειδών

Εγγυημένη Σύνθεση	ΟΜΑΔΑ ΔΡΑΣΗΣ - I.R.A.C	ΛΕΚΑΝΙΟ	ΚΗΡΟΠΛΑΣΤΗΣ	ΨΕΥΔΟΚΟΚΚΟΣ	ΙΣΕΡΙΑ	ΠΑΡΑΛΟΡΙΑ	ΚΟΚΚΙΝΗ ΨΩΡΑ	ΜΥΤΙΛΟΜΟΡΦΗ ΨΩΡΑ	ΑΣΠΙΔΙΟΤΟΣ	ΑΛΕΥΡΟΔΕΙΣ	ΑΦΙΔΕΙΣ	ΚΟΚΚΙΝΟΣ ΤΕΤΡΑΝΥΧΟΣ	ΚΙΤΡΙΝΟΣ ΤΕΤΡΑΝΥΧΟΣ	ΑΚΑΡΕΑ	ΜΥΓΑ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ	ΑΝΘΩΡΗΤΗΣ	ΦΥΛΟΚΗΤΗΣ	ΘΡΙΠΕΣ	Τρόπος Δράσης	Χημική Ομάδα	Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο / μεσοδιάστημα εφαρμογής (ημέρες)	Τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή (Ημέρες)	Παρατηρήσεις
abamectin (αμπαμεκτίν)	6											*	*	*					Ε, Στ	Αβερμεκτίνη	(1-3)* / 7-10*	10	*= Προσοχή στην έγκριση / σκεύασμα
azadirachtin A (αζαντιρακτίν)	-	*					*		*	*			φ						Ε, Στ	Εκχύλισμα από σπόρους τροπικού φυτού -δέντρο του Νήμι	3 / 7-10 *	7	*= Προσοχή στην έγκριση / σκεύασμα. φ = Δευτερεύουσα δράση Φυτώρια
acetamiprid (ακεταμιπρίν)	4A									*								*	Ε, Στ	Νεονικοτινοειδών	2 1	- 14	
acequinacyl (ασεκουινασίλ)	20B									*	*								Ε	παρ. ναφθοκινόνης	1	28	Μόνο: (Πορτοκάλια, Μανταρίνια)
bacillus thuringiensis (βάκιλλος θουρινγιάς)	11B													*					Στ	(B)	2		
beauveria bassiana (μποβέρια μασσιάννα)	-													*					Ε	(B)	5	-	Μόνο: (Μανταρίνια)
bifenazate (μπιφенаζέιτ)	20D									*	*								Ε	Καρβαδιδικά	1	14	
clofentezine (κλοφεντεζίν)	10A									*	*								Ε	Τετραζίνες	1	21	
chlorantipiprole (χλωράντιπυρόλ)	28																*		Ε, Στ	Ανθρανιλικών διαμιδίων	2	-	Μόνο: (σε νεαρά, μη παραγωγικά ακόμα δέντρα) Να μη χρησιμοποιείται την περίοδο της άνθησης
chlorpyrifos (χλωρυπυριφός)	1A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*				*		*	*	Ε, Στ, Ατ	Οργανοφωσφορικά	(1-2) / 15	30	
chlorpyrifos – methyl (χλωρυπυριφός μεθύλ)	1A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*				*		*	*	Ε, Στ, Ατ	Οργανοφωσφορικά	2	21	
deltamethrin (δελταμεθρίν)	3A	*					*	*	*	*	*			*					Ε, Στ	Πυρεθρινοειδή	1 *	30 *	*= Προσοχή στην έγκριση / σκεύασμα – (Ανακλήσεις)
														*					Πανίδες	προσελκυστικές παγ	1	-	Δολωματική εφαρμογή

ΠΡΟΣΟΧΗ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΔΡΕΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΣΚΕΥΑΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΙΣ ΙΣΧΥΟΥΣΕΣ ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΕΣ ΕΙΣΚΡΕΣΕΩΝ / ΑΝΑΚΛΗΣΕΩΝ

Σελ. 1 από 3

Πίνακας 4.2.1. Εγκεκριμένα φάρμακα που χρησιμοποιούνται στα εσπεριδοειδή, δραστική ουσία, επαναλήψεις εφαρμογών, τελευταία επέμβαση πριν την συγκομιδή κ.α.

Φυτοπροστατευτικά προϊόντα (εντομοκτόνα – ακαρεοκτόνα- εντομοελκυστικά) με έγκριση στην καλλιέργεια των εσπεριδοειδών

Εγγυημένη Σύθεση	ΟΜΑΔΑ ΔΡΑΣΗΣ - I.R.A.C.	ΚΗΡΟΠΛΑΣΤΗΣ	ΨΕΥΔΟΚΟΚΚΟΣ	ΠΕΡΙΑ	ΠΑΡΛΑΤΟΡΙΑ	ΚΟΚΚΙΝΗ ΨΩΡΑ	ΜΥΤΙΠΟΜΟΡΦΗ ΨΩΡΑ	ΑΣΠΙΔΙΟΣ	ΑΛΕΥΡΩΔΕΙΣ	ΑΦΙΔΕΣ	ΚΟΚΚΙΝΟΣ ΤΕΤΡΑΝΥΧΟΣ	ΚΙΤΡΙΝΟΣ ΤΕΤΡΑΝΥΧΟΣ	ΑΚΑΡΕΑ	ΜΥΤΑ ΜΕΛΟΙΔΟΥ	ΑΝΘΩΤΡΗΤΗΣ	ΦΥΛΛΟΚΗΤΗΣ	ΘΡΠΠΕΣ	Εποαφής, Στοιμάου, Ατμών	Χημική Ομάδα	Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο / μεσοδιάστημα εφαρμογής (ημέρες)	Τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή (Ημέρες)	Παρατηρήσεις	
																							Τρόπος Δράσης
dimethoate (νιμεθοείτ)	1B									*								Ε, Στ	Οργανοφωσφορικά	2	120		
ετοαζολ (ετοαζόλ)	10B										*	*							Ε	Οξαζολίνες	1	14	
fatty acid potassium salt (Άλατα Καλίου Λιπ. Οξέων)	-	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	Ε	(Άλατα Καλίου λιπαρών οξέων)	4	-	
fenoxycarb (φenoξικάρμπ)	7B	*	*																	Καρβαμικό	1	45	
fenpyroximate (φενπυρόξιμείτ)	21A										*								Ε, Στ	Πυραζόλες	1	14	
flonicamid (φλονικαμίντ)	29										*								Ε, Στ	Πυριδινοκαρβα - ξαμιδίων	2	60	
heptiazox (επτιαζόξ)	10A										*	*							Ε, Στ	καρβοξαμίδια	1	14	
hydrolysed proteins (Υδρολυμένες πρωτεΐνες)	-													*					Παγίδες	προσελκυστικές παγίδες	-	-	Δολωματική εφαρμογή
imidacloprid (μιντακλοπρίντ)	4A								*							*			Ε, Στ	Νεονικονοειδών	2 / 20-30	21	
lambda-cyhalothrin (λάμδα κυαλοθρίν)	3A								*				*						Ε, Στ	Πυρεθρινοειδή	2-3 / 7	7	
malathion (μαλάθειo)	-													*					Ε, Στ, Ατ	Οργανοφωσφορικά	3 / 10	7	
methoxyfenozide (μεθόξι φenoζάίντ)	18																*		Ε, Στ	Διακυλυδραζινών	2	14	Μόνο: (Πορτοκάλια, Μανταρίνια)
milbemectin (μιλμπεκτιν)	-										*	*					*		Ε, Στ	μίγματα προϊόντων ζύμωσης βακτηρίου	1	14	Μόνο: (Πορτοκάλια, Μανταρίνια)
paraffin oil (παραφινικό λάδι)	-	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			3-4	21	

ΠΡΟΣΟΧΗ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΘΡΕΨΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΣΚΕΥΑΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΙΣ ΞΕΧΥΟΥΣΕΣ ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΕΣ ΕΓΚΡΙΣΕΩΝ / ΑΝΑΚΛΗΣΕΩΝ

Πίνακας 4.2.2. Εγκεκριμένα φάρμακα που χρησιμοποιούνται στα εσπεριδοειδή.

Φυτοπροστατευτικά προϊόντα (εντομοκτόνα – ακαρεοκτόνα- εντομοελκυστικά) με έγκριση στην καλλιέργεια των εσπεριδοειδών

Εγγυημένη Σύθεση	ΟΜΑΔΑ ΔΡΑΣΗΣ - I.R.A.C.	ΛΕΚΑΝΙΟ	ΚΗΡΟΠΛΑΣΤΗΣ	ΨΕΥΔΟΚΟΚΚΟΣ	ΠΕΡΙΑ	ΠΑΡΛΑΤΟΡΙΑ	ΚΟΚΚΙΝΗ ΨΩΡΑ	ΜΥΤΙΠΟΜΟΡΦΗ ΨΩΡΑ	ΑΣΠΙΔΙΟΣ	ΑΛΕΥΡΩΔΕΙΣ	ΑΦΙΔΕΣ	ΚΟΚΚΙΝΟΣ ΤΕΤΡΑΝΥΧΟΣ	ΚΙΤΡΙΝΟΣ ΤΕΤΡΑΝΥΧΟΣ	ΑΚΑΡΕΑ	ΜΥΤΑ ΜΕΛΟΙΔΟΥ	ΑΝΘΩΤΡΗΤΗΣ	ΦΥΛΛΟΚΗΤΗΣ	ΘΡΠΠΕΣ	Εποαφής, Στοιμάου, Ατμών	Χημική Ομάδα	Μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο / μεσοδιάστημα εφαρμογής (ημέρες)	Τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή (Ημέρες)	Παρατηρήσεις	
																								Τρόπος Δράσης
phosmet (φοσμέτ)	1B	*	*							*					*	*	*		Ε, Στ	Οργανοφωσφορικά	1	14 *	*= Προσοχή στην έγκριση / σκέυασμα	
pymetozine (πιμετροζίν)	9B									*										διατροφ.	Πυριδίνη	1	21	
pyriproxyfen (πυριπυρόξφέν)	7C	*	*			*	*	*												μμητικό ορμόνης	παρ. πυριδινίλης	1	28 – 30 *	*= Προσοχή στην έγκριση / σκέυασμα
spirodiclofen (σπιροδικλοφέν)	23											*	*								Τετρονικών οξέων	1	14	
spirotriamat (σπιροτριάματ)	23	*	*			*	*	*	*	*	*	*	*					*			Τετραμικών οξέων	2 / 21 *	14	*= Προσοχή στην έγκριση / σκέυασμα
sulphur (θειo)	-													*						Ε	Θειάφι	8	-	
sulfoxaflor Isodast active (σουφλοξαφλόρ αισονταστ ακτιβ)	-			*			*			*												1-2	7	
tau-fluvalinate (ταου-φλουβαλινέιτ)	3A	*								*		*	*							Ε, Στ	Πυρεθρινοειδή	2 / 14 *	28	*= Προσοχή στην έγκριση / σκέυασμα
tebufenozide (τεμπουφenoζάίντ)	18										*							*			Διακυλυδραζίνες	2 / 14	14	Μόνο: (Μανταρίνια)
tebufenpyrad (τεμπουφενπυραντ)	21A											*								Ε, Στ	Πυραζόλες	1	7	
thiamethoxam (θειαμεθοξάμ)	4A										*						*			Ε, Στ	Νεονικονοειδή	1	28	Μετά την περίοδο της ανθοφορίας (και μόνο καλοκαιρινούς μήνες)

ΠΡΟΣΟΧΗ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΘΡΕΨΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΣΚΕΥΑΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΙΣ ΞΕΧΥΟΥΣΕΣ ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΕΣ ΕΓΚΡΙΣΕΩΝ / ΑΝΑΚΛΗΣΕΩΝ

Ο πίνακας είναι ενδεικτικός και υπόκειται σε τροποποιήσεις (Καν. 1107/2009 ΕΕ).

Για την προστασία του χρήστη, του καταναλωτή και του Περιβάλλοντος: Διαβάστε σχολαστικά τις ετικέτες στις συσκευασίες των Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων (ΦΠ). Τηρείτε πιστά και εφαρμόζετε με σύνεση τα ΦΠ, σύμφωνα πάντα με τις οδηγίες χρήσης και τους Κανόνες Ορθής Γεωργικής Πρακτικής. Συνδυαστική χρήση καλλιεργητικών τεχνικών, φυσικών και βιολογικών μεθόδων, περιορίζει τις προσβολές και μειώνει τον αριθμό των εφαρμογών στις απολύτως απαραίτητες. Εφαρμόζετε εναλλαγή μεταξύ των ΦΠ (διαφορετικές χημικές ομάδες) όπου αυτό είναι δυνατό, με σκοπό την αποφυγή στην ανάπτυξη ανθεκτικότητας. Διαχειριστείτε τις κενές συσκευασίες με σεβασμό προς το περιβάλλον. Για νέες εγκρίσεις, τροποποιήσεις ή ανακλήσεις ΦΠ, μπορείτε να ενημερώνεστε και από την ιστοσελίδα του Υπ.Α.Τ. (<http://1click.minagric.gr:8080/oneClickUI/frmFytoPro.zul>).

Πίνακας 4.2.3 Εγκεκριμένα φάρμακα που χρησιμοποιούνται στα εσπεριδοειδή.

5. Υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών στο μέλι των μελισσών

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.1) φαίνονται τα επιτρεπτά όρια ανίχνευσης συγκέντρωσης ανά εγκεκριμένη φυτοπροστατευτική ουσία (eu-pesticides-database, 2018).

Πίνακας 5.1. Επιτρεπτά όρια ανίχνευσης συγκέντρωσης ανά εγκεκριμένη φυτοπροστατευτική ουσία.

Pesticides - Web Version - EU MRLs (File created on 24/10/2018)
Pesticide residues and maximum residue levels (mg/kg)
(*) Indicates lower limit of analytical determination (Κατώτατα όρια αναλυτικού καθορισμού)

Code number	Groups and examples of individual products to which the MRLs apply (a)	Abamectin (sum of avermectin B1a, avermectin B1b and delta-8,9 isomer of avermectin B1a, expressed as avermectin B1a) (F) (R)	Acetamiprid (R)	Bifenazate (sum of bifenazate plus bifenazate-diazene expressed as bifenazate) (F)	Acequinocyl	Azadirachtin
1040000	Honey and other apiculture products (7)	0.05*	0.05*	0.05*	0.05*	
Code number	Groups and examples of individual	Chlorpyrifos (F)	Chlorpyrifos-methyl (F) (R)	Clofentezine (R)	Deltamethrin (cis-deltamethrin)	Chlorantraniliprole (DPX E-2Y45) (F)

	products to which the MRLs apply (a)				(F)	
1040000	Honey and other apiculture products (7)	0.05*		0.05*	0.05*	0.05*
Code number	Groups and examples of individual products to which the MRLs apply (a)	Dimethoate	Etoxazole	Fenoxycarb	Fenpyroximate (A) (F) (R)	Flonicamid (sum of flonicamid, TFNA and TFNG expressed as flonicamid) (R)
1040000	Honey and other apiculture products (7)		0.05*	0.05*	0.05*	0.05*
Code number	Groups and examples of individual products to which the MRLs apply (a)	Lambda-Cyhalothrin (F) (R)	Malathion (sum of malathion and malaoxon expressed as malathion)	Methoxyfenozide (F)	Hexythiazox	Imidacloprid
1040000	Honey and other apiculture products (7)	0.05*	0.05*	0.05*	0.02*	0.05*
Code number	Groups and examples of individual products to which the MRLs apply (a)	Milbemectin (sum of milbemycin A4 and milbemycin A3, expressed as milbemectin)	Pymetrozine (A) (R)	Phosmet (phosmet and phosmet oxon expressed as phosmet) (R)	Pyriproxyfen (F)	Spirodiclofen (F)

1040000	Honey and other apiculture products (7)	0.05*	0.05*	0.05*	0.05*	0.05*
---------	---	-------	-------	-------	-------	-------

Code number	Groups and examples of individual products to which the MRLs apply (a)	Sulphur	Tau-Fluvalinate (F)	Tebufenozide (F)	Spirotetramat and its 4 metabolites BYI08330-enol, BYI08330-ketohydroxy, BYI08330-monohydroxy, and BYI08330-enol-glucoside, expressed as spirotetramat (R)	Sulfoxaflor (sum of isomers)
1040000	. Honey and other apiculture products (7)	No MRL required	0.05*	0.05*	0.05*	0.05*

Code number	Groups and examples of individual products to which the MRLs apply (a)	Tebufenpyrad (F)	Thiamethoxam
1040000	. Honey and other apiculture products (7)	0.05* (ft)	0.05*

6. Παρενέργειες των παρασιτοκτόνων

6.1. Ανεπιθύμητες παρενέργειες των παρασιτοκτόνων στις μέλισσες

Η τοξικότητα στους επικονιαστές συνήθως προσδιορίζεται με τη χρήση μελισσών σε μελέτες τοξικότητας από το στόμα ή με επαφή. Τα παρασκευάσματα φυτοφαρμάκων θεωρούνται ιδιαίτερα τοξικά για τις μέλισσες εάν η LD₅₀ (η θανατηφόρα δόση που σκοτώνει το 50% των οργανισμών ελέγχου) είναι <2 μg / μέλισσα και μέτρια τοξική όταν η τιμή LD₅₀ είναι μεταξύ 2 και 11 μg / μέλισσα. Εάν η LD₅₀ ≥ 11 μg / μέλισσα, τότε το φυτοφάρμακο θεωρείται πρακτικά μη τοξικό για τις μέλισσες σε οξύ επίπεδο (Ellis, 2014).

Πίνακας 6.1.1.

Ομάδα τοξικότητας	Δήλωση προφύλαξης εάν δεν εμφανίζεται εκτεταμένη υπολειμματική τοξικότητα	Δήλωση προφύλαξης εάν εμφανίζεται παρατεταμένη υπολειμματική τοξικότητα
I—Το προϊόν περιέχει οποιοδήποτε δραστικό συστατικό με οξεία LD ₅₀ <2 μικρογραμμάρια / μέλισσα.	Το προϊόν αυτό είναι ιδιαίτερα τοξικό για τις μέλισσες που εκτίθενται σε άμεση επαφή σε ανθισμένες καλλιέργειες ή ζιζάνια. Μην εφαρμόζετε αυτό το προϊόν ή επιτρέψτε να παρασύρεται σε ανθισμένες καλλιέργειες ή ζιζάνια ενώ οι μέλισσες επισκέπτονται ενεργά την περιοχή επεξεργασίας	Το προϊόν αυτό είναι εξαιρετικά τοξικό για τις μέλισσες που εκτίθενται σε άμεση επαφή ή κατάλοιπα σε ανθισμένες καλλιέργειες ή ζιζάνια. Μην εφαρμόζετε αυτό το προϊόν και μην του επιτρέψτε να παρασύρεται σε ανθισμένες καλλιέργειες ή ζιζάνια αν οι μέλισσες επισκέπτονται την περιοχή επεξεργασίας.
II—Το προϊόν περιέχει οποιοδήποτε ενεργές παραμέτρους ενεργές-συστατικό (-α) με οξεία LD ₅₀ > 2 μικρογραμμάρια /	Το προϊόν αυτό είναι τοξικό για τις μέλισσες που εκτίθενται σε άμεση επαφή. Μην εφαρμόζετε αυτό το προϊόν ενώ οι μέλισσες επισκέπτονται ενεργά την περιοχή θεραπείας.	Αυτό το προϊόν είναι τοξικό για τις μέλισσες που εκτίθενται σε άμεση επαφή ή κατάλοιπα σε ανθισμένες καλλιέργειες ή ζιζάνια. Μην εφαρμόζετε αυτό το προϊόν αν οι μέλισσες επισκέπτονται την περιοχή

μέλισσα, αλλά <11 μικρογραμμάρια / μέλισσα.		θεραπείας.
ΠΙ— Όλα τα υπόλοιπα	Δεν απαιτείται προσοχή για τις μέλισσες	Δεν απαιτείται προσοχή για τις μέλισσες

Ο πίνακας (6.1.1) παρέχει γενικό πρότυπο για τη σχέση μεταξύ ομάδων τοξικότητας φυτοφαρμάκων και των αντίστοιχων δηλώσεων ετικέτας προστασίας επικονιαστών που βρέθηκαν στα προϊόντα φυτοφαρμάκων. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η EPA⁶ βρίσκεται στη διαδικασία αναθεώρησης των δηλώσεων της ετικέτας για την προστασία των επικονιαστών και, σε ορισμένες περιπτώσεις, απαιτώντας την υιοθέτηση αναθεωρημένης γλώσσας ετικετών από τους κατασκευαστές φυτοφαρμάκων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ενδέχεται να υπάρχουν παραλλαγές ή εξαιρέσεις από τον πίνακα για συγκεκριμένες ετικέτες φυτοφαρμάκων (Ellis, 2014).

Τα προϊόντα φυτοφαρμάκων που έχουν υπολείμματα τοξικά για τις μέλισσες για περισσότερο από 8 ώρες θεωρούνται ότι έχουν «παρατεταμένη υπολειμματική τοξικότητα» (Ellis, 2014).

Το τοξικό αποτέλεσμα που παράγεται από ένα συγκεκριμένο ξενοβιοτικό επίσης εξαρτάται από τη φυσιολογία και την εμπειρία μιας μεμονωμένης μέλισσας. Το στάδιο ζωής, η κάστα, η ηλικία, η εποχή, η θερμοκρασία, το ιστορικό σίτισης και η ταυτόχρονη ή παρελθούσα έκθεση σε άλλες τοξικές ενώσεις μπορούν να τροποποιήσουν όλα την τοξικότητα. Το γονιδίωμα της μέλισσας περιλαμβάνει λιγότερα γονίδια αποτοξίνωσης συμπεριλαμβανομένων των κυτοχρωμάτων P450, από τα γονιδιώματα πολλών άλλων εντόμων. Η έκθεση σε μερικά φυτοφάρμακα μπορεί να είναι πιο επιβλαβής για τις μέλισσες ιδιαίτερα αν συνδυαστούν με μόλυνση από άλλα παθογόνα (Johnson, 2014).

⁶Environmental Protection Agency (U.S) (Υπηρεσία περιβαλλοντολογικής προστασίας, Η.Π.Α)

6.1.1. Ανεπιθύμητες παρενέργειες από οργανοφωσφορικά.

Κατά την διάρκεια ανθοφορίας (Citrus και Prunus) στην ανατολική Ισπανία σε 4 κυψέλες τοποθετημένες σε διαφορετικά μέρη το 80% των δειγμάτων μελισσών περιείχαν συγκεντρώσεις, 79% clorpyrifos, 68% dimethoate, 32% imidacloprid (μέγιστες συγκεντρώσεις 751, 403, 223 ng/g). Τα clorpyrifos και dimethoate είναι τα κεντρικά αίτια της θνησιμότητας λόγω της υψηλής τοξικότητας. Η έγκριση της δραστικής ουσίας dimethoate δεν ανανεώνεται, σύμφωνα με τον Εκτελεστικό Κανονισμό (ΕΕ) 2019/1090 της Επιτροπής.

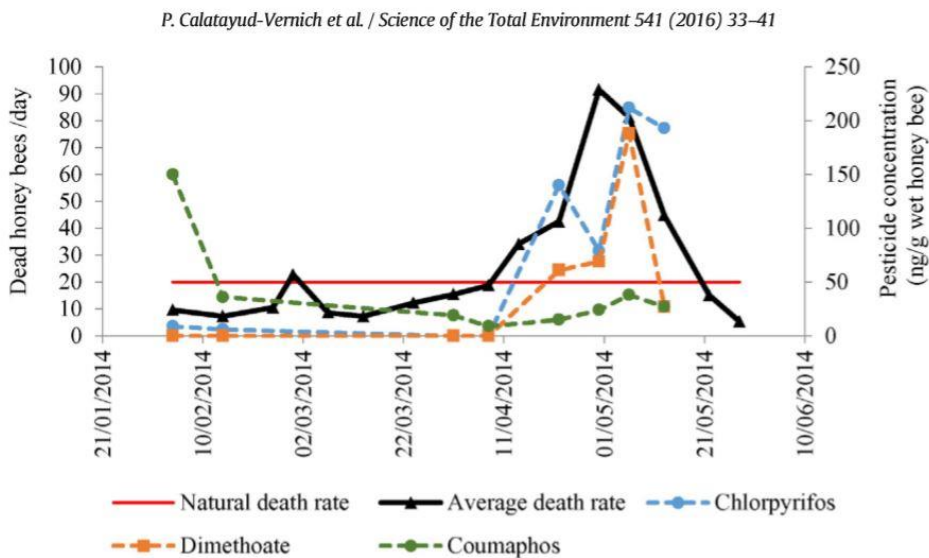


Fig. 4. Death rate and concentration of three main pesticides found in the honey bee samples from the apiary of Montroi.

Σχεδιάγραμμα 6.1.1.1. Στο διάγραμμα περιγράφεται ο ρυθμός θνησιμότητας και συγκέντρωσης των τριών κυρίων παρασιτοκτόνων (dimethoate, coumaphos, chlorpyrifos) απ' τα μέσα Ιανουαρίου έως τα τέλη Μαΐου, που βρέθηκαν στα δείγματα μελιού στις αποικίες στο Montroi, την χρονιά 2014.

Table 2
Global summary table of pesticides found in honey bee samples from all apiaries.

Pesticide	Number of samples	Positive cases	Percentage (%)	Maximum concentration (ng/g wet honey bee)	Minimum concentration (ng/g wet honey bee)	Mean concentration (ng/g wet honey bee)	SD
Coumaphos	34	32	94	150	7	28	25.4
Chlorpyrifos	34	27	79	751	3	100	160.0
Dimethoate	34	23	68	403	13	102	111.8
Omethoate	34	21	62	109	2	34	26.9
Imidacloprid	34	11	32	223	12	53	63.4
Carbendazim	34	11	32	616	3	141	195.4
Acetamiprid	34	8	24	44	25	32	6.7
Fluvalinate	34	3	9	91	10	52	40.6

Πίνακας 6.1.1.1. Υπολείμματα φυτοφαρμάκων στους ιστούς των μελισσών (Calatayud et al., 2015).

Οι κατηγορίες των εντομοκτόνων που αναστέλλουν την AChE έχουν εξαιρετικά ευρύ φάσμα τοξικότητας στις μέλισσες (τοπική LD₅₀ = 0,018-31,2 μg / μέλισσα (Johnson et al., 2014)).

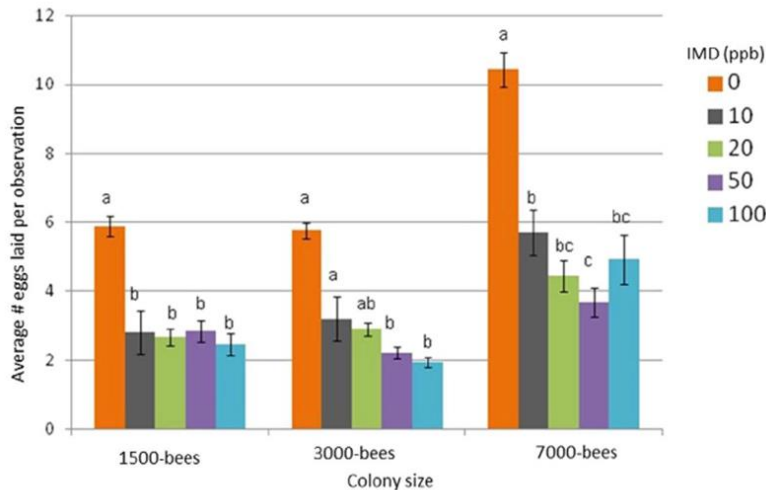
6.1.2. Ανεπιθύμητες παρενέργειες από νεονικοτινοειδή

Η χρήση των νεονικοτινοειδών έχει προκαλέσει ανησυχία παγκοσμίως και αρκετές μελέτες έχουν ως βασικό στόχο να κατανοήσουν τα αποτελέσματα της χρήσης των φυτοπροστατευτικών σκευασμάτων αυτών, τις άμεσες επιπτώσεις που έχουν στα μελισσοσμήνη αλλά και τις δευτερογενείς.

(LD50 από 0.004 έως 0.075 μg/μέλισσα (imidacloprid, clothianidin, thiamethoxam, και dinotefuran). Τα thiacloprid και acetamiprid, LD50s σε εύρος τιμών 7.1–14.6 μg/bee (Johnson, 2014))

Αποτελέσματα τριών χρονών έρευνας (2008-2010) σε ολόκληρες αποικίες που τροφοδοτούνταν με συμπλήρωμα γύρης σε συγκεντρώσεις 5, 20, 100 μg/kg imidacloprid για 12 εβδομάδες, σε συνθήκες υπαίθρου, έδειξαν πως κατά το ξεχειμώνιασμα, τον δεύτερο χρόνο της έκθεσης, η θνησιμότητα των σμηνών ήταν αυξημένη κατά 14%, πως στο τέλος του καλοκαιριού υπήρχε αυξημένη αντικατάσταση βασίλισσας, με συνέπεια ασθενέστερες αποικίες όταν ξεχειμώνιασαν, κάποια σμήνη πέθαναν από πείνα και τέλος παρατηρήθηκε περισσότερη προσβολή βαρρόα (Dively et al., 2015).

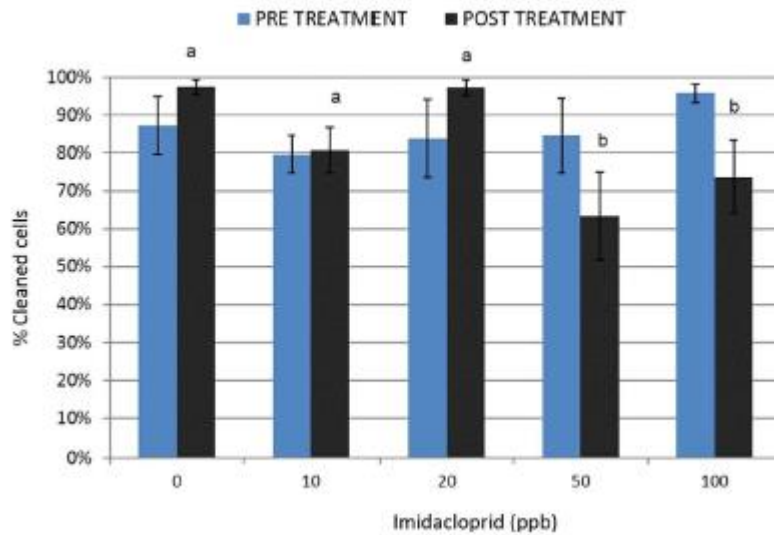
Σε άλλη έρευνα φάνηκε πως βασίλισσες σε αποικίες (κυψελίδια 1500, 3000 και 7000 μελισσών) που δεν είχαν τροφοδοτηθεί με imidacloprid σε συμπλήρωμα σιροπιού, έδειξαν κατά μέσον όρο $6,5 \pm 0,8$, $6,0 \pm 0,5$ και $10,3 \pm 0,6$ αυγά ανά 15 λεπτά παρακολούθησης αντίστοιχα, τα οποία ήταν σημαντικά (35-65%) περισσότερα αυγά σε σύγκριση με τα αυγά που είχαν εναποθέσει οι βασίλισσες στις περισσότερες αποικίες που είχαν τροφοδοτηθεί με (0, 10, 20, 50, και 100 ppb) σιροπιού, για τρεις εβδομάδες σε αποικίες αντίστοιχου μεγέθους (Σχεδιάγραμμα 6.1.2.1).



Σχεδιάγραμμα 6.1.2.1. Ρυθμός ωοθεσίας / πληθυσμός / συγκέντρωση ιμιδακλοπρίδης

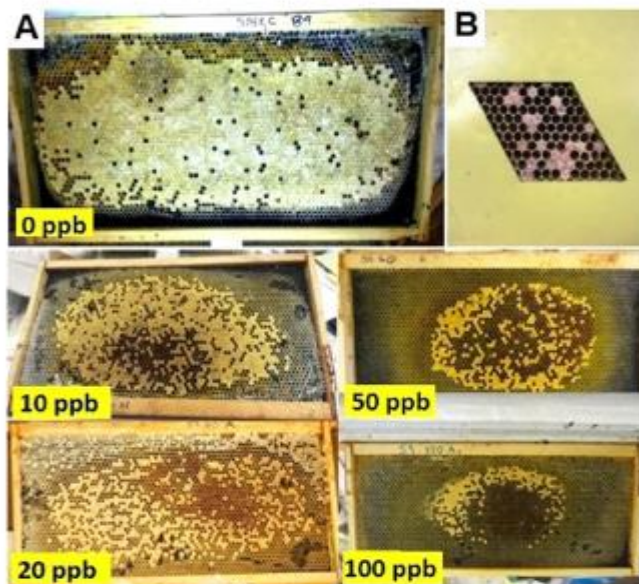
Στην ίδια έρευνα μελετήθηκε η ικανότητα εξυγιαντικής συμπεριφοράς καθώς και η δομή του γόνου μετά την εφαρμογή imidacloprid . Ο έλεγχος της εξυγιαντικής συμπεριφοράς γίνεται παγώνοντας ένα κομμάτι σφραγισμένου γόνου στην κατάψυξη και ελέγχουμε μετά από 48 ώρες από την τοποθέτησή του ξανά στο πλαίσιο, πόσο γρήγορα καθαρίζουν τις νεκρές μέλισσες μετα- imidacloprid .Η ικανότητα αυτή μελετήθηκε στις μεγαλύτερες αποικίες μόνο (κυψελίδια με 7000 μέλισσες πληθυσμό). Πριν από τη θεραπεία με imidacloprid, ο ρυθμός της απομάκρυνση του νεκρού γόνου δεν ήταν σημαντικά διαφορετικός μεταξύ όλων των αποικιών και κατά μέσο όρο μεταξύ 79,7% και 95,8%.

Μετά από τρεις εβδομάδες έκθεσης σε imidacloprid όπου οι αποικίες υποβλήθηκαν σε αγωγή με 50 και 100 ppb imidacloprid εμφάνισαν σημαντικά μειωμένο ρυθμό απομάκρυνσης με $63,3\% \pm 11,6$ και $73,7\% \pm 9,7$ του γόνου που θανατώθηκε με κατάψυξη, αντίστοιχα, σε σύγκριση με $97,4\% \pm 1,9$ (μάρτυρας), $80,8\% \pm 6,0$ (10 ppb) και $97,2\% \pm 2,1$ (20 ppb).



Σχεδιάγραμμα 6.1.2.2. Στις συγκεντρώσεις που η τροφοδοσία γινόταν με 50ppb και 100ppb ο αριθμός των καθαρών κελιών μετά την θεραπεία μειώθηκε αισθητά, συγκριτικά με τους μάρτυρες, το οποίο σημαίνει ότι η ικανότητα της εξυγιαντικής συμπεριφοράς με την έκθεση σε τέτοιες συγκεντρώσεις μειώνεται.

Τα αποτελέσματα δείχνουν επίσης σημαντικά χειρότερη δομή του γόνου (Σχέδιο 6.1.2.1) (περισσότερα κενά κελιά) ιδιαίτερα σε αποικίες όπου δεχτήκαν θεραπεία σε συγκεντρώσεις 50 και 100 ppb (Wu-Smart and Spivak, 2016, Meikle et al., 2016).



Σχέδιο 6.1.2.1. Πυκνότητα γόνου-κενά κελιά γόνου.

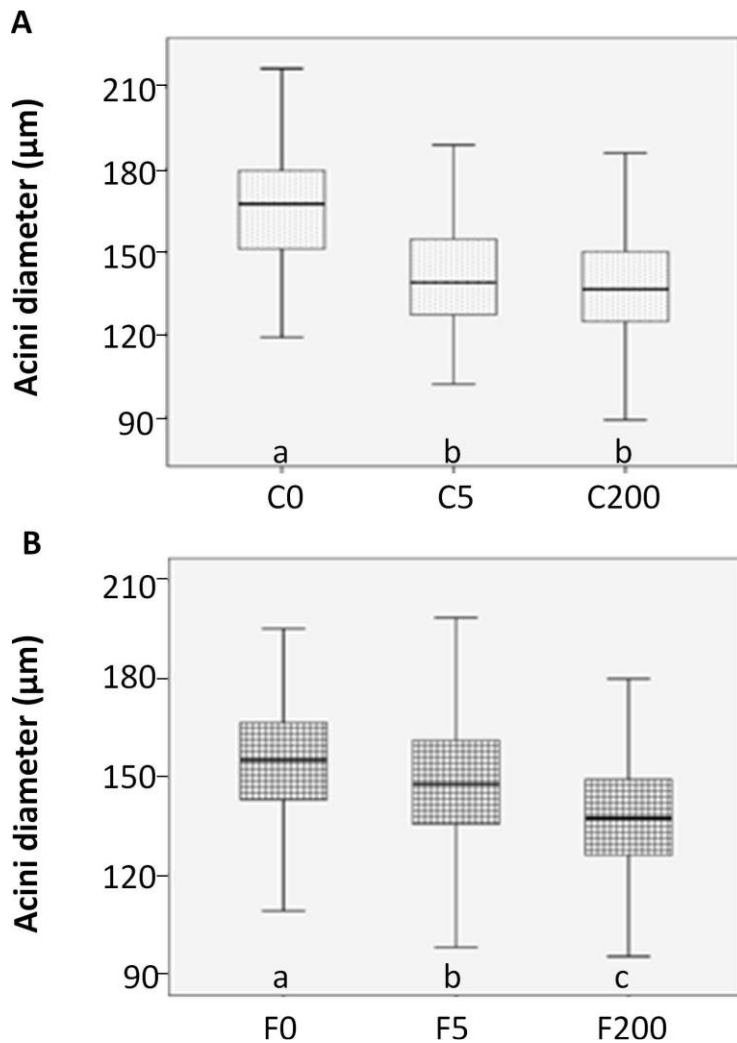
Colony size (# bees)	ppb	n	Eggs	Larvae	Pupae	Nectar	Pollen	Unused
1500	0	6	901 ± 126 a	884 ± 174 a	1262 ± 280 a	325 ± 177 a	235 ± 39 a	927 ± 934 a
	10	2	222 ± 218 b	16 ± 301 b	1219 ± 486 a	150 ± 306 a	93 ± 66 ab	4860 ± 1474 b
	20	7	489 ± 117 b	385 ± 161 b	1017 ± 260 a	305 ± 163 a	125 ± 35 b	2849 ± 788 ab
	50	6	432 ± 126 b	519 ± 174 a	988 ± 280 a	534 ± 177 a	40 ± 38 b	1912 ± 933 ab
	100	6	423 ± 126 b	351 ± 174 b	710 ± 280 a	283 ± 177 a	51 ± 38 b	3218 ± 933 ab
3000	0	6	1085 ± 140 a	520 ± 131 a	3428 ± 314 a	848 ± 279 a	471 ± 45 a	4396 ± 1027 a
	10	2	561 ± 242 ab	453 ± 226 a	1474 ± 544 bc	408 ± 484 a	109 ± 78 bc	10113 ± 1778 b
	20	8	512 ± 121 b	355 ± 113 a	1836 ± 272 b	773 ± 242 a	169 ± 39 b	7934 ± 889 b
	50	6	397 ± 140 b	368 ± 131 a	1146 ± 314 bc	509 ± 279 a	68 ± 45 bc	9264 ± 1027 b
	100	6	428 ± 140 b	119 ± 131 b	558 ± 314 c	511 ± 279 a	28 ± 45 c	10426 ± 1027 b
7000	0	6	2360 ± 340 a	2244 ± 654 a	6830 ± 1057 a	4845 ± 900 a	1859 ± 264 a	14994 ± 2649 a
	10	4	964 ± 416 b	1239 ± 801 a	4038 ± 1294 ab	4027 ± 1102 a	203 ± 324 b	22121 ± 3245 a
	20	5	1486 ± 372 ab	2531 ± 716 a	4791 ± 1158 ab	4067 ± 986 a	426 ± 289 b	19488 ± 2902 a
	50	5	1746 ± 372 ab	2069 ± 716 a	3295 ± 1158 b	3407 ± 986 a	217 ± 289 b	22603 ± 2902 a
	100	4	1489 ± 416 ab	1076 ± 801 a	3645 ± 1294 ab	4123 ± 1102 a	217 ± 324 b	22784 ± 3245 a

Table 1. Least square means (\pm SE) of brood production at each developmental stage, food stores (nectar and pollen) in comb cells, and number of unused cells in “n” number of 1500-, 3000-, and 7000-bee colonies exposed to imidacloprid (0, 10, 20, 50, 100 ppb) for three weeks. Letters denote statistically significant differences among treatment levels within each colony size at $\alpha < 0.05$.

Πίνακας 6.1.2.1. Ανάλογα με την έκθεση σε συγκεντρώσεις 0, 10, 20, 50, 100 ppb αλλά και το μέγεθος του πληθυσμού 1500, 3000, 7000 (μέλισσες ανά κυψελίδιο) καταγράφεται ο αριθμός των ωών που εναποτίθενται, οι προνύμφες, οι νύμφες, η αποθηκευμένη γύρη-νέκταρ και τα κελιά που δεν χρησιμοποιήθηκαν.

Στο διάγραμμα 6.1.2.3 φαίνονται τα αποτελέσματα τμήματος έρευνας σχετικά με την έκθεση μελισσών 40 ημέρες σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σε συνθήκες εργαστηρίου (C) αλλά και υπαίθρου (F) με στόχο την παρατήρηση του μεγέθους (διαμέτρου) του υποφαρυγγικού αδένου ο οποίος σχετίζεται άμεσα με την παραγωγή βασιλικού πολτού και κατ'επέκταση την θρέψη του γόνου.

Η παρατηρούμενη επίδραση του στρεσογόνου παράγοντα ήταν περισσότερο εμφανής στο εργαστήριο. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί απ το ότι εν μέρει στο πεδίο οι μέλισσες είχαν περισσότερες τροφές μη μολυσμένες που αθροιστικά αραιώναν την συγκέντρωση της imidacloprid (De Smel et al., 2017).



Σχεδιάγραμμα 6.1.2.3. Διάμετρος υποφαρυγγικών αδένων πριν και μετά την τροφοδοσία με imidacloprid στο εργαστήριο και την ύπαιθρο σε συγκεντρώσεις 0, 5, 200 ppb.

Οι συγκεντρώσεις imidacloprid μπορούν να μείνουν σταθερές στο αποθηκευμένο μέλι για 7 μήνες.

Επιπροσθέτως αποικίες σε τριετές πείραμα που τρέφονταν με σιρόπι συγκέντρωσης 100ppb, συγκριτικά με αποικίες που τρέφονταν με συμπλήρωμα 5ppb έχουν λιγότερο ενήλικο πληθυσμό, μειώθηκε η ικανότητα έλεγχου θερμοκρασίας και παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες πυκνότητες εμφάνισης Νοζεμίας και προσβολής από το άκαρι βαρρόα.

Επίσης παρατηρήθηκε πως οι μέλισσες τόσο σε συνθήκες εργαστηρίου σε κλούβια όσο και ως σμήνη σε συνθήκες υπαίθρου σε κυψέλες καταλάωναν λιγότερη τροφή (τροφοδοτούμενες με 100 ppb imidacloprid στο σιρόπι)

Όταν υπήρχε νεκταροέκριση, τα σμήνη που δέχονταν τροφοδοσία 5 ppb συνέλεξαν περισσότερη τροφή σε σχέση με τα σμήνη που τροφοδοτούνταν με 100ppb (Meikle et al., 2016).

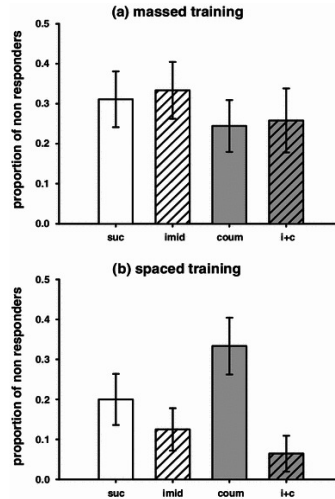
Σε εργαστηριακά πειράματα ενηλίκων μελισσών μολυσμένων με τα παράσιτα του εντέρου *N. apis* και *N. ceranae*, ενώ έχουν εκτεθεί χρονικά στα εντομοκτόνα imidacloprid, thiacloprid ή το fipronil, παρουσίασαν μειωμένη μακροβιότητα. Οι μέλισσες που λαμβάνονται από ολόκληρες αποικίες που εκτίθενται σε imidacloprid υπέφεραν από αυξημένες λοιμώξεις από τον μύκητα *N. apis*.

Τέλος η έκθεση σε φυτοφάρμακα μπορεί επίσης να αυξήσει την ευαισθησία των μελισσών σε ιική μόλυνση (Johnson, 2014).

6.1.3. Συνδιαστικότητα coumaphos + imidacloprid

Το coumaphos έχει χαμηλή οξεία τοξικότητα ($LD_{50}=31,2$ μg/μέλισσα) και χρησιμοποιείται από μελισσοκόμους για τον έλεγχο των ακάρεων *Varroa d.* Με επαναλαμβανόμενη χρήση, το coumaphos συσσωρεύεται στο κερί σε συγκεντρώσεις τόσο υψηλές όσο 90 ppm. Η χρήση του coumaphos στις αποικίες συνδέεται με αυξημένη θνησιμότητα των προνυμφών και των εργατριών. Προνύμφες εκτρεφόμενες όπου συγκρατούν στους ιστούς 8 mg/L coumaphos, ήταν πιο πιθανό να πεθάνουν κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης από τις προνύμφες που δεν εκτέθηκαν (Johnson, 2014).

Αυτή η μελέτη έδειξε πως η δραστική ουσία coumaphos είναι αυτή που δημιουργεί πρακτικά τα μεγαλύτερα προβλήματα στην ανταπόκριση των μελισσών (μάθηση και μνήμη) (Williamson et al.2013)(Διάγραμμα 6.1.1.2)

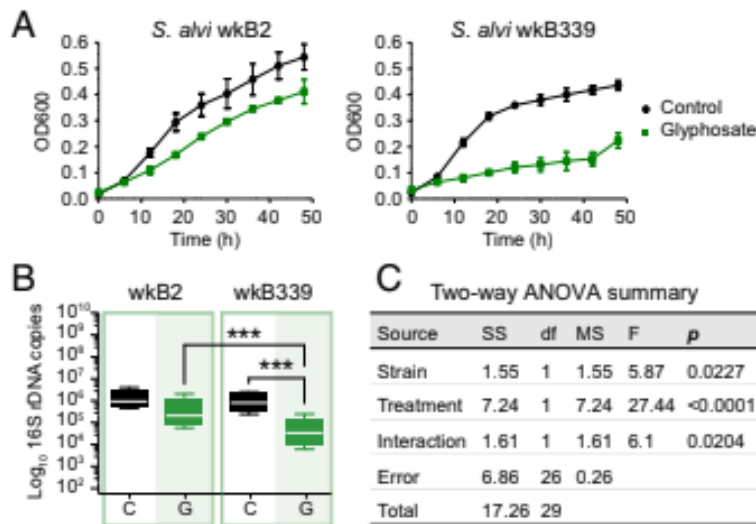


Proportion of bees which did not respond on any of the 6 conditioning trials with a learned response to the odour stimulus. Treatment groups are as follows: sucrose-fed control (*white bar*), imidacloprid (*white striped bar*), coumaphos (*grey bar*), and combined imidacloprid and coumaphos (*grey striped bar*). a Massed training (30 s ITD). None of the treatment groups were different to the controls, or to the other treatment groups. b Spaced training (10 min ITD). None of the treatment groups were different to the controls, but there are more non-responders in the coumaphos treatment group compared to both the imidacloprid and the imidacloprid plus coumaphos treatment groups (graphs show means \pm SEMs, $n \geq 30$ for all treatment groups)

Διάγραμμα 6.1.1.2. Ποσοστό ανταπόκρισης μελισσών που τροφοδοτήθηκαν με imidacloprid, coumaphos, σιρόπι σουκρόζης χωρίς δραστική ουσία και συνδυασμός imidacloprid-coumaphos.

6.1.4. Ανεπιθύμητες παρενέργειες ζιζανιοκτόνων ευρέως φάσματος (Glyphosate) στις μέλισσες

Όπως συμβαίνει σε πολλά ζώα, οι μέλισσες βασίζονται στα μικρόβια του έντερου για διάφορες λειτουργίες συμπεριλαμβανομένης της επεξεργασίας τροφίμων, την ρύθμιση του ανοσοποιητικού συστήματος και την άμυνα έναντι παθογόνων. Η δραστική ουσία glyphosate μπορεί να οδηγήσει σε διαταραχές σύνθεσης-ανάπτυξης στελεχών τέτοιων μικροβίων που ζουν στο έντερο των μελισσών. Η ευαισθησία στο glyphosate ποικίλει ανάλογα με το είδος του βακτηρίου (Motta et al., 2018).



Σχέδιο 6.1.4.1. Ρυθμός ανάπτυξης *S. alvi* με και χωρίς την έκθεση σε Glyphosate.

6.1.5. Ανεπιθύμητες παρενέργειες Πυρεθροειδών

Τα πυρεθροειδή έχει αναφερθεί ότι παρουσιάζουν ελάχιστο κίνδυνο για τις μέλισσες λόγω του χαμηλού ποσοστού εφαρμογής τους στο πεδίο και των εικαζόμενων αποθητικών ιδιοτήτων. Αυτή η αποθητικότητα πιστεύεται ότι μεταβάλλει τη συμπεριφορά διατροφής με το πλεονέκτημα ότι εμποδίζει τις μέλισσες να αντιμετωπίσουν μια θανατηφόρα δόση στον αγρό.

Η υποθανατηφόρα έκθεση σε πυρεθροειδή μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς τη συμπεριφορά των μελισσών και μπορεί να οδηγήσει σε μείωση χρόνου κοινωνικής δραστηριότητας ή την παραπάνω σε χρόνο παραμονή στην ύπαιθρο προς αναζήτηση τροφής (Σχέδιο 6.1.5.1). Για τα παραπάνω χαρακτηριστικά αλλά και για την απόσταση της πτήσης (δηλαδή το πόσο μακριά μετακινήθηκαν σε σχέση με το σημείο αναφοράς) πραγματοποιήθηκε έρευνα in vitro με χορήγηση δραστικών ουσιών υποθανατηφόρες σε δόσεις lambda-cyhalothrin, esfenvalerate, and permethrin, χρησιμοποιώντας λογισμικό βιντεοσκόπησης.

Οι μέλισσες που εκτέθηκαν σε πυρεθροειδή ταξίδευαν κατά 30-71% λιγότερο όσον αφορά την απόσταση των πτήσεων . Ο χρόνος κοινωνικής αλληλεπίδρασης μειώθηκε κατά 43% για τις μέλισσες που υποβλήθηκαν σε θεραπεία με υψηλή δόση esfenvalerate.

Οι μέλισσες που εκτέθηκαν σε υψηλή υπο-θανατηφόρα δόση περμεθρίνης πέρασαν κατά 67% λιγότερο χρόνο στην κοινωνική αλληλεπίδραση και πέρασαν 5 φορές περισσότερο χρόνο στη ζώνη τροφοδοσίας, σε σύγκριση με τις μέλισσες μάρτυρες.

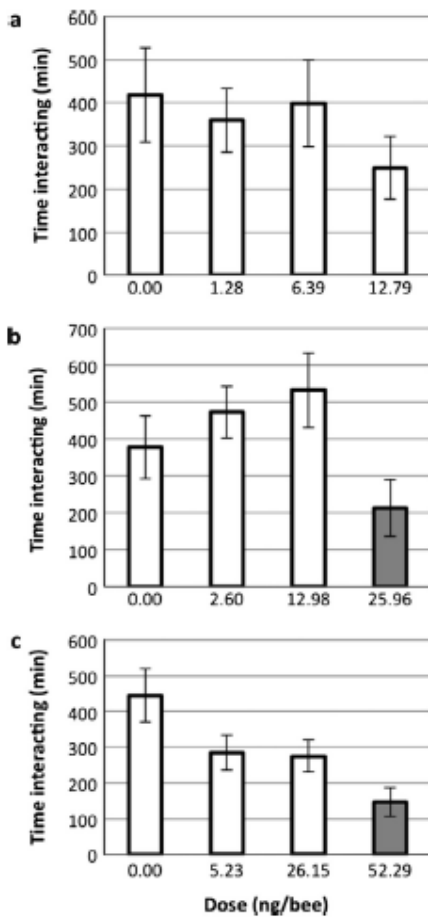


Fig. 2. Effect of a single topical application of (a) lambda-cyhalothrin, (b) esfenvalerate, or (c) permethrin on social interaction of a pair of honey bees over a 24-h period. Doses tested for lambda-cyhalothrin: acetone control ($n = 15$); 1.28 ($n = 16$); 6.39 ($n = 15$); and 12.79 ng/bee ($n = 7$). Doses tested for esfenvalerate: acetone control ($n = 14$); 2.60 ($n = 15$); 12.98 ($n = 16$); and 25.96 ng/bee ($n = 13$). Doses tested for permethrin: acetone control ($n = 16$); 5.23 ($n = 16$); 26.15 ($n = 16$); and 52.29 ng/bee ($n = 15$). Shaded bars indicate significant differences from acetone control ($p < 0.05$). Values presented are mean response \pm standard error.

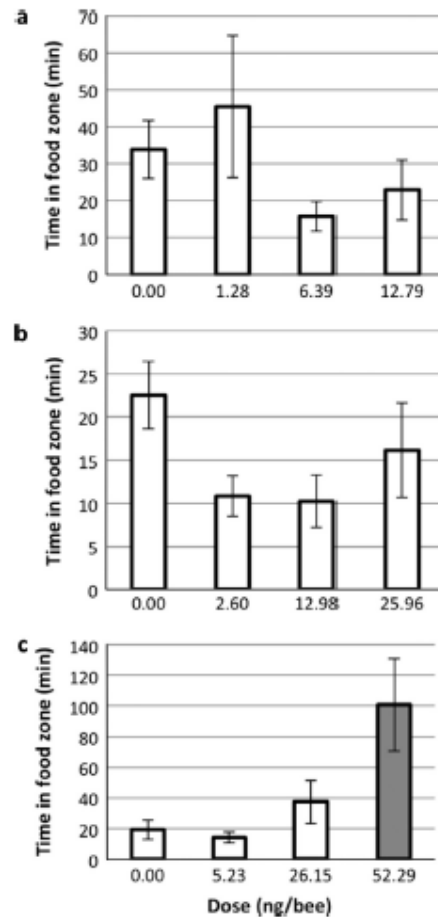


Fig. 3. Effect of a single topical application of (a) lambda-cyhalothrin, (b) esfenvalerate, or (c) permethrin on time spent in the food zone by a honey bee over a 24-h period. Doses tested for lambda-cyhalothrin: acetone control ($n = 31$); 1.28 ($n = 32$); 6.39 ($n = 30$); and 12.79 ng/bee ($n = 15$). Doses tested for esfenvalerate: acetone control ($n = 30$); 2.60 ($n = 31$); 12.98 ($n = 32$); and 25.96 ng/bee ($n = 28$). Doses tested for permethrin: acetone control ($n = 32$); 5.23 ($n = 32$); 26.15 ($n = 32$); and 52.29 ng/bee ($n = 30$). Shaded bars indicate significant differences from acetone control ($p < 0.05$). Values presented are mean response \pm standard error.

Σχέδιο 6.1.5.1. Χρόνος κοινωνικής αλληλεπίδρασης (αριστερά) μελισσών και παραμονή στην ζώνη τροφοδοσίας (δεξιά) ανάλογα με την έκθεση σε a/lamda-cyhalothrin, b/esfenvalerate, c/permethrin σε διάστημα 24 ωρών.

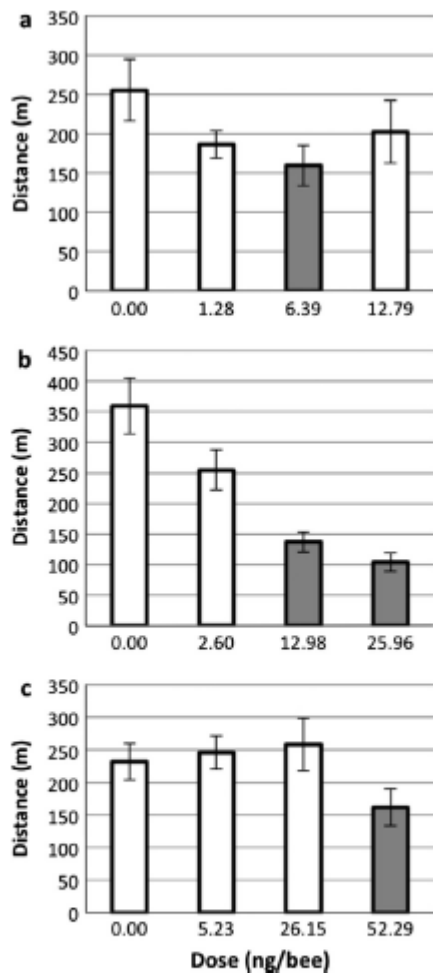


Fig. 1. Effect of a single topical application of (a) lambda-cyhalothrin, (b) esfenvalerate, or (c) permethrin on distance moved by a honey bee over a 24-h period. Doses tested for lambda-cyhalothrin: acetone control (n = 31); 1.28 (n = 32); 6.39 (n = 30); and 12.79 ng/bee (n = 15). Doses tested for esfenvalerate: acetone control (n = 30); 2.60 (n = 31); 12.98 (n = 32); and 25.96 ng/bee (n = 29). Doses tested for permethrin: acetone control (n = 32); 5.23 (n = 32); 26.15 (n = 32); and 52.29 ng/bee (n = 30). Shaded bars indicate significant differences from acetone control (p < 0.05). Values presented are mean response \pm standard error.

Σχέδιο 6.1.5.2. Απόσταση πτήσης από σημείο αναφοράς, αναλογα με την έκθεση σε a/lamda-cyhalothrin, b/esfenvalerate, c/permethrin σε διάστημα 24 ωρών (Ingram et al, 2015).

6.2.Ανεπιθύμητες παρενέργειες στην υγεία του ανθρώπου (LD₅₀) μέσω των προϊόντων των μελισσών

Ο κύριος κίνδυνος μόλυνσης για τη μέλισσα και τα προϊόντα της, προέρχεται περισσότερο από τις μελισσοκομικές πρακτικές και από το περιβάλλον.

Οι κύριοι κίνδυνοι μόλυνσης για κάθε διαφορετικό προϊόν μελισσών είναι: Στο μέλι τα αντιβιοτικά, στο κερί τα επίμονα λιποφιλικά ακαρεοκτόνα

στην πρόπολη τα επίμονα λιποφιλικά ακαρεοκτόνα, στην γύρη τα φυτοφάρμακα και στον βασιλικό πολτό τα αντιβιοτικά (Bogdanov, 2005).

Table II. Pesticide residues in French bees, pollen and honey, (Fléché et al., 1997). Means values are computed from the positive values only.

Object	Period of analysis	n	Positive results (%)	Mean values (mg/kg)
Bees	1987	148	36	0.12
Pollen	1987	146	61	0.50
Honey	1992–1996	683	3	0.03

Πίνακας 6.2.1. Αναλύσεις θετικές σε φυτοπροστατευτικά δείγματα (μελισσών-φορτίων γύρης-μελιού) που ελέγχθηκαν και μέσες συγκεντρώσεις των δειγμάτων.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 6.2.1 τα περισσότερα δείγματα γύρης που ελέγχθηκαν ήταν θετικά σε συγκεντρώσεις φυτοπροστατευτικών. Μάλιστα ενώ τα μέγιστα επιτρεπτά όρια είναι για όλα τα προϊόντα των μελισσών 0,05ppm (εκτός Hexythiazox 0,02 ppm) βλέπουμε πως οι συγκεντρώσεις που βρέθηκαν ήταν κατά πολύ μεγαλύτερες.

Σε μελίτσια που τοποθετήθηκαν σε δύο σπωρώνες με μήλα τα οποία είχαν ψεκαστεί με τα εντομοκτόνα με δραστικές ουσίες το diazinon, το thiacloprid και το μυκητοκτόνο με δραστική ουσία το difenococonazole σύμφωνα με ένα σχέδιο φυτοπροστασίας την άνοιξη του 2007. Γύρη και αποθηκευμένη γύρη (beebread, «ψωμί των μελισσών») συλλέχθηκαν μέσα από τις κυψέλες. Το υπόλειμμα της διαζινόνης σε γύρη (φορτίο), 10 ημέρες μετά ήταν 0,09 mg / kg και η ίδια ποσότητα υπολείμματος βρέθηκε στο «ψωμί των μελισσών» 16 ημέρες μετά τη θεραπεία. Στα φορτία γύρης 6 ημέρες μετά την εφαρμογή βρέθηκαν 0,03 mg / kg υπολειμμάτων θιακλοπρίδης και 0,01 mg / kg διφενοκοναζόλης την πρώτη ημέρα μετά την εφαρμογή (Škerl et al., 2009).

Table 1 Pesticide residues in pollen loads and bee bread from the colony brood chamber

Sample	Sampling time	Area	Time after application (days)	Diazinon GC-MS (mg/kg)	Thiacloprid LC-MS/MS (mg/kg)	Difenoconazole LC-MS/MS (mg/kg)
Pollen loads	3 April	Brdo	1	1.98		
Bee bread	6 April	Brdo	3	<LOD*		
Pollen loads	6–9 April	Brdo	6	0.14		
Pollen loads	12 April	Brdo	10	0.03		
Bee bread	18 April	Brdo	16	0.09		
Pollen loads	3 May	Brdo	1		0.09	0.01
Pollen loads	9 May	Brdo	6		<LOD**	
Pollen loads	6 April	Čadovlje	6	0.18		
Pollen loads	11 April	Čadovlje	10	0.09		
Bee bread	16 April	Čadovlje	18	0.05		
Pollen loads	4 May	Čadovlje	6		0.03	<LOD**
Bee bread	8 May	Čadovlje	10		<LOD**	
Pollen loads	6 April	Senično	/		<LOD**	<LOD**
Pollen loads	11 April	Senično	/	<LOD*		
Pollen loads	14 April	Senično	/		<LOD**	
Pollen loads	3 May	Senično	/	<LOD*		

<LOD* = Under level of detection 0.02 mg/kg; <LOD** = Under level of detection 0.01 mg/kg; GC-MS = Gas chromatography-mass spectrometry; LC-MS/MS = Liquid chromatography-tandem mass spectrometry

Πίνακας 6.2.2. Στον πίνακα φαίνονται οι συγκεντρώσεις των δραστικών ουσιών διαζινόν, θιακλοπιντ, διφenoκοναζολ σε φορτία γύρης και αποθηκευμένης γύρης, ανάλογα με την ημέρα δειγματοληψίας μετά την εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών στις καλλιέργειες.

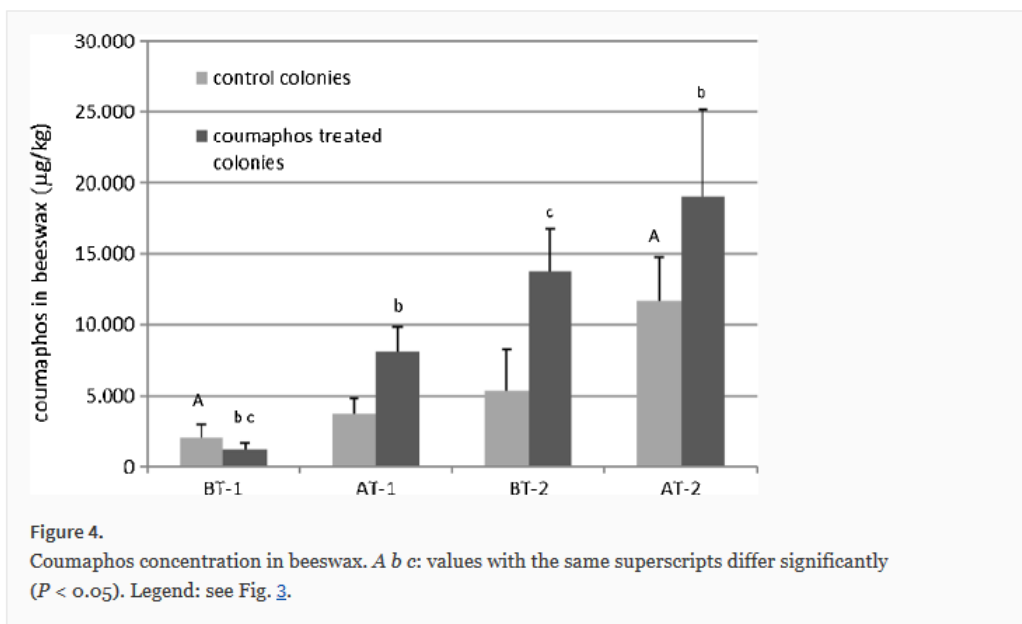
Από τα αποτελέσματα (πίνακας 6.2.3) φαίνεται ότι τα υπολείμματα εντομοκτόνων παραμένουν σε φορτία γύρης και σε τιμές μεγαλύτερες από τα επιτρεπτά όρια (διαζινόν, θιακλοπιντ) όταν χρησιμοποιούνται δόσεις κατάλληλες για την προστασία των καλλιεργειών.

Σε 36 δείγματα μελιού που παρήχθησαν στην Κύπρο έδειξαν ότι τα υπολείμματα του coumaphos, το παρασιτοκτόνο που χρησιμοποιείται στις κυψέλες για την αντιμετώπιση του ακάρεος *Varroa destructor*, μπορεί να υπάρχει στο μέλι. Συνολικό ποσοστό 58,6% των δειγμάτων που αναλύθηκαν για το coumaphos ήταν θετικά στο coumaphos σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από 0,01 mg kg⁻¹. Όλες οι τιμές που βρέθηκαν ήταν χαμηλότερες από τα ΑΟΚ (Ανώτατα Όρια Καταλοίπων) του κανονισμού 37/2010 της ΕΕ (Christodoulou et al., 2015).

Εάν οι τιμές των συγκεντρώσεων αυτών υπήρχαν στο μέλι, τότε σίγουρα στο κερύ οι συγκεντρώσεις θα ήταν κατά πολύ μεγαλύτερες.

Όσον αφορά το κερύ των μελισσών οι περισσότερες μελέτες δείχνουν πως είναι και ο τελευταίος προορισμός των λιπόφιλων ακαρεοκτόνων, στο οποίο μπορεί να μείνουν

σταθερά για καιρό, εκτός απ τις δευτερογενείς επιπτώσεις που μπορεί να δημιουργηθούν στον γόνο που εκκολάπτεται στις θέσεις αυτές. Εκτός από τις ανάλογες συνέπειες που μπορεί να φέρει αυτό, το κερί προσφέρεται πολλές φορές μαζί με μέλι προς πώληση και βρώση. Συνεπώς πολύ συχνά μπορεί να περιέχει υπολείμματα ακαρεοκτόνων φυτοπροστατευτικών ουσιών εάν αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί από τον μελισσοκόμο και δεν έχει περάσει ο κατάλληλος χρόνος με τις κατάλληλες συνθήκες που χρειάζονται για την μεταβολή-διάσπαση των δραστικών ουσιών. Στον πίνακα 6.2.3 φαίνεται το εύρος των συγκεντρώσεων στο κερί μετά από 2ετή εφαρμογή ακαρεοκτόνων και η σύγκριση με τους μάρτυρες.



Διάγραμμα 6.2.1. Συγκέντρωση coumaphos στο κερί πριν και μετά την θεραπεία.

Table II
The range of coumaphos concentrations in beeswax from control and treated hives

	Range of coumaphos concentrations in beeswax (µg/kg)	
	Control hives (n = 5)	Treated hives (n = 5)
BT-1	290–5100	190–2800
AT-1	1100–6500	1500–10,800
BT-2	640–7200	2100–18,200
AT-2	4400–17,000	8700–35,100

BT-1 before treatment in the first season of experiment, *AT-1* after treatment in the first season of experiment, *BT-2* before treatment in the second season of experiment, *AT-2* after treatment in the second season of experiment

Πίνακας 6.2.3. Συγκέντρωση coumaphos στο κερι πριν και μετά την θεραπεία (Premrov Bajuk et al., 2017).

7. Αποτελέσματα ανάλυσης μελιού εσπεριδοειδών (εντομοκτόνα, ακαρεοκτόνα, μυκητοκτόνα)

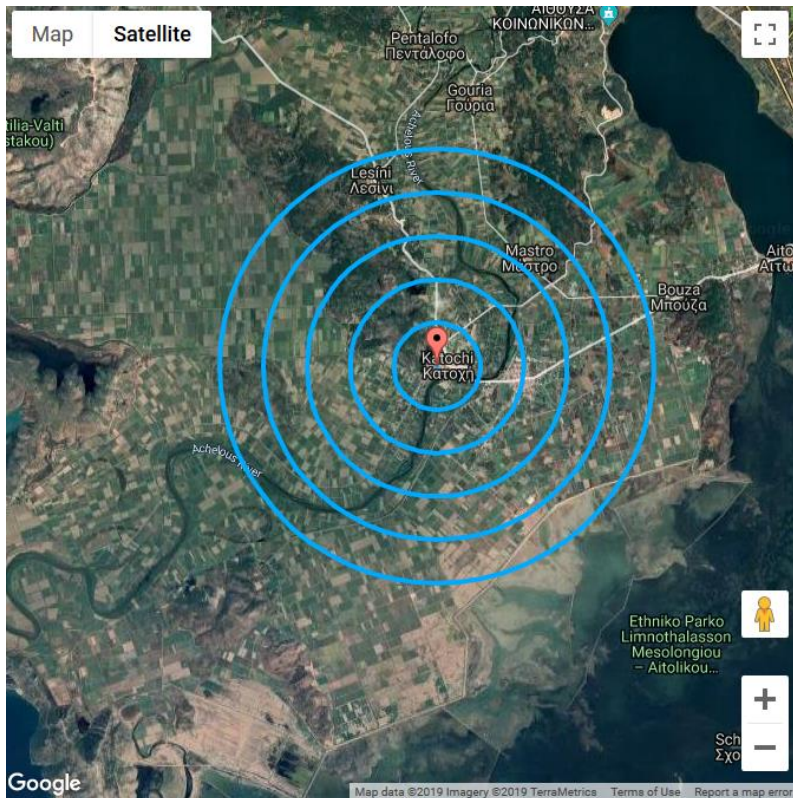
7.1. Μέθοδοι ανάλυσης

«Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τις εξής δύο μεθόδους : a) Υγρή χρωματογραφία συζευγμένη με τριπλό τετράπολο (LC-MS-MS). Είναι μια ισχυρή αναλυτική τεχνική που συνδυάζει τη δύναμη διαχωρισμού της υγρής χρωματογραφίας με την εξαιρετικά ευαίσθητη και εκλεκτική ικανότητα ανάλυσης μάζας του τριπλού τετραπόλου. b) Χρωματογραφία αερίου συζευγμένη με τριπλό τετράπολο (GC-MS-MS). Τα δείγματα που αναλύονται με GC-MS/MS διαχωρίζονται σε αέρια κατάσταση με βάση τις διάφορες φυσικές και χημικές ιδιότητες των αναλυόμενων ουσιών και την αλληλεπίδρασή τους με την στατική φάση της αναλυτικής στήλης. Μετά την έξοδο από την αναλυτική στήλη οι αναλύτες εισέρχονται στο τριπλό τετράπολο που αποτελείται από δύο αναλυτές μάζας που διαχωρίζονται από ένα κελί σύγκρουσης. Τα θραύσματα που επιλέγονται στον πρώτο αναλυτή αντιδρούν με ένα αδρανές αέριο στο κελί σύγκρουσης, με αποτέλεσμα περαιτέρω θρυμματισμό. Αυτά τα ιόντα θυγατρικών προϊόντων στη συνέχεια διαχωρίζονται στον δεύτερο αναλυτή μάζας. Οι αναλύτες που ενδιαφέρουν ποσοτικοποιούνται μέσω σύγκρισης με εξωτερικά ή εσωτερικά πρότυπα. Εκτός από τον ποσοτικό προσδιορισμό, το GC-MS / MS είναι κατάλληλο και για την αναγνώριση άγνωστων πτητικών συστατικών χρησιμοποιώντας τα

πρότυπα κατακερματισμού μάζας και μεταβάσεις μάζας που σχετίζονται με τον άγνωστο αναλύτη (<https://www.eag.com/techniques/mass-spec/lc-ms-ms/>).»

7.2. Τόπος δειγματοληψίας και δείγματα

Η λήψη των δειγμάτων έγινε από 2 μελισσοσμήνη που είναι μόνιμα εγκατεστημένα στην περιοχή της Κατοχής Μεσολογγίου (σχέδιο 7.2.1), στην οποία υπάρχουν καλλιέργειες εσπεριδοειδών, βαμβάκια, καλαμποκιές, ελιές, όσον αφορά τις εντατικές καλλιέργειες, αλλά και αυτοφυή βλάστηση όπως λυγαριές, ακονιζιές, θυμάρια κλπ. Στα δύο δείγματα (σχέδιο 7.2.2) διακρίνεται αριστερά το χαρακτηριστικό υποκίτρινο χρώμα της πορτοκαλιάς και δεξιά το μέλι της ανθοφορίας που διαδέχεται την ανθοφορία της πορτοκαλιάς στο συγκεκριμένο σημείο και κατά κύριο λόγο είναι η λυγαριά.



Σχέδιο 7.2.1. Η περιοχή του μελισσοκομείου στο οποίο είναι τοποθετημένα τα μελίσσια.



Σχέδιο 7.2.2. Τα δύο δείγματα μελιού που αναλύθηκαν. Αριστερά το μέλι της πορτοκαλιάς και δεξιά το μέλι της λυγαριάς.

Μετά από ερωτήσεις σε παραγωγούς στην περιοχή, όπου είναι εγκατεστημένα τα μελίσσια, αναζητώντας απαντήσεις σχετικά με τα φυτοπροστατευτικά που χρησιμοποιούνται από αυτούς στις καλλιέργειες των εσπεριδοειδών, αλλά και γενικότερα στις καλλιέργειες που είναι εγκατεστημένες εντός εμβέλειας πτήσης των μελισσών, πληροφορηθήκαμε ότι κάθε χρόνο δεν ραντίζουν με την ίδια συχνότητα.

Είτε ψεκάζουν 4-5 φορές τον χρόνο για τον ψευδόκοκκο (*Planococcus citri*), είτε άλλες χρονιές 2 φορές και η καταπολέμηση γίνεται με chlorpirifos (OP). Οι ψεκασμοί αρχίζουν τέλος Μαΐου. Συνήθως μέχρι τότε η ανθοφορία της πορτοκαλιάς έχει τελειώσει όμως το 2019 οι όψιμες περιοχές κρατήσαν περίπου 20 ημέρες περισσότερο. Επίσης χρησιμοποιείται και το movento, εντομοκτόνο το οποίο ανήκει στη νέα χημική ομάδα των τετραμικών οξέων και εμφανίζει νέο τρόπο δράσης (παρεμποδιστής βιοσύνθεσης λιπιδίων). Εμφανίζει δράση στομάχου στους εχθρούς-στόχους. Επιδρά κυρίως στα ατελή στάδια, τα οποία παγιδεύονται μεταξύ δύο εκδύσεων και θανατώνονται επειδή δεν μπορούν να περάσουν στο επόμενο στάδιο ανάπτυξης. Μειώνει επίσης την ικανότητα των θηλυκών εντόμων να αναπαραχθούν και τη βιωσιμότητα των απογόνων τους. Συνεπώς αν μπορεί να μεταφερθεί εντός κυψέλης από τις μέλισσες θα ήταν δυνατό να επηρεάσει τον νεαρό γόνο στην ανάπτυξή του και την γονιμότητα των βασιλισσών.

Ορισμένοι καλλιεργητές ραντίζουν για τον ανθοκόφτη (*Prays citri*) και κάποιοι άλλοι δεν ραντίζουν. Χρησιμοποιούν Chlorpyrifos Ιούνιο – Σεπτέμβρη ή θερινό πολτό κατά κοκκοειδών, αυγών ακάρεων, αφίδων και λεπιδοπτέρων. Συνήθως δεν προκαλεί ζημιά στο φυτό, οπότε δεν χρειάζεται ράντισμα. Κάθε αγρότης ραντίζει για τον ανθοκόφτη με βάση την δική του κρίση και τακτική.

Τα νεαρά δέντρα τεσσάρων ετών χρειάζονται ράντισμα οπωσδήποτε για τον «ζωγράφο» (*Phyllocnistis citrella*), αλλιώς καθυστερεί η ανάπτυξη και κατασρώνει το φύλλο. Για τον «ζωγράφο» χρειάζεται ράντισμα κάθε 8 ημέρες στα νεαρά δέντρα. Μπορεί να γίνει εφαρμογή με πινελάκι στα σταυρώματα των δέντρων, οπότε κολλάει το έντομο και πεθαίνει. Τα φυτοπροστατευτικά που χρησιμοποιούνται είναι κλασσικά εντομοκτόνα Dimethoate, thiamethoxam, methomyl, αλλά και μιμητικά ορμονών fenoxycarb, θερινός πολτός και τέλος και με το νερό με επάλειψη ή πότισμα imidacloprid.

Το βαμβάκι, όπως αναφέρουν οι καλλιεργητές, έχει τα περισσότερα ραντίσματα. Στόχος τους είναι η καταπολέμηση του πράσινου σκουλικιού, *Elicoverpa armigera*. Οι ψεκασμοί ξεκινάνε αρχές Ιουλίου, ώστε να πετύχουν την 1η γενιά. Χρησιμοποιούν chlorantraniliprole και lambda-cyhalothrin τα οποία είναι πολύ δυνατά και επικίνδυνα.

Φυσικά αυτά είναι κάποια απ τα φυτοπροστατευτικά που χρησιμοποιούνται και μπορούν να δώσουν μία μικρή σχετικά εικόνα.

7.3.Αποτελέσματα αναλύσεων

7.3.1. Δείγμα 1ο(πορτοκαλιάς)

Παράμετρος	Μέθοδος ανάλυσης	Reporting		
		Limit (RL)	Όριο	Αποτέλεσμα
Acrinathrin, mg/kg	MTD pest 16 (GC-MS/MS)	0,005	max0,05	< RL
Amitraz, mg/kg	MTD pest 16 (GC-MS/MS)	0,005	-	< RL
Bromopropylate, mg/kg	MTD pest 16 (GC-MS/MS)	0,005	max0,01	< RL

Coumaphos, mg/kg	MTD pest 16 (GC-MS/MS)	0,005	max0,1	< RL
p-Dichlorobenzene, mg/kg	MTD pest 16 (GC-MS/MS)	0,005	max0,01	< RL
Flumethrin, mg/kg	MTD pest 16 (GC-MS/MS)	0,001	-	< RL
t-fluvalinate, mg/kg	MTD pest 16 (GC-MS/MS)	0,005	max0,05	< RL
Malathion+Methoxon,mg/ kg	MTD pest 16 (GC-MS/MS)	0,005 each	max0,05	< RL
Tetradifon, mg/kg	MTD pest 16 (GC-MS/MS)	0,005	max0,05	< RL
Carbedazim, mg/kg	LC-MS/MS	0,005	max1	< RL
Chlorfenvinphos, mg/kg	LC-MS/MS	0,005	max0,01	< RL
Clothiadin, mg/kg	LC-MS/MS	0,005	max0,05	< RL
DEET, mg/kg	LC-MS/MS	0,005	-	< RL
DMF, mg/kg	LC-MS/MS	0,005	-	< RL
DMPF, mg amitraz/kg	LC-MS/MS	0,005	-	< RL
Imidacloprid, mg/kg	LC-MS/MS	0,005	max0,05	< RL
Thiamethoxam, mg/kg	LC-MS/MS	0,005	max0,05	< RL
Amitraz total, mg/kg	LC-MS/MS		max0,2	< RL

RL: Όριο ποσοτικοποίησης μεθόδου⁷

⁷ RL: Η μικρότερη συγκέντρωση (ή ποσότητα) αναλυόμενης ουσίας, που μπορεί να αναφερθεί από ένα εργαστήριο, ονομάζεται όριο αναφοράς

7.3.2. Δείγμα 2ο (λυγαριά –πορτοκαλιά)

Παράμετρος	Μέθοδος ανάλυσης	Reporting Limit (RL)	Όριο	Αποτέλεσμα
Acrinathrin, mg/kg	MTD pest 16 (GC-MS/MS)	0,005	max0,05	< RL
Amitraz, mg/kg	MTD pest 16 (GC-MS/MS)	0,005	-	< RL
Bromopropylate, mg/kg	MTD pest 16 (GC-MS/MS)	0,005	max0,01	< RL
Coumaphos, mg/kg	MTD pest 16 (GC-MS/MS)	0,005	max0,1	< RL
p-Dichlorobenzene, mg/kg	MTD pest 16 (GC-MS/MS)	0,005	max0,01	< RL
Flumethrin, mg/kg	MTD pest 16 (GC-MS/MS)	0,001	-	< RL
t-fluvalinate, mg/kg	MTD pest 16 (GC-MS/MS)	0,005	max0,05	< RL
Malathion+Methoxon,mg/ kg	MTD pest 16 (GC-MS/MS)	0,005 each	max0,05	< RL
Tetradifon, mg/kg	MTD pest 16 (GC-MS/MS)	0,005	max0,05	< RL
Carbedazim, mg/kg	LC-MS/MS	0,005	max1	< RL
Chlorfenvinphos, mg/kg	LC-MS/MS	0,005	max0,01	< RL
Clothiadin, mg/kg	LC-MS/MS	0,005	max0,05	< RL
DEET, mg/kg	LC-MS/MS	0,005	-	< RL

DMF, mg/kg	LC-MS/MS	0,005	-	< RL
DMPF, mg amitraz/kg	LC-MS/MS	0,005	-	< RL
Imidacloprid, mg/kg	LC-MS/MS	0,005	max0,05	< RL
Thiamethoxam, mg/kg	LC-MS/MS	0,005	max0,05	< RL
Amitraz total, mg/kg	LC-MS/MS		max0,2	< RL

RL: Όριο ποσοτικοποίησης μεθόδου⁸

Σύμφωνα με τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα μελιού στην ανθοφορία της πορτοκαλιάς (τέλη Απριλίου) και στο δείγμα λυγαριάς (Ιούνιος-Ιούλιος) (που είναι και η επόμενη σε σειρά ανθοφορία) οι τιμές ήταν όλες κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης μεθόδου. Το μελισσοκομείο ήταν «στατικό», δηλαδή σταθερό στο ίδιο σημείο από το 2013 και εντός εμβέλειας πτήσης υπάρχουν πορτοκαλιές, καλαμποκιές , ελιές, βαμβακιές κ.α. , δηλαδή εντατικές καλλιέργειες που κατά κανόνα δέχονται ψεκασμούς. Αυτό δείχνει πως το μελίσσι έχει την ικανότητα - μέχρι ενός σημείου - να απορροφήσει τις φυτοπροστατευτικές ουσίες και να λειτουργήσει σαν φίλτρο χωρίς να μεταφέρει στα προϊόντα του ανεπιθύμητες ουσίες .

8. Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της σχέσης μελισσοκόμου -περιβάλλοντος – μέλισσας αντικατοπτρίζονται στην υγεία του μελισσιού αλλά και στα προϊόντα της κυψέλης, δηλαδή το μέλι, την γύρη, την πρόπολη, τον βασιλικό πολτό, το κεριό .Στην προσπάθεια να καταγραφούν συγκεκριμένες δυσλειτουργίες με βάση την χημική ομάδα των δραστικών ουσιών, έρευνες έχουν καταγράψει όπως αναμενόταν υψηλή θνησιμότητα από οργανοφωσφορικές ενώσεις (dimethoate,chlorpyrifos) που αναστέλλουν την AChE και έχουν εξαιρετικά ευρύ φάσμα τοξικότητας, σε συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται για την προστασία καλλιεργειών. Οι επιπτώσεις από τα νεονικοτινοειδή φαίνεται να είναι αρκετές με αποτελέσματα οξείας αλλά και χρόνιας τοξικότητας. Μερικά από αυτά είναι:

⁸ RL: Η μικρότερη συγκέντρωση (ή ποσότητα) αναλυόμενης ουσίας, που μπορεί να αναφερθεί από ένα εργαστήριο, ονομάζεται όριο αναφοράς

Συχνή αντικατάσταση των βασιλισσών προς το τέλος του καλοκαιριού. Μείωση του αριθμού ώων που εναποτίθενται σε συγκεκριμένο χρόνο. Μείωση της ικανότητας εξυγιαντικής συμπεριφορά αφού ο ρυθμός απομάκρυνσης του νεκρού γόνου αυξάνεται. Μεγαλύτερος αριθμός κενών κελίων, μειώνεται δηλαδή η ποσότητα του γόνου και η πυκνότητα. Η διάμετρος των υποφαριγγικών αδένων μπορεί να μειωθεί σημαντικά με αποτέλεσμα την χειρότερη θρέψη του γόνου. Μέλισσες αποπροσανατολίζονται και δεν γυρνούν στην κυψέλη, μέλισσες δεν αποθηκεύουν αρκετές ποσότητες μελιού στην κυψέλη, ενώ στα αποθηκευμένα μέλια οι συγκεντρώσεις μπορούν να παραμένουν σταθερές για 7 μήνες. Επίσης στα πηρεθροειδή, σε υποθανατηφόρες δόσεις, παρατηρείται αύξηση της ώρας παραμονής στην ύπαιθρο, λιγότερη κοινωνική δραστηριότητα και μείωση εμβέλειας πτήσης. Οι δραστικές ουσίες imidacloprid, clothianidin και thiamethoxam στις 30 Μαΐου 2018 απαγορεύτηκαν για όλες οι εξωτερικές χρήσεις και μόνον χρήση σε μόνιμα θερμοκήπια παραμένει δυνατή και έγκριση της δραστικής ουσίας dimethoate δεν ανανεώνεται, σύμφωνα με τον Εκτελεστικό Κανονισμό (ΕΕ) 2019/1090 της Επιτροπής . Η δραστική ουσία glyphosate μπορεί να οδηγήσει σε διαταραχές σύνθεσης-ανάπτυξης στελεχών τέτοιων μικροβίων που ζουν στο έντερο των μελισσών και βοηθούν σε φυσιολογικές λειτουργίες . Αναφορικά με την επικινδυνότητα των προϊόντων της μέλισσας η γύρη και το κερι μοιάζουν να είναι τα πιο επίφοβα με γνώμονα τις συγκεντρώσεις δ.ο που έχουν ανιχνευθεί. Η γύρη κυρίως λόγω φυτοφαρμάκων εκτός κυψέλης , το κερι λόγω των εντός της κυψέλης επεμβάσεων.

Σύμφωνα με τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα μελιού στην ανθοφορία της πορτοκαλιάς και λυγαριάς τα αποτελέσματα όλων των τιμών ήταν μη ανιχνεύσιμα. Αυτό δείχνει πως το μελίτσι έχει την ικανότητα - μέχρι ενός σημείου - να απορροφήσει τις φυτοπροστατευτικές ουσίες και να λειτουργήσει σαν φίλτρο χωρίς να μεταφέρει στα προϊόντα του ανεπιθύμητες ουσίες. Τις επιπτώσεις όμως αυτής της απορρόφησης τις υφίσταται το σμήνος. Το μέγεθος ενός σμήνους και η υγεία του μπορεί να λειτουργήσει σαν ρυθμιστής και ισορροπιστής, όμως ο συνδυασμός με άλλα παθογόνα (*Nosema sp.*), παράσιτα (*Varroa destructor*) κ.α. μπορούν αρχικά να επιτρέψουν να αυξηθούν τα επίπεδα μόλυνσης και εν συνεχεία την επιδημία και την κατάρρευση του μελισσιού .

9. Βιβλιογραφικές Αναφορές

9.1.Ελληνική βιβλιογραφία

1. Ζιώγας Βασιλειος., Μάρκογλου Αναστάσιος., 2010. Γεωργική φαρμακολογία.
2. Ναβροζίδης. Ε.-Ανδρεάδης, 2012. *Ειδική γεωργική εντομολογία*
3. Πρωτοπαπαδάκης, Ε., 2016. Τα εσπεριδοειδή.
4. Τζανακάκης, Μ. Ε., 1995. *Εντομολογία*. Θεσ/νίκη
5. Υφαντίδης, 2005. *Παθησεις του μελισσιού .. θεσσαλονικη*
6. Χαριζάνης, Π., 1996. In: *Μέλισσα και μελισσοκομική τεχνική*.

9.2Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

1. Bogdanov S., (2005). *Contaminants of bee products*. Apidologie. 2005043
2. Calatayud-Vernich P., Calatayud F., Simó E., Morales S., Varela M., Pico Y., (2015). *Influence of pesticides use in fruit orchads during blooming on honey bee mortality in 4 eperimental apiaries*. The Science of the total environment 10.1016/j.scitotenv.2015.08.131
3. Christodoulou D., Kanari P., Kourouzidou O., Constantinou M., Hadjiloizou P., Kika K. & Constantinou P. (2015), *Pesticide residues analysis in honey using ethyl acetate extraction method: validation and pilot survey in real samples*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. Volume 95, - Issue 10
4. De Smet L., Hatjina F., Ioannidis P., Hamamtzoglou A., Schoonvaere K., Francis F., et al. (2017) *Stress indicator gene expression profiles, colony dynamics and tissue development of honey bees exposed to sub-lethal doses of imidacloprid in laboratory and field experiments*. PLoS ONE 12(2): e0171529. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0171529>

5. Dively G., Embrey M., Kamel A., Hawthorne D., Pettis J. (2015). *Assessment of Chronic Sublethal Effects of Imidacloprid on Honey Bee Colony Health*. PLOS ONE 10(4): e0126043.
6. Ellis, Klopchin ., Buss, Fishel , Kern, Mannion, McAvoy, Osborne, Rogers, Sanford, Smith, Stansly, Stelinski, and Webb , (2018). *Minimizing Honey Bee Exposure to Pesticides*, EDIS, #ENY-162
7. Ingram E., Augustin J., Marion E., Siegfried B.(2015), *Evaluating sub-lethal effects of orchard-applied pyrethroids using video-tracking software to quantify honey bee behaviors*. Science Direct. 101016,
8. Jean-Philippe D., Hanafy Mahmoud I., Chandor-Proust A. and Mark John Ingraham Paine, (2013). *Role of cytochrome P450s in insecticide resistance: impact on the control of mosquito-borne diseases and use of insecticides on Earth*. Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci., 368(1612): 20120429. doi: 10.1098/rstb.2012.0429
9. Johansen C. A., Mayer D. F. (1990), *Pollinator protection: a bee & pesticide handbook*.
10. Johansen C., Mayer D. (1990). *Pollinator Protection. A bee and Pesticide Handbook*. Wicwas Press, 212.
11. Johnson R.M, (2014). *Honey bee toxicology*. DOI: 10.1146/annurev-ento-011613-162005
12. Karazafiris E., Tananaki C., Thrasyvoulou A., and Menkissoglu U., (2011), *Pesticide Residues in Bee Products*. Research Gate. DOI: 10.5772/19409 2011
13. Meikle W., Adamczyk J., Weiss M, Gregorc A, Johnson D., Stewart S., Zawislak J. Carroll M., Lorenzet G., (2016). *Sublethal Effects of Imidacloprid on Honey Bee Colony Growth and Activity at Three Sites in the U.S*. PLoS ONE 11(12): e0168603. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0168603>
14. Motta E., Raymanna K., Morana N., (2018). *Glyphosate perturbs the gut microbiota of honey bees*. .PNAS.1803880115 2018

15. Premrov Bajuk, B., Babnik, K., Snoj, T. et al. (2017). *Coumaphos residues in honey, bee brood, and beeswax after Varroa treatment*. *Apidologie* 48: 588
<https://doi.org/10.1007/s13592-017-0501-y>
16. Škerl MIS., Bolta SV., Cesnik HB., Gregorc A. (2009). *Residues of Pesticides in Honeybee (Apis mellifera carnica), bee bread and in pollen loads from treated apple orchards*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 83(3):374-377, DOI: 10.1007/s00128-009-9762-0
17. Williamson S., Wrigh G., Baker D, (2013), *Acute exposure to a sublethal dose of imidacloprid and coumaphos enhances olfactory learning and memory, s.l.: Springerlink*. DOI: 10.1007.
18. Wu-Smart J. Spivak M., (2016). *Sub-lethal effects of dietary neonicotinoid insecticide exposure on honey bee queen fecundity and colony development*, Research Gate DOI: 10.1038/srep32108.

9.3 Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

1. https://openi.nlm.nih.gov/detailedresult.php?img=PMC3538419_rstb20120429-g1&req=4:
2. https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/approval_active_substances/approval_renewal/neonicotinoids_en
3. https://mediasrv.uaa.gr/eclass/modules/document/file.php/BIOTECH139/Ch11_Pesticides_ppt.pdf
4. <https://www.uaa.gr/roussos/Roussos/LabAnnoun/2014-15/Theoria.PDF>
5. Γεώργιος Πατακιούτας, Γεωργική φαρμακολογία. gunet
6. Μαντζούκας, Ειδική εντομολογία, σημειώσεις πανεπιστήμιου Ιωαννίνων
7. https://mediasrv.uaa.gr/eclass/modules/document/file.php/BIOTECH139/Ch11_Pesticides_ppt.pdf. [Online]
8. <https://www.lcslaboratory.com/what-is-reporting-limit-rl/>