

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

Σχολή Γεωπονικών Επιστημών

Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής & Αγροτικού Περιβάλλοντος

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

Αειφόρος Αγροτική Παραγωγή και Διαχείριση Περιβάλλοντος

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

“Υπολειμματικότητα φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε δενδρώδεις καλλιέργειες σε συνδυασμό με σκόνες”

Ευάγγελος Παππάς - Ζώης

Βόλος, 2017

**“Υπολειμματικότητα φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε δενδρώδεις
καλλιέργειες σε συνδυασμό με σκόνες”**

Ευάγγελος Παππάς - Ζώης

Εξεταστική επιτροπή

Τσιρόπουλος Νικόλαος

Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας και

Γεωργικής Φαρμακολογίας

Νάνος Γεώργιος

Καθηγητής Δενδροκομίας

Λεβίζου Ευθυμία

Επίκουρος Καθηγήτρια Φυσιολογίας

Copyright © *Ευάγγελος Παππάς – Ζώης, 2017*

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται αυστηρά η αντιγραφή, αποθήκευση της παρούσας διατριβής, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης.

Η έγκριση της Μεταπτυχιακής Διατριβής Ειδίκευσης από το Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δε δηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα.

Ευχαριστίες

Μετά την ολοκλήρωση της παρούσας μελέτης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα Καθηγητή μου κύριο Τσιρόπουλο Νικόλαο, Καθηγητή και Διευθυντή του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας για τη βοήθεια που μου προσέφερε κατά τη διεξαγωγή του πειράματος και για τον χρόνο που αφιέρωσε για τη διόρθωση του γραπτού κειμένου. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Νάνο Γεώργιο Καθηγητή Δενδροκομίας και την κ. Λεβίζου Ευθυμία Επίκουρο Καθηγητή Φυσιολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, για τις χρήσιμες υποδείξεις και για τον χρόνο που αφιέρωσαν για τις διορθώσεις της διατριβής μου.

Περίληψη

Η συσσωρευση περιβαλλοντικής προέλευσης σκόνεων στα φύλλα των φυτών έχει βρεθεί να επηρεάζει φυσιολογικές λειτουργίες των φυτών. Στην παρούσα διατριβή διερευνήθηκε, με πείραμα αγρού, η πιθανή επίδραση των σκόνεων στην πορεία των υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών (φ.ο.) με την παρακολούθηση της υπολεμματικότητας επιλεγμένων φ.ο. σε καρπούς και φύλλα νεκταρινιάς παρουσία κόνεων περιβαλλοντικής προέλευσης. Οι φ.ο. που επιλέχθηκαν ήταν οι δραστικές ουσίες chlorpyrifos, iprodione και fluopyram και οι σκόνες ήταν δύο περιβαλλοντικής προέλευσης (τσιμεντόσκονη και ιπτάμενη τέφρα) και μια που χρησιμοποιείται στην καλλιέργεια ως φυτοπροστατευτικό προϊόν (καολίνη).

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε στον πειραματικό οπωρώνα του Αγροκτήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην περιοχή του Βελεστίνου Μαγνησίας. Τα δένδρα (νεκταρινιές εν Galdesi 2000) ψεκάστηκαν πρώτα με τις σκόνες, ενώ έμειναν κάποια δέντρα απέκαστα ως μάρτυρας. Ακολούθησε η εφαρμογή των ψεκαστικών διαλυμάτων των φ.ο. και η παρακολούθηση των υπολειμμάτων τους έγινε σε δείγματα φύλλων και καρπών που συλλέγονταν ανά 7 ημέρες για 1 μήνα (Ιούνιος 2015). Το σύνολο των δέντρων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δώδεκα, τρία δένδρα ανά μεταχείριση. Η ανάλυση των δειγμάτων και ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων των φ.ο. στα δείγματα φύλλων και καρπών έγινε με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων μετά από εκχύλιση των δειγμάτων με το κατάλληλο σύστημα διαλυτών. Για τη μελέτη της πορείας των υπολειμμάτων υπολογίστηκε για κάθε μία φ.ο. σε κάθε μεταχείριση, τόσο για τα φύλλα όσο και για τους καρπούς, ο χρόνος ημιζωής τους ($t_{1/2}$), όπως προέκυψε από τις κινητικές εξισώσεις α' βαθμού, οι οποίες περιέγραφαν ικανοποιητικά ($R^2 > 0.82$) την πορεία υποβάθμισης των υπολειμμάτων.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα προέκυψε διαφοροποίηση στην πορεία υποβάθμισης των υπολειμμάτων στα φύλλα και στους καρπούς. Συγκεκριμένα στους καρπούς το μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής εμφάνισε η μεταχείριση με τον καολίνη και για τα τις τρεις φ.ο. (11,4 , 8,3 και 14,9 ημέρες για τα iprodione, chlorpyrifos και fluopyram, αντίστοιχα), ενώ στα φύλλα το μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής εμφάνισαν οι μεταχειρίσεις με τσιμέντο (chlorpyrifos και fluopyram - 5,8 και 7,9 ημέρες, αντίστοιχα-) και ο μάρτυρας (iprodione -7,3 ημέρες-). Οι μικρότεροι χρόνοι ημιζωής στα φύλλα υπολογίστηκαν στις μεταχειρίσεις με καολίνη (3,9 ημέρες για το iprodione και 3,0 ημέρες για το chlorpyrifos) και με τέφρα (4,3 ημέρες για το fluopyram), ενώ

στους καρπούς στις μεταχειρίσεις με τέφρα (6,5 ημέρες για το iprodione και 7,2 ημέρες για το chlorpyrifos) και με τσιμέντο (9,4 ημέρες για το fluopyram). Οι υψηλότεροι χρόνοι ημιζωής που παρατηρήθηκαν στους καρπούς της μεταχείρισης με καολίνη μπορούν να αποδοθούν στην ανακλαστική ικανότητα του καολίνη που μειώνει τη φωτόλυση των φ.ο. και χαμηλώνει και τη θερμοκρασία του καρπού.

Λέξεις κλειδιά: Νεκταρίνια, Chlorpyrifos – ethyl, Iprodione, Fluopyram, Καολίνης, Τέφρα, Τσιμέντο.

Summary

The present work, in the context of the implementation of my postgraduate thesis, was carried out in order to monitor the pesticide residues of selected plant-protecting products (fungicides fluopyram and iprodione, and insecticide chlorpyrifos-ethyl) on nectarine fruits and leaves in the presence of dusts of environmental origin. Due to the fact that the dusts studied can be found in the environment and affect plants and fruits as well as pesticide residues, the experiment was conducted in the experimental orchard of the University of Thessaly, Greece in the area of Velestino in Magnesia. Nectarine trees were first dusted with kaolin, cement and fly ash, while some trees remained untreated as a control. The application of the spray solutions with active substances, in particular chlorpyrifos, iprodione and fluopyram, followed. The duration of the experiment was 1 month in total (June 2015) up to the commercial fruit harvest. The duration of experiments was 28 days and the sampling of the fruits and leaves was done every 7 days.

The text is organized in two parts: the theoretical part, which is a bibliographic review, and the experimental part. The theoretical part provides general information on the plant-protecting products, the active substances of the experiment, the pesticide residues and the dusts of environmental origin. In the experimental part, the organization of the experiment and the analytical methodology used for the determination and confirmation of plant-protecting products on the nectarine fruits and leaves are developed. Furthermore, results concerning both the validation of the analytical methodology that was employed and the measurements of the residues of the three active substances in leaves and fruits in the treatments of kaolin, ash, cement and of the control, are presented and discussed.

Finally, in all treatments we found that the concentrations of the active substances in the leaves are much higher than in the fruits. Regarding half-lives of pesticides on fruits the maximum half-lives were observed in the case of the fruits from trees dusted with kaolin for all the active substances studied (11,4 , 8,3 and 14,9 days for iprodione, chlorpyrifos and fluopyram, respectively). As far as leaves are concerned, maximum half-lives of pesticides were observed for trees dusted with cement (chlorpyrifos and fluopyram - 5,8 and 7,9 days, respectively-) and for control treatments (iprodione -7,3 days-). Among the three active substances studied, fluopyram in kaolin, ash, cement and control was more stable until the end of the experiment, as the percentage residue ranged in 28 days for fruits from 6% to 11% and for leaves in 21 days from 3% to 14%.

Keywords: Nectarines, Chlorpyrifos – ethyl, Iprodione, Fluopyram, Kaolin, Fly ash, Cement

Εγώ, ο Ευάγγελος Παππάς - Ζώης, είμαι ο συγγραφέας αυτής της Μ.Δ.Ε. Αυτή η Μ.Δ.Ε αντικατοπτρίζει την έρευνα που έγινε από μένα και δεν έχει υποβληθεί (εξ' ολοκλήρου ή μέρος της) σαν προπτυχιακή διατριβή ή Μ.Δ.Ε ή ως μέρος Διδακτορικής Διατριβής σε αυτό ή άλλο Προπτυχιακό ή Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών Ιδρυμάτων Τριτοβάθμιας Εκπαίδευσης του εσωτερικού ή εξωτερικού.

Όποια συνεργασία καθώς και το μέγεθος αυτής δηλώνονται επακριβώς στο αντίστοιχο πεδίο αυτής της διατριβής. Επίσης έχω διαβάσει όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές που παρατίθενται στο τέλος.

ΥΠΟΓΡΑΦΗ

Ως επιβλέπων της έρευνας που περιγράφεται σε αυτή τη διατριβή, δηλώνω ότι όλοι οι όροι του Εσωτερικού Κανονισμού του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος έχουν τηρηθεί από **τον κο Ευάγγελο Παππά - Ζώη**.

ΥΠΟΓΡΑΦΗ

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	12
Κεφάλαιο 1. Θεωρητικό Μέρος.....	13
1.1 Ορισμός και δράση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων.....	13
1.2 Κατηγορίες φυτοπροστατευτικών προϊόντων.....	14
1.3 Χημική σύσταση και περιγραφή φυτοπροστατευτικών προϊόντων.....	15
1.4 Φυτοπροστατευτικά προϊόντα που επιλέχθηκαν για τη διεξαγωγή του πειράματος της παρούσας μελέτης.....	17
1.4.1 Δραστική ουσία chlorpyrifos.....	17
1.4.2 Δραστική ουσία iprodione.....	18
1.4.3 Δραστική ουσία fluopyram.....	19
1.5 Η χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων.....	20
1.5.1 Τα οφέλη της χρήσης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων.....	20
1.5.2 Κίνδυνοι από την εσφαλμένη χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων.....	21
1.5.3. Η έννοια της υπολειμματικότητας των φυτοπροστατευτικών προϊόντων.....	22
1.5.4 Υπολείμματα στο περιβάλλον από τη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων.....	24
1.5.5 Αναλυτική μεθοδολογία προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα γεωργικά προϊόντα.....	25
1.5.6 Η έννοια της τοξικότητας των φυτοπροστατευτικών προϊόντων.....	28
1.6 Κόνες περιβαλλοντικής προέλευσης.....	29
1.6.1 Καολίνης.....	30
1.6.2 Ιπτάμενη Τέφρα.....	33
1.6.3 Τσιμέντο.....	35
1.6.4 Επίδραση των κόνεων στη βλάστηση.....	37
1.6.5 Επίδραση των κόνεων στα φυτά.....	38

1.6.6 Επίδραση των κόνεων στις φυσιολογικές λειτουργίες των φυτών.....	39
1.6.7 Επίδραση των κόνεων στη θρέψη και στην επιβάρυνση με βαρέα μέταλλα.	39
2. Σκοπός.....	41
3. Πειραματικό Μέρος	42
3.1 Πείραμα αγρού.....	42
3.2 Δειγματοληψία και επεξεργασία δειγμάτων.....	44
3.3 Εκχύλιση δειγμάτων.....	44
3.3.1 Διαδικασία εκχύλισης των δειγμάτων καρπών.....	44
3.3.2 Διαδικασία εκχύλισης των δειγμάτων φύλλων.....	45
3.3.3 Χρωματογραφική ανάλυση και προσδιορισμός υπολειμμάτων.....	45
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	48
4.1 Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου ανάλυσης.....	48
4.2. Αποτελέσματα πειράματος αγρού.....	52
4.2.1 Παρακολούθηση υπολειμμάτων σε καρπούς.....	52
4.2.2 Παρακολούθηση υπολειμμάτων σε φύλλα.....	58
5. Συζήτηση.....	65
6. Βιβλιογραφία	69
6.1 Ελληνική Βιβλιογραφία.....	69
6.2 Ξένη Βιβλιογραφία.....	70
6.3 Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία.....	74

Εισαγωγή

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε με σκοπό να μελετηθεί η υπολειμματικότητα επιλεγμένων φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε καρπούς και φύλλα δέντρων (νεκταρινιές) παρουσία κόνεων (σκονών). Οι φυτοπροστατευτικές ουσίες που επιλέχθηκαν ήταν οι δραστικές ουσίες chlorpyrifos, iprodione και fluopyram και οι κόνες ήταν δύο περιβαλλοντικής προέλευσης (τσιμεντόσκονη και ιπτάμενη τέφρα) και μια που χρησιμοποιείται στην καλλιέργεια ως φυτοπροστατευτικό προϊόν (καολίνης).

Το πείραμα αγρού πραγματοποιήθηκε το καλοκαίρι του 2015 στο αγρόκτημα του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος σε συνεργασία με το Εργαστήριο Δενδροκομίας, ενώ οι αναλύσεις για την παρακολούθηση των υπολειμμάτων στους φυτικούς ιστούς πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Η παρούσα μελέτη είναι δομημένη σε δύο μέρη. Στο θεωρητικό μέρος, στο οποίο γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση και δίνονται γενικές πληροφορίες για τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα μελέτης, τα υπολείμματά τους και τις σκόνες και στο πειραματικό μέρος, όπου περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία του πειράματος και η αναλυτική μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για την παρακολούθηση των υπολειμμάτων στα δείγματα καρπών και φύλλων που συλλέχθηκαν. Τέλος, παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα που προέκυψαν και αφορούν στην πορεία των υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα φύλλα και στους καρπούς σε σχέση με τις σκόνες που χρησιμοποιήθηκαν.

Κεφάλαιο 1. Θεωρητικό Μέρος

1.1 Ορισμός και δράση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Κατά τη διάρκεια της ιστορίας του ο άνθρωπος χρησιμοποίησε τις αυξανόμενες τεχνολογικές του γνώσεις στον αγώνα του εναντίον των εχθρών και των ασθενειών των φυτών. Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, άρχισαν να χρησιμοποιούνται χημικές ουσίες φυτοπροστασίας, κυρίως ανόργανες ύλες (πολυθειούχες ενώσεις, παράγωγα του θείου, αρσενικούχα παράγωγα και ενώσεις μετάλλων όπως χαλκός, μόλυβδος, υδράργυρος), αλλά και ουσίες από φυσικές πηγές (νικοτίνη, πύρεθρο κ.τ.λ), υπολείμματα απόσταξης ανθρακόπισσας. Έτσι προέκυψαν τα πρώτα φυτοπροστατευτικά προϊόντα (Kastener 2012).

Εχθροί των φυτών μπορεί να είναι έντομα, ποντίκια και άλλα ζώα, ανεπιθύμητα φυτά (αγριόχορτα), ή μικροοργανισμοί, όπως μύκητες, βακτήρια και ιοί. Έτσι, τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα ανάλογα με το είδος του φυτοπαράσιτου που επηρεάζουν ή τη δράση τους διακρίνονται σε μυκητοκτόνα (fungicides), βακτηριοκτόνα (bactericides), εντομοκτόνα (insecticides), ακαρεοκτόνα (acaricides), νηματωδοκτόνα (nematicides), ζιζανιοκτόνα (herbicides), τρωκτικοκτόνα (rodenticides), κοχλιολειμακοκτόνα (molluscicides), απολυμαντικά ή υποκαπνιστικά (fumigants), απωθητικά (repellents). Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα διατίθενται σε σκευάσματα με διάφορες μορφές κάποιες από αυτές είναι: α) υγρά σκευάσματα β) ξηρά σκευάσματα γ) καπνογόνα δ) αεροζόλ Χρησιμοποιούνται, κατά κύριο λόγο, στη γεωργία και στην κηπουρική και εφαρμόζονται συνήθως με ψεκασμούς στο φύλλωμα των καλλιεργούμενων φυτών ή στο καλλιεργούμενο έδαφος ή στους σπόρους των φυτών που πρόκειται να φυτευτούν.

Η χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων αποβλέπει στην αύξηση της παραγωγικότητας και των αποδόσεων στην γεωργία, στη βελτίωση της ποιότητας των γεωργικών προϊόντων, δηλαδή στη μείωση ανεπιθύμητων μικροοργανισμών, μυκοτοξινών, εντόμων και σπόρων ζιζανίων στα γεωργικά προϊόντα. Η μη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων θα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των τιμών των γεωργικών προϊόντων μέχρι και 60%, λόγω μείωσης της παραγωγής. Επίσης έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η χρήση των ζιζανιοκτόνων ως προς την προστασία των εδαφών στις επικλινείς περιοχές, με την αποφυγή της εδαφοκατεργασίας για την καταπολέμηση των ζιζανίων (Παπαδοπούλου – Μουρκίδου , 2008).

1.2 Κατηγορίες φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Οι σημαντικότερες ομάδες φυτοπροστατευτικών προϊόντων είναι τα ζιζανιοκτόνα, τα μυκητοκτόνα και τα εντομοκτόνα που περιγράφονται αναλυτικότερα παρακάτω.

Τα **ζιζανιοκτόνα** τα οποία αποτελούν μεγάλη ομάδα φυτοφαρμάκων και περιλαμβάνουν χημικές ουσίες από διάφορες χημικές ομάδες, όπως φαινοτοξικά και τριαζίνες. Η τοξικότητά τους για τα θερμόαιμα εξαρτάται από το προϊόν και από τη χημική ομάδα στην οποία ανήκουν. Υπάρχουν πολύ τοξικά ζιζανιοκτόνα όπως το paraquat, ενώ άλλα διαθέτουν πολύ μικρή ως ελάχιστη τοξικότητα. Η επίδραση τους στο περιβάλλον είναι σημαντική, με συνεχή καταστροφή της χλωρίδας σε μεγάλες εκτάσεις, που έχει ως συνέπεια την επιρροή των φυτοφάγων ζώων και πτηνών. Με βάση το χρόνο εφαρμογής των ζιζανιοκτόνων διακρίνονται σε **προσπαρτικά, προφυτρωτικά** και **μεταφυτρωτικά**. Οι προσπαρτικές ή προφυτευτικές εφαρμογές γίνονται ημέρες ή εβδομάδες πριν από τη σπορά ή τη φύτευση της καλλιέργειας. (Μηλιάδης 2015).

Τα **μυκητοκτόνα** χρησιμοποιούνται για την πρόσληψη (είναι πολύ σημαντικό ο παραγωγός να λαμβάνει προληπτικά μέτρα καταστροφής του παθογόνου) και την αντιμετώπιση των ασθενειών στις καλλιέργειες. Για αυτό χρησιμοποιούνται κυρίως χημικές ουσίες οι οποίες μπορούν να επιβραδύνουν ή να αναστέλλουν την ανάπτυξη των παθογόνων, να παρεμποδίζουν την δημιουργία σπορείων ή να θανατώνουν τα παθογόνα και είναι γνωστά ως μυκητοκτόνα ή βακτηριοκτόνα. Πολλές φορές όμως η χρήση των μυκητοκτόνων δεν είναι αποτελεσματική, κυρίως λόγω εμφάνισης φαινομένων ανθεκτικότητας σε αυτά, υπάρχει πάντα ο κίνδυνος μεγάλης αύξησης του μολύσματος και εμφάνιση επιδημιών, γι' αυτό η χρήση τους πρέπει να είναι προσεκτική και ορθολογική.

Τα μυκητοκτόνα ανάλογα με την δράση τους διακρίνονται σε προστατευτικά ή επαφής (δεν εισέρχονται και δεν κυκλοφορούν στο εσωτερικό των φυτικών οργάνων αλλά προστατεύουν μόνο την επιφάνεια του φυτού επί της οποίας έχουν εναποτεθεί) και σε διασυστηματικά (προσλαμβάνονται από το φυτό και κυκλοφορούν μέσα στους φυτικούς ιστούς). Τα διασυστηματικά μυκητοκτόνα έχουν την ιδιότητα να μην διασπώνται γρήγορα εντός των φυτών και να παρουσιάζουν εκλεκτική τοξικότητα προσβάλλοντας μόνο τα κύτταρα των παθογόνων και αφήνοντας ανεπηρέαστα τα κύτταρα των ξενιστών (φυτών). Η κίνηση τους μέσα στο φυτό γίνεται συνήθως αποπλαστικά (από τις ρίζες προς τα πάνω), ενώ ορισμένα έχουν την ικανότητα και της συμπλαστικής κίνησης. Η εφαρμογή των μυκητοκτόνων γίνεται κυρίως επί των φυτών στην καλλιέργεια αλλά μπορεί να γίνει και στο έδαφος κατά τη σπορά ή τη φύτευση καθώς και στα συγκομισθέντα προϊόντα, τα οποία αν και προστατεύονται από διάφορες μυκητολογικές ασθένειες. (Ζιώγας και Μάρκογλου 2010, Hogan 2011)

Τα **εντομοκτόνα** ανήκουν σε διάφορες χημικές ομάδες η κάθε μία από τις οποίες έχει διαφορετικές χημικές ιδιότητες και ιδιαίτερο τρόπο τοξικής δράσης, που καθορίζουν την

αποτελεσματικότητα τους εναντίων των βλαβερών εντόμων. Χαρακτηριστικές χημικές ομάδες είναι τα οργανοφωσφορικά, οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, που έχουν αποσυρθεί, οι πυρεθρίνες, τα νεονικοτινοειδή, οι ρυθμιστές ανάπτυξης, κ.λπ.. Όλα τα εντομοκτόνα δρουν σε ορισμένη μεταβολική δραστηριότητα, για κάποια όμως δεν είναι γνωστός ο τρόπος ή ο μηχανισμός της τοξικής της δράσης. Ο τρόπος δράσης είναι το σύνολο των ανατομικών, φυσιολογικών και βιοχημικών αντιδράσεων που συνιστούν την τοξική δράση μίας ουσίας, καθώς και τη φυσική και την μοριακή τύχη της ουσίας στον οργανισμό. Ο μηχανισμός δράσης περιλαμβάνει τις βιοχημικές και βιοφυσικές αντιδράσεις του οργανισμού, που φαίνεται να έχουν σχέση με την εντομοκτόνο ουσία. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα των εντομοκτόνων είναι η μεγάλη αποτελεσματικότητα τους καθώς και το μικρό χρονικό διάστημα που απαιτείται από την στιγμή της εφαρμογής μέχρι την εμφάνιση των αποτελεσμάτων (Ζιώγας και Μάρκογλου 2010, Perry *et al.* 1998).

Τα εντομοκτόνα, σε σχέση με το πως εφαρμόζονται ή δρουν στο φυτό, μπορεί να είναι :

- επαφής, όταν εφαρμόζονται επάνω στο φυτό χωρίς να εισχωρήσουν στο εσωτερικό του και προσλαμβάνεται από έντομα είτε δια του εξωσκελετού είτε δια της τροφικής οδού,
- διασυστηματικά, όταν εφαρμοζόμενα στο φυτό ή στο έδαφος, εισέρχονται μέσα στο φυτικό ιστό, κυκλοφορούν με τον ανοδικό κυρίως χυμό και διασπείρονται στο φύλλωμα, ενώ πριν απορροφηθούν από το φυτό κάποια από αυτά δρουν και ως επαφής, και
- ασφυκτικά, τα οποία σε θερμοκρασία δωματίου είναι αέρια ή πολύ πτητικά υγρά. Στα έντομα εισέρχονται κυρίως δια μέσω της αναπνευστικής οδού και χρησιμοποιούνται κυρίως σε κλειστούς χώρους, όπως για παράδειγμα στην αντιμετώπιση εντόμων αποθηκών.

1.3 Χημική σύσταση και περιγραφή φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Κάθε φυτοπροστατευτικό προϊόν περιέχει την δραστική ουσία, δηλαδή το καθαρό δρών συστατικό, η οποία είναι υπεύθυνη για τη δράση του και δίνει στο προϊόν την ιδιότητα να αντιμετωπίζει κάποιο συγκεκριμένο οργανισμό στόχο, δηλαδή κάποιο συγκεκριμένο φυτικό εχθρό ή ασθένεια. Ωστόσο, πρέπει είναι όσον το δυνατόν λιγότερο τοξική για τους οργανισμούς μη στόχους, να είναι αποτελεσματική σε χαμηλές συγκεντρώσεις, να αποδομείται εύκολα προς μη τοξικά παράγωγα σε ασφαλές χρονικό διάστημα και να μην αφήνει τοξικά υπολείμματα στα γεωργικά προϊόντα, τουλάχιστον σε συγκεντρώσεις επικίνδυνες για τον άνθρωπο και τα ζώα. Η δραστική ουσία μπορεί να είναι φυσική ή συνθετική χημική ένωση ή κάποιος βιολογικός παράγοντας, στην περίπτωση των βιολογικών σκευασμάτων. Σπάνια χρησιμοποιείται αυτούσια, αλλά αναμιγνύεται και επεξεργάζεται με τις βοηθητικές ουσίες ώστε να προκύψει η τελική μορφή του σκευάσματος.

Οι υπόλοιπες ουσίες ενός φυτοπροστατευτικού προϊόντος ονομάζονται βοηθητικές ουσίες του σκευάσματος και είναι ουσίες που δρουν είτε ως διαλύτες της δραστικής ουσίας, είτε χρειάζονται να προστεθούν για τη σταθερότητα του σκευάσματος είτε προστίθεται ως διαβρεκτικά ή

προσκολλητικά για την αποτελεσματικότερη δημιουργία των σταγονιδίων ψεκασμού. Τέτοιες ουσίες είναι κυρίως επιφανειοδραστικές ενώσεις και άλλοι βοηθητικοί παράγοντες, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της δραστικής ουσίας και τις επιζητούμενες φυσικοχημικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος (WHO 2009). Μερικές από τις βασικές βοηθητικές ουσίες (adjuvants) είναι:

- Οι επιφανειοδραστικές ενώσεις: Οι ενώσεις αυτές, που μπορεί να είναι σε ιοντική ή μη ιοντική μορφή, έχουν την ιδιότητα να επηρεάζουν την επιφανειακή τάση που αναπτύσσεται στη μεσοεπιφάνεια διφασικών συστημάτων.
- Προσκολλητικοί παράγοντες είναι οι ουσίες που βοηθούν στην προσκόλληση των σταγονιδίων του ψεκαστικού υγρού ή των στερεών τεμαχιδίων των σκονών επίπασης στις φυτικές επιφάνειες, ώστε να μην ξεπλένονται εύκολα με τη βροχή, ή να παρασύρονται από τον αέρα
- Γαλακτωματοποιητικοί παράγοντες ή γαλακτωματοποιητές είναι οι ουσίες που διευκολύνουν τη διασπορά ελαιωδών ουσιών στο νερό, με αποτέλεσμα το σχηματισμό γαλακτώματος, το οποίο έχει καλές διαβρεκτικές ιδιότητες.
- Διασπορικές είναι οι ουσίες που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή των βρέξιμων σκονών και μειώνουν τις δυνάμεις συνοχής που αναπτύσσονται μεταξύ στερεών τεμαχιδίων, κατά τη διασπορά της κόνης μέσα σε υγρό μέσο.

Η διαδικασία παρασκευής των σκευασμάτων λέγεται τυποποίηση (formulation) και με αυτή τη διαδικασία δημιουργείται η τελική μορφή με την οποία το φυτοπροστατευτικό προϊόν φτάνει στον τελικό καταναλωτή για χρήση (European Commission 2009).

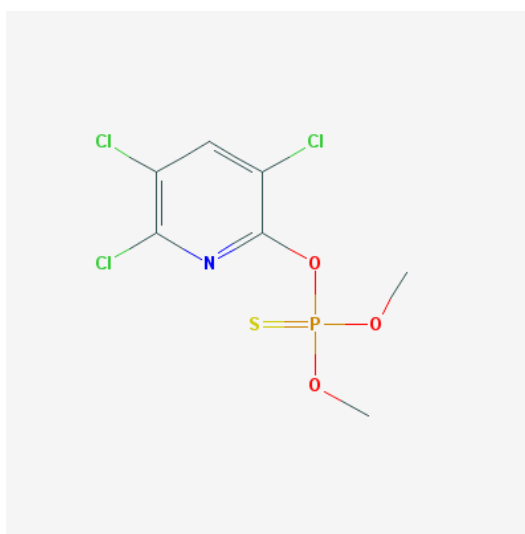
Σύμφωνα με τους Choudhary and Sekhon (2011) η τυποποίηση επιδιώκει:

- τη βελτίωση της βιολογικής δράσης της δραστικής ουσίας με στόχο τη γρήγορη και σταθερή δράση, τη μεγάλη διάρκεια και εκλεκτικότητα της δράσης, την πλήρη κάλυψη, την καλή διαβροχή και προσκόλληση και τη βαθμιαία έκλυση της δραστικής ουσίας,
- τη βελτίωση της τεχνικής εφαρμογής με στόχο τη δυνατότητα εφαρμογής μη υδροδιαλυτών ή πτητικών ουσιών και την ευκολότερη και ασφαλέστερη εφαρμογή και διαχείριση των συσκευασιών των φυτοπροστατευτικών προϊόντων,
- τη διασπορά μικρής ποσότητας δραστικής ουσίας σε μεγάλες εκτάσεις,
- τη βελτίωση της σταθερότητας και ασφάλειας του προϊόντος κατά την αποθήκευση και μεταφορά,
- τη βελτίωση των τοξικολογικών χαρακτηριστικών της δραστικής ουσίας με στόχο τη μείωση της οξείας τοξικότητας, την αποφυγή ερεθισμών και την ασφάλεια του χρήστη γενικότερα,
- τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων με τη μείωση της διαφυγής της δραστικής ουσίας λόγω εξάτμισης και αερομεταφοράς και τη μείωση της κίνησης στο έδαφος και της ρύπανσης των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων.

1.4 Φυτοπροστατευτικά προϊόντα που επιλέχθηκαν για τη διεξαγωγή του πειράματος της παρούσας μελέτης

1.4.1 Δραστική ουσία chlorpyrifos

Η δραστική ουσία chlorpyrifos είναι ένα οργανοφωσφορικό παρασιτοκτόνο που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο εντόμων σε φρούτα, λαχανικά, φυτά δημητριακών και για τη δημόσια υγεία κατά των Muscidae και των ερπόντων εντόμων. Χρησιμοποιείται για τον έλεγχο εντόμων (κολεόπτερων, δίπτερων και λεπιδόπτερων) σε περιοχές αποθήκευσης σιτηρών. Είναι εντομοκτόνο επαφής, στομάχου και ατμών για την καταπολέμηση μυζητικών και μασητικών εντόμων (www.minagric.gr).



Εικόνα1. Μοριακή Δομή του Chlorpyrifos

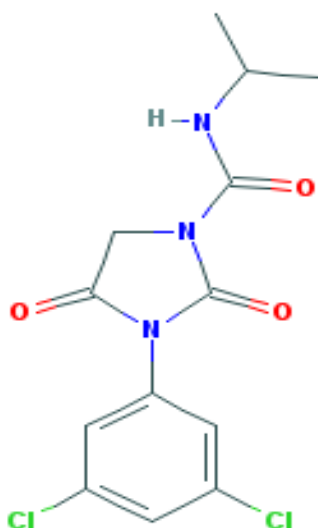
Πίνακας 1. Χημικά, φυσικοχημικά και τοξικολογικά χαρακτηριστικά του chlorpyrifos (PPDB: Pesticide Properties Data Base)

Ονοματολογία	Κοινό όνομα: chlorpyrifos– ethyl Χημική Ονομασία κατά IUPAC: dimethoxy-sulfanylidene-(3,5,6-trichloropyridin-2-yl)oxy-1 ⁵ -PhosPhane Μοριακός τύπος: C ₇ H ₇ Cl ₃ NO ₃ PS
Ιδιότητες	Είναι σταθερό κάτω από συνθήκες αποθήκευσης σε ουδέτερο Ph, αλλά υδρολύεται σε όξινο και αλκαλικό pH Υδατοδιαλυτότητα: 1,05 mg/L (25 °C) Αποικοδόμηση στο έδαφος : DT ₅₀ (Field) 2-65 ημέρες, DT ₅₀ (Lab studies) 11-141 ημέρες (25 °C). Συντελεστής κατανομής Οκτανόλης : LogP 4,7 Φωτόλυση σε υδατικά διαλύματα : DT ₅₀ 29,6 ημέρες (pH: 7) Υδρόλυση : DT ₅₀ 25,5 ημέρες (25°C σε pH 7). Η υδρόλυση αυξάνεται με την αύξηση του Ph. DT ₅₀ 68 ημέρες σε pH 5, 23 ημέρες σε pH 8.

Τοξικότητα	Δια του στόματος LD ₅₀ : 135-163mg/kg (ποντίκια), >1000 mg/kg (κουνέλια). Επιδερμική: >5000 mg/kg (κουνέλια), ποντίκια >2000mg/kg Με την εισπνοή : LC ₅₀ (4-6h): >0,2mg/l(ποντίκια).
	Δια του στόματος LD ₅₀ : (πουλερικά) 32-102 mg/kg, LC ₅₀ 0,007 – 0,051mg/L (πέστροφα), Καρκινοειδή LC ₅₀ 0,05 μg/L

1.4.2 Δραστική ουσία iprodione

Το Iprodione ανήκει στην ομάδα των δικαρβοξυμιδικών μυκητοκτόνων. Είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό ενάντια του μύκητα *Botrytis cinerea*. Δραστηριοποιείται επίσης κατά της αλτερνάριας, της ριζοκτόνιας και της σεπτόριας. Εφαρμόζεται κυρίως στα δημητριακά, στα φρούτα, στο αμπέλι, στην ελαιοκράμβη, το ρύζι, στα λαχανικά κ.α..



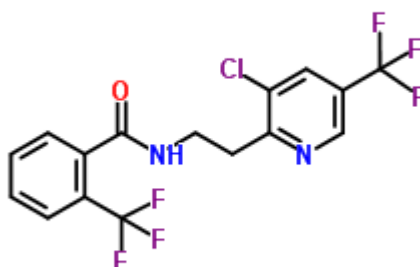
Εικόνα 2. Μοριακή Δομή του iprodione

Πίνακας 2: Χημικά, φυσικοχημικά και τοξικολογικά χαρακτηριστικά του iprodione (PPDB: Pesticide Properties Data Base)

<p>Ονοματολογία</p>	<p>Κοινό όνομα: iprodione Χημικό όνομα (κατά IUPAC): 3-(3,5-dichlorophenyl)-2,4-dioxo-N-propan-2-ylimidazolidine-1-carboxamide. Μοριακό Τύπος: C₁₃H₁₃Cl₂N₃O₃</p>
<p>Ιδιότητες</p>	<p>Υδατοδιαλυτότητα: 6,8 mg/L(20°C) Μοριακός Βάρος: 330,2 Αποικοδόμηση στο έδαφος (Field): DT₅₀ 4-35 ημέρες Αποικοδόμηση στο έδαφος (εργαστήριο): DT₅₀ 13-36 ημέρες Συντελεστής κατανομής Οκτανόλης : Log P =3 (pH 7 και 20°C) Φωτόλυση σε υδατικά διαλύματα : DT₅₀ 67 ημέρες σε Ph , 6 ώρες σε pH 9, (25°C) Υδρόλυση : DT₅₀ 4-5 ημέρες σε Ph 7 (20°C), 140 ημέρες σε pH 5, <1 ημέρα σε pH 8, (20°C)</p> <p>Σταθερότητα: Παραμένει σταθερό σε όξινα υποστρώματα, ενώ διασπάται στα αλκαλικά. Σε UV ακτινοβολία υποβαθμίζεται, αλλά είναι σχετικά σταθερό στην ηλιακή ακτινοβολία.</p>
<p>Τοξικότητα στα θηλαστικά</p>	<p>Δια του στόματος LD₅₀: >2000 mg/Kg (ποντίκια) Επιδερμική: >2000 mg/Kg (ποντίκια), >2000 (κουνέλια) Με την εισπνοή : LC₅₀ (4h): >5,6mg/L (ποντίκια). Δια του στόματος LD₅₀: 930 >10400 mg/kg (για πάπιες), LD₅₀ 0,4 mg/μέλισσα (για τις μέλισσες)</p>

1.4.3 Δραστική ουσία fluorygram

Το fluorygram ανήκει στην ομάδα των πυριδινίλο-αιθυλο-βενζαμιδίων. Παρεμποδίζει τη μιτοχονδριακή αναπνοή μπλοκάροντας τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στην αναπνευστική αλυσίδα, παρεμποδίζοντας τη βλάστηση και την ανάπτυξη των σπορίων καθώς και την ανάπτυξη του μυκηλίου (www.minagric.gr).



Εικόνα 3. Μοριακή Δομή του fluorygram

Πίνακας 3. Χημικά, φυσικοχημικά και τοξικολογικά χαρακτηριστικά του fluopyram (PPDB: Pesticide Properties Data Base)

Ονοματολογία	Κοινό όνομα: fluopyram Χημικό όνομα (κατά IUPAC): N-[2-[3-chloro-5-(trifluoromethyl) pyridin-2-yl]ethyl]-2-(trifluoromethyl) benzamide
Ιδιότητες	Υδατοδιαλυτότητα: 16 mg/L (20 °C) Μοριακός Βάρος: 396,76 Αποικοδόμηση στο έδαφος: DT ₅₀ (Field): 118,8 ημέρες Αποικοδόμηση στο έδαφος (εργαστήριο): DT ₅₀ : 309 ημέρες (20 °C) Συντελεστής κατανομής Οκτανόλης : LogP 3 (pH 7, 20 °C) Φωτόλυση σε υδατικά διαλύματα: DT ₅₀ 21 ημέρες (pH 7, 20 °C). Υδρόλυση: σταθερό σε pH 5, 7, 9 (20 °C).
Τοξικότητα	Δια στόματος (θηλαστικά): LD ₅₀ : >2000 mg/kg LC ₅₀ : 0,98 mg/L(για τα ψαριά)

1.5 Η χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων

1.5.1 Τα οφέλη της χρήσης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα είχαν και έχουν, ακόμη και σήμερα, οφέλη για τον παγκόσμιο ανθρώπινο πληθυσμό και το περιβάλλον. Όμως τα οφέλη τους δεν είναι τόσο ευρέως γνωστά, στη βιβλιογραφία και στα μέσα ενημέρωσης, όσο οι αρνητικές επιπτώσεις και οι κίνδυνοι που προκύπτουν από τη χρήση τους. Ο τρόπος με τον οποίο οι παραγωγοί αγροτικών προϊόντων καλλιεργούν και παράγουν τα τρόφιμα, έχει αλλάξει τα τελευταία χρόνια και μία από τις αλλαγές αποτελεί η χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Η χρήση των φυτοπροστατευτικών συγκεκριμένα αντιμετωπίζει και ελέγχει τους εχθρούς των καλλιεργούμενων φυτών και τις ασθένειες τους και με αυτό τον τρόπο αποτρέπει ή μειώνει τις απώλειες της γεωργικής παραγωγής τόσο στον αγρό όσο και κατά την αποθήκευση των γεωργικών προϊόντων, συνεπώς η εκμηχάνιση της γεωργίας δεν θα ήταν δυνατό να επιτευχθεί χωρίς την ανακάλυψη και εφαρμογή τους (Ζιώγας και Μαρκόγλου 2007).

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα συμβάλουν ακόμη στην υψηλή ποιότητα και ασφάλεια των γεωργικών τροφίμων. Επικίνδυνες μυκοτοξίνες, για τον άνθρωπο και τα ζώα, μπορούν να παραχθούν σε σπόρους σιτηρών εξαιτίας του φυτοπαθογόνου μύκητα *Fusarium spp.* Η χρήση μυκητοκτόνων προστατεύει τα φυτά και τις παραγωγές τους από τέτοιες επικίνδυνες ασθένειες (Cooper *et. al.* 2007).

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα συμβάλουν επίσης στην αύξηση του προσδόκιμου ζωής του ανθρώπινου πληθυσμού σε συγκεκριμένες περιοχές της γης, Για παράδειγμα σε περιοχές με ζεστό κλίμα τα έντομα, όπως τα κουνούπια *Anopheles*, διασπείρουν διάφορες ασθένειες, όπως η ελονοσία η οποία ευθύνεται για 5.000 θανάτους ημερησίως. Η χρήση εντομοκτόνων και συγκεκριμένα με το εντομοκτόνο deltamethrin, μείωσε τους πληθυσμούς των κουνουπιών στην Κένυα και ως αποτέλεσμα σημειώθηκε σημαντική μείωση της βρεφικής θνησιμότητας, καθώς και μείωση στα περιστατικά ελονοσίας σε όλες τις ηλικίες κατά 59% (Lind *et al.* 2004).

1.5.2 Κίνδυνοι από την εσφαλμένη χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Όλα αυτά τα χημικά προϊόντα αναπτύχθηκαν με σκοπό να είναι τοξικά για μερικούς ζωντανούς οργανισμούς, τους οργανισμούς στόχους. Όμως λόγω μιας βιολογικής ομοιότητας όλων των μορφών της ζωής, οποιαδήποτε τυχαία κατάποση ή εισπνοή των φυτοφαρμάκων από ανθρώπους ή ζώα, ιδιαίτερα αν αυτά είναι δηλητηριώδη, μπορούν να προκαλέσουν ανεπιθύμητα αποτελέσματα. Έτσι, αυτοί που τα χρησιμοποιούν, τα χειρίζονται ή έρχονται σε επαφή με φυτοφάρμακα έρχονται αντιμέτωποι με πολλούς κινδύνους για την υγεία τους.

Τα φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται σε εδώδιμα φυτά ή σε φυτά που παράγουν εδώδιμα προϊόντα. Υπάρχει, λοιπόν, πιθανότητα να παραμείνουν ελάχιστα υπολείμματα έως τον χρόνο που θα καταναλωθούν, με αποτέλεσμα να βλάψουν την υγεία του είτε άμεσα, είτε μακροπρόθεσμα. Εκτός αυτού, τα φυτοφάρμακα ψεκάζονται σε μεγάλες εκτάσεις με αποτέλεσμα να μεταφέρεται με τον αέρα και να συναντώνται στην ατμόσφαιρα. Αυτά τα υπολείμματα είναι δυνατόν να είναι επικίνδυνα σε ωφέλιμα έντομα (πχ μέλισσες), σε ζώα και πτηνά που τρέφονται από τις καλλιέργειες ή σε οργανισμούς που ζουν μέσα στο έδαφος και επηρεάζουν εμμέσως τα ζώα και τα πτηνά που τρέφονται από αυτούς. Τα φυτοφάρμακα που εφαρμόζονται στο έδαφος είναι δυνατόν να εκπλυθούν με τη βροχή και να μεταφερθούν με κίνδυνο ρύπανσης των λιμνών, των ποταμών, υδροβιότοπων, κόλπων επηρεάζοντας δυσμενώς τα αλιεύματα και τους λοιπούς υδρόβιους οργανισμούς, αλλά και το οικοσύστημα συνολικά. (Appendix to the announcement of the Minister of Agriculture and Rural Development, 2013).

Όλα αυτά βέβαια, αποτελούν γενική προσέγγιση καθώς η κάθε δραστική ουσία έχει τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της και γι' αυτό εμφανίζει διαφορετική συμπεριφορά και τύχη (πορεία) στο περιβάλλον. Σε κάθε περίπτωση σύμφωνα με τη σύγχρονη προσέγγιση των διάφορων διεθνών οργανισμών σχετικά με την ορθολογική χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων αλλά και τη πρόσφατη νομοθεσία θα πρέπει σε κάθε περίπτωση να υπάρχει η εκτίμηση επικινδυνότητας και κινδύνου ώστε να αξιολογηθεί και να εκτιμηθεί σε σύγκριση με τα οφέλη από τη χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα (φυτοφάρμακα), λοιπόν, χρησιμοποιούνται για την προστασία των καλλιεργειών, παράλληλα όμως με την προστασία της δημόσιας υγείας. Για την πρόληψη και τη σωστή

χρήση τους οι κυβερνήσεις επιβάλουν νόμους και κανονισμούς ελέγχου για την προστασία των χρηστών, του καταναλωτή και της κοινωνίας, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι κίνδυνοι που φέρνει μαζί της κάθε νέα τεχνολογία, χωρίς να αποτρέπει βέβαια τις ωφέλειές της (Rasanen *et al.* 2013).

1.5.3. Η έννοια της υπολειμματικότητας των φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Ως υπολείμματα (residues) γεωργικών φαρμάκων θεωρούνται ουσίες ή μίγματα ουσιών που βρίσκονται στην τροφή των ανθρώπων ή των ζώων που προέρχονται από τη χρησιμοποίηση γεωργικών φαρμάκων. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται και οι ουσίες που είναι προϊόντα διάσπασης, μεταβολισμού (σχετικοί μεταβολίτες) ή χημικής αντίδρασης εφόσον είναι τεχνολογικά σημαντικές. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αποικοδόμηση των γεωργικών φαρμάκων που μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό συνήθως λιγότερο, αλλά και μερικές φορές περισσότερο τοξικών για τους οργανισμούς ουσιών. Σύμφωνα, λοιπόν, με τον επιστημονικό ορισμό, τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται για την προστασία των φυτών από τα διάφορα παθογόνα ονομάζονται φυτοπροστατευτικά προϊόντα (plant protection products) ή φυτοφάρμακα (pesticides). Έτσι Φυτοπροστατευτικό προϊόν είναι κάθε ουσία ή μίγμα ουσιών που έχει ως στόχο την παρεμπόδιση, την προστασία, την καταστροφή ή την απόθεση ενός φυτοπαράσιτου-εχθρού, καθώς και τη ρύθμιση της ανάπτυξης, της εξέλιξης και της διατήρησης της υγεία των φυτών εξασφαλίζοντας με αυτόν τον τρόπο υψηλό επίπεδο ποιότητας φυτικών τροφίμων (Ζιώγας Μάρκογλου 2010).

Σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία ως υπόλειμμα γεωργικού φαρμάκου ορίζεται «η μετά την εφαρμογή ενός γεωργικού φαρμάκου παραμένουσα επί ή εντός του φυτού φερομένου προς κατανάλωση ποσότητα δρώντος συστατικού ή και επιβλαβών προϊόντων αποικοδομήσεώς του και γενικώς χημικής μετατροπής» (Ν. 721/1977, άρθρο 1 παρ. ιγ). Εκτός όμως, από την παρουσία μιας ουσίας στο προϊόν, παίζει ρόλο και η ποσότητα της δραστικής ουσίας και η τοξικότητα της.

Ανάλογα με την ποσότητα υπολειμμάτων που απαντάται στις καταναλωθείσες ποσότητες γεωργικών προϊόντων και όχι μόνο, η τοξικότητα των ουσιών διακρίνεται σε οξεία, υποξεία, υποχρόνια και χρόνια. Η τοξικότητα μιας ουσίας είναι η ενδογενής ιδιότητα μιας χημικής ένωσης να προκαλεί βλάβες στον άνθρωπο και στους άλλους οργανισμούς μη στόχους, αλλά και τη λειτουργία οικοσυστημάτων σε συγκεκριμένες συνθήκες (Ζιώγας & Μάρκογλου, 2010).

Για πρακτικούς λόγους έχει καθιερωθεί από τους διεθνείς οργανισμούς ένας όρος που μας δίνει μια εκτίμηση της τοξικότητας για κάθε ουσία. Ο όρος αυτός είναι η Ημερήσια Αποδεκτή Δόση (Acceptable Daily Intake - ADI) που ορίζεται ως η ποσότητα της ουσίας σε mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα που μπορεί να καταναλώσει ένας άνθρωπος ή άλλο ζώο για όλη του τη ζωή χωρίς βλάβη της υγείας του. Ο καθορισμός της ADI είναι σχετικά δύσκολος και γίνεται αφού εκτιμηθεί η ποσότητα NOAEL (No Observable Adverse Effect Level) και με τη βοήθεια ενός συντελεστή ασφάλειας. Έτσι η ADI μπορεί να

είναι από NOAEL/100 μέχρι NOAEL/1000, όταν υπάρχουν ιδιαίτεροι λόγοι προβληματισμού για την τιμή NOAEL (Ζιώγας & Μάρκογλου, 2010).

Σημαντικό στοιχείο για κάθε φυτοπροστατευτική ουσία είναι ο καθορισμός του μέγιστου ορίου υπολειμμάτων που επιτρέπεται να υπάρχει μέσα ή πάνω σε ένα γεωργικό προϊόν. Το όριο αυτό καλείται Ανώτατο Αποδεκτό όριο Υπολειμμάτων(Maximum Residue Limit- MRL), που εκφράζεται σε mg δραστικής ουσίας προϊόντος για κάθε συνδυασμό καλλιέργειας - φυτοφαρμάκου. Ως **Ανώτατο Αποδεκτό Όριο Υπολειμμάτων** ορίζεται η μέγιστη συγκέντρωση υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών η οποία επιτρέπεται να παραμείνει σε ένα προϊόν φυτικής προέλευσης, ώστε η ποσότητα αυτή να έχει τις ελάχιστες τοξικές επιδράσεις τόσο στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον (FAO/WHO 2006).

Για τον καθορισμό του MRL ενός γεωργικού φαρμάκου σε ένα γεωργικό προϊόν λαμβάνεται υπόψη η τιμή ADI, το βάρος του ανθρώπου και το ποσοστό συμμετοχής του προϊόντος στην καθημερινή διαίτα ενός λαού, θεωρώντας ότι ο μέσος όρος ισχύει και για κάθε άτομο. Να σημειωθεί ότι κάθε τιμή MRL που θεσπίζεται αφορά ένα συνδυασμό γεωργικού φαρμάκου και γεωργικού προϊόντος και μερικές φορές στην τιμή λαμβάνεται υπόψη όχι μόνο η μητρική δραστική ουσία, αλλά και ο/οι μεταβολίτης/τες της (όταν αυτός/οί έχουν τοξικοί δράση). Για να είναι η συγκέντρωση υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων ίση ή μικρότερη από τα καθορισμένα MRLs καθορίζεται και ο χρόνος της τελευταίας επέμβασης από τη συγκομιδή (TEΠΣ), δηλαδή το διάστημα μεταξύ της τελευταίας επέμβασης και της συγκομιδής του προϊόντος, που είναι γνωστό ως PHI (Pre Harvest Index). Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη τις συνθήκες της Ορθής Γεωργικής Πρακτικής ένα προϊόν που συγκομίζεται μετά το απαραίτητο χρονικό διάστημα TEΠΣ μετά την τελευταία επέμβαση θα έχει φορτίο υπολειμμάτων κατώτερο από το Ανώτατο Επιτρεπτό Όριο Υπολειμμάτων.

Τα MRLs των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα διάφορα οπωροκηπευτικά και άλλα γεωργικά προϊόντα καθορίζονταν παλαιότερα για κάθε κράτος ξεχωριστά, ανάλογα με τις ιδιαίτερες κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν και σύμφωνα με την εθνική νομοθεσία. Τα διάφορα MRLs που ίσχυαν σε κάθε κράτος για την ίδια δραστική ουσία και το ίδιο αγροτικό προϊόν, δημιουργούσαν σημαντικά προβλήματα στο εμπόριο και τη διακίνηση των γεωργικών προϊόντων μεταξύ των κρατών. Έτσι, σε μια προσπάθεια διεθνούς εναρμόνισης των MRLs ιδρύθηκε το 1962, από τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας (World Health Organization - WHO) των Ηνωμένων Εθνών στα πλαίσια της Επιτροπής του Κώδικα Τροφίμων (Codex Alimentarius Commission, CAC), η Επιτροπή Υπολειμμάτων Γεωργικών Φαρμάκων(Codex Committee on Pesticide Residues, CCPR). Σκοπός της είναι ο καθορισμός παγκόσμια αποδεκτών MRLs, στα πλαίσια και του Παγκόσμιου Οργανισμού Εμπορίου (ΠΟΕ), αλλά παράλληλα παρόλα αυτά ίσχυαν οι διαφορετικές νομοθετικές ρυθμίσεις κάθε κράτους (Μηλιάδης 2015).

Για δραστικές ουσίες οι οποίες δεν είναι εγκεκριμένες για κάποια καλλιέργεια σε κανένα κράτος, η παρουσία υπολειμμάτων πρέπει να είναι μηδενική. Επειδή όμως η έννοια του μηδενός δεν είναι αποδεκτή από πλευράς αναλυτικών δυνατοτήτων των χρησιμοποιούμενων τεχνικών, στις περιπτώσεις αυτές

ορίζεται ως MRL το όριο ποσοτικοποίησης (Limit of Quantification, LOQ). Το LOQ είναι η ελάχιστη συγκέντρωση που προσδιορίζεται με τις χρησιμοποιούμενες μεθόδους (WHO 2006).

1.5.4 Υπολείμματα στο περιβάλλον από τη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Τα γεωργικά φάρμακα εισέρχονται στο περιβάλλον με δύο τρόπους: άμεσα και έμμεσα.

- Άμεσα με την απευθείας εφαρμογή τους σε αυτό, όπως για παράδειγμα κατά την εφαρμογή τους σε φυτά και ζώα όπου μόνο ένα τμήμα του νέφους ψεκασμού καταλήγει στο στόχο, την εφαρμογή τους στο έδαφος σε καλλιεργούμενα εδάφη καθώς επίσης και μέσω της εφαρμογής τους στο νερό για την αντιμετώπιση μη επιθυμητών φυτικών και ζωικών οργανισμών.
- Έμμεσα διά της ρύπανσης που προκαλείται από διάφορες πηγές, όπως τα απόβλητα βιομηχανιών παρασκευής, τυποποίησης και συσκευασίας γεωργικών φαρμάκων, κέντρα μεταποίησης γεωργικών προϊόντων, την τυχαία μεταφορά του νέφους ψεκασμού με τον άνεμο σε μεγάλες αποστάσεις, ατυχήματα κατά την παρασκευή και μεταφορά των γεωργικών φαρμάκων, απώλειες (υπερχείλιση) κατά την παρασκευή του ψεκαστικού υγρού, τον καθαρισμό των ψεκαστικών μηχανημάτων και την απόρριψη των ψεκαστικών υγρών, την απόρριψη δοχείων και συσκευασιών τυποποίησης γεωργικών φαρμάκων κενών ή μη (Lav *et al.*, 2012).

Ορισμένα γεωργικά φάρμακα διασπείρονται με διάφορους μηχανισμούς, οι κυριότεροι από τους μηχανισμούς διασποράς είναι η διαφυγή ψεκαστικού υγρού κατά την εφαρμογή και εναπόθεση εκτός στόχου (drift), η επιφανειακή απορροή (run off) και η στράγγιση (drainage) του νερού της άρδευσης και της βροχής, η εξάτμιση και η επαναφορά τους στην επιφάνεια της γης με τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα και η κατακόρυφη στράγγιση (leaching) προς τα βαθύτερα στρώματα του εδάφους και τους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες. Για τον περιορισμό στο ελάχιστο δυνατό των ποσοτήτων των γεωργικών φαρμάκων που διασπείρονται στο περιβάλλον πρέπει να εφαρμόζονται σωστά οι κανόνες ορθής γεωργικής πρακτικής και η χρήση τους να γίνεται μόνο όπου και όταν χρειάζεται και σε δόσεις που συνιστώνται, λαμβάνοντας όλες τις ενδεικνυόμενες προφυλάξεις ώστε οι ποσότητες των υπολειμμάτων τους στα παραγόμενα προϊόντα, αλλά και εκείνες που διαφεύγουν στο περιβάλλον, να είναι οι ελάχιστες δυνατές, ώστε να μην θέτουν σε κίνδυνο την υγεία διαφόρων μορφών (Hamir and Nollet 2012).

1.5.5 Αναλυτική μεθοδολογία προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα γεωργικά προϊόντα

Για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό οργανοχλωριωμένων υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών στα γεωργικά προϊόντα, στο έδαφος και στο νερό, απαιτούνται μέθοδοι προσδιορισμού με μεγάλη αξιοπιστία και ακρίβεια. Η ανάγκη παρακολούθησης των τοξικολογικών και οικολογικών επιπτώσεων της χρήσης των προϊόντων φυτοπροστασίας αύξησε τις απαιτήσεις για αυστηρότερους ελέγχους, ενώ η τάση για ελάττωση των ανώτατων επιτρεπτών ορίων, που τείνουν να φτάσουν τα όρια ανίχνευσης, πολλαπλασίασε τα προβλήματα που αντιμετωπίζει ένας ερευνητής κατά τη διάρκεια μιας ανάλυσης.

Η αναλυτική μεθοδολογία ανίχνευσης και προσδιορισμού υπολειμμάτων περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Δειγματοληψία, αποθήκευση και προετοιμασία του προς ανάλυση δείγματος.
- Επιλογή μεθόδου ανάλυσης
- Εκχύλιση των υπολειμμάτων της / των δραστικών ουσιών και ανάλυση του εκχυλίσματος
- Προσδιορισμός της ταυτότητας και της συγκέντρωσης των δραστικών ουσιών στο εκχύλισμα
- Επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων

Οι μέθοδοι ανίχνευσης και προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: στις **πολυ-υπολειμματικές**, όπου ανιχνεύονται πολλές δραστικές ουσίες ταυτόχρονα και στις **μονοϋπολειμματικές ή εξειδικευμένες**, όπου προσδιορίζεται μία μόνο φυτοπροστατευτική ουσία. Οι πολύ-υπολειμματικές μέθοδοι αναπτύχθηκαν για να διευκολύνουν τον έλεγχο ρουτίνας (monitoring) των γεωργικών προϊόντων. Είναι αυτές που επιτρέπουν τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών φυτοφαρμάκων. Οι πολυδύναμες μέθοδοι είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για **προκαταρκτικό έλεγχο** (screening) των γεωργικών προϊόντων. Όμως, μόνες οι πολυδύναμες μέθοδοι δεν αρκούν για την επισήμανση και τον προσδιορισμό του συνολικού ρυπαντικού φορτίου ενός δείγματος. Για τις ουσίες που δεν είναι δυνατόν να προσδιορισθούν με κάποια πολυδύναμη μέθοδο, δηλαδή για μεγαλύτερο από το ήμισυ του αριθμού των κυκλοφορόντων φυτοφαρμάκων, απαιτείται η χρήση εξειδικευμένων μεθόδων που είναι τόσες όσα και τα φάρμακα που προσδιορίζουν. Οι εξειδικευμένες ή μονοϋπολειμματικές μέθοδοι είναι αυτές με τις οποίες προσδιορίζεται ένα μόνο φυτοφάρμακο ή και ορισμένες μόνο συγγενείς ουσίες. Οι έλεγχοι και τα πιστοποιητικά ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων έχουν ισχύ μόνον και μόνον όσον αφορά στα υπολείμματα των δραστικών ουσιών και μεταβολιτών που η χρησιμοποιούμενη μέθοδος αναφέρει ότι είναι δυνατόν να προσδιοριστούν με την εφαρμογή της. (Λύκας, 2009).

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στα περισσότερα εργαστήρια στην Ελλάδα και στην Ευρώπη για τον προσδιορισμό φυτοφαρμάκων βασίζεται στη μέθοδο QuEChERS (Quick Easy Cheap Effective

Rugged Safe/ Γρήγορη Εύκολη Φθηνή Αποτελεσματική Ασφαλής), με αριθμό προτύπου AOAC 2007.01.

Η διαδικασία της μεθόδου Quechers περιγράφεται συνοπτικά παρακάτω:

Ζύγιση 10g δείγματος σε φιαλίδιο 50ml Teflon - TU. Ανακίνηση για 1min

Προσθέτουμε 10 ml ακετονιτρίλιο. Ανακίνηση για 1min

Προσθέτουμε 4g MgSO₄ and 1g NaCl. Ανακίνηση για 30sec και φυγοκέντρηση για 30 sec

Προσθήκη εσωτερικού προτύπου. Ανακίνηση για 30sec και φυγοκέντρηση για 30 sec

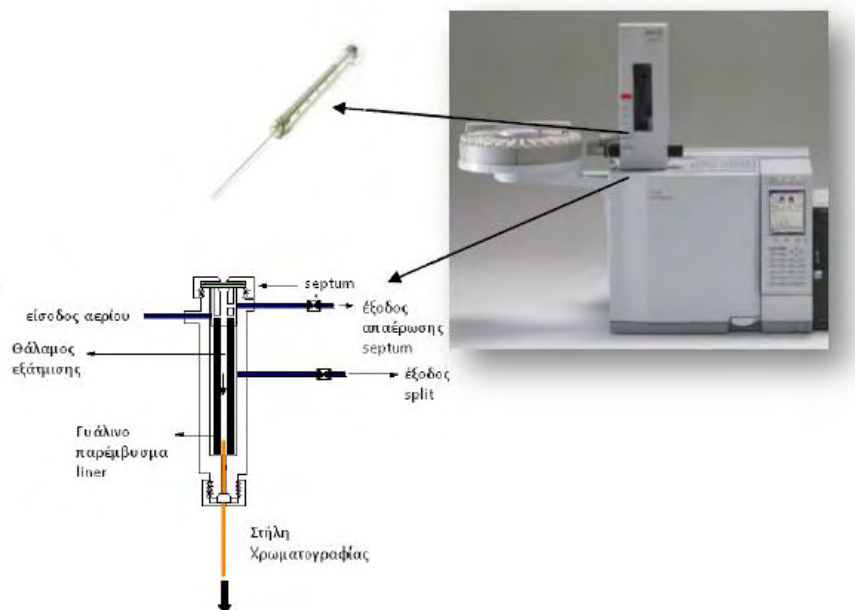
Παίρνουμε το υπερκείμενο και προσθέτουμε MgSO₄. Ανακίνηση για 30sec και φυγοκέντρηση

Χρωματογραφική Ανάλυση

Στην παρούσα εργασία η αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού των φυτοφαρμάκων έγινε με την αέρια χρωματογραφία. Τέσσερα είναι τα σημαντικότερα μέρη ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας, το φέρον αέριο, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, η στήλη χρωματογραφίας και ο ανιχνευτής. Το δείγμα εισέρχεται στο σύστημα από τον εισαγωγέα εξατμίζεται και εισχωρεί στη στήλη με τη βοήθεια του φέροντος αερίου. Στη στήλη διαχωρίζονται οι ενώσεις οι οποίες διαδοχικά καταλήγουν στον ανιχνευτή και τα αποτελέσματα είτε τυπώνονται στον καταγραφέα είτε αποθηκεύονται σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή (Le Bizec *et al.*, 2000).

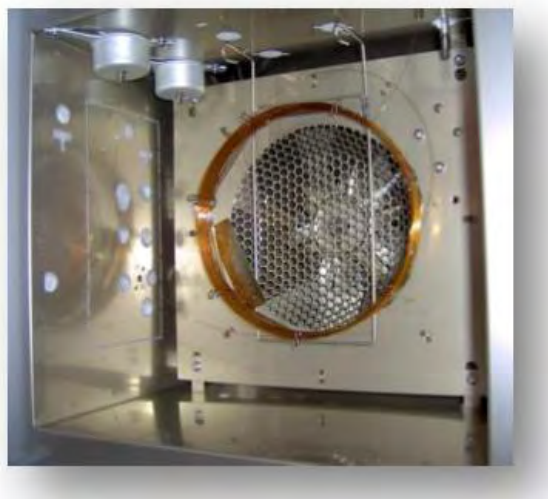
Το φέρον αέριο είναι αδρανές ώστε να μην υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των χημικών ενώσεων και της κινητής φάσης του συστήματος. Τα πιο συνηθισμένα αέρια που χρησιμοποιούνται είναι το ήλιο (He) και το άζωτο (N), ενώ σπάνια χρησιμοποιείται το υδρογόνο (H₂). Με τον ρυθμιστή πίεσης ελέγχεται η ταχύτητα ροής του αερίου ο οποίο κατευθύνεται στο σύστημα εισαγωγής δείγματος. Πολύ σημαντικό στοιχείο είναι η καθαριότητα των αερίων καθώς τυχόν προσμίξεις μπορούν να προκαλέσουν θόρυβο στον ανιχνευτή. (Δεληγιαννάκης *et. al.* 2010)

Ο εισαγωγέας (injector) είναι κομμάτι του συστήματος μέσω του οποίου γίνεται η έγχυση του δείγματος στον αέριο χρωματογράφο. Η ποσότητα του δείγματος, η ευαισθησία του ανιχνευτή και η χωρητικότητα της στήλης είναι τρεις από τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν τον όγκο έγχυσης του δείγματος. Για συνήθεις εργαστηριακούς χρωματογράφους με τριχοειδής στήλες χρησιμοποιούνται υγρά δείγματα από 1 έως 2 μl και η έγχυση τους στον εισαγωγέα γίνεται με τη βοήθεια της σύριγγας (Lehotay S. *et al.* 2010).



Εικόνα 4: Σύστημα εισαγωγής του δείγματος. Αυτόματος δειγματολήπτης, σύριγγα και εισαγωγέας (injector). (<http://www.spe.com/support/training/injection/septa-selection>)

Στην αέρια χρωματογραφία είναι πολύ σημαντική η κατάλληλη επιλογή της *στήλης χρωματογραφίας* ανάλογα με τις ενώσεις που περιλαμβάνει το υπό ανάλυση μίγμα. Σήμερα χρησιμοποιούνται οι τριχοειδείς (capillary columns), ενώ τα πρώτα χρόνια για την ανάλυση φυτοφαρμάκων οι στήλες που χρησιμοποιούνταν στην αέρια χρωματογραφία ήταν σχεδόν όλες πλήρωσης (packed columns).



Εικόνα 5: Στήλη αέριας χρωματογραφίας

(<http://www.doping.chuv.ch/en/lad/home/lad-prestations-laboratoire/lad-prestations-laboratoire-appareils/lad-prestations-laboratoire-appareils-gc.htm>)

Στις τριχοειδείς στήλες δεν υπάρχει στερεό υπόστρωμα, όπως στις στήλες πλήρωσης, αλλά η υγρή στατική φάση συγκρατείται απευθείας στα τοιχώματα της στήλης με την μορφή λεπτού υμενίου. Οι τριχοειδείς στήλες έχουν μικρότερη πτώση πίεσης και συνεπώς μπορούν να κατασκευαστούν σε μεγαλύτερο μήκος (10-60m) με 0,2 – 1,2 mm εσωτερική διάμετρο. Η χρήση των τριχοειδών στηλών

παρουσιάζει μεγαλύτερη διαχωριστική ικανότητα, μεγαλύτερη ευαισθησία, αυξημένη ταχύτητα ανάλυσης, δυνατότητα έκλυσης περισσότερων συστατικών, λιγότερες παρεμποδίσεις καθώς και ικανοποιητική επαναλήψεις μεταξύ των στηλών.(Novotny 2004, Yang *et al.*, 2011)

Ο *ανιχνευτής* (detector) έχει έναν εξαιρετικά σημαντικό ρόλο στη συνολική διαδικασία της αέριας χρωματογραφίας (GC) καθώς μετά τον διαχωρισμό τους στη χρωματογραφική στήλη οι διάφορες ενώσεις ανιχνεύονται με τη βοήθεια του ανιχνευτή που βρίσκεται στην έξοδο της στήλης και καταγράφονται ως σήμα σε κάποιο σύστημα καταγραφής. Ανάλογα με τον βαθμό απόκρισης τους στις διάφορες ενώσεις οι ανιχνευτές διακρίνονται σε μη εκλεκτικούς ανιχνευτές (αποκρίνονται σε όλες τις ενώσεις), σε εκλεκτικούς ανιχνευτές (αποκρίνονται σε ένα εύρος ενώσεων οι οποίες έχουν κάποια κοινή χημική ή φυσική ιδιότητα) και σε ειδικούς ανιχνευτές (αποκρίνονται σε μια ορισμένη ένωση). Επίσης οι ανιχνευτές μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κατηγορίες αναλόγως της απόκρισής τους σε διάφορες ουσίες, στους ανιχνευτές που αποκρίνονται στη συγκέντρωση και σε αυτούς που αποκρίνονται στη μάζα. Ο ιδανικός ανιχνευτής θα πρέπει να είναι εύχρηστος και να έχει υψηλή ευαισθησία, σύντομο χρόνο απόκρισης, καλή σταθερότητα και επαναληψιμότητα και τέλος καλή γραμμικότητα (Farajzadeh M. *et al.*, 2013).

Στην πράξη, για την ανίχνευση υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων χρησιμοποιούνται συνήθως εκλεκτικοί ανιχνευτές και αυτό γιατί ακόμη και αν ο καθαρισμός ενός δείγματος είναι πολύ αποτελεσματικός, το εκχύλισμα θα περιέχει πολλές συνεκχυλιζόμενες ενώσεις, πιθανόν και σε υψηλές συγκεντρώσεις, οι οποίες θα δυσκολεύουν την ανίχνευση των ενώσεων στόχων. Οι συνήθεις εκλεκτικοί ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD) για ενώσεις που φέρουν στο μόριό τους αλογόνα ή / και οξυγόνα (π.χ. οργανολωριωμένα, πυρεθρίνες, ...), ο ανιχνευτής αζώτου φωσφόρου (NPD) ή θερμοϊονικός ανιχνευτής για ενώσεις που φέρουν άζωτο ή φώσφορο στο μόριό τους (π.χ. οργανοφωσφορικά) και ο ανιχνευτής FPD για μόρια που φέρουν θείο ή/και φώσφορο. Η ανάλυση για την ανίχνευση, ταυτοποίηση και τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων πραγματοποιείται ανάλογα με το είδος υπολειμμάτων που ελέγχονται χρησιμοποιώντας τις τεχνικές της αέριας ή /και υγρής χρωματογραφίας συνδυασμένες με εκλεκτικούς ανιχνευτές (GC-ECD, GC-NPD, HPLC-UV, HPLC-UV-DAD, HPLC-FL) ή τις πλέον πρόσφατες τεχνικές της σύζευξης της αέριας ή της υγρής χρωματογραφίας με συστήματα φασματομετρίας μάζας (GC-MS, GC-MS/MS, LC-MS/MS,).

1.5.6 Η έννοια της τοξικότητας των φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Τοξικολογικές μελέτες καθώς και μελέτες στον αγρό των ποσοτήτων των φυτοφαρμάκων που βρίσκονται στις καλλιέργειες είναι πλέον απαραίτητες. Στις μέρες μας ένα νέο φυτοφάρμακο υποβάλλεται σε εκτεταμένα ερευνητικά προγράμματα τοξικολογικών δοκιμασιών.

Στόχος των τοξικολογικών μελετών είναι η απόκτηση γνώσεων για τυχόν επιβλαβείς επιδράσεις των φυτοφαρμάκων στον άνθρωπο, λόγω της έκθεσης στη δραστική ουσία ή σε προϊόντα μεταβολισμού της, με σκοπό να αποκλεισθούν κάποιες χρήσεις τους, που εκθέτουν το χρήστη ή τον καταναλωτή σε υψηλό κίνδυνο. Όλες οι χημικές ενώσεις φυσικές ή συνθετικές, εμπεριέχουν τον κίνδυνο τοξικότητας, ο οποίος εξαρτάται από τη συγκέντρωση της χημικής ένωσης. Ο Philippus Aureolus ThePhrastus Bombastus von Hohenheim-Paracelsus (1443- 1541), ο οποίος αναγνωρίζεται ως πατέρας της τοξικολογίας, δήλωσε ότι «Όλες οι ουσίες είναι δηλητήρια. Η σωστή δόση είναι αυτή που διαχωρίζει το δηλητήριο από το φάρμακο». Με βάση τα παραπάνω, ως τοξικότητα (harmful effect) ορίζεται η ενδογενής ιδιότητα μιας χημικής ένωσης να προκαλεί βλάβες στον άνθρωπο και στους άλλους οργανισμούς μη στόχους, αλλά και στη λειτουργία των οικοσυστημάτων σε συγκεκριμένες συνθήκες. Κίνδυνος τοξικότητας (hazardrisk) είναι η πιθανότητα να προκληθεί βλάβη από ένα χημικό παράγοντα κατά τη χρήση ή την εφαρμογή του (Ζιώγας και Μάρκογλου, 2010).

Η τοξικότητα διακρίνεται σε: Οξεία τοξικότητα (acute toxicity) και Χρόνια τοξικότητα (chronic toxicity), όπου για τη μεν πρώτη μορφή τοξικότητας οι δυσμενείς επιδράσεις εμφανίζονται αμέσως, σε λίγες ώρες ή ημέρες μετά τη λήψη μιας δόσεως δραστικής ουσίας, ενώ για τη δεύτερη μορφή μετά από πολλές ημέρες ή έτη μετά από επανειλημμένη λήψη μικρών δόσεων μιας δραστικής ουσίας. Στη χρόνια τοξικότητα περιλαμβάνονται: η καρκινογένεση, η μεταλλαξογένεση, η νευροτοξικότητα, η ηπατονεφροτοξικότητα κ.λ.π. (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 2008).

Η έννοια της τοξικότητας δηλώνει την ικανότητα μίας ουσίας να προκαλεί βλάβη σε έναν οργανισμό ενώ η επικινδυνότητα δηλώνει την πιθανότητα μια χημική ουσία να εμφανίσει τοξικότητα εάν χρησιμοποιηθεί υπό ορισμένες συνθήκες. Το πόσο επικίνδυνο είναι γεωργικό φάρμακο εξαρτάται από τη συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου η οποία θα εισέλθει στον οργανισμό, τη διάρκεια έκθεσης του οργανισμού στο γεωργικό φάρμακο, τον τρόπο με τον οποίο το γεωργικό φάρμακο θα εισέλθει στον οργανισμό και το σκεύασμα του φυτοφαρμάκου (Μενκίσογλου – Σπυρούδη 2000).

1.6 Κόνες (σκόνης) περιβαλλοντικής προέλευσης

Όπως είναι γνωστό βασικός στόχος της οικολογικής φυτοπροστασίας είναι η αναζήτηση φυσικών συστατικών που να είναι φιλικά προς το περιβάλλον και με αποτελεσματική δράση στους εχθρούς και τις ασθένειες των καλλιεργούμενων φυτών καθώς και στα αγριόχορτα. Τα συστατικά αυτά η οικολογική φυτοπροστασία τα χρησιμοποιεί πάντοτε σε συνδυασμό με τη λήψη των απαραίτητων προφυλακτικών και καλλιεργητικών μέτρων. Μόνο κάτω από αυτές τις συνθήκες το φυτό αναπτύσσει καλύτερα την άμυνά του και το βοηθητικό φυτοπροστατευτικό προϊόν επιτυγχάνει καλύτερη αποτελεσματικότητα.

Τα σωματίδια κόνης στην ατμόσφαιρα μπορεί να προέρχονται από τις τσιμεντοβιομηχανίες, από την εξόρυξη ορυκτών ή ακόμα και από τις επιφάνειες των δρόμων κατά την κυκλοφορία των οχημάτων.

1.6.1 Καολίνης

Το χρώμα του καολίνης είναι κατά κανόνα λευκό. Προέρχεται από άλλα αργιλοπυριτικά ορυκτά και κυρίως από τους άστριους με αποσάθρωση ή υγροθερμική και ατμιδική δράση. Βρίσκεται σχεδόν σε όλο τον κόσμο. Στην Ευρώπη κάθε χρόνο παράγονται 6.000.000 τόνοι Καολίνη. Το 56 % παράγεται στην Αγγλία (39%) και στην Τσεχία (17%). Στην Ελλάδα υπάρχουν περί τα 22 ορυχεία. Το νησί της Μήλου είναι γνωστό από την αρχαιότητα για την παραγωγή καολίνης.

Ο καολίνης προέρχεται από ένα μη πορώδες, λειοτριβημένο ορυκτό τον καολινίτη. Ουσιαστικά, πρόκειται για λευκή άργιλο η οποία δεν διογκώνεται με το νερό, δεν είναι τραχιά, διασπείρεται εύκολα στο νερό και είναι χημικά αδρανής για ένα μεγάλο εύρος pH (Bostanian and Racette, 2008).

Ιδιότητες Καολίνη

Ο καολίνης έχει εξαιρετική αντανεκλαστική ιδιότητα και μελετήθηκε κατά καιρούς σαν εντομοαπωθητικό στη βιολογική γεωργία, καθώς δημιουργεί ένα λεπτό στρώμα στην επιφάνεια των φυτών που ψεκάζεται (Glenn & Puterka, 2005).

Ο καολίνης είναι ένα υψηλής καθαρότητας φυσικό ορυκτό, το οποίο, όταν ψεκάσται, δημιουργεί ένα λεπτό άσπρο στρώμα επί της φυλλικής επιφάνειας και έτσι προστατεύει την καλλιέργεια (μηλοειδή, εσπεριδοειδή, τομάτα, αμπέλι, υπαίθρια κολοκυνθοειδή) από ηλιακά εγκαύματα και θερμικές καταπονήσεις. Ακόμα, εκδηλώνει εντομοαπωθητική και ακαρεοαπωθητική δράση, αφού οι κόκκοι καολίνης που κολλούν στο εξωτερικό του σώματος του ζωικού εχθρού έχει ως αποτέλεσμα να τα απομακρύνει.

Ο καολίνης έχει μελετηθεί και χρησιμοποιείται διεθνώς με την τεχνική του φιλμ σωματιδίων (particle film technology) για την αντιμετώπιση εχθρών και ασθενειών, αλλά και για την πρόληψη του ηλιοκαύματος σε καρπούς, δεδομένου ότι τα σωματίδια από τα οποία αποτελείται η στιβάδα που σχηματίζεται πάνω στα φυτά αντανεκλούν την προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία. Ο καολίνης ψεκάζεται στις καλλιέργειες ως υδατικό εναιώρημα που στεγνώνει και αφήνει ένα λευκό φιλμ σωματιδίων στη φυτική επιφάνεια. Είναι χημικά αδρανής για ένα μεγάλο εύρος τιμών pH και έτσι δεν προκαλεί τοξικότητα στα ζώα και στα φυτά (Glenn 2009).

Χρήση του καολίνης ως φυτοπροστατευτικό προϊόν

Η σκόνη του ορυκτού αυτού, χωρίς να θεωρηθεί πανάκεια, αποτελεί τη βάση στα προγράμματα της οικολογικής φυτοπροστασίας κι αυτό γιατί η κολλοειδής σκόνη του καολίνης ψεκαζόμενη στη φυτική επιφάνεια δημιουργεί μία λεπτή άσπρη κονιώδη υγροφοβική μεμβράνη που δρα απωθητικά στους ζωικούς εχθρούς τόσο για τη σίτιση, όσο και για την εναπόθεση των αυγών. Μάλιστα στην περίπτωση των αφίδων διαπιστώθηκε αλλαγή της συμπεριφοράς τους, αφού καταγίνονται περισσότερο με την απαλλαγή από τη σκόνη και όχι με την ωτοκία. Η απωθητική δράση του Καολίνης αποδίδεται στο γεγονός ότι προκαλεί οπτική ή σιτική απόκρουση και παρεμβαίνει αρνητικά στη βιοχημική αναγνώριση από τον εχθρό του υπό προσβολή φυτού. Βρέθηκε επιπλέον πως η κονιώδης αυτή μεμβράνη

παρεμποδίζει την προσβολή των φυτών από τα διάφορα παθογόνα, αφού τα σπόριά τους δεν βρίσκουν πρόσφορο για εγκύστωση περιβάλλον. Είναι επίσης γνωστή η επίδραση της κόνης του Καολίνης στην ανάπτυξη των φυτών και στην προστασία τους από το θερμικό στρες.

Τέλος έχει διαπιστωθεί πως το πυρίτιο που περιέχει ο Καολίνης εισάγει στα φυτά επαγόμενη ανοχή ενάντια στους ζωικούς εχθρούς και στα φυτοπαθογόνα.

Ο Καολίνης χρησιμοποιείται για την προστασία των φυτών από ζωικούς εχθρούς, τους μύκητες, τα βακτήρια και τους ιούς. Θεωρείται ασφαλής για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Είναι αδρανές υλικό και δεν αντιδρά με άλλες ενώσεις. Έχει έγκριση για ένα ευρύ φάσμα φυτών όπως τα φασόλια, τα τεύτλα, τις πατάτες, τη μελιτζάνα, τη τομάτα, την πιπεριά, τα εσπεριδοειδή, τα γιγαρτόκαρπα, τα πυρηνόκαρπα, την ελιά, τις μπανάνες, το καλαμπόκι, το βαμβάκι, τα κολοκυνθοειδή, το αμπέλι, την καρυδιά, τα καλλωπιστικά φυτά, την αραχίδα, τη σόγια, τα σιτηρά, τις φράουλες, τα ζαχαρότευτλα, τα αποθηκευμένα προϊόντα, την αγκινάρα και για πολλά άλλα. Ο κατάλογος διευρύνεται χρόνο με τον χρόνο. Οι ψεκασμοί συνιστώνται να γίνονται ανάλογα με την περίπτωση κάθε 7 – 14 μέρες και πρέπει να καλύπτεται όλο το φυτό. Το ψεκαστικό διάλυμα πριν από την εφαρμογή του πρέπει να ανακατεύεται πολύ καλά. Δεν παρουσιάζει τοξικότητα στον άνθρωπο και στα παιδιά. Σε πολλά φυτοφάρμακα αποτελεί αδρανές έκδοχο. Δεν βλάπτει τους οργανισμούς μη στόχους. Δεν ασκεί καμία επίδραση στις μέλισσες.

Η χορήγηση της έγκρισης ως φυτοπροστατευτικού προϊόντος για την οικολογική γεωργία έγινε για πρώτη φορά στον Καναδά το 1998. Κυκλοφορούν τα εμπορικά σκευάσματα Surround® WP που περιέχει 98,8% ή 95% Καολίνης, το Goldround με 95%, το M-96-018 Kaolin με 98,8%, το M-97-002 Kaolin με 99,4%, το M-99-099 kaolin με 99%, το BPLK Kaolin με 100%, το M-97-009 Kaolin με 100% και πολλά άλλα. Συνιστώνται ανάλογα με το προϊόν στη δόση 0,71–2,8 για τα κηπευτικά 2,8-19,8 για τα μεγαλόκαρπα οπωροφόρα και 1,41 έως 4,25 kg/στρέμμα για μικρόκαρπα φυτά. Ο Καολίνης αν δεν συντρέχουν ειδικοί λόγοι μπορεί να χρησιμοποιείται μέχρι τη συγκομιδή των καρπών (Braham *et al.* 2007).

Ο καολίνης με ενσωμάτωση στο έδαφος στα 4 εκατοστά σε συνδυασμό με κάλυψη με πλαστικό ελέγχει τα αγριόχορτα *Mollugo verticillata*, *Taraxacum officinale*, *EuPhorbia supine*, *Setaria glauca*, *Stellaria media*, *Amaranthus retroflexus*, *Lamium amplexicaule*, *plantago lanceolata*, *Oxalis stricta*, *Trifolium repens*, *Portulaca oleracea*, *Geranium maculatum*, *Rumex obtusifolius* και *Polygonumpensylvanicum* σε διάφορες καλλιέργειες την επόμενη άνοιξη. Σε έρευνες που έγιναν σε διάφορες καλλιέργειες βρέθηκε πως ο Καολίνης περιορίζει την καρπόπτωση και βελτιώνει το χρώμα σε ορισμένες ποικιλίες γιγαντοκάρπων και πυρηνόκαρπων. Στα φυτά που ψεκάζονται με Καολίνης παρατηρείται καλύτερη ανάπτυξη γιατί επιμηκύνεται λόγω δροσερότητας η φωτοσύνθεση (Elkins *et al.* 2001)

Υπάρχει ένα μεγάλο εύρος διαθέσιμων ορυκτών, αλλά μόνο ο καολίνης και το ανθρακικό ασβέστιο προσφέρουν χαμηλό κόστος, ασφαλή σύσταση, κατάλληλο μέγεθος σωματιδίων, διασπορά στο νερό και γενικά εμπορική διαθεσιμότητα για τη γεωργία. Όμως το ανθρακικό ασβέστιο δεν συνιστάται εξαιτίας

της αντίδρασής του με τα άλλα χρησιμοποιούμενα χημικά, της επίδρασής του στο ίδιο το φυτό και ίσως λόγω του μπλοκαρίσματος μεγάλου μέρους του φωτός (Glenn *et al.* 2003).

Τέλος ο Καολίνη μπορεί να συμπεριληφθεί στα προγράμματα της οικολογικής φυτοπροστασίας. Οι έρευνες που έγιναν μέχρι σήμερα δικαίωσαν την εμπειρία της παραδοσιακής γεωργίας που χρησιμοποιεί πολύ συχνά τον Καολίνη στην αντιμετώπιση των φυτοπαράσιτων. Ο καολίνης χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1999 για την αντιμετώπιση της ψύλλας αλλά και άλλων εντόμων στην αχλαδιά (Glenn *et al.*, 2002). Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές και σημαντικές έρευνες οι οποίες στοχεύουν στη χρησιμοποίηση του καολίνης στη γεωργία αλλά και στην ανάδειξη των προτερημάτων που προσφέρει. Σύμφωνα με πολλούς επιστήμονες είναι προτιμότερο «να βλέπει κανείς τα «χιονισμένα» φυτά να μοιάζουν με χριστουγεννιάτικα δέντρα, παρά να εισάγει στο αγροοικοσύστημα ενεργειοβόρα συνθετικά τοξικά φυτοπροστατευτικά προϊόντα των οποίων δεν γνωρίζουμε την αποικοδόμησή τους».

Δράση

Η δράση του καολίνης βασίζεται στην πρόληψη των ζημιών από τα έντομα καθώς τα απωθεί να κινηθούν, τραφούν και ωοτοκήσουν δημιουργώντας ένα προστατευτικό στρώμα για το φυτό. Συγχρόνως, μειώνει την μακροζωία και αυξάνει τη θνησιμότητα των αρθροπόδων. Επίσης, τα έντομα αδυνατούν να αναγνωρίσουν τα φυτά ξενιστές αφού είναι καλυμμένα από τα σωματίδια καολίνης. καολίνης σύμφωνα με μελέτες δεν βλάπτει ωφέλιμους οργανισμούς (αλλά συχνά παρεμποδίζει την ωοτοκία τους σε ψεκασμένα φυτά) όπως τα αρπακτικά και τους γαιοσκώληκες αλλά κυρίως χρησιμοποιείται για τον έλεγχο του πληθυσμού των αφίδων και διάφορων άλλων αρθροπόδων. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα του αποπροσανατολισμού της καρπόκαψας (*Cydia pomonella*) και η μη απόθεση των αυγών του θηλυκού που οδήγησε σε μείωση των προσβολών στους καρπούς μηλιάς και αχλαδιάς.

Χρήση του καολίνης στην αντιμετώπιση εχθρών

Η δράση του καολίνης έγκειται στο ότι προλαμβάνει τη ζημιά από έντομα καθώς τα απωθεί ή σχηματίζει ένα προστατευτικό εμπόδιο. Τα αδρανή σωματίδια του καολίνης δημιουργούν ένα εχθρικό περιβάλλον για τα έντομα, σχηματίζοντας ένα φυσικό εμπόδιο το οποίο παρεμποδίζει την κίνηση των εντόμων, τη διατροφή τους, την απόθεση των αυγών τους, μειώνει τη μακροζωία και αυξάνει τη θνησιμότητα τους. Επίσης η κάλυψη των φύλλων των φυτών με καολίνη μπορεί να οδηγήσει σε ανικανότητα των εντόμων να αναγνωρίσουν τα φυτά ξενιστές τόσο λόγω της διαφοράς στην επαφή όσο και λόγω της διαφορετικής όψης (Bostanian and Racette 2008).

Η εφαρμογή καολίνης σε δένδρα ροδακινιάς, μηλιάς και λωτού αποδείχθηκε ότι προσφέρει μία πλήρη προστασία έναντι των προσβολών από τη μύγα της Μεσογείου *Ceratiti scapitata* (Mazor and Erez 2004). Ομοίως η εφαρμογή καολίνης σε πυρηνόκαρπα (ροδάκινο, νεκταρίνι) και εσπεριδοειδή (γκρέιπφρουτ, πορτοκάλι, μανταρίνι) βρέθηκε να μειώνει αποτελεσματικά τις προσβολές από τη μύγα της Μεσογείου. Επιπλέον παρατηρήθηκε μείωση των μετασυλλεκτικών σήψεων με τη χρήση καολίνης ως αποτέλεσμα των

μειωμένων προσβολών από το έντομο σε σχέση με το μάρτυρα (D'Aquino *et al.* 2011). Επιπλέον μείωσε την εγκατάσταση του ραγολέτη (*Rhagoletis indifferens*) καθώς και την εναπόθεση αυγών στους καρπούς κερασιάς (Yee 2012).

Η εφαρμογή καολίνη σε δένδρα μηλιάς αύξησε την παραγωγή και το μέγεθος του καρπού, ενώ το χρώμα των καρπών βελτιώθηκε ή δεν διέφερε συγκριτικά με το μάρτυρα. Όσο πιο νωρίς άρχισε η εφαρμογή καολίνη, Μάιο ή Ιούνιο, τόσο υψηλότερη ήταν η τελική παραγωγή του δένδρου σε σχέση με το μάρτυρα. Η αυξημένη παραγωγή στα καλυμμένα με καολίνη δένδρα σχετίζεται με την αυξημένη αφομοίωση του CO₂ από τα δένδρα σε σχέση με αυτά του μάρτυρα εξαιτίας της αυξημένης στοματικής αγωγιμότητας (Glenn *et al.* 2003).

Σε μία δευτέρα μελέτη η εφαρμογή του καολίνη άρχισε με την πτώση των πετάλων, γινόταν κάθε εβδομάδα για 6 εβδομάδες και στη συνέχεια κάθε δύο εβδομάδες έως τη συγκομιδή για τις ποικιλίες 'Empire', 'Gala', 'Fuji' στη Δυτική Βιρτζίνια και Ουάσιγκτον και επιπλέον την ποικιλία 'Cameo' στην Ουάσιγκτον. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ανταπόκριση της κάθε ποικιλίας κυμαινόταν με το χρόνο και την τοποθεσία. Η ποικιλία 'Empire' είχε βελτιωμένο κόκκινο χρώμα με την εκτεταμένη χρήση καολίνη. Η ποικιλία 'Gala' είχε μεγαλύτερο βάρος καρπού και κόκκινο χρώμα στο ένα από τα δύο έτη εφαρμογής στη Δυτική Βιρτζίνια αλλά όχι στην Ουάσιγκτον με χρήση καολίνη. Η ποικιλία 'Fuji' είχε μεγαλύτερο βάρος καρπού, μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε διαλυτά στερεά συστατικά και μεγαλύτερους δείκτες αμύλου και η ποικιλία 'Cameo' είχε μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε διαλυτά στερεά συστατικά, μεγαλύτερους δείκτες αμύλου και πιο κόκκινο χρώμα στην Ουάσιγκτον. Σ' αυτές τις μελέτες η χρήση καολίνη δεν μείωσε την επιφάνεια του κόκκινου χρώματος στα μήλα. Επίσης σύμφωνα με δοκιμές γεύσης που πραγματοποιήθηκαν δεν έγινε αντιληπτή κάποια διαφορά στη γεύση στην ποικιλία 'Empire'. Συμπερασματικά η χρήση καολίνη, ενώ έχει αξία για τον έλεγχο των προσβολών από έντομα και για τη μείωση του ηλιοκαύματος, έχει περιορισμένη αξία στη βελτίωση του χρώματος των καρπών λόγω των αντιφατικών αντιδράσεων των ποικιλιών (Glenn *et al.* 2005).

1.6.2 Ιπτάμενη Τέφρα

Εισαγωγικά

Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα από τα κατάλοιπα που δημιουργούνται κατά την καύση του άνθρακα. Είναι ένα στερεό και κονιώδες υλικό το οποίο παράγεται κατά την καύση των κονιοποιημένων στερεών καυσίμων (λιθάνθρακες, λιγνίτες, τύρφη) στους λέβητες των θερμοηλεκτρικών σταθμών (ΘΗΣ). Στη συνέχεια, συμπαρασύρεται από το ρεύμα των καυσαερίων και συλλέγεται στις εγκαταστάσεις αποκονίωσης (ηλεκτροστατικά φίλτρα) (Loehr *et al.* 1996).

Προέλευση και χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας

Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα μίγμα ετερογενών υλικών που περιέχει άμορφες και κρυσταλλικές φάσεις. Αποτελείται κυρίως από ορυκτά Fe, Al, Si με επικρατέστερα στοιχεία τα Al, Si, Fe, Ca, K, Na. Τα περισσότερα κύρια στοιχεία (Si, Al, Ca, Mg, Fe, Na) της τέφρας δεν είναι επικίνδυνα για το περιβάλλον. Τα περισσότερο πτητικά ιχνοστοιχεία (B, Cd, Cr, Co, Se, As), τα οποία συμπυκνώνονται στις επιφάνειες των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας δεν είναι μόνο ικανά να εκπλυθούν από το νερό, αλλά είναι και περισσότερο τοξικά σε χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων από ότι τα κύρια στοιχεία (Adrianoetal 1980, Davisonetal, 1974).

Επειδή τα σωματίδια των ιπτάμενων τεφρών έχουν διαστάσεις ιλύος, όταν προστεθούν σε αμμώδη και αργιλώδη εδάφη καθώς και σε αποθέσεις <<αγόνων>>, δηλαδή μιγμάτων υπερκείμενων στρωμάτων του λιγνίτη με ή χωρίς το επιφανειακό έδαφος, είναι δυνατόν να βελτιώσουν τη δομή και τις φυσικές ιδιότητες τους. Η μεγάλη υδατοχωρητικότητα τους δεν συνεπάγεται αναγκαστικά και προβλήματα στην ανάπτυξη των φυτών (Atikenetal. 1984).

Χρήση της ιπτάμενης τέφρας

Η ιπτάμενη τέφρα προτάθηκε ως βελτιωτικό για καλλιεργήσιμα εδάφη λόγω της ικανότητας της να βελτιώνει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των προβληματικών εδαφών, βελτιώνοντας την γονιμότητα και την παραγωγή αυτών των εδαφών. Για παράδειγμα, σε εδάφη που παρατηρείται έλλειψη Ca, η ιπτάμενη τέφρα από λιγνίτη είναι κατάλληλη να χρησιμοποιηθεί ως πηγή Ca. Η προσθήκη τέφρας στα εδάφη βελτιώνει την υφή (και για αδρομερή και για λεπτόκοκκα εδάφη), βελτιώνει την ικανότητα συγκράτησης του νερού (για τα αδρομερή εδάφη), αυξάνει το pH (για όξινα εδάφη) και αυξάνει τις συγκεντρώσεις των περισσότερων μακρο- και μικροθρεπτικών συστατικών. Πολλές φορές όμως η προσθήκη της τέφρας έχει και αντίθετα αποτελέσματα, όπως υπερβολικές συγκεντρώσεις ευδιάλυτων αλάτων και άλλων τοξικών ιχνοστοιχείων, μείωση του διαθέσιμου N και P, στοιχειακή ανισορροπία, λόγω του υπερβολικά υψηλού pH και τσιμέντωση ή συμπίεση του εδάφους. Ένας μεγάλος αριθμός ερευνητών προσπάθησε να καθορίσει τις συνθήκες χρησιμοποίησης της τέφρας κάτω από τις οποίες έχουμε μεγιστοποίηση των επιθυμητών αποτελεσμάτων και ελαχιστοποίηση των ανεπιθύμητων αποτελεσμάτων.

Αρκετοί ερευνητές πρότειναν τη χρησιμοποίηση της ιπτάμενης τέφρας για να μειώσουν το πλεόνασμα P από τις λίμνες και τα μολυσμένα νερά. (Fine and Jensen 1981, Weeldreger and Fine 1981). Η τέφρα περιέχει μεγάλες ποσότητες Al, Fe, τα οποία μπορούν να σχηματίσουν αδιάλυτα συστατικά P, μειώνοντας έτσι την συγκέντρωση του ευδιάλυτου P στο νερό (Fine and Jensen 1981). Οι Fine και Jensen (1981) δοκίμασαν την ικανότητα της τέφρας για να μειώσουν την συγκέντρωση του P στα νερά των λιμνών. Εάν προσθέσουμε τέφρα σε αναλογίες >2,5 g/L, μειώνεται η διαλυμένη φάση των φωσφορικών αλάτων σε νερά λίμνης (προσομοίωση) κατά 89% με τη συγκέντρωση στο διάλυμα να μειώνεται από 11 mg P/L σε λιγότερο από 1 mg P/L σε 10 λεπτά.

Οι παραπάνω ερευνητές διαπίστωσαν ότι η τέφρα μειώνει την συγκέντρωση του P στο νερό όταν χρησιμοποιείται μόνο το μη ευδιάλυτο κλάσμα της τέφρας, λόγω της προσρόφησης του P από το Fe και το Al της τέφρας. Σε μελέτη των Weeldreger και Fine (1981) χρησιμοποιήθηκε ιπτάμενη τέφρα για να μειώσει τη συγκέντρωση των φωσφορικών αλάτων σε μολυσμένο νερό λιμνών. Προστέθηκε εμπλουτισμένη σε P τέφρα στο έδαφος ή στην άμμο και καλλιεργήθηκε κριθάρι, για να καθοριστεί εάν ο P που προσροφάται από την τέφρα ήταν ικανός για την ανάπτυξη των καλλιεργειών. Βρήκαν ότι μόνο το 2-26% του P της τέφρας διατίθεται στα φυτά.

Όμως, η υψηλή συγκέντρωση B και οι ποζολανικές ιδιότητες της τέφρας μείωσαν την ανάπτυξη των φυτών. Αυτές οι μελέτες έδειξαν ότι η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατεργασία νερών υψηλής συγκέντρωσης σε P. Φαίνεται ότι η προσρόφηση του P από το Al και το Fe κάνει την εμπλουτισμένη σε P τέφρα μη αποτελεσματική, σε σύγκριση με τα συμβατικά λιπάσματα σαν πηγή P για τα φυτά. Η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να αποτελέσει πηγή μετάλλων. Πολλές διαδικασίες για την ανάκτηση μετάλλων από την ιπτάμενη τέφρα έχουν προταθεί και είναι οικονομικά συμφέρουσες. Χρησιμοποιώντας την ιπτάμενη τέφρα κατά αυτόν τον τρόπο μειώνουμε τις ποσότητες που αποτίθενται στα εδάφη, αλλά δημιουργούμε νέα περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως η απόθεση των όξινων αποβλήτων της διαδικασίας εξαγωγής. Απαιτούνται περισσότερες έρευνες για να καθοριστεί η περιβαλλοντική επίδραση, σε σχέση με την ανάκτηση των μετάλλων από την τέφρα.

1.6.3 Τσιμέντο

Ο όρος τσιμέντο αναφέρεται σε μία μεγάλη κατηγορία κόνεων με υδραυλικές ιδιότητες. Δηλαδή είναι λεπτά διαμερισμένο ανόργανο υλικό (σκόνη) που σε ανάμειξη με νερό σχηματίζει παχύρευστο μείγμα, το οποίο σταδιακά στερεοποιείται μέσω αντιδράσεων και διεργασιών ενυδάτωσης.

Η χημική αντίδραση του τσιμέντου με το νερό (ενυδάτωση τσιμέντου) παράγει προϊόντα που έχουν χαρακτηριστικά πήξης και σκλήρυνσης. Η κύρια χρήση του τσιμέντου είναι στην αντίδραση μεταξύ αυτού και του νερού. Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι όσο περισσότερο τσιμέντο περιέχεται στην μονάδα όγκου του σκυροδέματος, εφόσον και οι λοιποί παράγοντες (ποιότητα και κοκκομετρική σύνθεση των αδρανών, ποσότητα νερού, μέθοδος διάστρωσης και συμπίκνωσης, κλπ.) παραμένουν σταθεροί, τόσο μεγαλύτερη αντοχή εμφανίζει το σκυρόδεμα. Φυσικά η αύξηση αυτής της αντοχής δεν είναι απεριόριστη, αλλά σταματά στην αντοχή του λιγότερο ανθεκτικού υλικού του σκυροδέματος (Τριανταφύλλου Αθανάσιος 2013).

Χημική σύσταση

Οι πρώτες ύλες για την παρασκευή του τσιμέντου είναι κυρίως ασβεστόλιθος και άργιλος σε αναλογία περίπου 3:1. Ο ασβεστόλιθος αποτελείται κυρίως από CaCO_3 το οποίο διασπάται στο καμίνι στους 900°C σε CaO και CO_2 . Η άργιλος αποτελείται κυρίως από τα οξείδια SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 .

Τα παραπάνω οξειδία αντιδρούν μεταξύ τους στο καμίσι και σχηματίζουν μια σειρά από πολύπλοκες ενώσεις από τις οποίες τέσσερις θεωρούνται σαν βασικά συστατικά του τσιμέντου:

Πυριτικό τριασβέστιο-Αλίτης: $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\ \text{C}_3\text{S}$

Πυριτικό διασβέστιο-Βελίτης: $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\ \text{C}_2\text{S}$

Αργιλικό τριασβέστιο: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\ \text{C}_3\text{A}$

Σιδηραργιλικό τετρασβέστιο-Φερρίτης: $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\ \text{C}_4\text{AF}$

Εκτός από τις βασικές ενώσεις το τσιμέντο περιέχει και άλλα οξειδία όπως MgO , TiO_2 , K_2O και Na_2O αλλά σε πολύ μικρό ποσοστό.

Η περιεκτικότητα του τσιμέντου στα πιο πάνω οξειδία είναι: CaO 60-70%, SiO_2 17-25%, Al_2O_3 3-8%, Fe_2O_3 0,5-6%, MgO 0,1-4%, SO_3 1-3%, K_2O και Na_2O 0,2- 1,3% (Καλκάνης *et. al* 2004)

Ιδιότητες τσιμέντου

Οι βασικές ιδιότητες των τσιμέντων που επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους στις διάφορες χρήσεις (π.χ. παρασκευή σκυροδέματος, κονιαμάτων κλπ.), όπως επίσης και τα διάφορα πρότυπα που έχουν καθιερωθεί και εφαρμόζονται για τον έλεγχό τους, περιγράφονται παρακάτω.

- Κοκκομετρία ή λεπτότητα (Fineness)

Η λεπτότητα του τσιμέντου επιδρά στη θερμότητα που απελευθερώνεται όπως επίσης και στο ρυθμό (ταχύτητα) ενυδάτωσης. Σήμερα η λεπτότητα του τσιμέντου εκφράζεται από την κοκκομετρική του ανάλυση και από την ειδική επιφάνεια σε μονάδες m^2/kg ή cm^2/g ($1\ \text{m}^2/\text{kg} = 10\ \text{cm}^2/\text{g}$).

Οι κόκκοι βρίσκονται σε διάφορες μορφές όπως είναι οι στρογγυλοί, κυβόμορφοι, γωνιώδεις, πλακόμορφοι ή επιμήκεις. Για τις εργασίες καλύτεροι είναι οι στρογγυλοί ή κυβόμορφοι κόκκοι ενώ για μηχανική αντοχή του σκυροδέματος, οι κόκκοι με ανώμαλη επιφάνεια. Δηλαδή συνολικά καλύτερα είναι τα θραυστά αδρανή με κόκκους που δεν είναι επιμήκεις και πλακοειδείς.

- Σταθερότητα υλικού

Είναι η ικανότητα της σκληρυμένης τσιμεντόπαστας να διατηρεί τον όγκο της μετά την πήξη. Ένα τσιμέντο χαρακτηρίζεται ως μη «υγιές» εάν, μετά την πάροδο κάποιου χρόνου από τη χρήση του, εμφανίσει καταστροφική για το σκυρόδεμα διόγκωση (expansion) που προκαλεί διάρρηξη της κατασκευής. Η διόγκωση οφείλεται στην παρουσία περισσειας οξειδίων του ασβεστίου και μαγνησίου (CaO και MgO) που κατά την ενυδάτωση δημιουργούν υδροξείδια με παράλληλη αύξηση του όγκου της τσιμεντοκονίας.

- Αντοχή σε σύνθλιψη

Η αντοχή σε σύνθλιψη είναι σημαντική ιδιότητα του τσιμέντου παρασκευάζονται από τσιμεντοκονία και άμμο συγκεκριμένου τύπου και συντηρούνται με προκαθορισμένο τρόπο. Η αντοχή σε θλίψη εξαρτάται από τον τύπο τσιμέντου ή ακριβέστερα από τη σύσταση του τσιμέντου και από τη λεπτότητά του (Blainefineness). (Portal and cement Association (2000)).

1.6.4 Επίδραση των κόνεων στην βλάστηση

Οι εκτεθειμένες επιφάνειες των φυτών (φύλλων και κορμός), είναι αποδέκτες των διαφόρων κόνεων που υπάρχουν στο περιβάλλον είτε λόγω της βαρύτητας είτε με μεταφορά με τον άνεμο. Η ικανότητα των δέντρων να προσλαμβάνουν τις διάφορες κόνες έχει χαρακτηριστεί με τη μέτρηση της ταχύτητας επικάθισης και της αποτελεσματικότητας παγίδευσης των σωματιδίων (Singh and Verna 2007).

Οι μεγαλύτερες επιδράσεις από τα αιωρούμενα σωματίδια στη βλάστηση παρατηρούνται σε περιοχές μεγάλης ρύπανσης γύρω από βιομηχανίες όπως εγκαταστάσεις εξόρυξης μετάλλων, λατομεία ασβεστόλιθου, τσιμεντοβιομηχανίες, αλλά και από αστικούς δρόμους υψηλής κυκλοφορίας ή από μη ασφαλοστρωμένους δρόμους, αλλά και από φυσικές πηγές όπως η μεταφορά λεπτόκοκκου εδάφους με τον άνεμο ή θύελλα κόνεων. Τα αιωρούμενα σωματίδια που επικάθονται στο υπέργειο τμήμα των φυτών μπορεί να επιφέρουν φυσικές ή χημικές επιδράσεις σε αυτό. Πρόκειται για ένα ετερογενές μίγμα σωματιδίων διαφορετικού μεγέθους, καταγωγής και χημικής σύστασης.

Η επίδραση των αδρανών αιωρούμενων σωματιδίων είναι κυρίως φυσική, ενώ αυτή των τοξικών σωματιδίων είναι και χημική και φυσική (Farmer 2002, Grantz *et al.* 2003).

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να προκαλέσουν δομικές αλλαγές και φυσιολογικές επιδράσεις στα φυτά. Έτσι τα αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να προκαλέσουν διάβρωση των κηρών της επιφάνειας των φύλλων που αποτελούν εμπόδιο μεταξύ φυτού (για την προστασία του φυτού) και περιβάλλοντος. Επίσης, τα σωματίδια μπορεί να μπλοκάρουν τα στομάτια των φύλλων, μειώνοντας την ανταλλαγή αερίων με όλες τις αρνητικές συνέπειες που συνεπάγεται όπως μείωση της διαπνοής και της φωτοσύνθεσης (Singh and Verna 2007). Επίσης η εναπόθεση σκόνεως ή η δημιουργία κρούστας στην εφυμενίδα των φύλλων, μπορεί να μειώσει την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοσύνθεσης. Επιπλέον, τα σωματίδια που επικάθονται στη βλάστηση μπορεί να εισέλθουν στο εσωτερικό των φύλλων, όταν το μέγεθος τους είναι μικρότερο των στοματίων των φύλλων, που το μέγεθός τους συνήθως κυμαίνεται από 8 έως 10 μm . Οι κυριότερες τοξικές ή μη επιδράσεις των σωματιδίων στη βλάστηση σχετίζονται με τη χημική τους σύσταση (οξύ/βάση, ιχνοστοιχεία και θρεπτικά), τις ιδιότητες της επιφάνειάς τους ή την αλατότητα που προκαλούν (Agbaire *et al.* 2009).

Η εναπόθεση των σωματιδίων στα οικοσυστήματα μπορεί να γίνει με υγρή εναπόθεση όπως με τη βροχή και το χιόνι, με ξηρή εναπόθεση αλλά και με την ομίχλη. Η υγρή εναπόθεση σχετίζεται με την ποσότητα της βροχής και τη συγκέντρωση των ρύπων στο περιβάλλον, αλλά επηρεάζεται και από τις ιδιότητες της επιφάνειας των φύλλων. Ιδιότητες της επιφάνειας των φύλλων όπως η διαβρεξιμότητα, το άνοιγμα και η τραχύτητα συνδέονται με την κατακράτηση του νερού και κατά συνέπεια με την επαφή με τα διαλυμένα στο νερό αιωρούμενα σωματίδια. Η θερμοκρασία και η υγρασία που επικρατούν μετά την υγρή εναπόθεση είναι σημαντικοί παράγοντες, γιατί η γρήγορη εξάτμιση του νερού μειώνει το χρόνο παραμονής των διαλυτοποιημένων αιωρούμενων σωματιδίων αλλά παράλληλα αυξάνει πιο γρήγορα τη συγκέντρωσή τους (συμπύκνωση), οπότε μπορεί να προκαλέσουν μεγαλύτερη ζημιά στην επιδερμίδα των φύλλων ή να προσληφθούν σε μεγαλύτερες ή μικρότερες ποσότητες μέσω της επιδερμίδας. Επιπλέον το μέγεθος της επιφάνειας των φύλλων επηρεάζει το βαθμό της επαφής τους με τα αιωρούμενα σωματίδια και την ένταση των επιπτώσεων (Rai *et al.* 2013).

Συνολικά λοιπόν κάποιες από τις ουσιαστικές επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στα φυτά είναι μείωση της ανάπτυξης, της παραγωγής, της ανθοφορίας και της αναπαραγωγής (καρποφορίας) των φυτών. Μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων που επικάθονται στα φυτά είναι οι κόνες. Η επίδραση των κόνων που επικάθονται στα φυτά ή στο έδαφος συνδέεται κυρίως με τη χημική τους σύσταση αλλά και με την ποσότητα που επικάθεται (Kannan and Charnel 2008).

1.6.5 Επίδραση των κόνων στα φυτά

Στη χώρα μας υπάρχει μεγάλο δίκτυο από δρόμους μη ασφαλοστρωμένους, από διάφορα υλικά όπως το έδαφος και αμμοχάλικο. Οι δρόμοι αυτοί μπορεί να είναι αγροτικοί δρόμοι, δρόμοι γύρω από βιομηχανίες ή δασικοί. Σε κάθε περίπτωση οι δρόμοι αυτοί είναι δυνατόν να παράγουν μεγάλες ποσότητες κόνων η οποία επικάθεται στη γύρω βλάστηση και στο έδαφος. Επιπλέον στη χώρα μας καταφθάνουν κάθε χρόνο σημαντικές ποσότητες κόνων από την έρημο Σαχάρα, η οποία ειδικά μετά από βροχόπτωση καλύπτει τεράστιες εκτάσεις αστικών περιοχών, καλλιέργειών και εδαφών. Οι κόνες που προαναφέρθηκαν μπορεί να επιδράσουν στα φυτά, είτε άμεσα είτε έμμεσα, και στην απόδοση των φυτών, αλλά και στην εμπορευσιμότητα της παραγωγής. Η χημική σύσταση των σωματιδίων των κόνων μπορεί να καθορίσει τις πιθανές επιδράσεις στη βλάστηση. Πολλές πηγές σωματιδίων μπορεί να προκαλέσουν πρόβλημα στη βλάστηση λόγω της αλκαλικής τους καταγωγής. Αυτές μπορεί να είναι από λατομεία ασβεστόλιθου, ο οποίος είναι ανθρακικό ασβέστιο ή από τσιμεντοβιομηχανίες. Η κόνες τσιμέντου περιέχει επίσης οξείδιο του ασβεστίου το οποίο δεν είναι απλώς αλκαλικό αλλά αντιδρά έντονα με το νερό και προκαλεί εκτεταμένη ζημιά στα εκτεθειμένα φυτά. Τα φυτά που δέχτηκαν σκόνη τσιμέντου παρουσίασαν σοβαρούς τραυματισμούς ακόμη και θάνατο στα κύτταρα δρυφακτοειδούς και σπογγώδους παρεγχύματος των φύλλων (Farmer 2002).

Ο Czaja (1961) αναφέρει ότι το αλκαλικό διάλυμα στην επιφάνεια των φύλλων αρχικά σαπωνοποιεί την προστατευτική εφυμενίδα επιτρέποντας το να διαπεράσει την επιδερμίδα και να

μετακινηθεί στο δρυφακτοειδές και σπογγώδες παρέγχυμα. Επίσης περιγράφουν ότι η σκόνη τσιμέντου, λόγω των ιδιοτήτων της, όταν επικάθεται στη φυτική επιφάνεια και σε συνδυασμό με σταγονίδια νερού ή μικρής έντασης βροχόπτωση, σχηματίζει μία παχιά κρούστα που μπορεί να καλύψει πλήρως τη φυτική επιφάνεια.

1.6.6 Επίδραση των κόνεων στις φυσιολογικές λειτουργίες των φυτών

Η συσσώρευση της κόνης από μη ασφαλισμένους δρόμους στις καλλιέργειες έχει δυσμενείς επιπτώσεις στη λειτουργία της φωτοσύνθεσης και οποιαδήποτε μείωση του ρυθμού φωτοσύνθεσης συνοδεύεται αντίστοιχα από μείωση της ανάπτυξης και της απόδοσης των φυτών. Πιθανόν η μείωση του ρυθμού φωτοσύνθεσης των φυτών παρουσία της κόνης να οδηγεί σε μία συσσωρευτική καθυστέρηση της ανάπτυξης του φυτού και του χρόνου ωρίμανσης με αποτέλεσμα τη μείωση της αναμενόμενης απόδοσης των καλλιεργειών κάθε χρόνο. Η μείωση του ρυθμού φωτοσύνθεσης παρουσία της κόνης μπορεί να ευθύνεται και για την πρόωρη γήρανση των φύλλων με αποτέλεσμα την περαιτέρω μειωμένη ανάπτυξη των φυτών.

Επιπλέον, τα σωματίδια των κόνεων από άστρωτους δρόμους μπορεί να μπλοκάρουν τα στομάτια των φύλλων και να τροποποιήσουν έτσι τις λειτουργίες της διαπνοής και της αναπνοής. Τα μικρά σωματίδια των κόνεων εισέρχονται στα φύλλα μέσω των στοματίων αλλά και τα μεγαλύτερα συσσωρεύονται κοντά στο στοματικό πόρο επηρεάζοντας την ανταλλαγή αερίων μέσω των στοματίων και κατά συνέπεια τη φωτοσύνθεση και τη συγκράτηση νερού (Chaturvedi 2013).

Οι Rai et.al 2013 πραγματοποίησαν πείραμα σε δενδρώδη δέντρα δίπλα σε δρόμους σε βιομηχανική περιοχή και παρατήρησαν μειωμένη περιεκτικότητα των φύλλων σε χλωροφύλλη και αυξημένη σχετική περιεκτικότητα σε νερό και σε ασκορβικό οξύ. Η μειωμένη περιεκτικότητα σε χλωροφύλλη αποδόθηκε στη μειωμένη σύνθεση της λόγω σκίασης και στις αλκαλικές συνθήκες που μπορεί να δημιουργούνται εντός των κυττάρων μετά από διαλυτοποίηση των σωματιδίων της σκόνεως, που μπορεί να οδηγήσει σε εκφυλισμό των χρωστικών ή/και στην παρεμπόδιση λειτουργίας ενζύμων απαραίτητων για τη βιοσύνθεση των χρωστικών.

1.6.7 Επίδραση των κόνεων στη θρέψη και στην επιβάρυνση με βαρέα μέταλλα

Η επίδραση των κόνεων στη θρεπτική κατάσταση των φυτών μπορεί να τροποποιηθεί είτε λόγω της συσσώρευσης των κόνεων στα υπέργεια μέρη των φυτών είτε μέσω του εδάφους. Αντίστοιχα μπορεί να λειτουργήσει και η αύξηση των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα φύλλα. Σε έντονα επιβαρυνμένες περιοχές από κόνες, η συσσώρευση των κόνεων είναι υψηλή και στο υπόστρωμα των ρυπασμένων φυτών, δηλ. στο έδαφος άμεσα, αλλά μπορεί να προέλθει και έμμεσα μετά από έκπλυση με τη βροχή από τα φύλλα.

Πιο συγκεκριμένα βρέθηκε αύξηση της περιεκτικότητας των δένδρων σε Ca, K και Mg, τα οποία αποτελούσαν και τα κύρια συστατικά της κόνης, και μείωση των N και Mn σε όλα τα όργανα. Επίσης στις βελόνες αυξήθηκαν τα P και Fe. Η αύξηση των ανόργανων στις βελόνες αποδόθηκε στην πρόσληψή τους από την επιδερμίδα των φύλλων (Mandre *et al.* 1999). Επίσης βρέθηκε ότι η ρύπανση από σκόνη τσιμέντου προκάλεσε μπλοκάρισμα των στοματίων των πεύκων σε σχέση με το μάρτυρα και οι βελόνες των εκτεθειμένων δένδρων είχαν υψηλές ποσότητες ασβεστίου και σχηματισμό κρούστας στην επιφάνειά τους λόγω της απόθεσης της σκόνης (Bačić *et al.* 1999).

Σε φυτά αείφυλλων πολυετών ειδών, μεταξύ των οποίων και ελιάς, τα καλυμμένα φυτά με κόνιν από δρόμο της ερήμου είχαν αυξημένη περιεκτικότητα σε Pb, Zn, Cu και Cr σε σχέση με το μάρτυρα, ενώ δεν ανιχνεύτηκαν Cd και Ni (Hegazi and El-Kady 2010).

Τέλος η ρύπανση από σκόνη τσιμέντου σε ετήσιο φυλλώδες λαχανικό (*Celosia argentea*) σε επίπεδο $10,2 \text{ g m}^{-2}$ που διατηρούνταν με εφαρμογές ανά 3 ημέρες, αύξησε τη συγκέντρωση των φυτών σε μέταλλα όπως Fe, Zn, Cu, Mg, Al, Si και S σε σχέση με το μάρτυρα (Ade-Ademilua and Obalola 2008).

2. Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παρακολούθηση της υπολειμματικότητας επιλεγμένων φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε καρπούς και φύλλα νεκταρινιάς παρουσία σκόνεων περιβαλλοντικής προέλευσης. Οι σκόνες που μελετήθηκαν μπορούν να εντοπιστούν στο περιβάλλον και να επηρεάσουν τα φυτά, τους καρπούς τους καθώς και τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Οι φυτοπροστατευτικές ουσίες που επιλέχθηκαν ήταν οι δραστικές ουσίες chlorpyrifos, iprodione και fluopyram και οι σκόνες ήταν δύο περιβαλλοντικής προέλευσης (τσιμεντόσκονη και ιπτάμενη τέφρα) και μια που χρησιμοποιείται στην καλλιέργεια ως φυτοπροστατευτικό προϊόν (καολίνης).

Το πείραμα αγρού πραγματοποιήθηκε το καλοκαίρι του 2015 στο Αγρόκτημα του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος σε συνεργασία με το Εργαστήριο Δενδροκομίας, ενώ οι αναλύσεις για την παρακολούθηση των υπολειμμάτων στους φυτικούς ιστούς πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

3. Πειραματικό Μέρος

3.1 Πείραμα αγρού

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε στον πειραματικό οπωρώνα του Αγροκτήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην περιοχή του Βελεστίνου Μαγνησίας. Τα δένδρα (νεκταρινιές cv Caldesi 200) ήταν μέσου ύψους και με διαμόρφωση σε Y εγκάρσια στη γραμμή. Τα δένδρα ήταν εγκατεστημένα το 1998 σε γραμμές με απόσταση ανά γραμμή 5 m και στη γραμμή απόσταση 1,75m ανά δένδρο. Η καλλιέργεια είχε δεχθεί και δέχονταν τις απαραίτητες καλλιεργητικές πρακτικές και φροντίδες. Το σύνολο των δέντρων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δώδεκα, τρία δένδρα ανά μεταχείριση, και είχαν επισημανθεί με διαφορετικού χρώματος πλαστικές ταινίες στον κορμό τους.

Το πείραμα διήρκησε συνολικά 1 μήνα και πραγματοποιήθηκε από τον Ιούνιο έως τον Ιούλιο του 2015, όταν και τα δένδρα βρίσκονταν σε πλήρη καρποφορία. Κατά την περίοδο του πειράματος επικρατούσαν συνήθεις για τη χρονική περίοδο μετεωρολογικές συνθήκες, ενώ δεν υπήρξε βροχόπτωση.

Αρχικά έγινε πολύ καλή διαβροχή των δέντρων με νερό με τη χρήση ψεκαστήρα πλάτης και ακολούθως εφαρμόστηκαν οι κόνες (Τέφρα και Τσιμέντο) προκειμένου να γίνει ικανοποιητική επικόλλησή τους στα φύλλα και στους καρπούς. Η εφαρμογή των κόνεων πραγματοποιήθηκε με φυσητήρα χειροκίνητο άμεσα μετά τη διαβροχή. Η εφαρμογή του καολίνη έγινε με ψεκασμό των δέντρων με υδατικό ψεκαστικό διάλυμα που παρασκευάστηκε –ετοιμάστηκε- επί τόπου. Τα δέντρα παρέμειναν ένα βράδυ με τις κόνες επάνω τους και την επόμενη ημέρα (6 Ιουνίου) νωρίς το πρωί έγινε η εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών προϊόντων (σε ένα ψεκαστικό διάλυμα) με ψεκαστήρα πλάτης χωρητικότητας 15 L. Εφαρμογή των φ.π. πραγματοποιήθηκε και στα δένδρα της μεταχείρισης του μάρτυρα τα οποία δεν είχαν δεχθεί καθόλου και καμία σκόνη. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν πριν την εφαρμογή των φ.π., 3-4 ώρες μετά την εφαρμογή (0 ημέρες) για να καταγραφούν οι αρχικές συγκεντρώσεις των δραστικών ουσιών στους καρπούς και στα φύλλα των δέντρων του πειράματος και ακολούθως στις 7, 14, 21 και 28 ημέρες μετά την εφαρμογή (HME) για να καταγραφεί η πορεία των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών της μελέτης σε χρονικό διάστημα ενός μηνός.

Σε κάθε δειγματοληψία από κάθε δέντρο συλλέχθηκαν δώδεκα καρποί και δώδεκα-δεκατέσσερα φύλλα. Η δειγματοληψία γινόταν με τρόπο ώστε τα δείγματα (καρποί και φύλλα) να συλλέγονται από όλες τις θέσεις του δένδρου ισότιμα (από την περιφέρεια ανατολική, βόρεια, νότια και δυτική πλευρά και από το εσωτερικό του δένδρου, όπως και από χαμηλό και μεγάλο ύψος). Τα δείγματα τοποθετούνταν είτε σε χάρτινες σακούλες, οι καρποί, είτε σε σακουλάκια, τα φύλλα, με ιδιαίτερη προσοχή ώστε να μην υπάρχει απώλεια των κόνεων που βρίσκονταν πάνω σε αυτά.

Φυτοπροστατευτικά προϊόντα και κόνες που χρησιμοποιήθηκαν

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα και οι δόσεις στις οποίες εφαρμόστηκαν στις ροδακινιές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4. Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα που χρησιμοποιήθηκαν στις εφαρμογές

Σκεύασμα	Δραστική Ουσία	Δόση εφαρμογής
luna Experience 50SC	fluopyram 20% w/v tebuconazole 20% w/v	50 ml/100L ή 10g δ.ο./100 L
pyrinex 48 SC	chlorpyrifos 48% w/v	125 mL/100L ή 60g δ.ο./100 L
nicovell 50SC	iprodione 50% w/v	150 mL/100L ή 75g δ.ο./100 L

Πίνακας 5. Κόνες που χρησιμοποιήθηκαν

Σκεύασμα	Δόση εφαρμογής
Καολίνης Surround WP	320 g / 8 L Νερού
Τσιμέντο Ηρακλής	180 g / για κάθε τρία δένδρα
Ιπτάμενη Τέφρα (Προέλευση Πτολεμαΐδα)	200 g /για κάθε τρία δένδρα



Εικόνα 6. Καολίνης Surround WP

3.2 Δειγματοληψία και επεξεργασία δειγμάτων

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν πριν την εφαρμογή των φ.π., 3-4 ώρες μετά την εφαρμογή (0 ημέρες) για να καταγραφούν οι αρχικές συγκεντρώσεις των δραστικών ουσιών στους καρπούς και στα φύλλα των δένδρων του πειράματος και ακολούθως στις 7, 14, 21 και 28 ημέρες μετά την εφαρμογή (HME) για να καταγραφεί η πορεία των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών της μελέτης σε χρονικό διάστημα ενός μηνός.

Σε κάθε δειγματοληψία από κάθε δέντρο συλλέχθηκαν οκτώ καρποί και δώδεκα-δεκατέσσερα φύλλα. Η δειγματοληψία γινόταν με τρόπο ώστε τα δείγματα (καρποί και φύλλα) να συλλέγονται από όλες τις θέσεις του δένδρου (από την περιφέρεια ανατολική, βόρεια, νότια και δυτική πλευρά και από το εσωτερικό του δένδρου, όπως και από χαμηλό και μεγάλο ύψος). Τα δείγματα τοποθετούνταν είτε σε χάρτινες σακούλες, οι καρποί, είτε σε σακουλάκια, τα φύλλα, με ιδιαίτερη προσοχή ώστε να μην υπάρχει απώλεια των κόνεων που βρίσκονταν πάνω σε αυτά.

Στην συνέχεια γινόταν επεξεργασία των δειγμάτων των φύλλων στο εργαστήριο όπου καταγράφηκε η μάζα της κόνης που υπήρχε πάνω στο φύλλο, η μάζα του φύλλου καθώς και η επιφάνεια των φύλλων. Η σκόνη που ήταν πάνω στα φύλλα συλλέχθηκε με τη χρήση οδοντόβουρτσας σε αλουμινόχαρτο και μαζί με τα αντίστοιχα φύλλα τοποθετήθηκαν σε πλαστικά σακουλάκια και αποθηκεύτηκαν στην κατάψυξη μέχρι την ανάλυσή τους.

Η επεξεργασία των καρπών στο εργαστήριο ακολουθούσε την ίδια πορεία, όπως μέτρηση βάρους των καρπών, συλλογή της κόνης που ήταν πάνω στον καρπό με οδοντόβουρτσα σε αλουμινόχαρτο και ζύγιση της. Από τους καρπούς αφαιρέθηκε ο πυρήνας και το υπόλοιπο μέρος πολτοποιήθηκε σε οικιακό μπλέντερ μαζί με τη σκόνη που αντιστοιχούσε και πάρηταν τα αναλυτικά δείγματα, τα οποία αποθηκεύτηκαν στην κατάψυξη μέχρι την ανάλυσή τους.

3.3 Εκχύλιση δειγμάτων

3.3.1 Διαδικασία εκχύλισης των δειγμάτων καρπών

Για την ανάλυση των δειγμάτων των καρπών ακολουθήθηκε η παρακάτω πορεία προετοιμασίας του δείγματος στα πλαίσια της αναλυτικής μεθοδολογίας προσδιορισμού υπολειμμάτων.

- Ζύγιση 5,00g ιστού ομογενοποιημένου δείγματος καρπών και κόνης σε γυάλινο σωλήνα φυγοκέντρησης
- Προσθήκη 10mL μίγματος εξανίου/οξικού αιθυλεστέρα (1/1 v/v) και ομογενοποίηση σε Ultra Turax (8000στρ./min) για 1min.
- Φυγοκέντρηση των σωλήνων στις 4000στρ./min για 5 min
- Λήψη 4 mL εκχυλίσματος και μεταφορά του σε σφαιρικές φιάλες

- Συμπύκνωση μέχρι ξηρού σε περιστροφικό εξατμιστήρα σε χαμηλή θερμοκρασία (35°C) και ελαττωμένη πίεση
- Επαναδιάλυση του στερεού υπολείμματος με 1mL μίγματος ισοκτάνιο/τολουόλιο (9/1 v/v) και ανακίνηση.
- Χρωματογραφική ανάλυση.

3.3.2 Διαδικασία εκχύλισης των δειγμάτων φύλλων

Για την ανάλυση των δειγμάτων των φύλλων ακολουθήθηκε η παρακάτω πορεία προετοιμασίας του δείγματος στα πλαίσια της αναλυτικής μεθοδολογίας προσδιορισμού υπολειμμάτων με τη μέθοδο κατανομής σε ακετόνη.

- Ζύγιση του ομογενοποιημένου δείγματος φύλλων και κόνης σε γυάλινο σωλήνα φυγοκέντρου
- -Προσθήκη 10 mL ακετόνης, 10 mL πετρελαϊκού αιθέρα και 10 mL διχλωρομεθανίου και ομογενοποίηση σε UltraTurrax για 60 sec.
- -Φυγοκέντρηση των σωλήνων για 5 min.
- -Λήψη 200 μL εκχυλίσματος εισαγωγή σε φιαλίδια χρωματογραφίας και μεταφορά τους σε συσκευή συμπύκνωσης με ρεύμα αζώτου για συμπύκνωση μέχρι ξηρού.
- -Προσθήκη 1 mL ισοκτανίου-τολουολίου (9:1) και ανακίνηση.
- -Χρωματογραφική ανάλυση.

3.3.3 Χρωματογραφική ανάλυση και προσδιορισμός υπολειμμάτων

Για τον προσδιορισμό των δραστικών ουσιών clorpyrifos, iprodione και fluopyram χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (GC-ECD). Ο διαχωρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε στήλη τύπου HP-5(5% Phenyl-methylpolysiloxane) 30mx 0.32mmx 0.25μm. Η καταγραφή και επεξεργασία του χρωματογραφικού σήματος έγινε σε H/Y με το πρόγραμμα Chem Station. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν οι ακόλουθες:

- Εγχυτής δείγματος σε λειτουργία «pulsed-splitless».
- Θερμοκρασία εγχυτή 250 °C.
- Όγκος έγχυσης δείγματος 1 μL.
- Θερμοκρασία ανιχνευτή 310 °C.
- Αέρια ανιχνευτή: makeup N₂ (60 mL/ min).
- Φέρον αέριο ήλιο, με ροή 1,2 mL/ min.
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα ανάλυσης: αρχική θερμοκρασία φούρνου στους 80 °C και διατήρησή της για 1,0 min. Αύξηση με ρυθμό 14 °C/ min μέχρι τους 200 °C, αύξηση με ρυθμό ανόδου 10 °C/ min μέχρι τους 240 °C, αύξηση με ρυθμό 20 °C/ min μέχρι τους 280

°C και παραμονή για 12 min. Ο συνολικός χρόνος του χρωματογραφικού προγράμματος της ανάλυσης ήταν 48,33min.

Για την επιβεβαίωση των χρωματογραφικών ευρημάτων σχετικών με τα clorpyrifos, iprodione και Fluorogam χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή αζώτου φωσφόρου (GC-NPD). Ο διαχωρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε στήλη τύπου HP-5(5% Phenyl-methylpolysiloxane) 30m x 0.32mm x 0.25µm. Η καταγραφή και επεξεργασία του χρωματογραφικού σήματος έγινε σε H/Y με το πρόγραμμα Chem Station. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν οι ακόλουθες:

- Εγχυτής δείγματος σε λειτουργία «pulsed-splitless».
- Θερμοκρασία εγχυτή 250 °C
- Όγκος έγχυσης δείγματος 1µl
- Θερμοκρασία ανιχνευτή 310 °C
- Αέρια ανιχνευτή: H₂ (3 ml/ min), Air (60 ml/min), make up He (30 ml/min).
- Φέρον αέριο ήλιο, με ροή 0,9 ml/min.

Για την ανάλυση των δειγμάτων των καρπών στο σύστημα GC-NPD ακολουθήθηκε η περιγραφείσα στην παράγραφο 3.3.1 πορεία προετοιμασίας του δείγματος αλλά με μεγαλύτερη τελική συμπύκνωση.

3.3.4. Δραστικές ουσίες και πρότυπα διαλύματα

Οι δραστικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Chlorpyrifos-ethyl (καθαρότητας 99,5%),
- Iprodione (καθαρότητας 98,5%),
- Fluorogam (καθαρότητας 99%) της εταιρείας Riedel-de Haën (Seezle, Germany).

Τα μητρικά πρότυπα διαλύματα (διαλύματα παρακαταθήκης) κάθε δραστικής ουσίας παρασκευάστηκαν σε ακετόνη σε συγκέντρωση 1000 µg/ mL και φυλάχθηκαν σε γυάλινα φιαλίδια των 10 mL κλεισμένα αεροστεγώς στους -20°C.

Τα πρότυπα μικτά διαλύματα εργασίας (20 µg/ mL) παρασκευάστηκαν από τα πρότυπα διαλύματα παρακαταθήκης κάθε δραστικής ουσίας με τις κατάλληλες αραιώσεις σε ακετόνη. Για τον έλεγχο της γραμμικότητας του ανιχνευτή παρασκευάστηκαν πρότυπα μικτά διαλύματα βαθμονόμησης, από το πρότυπο μικτό διάλυμα εργασίας, τόσο σε καθαρό διαλύτη (ισοκτάνιο/ τολουόλιο, 90/10) όσο και σε εκχύλισμα υποστρώματος (φύλλα, καρποί). Για την ανάλυση των καρπών παρασκευάστηκαν πρότυπα μικτά διαλύματα βαθμονόμησης διαδοχικών συγκεντρώσεων 0,10, 0,20, 0,50, 1,0, και 2,0 µg/mL. Για την

ανάλυση των φύλλων παρασκευάστηκαν πρότυπα μικτά διαλύματα βαθμονόμησης διαδοχικών συγκεντρώσεων 0,005, 0,01, 0,05, 0,10, 0,50, και 1,0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, που αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις 0,12-30 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Με τη σύγκριση των χρωματογραφικών σημάτων (απόκριση) των δραστικών ουσιών στα πρότυπα διαλύματα σε εκχύλισμα υποστρώματος και αυτών σε διαλύτη πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος του φαινομένου της «επίδρασης του υποστρώματος» (*Matrix effect*) στη χρωματογραφική ανάλυση και αποφασίστηκε η ποσοτικοποίηση να πραγματοποιηθεί με βάση την καμπύλη αναφοράς των προτύπων διαλυμάτων σε εκχύλισμα υποστρώματος..

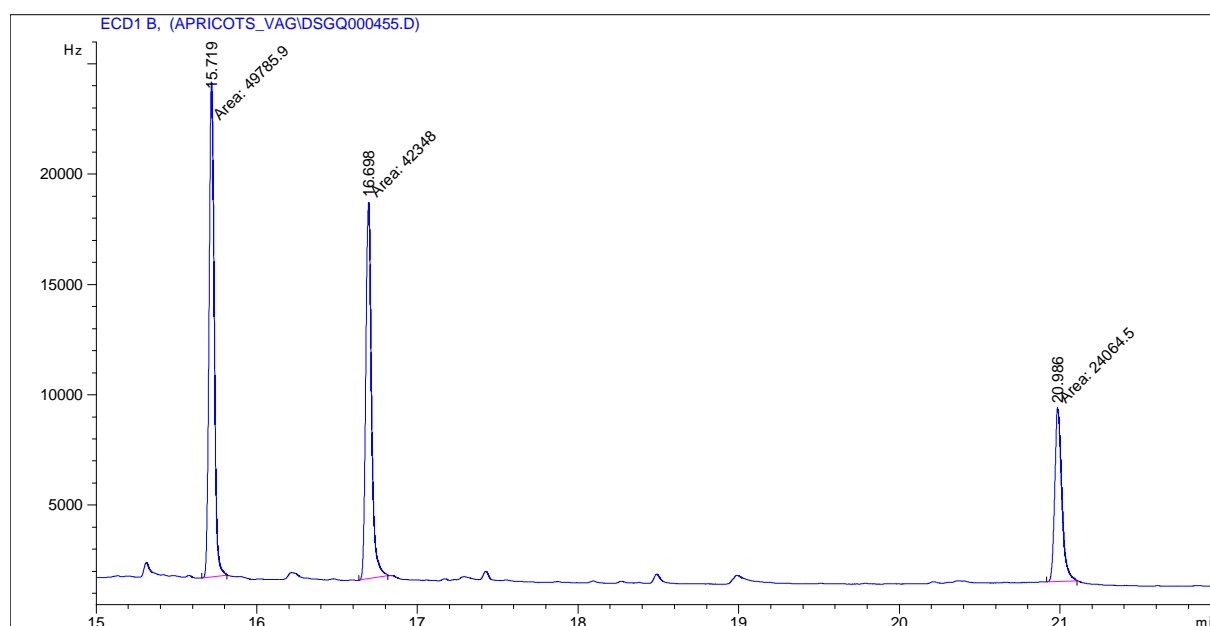
Επίσης, από τα μητρικά πρότυπα διαλύματα παρασκευάστηκαν και πρότυπα διαλύματα εργασίας 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ σε μεθανόλη για τα πειράματα ανάκτησης. Για τα πειράματα των ανακτήσεων χρησιμοποιήθηκαν δείγματα καρπών και φύλλων που δεν είχαν δεχθεί τις εφαρμογές του πειράματος (ούτε ως προς τις φυτοπροστατευτικές ουσίες, ούτε ως προς τις σκόνες), τα οποία φορτίστηκαν με την κατάλληλη ποσότητα πρότυπου διαλύματος εργασίας. Κάθε φόρτιση πραγματοποιήθηκε εις τριπλούν (τρεις επαναλήψεις).

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

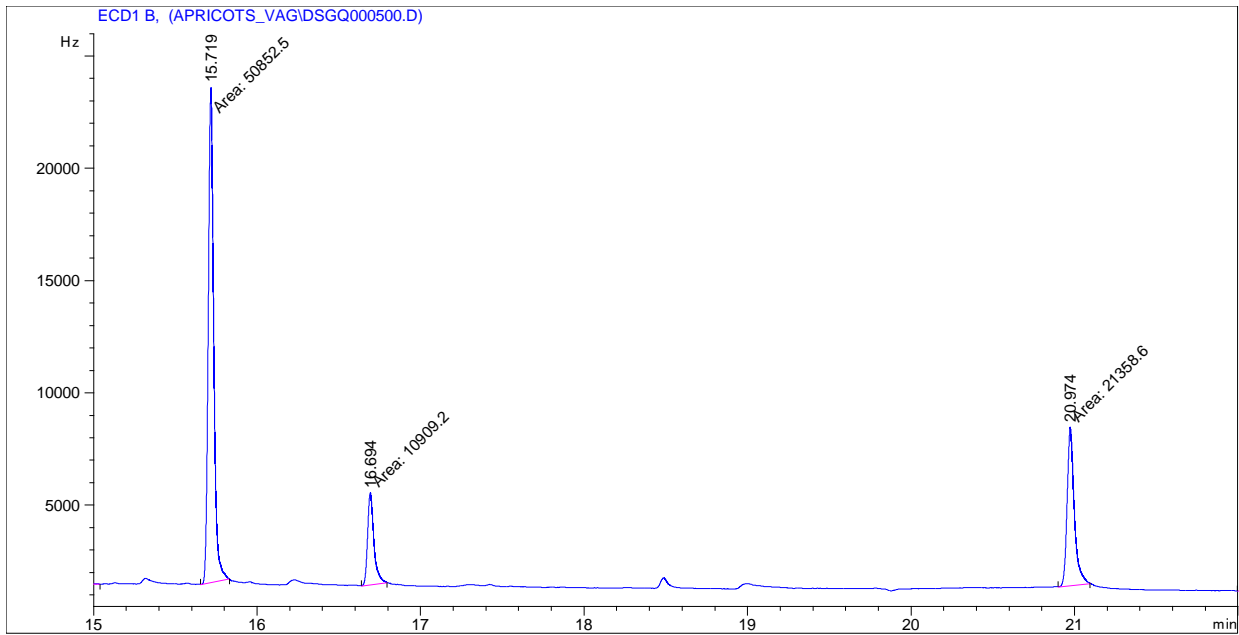
4.1 Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου ανάλυσης

Η ταυτοποίηση των chlorpyrifos (chlorpyrifos-ethyl), Fluorpyram και Iprodione στα χρωματογραφήματα έγινε με βάση το χρόνο κατακράτησης τους. Οι χρόνοι κατακράτησης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων της μελέτης με τις εφαρμοζόμενες χρωματογραφικές συνθήκες είναι: 15,7 για το chlorpyrifos-ethyl, 16,7 για το fluorpyram και 21,0 για το iprodione, όπως φαίνεται και στα χρωματογραφήματα (Εικόνες 7, 8).

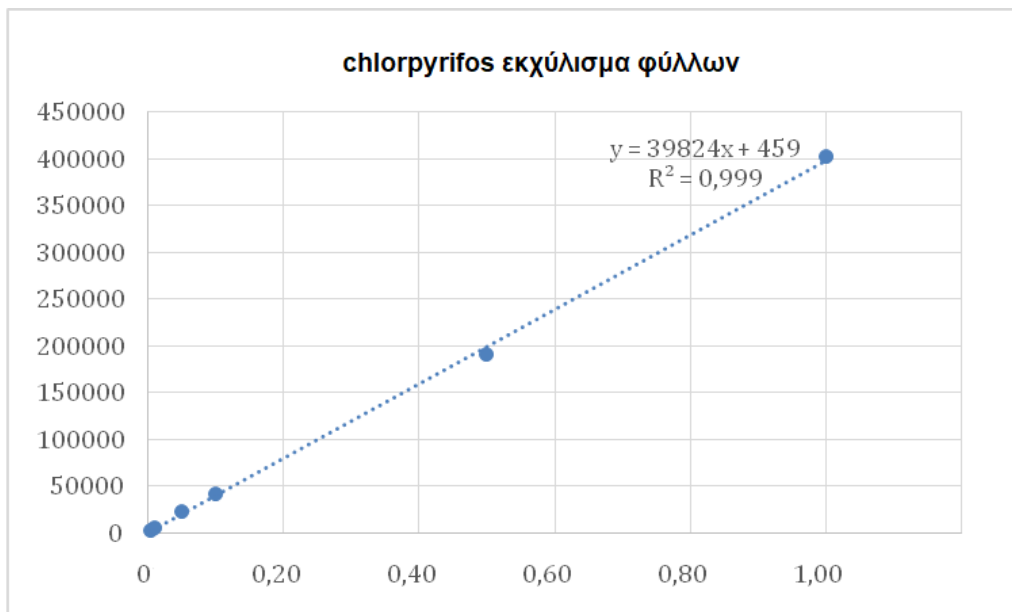
Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων για τις τρεις δραστικές ουσίες της μελέτης στα δείγματα (καρπών και φύλλων) πραγματοποιήθηκε με την τεχνική του εξωτερικού προτύπου με τη χρήση καμπύλης αναφοράς. Παρήχθησαν οι καμπύλες αναφοράς με χρήση προτύπων διαλυμάτων σε εκχύλισμα υποστρώματος και μελετήθηκαν η γραμμικότητα και η ευαισθησία του ανιχνευτή για την κάθε μια δραστική ουσία. Οι χρωματογραφικές αποκρίσεις και για τις τρεις ουσίες παρουσιάζουν γραμμικότητα στην περιοχή συγκεντρώσεων μελέτης των φυτοπροστατευτικών ουσιών με πολύ καλές τιμές συντελεστών συσχέτισης, που κυμαίνονται από 0,996 έως 0,999. Στις εικόνες 9, 10, 11 παρουσιάζονται οι καμπύλες αναφοράς για τα chlorpyrifos, fluorpyram και iprodione, αντίστοιχα, σε εκχύλισμα υποστρώματος φύλλων.



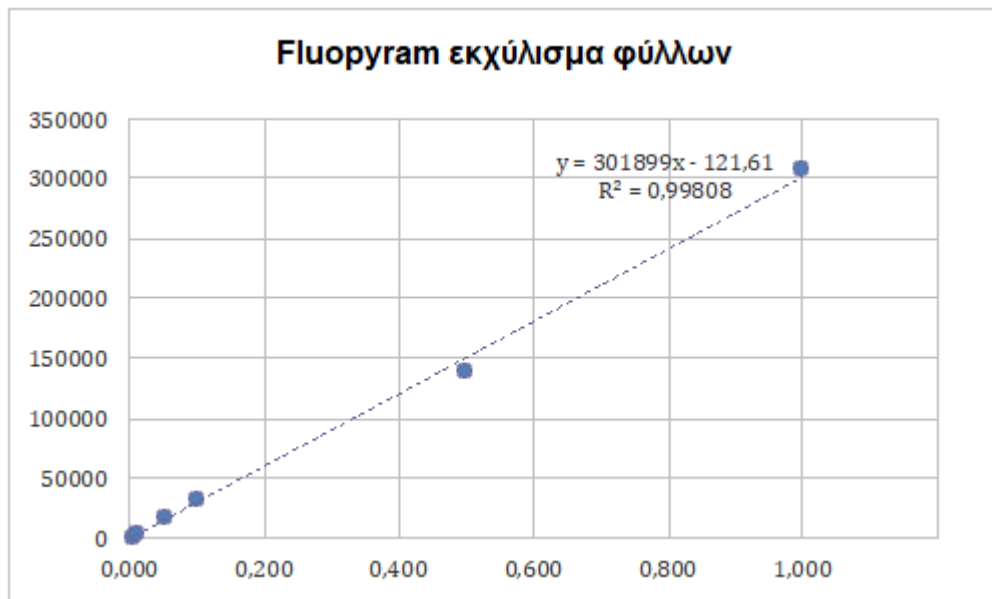
Εικόνα 7: Χρωματογράφημα διαλύματος πρότυπων ουσιών συγκέντρωσης 0,0 5 µg/mL.



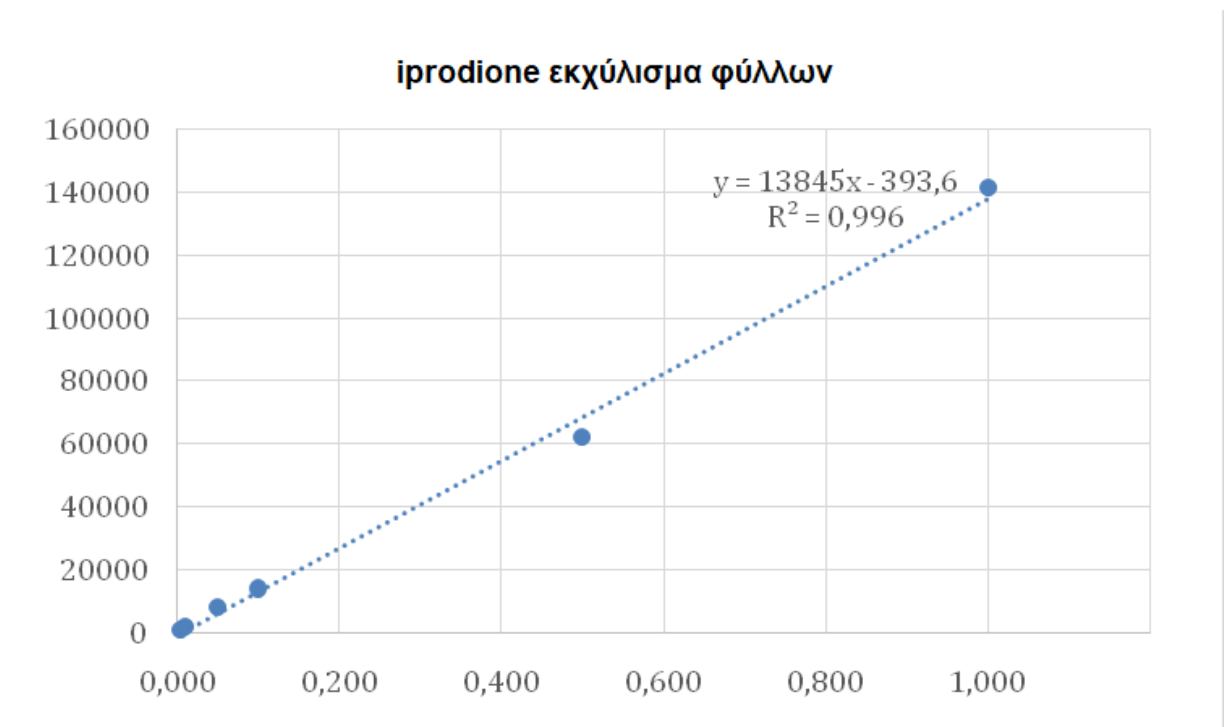
Εικόνα 8: Χρωματογράφημα εκχυλίσματος νεκταρινιών στις 0 ημέρες από τη μεταχείριση του καολίνη.



Εικόνα 9 : Καμπύλη βαθμονόμησης chlorpyrifos με πρότυπα διαλύματα σε εκχύλιση υποστρώματος φύλλων (Ύψος κορυφής προς συγκέντρωση 0-1,00 µg/mL)



Εικόνα 10 : Καμπύλη βαθμονόμησης fluorogram με πρότυπα διαλύματα σε εκχύλισμα υποστρώματος φύλλων (Ύψος κορυφής προς συγκέντρωση 0 -1,0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)



Εικόνα 11 : Καμπύλη βαθμονόμησης Iprodione με πρότυπα διαλύματα σε εκχύλισμα υποστρώματος φύλλων (Ύψος κορυφής προς συγκέντρωση 0-1,0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

Οι μέθοδοι εκχύλισης (φύλλων και καρπών) και χρωματογραφικού προσδιορισμού των chlorpyrifos (chlorpyrifos-ethyl), fluorogram και Iprodione που εφαρμόστηκαν ελέγχθηκαν ως προς την αξιοπιστία τους με πειράματα ανάκτησης. Συγκεκριμένα, δείγματα (που δεν δέχτηκαν τις εφαρμογές των φ.π. και των σκόνεων) εμβολιάστηκαν με γνωστή ποσότητα πρότυπου μικτού διαλύματος των

δραστικών ουσιών της μελέτης, ώστε να προκύψουν τα εμβολιασμένα δείγματα σε διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων (τρεις επαναλήψεις ανά επίπεδο). Τα εμβολιασμένα δείγματα αναλύθηκαν (εκχύλιση, αλλαγή διαλύτη, χρωματογραφική έκχυση) με τις μεθόδους (για φύλλα και καρπούς, αντίστοιχα) που αναφέρθηκε, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των φυτοπροστατευτικών ουσιών και ακολούθησε η σύγκριση της με τη συγκέντρωση εμβολιασμού. Από τη σύγκριση των χρωματογραφικών αποκρίσεων των εμβολιασμένων δειγμάτων με τα αντίστοιχα πρότυπα διαλύματα υπολογίστηκε η ανάκτηση και η επαναληψιμότητα της εφαρμοσμένης μεθόδου για την κάθε μία ουσία στο κάθε ένα υπόστρωμα και παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6. Ποσοστά ανάκτησης των chlorpyrifos (chlorpyrifos-ethyl), fluopyram και iprodione σε εμβολιασμένα δείγματα καρπών και φύλλων νεκταρινιάς και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) για $n=3$.

Δραστική ουσία	Επίπεδα εμβολιασμού			
	καρποί		Φύλλα	
	0,10 µg/g	1,0 µg/g	0,30 µg/g	3,0 µg/g
chlorpyrifos-ethyl	87 ± 9	90 ± 6	105 ± 11	97 ± 8
Fluopyram	83 ± 11	88 ± 9	103 ± 12	92 ± 9
Iprodione	91 ± 10	92 ± 7	103 ± 8	89 ± 8

Οι τιμές ανάκτησης που προέκυψαν είναι ικανοποιητικές, διότι όταν η ανάκτηση κυμαίνεται μεταξύ 70% και 110% της συγκέντρωσης με την οποία εμβολιάστηκε το κάθε δείγμα τότε η ορθότητα της μεθόδου θεωρείται αποδεκτή και τα αποτελέσματα αξιόπιστα (Council Directive 94/43/EC, Greve, 1984). Επίσης οι τιμές των σχετικών τυπικών αποκλίσεων είναι <25% και συμπεραίνεται ότι η μέθοδος, όπως εφαρμόστηκε και χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων αυτών των φυτοπροστατευτικών ουσιών στα αναφερόμενα υποστρώματα, εμφανίζει ικανοποιητική ακρίβεια.

Το όριο ποσοτικοποίησης (Limits of Quantitation, LOQ) για την κάθε ουσία ορίστηκε, αφενός με βάση το δεκαπλάσιο του θορύβου χρωματογραφημάτων εκχυλισμάτων των καρπών και των φύλλων (μάρτυρας) και κοντά στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις των πειραμάτων ανάκτησης στις οποίες παρουσίασαν ικανοποιητική ορθότητα και ακρίβεια. Έτσι ως LOQ για τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο ανάλυσης καρπών για τον προσδιορισμό των φυτοπροστατευτικών ουσιών της μελέτης ορίζονται τα 0,02 mg a.i./kg για το chlorpyrifos-ethyl, τα 0,10 mg a.i. /kg για το fluopyram, και τα 0,10 mg a.i. /kg για το iprodione. Ως LOQ για τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο ανάλυσης φύλλων ορίζονται τα 0,10 mg a.i. /kg για το chlorpyrifos-ethyl, το fluopyram και το iprodione.

4.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΑΓΡΟΥ

4.2.1 Παρακολούθηση υπολειμμάτων σε καρπούς

Σε αυτήν την παράγραφο παρουσιάζονται και σχολιάζονται η εξέλιξη συγκέντρωσης των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών chlorpyrifos, fluopyram, iprodione στις τέσσερις μεταχειρίσεις του καολίνη, της τέφρας, του τσιμέντου και του μάρτυρα στους καρπούς των νεκταρινιών κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Πίνακας 7. Εξέλιξη συγκέντρωσης υπολειμμάτων chlorpyrifos (mg/kg) με το χρόνο (ημέρες) σε καρπούς νεκταρινιάς στις διάφορες πειραματικές μεταχειρίσεις. Οι τιμές είναι ο μέσος όρος \pm την τυπική απόκλιση (n=3).

Χρόνος (Ημέρες)	Συγκέντρωση chlorpyrifos (mg/kg)			
	Καολίνης	Τέφρα	Τσιμέντο	Μάρτυρας
0	1,15 \pm 0,20	0,99 \pm 0,21	0,58 \pm 0,10	1,37 \pm 0,30
7	0,76 \pm 0,15	0,51 \pm 0,15	0,23 \pm 0,07	0,44 \pm 0,10
14	0,34 \pm 0,06	0,22 \pm 0,06	0,11 \pm 0,02	0,11 \pm 0,03
21	0,22 \pm 0,04	0,14 \pm 0,05	0,09 \pm 0,03	0,06 \pm 0,02
28	0,11 \pm 0,03	0,06 \pm 0,02	< LOQ	< LOQ

Οι αρχικές συγκεντρώσεις του chlorpyrifos στους καρπούς διαφοροποιούνται ανάλογα με τη μεταχείριση καθώς σε αυτή με το τσιμέντο καταγράφηκαν οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις που είναι σχεδόν το 50% αυτών που καταγράφηκαν στις άλλες μεταχειρίσεις.

Σχετικά με την εξέλιξη των υπολειμμάτων του chlorpyrifos στις τρεις από τις τέσσερις μεταχειρίσεις (Τέφρα, Τσιμέντο και Μάρτυρας) παρατηρούμε ότι στις επτά ημέρες έχουμε μείωση των υπολειμμάτων στο μισό ή και περισσότερο της αρχικής τους συγκέντρωσης. Στην περίπτωση της μεταχείρισης με τον καολίνη η μείωση αυτή είναι περίπου 30%.

Με βάση την τιμή MRL για το chlorpyrifos στα νεκταρινία (0,01 mg/kg) παρατηρούμε ότι μόνο στην περίπτωση του μάρτυρα μετά από 28 ημέρες οι καρποί είναι εντός επιτρεπτόν ορίων.

Πίνακας 8. Εξέλιξη συγκέντρωσης υπολειμμάτων fluopyram (mg/kg) με το χρόνο (ημέρες) σε καρπούς νεκταρινιάς στις διάφορες πειραματικές μεταχειρίσεις. Οι τιμές είναι ο μέσος όρος ± την τυπική απόκλιση (n=3).

Χρόνος (Ημέρες)	Συγκέντρωση fluopyram (mg/kg)			
	Καολίνης	Τέφρα	Τσιμέντο	Μάρτυρας
0	0,22 ± 0,03	0,21±0,04	0,15±0,03	0,28±0,04
7	0,18 ± 0,04	0,17±0,06	0,11±0,05	0,18±0,05
14	0,14 ± 0,02	< 0,10	< 0,10	0,14±0,04
21	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
28	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10

Παρατηρώντας τα επίπεδα των υπολειμμάτων του fluopyram στον καολίνη και στον μάρτυρα μέχρι και τις δεκατέσσερις ημέρες καταγράφεται ότι μειώνονται λιγότερο από ότι στο τσιμέντο και στην τέφρα.

Από τις 14 ημέρες στις μεταχειρίσεις με τέφρα και με τσιμέντο και στις 21 ημέρες για όλες τις μεταχειρίσεις παρατηρούμε συγκέντρωση υπολειμμάτων μικρότερη του 0,10 mg/kg, συγκέντρωση η οποία είναι περίπου 10 φορές μικρότερη από το MRL (1,5 mg/kg) του fluopyram στα νεκταρίνια. Αν και για το fluopyram προσυλλεκτικό διάστημα εφαρμογής του σκευάσματος είναι 3 ημέρες, από τα αποτελέσματα του πειράματος μας βλέπουμε ότι ακόμη και αμέσως μετά την εφαρμογή, δηλαδή από τις 0 ημέρες, οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων κυμαίνονται σαφώς σε μικρότερα επίπεδα από το MRL.

Πίνακας 9. Εξέλιξη συγκέντρωσης υπολειμμάτων iprodione (mg/kg) με το χρόνο (ημέρες) σε καρπούς νεκταρινιάς στις διάφορες πειραματικές μεταχειρίσεις. Οι τιμές είναι ο μέσος όρος ± την τυπική απόκλιση (n=3).

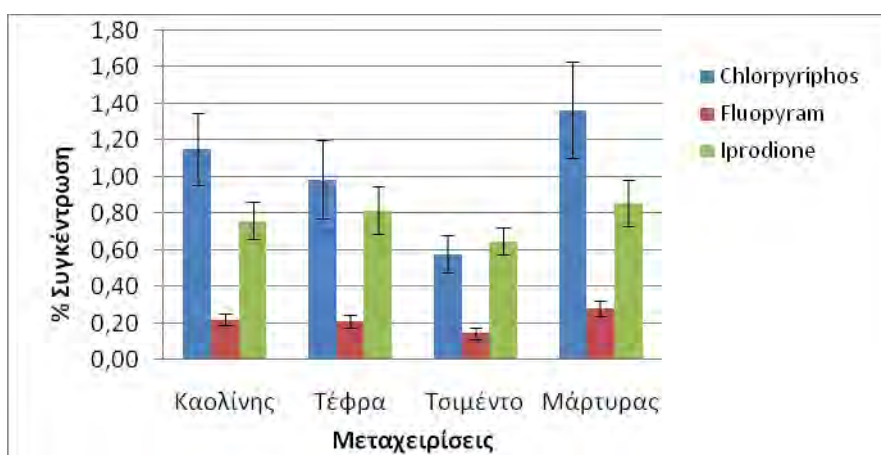
Χρόνος (Ημέρες)	Συγκέντρωση iprodione (mg/kg)			
	Καολίνης	Τέφρα	Τσιμέντο	Μάρτυρας
0	0,76 ± 0,10	0,82 ± 0,13	0,65 ± 0,07	0,86 ± 0,13
7	0,51 ± 0,09	0,48 ± 0,11	0,4 ± 0,07	0,54 ± 0,11
14	0,36 ± 0,07	0,20 ± 0,06	0,25 ± 0,06	0,18 ± 0,03
21	0,21 ± 0,04	0,09 ± 0,03	0,14 ± 0,03	0,16 ± 0,03
28	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των μεταχειρίσεων οι αρχικές τιμές του iprodione κυμαίνονται σχεδόν στα ίδια επίπεδα, με μικρότερες συγκεντρώσεις να καταγράφονται στη μεταχείριση με τσιμέντο. Ο μικρότερος ρυθμός μείωσης με το χρόνο παρατηρείται και πάλι στη μεταχείριση με τον καολίνη. Στη

μεταχείριση της τέφρας διαπιστώνουμε ότι με το πέρασμα κάθε εβδομάδας έχουμε και μείωση των υπολειμμάτων στο μισό της προηγούμενης συγκέντρωσης.

Αξίζει να σημειώσουμε ότι ακόμη και αμέσως μετά την εφαρμογή, δηλαδή από τις 0 ακόμη ημέρες οι συγκεντρώσεις του iprodione κυμαίνονται σε επίπεδα 10 φορές χαμηλότερα από την τιμή MRL που ισχύει για το iprodione στα νεκταρίνια (10 mg/kg). Αξίζει να σημειωθεί πως το προσυλλεκτικό διάστημα εφαρμογής του σκευάσματος του iprodione ορίζεται στις 3 ημέρες.

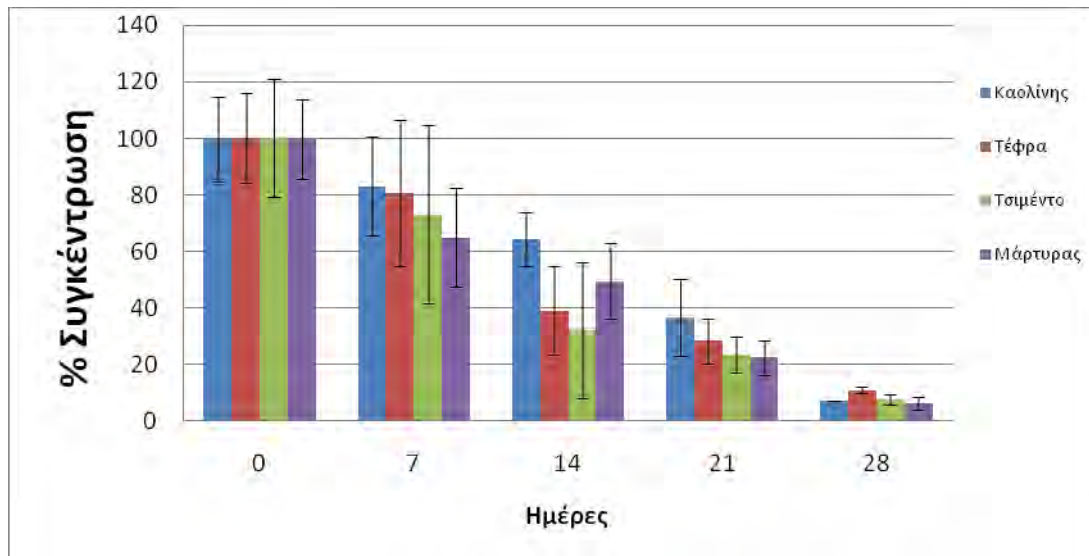
Στο παρακάτω διάγραμμα των συγκεντρώσεων των δραστικών ουσιών στις 0 ημέρες (Διάγραμμα 1), παρατηρούμε ότι τα υψηλότερα αρχικά επίπεδα υπολειμμάτων του chlorpyrifos παρατηρούνται στη μεταχείριση του μάρτυρα με τιμή $1,37 \pm 0,30$ mg/kg, ενώ τα χαμηλότερα επίπεδα στη μεταχείριση του τσιμέντου με τιμή $0,58 \pm 0,10$ mg/kg, που αντιστοιχούν στο 40% των επιπέδων στο μάρτυρα. Οι αρχικές συγκεντρώσεις του iprodione στους καρπούς παρουσιάζουν μικρότερες διακυμάνσεις από αυτές του chlorpyrifos με τις τιμές τους να κυμαίνονται από $0,65 \pm 0,07$ mg/kg (στη μεταχείριση με τσιμέντο) έως $0,86 \pm 0,13$ mg/kg (στη μεταχείριση του μάρτυρα). Τέλος οι τιμές των συγκεντρώσεων του fluopyram είναι οι πιο χαμηλές σχετικά με αυτές των άλλων δραστικών ουσιών, γεγονός που αιτιολογείται από τη μικρότερη δοσολογία εφαρμογής.



Διάγραμμα 1. Συγκέντρωση υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών στις 0 ημέρες για όλες τις μεταχειρίσεις στους καρπούς.

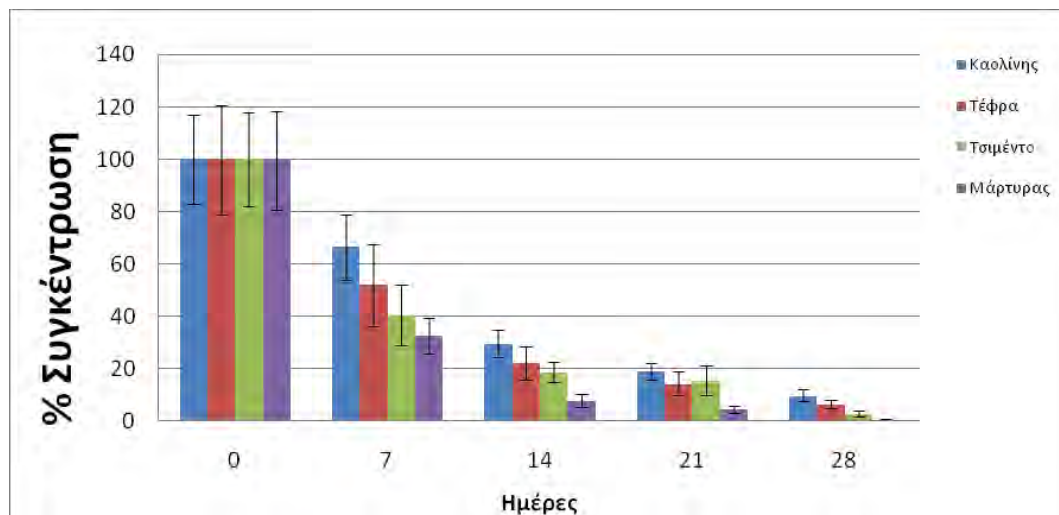
Στα παρακάτω Διαγράμματα 2, 3, 4 παρουσιάζεται η ποσοστιαία (%) μείωση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών της μελέτης για τη χρονική διάρκεια του πειράματος αγρού (28 ημέρες). Η παρουσίαση αυτή μπορεί να αναδείξει καλλίτερα τους ρυθμούς μείωσης των υπολειμμάτων και την πορεία τους σε κάθε μεταχείριση.

Τα υπολείμματα του fluopyram (Διάγραμμα 2) στη μεταχείριση του καολίνης για κάθε 7 ημέρες εξέλιξης του πειράματος μειώνονται σχεδόν κατά 20%. Στην περίπτωση της τέφρας και του τσιμέντου στις πρώτες 7 ημέρες η μείωση κυμαίνεται από 20% έως 30%, ενώ από τις 7 ημέρες έως τις 14 η μείωση αυτή σχεδόν διπλασιάζεται. Τέλος στη μεταχείριση του μάρτυρα έχουμε μια μείωση της τάξεως του 40% την πρώτη εβδομάδα και στη συνέχεια έχουμε μια σταδιακή μείωση.



Διάγραμμα 2: Ποσοστιαία εξέλιξη υπολειμμάτων fluorigram σε καρπούς με το χρόνο.

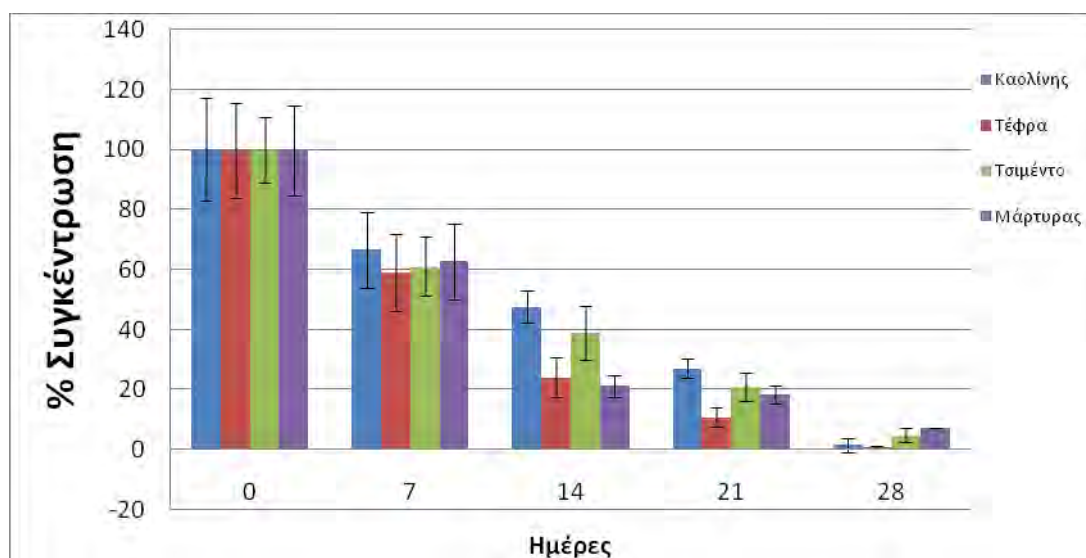
Για τα υπολείμματα της δραστικής ουσίας chlorygriphos στο Διάγραμμα 3 βλέπουμε ότι, η αρχική μείωση κυμαίνεται σε ποσοστά μεγαλύτερα του 40% σε όλες τις μεταχειρίσεις, μάλιστα σε αυτή του μάρτυρα να έχει ποσοστό μείωσης περίπου 70%. Μεταξύ των 7 και 14 ημερών η μείωση αυτή διπλασιάζεται για να παραμείνει σταθερό μέχρι το τέλος του πειράματος. Τέλος η υποβάθμιση του chlorygriphos στον καολίνη και στο τσιμέντο στις 21 ημέρες είναι μικρότερη σε σχέση με τα δύο άλλες μεταχειρίσεις.



Διάγραμμα 3: Ποσοστιαία εξέλιξη υπολειμμάτων chlorygriphos σε καρπούς με το χρόνο .

Με το πέρας της μίας εβδομάδας από την ημέρα της εφαρμογής της δραστικής ουσίας iprodione διαπιστώνουμε, από τα αποτελέσματα στο Διάγραμμα 4, ότι η ποσοστιαία μεταβολή της συγκέντρωσης είναι στις 7 ημέρες >30% για όλες τις μεταχειρίσεις. Ο καολίνης και το τσιμέντο στις 14 ημέρες του

πειράματος μειώνονται στο 50% των αρχικών τους συγκεντρώσεων, ενώ η τέφρα και ο μάρτυρας σχεδόν στο 80%. Η μικρότερη μείωση παρουσιάζεται και εδώ στη μεταχείριση με καολίνη.



Διάγραμμα 4: Ποσοστιαία εξέλιξη υπολειμμάτων iprodione σε καρπούς με το χρόνο.

Από τα παραπάνω Διαγράμματα προκύπτει ότι η μεταχείριση του καολίνη παρουσιάζει τη μικρότερη μείωση υπολειμμάτων και για τις τρεις ουσίες του πειράματος. Ως εκ τούτου στη μεταχείριση αυτή καταγράφονται τα υψηλότερα επίπεδα υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών σε σχέση με τις υπόλοιπες μεταχειρίσεις. Στις μεταχειρίσεις της τέφρας και του τσιμέντου η μείωση υπολειμμάτων είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τον καολίνη και είναι σχεδόν ίδια με αυτή στην περίπτωση των καρπών που δεν έχουν δεχθεί καμία σκόνη (μάρτυρας).

Με βάση τα αποτελέσματα της εξέλιξης της συγκέντρωσης ως προς το χρόνο ακολούθησε μαθηματική επεξεργασία για να καταγραφεί η καλλίτερη δυνατή κινητική εξίσωση μείωσης των υπολειμμάτων, δοκιμάζοντας γραμμική και ημιλογαριθμική κινητική εξίσωση. Με βάση τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης (R) η καλλίτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα προέκυψε από την εφαρμογή της ημιλογαριθμικής εξίσωσης, δείχνοντας ότι η μείωση των υπολειμμάτων μπορεί να περιγραφεί με κινητική ψευδο-πρώτης τάξης. Με βάση τα παραπάνω στους επόμενους Πίνακες παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των ημιλογαριθμικών εξισώσεων πρώτης τάξης που περιγράφουν τη μείωση των υπολειμμάτων στους καρπούς (Πίνακες 10,11, 12) καθώς και το χρόνο ημιζωής ($t_{1/2}$), όπως υπολογίστηκε από την τιμή της κλίσης (a) των εξισώσεων.

Πίνακας 10. Χαρακτηριστικά ημιλογαριθμικών εξισώσεων υποβάθμισης του iprodione σε καρπούς για τις τέσσερις μεταχειρίσεις σε δέντρα νεκταρινιάς

Μεταχειρίσεις	Εξίσωση ($\ln \%C = a t + b$)	R ²	t _{1/2} (days)
Καολίνη	Y = -3,4056x + 96,292	0,9827	11,4
Τέφρα	Y = -4,3125 x + 93,905	0,9574	6,5
Τσιμέντο	Y = -3,7179x + 94,227	0,9675	9,3
Μάρτυρας	Y = -4,0723x + 93,514	0,9087	8,0

Σε όλες τις περιπτώσεις ο συντελεστής συσχέτισης (R) της ευθείας των ημιλογαριθμικών εξισώσεων παρουσιάζει ικανοποιητική γραμμικότητα με τιμές R² > 0,909. Παρατηρώντας τις κλίσεις σε κάθε ευθεία διαπιστώνουμε ότι μεγαλύτερη υποβάθμιση των υπολειμμάτων του iprodione παρατηρείται στη μεταχείριση με την τέφρα με τιμή ρυθμού μείωσης 4,325, αποτέλεσμα που επιβεβαιώνεται και από την τιμή του χρόνου ημιζωής, που είναι και η μικρότερη που παρατηρήθηκε μεταξύ των τεσσάρων μεταχειρίσεων (6,5 ημέρες). Αντίθετα η μικρότερη τιμή ρυθμού μείωσης παρατηρείται στη μεταχείριση με τον καολίνη με τιμή 3,4056, αποτέλεσμα που οδηγεί στη μεγαλύτερη τιμή χρόνου ημιζωής του iprodione που παρατηρήθηκε μεταξύ των μεταχειρίσεων και αντιστοιχεί σε 11,4 ημέρες.

Πίνακας 11. Χαρακτηριστικά εξισώσεων υποβάθμισης του chlorpyrifos σε καρπούς για τις τέσσερις μεταχειρίσεις σε δέντρα νεκταρινιάς

Μεταχειρίσεις	Εξίσωση ($\ln \%C = a t + b$)	R ²	t _{1/2} (days)
Καολίνη	Y = -3,9957 x + 95,835	0,9588	8,3
Τέφρα	Y = -4,0972 x + 89,973	0,9112	7,2
Τσιμέντο	Y = -3,9327 x + 84,914	0,8219	7,6
Μάρτυρας	Y = -4,4324 x + 82.589	0,9588	4,5

Μελετώντας τις κλίσεις σε κάθε ευθεία (Πίνακας 11) συμπεραίνουμε ότι μεγαλύτερη μείωση υπολειμμάτων του chlorpyrifos παρατηρείται στον μάρτυρα, σε αντίθεση με τον καολίνη όπου έχουμε τη μικρότερη μείωση, όπως και στην περίπτωση του iprodione. Οι τιμές ρυθμού μείωσης των παραπάνω μεταχειρίσεων είναι 4,432 με χρόνο ημιζωής 4,5 ημέρες και 3,9957 με χρόνο ημιζωής 8,3 ημέρες για το μάρτυρα και τον καολίνη αντίστοιχα. Σε όλες τις περιπτώσεις, με εξαίρεση την μεταχείριση του τσιμέντου, ο συντελεστής συσχέτισης της ευθείας των ημιλογαριθμικών εξισώσεων παρουσιάζει ικανοποιητική γραμμικότητα με τιμές R² > 0,91.

Πίνακας 12. Χαρακτηριστικά εξισώσεων υποβάθμισης του fluopyram σε καρπούς για τις τέσσερις μεταχειρίσεις σε δέντρα νεκταρινιάς

Μεταχειρίσεις	Εξίσωση ($\ln \%C = a t + b$)	R ²	t _{1/2} (days)
Καολίνης	Y = -2,9697 x + 102,09	0,9854	14,9
Τέφρα	Y = -3,6712 x + 100,74	0,9532	10,8
Τσιμέντο	Y = -3,8752 x + 97,93	0,9508	9,4
Μάρτυρας	Y = -3,5272 x + 96,20	0,9802	10,2

Σε αντίθεση με τις δύο προηγούμενες δραστικές ουσίες παρατηρώντας τις κλίσεις σε κάθε ευθεία διαπιστώνουμε ότι μεγαλύτερη υποβάθμιση των υπολειμμάτων του fluopyram (πίνακας 12) έχουμε για τη μεταχείριση του τσιμέντου τιμή ρυθμού μείωσης 3,8752, αποτέλεσμα που επιβεβαιώνεται και από την τιμή του χρόνου ημιζωής (9,4 ημέρες), ενώ η μεταχείριση του καολίνης παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά όπως και στις δύο προηγούμενες δραστικές ουσίες (chlorpyrifos και iprodione), με τιμή ρυθμού μείωσης -2,9697 και χρόνο ημιζωής 14,9 ημέρες, που είναι και ο μεγαλύτερος για την πορεία του fluopyram στους καρπούς. Και στην περίπτωση του fluopyram ο συντελεστής συσχέτισης (R) της ευθείας των ημιλογαριθμικών εξισώσεων παρουσιάζει ικανοποιητική γραμμικότητα με τιμές $R^2 > 0,95$.

4.2.2 Παρακολούθηση υπολειμμάτων σε φύλλα.

Στις 0 ημέρες οι συγκεντρώσεις υπολειμμάτων του chlorpyrifos στα φύλλα κυμαίνονται σε πολύ υψηλά επίπεδα σε σχέση με αυτές στους καρπούς (Πίνακας 13). Η μέγιστη τιμή ($64,4 \pm 5,7$ mg/kg) παρατηρείται στη μεταχείριση του τσιμέντου και η ελάχιστη στη μεταχείριση της τέφρας ($34,1 \pm 4,8$ mg/kg). Επτά ημέρες μετά την εφαρμογή οι συγκεντρώσεις του chlorpyrifos στα φύλλα στις μεταχειρίσεις του καολίνης και της τέφρας μειώνονται στο μισό των αρχικών συγκεντρώσεων με τιμές $23,0 \pm 6,6$ mg/kg και $13,0 \pm 2,2$ mg/kg, αντίστοιχα, κάτι που στην περίπτωση του chlorpyrifos το είχαμε παρατηρήσει και στους καρπούς. Μεγάλη μείωση παρατηρούμε στην περίπτωση του καολίνης και της τέφρας από τις επτά στις δεκατέσσερις ημέρες όπου οι τιμές των συγκεντρώσεων από $23,0$ και $13,0$ mg/kg (7 ημέρες) μειώνονται σε $1,85$ mg/kg και $1,98$ mg/kg (14 ημέρες), αντίστοιχα.

Πίνακας 13. Εξέλιξη συγκέντρωσης υπολειμμάτων chlorpyrifos (mg/kg) με το χρόνο (ημέρες) σε φύλλα νεκταρινιάς στις διάφορες πειραματικές μεταχειρίσεις. Οι τιμές είναι ο μέσος όρος \pm την τυπική απόκλιση (n=3).

Ημέρες	Καολίνης	Τέφρα	Τσιμέντο	Μάρτυρας
0	$46,8 \pm 18,7$	$34,1 \pm 4,8$	$64,4 \pm 5,7$	$60,3 \pm 18,7$
7	$23,0 \pm 6,6$	$13,0 \pm 2,2$	$41,0 \pm 9,2$	$32,8 \pm 11,2$
14	$1,85 \pm 0,10$	$1,98 \pm 0,40$	$18,1 \pm 2,7$	$12,8 \pm 2,2$
21	$0,51 \pm 0,10$	$0,8 \pm 0,20$	$5,2 \pm 2,0$	$2,5 \pm 1,3$
28	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10

Στην αρχή του πειράματος (0 ημέρες) παρατηρούμε ότι η συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων της δραστικής ουσίας fluopyram στα φύλλα είναι σε χαμηλά επίπεδα σε σχέση με τις άλλες δύο δραστικές, όπως παρατηρήθηκε και στους καρπούς (Πίνακας 14). Η μέγιστη τιμή υπολειμμάτων fluopyram στα φύλλα ($4,2 \pm 1,5$ mg/kg) καταγράφηκε στη μεταχείριση του καολίνης και η ελάχιστη ($3,5 \pm 0,4$ mg/kg) στη μεταχείριση της τέφρας. Με το πέρας μίας εβδομάδας οι συγκεντρώσεις, όπως και στην περίπτωση των καρπών έτσι και στα φύλλα το fluopyram μειώνεται σε όλες τις μεταχειρίσεις. Με την μεγαλύτερη μείωση να παρατηρείται από τις 21 ημέρες και μετά με μέγιστη τιμή $0,53$ mg/kg και $0,60$ mg/kg στην μεταχείριση του μάρτυρα και του τσιμέντου αντίστοιχα.

Πίνακας 14. Εξέλιξη συγκέντρωσης υπολειμμάτων fluopyram (mg/kg) με το χρόνο (ημέρες) σε φύλλα νεκταρινιάς στις διάφορες πειραματικές μεταχειρίσεις. Οι τιμές είναι ο μέσος όρος \pm την τυπική απόκλιση (n=3).

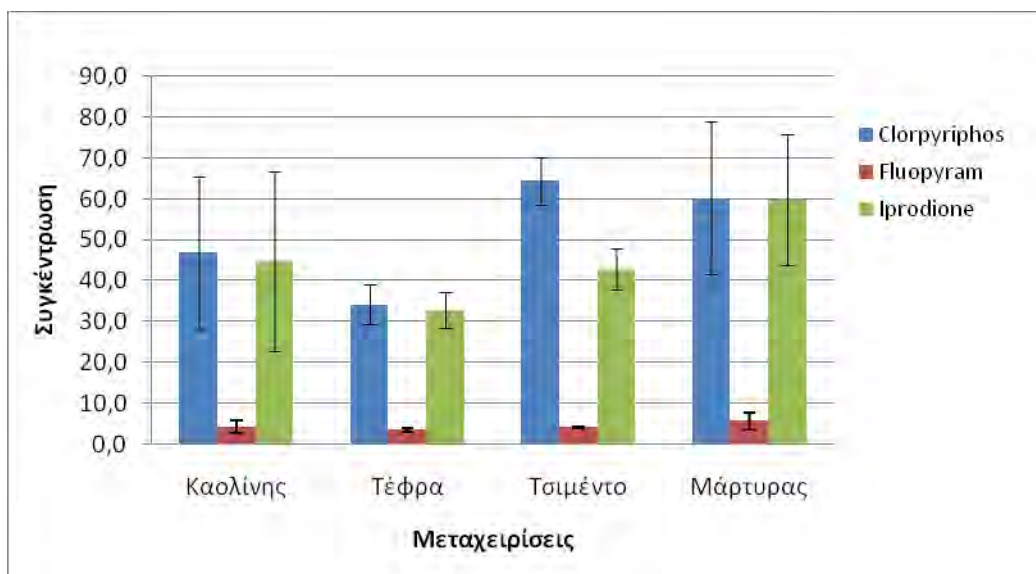
Ημέρες	Καολίνης	Τέφρα	Τσιμέντο	Μάρτυρας
0	4,2 \pm 1,50	3,5 \pm 0,40	4,2 \pm 0,18	5,6 \pm 2,20
7	1,6 \pm 0,30	2,1 \pm 0,10	2,3 \pm 0,78	3,7 \pm 2,10
14	0,59 \pm 0,40	0,57 \pm 0,10	1,65 \pm 0,45	1,6 \pm 0,80
21	0,28 \pm 0,20	0,12 \pm 0,02	0,60 \pm 0,28	0,53 \pm 0,10
28	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0, 10

Πίνακας 15. Εξέλιξη συγκέντρωσης υπολειμμάτων iprodione (mg/kg) με το χρόνο (ημέρες) σε φύλλα νεκταρινιάς στις διάφορες πειραματικές μεταχειρίσεις. Οι τιμές είναι ο μέσος όρος \pm την τυπική απόκλιση (n=3).

Ημέρες	Καολίνης	Τέφρα	Τσιμέντο	Μάρτυρας
0	44,7 \pm 22,1	32,8 \pm 4,4	42,8 \pm 5,1	59,8 \pm 16
7	19,4 \pm 2,9	14,8 \pm 2,8	22,3 \pm 3,5	29,0 \pm 9,4
14	7,3 \pm 1,9	7,2 \pm 1,9	8,1 \pm 2,4	9,0 \pm 3,2
21	0,97 \pm 0,13	2,8 \pm 0,98	2,7 \pm 1,1	7,5 \pm 2,5
28	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10

Στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 5) απεικονίζονται οι αρχικές συγκεντρώσεις των δραστικών ουσιών, στις 0 ημέρες, στα φύλλα. Παρατηρούμε ότι τα υψηλότερα επίπεδα υπολειμμάτων παρατηρούνται στον μάρτυρα, με εξαίρεση το τσιμέντο στην περίπτωση του chlorpyrifos, δείχνοντας ότι στον μάρτυρα η επιφάνεια είναι υποδεκτική στην επικόλληση του ψεκαστικού υγρού και κατ επέκταση στην προσκόλληση των δραστικών ουσιών στην επιφάνεια του φύλλου. Στην περίπτωση της μεταχείρισης με την τέφρα η συγκέντρωση των υπολειμμάτων είναι σε χαμηλά επίπεδα και για τις τρεις δραστικές ουσίες σε σχέση με τα επίπεδα συγκέντρωσης των υπόλοιπων μεταχειρίσεων και αυτό θα μπορούσε να αιτιολογηθεί με πιθανή απώλεια κόνης κατά τον ψεκασμό με επακόλουθη και την απώλεια των δραστικών ουσιών του ψεκαστικού υγρού. Σημειώνεται ότι το ψεκαστικό υγρό ήταν το ίδιο για όλες τις μεταχειρίσεις, όπως και ο τρόπος ψεκασμού των δένδρων.

Στα φύλλα στις 0 ημέρες, η υψηλότερη συγκέντρωση υπολειμμάτων chlorpyrifos παρατηρείται στην μεταχείριση του τσιμέντου (64,4 mg/kg) σε αντίθεση με τους καρπούς, όπου η ίδια μεταχείριση για την συγκεκριμένη δραστική ουσία παρουσιάζει τη μικρότερη συγκέντρωση από τις υπόλοιπες (0,58 mg/kg). Επιπλέον τα επίπεδα συγκεντρώσεων της δραστικής ουσίας chlorpyrifos στις υπόλοιπες μεταχειρίσεις στα φύλλα και τους καρπούς ταξινομούνται με φθίνουσα σειρά μάρτυρας, καολίνης, τέφρα.



Διάγραμμα 5. Συγκέντρωση υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών στις 0 ημέρες (αρχικές συγκεντρώσεις) για όλες τις μεταχειρίσεις στους φύλλα.

Όσον αφορά τη συγκέντρωση της δραστικής ουσίας fluopyram κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα σε σχέση με τις άλλες δύο δραστικές, με μέγιστη τιμή στα φύλλα 5,62 mg/kg στη μεταχείριση του μάρτυρα και με ελάχιστη τιμή 3,5mg/kg στη μεταχείριση της τέφρας, ενώ στους καρπούς η μέγιστη τιμή είναι 0,28 mg/kg στη μεταχείριση του μάρτυρα και η ελάχιστη τιμή 0,15 mg/kg στο τσιμέντο.

Τέλος, οι συγκεντρώσεις της δραστικής ουσίας iprodione κυμαίνονται στα ίδια σχεδόν επίπεδα των συγκεντρώσεων του chlorpyrifos με εξαίρεση το τσιμέντο στα φύλλα και τον μάρτυρα στους καρπούς.

Με βάση τα αποτελέσματα της εξέλιξης της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων στα φύλλα ως προς το χρόνο ακολούθησε μαθηματική επεξεργασία για να καταγραφεί η καλλίτερη δυνατή κινητική εξίσωση μείωσης των υπολειμμάτων, δοκιμάζοντας γραμμική και ημιλογαριθμική κινητική εξίσωση. Με βάση τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης (R) η καλλίτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα της πορείας των υπολειμμάτων στα φύλλα προέκυψε από την εφαρμογή της ημιλογαριθμικής εξίσωσης δείχνοντας ότι η μείωση των υπολειμμάτων μπορεί να περιγραφεί με κινητική ψευδο-πρώτης τάξης. Με βάση τα παραπάνω στους επόμενους Πίνακες παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των ημιλογαριθμικών εξισώσεων πρώτης τάξης που περιγράφουν τη μείωση των υπολειμμάτων στα φύλλα (Πίνακες 16, 17, 18) καθώς και το χρόνο ημιζωής ($t_{1/2}$), όπως υπολογίστηκε από την τιμή της κλίσης (a) των εξισώσεων.

Πίνακας 16. Εξέλιξη συγκέντρωσης υπολειμμάτων iprodione (mg/kg) με το χρόνο (ημέρες) σε φύλλα νεκταρινιάς στις διάφορες πειραματικές μεταχειρίσεις. Οι τιμές είναι ο μέσος όρος \pm την τυπική απόκλιση (n=3).

Μεταχειρίσεις	Εξίσωση ($\ln \%C = a t + b$)	R ²	t _{1/2} (days)
Καολίνης	Y = -0,1777 x + 4,8483	0,9554	3,9
Τέφρα	Y = -0,1156 x + 4,6253	0,9972	6,0
Τσιμέντο	Y = -0,1332 x + 4,7311	0,9877	5,2
Μάρτυρας	Y = -0,0949 x + 4,6879	0,9856	7,3

Σε αντίθεση με τα υπολείμματα του iprodione στους καρπούς, στα φύλλα παρατηρώντας τις κλίσεις σε κάθε ευθεία διαπιστώνουμε μεγαλύτερη μείωση των υπολειμμάτων του iprodione στη μεταχείριση του καολίνης με τιμή ρυθμού μείωσης 0,1777 αποτέλεσμα που επιβεβαιώνεται και από την τιμή του χρόνου ημιζωής, που παρατηρήθηκε για τον καολίνη (3,9 ημέρες). Όσον αφορά τη μεταχείριση της τέφρας στα φύλλα, πάλι σε αντίθεση με τους καρπούς, η μείωση των υπολειμμάτων του iprodione είναι μικρή με τιμές κοντά στον μάρτυρα (ρυθμός μείωσης = 0,0949 και χρόνος ημιζωής 7,3 ημέρες). Σε όλες τις περιπτώσεις ο συντελεστής συσχέτισης (R) της ευθείας των ημιλογαριθμικών εξισώσεων παρουσιάζει ικανοποιητική γραμμικότητα με τιμές $R^2 > 0,95$.

Πίνακας 17. Εξέλιξη συγκέντρωσης υπολειμμάτων chlorpyrifos (mg/kg) με το χρόνο (ημέρες) σε φύλλα νεκταρινιάς στις διάφορες πειραματικές μεταχειρίσεις. Οι τιμές είναι ο μέσος όρος \pm την τυπική απόκλιση (n=3).

Μεταχειρίσεις	Εξίσωση ($\ln \%C = a t + b$)	R^2	$t_{1/2}$ (days)
Καολίνης	$Y = -0,2294 x + 4,8974$	0,9590	3,0
Τέφρα	$Y = -0,1885 x + 4,6881$	0,9850	3,7
Τσιμέντο	$Y = -0,1195 x + 4,8022$	0,9565	5,8
Μάρτυρας	$Y = -0,1506 x + 4,8436$	0,9554	4,6

Μελετώντας τις κλίσεις σε κάθε ευθεία διαπιστώνουμε ότι η μικρότερη υποβάθμιση των υπολειμμάτων του chlorpyrifos στα φύλλα παρατηρείται στη μεταχείριση του καολίνης με τιμή ρυθμού μείωσης 0,2294, και με χρόνο ημιζωής 3,0 ημέρες. Αντίθετα μεγαλύτερη τιμή ρυθμού μείωσης παρατηρείται στη μεταχείριση με το τσιμέντο με τιμή 0,1195, αποτέλεσμα που οδηγεί στη μεγαλύτερη τιμή χρόνου ημιζωής που παρατηρήθηκε μεταξύ των μεταχειρίσεων. Σε όλες τις περιπτώσεις ο συντελεστής συσχέτισης (R) της ευθείας των ημιλογαριθμικών εξισώσεων παρουσιάζει ικανοποιητική γραμμικότητα με τιμές $R^2 > 0,95$.

Πίνακας 18. Εξέλιξη συγκέντρωσης υπολειμμάτων fluopyram (mg/kg) με το χρόνο (ημέρες) σε φύλλα νεκταρινιάς στις διάφορες πειραματικές μεταχειρίσεις. Οι τιμές είναι ο μέσος όρος \pm την τυπική απόκλιση (n=3).

Μεταχειρίσεις	Εξίσωση ($\ln \%C = a t + b$)	R^2	$t_{1/2}$ (days)
Καολίνης	$Y = -0,1303 x + 4,5673$	0,9588	5,3
Τέφρα	$Y = -0,1629 x + 4,8899$	0,9580	4,3
Τσιμέντο	$Y = -0,0880 x + 4,6658$	0,9958	7,9
Μάρτυρας	$Y = -0,1138 x + 4,7866$	0,9637	6,1

Τέλος, σε αντίθεση με τους καρπούς, τα υπολείμματα του fluopyram παρουσιάζουν μεγαλύτερη υποβάθμιση στη μεταχείριση της τέφρας με τιμή ρυθμού μείωσης 0,1629, ένδειξη που προκύπτει και από τον χρόνο ημιζωής του fluopyram στην μεταχείριση της τέφρας, που είναι και η μικρότερη τιμή που παρατηρήθηκε μεταξύ των τεσσάρων μεταχειρίσεων (4,3 ημέρες). Η μικρότερη τιμή ρυθμού μείωσης παρατηρείται στη μεταχείριση με το τσιμέντο με τιμή 0,088, αποτέλεσμα που οδηγεί στην μεγαλύτερη τιμή χρόνου ημιζωής που παρατηρήθηκε μεταξύ των μεταχειρίσεων και αντιστοιχεί σε 7,9 ημέρες. Ο

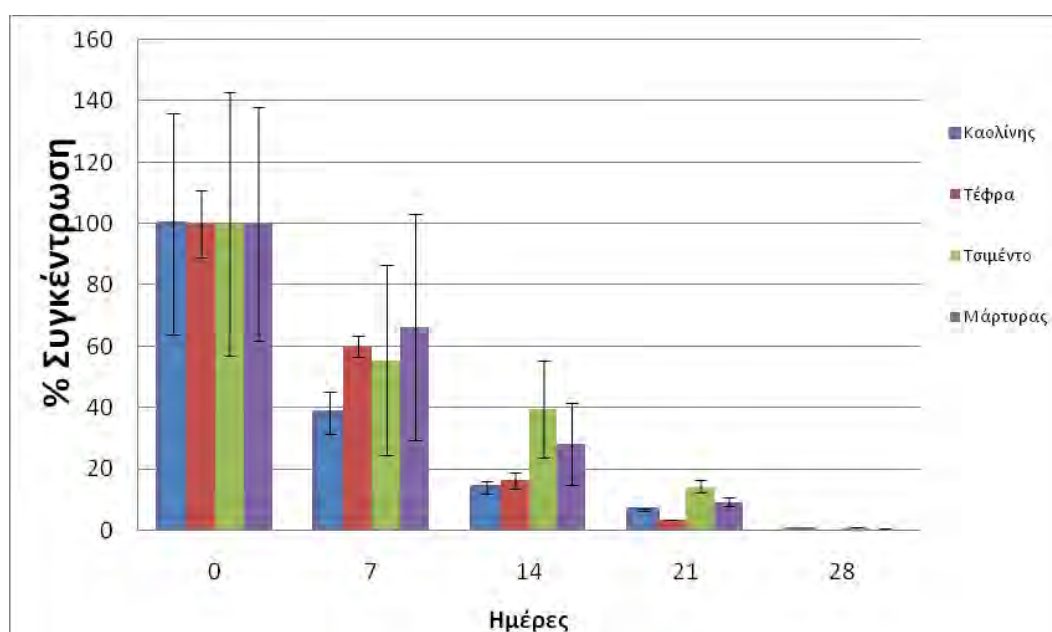
συντελεστής συσχέτισης (R) της ευθείας των ημιλογαριθμικών εξισώσεων, όπως και στις δύο προηγούμενες περιπτώσεις παρουσιάζει καλή γραμμικότητα και είναι $R^2 > 0,95$.

Αναφερόμενοι στους χρόνους ημιζωής $t_{1/2}$ (ημέρες) για την περίπτωση του iprodione η μέγιστη τιμή στους καρπούς είναι 11,4 ημέρες στην μεταχείριση του καολίνης, ενώ στα φύλλα είναι 7,3 ημέρες στην μεταχείριση του μάρτυρα, αντίθετα η ελάχιστη τιμή είναι 6,5 ημέρες στη μεταχείριση της τέφρας στους καρπούς και 3,9 ημέρες στη μεταχείριση του καολίνης στα φύλλα.

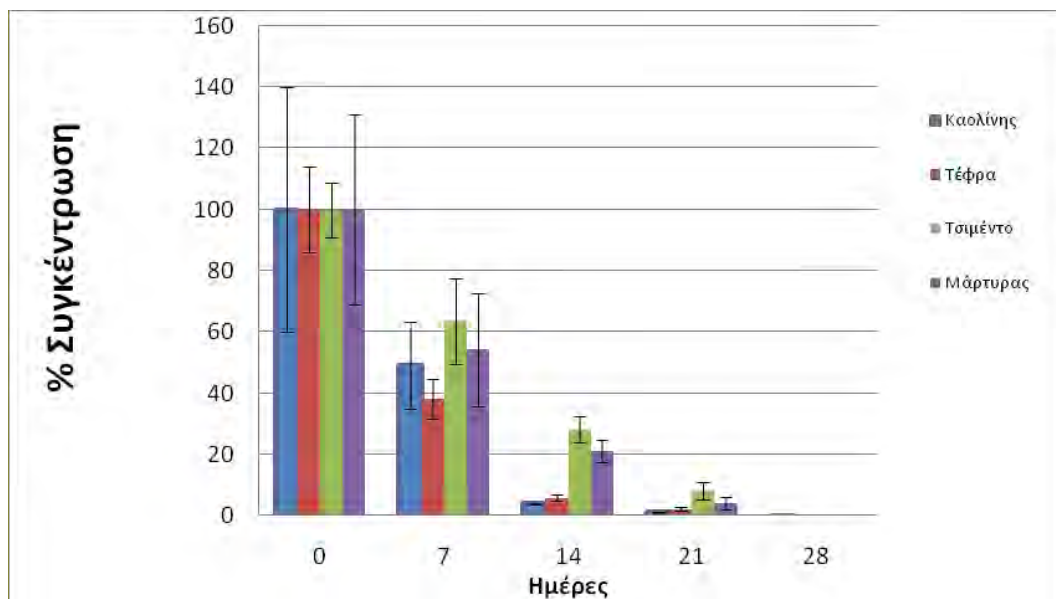
Για τη δραστική ουσία chlorpyrifos ο μέγιστος χρόνος ημιζωής παρατηρείται στη μεταχείριση του καολίνης για τους καρπούς με τιμή 8,3 ημέρες και στη μεταχείριση του τσιμέντου για τα φύλλα με τιμή 5,8 ημέρες. Όσον αφορά τον μικρότερο χρόνο ημιζωής αυτής της δραστικής ουσίας η μικρότερη τιμή είναι 4,5 ημέρες στον μάρτυρα για τους καρπούς και 3,0 ημέρες στον καολίνη για τα φύλλα.

Τέλος η μεταχείριση του καολίνης έχει τον μέγιστο χρόνο ημιζωής του fluopyram 14,9 ημέρες στους καρπούς και 7,9 ημέρες στα φύλλα στη μεταχείριση του τσιμέντου. Ο ελάχιστος χρόνος ημιζωής του fluopyram στους καρπούς είναι 9,4 ημέρες στη μεταχείριση του τσιμέντου και οι 4,3 ημέρες στα φύλλα για την μεταχείριση του τσιμέντου.

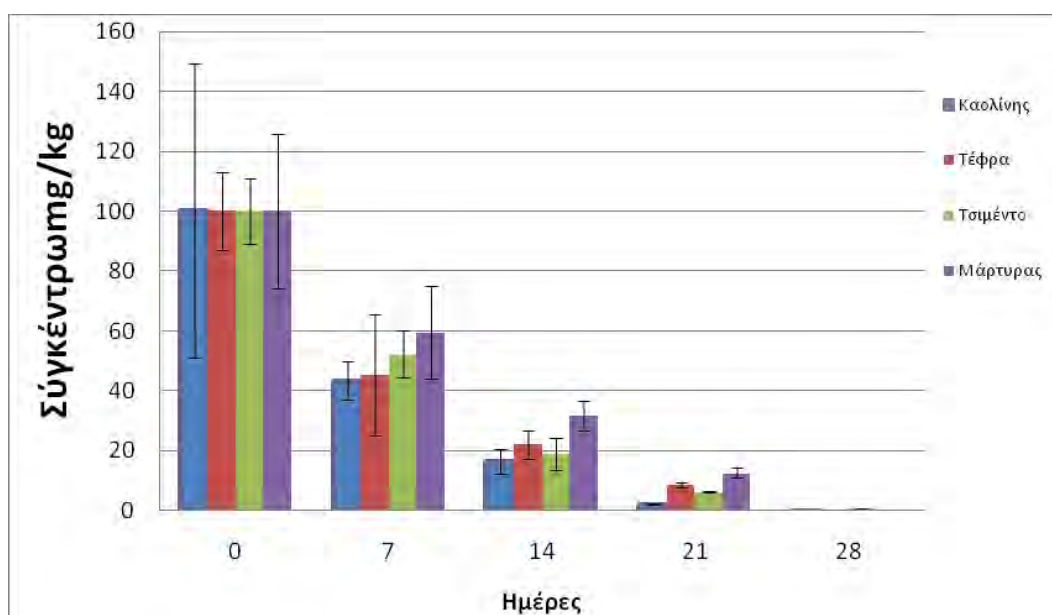
Στο Διάγραμμα 6 απεικονίζεται η ποσοστιαία εξέλιξη των υπολειμμάτων του fluopyram στα φύλλα κατά την διάρκεια του πειράματος. Στις επτά ημέρες η μεταχείριση του μάρτυρα έχει το υψηλότερο ποσοστό υπολειμμάτων με τιμή 66% και αυτό διότι δεν έχει ψεκαστεί με κάποια σκόνη ενώ ο καολίνης έχει το χαμηλότερο ποσοστό 38%. Στις 14 ημέρες σε όλες τις μεταχειρίσεις οι συγκεντρώσεις έχουν ποσοστό μικρότερο του 40%. Στις 21 ημέρες τα επίπεδα των συγκεντρώσεων σε όλες τις μεταχειρίσεις είναι χαμηλά με το μικρότερο ποσοστό να είναι στην τέφρα (3%). Τέλος στις 28 ημέρες οι συγκεντρώσεις όλων των μεταχειρίσεων βρίσκονται κοντά στο μηδέν.



Διάγραμμα 6: Ποσοστιαία εξέλιξη υπολειμμάτων Fluopyram σε φύλλα με το χρόνο.



Διάγραμμα 7: Ποσοστιαία εξέλιξη υπολειμμάτων Chlorophyllος σε καρπούς με το χρόνο



Διάγραμμα 8: Ποσοστιαία εξέλιξη υπολειμμάτων Iprodione σε φύλλα με το χρόνο.

Συγκρίνοντας την ποσοστιαία μεταβολή των υπολειμμάτων του fluopyram στα φύλλα και στους καρπούς παρατηρούμε ότι η μείωση για τις 7 ημέρες στους καρπούς κυμαίνεται από 17% μέχρι 35% ενώ στα φύλλα από 34% έως 62%. Στις 21 ημέρες η μείωση στα φύλλα κυμαίνεται σε ποσοστά >80% και στους καρπούς >60%, σε όλες τις μεταχειρίσεις.

Στις 7 ημέρες για τη δραστική ουσία chlorpyrifos η ποσοστιαία μεταβολή στην μεταχείριση του καολίνης για τους καρπούς είναι 34% ενώ στα φύλλα είναι 51%. Στην μεταχείριση της τέφρας 48%

μείωση στους καρπούς και 62% στα φύλλα, ακολουθεί η μεταχείριση του τσιμέντου με ρυθμό μείωσης 60% στους καρπούς και 36% στα φύλλα. Τέλος στην περίπτωση του μάρτυρα η μείωση στους καρπούς είναι 68% και 36% στα φύλλα. Στο τέλος του πειράματος (28 ημέρες) η ποσοστιαία μεταβολή της δραστικής ουσίας chlorpyrifos στους καρπούς σε όλες τις μεταχειρίσεις είναι >90%, ενώ στα φύλλα ο ρυθμός μείωσης αγγίζει το 100%.

Η ποσοστιαία μεταβολή της δραστικής ουσίας iprodione στις 7 ημέρες για τους καρπούς κυμαίνεται από 33% μέχρι 41% και από 40% έως 57% στα φύλλα. Στις 14 ημέρες από 52% - 79% για τους καρπούς και στα φύλλα από 68% - 81%. Με το πέρας μίας εβδομάδας (21 ημέρες) στους καρπούς η μείωση κυμαίνεται από 73% έως 89% ενώ στα φύλλα από 87% - 98%. Στις 28 ημέρες στους καρπούς είναι > 95% ενώ στα φύλλα αγγίζει το 100%.

5. Συζήτηση

Στην παράγραφο αυτή γίνεται αναφορά σε αποτελέσματα εργασιών οι οποίες σχετίζονται με την πορεία των υπολειμμάτων σε φρούτα χωρίς βέβαια να υπάρχει η παράμετρος της παρουσίας κόνεων σε καρπούς ή σε φύλλα, αφού από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση δεν προέκυψε αντίστοιχη πληροφορία, και στη συνέχεια πραγματοποιείται ανασκόπηση στα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

Σύμφωνα με το άρθρο των Sherif (2013) μελετήθηκε η υπολειμματικότητα της δραστικής ουσίας penconazole σε πυρηνόκαρπα (νεκταρίνα και βερίκοκα). Το πείραμα διεξήχθη στον αγρό (Αίγυπτος) η διάρκεια του ήταν 21 ημέρες.. Πιο συγκεκριμένα στους καρπούς της ροδακινιάς τα επίπεδα υπολειμμάτων την πρώτη ημέρα ήταν 0,44 mg/kg την τρίτη μέρα 0,31 mg/kg, την έβδομη μέρα ήταν 0,24 mg/kg , την δέκατη μέρα 0,15 mg/kg, την δέκατη πέμπτη ημέρα 0,11 mg/kg και την εικοστή πρώτη μέρα 0.05 mg/kg. Αντίστοιχα για τους καρπούς της βερίκοκιάς τα αρχικά επίπεδα υπολειμμάτων ήταν 0,66 mg/kg, και μειώθηκαν σε 0,14, 0,071, 0,011 και 0,008 mg/kg, στις 3, 7, 10 και 15 ημέρες. Μελετώντας τα δεδομένα παρατηρούμε μια πτωτική τάση των υπολειμμάτων και στα δύο είδη πυρηνόκαρπων, με τη μόνη διαφορά ότι στα βερίκοκα ο ρυθμός μείωσης ήταν μεγαλύτερος από αυτό στα νεκταρίνια. Οι χρόνοι ημιζωής penconazole που παρατηρήθηκαν είναι περίπου 1 εβδομάδα στα νεκταρίνια και < 1 εβδομάδα (1,5 ημέρες) στα βερίκοκα.

Το άρθρο των Tsakiris *et. al.* (2004) επικεντρώθηκε στη νεκταρινιά και μια από τις δραστικές ουσίες που μελετήθηκαν ήταν το chlorpyrifos. Το πείραμα διήρκεσε από 15/6 έως 30/8. Στους καρπούς του ροδάκινου τα επίπεδα της υπολειμματικότητας του chlorpyrifos που βρέθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος ήταν τα εξής: στην έναρξη του πειράματος ήταν 0,8 mg/kg, στις 15 ημέρες ήταν 0,43 mg/kg, στις 30 ημέρες ήταν 0,35 mg/kg, στις 60 ημέρες ήταν 0,24 mg/kg και στις 75 ημέρες ήταν 0,05 mg/kg. Αντίστοιχα και εδώ παρατηρείται μείωση υπολειμμάτων τέτοια που σε 15 ημέρες είναι περίπου 50%, ενώ σε ένα και δύο μήνες η μείωση είναι περίπου 60 και 70% . Στην περίπτωση μας παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του chlorpyrifos σε όλες τις μεταχειρίσεις στα φύλλα και στους καρπούς >60% στις 14 ημέρες.

Σε ανασκόπηση του FAO μελετάται η υπολειμματικότητα της δραστικής ουσίας chlorpyrifos σε εσπεριδοειδή (πορτοκάλια, γκρέιπφρουτ., μανταρίνια κ.α.) σε περιοχές των ΗΠΑ, τις Ισπανίας και της Νότιας Αφρικής. Πιο συγκεκριμένα στη Νότια Αφρική το πείραμα διήρκεσε 40 ημέρες και τα επίπεδα της υπολειμματικότητας της δραστικής ουσίας την τελευταία μέρα του πειράματος κυμαινόταν από 0,03 έως 0,72 mg/kg. Η διάρκεια του πειράματος στην Ισπανία ήταν 21 ημέρες και τα επίπεδα της

υπολειμματικότητας ήταν μικρότερα από 0,01mg/kg. Τέλος στις περιοχές των ΗΠΑ η μέση τιμή της υπολειμματικότητας ήταν 0,78 mg/mg και η διάρκεια ήταν 21 ημέρες.

Το άρθρο των Chatzicharisis *et al.* 2012 είχε ως κύριο στόχο τη διερεύνηση των επιπέδων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών chlorpyrifos, iprodione, pirimicarb και fenoxycarb σε νεκταρίνια στην Ελλάδα. Σε αυτή την μελέτη τα επίπεδα του chlorpyrifos στις επτά ημέρες ήταν πάνω από τα Ανώτατα Επιτρεπτά Όρια (MRL), ενώ τα επίπεδα του iprodione και των άλλων δραστικών ουσιών ήταν χαμηλότερα. Με το πέρας των 27 ημερών τα επίπεδα υπολειμματικότητας σε όλες τις δραστικές ουσίες ήταν πολύ χαμηλά σε σχέση με τα MRS καθώς, όλες οι δραστικές ουσίες παρουσίασαν μείωση με την πάροδο του χρόνου. Ωστόσο θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην δραστική ουσία chlorpyrifos η οποία θα πρέπει να εφαρμοστεί τουλάχιστον 27 ημέρες πριν από την συγκομιδή, ώστε να επιτευχθούν υπολείμματα χαμηλότερα από την τιμή MRL. Το προσυλλεκτικό διάστημα εφαρμογής (PHI) του chlorpyrifos σε καλλιέργειες ροδακινιάς και νεκταρινιάς ορίζεται στις 20 ημέρες. Σύμφωνα με τη μελέτη των Danis *et al.* (2011) για τα επίπεδα υπολειμμάτων σε νεκταρίνια που αναπτύχθηκαν με τις αρχές της ολοκληρωμένης διαχείρισης στον Ν. Πέλλας και Ν. Ημαθίας τη χρονική περίοδο 2002-2007 το chlorpyrifos ήταν η συχνότερα ανιχνευόμενη δραστική ουσία και με συγκεντρώσεις πάντα χαμηλότερες των MRLs. Όσον αφορά την δραστική ουσία iprodione στις 21 ημέρες μετά τον ψεκάσμό η συγκέντρωση των υπολειμμάτων ήταν σε χαμηλά επίπεδα (Chatzicharisis *et al.* 2012), όπως έδειξαν τα αποτελέσματα στην παρούσα μελέτη.

Τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας σχετικά με την παρουσία των υπολειμμάτων του iprodione και του chlorpyrifos στα νεκταρίνια (στη μεταχείριση μάρτυρα) συνάδουν με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα των Chatzicharisis *et al.* 2012 καθώς τα υπολείμματα του iprodione στα νεκταρίνια είναι χαμηλότερα της τιμής MRL (10mg/kg) ακόμη και αμέσως μετά τον ψεκάσμό, ενώ τα υπολείμματα του chlorpyrifos είναι χαμηλότερα της τιμής MRL (0,01 mg/kg) μόνο μετά από 28 ημέρες μετά τον ψεκάσμό. Μια σημαντική παρατήρηση είναι ότι σε όλες τις μεταχειρίσεις με τις σκόνες η τιμή των υπολειμμάτων του chlorpyrifos στους καρπούς υπερβαίνει την τιμή MRL (0,01 mg/kg) ακόμη και στις 28 ημέρες μετά τον ψεκάσμό. Μάλιστα στην μεταχείριση με τον καολίνη η συγκέντρωση του chlorpyrifos στους καρπούς στις 28 ημέρες μετά την εφαρμογή είναι περίπου δεκαπλάσια της τιμής MRL, ενώ είναι εξαπλάσια στην μεταχείριση με τέφρα. Για τις άλλες δύο φ.ο. (iprodione και fluopyram) δεν υπάρχει παρόμοιο θέμα καθώς σε όλες τις μεταχειρίσεις με τις σκόνες τα επίπεδα των υπολειμμάτων τους είναι πολύ χαμηλότερα από την αντίστοιχη τιμή MRL ακόμη και στις 0 ημέρες μετά την εφαρμογή των φ.ο. Θα πρέπει βέβαια να αναφερθεί ότι στην περίπτωση των δύο μυκητοκτόνων η συνήθης πρακτική δεν είναι μόνο μια εφαρμογή, αλλά επαναλαμβανόμενες εφαρμογές και τα επίπεδα των υπολειμμάτων τους στην περίπτωση αυτή δεν διερευνήθηκαν στον πειραματικό μας σχεδιασμό.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των επιπέδων των υπολειμμάτων και των τριών φ.ο. στα φύλλα και στους καρπούς σε όλες τις μεταχειρίσεις καταγράφηκε υψηλότερη συγκέντρωση υπολειμμάτων στα φύλλα από αυτή στους καρπούς, γεγονός που εξηγείται με βάση τη σχέση επιφάνειας προς μάζα που είναι πολύ μεγαλύτερη για τα φύλλα. Επίσης οι χρόνοι ημιζωής και των τριών φ.ο., όπως καταγράφονται συνοπτικά στους Πίνακες 19 και 20, είναι σαφώς μικρότεροι στα φύλλα από ότι στους καρπούς σε όλες τις μεταχειρίσεις, υποδεικνύοντας μια ταχύτερη αποικοδόμησή τους στην επιφάνεια των φύλλων από αυτή στους καρπούς.

Πίνακας 19: Χρόνος ημιζωής (ημέρες) των τριών δραστικών ουσιών στους καρπούς για τις τέσσερις μεταχειρίσεις.

Μεταχειρίσεις	Fluopyram	Chlorpyrifos	Iprodione
Καολίνης	14,9	8,3	11,4
Τέφρα	10,8	7,2	6,5
Τσιμέντο	9,4	7,6	9,3
Μάρτυρας	10,2	4,5	8

Πίνακας 20: Χρόνος ημιζωής (ημέρες) των τριών δραστικών ουσιών στα φύλλα για τις τέσσερις μεταχειρίσεις.

Μεταχειρίσεις	Fluopyram	Chlorpyrifos	Iprodione
Καολίνης	5,3	3,0	3,9
Τέφρα	4,3	3,7	6,0
Τσιμέντο	7,9	5,8	5,2
Μάρτυρας	6,1	4,6	7,3

Συγκεκριμένα όσον αφορά τους χρόνους ημιζωής ($t_{1/2}$) των δραστικών ουσιών στα φύλλα και στους καρπούς οι τιμές που λαμβάνουν ανάλογα τη μεταχείριση είναι για τη δραστική ουσία iprodione 3,9-7,3 ημέρες στα φύλλα και 6,5-11,4 ημέρες στους καρπούς, για τη δραστική ουσία chlorpyrifos 3,0-5,8 ημέρες και 4,5-8,3 ημέρες, αντίστοιχα. Τέλος ο χρόνος ημιζωής ($t_{1/2}$) της δραστικής ουσίας fluopyram είναι 4,3-7,9 ημέρες για τα φύλλα και 9,4-14,9 ημέρες για τους καρπούς. Παρατηρώντας την μέγιστη και ελάχιστη τιμή των χρόνων ημιζωής όλων δραστικών σε όλες τις μεταχειρίσεις, οι τιμές αυτές είναι υψηλότερες στους καρπούς σε σχέση με τα φύλλα εν αντιθέσει με της αρχικές τους συγκεντρώσεις όπου στα φύλλα παρουσιάζονται πολύ υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις στους καρπούς.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα (Πίνακες 19 και 20) προέκυψε διαφοροποίηση στην πορεία υποβάθμισης των υπολειμμάτων στα φύλλα και στους καρπούς. Συγκεκριμένα στους καρπούς το μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής εμφάνισε η μεταχείριση με τον καολίνη και για τα τις τρεις φ.ο. (11,4 , 8,3 και 14,9 ημέρες για τα iprodione, chlorpyrifos και fluopyram, αντίστοιχα), ενώ στα φύλλα το μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής εμφάνισαν οι μεταχειρίσεις με τσιμέντο (chlorpyrifos και fluopyram -5,8 και 7,9 ημέρες, αντίστοιχα-) και ο μάρτυρας (iprodione -7,3 ημέρες-). Οι μικρότεροι χρόνοι ημιζωής στα φύλλα υπολογίστηκαν στις μεταχειρίσεις με καολίνη (3,9 ημέρες για το iprodione και 3,0 ημέρες για το chlorpyrifos) και με τέφρα (4,3 ημέρες για το fluopyram), ενώ στους καρπούς στις μεταχειρίσεις με τέφρα

(6,5 ημέρες για το iprodione και 7,2 ημέρες για το chlorpyrifos) και με τσιμέντο (9,4 ημέρες για το fluopyram). Οι υψηλότεροι χρόνοι ημιζωής που παρατηρήθηκαν στους καρπούς της μεταχείρισης με καολίνη μπορούν να αποδοθούν στην ανακλαστική ικανότητα του καολίνη που μειώνει τη φωτόλυση των φ.ο. και χαμηλώνει και τη θερμοκρασία του καρπού, ενώ η διαφοροποίηση του ρυθμού απομείωσης μεταξύ φύλλων και καρπών πιθανώς να οφείλεται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά της σύστασης των δύο επιφανειών .

Τέλος από τις τρεις δραστικές ουσίες που μελετήθηκαν στην παρούσα ερευνητική εργασία το fluopyram σε σύγκριση με τις δύο άλλες φ.ο. (iprodione και chlorpyrifos) σε όλες τις μεταχειρίσεις έχει την μεγαλύτερη υπολειμματικότητα προς το τέλος του πειράματος, καθώς τα υπολείμματα του στις 28 ημέρες κυμαίνεται από 6-11% των αρχικών για τους καρπούς και από 3-14% των αρχικών για τα φύλλα (στις 21 ημέρες).

Από τα προαναφερόμενα στα αποτελέσματα και στη συζήτηση ιδιαίτερο ενδιαφέρον περαιτέρω και διεξοδικής μελέτης χρήζει η περίπτωση της πορείας των υπολειμμάτων – ιδιαίτερα του chlorpyrifos-παρουσία καολίνη, του οποίου η εφαρμογή είναι μια συχνά εμφανιζόμενη δράση στις δενδροκαλλιέργειες.

6. Βιβλιογραφία

6.1 Ελληνική Βιβλιογραφία

- Ιατρού Ε. (2009). Μελέτη φωτοδιάσπασης φυτοφαρμάκων και εκτίμηση της συνδυασμένης τοξικότητας τους , Σημειώσεις σελ 34-37, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη.
- Ζιώγας, Β. Μάρκογλου, Α. (2010). Γεωργική Φαρμακολογία – Βιοχημεία, Φυσιολογία, Μηχανισμοί Δράσης και Χρήσεις των φυτοπροστατευτικών Προϊόντων. Εκδόσεις Β Ζιώγας και Α. Μάρκογλου.
- Καλκάνης, Γ. Χατήρης, Ι. Σταθοπούλου, Χ. (2004). Τεχνολογία των δομικών υλικών. Δεύτερη έκδοση. Εκδόσεις ΙΩΝ. Σελ. 205-235.
- Λεμπέση ,Μ. Τσιβακάς, Σιδέρης, (2008)Έλεγχος φυτοφαρμάκων σε φυτικά προϊόντα με GC/MS και με την εφαρμογή διαφορετικών μεθόδων εκχύλισης, Σχολή Τεχνολογίας Τροφίμων και Διατροφής, ΑΤΕΙ Θεσσαλονίκης.
- Μηλιάδης, Γ. (2005) Αέρια Χρωματογραφία Θεωρία-Εφαρμογές, Σημειώσεις, Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο, Κηφισιά, 2005.
- Μηλιάδης, Γ. (2015) Υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων και ασφάλεια τροφίμων, Γεωργία και Κτηνοτροφία, Αγρότυπος αε, Τεύχος 6,ISSN 1105-2465,σελ 24-27.
- Παπαδοπούλου – Μουρκίδου Ε. 2008, Γεωργικά φάρμακα – Χημεία, Φαρμακολογία (Φαρμακοκινητική /Μεταβολισμός/Τρόπος δράσης), Τοξικολογία, Οικοτοξικολογία και Συμπεριφορά και Τύχη στο Περιβάλλον. Εκδόσεις Μεθέξεις.
- Τριανταφύλλου Αθανάσιος, 2013,Δομικά υλικά. Πάτρα: Πάτρα 2013 - 10η έκδοση, σελ. 475.ISBN960-92177-1-0.
- Τσίμας, Σ. & Τσιβιλής, Σ. (2000) Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα.
- Τσιουμπλέκου, Μ. (2005) Οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα στο περιβάλλον, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών.

6.2 Ξένη Βιβλιογραφία

- Agbaire P.O and Esiefarienrhe E. 2009. Air pollution tolerance indices (APTI) of some plants around Otorogun Gas Plant in Delta State, Nigeria. *Journal of Applied Sciences & Environmental Management* 13(1): 11-14.
- Appendix to the announcement of the Minister of Agriculture and Rural Development ,2013, NATIONAL ACTION PLAN to reduce the risk associated with the use of plant protection products (O.J. of Republic of Poland “Monitor Polski” item 536)
- Bakirci, G.T., Yaman Acay, D.B., Bakirci, F., Ötleş, 2014, Pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region, *Turkey Food Chemistry*, 160, pp. 379-392.
- Bostanian N.J. and Racette G. ,2008, Particle films for Managing Arthropod pests of apple. *J. Econ. Entomol.*, 101(1):145-150
- Braham M., Pasqualini E. and Ncira N.: Efficacy of kaolin, spinosad and malathion against *Ceratitiscapitata* in citrus orchards,2007 *Bulletin ofInsectology*, 60: 39-47
- Carvahlo, R. 2006, Agriculture, pesticides, food security and food safety, *Environmental Science & Policy*, Vol 9, 685-692
- Chatzicharisis, I., Thomidis, T., Tsiouridis, C., Mourkidou-Papadopoulou, E., Vryzas, Z., 2012 Residues of six pesticides in fresh peach-nectarine fruits after preharvest treatment *Phytoparasitica*, 40 (4), pp. 311-317.
- Choudhary N. and Sekhon B., 2011, An overview of advances in the standardization of herbal drugs, *Journal of Pharmaceutical Education and Research; Ludhiana* 2.2 (55-70)
- Cooper, J. and Dobson H., 2007, The benefits of pesticides to mankind and the environment, *Crop Protection*, Vol. 26, No.9, 1337-1348.
- Czaja A.T. 1961. Die Wirkung von verstäubtem Kalt and Zement auf Pflanzen. *Qual. Plant et Mat. Veg.* 8:184-212.
- D’Aquino S., Cocco A., Ortu S. and Schirra M. 2011. Effects of kaolin-based particle film to control *Ceratitis capitata* (Diptera: TePhritidae) infestations and postharvest decay in citrus and stone fruit. *Crop Prot.* 30:1079-1086.
- Danis, T. G., Karagiozoglou, D. T., Tsakiris, I. N., Alegakis, A. K., & Tsatsakis, A. M.,2011, Evaluation of pesticides residues in Greek peaches during 2002–2007 after the implementation of integrated crop management. *Food Chemistry*, 126, 97–103.
- Elkins R., Mitcham E., Blakey D. and Biasi B.: Use of kaolinic clay to enhance on-tree color retention of red sensation Bartlett pear fruit,2001 *HortScience*, 36(3): 498
- European Commission, 2009, ‘Fact Sheet: EU Policy for a Sustainable Use of Pesticides. The Story Behind the Strategy. Luxemburg: Office for Official Publications of the European Communities.

- FAO/WHO ,2006, Updating the principles and methods of risk assessment: MRLs for pesticides and veterinary drugs. Food and Agriculture Organization of the United Nations and World Health Organization.
- Farajzadeh A. M., Nouri N. and Khorram P., Derivatization and microextraction methods for determination of organic compounds by gas chromatography,2014, TrAC Trends in Analytical Chemistry Volume 55, 14–23.
- Farmer A.M. 2002. Effects of particulates. In: Bell J.N.B. and Treshow M. (Eds). Air pollution and plant lives. Second edition. Wiley. pp. 187-197.
- Fenik J.,Tankiewicz M.,Biziuk M.,2011, Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables, TrAC Trends in Analytical Chemistry, Volume 30,Issue 6, Pages 814-826.
- Glenn M.D. 2009. Particle film mechanisms of action that reduce the effect of environmental stress in ‘Empire’ apple. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 134(3):314-321.
- Glenn M.D. and Puterka G.J. 2005. Particle Films: A New Technology for Agriculture. Horticultural Reviews 31:1-44. Glenn M.D., Drake S., Abbott J.A.,
- Glenn M.D., Erez A., Puterka G.J. and Gundrum P. 2003. Particle films affect carbon assimilation and yield in Empire apple. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 128(3):356-362.
- Hamir S. Rathore and Leo M.L. Nollet,2012, Pesticides evaluation of Environmental Pollution, CRC Press, Taylor and Francis Group Boca Raton London New York, Section III147-203
- Hogan M., 2011., Encyclopedia of Earth, eds. A. Jorgensen and C.J. Cleveland, National Council for Science and the environment, Washington DC.
- Kastener Van, 2012, A Handbook of Globalisation and Environmental Policy: National Government Interventions in a Global Arena, Cheltenham: Edward Elgar Publishing Limited
- Lav R. Khota, Sindhuja Sankarana, Joe Mari Majaa, Reza Ehsania, Edmund W. Schusterb, 2012, Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: A review, Crop Protection, Volume 35, May 2012, Pages 64–70
- Lehotay J. Steven, Son Ae Son, Kwon Hyeyoung, Koesukwiwat Urairat, Fu Wusheng. Mastovka Katerina, Hoh Eunha, Leepipatpiboon Natchanun, 2010, Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables, Journal of Chromatography A Volume 1217, Issue 16, 2548–2560
- Lindblade, K.A, Eisele, T.P., Gimming, J.E., Alaii, J.A., Odhiambo, F., terKuile, F.O., Rosen, D.H., Nahlen, B.L. Terlouw, D.J., Adazu, K. Vulule, J.M. and Slutsker, L. 2004, ‘ Sustainability of the reductions in malaria transmission and infant mortality in western Kenya with use of insecticide – treated bednets: 4 to 6 years of follow up’, Jama, Vol. 291, No.21, 2571 -2580.
- Managing Coal Combustion Residues in Mines, 2006 Committee on Mine Placement of Coal Combustion Wastes, National Research Council of the National Academies.

- Mazor M. and Erez A. 2004. Processed kaolin protects fruits from Mediterranean fruit fly infestations. *Crop Prot.* 23:47-51.
- Motomura, H. 2006, Studies on determination of chlorothalonil, captan, captafol, dichlofluanid and folpet in agricultural products, International information system for the agricultural science and technology. (Nagasaki-ken. Inst. of Public Health and Environmental Sciences (Japan),
- Nisikawa, T., 2006, Pesticide residues in agricultural products, Annual Report of Nagasaki Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences
- Novotny M., Gas Chromatography, 2004, Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition), 455-472).
- Perry A., Yamamoto I., Ishaaya I., Perry R., 1998, Insecticides in agriculture and environment: retrospects and prospects, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISSN 1433-7576, 87-93, 11-16.
- Pogacean M., Gavrilescu, 2009, Plant Protection Products and their Sustainable and environmentally friendly use, vol. 8. No 3, 607-627.
- Rai P.K., Panda L.L.S., Chutia B.M. and Singh M.M. 2013. Comparative assessment of air pollution tolerance index (APTI) in the industrial (Rourkela) and non industrial area (Aizawl) of India: An eco-management approach. *Global Journal of Environmental Science and Technology* 1(1):27-31.
- Satpathy Gouri, Tyagi Kumar Yogesh and Gupta Kumar Rajinder, 2011, A novel optimised and validated method for analysis of multi-residues of pesticides in fruits and vegetables by microwave-assisted extraction (MAE)–dispersive solid-Phase extraction (d-SPE)–retention time locked (RTL)–gas chromatography–mass spectrometry with Deconvolution reporting software (DRS), *Food Chemistry* Volume 127, Issue 3, 1300–1308
- Singh S.N. and Verma A. 2007. Phytoremediation of air pollutants. In: Singh N.S. and Tripathi (Eds). *Environmental bioremediation technologies*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Volume 13, pp. 293-314.
- I. N. Tsakiris , T. G. Danis , I. A. Stratis , D. Nikitovic , I. A. Dialyna , A. K. Alegakis & A. M. Tsatsakis (2004) Monitoring of pesticide residues in fresh peaches produced under conventional and integrated crop management cultivation, *Food Additives & Contaminants*, 21:7, 670-677,
- WHO, 2006, Evaluation of certain veterinary drug residues in food, Sixty-sixth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, WHO Technical Report Series No. 939.
- World Health Organization, 2009, WHO report on the global tobacco epidemic, implementing smoke-free environments, pp.136 pp.
- Yang X., Zhang H., Liu Y., Wang J., Zhang Y.C., Dong A.J., Zhao H.T., Sun C.H., Cui J., 2011, Multiresidue method for determination of 88 pesticides in berry fruits using solid-Phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry: Determination of 88 pesticides in berries using SPE and GC–MS, *Food Chemistry* Volume 127, Issue 2, 855–865

- Yee W.L. 2012. Behavioural responses by *Rhagoletis indifferens* (Dipt., Tephritidae) to sweet cherry treated with kaolin- and limestone-based products. *J. Appl. Entomol.* 136:124-132.

6.3 Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

- <http://www.spe.com/support/training/injection/septa-selection>
- <http://chimikoergasthrio.blogspot.gr/2009/1/s.html>
- <http://www.doping.chuv.ch/en/lad/home/lad-prestations-laboratoire/lad-prestations-laboratoire-appareils/lad-prestations-laboratoire-appareils-gc.htm>
- <http://ww.minagric.gr>
- [www.PesticideProperties Data Base.com](http://www.PesticidePropertiesDataBase.com)