



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΙΑΤΡΙΚΗΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

“ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΥΓΙΕΙΝΗ”



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Μελέτη της συμπεριφοράς επιλεγμένων φυτοπροστατευτικών ουσιών κατά την προετοιμασία και επεξεργασία προϊόντων φυτικής προέλευσης (λαχανικών) σε οικιακό επίπεδο

ΑΡΓΥΡΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΥ ΣΧΟΙΝΑΣ

Τεχνολόγος Τροφίμων

Σχολή Τεχνολογίας Τροφίμων & Διατροφής

Α.Τ.Ε.Ι ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

2014



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΙΑΤΡΙΚΗΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

“ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΥΓΙΕΙΝΗ”



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Μελέτη της συμπεριφοράς επιλεγμένων φυτοπροστατευτικών ουσιών κατά την προετοιμασία και επεξεργασία προϊόντων φυτικής προέλευσης (λαχανικών) σε οικιακό επίπεδο

ΑΡΓΥΡΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΥ ΣΧΟΙΝΑΣ

Τεχνολόγος Τροφίμων

Σχολή Τεχνολογίας Τροφίμων & Διατροφής

Α.Τ.Ε.Ι ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

2014

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. ΤΣΙΡΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

Καθηγητής, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας (Επιβλέπων).

2. ΤΣΑΚΑΛΩΦ ΑΝΔΡΕΑΣ

Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Ιατρικής, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.

3. ΛΙΑΠΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

Ερευνητής Α, Τμήμα Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων & Φυτοφαρμακευτικής,
Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο.

«Μελέτη της συμπεριφοράς επιλεγμένων φυτοπροστατευτικών ουσιών κατά την προετοιμασία και επεξεργασία προϊόντων φυτικής προέλευσης (λαχανικών) σε οικιακό επίπεδο»

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης μεθόδων προετοιμασίας (πλύσης) και μεθόδων επεξεργασίας (θερμικής) λαχανικών στην τύχη των υπολειμμάτων ορισμένων επιλεγμένων φυτοπροστατευτικών ουσιών (φ.ο). Η εργασία οργανώθηκε σε δύο μέρη ώστε να περιλαμβάνει βιβλιογραφική ανασκόπηση και πειραματική διαδικασία. Στο πρώτο μέρος, μέσω της βιβλιογραφικής ανασκόπησης επιχειρήθηκε η καταγραφή και ο σχολιασμός πρόσφατων εργασιών, σχετικά με το υπό μελέτη θέμα. Στο πειραματικό μέρος έγινε προσπάθεια εκτίμησης της αποτελεσματικότητας κοινών μεθόδων προετοιμασίας τροφίμων που εφαρμόζονται σε οικιακό επίπεδο στη μείωση των υπολειμμάτων σε πράσινα φασολάκια τα οποία υποβλήθηκαν στις δοκιμές πλύσιματος και θερμικής επεξεργασίας. Συγκεκριμένα, σε κοινά πράσινα φασολάκια του εμπορίου, ποικ. Μπαρμπούνια, εφαρμόστηκαν εργαστηριακά τέσσερις φυτοπροστατευτικές ουσίες, ήτοι τα εντομοκτόνα pirimicarb και chlorpyrifos και τα μυκητοκτόνα penconazole και myclobutanil. Η εφαρμογή έγινε είτε με εμβάπτιση είτε με ψεκασμό των καρπών με ψεκαστικό διάλυμα των αντίστοιχων Γεωργικών Φαρμάκων. Στη συνέχεια, οι καρποί υποβλήθηκαν σε δοκιμές πλύσης με πόσιμο νερό βρύσης (σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) και με χημικά μη τοξικά διαλύματα χλωριούχου νατρίου, οξικού οξέος και ανθρακικού νατρίου. Οι δοκιμές απλής θερμικής επεξεργασίας έγιναν με τρεις διαφορετικούς τρόπους, δηλαδή με βρασμό σε νερό, με μαγείρεμα σε ατμό και με μαγείρεμα σε φούρνο μικροκυμάτων. Σε όλες τις παραπάνω δοκιμές ο χρόνος αποτελούσε σταθερό παράγοντα και δεν συσχετίστηκε η επίδρασή του στην αποτελεσματικότητά τους. Η ανάλυση των δειγμάτων και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των φ.ο, πραγματοποιήθηκε σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή αζώτου –φωσφόρου (GC-NPD) μετά από εκχύλισή τους με σύστημα διαλυτών. Για όλες τις τεχνικές πλύσεις που εφαρμόστηκαν στην εργασία αυτή παρατηρήθηκαν χαμηλά ποσοστά μείωσης των υπολειμμάτων των τεσσάρων φ.ο. στόχων. Η μείωσή τους φαίνεται να σχετίζεται με τον τρόπο εφαρμογής των Γεωργικών Φαρμάκων στο εργαστήριο καθώς η αποτελεσματικότητα των πλύσεων, τόσο με νερό βρύσης όσο και με οξικό οξύ, ήταν υψηλότερη στην περίπτωση που η εφαρμογή των Γεωργικών Φαρμάκων στα φασολάκια έγινε με ψεκασμό των καρπών (11-54%) και όχι με εμβάπτιση (<9-21%) στο ψεκαστικό υγρό. Στις δοκιμές θερμικής επεξεργασίας παρατηρήθηκαν υψηλά ποσοστά μείωσης (>80%) για το chlorpyrifos και στις τρεις μεθόδους θερμικής επεξεργασίας, αλλά και σχετική σταθερότητα των pirimicarb, myclobutanil και penconazole κατά το μαγείρεμα στον ατμό, με ποσοστά μείωσης τους από 15 έως 35%. Σε κάθε περίπτωση οι μικρότερες μειώσεις παρατηρήθηκαν στην επεξεργασία στον ατμό, ενώ σημαντικότερες μειώσεις παρατηρήθηκαν κατά την επεξεργασία με βρασμό σε νερό.

Σημαντικοί όροι: φυτοφάρμακα, φυτοπροστατευτικές ουσίες, επεξεργασία, τρόφιμα, φρούτα, λαχανικά.

«Fate of pesticide residues in vegetables during household processing treatments»

ABSTRACT

Fruits and vegetables are the basis of the Mediterranean diet. Pesticide residues found in fresh fruits and vegetables are usually reduced by commercial and home processing techniques like washing, blanching, peeling, pureeing, cooking, roasting, frying and boiling. This thesis that consists of both literature review and experimental work, aims to assess changes in pesticide residues during washing and cooking green beans. Washing is the most common preparation method of fruits and vegetables that can remove loose surface residues and major portions of polar compounds. Non-polar pesticides are often retained in the waxy layers of the peel of fruits and vegetables. The effect of washing was studied by selecting non-toxic washing solutions in different concentrations including tap water, acetic acid, and sodium chloride and sodium carbonate solution. In order to study the effect of cooking on pesticide residues steam cooking, microwave cooking and boiling were applied.

In this experiment pesticide-free green beans were immersed in an aquatic mixture solution of pesticides (containing pirimicarb, clorpyrifos, penconazole and myclobutanil) or sprayed with that solution and were let to dry at room temperature before washing or cooking treatments. Pesticide's residues in unprocessed, washed and cooking samples were determined with GC-NPD.

In general, the results showed that washing the vegetables with solution of acetic acid, sodium carbonate, sodium chloride solutions or tap water was not sufficiently effective in reducing residues of target pesticides. This may be attributed to the application of pesticides as by immersion pesticides penetrate in the inner tissues and remain attached there, thus washing with aquatic solution is difficult to remove pesticides. Washing efficacy on the dissipation of pesticides residue seems to be dependent to the laboratory immersion or spraying application of pesticides on green beans, as washing efficacy is more important in the case of sprayed (11-54%) than of immersed beans (< 9-21%).

Among cooking methods, steam cooking reduced residues by 15 to >80%, depending on the pesticide. Chlorpyrifos had the highest reduction after all cooking methods. Microwave cooking and boiling resulted also in high residue removal up to 80% for myclobutanil, chlorpyrifos and pirimicarb, while penconazole had the lowest reduction, that didn't exceed 50%.

Keywords:

Pesticide residues, home processing, vegetables, fruits.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες.....	i
Κατάλογος πινάκων	ii
Κατάλογος διαγραμμάτων/σχημάτων	iii
Κατάλογος εικόνων.....	iv
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	1
ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΚΑΙ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ.....	1
1.1 Αναγκαιότητα της χρήσης Γ.Φ.	1
1.2 Ανακάλυψη και ανάπτυξη των Γεωργικών Φαρμάκων	2
1.3 Κατάταξη Γεωργικών Φαρμάκων.....	4
1.4 Απαιτούμενες μελέτες για την έγκριση κυκλοφορίας ενός Γ.Φ	5
1.4.1 Τοξικολογικές μελέτες	6
1.5 MRL's & σκοπός καθορισμού τους	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	10
ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΚΑΙ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΑ	
Γ.Φ.....	10
2.1 Νομοθεσία Ε.Ε για την έγκριση και χρήση Γ.Φ	10
2.2 Νομοθεσία Ε.Ε για τον καθορισμό ανώτατων ορίων υπολειμμάτων στα Γ.Φ.	11
2.3 Ελληνική Νομοθεσία για τα Γ.Φ	13
2.3.1 Αρμόδιες αρχές και φορείς ελέγχου Γ.Φ.....	13
2.3.2 Στοιχεία ελέγχων Γ.Φ	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	17
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ	17
3.1 Εισαγωγή	17
3.2 Σχέση επεξεργασίας τροφίμων με την υπολειμματικότητα των Γ.Φ.	18
3.3 Επίδραση προετοιμασίας και επεξεργασίας στα υπολείμματα φ.ο στα φρούτα και στα λαχανικά.	19
3.4 Βασικές ιδιότητες των φ.ο που καθορίζουν την συμπεριφορά τους κατά την προετοιμασία και επεξεργασία των φυτικών προϊόντων.....	20
3.4.1 Μηχανισμοί και παράγοντες υποβάθμισης των φ.ο στα φυτικά προϊόντα.	21
3.5 Αποτελέσματα ερευνητικών εργασιών που έχουν αποτιμήσει την επίδραση διάφορων επεξεργασιών στην συγκέντρωση φ.ο σε τρόφιμα φυτικής προέλευσης.....	24

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	45
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	45
4.1 Εισαγωγή –Σκοπός εργασίας	45
4.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	45
4.2.1 Περιγραφή Φυτοπροστατευτικών ουσιών μελέτης	45
4.2.2 Σκευάσματα, πρότυπες ουσίες, διαλύτες.....	48
4.2.3 Πρότυπα διαλύματα.....	48
4.2.4 Μέθοδοι εφαρμογής Γ.Φ.....	48
4.2.5 Μεταχειρίσεις –Πλύσιμο.....	49
4.2.6 Μεταχειρίσεις -Βρασμοί.....	49
4.2.7 Εκχύλιση.....	50
4.2.8 Χρωματογραφική ανάλυση.....	51
4.2.8.1 Γενικά για την αέρια χρωματογραφία	51
4.2.8.2 Διαδικασία Χρωματογραφικής Ανάλυσης.....	52
4.2.8.3 Υπολογισμοί.....	53
4.4 Αποτελέσματα	54
4.4.1 Χρωματογραφική ανάλυση – Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός	54
4.4.2 Έλεγχος της αναλυτικής μεθοδολογίας (πειράματα ανάκτησης, ανακτήσεις, επαναληψιμότητα), όρια ποσοτικού προσδιορισμού.....	56
4.4.3 Επίδραση πλύσεων στη μείωση των υπολειμμάτων	56
4.4.2 Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στη μείωση των υπολειμμάτων	60
4.5 Συμπεράσματα-Συζήτηση	62
A. Ελληνική Βιβλιογραφία.....	67
B. Ξένη Βιβλιογραφία.....	68
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	70
Καμπύλες βαθμονόμησης και οι αντίστοιχοι συντελεστές γραμμικότητας (R^2) για τις τέσσερις φ.ο ουσίες τις μελέτης	70

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ όλους όσους συνέβαλλαν με τον τρόπο τους στην επιτυχή ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας.

Ιδιαίτερα όμως, θα ήθελα να ευχαριστήσω, τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου, Καθηγητή κ. Νικόλαο Τσιρόπουλο, για την επιλογή του θέματος, την κατανόηση που υπέδειξε και την όλη μετέπειτα υποστήριξη και καθοδήγηση του. Επίσης, για τη σημαντική της βοήθεια κατά την υλοποίηση του πειραματικού μέρους της εργασίας αυτής, ευχαριστώ θερμά την κα Ασημίνα Ψύλλου-Παπαδή, υποψήφια Διδάκτωρα της Γεωπονικής Σχολής του Π.Θ.

Θα πρέπει παράλληλα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Τσακάλωφ Ανδρέα και τον Ερευνητή Α' κ. Λιαπή Κωνσταντίνο για τη βοήθεια τους, τόσο με τις διαλέξεις στα μεταπτυχιακά μαθήματα, όσο και για τις συμβουλές τους στη διόρθωση και ολοκλήρωση της διατριβής αυτής.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ, οφείλω στην κα Χρυσή Λασπίδου, επίκουρη καθηγήτρια στο Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών του Π.Θ κυρίως για την ηθική και ψυχική υποστήριξη της καθ' όλη τη διάρκεια παρακολούθησης αυτού του Μεταπτυχιακού Προγράμματος.

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 3-1: Αποτελέσματα επίδρασης υπερήχων ως προς την μείωση των πέντε φ.ο κατά την πλύση αγγουριών σε συνάρτηση με τον χρόνο.....	26
Πίνακας 3-2: Υπολογισμένοι μέσοι συντελεστές επεξεργασίας για τις τρεις υπό μελέτη φ.ο, azoxystrobin, acrinathrin & kresoxim methyl.....	27
Πίνακας 3-3: Μέσοι όροι συντελεστών επεξεργασίας (\pm SD, n=2) που υπολογίσθηκαν για συνδυασμούς επεξεργασιών.....	31
Πίνακας 3-4: Μέγιστα Ποσοστά μείωσης και αντίστοιχα διαλύματα.(Πηγή : Zhang et al., 2007).	34
Πίνακας 3-5: Ελάχιστα Ποσοστά μείωσης και αντίστοιχα διαλύματα. (Πηγή: Zhang et al., 2007).....	34
Πίνακας 3-6: Σχέση υδατοδιαλυτότητας και τάσης ατμών των φ.ο με τους βαθμούς μείωσης (%) κατά την διαδικασία πλύσης με δ/μα οξικού οξέος 10%. (Sakamoto & Tsutsumi, 2004).....	35
Πίνακας 3-7: Μεταχειρίσεις δειγμάτων κατά την πειραματική διαδικασία των Ling et al., 2001.....	38
Πίνακας 3-8 : Ποσοστά μείωσης του CP μετά από διαδικασίες πλύσης στην εργασία των Ling et al., 2001.....	39
Πίνακας 3-9: Ποσοστά μείωσης του CP μετά από διαδικασίες μαγειρέματος στην εργασία των Ling et al., 2001.....	39
Πίνακας 3-10: Επίπεδα συγκέντρωσης TCP στα δείγματα λαχανικών μετά από επεξεργασίες μαγειρέματος στην εργασία των Ling et al, 2007.....	40
Πίνακας 3-11: Παρουσίαση αποτελεσμάτων μελέτης Shoeibi et al., 2011, όπου φαίνονται οι επί τοις εκατό μειώσεις των φ.ο , στα 3 επίπεδα φόρτισης και το εύρος των Τυπικών αποκλίσεων.	41
Πίνακας 3 -12: Ποσοστά μείωσης των φ.ο μετά την διαδικασία πλυσίματος, με βάση του υπολογισμένους Σ.Ε σε πράσινα φασολάκια.....	42
Πίνακας 4-2: Ποσοστά ανάκτησης των Pirimicarb, Chlorpyrifos, Penconazole και Myclobutanil και σχετική τυπική απόκλιση (RSD%) για n =3.....	54
Πίνακας 4-3 : Χημικοί τύποι , χαρακτηριστικά και φ/χ ιδιότητες των τεσσάρων φ.ο της μελέτης.....	46
Πίνακας 4-4: Αρχικές συγκεντρώσεις των φ.ο της μελέτης, μετά την εφαρμογή τους στα πράσινα φασολάκια με εμφάπτιση και με ψεκασμό και τα αντίστοιχα νομοθετημένα MRL.....	48

Κατάλογος διαγραμμάτων/σχημάτων

Σχήμα 1-1: Στάδια αναγνώρισης & ανάπτυξης των Γ.Φ.....	3
Σχήμα 1-2: Στάδια αξιολόγησης της χρόνιας διατροφικής πρόσληψης των φ.ο.....	9
Σχήμα 2-1: Ποσοστά φ.ο που αποσύρθηκαν/εγκρίθηκαν μετά από τα προγράμματα αναθεώρησης στην ΕΕ.....	17
Σχήμα 3-1: Μέση ποσοστιαία μείωση των φ.ο DDVP & diazinon μετά την εφαρμογή των αντιστοιχων μεθόδων επεξεργασίας, σε δείγματα αγγουριών.....	27
Σχήμα 3-2: Διάγραμμα ροής που ακολουθήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία των Aurore et al., 2012.....	31
Σχήμα 3-4: Συντελεστές επεξεργασίας που υπολογίσθηκαν για κάθε ξεχωριστή μέθοδο επεξεργασίας που μελετήθηκε. κατά την πειραματική διαδικασία των Aurore et al., 2012.....	32
Σχήμα 4-1: Αποτελεσματικότητα πλύσεων με διάφορα υδατικά διαλύματα (οξικού οξέος 2,4,6, 10%, ανθρακικού νατρίου 10%, χλωριούχου νατρίου 10% και τρεχούμενου και στατικού νερού βρύσης,) στη μείωση των υπολειμμάτων των pirimicarb, chlorpyrifos, penconazole και myclobutanil σε πράσινα φασολάκια, στα οποία εφαρμόστηκαν οι φ.ο. με εμβάπτιση.....	55
Σχήμα 4-2: Αποτελεσματικότητα πλύσεων με διάφορα υδατικά διαλύματα (10% οξικό οξύ, 10% χλωριούχου νατρίου, 10% ανθρακικού νατρίου, νερού βρύσης (τρεχούμενου και στατικού) στη μείωση των υπολειμμάτων των pirimicarb, chlorpyrifos, penconazole και myclobutanil σε πράσινα φασολάκια, στα οποία εφαρμόστηκαν οι φ.ο. με εμβάπτιση.	56
Σχήμα 4-3: Αποτελεσματικότητα πλύσεων με υδατικά διαλύματα οξικού οξέος (2%, 4%, 6% και 10%) στη μείωση των υπολειμμάτων των pirimicarb, chlorpyrifos, penconazole και myclobutanil σε πράσινα φασολάκια, στα οποία εφαρμόστηκαν οι φ.ο. με εμβάπτιση.	56
Σχήμα 4-4: Αποτελεσματικότητα πλύσεων με νερό βρύσης στη μείωση των υπολειμμάτων των pirimicarb, chlorpyrifos, penconazole και myclobutanil σε πράσινα φασολάκια, στα οποία εφαρμόστηκαν οι φ.ο. με εμβάπτιση και με ψεκασμό.....	57
Σχήμα 4-5: Αποτελεσματικότητα πλύσεων με υδατικά διαλύματα οξικού οξέος 10% στη μείωση των υπολειμμάτων των pirimicarb, chlorpyrifos, penconazole και myclobutanil σε πράσινα φασολάκια, στα οποία εφαρμόστηκαν οι φ.ο. με εμβάπτιση και με ψεκασμό.	57

Κατάλογος εικόνων

- Εικόνα 4-1:** Τυπικό χρωματογράφημα δειγμάτων πριν την εφαρμογή των φ.ο όπου δεν φαίνονται παρεμποδίζουσες κορυφές. εκχύλισμα δείγματος συγκέντρωσης 1μg/mL.(Μάρτυρες).....53
- Εικόνα 4-2:** Τυπικό χρωματογράφημα διαλύματος πρότυπων φ.ο σε εκχύλισμα δείγματος συγκέντρωσης 1μg/mL.....53

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 **ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΚΑΙ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ.**

1.1 Αναγκαιότητα της χρήσης Γ.Φ.

Η παραγωγή και κατανάλωση φυτικών και ζωικών προϊόντων καταλαμβάνουν πολύ σημαντική θέση τόσο στη Ευρώπη όσο και στον υπόλοιπο κόσμο. Έτσι, καθώς η απόδοση της φυτικής παραγωγής επηρεάζεται συνεχώς από επιβλαβείς οργανισμούς, ουσιώδη ρόλο αποκτά η προστασία των φυτών και των φυτικών προϊόντων από τους οργανισμούς αυτούς για να αποφευχθεί μείωση της απόδοσης ή βλάβη αυτών, να διασφαλιστεί η ποιότητα των προϊόντων που συγκομίζονται όπως και η υψηλή παραγωγικότητα στη γεωργία.

Προς το σκοπό αυτό, είναι διαθέσιμες διάφορες μη χημικές μέθοδοι και πρακτικές, όπως η χρησιμοποίηση ανθεκτικών ποικιλιών, η εναλλαγή καλλιεργειών, το μηχανικό βοτάνισμα, ο βιολογικός έλεγχος αλλά και χημικές μέθοδοι, όπως η χρήση Γεωργικών Φαρμάκων. Τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται για την προστασία των φυτών ονομάζονται φυτοπροστατευτικά προϊόντα (Γ.Φ., plant protection products) ή φυτοφάρμακα ή γεωργικά φάρμακα (pesticides).

Γεωργικό Φάρμακο ή φυτοπροστατευτική ουσία (φ.ο), θεωρείται κάθε ουσία (ή μίγμα ουσιών) που έχει ως στόχο την παρεμπόδιση, την καταστροφή ή την απόθεση ενός φυτοπαράσιτου, καθώς και τη ρύθμιση της ανάπτυξης και εξέλιξης των φυτών. Ανάλογα με το είδος του φυτοπαράσιτου που επηρεάζουν ή ανάλογα με τη δράση τους οι φυτοπροστατευτικές ουσίες – γεωργικά φάρμακα διακρίνονται σε: μυκητοκτόνα (fungicides), βακτηριοκτόνα (bactericides) εντομοκτόνα (Insecticides), ακαρεοκτόνα (acaricides), νηματοδοκτόνα, ζιζανιοκτόνα (herbicides), τρωκτικοκτόνα (rodenticides) κοχλιολεϊματοκτόνα (molluscicides), απολυμαντικά (disinfectants) ή καπνιστικά (fumigants), απωθητικά (repellents) κ.α. Στα Γ.Φ υπάγονται επίσης και οι φυτορρυθμιστικές ουσίες ή φυτοορμόνες (plant hormones), που σε μικρές συγκεντρώσεις επηρεάζουν φυσιολογικές λειτουργίες των φυτών και χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της αύξησης και ανάπτυξής τους. Επιπλέον, στα Γ.Φ υπάγονται τα βιοπαρασιτοκτόνα (biopesticides), που έχουν ως δραστικό συστατικό κάποιο μ.ο (μύκητες, βακτήρια, ιούς). Ωστόσο, η ευνοϊκή επίδρασή τους στη φυτική παραγωγή δεν είναι το μόνο αποτέλεσμα που έχουν τα εν λόγω γεωργικά φάρμακα, δεδομένου ότι πρόκειται, γενικά, για επικίνδυνες ουσίες ή παρασκευάσματα με επικίνδυνες δευτερογενείς συνέπειες.

Σήμερα είναι πλέον απόλυτα σαφές ότι ένας μεγάλος αριθμός των γεωργικών φαρμάκων αυτών και των προϊόντων τους, που προκύπτουν από το μεταβολισμό ή τη διάσπαση τους μπορεί να έχει επιβλαβείς συνέπειες για τους καταναλωτές φυτικών (και Ζωικών) προϊόντων, αλλά και για το περιβάλλον. Εξάλλου, πολλές μελέτες, τα τελευταία χρόνια, επιβεβαιώνουν το γεγονός αυτό, ότι δηλ. ο άνθρωπος και το περιβάλλον εκτίθενται σε πολλαπλούς κινδύνους κατά τη χρήση των εν λόγω ουσιών και η επιστημονική κοινότητα έχει ισχυρές ενδείξεις ότι η αύξηση των νοσημάτων του ενδοκρινικού, του νευρικού και του αναπαραγωγικού συστήματος συνδέεται άμεσα με ορισμένα Γ.Φ.

Τα γεωργικά προϊόντα είναι δυνατόν να περιέχουν υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων είτε εξαιτίας της εφαρμογής τους κατά την καλλιέργεια, είτε κατά τη συντήρηση και αποθήκευσή τους (απολύμανση των αποθηκευτικών χώρων, μετασυλλεκτικές εφαρμογές. Τα φυτοφάρμακα εισέρχονται στα φυτά μέσω του ριζικού συστήματος, των φύλλων, αλλά και κατευθείαν στους καρπούς (κατά την εφαρμογή των Γ.Φ με ψεκασμό). Ο βαθμός πρόσληψής τους εξαρτάται από τον τύπο, τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, τις κλιματολογικές συνθήκες (θερμοκρασία και βροχόπτωση), το είδος της καλλιέργειας και τον τύπο του φυτικού ιστού (Europe - Press releases RAPID, 2008).

Σύμφωνα λοιπόν με τον Καν. 1107/2009, σχετικά με τη διάθεση στην αγορά Γεωργικών Φαρμάκων, «θα πρέπει να δίδεται προτεραιότητα στη δημόσια υγεία έναντι των συμφερόντων της προστασίας της παραγωγής και, συνεπώς, είναι αναγκαίο να εξασφαλισθεί ότι τα υπολείμματα των φ.ο. δεν υπάρχουν σε επίπεδα που συνιστούν κίνδυνο για τους καταναλωτές, και κατά περίπτωση για τα ζώα.» Αυτό λοιπόν αποτελεί μια από τις βασικότερες αρχές, πάνω στην οποία στηρίζεται ο έλεγχος της χρήσης των φ.ο.

Τα περισσότερα Γεωργικά Φάρμακα μπορούν να έχουν και μη ευεργετικά αποτελέσματα στη φυτική παραγωγή σε περίπτωση μη ενδεδειγμένης χρήσης τους και να είναι από πάρα πολύ τοξικά μέχρι απλώς επικίνδυνα και η χρήση τους μπορεί να συνεπάγεται κινδύνους για τον άνθρωπο, τα ζώα και το περιβάλλον, ιδίως όταν διατίθενται στην αγορά χωρίς να έχουν δοκιμασθεί και αδειοδοτηθεί επίσημα και όταν χρησιμοποιούνται με εσφαλμένο τρόπο (ΕΚ 1109/2009). Για το λόγο αυτό, η ΕΕ και οι διάφορες χώρες παίρνουν νομοθετικά και διοικητικά μέτρα που αποσκοπούν στη διατήρηση των τοξικών υπολειμμάτων στα γεωργικά προϊόντα κάτω από τα καθορισμένα ανώτατα όρια που δεν είναι επιβλαβή για τον άνθρωπο (Ρεκλείτη & Κυλούδης, 2012).

Σχόλιο [ΑΣ1]: Οκ είναι Ρεκλείτη

1.2 Ανακάλυψη και ανάπτυξη των Γεωργικών Φαρμάκων

Η αναγνώριση ενώσεων κατάλληλων για τη καταπολέμηση, με χημικά μέσα, των εχθρών και ασθενειών των φυτών είναι μια εργασία εξαιρετικά επίπονη και δαπανηρή. Η εργασία αυτή γίνεται κυρίως, από τις μεγάλες χημικές βιομηχανίες και σε μικρότερη κλίμακα από διάφορα κρατικά και πανεπιστημιακά εργαστήρια.

Η ανακάλυψη και ανάπτυξη αποτελεσματικών και ασφαλών γεωργικών φαρμάκων είναι πολύ δύσκολη υπόθεση. Τα γεωργικά φάρμακα εφαρμόζονται στο ευρύ αγροτικό περιβάλλον, δηλαδή σε ένα ευρύ οικοσύστημα και σπανίως εφαρμόζονται σε επιμέρους φυτά, όπως συμβαίνει με τα ιατρικά φάρμακα που χρησιμοποιούνται για έναν ασθενή ή τα κτηνιατρικά φάρμακα που χρησιμοποιούνται σε μεμονωμένα ζώα (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 2010).

Κατά συνέπεια εξετάζονται και πολλοί άλλοι παράγοντες πέρα από την ασφάλεια ενός συγκεκριμένου είδους φυτού. Έτσι, για την ανάπτυξη νέων γεωργικών φαρμάκων απαιτούνται αυστηρές τοξικολογικές και περιβαλλοντικές μελέτες, απ' ότι στην

περίπτωση ανάπτυξης ανθρώπινων φαρμακευτικών προϊόντων ή κτηνιατρικών φαρμάκων για τα ζώα (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 2010).

Η συνολική διαδικασία εφεύρεσης και ανάπτυξης ενός Γεωργικού Φαρμάκου μέχρι την είσοδό του στην αγορά περιλαμβάνει μεγάλο αριθμό χημικών, βιολογικών, τοξικολογικών και περιβαλλοντικών μελετών. Θεωρητικά, ένα Γεωργικό Φάρμακο πρέπει να ικανοποιεί έναν αριθμό επιθυμητών ιδιοτήτων ως προς την βιολογική δράση, την τοξικολογία σε οργανισμούς μη στόχους, την τυποποίηση και εφαρμογή, αλλά και το οικονομικό αποτέλεσμα. (Ζιώγας & Μάρκογλου, 2007).

Συγκεκριμένα, ως προς τις βιολογικές ιδιότητες το ιδανικό Γεωργικό Φάρμακο θα πρέπει να επιτυγχάνει αποτελεσματική καταπολέμηση ανεξάρτητα των περιβαλλοντικών ή άλλων παραγόντων, να μην είναι φυτοτοξικό στις συνιστώμενες δόσεις και να μην επηρεάζει άλλους παράγοντες του αγρο-οικοσυστήματος. Ως προς τα τοξικολογικά χαρακτηριστικά θα πρέπει να μην είναι επικίνδυνο για το χρήστη και να μην παραμένουν υπολείμματα επικίνδυνα για τον καταναλωτή.

Ως προς τα χαρακτηριστικά της τυποποίησης και της εφαρμογής του θα πρέπει να είναι σταθερό κατά την αποθήκευση, ασφαλές κατά τη μεταφορά, απλό στην εφαρμογή, με εύκολη δοσιμέτρηση και η τυποποίηση του να βελτιώνει την αποτελεσματικότητά του. Τέλος, ως προς τα οικονομικά χαρακτηριστικά, θα πρέπει το όφελος κατά εφαρμογή του να είναι πάνω από το κόστος αγοράς και εφαρμογής του. Τα κύρια στάδια ανάπτυξης νέων γεωργικών φαρμάκων φαίνονται στο Σχήμα 1-1.



Σχήμα 1-1: Στάδια αναγνώρισης & ανάπτυξης των Γ.Φ. (Ζιώγας & Μάρκογλου, 2007).

Το σημείο έναρξης της έρευνας για ενώσεις με χρήσιμη βιολογική δράση είναι η συνθετική χημεία. Οι βιομηχανίες γεωργικών φαρμάκων διαθέτουν ομάδες επιστημόνων

Σχόλιο [ΑΣ2]: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΝΕΟ ΣΧΗΜΑ

στους τομείς της χημείας και βιοχημείας που συνεχώς ανακαλύπτουν και συνθέτουν νέα δραστικά μόρια Γ.Φ. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή ως "blue sky". Μία άλλη μέθοδος είναι η σύνθεση αναλόγων κατά την οποία παράγονται τροποποιημένα μόρια από ήδη γνωστά.

Σε ότι αφορά το τελικό και πιο σημαντικό στάδιο της έγκρισης κυκλοφορίας ενός Γ.Φ, ο φάκελος με όλα τα στοιχεία που καθορίζονται στην σχετική νομοθεσία, υποβάλλεται στην αρμόδια υπηρεσία προς αξιολόγηση και εφόσον αποφανθεί ότι η χρήση του δεν είναι πιθανόν να προκαλέσει κινδύνους στον άνθρωπο και στο περιβάλλον, τότε μόνο, εγγράφεται στους καταλόγους εγκεκριμένων Γ.Φ και έπειτα τίθεται στην κυκλοφορία για χρήση στη γεωργική παραγωγή.

1.3 Κατάταξη Γεωργικών Φαρμάκων

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα κατατάσσονται σε διάφορες κατηγορίες με βάση διαφορετικά κριτήρια. Έτσι τα Γ.Φ ανάλογα με το πότε εφαρμόζονται κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

- Προφυτευτικά
- Προφυτρωτικά
- Μεταφυτρωτικά

Ανάλογα τρόπο δράσης τους και την ικανότητα κίνησης εντός των φυτών διακρίνονται σε :

- Προστατευτικά (protectives) (ή επαφής) και
- Διασυστηματικά (systemics)

Από την άποψη κίνησης εντός των φυτών τα Γ.Φ διακρίνονται σε προστατευτικά και διασυστηματικά. Προστατευτικά χαρακτηρίζονται εκείνα που δεν εισέρχονται και δεν κυκλοφορούν (τουλάχιστον σε σημαντικό βαθμό) στο εσωτερικό των φυτικών οργάνων και που προστατεύουν μόνο το μέρος του φυτικού σώματος επί του οποίου έχουν εναποτεθεί. Η πρόσληψή τους από τα φυτά είναι σχεδόν αμελητέα και χρησιμοποιούνται μόνο σε προληπτικές επεμβάσεις.

Τα διασυστηματικά (systemics), αντιθέτως, φυτοπροστατευτικά προϊόντα έχουν ικανότητα να εισέρχονται και να κυκλοφορούν μέσα στους φυτικούς ιστούς και να κινούνται και σε άλλα όργανα του φυτού. Έτσι, ένα Γεωργικό Φάρμακο για να είναι διασυστηματικό θα πρέπει: α) να παρουσιάζει κατάλληλη λιπόφιλη και υδρόφιλη ισορροπία, ώστε να μπορεί να εισέρχεται (λιπόφιλες ιδιότητες) δια μέσου των λιπόφιλων στοιβάδων των ιστών (κηροί, εφυμενίδα) και να μετακινείται (υδρόφιλες ιδιότητες) εντός φυτών, β) να παρουσιάζει εκλεκτική τοξικότητα στο υποκυτταρικό επίπεδο, ώστε να μην προκαλεί φυτοτοξικότητα, και γ) να μη διασπάται γρήγορα εντός των φυτικών ιστών, δηλαδή να έχει ικανοποιητική υπολειμματική διάρκεια.

Τα πρώτα φυτοφάρμακα ήταν προστατευτικά, προφανώς επειδή είναι ευκολότερη η ανακάλυψή τους, καθόσον η αδυναμία εισόδου τους εντός του φυτού δεν εγκυμονεί κινδύνους φυτοτοξικότητας. Ο κίνδυνος φυτοτοξικότητας είναι ιδιαίτερα μεγάλος στην περίπτωση των διασυστηματικών καθόσον ο χημικός παράγοντας έρχεται σε άμεση επαφή με τα κύτταρα και τους ιστούς του φυτού και καθόσον ο ξενιστής και το παράσιτο, παρουσιάζουν πολλές κυτταρικές και μεταβολικές ομοιότητες (Ζιώγας & Μαρκόγλου, 2010).

Με βάση την εκλεκτική τοξικότητα (selective toxicity) σε:

- Εκλεκτικά και
- Μη Εκλεκτικά

Η εκλεκτική τοξικότητα αναφέρεται στην ικανότητα του Γ.Φ να δρα επιλεκτικά επί του οργανισμού στόχου, χωρίς να βλάπτει την ίδια την καλλιέργεια ή άλλα φυτά και οργανισμούς. Κατά μια άλλη έννοια, ένα Γ.Φ όταν παρουσιάζει ελάχιστη ή μικρή τοξικότητα και ισχυρή αποτελεσματικότητα, θεωρείται ότι έχει εκλεκτική δράση ή είναι εκλεκτικό.

Η εκλεκτική τοξικότητα γενικά είναι επιθυμητή, διότι έτσι, μειώνονται οι κίνδυνοι φυτοτοξικότητας, οι δυσμενείς επιδράσεις σε άλλες μορφές ζωής και η διατάραξη της βιολογικής ισορροπίας. Υπάρχει όμως, μια σχετικά μεγάλη δυσκολία στην αναγνώριση εκλεκτικά τοξικών ουσιών, η οποία οφείλεται στο γεγονός της διαπίστωσης περισσότερων ομοιοτήτων παρά διαφορών μεταξύ οργανισμών διαφόρων κατηγοριών και άρα οι δυνατότητες να εμποδιστεί με χημικά μέσα μια σημαντική βιοσυνθετική ή μεταβολική λειτουργία χωρίς να επηρεασθούν άλλοι εκτιθέμενοι οργανισμοί, είναι περιορισμένες.

Η τοξική δράση ή τοξικότητα είναι ένα άλλο κριτήριο κατάταξης των Γ.Φ. Η πλειονότητα αυτών δρα ως αναστολέας της φωτοσύνθεσης, της αναπνοής, της κυτταρικής διαίρεσης και της πρωτεϊνوسύνθεσης. Η κατάταξη των γεωργικών φαρμάκων στις διάφορες κατηγορίες τοξικότητας γίνεται με κριτήριο την οξεία τοξικότητα. Αυτή εκφράζεται σαν LD_{50} σε mg / kg ζώντος βάρους και ισοδυναμεί με την ποσότητα του φαρμάκου που είναι απαραίτητη για να θανατωθούν τα 50% των πειραματόζωων. Τα φυτοφάρμακα που διατίθενται στο εμπόριο φέρουν τυποποιημένη σήμανση ανάλογα με την κατηγορία τοξικότητας στην οποία υπάγονται (Παπαδοπούλου –Μουρκίδου, 2008).

1.4 Απαιτούμενες μελέτες για την έγκριση κυκλοφορίας ενός Γ.Φ

Πολλά από τα παραπάνω φυτοπροστατευτικά προϊόντα και ορισμένοι μεταβολίτες τους, αποτελούν παράγοντες κινδύνου για τη δημόσια υγεία που σχετίζονται με την χρόνια τοξικότητα, που αφορά μακροχρόνια πρόσληψη του τοξικού παράγοντα σε πολύ μικρές δόσεις, ακίνδυνες από πλευράς οξείας και υποξείας τοξικότητας, που είναι πιθανόν όμως, να προκαλέσουν βλάβες στον ανθρώπινο οργανισμό, οι οποίες εκδηλώνονται με αλλοιώσεις στα κύτταρα, τους ιστούς και το μεταβολισμό γενικότερα.

Προκειμένου λοιπόν να κυκλοφορήσει ένα Γ.Φ στην αγορά θα πρέπει να αποδειχθεί ότι είναι ασφαλές :

- Στον αγρότη (που το χειρίζεται και το εφαρμόζει)
- Στον καταναλωτή (που καταναλώνει τα αγροτικά προϊόντα)
- Στο περιβάλλον (ως φυσικού αποδέκτη)

Καθώς το Γ.Φ προχωρά στα διάφορα στάδια της βιολογικής του αξιολόγησης οργανώνονται παράλληλα και εκτελούνται, οι μελέτες που θα πρέπει να αποδεικνύουν την ασφάλεια του.

Οι διεξαγωγή τέτοιων μελετών γίνεται ακολουθώντας αυστηρά πρωτόκολλα με βάση τις απαιτήσεις που έχουν καθορίσει διεθνείς οργανισμοί όπως οι WHO/FAO, η Ε.Ε κλπ. Ο βασικός στόχος των μελετών αυτών είναι, η απόκτηση δεδομένων για τις τοξικολογικές επιδράσεις στον άνθρωπο και στα ζώα (βιοτικούς οργανισμούς μη στόχους), τις ενδεχόμενες επιπτώσεις στο περιβάλλον (νερά, εδάφη, ατμόσφαιρα) για την υπολειμματικότητα στα τρόφιμα, για την ασφαλή χρήση κατά την εφαρμογή από τους χρήστες και τέλος την αποτελεσματικότητά τους.

Βασικά απαιτούμενα στοιχεία για το υπό αξιολόγηση Γ.Φ είναι η τοξικότητα στα θερμόαιμα, η συμπεριφορά στο περιβάλλον, η οικοτοξικολογία (δηλ διερεύνηση των μη ανατρέψιμων επιπτώσεων σε ζωντανά συστήματα οργανισμούς, πληθυσμούς, κοινότητες και οικοσυστήματα, η υπολειμματικότητα στα γεωργικά προϊόντα, οι φυσικοχημικές ιδιότητες, οι αναλυτικές τεχνικές προσδιορισμού (Κούγκολος & Εμμανουήλ, 2007).

1.4.1 Τοξικολογικές μελέτες

Στόχος των τοξικολογικών μελετών είναι η απόκτηση γνώσεων για τυχόν επιβλαβείς επιδράσεις του Γ.Φ στον άνθρωπο, λόγω έκθεσης στη χημική ένωση ή σε προϊόντα μεταβολισμού της, ή για να αποκλειστούν κάποιες χρήσεις του που εκθέτουν το χρήστη ή τον καταναλωτή σε υψηλό κίνδυνο.

Όλες οι χημικές ουσίες φυσικές ή συνθετικές εμπεριέχουν κίνδυνο τοξικότητας ο οποίος εξαρτάται από τη συγκέντρωση της χημικής ένωσης ή τη δόση (Bast, 2003). Με βάση τα παραπάνω ως τοξικότητα (harmful effect) ορίζεται η ενδογενής ιδιότητα μιας χημικής ένωσης να προκαλεί βλάβες στον άνθρωπο και άλλους οργανισμούς μη στόχους, καθώς και επιβλαβείς επιδράσεις στα οικοσυστήματα. Ως κίνδυνος τοξικότητας (hazard risk) ορίζεται η πιθανότητα πρόκλησης βλάβης από μια χημική ουσία κατά τη χρήση ή εφαρμογή της.

Οι τοξικολογικές μελέτες, γενικά, στα πλαίσια ανάπτυξης των Γ.Φ, είναι πολύ δαπανηρές και αποτελούν ένα πολύ σημαντικό ποσοστό του συνολικού κόστους ανάπτυξής τους. Η τοξικότητα των χημικών ουσιών ελέγχεται με τη χρήση πειραματόζωων (μύες και επίμυες) και οι οδοί λήψης των δόσεων γίνεται με κατάποση από το στόμα, με την εισπνοή ή μέσω του δέρματος.

Οι δοκιμασίες καρκινογόνου δράσης διενεργούνται με μακροχρόνια πειράματα σε μύες και επίμνες. Ειδικά αυτοί οι μέθοδοι δοκιμασίας, είναι πολυέξοδοι, χρονοβόροι και απαιτούν πολλά πειραματόζωα για να δώσουν στατιστικώς αξιόπιστα αποτελέσματα. Τέλος σε ότι αφορά την μεταλλαξιγόνο δράση τους, αυτή συνήθως ελέγχεται με βραχυχρόνιες δοκιμασίες in vitro και in vivo (Βαλαβανίδης & Βλαχογιάννη, 2007).

1.5 MRL's & σκοπός καθορισμού τους

Ως MRL (Maximum Residue Limit) ορίζεται το ανώτατο νόμιμο όριο συγκέντρωσης υπολειμματος ενός γεωργικού φαρμάκου εντός ή επί τροφίμων ή ζωοτροφών και το οποίο βασίζεται στην Ορθή Γεωργική Πρακτική και στη χαμηλότερη απαιτούμενη έκθεση του καταναλωτή για την προστασία των ευάλωτων καταναλωτών (ΕΚ 396/2005).

Σύμφωνα με τον FAO, ο Κώδικας Ορθής Γεωργικής Πρακτικής (GAP) συνοψίζεται ως, «το επίτευγμα του επιθυμητού βαθμού ελέγχου των ασθενειών, των εχθρών και των παρασίτων με το οικονομικότερο κόστος και με τον ελάχιστο δυνατό κίνδυνο έκθεσης των χειριστών και άλλων ανθρώπων της περιοχής, των καταναλωτών, των ωφέλιμων οργανισμών και του περιβάλλοντος». (FAO, 2008). Ενώ, κατά τον ορισμό που δίδεται στον Κανονισμό ΕΚ/395/2005 είναι «η σε εθνικό επίπεδο συνιστώμενη, εγκεκριμένη ή καταχωρισμένη ασφαλής χρήση Γεωργικών Φαρμάκων υπό πραγματικές συνθήκες σε οποιοδήποτε στάδιο της παραγωγής, της αποθήκευσης, της μεταφοράς, της διανομής και της μεταποίησης τροφίμων και ζωοτροφών και συνεπάγεται επίσης την εφαρμογή, των αρχών του ολοκληρωμένου ελέγχου παρασίτων σε συγκεκριμένη κλιματική ζώνη, καθώς και τη χρήση της ελάχιστης ποσότητας γεωργικών φαρμάκων και τον καθορισμό των ελαχίστων επιπέδων MRLs που μπορούν να επιτύχουν το επιδιωκόμενο αποτέλεσμα».

Σχόλιο [ΑΣ3]: Ορισμοί ΟΓΠ FAO & ΕΕ

Βασικοί παράγοντες, οι οποίοι λαμβάνονται υπόψη κατά την εφαρμογή ενός προγράμματος ορθής γεωργικής πρακτικής είναι η προγενέστερη χρήση του αγροκτήματος, η επιλογή κατάλληλης ποικιλίας και υποκειμένου, η ποιότητα του νερού, οι πρακτικές χρήσης του, η διαχείριση της εδαφολογικής γονιμότητας, η διατήρηση της χλωρίδας και της πανίδας, ο έλεγχος των εχθρών και ασθενειών με ορθολογική χρήση των γεωργικών φαρμάκων, η υγιεινή των εργαζομένων και οι υγειονομικές εγκαταστάσεις, οι διαδικασίες που εφαρμόζονται κατά τη συγκομιδή, οι μετασυλλεκτικές διαδικασίες και οι διαδικασίες κατά τη διατήρηση υπό ψύξη. (Νικολαΐδου, 2013)

Ο καθορισμός των Ανώτατων Ορίων Υπολειμμάτων (ΑΟΥ), (Maximum Residue Limits, MRLs) στα νωπά και μεταποιημένα αγροτικά προϊόντα, αποτελούν αντικείμενο εκτεταμένων διαδικασιών ελέγχου, πριν και μετά την προσωρινή έγκριση από τις αρμόδιες αρχές, με σκοπό τη μείωση των κινδύνων για την υγεία των καταναλωτών και την ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων στο περιβάλλον και τα οικοσυστήματα. Τα MRL's εκφράζονται σε mg δ.ο./Kg φυτικού ιστού ή ppm (μέρη στο εκατομμύριο w/w) και καθορίζονται σε παγκόσμιο επίπεδο από οργανισμούς, όπως ο WHO (World Health Organization – Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας) και σε ευρωπαϊκό επίπεδο, από την

ΕΕ (για τα κράτη –μέλη), και από τις εθνικές νομοθεσίες των κρατών (Hamilton & Crossley, 2004).

Οι κυριότερες διαδικασίες για τον έλεγχο καθορισμού των MRLs είναι οι εξής:

- Η παρακολούθηση και μελέτη μεταβολισμού στα φυτά,
- Η παρακολούθηση και μελέτη μεταβολισμού στα ζώα,
- Επίδραση υπολειμμάτων στα ζώα, όταν αυτά τρέφονται με τροφές που περιέχουν υπολείμματα,
- Μελέτη υπολειμμάτων κατά τις μεταποιήσεις των γεωργικών προϊόντων,
- Πειράματα υπολειμμάτων σε διαφορετικά έτη,
- Πειράματα θερμοκηπίου,
- Πειράματα υπολειμμάτων μετά τη συγκομιδή,
- Σύγκριση υπολειμμάτων από διάφορες περιοχές ή χώρες,
- Έλεγχος υπολειμμάτων από δείγματα γεωργικών προϊόντων στο εμπόριο,
- Μεταφορά αποτελεσμάτων μεταξύ παρόμοιων προϊόντων,
- Μελέτη σε διαφορετικές περιοχές,
(Παππάς, 2002).

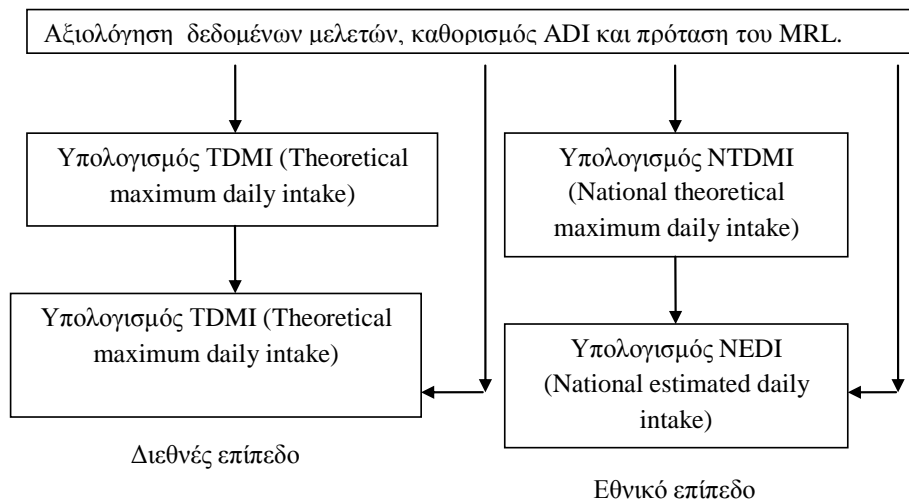
Για τον προσδιορισμό του MRL μιας δραστικής ουσίας σε κάποιο γεωργικό προϊόν λαμβάνεται υπόψη η τιμή της Αποδεκτής Ημερήσιας Δόσης (ΑΗΔ) για τον άνθρωπο (Acceptable Daily Intake for Man, ADI), το βάρος του ανθρώπου και το ποσοστό συμμετοχής του συγκεκριμένου προϊόντος στην καθημερινή διατροφή ενός λαού, θεωρώντας ότι ο μέσος όρος ισχύει και για κάθε άτομο.

$ADI = NOEL$ (ή $NOAEL$)/Σ.Ε (Συντελεστής επεξεργασίας)

ADI : Acceptable daily intake (ΑΗΔ, Αποδεκτή ημερήσια δόση),

NOAEL: No-observed-adverse-effect level (Δόση χωρίς παρατηρήσιμη επιβλαβή επίδραση).

Σχόλιο [ΑΣ4]: ΟΚ ΟΡΙΣΜΟΙ ADI & NOAEL



Σχήμα: 1-2 : Στάδια αξιολόγησης της χρόνιας διατροφικής πρόσληψης των φ.ο. (Πηγή Hamilton & Crossley, 2004).

Σχόλιο [ΑΣ5]: Οκ Σχήμα σε Ελληνικά και Ορισμοί TDMIκλπ.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση λαμβάνονται καταρχήν υπόψη οι τιμές της ADI που καθορίστηκαν από τη Μικτή Ομάδα Εμπειρογνομόνων των FAO/ WHO (JMPR). Συμπληρωματικά, εξετάζονται οι τιμές της ADI που έχουν καθορίσει οι χώρες σε εθνικό επίπεδο. Σε περίπτωση που το JMPR δεν έχει καθορίσει ADI, είτε γιατί πρόκειται για νέα δραστική ουσία που δεν έχει ακόμα περιληφθεί στις υπό μελέτη ενώσεις, είτε γιατί δεν υπάρχουν επαρκή τοξικολογικά στοιχεία ή ακόμη όταν υπάρχουν διαφωνίες μεταξύ των εκτιμήσεων (όπως για ουσίες που η τοξικολογική εκτίμησή τους έγινε πολλά χρόνια πριν με τις τότε ισχύουσες απαιτήσεις και προδιαγραφές), τότε ζητείται γνωμοδότηση της Επιστημονικής Επιτροπής Γεωργικών φαρμάκων της Ε.Ε.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΚΑΙ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΑ Γ.Φ.

2.1 Νομοθεσία Ε.Ε για την έγκριση και χρήση Γ.Φ

Το 2009 ψηφίστηκαν τόσο ο νέος Κανονισμός 1107/2009, που αφορά στην έγκριση και διάθεση Γεωργικών Φαρμάκων, ο οποίος αντικατέστησε την Οδηγία 91/414, αλλά και η Οδηγία πλαίσιο 128/2009 για την αειφόρο χρήση τους.

ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ 1107/2009

Πρωταρχικός σκοπός του κανονισμού 1107/2009, είναι η εξασφάλιση υψηλού επιπέδου προστασίας τόσο της υγείας των ανθρώπων και των ζώων όσο και του περιβάλλοντος, και ταυτόχρονα η εξασφάλιση της ανταγωνιστικότητας της γεωργίας της Ε.Ε, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην προστασία των ευπαθών ομάδων του πληθυσμού, συμπεριλαμβανομένων των εγκύων, των βρεφών και των παιδιών.

Επιπλέον, ορίζει, ότι θα πρέπει να τηρείται η αρχή της προφύλαξης και να εξασφαλίζεται ότι η βιομηχανία θα αποδεικνύει ότι οι ουσίες ή τα προϊόντα που παράγονται ή διατίθενται στην αγορά δεν έχουν επιβλαβείς επιδράσεις στην υγεία των ανθρώπων ή των ζώων ή μη αποδεκτές επιδράσεις στο περιβάλλον. Επίσης, καθορίζει αυστηρά κριτήρια έγκρισης των ουσιών, ώστε να διασφαλιστεί ένα υψηλό επίπεδο προστασίας για την υγεία του ανθρώπου και των ζώων και για το περιβάλλον.

Ποιο συγκεκριμένα ορίζει ότι, καρκινογόνες, μεταλλαξογόνες, αποσταθεροποιητές του ενδοκρινικού συστήματος, τοξικές για την αναπαραγωγή ουσίες ή οι οποίες είναι πολύ έμμονες δεν θα εγκρίνονται, εκτός εάν η έκθεση στον άνθρωπο είναι αμελητέα. Θεσπίζει επίσης ένα μηχανισμό για την αντικατάσταση των πιο τοξικών γεωργικών φαρμάκων από πιο ασφαλή εναλλακτικά προϊόντα ή μεθόδους (συμπεριλαμβανομένων των μη χημικών).

(http://ec.europa.eu/food/plant/plant_protection_products/eu_policy/docs/factsheet_pesticides_el.pdf).

Ο Κανονισμός 1107/2009 έχει μπει σε πλήρη εφαρμογή και έχει διαμορφώσει ένα κοινό πλαίσιο απαιτήσεων για τις εγκρίσεις και στα 28 Κράτη – Μέλη, το οποίο ναι μεν προϋπήρχε αλλά πλέον γίνεται αυστηρότερο καλύπτοντας περίπου 1100 φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται προς το παρόν ή χρησιμοποιούνταν στο παρελθόν στη γεωργία εντός ή εκτός της ΕΕ.

ΟΔΗΓΙΑ 128/2009

Με την Οδηγία πλαίσιο για την αειφόρο χρήση, βαρύτητα δίδεται πέρα από τις απαιτήσεις για την έγκριση κυκλοφορίας και στη χρήση. Δημιουργείται δηλαδή, ένα θεσμικό πλαίσιο που περιλαμβάνει διαρκείς εκπαιδεύσεις αγροτών, αλλά και όλων των

εμπλεκόμενων στη διαδικασία εμπορίας – διακίνησης – χρήσης γεωργικών φαρμάκων, καθώς και ελέγχους διαδικασιών, ψεκαστικών μηχανημάτων κ.α..

Μέσω, δε, των εθνικών προγραμμάτων δράσης, στόχος είναι ο περιορισμός των ενδεχόμενων κινδύνων για το χρήστη, τον καταναλωτή, αλλά φυσικά και το περιβάλλον, ενώ, επιπλέον, ενσωματώνεται η υποχρέωση για εφαρμογή του product stewardship, δηλαδή παρακολούθηση του προϊόντος, μέχρι την τελική χρήση του και την αποκομιδή των οποιωνδήποτε απορριμμάτων (ΕΣΥΦ 2009: <http://www.esyf.gr/themata.php?s=5>).

2.2 Νομοθεσία Ε.Ε για τον καθορισμό ανώτατων ορίων υπολειμμάτων στα Γ.Φ.

Οι καταναλωτές εκτίθενται στα φυτοφάρμακα επειδή μικρές ποσότητες παραμένουν στη συγκομιδή ως υπολείμματα. Αυτό σημαίνει ότι οι ποσότητες υπολειμμάτων που παραμένουν στα τρόφιμα πρέπει να είναι ασφαλείς για τους καταναλωτές, να είναι όσο το δυνατόν πιο χαμηλές και να αντιστοιχούν στη χαμηλότερη ποσότητα φυτοφαρμάκου που χρησιμοποιείται στην καλλιέργεια για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος.

Το ανώτατο όριο υπολειμμάτων (MRL), (Maximum Residue Level-MRL), είναι το μέγιστο δυνατό όριο υπολείμματος φυτοφαρμάκου που είναι νομικά ανεκτό στα τρόφιμα και στις ζωοτροφές. Ο νέος κανονισμός (ΕΚ) 395 /2005 καλύπτει περίπου 1100 φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται προς το παρόν ή χρησιμοποιούνταν στο παρελθόν στη γεωργία εντός ή εκτός της ΕΕ και περιέχει πίνακες με τα MRLs για 315 γεωργικά προϊόντα.

Τα εν λόγω MRLs ισχύουν επίσης και για μεταποιημένα προϊόντα, προσαρμοσμένα με τρόπο ώστε να λαμβάνεται υπόψη η διάλυση ή η συμπύκνωση κατά τη μεταποίηση. Οι νέοι κανόνες λαμβάνουν υπόψη την ασφάλεια όλων των ομάδων καταναλωτών, μεταξύ άλλων, π.χ., τα βρέφη, τα μικρά παιδιά και οι χορτοφάγοι.

Η Ευρωπαϊκή Αρχή Ασφάλειας των τροφίμων (ΕΑΑΤ) είναι αρμόδια για την αξιολόγηση της ασφάλειας με βάση τις ιδιότητες του Γεωργικού Φαρμάκου, τα ανώτατα όρια που αναμένονται στα τρόφιμα και τα διαφορετικά διαιτολόγια των ευρωπαϊκών καταναλωτών. Από τον Σεπτέμβριο 2008 βρίσκεται σε ισχύ και ο κανονισμός (ΕΚ)148/2009 για την εναρμόνιση των MRLs και ο οποίος τροποποιεί τον αρχικό Κανονισμό 396/2005.

Ο νέος αυτός Κανονισμός ήρθε να δώσει τη λύση στο πρόβλημα της διακίνησης γεωργικών προϊόντων σε περιπτώσεις που μέχρι πρότινος δεν υπήρχαν ευρωπαϊκά και ως εκ τούτου κοινά αποδεκτά MRLs. Με το προηγούμενο καθεστώς, διαφορετικά MRLs μπορούσαν να εφαρμόζονται για το ίδιο Γεωργικό Φάρμακο για την ίδια καλλιέργεια σε διαφορετικά κράτη μέλη, γεγονός που δημιουργούσε ερωτήματα στους καταναλωτές, στους αγρότες και στους εμπόρους. Οι νέοι κανονισμοί είναι το αποτέλεσμα σημαντικών κοινών προσπαθειών που καταβλήθηκαν από την Επιτροπή, την Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (ΕΑΑΤ) και τα κράτη μέλη.

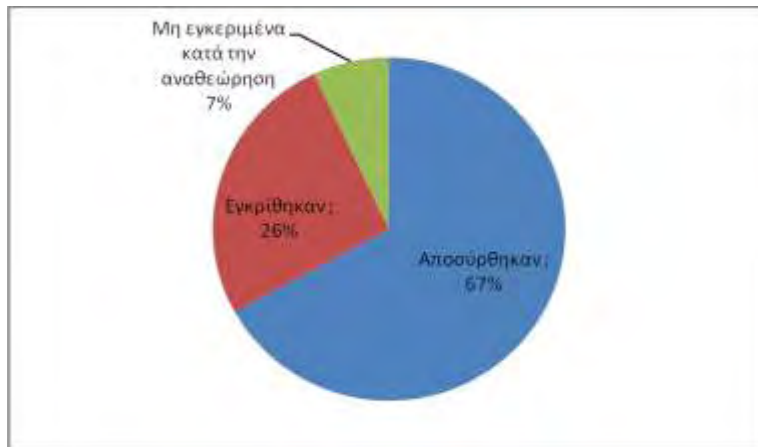
Μέσω λοιπόν, του Κανονισμού 149/2008 πραγματοποιήθηκε η ενσωμάτωση:

1. Των τεσσάρων βασικών Οδηγιών ευρωπαϊκών MRLs (76/895/EEK για φρούτα, 86/362/EK για σιτηρά, 86/363/EK για τρόφιμα ζωικής προέλευσης και 90/642/EK για προϊόντα φυτικής προέλευσης, φρούτα και λαχανικά).
2. Όλων των εθνικών MRLs και συγκεκριμένα των μεγαλύτερων τιμών που έχουν οριστεί από κάποια χώρα της ΕΕ, για τις δραστικές ουσίες που δεν καλύπτονται από τις τέσσερις Οδηγίες.
3. Των τιμών των υπολειμμάτων όπως αυτές προκύπτουν από τους ετήσιους ελέγχους που γίνονται στα κράτη – μέλη για τις δραστικές ουσίες που τυχόν δεν καλύπτονται από ευρωπαϊκά ή εθνικά MRLs.

Συνοπτικά, ο Κανονισμός αυτός καθορίζει:

- Ευρωπαϊκά MRLs για κάθε συνδυασμό δραστικής ουσίας/ καλλιέργειας.
- Μία μόνο βάση δεδομένων. Για κάθε ουσία υπάρχει αναφορά στη νομοθεσία της ΕΕ, συμπεριλαμβανομένων των τοξικολογικών πληροφοριών και τα μέγιστα επίπεδα υπολειμμάτων στα τρόφιμα και τις ζωοτροφές. Η βάση δεδομένων επιτρέπει την αναζήτηση ουσιών σύμφωνα με τα καθορισμένα κριτήρια και την εξαγωγή της επιθυμητής πληροφορίας σε αρχείο Excel. Η πρόσβαση σε αυτή τη βάση δεδομένων είναι ελεύθερη για κάθε πολίτη, με στόχο να εξασφαλιστεί η διαφάνεια και η επίκαιρη ενημέρωση σχετικά με τη νομοθεσία για τα υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στην ΕΕ , χωρίς ωστόσο να έχει καμία νομική αξία.
- Συγκεκριμένη διαδικασία καθορισμού MRL/ IT.
- Ευρωπαϊκό πρόγραμμα επίσημων ελέγχων.

Η αναθεώρηση των υφιστάμενων φ.ο οδήγησε στην απόσυρση από την αγορά γεωργικών φαρμάκων που δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ασφάλεια και από τις περίπου 1000 δραστικές ουσίες που υπήρχαν στην αγορά ενός τουλάχιστον Κράτους Μέλους πριν από το 1993, το 26%, που αντιστοιχεί σε περίπου 250 ουσίες, εγκρίθηκε από την εναρμονισμένη αξιολόγηση ασφάλειας της ΕΕ. Η πλειοψηφία των ουσιών (67%) απορρίφθηκε επειδή τα στοιχεία είτε δεν κατατέθηκαν, είτε ήταν ελλιπή είτε αποσύρθηκαν από τη βιομηχανία, ενώ, 70 ουσίες απορρίφθηκαν από την αναθεώρηση και αποσύρθηκαν από την αγορά, επειδή η αξιολόγηση που πραγματοποιήθηκε δεν έδειξε ασφαλή χρήση ως προς την υγεία του ανθρώπου και το περιβάλλον.



Σχήμα 2-2: Ποσοστά φ.ο που αποσύρθηκαν/εγκρίθηκαν μετά από τα προγράμματα αναθεώρησης στην ΕΕ (Γεν. Δ/νση καταναλωτών ΕΕ, 2009).

Σχόλιο [ΑΣ6]: ΠΗΓΗ OK

2.3 Ελληνική Νομοθεσία για τα Γ.Φ

Στην Ελλάδα όσον αφορά στην έγκριση, τη διάθεση στην αγορά και τον έλεγχο των Γεωργικών φαρμάκων ισχύει ο Υπ Αρ. Ν 4036 (ΦΕΚ 8 /27-01-2012).

Σκοπός του νόμου αυτού είναι :

- η λήψη των αναγκαίων συμπληρωματικών μέτρων για την εφαρμογή των διατάξεων :
 - i. του Κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1107/2009, σχετικά με τη διάθεση Γεωργικών Φαρμάκων στην αγορά,
 - ii. του Κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 396/2005 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Φεβρουαρίου 2005, για τα ανώτατα όρια υπολειμμάτων Γεωργικών Φαρμάκων μέσα η πάνω στα τρόφιμα και τις ζωοτροφές φυτικής και ζωικής προέλευσης και για την τροποποίηση της Οδηγίας 91/414/ΕΟΚ,
- η κατάργηση των Οδηγιών 79/117/ΕΟΚ και 91/414/ΕΟΚ του Συμβουλίου και των εφαρμοστικών Κανονισμών αυτού,
- η ενσωμάτωση στην ελληνική νομοθεσία των διατάξεων της Οδηγίας 2009/128/ΕΚ ,σχετικά με την κοινή θέση του Συμβουλίου που αφορά τον καθορισμό πλαισίου κοινοτικής δράσης με σκοπό την επίτευξη ορθολογικής χρήσης των γεωργικών φαρμάκων, των εφαρμοστικών μέτρων αυτής και η λήψη εθνικών μέτρων συμμόρφωσης προς τις απαιτήσεις της εν λόγω Οδηγίας, η θέσπιση άλλων συναφών με τα γεωργικά φάρμακα διατάξεων.(ΥΠΑΑΤ)

2.3.1 Αρμόδιες αρχές και φορείς ελέγχου Γ.Φ

Το Υπουργείο Αγροτικής ανάπτυξης και τροφίμων (ΥΑΑΤ) δια της Διεύθυνσης Προστασίας Φυτικής Παραγωγής (ΔΠΦΦ) είναι Κεντρική Αρμόδια Αρχή (ΚΑΑ) για τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα. Η ΔΠΦΠ είναι το εθνικό σημείο επαφής με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή σε ότι αφορά τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα. Είναι επίσης

αρμόδια για τη μεταφορά στο εθνικό δίκαιο της κοινοτικής νομοθεσίας περί γεωργικών φαρμάκων και υπολειμμάτων αυτών.

Όσον αφορά τον έλεγχο υπολειμμάτων Γεωργικών Φαρμάκων σε αγροτικά προϊόντα φυτικής προέλευσης, όπως αυτός περιγράφεται από τους ειδικούς κανόνες της ΚΥΑ 290341/1988 (σε εναρμόνιση της Οδηγίας 86/362/ΕΟΚ), της ΚΥΑ 352654/1995 (σε εναρμόνιση της Οδηγίας 90/642/ΕΟΚ), και της ΚΥΑ 85532/2001 (σε εναρμόνιση της Οδηγίας 97/41/ΕΚ) για τις οποίες προβλέπεται η διατήρησή τους από τον 882/2004, η ΔΠΦΠ είναι αρμόδια για :

- το σχεδιασμό του επίσημου προγράμματος ελέγχου υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων σε προϊόντα φυτικής προέλευσης (σε συνεργασία με τους υπόλοιπους εμπλεκόμενους φορείς και υπηρεσίες),
- το συντονισμό του,
- την παρακολούθηση και εποπτεία υλοποίησής του,
- τη συγκέντρωση των αποτελεσμάτων,
- την επεξεργασία και αποστολή τους στην Ευρωπαϊκή Επιτροπή,
- την εισήγηση στο Γενικό Γραμματέα του ΥΑΑΤ για την επιβολή διοικητικών κυρώσεων σε περίπτωση διαπίστωσης υπέρβασης των MRLs.

Ο ΕΦΕΤ ως ΚΑΑ, είναι αρμόδιος για το σχεδιασμό, συντονισμό, παρακολούθηση και εποπτεία του επίσημου προγράμματος ελέγχου υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων μετά το στάδιο της πρώτης μεταποίησης, την καταγραφή και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, την επιβολή διοικητικών και ποινικών κυρώσεων σε περιπτώσεις παραβάσεων. Διοικητικές κυρώσεις επιβάλλονται σύμφωνα με την ΚΥΑ 15523/31-8-2006 (ΦΕΚ 1187/Β/31-8-2006) και την ΚΥΑ 10755/15-6-2006 (ΦΕΚ 727/Β/15-6-2006). (ΠΟΕΣΕ, 2011).

Λοιπές αρμόδιες αρχές

- Τα Περιφερειακά Κέντρα Προστασίας Φυτών και Ποιοτικού Ελέγχου (ΠΚΠΦ & ΠΕ) του ΥΑΑΤ συμμετέχουν στο σχεδιασμό του επίσημου προγράμματος ελέγχου και είναι αρμόδια για τους ελέγχους που αφορούν στη δειγματοληψία και ανάλυση.
- Οι Περιφερειακές Διευθύνσεις του ΕΦΕΤ είναι αρμόδιες για τους ελέγχους που αφορούν στη δειγματοληψία και ανάλυση μετά την πρώτη μεταποίηση.
- Οι Διευθύνσεις Γεωργίας/Αγροτικής Ανάπτυξης των Νομαρχιακών Αυτοδιοικήσεων είναι αρμόδιες για διενέργεια ελέγχων που αφορούν στη δειγματοληψία και ανάλυση, για τη συγκέντρωση των προβλεπόμενων στοιχείων και για την παραπομπή των παραβάσεων στο Γενικό Γραμματέα του ΥΑΑΤ για επιβολή διοικητικών κυρώσεων και παραπομπή στη δικαιοσύνη για τις ποινικές κυρώσεις (Ν. 721/77, Ν. 2538/97, ΚΥΑ 15523/06).(ΕΦΕΤ, 2011).

2.3.2 Στοιχεία ελέγχων Γ.Φ

Με βάση λοιπόν τα στοιχεία της τελευταίας Ετήσιας έκθεσης του ΠΟΕΣΕ 2007-2011 (Πολυετές Ολοκληρωμένο Εθνικό Σχέδιο Ελέγχων) για το 2010, που ανακοινώθηκε από τη Διεύθυνση Προστασίας Φυτικής Παραγωγής και κοινοποιήθηκε στην Ε.Ε. και στην EFSA (ΕΦΕΤ, 2011), και αφορούν τους ελέγχους υπολειμμάτων Γεωργικών Φαρμάκων (οι οποίοι κάλυψαν ένα μεγάλο εύρος κατηγοριών τροφίμων και ζωοτροφών) παρουσιάζονται παρακάτω συνοπτικά τα αποτελέσματα. Έτσι, από τα εργαστήρια που υποστηρίζουν τον επίσημο έλεγχο, το 2010, αναλύθηκαν συνολικά 2544 δείγματα, εκ των οποίων:

Σχόλιο [ΑΣ7]: ΟΡΙΣΜΟΣ ΠΟΕΣΕ +ΠΗΓΗ ΕΦΕΤ

- 2244 δείγματα ήταν νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά
- 22 δείγματα προέρχονταν από δημητριακά
- 229 δείγματα ήταν μεταποιημένα προϊόντα
- 17 δείγματα ήταν παιδικές τροφές
- 17 δείγματα ήταν ζωοτροφές
- 15 δείγματα ήταν ζωικής προέλευσης (χοιρινό κρέας)

Από τα 2544 δείγματα τα 96 ήταν βιολογικής προέλευσης.

Αποτελέσματα ελέγχων

- **Νωπά και κατεψυγμένα φρούτα και λαχανικά:** Αναλύθηκαν συνολικά 2244 δείγματα. Από αυτά:
 - Σε 1565 (69,7%) δείγματα δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα Γεωργικών Φαρμάκων
 - Σε 584 δείγματα (26,1%) περιείχαν υπολείμματα χαμηλότερα ή μέχρι το ανώτατο επιτρεπτό όριο (MRL)
 - Σε 95 δείγματα (4,2%) περιείχαν υπολείμματα ενός ή περισσότερων Γεωργικών Φαρμάκων ανώτερα από το MRL
- **Δημητριακά:** Εξετάστηκαν συνολικά 22 δείγματα. Από αυτά:
 - Σε 16 (72,7%) δείγματα δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα Γεωργικών Φαρμάκων
 - Σε 5 δείγματα (22,7%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα χαμηλότερα ή μέχρι το MRL
 - Σε 1 δείγμα (4,6%) τα υπολείμματα που ανιχνεύθηκαν υπερέβαιναν τα MRLs
- **Μεταποιημένα προϊόντα:** Αναλύθηκαν συνολικά 229 δείγματα. Από αυτά:
 - Σε 209 (91,3%) δείγματα δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα Γεωργικών Φαρμάκων
 - Σε 20 δείγματα (8,7%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα Γεωργικών Φαρμάκων
- **Παιδικές τροφές:** Αναλύθηκαν συνολικά 17 δείγματα, στα οποία δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα Γεωργικών Φαρμάκων.
- **Ζωοτροφές :** Αναλύθηκαν συνολικά 17 δείγματα.
 - Σε 16 δείγματα δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα Γεωργικών Φαρμάκων (94,1%).
 - Σε ένα δείγμα (5,9%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα Γεωργικών Φαρμάκων.
- **Ζωικής προέλευσης:** Αναλύθηκαν συνολικά 15 δείγματα στα οποία δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα Γεωργικών Φαρμάκων.

Από τα αποτελέσματα των ελέγχων του 2010 διαπιστώνεται ότι αυτά είναι συγκρίσιμα με αυτά των τελευταίων ετών 2007, 2008 & 2009 (ΕΦΕΤ & ΥΠΑΑΤ, 2010).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ

3.1 Εισαγωγή

Γενικά, υπήρχε (και υπάρχει ακόμη) ένα μεγάλο χάσμα, μεταξύ της γνώμης των καταναλωτών και των επιστημονικών αντιλήψεων σχετικά με τους κινδύνους για τα υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στα τρόφιμα και τους κινδύνους που αυτά εγκυμονούν για την ανθρώπινη υγεία. Μία από τις βασικές αιτίες αυτού του χάσματος θεωρείται ότι είναι η εσφαλμένη θεώρηση της "χειρότερης περίπτωσης" (worst case hypothesis), κατά τις αξιολογήσεις των διαθέσιμων δεδομένων μελετών για την επικινδυνότητα των Γ.Φ.

Με βάση αυτήν την θεώρηση λοιπόν, γίνεται η υπόθεση πχ, ότι όλες οι καλλιέργειες έχουν υποστεί επεξεργασία με φυτοφάρμακα και ότι τα κατάλοιπα στα τρόφιμα, βρίσκονται πάντα στα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα. Στο παρελθόν, οι έλεγχοι για τα υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στις καλλιέργειες, γενικά, βασιζόνταν στα Ανώτατα όρια υπολειμμάτων (ΑΟΥ), τα οποία καθορίζονταν με τη χρήση δεδομένων από δοκιμές στον αγρό, κατά τις οποίες η υπό μελέτη φ.ο θεωρούταν ότι έφθανε στα υψηλότερα αναμενόμενα επίπεδα υπολειμματικότητας, με εφαρμογή των κανόνων Ορθής Γεωργικής Πρακτικής (ΟΓΠ).

Οι πρώτες μελέτες που διεξήχθησαν για τα κατάλοιπα φ.ο σε φυτικά τρόφιμα, κυρίως διεξάγονταν σε δείγματα τα οποία είχαν δεχθεί ελάχιστη ή καθόλου προετοιμασία ή επεξεργασία μετά τη συγκομιδή, εκτός ίσως, μικρής κλίμακας καθαρισμό ή/και αποθήκευση σε βαθιά κατάψυξη πριν από την ανάλυση. Αν και τα MRLs θεωρούνται ένα αξιόπιστο και χρήσιμο μέσο για την εφαρμογή της αποδεκτής χρήσης των γεωργικών φαρμάκων, πάραυτα, θεωρούνται ανεπαρκή, ιδιαίτερα, όταν χρησιμοποιούνται ως ο μόνος οδηγός, για μια ορθά τεκμηριωμένη αξιολόγηση της επικινδυνότητας των φ.ο στην ανθρώπινη υγεία (Holland et al, 1994).

Επιπλέον, αρκετές διατροφικές μελέτες έχουν δείξει ότι, η χρήση των MRLs ως βάση για τον υπολογισμό της έκθεσης των ανθρώπων στα φυτοφάρμακα μέσω της διατροφής, υπερεκτιμά, κατά μια έννοια, την πραγματική πρόσληψη. Το 1987 ήταν η πρώτη φορά που σε μια έκθεση δημοσιευμένη στην επίσημη εφημερίδα της IUPAC, με συγγραφείς τους J.A.R. Bates & S. Gorbach, προτάθηκε μια διαφορετική προσέγγιση για την αξιολόγηση των κινδύνων από τα υπολείμματα φ.ο στα τρόφιμα, ώστε να λαμβάνονται υπόψη και οι απώλειες που ενδεχομένως υφίστανται οι ουσίες αυτές κατά τη μεταποίηση των φυτικών προϊόντων. Αυτό, στηρίχθηκε σε δεδομένα δημοσιευμένων μελετών, που είχαν αποδείξει, ότι μερικές φ.ο μειώνονταν στο τελικό επεξεργασμένο προϊόν σε σχέση με την αρχικώς περιεχόμενη ποσότητα στην πρώτη ύλη και άρα θα έπρεπε να υπεισέλθει και ένας ακόμη παράγοντας, ο λεγόμενος συντελεστής μεταφοράς (transfer factor) της φ.ο.

Ως συντελεστής μεταφοράς (transfer factor) για μια φ.ο καθορίζεται ο λόγος της συγκέντρωσής της στο τελικό επεξεργασμένο προϊόν, προς την συγκέντρωση στο ανεπεξέργαστο (νωπό) προϊόν (Hamilton & Crossley, 2004). Όταν ο συντελεστής μεταφοράς μιας φ.ο για ένα δεδομένο φυτικό ή/και ζωικό προϊόν είναι >1 τότε ονομάζεται «συντελεστής συγκέντρωσης» ενώ όταν είναι <1 λέγεται «συντελεστής μείωσης» .

Για να γίνει πιο κατανοητό του τι είναι ο συντελεστής μεταφοράς, αναφέρουμε τα ακόλουθα παραδείγματα: Αν υποθέσουμε ότι ένα δείγμα νωπής ελιάς (ως πρώτη ύλη) έχει συγκέντρωση 0,5 mg/kg σε μια δεδομένη φ.ο και μετά την επεξεργασία της για παραγωγή ελαιολάδου, η συγκέντρωση στο ελαιόλαδο (τελικό προϊόν) είναι 0,2 mg /kg , ο συντελεστής μεταφοράς είναι $0,2/0,5=0,4$. Επειδή $\Sigma E < 1$ τότε προκύπτει το συμπέρασμα ότι η φ.ο θα έχει μείωση στο τελικό προϊόν και ο συντελεστής μεταφοράς για τη διαδικασία ελαιοποίησης σε αυτήν την περίπτωση θα αναφερόταν ως συντελεστής μείωσης. Στην αντίθετη περίπτωση, όπως για παράδειγμα, εάν υποθέσουμε ότι ένα δείγμα ενός νωπού φρούτου (π.χ μήλο) έχει συγκέντρωση 0,5 mg/kg και μετά την επεξεργασία του για την παραγωγή χυμού είναι 0,6 mg/kg, ο συντελεστής μεταφοράς θα ήταν $\Sigma E=0,6/0,5= 1,2 >1$ και θα αναφερόταν ως συντελεστής συγκέντρωσης, ο οποίος καταδεικνύει αύξηση της συγκέντρωσης της φ.ο στο τελικό προϊόν.

Σχόλιο [ΑΣ8]: Παράδειγμα για $\Sigma E > 1$

Παρότι η χρήση του συντελεστή μεταφοράς μιας φ.ο, είναι μια χρήσιμη παράμετρος κατά τη διεξαγωγή μελετών αξιολόγησης του βαθμού έκθεσης των καταναλωτών στα φυτοφάρμακα μέσω της διατροφής, η εξαγωγή του είναι μια δύσκολη υπόθεση και απαιτεί σειρά μελετών, που θα πρέπει να διεξάγονται υπό καθορισμένες συνθήκες και με βάση καλά σχεδιασμένα πρωτόκολλα πειραματικών διαδικασιών. Αυτό που ειδικά επισημαίνεται για τέτοιου είδους πειράματα, είναι, μεταξύ άλλων, ότι, θα πρέπει να αποφεύγεται η σκόπιμη φόρτιση των δειγμάτων με τις υπό μελέτη φ.ο (ή των μεταβολιτών τους) σε επίπεδα πάνω από τα MRLs, παρά μόνο σε περιπτώσεις που οι φ.ο που μελετώνται είναι επιφανειακής δράσης (μη διασυστηματικές). Προτείνεται επίσης, τα δείγματα που αναλύονται να προέρχονται μετά από εφαρμογή των Γ.Φ στον αγρό και τα υπολείμματα να βρίσκονται όσο το δυνατόν πιο κοντά στα MRLs, για να προσδιορίζονται έτσι με μεγαλύτερη ακρίβεια οι συντελεστές μεταφοράς. Σε μερικές περιπτώσεις ωστόσο, όταν τα υπολείμματα, βρίσκονται κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης της χρησιμοποιούμενης αναλυτικής μεθόδου αυτός ο κανόνας δεν ισχύει και τα δείγματα φορτίζονται αρκετά πιο πάνω από τα MRLs (είτε στο εργαστήριο είτε στον αγρό) για να ληφθεί η απαραίτητη ποσότητα του προς προσδιορισμό αναλύτη (Hamilton & Crossley, 2004).

3.2 Σχέση επεξεργασίας τροφίμων με την υπολειμματικότητα των Γ.Φ.

Αρκετές πειραματικές εργασίες τα τελευταία 30 χρόνια έχουν διεξαχθεί με σκοπό την παρατήρηση της συμπεριφοράς των υπολειμμάτων φ.ο κατά την εφαρμογή διαφόρων μεθόδων επεξεργασίας τόσο σε προϊόντα Γ.Φ όσο και Ζ.Π.

Παρατηρήθηκαν λοιπόν, διαφορετικοί τρόποι δράσης, που συνδέονται άμεσα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των διαφόρων φ.ο ώστε να αναμένεται και διαφορετική συμπεριφορά αυτών, έναντι των εφαρμοζόμενων μεθόδων που χρησιμοποιούνται τόσο σε βιομηχανικό (κατά την μεταποίηση νωπών Γ.Φ ή/και Ζ.Π) όσο και στην καθημερινή πρακτική κατά την παρασκευή των διαφόρων γευμάτων που βασίζονται σε τέτοια προϊόντα.

Μερικά κοινά στάδια των μεθόδων (σε βιομηχανικό και οικιακό επίπεδο) αυτών είναι :

- το πλύσιμο,
- η αποφλοιώση,
- ο τεμαχισμός,
- η ανάμιξη,
- η θερμική επεξεργασία,
- η αφυδάτωση,
- η ψύξη και
- η κατάψυξη.

Κάποιες από τις προαναφερθείσες τεχνικές – μεθόδους επεξεργασίας, έχει διαπιστωθεί ότι, έχουν θετική επίδραση ως προς την μείωση της υπολειμματικότητας (μείωση δηλ. της αρχικής συγκέντρωσης) ενώ κάποιες άλλες όχι (δηλ. είτε αύξηση της υπολειμματικότητας στο τελικό προϊόν είτε καθόλου μείωση).

Χαρακτηριστικά παραδείγματα αύξησης της υπολειμματικότητας στο τελικό προϊόν κατά τη μεταποίηση αγροτικών προϊόντων είναι:

- Κατά την παραγωγή λαδιού από καρπούς ελιάς .
- Κατά την παραγωγή πελτέ από καρπούς ντομάτας .
- Κατά την παραγωγή βουτύρου από νωπό γάλα (για DDT και lindane).
- Κατά την παραγωγή αφυδατωμένων προϊόντων από καρπούς φρούτων (Geetanjali et al, 2009).

Συνεπώς, γίνεται απόλυτα κατανοητό ότι, ένα πλήθος παραγόντων είναι δυνατόν να επηρεάσουν την συμπεριφορά των υπολειμμάτων των φ.ο που κυρίως σχετίζονται με τις Φ/Χ τους ιδιότητες (υδατοδιαλυτότητα, λιποφιλικότητα -εκφραζόμενη ως συντελεστής κατανομής κ-οκτανόλης/νερού-), θερμική σταθερότητα, τάση ατμών κλπ) (Holland et al., 1994, Kaushik et al., 2009 Geetanjali et al., 2009, Amvrazi 2011).

Σχόλιο [ΑΣ9]: ΠΗΓΕΣ_ΟΚ

3.3 Επίδραση προετοιμασίας και επεξεργασίας στα υπολείμματα φ.ο στα φρούτα και στα λαχανικά.

Είναι κοινά αποδεκτό και εδώ και χρόνια γνωστό, ότι η προετοιμασία ή/και η επεξεργασία των φρούτων και λαχανικών, οδηγεί σε μείωση των τυχόν υπολειμμάτων. Τα φρούτα και λαχανικά συνήθως μετά την συγκομιδή υφίστανται διάφορες

κατεργασίες προκειμένου να καταστούν βρώσιμα. Το πλύσιμο, το ξεφλούδισμα (ή αποφλοιώση), η κονσερβοποίηση και το μαγείρεμα είναι μερικές από τις κατεργασίες που δέχονται στην πλειοψηφία τους τα φυτικά προϊόντα πριν από την κατανάλωση τους.

Στην πραγματικότητα όμως, αυτές οι κατεργασίες τόσο σε οικιακό και κυρίως σε βιομηχανικό επίπεδο (κατά την μεταποίηση των φυτικών προϊόντων) δεν είναι ειδικά σχεδιασμένες με σκοπό να αντιμετωπίσουν τους χημικούς κινδύνους στα τρόφιμα που προέρχονται από τα φυτοφάρμακα ή άλλες χημικές ουσίες όπως π.χ οι αφλατοξίνες ή τα βαρέα μέταλλα. Αυτές οι κατεργασίες είναι σχεδιασμένες κυρίως στην βάση αντιμετώπισης των μικροβιολογικών και φυσικών κινδύνων.

Επίσης, στην πλειονότητα τους, τα εφαρμοζόμενα συστήματα διαχείρισης της ασφάλειας των τροφίμων (ΣΔΑΤ) στις βιομηχανίες και βιοτεχνίες μεταποίησης φυτικών προϊόντων, θεωρούν δεδομένο ότι πάντα, οι νωπές προς επεξεργασία πρώτες ύλες, είναι πλήρως απαλλαγμένες από τα κατάλοιπα φ.ο, είτε ότι τα υπολείμματα είναι κάτω από τα καθορισμένα από την νομοθεσία MRL. Επομένως, σε κάθε περίπτωση που τα υπολείμματα είναι πάνω από τα MRL τότε η πρώτη ύλη απορρίπτεται ή δεν παραλαμβάνεται.

Αυτό σημαίνει ότι ποτέ, δεν θα υπολογίζονταν μια πιθανή μείωση σε κάποιο στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας των τυχόν υπολειμμάτων των φ.ο, όπως π.χ κατά την λεύκανση των λαχανικών πριν την κατάψυξη τους ή κατά την παστερίωση των χυμών φρούτων. Ο χειρισμός των νωπών φρούτων και λαχανικών σε οικιακό επίπεδο ή ακόμη και στις μονάδες μαζικής εστίασης, ακολουθεί μια σειρά συγκεκριμένων και απλών διαδικασιών προετοιμασίας και επεξεργασίας, που ωστόσο θεωρούνται βασικές στην αύξηση του επιπέδου ασφάλειας των νωπών φρούτων και λαχανικών σε ότι αφορά τους πιθανούς χημικούς κινδύνους που συνδέονται με τα υπολείμματα φ.ο (Αρβανιτογιάννης & Τζούρος, 2006).

3.4 Βασικές ιδιότητες των φ.ο που καθορίζουν την συμπεριφορά τους κατά την προετοιμασία και επεξεργασία των φυτικών προϊόντων

Οι φ.ο ως χημικές ουσίες χαρακτηρίζονται από ένα πλήθος φ/χ ιδιοτήτων. Κάποιες από αυτές φ/χ ιδιότητες αυτές παίζουν καθοριστικό ρόλο στην συμπεριφορά τους στο περιβάλλον και στα τρόφιμα. Κατά την μεταποίηση των φυτικών προϊόντων οι συνθήκες επεξεργασίας και τα μέσα που χρησιμοποιούνται είναι δυνατόν να επιδράσουν στην χημική τους δομή μέσω διάφορων μηχανισμών που μπορεί να οδηγήσουν σε υποβάθμιση τους. Η δομή του μορίου, η υδατοδιαλυτότητα, η τάση ατμών ατών (πητικότητα), η ταχύτητα υδρόλυσης, η θερμοκρασία διάσπασης και ο βαθμός λιποφιλικότητας, είναι τέτοιες φ.χ ιδιότητες. Κάθε φ.ο λοιπόν, ανάλογα με την χημική κατηγορία στην οποία ανήκει χαρακτηρίζεται από κάποιες κοινές φ/χ ιδιότητες, αλλά όχι πάντα.

Έτσι τα περισσότερα οργανοφωσφορικά είναι υγρά έχουν μέτρια με σημαντική υδατοδιαλυτότητα και μέτρια με τάση ατμών 10^{-3} - 10^{-5} ενώ ορισμένα είναι πολύ πτητικά (dichlorvos, mevinphos). Επίσης τόσο οι οργανοφωσφορικοί όσο και οι καρβοξυλικοί εστέρες είναι ευαίσθητοι σε υδρολυτικές συνθήκες. Σε υδατικά διαλύματα πολλά ΟΦ είναι σταθερά μεταξύ PH 1-5 ενώ γίνονται πιο ασταθή σε αλακαλικά διαλύματα. Γενικά η ταχύτητα υδρόλυσης έχει μεγάλη σημασία διότι μέσω αυτής γίνεται η αποτοξίνωση των ουσιών.

Τα εντομοκτόνα που ανήκουν στα πυρεθροειδή είναι μη διασυστηματικές λιπόφιλες ενώσεις και χαρακτηρίζονται από πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό (είναι πρακτικά αδιάλυτες). Είναι ελαφρώς ανθεκτικά σε ελαφρώς όξινα διαλύματα, ενώ παρουσιάζουν μικρή αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες και η πτητικότητά τους κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα.

Η τρίτη ομάδα ενδιαφέροντος, τα καρβαμιδικά, βρίσκονται, εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων, σε κρυσταλλική μορφή, έχουν χαμηλή πτητικότητα, χαμηλή ταχύτητα υδρόλυσης (διασπώνται αργά στα υδατικά διαλύματα) ενώ η ταχύτητα αυξάνει με την θερμοκρασία και την αλκαλικότητα του νερού. Η υπολειμματική τους δράση θεωρείται μικρή και γενικά έχουν μικρή τοξικότητα με μικρές εξαιρέσεις. (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 2008).

3.4.1 Μηχανισμοί και παράγοντες υποβάθμισης των φ.ο στα φυτικά προϊόντα.

Οι πιο σημαντικοί μηχανισμοί που μπορεί να οδηγήσουν σε μια πιθανή υποβάθμιση των υπολειμμάτων των φ.ο κατά την αποθήκευση, και άλλες μεταποιητικές διαδικασίες των φυτικών προϊόντων τόσο σε οικιακό όσο και βιομηχανικό επίπεδο περιγράφονται παρακάτω :

1 . Υποβάθμιση λόγω Διάλυσης .

Η διάλυση μιας φ.ο μπορεί να λάβει χώρα π.χ κατά τη διαδικασία πλυσίματος των Γ.Φ, την οινοποίηση σταφυλιών ή την προετοιμασία αφεψημάτων τσαγιού κ θεωρητικά σχετίζεται με την υδατοδιαλυτότητα της φ.ο . Άλλοι παράγοντες όπως ο τύπος της επεξεργασίας που εφαρμόζεται , η θερμοκρασία , η αρχική συγκέντρωση της φ.ο ο συντελεστής K_{ow} ,η ιοντική ισχύ ,το pH των υδατικών μέσων και τη φύση του προϊόντος μπορούν να επηρεάσουν περαιτέρω το μηχανισμό διάλυσης κατά την προετοιμασία και επεξεργασία ενός φυτικού προϊόντος.

2 . Υποβάθμιση λόγω θερμότητας

Συχνά ένας αριθμός γεωργικών φαρμάκων υφίσταται αποικοδόμηση , πολυμερισμό και άλλες αντιδράσεις με την επίδραση της θερμότητας . Οι αντιδράσεις προχωρούν σε μεγαλύτερο ποσοστό στην υγρή φάση και όχι στην στερεή κατάσταση .

Θερμικά ασταθείς ενώσεις (π.χ. ατραζίνη, alachlor, aldicarb, captan, δαμινοζίδιο, dimethoate, dodine, phorate, και άλλες) μπορούν να μειωθούν σημαντικά κατά τις μεταποιητικές διαδικασίες που περιλαμβάνουν στάδια θερμικής επεξεργασίας (π.χ ζεμάτισμα λαχανικών πριν την κατάψυξη, παστερίωση κατά την παραγωγή χυμών).

3.Υποβάθμιση με Υδρόλυση.

Η υδρόλυση είναι μία από τις βασικές διεργασίες διάσπασης των περισσότερων γεωργικών φαρμάκων κατά τις διάφορες διαδικασίες αποθήκευσης, προετοιμασίας και επεξεργασίας των φυτικών προϊόντων. Οι περισσότερες φ.ο μπορεί να υδρολύονται κατά τη διάρκεια διάφορων μεθόδων επεξεργασίας των Γ.Φ σε βαθμό ανάλογα με το νερό που προστίθεται (ή την αρχική υγρασία των φυτικών προϊόντων), το ΡΗ, τη θερμοκρασία και την αρχική συγκέντρωση των γεωργικών φαρμάκων .

Οι φ.ο που περιέχουν στο μόριό τους καρβαμδική ομάδα, αμίδιο, ουρία, θειοκαρβονύλιο και ιμινομάδα υδρολύονται εύκολα παρουσία ιχνοποσοτήτων οξέος και / ή βάσεως κατά τη διάρκεια των διαφόρων μεθόδων παρασκευής τροφίμων .

4.Μεταβολισμός (ενζυματική μετατροπή) ή μικροβιακή αποικοδόμηση

Ο ενζυματικός μετασχηματισμός των γεωργικών φαρμάκων είναι κυρίως το αποτέλεσμα των βιοτικών διεργασιών που προκαλούνται από τα φυτά και τους μικροοργανισμούς. Τα διασυστηματικά φυτοφάρμακα μπορεί να μεταβολιστούν περαιτέρω κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης των φρέσκων φρούτων και λαχανικών . Η μικροβιακή αποικοδόμηση είναι η αποδόμηση των γεωργικών φαρμάκων από μικροοργανισμούς .

Αυτό συμβαίνει όταν οι μύκητες, τα βακτήρια και άλλοι μικροοργανισμοί “καταναλώνουν” φυτοφάρμακα, μαζί με άλλες ουσίες, συνήθως με τη μεσολάβηση ενζύμων. Η μικροβιακή δραστηριότητα είναι συνήθως μεγαλύτερη σε θερμοκρασίες 10 - 45°C και ενισχύεται από την υγρασία , τον αέρα και το ουδέτερο pH . Έτσι, μικροβιακή υποβάθμιση μπορεί να λάβει χώρα κατά τη διάρκεια των διαδικασιών, όπου υπάρχουν αυτές οι προϋποθέσεις, όπως συμβαίνει στην για παράδειγμα κατά την αποθήκευση σιτηρών .

Άλλες διεργασίες, όπου μπορεί να συμβεί μεταβολισμός των γεωργικών φαρμάκων, είναι εκείνες που περιλαμβάνουν στάδια ζύμωσης (όπως κατά την παρασκευή ψωμιού, την παραγωγή οινόπνευματών ποτών , την παραγωγή ξιδιού κλπ).

5. Οξειδωση

Τα οργανικά υπολείμματα των γεωργικών φαρμάκων γενικά, οξειδώνονται μάλλον αργά παρουσία οξυγόνου ή αέρα κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και ο βαθμός εξαρτάται από τον τύπο της φ.ο και από τη φύση του φυτικού προϊόντος . Σε γενικές γραμμές η αποικοδόμηση γεωργικών φαρμάκων με χημική οξειδωση επηρεάζεται από όλους τους παράγοντες που επηρεάζουν και τον σχηματισμό ελεύθερων ριζών ·OH . Η έκθεση τροφίμων στον αέρα, σε υψηλές θερμοκρασίες αποθήκευσης, σε υπερϊώδη ακτινοβολία και η παρουσία των προ -οξειδωτικών ενώσεων, είναι διάφοροι παράγοντες

που μπορούν να επιταχύνουν τη διαδικασία οξείδωσης των υπολειμμάτων φ.ο και κατά συνέπεια να επιταχύνουν τον ρυθμό υποβάθμισής τους στα φυτικά προϊόντα , όπου αυτά βρίσκονται.

Η χημική οξείδωση ως μηχανισμός αποδόμησης πολλών φ.ο λαμβάνει χώρα συνήθως κατά τη μακροχρόνια αποθήκευση σε μέτρια υψηλές θερμοκρασίες, κατά τη διάρκεια της πλύσης των νωπών προϊόντων με οξειδωτικούς παράγοντες όπως π.χ το όζον και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (ή συνδυασμός αυτών), την έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία και την παρουσία προ- οξειδωτικών ενώσεων. Όλα τα παραπάνω αποτελούν τους παράγοντες που μπορούν να ενισχύσουν τη διαδικασία οξείδωσης των φ.ο.

6. Διείσδυση

Η διείσδυση είναι η πιο κοινή φυσικοχημική διαδικασία που μπορεί να λάβει χώρα στην επιφάνεια του φυτικού προϊόντος από τη στιγμή της εφαρμογής μιας φ.ο έως το τέλος της αποθήκευσής του. Ο βαθμός διείσδυσης ενός υπολείμματος φυτοφαρμάκου σε ένα φυτικό προϊόν επηρεάζει σημαντικά την τύχη του κατά την αποθήκευση RAC , το πλύσιμο , το ξεφλούδισμα, και την ξήρανση .

Οι κύριοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τη ικανότητα διείσδυσης μιας φ.ο είναι τα φ/χ χαρακτηριστικά του φυτοφαρμάκου (η Kow , το μοριακό βάρος, ο τρόπος δράσης του και ο τρόπος εφαρμογής του) σε σχέση πάντα με τα ιδιαίτερα φυσιολογικά χαρακτηριστικά του καρπού.

Η αρχική συγκέντρωση των υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στο νωπό Γ.Φ και η μετέπειτα θερμοκρασία επεξεργασίας κατά τα στάδια μιας μεταποιητικής διεργασίας θα μπορούσαν να επηρεάσουν σημαντικά τον βαθμό διείσδυσης .

7. Αυτοαποικοδόμηση

Όλα τα φυτοφάρμακα είναι επιρρεπή στην φωτοδιάσπαση σε κάποιο βαθμό. Η ένταση και το φάσμα του ηλιακού φωτός, η διάρκεια της έκθεσης και οι ιδιότητες της φ.ο επηρεάζουν τον ρυθμό των φωτοαποικοδόμησής τους .

Μετά τη συγκομιδή, η φωτοαποικοδόμηση δεν αναστέλλεται με αποτέλεσμα υπολείμματα φ.ο να παραμένουν τόσο κατά την αποθήκευση όσο και μετά από τις διαδικασίες μεταποίησης των αγροτικών προϊόντων . Ωστόσο, σημαντική υποβάθμιση υπολειμμάτων φ.ο μέσω της φωτοδιάσπασης μπορεί να συμβεί κατά τη διάρκεια διαφόρων επεξεργασιών κατά την μεταποίηση των τροφίμων , όπως η διαδικασία φυσικής ξήρανσης στον ήλιο φρούτων (π.χ παραγωγή σταφίδας με φυσική αποξήρανση) ή/και λαχανικών ή κατά την εφαρμογή ακτινοβολιών ιονισμού ως μέθοδο επεξεργασίας και μετα-συλλεκτικής συντήρησης πολλών φυτικών προϊόντων (σιτηρών , όσπριων , βολβωδών λαχανικών και φρούτων) (Μπλούκας, 2004).

8 . Συγκέντρωση των υπολειμμάτων στο τελικό προϊόν σε σχέση με την α΄ ύλη μπορεί οφείλεται σε αλλαγή (αυξομείωση) του βάρους.

Τυπικά παραδείγματα αυτού του είδους των αλλαγών είναι: (i) κατά την συνεχιζόμενη μετασυλλεκτική ανάπτυξη του Γ.Φ , αυτό μπορεί να συμβεί όταν π.χ ανώριμοι νωποί καρποί φρούτων μετά την συλλογή τους αποθηκεύονται, ενώ συνεχίζεται η ανάπτυξη τους. Για τον λόγο αυτό συνεπεία της αύξησης του βάρους τους, εμφανίζεται χαμηλότερη η συγκέντρωση των φ.ο στα αποθηκευμένα φυτικά προϊόντα , και (ii) την απώλεια νερού κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, μαγειρέματος ή / και ξήρανσης ορισμένων Γ.Φ πράγμα που συνήθως οδηγεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις . Ένας διαχωρισμός φάσης κατά την επεξεργασία των τροφίμων μπορεί επίσης να οδηγήσει σε μια αλλαγή της συγκέντρωσης μια φ.ο σε βαθμό ανάλογο με τον συντελεστή κατανομής της στο βρώσιμο τμήμα του Γ.Φ και την μάζα της διαχωρισμένης φάσης στο τελικό προϊόν. Ένα τυπικό παράδειγμα αυτού του τύπου αλλαγής είναι η συγκέντρωση των λιποδιαλυτών φ.ο στο λάδι και η αντίστοιχη εξάλειψη των υδατοδιαλυτών φ.ο στο ανεπεξέργαστο τμήμα κατά την ελαιοποίηση καρπών ελιάς.

9. Εξάτμιση και συν-απόσταξη .

Μη συστηματικές φ.ο με σχετική υψηλή τάση ατμών και χαμηλή K_{ow} μπορεί να μειωθούν σημαντικά μέσω της πτητικοποίησης τους, κατά την αποθήκευση των νωπών φυτικών προϊόντων ή μετά από μεταποιητικές διαδικασίες οι οποίες περιλαμβάνουν στάδια θερμικής επεξεργασίας .

Κατά την αποθήκευση δε ,όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία , τόσο μεγαλύτερες είναι η απώλειες της φ.ο, ενώ η υψηλή υγρασία του αέρα εμποδίζει την διαδικασία πτητικοποίησης και ο ρυθμός υποβάθμισης της φ.ο μειώνεται.

Η περιεκτικότητα σε νερό του προϊόντος επίσης, μπορεί να θεωρηθεί ένας καθοριστικός παράγοντας στην τύχη των φ.ο.

3.5 Αποτελέσματα ερευνητικών εργασιών που έχουν αποτιμήσει την επίδραση διάφορων επεξεργασιών στην συγκέντρωση φ.ο σε τρόφιμα φυτικής προέλευσης.

Όταν οι φ.ο εφαρμόζονται ακολουθώντας τους κανόνες Ορθής Γεωργικής Πρακτικής (ΟΓΠ), κατά κανόνα τα MRLs δεν υπερβαίνονται, αλλά η μη ορθή εφαρμογή, ενδεχομένως αφήνει στα αγροτικά προϊόντα υπολείμματα που μπορεί να αποτελέσουν σημαντικό κίνδυνο για την υγεία των καταναλωτών.

Η παρουσία των υπολειμμάτων φ.ο στα φρούτα κ στα λαχανικά αποτελεί σημαντική διατροφική πηγή για τον άνθρωπο είτε άμεσα με την κατανάλωση των νωπών φυτικών καρπών και των μεταποιημένων φυτικών προϊόντων, είτε έμμεσα μέσω της κατανάλωσης ζωικών προϊόντων που προέρχονται από ζώα που έχουν τραφεί με ζωοτροφές οι οποίες είναι επιμολυσμένες με υπολείμματα φ.ο.

Ειδικά σε αναπτυσσόμενες χώρες, λόγω έλλειψης οργανωμένων μηχανισμών ελέγχου αλλά και λόγω άγνοιας και ελλιπούς ενημέρωσης των αγροτών, το πρόβλημα μεγεθύνεται (Hamilton & Crossley, 2004).

Τα υπολείμματα των φ.ο στα τρόφιμα επηρεάζονται από ένα πλήθος παραγόντων, ώστε οι επιθυμητή μείωση τους να ποικίλει σημαντικά, ανάλογα με το είδος της επεξεργασίας που εφαρμόζεται στο νωπό προϊόν, τις φυσικοχημικές ιδιότητες της δραστικής ουσίας του Γ.Φ καθώς και από τα χαρακτηριστικά του ίδιου του προϊόντος. Υπάρχουν γενικά πολλά στοιχεία που αποδεικνύουν ότι μεταχειρίσεις των νωπών οπωροκηπευτικών όπως το πλύσιμο, το ξεφλούδισμα και το μαγείρεμα, οδηγούν σε σημαντική μείωση τα τυχόν υπολείμματα σχεδόν των περισσότερων φ.ο.

Παρακάτω, στα πλαίσια της βιβλιογραφικής ανασκόπησης, παρουσιάζονται τα σημαντικότερα στοιχεία δημοσιευμένων μελετών που έχουν ασχοληθεί με την μελέτη της επίδρασης μεθόδων οικιακής προετοιμασίας και επεξεργασίας, κυρίως φρούτων και λαχανικών.

Το 2012, οι Liang et al δημοσίευσαν μια μελέτη, με σκοπό την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας του πλυσίματος σε δείγματα αγγουριών στα οποία είχαν εφαρμοσθεί πέντε οργανοφωσφορικές φ.ο (trichlorfon, dimethoate, dichlorvos, fenitrothion και chlorpyrifos).

Κατά την πειραματική διαδικασία μελετήθηκε η επίδραση τριών μη τοξικών υδατικών διαλυμάτων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, στα επίπεδα των προαναφερθέντων οργανοφωσφορικών φ.ο σε συνδυασμό και με τον χρόνο πλύσης.

Πιο συγκεκριμένα, τα υδατικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν γι' αυτόν το σκοπό ήταν : (α) Na_2CO_3 , 5% & 2% (β) CH_3COOH 2% & 5% (γ) NaHCO_3 2% & 5% (δ) NaCl 5% & 2 % και τα δείγματα αγγουριού εμβαπτίστηκαν για 5, 10 και 15' στα αντίστοιχα διαλύματα. Η αποτελεσματικότητά τους ταυτόχρονα συγκρίθηκε και με αυτήν του πόσιμου νερού για τα ίδια χρονικά διαστήματα.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων στην συγκεκριμένη μελέτη έδειξε μείωση στη συγκέντρωση των υπό μελέτη φ.ο μετά την εφαρμογή των διαδικασιών πλύσης σε διαφορετικούς βαθμούς που κυμανθήκαν από 31 % έως 98,8 %. Το υδατικό διάλυμα Na_2CO_3 5%, αποδείχθηκε πιο αποτελεσματικό στην μείωση των dichlorvos & chlorpyrifos.

Σημαντικό στοιχείο της μελέτης αυτής, αποτελεί επίσης το ότι, η χρήση πόσιμου νερού ως μέσο για την πλύση των αγγουριών, προκάλεσε μείωση όλων των οργανοφωσφορικών φ.ο που μελετήθηκαν, η οποία κυμάνθηκε από 26,6 % (για το fenitrothion) έως 62,9 (για το chlorpyrifos) και τα ποσοστά μείωσης ήταν άμεση συνάρτηση του χρόνου πλύσης (έβαιναν αυξανόμενα με την αύξηση του χρόνου πλύσης).

Επίσης, χαρακτηριστικό είναι και το γεγονός ότι ενώ το ποσοστά μείωσης για τα trichlorfon, dimethoate, dichlorvos, fenitrothion σχεδόν διπλασιάστηκαν (ή και τριπλασιάστηκαν στην περίπτωση του dichlorvos) με την αύξηση του χρόνου πλύσης με πόσιμο νερό, για το chlorpyrifos παρατηρήθηκε σχετικά μικρή επίδραση του χρόνου πλύσης. Τα ποσοστά μείωσης ήταν 53 % , 59% και 63% για τα χρονικά διαστήματα 5 , 10 και 20 λεπτών αντίστοιχα. Σε ότι αφορά τις φ.ο dichlorvos & chlorpyrifos, γενικά

θεωρείται πως έχει διερευνηθεί αρκετά η συμπεριφορά τους σε πειραματικές διαδικασίες πλύσης.

Οι υπόλοιπες τρεις όμως, σύμφωνα με τους συγγραφείς της εργασίας, μέχρι τότε σπανίως είχαν μελετηθεί. Κάτι που επίσης, είχε σπανίως μελετηθεί και αποτέλεσε αντικείμενο της εργασίας των Liang et al, ήταν η χρήση συσκευών υπερήχων στο πλύσιμο λαχανικών και η επίδρασή τους στην συμπεριφορά των φ.ο.

Ο καθαρισμός με λουτρό υπερήχων (με την χρήση αντίστοιχης συσκευής) περιλαμβάνει τη χρήση υψηλής συχνότητας ηχητικών κυμάτων (πάνω από το ανώτερο όριο της ανθρώπινης ακοής ή περίπου 18 kHz) και γενικά χρησιμοποιείται για την αφαίρεση μιας ευρείας γκάμας χημικών ρυπογόνων ουσιών από εξαρτήματα βιομηχανικού εξοπλισμού και καθαρισμό μικροεργαλείων (π.χ πριν την διαδικασία αποστείρωσης χειρουργικών ή οδοντιατρικών εργαλείων) . Οι ρυπογόνες ουσίες μπορεί να είναι ενδεικτικά, βρωμιά, λάδια, γράσα, λειαντικά και στιλβωτικά μέσα, βαφές και ουσίες αποχύτευσης. Τα υλικά που μπορεί να καθαριστούν περιλαμβάνουν μέταλλα, γυαλί, κεραμικά κ.α. Η διέγερση με υπέρηχους μπορεί να χρησιμοποιηθεί με πολλά καθαριστικά μέσα σε υδατικό διάλυμα.

Σε αυτήν την εργασία λοιπόν μελετήθηκε (παράλληλα με τις υπόλοιπες διαδικασίες πλύσης με μη τοξικά υδατικά δ/τα) και η επίδραση των υπερήχων κατά την πλύση δειγμάτων αγγουριών στις πέντε προαναφερθείσες οργανοφωσφορικές ουσίες. Τα αποτελέσματα από την πειραματική διαδικασία παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 3-1: Αποτελέσματα επίδρασης υπερήχων ως προς την μείωση των πέντε φ.ο κατά την πλύση αγγουριών σε συνάρτηση και με τον χρόνο. (Πηγή: Liang et al., 2012).

Φ.Ο	ΧΡΟΝΟΣ		
	5 min	10 min	20 min
	% Μείωση	% Μείωση	% Μείωση
Trichlorfon	36,6	61,0	82,9
Dimethoate	43,5	17,8	52,2
Dichlorvos	16,7	21,4	49,8
Fenitrothion	73,3	77,8	84,4
Chlorpyrifos	53,1	59,3	63,0

Κατά την σύγκριση των αποτελεσμάτων από την χρήση υπερήχων, με τις υπόλοιπες διαδικασίες πλύσης, προέκυψε ότι, τα ποσοστά μείωσης για τις φ.ο dichlorvos και chlorpyrifos συγκρινόμενα με το πλύσιμο σε πόσιμο νερό για τον ίδιο χρόνο δεν είχαν κάποια σημαντική διαφοροποίηση. Σε παρόμοιες εργασίες των, Zahair 2001, Radwan et al., 2005 & Kaushik, 2009, είχαν εξαχθεί αντίστοιχα συμπεράσματα σε ότι αφορά την υψηλή αποτελεσματικότητα των αλκαλικών, ουδέτερων και όξινων υδατικών διαλυμάτων ως προς την μείωση άλλων οργανοφωσφορικών ουσιών που μελετήθηκαν (σε σχέση πάντα με το πόσιμο νερό) και σε σύγκριση με τις οργανοχλωριωμένες φ.ο , οι οποίες έδειξαν μεγαλύτερη αντίσταση.

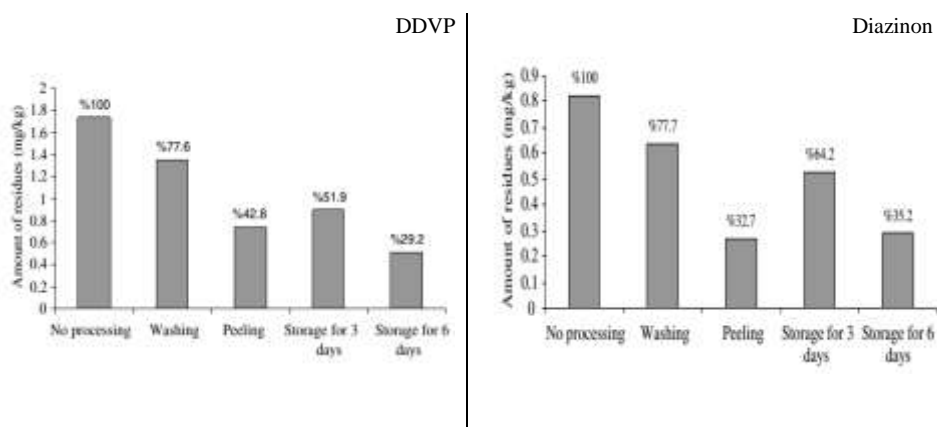
Η εργασία των Cengiz et al., το 2006, είχε ως αντικείμενο την μελέτη της συμπεριφοράς, δύο ευρέως χρησιμοποιούμενων οργανοφωσφορικών φ.ο, του Dichlorvos (DDVP) και του diazinon, σε δείγματα αγγουριών που καλλιεργήθηκαν σε πειραματικό θερμοκήπιο. Κατά το πείραμα αυτό, η εφαρμογή των φ.ο έγινε στο θερμοκήπιο και κατόπιν μελετήθηκε η συμπεριφορά των συγκεκριμένων φ.ο (α) 4 ώρες και 4 ημέρες μετά την εφαρμογή, (β) μετά την εφαρμογή διαφόρων κοινών μεθόδων οικιακής προετοιμασίας όπως πλύσιμο με πόσιμο τρεχούμενο νερό και αποφλοιώση και (γ) μετά την διατήρηση των καρπών, υπό ψύξη (+4° C) για 3 και 6 ημέρες.

Τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας κατέδειξαν σημαντική επίδραση των διαδικασιών πλύσης, αποφλοιώσης και διατήρησης υπό ψύξη, ως προς την μείωση και των δύο φ.ο (DDVP & diazinon) στα δείγματα που συλλέχθηκαν 4 ημέρες μετά την εφαρμογή, σε σύγκριση με αυτά που συλλέχθηκαν 4 ώρες μετά την εφαρμογή. Όλες οι μέθοδοι αποδείχθηκαν πιο αποτελεσματικές όταν εφαρμόστηκαν στα δείγματα με το μεγαλύτερο προ-συλλεκτικό διάστημα (PHI , Pre-harvest Interval) (4 μέρες) αφού η συγκέντρωση των φ.ο είχε ήδη μειωθεί σημαντικά.

Στα δύο διαγράμματα που ακολουθούν (Σχ. 1) αποτυπώνεται η ποσοστιαία μείωση των δύο υπό μελέτη φ.ο μετά την εφαρμογή των διαδικασιών πλύσης , αποφλοιώσης και διατήρησης (αποθήκευσης) υπό ψύξη για 3 και 6 ημέρες. Τα ποσοστά που εμφανίζονται στις στήλες είναι τα ποσοστά που παρέμειναν στα δείγματα μετά την εφαρμογή των διαδικασιών. Σε κάθε περίπτωση διαφαίνεται ότι, κατά την συντήρηση των καρπών σε ψύξη για 6 ημέρες οι φ.ο μειώθηκαν σημαντικά, κατά 79,8% και 65,8 % για το DDVP και το diazinon αντιστοίχα. Το ίδιο αποτέλεσμα φέρεται να επιτεύχθηκε και κατά την αποφλοιώση , ενώ το πλύσιμο με πόσιμο νερό είχε την μικρότερη επίδραση με μόλις 23,4 % μείωση και για τις δύο φ.ο

Τα σχετικά χαμηλά ποσοστά απομείωσης του DDVP με την χρήση πόσιμου νερού ως μέσο εκπλύσης, αποδίδεται κυρίως στον απολικό χαρακτήρα του και την χαμηλή υδατοδιαλυτότητα του μορίου του. Γενικά, φ.ο με παρόμοια χαρακτηριστικά είναι δύσκολο να απομακρυνθούν μόνο με πλύσιμο με πόσιμο νερό διότι έχουν επιπλέον την ικανότητα να διεισδύουν στο κηρώδες υπόστρωμα του καρπού. Η αποφλοιώση όμως, ως αποδείχθηκε και από την συγκεκριμένη εργασία, οδηγεί σε σημαντική μείωση (>55%), αφού απομακρύνεται κατ' αυτόν τον τρόπο, μαζί με τον φλοιό και το κηρώδες υπόστρωμα.

Σχήμα 3-1: Μέση ποσοστιαία μείωση των φ.ο DDVP & diazinon μετά την εφαρμογή των αντιστοιχων μεθόδων επεξεργασίας, σε δείγματα αγγουριών. (Πηγή:Cengiz et al 2006).



Παρόμοια συμπεριφορά αποδείχθηκε να έχει και το diazinon καθώς αυτό χαρακτηρίζεται από χαμηλή ταχύτητα υδρόλυσης κι έτσι το νερό δεν δρα αποτελεσματικά στην μείωση των επιπέδων του στους καρπούς των σπυρολαχανικών.

Ο προσδιορισμός των συντελεστών επεξεργασίας (ΣΕ), (Processing Factors, PF) τριών φ.ο σε κολοκυθάκια, ήταν το αντικείμενο της ερευνητικής εργασίας των Aguilera et al που δημοσιεύτηκε το 2012. Ο πειραματικός προσδιορισμός των ΣΕ αφορούσε συγκεκριμένα τις εξής διαδικασίες προετοιμασίας και θερμικής επεξεργασίας (μεταχειρίσεις) των δειγμάτων κολοκυθιών: (α) πλύση με πόσιμο τρεχούμενο νερό, 20° C (β) αποφλοίωση και (γ) θερμική επεξεργασία με βρασμό στους 100° C για 30 λεπτά.

Πίνακας 3-2. Υπολογισμένοι μέσοι συντελεστές επεξεργασίας για τις τρεις υπό μελέτη φ.ο, azoxystrobin, acrinathrin & kresoxim methyl. (Πηγή: Aguilera et al., 2012).

Επεξεργασία	ΜΟ υπολογισμένων συντελεστών επεξεργασίας ± SD		
	Azoxystrobin	Acrinathrin	Kresoxim methyl
Πλύσιμο	0,2±0,1	0,3± 0,1	0,0 ±0,0
Αποφλοίωση	0,1± 0,1	0,0±0,0	0,0 ±0,1
Μαγείρεμα	1,4±0,5	0,9± 0,2	1,1 ±0,2

Όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα , τόσο για το πλύσιμο όσο και για την αποφλοίωση, οι μέσοι συντελεστές επεξεργασίας που υπολογίστηκαν είναι πολύ κοντά στο μηδέν, σχεδόν για όλες της φ.ο που μελετήθηκαν.

Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι έχουμε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των φ.ο μετά την εφαρμογή των συγκεκριμένων μεθόδων επεξεργασίας που κυμάνθηκε από 70% για το acrinathrin, μετά από το πλύσιμο έως και 100% για το kresoxim methyl (δηλ. πλήρη απομάκρυνση) μετά την αποφλοίωση, η οποία φαίνεται να έχει μεγάλη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση και των τριών υπό μελέτη φ.ο .

Αν και οι τρεις φ.ο ουσίες χαρακτηρίζονται από χαμηλές τιμές υδατοδιαλυτότητας, 6,7 mg/l, 0,0022 mg/l και 2,0 mg/l για azoxystrobin, acrinathrin, kresoxim methyl

αντίστοιχα, που σημαίνει ότι θα έπρεπε να δείξουν μια σχετική αντίσταση κατά το πλύσιμο με το νερό, ωστόσο, ως συνάγεται και από τα αποτελέσματα, δεν παρατηρήθηκε κάτι τέτοιο. Ίσως, καθοριστικό ρόλο να έπαιξε το ότι το πλύσιμο έγινε κάτω από τρεχούμενο νερό και με επιμελές τρίψιμο της επιφάνειας των καρπών, όπως αναφέρεται.

Σε ότι αφορά τώρα τα αποτελέσματα που λήφθηκαν κατά την διαδικασία της αποφλοιώσης, προφανώς η σχεδόν πλήρης απομάκρυνση των acrinathrin και kresoxim methyl ($\Sigma E=0,0$) να οφείλεται στην μη διασυστηματική δράση τους και στην χαμηλή διεισδυτικότητα προς το βρώσιμο μέρος του καρπού. Και οι δυο αυτές φ.ο δηλ. παρέμειναν στην επιφάνεια του φλοιού του προϊόντος κι έτσι απομακρυνθήκαν εύκολα και πλήρως. Η azoxystrobin όμως, που έχει διασυστηματική δράση και καλύτερη διεισδυτικότητα κανονικά δεν θα μπορούσε να απομακρυνθεί πλήρως .

Παρόλα αυτά, η μικρή συγκέντρωση που μετρήθηκε για την azoxystrobin (περίπου 10% της αρχικής) μετά την αποφλοιώση, στο βρώσιμο μέρος που αναλύθηκε, κατά τους ερευνητές, πιθανώς να αποδίδεται σε επιμόλυνση κατά την μεταχείριση των δειγμάτων και όχι στην ικανότητα διείσδυσης της εν λόγω φ.ο .

Σε άλλες παρόμοιες εργασίες έχουν αναφερθεί συγκλίνοντα αποτελέσματα όπως για παράδειγμα στην εργασία των Lentza et al., 2006, για την azoxystrobin κατά το πλύσιμο σταφυλιών όπου παρατηρήθηκε μείωση >75% .

Σε άλλες όμως, ο ΣΕ κατά το πλύσιμο βρέθηκε κοντά στο 1 (που σημαίνει ελάχιστη η καθόλου μείωση), αναφέρθηκαν για τις φ.ο pyridaben και tralomethrin σε πιπεριές και ντομάτες, και για pyrifenox σε ντομάτες (Boulaid et al., 2005, Valverde et al., 2002).

Τέλος, ίσως το πιο σημαντικό εύρημα που καταγράφηκε σε αυτήν την εργασία ήταν ότι κατά την επεξεργασία του μαγειρέματος ο συντελεστής μεταφοράς βρέθηκε > 1 για την azoxystrobin ($\Sigma E=1,4\pm 0,5$), με βάση και το υπολογιζόμενο ποσοστό αφυδάτωσης που ανήλθε στο $35\% \pm 7$ (για $n=22$), θεωρήθηκε ότι δεν υπήρξε σημαντική μείωση και επίσης, ότι η ουσία αυτή συμπυκνώθηκε στο μαγειρεμένο προϊόν λόγω απώλειας νερού (λόγω εξάτμισης).

Σε ότι αφορά τις άλλες δύο ουσίες το ποσοστό μείωσης υπολογίσθηκε στο 30% με 40%, με τους ΣΕ και σε αυτές τις περιπτώσεις να είναι 1,1 και 0,9 για acrinathrin, kresoxim methyl, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της εργασίας που αφορούν στον υπολογισμό των παραγόντων διακύμανσης (Variability Factors), κυμάνθηκαν από 1,3 έως 2,4 και θεωρήθηκαν χαμηλότερα από αυτά που έχουν προταθεί από τον WHO το 1997 για το συγκεκριμένο προϊόν, που είχε ληφθεί ως τιμή αναφοράς στην διεξαγωγή διατροφικών μελετών και για την αξιολόγηση του επιπέδου έκθεσης των καταναλωτών.

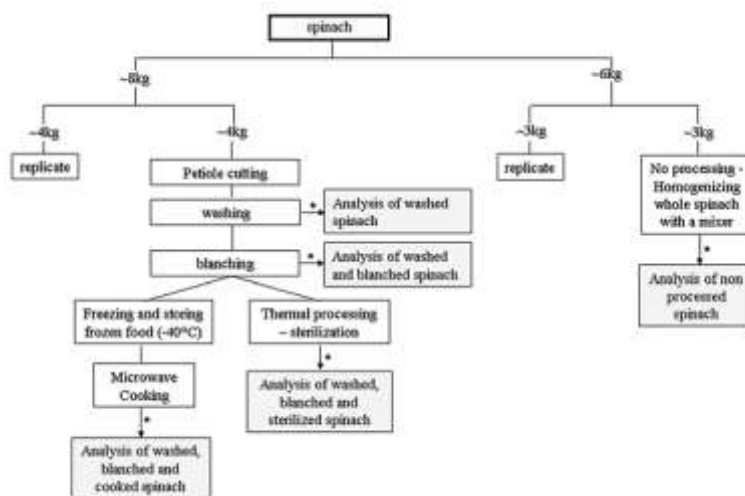
Η Ευρωπαϊκή αρχή για την ασφάλεια των τροφίμων το 2005, μετά από ανασκόπηση αρκετών μελετών υπολογισμού των παραγόντων διακύμανσης, εξήγαγε ένα μέσο όρο 2,8. Προηγούμενες μελέτες όμως και άλλων ερευνητών πάνω στο ίδιο θέμα δηλαδή του υπολογισμού των παραγόντων διακύμανσης για διάφορες φ.ο και προϊόντα, όπως πορτοκάλια (Lentza-Rizos & Tsioumplekou, 2001), πατάτες (Lentza-Rizos & Balokas, 2001) και ντομάτες (Boulaid et al., 2005) παρουσίασαν σχεδόν ταυτόσημα αποτελέσματα με την εργασία των Aguilera et al., 2012.

Το σπανάκι, ένα χαμηλής πύας, φυλλώδες λαχανικό, αποτελεί υψηλής διατροφικής αξίας φυτικό προϊόν και διατίθεται στην κατανάλωση κυρίως φρέσκο αλλά και μεταποιημένο (κατεψυγμένο, αφυδατωμένο, κονσερβοποιημένο κλπ). Σε οικιακό επίπεδο το σπανάκι καταναλώνεται ωμό (σε φρέσκιες σαλάτες) αλλά κυρίως μαγειρεμένο, συνήθως με βρασμό σε νερό. (<http://el.wikipedia.org/wiki/Σπανάκι>)..

Στην βιομηχανία παραγωγής κατεψυγμένων, αφυδατωμένων και κονσερβοποιημένων λαχανικών το σπανάκι -όπως και πολλά άλλα λαχανικά- πριν την κυρίως επεξεργασία τους, συνήθως, περνούν από το στάδιο της λεύκανσης (ζεμάτισμα) (blanching), η οποία συνίσταται στην γρήγορη θέρμανση του προϊόντος σε ορισμένη θερμοκρασία, συνήθως μεταξύ 70°-100° C και στην συνέχεια γρήγορη ψύξη ή προώθηση του προϊόντος για παραπέρα επεξεργασία. Η λεύκανση δεν αποτελεί μέθοδο συντήρησης αλλά αποβλέπει στην καταστροφή των ενδογενών ενζύμων, ώστε να αποφευχθούν μεταβολές στο χρώμα, το άρωμα την υφή και την θρεπτική αξία των προϊόντων στην διάρκεια της συντήρησης (Μπλούκας, 2006).

Στην εργασία των Auore et al το 2012, πέντε φ.ο (τα μυκητοκτόνα boscalid, mancozeb, iprodione και propanoicarb και το εντομοκτόνο deltamethrin) εφαρμόστηκαν σε πειραματικές θερμοκηπιακές καλλιέργειες και σε 2 διαφορετικές ποικιλίες (Cezanne & SP-916) από σπανάκι και διερευνήθηκε η επίδραση του ζεματίσματος (με προσομοίωση των βιομηχανικών διαδικασιών στο εργαστήριο) και άλλων μεθόδων βιομηχανικής και οικιακής πρακτικής όπως το πλύσιμο, το μαγείρεμα σε φούρνο μικροκυμάτων και η αποστείρωση. Στην μελέτη υπολογίστηκαν οι συντελεστές επεξεργασίας για κάθε μια εφαρμοζόμενη μέθοδο ξεχωριστά καθώς και για συνδυασμούς επεξεργασιών (Πίνακας 3-3), ενώ παράλληλα διερευνήθηκε και η πιθανότητα σχηματισμού δευτερογενών προϊόντων όπως το 3,5-Dichloroaniline και η ethylenouria, ως αποτέλεσμα διάσπασης των iprodione και mancozeb αντίστοιχα, τα οποία που παρουσιάζουν μεγαλύτερη τοξικότητα από τις αρχικές (μητρικές) ουσίες. Η διερεύνηση των παραγόντων που επηρεάζουν (και με ποιον τρόπο), τον σχηματισμό τέτοιων ουσιών κατά τις συγκεκριμένες μεθόδους επεξεργασίας, θεωρείται μείζονος σημασίας.

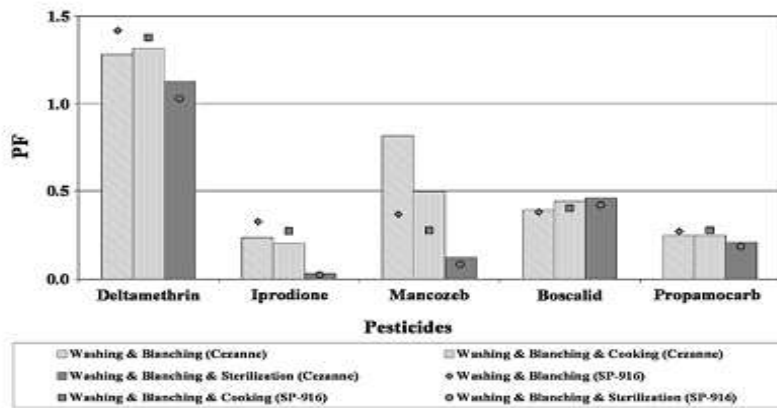
Εξάλλου, είναι γνωστό ότι κατά τις μεταποιητικές διαδικασίες (οι οποίες περιλαμβάνουν στάδια θερμικής επεξεργασίας) φυτικών προϊόντων είναι δυνατόν, να σχηματισθούν προϊόντα διάσπασης με πολύ μεγάλη τοξικότητα, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του EBDC το οποίο είναι ένα μέτριας τοξικότητας μυκητοκτόνο, αλλά μπορεί να διασπασθεί προς αιθυλενουρία (ETU) η οποία έχει πολύ μεγαλύτερη τοξικότητα σε σύγκριση με την μητρική ουσία. (Kontou et al., 2001).



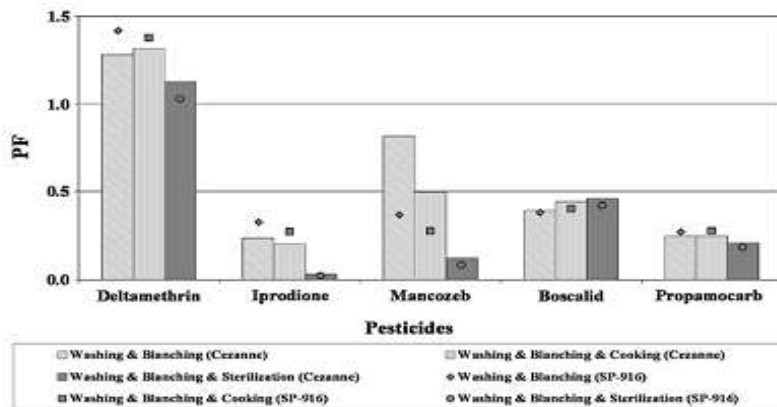
Σχήμα 3-2: Διάγραμμα ροής που ακολουθήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία των Aurore et al., 2012. (Πηγή: Aurore et al., 2012).

Πίνακας 3-3: Μέσοι όροι συντελεστών επεξεργασίας (\pm SD, n=2) που υπολογίστηκαν για συνδυασμούς επεξεργασιών. (Πηγή: Aurore et al., 2012).

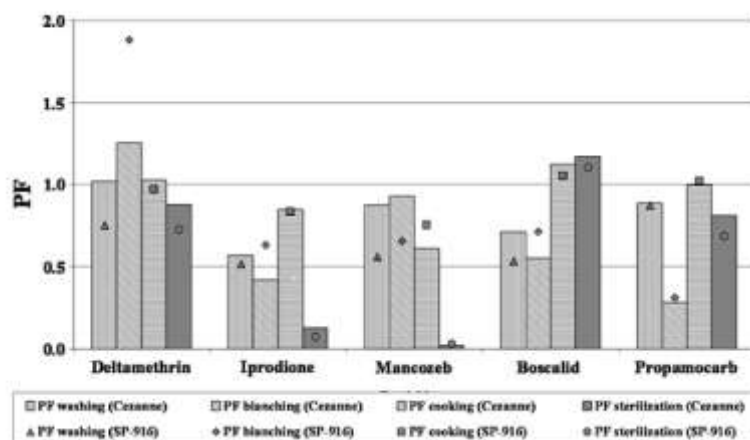
Pesticides	PF washing (\pm SD)		PF washing and blanching (\pm SD)		PF washing, blanching and microwaves cooking (\pm SD)		PF washing, blanching and sterilization (\pm SD)	
	Cezanne	SP-916	Cezanne	SP-916	Cezanne	SP-916	Cezanne	SP-916
Boscalid	0.78 (\pm 0.11)	0.68 (\pm 0.09)	0.39 (\pm 0.03)	0.38 (\pm 0.04)	0.44 (\pm 0.02)	0.40 (\pm 0.03)	0.46 (\pm 0.02)	0.42 (\pm 0.02)
Deltamethrin	1.02 (\pm 0.19)	0.75 (\pm 0.03)	1.28 (\pm 0.13)	1.41 (\pm 0.15)	1.31 (\pm 0.02)	1.38 (\pm 0.10)	1.12 (\pm 0.14)	1.03 (\pm 0.15)
Iprodione	0.57 (\pm 0.13)	0.52 (\pm 0.09)	0.24 (\pm 0.05)	0.33 (\pm 0.01)	0.20 (\pm 0.01)	0.27 (\pm 0.04)	0.03 (\pm 0.00)	0.02 (\pm 0.00)
Mancozeb	0.88 (\pm 0.32)	0.56 (\pm 0.09)	0.81 (\pm 0.20)	0.37 (\pm 0.02)	0.50 (\pm 0.07)	0.28 (\pm 0.04)	0.12 (\pm 0.01)	0.08 (\pm 0.00)
Propamocarb	0.84 (\pm 0.16)	0.87 (\pm 0.11)	0.25 (\pm 0.04)	0.27 (\pm 0.04)	0.25 (\pm 0.04)	0.28 (\pm 0.03)	0.21 (\pm 0.03)	0.19 (\pm 0.03)



Σχήμα 3-3: Διαγραμματική απεικόνιση συντελεστών επεξεργασίας που υπολογίσθηκαν για κάθε συνδυασμό επεξεργασιών που μελετήθηκε (Πηγή: Aurore et al., 2012).



Σχήμα 3-3: Διαγραμματική απεικόνιση συντελεστών επεξεργασίας που υπολογίσθηκαν για κάθε συνδυασμό επεξεργασιών που μελετήθηκε (Πηγή: Aurore et al., 2012).



Σχήμα 3-4: Συντελεστές επεξεργασίας που υπολογίσθηκαν για κάθε ξεχωριστή μέθοδο επεξεργασίας που μελετήθηκε (Πηγή: Auore et al., 2012).

Με βάση λοιπόν την σύγκριση των υπολογισθέντων συντελεστών επεξεργασίας, εξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα: Σε ότι αφορά την μέθοδο λεύκανσης αποδείχθηκε η πιο αποτελεσματική στην μείωση των boscalid, mancozeb, iprodione και propamocarb ενώ το deltamethrin ως ισχυρά λιπόφιλο δεν παρουσίασε μείωση ($SE > 1$). Το propamocarb εμφανίστηκε να έχει την μεγαλύτερη μείωση ($\approx 70\%$) σε σχέση με υπόλοιπα τέσσερα και αυτή η συμπεριφορά συνδέεται με τον ισχυρό πολικό χαρακτήρα του και τον μικρό συντελεστή Kow (δηλ έχει μεγάλη υδατοδιαλυτότητα).

Η συμπεριφορά του iprodione, το οποίο παρουσίασε μείωση έως και 58% στην Cezanne και έως 37% στην SP-916, αποδίδεται στην υδρόλυση της ουσίας η οποία γενικά επηρεάζεται από τις υψηλές θερμοκρασίες και που συνήθως επικρατούν κατά το ζεμάτισμα. Επίσης, δεν βρέθηκαν ανιχνεύσιμες ποσότητες αιθυλενουρίας, ενώ το 3,5-Dichloroaniline βρέθηκε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση συγκριτικά με την συγκέντρωση που μετρήθηκε μετά την διαδικασία του πλυσίματος, πιθανότατα λόγω της επίδρασης των υψηλών θερμοκρασιών κατά το ζεμάτισμα (Walz-Tylla, 2004).

Το μαγείρεμα σε φούρνο μικροκυμάτων, το οποίο αποτελεί συνήθης πρακτική οικιακής παρασκευής, δεν φάνηκε να έχει σημαντική επίδραση στην μείωση των υπό μελέτη φ.ο, με την μεγαλύτερη μείωση να εμφανίζει το mancozeb (έως 35% στην cezanne). Το Boscalid το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλό συντελεστή κατανομής οκτανόλης /νερού (Kow) ο συντελεστής επεξεργασίας υπολογίσθηκε > 1 όπως και για το Deltamethrin

Σε ότι αφορά τα προϊόντα διάσπασης ETU & 3,5-Dichloroaniline, για το μεν πρώτο αναφέρθηκε παρουσία σε μικρή ποσότητα στα δείγματα μετά την επεξεργασία, για το δε δεύτερο, αναφέρθηκε επίσης ο σχηματισμός μικρής ποσότητας, χωρίς όμως να αντισταθμίζεται πλήρως από την απουσία του iprodione.

Κατ' αυτήν την μέθοδο μαγειρέματος γενικά, η μείωση των φ.ο επιτυγχάνεται μέσω των φ/χ διαδικασιών της εξάτμισης (πτητικοποίησης), της υδρόλυσης και της θερμικής διάσπασης . (Keikotlhaile et al., 2010). Κατά την πειραματική διαδικασία τα δείγματα από σπανάκι πριν μαγειρευτούν σε οικιακό φούρνο μικροκυμάτων, είχαν προηγουμένως πλυθεί, ζεματισθεί σε νερό και καταψυχθεί, διότι θεωρείται η συνήθης διαδικασία παρασκευής.

Η εμπορική αποστείρωση είναι μια μέθοδος βιομηχανικής θερμικής επεξεργασίας η οποία κατά κανόνα έχει εφαρμογή στην κονσερβοποίηση φρούτων και λαχανικών. Κατ' αυτήν το προϊόν (εντός περιέκτη) θερμαίνεται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ($\approx 121^{\circ}\text{C}$) για ορισμένο διάστημα , ώστε να επιτευχθεί πλήρης καταστροφή των βλαστικών μορφών των βακτηρίων και καταστροφή των σπορίων ορισμένων βακτηρίων. (Μπλούκας, 2004).

Η συμπεριφορά των πέντε φ.ο μετά την εφαρμογή της διαδικασίας αυτής είχε σημαντικές διαφοροποιήσεις. Το mancozeb δεν ανιχνεύτηκε παρά μόνο σε μια πολύ μικρή συγκέντρωση που δεν ξεπερνούσε τα 20 ng/gr , παράλληλα όμως μετρήθηκε σημαντική ποσότητα ETU. Το iprodione επίσης μειώθηκε σημαντικά κατά 93%, ενώ τα deltamethrin και propanoic acid μειώθηκαν σε μικρό βαθμό που κυμάνθηκε από 12-31%

Η διαδικασία πλύσιματος που ακολουθήθηκε περιελάμβανε το πλύσιμο των δειγμάτων για 2-3 λεπτά κάτω από νερό βρύσης. Κατά αυτήν την διαδικασία οι υπό μελέτη φ.ο μειώθηκαν σε μια κλίμακα από 11-43% για την ποικιλία cezanne και από 13-48 % στην ποικιλία SP-916. Ειδικά για το propanoic acid το οποίο παρουσίασε την μικρότερη μείωση που παρά την μεγάλη υδατοδιαλυτότητα που το χαρακτηρίζει η συμπεριφορά του αυτή αποδίδεται στην υπερίσχυση του διασυστηματικού τρόπου δράσης . Τα deltamethrin, boscalid, mancozeb και iprodione τα οποία είναι επιφανειακής δράσης δείχνουν διαφορετική συμπεριφορά και άρα πιο εύκολα απομακρύνονται κατά το πλύσιμο με το deltamethrin να δείχνει τα μικρότερα ποσοστά λόγω της μικρής του υδατοδιαλυτότητας.

Οι Kaushik et al., 2009, Timme & Walz-Tylla, 2004, επίσης έχουν αναφέρει παρόμοια αποτελέσματα που αποδεικνύουν την ικανότητα του πλύσιματος να απομακρύνει πιο εύκολα φ.ο ουσίες με επιφανειακό τρόπο δράσης, σε σχέση με αυτές που δρουν διασυστηματικά. Εξάλλου οι πολιτικές και υδατοδιαλυτές φ.ο έχει αποδειχθεί ότι επιδεικνύουν μεγάλα ποσοστά μείωσης μετά από το πλύσιμο, (Burchat et al., 1998, Holland et al., 1994, Timme & Walz-Tylla, 2004) ο βαθμός όμως εξαρτάται και από άλλους παράγοντες όπως π.χ η θερμοκρασία του νερού . Τα αποτελέσματα που αφορούν το mancozeb και σε ότι αφορά τα επίπεδα μείωσης κατά το πλύσιμο) ταυτίζονται απόλυτα με τα αποτελέσματα παρόμοιας εργασίας που διεξήχθη από τους Chavarrí et al. το 2005.

Οι Zhang et al., σε μια εργασία τους, που δημοσιεύτηκε το 2007 και είχε ως αντικείμενο την μελέτη της επίδρασης οικιακών μεθόδων επεξεργασίας στα υπολείμματα τριών διαφορετικών φ.ο (chlorpyrifos, cypermethrin, chlorothalonil) σε λάχανο επιλέχθηκαν υδατικά διαλύματα πλύσης , (α) χλωριούχου νατρίου και (β) οξικού οξέος, με διάφορες πυκνότητες 2%, 6% & 10%. Σε αυτή έγινε εκτίμηση της αποτελεσματικότητας ως προς

την μείωση των συγκεκριμένων φ.ο και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν και με αυτά του πόσιμου νερού. Η διαδικασία περιελάμβανε την εμβάπτιση των δειγμάτων λάχανου στα αντίστοιχα διαλύματα για χρόνο 5, 10 και 20 λεπτών ώστε να εκτιμηθεί παράλληλα και ο παράγοντας του χρόνου.

Στους παρακάτω δυο πίνακες 3-4 και 3-5 παρουσιάζονται οι μεγαλύτερες και οι μικρότερες μειώσεις (%) και τα αντίστοιχα διαλύματα που τις προκάλεσαν.

Πίνακας 3-4: Μέγιστα Ποσοστά μείωσης και αντίστοιχα διαλύματα.(Πηγή : Zhang et al., 2007).

Φ.Ο	Διάλυμα πλύσης που προκάλεσε τις μεγαλύτερες μειώσεις στα δείγματα για t=20min.	% μείωση
chlorpyrifos	Οξικό οξύ 10 %	79,8
	Χλωριούχο νάτριο 10%	67,2
cypermethrin	Οξικό οξύ 10%	74
	Χλωριούχο νάτριο 10%	73,3
chlorothalonil	Οξικό οξύ 10%	74,1

Πίνακας 3-5: Ελάχιστα Ποσοστά μείωσης και αντίστοιχα διαλύματα. (Πηγή : Zhang et al., 2007).

Φ.Ο	Διάλυμα πλύσης που προκάλεσε την μικρότερη μείωση στα δείγματα για t=20min.	% μείωση
chlorpyrifos	Πόσιμο νερό	17.6
cypermethrin	Πόσιμο νερό	19.1
chlorothalonil	Πόσιμο νερό	15.2

Γίνεται εύκολα αντιληπτό, ότι τα πιο πυκνά υδατικά διαλύματα (10%) του οξικού οξέος και του χλωριούχου νατρίου για τον ίδιο χρόνο των 20' προκάλεσαν την μεγαλύτερη μείωση σε σχετικά μεγάλα ποσοστά (>50%) , ενώ το πόσιμο νερό σχεδόν δεν είχε καμία επίδραση. Κάτι ακόμη αξιολόγο που καταγράφηκε, ήταν, πως η αύξηση του χρόνου πλύσης συντέλεσε σε προοδευτική αύξηση των ποσοστών μείωσης των φ.ο. Σε προηγούμενες μελέτες των Ismail, Ali, & Habiba (1993), Nabarawy, Abou-Donia, & Amra (1992), Soliman (2001) έχει αναφερθεί παρόμοια επίδραση του χρόνου.

Στην ίδια εργασία μετά από μαγείρεμα του λάχανου σε 100° C για 2 λεπτά σε σκεύος wok (τεχνική stir-frying) καταγράφηκαν υψηλά ποσοστά απώλειας > 80 % για τα οργανοφωσφορικά και πυρεθροειδή, ενώ τα οργανοχλωριωμένα φάνηκαν πιο σταθερά κατ' αυτή την μέθοδο μαγειρέματος, και το ποσοστό μείωσης δεν ξεπέρασε το 60%. Τα αποτελέσματα σε αυτήν την περίπτωση συμφωνούν με τα αποτελέσματα των Abou-Arab (1999), & Soliman (2001) σε ότι αφορά την επίδραση των θερμικών επεξεργασιών σε αντίστοιχες φ.ο.

Τέλος, κατά την διατήρηση με ψύξη δειγμάτων λάχανου στους 4° C για 48h (είναι το μέγιστο χρονικό διάστημα που οι καταναλωτές διατηρούν το συγκεκριμένο προϊόν στο ψυγείο πριν την κατανάλωση) τα ποσοστά μείωσης κυμάνθηκαν από 2,6% έως 3,6% και πρακτικά δεν επηρεάστηκαν οι συγκεντρώσεις τους.

Στην περίπτωση των Kin & Huat το 2010, μελετήθηκε κατά παρόμοιο τρόπο η συμπεριφορά 5 οργανοφωσφορικών και 3 οργανοχλωριωμένων Γ.Φ, μόνο όμως για διαδικασίες πλύσης, σε δείγματα αγγουριών και φράουλας. Σε αυτή την εργασία διαπιστώθηκε πράγματι, η εξαιρετικά μικρή αποτελεσματικότητα του πόσιμου νερού στην μείωση των υπό μελέτη φ.ο με ποσοστά που κυμανθήκαν από 10% -20 % τόσο για το αγγούρι όσο και για την φράουλα.

Πιο αποτελεσματικά κι εδώ αποδείχθηκαν τα διαλύματα οξικού οξέος με μέσο ποσοστό μείωσης >58%, ενώ τα διαλύματα Na₂CO₃ και NaCl βρέθηκαν λιγότερο αποτελεσματικά με τους μέσους όρους μείωσης να είναι 43% και 31 % αντίστοιχα. Γενικά, η αύξηση του χρόνου και της πυκνότητας των διαλυμάτων, δρούσαν υπέρ της αύξησης των απωλειών των φ.ο.

Τόσο στα δείγματα φρούτων όσο και λαχανικών, τα ποσοστά μείωσης ήταν χωρίς εμφανή διαφοροποίηση και άρα, οι διαδικασίες πλύσης που εφαρμόστηκαν αποδείχθηκαν να έχουν παρόμοια επίδραση και στην μία και στην άλλη περίπτωση. Η άμεση σχέση των φ/χ ιδιοτήτων των φ.ο όπως ο βαθμός υδρόλυσης, η υδατοδιαλυτότητα και η τάση ατμών, με τον βαθμό μείωσης τους κατά τις διαδικασίες πλύσης, επίσης επιβεβαιώθηκε στην μελέτη αυτή.

Πίνακας 3-6: Σχέση υδατοδιαλυτότητας και τάσης ατμών των φ.ο με τους βαθμούς μείωσης (%) κατά την διαδικασία πλύσης με δ/μα οξικού οξέος 10%. (Sakamoto & Tsutsumi, 2004).

Pesticides	Water solubility ^a (mg L ⁻¹) at 25 °C	Vapour pressure ^b (mm Hg)	% Removed in acetic acid (10%) for 30 min
Malathion	130	3.94 × 10 ³	69.8
Diazinon	40	9.02 × 10 ³	69.0
Prothiofos	28	6.23 × 10 ³	67.8
Quinalphas	22	2.6 × 10 ⁶	63.4
Chlorpyrifos	2	2.02 × 10 ⁵	61.9
Chlorochalonil	0.6-1.2	5.7 × 10 ⁷	58.6
α-endosulfan	0.32	3.0 × 10 ⁶	58.3
β-endosulfan	0.32	5.96 × 10 ⁷	57.0

Πιο συγκεκριμένα, αποδείχθηκε ότι φ.ο με υψηλή υδατοδιαλυτότητα όπως π.χ το malathion (WS=130 mg/L) απομακρύνονται πιο εύκολα (Πίνακας 3-6) με το πλύσιμο ενώ τα α & β endosulfan που βρίσκονται στον αντίποδα, επιδεικνύουν μεγάλη δυσκολία και η ίδια αναλογική σχέση ισχύει και για την τάση ατμών. Επίσης, τα περισσότερα οργανοφωσφορικά έχουν την τάση να απομακρύνονται πιο εύκολα σε όξινα και αλκαλικά διαλύματα πλύσης, μέσω της διαδικασίας της υδρόλυσης, σε αντίθεση με τα ΟΧ που είναι πιο σταθερά

Η υδρόλυση είναι μια από τις πιο βασικές διεργασίες μείωσης των οργανοφωσφορικών φ.ο. Κατ' αυτήν γίνεται διάσπαση ενός φωσφορικού ή τριφωσφορικού δεσμού και εξαρτάται άμεσα από το pH του διαλύματος. Το diazinon για παράδειγμα υδρολύεται ταχέως τόσο σε χαμηλές όσο και υψηλές τιμές pH. Το malathion αναφέρεται ως μια περίπτωση που κατά την υδρόλυση του, σχηματίζονται διάφορα μη αναμενόμενα τοξικά προϊόντα όπως, το malaoxon, το diethyl-thiisuccinate, το o,o-dimethyl phosphorothionic acid κ.α (Bavcon et al, 2003) ενώ και τα δύο ισομερή του endosulfan υδρολύονται αργά σε υδατικά διαλύματα με σχηματισμό των ουσιών diol και SO₂ (Bhalerao & Puranik, 2007).

Τέσσερις διαφορετικές ομάδες Γ.Φ (οργανοφωσφορικά, συνθετικά πυρεθροειδή, οργανοχλωριωμένα και καρβαμιδικά) διερευνήθηκαν ως προς τον βαθμό μείωσης τους κάτω από την επίδραση διαδικασιών πλύσης και θερμικής επεξεργασίας σε μελέτη του Kumari, 2008. Τα δείγματα λαχανικών που χρησιμοποιήθηκαν (μπάμιες και κουνουπίδι) δεν φορτίστηκαν στο εργαστήριο και τα επίπεδα συγκεντρώσεων των φ.ο ήταν κάτω από τα καθορισμένα MRLs.

Η μέθοδος πλύσης και των δύο λαχανικών περιελάμβανε την χρήση τρεχούμενου νερού βρύσης, για χρόνο ενός λεπτού, ενώ το μαγείρεμα έγινε με βρασμό σε θερμοκρασία 100°, μέχρι του σημείου που τα δείγματα λαχανικών απόκτησαν μαλακή υφή. Κατά το πλύσιμο, παρατηρήθηκαν μειώσεις που κυμάνθηκαν από 20-74% και κατά τον βρασμό από 32% έως 92%.

Τα οργανοφωσφορικά παρουσίασαν την μεγαλύτερη μείωση (50% στις μπάμιες και 74% στο κουνουπίδι) συγκριτικά με τις ομάδες των οργανοχλωριωμένων και των πυρεθροειδών (τα καρβαμιδικά δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα δείγμα), που σε κάθε περίπτωση δεν ξεπέρασε το 40%, με τα πυρεθροειδή να παρουσιάζουν την μικρότερη μείωση (<31%).

Το μαγείρεμα των λαχανικών βρέθηκε πιο αποτελεσματικό σε σύγκριση με το πλύσιμο με το ποσοστό μείωσης να ανέρχεται στο 92% και 61% στο κουνουπίδι για τα οργανοφωσφορικά και οργανοχλωριωμένα, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της μελέτης καταδεικνύουν σαφή υπεροχή του βρασμού στην μείωση των υπολειμμάτων των συγκεκριμένων φ.ο έναντι του πλυσίματος. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν και σε πρότερες μελέτες (Gill et al., 2001), σε δείγματα ντομάτα και κουνουπιδιού.

Η συμπεριφορά του captan ως ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο μυκητοκτόνο σε διάφορες καλλιέργειες, μελετήθηκε υπό την επίδραση συμβατικών διαδικασιών πλύσης και αποφλοιώσης σε δείγματα μήλων σε μελέτη των Rawn et al., που δημοσιεύτηκε το 2008. Η εφαρμογή του Γ.Φ έγινε στον αγρό με βάση τους κανόνες ορθής γεωργικής πρακτικής και με βάση της οδηγίες χρήσης του σκευάσματος, ώστε τα υπολείμματα της ουσίας να είναι κοντά στα νομοθετημένα ανώτατα επιτρεπτά όρια.

Τα αποτελέσματα κατέδειξαν σημαντική μείωση έως και 98% μετά την αποφλοιώση των μήλων, ενώ η μείωση με πλύσιμο δεν ξεπέρασε το 50%.

Οι Cenziz et al. διαπίστωσαν επίσης σημαντική μείωση των υπολειμμάτων του captan σε ντομάτες, μετά την αποφλοΐωση τους που κυμάνθηκαν από 93–95% ενώ και μετά από πλύσιμο με πόσιμο νερό τα ποσοστά μείωσης ήταν επίσης σημαντικά και ανήλθαν στο 90%. Άλλες εργασίες στις οποίες αναφέρθηκαν παρόμοια αποτελέσματα της επίδρασης του πλυσίματος στην μείωση του captan σε δείγματα φρούτων και λαχανικών, ήταν των Krol et al., (2001) , Fernandez-Cruz et al., (2006) & Frank et al. (1983).

Επιπλέον, με βάση τα αποτελέσματα της μελέτης που αφορούσαν την εκτίμηση της πιθανότητας υπέρβασης της ανώτατης ημερησίας πρόσληψης (ΑΗΠ) του captan, εξήχθη το συμπέρασμα ότι η πιθανότητα αυτή είναι μηδενική όταν τα μήλα (ή και άλλα παρόμοια προϊόντα) καταναλώνονται μετά από καλό πλύσιμο και ξεφλούδισμα. Η κατανάλωση ωμών ή μόνο μετά από πλύσιμο μήλων, αυξάνουν της πιθανότητες υπέρβασης της ΑΗΠ από 0,05% έως και 3,5 %.

Στην εργασία των Pugliese et al., το 2004, μια σειρά υδατικών διαλυμάτων ουσιών που χρησιμοποιούνται, είτε ως πρόσθετα τροφίμων (κιτρικό οξύ, μεταθειώδες νάτριο ,γλυκερόλη), είτε ως μέσα απολύμανσης, σ.σ νερού, (υποχλωρικό νάτριο, υπερμαγγανικό κάλιο), είτε ως συστατικά προϊόντων φαρμακευτικής χρήσης(υπεροξειδίο του υδρογόνου, αιθανόλη), αξιολογήθηκαν ως προς την αποτελεσματικότητα μείωσης, οχτώ φ.ο ήτοι των chlorpyrifos, fenarimol, iprodione, malathion, methidathion, myclobutanil, parathion & pirimicarb σε δείγματα νεκταρινιών. Τα αποτελέσματα, συγκρίθηκαν με αυτά του πόσιμου νερού, ενώ παράλληλα διερευνήθηκε και η πιθανότητα σχηματισμού τοξικών προϊόντων διάσπασης υπό την επίδραση κυρίως οξειδωτικών παραγόντων.

Οι φορτίσεις των δειγμάτων με τις υπό μελέτη φ.ο έγιναν με εμβάπτιση σε παρασκευασμένο διάλυμα, σε δύο επίπεδα συγκέντρωσης : ένα χαμηλό (κοντά στα MRLs) και ένα πιο υψηλό. Τα δείγματα μετά από παραμονή 24h στο περιβάλλον, εμβάπτιστηκαν στα αντίστοιχα υδατικά διαλύματα για 3 λεπτά και ξεπλύθηκαν με τρεχούμενο νερό βρύσης για 15 δεύτερα.

Το ποιο αποτελεσματικό διάλυμα έκπλυσης αποδείχθηκε το διάλυμα της αιθανόλης (70% ο/ο), έναντι όλων των υπολοίπων διαλυμάτων, με ποσοστό 60%. Το λιγότερο αποτελεσματικό ήταν αυτό της γλυκερόλης (43%), ενώ το ποσοστό μείωσης κατά την χρήση πόσιμου νερού δεν υπερέβη το 20%. Αξιοσημείωτο γεγονός είναι ότι τα διαλύματα του κιτρικού οξέος , του υπερμαγγανικού καλίου, του υποχλωρικού νατρίου και του μεταθειώδους νατρίου, δεν έδειξαν στατιστικά σημαντική διαφορά στην μείωση των φ.ο σε σύγκριση με το πόσιμο νερό. Η αποτελεσματικότητα της αιθανόλης αποδίδεται στην μεγάλη διαλυτότητα των επιλεγμένων φ.ο σε αυτή (> 30mg/L), ενώ το pirimicarb που έχει σχετικά υψηλή διαλυτότητα έδειξε περίπου ίδια ποσοστά μείωσης σε όλα τα διαλύματα λόγω του ότι όλα τα διαλύματα ήταν υδατικής βάσης.

Σε ότι αφορά την παρουσία προϊόντων οξειδωτικής διάσπασης κατά την εφαρμογή των διαλυμάτων που περιείχαν ισχυρά οξειδωτικούς παράγοντες όπως το υποχλωρικό νάτριο ή υπεροξειδίο του υδρογόνου , δεν αναφέρθηκαν σε καμία περίπτωση σε αυτήν την

εργασία. Γενικά όμως, είναι πιθανή η οξειδωτική διάσπαση οργανοφωσφορικών φ.ο όπως πχ των malathion και parathion και ο σχηματισμός των τοξικών παραγώγων τους όπως το malaoxon και το paraoxon methyl. Γι αυτό προτείνεται, πριν την χρήση τέτοιων οξειδωτικών παραγόντων σε διαλύματα έκπλυσης, να είναι επιβεβαιωμένος ο μη σχηματισμός αντιστοίχων τοξικών προϊόντων. (Cabrera et al, 2000). Πάντως και άλλοι ερευνητές σε παρόμοιες εργασίες όπως οι Zhang et al.,1999, Cabrera et al, 2000 δεν ανάφεραν, τον σχηματισμό τέτοιων ουσιών.

Η συμπεριφορά του chlorpyrifos, ως ένα από τα πιο διαδεδομένα και ευρέως χρησιμοποιούμενα οργανοφωσφορικά Γ.Φ, υπό την επίδραση διαδικασιών πλύσης και μαγειρέματος, μελετήθηκε από τους Ling et al., 2001. Τα σημαντικά στοιχεία της μελέτης των Ling et al., που αφορούν τις διαδικασίες πλύσης όπως προκύπτουν και από τους παρακάτω πίνακες, είναι (α) η διαφανόμενη αμελητέα αποτελεσματικότητα του πόσιμου νερού ως προς την απομάκρυνση των υπολειμμάτων του chlorpyrifos από το λάχανο (0,26%), τις φύτρες σκόρδου (3,65%) και από το αγγούρι (10,6%) (β) η επίσης πολύ μικρή επίδραση των πλύσεων με τα διαλύματα απορρυπαντικού και δ/τος υποχλωριώδους νατρίου (3,91% και 2,06 %, αντίστοιχα) στο αγγούρι που ήταν μικρότερη ακόμη και από αυτή του καθαρού νερού (>10%) (γ) η σημαντική αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης της φ.ο που παρατηρήθηκε στο αγγούρι κατά την μέθοδο πλύσης με δ/μα NaOCl σε σχέση με το πόσιμο νερό (από 0,23 % σε > 23%) (δ) ο σχετικά ικανοποιητικός βαθμός μείωσης που επετεύχθη με την χρήση του πόσιμου νερού στην ντομάτα (>40%) και στην μελιτζάνα (>30%). Στον κάτωθι πίνακα 3-7 παρουσιάζονται οι μεταχειρίσεις κατά την πειραματική διαδικασία.

Πίνακας 3-7: Μεταχειρίσεις δειγμάτων κατά την πειραματική διαδικασία των Ling et al., 2001.

Α/α	Πόσιμο			Μαγείρεμα	
	Διάλυμα	PH	Χρόνος (min)	Μαγείρεμα	Χρόνος (min)
1	Πόσιμο Νερό	5	10	Βρασμός	1
2	Πόσιμο Νερό	7	20	Βρασμός	3
3	Πόσιμο Νερό	9	30	Βρασμός	5
4	Δ/μα απορ/κού	5	20	Τηγάνισμα	1
5	Δ/μα απορ/κού	7	30	Τηγάνισμα	3
6	Δ/μα απορ/κού	9	10	Τηγάνισμα	5
7	Δ/μα NaOCl	5	30	Μικροκύματα	1
8	Δ/μα NaOCl	7	10	Μικροκύματα	3
9	Δ/μα NaOCl	9	20	Μικροκύματα	5

Τα σημαντικά στοιχεία της μελέτης των Ling et al., που αφορούν τις διαδικασίες πλύσης όπως προκύπτουν και από τους παρακάτω πίνακες, είναι (α) η διαφανόμενη αμελητέα αποτελεσματικότητα του πόσιμου νερού ως προς την απομάκρυνση των υπολειμμάτων του chlorpyrifos από το λάχανο (0,26%), τις φύτρες σκόρδου (3,65%) και από το αγγούρι (10,6%) (β) η επίσης πολύ μικρή επίδραση των πλύσεων με τα διαλύματα

απορρυπαντικού και δ/τος υποχλωριώδους νατρίου (3,91% και 2,06 % , αντίστοιχα) στο αγγούρι που ήταν μικρότερη ακόμη και από αυτή του καθαρού νερού (>10%) (γ) η σημαντική αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης της φ.ο που παρατηρήθηκε στο αγγούρι κατά την μέθοδο πλύσης με δ/μα NaOCl σε σχέση με το πόσιμο νερό (από 0,23 % σε > 23%) (δ) ο σχετικά ικανοποιητικός βαθμός μείωσης που επετεύχθη με την χρήση του πόσιμου νερού στην ντομάτα (>40%) και στην μελιτζάνα (>30%).

Πίνακας 3-8 : Ποσοστά μείωσης του CP μετά από διαδικασίες πλύσης στην εργασία των Ling et al., 2001.

Προϊόν	Παράγοντες Διαλύματα πλύσης			pH			Χρόνος			F ratio		
	Δ/μα			F ratio			MO					
	Πόσιμο νερό	Απορ/κού	Δ/μα NaOCl	5	7	9	10'	20'	30'			
Λάχανο	0.230%	23.0%	56.6%	34.3 ^a	11.1%	29.9%	38.4%	8.22	18.2%	37.6%	23.6%	4.24
Σκόρδα (φύτρες)	3.65%	13.6%	25.6%	0.46	21.9%	22.4%	30.8%	0.53	11.5%	7.23%	24.2%	0.296
Τομάτα	46.6%	40.8%	37.2%	2.10	46.7%	39.6%	38.2%	4.52	47.1%	51.0%	27.4%	0.939
Αγγούρι	10.6%	3.91%	2.04%	2.72	0.64	5.07%	1.53%	0.925	3.25%	11.0%	10.1%	5.02
Μελιτζάνα	36.3%	50.7%	32.1%	1.05	44.2%	37.2%	37.7%	0.172	34.0%	45.2%	40.0%	0.344

Πίνακας 3-9: Ποσοστά μείωσης του CP μετά από διαδικασίες μαγειρέματος στην εργασία των Ling et al., 2001.

Προϊόν	Παράγοντες			Χρόνος			F ratio	
	Μέθοδος μαγειρέματος			MO				
	Βρασμός (B)	Τηγάνισμα (F)	Σε φούρνο Μικροκυμάτων (MW)	1'	3'	5'		
Λάχανο	55.0%	93.3%	60.3%	18.3 ^a	59.0%	74.0%	75.7%	0.877
Σκόρδα (φύτρες)	7.87%	7.54%	65.4%	22.8 ^a	9.93%	30.6%	24.6%	1.72
Τομάτα	75.9%	10.3%	67.2%	29.6 ^a	49.4%	43.1%	60.8%	1.89
Αγγούρι	20.0%	5.13%	5.88%	2.67	3.53%	15.5%	2.75%	0.923
Μελιτζάνα	56.0%	63.2%	39.8%	24.3 ^a	55.8%	42.6%	60.6%	2.18

Γενικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι, τα αποτελέσματα δεν φάνηκαν ικανοποιητικά για τις διαδικασίες πλύσεις που μελετήθηκαν και αυτό ίσως, οφείλεται στην ικανότητα διείσδυσης του CP στα ενδότερα στρώματα των καρπών. Αυτό, όπως και άλλα φυτοφάρμακα με αυτήν την ικανότητα, είναι δύσκολο να απομακρυνθούν με διαδικασίες πλύσης. Σε παρόμοια μελέτη οι Pugliese et al., 2006 έδειξαν την σχετικά μικρή αποτελεσματικότητα του δ/τος NaOCl στην απομάκρυνση, μεταξύ άλλων και του CP, από δείγματα νεκταρινιών.

Επίσης, σε λαχανικά (ή φρούτα) με λεπτό εξωτερικό φλοιό και μεγάλη επιφάνεια δράσης (όπως π.χ τα αγγούρια) οι φ.ο διεισδύουν πιο εύκολα, βαθύτερα στον ιστό και παραμένουν πρακτικά, ανεπηρέαστα κατά το πλύσιμο. Σε τέτοιες περιπτώσεις το ξεφλούδισμα μπορεί να αποτελέσει ένα πιο αποτελεσματικό τρόπο μείωσης των φ.ο. (Krol et al., 2000).

Σε ότι αφορά τις επιδράσεις των θερμικών επεξεργασιών κατ' αρχάς συμπεραίνεται πως ο χρόνος δεν είχε σημαντική επίδραση στην περεταίρω μείωση των επιπέδων του CP σε όλα τα λαχανικά, ενώ τρόπος μαγειρέματος είχε σημαντικές διαφοροποιήσεις. Έτσι, κατά τον βρασμό η μέγιστη μείωση, διαπιστώθηκε στην τομάτα κατά 75,9% και η μικρότερη στις φύτρες σκόρδου κατά 7,87%. Κατά το τηγάνισμα, στο λάχανο παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη μείωση με 93,3% και στο αγγούρι η μικρότερη με 5,88%, ενώ και στις φύτρες σκόρδου οι απώλειες μόλις ξεπέρασαν το 7%. Τέλος κατά το μαγείρεμα σε φούρνο μικροκυμάτων στο λάχανο, στα σκόρδα και στις τομάτες τα ποσοστά μείωσης ήταν περίπου τα ίδια και πάνω από 60%, ενώ στο αγγούρι και σε αυτήν την περίπτωση ήταν αρκετά χαμηλά < 6%, (πρακτικά ανεπηρέαστα).

Η διερεύνηση της πιθανότητας σχηματισμού προϊόντων υδρολυτικής διάσπασης του chlorpyrifos, 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP) & chlorpyrifos Oxon (CPO), ήταν επίσης αντικείμενο της μελέτης των Ling et al, 2007. Έτσι, ενώ το CPO δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα λαχανικό σε καμία μεταχείριση, η παρουσία TCP αναφέρθηκε στα δείγματα λάχανου, μετά από την πλύση με δ/μα υποχλωρικού οξέος σε PH 9 και μετά από όλες τις διαδικασίες μαγειρέματος σε όλα τα δείγματα.

Όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα (3-11) τα επίπεδα του TCP κατά τις διάφορες μεθόδους μαγειρέματος κυμάνθηκαν από 4,4 mg/kg (τηγάνισμα/ λάχανο) έως 159 mg/kg (μελιτζάνα/ μικροκύματα). Οι δε συγκεντρώσεις TCP στα λαχανικά που παρουσίασαν την μικρότερη μείωση στο CP, < 10%, ήταν ανάλογες. Δηλαδή γίνεται προφανής μια σχέση, μεταξύ ποσοστού μείωσης του CP και του επιπέδου συγκέντρωσης του TCP μετά τις επεξεργασίες.

Πίνακας 3-10: Επίπεδα συγκέντρωσης TCP στα δείγματα λαχανικών μετά από επεξεργασίες μαγειρέματος. Ling et al, 2007

Είδος Λαχανικού	Μέθοδος επεξεργασίας (μαγειρέματος)		
	Βρασμός	Τηγάνισμα	Μικροκύματα
Λάχανο	29.7	4.40	26.2
Σκόρδα (φύτρες)	74.0	55.6	104
Τομάτα	40.4	54.5	39.5
Αγγούρι	35.0	44.0	65.0
Μελιτζάνα	50.2	35.2	159

Ο βαθμός διάσπασης του CP και τα προϊόντα που θα σχηματισθούν, εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, κυρίως από την θερμοκρασία, την μέθοδο και τα χαρακτηριστικά του καρπού. Εξάλλου και οι Byrne & Pinkerton, 2004 και Randhawa et al., 2007 επίσης, ανέφεραν την ανίχνευση TCP, μετά το μαγείρεμα από βρασμό λαχανικών. Το ρύζι, παρότι αποτελεί βασικό προϊόν διατροφής για πάνω από 60% του παγκόσμιου πληθυσμού και παρότι έχει αυξηθεί η χρήση Γ.Φ προϊόντων, τόσο κατά την καλλιέργεια όσο και κατά την αποθήκευση του, σπανίως έχει μελετηθεί η επίδραση των οικιακών διαδικασιών προετοιμασίας και επεξεργασίας του, στην συμπεριφορά των φ.ο.

Κάποιες από τις μελέτες που ασχολήθηκαν με το θέμα αυτό, όπως για παράδειγμα από τους Lee et al., 1991, έδειξε ότι το πλύσιμο κόκκων ρυζιού με νερό αφαίρεσε περίπου το 60% του chlorpyrifos. Οι Fukuhara et al., το 1994 ανέφεραν ότι η φ.ο permethrin, σε ένα αρχικό επίπεδο φόρτισης των 19 ppm, απομακρύνθηκε πλήρως με έκπλυση με νερό. Μεγάλες απώλειες των φ.ο trifluralin, chlorpyrifos, decamethrin, cypermethrin και dichlorvos, παρατηρήθηκαν επίσης κατά την θερμική επεξεργασία ρυζιού, σε οικιακό φούρνο μικροκυμάτων, που κυμάνθηκαν από 92% έως 99% (Castro et al, 2001).

Πρόσφατα, το 2011 οι Shoeibi et al., δημοσίευσαν τα αποτελέσματα μια παρόμοιας εργασίας, κατά την οποία διερευνήθηκε η επίδραση μιας τυπικής οικιακής παρασκευής ρυζιού στα υπολείμματα των φ.ο carbaryl pirimicarb & proproxur. Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε βρασμό των δειγμάτων ρυζιού σε νερό (αναλογία 1:3) σε θερμοκρασία περίπου 100° C και για χρονικό διάστημα περίπου 45', μετά από φόρτιση, με τις υπό μελέτη φ.ο σε τρία επίπεδα συγκέντρωσης 25, 50 και 500 ng/g..

Στα αποτελέσματα καταγράφηκε η μεγαλύτερη (μέση) μείωση 78,5% στο carbaryl και η μικρότερη 34,5% στο pirimicarb. Επίσης, δεν αναφέρθηκε ισχυρός συσχετισμός κάποιας από τις φ/χ ιδιότητες των φ.ο με το ποσοστό μείωσης αυτών μετά την επεξεργασία, παρότι γενικά συγκεκριμένες ιδιότητες των φ.ο όπως ο βαθμός υδρόλυσης, η υδατοδιαλυτότητα και η τάση ατμών, θεωρούνται παράγοντες που επηρεάζουν την συμπεριφορά τους, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες επεξεργασιών.

Πίνακας 3-11: Παρουσίαση αποτελεσμάτων μελέτης Shoeibi et al., 2011, όπου φαίνονται οι επί τοις εκατό μειώσεις των φ.ο, στα 3 επίπεδα φόρτισης και το εύρος των Τυπικών αποκλίσεων. (Προσαρμοσμένος Πίνακας)

Φ.Ο	Μείωση (%) (n=3)			RSDr (%) (n =3)
	Επίπεδα φόρτισης			
	25 ng/gr	100 ng/gr	500ng/gr	
Propoxur	50.97	50.96	64.53	10.88-16.91
Carbaryl	99.65	68.48	67.30	0.5 - 16.61
Pirimicarb	35.46	27.06	42.99	6.56 - 31.96

Η επίδραση οικιακών παρασκευών με πλύσιμο και μαγείρεμα σε πράσινα φασολάκια στις φ.ο acrinathrin, fipronil, kresoxim-methyl & pyridaben μελετήθηκε από τους Aguilera et al.,. Τα προς μεταχείριση δείγματα καλλιεργήθηκαν σε συμβατικό θερμοκήπιο, όπου έγινε η εφαρμογή των Γ.Φ με βάση την Ορθή Γεωργική Πρακτική και με βάση τις οδηγίες εφαρμογής των σκευασμάτων. Η συλλογή των δειγμάτων έγινε από 1 ημέρα έως και 14 ημέρες (ανά μια ημέρα) μετά την περίοδο εφαρμογής των Γ.Φ, ώστε με αυτόν τον τρόπο να επιτευχθούν διαφορετικά επίπεδα αρχικών συγκεντρώσεων. Κατόπιν τα δείγματα υποβλήθηκαν στις διαδικασίες πλύσης και μαγειρέματος.

Η πλύση των λαχανικών έγινε υπό τρεχούμενο νερό βρύσης (15°C-20°C) για ένα λεπτό, με ροή 8 L/min ενώ υπολογίστηκε ότι η ποσότητα νερού έκπλυσης ήταν ≈ 50 L/50g προϊόντος. Μετά τον υπολογισμό των συντελεστών μεταφοράς, κατά το πλύσιμο οι μειώσεις που προκύψαν για κάθε μια φ.ο φαίνονται στον παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 3-12: Ποσοστά μείωσης των φ.ο μετά την διαδικασία πλυσίματος, με βάση του υπολογισμένου Σ.Ε σε πράσινα φασολάκια. (Aguilera et al., 2014)

a/a	Φ.ο	% Μείωση
1)	Acrinathrin	40%
2)	Fipronil	50%
3)	kresoxim-methyl	60%
4)	pyridaben	70%

(πηγή : Aguilera et al., 2014)

Τα αποτελέσματα αυτά, συγκλίνουν σε μεγάλο βαθμό με τα αποτελέσματα ορισμένων άλλων παρόμοιων μελετών όπως των Cabras et al., 1998, Guardia-Rubio, Ayora-Canada, & Ruiz-Medina, 2007, Holland et al., 1994, Keikotlhaile et al., 2010. Η αναφορά πάντως, διαφορετικών αποτελεσμάτων έχει καταγραφεί σε μελέτες περιπτώσεων πλύσης (Aguilera et al., 2012, Boulaid, Aguilera, Camacho, Soussi, &

Valverde, 2005, Valverde et al., 2002) σε μια κλίμακα που κυμαίνεται από 0% έως 100%.

Αυτό σημαίνει ότι , υπάρχει μια πληθώρα παραγόντων που επηρεάζουν την έκβαση των αποτελεσμάτων, όπως η υδατοδιαλυτότητα, ο συντελεστής Kow (των φ.ο), οι μέθοδοι πλύσης που χρησιμοποιούνται , τα χαρακτηριστικά του καρπού κλπ. που συχνά όμως δεν συσχετίζονται με τον βαθμό μείωσης των φ.ο.

Εδώ πάντως, διαφαίνεται μια αντίστροφη σχέση μεταξύ της Kow και του ποσοστού μείωσης για την acrinathrin Kow $10^{-5.6}$), fipronil (Kow $10^{-4.0}$) και kresoxim methyl (Kow $10^{3.4}$), δηλ όσο η Kow μειώνεται, αυξάνεται το ποσοστό μείωσης μετά το πλύσιμο. Κι ενώ θα αναμενόταν ότι, με βάση αυτήν την σχέση το pyridaben θα έπρεπε να έχει μείωση <30% , ωστόσο ήταν >70% διότι είναι μη διασυστηματικό και άρα απομακρύνεται εύκολα.

Σε ότι αφορά την μεταχείριση του μαγειρέματος, κατ' αυτήν τα δείγματα, έβρασαν σε 1 λίτρο αποσταγμένου νερού για 30 λεπτά. Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν κατέδειξαν μείωση που κυμάνθηκε από 30-50% και σε γενικές γραμμές θεωρείται πως είναι λιγότερο αποτελεσματική σε σύγκριση με την διαδικασία ης πλύσης (μείωση 40-70%). Αυτό ίσως οφείλεται στην χαμηλό δυναμικό υδρόλυσης των τεσσάρων φ.ο, ενώ η μερική μείωση παρατηρήθηκε ίσως λόγω της διάλυσης , στο νερό βρασμού, που είναι μια "στατική" διαδικασία έκπλυσης αλλά λιγότερο αποτελεσματική.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Εισαγωγή – Σκοπός εργασίας

Η εργασία αυτή σχεδιάστηκε με σκοπό την εκτίμηση του βαθμού υποβάθμισης υπολειμμάτων τεσσάρων φυτοπροστατευτικών ουσιών (των εντομοκτόνων pirimicarb και chlorpyrifos και των μυκητοκτόνων penconazole και myclobutanil) σε καρπούς πράσινων φασολιών, μετά από την εφαρμογή εργαστηριακών δοκιμών πλύσης (με τη χρήση υδατικών μη τοξικών διαλυμάτων σε διάφορες συγκεντρώσεις), καθώς και μετά από την εφαρμογή θερμικών επεξεργασιών που συνήθως αποτελούν κοινή οικιακή πρακτική μαγειρέματος.

Για την επίτευξη του στόχου αυτού πραγματοποιήθηκε παρακολούθηση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των φ.ο. στα φυτικά προϊόντα πριν και μετά τις επεξεργασίες και υπολογίστηκε το ποσοστό απομάκρυνσης (μείωσης) των υπολειμμάτων από τα υπό μελέτη δείγματα. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσής τους έγινε με εφαρμογή αναλυτικής μεθοδολογίας βασισμένης στην εκχύλιση με διαλύτες και ανάλυση με αέρια χρωματογραφία.

4.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

4.2.1 Περιγραφή Φυτοπροστατευτικών ουσιών μελέτης

Γενικά τα Γ.Φ, ανάλογα με τη συμπεριφορά τους ως προς τα φυτά στα οποία εφαρμόζονται διακρίνονται σε επιφανειακής ή προστατευτικής δράσης και διεσδυτικής (διασυστημικής) δράσης. Η συμπεριφορά των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο περιβάλλον καθορίζεται σε σημαντικό βαθμό από τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους, όπως είναι η υδατοδιαλυτότητα, η τάση ατμών, η σταθερά του Henry, ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης – νερού, ο συντελεστής προσρόφησης στην οργανική ύλη του εδάφους, η σταθερά διάστασης τους στο νερό, ο ρυθμός φωτόλυσης καθώς και η σταθερότητα του μορίου. Για κάθε φυσικοχημική ιδιότητα, παρατηρείται συχνά η αναφορά διαφορετικών τιμών, που μπορεί να εκτείνονται σε αρκετές τάξεις μεγέθους (Hornsby et al., 1998, Mackay et al., 2000).

Το penconazole ανήκει στην κατηγορία των παρεμποδιστών της βιοσύνθεσης στερολών, στην υποομάδα των τριαζολικών μυκητοκτόνων. Χαρακτηρίζεται από προληπτική και θεραπευτική δράση και χρησιμοποιείται κυρίως ως ωιδιοκτόνο. Είναι διασυστηματικό μυκητοκτόνο με ευρύ φάσμα δράσης κατά πολλών φυτοπαθογόνων μυκήτων στα σιτηρά το ρύζι, τον αραβόσιτο, τα μηλοειδή και τα πυρηνόκαρπα, το αμπέλι, τα ζαχαρότευτλα, την μπανάνα κ.α. (Ζιώγας & Μαρκόγλου, 2007).

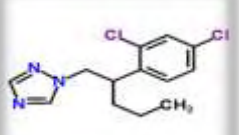
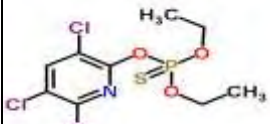
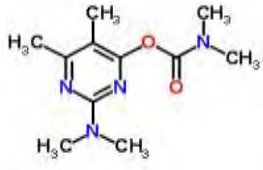
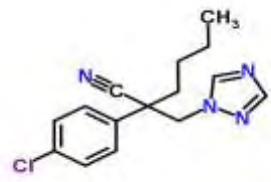
Το myclobutanil ανήκει κι αυτό στην υποομάδα των τριαζολικών μυκητοκτόνων. Χρησιμοποιείται κατά του ωιδίου και φουζικλαδίου των μηλοειδών, του ωιδίου της αμπέλου, των πυρηνόκαρπων και των κολοκυνθοειδών και κατά εδαφογενών παθογόνων στα σιτηρά, το βαμβάκι, το ρύζι και τον αραβόσιτο.

Το pirimicarb ανήκει στην κατηγορία των καρβαμιδικών εντομοκτόνων και πιο συγκεκριμένα στην υποομάδα των ετεροκυκλικών καρβαμιδικών εστέρων. Είναι διασυστηματικό εντομοκτόνο επαφής, στομάχου και αναπνοής. Απορροφάται κυρίως από τις ρίζες και μετακινείται εντός των φυτών αποπλαστικά. Προσλαμβάνεται και από τα φύλλα αλλά χαρακτηρίζεται από μικρή διελασματική κίνηση. Χαρακτηρίζεται από εκλεκτική δράση εναντίον των αφίδων (Ζιώγας & Μαρκογλου, 2007).

Το chlorpyrifos είναι οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο και ανήκει στα ετεροκυκλικά οργανοφωσφορικά παράγωγα. Είναι μη διασυστηματικό εντομοκτόνο επαφής και στομάχου, ευρέως φάσματος δράσης, αποτελεσματικό κατά κολεόπττερων, δίπτερων, ομόπττερων και λεπιδοπτέρων σε πολλές καλλιέργειες (σε καλλιέργειες σπαραγγιού, πατάτας, βάμβακος, καπνού κ.α.) και για τον έλεγχο εντόμων υγειονομικής σημασίας και εκτοπαρασίτων των οικιακών ζώων (Ζιώγας & Μαρκογλου, 2007).

Στον πίνακα 4-3 (σελ 46) παρουσιάζονται οι χημικοί τύποι και οι τιμές των βασικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων των τεσσάρων υπό μελέτη φ.ο.

Πίνακας 4-3 : Χημικοί τύποι, χαρακτηριστικά και φ/χ ιδιότητες των τεσσάρων φ.ο της μελέτης. (πηγή: ppdb:<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>).

a) Penconazole	b) Chlorpyrifos																
 <p>Διασυστηματικό μυκητοκτόνο με προστατευτική και θεραπευτική δράση.</p>	 <p>Οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο επαφής, στομάχου και αναπνοής, εφαρμοζόμενο κατά τη σπορά ή τη φύτευση, για την καταπολέμηση εντόμων εδάφους.</p>																
Σταθερό στην υδρόλυση (pH 1-13)																	
<table border="1"> <tr> <td>K_{ow} (pH 7, 20°C) LogP</td> <td>3,72- υψηλή</td> </tr> <tr> <td>Τάση ατμών στους 25°C (mPa)</td> <td>0,366- μη πτητικό</td> </tr> <tr> <td>Υδατοδιαλυτότητα στους 20°C (mg /l⁻¹)</td> <td>73- μέτρια</td> </tr> <tr> <td>Σημείο θ. διάσπασης (°C)</td> <td>-</td> </tr> </table>	K _{ow} (pH 7, 20°C) LogP	3,72- υψηλή	Τάση ατμών στους 25°C (mPa)	0,366- μη πτητικό	Υδατοδιαλυτότητα στους 20°C (mg /l ⁻¹)	73- μέτρια	Σημείο θ. διάσπασης (°C)	-	<table border="1"> <tr> <td>K_{ow} (pH 7, 20°C) LogP</td> <td>4,7 -υψηλή</td> </tr> <tr> <td>Τάση ατμών στους 25°C (mPa)</td> <td>1,43- πτητικό</td> </tr> <tr> <td>Υδατοδιαλυτότητα στους 20°C (mg /l⁻¹)</td> <td>1.05 -Χαμηλή</td> </tr> <tr> <td>Σημείο θ. διάσπασης (°C)</td> <td>170</td> </tr> </table> <p>Ο βαθμός υδρόλυσης αυξάνει με το pH</p>	K _{ow} (pH 7, 20°C) LogP	4,7 -υψηλή	Τάση ατμών στους 25°C (mPa)	1,43- πτητικό	Υδατοδιαλυτότητα στους 20°C (mg /l ⁻¹)	1.05 -Χαμηλή	Σημείο θ. διάσπασης (°C)	170
K _{ow} (pH 7, 20°C) LogP	3,72- υψηλή																
Τάση ατμών στους 25°C (mPa)	0,366- μη πτητικό																
Υδατοδιαλυτότητα στους 20°C (mg /l ⁻¹)	73- μέτρια																
Σημείο θ. διάσπασης (°C)	-																
K _{ow} (pH 7, 20°C) LogP	4,7 -υψηλή																
Τάση ατμών στους 25°C (mPa)	1,43- πτητικό																
Υδατοδιαλυτότητα στους 20°C (mg /l ⁻¹)	1.05 -Χαμηλή																
Σημείο θ. διάσπασης (°C)	170																
c) Pirimicarb	d) Myclobutanil																
 <p>Εκλεκτικό εντομοκτόνο επαφής και στομάχου με παράλληλη δράση ατμών για την καταπολέμηση των αφίδων. Εισέρχεται μέσα στα φύλλα με περιορισμένη όμως κινητικότητα. Είναι παρεμποδιστής της χολιστεράσης.</p>	 <p>Διασυστηματικό μυκητοκτόνο με προστατευτική και θεραπευτική δράση.</p>																
<table border="1"> <tr> <td>K_{ow} (pH 7, 20°C) LogP</td> <td>1,7</td> </tr> <tr> <td>Τάση ατμών στους 25°C (mPa)</td> <td>0,43- μη πτητικό</td> </tr> <tr> <td>Υδατοδιαλυτότητα στους 20°C (mg /l⁻¹)</td> <td>3100- υψηλή</td> </tr> <tr> <td>Σημείο θ. διάσπασης (°C)</td> <td>-</td> </tr> </table> <p>Σταθερό στην υδρόλυση σε pH 4-9.</p>	K _{ow} (pH 7, 20°C) LogP	1,7	Τάση ατμών στους 25°C (mPa)	0,43- μη πτητικό	Υδατοδιαλυτότητα στους 20°C (mg /l ⁻¹)	3100- υψηλή	Σημείο θ. διάσπασης (°C)	-	<table border="1"> <tr> <td>K_{ow} (pH 7, 20°C) LogP</td> <td>2,89</td> </tr> <tr> <td>Τάση ατμών στους 25°C (mPa)</td> <td>0,198- μη πτητικό</td> </tr> <tr> <td>Υδατοδιαλυτότητα στους 20°C (mg /l⁻¹)</td> <td>132 -μέτρια</td> </tr> <tr> <td>Σημείο θ. διάσπασης (°C)</td> <td>-</td> </tr> </table> <p>Σταθερό στην υδρόλυση σε pH 5-9.</p>	K _{ow} (pH 7, 20°C) LogP	2,89	Τάση ατμών στους 25°C (mPa)	0,198- μη πτητικό	Υδατοδιαλυτότητα στους 20°C (mg /l ⁻¹)	132 -μέτρια	Σημείο θ. διάσπασης (°C)	-
K _{ow} (pH 7, 20°C) LogP	1,7																
Τάση ατμών στους 25°C (mPa)	0,43- μη πτητικό																
Υδατοδιαλυτότητα στους 20°C (mg /l ⁻¹)	3100- υψηλή																
Σημείο θ. διάσπασης (°C)	-																
K _{ow} (pH 7, 20°C) LogP	2,89																
Τάση ατμών στους 25°C (mPa)	0,198- μη πτητικό																
Υδατοδιαλυτότητα στους 20°C (mg /l ⁻¹)	132 -μέτρια																
Σημείο θ. διάσπασης (°C)	-																

4.2.2 Σκευάσματα, πρότυπες ουσίες, διαλύτες

Τα σκευάσματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον ψεκασμό των γεωργικών προϊόντων ήταν το Pirimor που περιέχει τη δραστική ουσία pirimicarb (50% β.β.), το Dursban που περιέχει τη δραστική ουσία chlorpyrifos (48% β.ο.), το Douro με τη δραστική ουσία penconazole (10% β.ο.) και το Systhane με τη δραστική ουσία myclobutanil (20% β.ο.). Η προμήθειά τους έγινε από την τοπική αγορά.

Οι πρότυπες ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των πρότυπων διαλυμάτων ήταν chlorpyrifos-ethyl (καθαρότητας 99,5%), myclobutanil (καθαρότητας 97,5%), pirimicarb (καθαρότητας 98,5%) και penconazole (καθαρότητας 98,5) της εταιρείας Riedel-de Haen, (Seezle, Germany).

Οι διαλύτες (κατηγορίας pesticide residues analysis) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο Οξικός Αιθυλεστέρας, το Εξάνιο, η Μεθανόλη, το Τολουόλιο και το Ισοκτάνιο.

4.2.3 Πρότυπα διαλύματα

Για κάθε μία ουσία παρασκευάστηκαν μητρικά (stock) πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 1000 μg/ml σε μεθανόλη. Από τα μητρικά πρότυπα διαλύματα παρασκευάστηκαν με αραιώση διαλύματα εργασίας 50 και 100 μg/ml σε μεθανόλη, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων βαθμονόμησης, δηλαδή διαλυμάτων μικρότερης συγκέντρωσης για τη βαθμονόμηση του χρωματογραφικού σήματος. Επίσης, από τα μητρικά πρότυπα διαλύματα παρασκευάστηκαν και πρότυπα διαλύματα εργασίας 10 μg/ml σε μεθανόλη για τα πειράματα ανάκτησης. Για τη βαθμονόμηση του χρωματογραφικού σήματος και για τον έλεγχο του φαινομένου της επίδρασης του υποστρώματος (matrix effect), χρησιμοποιήθηκαν και πρότυπα διαλύματα σε εκχύλισμα υποστρώματος.

4.2.4 Μέθοδοι εφαρμογής Γ.Φ

Η εφαρμογή των γεωργικών προϊόντων με τις φυτοπροστατευτικές ουσίες στόχους, έγινε στο εργαστήριο με δύο τρόπους (α) με εμβάπτιση τους σε διάλυμα των φ.ο για 15 λεπτά και (β) με ψεκασμό τους με διάλυμα φ.ο. με χρήση αεριογράφου μικρού όγκου με τρόπο ώστε να καλυφθεί πλήρως όλη η επιφάνεια των προϊόντων.

Πιο συγκεκριμένα, για την παρασκευή του ψεκαστικού διαλύματος, προστέθηκαν σε 0,5L νερού, 0,2527g pirimicarb, 0,0817g myclobutanil, 0,0510g penconazole και 1,2589g chlorpyrifos. Για την παρασκευή του διαλύματος εμβάπτισης, διαλύθηκαν 0,5050g 0,1632g 0,102g και 1,2588g των δ.ο pirimicarb, myclobutanil penconazole και chlorpyrifos αντίστοιχα, σε 1 L νερού. Μετά την εφαρμογή τα λαχανικά παρέμειναν σε δροσερό και σκιερό μέρος για χρονικό διάστημα τόσο όσο να στεγνώσουν επαρκώς με φυσικό αερισμό.

Πίνακας 4-4: Αρχικές συγκεντρώσεις των φ.ο της μελέτης, μετά την εφαρμογή τους στα πράσινα φασολάκια με εμφάπτιση και με ψεκασμό και τα αντίστοιχα νομοθετημένα MRL.

Σχόλιο [ΑΞ10]: Νέος Πίνακας με Αρχικές Συγκ/σεις και MRLS στα φασολια

Αρχικές συγκεντρώσεις (ανεπεξεργαστο)	ΕΠΙΠΕΔΑ ΦΟΡΤΙΣΗΣ (μg/gr)				MRL (μg/gr) /(ΕΚ 148/2008)
	EMB1	EMB2	ΨΕΚ1	ΨΕΚ2	
Phimicarb	1,9	1,3	0,66	0,75	1
Chlorpyrifos	13,2	12,2	11,0	10,9	0,05
Penconazole	1,5	1,2	0,10	0,10	0,3
Myclobutanil	1,5	1,1	0,11	0,11	0,05

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 4-4 οι αρχικές συγκεντρώσεις που επετεύχθησαν κατά τις φορτίσεις των δειγμάτων κατά την πειραματική διαδικασία (και με τις δυο μεθόδους φόρτισης) βρέθηκαν κοντά στα MRLs, εκτός από το chlorpyrifos το οποίο φαίνεται υπερβαίνει το αντίστοιχο MRL, σημαντικά.

4.2.5 Μεταχειρίσεις –Πλύσιμο

Τα δείγματα των πράσινων φασολιών, στα οποία είχαν εφαρμοσθεί οι επιλεγμένες φυτοπροστατευτικές ουσίες, υποβλήθηκαν σε διαδικασία πλύσης με καθένα από τα παρακάτω μη τοξικά υδατικά διαλύματα :

- οξικού οξέος 2, 4, 6, και 10% v/v. (Σημειώνεται πως το κοινό ξύδι μαγειρικής έχει περιεκτικότητα 6% ο/ο σε οξικό οξύ)
- χλωριούχου νατρίου (κοινό αλάτι μαγειρικής), 10% v/v.
- ανθρακικού νατρίου {(κοινή μαγειρική σόδα, πρόσθετο τροφίμων, E 500 (ΕΚ 1129/2011)}, 10%, v/v.και τέλος, σε πλύση με νερό βρύσης (στατικό και τρεχούμενο) θερμοκρασίας, περίπου 22-23° C.

Συγκεκριμένα τα λαχανικά εμφάπτιζονταν σε διάλυμα πλύσης 1,5 L και παρέμεναν βυθισμένα για χρονικό διάστημα 30 λεπτών (με ήπια αναμύχλευση των καρπών κατά περιόδους), εν συνεχεία απομακρύνονταν από το λουτρό πλύσης και αφήνονταν να στεγνώσουν σε συνθήκες περιβάλλοντος με φυσικό αερισμό. Κατόπιν ακολουθούσε η αναλυτική διαδικασία για την επεξεργασία των δειγμάτων και τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων (εκχύλιση και ποσοτικός προσδιορισμός). Για κάθε μια από τις παραπάνω μεταχειρίσεις πλύσης πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις (n=3) και από κάθε επανάληψη προέκυψε ένα δείγμα προς ανάλυση, δηλαδή προέκυψαν τρία δείγματα προς ανάλυση από κάθε μεταχείριση πλύσης.

4.2.6 Μεταχειρίσεις -Βρασιμοί

Οι μεταχειρίσεις των θερμικών επεξεργασιών περιελάμβαναν βρασμό των λαχανικών με τρεις διαφορετικές μεθόδους. Πιο συγκεκριμένα, τα ψεκασμένα λαχανικά (πράσινα φασολάκια) επεξεργάστηκαν θερμικά με τους παρακάτω τρόπους: α) με βρασμό με νερό

(ανοιχτό σύστημα), β) μαγείρεμα με χρήση οικιακού ατμομάγειρα (κλειστό σύστημα) και γ) βρασμό με τη χρήση οικιακού φούρνου μικροκυμάτων στα 700MHz. Τα λαχανικά μαγειρεύτηκαν για τόσο χρόνο όσο απαιτούνταν ώστε να αποκτήσουν μια σχετικά μαλακή υφή και ο χρόνος της κάθε επεξεργασίας ήταν διαφορετικός και δεν αποτελούσε παράγοντα υπό μελέτη.

Τα λαχανικά μετά το τέλος των θερμικών επεξεργασιών αφέθηκαν να στραγγίσουν και παρέμειναν στο περιβάλλον έως ότου η εσωτερική τους θερμοκρασία εξομοιώθηκε με την θερμοκρασία του χώρου.

Σημειώνεται εδώ ότι, τα λαχανικά κατόπιν ζύγισης μετά το τέλος των θερμικών επεξεργασιών δεν βρέθηκαν να έχουν σημαντικές απώλειες βάρους.

4.2.7 Εκχύλιση

Η εκχύλιση είναι η φάση κατά την οποία οι φ.ο. λαμβάνονται από τους φυτικούς ιούς με κατάλληλα εκχυλιστικά διαλύματα. Η επιλογή των εκχυλιστικών μέσων είναι καθοριστικής σημασίας για την επιτυχία της ανάλυσης και το εκχυλιστικό μέσο που θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να διαθέτει μεγάλη εκχυλιστική ικανότητα, ώστε να μπορεί να παραλάβει τα μόρια των δραστικών ουσιών από τους ιστούς. Παράλληλα όμως το εκχυλιστικό μέσο πρέπει να είναι αρκετά εκλεκτικό ώστε να αποφεύγεται η εκχύλιση ανεπιθύμητων ουσιών από το υπό ανάλυση υπόστρωμα, ώστε το εκχύλισμα να είναι όσο το δυνατόν πιο καθαρό.

Έτσι, η επιλογή της διεργασίας εκχύλισης των φ.ο στα διάφορα υποστρώματα απαιτεί την προσεκτική μελέτη των φ/χ ιδιοτήτων των αναλυτών, σε συνδυασμό με τη σύσταση του υποστρώματος. Οι περισσότερες φυτικές ουσίες είναι πολικές, με εξαίρεση τους κηρούς και τα έλαια. Ο κατάλληλος διαλύτης που θα χρησιμοποιηθεί, είναι εκείνος που θα έχει συγγενείς ιδιότητες και κυρίως παρόμοια πολικότητα με τις υπό μελέτη φ.ο. Ισχύει η γενίκευση «όμοια ομοίως διαλύονται» (Like dissolves likes).

Ιδιαίτερη σημασία έχει η επιλογή του κατάλληλου εκχυλιστικού μέσου στις πολύ - υπολειμματικές μεθόδους. Από τις φ.ο στόχους, που μπορεί να έχουν χρησιμοποιηθεί στην παραγωγική διαδικασία ή μετασυλλεκτικά ή να περιέχονται στο δείγμα ως συνέπεια προγενέστερων χρήσεων ή/ και ρύπανσης του περιβάλλοντος, άλλα είναι πολικά, άλλα μη πολικά και άλλα μέσης πολικότητας μόρια. Επομένως, το εκχυλιστικό μέσο πρέπει να έχει την κατάλληλη σύνθεση ώστε να μπορεί να εκχυλίζει ουσίες με διαφορετική πολικότητα. Γενικά για την εκχύλιση υδρόφιλων φ.ο χρησιμοποιούνται υδρόφιλοι διαλύτες και αντίστοιχα, λιπόφιλοι διαλύτες για τις λιπόφιλες φ. ο. Οι πλέον χρησιμοποιούμενοι διαλύτες είναι η ακετόνη, ο οξικός αιθυλεστέρας, το διχλωρομεθάνιο, η μεθανόλη το ακετονιτρίλιο και το εξάνιο. Το ακετονιτρίλιο δίνει καθαρότερα εκχυλίσματα, είναι όμως περισσότερο τοξικό και για το λόγο αυτό συνήθως αντικαθίσταται από την ακετόνη. Η ακετόνη εξατμίζεται ευκολότερα, είναι λιγότερο τοξική και σχετικά φθηνή αλλά έχει και μεγαλύτερη συνεκχυλιστική ικανότητα. Ο οξικός αιθυλεστέρας είναι κατάλληλος για την εκχύλιση σχετικά πολικών και μη πολικών ουσιών και γενικά δίνει καθαρότερα εκχυλίσματα από την ακετόνη. Συχνά

χρησιμοποιούνται μίγματα διαλυτών, όπως ισοπροπανόλη/τουλουόλιο, ακετόνη/διχλωρομεθάνιο, οξικός αιθυλεστέρας/εξάνιο κ.α. (Βεράνη, 2011).

Οι τεχνικές εκχύλισης που συνήθως εφαρμόζονται είναι η εκχύλιση υγρού/υγρού (liquid/liquid extraction, LLE) για υγρά δείγματα, στερεού/υγρού (solid/liquid extraction, SLE), με μικροκύματα (microwave assisted extraction, MAE), επιταχυνόμενη εκχύλιση με διαλύτη, εκχύλιση υπερκρίσιμου σημείου (ASE), εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (SPE) για υγρά δείγματα, διασποράς υποστρώματος (SMDE), κ.α.

Διαδικασία εκχύλισης

Η τεχνική εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρούσα εργασία ήταν η στερεού/ υγρού, (solid/liquid extraction ,SLE) και περιλάμβανε τα παρακάτω στάδια :

- Ζύγισμα σε σωλήνα φυγοκέντρησης ποσότητας πολτοποιημένου και ομοιογενοποιημένου δείγματος λαχανικών 5g και προσθήκη 10mL μίγματος οξικού αιθυλεστέρα/εξανίου (50/50 v/v)
- Ομογενοποίηση σε αναμικτήρα υψηλών ταχυτήτων τύπου Ultra Turax στις 6000 στρ./min για ≈ 1 min.
- Φυγοκέντρηση στις 4000 στρ./min για 5 λεπτά,
- Λήψη 2 mL εκχυλίσματος και μεταφορά τους σε γυάλινα φιαλίδια των 5mL.
- Συμπύκνωση μέχρι ξηρού σε ρεύμα αζώτου,
- Παραλαβή του υπολείμματος με προσθήκη 0,5 mL (500μL) μίγματος ισοκτάνιου/τουλουόλιου (90/10 v/v), ανάδευση, λήψη του τελικού εκχυλίσματος και μεταφορά του σε φιαλίδια για χρωματογραφική έγχυση.

Σχόλιο [ΑΣ11]: Στις σημειώσεις έχω acetonitrile (?)

4.2.8 Χρωματογραφική ανάλυση

4.2.8.1 Γενικά για την αέρια χρωματογραφία

Η τεχνική αυτή (Gas chromatography - GC) αναπτύχθηκε από τους Martin και James το 1952. Ο πρώτος αέριος χρωματογράφος διατέθηκε στο εμπόριο το 1959 και από τότε γίνονται συνεχείς βελτιώσεις. Με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας, μικρή ποσότητα (1,0 - 2,0 μ L) από το τελικό εκχύλισμα εγχέεται στην κορυφή θερμαινόμενης ειδικής στήλης χρωματογραφίας τοποθετημένης σε κλίβανο ώστε το εκχύλισμα να μεταπέσει σε αέρια φάση. Ένα αδρανές αέριο κινείται μέσα στη στήλη και παρασύρει τους ατμούς του δείγματος. Ο χρόνος παραμονής κάθε ουσίας στη στήλη (χρόνος κατακράτησης retention time) είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων της και είναι ένα από τα κριτήρια για τον ποιοτικό προσδιορισμό. Το μέγεθος του σήματος που καταγράφεται από τους ανιχνευτές στην έξοδο της στήλης, είναι το κριτήριο για τον ποσοτικό προσδιορισμό. Το σήμα καταγράφεται υπό μορφή κορυφής. Το ύψος ή η επιφάνεια της κορυφής χρησιμοποιούνται για τον ποιοτικό προσδιορισμό.

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για φ.ο που έχουν ικανοποιητική πτητικότητα και θερμική σταθερότητα. Τα βασικά μέρη ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας

είναι οι φιάλες παροχής αερίων (οβίδες), ο εγχυτής, ο φούρνος, η χρωματογραφική στήλη, ο ανιχνευτής και το καταγραφικό.

Οι πλέον χρησιμοποιούμενοι ανιχνευτές στην αέρια χρωματογραφία για αναλύσεις υπολειμμάτων, είναι:

- Ανιχνευτής αζώτου-φωσφόρου (Nitrogen Phosphorus Detector - NPD) που είναι εξειδικευμένος για ουσίες που περιέχουν άζωτο ή φώσφορο στο μορίο τους π.χ οργανοφωσφορικά, τριαζίνες.
- Ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector-ECD) για οργανοαλογονούχες ενώσεις που περιέχουν φθόριο ή χλώριο στο μόριό τους, π.χ οργανοχλωριωμένα.
- Ανιχνευτής φωτομετρίας φλόγας (Flame photometric Detector –FPD) που με το κατάλληλο φίλτρο προσδιορίζει ουσίες που περιέχουν στο μόριό τους θείο ή φώσφορο π.χ οργανοφωσφορικά
- Ανιχνευτής φασματοφωτομετρίας μαζών. Ο συνδυασμός αέριας χρωματογραφίας –φασματομετρίας μάζας(GC-MS) είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές τεχνικές για τον διαχωρισμό, την ανίχνευση, και την ταυτοποίηση των συστατικών πολύπλοκων οργανικών δειγμάτων όπως τα παριστοιχτόνια) (Δεληγιαννάκης et al., 2010).

4.2.8.2 Διαδικασία Χρωματογραφικής Ανάλυσης

Στο πειραματικό μέρος της εργασίας ο διαχωρισμός και ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων των pirimicarb, chlorpyrifos, penconazole και myclobutanil στα εκχυλίσματα των δειγμάτων λαχανικών πραγματοποιήθηκε σε συσκευή αέριου χρωματογράφου της εταιρείας Hewlett-Packard 6890 εφοδιασμένου με ανιχνευτή αζώτου-φωσφόρου (GC-NPD). Ο διαχωρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε τριχοειδή στήλη τύπου BPX-35 (30m x 250μm 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».
- Εγχυτής δείγματος σε θερμοκρασία 250°C.
- Όγκος έγχυσης δείγματος 1 μL.
- Θερμοκρασία ανιχνευτή 310°C.
- Αέρια ανιχνευτή: H₂ (3 mL/min), Αέρας (60 mL/min), make up He (30 mL/min).
- Φέρον αέριο ήλιο, με ροή 0,9 mL/min.

- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα ανάλυσης:
αρχική θερμοκρασία φούρνου στους 100°C και διατήρησή της για 2,0 min. Αύξηση με ρυθμό 12°C/min μέχρι τους 230°C, αύξηση με ρυθμό ανόδου 10°C/min μέχρι τους 270°C και διατήρησή της για 2 min, αύξηση με ρυθμό 20°C/min μέχρι τους 280°C και παραμονή για 6min. Ο συνολικός χρόνος του χρωματογραφικού προγράμματος της ανάλυσης ήταν 26,41 min

4.2.8.3 Υπολογισμοί

Για τον υπολογισμό του ποσοστού (%) της μείωσης (ή αύξησης) της συγκέντρωσης της φ.ο. στα δείγματα των λαχανικών των διάφορων μεταχειρίσεων χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση :

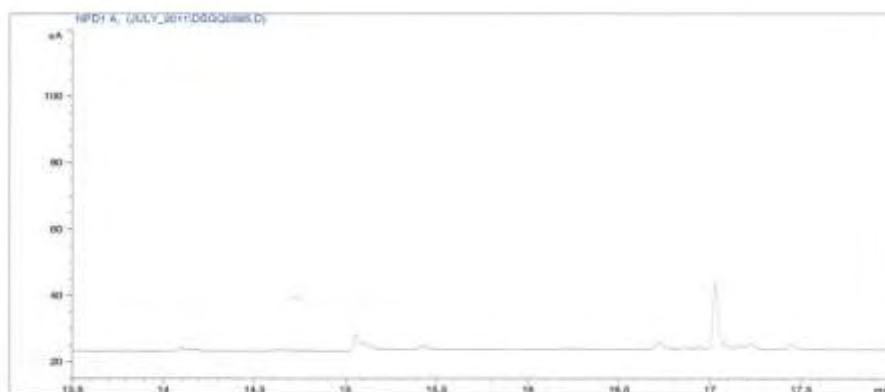
$$\text{Μείωση (ή Αύξηση) \%} = 100 - \{(C - C_{\mu i}) * 100 / C\}$$

Όπου **C** = η αρχική συγκέντρωση, σε mg/kg, της φ.ο στο δείγμα λαχανικών (ψεκασμένα φασολάκια) πριν την επεξεργασία πλύσης ή βρασμού, **C_{μi}** = η μετρούμενη συγκέντρωση της φ.ο. στα δείγματα μετά την επεξεργασία τους (C_{μ1}, C_{μ3}... C_{μ6}). Ως C_{μi} λήφθηκε η μέση τιμή τριών επαναλήψεων κάθε μεταχείρισης ± την Τυπική απόκλιση.

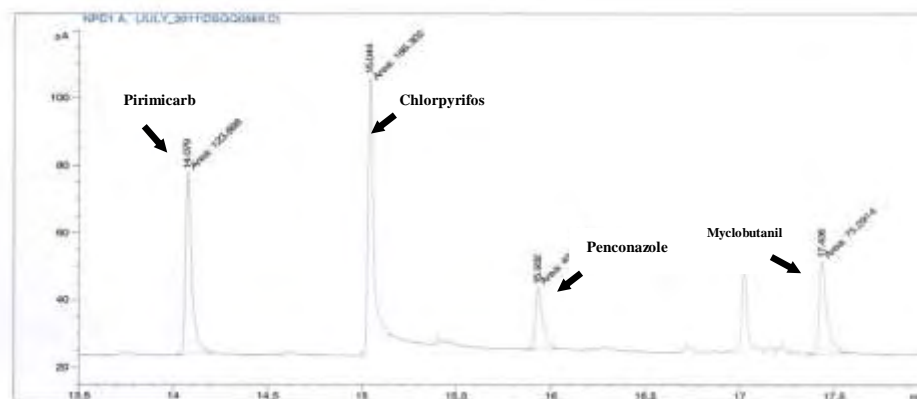
4.4 Αποτελέσματα

4.4.1 Χρωματογραφική ανάλυση – Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός

Η ταυτοποίηση των pirimicarb, chlorpyrifos, penconazole και myclobutanil στα χρωματογραφήματα του συστήματος GC-NPD έγινε με βάση το χρόνο κατακράτησης τους. Οι χρόνοι κατακράτησης των Γεωργικών Φαρμάκων της μελέτης με τις εφαρμοζόμενες χρωματογραφικές συνθήκες είναι 14,1 για το pirimicarb, 15,0 για το chlorpyrifos, 15,9 για το penconazole.



Εικόνα 4-1: Τυπικό χρωματογράφημα εκχύλισματος από πράσινα φασολάκια πριν την εφαρμογή των φ.ο.



Εικόνα 4-2: Τυπικό χρωματογράφημα προτύπου διαλύματος των φ.ο της μελέτης, συγκέντρωσης 1μg/mL, σε εκχύλιση από πράσινα φασολάκια.

Τα λαχανικά (φασολάκια) που χρησιμοποιήθηκαν ως μάρτυρες κατά την αναλυτική διαδικασία (ανέκαστοι καρποί) δεν εμφάνισαν παρεμποδίζουσες κορυφές στους χρόνους κατακράτησης των κορυφών των τεσσάρων δραστικών ουσιών (Εικόνα 4-1). Η ποιοτική ανάλυση δεν εμφάνιζε προβλήματα καθόσον αφενός οι δραστικές ουσίες της μελέτης διαχωρίζονταν πλήρως (Εικόνα 4-2) και αφετέρου δεν εμφανίζονταν

παρεμποδίζουσες κορυφές στα χρωματογραφήματα στους χρόνους κατακράτησης των ουσιών της μελέτης (Εικόνες 4-1 και 4-2).

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης των τεσσάρων φυτοπροστατευτικών ουσιών στα εκχυλίσματα από τα πράσινα φασολάκια των μεταχειρίσεων πλύσης και θερμικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε με την τεχνική του εξωτερικού προτύπου με τη χρήση καμπύλης αναφοράς. Παρήχθησαν οι καμπύλες αναφοράς, μία για την κάθε δραστική ουσία, με χρήση των προτύπων διαλυμάτων βαθμονόμησης σε εκχύλισμα υποστρώματος και προσδιορίστηκαν η γραμμικότητα και η ευαισθησία του ανιχνευτή για κάθε ουσία και υπόστρωμα.

Στο παράρτημα παρουσιάζονται τα γραφήματα των καμπυλών αναφοράς (καμπύλες βαθμονόμησης-calibration curves) των pirimicarb, chlorpyrifos, penconazole και myclobutanil για το σύστημα GC-NPD, όπως προέκυψαν με την έκχυση πρότυπων διαλυμάτων σε εκχύλισμα υποστρώματος. Επίσης, στα ίδια γραφήματα παρουσιάζονται και οι εξισώσεις συσχέτισης του χρωματογραφικού σήματος (ύψους των κορυφών) με τη συγκέντρωση των ενέσιμων διαλυμάτων καθώς και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 για κάθε εξίσωση, όπως προέκυψαν από την επεξεργασία με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

Οι χρωματογραφικές αποκρίσεις και για τις τέσσερις φ.ο παρουσιάζουν γραμμικότητα στην περιοχή συγκεντρώσεων μελέτης των φυτοπροστατευτικών ουσιών με πολύ καλές τιμές συντελεστών συσχέτισης. Η γραμμικότητα της καμπύλης φαίνεται στη τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 . Όσο πιο κοντά στο 1 είναι αυτός ο συντελεστής της καμπύλης τόσο πιο γραμμική είναι η καμπύλη βαθμονόμησης. Όταν για μια συγκεκριμένη καμπύλη ο συντελεστής συσχέτισης μειώνεται πολύ κάτω από την τιμή 0,98 (Birkes and Dodge, 1993; Stan, 1989; Office of Technology Assessment, 1991) τότε θεωρούμε ότι ο προσδιορισμός με τέτοια καμπύλη φαίνεται αδύνατο να μας δώσει ορθό αποτέλεσμα. Σε τέτοιες περιπτώσεις η λύση που μπορούμε να δώσουμε είναι η μείωση των διαφορών από συγκέντρωση σε συγκέντρωση των επιπέδων της καμπύλης βαθμονόμησης. Π.χ. Αν για μια καμπύλη είχαμε τα επίπεδα συγκεντρώσεων 0.1 ng/L, 0.5 ng/L, 1 ng/L, 2 ng/L, και 4 ng/L και $R^2 = 0.976$, τότε τα επίπεδα βαθμονόμησης τα κάνουμε 0.1 ng/L 0.2 ng/L 0.4 ng/L, 0.8 ng/L και 1 ng/L

Ο συντελεστής R^2 θα πλησιάσει τη μονάδα και η καμπύλη γίνεται πιο αξιόπιστη στη βαθμονόμηση των υπολειμμάτων. Οι καμπύλες που παρουσιάζονται στο παράρτημα έχουν κατασκευαστεί με τον ίδιο τρόπο που αναφέρθηκε για κάθε δραστική ουσία. Οι συντελεστές συσχέτισης είναι για τις περισσότερες ουσίες κοντά στη μονάδα, (0,9988 - 0,9998) γεγονός που αποτελεί αξιόπιστη ένδειξη για τη γραμμικότητα του ανιχνευτή στο εύρος συγκεντρώσεων της μελέτης.

Σχόλιο [ΑΞ12]: Οκ

4.4.2. Έλεγχος της αναλυτικής μεθοδολογίας (πειράματα ανάκτησης, ανακτήσεις, επαναληψιμότητα), όρια ποσοτικού προσδιορισμού.

Η μέθοδος εκχύλισης και χρωματογραφικού προσδιορισμού των υπό μελέτη φ.ο ελέγχθηκε ως προς την αξιοπιστία της με πειράματα ανάκτησης με εμβολιασμό υποστρωμάτων μάρτυρα και των δειγμάτων του λαχανικού σε έξι επίπεδα 0,1 - 0,2 - 0,5 - 1,0 - 5,0 & 10,0 μg/g. Τόσο οι τιμές ανάκτησης που κυμαίνονταν από 76 έως 106% όσο και αυτές της επαναληψιμότητας εκφραζόμενες ως σχετική τυπική απόκλιση (n=3 επαναλήψεις) που κυμαίνονταν από 3 και 7% δείχνουν ικανοποιητική ορθότητα και ακρίβεια της μεθόδου (SANCO, 2006).

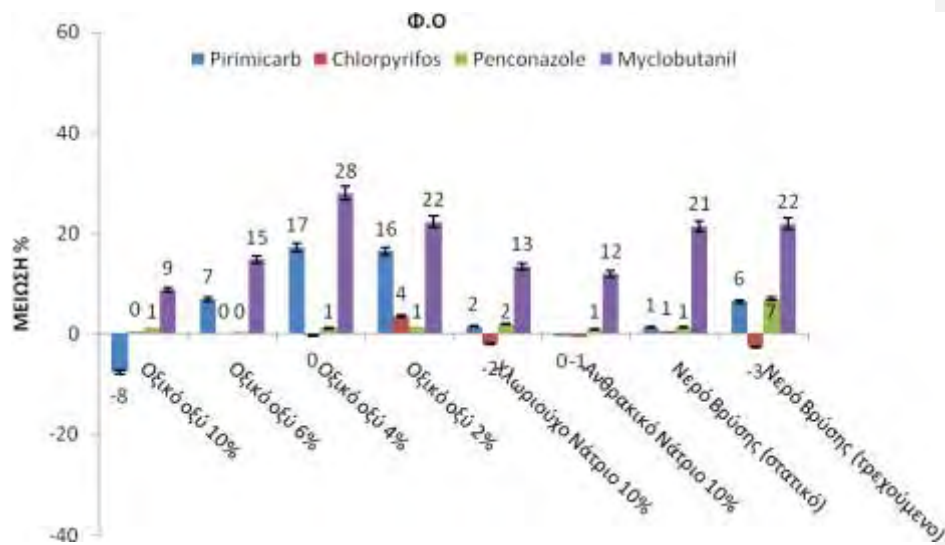
Πίνακας 4-5: Ποσοστά ανάκτησης των Pirimicarb, Chlorpyrifos, Penconazole και Myclobutanil και σχετική τυπική απόκλιση (RSD%) για n =3.

Δραστική ουσία	Επίπεδα εμβολιασμού (μg/mg)					
	0,1	0,2	0,5	1	5,0	10,0
Pirimicarb	79 ± 8	82 ± 9	104 ± 12	101 ± 6	94 ± 7	103 ± 11
Chlorpyrifos	91 ± 11	90 ± 12	89 ± 8	92 ± 15	92 ± 6	90 ± 6
Penconazole	77 ± 10	76 ± 11	104 ± 16	110 ± 17	103 ± 12	106 ± 10
Myclobutanil	80 ± 6	77 ± 16	80 ± 17	78 ± 14	83 ± 11	78 ± 12

Τα όρια ποσοτικοποίησης (Limits of Quantitation LOQ) ορίστηκαν με βάση το δεκαπλάσιο του θορύβου χρωματογραφημάτων προτύπων διαλυμάτων, σε εκχύλισμα υποστρώματος και λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλότερη συγκέντρωση των πειραμάτων ανάκτησης με ικανοποιητική ορθότητα και ακρίβεια. Τα LOQ για τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο ανάλυσης των φασολιών βρέθηκε 0, 05 mg /kg για τα pirimicarb, penconazole myclobutanil και 0, 10 mg /kg για το chlorpyrifos. NT

4.4.3 Επίδραση πλύσεων στη μείωση των υπολειμμάτων

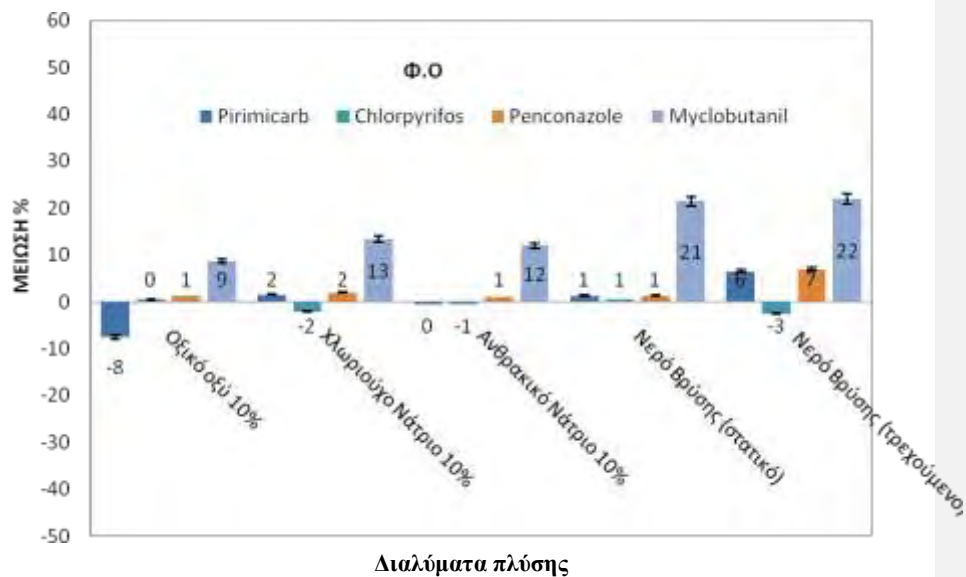
Κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την εφαρμογή μεθόδων πλύσης με διάφορα υδατικά μη τοξικά διαλύματα, σε δείγματα φασολιών, που φορτίστηκαν με τις τέσσερις φ.ο. με εμβάπτιση, δεν διαπιστώθηκε σημαντική επίδραση ως προς την μείωση της αρχικής συγκέντρωσης των επιλεγμένων φ.ο. Πιο συγκεκριμένα, με βάση τα αντίστοιχα γραφήματα σύγκρισης, όπου απεικονίζονται οι εκατοστιαίες μειώσεις των συγκεντρώσεων των φ.ο. μετά την εφαρμογή των διαδικασιών πλύσης, τα ποσοστά κυμάνθηκαν έως 28% (Σχ. 4-1 και Σχ. 4-2).



Σχήμα 4-1: Αποτελεσματικότητα πλύσεων με διάφορα υδατικά διαλύματα (οξικού οξέος 2, 4, 6, 10%, ανθρακικού νατρίου 10%, χλωριούχου νατρίου 10% και τρεχούμενου και στατικού νερού βρύσης) στη μείωση των υπολειμμάτων των pirimicarb, chlorpyrifos, penconazole και myclobutanil σε πράσινα φασολάκια, στα οποία εφαρμόστηκαν οι φ.ο. με εμβάπτιση.

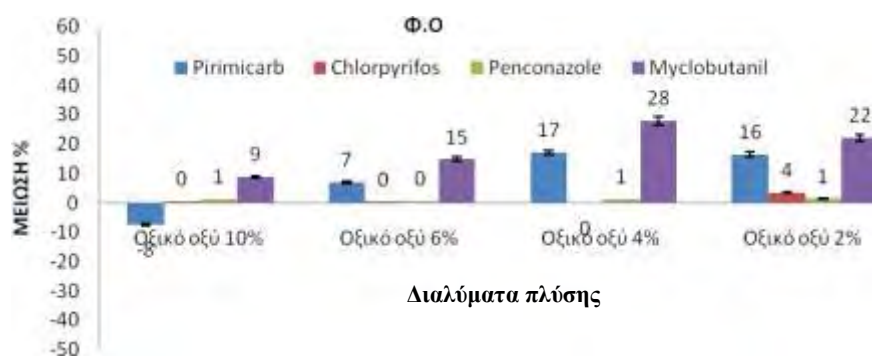
Η υψηλότερη μείωση, 28%, αντιστοιχεί στο myclobutanil μετά την πλύση με εμβάπτιση σε διάλυμα οξικού οξέος. Συγκριτικά μεταξύ των τεσσάρων φ.ο. το myclobutanil εμφάνισε τα μεγαλύτερα ποσοστά μείωσης που κυμάνθηκαν από 9-28%. Ακολούθως το pirimicarb εμφάνισε μείωση από έως 17% (πλύση με οξικό οξύ 4%). Τα ποσοστά μείωσης των άλλων δυο φ.ο του πειράματος chlorpyrifos & penconazole, σε όλες τις περιπτώσεις, κυμάνθηκαν σε πολύ χαμηλά ποσοστά που σημαίνει ότι πρακτικά οι αρχικές τους συγκεντρώσεις παρέμειναν ανεπηρέαστες.

Παρακάτω στο Σχήμα 4-2 παρουσιάζεται εμφανώς η παρατηρηθείσα συμπεριφορά του myclobutanil σε σχέση με τις άλλες δραστικές ουσίες της μελέτης. Στο σχήμα 4-2 παρατηρείται επίσης ότι στο σύνολο των αποτελεσμάτων όσον αφορά την αποτελεσματικότητα των πλύσεων εμφανίζεται καλή επαναληψιμότητα καθώς οι τιμές της σχετικής απόκλισης που παρατηρήθηκαν ήταν χαμηλές.



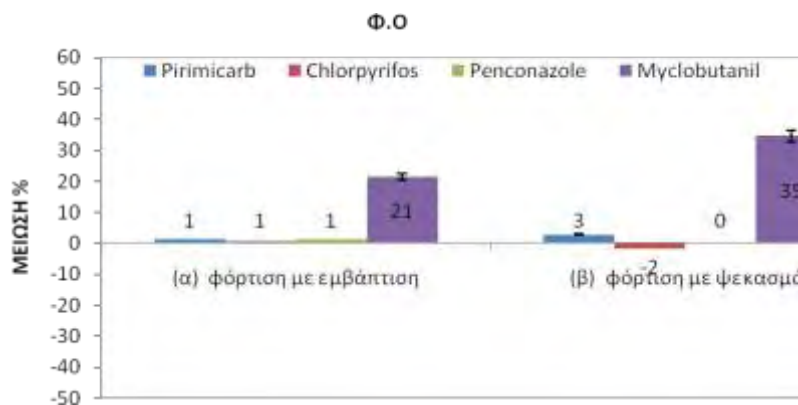
Σχήμα 4-2: Αποτελεσματικότητα πλύσεων με διάφορα υδατικά διαλύματα (10% οξικό οξύ, 10% χλωριούχου νατρίου, 10% ανθρακικού νατρίου, νερού βρύσης (τρεχούμενου και στατικού) στη μείωση των υπολειμμάτων των pirimicarb, chlorpyrifos, penconazole και myclobutanil σε πράσινα φασολάκια, στα οποία εφαρμόστηκαν οι φ.ο. με εμβάπτιση.

Κατά τη σύγκριση της αποτελεσματικότητας μεταξύ των υδατικών διαλυμάτων του οξικού οξέος διαφορετικής συγκέντρωσης (Σχήμα 4-3), τη μεγαλύτερη μείωση κατά 28%, εμφανίζει το myclobutanil μετά από πλύση με διάλυμα οξικού οξέος 4% και ακολουθούν τα διαλύματα 2% (μείωση 25%) , 6% (μείωση 22%) και 10% (μείωση 9%).



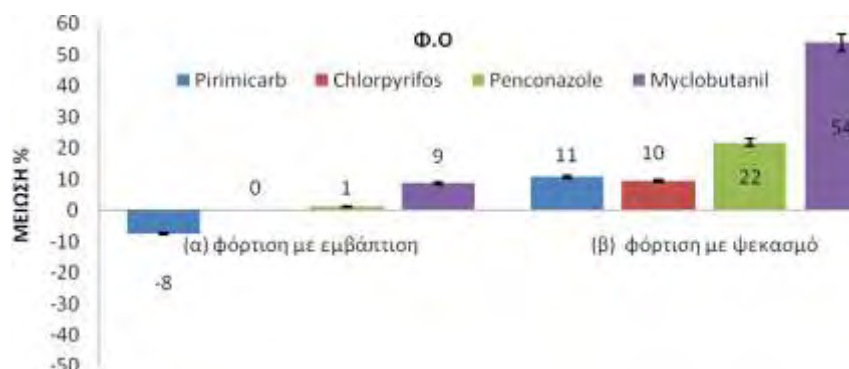
Σχήμα 4-3: Αποτελεσματικότητα πλύσεων με υδατικά διαλύματα οξικού οξέος (2%, 4%, 6% και 10%) στη μείωση των υπολειμμάτων των pirimicarb, chlorpyrifos, penconazole και myclobutanil σε πράσινα φασολάκια, στα οποία εφαρμόστηκαν οι φ.ο. με εμβάπτιση στο παρασκευασμένο διάλυμα των φο.

Σε ότι αφορά την αποτελεσματικότητα μετά από πλύσεις με νερό βρύσης, σε ψεκασμένα και εμβαπτισμένα λαχανικά δεν καταγράφηκε σημαντική μείωση στις συγκεντρώσεις των pirimicarb, chlorpyrifos και penconazole (Σχήμα 4-4), οι οποίες κυμάνθηκαν κάτω από 5%, ενώ το myclobutanil έδειξε και πάλι αρκετά μεγαλύτερη μείωση (συγκριτικά με τις άλλες τρεις φ.ο) και στις δύο περιπτώσεις φόρτισης με τα ποσοστά μείωσης να κυμαίνονται από 21% (στα εμβαπτισμένα) έως 34 % (στα ψεκασμένα).



Σχήμα 4-4: Αποτελεσματικότητα πλύσεων με νερό βρύσης στη μείωση των υπολειμμάτων των pirimicarb, chlorpyrifos, penconazole και myclobutanil σε πράσινα φασολάκια, στα οποία εφαρμόστηκαν οι φ.ο. (α) με εμβάπτιση και (β) με ψεκασμό.

Τέλος, η σύγκριση της αποτελεσματικότητας μετά από πλύση με διάλυμα οξικού οξέος 10% πράσινων φασολιών φορτισμένων με ψεκασμό ή με εμβάπτιση αποτυπώνεται στο παρακάτω Σχήμα 4-5. Διαπιστώνεται ότι η απομάκρυνση των φ.ο στα πράσινα φασολάκια που είχαν φορτιστεί με ψεκασμό ήταν συγκριτικά μεγαλύτερη σε σχέση με τα φασολάκια που είχαν φορτισθεί με εμβάπτιση. Συγκεκριμένα τα ποσοστά μείωσης σε αυτή την περίπτωση κυμάνθηκαν από 11-54% σε αντίθεση με την απομάκρυνση των υπολειμμάτων των τεσσάρων φ.ο. στα φορτισμένα με εμβάπτιση φασολάκια που ήταν μέχρι 9%.

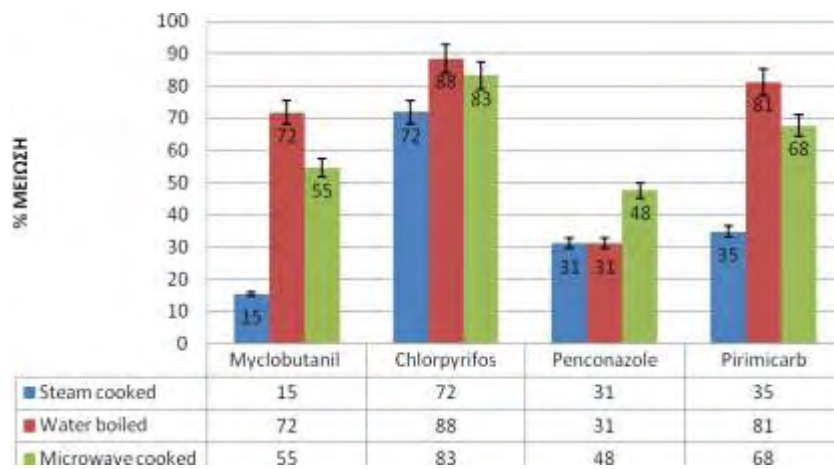


Σχήμα 4-5: Αποτελεσματικότητα πλύσεων με υδατικά διαλύματα οξικού οξέος 10% στη μείωση των υπολειμμάτων των pirimicarb, chlorpyrifos, penconazole και myclobutanil σε πράσινα φασολάκια, στα οποία εφαρμόστηκαν οι φ.ο. (α) με εμβάπτιση και (β) με ψεκασμό.

4.4.2 Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στη μείωση των υπολειμμάτων

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την αξιολόγηση της επίδρασης των θερμικών επεξεργασιών στη μείωση των επιλεγμένων φ.ο φαίνονται στο Σχήμα 4-6. Σύμφωνα με αυτά τα στοιχεία, τα υπολείμματα του chlorpyrifos φάνηκε να μειώνονται σημαντικά και κατά τις τρεις επεξεργασίες, με τη μείωση να κυμαίνεται από 72%, κατά το μαγείρεμα στον ατμό, έως 83%, κατά το μαγείρεμα με βρασμό σε νερό. Τα υπολείμματα του pirimicarb, ακολούθως, μειώθηκαν επίσης σε σημαντικό βαθμό κατά 81% και 68%, αντίστοιχα κατά το βρασμό σε νερό και στο φούρνο μικροκυμάτων, ενώ στον ατμό η μείωση δεν ξεπέρασε το 35%. Το myclobutanil έδειξε συγκριτικά τη μικρότερη μείωση, < 15%, στον ατμό, ενώ κατά το μαγείρεμα στο φούρνο μικροκυμάτων στο βρασμό με νερό η μείωση έφθασε το 55% και 70%, αντίστοιχα. Τέλος, το penconazole έδειξε τα μικρότερα ποσοστά μείωσης, τα οποία δεν ξεπέρασαν το 50% σε καμία θερμική επεξεργασία.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων επίσης κατέδειξε σαφή υπεροχή της μεθόδου βρασμού σε νερό έναντι των υπολοίπων δυο, στη μείωση όλων των φ.ο της μελέτης στα φασολάκια (chlorpyrifos 88%, pirimicarb 81%, myclobutanil 72%, penconazole 48%). Με βάση λοιπόν αυτήν την παρατήρηση, μπορεί να διαμορφωθεί η άποψη ότι το μαγείρεμα με βρασμό σε νερό, η οποία αποτελεί την πιο συνήθη μέθοδο μαγειρέματος των συγκεκριμένων (και πολλών άλλων) λαχανικών, βρέθηκε να είναι η πιο αποτελεσματική στην μείωση των τριών υπό μελέτη φ.ο. Η εκτέλεση παρόμοιων δοκιμών με τη χρήση και άλλων φ.ο, χρειάζεται για να επιβεβαιώσουν επαρκώς την καλή αποτελεσματικότητα της μεθόδου βρασμού, η οποία αποδείχθηκε με βάση τα δεδομένα της παρούσας μελέτης



Σχήμα 4-6: Γράφημα σύγκρισης της επίδρασης των θερμικών επεξεργασιών, ως προς την μείωση (%) των τεσσάρων επιλεγμένων φ.ο.

4.5 Συμπεράσματα-Συζήτηση

Το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας είχε ως σκοπό τη μελέτη της επίδρασης διαφορετικών τεχνικών πλύσης και θερμικής επεξεργασίας στη μείωση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων τεσσάρων γεωργικών φαρμάκων ήτοι των myclobutanil, chlorpyrifos, penconazole και pirimicarb σε πράσινα φασολάκια, στα οποία είχαν εφαρμοστεί τα σκευάσματα Γ.Φ. με τις προαναφερόμενες δραστικές ουσίες. Τα βασικά στάδια της πειραματικής διαδικασίας περιελάμβαναν, την εφαρμογή των γεωργικών φαρμάκων με ψεκασμό ή με εμβάπτιση των λαχανικών στο ψεκαστικό διάλυμα των Γεωργικών Φαρμάκων, τη μεταχείριση των λαχανικών με τις επιλεγμένες τεχνικές πλύσης και θερμικής επεξεργασίας, την ανάλυση των επεξεργασμένων λαχανικών για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των τεσσάρων γεωργικών φαρμάκων της μελέτης και τέλος την αξιοποίηση των αποτελεσμάτων για τον υπολογισμό της επίδρασης των τεχνικών πλύσης και θερμικής επεξεργασίας στη μείωση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων. Ως δείγμα αναφοράς για τον υπολογισμό του τελικού ποσοστού μείωσης της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων αποτέλεσε δείγμα από πράσινα φασολάκια στο οποίο είχαν εφαρμοστεί τα γεωργικά φάρμακα, αλλά δεν είχε υποστεί τις μεταχειρίσεις πλύσεων και θερμικής επεξεργασίας.

Για την ανάλυση των λαχανικών και τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των τεσσάρων γεωργικών φαρμάκων της μελέτης χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριας χρωματογραφίας GC-NPD, μετά από εκχύλισή τους με σύστημα διαλυτών. Η αναλυτική μεθοδολογία που εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων ελέγχθηκε με πειράματα ανάκτησης και βρέθηκε αξιόπιστη, αφού τόσο η ορθότητα της όσο και η ακρίβειά της βρέθηκαν να έχουν ικανοποιητικές τιμές.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν δεν διαπιστώθηκαν σημαντικές μειώσεις στη συγκέντρωση των επιλεγμένων γεωργικών φαρμάκων της μελέτης στα πράσινα φασολάκια μετά την πλύση τους με οποιαδήποτε από τις τεχνικές πλύσεις που δοκιμάστηκαν. Τα ποσοστά μείωσης για όλες τις τεχνικές πλύσεις που δοκιμάστηκαν κυμάνθηκαν από 0-28%. Πρακτικά, μια οποιαδήποτε μέθοδος επεξεργασίας, θεωρείται ότι έχει μεγάλη αποτελεσματικότητα ως προς την μείωση μιας φ.ο., όταν επιτυγχάνεται ποσοστό μείωσης της αρχικής συγκέντρωσης των υπολειμμάτων της φ.ο. μεγαλύτερο από 50%. Όταν τα ποσοστά μείωσης κυμαίνονται από 30-50% η μέθοδος θεωρείται μέτριας αποτελεσματικότητας, ενώ για ποσοστά μείωσης <30%, μικρής αποτελεσματικότητας.

Τα χαμηλά ποσοστά μείωσης που παρατηρήθηκαν στην εργασία αυτή, για όλες τις τεχνικές πλύσεις, φαίνεται να σχετίζονται με τον τρόπο εφαρμογής των Γεωργικών Φαρμάκων στο εργαστήριο, καθώς η αποτελεσματικότητα των πλύσεων τόσο με νερό βρύσης όσο και με οξικό οξύ 10% ήταν υψηλότερη στην περίπτωση που η εφαρμογή των Γεωργικών Φαρμάκων στα φασολάκια έγινε με ψεκασμό των καρπών (11-54%) και όχι με εμβάπτιση (< 9-21%) στο ψεκαστικό υγρό. Οι παρατηρήσεις αυτές μπορούν να αιτιολογηθούν από το ότι οι φ.ο. με την εμβάπτιση των πράσινων φασολιών στο ψεκαστικό υγρό απορροφούνται γρήγορα μέσω της επιφάνειας των καρπών και εισδύουν προς τα βαθύτερα στρώματα του ιστού και έτσι, η επαφή τους με το διάλυμα

πλύσης και η απομάκρυνση τους με το πλύσιμο, καθίσταται αναποτελεσματική. Αυτό ενισχύεται και από τα παρατηρούμενα χαμηλά ποσοστά μείωσης του οργανοφωσφορικού εντομοκτόνου chlorpyrifos κατά την πλύση με το αλκαλικό διάλυμα του ανθρακικού νατρίου, ενώ είναι γνωστή η ταχεία διάσπαση των οργανοφωσφορικών σε αλκαλικό περιβάλλον. Είναι φυσικό το φαινόμενο της μείωσης των υπολειμμάτων να είναι πιο αντιπροσωπευτικό όταν παρατηρείται σε προϊόντα που έχουν δεχθεί τους ψεκασμούς στον αγρό σύμφωνα με την ορθή γεωργική πρακτική και όχι σε προϊόντα που έχουν δεχθεί επεμβάσεις στο εργαστήριο. Από τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται ότι για τα φασολάκια δεν είναι αντιπροσωπευτικός τρόπος εργαστηριακής επέμβασης αυτός της εμβάπτισης, αλλά μάλλον αυτός του εργαστηριακού ψεκασμού των καρπών

Κατά την περαιτέρω ανάλυση και ερμηνεία των αποτελεσμάτων, διαπιστώνεται ότι σημαντικά ποσοστά μείωσης 34-54% (σχ.4-4 & 4-5) καταγράφονται μόνο στην περίπτωση του myclobutanil, μετά το πλύσιμο ψεκασμένων καρπών. Επίσης, παρατηρείται ότι για το εν λόγω γεωργικό φάρμακο τον ίδιο περίπου βαθμό μείωσης προκάλεσαν οι πλύσεις των φασολιών τόσο το διάλυμα οξικού οξέος 10% όσο και το νερό βρύσης.

Σε δύο δημοσιευμένες εργασίες με παρόμοιο αντικείμενο, αυτές των Aguilera et. al., (2012 & 2014) καταγράφηκαν σημαντικά ποσοστά μείωσης των acrinathrin, fipronil, kresoxim-methyl και pyridaben μετά από πλύσιμο ψεκασμένων στον αγρό κολοκυθιών και πράσινων φασολιών. Τα ποσοστά μείωσης που αναφέρονται στο kresoxim-methyl κυμάνθηκαν από 50-100% και ήταν συγκριτικά μεγαλύτερα σε σχέση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, αν και συγκρίνουμε διαφορετικά μόρια.

Οι διαφορές εδώ, ίσως οφείλονται στο διαφορετικό τρόπο φόρτισης των πράσινων φασολιών της μελέτης μας, διότι με τη μέθοδο της εμβάπτισης (διαδικασία φόρτισης κατά την οποία οι καρποί βυθίζονται σε παρασκευασμένο διάλυμα μίγματος των φ.ο), οι φ.ο απορροφούνται γρήγορα μέσω της επιφάνειας των καρπών και εισδύουν προς τα βαθύτερα στρώματα του ιστού.

Ακόμη ενώ, στις δοκιμές πλύσης στην παρούσα εργασία, το chlorpyrifos πρακτικά έμεινε ανεπηρέαστο (αφού ο βαθμός μείωσης δεν ξεπέρασε το 5%, υψηλά ποσοστά μείωσης αναφέρθηκαν τόσο από τους Y.Liang et al., (2012) όσο και από τους Mee Kin & Huat, (2010), σε δοκιμές πλύσης αγγουριών που είχαν προηγουμένως φορτισθεί με εμβάπτιση. Εδώ πρέπει να αναφέρουμε τη διαφορετική εξωτερική υφή της επιφάνειας του αγγουριού με αυτή των πράσινων φασολιών και τον πιθανό ρόλο της στην πρόσληψη και τη διείδυση του εντομοκτόνου επαφής chlorpyrifos. Στις δυο προαναφερόμενες εργασίες, οι διαδικασίες πλύσης αποδείχθηκαν εξαιρετικά αποτελεσματικές με τα ποσοστά μείωσης να κυμαίνονται, από 62% (στις πλύσεις με πόσιμο νερό) έως 71% (για το διάλυμα Na₂CO₃), ενώ και τα διαλύματα του οξικού οξέος 2,5 και 10% ήταν εξίσου αποτελεσματικά για τον ίδιο χρόνο πλύσης (20 min). Αντίθετα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Ling Y, et al., (2011) όπου μελετήθηκε η ίδια φ.ο (chlorpyrifos) σε δοκιμές πλύσης διάφορων λαχανικών, μεταξύ αυτών και αγγουριών, σημειώνεται σχετική ταύτιση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας μας, αφού η μέγιστη μείωση που καταγράφηκε εκεί δεν ξεπέρασε το 10%. Οι Boulaïd et al., (2005) και Valverde et al., (2002) έχουν επίσης αναφέρει χαμηλή αποτελεσματικότητα μεθόδων πλύσης που εφαρμόστηκαν σε τομάτες και πιπεριές στην απομάκρυνση των pyridaben, tralomethrin (πιπεριές), pyrifenox (ντομάτες)

Σε ότι αφορά στα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή των μεθόδων θερμικής επεξεργασίας, ως σημαντικά στοιχεία αναφέρονται τα υψηλά ποσοστά μείωσης (>80%) που παρατηρήθηκαν για το chlorpyrifos και στις τρεις μεθόδους θερμικής επεξεργασίας που δοκιμάστηκαν αλλά και η σχετική σταθερότητα των pirimicarb, myclobutanil και penconazole κατά το μαγείρεμα στον ατμό, με ποσοστά μείωσης τους από 15 έως 35%. Σε κάθε περίπτωση οι μικρότερες μειώσεις παρατηρήθηκαν στη θερμική επεξεργασία στον ατμό, ενώ σημαντικότερες μειώσεις παρατηρήθηκαν κατά τη θερμική επεξεργασία με βρασμό σε νερό. Στην περίπτωση αυτή είναι ενδιαφέρον να προταθεί για μελλοντικές εργασίες η ανάλυση του νερού μετά το βρασμό καθώς θα μπορούσε να δώσει σημαντικά στοιχεία για την πορεία των φ.ο κατά το βρασμό. Για παράδειγμα η απουσία τους από το νερό θα σήμαινε τη διάσπαση τους σε άλλα προϊόντα, ενώ η παρουσία τους στο νερό του βρασμού προφανώς θα σήμαινε τη μεταφορά τους από τον φυτικό ιστό στο νερό. Έτσι λοιπόν, γίνεται κατανοητό, πως τελικώς τα υπολείμματα των φ.ο θα παρέμεναν στο προς κατανάλωση προϊόν εφόσον το νερό δεν θα διαχωριζόταν από τα υπόλοιπα λαχανικά.

Τα φρούτα, τα λαχανικά καθώς και λοιπά φυτικά προϊόντα προκειμένου να καταστούν βρώσιμα υπόκεινται σε επεξεργασία με διάφορες μεθόδους και τεχνικές τόσο σε οικιακό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Οι πιο κοινές πρακτικές επεξεργασίας των φυτικών προϊόντων περιλαμβάνουν την αποφλοιώση, την αποφύλλωση (απομάκρυνση των

εξωτερικών φύλλων), το πλύσιμο και διάφορες μεθόδους θερμικής επεξεργασίας (μαγείρεμα), ανάλογα με το επιθυμητό τελικό προϊόν και μπορεί να εφαρμόζονται μόνες ή σε συνδυασμό. Οι μέθοδοι πλύσης, που συνήθως εφαρμόζονται, περιλαμβάνουν τη χρήση τρεχούμενου ή στάσιμου πόσιμου νερού (ζεστού ή κρύου) και σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να χρησιμοποιούνται μη τοξικά διαλύματα κοινών οξέων, αλάτων ή βάσεων ή ακόμη και διαλύματα παραγόντων με απολυμαντική δράση όπως το όζον ή το χλώριο. Σε κάθε περίπτωση, η αποτελεσματικότητα των διάφορων μεθόδων ως προς την μείωση των υπολειμμάτων των φ.ο, εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων, που έχουν σχέση, με τη χημική σύσταση και την πυκνότητα των διαλυμάτων, τη θερμοκρασία του μέσου, το χρόνο εφαρμογής, την τεχνική πλύσης, καθώς και από τις ιδιαίτερες φυσικοχημικές ιδιότητες του μορίου των φ.ο.

Κατά το μαγείρεμα των φυτικών προϊόντων, επίσης, ακολουθούνται ποικίλες τεχνικές, οι οποίες διαφέρουν ως προς τις συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και πίεσης, το χρησιμοποιούμενο εξοπλισμό και το χρησιμοποιούμενο μέσο επαφής (π.χ λάδι, λίπος ή νερό). Ενδεικτικά αναφέρονται: ο βρασμός σε νερό 100° C (π.χ κατά το βράσιμο πατάτας), βρασμός υπό πίεση (με την χρήση ειδικού σκεύους ‘‘χύτρας’’) μαγείρεμα στον ατμό (με χρήση συσκευής ατμομάγειρα), βαθύ ή αβαθές τηγάνισμα σε θερμοκρασία >170°C (με χρήση λίπους ή ελαίου ως μέσου μετάδοσης της θερμότητας), ξηρό ψήσιμο σε συμβατικό ηλεκτρικό φούρνο ή φούρνο μικροκυμάτων (Μπλούκας, 2004). Όλες οι προαναφερθείσες θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας μπορούν να συμβάλλουν αποτελεσματικά στη μείωση ή την απομάκρυνση πολλών υπολειμμάτων φ.ο σε βαθμό που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, κυρίως όμως από την εφαρμοζόμενη τεχνική, τη θερμοκρασία, τη χρονική διάρκεια, τον τύπο του συστήματος (ανοικτό ή κλειστό), την ποσότητα και το είδος του υγρού μέσου (νερό ή λάδι-λίπος). Ομοίως, οι φυσικοχημικές ιδιότητες και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των φυτικών προϊόντων αποτελούν παράγοντες που καθορίζουν περεταίρω, τον βαθμό απώλειας των υπολειμμάτων, (Keikotlhaile et al., 2010, Aguilera et al., 2014).

Κατά τις θερμικές επεξεργασίες, οι περισσότερες φ.ο, υφίστανται απώλειες κυρίως μέσω της εξάτμισης (στα ανοικτά συστήματα) ή μέσω υδρόλυσης (π.χ κατά το βρασμό σε κλειστά συστήματα). Επιπλέον, η υδατοδιαλυτότητα είναι ένας ακόμη βασικός παράγοντας που καθορίζει την συμπεριφορά των φ.ο, όπως και ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού (Kow), ο οποίος αποτελεί βασικό δείκτη λιποφιλικότητας (ή υδροφιλικότητας) των χημικών ουσιών (Hamillton and Crossley, 2004).

Με βάση τα παραπάνω γίνεται κατανοητό πως, σε κάθε περίπτωση, είναι αναγκαία η διεξαγωγή παρόμοιων μελετών για τον καθορισμό (ή την επιβεβαίωση ήδη καθορισμένων) συντελεστών μεταφοράς για τις πιο κοινές μεθόδους οικιακής επεξεργασίας των φυτικών προϊόντων, ώστε να μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητά τους.

Τέλος, σε ότι αφορά τις τεχνικές πλύσης καθώς και τα χρησιμοποιούμενα διαλύματα πλύσης, θα πρέπει, εφόσον αποδειχθούν αποτελεσματικά, να ικανοποιούν και ορισμένα κριτήρια διατήρησης της ποιότητας των φυτικών προϊόντων στα οποία θα εφαρμοστούν. Αυτό σημαίνει ότι θα πρέπει να αποδεικνύεται η μεγαλύτερη

αποτελεσματικότητα σε σχέση πάντα με την επίτευξη της όσο το δυνατόν μικρότερης υποβάθμισης των βασικών χαρακτηριστικών των προϊόντων όπως η γεύση, η υφή, το άρωμα κλπ).

A. Ελληνική Βιβλιογραφία

Αρβανιτογιάννης Ι., Τζούρος Ν., (2006), *‘Το νέο πρότυπο ποιότητας και ασφάλειας τροφίμων ISO 22200’*, Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε., Αθήνα 2006, σελ 88-135.

Βεράνη Σ., (2011), *‘Ανάπτυξη αξιολόγηση και εφαρμογή αναλυτικής μεθοδολογίας για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων φ.ο στο ελαιόλαδο’*, **Μεταπτυχιακή Διατριβή**, Παν/μιο Θεσσαλίας Σχολή Γεωπονίας, Τμ. Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού περιβάλλοντος σελ. 40-50.

Δελιγιαννάκης Ι., Χελά Δ., Κωνσταντίνου Ι., (2010), *‘Ενόργανη Περιβαλλοντική Ανάλυση’* Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2010, σελ. 89-126.

ΕΕ, (2009), *‘Δράση της ΕΕ για τα φυτοφάρμακα’*, Ενημερωτικό έντυπο, Έκδοση Γεν Δ/νση Υγείας Καταναλωτών ΕΕ, Βρυξέλλες.
http://ec.europa.eu/dgs/health_consumer/index_en.htm.

ΕΣΥΦ (2009), <http://www.esyf.gr/themata.php?s=5> ,<http://www.esyf.gr/themata.php?s=4>
ΕΦΕΤ, ΠΟΕΣΕ 2007-2011 ,ΕΦΕΤ :

http://www.efet.gr/portal/page/portal/efetnew/consumers/official_audit.

Ζιώγας Β., Μάρκογλου Α., (2010). *‘Γεωργική Φαρμακολογία, 2^η έκδοση’*, Έκδοση Συγγραφέων, Αθήνα, 2010, σελ. 33-45.

Ιατρού Ε., (2009), *‘Μελέτη φωτοδιάσπασης γεωργικών φαρμάκων και εκτίμηση της συνδυασμένης τοξικότητας τους στη Lemna minor’*, **Μεταπτυχιακή Διατριβή**, Τμ. Περιβάλλοντος, Παν. Αιγαίου, σελ. 16-25.

Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 1129/2011 της επιτροπής της 11ης Νοεμβρίου 2011 για την τροποποίηση του παραρτήματος II του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1333/2008 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου με την κατάρτιση ενωσιακού καταλόγου για τα πρόσθετα τροφίμων.

Κανονισμός 396/2005/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Φεβρουαρίου 2005 για τα ανώτατα όρια καταλοίπων γεωργικών φαρμάκων στα τρόφιμα και τις ζωοτροφές φυτικής και ζωικής προέλευσης και για την τροποποίηση της οδηγίας 91/414/ΕΟΚ του Συμβουλίου.

Μπλούκας Ι., (2004), *‘Επεξεργασία και Συντήρηση τροφίμων’*, Εκδ. Σταμούλης Α.Ε, Αθήνα, 2004 σελ 1-45.

Νικολαΐδου Α., (2013), *‘Τύχη των υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων σε λαχανικά μετά από εργαστηριακές δοκιμές πλύσεις’* **Πτυχιακή Διατριβή**, Σχολή Γεωπονίας, Τμήμα Φυτικής Παραγωγής και Περιβάλλοντος, Παν/μιο Θεσσαλίας, σελ. 1-13.

Παπαδοπούλου – Μουρκίδου Ε., (2008), *‘Γεωργικά Φάρμακα, Χημεία, Φαρμακολογία, Τοξικολογία, Οικοτοξικολογία, συμπεριφορά και τύχη στο περιβάλλον’*, Εκδόσεις Μέθεξις, Θεσσαλονίκη 2008 , σελ. 34-140.

Παππάς, Χ., (2002), *‘Μελέτη της αποδόμησης υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων σε φρούτα & λαχανικά κατά την συντήρηση σε διαφορετικές συνθήκες’*, **Διδακτορική Διατριβή**, Γεωπονικό Παν/μιο, Αθηνών, σελ.1-37.

Ρεκλείτη Μ., Κυλούδης Κ., (2012), *‘Φυτοφάρμακα: Οι επιπτώσεις τους στην Υγεία και η Αντιμετώπιση Δηλητηρίασης στην Πρωτοβάθμια Φροντίδα’*, **Νοσηλευτική 2012, 51(4): 364–374.**

B. Ξένη Βιβλιογραφία

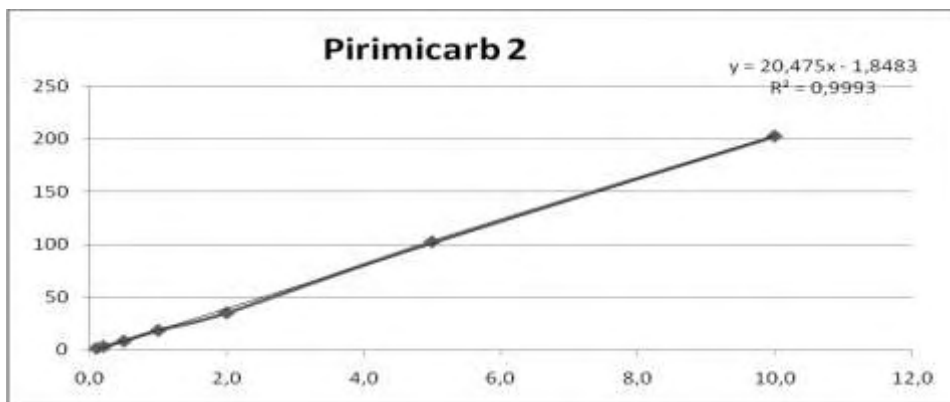
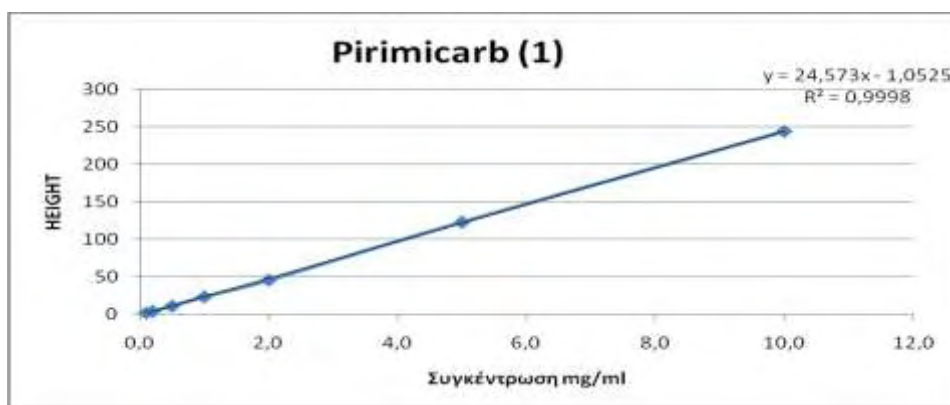
- Aguilera A., Valverde A., Camacho C., Boulaid, M., García-Fuentes L.**, (2014). ‘‘Household processing factors of acrinathrin, fipronil, kresoxim-methyl and pyridaben residues in green beans’’, **Food Control**, 35, 146-152.
- Amvrazi, E.G.**, (2011), *Fate of pesticide residues on raw agricultural crops after postharvest storage and food processing to edible portions*. In M. Stoytcheva (Ed.), *Pesticides formulations, effects, fate*. Rijeka: **InTech Europe**, 953-307-532-
- Bonnechère A., Hanot, V., Jolie R., Hendricks, M., Bragard C., Bedoret T., Van Loco, J.**, (2012), ‘‘Effect of household and industrial processing on levels of five pesticide residues and two degradation products in spinach’’ **Food Control**, 25, 1, 397-406.
- Cengiza, M., Certel, M., Gocmen H.**, (2006). ‘‘Residue contents of DDVP (Dichlorvos) and diazinon applied on cucumbers grown in greenhouses and their reduction by duration of a pre-harvest interval and post-harvest culinary applications’’ **Food Chemistry**, 98, 127–135.
- Hamilton D., Crossley S.**, ‘‘Pesticide Residues in Food and Drinking Water Human Exposure and Risks’’ **John Wiley & Sons Ltd, Chichester**, 2004 UK pp 121-148.
- Han, Y-W., Dong, F., Xu, J., Liu, X., Li, Y., Kong, Z., Liang, X., Zheng Y.** (2003) ‘‘The behavior of chlorpyrifos and its metabolite 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in tomatoes during home canning’’ **Food Control**, 31, 2, 560-565.
- Holland, D. Hamilton, B. Ohlin, Skidmore M.W.** (1994). ‘‘Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products’’ **Pure & Appl. Chem.**, 66, 2, 335-356.
- Kaushik, G., Satya, S., Naik S.N.**, (2009). ‘‘Food processing a tool to pesticide residue dissipation – A review Article, **Food Research International** 42- 1, 26-40.
- Keikothlaile, B.M., Spanoghe, P., Steurbaut, W.**, (2010), ‘‘Effects of food processing on pesticide residues in fruits and vegetables: A meta-analysis approach’’ **Food and Chemical Toxicology**, 48, 1–6.
- Krieger R.**, (2010) ‘‘Handbook of Pesticide Toxicology 3rd Ed. ’’**Academic Press, UK**, 2010 pp 525-541, 499-506.
- Liang, Y., Wang, W., Shen, Y., Liu, Y., Liu, X.J.**, (2012), ‘‘Effects of home preparation on organophosphorus pesticide residues in raw cucumber’’ **Food Chemistry**, 133, 3, 1, 636-640.
- Mehmet F.G., Muharrem C., Barçın K., Hüseyin G.**, (2007), ‘‘Residue contents of captan and procymidone applied on tomatoes grown in greenhouses and their reduction by duration of a pre-harvest interval and post-harvest culinary applications’’ **Food Chemistry**, 100, 1611-1619.
- Papadi-Psylyoy, A., Shinas A., Tsiropoulos N.**, (2012), ‘‘Effect of common household processing treatments on levels of pesticide residue in vegetables’’. 9th European Pesticide Residue –EPRW 2, Vienna, **Book of abstracts**, O, 027, 91.
- Pugliese, P., Molto, J.C., Damiania P., Marimb, R., Cossignania, L., Manesb, J.** (2004), ‘‘Gas chromatographic evaluation of pesticide residue contents innectarines after non-toxic washing treatments’’ **Journal of Chromatography A**, 1050, 185–191.
- Sharma, J., Satya, S., Kumar, V., Kumar D., T** (2005), ‘‘Dissipation of pesticides during bread-making’’ **Chemical Health and Safety**, 12, 1, 17-22.**Shoeibia,**

- S., Amirahmadia, M., Yazdanpanah, H., Pirali-Hamedanid, P., Reza, S., Kobarfarde, F.,** (2010). ‘*Effect of Cooking Process on the Residues of Three Carbamate Pesticides in Rice*’ **Iranian Journal of Pharmaceutical Research**, 10 (1), 119-126.
- Soliman, K.M** (2001) ‘*Changes in pesticide residues in potatoes during washing and home preparation*’ **Food and Chemical Toxicology**, 39, 887-891.
- Timme G., Walz-Tylla B.,** (2004), ‘Effects of food preparation and processing on pesticide residues in commodities of plant origin In Hamilton D., Crossley S., ‘*Pesticide Residues in Food and Drinking Water Human Exposure and Risks*’ **John Wiley & Sons Ltd, Chichester**, 2004 UK pp 121-148.
- Wang, Z., Huang, J., Chen, J., Li F.,** (2013). ‘*Effectiveness of dishwashing liquids in removing chlorothalonil and chlorpyrifos residues from cherry tomatoes*’ **Chemosphere**, 92, 8, 1022-1028.
- Watson M.,** (2004), ‘*Toxicological Assessment of Agricultural Pesticides In Hamilton*’ **Hamilton D., Crossley S., ‘Pesticide Residues in Food and Drinking Water Human Exposure and Risks’ **John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK**, 2004, pp 2-212**
- Wu, G., Luan, T.G., Lan, C.Y., Lo, W.H., Chan, G.Y.S.,** (2007). ‘*Efficacy evaluation of low-concentration of ozonated water in removal of residual diazinon, parathion, methyl-parathion and cypermethrin on vegetable*’, **Journal of Food Engineering**, 79, 3, 803-809.
- Yang, A., Park, J-H., Abd El-Aty, A.M., Choic, J-H., Oh, J-H., Do, J-A., Kwon, K., Shim, K-H., Choi, O-J., Shim J.A.,** (2012) ‘*Synergistic effect of washing and cooking on the removal of multi-classes of pesticides from various food samples*’, **Food Control**, 28, 99-105.
- Yongtao Han, Wenming Li, Fengshou D., Jun Xu, Liu, X., Yuanbo Li, Zhiqiang K., Liang, L., Yongquan Z.,** ‘*The behavior of Chlorpyrifos and its metabolite 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in tomatoes during home canning*’, **Food Control**, 31, 2, 560-565.
- Yun Ling, Han Wang, Wei Yong, Feng Zhang, Li Sun, Min-Li Yang, Yong-Ning Wu ,Xiao-Gang Chu** (2011) ‘*The effects of washing and cooking on chlorpyrifos and its toxic metabolites in vegetables*’ **Food Control**, 22, 54-58.
- Zayed, Farghaly, S.M.A.D., Mahdy, M., Soliman, F.,** (2007), ‘*Fate of the organophosphorus insecticide dichlorvos in stored beans*’ **Journal of Stored Products Research**, 43, 4, 474-479.
- Zhang, Y., Liu, X-J., Hong, X-Y.,** (2007). ‘*Effects of home preparation on pesticide residues in cabbage*’ **Food Control**, 18, 1484-1487.

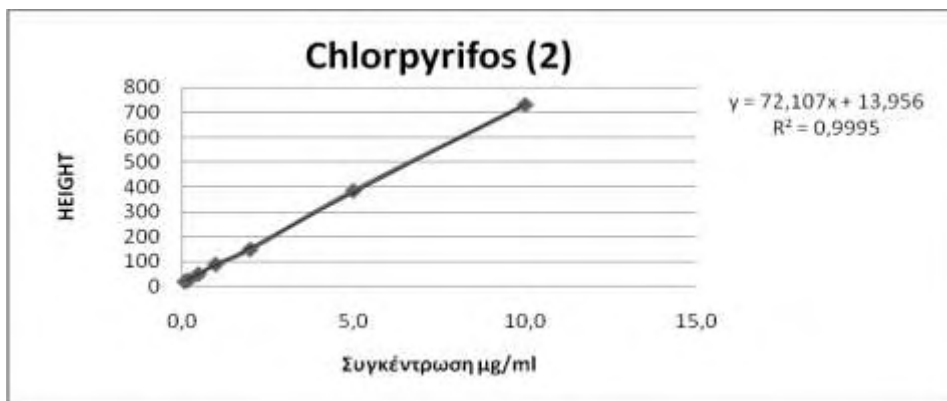
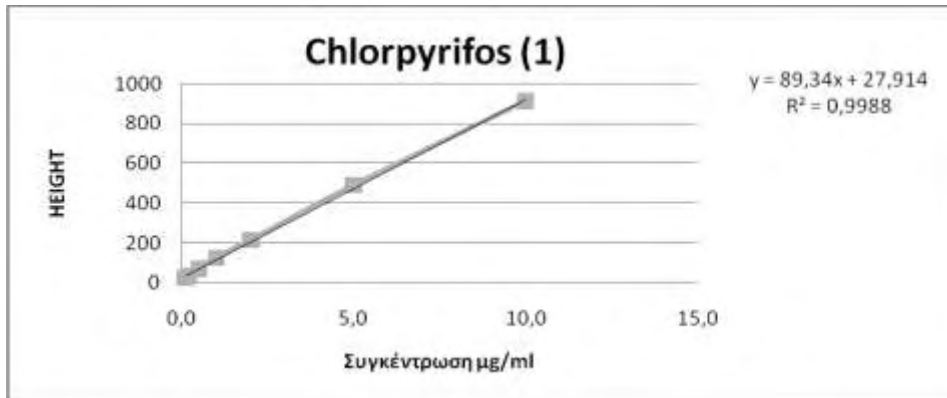
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Καμπύλες βαθμονόμησης και οι αντίστοιχοι συντελεστές γραμμικότητας (R^2) για τις τέσσερις φ.ο ουσίες της μελέτης.

1. Pirimicarb



2.Chlorpyrifos



3. Penconazole

