

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
& ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Αριθμ. Πρωτοκ. 439
Ημερομηνία 03-10-13

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

**ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΤΥΧΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΛΑΧΑΝΙΚΑ
ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΠΛΥΣΗΣ
(ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΟΙΚΙΑΚΩΝ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΩΝ ΠΛΥΣΕΩΝ)**

Νικολαΐδου Αναστασία

ΒΟΛΟΣ 2013



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 12220/1
Ημερ. Εισ.: 12/12/2013
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ-ΦΠΑΠ
2013
ΝΙΚ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΤΥΧΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΛΑΧΑΝΙΚΑ ΜΕΤΑ
ΑΠΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΠΛΥΣΗΣ
(ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΟΙΚΙΑΚΩΝ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΩΝ ΠΛΥΣΕΩΝ)

Νικολαΐδου Αναστασία

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Τσιρόπουλος Νικόλαος
Καθηγητής
(ως επιβλέπων μέλος
ΔΕΠ)

Νάνος Γεώργιος
Αναπληρωτής
Καθηγητής

Πετρόπουλος Σπύρος
Λέκτορας

Βόλος, Σεπτέμβρης 2013

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της εργασίας ήταν η μελέτη της πορείας των υπολειμμάτων τεσσάρων φυτοπροστατευτικών ουσιών (φ.ο.), των εντομοκτόνων *Pirimicarb* και *Chlorpyrifos* και των μυκητοκτόνων *Penconazole* και *Myclobutanil* σε λαχανικά μετά από την εφαρμογή εργαστηριακών δοκιμών πλύσης τους με διαλύματα χημικών ουσιών οικιακής χρήσης. Στους καρπούς, πιπεριές και αγγουράκια, εφαρμόστηκαν τα αντίστοιχα φυτοπροστατευτικά σκευάσματα στο εργαστήριο με ψεκασμό με αερογράφο μικρού όγκου. Ακολούθως οι καρποί οδηγήθηκαν σε δοκιμές πλύσης με νερό, διάλυμα οξικού οξέος 10%, διάλυμα ανθρακικού νατρίου 10% και διάλυμα χλωριούχου νατρίου 10% και μετά καταγράφηκε η απομάκρυνση του υπολειμματικού φορτίου των τεσσάρων φ.ο. για κάθε δοκιμή πλύσης. Για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων στους καρπούς εφαρμόστηκε αναλυτική μεθοδολογία που αξιολογήθηκε στο εργαστήριο με πειράματα ανάκτησης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή αζώτου-φωσφόρου (GC-NPD) μετά από εκχύλιση των αναλυτικών δειγμάτων με οξικό αιθυλεστέρα (EtAc) και εξάνιο (Hx).

Για τα αγγουράκια τη μεγαλύτερη μείωση υπολειμμάτων εμφάνισαν οι πλύσεις με διάλυμα οξικού οξέος (μείωση υπολειμμάτων κατά 69,9–76,3%), ενώ ικανοποιητική ήταν και η απομάκρυνση με τα άλλα χρησιμοποιηθέντα διαλύματα (31-66% για το δ/α χλωριούχου νατρίου, 40-71% για το δ/α ανθρακικού νατρίου και 49-67% για το πλύσιμο με το νερό). Στις πιπεριές τα ποσοστά ήταν μικρότερα, καθώς η απομάκρυνση υπολειμμάτων κυμάνθηκε από 0-37%. Από τις φ.ο. της μελέτης τα χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης εμφάνισε το *chlorpyrifos*, γεγονός που αποδίδεται στη μεγαλύτερη λιποφιλικότητα του μορίου, καθώς εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή του συντελεστή κατανομής οκτανόλης. Σημειώνεται ότι κατόπιν των πειραματικών παρατηρήσεων, τόσο στις πιπεριές όσο και στα αγγουράκια, η διαδικασία πλύσης με το νερό είναι αρκετή για την απομάκρυνση τουλάχιστον του 30% του φορτίου των υπολειμμάτων στις πιπεριές και τουλάχιστον του 50% στα αγγουράκια.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εργασία αυτή σχεδιάστηκε με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση διαδικασιών της πλύσης με διάφορα διαλύματα χημικών ουσιών οικιακής χρήσης στην πορεία των υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε λαχανικά. Για τον σκοπό αυτό έγινε παρακολούθηση της υποβάθμισης των υπολειμμάτων σε πιπεριές και αγγουράκια μετά από εργαστηριακές δοκιμές πλύσης. Στη συγκεκριμένη αυτή μελέτη ως φυτοπροστατευτικές ουσίες στόχοι επιλέχθηκαν οι δραστικές ουσίες *Pyrimicarb*, *Chlorpyrifos*, *Penconazole* και *Myclobutanil* και ως διαλύματα πλύσης εκτός του νερού (μάρτυρας) επιλέχθηκαν διαλύματα οξικού οξέος, χλωριούχου νατρίου και ανθρακικού νατρίου.

Το πειραματικό μέρος καθώς και οι αναλύσεις για την παρακολούθηση των υπολειμμάτων πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Το παρόν κείμενο της εργασίας είναι οργανωμένο σε δύο μέρη, τη βιβλιογραφική ανασκόπηση και το πειραματικό μέρος. Στη βιβλιογραφική ανασκόπηση, δίνονται γενικές πληροφορίες για τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, τα υπολείμματά τους και την τύχη των υπολειμμάτων στις μεταποιητικές διαδικασίες. Στο πειραματικό μέρος, παρουσιάζονται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εκτέλεση του πειράματος και η αναλυτική μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για την παρακολούθηση των υπολειμμάτων στα δείγματα καρπών. Τέλος, παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα που προέκυψαν και αφορούν στην αξιολόγηση της αναλυτικής μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε και στα ποσοστά απομάκρυνσης των υπολειμμάτων μετά την πλύση των καρπών καθώς και τα τελικά συμπεράσματα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

A. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	1
1. Φυτοφάρμακα.....	1
1.1. Τρόποι εισόδου φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον.....	1
1.2. Ασφάλεια του χρήστη.....	3
2. Υπολείμματα Φυτοφαρμάκων	3
2.1. Υπολείμματα φυτοφαρμάκων σε γεωργικά προϊόντα	3
2.2. Υπολείμματα φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον.....	5
2.3. Μέγιστα Όρια Υπολειμμάτων (MRLs)	6
2.4. Αποδεκτή Ημερήσια Δόση για τον άνθρωπο(ADI)	8
2.5. Ορθή Γεωργική Πρακτική (GAP).....	8
3. Τοξικότητα Φυτοφαρμάκων	9
3.1. Τοξικολογικές μελέτες.....	9
3.2. Τοξικότητα φυτοφαρμάκων	10
3.3. Παράμετροι που σχετίζονται με τον τοξικό παράγοντα.....	11
3.4. Εκτίμηση των τοξικολογικών επιπτώσεων των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων.....	11
4. Ανάλυση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων	12
4.1. Γενικά	12
4.1. Μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων	13
4.1.1. Αέρια χρωματογραφία (GC).....	14
4.1.2. Φασματογραφία μάζας (Mass Spectrometry, MS)	16
4.1.3. Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC).....	16
5. Τύχη των υπολειμμάτων	17
5.1. Γενικά.....	17
5.2. Επίδραση των μεταποιητικών διαδικασιών στα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων σε φυτικά προϊόντα.....	18
5.3. Πλύσιμο	19

5.4. Αποφλοίωση	19
5.5. Θερμική επεξεργασία	20
5.6. Κονσερβοποίηση	21
5.7. Έκχυση.....	22
5.8. Χυμοποίηση	22
5.9. Παρασκευή ψωμιού	22
5.10. Υπολείμματα φυτοφαρμάκων στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο	23
5.11.Υπολείμματα φυτοφαρμάκων στα σταφύλια και στο κρασί - Οινοποίηση	24
5.11.1. Μέγιστα όρια υπολειμμάτων (MRLs) για τους οίνους.....	26
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	27
6. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	27
6.1. Σκευάσματα – πρότυπες ουσίες - διαλύτες	27
6.2. Πρότυπα διαλύματα (stock solutions)	28
6.3. Εφαρμογή φυτοπροστατευτικών ουσιών στους καρπούς.....	28
6.4. Διαλύματα πλύσης – μεταχειρίσεις	29
6.5. Διαδικασία επεξεργασίας και εκχύλισης των δειγμάτων	30
6.6. Χρωματογραφικό σύστημα	30
7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	31
7.1. Ποιοτική ανάλυση.....	31
7.2. Ποσοτική ανάλυση.....	34
7.3.Έλεγχος της αναλυτικής μεθοδολογίας(πειράματαανάκτησης,ανακτήσεις,επαναληψιμότητα),όρια ποσοτικού προσδιορισμού	36
7.4. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των φυτοπροστατευτικών ουσιών.....	38
7.5. Επίδραση των πλύσεων στην απομάκρυνση των υπολειμμάτων φ.ο.....	39
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	45
Βιβλιογραφία.....	46

A. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1. Φυτοφάρμακα

Τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται για την προστασία των φυτών από τα διάφορα παθογόνα ονομάζονται φυτοπροστατευτικά προϊόντα (φ.π., *plant protection products*) ή φυτοφάρμακα (*pesticides*). Φυτοπροστατευτικό προϊόν είναι κάθε ουσία ή μίγμα ουσιών που έχει ως στόχο την παρεμπόδιση, την καταστροφή ή την απώθηση ενός φυτοπαρασίτου, καθώς και τη ρύθμιση της ανάπτυξης και εξέλιξης των φυτών. Έτσι, τα φ.π. ανάλογα με το είδος του φυτοπαρασίτου που επηρεάζουν ή τη δράση τους διακρίνονται σε μυκητοκτόνα (*fungicides*), βακτηριοκτόνα (*bactericides*), εντομοκτόνα (*insecticides*), ακαρεοκτόνα (*acaricides*), νηματωδοκτόνα (*nematicides*), ζιζανιοκτόνα (*herbicides*), τρωκτικοκτόνα (*rodenticides*), κοχλιολειμακοκτόνα (*molluscicides*), απολυμαντικά ή υποκαπνιστικά (*fumigants*), απωθητικά (*repellents*) κ.α. (Ζιώγας και Μάρκογλου, 2010).

Μία από τις σημαντικότερες μεθόδους προστασίας των φυτών και των φυτικών προϊόντων από επιβλαβείς οργανισμούς, μεταξύ άλλων και τα ζιζάνια, καθώς και βελτίωσης της γεωργικής παραγωγής είναι η χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα ωστόσο μπορούν επίσης να έχουν μη ευεργετικά αποτελέσματα στη φυτική παραγωγή, καθώς 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 (24.11.2009, *ΕΙ Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης*).

1.1. Τρόποι εισόδου φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον

Τα γεωργικά φάρμακα εισέρχονται στο περιβάλλον άμεσα και έμμεσα. Άμεσα με την απευθείας εφαρμογή τους σε αυτό, όπως για παράδειγμα κατά την

εφαρμογή τους σε φυτά και ζώα όπου μόνο ένα τμήμα του νέφους ψεκασμού καταλήγει στο στόχο, την εφαρμογή τους στο έδαφος σε καλλιεργούμενα εδάφη ή σε δημόσιους και βιομηχανικούς χώρους, καθώς επίσης και μέσω της εφαρμογής τους στο νερό για την αντιμετώπιση μη επιθυμητών φυτικών και ζωικών οργανισμών, όπως και για τη συντήρηση υφασμάτων και ξύλινων κατασκευών.

Έμμεσα διά της ρύπανσης που προκαλείται από διάφορες πηγές, όπως τα απόβλητα βιομηχανιών παρασκευής, τυποποίησης και συσκευασίας γεωργικών φαρμάκων, κονσερβοποιεία και άλλα κέντρα μεταποίησης γεωργικών προϊόντων, την τυχαία μεταφορά του νέφους ψεκασμού με τον άνεμο σε μεγάλες αποστάσεις, ατυχήματα κατά την παρασκευή και μεταφορά των γεωργικών φαρμάκων, απώλειες (υπερχείλιση) κατά την παρασκευή του ψεκαστικού υγρού, τον καθαρισμό των ψεκαστικών μηχανημάτων και την απόρριψη των ψεκαστικών υγρών, την απόρριψη δοχείων και συσκευασιών τυποποίησης γεωργικών φαρμάκων κενών ή μη, τα αποχετευτικά συστήματα οικισμών και την απόρριψη φυτικών και ζωικών υπολειμμάτων που περιέχουν γεωργικά φάρμακα.

Ορισμένα γεωργικά φάρμακα διασπείρονται με διάφορους μηχανισμούς σε μια ευρύτερη περιοχή σε σχέση με την αρχική περιοχή εφαρμογής ή εισόδου τους στο περιβάλλον. Οι κυριότεροι από τους μηχανισμούς διασποράς είναι η διαφυγή ψεκαστικού υγρού κατά την εφαρμογή και εναπόθεση εκτός στόχου (drift), η επιφανειακή απορροή (runoff) και η στράγγιση (drainage) του νερού της άρδευσης και της βροχής, η εξάτμιση και η επαναφορά τους στην επιφάνεια της γης με τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα και η κατακόρυφη στράγγιση (leaching) προς τα βαθύτερα στρώματα του εδάφους και τους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες.

Για τον περιορισμό στο ελάχιστο δυνατό των ποσοτήτων των γεωργικών φαρμάκων που διασπείρονται στο περιβάλλον πρέπει να εφαρμόζονται σωστά οι κανόνες ορθής γεωργικής πρακτικής και η χρήση τους να γίνεται μόνο όπου και όταν χρειάζεται και σε δόσεις που συνιστώνται, λαμβάνοντας όλες τις ενδεικνυόμενες προφυλάξεις ώστε οι ποσότητες των υπολειμμάτων τους στα παραγόμενα προϊόντα, αλλά και εκείνες που διαφεύγουν στο περιβάλλον, να είναι οι ελάχιστες δυνατές, ώστε να μην θέτουν σε κίνδυνο την υγεία διαφόρων μορφών

ζωής που δεν περιλαμβάνονται μεταξύ των στόχων εφαρμογής τους (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου και Πατσιάς, 2009).

1.2. Ασφάλεια του χρήστη

Η ασφάλεια του χρήστη εξετάζεται με σειρά μελετών πειραματικής έκθεσης υπό τις συνθήκες εφαρμογής των γεωργικών φαρμάκων. Στη συνέχεια με τη χρήση μαθηματικών μοντέλων συγκρίνονται τα πειραματικά δεδομένα με το αποδεκτό επίπεδο έκθεσης του χρήστη (Acceptable Operator Exposure Level, AOEL), που έχει ορισθεί με Ευρωπαϊκή οδηγία για την κάθε δραστική ουσία. Επιπλέον, πρέπει να αναφερθεί ότι με απόφαση της Ε.Ε., για την ασφάλεια του χρήστη πρέπει να υπάρχει πιστοποίηση των χρηστών. Δηλαδή απαιτείται εκπαίδευση και χορήγηση άδειας σε εκείνους που χειρίζονται και εφαρμόζουν τα φυτοφάρμακα (Ζιώγας και Μάρκογλου, 2010).

2. Υπολείμματα Φυτοφαρμάκων

2.1. Υπολείμματα φυτοφαρμάκων σε γεωργικά προϊόντα

Σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία ως υπόλειμμα γεωργικού φαρμάκου ορίζεται «η μετά την εφαρμογή ενός γεωργικού φαρμάκου παραμένουσα επί ή εντός του φυτού φερομένου προς κατανάλωση ποσότητα δρώντος συστατικού ή και επιβλαβών προϊόντων αποικοδομησεώς του και γενικώς χημικής μετατροπής» (Ν. 721/1977, άρθρο 1 παρ. ιγ).

Στις περισσότερες περιπτώσεις, με εξαίρεση τα υγειονομικής σημασίας φάρμακα, ο στόχος των γεωργικών φαρμάκων είναι τα φυτά και εφαρμόζονται σε αυτά διά του φυλλώματος, του εδάφους ή ως επενδυτικά σπόρων. Κατά την εφαρμογή ενός φυτοφαρμάκου διά του ψεκασμού του φυλλώματος, η ποσότητα που απομένει στη φυλλική επιφάνεια, μετά την εξάτμιση του νερού του ψεκαστικού υγρού, δημιουργεί ένα λεπτό υμένιο, το οποίο περιέχει την (τις) δραστική(ες) ουσία(ες) του γεωργικού φαρμάκου, καθώς και τις βοηθητικές ουσίες του

σκευάσματος. Ο υμένας αυτός κατά τις πρώτες ώρες ή ημέρες μετά την εφαρμογή δεν είναι σταθερός, αλλά δύναται να απομακρυνθεί με έκπλυση λόγω της βροχής, με εξάτμιση, ακόμη και με μηχανική ανακίνηση του φυτού με τον άνεμο ή κατά την διεξαγωγή καλλιεργητικών εργασιών εντός του ψεκασμένου αγρού. Για το λόγο αυτό, η ποσότητα του γεωργικού φαρμάκου που περιλαμβάνεται στον εν λόγω υμένα κατά το στάδιο αυτό δεν χαρακτηρίζεται ως υπόλειμμα, αλλά ως εναπόθεμα (dislodgeable residue) (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου και Πατσιάς, 2009).

Η ταχύτητα μείωσης της ποσότητας του φαρμάκου που βρίσκεται επάνω στους φυτικούς ιστούς με τη μορφή του εναποθέματος είναι σχετικά μεγάλη και εξαρτάται από τις κλιματολογικές συνθήκες (θερμοκρασία και υγρασία του αέρα, ηλιοφάνεια, ένταση του ανέμου και της βροχής), αλλά και από τις φυσικοχημικές ιδιότητές του. Η ταχύτητα μετατροπής του εναποθέματος σε υπόλειμμα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, οι κυριότεροι των οποίων είναι οι φυσικοχημικές ιδιότητες του γεωργικού φαρμάκου που χρησιμοποιήθηκε, αν και κατά πόσο το γεωργικό φάρμακο είναι διασυστηματικό ή όχι, τα ανατομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά της φυλλικής επιφάνειας (παρουσία ή όχι τριχών, φυσιολογία και μορφολογία των στοματίων, εμβασμό φυλλικής επιφάνειας, γωνία έκπτυξης των φύλλων κ.α.), τη σύσταση της εφυμενίδας και τις περιβαλλοντικές συνθήκες.

Όταν το εναπόθεμα μετατρέπεται πλέον σε υπόλειμμα, τότε η δραστική ουσία του φυτοφαρμάκου είναι σταθερά δεσμευμένη επάνω ή μέσα στους φυτικούς ιστούς. Η ταχύτητα μείωσης της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων επάνω και μέσα στους φυτικούς ιστούς που ψεκάστηκαν είναι πάντοτε εμφανώς μικρότερη από την αντίστοιχη ταχύτητα μείωσης του εναποθέματος και εξαρτάται από την ταχύτητα μετακίνησης του γεωργικού φαρμάκου προς άλλους ιστούς ή όργανα του φυτού (αν το φάρμακο είναι διασυστηματικό), από την ταχύτητα μεταβολισμού του και από την ταχύτητα αύξησης του φυτικού ιστού και κυρίως του καρπού. Στην τελευταία περίπτωση η φαινομενική μείωση της συγκέντρωσης του φαρμάκου οφείλεται κατά κύριο λόγο στην αραιώσή του λόγω της αύξησης της φυτικής μάζας.

Για την είσοδο των γεωργικών φαρμάκων μέσα στον φυτικό ιστό υπάρχουν φραγμοί, αλλά και ειδικά μονοπάτια μετακίνησης για την απορρόφηση

των γεωργικών φαρμάκων από τους φυτικούς ιστούς. Τα διασυστηματικά φυτοφάρμακα που εφαρμόζονται στο έδαφος έχουν τη δυνατότητα, εφόσον εισέλθουν στα ξυλώδη αγγεία, ακολουθώντας το ρεύμα της διαπνοής να φθάσουν στα υπέργεια τμήματα και στους καρπούς όπου μπορούν να ανιχνευθούν τυχόν υπολείμματά τους. Η συγκέντρωσή τους στα υπέργεια τμήματα του φυτού αυξάνεται με τον χρόνο, στη συνέχεια όμως μειώνεται σταδιακά λόγω του μεταβολισμού αλλά και της αραίωσης που επέρχεται λόγω της αύξησης της μάζας του φυτικού ιστού (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου και Πατσιάς, 2009).

2.2. Υπολείμματα φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον

Πέραν από τις παραμένουσες ποσότητες των φυτοφαρμάκων ή των τοξικών προϊόντων μεταβολισμού τους στα φερόμενα προς κατανάλωση προϊόντα φυτικής παραγωγής, σε όλα τα στάδια της χρήσης τους, ή μετά την εφαρμογή τους, ποσότητες των γεωργικών φαρμάκων διαφεύγουν στο περιβάλλον ή/και προσλαμβάνονται και από άλλους ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς. Κατά την περίοδο της εναπόθεσης, όπως και κατά την περίοδο του ψεκασμού, σημαντικές ποσότητες του γεωργικού φαρμάκου διαφεύγουν εκτός στόχου και εναποτίθενται σε άλλα τμήματα του περιβάλλοντος, ενώ μέσω της ατμόσφαιρας μπορούν να μετακινηθούν σε μεγάλες αποστάσεις. Ορισμένα από τα φάρμακα αυτά που είναι πολύ σταθερά στο περιβάλλον ή μετατρέπονται σε σταθερότερα προϊόντα επανέρχονται στην επιφάνεια της γης με το νερό της βροχής και τις άλλες μορφές των κατακρημνίσεων. Γι' αυτό συχνά, φυτοφάρμακα που δεν χρησιμοποιούνται σε μία χώρα ή κάποια περιοχή της χώρας ανιχνεύονται σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα γειτονικής χώρας ή γειτονικής περιοχής. Συνεπώς, όταν ενδιαφερόμαστε να μελετήσουμε την τύχη ενός γεωργικού φαρμάκου στο περιβάλλον μετά την εφαρμογή του σε κάποια καλλιέργεια, θα πρέπει να διερευνήσουμε την παρουσία υπολειμμάτων όχι μόνο στους φυτικούς ιστούς αλλά και σε όλα τα τμήματα του περιβάλλοντος (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου και Πατσιάς, 2009).

2.3. Μέγιστα Όρια Υπολειμμάτων (MRLs)

Σύμφωνα με το FAO, ως Μέγιστο Επιτρεπτό Όριο Υπολειμμάτων (Maximum Residues Level, MRL) ορίζεται, η μέγιστη συγκέντρωση των υπολειμμάτων που μπορεί να ανιχνευθεί σε τρόφιμα ή προϊόντα τροφίμων μετά από εφαρμογή ορθών γεωργικών πρακτικών στις καλλιέργειες. Τα μέγιστα επιτρεπτά όρια υπολειμμάτων εκφράζονται σε मिलigrammάρια δραστικής ουσίας ανά κιλό φυτικού προϊόντος (mg/Kg) (FAO, 2002). Τα θεμελιώδη στοιχεία στα οποία βασίζονται τα MRLs είναι η Αποδεκτή Ημερήσια Δόση (Acceptable Daily Intake, ADI) και οι Κανόνες Ορθής Γεωργικής Πρακτικής (Good Agriculture Practice, GAP).

Τα MRLs αποτελούν ένδειξη ότι ο παραγωγός ακολούθησε πιστά τις οδηγίες της ετικέτας του φυτοφαρμάκου, χρησιμοποίησε το ενδεδειγμένο και εγκεκριμένο φάρμακο για την συγκεκριμένη καλλιέργεια, στην κατάλληλη δόση και στον κατάλληλο χρόνο για την αποτελεσματική αντιμετώπιση των ενδεικνυόμενων εχθρών ή ασθενειών, καθώς και ότι το προϊόν συλλέχθηκε στον προκαθορισμένο χρόνο μετά τον τελευταίο ψεκασμό (PHI, Pre-Harvest Interval) (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου και Πατσιάς, 2009).

Τα Ευρωπαϊκά MRLs ορίζονται με σχετικές οδηγίες από την Ευρωπαϊκή Ένωση και ισχύουν σε όλα τα κράτη μέλη από την αναφερόμενη ημερομηνία έναρξης εφαρμογής τους και εφόσον ενσωματωθούν στις εθνικές νομοθεσίες (Ευρωπαϊκά MRLs). MRLs έχουν ορισθεί για σχεδόν 250 δραστικές ουσίες από τις 1.000 περίπου που υπάρχουν στην Ε.Ε., συμπεριλαμβανομένων των δραστικών ουσιών που, ενώ έχουν αποσυρθεί από την Ε.Ε., κυκλοφορούν σε τρίτες χώρες από όπου εισάγονται γεωργικά προϊόντα. Για τις λοιπές δραστικές ουσίες, πέραν των 250 που προαναφέρθηκαν, ορίζονται MRLs για κάθε κράτος μέλος ξεχωριστά (Εθνικά MRLs). Τα εθνικά MRLs ορίζονται ακολουθώντας διαδικασίες και απαιτήσεις που διαφέρουν ανάμεσα στα κράτη μέλη και οι οποίες αντικατοπτρίζουν τους κανόνες ορθής γεωργικής πρακτικής κάθε χώρας. Σε αυτή την περίπτωση τα εθνικά MRLs δεν είναι κοινώς αποδεκτά από όλα τα κράτη μέλη της Ε.Ε., με αποτέλεσμα να δημιουργείται μεγάλο πρόβλημα στη διακίνηση των αγροτικών προϊόντων μεταξύ των κρατών μελών της Ε.Ε. (Ε.Σ.Υ.Φ., 2007).

Η Ελλάδα εκτός από τα Ευρωπαϊκά MRLs που υιοθετεί με αντίστοιχες υπουργικές αποφάσεις, καθορίζει και εθνικά MRLs που συμπεριλαμβάνονται στις υπουργικές αποφάσεις έγκρισης κυκλοφορίας ενός γεωργικού φαρμάκου. Για τις δραστικές ουσίες που δεν έχουν ευρωπαϊκά ή εθνικά MRLs, η Ελλάδα αναγνωρίζει και αποδέχεται αυτά που ορίζονται από το CODEX Alimentarius του FAO. Όταν δεν έχει ορισθεί Ευρωπαϊκό MRL για συγκεκριμένο ζευγάρι δραστικής ουσίας-φυτικού προϊόντος, τα κράτη μέλη της Ε.Ε. είναι ελεύθερα να ακολουθήσουν την εθνική τους νομοθεσία και πολιτική σχετικά με τα αποδεκτά υπολείμματα, στις εμπορικές συναλλαγές που πραγματοποιούνται στην επικράτειά τους.

Τα υπολειμματικό φορτίο ενός γεωργικού προϊόντος πρέπει κατά κανόνα να είναι αποδεκτό σύμφωνα με τα MRLs της χώρας εισαγωγής, ακόμα και εάν αυτά είναι καθορισμένα σε επίπεδα χαμηλότερα, μέχρι και στο όριο αναλυτικού προσδιορισμού (LOD), αυτών της χώρας εξαγωγής. Αυτό δεν εφαρμόζεται πάντα, ενώ υπάρχουν διαφορές αντιμετώπισης από χώρα σε χώρα (Ε.Σ.Υ.Φ., 2007). Στην ουσία, τα MRLs επιτρέπουν την ελεύθερη διακίνηση αγαθών εντός της ΕΕ και τις εισαγωγές από τρίτες χώρες (<http://www.esyf.gr/deltio.php?id=60>).

Πίνακας 1. MRLs φυτοφαρμάκων για αγγουράκια και πιπεριές. (<http://www.mrldatabase.com/?selectedcommoditygroup=448>)

Φυτοφάρμακα	MRLs αγγουράκια (mg/ Kg)	MRLs πιπεριές (mg/ Kg)
Pirimicarb	1,0	1,0
Chlorpyrifos	0,05	0,5
Penconazole	0,1	0,2
Myclobutanil	0,1	0,5

2.4. Αποδεκτή Ημερήσια Δόση για τον άνθρωπο(ADI)

Για τον προσδιορισμό του MRL μιας δραστικής ουσίας σε κάποιο γεωργικό προϊόν λαμβάνεται υπόψη η τιμή της Αποδεκτής Ημερήσιας Δόσης 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. Λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό συμμετοχής ενός γεωργικού προϊόντος στη δίαιτα δύο λαών, τα MRLs θα έπρεπε να καθοριστούν σε διαφορετικό ύψος αν ο ένας εκ των δύο λαών καταναλώνει πολύ μεγαλύτερες ποσότητες του συγκεκριμένου γεωργικού προϊόντος και μάλιστα καθ' όλη τη διάρκεια του έτους. Για να μη δημιουργούνται προβλήματα στο εμπόριο, διεθνείς οργανισμοί έχουν αναλάβει τον εναρμονισμό των MRLs ώστε να εξυπηρετείται το εμπόριο μεταξύ των κρατών. Τέλος, το άθροισμα των MRLs μιας δραστικής ουσίας στα διάφορα προϊόντα μιας χώρας δεν πρέπει να υπερβαίνει την ADI για τη συγκεκριμένη ουσία.

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 Φυτοφαρμάκων της Ε.Ε.

2.5. Ορθή Γεωργική Πρακτική (GAP)

Σύμφωνα με το FAO, ο Κώδικας 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» (<http://www.fao.org/prods/gap/>).

Βασικοί τομείς κατά την εφαρμογή ενός προγράμματος ορθής γεωργικής πρακτικής είναι η προγενέστερη χρήση του αγροκτήματος, η επιλογή κατάλληλης ποικιλίας και υποκειμένου, η ποιότητα του νερού και 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 φυτοφαρμάκων, 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.

3. Τοξικότητα Φυτοφαρμάκων

3.1. Τοξικολογικές μελέτες

Στόχος των τοξικολογικών μελετών είναι η απόκτηση γνώσεων για τυχόν επιβλαβείς επιδράσεις των φυτοφαρμάκων στον άνθρωπο, λόγω της έκθεσης στη χημική ένωση – δραστική ουσία ή σε προϊόντα μεταβολισμού της, με σκοπό να αποκλεισθούν κάποιες χρήσεις τους, που εκθέτουν το χρήστη ή τον καταναλωτή σε υψηλό κίνδυνο. Όλες οι χημικές ενώσεις φυσικές ή συνθετικές, εμπεριέχουν τον κίνδυνο τοξικότητας, ο οποίος εξαρτάται από τη συγκέντρωση της χημικής ένωσης. Ο Philippus Aureolus Thephrastus Bombastus von Hohenheim-Paracelsus (1443-1541), ο οποίος αναγνωρίζεται ως πατέρας της τοξικολογίας, δήλωσε ότι «Όλες οι ουσίες είναι δηλητήρια. Η σωστή δόση είναι αυτή που διαχωρίζει το δηλητήριο από το φάρμακο».

Με βάση τα παραπάνω, ως τοξικότητα (*harmful effect*) ορίζεται η ενδογενής ιδιότητα μιας χημικής ένωσης να προκαλεί βλάβες στον άνθρωπο και στους άλλους οργανισμούς μη στόχους, αλλά και στη λειτουργία των οικοσυστημάτων σε συγκεκριμένες συνθήκες. Κίνδυνος τοξικότητας (*hazard risk*) είναι η πιθανότητα να προκληθεί βλάβη από ένα χημικό παράγοντα κατά τη χρήση ή την εφαρμογή του (Ζιώγας και Μάρκογλου, 2010).

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

Μέτρο της οξείας τοξικότητας είναι η μέση θανατηφόρος δόση (Lethal Dose, LD_{50}), δηλαδή η δόση στην οποία θανατώνεται το 50% των πειραματόζων και η οποία εκφράζεται σε mg δραστικής ουσίας ανά Kg ζώντος σωματικού βάρους. Για το σκοπό αυτό γίνονται πειράματα χορήγησης της δραστικής ουσίας με την τροφή, την εισπνοή ή τη δερματική επαφή. Εξετάζονται επίσης ο ερεθισμός των ματιών και οι αλλεργικές αντιδράσεις. Ανάλογα με την τιμή της LD_{50} οι ενώσεις χαρακτηρίζονται ως άκρως τοξικές ($LD_{50} < 1,0$ mg/ Kg), πολύ τοξικές ($LD_{50} = 1,0-5,0$ mg/ Kg), τοξικές ($LD_{50} = 5,0-50$ mg/ Kg), μέσης τοξικότητας ($LD_{50} = 50-500$ mg/ Kg) και ελαφρώς τοξικές ($LD_{50} > 500$ mg/ Kg) (Ζιώγας/ Μαρκόγλου, 2010).

3.2. Τοξικότητα φυτοφαρμάκων

Η επίδραση των παρασιτοκτόνων στους οργανισμούς μπορεί να εκδηλωθεί με δύο τρόπους: α) με τοξική δράση και β) με μη αναστρέψιμη μεταβολή των συνθηκών του περιβάλλοντος που αυτός ζει και αναπτύσσεται. Η τοξική επίδρασή τους στους οργανισμούς μπορεί να είναι αποτέλεσμα άμεσης επαφής τους με κάποιο παρασιτοκτόνο ή κατανάλωση τοξικής τροφής που έχει τοξικά υπολείμματα. Ανάλογα με τον χρόνο εμφάνισης των τοξικών συμπτωμάτων η τοξικότητα διακρίνεται σε οξεία, υποξεία ή ημιχρόνια και σε χρόνια. Η οξεία και η υποξεία τοξικότητα χαρακτηρίζονται από σαφή εκδήλωση των τοξικών συμπτωμάτων ή άμεσο θάνατο. Στις περιπτώσεις της ημιχρόνιας και της χρόνιας τοξικότητας παρατηρείται βραδύτερη εκδήλωση δηλητηρίασης η οποία οφείλεται στη βαθμιαία

συσσώρευση των τοξικών ουσιών στον οργανισμό ή στις βλαβερές επιπτώσεις των παρασιτοκτόνων στις φυσιολογικές λειτουργίες του οργανισμού (Αμβράζη, 2007).

3.3. Παράμετροι που σχετίζονται με τον τοξικό παράγοντα

Οι παράμετροι που σχετίζονται με τον τοξικό παράγοντα είναι οι εξής:

1. Χημική σύσταση

Οι προσμίξεις με ρυπαντές δρουν συνεργικά, αθροιστικά ή δυναμικά με τον ελεγχόμενο παράγοντα. Ποικίλουν από παρτίδα σε παρτίδα γι' αυτό η ταυτότητα και η καθαρότητα του δείγματος πρέπει να είναι γνωστά.

2. Φυσικά χαρακτηριστικά

Η φυσική κατάσταση (στερεό, υγρό ή αέριο), το μέγεθος των σωματιδίων του, η τάση ατμών του που έχει άμεση σχέση με την ταχύτητα απορρόφησής του.

3. Φαρμακοτεχνική μορφή

4. Έκδοχα και οι διάφορες αδρανείς ουσίες

5. Η διαλυτότητα στα βιολογικά υγρά

Επηρεάζει την ταχύτητα κατανομής, το χρόνο παραμονής και την ικανότητα απέκκρισης (<http://www.dap-pharm.gr/toksikologia%201.pdf>).

3.4. Εκτίμηση των τοξικολογικών επιπτώσεων των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων

Η συσχέτιση των MRLs με παραμέτρους που εκφράζουν τοξικολογικές επιπτώσεις των υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων σε τρόφιμα πραγματοποιείται με τη διαδικασία της εκτίμησης επικινδυνότητας (*risk assessment*) για την υγεία του καταναλωτή.

Για την εκτίμηση των επιπτώσεων από την χρόνια τοξικότητα υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων σε τρόφιμα λαμβάνεται υπόψη η επιτρεπτή ημερήσια δόση (ADI). Για την εκτίμηση της επικινδυνότητας από την κατανάλωση τροφίμων που περιέχουν υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων υπολογίζεται για κάθε δραστική ουσία η θεωρητική μέγιστη ημερήσια δόση (Theoretical Maximum Daily Intake, TMDI) η οποία θα προκύπτει από τις αντίστοιχες εγκεκριμένες χρήσεις της δραστικής ουσίας. Η θεωρητικά μέγιστη ημερήσια δόση εκτιμάται κάνοντας την υπόθεση ότι όλα τα τρόφιμα που καταναλώνονται ημερήσια περιέχουν ποσότητες υπολειμμάτων ίσες με τα αντίστοιχα MRLs και εκφράζεται σε mg δραστικής ουσίας/ άτομο/ ημέρα. Η TMDI πρέπει να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη ποσότητα της δραστικής ουσίας που προκύπτει από την ADI (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου και Πατσιάς, 2009).

4. Ανάλυση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων

4.1. Γενικά

Η ανάλυση των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων πραγματοποιείται με τεχνικές ενόργανης χημικής ανάλυσης και κυρίως, αν όχι κατ' αποκλειστικότητα, με χρωματογραφικές μεθόδους ανάλυσης. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές των μεθόδων ανάλυσης είναι η αέρια χρωματογραφία και η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης, ενώ χρησιμοποιούνται επίσης και η χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας και η χρωματογραφία υπερκρίσιμων υγρών.

Πέραν της εφαρμογής τους στην ανάλυση υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων οι τεχνικές αυτές βρίσκουν εφαρμογή και σε άλλους τομείς της επιστήμης των γεωργικών φαρμάκων, όπως στον υπολογισμό διαφόρων φυσικοχημικών και βιολογικών ιδιοτήτων των φαρμάκων (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου και Πατσιάς, 2009).

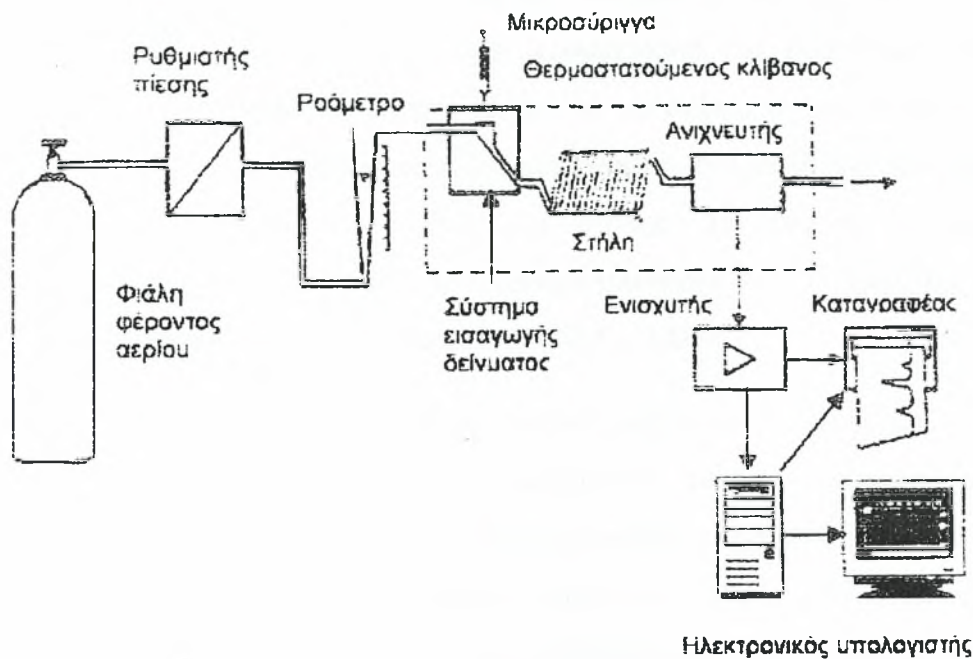
4.1. Μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων

Ως ανάλυση υπολειμμάτων αναφέρεται η ανίχνευση και ο προσδιορισμός των φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε φυτικά υποστρώματα (προϊόντα), έτσι ώστε να μπορεί να γίνει η αξιολόγησή τους, όσον αφορά στην ασφάλεια του καταναλωτή και την τήρηση της νομοθεσίας (Ε.Σ.Υ.Φ., 2007). Οι μέθοδοι προσδιορισμού των υπολειμμάτων των γεωργικών φαρμάκων διακρίνονται σε πολυδύναμες (*multi-residue methods*) και εξειδικευμένες (*specific methods*). Οι πολυδύναμες μέθοδοι αναπτύχθηκαν για να διευκολύνουν τον έλεγχο ρουτίνας (*monitoring*) των γεωργικών προϊόντων. Είναι αυτές που επιτρέπουν τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών φυτοφαρμάκων (μέχρι και 200 διαφορετικά φάρμακα). Είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για προκαταρκτικό έλεγχο (*screening*) των γεωργικών προϊόντων, όμως μόνες οι πολυδύναμες μέθοδοι δεν αρκούν για την επισήμανση και τον προσδιορισμό του συνολικού ρυπαντικού φορτίου ενός δείγματος. Εξειδικευμένες μέθοδοι, είναι αυτές με τις οποίες προσδιορίζεται ένα μόνο φυτοφάρμακο ή και ορισμένες μόνο συγγενείς ουσίες (KEFFE, 2000).

Μία από τις πιο εύχρηστες ενόργανες αναλυτικές τεχνικές προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο τελικό εκχύλισμα είναι η χρωματογραφία. Με τον όρο χρωματογραφία ορίζουμε την τεχνική που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των συστατικών ενός μίγματος κατά την οποία τα συστατικά του κατανέμονται μεταξύ μιας στατιστικής (*stationary*) και μιας κινητής (*mobile*) φάσης (IUPAC). Όλες οι χρωματογραφικές μέθοδοι απαιτούν μία στατική και μία κινητή φάση. Αν η κινητή φάση είναι αέρια, τότε έχουμε την αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography – GC), αν είναι υγρή, τότε έχουμε την υγρή χρωματογραφία (Liquid Chromatography – LC) και αν είναι σε υπερκρίσιμη κατάσταση, τότε έχουμε την υπερκρίσιμη ρευστή χρωματογραφία (Superficial Fluid Chromatography - SFC) (Λιοδάκης, 2001). Μεγάλη ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια στα εργαστήρια προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων έχει η συζευγμένη φασματογραφία μάζας (GC/MS ή LC/MS).

4.1.1. Αέρια χρωματογραφία (GC)

Η αέρια χρωματογραφία αναπτύχθηκε ως αναλυτική τεχνική τα τελευταία σαράντα χρόνια. Η τεχνική αυτή είναι απλή και χρησιμοποιείται για την ανάλυση πτητικών ουσιών σε τρόφιμα, φάρμακα, προϊόντα πετρελαίου κ.λπ. Η διάταξη ενός αέριου χρωματογράφου δίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση διάταξης αέριου χρωματογράφου.

Στην αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography–GC), όπως προαναφέρθηκε, η κινητή φάση είναι αέρια ενώ η στατική είναι είτε υγρή, είτε στερεή. Το φέρον αέριο για την αέρια φάση πρέπει να είναι αδρανές (συνήθως He, N₂ ή Ar), η φύση του δεν επηρεάζει το χρόνο κατακράτησης και επιλέγεται με βάση τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή. Η καρδιά του χρωματογράφου είναι η στήλη. Υπάρχουν δύο είδη στηλών, οι πληρωμένες στήλες και οι τριχοειδείς. Η στήλη παλαιότερα αποτελούνταν από έναν επιμήκη σωλήνα, συνήθως με τη μορφή σπειράματος ή U, ώστε να καταλαμβάνει κατά το δυνατόν μικρότερο χώρο, από

ανοξείδωτο χάλυβα, χαλκό, αργίλιο, γυαλί ή πλαστικό, μήκους 1,0–2,0 m για τις πληρωμένες στήλες, ενώ τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί οι τριχοειδείς στήλες εσωτερικής διαμέτρου της τάξεως μερικών mm και μήκους 15–60 m.

Το δείγμα, συνήθως όγκου 1,0 μl, εισάγεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου στην αρχή της στήλης με μια μικροσύριγγα, διαμέσου μιας ελαστικής πλακέτας ή διαφράγματος (*septum*). Η ταχύτητα και η ικανότητα του διαχωρισμού εξαρτώνται από το θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Για αυτό το λόγο η στήλη βρίσκεται σε φούρνο, του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται αυστηρά. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφόρων δυνάμεων συγκράτησης και έκλουσης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό πλήρωσης της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου. Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης. Τα σήματα ενισχύονται και καταγράφονται στο καταγραφικό σύστημα (*Παπαδογιάννης Ι. και Σαμανίδου Β.Φ., 2001, Χατζηγιωάννου Θ.Π και Κουμπάρης Μ.Α., 2003*).

Για τον προσδιορισμό των ουσιών που διαχωρίζονται στη χρωματογραφική στήλη χρησιμοποιούνται διάφορων τύπων ανιχνευτές, όπως ο ανιχνευτής δέσμησης ηλεκτρονίων (ECD), ο ανιχνευτής αζώτου-φωσφόρου (NPD), ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID), ο φασματομετρικός ανιχνευτής (MSD), ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Από αυτούς τους ανιχνευτές για την ανάλυση υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων χρησιμοποιούνται ο ECD για οργανοαλογονούχα γεωργικά φάρμακα, ο NPD για φάρμακα που περιέχουν N ή P (π.χ. οργανοφωσφορικά, τριαζίνες) και ο MSD που είναι γενικός ανιχνευτής. Με την αέρια χρωματογραφία διαχωρίζονται ενώσεις με σχετικά χαμηλό σημείο ζέσεως (πηκτικές και μέσης πτητικότητας) και μη θερμοευαίσθητες. Με την μέθοδο αυτή είναι δυνατός ο ταυτόχρονος διαχωρισμός μεγάλου αριθμού ενώσεων, ενώ με τη βοήθεια των σύγχρονων ανιχνευτών ανιχνεύονται πολύ μικρές ποσότητες ουσιών (ng και pg).

4.1.2. Φασματογραφία μάζας (Mass Spectrometry, MS)

Η τεχνική αυτή προτάθηκε ως μέθοδος ταυτοποίησης-επιβεβαίωσης των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από την αέρια, και τελευταία, και από την υγρή χρωματογραφία. Τελευταία αρχίζει να χρησιμοποιείται και ως ανεξάρτητος ανιχνευτής για ποσοτικό προσδιορισμό. Η αρχή λειτουργίας της φασματομετρίας μαζών στηρίζεται στη δημιουργία ιόντων (κυρίως θετικών) μιας ένωσης, το διαχωρισμό τους με βάση το λόγο της μάζας προς φορτίο (m/z) και την καταγραφή τους. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος (MB) της ένωσης και ο τρόπος σύνδεσης των διαφόρων ομάδων μεταξύ τους (Παπαδογιάννης I.N. και Σαμανίδου Β.Φ., 2001, Χατζηιωάννου Θ.Π και Κουμπάρης Μ.Α., 2003).

Το σύστημα GC-MS αποτελεί μια από τις πιο επιτυχημένες συνδυαστικές τεχνικές ανάλυσης. Κατά τη τεχνική αυτή, τα οργανικά μόρια οδηγούνται σε ένα χώρο όπου βομβαρδίζονται με ηλεκτρόνια με συνέπεια την αποδόμησή τους και τον σχηματισμό μοριακών ιόντων. Τα μοριακά ιόντα μετατρέπονται περαιτέρω σε κατιόντα και ουδέτερα μέρη. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα διαχωρίζονται σε ένα μαγνητικό πεδίο και καταγράφονται ποσοτικά. Ο διαχωρισμός των ιόντων βασίζεται στη σχέση μάζας-ηλεκτρικού φορτίου, και άρα στη μάζα της ουσίας. Η όλη διαδικασία οδηγεί στη καταγραφή του φάσματος μάζας (*mass spectrum*).

4.1.3. Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)

Στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography-HPLC) η κινητή φάση είναι υγρή, ενώ η στατική φάση είναι στερεά ή υγρή. Στην HPLC διακρίνουμε δύο τεχνικές, την υγρή χρωματογραφία κανονικής φάσης και την υγρή χρωματογραφία αντίστροφης φάσης. Στην πρώτη περίπτωση η

στατική φάση είναι περισσότερο πολική σε σχέση με την κινητή φάση, ενώ στη δεύτερη η στατική φάση είναι λιγότερο πολική (Λιοδάκης, 2001).

Η στήλη είναι μικρών διαστάσεων και χαλύβδινη, γεμισμένη ασφυκτικά με το υλικό της στατικής φάσης, η οποία με αυτόν τον τρόπο ακινητοποιείται. Η ροή του διαλυτικού μέσου (κινητής φάσης) διαμέσου της στήλης πετυχαίνεται με τη βοήθεια ισχυρής αντλίας, που ασκεί υψηλή πίεση, ώστε να υπερνικήσει την αντίσταση του πορώδους υλικού. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με ταυτόχρονο συνδυασμό χρωματογραφίας κατανομής, εκλεκτικής προσρόφησης και ιοντοανταλλαγής. Στην έξοδο, τα συστατικά του μίγματος ανιχνεύονται και το σήμα του ανιχνευτή καταγράφεται στον καταγραφέα. Η απόδοση του συστήματος στο διαχωρισμό εξαρτάται από τον κατάλληλο συνδυασμό του υλικού της στήλης και του διαλύτη έκλουσης.

Οι ανιχνευτές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην HPLC είναι ανιχνευτές ορατού-υπεριώδους, παράταξης φωτοδιόδων, αγωγιμομετρικοί, δείκτη διάθλασης, φασματογράφοι μάζας, ηλεκτροχημικοί, φθορισμομετρικοί, ραδιενέργειας, σκεδασμού φωτός και φλόγας (ιονισμού φλόγας, εκπομπής, φωτομετρικοί ανιχνευτές) (Παπαδογιάννης Ι.Ν. και Σαμανίδου Β.Φ., 2001).

Το κύριο προσόν της HPLC είναι η λειτουργία της σε χαμηλές θερμοκρασίες. Γι' αυτό χρησιμοποιείται στο διαχωρισμό δειγμάτων ευπαθών στις υψηλές θερμοκρασίες της αερίου χρωματογραφίας, όπως για παράδειγμα βιολογικών μορίων καθώς και δειγμάτων που δεν μπορούν να αεριοποιηθούν. Σήμερα εφαρμόζεται σε ανάλυση δειγμάτων που περιέχουν ορμόνες, φάρμακα, βιταμίνες, εντομοκτόνα, τοξίνες κ.α.

5. Τύχη των υπολειμμάτων

5.1. Γενικά

Τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα επηρεάζονται από την αποθήκευση, το χειρισμό και την επεξεργασία που λαμβάνει χώρα μεταξύ της

συγκομιδής των πρώτων γεωργικών προϊόντων και της κατανάλωσης των έτοιμων τροφίμων. Στις περισσότερες περιπτώσεις αυτά τα βήματα οδηγούν σε μεγάλη μείωση στα επίπεδα των υπολειμμάτων στα έτοιμα τρόφιμα, ιδίως μέσω της αποφλοιώσης, του πλυσίματος και του μαγειρέματος. Τα υπολείμματα από την εφαρμογή εντομοκτόνων μετά τη συγκομιδή σε αποθηκευμένα κυρίως προϊόντα, όπως τα δημητριακά και οι ελαιούχοι σπόροι, γενικά μειώνονται με αργούς ρυθμούς. Ωστόσο, η μεταποίηση στα τρόφιμα οδηγεί και πάλι σε μεγάλες απώλειες υπολειμμάτων εκτός από τα μη επεξεργασμένα έλαια. Η συμπεριφορά των υπολειμμάτων στην αποθήκευση και επεξεργασία μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του φυτοφαρμάκου και τη διαδικασία μεταποίησης (<http://media.iupac.org/publications/pac/1994/pdf/6602x0335.pdf>).

5.2. Επίδραση των μεταποιητικών διαδικασιών στα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων σε φυτικά προϊόντα

Τα υπολείμματα των γεωργικών φαρμάκων στα τρόφιμα αποτελούν βασική ποιοτική παράμετρο και απασχολούν έντονα τους καταναλωτές, τις εθνικές και διεθνείς αρμόδιες υπηρεσίες. Τα συμπεράσματα των ερευνών για την τύχη των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων κατά τις διαδικασίες μεταποίησης και προετοιμασίας των προϊόντων για κατανάλωση, συγκλίνουν στο ότι αυτή είναι κατ'αρχήν συνάρτηση των ιδιοτήτων κάθε γεωργικού φαρμάκου και ιδιαίτερα της διασυστηματικότητάς του καθώς και της υδατο- ή λιποδιαλυτότητάς του. Τα υπολείμματα των μη διασυστηματικών γεωργικών φαρμάκων συνήθως εντοπίζονται στην εξωτερική επιφάνεια των προϊόντων και απομακρύνονται κατά μεγάλο ποσοστό με το πλύσιμο και την αποφλοιώση των προϊόντων. Τα λιποδιαλυτά, κυρίως εντομοκτόνα, έχουν την τάση να συγκεντρώνονται στα ελαιοκυστίδια, σε φυτικά δηλαδή προϊόντα σχετικά υψηλής λιποπεριεκτικότητας.

5.3. Πλύσιμο

Το πλύσιμο των φρούτων και λαχανικών είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό μέσο για την απομάκρυνση των μη διασυστηματικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων τα οποία αφήνουν επιφανειακά υπολείμματα, ενώ οι διασυστηματικές ουσίες απομακρύνονται ελάχιστα ή καθόλου. Ο τρόπος και η διάρκεια του επηρεάζουν την ποσότητα των υπολειμμάτων που απομακρύνεται. Οι συγκεντρώσεις των ουσιών *Chlorpyrifos*, *Cypermethrin* και *Chlorothalonil* μειώθηκαν σε ποσοστό 15–20% σε κεφαλές λάχανου μετά από πλύσιμο με νερό βρύσης για 20 min. Τα υπολείμματα των δραστικών ουσιών *Azoxystrobin*, *Fenhexamid*, *Pyrimethanil* και *Tolyfluanid* σε καρπούς φράουλας μειώθηκαν κατά 20–30% με το πλύσιμο (Agnioni, 2004), των *Pyrimethanil*, *Flusilazole* και *Procymidone* στο σταφύλι μειώθηκαν περίπου 20, 54 και 70%, αντίστοιχα και του *Fenitrothion* κατά 55–70%.

Σε εργαστηριακά πειράματα διαφόρων μεταχειρίσεων πλύσης αγγουριών και φρέσκων πράσινων φασολιών παρατηρήθηκε ότι η πλύση με διάλυμα οξικού οξέος ήταν πιο αποτελεσματική στην απομάκρυνση των υπολειμμάτων των *Bifenthrin*, *Iprodione* και *Deltamethrin* σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50% στα αγγουράκια και σε ποσοστό μικρότερο του 40% για τα *Bifenthrin* και *Deltamethrin* στα πράσινα φασολάκια, ενώ το *Iprodione* στα φασολάκια είχε τη μεγαλύτερη μείωση, της τάξης του 94%. Η πλύση με το νερό βρύσης ήταν πιο αποτελεσματική στα αγγουράκια σε σχέση με τα φασολάκια, πιθανόν λόγω της πιο τραχιάς επιφάνειάς τους (Paradi-Psyllou et al., 2012).

5.4. Αποφλοιώση

Η απομάκρυνση του εξωτερικού φλοιού των γεωργικών προϊόντων είναι η πιο αποτελεσματική διαδικασία για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων. Πολυάριθμες μελέτες αναφέρουν ότι η μείωση των υπολειμμάτων διαφόρων φυτοφαρμάκων σε διάφορα γεωργικά προϊόντα μέσω της αποφλοιώσης μπορεί να κυμανθεί από 70 έως 100% (Cengiz et al., 2007, Fernández-Cruz et al., 2004, Rasmussen et al., 2003). Η διασυστηματική δράση των υπολειμμάτων των

φυτοφαρμάκων δε συσχετίζεται πάντοτε με μείωσή τους μέσω του ξεφλουδίσματος. Έτσι, αν τα κατάλοιπα των οργανοφωσφορικών μειώνονται κατά 50%, μέσω του ξεφλουδίσματος κονδύλων πατάτας (*JMPR, 1992*) και παρομοίως τα υπολείμματα του *di-syston* μειώνονται κατά 35% μετά την αποφλοιώση, τα υπολείμματα του *Quinalphos* στα μήλα και του *Procymidone* στις τομάτες μειώθηκαν $\geq 73\%$ (*Cengiz et al., 2007*). Επιπλέον, έχει βρεθεί μείωση των υπολειμμάτων των *Dichlorvos* και *Diazinon* στο αγγούρι σε ποσοστά 57,2% και 67,3%, αντίστοιχα (*Cengiz et al., 2006*), μικρή μείωση των μεταβολιτών του *Fenitrothion* (80 έως 92% για *Fenitrothion*, 78-99% για *Fenitrothion oxon* και 73-78% για 3-μεθυλ-4-νιτροφαινόλη) σε κάκι (*Fernandez-Cruz et al., 2004*) και *Endosulfan-sulfate* (24%) σε μήλα (*Rasmussen et al., 2003*). Αυτό μας δείχνει ότι ο κύριος παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την ικανοποιητική απομάκρυνση των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων από τα γεωργικά προϊόντα είναι η διείσδυσή τους στη σάρκα του επεξεργασμένου προϊόντος.

5.5. Θερμική επεξεργασία

Η θερμική επεξεργασία των νωπών γεωργικών προϊόντων προκαλεί σημαντική μείωση των υπολειμμάτων πολλών φυτοφαρμάκων, ιδιαίτερα αυτών που υδρολύονται σχετικά εύκολα. Τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων μπορεί να ατμοποιούνται, να υδρολύονται ή και να αποικοδομούνται κατά την διάρκεια του μαγειρέματος. Ωστόσο, οι διαδικασίες και οι συνθήκες που χρησιμοποιούνται στο μαγείρεμα των τροφίμων είναι πολύ διαφορετικές. Οι λεπτομέρειες για το χρόνο, τη θερμοκρασία, το βαθμό της απώλειας υγρασίας, εάν το σύστημα είναι ανοικτό ή κλειστό και αν προστίθεται ύδωρ ή όχι στη διαδικασία είναι σε ένα βαθμό σημαντικές παράμετροι για την εκτίμηση της τύχης των υπολειμμάτων. Σε γενικές γραμμές, τα ποσοστά αποικοδόμησης και πτητικοποίησης των υπολειμμάτων αυξάνονται με τη θερμότητα από το μαγείρεμα ή την παστερίωση και τα ποσοστά της υδρόλυσης μπορεί επίσης να αυξηθούν με την προσθήκη ύδατος και την αύξηση της θερμοκρασίας (*Amvrazi, 2007*). Σε διάφορες μελέτες τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα (όπως το *Fenitrothion*, *Fenitrothion oxon* και 3-

μεθυλ-4-νιτροφαινόλη) στα γεωργικά προϊόντα (π.χ. κουνουπίδι) παρατηρήθηκε ότι παραμένουν σταθερά στη θέρμανση χωρίς την προσθήκη ύδατος για 10-15 min (Fernandez Fernández-Cruz et al., 2006, Fernández-Cruz et al., 2004) και ασταθή σε θέρμανση σε υδατικό διάλυμα.

Έπειτα από βρασμό επί 15 λεπτά, τα υπολείμματα του *Methidathion* σε μήλα, σπανάκι και τομάτες μειώθηκαν κατά 90%, τα δε υδατοδιαλυτά εντομοκτόνα *Dimethoate* και *Omethoate* (μεταβολίτης του πρώτου) μειώθηκαν σε ποσοστό 60-100% με το βρασμό σε φασολάκια, λάχανο, κουνουπίδι, πιπεριές και τομάτες (Λέντζα-Ρίζου, 1997).

Σε μελέτη σύγκρισης διαφόρων μεθόδων μαγειρέματος πράσινων φασολιών, στο μαγείρεμά τους στον ατμό παρατηρήθηκε ότι η μείωση των *Pirimicarb*, *Penconazole*, *Myclobutanil*, *Bifenthrin*, *Iprodione* και *Deltamethrin* κυμάνθηκε από 1,8-36% ανάλογα με τη δραστική ουσία, ενώ το *Chlorpyrifos* λόγω της υψηλής τάσης ατμών του μειώθηκε κατά 72%, στις περιπτώσεις μαγειρέματος στα μικροκύματα και του βρασμού παρατηρήθηκε μείωση των υπολειμμάτων μέχρι 92%, με εξαίρεση τα *Bifenthrin* και *Deltamethrin* τα οποία μειώθηκαν κατά 22% (Papadi-Psyllou et al., 2012).

5.6. Κονσερβοποίηση

Η διαδικασία της κονσερβοποίησης συμπεριλαμβάνει και τις προκαταρκτικές διαδικασίες πλυσίματος, ζεματίσματος ή και αποφλοΐωσης, οι οποίες έχουν ως συνέπεια, στο πλείστο των περιπτώσεων, τη μείωση των υπολειμμάτων. Ιδιαίτερη σημασία έχουν τα υπολείμματα των μυκητοκτόνων που χρησιμοποιούνται προ- ή μετασυλλεκτικά για την αποφυγή των μετασυλλεκτικών σήψεων που αναπτύσσονται στους ψυκτικούς χώρους πριν από τη βιομηχανική επεξεργασία των καρπών.

5.7. Έκχυση

Το τσάι και ο καφές είναι δημοφιλή αφεψήματα σε όλο τον κόσμο. Ένα φλιτζάνι του τσαγιού είναι μια σημαντική δίοδος έκθεσης του ανθρώπου σε υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Επομένως, είναι σημαντικό να αξιολογηθεί η επί τοις εκατό μεταφορά των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων από το αποξηραμένο τσάι προς το εκχύλισμα τσαγιού, καθώς το τσάι υποβάλλεται σε μία διαδικασία έκχυσης πριν από την ανθρώπινη κατανάλωση (Jaggi et al., 2000). Μεγάλη ποσότητα (64%) του *Quinalphos*, ένα οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο των παρασίτων σε φυτείες τσαγιού, χάνεται κατά την επεξεργασία της δρόγης και από το υπόλοιπο 36% (17,72 ppm), μόνο το 16% (2,81 ppm) μεταφέρεται στο τελικό προς πόση έκχυμα. Η μεταφορά του *Quinalphos* με την έκχυση θα μπορούσε να οφείλεται στη διαλυτότητά του στο νερό (Jaggi et al., 2000).

5.8. Χυμοποίηση

Κατά την διαδικασία της χυμοποίησης τα υπολείμματα στον παραγόμενο χυμό, στις περισσότερες περιπτώσεις, είναι σημαντικά χαμηλότερα απ' ό τι στην πρώτη ύλη εξαρτώμενα από τις ιδιότητες του κάθε φυτοπροστατευτικού προϊόντος. Τα υπολείμματα της ουσίας *Aldicarb* στο χυμό εσπεριδοειδών έχουν την ίδια συγκέντρωση με αυτά στη σάρκα των καρπών, ενώ της ουσίας *Metalaxyl* μειώθηκαν. Μείωση παρατηρήθηκε επίσης και στην χαμηλής υδατοδιαλυτότητας ουσία *Pemethrin* σε μη ανιχνεύσιμες ποσότητες στους χυμούς αχλαδιών, σταφυλιών και τομάτας (Λέντζα-Ρίζου, 1997).

5.9. Παρασκευή ψωμιού

Εμπορικά το ψωμί είναι ένα σημαντικό τρόφιμο της καθημερινής διατροφής σε πολλές χώρες. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παρασκευής άρτου, το άλευρο υποβάλλεται σε βιολογικό (ζύμωση) και φυσικό (ψήσιμο) μετασχηματισμό (Sharma

et al., 2005). Η αποικοδόμηση έξι φυτοφαρμάκων μελετήθηκε κατά τη διάρκεια της παρασκευής ψωμιού. Το ψωμί παρασκευάστηκε από αλεύρι σίτου και εμβολιάστηκε σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (1,0, 2,0, 3,0 και 4,0 ppm) με τις δραστικές ουσίες *Endosulfan*, *Hexaconazole*, *Propiaconazole*, *Malathion*, *Chlorpyrifos* και *Deltamethrin*. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι σε γενικές γραμμές το ποσοστό μείωσης των φυτοφαρμάκων ήταν υψηλότερο (75–89%) στα δείγματα που ήταν φορτισμένα με 1,0 ppm φυτοφαρμάκων. Ωστόσο, παρατηρήθηκε διακύμανση στην αποικοδόμηση των υπολειμμάτων των επιμέρους φυτοφαρμάκων κατά τη διάρκεια της παρασκευής του ψωμιού. Στα 4,0 ppm η μείωση ήταν της τάξης του 70% στο *Endosulfan*, 63% στο *Deltamethrin*, 60% στο *Malathion*, 52% στο *Propiaconazole*, 51% στο *Chlorpyrifos* και 46% στο *Hexaconazole*. Η διαδικασία παρασκευής ψωμιού περιλαμβάνει δύο σημαντικά βήματα, τη ζύμωση της μαγιάς και από την έκθεση του υποστρώματος σε υψηλή θερμοκρασία για το τελικό ψήσιμο. Και οι δύο παράγοντες συμβάλλουν στην αποικοδόμηση των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων (*Sharma et al., 2005*).

5.10.Υπολείμματα φυτοφαρμάκων στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο

Οι περισσότερες έρευνες που αφορούν στην υπολειμματικότητα των φυτοφαρμάκων της ελιάς αναφέρονται στα υπολείμματα των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων (ιδιαίτερα των *Fenthion* και *Dimethoate*) λόγω της ευρείας χρήσης τους στις ελαιοκαλλιέργειες. Οι έρευνες αυτές περιλαμβάνουν είτε την καταγραφή των υπολειμμάτων στον ελαιόκαρπο και το ελαιόλαδο μετά από ελεγχόμενες εφαρμογές τους (*supervised trials*) για την εύρεση των κατάλληλων μεσοδιαστημάτων πριν την συγκομιδή, είτε την καταγραφή των υπολειμμάτων στα προς κατανάλωση προϊόντα στο εμπόριο (ελαιόκαρπος και ελαιόλαδο) για την διασφάλιση της υγείας του καταναλωτή (*Αμβράζη, 2007*).

Έχει μελετηθεί ο ρυθμός μείωσης έξι εντομοκτόνων (*Azinphos methyl*, *Diazinon*, *Dimethoate*, *Methidathion*, *Parathion methyl* και *Quinalphos*) που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο του δάκου (*Dacus oleae*). Τα υπολείμματα στο

ελαιόλαδο ήταν περισσότερα από ότι στον ελαιόκαρπο, με μέγιστο συντελεστή συγκέντρωσης 7,0. Το *Dimethoate* ήταν το μόνο φυτοφάρμακο με την χαμηλότερη υπολειμματικότητα στο ελαιόλαδο απ' ότι στους καρπούς. Με το πλύσιμο της ελιάς τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων μειώνονται κατά 45%. Κατά τη διάρκεια οκτάμηνης αποθήκευσης του ελαιολάδου, τα *Diazinon*, *Dimethoate*, *Parathion methyl* και *Quinalphos* δεν παρουσίασαν καμία σημαντική διαφορά, ενώ τα *Methidathion* και *Azinphos-methyl* παρουσίασαν μια μέτρια μείωση στα υπολείμματα (*Cabras et al., 1997*).

5.11. Υπολείμματα φυτοφαρμάκων στα σταφύλια και στο κρασί-Οινοποίηση

Τα προϊόντα που λαμβάνουμε από την άμπελο είναι τα σταφύλια, η επεξεργασμένη σταφίδα, ο χυμός σταφυλιών, το κρασί, το κονιάκ, το grappa κ.α. Οι περισσότερες μελέτες για τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων εξετάζουν την πορεία τους από την άμπελο στο κρασί, ενώ μόνο μερικές μελέτες έχουν αφιερωθεί στο χυμό των σταφυλιών, τις σταφίδες ή τα οινοπνευματώδη ποτά.

Τα φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται για την προστασία των αμπελιών και τα υπολείμματά τους που παραμένουν στα σταφύλια μετά τη συγκομιδή μπορούν να μεταφερθούν στο κρασί (*Miliadis et al., 1999*). Η επιβάρυνση των κρασιών από φυτοφάρμακα έχει αξιολογηθεί μέσα από πολυάριθμες μελέτες, με διαφορετικές προτεινόμενες αναλυτικές μεθοδολογίες, για πολλές δραστικές ουσίες. Η επιβάρυνση μπορεί να προκύψει επειδή κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παρασκευής κρασιού τα φυτοφάρμακα μπορούν τελικά να μεταφερθούν από τα επεξεργασμένα σταφύλια στο μούστο, όπου και μπορούν να παραμείνουν ή να μεταβολισθούν. Γίνεται αποδεκτό ότι η σωστή χρήση των φυτοφαρμάκων, ιδιαίτερα, ο έλεγχος της δοσολογίας, το διάστημα πριν από τη συγκομιδή, καθώς επίσης και η διαδικασία οινοποίησης σίγουρα μειώνουν ή και εξαλείφουν σε κάποιο βαθμό τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων.

Η διαδικασία της οινοποίησης αρχίζει με τη συμπίεση των σταφυλιών. Από αυτήν την στιγμή κι έπειτα, το φυτοφάρμακο που βρίσκεται στην επιφάνεια του σταφυλιού έρχεται σε επαφή με το μούστο, ο οποίος είναι ένα διάλυμα οξέος (pH 2,7-3,7) (Miliadis et al., 1999). Οι γενικά αναμενόμενες χαμηλές συγκεντρώσεις υπολειμμάτων στα κρασιά κρίνουν απαραίτητη τη χρήση ευαίσθητων αναλυτικών μεθόδων, όπου συχνά η διαδικασία εκχύλισης, ο καθαρισμός του εκχυλίσματος και η τελική συγκέντρωση είναι σημαντικές παράμετροι που χρήζουν βελτιστοποίησης σε μια τέτοια διαδικασία (Correia et al., 2001).

Στη διαδικασία της οινοποίησης τα περισσότερα φυτοφάρμακα παραμένουν σε υψηλά ποσοστά στα στέμφυλα και την οινολάσπη και μόνο ένα μικρό ποσοστό μεταφέρεται στο κρασί. Κάποιες δραστικές ουσίες, όπως τα *Dimethoate* και *Pyrimethanil*, μεταφέρονται σε υψηλά ποσοστά από τα σταφύλια στο κρασί. Το κρασί, τα στέμφυλα και η οινολάσπη χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία για να παραχθούν το οινόπνευμα και τα οينوπνευματώδη ποτά (Cabras P. and Angioni A., 2000). Εάν η τεχνολογική διαδικασία μεταποίησης των σταφυλιών δε συμβάλει εντυπωσιακά στην μείωση των υπολειμμάτων, τα αποστάγματα οίνου και τα παραπροϊόντα τους μπορεί να αποτελέσουν πιθανό τοξικό κίνδυνο (Cabras P. & Angioni A., 2000).

Τα συχνότερα χρησιμοποιούμενα εντομοκτόνα στο αμπέλι είναι τα οργανοφωσφορικά. Ο ρυθμός μείωσής τους είναι γρήγορος, επομένως τα υπολείμματά τους κατά τη συγκομιδή είναι πολύ χαμηλά ή μη ανιχνεύσιμα. Σε έρευνα για τη συμπεριφορά των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε σταφύλια, από την εφαρμογή τους ως την συγκομιδή, παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό μείωσης των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων ήταν πολύ γρήγορο με χρόνο ημιζωής ($t_{1/2}$) να κυμαίνεται μεταξύ 0,97 και 3,84 ημερών. Το *Dimethoate* διασπάστηκε γρήγορα κατά την διάρκεια της πρώτης εβδομάδας, αλλά ήταν σταθερό τις επόμενες δύο. Επίσης, το *Azinphos-methyl* ήταν σταθερό κατά τις δύο πρώτες εβδομάδες μετά από την εφαρμογή (Cabras & Angioni, 2000).

5.11.1. Μέγιστα όρια υπολειμμάτων (MRLs) για τους οίνους

Στις περισσότερες χώρες δεν έχουν οριστεί μέγιστα όρια υπολειμμάτων (MRLs) για τις δραστικές ουσίες στους οίνους και ο OIV (Office International de la Vigne et du Vin) πρόσφατα όρισε MRLs στο κρασί για ορισμένες από αυτές που χρησιμοποιούνται στην καλλιεργητική φροντίδα των αμπελώνων (Correia et al., 2000). Για τις δραστικές ουσίες στο κρασί κανένα συγκεκριμένο όριο δεν έχει καθιερωθεί ακόμη, με εξαίρεση το EC 94/30 όπου αναφέρεται το *Procymidone* για το οποίο η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει καθιερώσει το μέγιστο όριο υπολειμμάτων στην τάξη των 0,5 mg/Kg. Υπάρχει, εντούτοις, μια παγκόσμια τάση ως προς τη ρύθμιση συγκεκριμένων, χαμηλότερων MRLs για τις δραστικές ουσίες στο κρασί σε σχέση με των σταφύλιών, τα οποία θα κυμαίνονται από 0,01 έως 2,0 mg/Kg (Millan et al., 2003). Τα επιτρεπόμενα όρια για τις δραστικές ουσίες στο κρασί προσεγγίζουν το εύρος 0,1–1,0 mg/l, στις περισσότερες περιπτώσεις, όμως σε ορισμένες περιπτώσεις επιτρέπονται όρια μέχρι 5,0 mg/l (Soleas et al., 2000).

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η εργασία αυτή σχεδιάστηκε με στόχο να μελετηθεί η τύχη των υπολειμμάτων τεσσάρων φυτοπροστατευτικών προϊόντων (των εντομοκτόνων *Pirimicarb* και *Chlorpyrifos* και των μυκητοκτόνων *Penconazole* και *Myclobutanil*) σε δύο φυτικά προϊόντα – λαχανικά, την πιπεριά και το αγγούρι, μετά από εργαστηριακές δοκιμές πλύσης, που αντιπροσωπεύουν απλές οικιακές τεχνικές επεξεργασίας πριν την κατανάλωση των προϊόντων αυτών.

Ως τέτοιες διαδικασίες πλύσης επιλέχτηκε να μελετηθούν η πλύση με νερό καθώς και με διάφορα υδατικά διαλύματα κοινών οξέων και αλάτων (διαλύματα οξικού οξέος, χλωριούχου νατρίου και ανθρακικού νατρίου).

Για την επίτευξη του στόχου αυτού πραγματοποιήθηκε παρακολούθηση των φορτίων των υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών ουσιών (φ.ο.) στα φυτικά προϊόντα πριν και μετά τις διαδικασίες πλύσης και υπολογίστηκε το ποσοστό απομάκρυνσης (μείωσης) του φορτίου των υπολειμμάτων από τα φυτικά προϊόντα .

Για τον έλεγχο της τύχης των υπολειμμάτων, εφαρμόστηκε στο εργαστήριο ψεκάσμος υδατικού διαλύματος μίγματος των φυτοπροστατευτικών προϊόντων πάνω σε καρπούς πιπεριάς και αγγουριού και ακολούθως έγινε μεταχείριση των καρπών με τις διαφορετικές διεργασίες πλύσης. Η παρακολούθηση των υπολειμμάτων των τεσσάρων φ.ο. στόχων πριν και μετά τις διεργασίες πλύσης πραγματοποιήθηκε με προσδιορισμό της συγκέντρωσής τους με εφαρμογή αναλυτικής μεθοδολογίας βασισμένης στην εκχύλιση με διαλύτες και ανάλυση με αέρια χρωματογραφία.

6. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

6.1. Σκευάσματα – πρότυπες ουσίες - διαλύτες

Τα σκευάσματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον ψεκάσμό των γεωργικών προϊόντων ήταν το *Pirimor* που περιέχει την δραστική ουσία *Pirimicarb* (50% β/β), το *Dursban* που περιέχει την δραστική ουσία *Chlorpyrifos* (48% β/ο), το *Douro* με την δραστική ουσία *Penconazole* (10% β/ο) και το *Systhane* με την 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 Haën*, (*Seezle, Germany*).

Οι διαλύτες (κατηγορίας *pesticide residues analysis*) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: ο Οξικός αιθυλεστέρας, το Εξάνιο, η Μεθανόλη, το Τολουόλιο και το Ισοκάνιο.

6.2. Πρότυπα διαλύματα (stock solutions)

- Παρασκευάστηκαν για κάθε μία ουσία 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 μικρότερης συγκέντρωσης (0,10–10 µg/ml) 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.
- Πρότυπα διαλύματα των παραπάνω ουσιών σε εκχύλισμα υποστρώματος πιπεριάς και αγγουριού παρασκευάστηκαν από τα πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης σε διαλύτη και χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του χρωματογραφικού σήματος. Η διαδικασία αυτή κρίθηκε αναγκαία για να ελεγχθεί το φαινόμενο της επίδρασης του υποστρώματος (*matrix effect*) στη χρωματογραφική ανάλυση.

6.3. Εφαρμογή φυτοπροστατευτικών ουσιών στους καρπούς

Η φόρτιση των φυτικών προϊόντων με τις φυτοπροστατευτικές ουσίες στόχους της εργασίας έγινε στο εργαστήριο με ψεκασμό των προϊόντων με ψεκαστικά διαλύματα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Η εφαρμογή έγινε με βοήθεια αερογράφου μικρού όγκου και περιλάμβανε εφαρμογή σε όλη την επιφάνεια των καρπών.

Συγκεκριμένα ετοιμάστηκε 0,5 l ψεκαστικό διάλυμα που περιείχε 0,2527 g *Pirimicarb*, 0,0817 g *Myclobutanil*, 0,0510 g *Penconazole* και 1,2589 g *Chlorpyrifos*, ακολουθώντας σε γενικές γραμμές την προτεινόμενη δόση για την κάθε ουσία. 15-

30ml από το παρασκευασθέν ψεκαστικό διάλυμα εφαρμόστηκε με αερογράφο μικρού όγκου στα φυτικά προϊόντα ώστε να υπάρξει κάλυψη όλης της επιφάνειας των καρπών. Τα προϊόντα έμειναν σε δροσερό και σκιερό μέρος για περίπου 4 ώρες ώστε να στεγνώσουν και ακολούθησαν οι πειραματικές μεταχειρίσεις των πλύσεων.

6.4. Διαλύματα πλύσης – μεταχειρίσεις

Τα διαλύματα πλύσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν :

- Νερό βρύσης
- Διάλυμα οξικού οξέος 10% β/ο
- Διάλυμα χλωριούχου νατρίου 10% β/ο
- Διάλυμα ανθρακικού νατρίου 10% β/ο

Μετά την εφαρμογή των παρασιτοκτόνων στους καρπούς, οι καρποί χωρίστηκαν σε πέντε ομάδες . Κάθε ομάδα περιείχε τους καρπούς για τις τέσσερις διαδικασίες πλύσης και η πέμπτη ομάδα καρπούς που δεν ακολούθησαν τις διαδικασίες πλύσης, αλλά αναλύθηκαν ως προς το υπολειμματικό τους φορτίο και χρησιμοποιήθηκαν ως σύγκριση για την εκτίμηση του ποσοστού απομάκρυνσης των υπολειμμάτων κατά τις πλύσεις. Κάθε ομάδα χωρίστηκε σε τρία ίσα (σε αριθμό και μέγεθος καρπών) υποδείγματα και κάθε υποδείγμα δέχθηκε την αντίστοιχη διαδικασία πλύσης.

Έτσι σε κάθε μεταχείριση πλύσης για κάθε προϊόν αντιστοιχούν τρεις επαναλήψεις πλύσεων. Υπονοείται ότι οι διαδικασίες πλύσης ακολούθηθηκαν ξεχωριστά για τα αγγουράκια και για τις πιπεριές. Στη συνέχεια τα προϊόντα αφήνονταν στον αέρα να στεγνώσουν (2-4 ώρες) και ακολουθούσε η επεξεργασία του δείγματος κάθε επανάληψης και η αναλυτική μεθοδολογία προσδιορισμού των επιπέδων των υπολειμμάτων.

Για τις πιπεριές και για κάθε πλύση χρησιμοποιήθηκαν 1.150 ml διαλύματος πλύσης, στο οποίο εμβαπτιζόνταν τα προϊόντα για χρονικό διάστημα 30 min (σε όλη τη διάρκεια γίνονταν αναμόχλευση των καρπών στο διάλυμα πλύσης) .

Για τα αγγουράκια και για κάθε πλύση χρησιμοποιήθηκαν 750 ml διαλύματος πλύσης, στο οποίο εμβαπτιζόνταν τα προϊόντα για χρονικό διάστημα 30 min (σε όλη τη διάρκεια γίνονταν αναμόχλευση των καρπών στο διάλυμα πλύσης).

6.5. Διαδικασία επεξεργασίας και εκχύλισης των δειγμάτων

Για την ανάλυση δειγμάτων της πιπεριάς και του αγγουριού για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των φ.ο., ακολουθήθηκε η παρακάτω πορεία προετοιμασίας του δείγματος στα πλαίσια της αναλυτικής μεθοδολογίας προσδιορισμού υπολειμμάτων.

Ομογενοποίηση καρπών

Αρχικά ομογενοποιήθηκαν τα δείγματά με κοινό οικιακό *blender* και στην συνέχεια ακολούθησε η διαδικασία εκχύλισης ως εξής :

- ✓ Ζύγιση 5,00 g ιστού ομογενοποιημένου δείγματος καρπών μέσα σε γυάλινο σωλήνα φυγοκέντρωσης.
- ✓ Προσθήκη 10 ml μίγματος οξικού αιθυλεστέρα (EtAc) και εξανίου (Hx) (10/10 ο/ο) και ομογενοποίηση σε Ultra Turax (8000 στρ./ min) για 1 min.
- ✓ Φυγοκέντρωση των σωλήνων στις 4000 στρ./ min για 5 min περίπου.
- ✓ Λήψη 2mL εκχυλίσματος και μεταφορά τους σε γυάλινα φιαλίδια των 5 ml.
- ✓ Συμπύκνωση μέχρι ξηρού σε ρεύμα αζώτου.
- ✓ Προσθήκη 0,5 ml (500 μl) μίγματος ισοκτάνιο/τολουόλιο (90/10 ο/ο), ανακίνηση και μεταφορά του τελικού εκχυλίσματος σε φιαλίδια χρωματογραφίας.
- ✓ Χρωματογραφική ανάλυση.

6.6. Χρωματογραφικό σύστημα

Για τον προσδιορισμό των *Pirimicarb*, *Chlorpyrifos*, *Penconazole* και *Myclobutanil* χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριου χρωματογράφου της Hewlett Packard, με ανιχνευτή αζώτου-φωσφόρου. Ο διαχωρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε στήλη τύπου BPX-35 (30 m x 250 μm x 0,25 μm). Η καταγραφή και επεξεργασία του χρωματογραφικού σήματος έγινε σε Η/Υ με το πρόγραμμα Chem Station. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν οι ακόλουθες:

- Εγχύτης δείγματος σε λειτουργία «on column».
- Θερμοκρασία εγχύτη 250 °C.
- Όγκος έγχυσης δείγματος 1 μl.
- Θερμοκρασία ανιχνευτή 310 °C.
- Αέρια ανιχνευτή: H₂ (3 ml/ min), Air (60 ml/min), make up He (30 ml/min).
- Φέρον αέριο ήλιο, με ροή 0,9 ml/min.
- 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 6 min. Ο συνολικός χρόνος του χρωματογραφικού προγράμματος της ανάλυσης ήταν 25,33 min.

7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

7.1. Ποιοτική ανάλυση

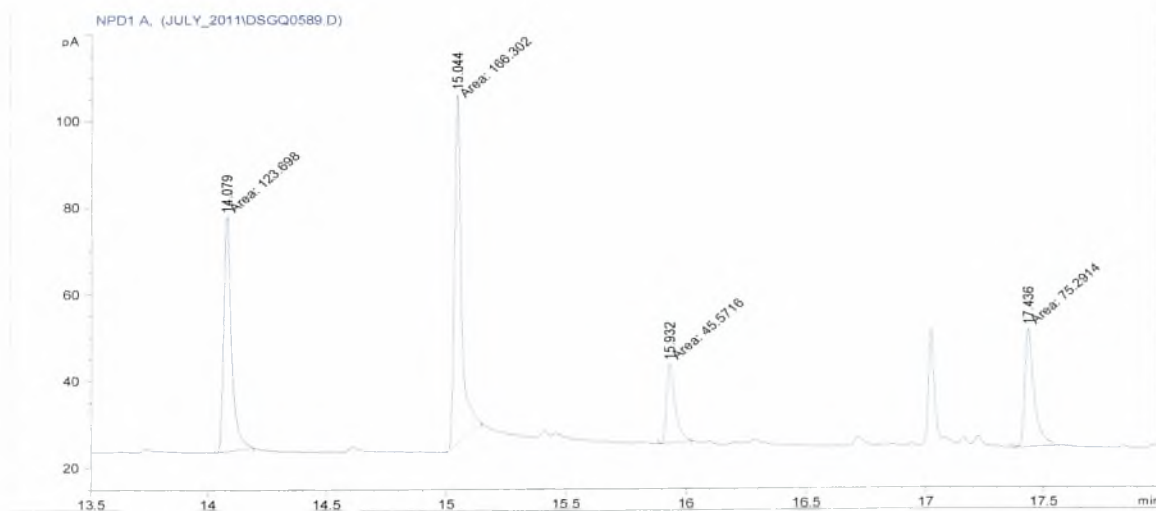
Η ταυτοποίηση των *Pirimicarb*, *Chlorpyrifos*, *Penconazole* και *Myclobutanil* στα χρωματογραφήματα του συστήματος GC-NPD έγινε με βάση το χρόνο κατακράτησης τους. Οι χρόνοι κατακράτησης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων της μελέτης με τις εφαρμοζόμενες χρωματογραφικές συνθήκες είναι: 14,1 min για το *Pirimicarb*, 15,0 min για το *Chlorpyrifos*, 15,9 min για το *Penconazole* όπως φαίνεται και στα παρακάτω χρωματογραφήματα.

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ως την αναλυτική διαδικασία (αψέκαστοι καρποί) δεν εμφάνισαν παρεμποδίζουσες κορυφές στους χρόνους κατακράτησης των κορυφών των τεσσάρων δραστικών ουσιών, όπως φαίνεται στις εικόνες 2, 3, 4 και 5.

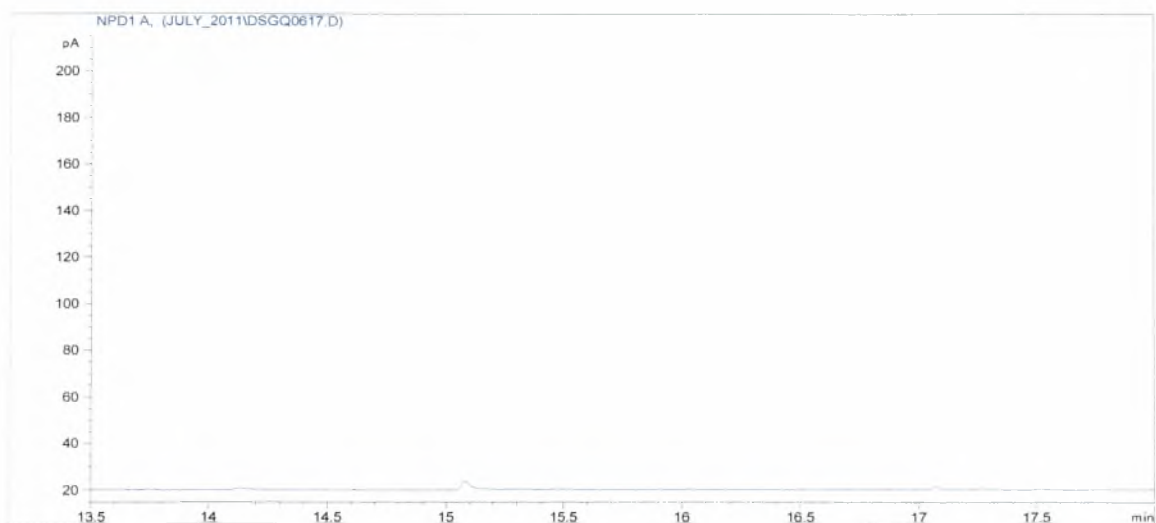
Η ποιοτική ανάλυση δεν εμφανίζει προβλήματα καθόσον αφενός δεν υπάρχουν προβλήματα διαχωρισμού (εικόνες 3 και 5) και αφετέρου δεν εμφανίζονται στα χρωματογραφήματα παρεμποδίζουσες κορυφές (εικόνες 2 και 4).



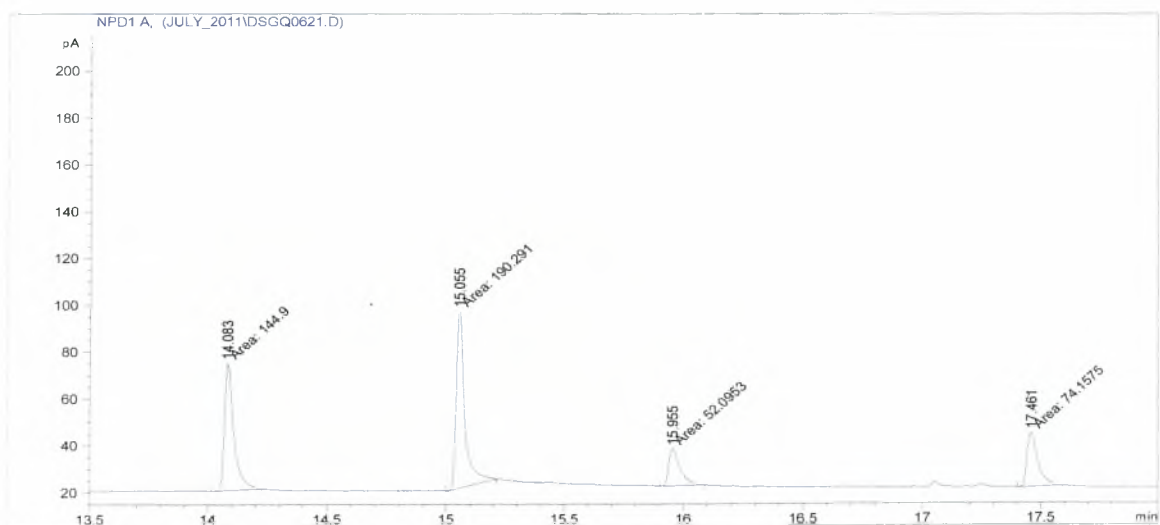
Εικόνα 2 :Χρωματογράφημα εκχύλισματος πιπεριάς πριν τη διαδικασία της εφαρμογής των παρασιτοκτόνων (αναλυτικός μάρτυρας).



Εικόνα 3 :Χρωματογράφημα διαλύματος πρότυπων ουσιών σε εκχύλιμα υποστρώματος πιπεριάς συγκέντρωσης 1,0 $\mu\text{g}/\text{m}$.



Εικόνα 4 :Χρωματογράφημα εκχυλίσματος αγγουριού πριν τη διαδικασία της εφαρμογής των παρασιτοκτόνων (αναλυτικός μάρτυρας).



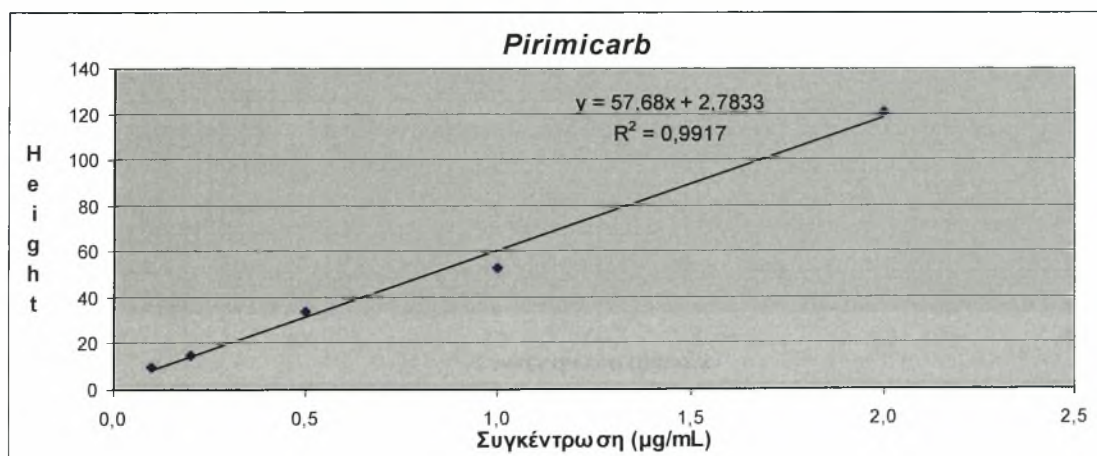
Εικόνα 5:Χρωματογράφημα διαλύματος πρότυπων ουσιών σε εκχύλισμα υποστρώματος αγγουριού συγκέντρωσης 1,0 $\mu\text{g/ml}$.

7.2. Ποσοτική ανάλυση

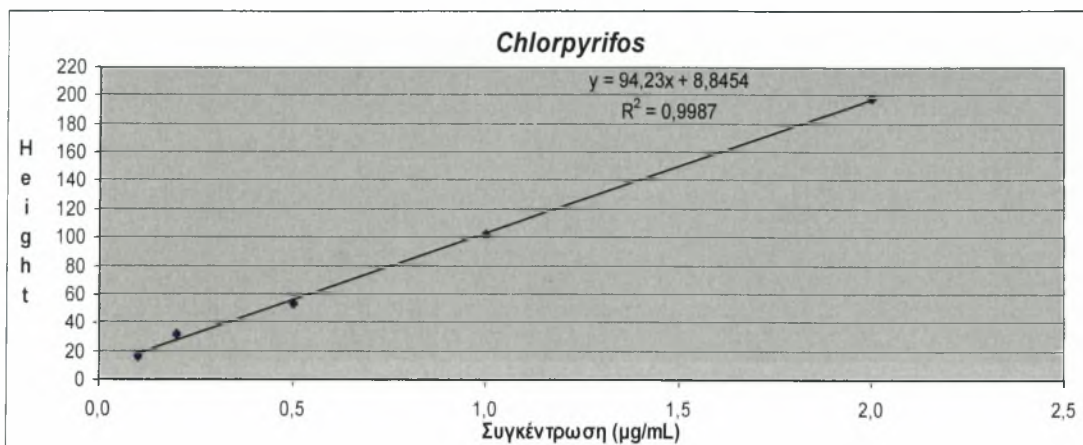
Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης των τεσσάρων φυτοπροστατευτικών ουσιών στα δείγματα πιπεριάς και αγγουριού πραγματοποιήθηκε με την τεχνική του εξωτερικού προτύπου με τη χρήση καμπύλης αναφοράς. Παρήχθησαν οι καμπύλες αναφοράς με χρήση προτύπων διαλυμάτων σε εκχύλισμα υποστρώματος και μελετήθηκαν η γραμμικότητα και η ευαισθησία του ανιχνευτή για κάθε ουσία και υπόστρωμα.

Στις τέσσερις εικόνες 6-9, που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα γραφήματα των καμπυλών αναφοράς (καμπύλες βαθμονόμησης–calibration curves), των *Pirimicarb*, *Chlorpyrifos*, *Penconazole* και *Myclobutanil* με χρήση πρότυπων διαλυμάτων σε εκχύλισμα υποστρώματος για το σύστημα GC-NPD. Επίσης, στις εικόνες 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.

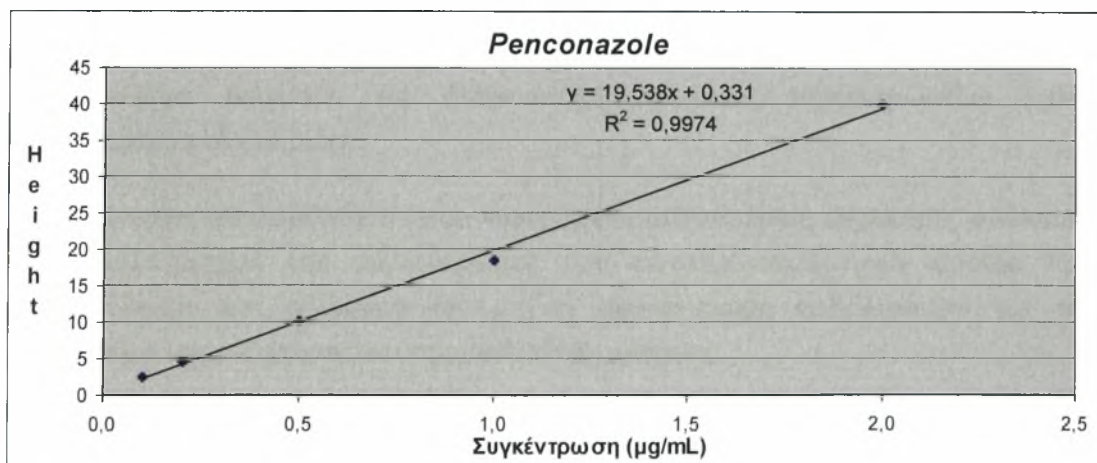
Οι χρωματογραφικές αποκρίσεις και για τις τέσσερις ουσίες παρουσιάζουν γραμμικότητα στην περιοχή συγκεντρώσεων μελέτης των φυτοπροστατευτικών ουσιών με πολύ καλές τιμές συντελεστών συσχέτισης, όπως εμφανίζονται στις αντίστοιχες εικόνες 6, 7, 8 και 9.



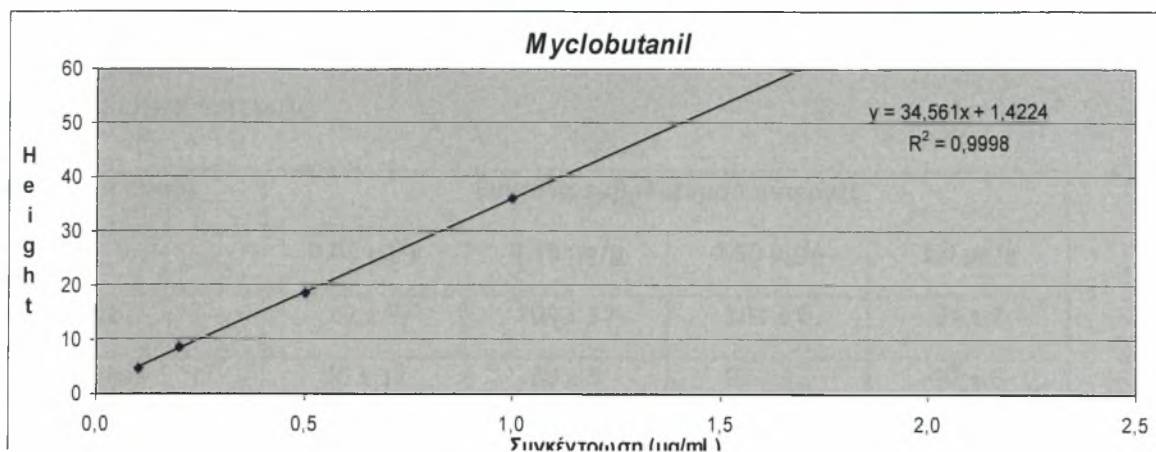
Εικόνα 6 :Καμπύλη αναφοράς του συστήματος GC-NPD για πρότυπα διαλύματα *Pirimicarb* σε εκχύλισμα υποστρώματος πιπεριάς.



Εικόνα 7 :Καμπύλη αναφοράς του συστήματος GC-NPD για πρότυπα διαλύματα *Chlorpyrifos* σε εκχύλισμα υποστρώματος πιπεριάς.



Εικόνα 8 :Καμπύλη αναφοράς του συστήματος GC-NPD για πρότυπα διαλύματα *Penconazole* σε εκχύλισμα υποστρώματος πιπεριάς.



Εικόνα 9 :Καμπύλη αναφοράς του συστήματος GC-NPD για πρότυπα διαλύματα *Myclobutanil* σε εκχύλισμα υποστρώματος πιπεριάς.

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

Η μέθοδος εκχύλισης και χρωματογραφικού προσδιορισμού των *Pirimicarb*, *Chlorpyrifos*, *Penconazole* και *Myclobutanil* ελέγχθηκε ως προς την αξιοπιστία της με πειράματα ανάκτησης. Συγκεκριμένα, δείγματα πιπεριάς και δείγματα αγγουριού πριν την εφαρμογή των παρασιτοκτόνων (που ελέγχθηκαν για την απουσία των τεσσάρων ουσιών της μελέτης) εμβολιάστηκαν με γνωστή ποσότητα πρότυπου διαλύματος εργασίας των ουσιών αυτών, έτσι ώστε να προκύψουν τα εμβολιασμένα δείγματα σε διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων (τρεις επαναλήψεις ανά επίπεδο).

Έπειτα, ακολούθησε η προαναφερόμενη μεθοδολογία εκχύλισης, ανάλυσης και προσδιορισμού της συγκέντρωσης των φυτοπροστατευτικών ουσιών που διερευνήθηκαν και σύγκριση της με τη συγκέντρωση εμβολιασμού για τον υπολογισμό της ανάκτησης και της επαναληψιμότητας.

Πίνακας 2 :Ποσοστά ανάκτησης των *Pirimicarb*, *Chlorpyrifos*, *Penconazole* και *Myclobutanil* και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) για n=3 από εμβολιασμένα υποστρώματα πιπεριάς.

Δραστική ουσία	Επίπεδα εμβολιασμού πιπεριάς			
	0,05 µg/g	0,10 µg/g	0,50 µg/g	1,0 µg/g
Pirimicarb ,	82 ± 9	104 ± 12	101 ± 6	94 ± 7
Chlorpyrifos	90 ± 12	89 ± 8	92 ± 15	92 ± 6
Penconazole	76 ± 11	104 ± 16	110 ± 17	103 ± 12
Myclobutanil	77 ± 16	80 ± 17	78 ± 14	83 ± 11

Πίνακας 3 :Ποσοστά ανάκτησης των *Pirimicarb*, *Chlorpyrifos*, *Penconazole* και *Myclobutanil* και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) για n=3 από εμβολιασμένα υποστρώματα αγγουριού.

Δραστική ουσία	Επίπεδα εμβολιασμού αγγουριού			
	0,05 µg/g	0,10 µg/g	0,50 µg/g	1,0 µg/g
Pirimicarb ,	102 ± 12	94 ± 9	102 ± 5	97 ± 3
Chlorpyrifos	96 ± 9	91 ± 6	97 ± 11	103 ± 7
Penconazole	103 ± 12	101 ± 10	90 ± 10	93 ± 9
Myclobutanil	82 ± 14	86 ± 14	89 ± 10	88 ± 11

Οι τιμές ανάκτησης που προέκυψαν είναι ικανοποιητικές, διότι όταν η ανάκτηση κυμαίνεται μεταξύ 70% και 110% της συγκέντρωσης με την οποία φορτίστηκε το δείγμα τότε η ορθότητα της μεθόδου θεωρείται αποδεκτή και τα αποτελέσματα αξιόπιστα. Επίσης οι τιμές των σχετικών τυπικών αποκλίσεων κυμαίνονται μεταξύ 8 και 17% για το υπόστρωμα της πιπεριάς και μεταξύ 3 και 14% για το υπόστρωμα του αγγουριού. Οι τιμές αυτές των σχετικών τυπικών αποκλίσεων για τα φάρμακα και τα υποστρώματα της μελέτης οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος που εφαρμόστηκε και χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των τεσσάρων αυτών φυτοπροστατευτικών ουσιών σε αγγούρια και πιπεριές εμφανίζει ικανοποιητική ακρίβεια.

Τα όρια ποσοτικοποίησης (Limits of Quantitation LOQ) ορίστηκαν με βάση το δεκαπλάσιο του θορύβου χρωματογραφημάτων εκχυλισμάτων των υποστρωμάτων της μελέτης, αλλά και λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλότερη συγκέντρωση των πειραμάτων ανάκτησης με ικανοποιητική ορθότητα και ακρίβεια. Έτσι ως LOQ για τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο ανάλυσης πιπεριάς και αγγουριού και για τις φυτοπροστατευτικές ουσίες στόχους ορίζονται τα 0,05 mg a.i./kg για τα *Pirimicarb*, *Penconazole* και *Myclobutanil* και 0,10 mg a.i./kg για το *Chlorpyrifos*.

7.4. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των φυτοπροστατευτικών ουσιών

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 (*Septoria spp.*, *Puccinia spp.* κ.α.), το ρύζι (*Rhizoctonia solani*, *Helminthosporium oryzae*), τον αραβόσιτο (*Helminthosporium spp.*), τα μηλοειδή και τα πυρηνόκαρπα (*Monilia fructicola*, *Podosphaera leucotricha*), το αμπέλι (*Uncinula necator*), τα ζαχαρότευτλα (*Cercospora beticola*) και την μπανάνα (*Mycosphaerella musicola*).

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 και έχει υπολειμματική διάρκεια 15 ημερών.

Το *Chlorpyrifos* είναι οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο και πιο συγκεκριμένα ανήκει στα ετεροκυκλικά οργανοφωσφορικά παράγωγα. Είναι μη διασυστηματικό εντομοκτόνο επαφής και στομάχου, ευρέως φάσματος δράσης, αποτελεσματικό κατά κολεόπτρων, διπτέρων, ομοπτέρων 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.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται κάποια σημαντικά χαρακτηριστικά των παραπάνω φυτοπροστατευτικών προϊόντων όπως η διαλυτότητά τους στο νερό, η σταθερότητά τους και ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης (*The Pesticide Manual, 2000*).

Πίνακας 4 : Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των υπό εξέταση φυτοφαρμάκων.

Φυτοπροστατευτικά προϊόντα	Διαλυτότητα στο νερό (25 °C)	Διασυστηματικό	K _{ow} (LogP)
Penconazole	73 mg/l	NAI	3,72
Myclobutanil	142 mg/l	NAI	2,94
Pirimicarb	3,0 g/l	NAI	1,70
Chlorpyrifos	1,4 mg/l	OXI	4,70

7.5. Επίδραση των πλύσεων στην απομάκρυνση των υπολειμμάτων φ.ο.

Στους παρακάτω πίνακες (πίνακες 5 και 6) παρουσιάζονται τα ποσοστά μείωσης των υπολειμμάτων των τεσσάρων φυτοπροστατευτικών προϊόντων μετά από εφαρμοζόμενες διαδικασίες πλύσεων με διαφορετικά διαλύματα. Παρουσιάζεται η μέση τιμή απομάκρυνσης των υπολειμμάτων ± την τυπική απόκλιση (n=3).

Οι αρχικές συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων του *Pirimicarb*, *Chlorpyrifos*, *Penconazole* και *Myclobutanil* στα αγγουράκια πριν την επεξεργασία των πλύσεων βρέθηκαν 0,48 ± 0,05 mg/Kg, 1,8 ± 0,15 mg/Kg, 0,11 ± 0,01 mg/Kg και 0,12 ± 0,01 mg/Kg, αντίστοιχα.

Οι αρχικές συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων του *Pirimicarb* και του *Chlorpyrifos* στις πιπεριές πριν την επεξεργασία των πλύσεων βρέθηκαν 0,09 ± 0,01 mg/Kg και 0,46 ± 0,04 mg/Kg, αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων του

Penconazole και του *Myclobutanil* βρέθηκαν να είναι χαμηλότερες των 0,05 mg/Kg, που είναι και το όριο ποσοτικοποίησης τους στις πιπεριές και για το λόγο αυτό δεν προέκυψαν αποτελέσματα για την επίδραση των πλύσεων στη δυνατότητα απομάκρυνσής τους από τους καρπούς πιπεριάς.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 5 και στις εικόνες 10 και 11, το *Myclobutanil* παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό μείωσης στα αγγουράκια, ανεξάρτητα από την μεταχείριση που έχουν υποστεί. Στην πλύση με νερό το ποσοστό μείωσης είναι 67,6%, στην πλύση με οξικό οξύ 76,3%, στην πλύση με χλωριούχο νάτριο 66,2% και στην πλύση με ανθρακικό νάτριο 71%. Αυτό μπορεί να αποδοθεί εν μέρει στην υδατοδιαλυτότητα του φ.π. καθώς και στον μειωμένο λιπόφιλο χαρακτήρα του μορίου ($K_{ow} \log P = 2,94$). Παρόμοια συμπεριφορά αναφέρεται και σε πειράματα πλύσης σε τομάτες με νερό βρύσης (μείωση 30,04%), διάλυμα ανθρακικού νατρίου (μείωση 27,58%), διάλυμα οξικού οξέος (μείωση 28,07%), διάλυμα υποχλωριώδους νατρίου (μείωση 29,18%) και διάλυμα γλυκερόλης (μείωση 13,33%), όπου καταγράφηκαν σημαντικές μειώσεις των υπολειμμάτων του *Myclobutanil* (Sherif et al., 2010). Στην ίδια εργασία αναφέρονται και αποτελέσματα επίδρασης των πλύσεων με τα παραπάνω διαλύματα και σε πιπεριές, όπου παρατηρήθηκαν ποσοστά μείωσης του *Myclobutanil* από 17 έως 36%.

Σχετικά με τα ποσοστά μείωσης των υπολειμμάτων στα αγγουράκια μετά το *Myclobutanil* τις υψηλότερες τιμές εμφανίζει το *Penconazole*, το οποίο μετά από πλύση με νερό μειώθηκε κατά 65,4%, μετά από πλύση με οξικό οξύ κατά 73,8%, μετά την πλύση με χλωριούχο νάτριο κατά 57,3% και μετά την πλύση με ανθρακικό νάτριο μειώθηκε κατά 68,4% (πίνακας 5, εικόνα 10).

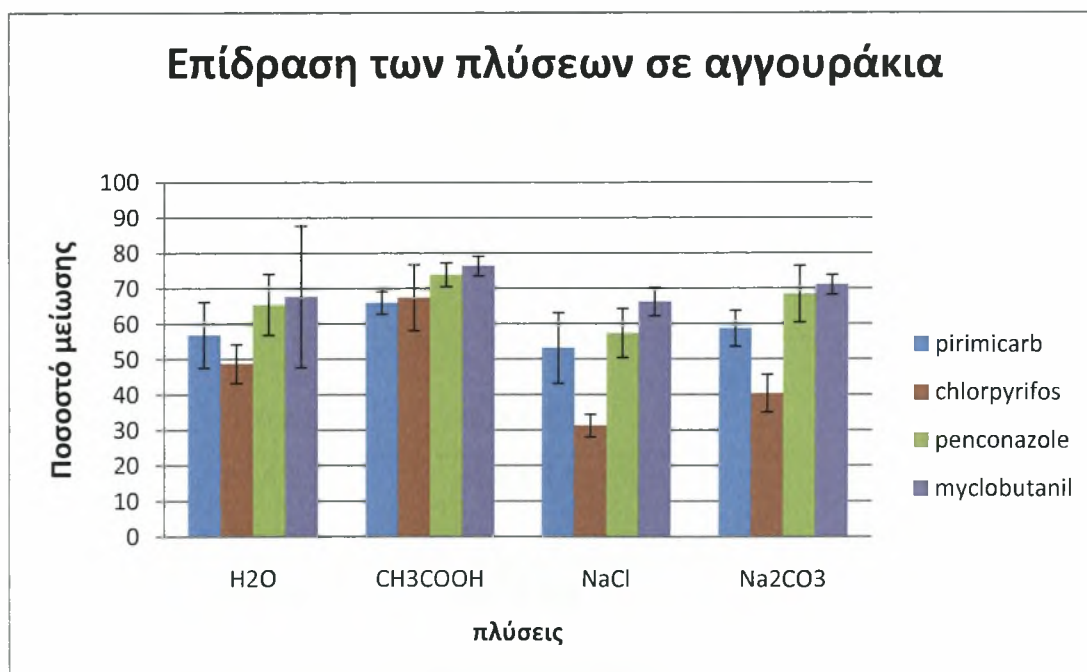
Τα ποσοστά μείωσης στο *Pirimicarb* (πίνακας 5, εικόνες 10 και 11) είναι 56,8% μετά από πλύση με νερό, 65,9% μετά από πλύση με οξικό οξύ, 53,1% μετά από πλύση με χλωριούχο νάτριο και 58,6% μετά από πλύση με ανθρακικό νάτριο. Είναι αρκετά σημαντικά και μπορούν να αποδοθούν στην πολύ υψηλή υδατοδιαλυτότητα του φ.π. καθώς και στον μειωμένο λιπόφιλο χαρακτήρα του ($K_{ow} \log P = 1,7$).

Στο *Chlorpyrifos*, τα ποσοστά μείωσης των υπολειμμάτων των φαρμάκων είναι μικρότερα έναντι των άλλων (πίνακας 5 και εικόνα 10) και αυτό μπορεί να οφείλεται στον λιπόφιλο χαρακτήρα του μορίου ($K_{ow} \log P = 4,7$) και στη μικρή υδατοδιαλυτότητά του. Στην πλύση με νερό παρατηρείται ποσοστό μείωσης 48,7%, με οξικό οξύ 67,3%, με χλωριούχο νάτριο 31,2% και με ανθρακικό νάτριο 40,3%. Σε πρόσφατη εργασία σχετικά με την απομάκρυνση οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων από αγγουράκια παρατηρήθηκαν παρόμοια ποσοστά απομάκρυνσης του *Chlorpyrifos* όταν τα αγγουράκια πλύθηκαν με διάλυμα οξικού οξέος (60%), ενώ χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης, από 22 έως 48%, παρατηρήθηκαν κατά τις πλύσεις με νερό, διάλυμα χλωριούχου νατρίου και διάλυμα ανθρακικού νατρίου

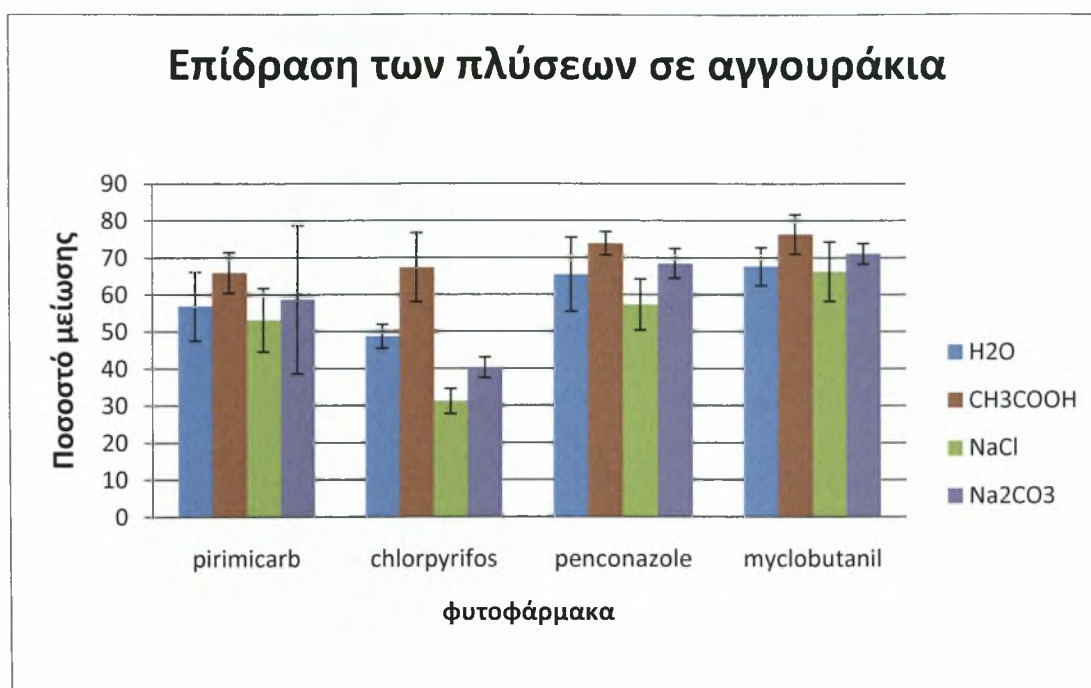
(Chai Mee Kin & Tan Guan Huat, 2010). Στην εργασία αυτή αναφέρεται ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης των φ.ο. με τα διαλύματα πλύσης σχετίζονταν με φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των φ.ο. όπως η υδατοδιαλυτότητα, η λιποφιλικότητα και η τάση ατμών των φ.ο.

Πίνακας 5 : Ποσοστά μείωσης της συγκέντρωσης υπολειμμάτων φ.π. σε αγγουράκια μετά από πλύσεις με διαφορετικά διαλύματα.

Δείγμα	<i>Pirimicarb</i>	<i>Chlorpyrifos</i>	<i>Penconazole</i>	<i>Myclobutanil</i>
	% Μείωση	% Μείωση	% Μείωση	% Μείωση
Πλύση με H ₂ O	56,8±9,3	48,7±5,5	65,4±8,6	67,6±20
Πλύση με 10% CH ₃ COOH	65,9±3,2	67,3±9,3	73,8±3,4	76,3±2,8
Πλύση με 10% NaCl	53,1±10	31,2±3,2	57,3±6,9	66,2±4,0
Πλύση με 10% Na ₂ CO ₃	58,6±5,1	40,3±5,3	68,4±8,0	71,0±2,8



Εικόνα 10 : Σχηματική απεικόνιση της επίδρασης των πλύσεων σε αγγουράκια.

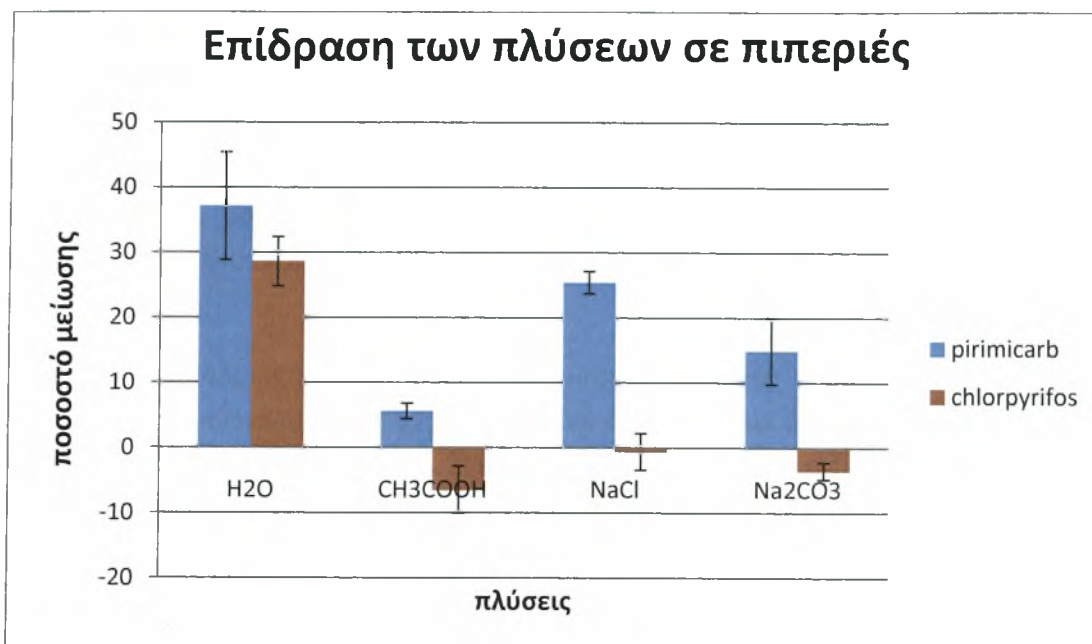


Εικόνα 11: Σχηματική απεικόνιση της επίδρασης των πλύσεων σε αγγουράκια.

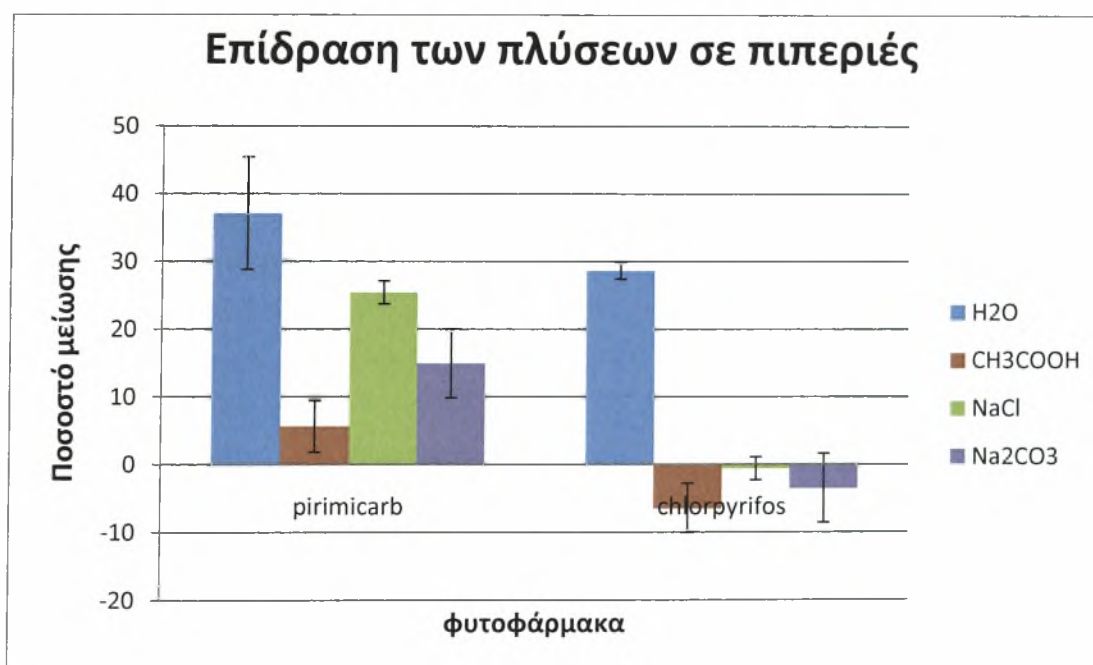
Πίνακας 6 : Ποσοστά μείωσης της συγκέντρωσης υπολειμμάτων φ.π. σε πιπεριές μετά από πλύσεις με διαφορετικά διαλύματα πλύσης.

Δείγμα	<i>Pirimicarb</i>	<i>Chlorpyrifos</i>	<i>Penconazole</i>	<i>Myclobutanil</i>
	% Μείωση	% Μείωση	% Μείωση	% Μείωση
Πλύση με H ₂ O	37,1 ± 8,3	28,6 ± 3,8	-- *	-- *
Πλύση με 10% CH ₃ COOH	5,6 ± 1,2	-6,5 ± 3,7	--	--
Πλύση με 10% NaCl	25,4 ± 1,7	-0,6 ± 2,8	--	--
Πλύση με 10% Na ₂ CO ₃	14,9 ± 5,1	-3,5 ± 1,3	--	--

* Τιμή συγκέντρωσης υπολειμμάτων πριν την πλύση < LOQ



Εικόνα 12 :Σχηματική απεικόνιση της επίδρασης των πλύσεων σε πιπεριές.



Εικόνα 13 :Σχηματική απεικόνιση της επίδρασης των πλύσεων σε πιπεριές.

Όσον αφορά τις πλύσεις στις πιπεριές, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στον πίνακα 6 και στις εικόνες 12 και 13, πιο αποτελεσματικές βρέθηκαν να είναι στην απομάκρυνση των υπολειμμάτων του *Pirimicarb* παρά του *Chlorpyrifos*. Και στις δύο περιπτώσεις όμως, τα ποσοστά απομάκρυνσης των υπολειμμάτων υστερούσαν σε σχέση με αυτά που παρατηρήθηκαν για τα αγγουράκια καθώς κυμαίνονταν από 5 έως 37% για το *Pirimicarb* και από 0–28% για το *Chlorpyrifos*.

Πιο αναλυτικά, τα υπολείμματα του *Pirimicarb* στην πλύση με νερό εμφάνισαν ποσοστό μείωσης 37,1%, με οξικό οξύ 5,6 %, με χλωριούχο νάτριο 25,4% και με ανθρακικό νάτριο 14,9%. Σχετικά με την απομάκρυνση των υπολειμμάτων του *Chlorpyrifos*, μόνο η πλύση με το νερό εμφάνισε μείωση υπολειμμάτων κατά 28,6%, ενώ στις πλύσεις με διάλυμα οξικού οξέος, χλωριούχου νατρίου και ανθρακικού νατρίου δεν παρατηρήθηκε απομάκρυνση των υπολειμμάτων του.

Οι διαφορές στα ποσοστά απομάκρυνσης για τα δύο μόρια, αποδίδονται κυρίως στο λιπόφιλο χαρακτήρα του *Chlorpyrifos* όπου ο συντελεστής οκτανόλης νερού είναι αρκετά μεγαλύτερος από αυτόν του *Pirimicarb* (για το *chlorpyrifos* $K_{ow} \log P = 4,7$ και για το *Pirimicarb* $K_{ow} \log P = 1,7$). Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται στα υπολείμματα των *Pyridaben* και *Tralomethrin* στην πιπεριά σε πρόσφατη εργασία. Συγκεκριμένα, η εφαρμογή της πλύσης στα δείγματα των πιπεριών δεν οδήγησε σε σημαντική μείωση του επιπέδου των υπολειμμάτων τους (Valverde et al., 2002) και αυτό αποδόθηκε στο λιπόφιλο χαρακτήρα των μορίων *Pyridaben* και *Tralomethrin* (το *Pyridaben* έχει συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού $\log K_{ow}$ ίσο με 6,37 και διαλυτότητα στο νερό 0,012mg/l, ενώ το *Tralomethrin* έχει συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού $\log K_{ow}$ περίπου 5 και υδατοδιαλυτότητα 0,080mg/l).

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία η αναλυτική μεθοδολογία που εφαρμόστηκε κι ελέγχθηκε για τον προσδιορισμό των *Pirimicarb*, *Chlorpyrifos*, *Penconazole* και *Myclobutanil* σε αγγουράκια και πιπεριές παρουσιάζεται αξιόπιστη, αφού τόσο η ορθότητα της όσο και η ακρίβεια της βρέθηκαν να έχουν ικανοποιητικές τιμές.

Από την παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων των τεσσάρων φ.ο. στα αγγουράκια και στις πιπεριές μετά από εργαστηριακό ψεκασμό και ακολούθως μετά από εφαρμογή διαδικασιών πλύσης με νερό και με υδατικά μη τοξικά διαλύματα (διάλυμα οξικού οξέος, διάλυμα χλωριούχου νατρίου και διάλυμα ανθρακικού νατρίου) προέκυψαν τα ποσοστά απομάκρυνσης των υπολειμμάτων με τις ακολουθούμενες πλύσεις.

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εργαστηριακή ανάλυση των δειγμάτων των λαχανικών, διαπιστώνεται ότι η πορεία υποβάθμισης των υπολειμμάτων των φ.ο. είναι διαφορετική στα αγγουράκια και στις πιπεριές αναδεικνύοντας ως μια παράμετρο που συμμετέχει στη διαδικασία απομείωσης και την εξωτερική υφή των φυτικών προϊόντων ή και το ίδιο το προϊόν. Αυτό εμφανίζεται ιδιαίτερα για το *Pirimicarb* και το *Chlorpyrifos*, όπου για τα αγγουράκια παρατηρήθηκαν ποσοστά μείωσης 53-66% και 31-67%, αντίστοιχα, ενώ για τις πιπεριές 5-37% και 0-29%, αντίστοιχα. Όσον αφορά τα μικρότερα ποσοστά απομάκρυνσης που παρατηρήθηκαν στο *Chlorpyrifos* σε σχέση με τις άλλες φ.ο. αυτό αποδίδεται στη μεγαλύτερη λιποφιλικότητα του μορίου, καθώς εμφανίζει και τη μεγαλύτερη τιμή του συντελεστή κατανομής οκτανόλης.

Σε γενικές γραμμές στα αγγουράκια τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης των τεσσάρων φ.ο. της μελέτης επιτεύχθηκαν με το διάλυμα οξικού οξέος 10% (απομάκρυνση 66-76%), ενώ σημαντική ήταν και η απομάκρυνση με τα άλλα χρησιμοποιηθέντα διαλύματα (31-66% για το διάλυμα χλωριούχου νατρίου 10%, 40-71% για το διάλυμα ανθρακικού νατρίου 10% και 49-67% για το πλύσιμο με το νερό). Σημειώνεται ότι κατόπιν των πειραματικών παρατηρήσεων τόσο στα αγγουράκια όσο και στις πιπεριές η διαδικασία πλύσης με το νερό (πλύση με εμβάπτιση σε νερό για 30 min) είναι αρκετή για την απομάκρυνση τουλάχιστον του 30% του φορτίου των υπολειμμάτων στις πιπεριές και τουλάχιστον του 50% του υπολειμματικού φορτίου για τα αγγουράκια. Καθώς η διαδικασία αυτή της πλύσης με νερό είναι η πλέον ανέξοδη και χωρίς τη χρήση άλλων χημικών ουσιών ή διαλυμάτων θεωρείται ότι θα πρέπει να είναι η βασική διαδικασία πλύσης για τα λαχανικά και τα φάρμακα της μελέτης μας και προτείνεται να ακολουθείται ως τέτοια για όλα τα λαχανικά.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- **Αμβράζη Ε.**, 2007. Ανάπτυξη Αναλυτικής Μεθοδολογίας και Μελέτη Υπολειμματικότητα Επιλεγμένων Φυτοφαρμάκων Ελιάς στο Ελαιόλαδο. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- **Ελληνικός Σύνδεσμος Φυτοπροστασίας (ΕΣΥΦ)**, 2007. Οδηγός για τα Υπολείμματα Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων στα Προϊόντα Φυτικής Προέλευσης.
- **Ζιώγας Β., Μάρκογλου Α.**, 2010. Γεωργική Φαρμακολογία – Βιοχημεία, Φυσιολογία, Μηχανισμοί Δράσης και Χρήσεις των Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων. Εκδόσεις Β.Ζιώγας και Α.Μάρκογλου.
- **Λέντζα-Ρίζου Χ.**, 1997. Επίδραση των μεταποιητικών διαδικασιών στα υπολείμματα των φαρμάκων στα φυτικά προϊόντα. Γεωτεχνικά Επιστημονικά Θέματα.
- **Λιοδάκης Σ.**, 2001. Αναλυτική Χημεία. Εκδόσεις Παπασωτηρίου.
- **Παπαδοπούλου-Μουρκίδου Ε.**, 2008. Γεωργικά Φάρμακα-Χημεία, Φαρμακολογία (Φαρμακοκινητική/Μεταβολισμός/Τρόπος δράσης), Τοξικολογία, Οικοτοξικολογία και Συμπεριφορά και Τύχη στο Περιβάλλον. Εκδόσεις Μέθεξις.
- **Παπαδογιάννης Ι.Ν., Σαμανίδου Β.Φ.**, 2001. Ενόργανη Χημική Ανάλυση. Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- **Παπαδοπούλου-Μουρκίδου Ε., Πατσιάς Ι.**, 2009. Χρωματογραφία και Εργαστηριακές Τεχνικές μελέτης φυσικοχημικών και βιολογικών ιδιοτήτων και αναλύσεων υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων. Εκδόσεις Μέθεξις.
- **Χατζηγιάννου Θ.Π, Κουμπάρης, Μ.Α.**, 2003. Ενόργανη Ανάλυση. Πανεπιστήμιο Αθηνών.

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- **Amvrazi Elpiniki**, 2007. Fate of Pesticide Residues on Raw Agricultural Crops after Postharvest Storage and Food Processing to Edible Portions, in Pesticides-Formulations, Effects, Fate. Edited by Margarita Stoytcheva, Published by InTech, 2011, pp 575- 594.
- **Angioni A., Schirra M., Garau V.L., Melis M., Tuberoso C.I.G., Cabras P.**, 2004. Residues of azoxystrobin, fenhexamid and pyrimethanil in strawberry following field treatments and the effect of domestic washing. Food Additives and Contaminants, 2004, pp 1065–1070.
- **Cabras P., Angioni A.**, 2000. Pesticide Residues in Grapes, Wine, and Their Processing Products. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48, pp 123-123.
- **Cabras P., Angioni A., Garau V., Melis M., Pirisi F., Karim M., Minelli E.**, 1997. Persistence of Insecticide Residues in Olives and Olive Oil. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45, pp 2244-2247.
- **Cengiz, M.F. Certel, M.**, 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, pp 127–135.
- **Cengiz M.F., Certel M., Karakas B.**, 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, pp 1611–1619.
- **Chai Mee Kin, Tan Guan Huat**, 2010. Headspace solid-phase microextraction for the evaluation of pesticide residue contents in cucumber and strawberry after washing treatment. Food Chemistry, 123, pp 763-764.
- **Correia M., Delerue-Matos C., Alves A.**, 2001. Development of a SPMEGC-ECD methodology for selected pesticides in must and wine samples. Fresenius J Anal Chem, 369, pp 647-651.
- **Correia M., Delerue-Matos C., Alves A.**, 2000. Multi-residue methodology for pesticide screening in wines. J. Chromatogr. A, 889, pp 59-67.
- **FAO**, 2002a. Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed. FAO Plant Production and Protection Paper, pp 170.

- **Fernández-Cruz M.L., Barreda M., Villarroya M., Peruga A., Llanos S., García-Baudvñ J.M.,** 2006. Captan and fenitrothion dissipation in field-treated cauliflowers and effect of household processing. *Pest Management Science*, 62, pp 637–645.
- **Fernández-Cruz M.L., Villarroya M., Llanos S., Alonso-Prados J.L., García-Baudvñ J.M.,** 2004. Field incurred fenitrothion residues in kakis: comparison of individual fruits, composite samples, peeled and cooked fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 , pp 860–863.
- **Jaggi S., Sood C., Kumar V., Ravindranath S. D., Shanker A.,** 2000. Loss of quinalphos during tea processing. *Pestology*, 24(12), pp 42–46.
- **JMPR,** 1992. refers to the FAO Plant Production and Production Paper series "Pesticide Residues in Food-Evaluations Part 1" published annually by FAO, Rome. Each issue summarises residue data submitted to the previous JMPR meeting and is organised by pesticide in alphabetical order.
- **Keffe M.,** 2000. Residue analysis in food, principles and applications. Εκδόσεις Harwood academic publishers. pp 2 , 5 , 17-27.
- **Lentza-Rizos Ch., Avramides E.J., Visi E.,** 2000. Determination of residues of endosulfan and five pyrethroid insecticides in virgin olive oil using gas chromatography with electron-capture detection, *J. Chromatogr. A*, 921, pp 297.
- **Lentza-Rizos C., Balokas A. ,** 2001. Residue levels of chlorpropham in individual tubers and composite samples of postharvest-treated potatoes, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, pp 710–714.
- **Miliadis G. E., Tsiropoulos N. G., Aplada-Sarlis P. G.,** 1999. Highperformance liquid chromatographic determination of benzoylurea insecticides residues in grapes and wine using liquid and solid-phase extraction. *J. Chromatogr. A*, 835, pp 113-120.
- **Millan S., Sampedro M.C., Unceta N., Goicolea M.A., Rondriguez E., Barrio R.J.,** 2003. Coupling solid-phase microextraction and high-performance liquid chromatography for direct and sensitive determination of halogenated fungicides in wine. *J. Chromatogr. A* 2003, 995, pp 135-142.
- **Papadi-Psyllou Asimina, Shinas Argyris, Tsiropoulos Nikolaos,** 2012. Effect of common household processing treatments on levels of pesticide residues in vegetables. 9th European Pesticide Residue Workshop-EPRW 2, Vienna, Book of abstracts O 027, pp 91.
- **Rasmussen R.R., Poulsen M.E., Hansen H.C.B.,** 2003. Distribution of multiple pesticide residues in apple segments after home processing. *Food Additives and Contaminants*, 20, pp 1044–1063.
- **Sharma J., Satya S., Kumar V., Tewary D. K.,** 2005. Dissipation of pesticides during bread making. *Journal of Chemical Health and Food Safety*, pp 17–22.

- **Soleas G.J., Yan J., Hom K., Goldberg D.M., 2000.** Multiresidue analysis of seventeen pesticides in wine by gas chromatography with mass-selective detection. *J. Chromatogr. A*, 882, pp 205-212.
- **The Pesticide Manual, 2000.** British Crop Protection Council, Editor : CDS Tomlin.
- **Valverde A., Aguilera A., Rodriguez M., Bulaid M., Begrani M., 2002.** Pesticide residue levels in peppers grown in a greenhouse after multiple applications of pyridaben and tralomethrin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, pp 7303-7307.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:309:0001:0050:el:PDF>
- <http://media.iupac.org/publications/pac/1994/pdf/6602x0335.pdf>
- <http://www.esvf.gr/deltio.php?id=60>
- <http://www.dap-pharm.gr/toksikologia%201.pdf>
- <http://www.mrldatabase.com/?selectedcommoditygroup=448>
- <http://www.fao.org/prods/gap/>