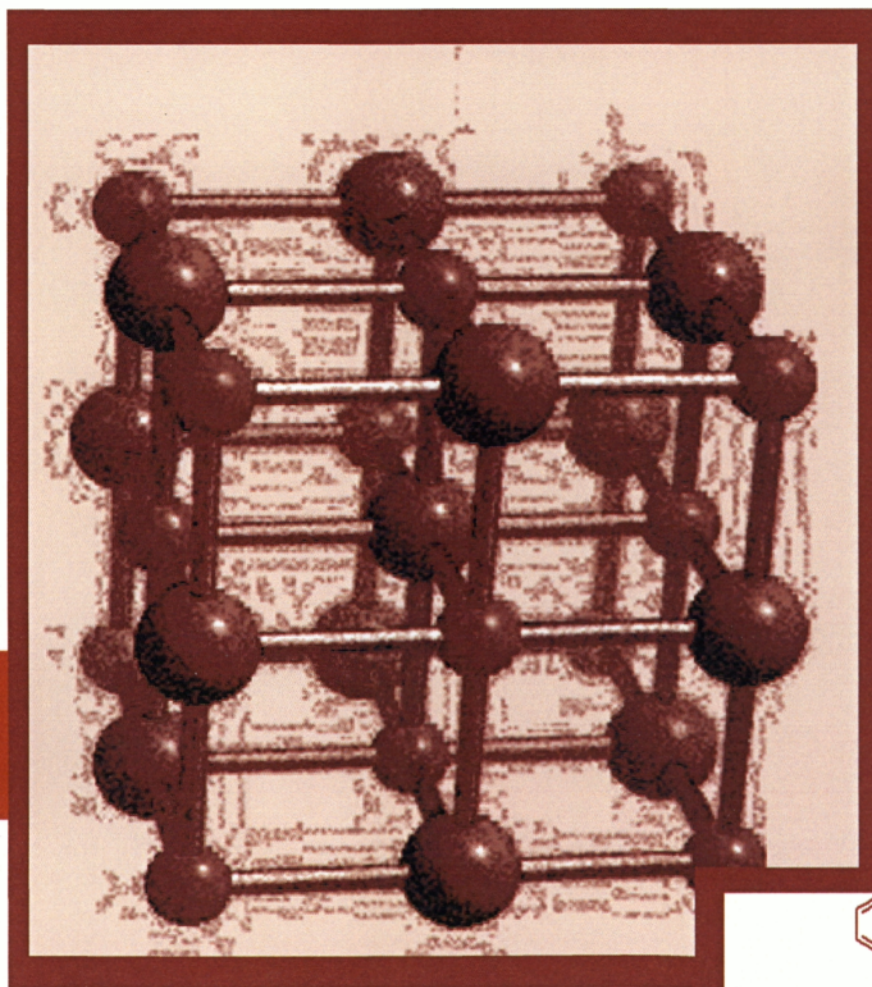




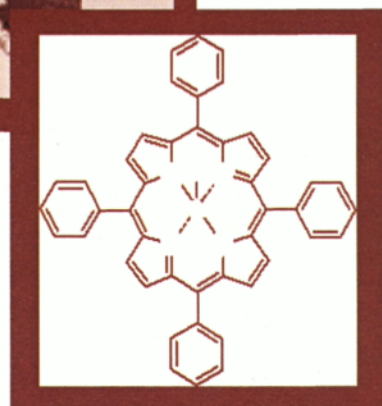
**ΤΕΙ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ  
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΘΕΜΑ:**

**ΟΡΓΑΝΟΧΛΩΡΙΩΜΕΝΑ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΙΟΝΤΑ.  
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ, ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ  
ΤΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ ΣΕ ΦΥΤΙΚΑ ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΠΡΟΙΟΝΤΑ**



**Εισηγητής: Καπόλος Ιωάννης  
Σπουδάστρια: Στόικου Στεφανία**



**Αθήνα, 2006**

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ιστορική αναδρομή των φυτοπροστατευτικών προϊόντων.....	5
1.2 Φυτοφάρμακα στην Ελλάδα.....	6
1.3 Φυτοπροστατευτικά προϊόντα .....	9
1.3.1 Παραγωγή και κατανάλωση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων.....	10
1.4 Κατηγορίες φυτοπροστατευτικών προϊόντων.....	11
<b>ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....</b>	<b>13</b>

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΟΡΓΑΝΟΧΛΩΡΙΩΜΕΝΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

2.1 Τι είναι οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα.....	14
2.2 Αναλυτική περιγραφή κατηγοριών των οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων...	16
2.3 DDT.....	16
2.3.1 Ιδιότητες – Τοξικολογία.....	17
2.3.2 Επιδράσεις στην υγεία από το DDT.....	18
2.3.3 Τοξική δράση στα έντομα.....	20
2.3.4 Επιπτώσεις στο περιβάλλον από τη χρήση του DDT.....	21
2.3.5 Φυτοτοξικότητα.....	23
2.4 DDD ή TDE Rothane.....	24
2.4.1 Τοξικολογία.....	24
2.5 HCH (Hexachlorobenzene) – BHC (Εξαχλωριούχο Βενζόλιο) – Lindane.....	25
2.5.1 Βιομηχανική Παρασκευή.....	25
2.5.2 Τοξικολογία.....	27
2.5.3 Επιδράσεις στη υγεία από το Lindane.....	28
2.6 Ομάδα Χλωριωμένων Κυκλοδιενίων.....	28
2.6.1 Chlordane.....	28
2.6.2 Τοξικότητα.....	29

2.6.3 Φυτοτοξικότητα.....	29
2.6.4 Χρήση.....	29
2.7 Heptachlor.....	30
2.8 Aldrin.....	30
2.9 Dieldrin.....	31
2.10 Endrin.....	32
2.11 Endosulfan.....	33
2.12 Toxaphene.....	33
2.13 Τύχη και συμπεριφορά στο περιβάλλον.....	35
2.14 Τρόποι αντιμετώπισης εχθρών και ασθενειών στα γεωργικά προϊόντα....	37
2.15 Συνέπειες στον άνθρωπο από τη χρήση οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων.....	39

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΑΝΩΤΑΤΑ ΕΠΙΤΡΕΠΤΑ ΟΡΙΑ**

3.1 Ασφάλεια του Καταναλωτή από τα υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών.....	40
3.2 Ανώτατα Όρια Υπολειμμάτων .....	41
3.3 Αναλύσεις δειγμάτων για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων στη χώρα μας και την Ευρωπαϊκή ένωση .....	44
3.4 Νομοθεσία για τον καθορισμό των Ανώτατων Ορίων Υπολειμμάτων.....	49
3.5 Αποδεκτή ημερήσια λήψη από τον άνθρωπο.....	52
3.6 Έννοια του ορίου αναλυτικού προσδιορισμού (LOD, Limit of Determination)...	53
3.7 Εθνικά διαιτολόγια .....	54
3.8 Κατάσταση στην Ελλάδα.....	55

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΣΕ ΟΡΓΑΝΟΧΛΩΡΙΩΜΕΝΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ**

4.1 Γενικά.....	57
4.2 Στάδια ανάλυσης γεωργικών φαρμάκων με ειδικές-πολυυπολειμματικές μεθόδους.....	57

4.3 Διασφάλιση Ποιότητας των Χημικών Μετρήσεων.....	58
4.4 Μέθοδος προσδιορισμού οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων.....	60
4.5 Εκτέλεση της μεθόδου και προσδιορισμός.....	61
4.6 Δειγματοληψία.....	63
4.6.1 Αντιδραστήρια και εξοπλισμός.....	67
4.7 Εκχύλιση.....	69
4.8 Καθαρισμός.....	71
4.9 Προσδιορισμός της ταυτότητας και της συγκέντρωσης των φυτοφαρμάκων.....	72
4.10 Επιβεβαίωση (confirmation) των αποτελεσμάτων.....	73
4.11 Ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Ταυτοποίηση και διασφάλιση της ποιότητας των μετρήσεων.....	74
4.12 Η βαθμονόμηση.....	76
4.13 Η Αέριος Χρωματογραφία στις αναλύσεις υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων.....	77
4.13.1 Αρχή Διαχωρισμού των ουσιών στην Αέρια Χρωματογραφία.....	77
4.13.2 Έννοιες και μαθηματικές σχέσεις της αεριοχρωματογραφίας.....	80
4.13.3 Οργανολογία.....	82
4.13.4 Χρωματογραφικές στήλες.....	82
4.13.5 Ανιχνευτές.....	83
4.14 Η Φασματομετρία μάζας σε συνδυασμό με την Αέρια Χρωματογραφία στις αναλύσεις υπολειμμάτων των γεωργικών φαρμάκων.....	85
4.15 Σύγκριση και πλεονεκτήματα σε σχέση με την αέριο χρωματογράφο.....	86
4.16 Ανίχνευση και προσδιορισμός υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων με σύστημα GC / MS. ....	88

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ. ΕΝΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ**

<b>ΕΠΙΛΟΓΟΣ.....</b>	<b>92</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>95</b>

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία είναι ένα αποτέλεσμα που προήλθε στο πλαίσιο της εκπόνησης της Πτυχιακής εργασίας για το τμήμα Τεχνολογίας Γεωργικών Προϊόντων. Σκοπός της είναι να δοθούν οι βασικές εκείνες γνώσεις που κρίνονται αναγκαίες για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων οργανοχλωριωμένων φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα γεωργικά προϊόντα.

Η εργασία που ακολουθεί χωρίζεται σε τέσσερα μέρη. Το πρώτο μέρος περιλαμβάνει μια αναφορά στις φυτοπροστατευτικές ουσίες και στις κατηγορίες που αυτές κατατάσσονται. Επίσης γίνεται λόγος για την παραγωγή και χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, για τις ποσότητες των δραστικών ουσιών και την ανίχνευση υπολειμμάτων αυτών στην Ελλάδα και στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Στο δεύτερο μέρος γίνεται αναφορά στα βασικά οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα. Επίσης γίνεται λόγος στους τρόπους αντιμετώπισης των εχθρών και των ασθενειών στα γεωργικά προϊόντα και στις συνέπειες των οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων στον άνθρωπο. Στο τρίτο μέρος περιλαμβάνονται βασικοί όροι που έχουν σχέση με τα Ανώτατα Όρια Υπολειμμάτων, τη νομοθεσία για τον καθορισμό των Μέγιστων Ορίων Υπολειμμάτων και γίνεται μια σύντομη αναφορά στα εθνικά διαιτολόγια και η κατάσταση στην Ελλάδα σε σχέση με τα εθνικά διαιτολόγια. Τέλος, στο τέταρτο μέρος αποτυπώνονται οι δυσκολίες της ανάλυσης των υπολειμμάτων και καταγράφεται η μέθοδος προσδιορισμού των υπολειμμάτων οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων. Επίσης γίνεται λόγος για τη σχέση της αέριας χρωματογραφίας στις αναλύσεις υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων, και της φασματομετρίας μάζας σε συνδυασμό με την αέρια χρωματογραφία στις αναλύσεις υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων και η σύγκριση των μεθόδων αυτών.

Ολοκληρώνοντας θα ήθελα να αναφερθώ στην προσπάθεια εκπόνησης αυτής της εργασίας. Θέλω να ευχαριστήσω τον Αν. Καθηγητή κ. Ι. Καπόλο, επιβλέποντα της Πτυχιακής εργασίας, για τις συμβουλές και τις χρήσιμες υποδείξεις του κατά την πραγματοποίησή της. Επίσης ευχαριστώ τους γονείς μου για την καθοριστική, οικονομική και ηθική, συμπαράστασή τους καθ'όλη την διάρκεια των σπουδών μου στη Σχολή.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 Ιστορική Αναδρομή των Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα είναι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση εχθρών και ασθενειών των φυτών με στόχο την αύξηση και τη ποιοτική βελτίωση της παραγωγής. Εφαρμόζονται σε διάφορα καλλιεργητικά στάδια και ανάλογα με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεμονωμένα ή και σε συνδυασμό με άλλες ουσίες για να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Σαν συνώνυμοι όροι χρησιμοποιούνται οι όροι «φυτοφάρμακα ή γεωργικά φάρμακα» (pesticides).

Η σύνθεση και η βιομηχανική παραγωγή φυτοπροστατευτικών προϊόντων υπήρξε ραγδαία κατά και μετά το 2<sup>ο</sup> Παγκόσμιο Πόλεμο. Κατά την περίοδο από το 1945 έως το 1954 ξεκίνησαν με την εισαγωγή στην αγορά, τα οργανοχλωριωμένα και οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα καθώς και τα καρβαμιδικά. Οι τριαζίνες εμφανίστηκαν την περίοδο 1955 έως 1960. Μεταξύ του 1960 και 1970 αναπτύχθηκαν πολλά μυκητοκτόνα, όπως τα βενζιμιδαζολικά, πυριμιδικά, τριαζολικά και ιμιδαζολικά [1]. Κατά την περίοδο 1970 έως 1980 εμφανίστηκαν τα πυρεθρινοειδή εντομοκτόνα και οι σουλφονυλουρίες, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μικρότερες δόσεις λόγω της ισχυρής βιολογικής τους δράσης. Νεότερα (1980 και μετέπειτα) φυτοπροστατευτικά προϊόντα είναι [2, 3] :

- Τα εντομοκτόνα:
  - Παράγωγα της ουρίας (diflydenzuron, teflubenzuron, triflumyron)
  - Νεονικοτινοειδή (imidachlorprid, acetamiprid)
  - Ρυθμιστές ανάπτυξης των εντόμων (buprofezin, cyromazine)
  - Εντομοκτόνα που απομονώθηκαν από καλλιέργειες μυκήτων ( abamectin, spinosad)

- Τα μυκητοκτόνα:
  - Στρομπλουρίνες (azoxystrobin, kresoxim-methyl)
  - Υδροξυανιλίνες (spiroxamide)
  - Οξαλινιδιόνες (famoxadone)
  
- Τα ζιζανιοκτόνα:
  - Ισοξαζόλες (isoxaflutol)

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα πριν κυκλοφορήσουν στο εμπόριο υποβάλλονται σε σειρά μελετών. Εγκρίνονται από αρμόδιες υπηρεσίες για χρήση σύμφωνα με την **Ορθή Γεωργική Πρακτική (Good Agricultural Practice, GAP)**.

Με την Οδηγία του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Οικονομικής Κοινότητας 91/414/ΕΟΚ θεσμοθετείται εναρμονισμένο ευρωπαϊκό καθεστώς επιστημονικής αξιολόγησης και θέσης για την κυκλοφορία των προστατευτικών προϊόντων. Σκοπός της Οδηγίας είναι η προστασία του καταναλωτή και του περιβάλλοντος. Μόνο μόρια τα οποία θ'αποδειχθούν ασφαλή, μετά από επιστημονική αξιολόγηση σύμφωνα με ενιαίες αρχές, θα μπορούν να χρησιμοποιούνται [4]. Η επιστημονική αξιολόγηση περιλαμβάνει τη μελέτη στοιχείων, όπως:

- Φυσικοχημικές ιδιότητες και μέθοδοι ανάλυσης
- Τύχη και συμπεριφορά στο έδαφος, νερό, αέρα
- Οικοτοξικολογία (επίδραση σε οργανισμούς μη-στόχους)
- Τοξικές επιπτώσεις στα θηλαστικά (και στον άνθρωπο)
- Υπολειμματικότητα

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα κυκλοφορούν σαν εμπορικά σκευάσματα που αποτελούνται από τη δραστική ουσία ή δρών συστατικό και τις βοηθητικές ουσίες (συνέκδοχα) [4].

## 1.2 Φυτοφάρμακα στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα, το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων είναι αρμόδιο για την αξιολόγηση των γεωργικών φαρμάκων, τον καθορισμό ΑΟΥ (Ανώτατα Όρια

Υπολειμμάτων) και τους ελέγχους για υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Για να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις του ελέγχου συνεργάζεται με το Εθνικό Ίδρυμα Αγροτικής Έρευνας, το Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο και τα Περιφερειακά Κέντρα Προστασίας Φυτών και Ποιοτικού Ελέγχου. Οι αναλυτικές δυνατότητες καθενός από τα παραπάνω εργαστήρια (είδος και αριθμός γεωργικών φαρμάκων και είδος γεωργικών προϊόντων που προσδιορίζονται) ποικίλουν σημαντικά [5].

Σε ότι αφορά την Ελλάδα, δεν έχουν θεσπιστεί Εθνικά ΑΟΥ αλλά υπάρχει εναρμόνιση με τα όρια της ΕΕ. Στις περιπτώσεις που δεν έχουν καθοριστεί ευρωπαϊκά MRLs ισχύουν αυτά του CAC (Επιτροπή του Κώδικα Τροφίμων) των FAO/WHO (Οργανισμός Τροφίμων και Υγείας).

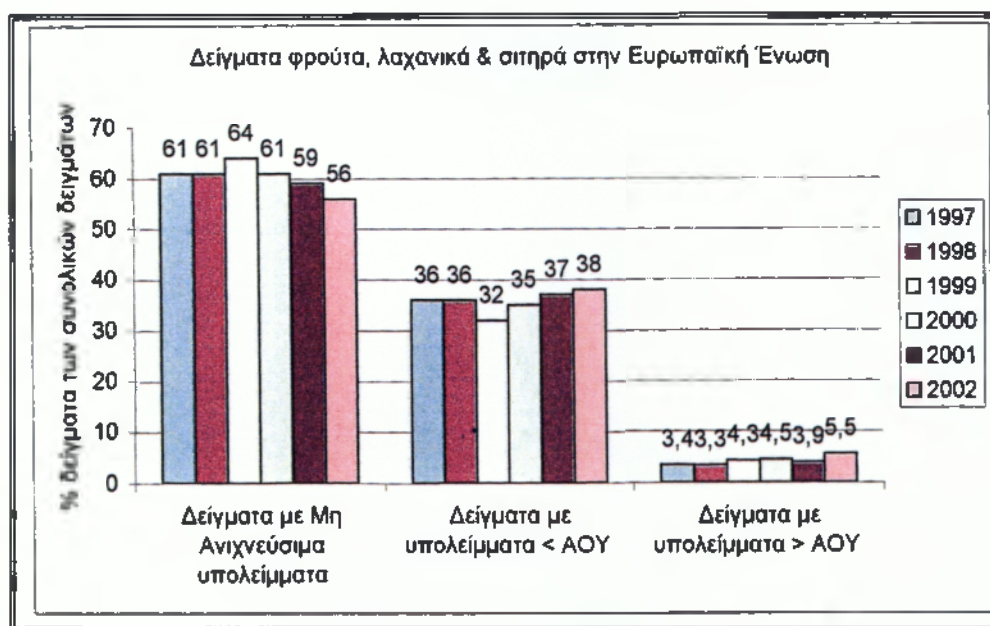
Στον **Πίνακα 1** φαίνονται οι ποσότητες δραστικής ουσίας φυτοπροστατευτικών προϊόντων που πουλήθηκαν στην Ελληνική αγορά τα έτη 1993 — 2002 (ΕΣΥΦ, Ελληνικός Σύνδεσμος Φυτοπροστασίας) [6].

**Πίνακας 1.** Ποσότητες δραστικής ουσίας φυτοπροστατευτικών προϊόντων (χιλιάδες κιλά) που πουλήθηκαν στην Ελληνική αγορά τα έτη 1993-2002.

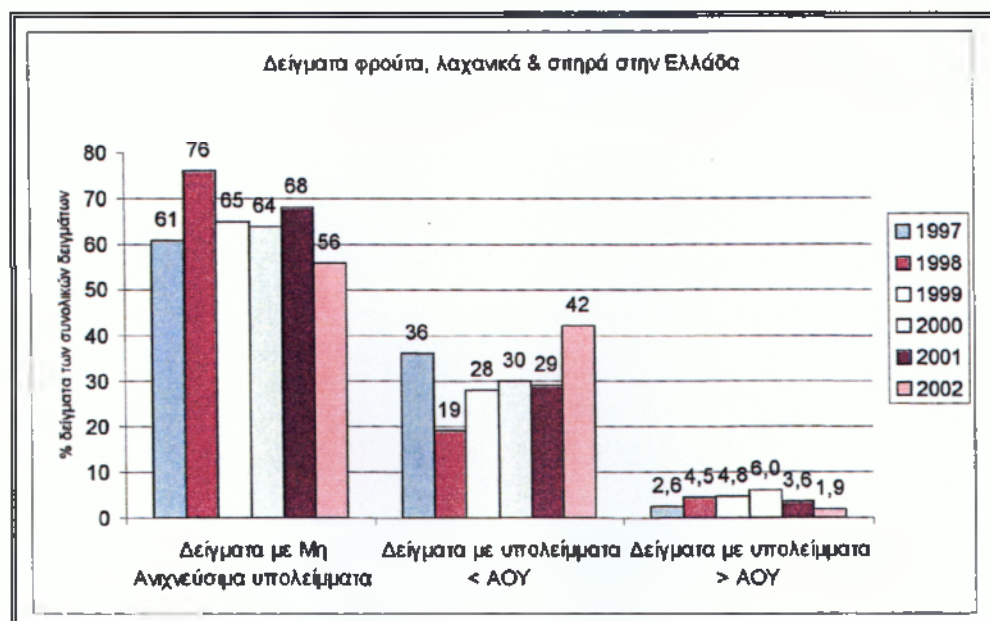
Έτος	Ζιζανιοκτόνα	Μυκητοκτόνα	Εντομοκτόνα	Λοιπά	Σύνολο
<b>1993</b>	2.305	2.474	2.362	1.442	<b>8.583</b>
<b>1994</b>	2.370	3.125	3.098	1.380	<b>9.973</b>
<b>1995</b>	2.131	3.072	2.529	793	<b>8.525</b>
<b>1996</b>	2.717	3.248	2.440	1.465	<b>9.870</b>
<b>1997</b>	2.116	3.104	2.436	1.378	<b>9.034</b>
<b>1998</b>	2.303	4.731	2.505	1.940	<b>11.479</b>
<b>1999</b>	2.318	3.707	2.835	1.293	<b>10.153</b>
<b>2000</b>	2.331	4.676	2.864	1.260	<b>11.131</b>
<b>2001</b>	2.650	4.860	2.638	936	<b>11.111</b>
<b>2002</b>	3.398	4.458	3.056	940	<b>11.852</b>



Η ΕΕ εκδίδει κάθε χρόνο τα αποτελέσματα των εθνικών προγραμμάτων κάθε κράτους μέλους. Ενδεικτικά στα Σχήματα 1 και 2, φαίνονται συγκριτικά διαγράμματα του επιπέδου των υπολειμμάτων τόσο στην ΕΕ όσο και στην Ελλάδα για τα έτη 1997 έως 2002 [6].



Σχήμα 1. Υπολείμματα φυτοφαρμάκων στην Ε.Ε. για τα έτη 1997 έως 2002.



Σχήμα 2. Υπολείμματα φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα για τα έτη 1997 έως 2002.

### 1.3 Φυτοπροστατευτικά προϊόντα

Σύμφωνα με την οδηγία 414/91 της Ε.Ε, ως **φυτοπροστατευτικά προϊόντα** (plant protection products) εννοούνται οι δραστικές ουσίες και τα σκευάσματα τα οποία περιέχουν μια ή περισσότερες δραστικές ουσίες και προορίζονται για να:

- Προστατεύουν τα φυτά ή τα φυτικά προϊόντα από κάθε είδος επιβλαβείς οργανισμούς ή να προλαμβάνουν τη δράση τους
- Επηρεάζουν τις βιολογικές διεργασίες των φυτών, (εκτός αν πρόκειται για θρεπτικές ουσίες)
- Διατηρούν τα φυτικά προϊόντα (εκτός και αν πρόκειται για ουσίες που κατατάσσονται στα συντηρητικά)
- Καταστρέφουν τα ανεπιθύμητα φυτά
- Καταστρέφουν μέρη των φυτών, επιβραδύνουν ή παρεμποδίζουν την ανεπιθύμητη ανάπτυξή τους

Με βάση τον ορισμό των φυτοπροστατευτικών προϊόντων εντάσσονται τα κατωτέρω είδη:

**Παρασιτοκτόνα:** είναι χημικές ουσίες ή μίγματα ουσιών που απαντώνται στη φύση ή συντίθεται τεχνητά και έχουν την ιδιότητα να επιδρούν σε συγκεκριμένα βιολογικά υποστρώματα (φυτικά ή ζωικά) μεταβάλλοντας τη βιολογική τους συμπεριφορά. Αποτέλεσμα της δράσης τους είναι ο θάνατος ή η παρεμπόδιση της αύξησης ή της αναπαραγωγής του ζωντανού οργανισμού, ανάλογα με το είδος του οποίου τα παρασιτοκτόνα χαρακτηρίζονται σαν **ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα, νηματοδωκτόνα, ακαρεοκτόνα, βακτηριοκτόνα, τρωκτικοκτόνα.**

**Εντομοελκυστικά:** είναι ουσίες που χρησιμοποιούνται για την προσέλκυση εντόμων και την παγίδευσή τους σε διάφορα συστήματα θανάτωσής τους. Οι ουσίες αυτές μπορεί να είναι ελκυστικά τροφής, οσμής, χρώματος ή φύλλου.

**Εντομοαπωθητικά:** είναι ουσίες που έχουν την ιδιότητα να απωθούν τα έντομα. Χρησιμοποιούνται κυρίως στη δημόσια υγεία.

**Ρυθμιστές Ανάπτυξης Εντόμων:** είναι ουσίες που επηρεάζουν τους βιοχημικούς μηχανισμούς ανάπτυξης και έκδυσης των εντόμων και συνήθως αναφέρονται σαν μια ειδική κατηγορία εντομοκτόνων.

**Φυτορρυθμιστικές ουσίες:** είναι οργανικές ενώσεις, φυσικές ή συνθετικές που σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις προάγουν, παρεμποδίζουν ή τροποποιούν ποιοτικά την αύξηση και την ανάπτυξη των φυτών.

**Μικροβιολογικά σκευάσματα:** περιέχουν σε λανθάνουσα κατάσταση μικροοργανισμούς οι οποίοι μετά από κατάλληλους χειρισμούς μπορούν να δράσουν εναντίον άλλων, επιβλαβών για τις καλλιέργειες, οργανισμών [2].

### 1.3.1 Παραγωγή και κατανάλωση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Οι ολοένα αυξανόμενες απαιτήσεις για γεωργικά αγαθά και η ανάγκη προστασίας τους από έντομα, ασθένειες και ζιζάνια, καθώς και η αναγκαιότητα προστασίας κατά τη διατήρησή τους είχε ως συνέπεια την αλματώδη αύξηση των χρησιμοποιούμενων φυτοπροστατευτικών προϊόντων κατά τη δεκαετία του 1960 και ύστερα. Σήμερα οι δραστικές ουσίες των φυτοπροστατευτικών προϊόντων είναι περίπου επτακόσιες (700) και τα σκευάσματα τους φθάνουν τις δέκα χιλιάδες (10.000), ενώ χρησιμοποιούνται περίπου δύο εκατομμύρια τόνοι φυτοπροστατευτικών προϊόντων ετησίως [5].

Οι μεγαλύτερες ποσότητες γεωργικών φαρμάκων καταναλώνονται στις αναπτυγμένες χώρες, κάτι που οφείλεται στην εντατικοποίηση των καλλιεργειών και στην προσπάθεια αύξησης της παραγωγής. Έτσι, περίπου το 45% των φυτοπροστατευτικών προϊόντων καταναλώνεται στις Η.Π.Α, το 25% στην Ευρώπη, το 12% στην Ιαπωνία και το 10% στις αναπτυσσόμενες χώρες [5].

Στην Ελλάδα τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα εισάγονται είτε σε μικρές, άμεσα διατιθέμενες συσκευασίες, είτε σε μεγάλες συσκευασίες που υποσκευάζονται πριν την κυκλοφορία. Επίσης υπάρχουν βιομηχανίες, οι οποίες, εισάγοντας πρώτες ύλες παράγουν φυτοπροστατευτικά προϊόντα.

## 1.4 Κατηγορίες φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Τα γεωργικά φάρμακα διακρίνονται και ταξινομούνται με κριτήριο το είδος του παράσιτου που καταπολεμούν, τον τρόπο δράσης τους, τη χημική κατηγορία στην οποία ανήκουν και την τοξικότητά τους [3].

Ανάλογα με τον σκοπό για τον οποίο χρησιμοποιούνται διακρίνονται, όπως έχει ήδη αναφερθεί, σε εντομοκτόνα, ακαρεοκτόνα, μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα κλπ. Τα γεωργικά φάρμακα ανάλογα με τον τρόπο δράσης τους διακρίνονται σε φάρμακα επαφής, που μένουν στην επιφάνεια του φυτού και σε διασυστηματικά φάρμακα που διεισδύουν στο εσωτερικό του φυτού και διαχέονται μέσα στους φυτικούς ιστούς. Τέλος, ανάλογα με την οξεία τοξικότητά τους στα θερμόαιμα κατατάσσονται σύμφωνα με σχετική κατευθυντήρια οδηγία της Ε.Ο.Κ (76/631.EEC) – σε τρεις κατηγορίες: α) Πολύ τοξικά, β) Τοξικά, γ) Επιβλαβή.

Μια πολύ σημαντική διάκριση των γεωργικών φαρμάκων είναι αυτή που γίνεται βάσει του σκοπού για τον οποίο χρησιμοποιούνται. Οι σημαντικότερες κατηγορίες που προκύπτουν είναι οι εξής [2,3]:

### Εντομοκτόνα

Τα εντομοκτόνα διακρίνονται ανάλογα με τις δραστικές ουσίες που περιέχουν στις εξής ομάδες:

- Οργανοφωσφορικά
- Οργανοχλωριωμένα
- Καρβαμιδικά
- Πυρεθρινοειδή
- Παράγωγα Βενζουλουρίας

### Ζιζανιοκτόνα

Οι κατηγορίες στις οποίες χωρίζονται τα ζιζανιοκτόνα είναι οι εξής:

- Εκλεκτικά Αγρωστωδοκτόνα
- Δινιτροανιλίνες
- Τριαζίνες

### Μυκητοκτόνα

- Ανόργανα μυκητοκτόνα
- Οργανομεταλλικά μυκητοκτόνα

## **Ακαρεοκτόνα**

Τα ακάρεα αναπτύσσουν εύκολα ανθεκτικότητα στα ακαρεοκτόνα. Μάλιστα πολύ συχνά παρατηρείται διασταυρωτή ανθεκτικότητα, δηλαδή τα ακάρεα που γίνονται ανθεκτικά σ'ένα χρησιμοποιούμενο ακαρεοκτόνο γίνονται ανθεκτικά και σε άλλα ακαρεοκτόνα τα οποία δεν είχαν πριν χρησιμοποιηθεί.

## **ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Σκοπός της εργασίας είναι να γίνει μια βιβλιογραφική επισκόπηση των κυριότερων οργανοχλωριωμένων φυτοπροστατευτικών προϊόντων, των μεθόδων προσδιορισμού και αναφορά στις διάφορες έννοιες και ορισμούς που σχετίζονται με τα υπολείμματα των φυτοπροστατευτικών προϊόντων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΟΡΓΑΝΟΧΛΩΡΙΩΜΕΝΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

#### 2.1 Τι είναι οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα

Τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα (ή χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες) είναι ουσίες στις οποίες το χλώριο συνδέεται χημικά με τον άνθρακα. Οι περισσότερες είναι τοξικές, πολύ σταθερές και έχουν την τάση να συσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς, ιδιότητες που τις κάνουν να είναι οι πιο επικίνδυνες χημικές ουσίες στις οποίες μπορούν να εκτεθούν τα φυσικά συστήματα [4].

Υπάρχουν περίπου 11.000 οργανοχλωριωμένες ενώσεις, από τις οποίες ελάχιστες απαντώνται στη φύση. Η μεγάλη πλειοψηφία τους παράγεται μέσω των βιομηχανικών διεργασιών, είτε πρωτογενώς με τη μορφή προϊόντων και υποπροϊόντων της παραγωγικής διαδικασίας, είτε δευτερογενώς μέσα από τυχαίες χημικές αντιδράσεις στο ευρύτερο περιβάλλον. Όπως αναφέρθηκε η μεγάλη πλειοψηφία των οργανοχλωριωμένων ενώσεων δεν υπάρχει στη φύση. Μόνο 700 περίπου ενώσεις που παράγονται από ζωντανούς οργανισμούς περιέχουν χλώριο ή συγγενή αλογόνα στοιχεία (ιώδιο, βρώμιο ή φθόριο) αλλά αυτές βρίσκονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα στα υδάτινα οικοσυστήματα [8].

Η βιομηχανική παραγωγή χλωρίου, η οποία ήταν το πρώτο βήμα για τη δημιουργία των οργανοχλωριωμένων ενώσεων ξεκίνησε το 1893, γνώρισε τεράστια αύξηση τα τελευταία πενήντα χρόνια και τώρα φτάνει στα 40 εκατομμύρια τόνους το χρόνο. Το χλώριο δεν υπάρχει στη φύση στην στοιχειακή του μορφή, αλλά μόνο με τη μορφή “ιόντων χλωρίου” δεσμευμένων σε ενώσεις που αφθονούν στη φύση όπως το χλωριούχο νάτριο (το κοινό αλάτι) και άλλα χλωριούχα άλατα στην επιφάνεια της γης. Η βιομηχανία μετατρέπει το χλωριούχο νάτριο, μέσα από τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης, σε αέριο χλώριο και υδροξείδιο του ασβεστίου (καυστική σόδα) [4,7,8].

Η χημική συμπεριφορά του χλωρίου σε αέρια μορφή είναι τελείως διαφορετική από εκείνη των ιόντων φυσικού χλωρίου, τα οποία είναι αβλαβή. Το στοιχειακό χλώριο είναι τρομακτικά δηλητηριώδες γι' αυτό άλλωστε χρησιμοποιήθηκε ως χημικό όπλο στον Α΄ Παγκόσμιο Πόλεμο. Το αέριο χλώριο μπορεί να συνδεθεί με

ουσίες που περιέχουν άνθρακα και σχηματίζει οργανοχλωριωμένες ενώσεις σε ατελείωτους συνδυασμούς.

Στη Δυτική Ευρώπη πάνω από το 80% του χλώριου συνδυάζεται με πετροχημικά προϊόντα (υδρογονάνθρακες) για να σχηματίσει οργανοχλωριωμένα παράγωγα, στα οποία συμπεριλαμβάνονται τα εξής [8]:

- α) φυτοφάρμακα (κυρίως εντομοκτόνα)
- β) χλωροφθοράνθρακες (CFCs) όπως προωθητικά
- γ) πολυχλωριούχο βινύλιο (PVC) – πλαστικά
- δ) χλωροφόρμιο/τετραχλωράνθρακας – διαλύτες
- ε) πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PVBs) - λιπαντικά

Το υπόλοιπο 20% χρησιμοποιείται για την προετοιμασία άλλων ενώσεων ή στη στοιχειακή του μορφή για λεύκανση ξυλοπολτού και χαρτοπολτού και για την απολύμανση του πόσιμου νερού.

Πολύ περισσότερο όμως οργανοχλωριωμένες ενώσεις δημιουργούνται τυχαία, ως υποπροϊόντα άλλων διαδικασιών. Οργανοχλωριωμένες ενώσεις παράγονται σε μεγάλες ποσότητες κατά την παραγωγή σιδήρου, χάλυβα και μαγνησίου. Επίσης απελευθερώνονται κατά την ανακύκλωση χάλκινων καλωδίων, όταν καίγεται και λιώνει το περίβλημα από PVC.

Όταν το χλώριο χρησιμοποιείται ως λευκαντικό στους μύλους ξυλοπολτού και χαρτοπολτού ή ως απολυμαντικό του νερού, παράγονται εκατοντάδες οργανοχλωριωμένα υποπροϊόντα πολλά από τα οποία δεν είναι ακόμη γνωστά.

Τελικά, οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις ή και άλλες χλωριωμένες ενώσεις που απελευθερώθηκαν στο περιβάλλον, αντιδρούν για να σχηματίσουν ένα αριθμό νέων ανεπιθύμητων και πολύ πιο βλαβερών οργανοχλωριωμένων ενώσεων. Έτσι π.χ. μερικά συστατικά των αποβλήτων από την λεύκανση με χλώριο μπορεί να μετατραπούν σε ενώσεις που είναι πιο σταθερές και πιο τοξικές από τις αρχικές, από τις οποίες προήλθαν [4,7].



## 2.2 Αναλυτική περιγραφή κατηγοριών των οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων

Στη συνέχεια αναφέρονται αναλυτικά τα σημαντικά οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα που χρησιμοποιήθηκαν σε μεγάλη κλίμακα στο παρελθόν.

- ✓ Ομάδα του DDT και ανάλογα χλωριωμένα παράγωγα, όπως DDD ή TDE Rothane, Methoxychlor, Dicofol
- ✓ Εξαχλωροκυκλοεξάνιο (HCH και 8 ισομερή, εκ των οποίων το πιο γνωστό είναι το Lindane (BHC)
- ✓ Ομάδα των χλωριωμένων κυκλοδιενίων (περιλαμβάνει τα aldrin, endrin, isodrin, dieldrin, heptachlor, chlordane, endosulfan)
- ✓ Το toxaphene (μίγμα ενώσεων)

## 2.3 DDT

Τα οργανοσυνθετικά εντομοκτόνα κάνουν την πρώτη εμφάνιση τους με τους χλωριωμένους κυκλικούς υδρογονάνθρακες το 1939, με πρώτο αντιπρόσωπο το DDT (Δίχλωρο-Διφαινυλο-Τριχλωροαιθάνιο).

Η ουσία αυτή έκανε την εμφάνιση της για πρώτη φορά το 1874 από τον Γερμανό χημικό Zeidler, ο οποίος όμως αγνοούσε τότε τις αξιόλογες εντομοτοξικές ιδιότητες του DDT με αποτέλεσμα η σπουδαία αυτή χημική σύνθεση να περάσει απαρατήρητη και να παραμείνει στο σκοτάδι για πολλά χρόνια έκτοτε.

Το 1939, οι χημικοί Lauder, Martin και Muller (το 1948 ο Paul Muller τιμήθηκε με το βραβείο Nobel Ιατρικής και Φυσιολογίας για την ανακάλυψη της εντομοτοξικής δράσεως του DDT) των χημικών εργαστηρίων της Φαρμακευτικής Εταιρείας Geigy (στη Βασιλεία της Ελβετίας) προσπαθώντας να συνθέσουν νέα εντομοκτόνα, κατόρθωσαν, ξεκινώντας από συγγενείς του DDT ενώσεις να επιτύχουν την ανασύνθεση αυτού. Έτσι το DDT ύστερα από 65 χρόνια ξανακάνει την εμφάνιση του στο χημικό εργαστήριο.

Οι πρώτες δοκιμές και εφαρμογές του DDT έγιναν από τους Ελβετούς επιστήμονες, οι οποίοι το χρησιμοποίησαν για την καταπολέμηση της ασθένειας του “Δορυφόρου” των γεωμήλων με ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Το 1942 η εταιρεία Geigy έστειλε στις Η.Π.Α μία ποσότητα DDT για δοκιμές και μελέτη της νέας αυτής σύνθεσης. Από τότε άρχισε εκεί η παρασκευή του σε

βιομηχανική πλέον κλίμακα, καθώς και η ευρεία διάδοση και εφαρμογή του, τόσο για την καταπολέμηση φυτοφάγων εντόμων, όσο και εναντίον πολλών οικοδίαιτων και μολυσματικών, όσο και εναντίον των κουνουπιών που ανήκουν στο γένος των ανωφελών κουνουπιών, τα οποία ήταν φορείς της ελονοσίας της φοβερής αυτής μαστιγας, με ανθρωποσωτήρια αποτελέσματα. Η πρώτη ευρεία χρήση του DDT για τη δημόσια υγεία έγινε το 1944 όταν ξέσπασε στη Νάπολη της Ιταλίας η μεγάλη επιδημία τύφου [7,9].

### 2.3.1 Ιδιότητες – Τοξικολογία

Κατά την παρασκευή του DDT, παράγονται ανάλογα με τη θέση των ατόμων χλωρίου στα φαινύλια, τρία κυρίως ισομερή 1) το pp ισομερές (πάρα-πάρα ισομερές, 2) το op ισομερές (όρθο-πάρα ισομερές) και 3) το oo ισομερές (όρθο-όρθο ισομερές).

Εκτός από το χημικώς καθαρό DDT που χρησιμοποιείται μονάχα για επιστημονικούς σκοπούς, υπάρχουν και άλλες δύο ποιότητες DDT.

Το καθαρό (Purified) που τήκεται στους 103°C και το τεχνικά καθαρό (Technical) που τήκεται στους 88°C και αποσυντίθεται στους 110°C. Το τεχνικά καθαρό DDT, από τα παραπάνω τρία ισομερή του DDT, περιέχει, σε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα (63-77%) το pp ισομερές (χημικά καθαρό), το οποίο είναι κατά πολύ δραστηκότερο και τοξικότερο των δύο άλλων, γι' αυτό και συνιστά το κύριο δραστηκό στοιχείο για την παρασκευή των σκευασμάτων DDT (γεωργικών και οικιακών).

Το χημικά καθαρό pp ισομερές DDT έχει τη μορφή άχρωμων βελονοειδών κρυστάλλων με σημείο τήξεως τους 108,5-109°C. Δεν διαλύεται στο νερό, διαλύεται όμως εύκολα στα λιπαρά οξέα και σε διάφορους οργανικούς διαλύτες (αρωματικούς και χλωριωμένους). Είναι σταθερή ένωση αλλά σε αλκαλικό περιβάλλον υδρολύεται απελευθερώνοντας HCl, που είναι διαβρωτικό. Επίσης η παρουσία σιδήρου (Fe) στα σκευάσματα DDT όπως και η επίδραση UV ακτινών (υπεριωδών) προκαλεί την διάσπασή του. Το DDT είναι ισχυρό εντομοκτόνο επαφής, λιγότερο στομάχου και πολύ λίγο ατμών (ασφυκτικό). Δεν επιδεικνύει διασυστηματική (ενδοθεραπευτική) δράση. Το DDT είναι εντομοκτόνο γενικής χρήσης με φάσμα δράσης που έχει μεγάλο εύρος. Έχει μικρή τάση ατμών, αντοχή στην οξείδωση και στην επίδραση του φωτός. Αυτά καθώς και η ιδιότητα του να μη διαλύεται στο νερό, το κάνουν να διατηρεί την δραστηκότητα του για τα έντομα για πολύ καιρό. Έχει τη μεγαλύτερη υπολειμματική

δράση από άλλα σχεδόν συνθετικά εντομοκτόνα. Όταν χρησιμοποιείται σε κλειστό χώρο (οικήματα, αποθήκες, στάβλους κ.λ.π.) μπορεί να διατηρήσει τη δραστηριότητά του μέχρι ένα χρόνο και τη χάνει όταν με τον καιρό, σκεπασθεί από σκόνη. Στην ύπαιθρο είναι λιγότερο σταθερό.

Ανάλογα με τις καιρικές συνθήκες μπορεί να διατηρήσει την υπολειμματικά του δράση από 1 μήνα μέχρι ολόκληρη την καλλιεργητική περίοδο. Κάτω από τις συνθήκες του τόπου μας όμως η διάρκεια της δραστηριότητάς του, δεν ξεπερνά τις 15-30 ημέρες [7,9].

### 2.3.2 Επιδράσεις στην υγεία από το DDT

Το 1974 η παγκόσμια παραγωγή του DDT ήταν 60.000 τόνοι (Γαλλία, Ινδία, και Ηνωμένες Πολιτείες). Η απαγόρευση ή ο περιορισμός του DDT σε πολλές χώρες βασίστηκε σε εμπειριστατωμένες μελέτες για τις επιπτώσεις τους στο περιβάλλον. Το 1969 πολιτειακή και ομοσπονδιακή νομοθεσία περιόρισε αυστηρά τη χρήση του στις ΗΠΑ σε πρώτη φάση. Στην Ελλάδα απαγορεύτηκε το 1976, όπως και σε όλες τις αναπτυγμένες χώρες από τις αρχές της δεκαετίας του '70. Πλέον χρησιμοποιείται μόνο σε χώρες του Τρίτου Κόσμου, όπου η πληροφόρηση και οι αντιδράσεις του πληθυσμού είναι μικρότερες ή ανύπαρκτες και δεν υπάρχουν υπηρεσίες ικανές για έλεγχο [8].

Από τοξικολογική άποψη το DDT παρουσιάζει για τον άνθρωπο και τα θερμόαιμα ζώα γενική μικρή οξεία τοξικότητα ( $LD_{50}=250\text{mg/kg}$  – μέση θανατηφόρο δόση) από το στόμα [9].

Το DDT εισάγεται στον οργανισμό με την εισπνοή, από το στόμα και με δερματική απορρόφηση. Οι κίνδυνοι από δερματική απορρόφηση είναι μικροί όταν η σύνθεση είναι ξηρή ή σε μορφή σκόνης. Από την άλλη μεριά όταν διαλύεται στο πετρέλαιο ή σε οργανικούς διαλύτες, γρήγορα απορροφάται μέσω του δέρματος και αποτελεί ένα σημαντικό κίνδυνο [7,9].

Για να πεθάνει ένας άνθρωπος που ζυγίζει π.χ. 70 κιλά πρέπει να φάει 17,5gr καθαρό DDT που είναι μία δόση σχετικά πολύ μεγάλη, είναι αρκετό όμως να φθάσει στο ίδιο τέρμα αν μέσα σε δύο χρόνια τρώει τροφές που περιέχουν μονάχα 0,1% DDT. Παρόλο λοιπόν που φαίνεται ασφαλές φάρμακο, καλό είναι κατά τη χρήση του να παίρνουμε ορισμένα προφυλακτικά μέτρα [9].

Το DDT αποθηκεύεται στο λιπώδη ιστό. Συγκεντρώνεται επίσης στο γάλα των γαλακτοπαραγωγών ζώων (και της γυναίκας) και βρίσκεται και στα υποπροϊόντα αυτού (τυριά, βούτυρο κ.λ.π.). Η καθημερινή εισαγωγή για τον άνθρωπο είναι απίθανο να υπερβεί τα 0,05mg/day [9].

Από τοξικολογικές έρευνες επί ανθρώπων υπό συνεχή μόλυνση με DDT, βρέθηκε ότι η περιεκτικότητα του σωματικού λίπους σε φάρμακο τείνει σε μια οριακή τιμή, δηλαδή σε μια σταθερή στάθμη, που εξισορροπείται στον οργανισμό με βραδεία απέκκριση του DDT μέσω των νεφρών. Στην περίπτωση αυτή το DDT δεν αποβάλλεται από τον οργανισμό ως αυτούσιο αλλά ως DDE (2,2-δισ-*p*-χλωροφαινύλ-1,1, διχλωροαιθυλένιο) που είναι προϊόν του μεταβολισμού του κατόπιν αποικοδομήσεως του DDT δι'αφυδροχλωρίωσης. Σ' αυτήν τη μορφή υποστηρίζεται ότι απαντώνται τα 50% του αποθηκευμένου στο σωματικό λίπος DDT. Το DDE αποθηκεύεται περισσότερο γρήγορα από το DDT στην αρχική του σύνθεση. Οι συγκεντρώσεις του DDT σε διάφορους ιστούς του ανθρώπου φαίνονται στον **Πίνακα 2** [4,7,9].

**Πίνακας 2.** Συγκεντρώσεις του DDT σε ανθρώπινους ιστούς.

Ιστός	Συγκεντρώσεις
Λιπώδης ιστός	2,2-2,5 mg/kg
Συκώτι	0,2-0,889 mg/kg
Εγκέφαλος	0,12 mg/kg
Αίμα	0,01-0,336 mg/kg
Μητρικό γάλα	0,04-0,86 mg/kg

Το DDT κυρίως επιδρά στο νευρικό σύστημα (κεντρικό και περιφερειακό) προκαλώντας υπερευαισθησία, τρεμούλα, επιληπτικές κρίσεις και σπασμούς. Ο θάνατος οφείλεται συνήθως σε αναπνευστική ανικανότητα στο στάδιο σπασμού της δηλητηρίασης. Στους ανθρώπους μερικά υποκειμενικά συμπτώματα όπως αισθήσεις τοιμήματος της γλώσσας και γύρω από το στόμα και τη μύτη, μείωση της αίσθησης της αφής, εμετός, ζάλη, σύγχυση, πονοκέφαλος και νευρική κατάσταση. Το συκώτι είναι το δεύτερο όργανο σε σπουδαιότητα στο οποίο επιδρά το DDT και σε μεγάλες δόσεις προκαλείται τοπική νέκρωση των κυττάρων του συκωτιού.

### 2.3.3 Τοξική δράση στα έντομα

Το DDT όπως αναφέρθηκε δρα κυρίως ως εντομοκτόνο επαφής που χάρη στη υψηλή λιποδιαλυτότητά του ευνοείται και επιταχύνεται η διείσδυση του στον οργανισμό του εντόμου μέσω των κηρωδών στρωμάτων της επιδερμίδας όπου παίζουν σημαντικό ρόλο στη σχέση χημικής δομής φαρμάκου και εντομοτοξικότητας.

Το DDT προσβάλλει τα αισθητήρια όργανα και το νευρικό σύστημα του εντόμου, προκαλεί νευρικό κλονισμό και ανασχεση ίσως ορισμένων ενζυματικών δραστηριοτήτων. Η θανατηφόρος δράση του είναι σχετικά βραδεία, αφού αναφέρονται και περιπτώσεις θανάτου εντόμων μετά 3-4 ημέρες από την εφαρμογή [7,9].

Μερικά έντομα (π.χ. *Musca domestica*, [Μύγα κοινή], κουνούπια) έχουν αναπτύξει ανθεκτικότητα στο φάρμακο αυτό αλλά σε άλλα οργανοχλωριωμένα. Ανάμεσα στα έντομα, τα κουνούπια είναι τα πιο ανθεκτικά, που οφείλεται στη πρόωμη χρήση φυτοφαρμάκων για την εξάλειψη της ελονοσίας.

Το ακόλουθο παράδειγμα είναι από μια περιοχή 15.000 εκτάρια, τα οποία καλλιεργούνταν με βαμβάκι στο Περού στα μέσα της δεκαετίας του '50. Μετά το 1949 εισήχθησαν το DDT και το HCH, έπειτα το aldrin, το dieldrin, το endrin και τελικά το παράθειο, που γρήγορα αντικατέστησαν τις παραδοσιακές μεθόδους για την προστασία της συγκομιδής, που ήταν προσαρμοσμένες στις συνθήκες της περιοχής. Μέχρι το 1955 είχε αναπτυχθεί η αντίσταση των εντόμων, πράγμα που οδήγησε σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και σε συχνότερους ψεκασμούς. Αναπτύχθηκαν 7 άγνωστα ή ασήμαντα έντομα και προκάλεσαν σημαντικές ζημιές. Από 7 ο αριθμός αυτός έγινε 13. Ταυτόχρονα η παραγωγή μειώθηκε, παρά τις υψηλότερες συγκεντρώσεις και συχνότερες χρήσεις των φυτοφαρμάκων. Μόνο μετά την εφαρμογή ενός ολοκληρωμένου κυβερνητικού προγράμματος για τον έλεγχο των εντόμων, που μείωσε τη χρήση φυτοφαρμάκων σε σημαντικό βαθμό, υποστηρίχθηκαν ευνοϊκά έντομα και εισήχθησαν πρόσθετα τεχνικά μέτρα, έγινε κατορθωτή η αποκατάσταση της οικολογικής ισορροπίας σε κάποιο βαθμό και μία αύξηση της παραγωγής κατά 30% σε σχέση με τα αμέσως προηγούμενα χρόνια [4].

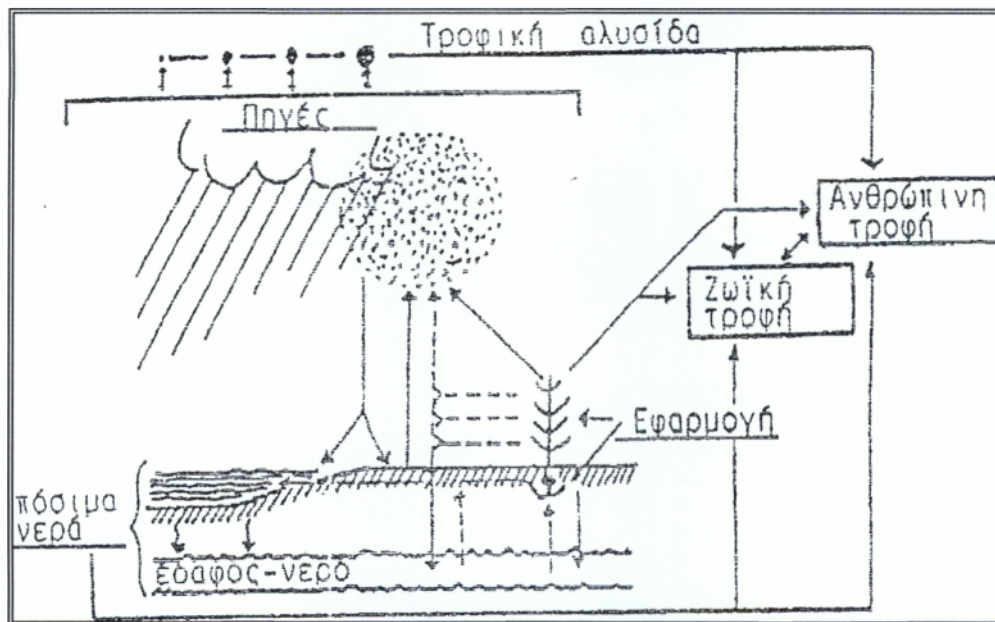
Το DDT (και τα συγγενή του) εφαρμόστηκε ευρύτατα στη χώρα μας επί τρεις και πλέον δεκαετίες επιτυχώς εναντίον του *Ωτιορρύγχου* της αμπέλου (κοινώς σκαθάρι της αμπέλου), της *Καρποκάψης* των μήλων, του *Πυρηνοτρήτου* της ελιάς

καθώς και εναντίον δασικών εντόμων, φυτοφάγων καμπιών των λαχανικών, εναντίον των *Prentatomidae* των σιτηρών και πολλών άλλων [4].

### 2.3.4 Επιπτώσεις στο περιβάλλον από τη χρήση του DDT

Η υψηλή επικινδυνότητα του DDT οφείλεται στη μεγάλη τοξική υπολειμματική του δράση όπως προαναφέρθηκε και στην ικανότητα βιοσυσσώρευσής του. Η βιοσυσσώρευση (ή βιομεγένθυση) που χαρακτηρίζει όλα τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα είναι η αθροιστική αύξηση της συγκέντρωσης του DDT στους ζωντανούς οργανισμούς μέσω της τροφικής αλυσίδας [4,9].

Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1** τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται μεν στο έδαφος καταλήγουν όμως, μέσω της τροφικής αλυσίδας, στον άνθρωπο [4].



**Εικόνα 1.** Τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα στο περιβάλλον.

Σήμερα το DDT είναι απανταχού παρών στο περιβάλλον οφείλομε στην πλατιά του χρήση και τα χημικά και φυσικά του χαρακτηριστικά. Όταν το DDT ψεκάζεται, οι ατμοί του σε χωράφια στα οποία έχει χρησιμοποιηθεί μπορούν να ανιχνευτούν και σε περισσότερο από 6 μήνες μετά την χρησιμοποίησή του. Το DDT μπορεί να μεταφερθεί σε χιλιάδες χιλιόμετρα από περιοχές στις οποίες έχει χρησιμοποιηθεί και έχει βρεθεί σε πολύ απομακρυσμένες περιοχές. Συγκεκριμένα στους πγκουίνους της

Ανταρκτικής και στο λίπος των Εσκιμών της Αλάσκας όπου το DDT δεν χρησιμοποιήθηκε ποτέ. Το DDT παραμένει για παραπάνω από 10 χρόνια στο έδαφος. Έχουν βρεθεί εδάφη που περιέχουν μέχρι 2kg DDT ανά στρέμμα αρκετά χρόνια μετά την τελευταία χρήση του [10].

**Πίνακας 3.** Περιέχονται τα επίπεδα DDT στο περιβάλλον και σε διάφορα τρόφιμα.

<b>ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΟΥ DDT</b>	
	<b>Συγκεντρώσεις σε ppm</b>
Αέρας	0,000001
Νερό	0,00001
Πλανκτόν	0,003
Υδροβία φυτά	0,01
Ψάρι	0,5
Έδαφος	0-2
Γάλα	0,5
Κρέας	0,5-2

**Πίνακας 4.** Συσσώρευση του DDT στους ζωντανούς οργανισμούς μιας απλής τροφικής αλυσίδας.

<b>Συσσώρευση του DDT στους ζωντανούς οργανισμούς</b>	
	<b>Υπολείμματα DDT σε ppm</b>
Νερό	0,00005
Πλανκτόν	0,04
Silverside (μικρό ψάρι)	0,23
Προβατοκέφαλος (μικρό ψάρι)	0,94
Λύκος (αρπακτικό ψάρι)	1,33
Μπελονίτε (αρπακτικό ψάρι)	2,07
Ερωδιός	3,57
Χελώνα θαλάσσια (σαρκοφάγο)	3,91
Ρέγγα	6,00
Θαλασσογέρακο	13,8
Πάπια	22,8
Κορμοράνος	26,4

### 2.3.5 Φυτοτοξικότητα

Γενικά δεν είναι φυτοτοξικό, αναφέρονται όμως φυτοτοξικά φαινόμενα ή και εγκαύματα σε Κολοκυθοειδή, επίσης και σε νεαρά φυτά ντομάτας και φασολιών.

Στο εμπόριο έχει κυκλοφορήσει με τις ακόλουθες μορφές [7,9]:

- Γαλακτωματοποιήσιμα σκευάσματα (EC) 40%
- Διαβρεχόμενες σκόνες (WP) 25, 50, 75%
- Σκόνες επιπάσεων 1 – 10%
- Aerosol (σε συνδυασμό με άλλα εντομοκτόνα)
- Κοκκώδη (granulated) για εφαρμογές εναντίον εντόμων εδάφους
- Καπνιστικά

Το DDT δεν πρέπει να χρησιμοποιείται : α) στα γαλακτοκομεία, β) για την καταπολέμηση εξωτερικών παρασίτων στα γαλακτοφόρα ζώα και στα ζώα που πρόκειται να σφαχθούν, γ) στα φυτά που προορίζονται για τροφή των ζώων των παραπάνω κατηγοριών δ) σε όλες τις καλλιέργειες που τα προϊόντα τους πρόκειται να φαγωθούν νωρίτερα από 30 ή έστω 20 μέρες και τέλος ε) στα κολοκυθοειδή (κολοκύθια, αγγούρια, καρπούζια, πεπόνια), στα οποία παρουσιάζει φυτοτοξικά φαινόμενα όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Να αποφεύγουμε να το χρησιμοποιούμε όταν τα φυτά βρίσκονται σε πλήρη άνθιση γιατί κινδυνεύουν να δηλητηριαστούν οι μέλισσες. Μπορεί να συνδυαστεί, για κοινή καταπολέμηση, με οποιοδήποτε από τα γνωστά εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα, ακόμα και με θειασβέστιο και ουδέτερο βορδιγάλειο πολτό εκτός από τον ασβέστη ή παρασκευάσματα με μεγάλη αλκαλικότητα, καθώς όπως αναφέρθηκε σε αλκαλικό περιβάλλον υδρολύεται, χάνοντας την τοξική του δράση [7,9].

Η αιτία που δεν πρέπει να χρησιμοποιείται στις παραπάνω περιπτώσεις είναι πως το DDT, όπως είπαμε είναι διαλυτό στα λιπαρά οξέα. Έτσι όταν μπει στον οργανισμό των ζώων είτε από το στόμα με μολυσμένες, ψεκασμένες τροφές, συσσωρεύεται στο λιπώδη ιστό-πάχος, χωρίς να αποβάλλεται εύκολα απ' τον οργανισμό με τις εκκρίσεις. Τα προϊόντα αυτά όταν φαγωθούν από τον άνθρωπο προσβάλλουν το συκώτι και τη χολή προκαλώντας σιγά-σιγά μία χρόνια δηλητηρίαση που σαν αποτέλεσμα έχει τη νέκρωση του συκωτιού.



## 2.4 DDD ή TDE Rothane

Είναι ένας χλωριωμένος υδρογονάνθρακας που συγγενεύει με το DDT. Περιέχει ένα άτομο χλωρίου λιγότερο. Η ονομασία του προέρχεται από τα αρχικά γράμματα της χημικής ένωσης δίχλωρο-διφαινυλο-δίχλωρο αιθάνιο. Όπως συμβαίνει και με το DDT, το παρά-παρα-ισομερές του DDD, είναι κατά πολύ δραστικότερο και τοξικότερο των δύο άλλων ισομερών του.

Το χημικά καθαρό π-π-ισομερές του DDD είναι στερεό κρυσταλλικό, άχρωμο και άοσμο, με σημείο τήξης τους 109-110°C. Παρουσιάζει μεγάλη διαλυτότητα στην ακετόνη και στη μεθυλική και αιθυλική κετόνη, μικρότερη όμως στους άλλους οργανικούς διαλύτες. Είναι αδιάλυτο στο νερό, όπως και το DDT. Είναι σταθερότερο του DDT στην επίδραση των αλκαλίων και της υπεριώδους ακτινοβολίας [7,9].

### 2.4.1 Τοξικολογία

Η τοξικότητά του από το στόμα, είναι κατά πολύ μικρότερη από εκείνη του DDT. Μόλις φθάνει το 1/4 -1/10 της ( $LD_{50} = 2500 \text{ mg/kg}$  έναντι 250 mg/kg του DDT). Η υπολειμματική του δράση είναι όμοια με το DDT. Έχει λίγο μικρότερη φυτοτοξικότητα από το DDT, είναι και αυτό όμως φυτοτοξικό κυρίως στα κολοκυθοειδή [9].

Ανεκτά όρια: ανάλογα του DDT (έως 7 ppm για τα περισσότερα γεωργικά προϊόντα)

Στο εμπόριο έχει κυκλοφορήσει με τις ακόλουθες μορφές [1,9]:

- Γαλακτωματοποιήσιμα σκευάσματα (EC) 40%
- Διαβρεχόμενες σκόνες (WP) 50%
- Σκόνες επιτάσεων 5 και 10%
- Πυκνά διαλύματα

Χρησιμοποιείται σε όλες τις περιπτώσεις που χρησιμοποιείται και το DDT και με τις ίδιες δόσεις. Ιδιαίτερα χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση των εξωτερικών παρασίτων των ζώων. Είναι εντομοκτόνο στομάχου και επαφής. Συσσωρεύεται στο λιπώδη ιστό όπως και το DDT.

Το DDD είναι λιγότερο δραστικό και εντομοτοξικό από το DDT έναντι πολλών φυτοφάγων εντόμων, αλλά είναι δραστικότερο έναντι των προνυμφών των

κουνουπιών. Είναι φορέας ελέγχου των κουνουπιών για την εξάλειψη της ελονοσίας. Σύμφωνα με υπολογισμούς έσωσε 12-15 εκατομμύρια ανθρώπινες ζωές από την ελονοσία και άλλες παρασιτικές ασθένειες [9].

## 2.5 HCH (Hexachlorobenzene) – BHC (Εξαχλωριούχο Βενζόλιο) - Lindane

Το HCH (Hexachlorocyclohexane) είναι μίγμα πέντε ισομερών και παράγεται με τη χλωρίωση του βενζολίου με UV ακτινοβολία και δεν έχει ακριβείς φυσικές ιδιότητες. Το γ-HCH απομονώνεται με εκλεκτική κρυστάλλωση του HCH. Το υλικό που περιέχει  $\geq 90\%$  του γ-HCH ονομάζεται Lindane.

Το εξαχλωριούχο βενζόλιο παρασκευάστηκε για πρώτη φορά από τον περίφημο Άγγλο χημικό και φυσικό Faraday, αλλά η εντομοτοξική του δράση ανακαλύφθηκε το 1940-41, σχεδόν ταυτόχρονα στην Αγγλία από τον R. Slade και στη Γαλλία από τους A. Dupire και M. Raucourt, δηλαδή μετά από 116 ολόκληρα χρόνια [7,11].

### 2.5.1 Βιομηχανική παρασκευή

Το BHC παρασκευάζεται δια χλωρίωσης του βενζολίου παρουσία του ηλιακού φωτός (που δρα σαν καταλύτης), οπότε παράγονται 5 ισομερή, από τα οποία εκείνο που έχει τη μεγαλύτερη εντομοκτόνο δύναμη είναι το γ-ισομερές (από τα άλλα μικρή εντομοκτόνο δύναμη έχει το α-ισομερές).

Το σημείο τήξης του BHC εξαρτάται από την περιεκτικότητα (%) του συνόλου στα διάφορα ισομερή, που για το καθένα χωριστά διαμορφώνονται ως εξής [11]:

**Πίνακας 5.** Σημεία τήξεως και περιεκτικότητας (%) του BHC.

Περιεκτικότητα	Σημείο τήξης °C
α-ισομερές 65-70	157-158
β-ισομερές 5	309
γ-ισομερές 10-12	112,5
δ-ισομερές 6	138-139
ε-ισομερές 4	218,5-219,3

Τα παρασκευάσματα του BHC έχουν εντομοτοξικότητα ανάλογη με την περιεκτικότητά τους σε γ-ισομερές. Το 88-90% του BHC αποτελείται από ισομερή α,

β, δ, ε, τα οποία είναι όχι μονάχα άχρηστα αλλά βλαβερά και επικίνδυνα. Το καθαρό γ-ισομερές είναι άοσμο. Την χαρακτηριστική μυρωδιά της μούχλας τη δίνει το β-ισομερές. Το δ-ισομερές πάλι, βλάπτει τα φυτά όταν εφαρμόζεται στο φύλλωμα και μεταδίδει μια παράξενη μυρωδιά και γεύση στα φαγώσιμα μέρη του φυτού [7].

Είναι ουσία στερεά, αδιάλυτη στο νερό, διαλυτή στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες και λίγο διαλυτή στα πετρελαιοειδή. Είναι σταθερό στη θερμοκρασία, υγρασία, φως, οξέα. Είναι ευαίσθητο και σε ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον, οπότε παθαίνει αφυδροχλωρίωση και μετατρέπεται σε ουσία χωρίς εντομοτοξικότητα.

Το BHC είναι εντομοκτόνο στομάχου και επαφής, δρα όμως και σαν ασφυκτικό (λόγω μεγαλύτερης τάσης ατμών από το DDT). Το BHC έτυχε κατά το παρελθόν να έχει ευρεία χρήση στη χώρα μας για την καταπολέμηση εντόμων:

- Που προσβάλλουν το υπέργειο και υπόγειο (έντομα εδάφους) τμήμα των φυτών όπως ακρίδες, διάφορα μεγάλα ημίπτερα κ.τ.λ.
- Που προσβάλλουν αποθηκευμένα προϊόντα (βρούχος, calandra κ.τ.λ )
- Που προσβάλλουν τον άνθρωπο στους χώρους εργασίας και κατοικίας του ( κατσαρίδες, κοριοί, ψύλλοι, ψείρες, κουνούπια, μύγες κ.λ.π.)
- Τέλος χρησιμοποιήθηκε για την απολύμανση σπόρων π.χ. βαμβακόσπορου.

Το μειονέκτημα του BHC είναι ότι υπάρχουν περιπτώσεις αντενδείξεων οι οποίες δεν είναι κυρίως εντομοτοξικής φύσεως αλλά καθορίζονται βασικά από τις ισχυρές φυτοφαρμακευτικές παρενέργειες του τεχνικώς καθαρού BHC. Οι φυτοφαρμακευτικές παρενέργειες του BHC προκαλούν μεγάλες ζημιές που γίνονται από την ευρεία και αλόγιστη χρήση του. Οι ζημιές προκαλούνται από φυτοτοξικές, οσμητικές και γευστικές παρενέργειες. Το BHC είναι φυτοτοξικό για τα κολοκυθοειδή. Το BHC προσδίδει δυσάρεστη οσμή σε ορισμένα γεωργικά προϊόντα (γεάμηλα, καπνός, φράουλες κ.λ.π.) [7,11].

Λόγω των φυτοφαρμακευτικών παρενεργειών του, το BHC περιορίστηκε στις εφαρμογές και αντικαταστάθηκε σταδιακά από το καθαρό και άοσμο παραγωγό που παρασκεύασαν οι διαφορές φαρμακοβιομηχανίες και που είναι περιεκτικότητας 95-99% σε γ-ισομερές, γνωστό στο εμπόριο ως *Lindane* προς τιμή του Van der Linden που το 1912 απέδειξε την ύπαρξη του γ-ισομερές μέσα στο BHC. Είναι μία ουσία

στερεά, άχρωμη και άοσμη με σημείο τήξης 112-113°C, και δεν παρουσιάζει φυτοτοξικότητα. Είναι σταθερή στη θερμότητα, υγρασία και ισχυρά οξέα. Αφυδροχλωριώνεται με τα αλκάλια. Δεν έχει μεγάλη υπολειμματική δράση. Στο ύπαιθρο δεν ξεπερνάει τις 14 μέρες [4,7,11].

### 2.5.2 Τοξικολογία

Το BHC έχει την ίδια σχεδόν με το DDT οξεία τοξικότητα από το στόμα στον άνθρωπο και στα άλλα θερμόαιμα ζώα. Το γ-ισομερές είναι το τοξικότερο από τα άλλα ισομερή στην περίπτωση της οξείας τοξικότητας. Για τα θερμόαιμα ζώα το γ-ισομερές είναι τέσσερις φορές περίπου τοξικότερο του DDT. Το β-ισομερές αντίθετα παρουσιάζεται σαν το πιο επικίνδυνο στη χρόνια δηλητηρίαση, γιατί παραμένει περισσότερο στον οργανισμό από όπου δεν αποβάλλεται εύκολα. Για το λόγω αυτό η χρόνια τοξικότητα του Lindane, επειδή ακριβώς περιέχει β-ισομερές, είναι κατά πολύ χαμηλότερη του τεχνικά καθαρού BHC [7].

Όπως αναφέρθηκε το BHC λόγω των ισχυρών φυτοφαρμακευτικών παρενεργειών του αντικαταστάθηκε από το Lindane, για το οποίο δεν υπάρχουν καταρχήν αντενδείξεις που να οφείλονται σε φυτοφαρμακευτικές παρενέργειες. Έτσι το Lindane μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλες τις παρακάτω περιπτώσεις στις οποίες το BHC δεν πρέπει να χρησιμοποιείται [7,11]:

1. Σε κατοικημένους χώρους.
2. Σε γαλακτοκομεία και στάβλους γαλακτοφόρων ζώων.
3. Σε φυτά που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για διατροφή ζώων.
4. Στην καταπολέμηση εντόμων του εδάφους σε καλλιέργειες που το υπόγειό τους μέρος είναι βρώσιμο (π.χ. πατάτες).
5. Στα κολοκυθοειδή (φύλλωμα και υπόγειο μέρος)
6. Οι επεμβάσεις να σταματούν 30-20 ημέρες πριν από τη συγκομιδή βρώσιμων προϊόντων.
7. Να μη γίνονται οι επεμβάσεις κατά την ανθοφορία των φυτών για να μη καταστρέφονται οι μέλισσες.
8. Σε πολλές περιπτώσεις στη δένδροκομία και τη λαχανοκομία.
9. Για καταπολεμήσεις εντόμων σε αποθηκευμένα βρώσιμα προϊόντα.
10. Σε μεγάλες δόσεις στο έδαφος

Το Lindane μπορεί να αντικαταστήσει, σχεδόν σε όλες τις εφαρμογές το BHC.

Είναι το μόνο οργανοχλωριωμένο εντομοκτόνο που κυκλοφορεί επίσημα στην Ελλάδα. Από το 1975 όμως έχουν θεσπιστεί περιορισμοί στη χρήση του. Επιτρέπεται μόνο για απολύμανση σπόρων (συνήθως σαν σκόνη 30%) και για εφαρμογή στο έδαφος, εναντίον εντόμων εδάφους.

Ανεκτά όρια: 5 ppm για τα περισσότερα γεωργικά προϊόντα.

Στο εμπόριο κυκλοφορεί με τις εξής μορφές [7,11]:

- Γαλακτωματοποιήσιμα σκευάσματα (EC)=2 pounds δρασ./gall
- Σκόνες επιπάσεων=0,5-25 σε gamma-ισομερές για γεωργική χρήση
- Διαλύματα (solution)=0,5-5% σε κεροσίνη, εναντίον κουνουπιών στο ύπαιθρο
- Μίγματα μαζί με άλλα εντομοκτόνα, όπως είναι π.χ. το Cotton dust=10% DDT, 3%BHC, 40%S

### 2.5.3 Επιδράσεις στη υγεία από το Lindane

Προκαλεί οξεία δηλητηρίαση παρόμοια με εκείνη μεγάλων δόσεων DDT, δηλαδή τρεμούλιασμα στα χέρια, έντονη εφίδρωση, σπασμούς. Χρόνια λήψη Lindane σχετίζεται με διόγκωση ήπατος και πολλές περιπτώσεις αναιμίας. Σε πειραματόζωα έχει διαπιστωθεί, ότι δημιουργεί καρκίνο ήπατος [7].

## 2.6 Ομάδα Χλωριωμένων Κυκλοδιενίων

### 2.6.1 Chlordane

Η χημική ονομασία του Chlordane είναι 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 8-οκτάχλωρο-4,7-μεθύλενο-3a, 4, 7, 7a-τετραϋδρινδράνιο. Λέγεται και Οκταχλώρ ή ουσία 10, 6, 8 από τον εμπειρικό του τύπο ( $C_{10}H_6Cl_8$ ). Το Chlordane είναι ένα ιξώδες υγρό, με χρώμα κεχριμπαří (υποκίτρινο) και οσμή κεδρελαίου. Είναι αδιάλυτο στο νερό και διαλυτό στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Διασπάται από την επίδραση αλκαλίων και αποχλωριώνεται.

Είναι εντομοκτόνο επαφής και στομάχου αλλά δρα και με τα αέρια που παράγει. Είναι άοσμο και χωρίς γεύση. Γι' αυτό και δεν παρουσιάζει γευστικές και οσμητικές παρενέργειες.

Έχει μεγαλύτερη εντομοτοξικότητα από το DDT, μικρότερη όμως από γ-ισομερές του BHC. Αναφορικά με την υπολειμματική του δράση, αυτή είναι μικρότερη από το DDT, μεγαλύτερη όμως από το γ-ισομερές του BHC [7,11].

### 2.6.2 Τοξικότητα

Παρουσιάζει μέτρια από το στόμα, οξεία τοξικότητα για τα θηλαστικά (LD<sub>50</sub> 335-430 mg/kg). Πρέπει να αποφεύγετε η επαφή με το δέρμα, τα μάτια και τα ρούχα ή η αναπνοή της σκόνης. Είναι επικίνδυνο στα ψάρια και στις μέλισσες γι' αυτό πρέπει να χρησιμοποιείται με προσοχή [11].

### 2.6.3 Φυτοτοξικότητα

Δεν είναι φυτοτοξικό, εφ' όσον χρησιμοποιείται στις ενδεικνυόμενες συγκεντρώσεις. Όμως πολύ πυκνά ψεκαστικά υγρά παρουσιάζουν φυτοτοξικά φαινόμενα σε μερικά φυτά αλλά και υπολείμματα Chlordane στο έδαφος, που συνήθως διατηρούνται για πολύ, να μπορούν να επηρεάσουν το φυτόρωμα.

Ανεκτά όρια: 0,3 ppm για τα περισσότερα γεωργικά προϊόντα. Συνδυάζεται με όλα τα γνωστά φυτοφάρμακα εκτός από εκείνα που έχουν έντονη αλκαλική αντίδραση όπως το θειοασβέστιο.

Στο εμπόριο κυκλοφορεί με τις εξής μορφές [11]:

- Γαλακτωματοποιήσιμα σκευάσματα
- Σκόνες επιπάσεων 4-5%
- Κοκκώδη
- Πετρελαϊκά διαλύματα

### 2.6.4 Χρήση

Έχει φάσμα δράσης μικρότερο σε σχέση με το DDT και το γ-BHC. Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στην καταπολέμηση των εντόμων του εδάφους.

Απαγορεύεται η χρησιμοποίησή του για γενικούς ψεκασμούς (επιφανειών ή χώρου) σε κατοικημένους χώρους εξαιτίας της μεγάλης χρόνιας τοξικότητάς του για τα θερμόαιμα.

Παλιότερα το Chlordane χρησιμοποιήθηκε με αυτόν τον τρόπο στη χώρα μας και συγκεκριμένα το καλοκαίρι του 1951, ο Δήμος Αθηναίων έκανε μεγάλης έκτασης ψεκασμούς με Chlordane σε κατοικημένους χώρους και καταστήματα για καταπολέμηση της μύγας [11].

## 2.7 Heptachlor

Το Heptachlor παρασκευάστηκε κατά την παρασκευή του Chlordane. Στην συνέχεια απομονώθηκε από το Chlordane από το οποίο έχει 4-5 φορές μεγαλύτερη εντομοτοξικότητα.

Το χημικά καθαρό Heptachlor είναι μία άσπρη κρυσταλλική σκόνη με ελαφρά μυρωδιά καμφοράς. Έχει σημείο τήξης 95-96°C και πολύ χαμηλή τάση ατμών στη συνηθισμένη θερμοκρασία. Είναι σταθερό στη θερμοκρασία των 150-160°C και σε 5% αλκαλικό ή όξινο περιβάλλον, στο φως, στην υγρασία και στον αέρα. Πρακτικά αδιάλυτο στο νερό, διαλυτό όμως στους οργανικούς διαλύτες, αρωματικούς υδρογονάνθρακες, στην αιθυλική αλκοόλη και στο καθαρό πετρέλαιο.

Το τεχνικά καθαρό προϊόν περιέχει 72% χημικά καθαρό Heptachlor και 28% συγγενικές ουσίες. Έχει σημείο τήξης 46-47°C. Δεν αφυδροχλωριώνεται (αλλοιώνεται) εύκολα.

Έχει μεγάλη υπολειμματική δράση (3 βδομάδες περίπου στην ύπαιθρο) όταν όμως χρησιμοποιείται στις κανονικές δόσεις, δεν αφήνει επικίνδυνα υπολείμματα στα προϊόντα που πρόκειται να φαγωθούν ή στις κτηνοτροφές. Για το λόγο αυτό δεν πρέπει να εφαρμόζεται στις τελευταίες 10-15 μέρες πριν από συγκομιδή φαγώσιμων προϊόντων. Στο βαμβάκι, το περιθώριο αυτό, μπορεί να περιορισθεί σε 5 ημέρες.

Έχει ισχυρές εντομοτοξικές ιδιότητες. Είναι φάρμακο επαφής και στομάχου, δρα όμως κατά κάποιο τρόπο και με τα αέρια που παράγει [4,11].

## 2.8 Aldrin

Η σύνθεση του, όπως του Dieldrin που είναι δίδυμος αδελφός του, έγινε το 1948. Το Aldrin και το Dieldrin είναι τα πιο γνωστά μέλη της ομάδας των

Κυκλοδιενίων εντομοκτόνων και ονομάστηκαν από τους Diels και Alder που ανακάλυψαν την δυαδικά σύνθεση.

Το Aldrin και το Dieldrin έχουν το χαρακτηριστικό σε αντίθεση με άλλα χλωριωμένα παράγωγα, πως είναι πολύ σταθερά σε αλκαλικό περιβάλλον. Το τεχνικά καθαρό Aldrin στους 20°C είναι στερεό, έχει χρώμα μελαψό προς το σκούρο καστανό και ελαφρά μυρωδιά. Έχει σημείο τήξης 49-60°C. Είναι αδιάλυτο στο νερό και διαλυτό στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, τις παραφίνες και τα έλαια. Είναι ένωση σταθερή στα οξέα.

Στην αποθήκευση είναι διαβρωτικό γιατί σχηματίζεται HCl. Πάντως η εντομοκτόνο δράση του δεν μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Είναι εντομοκτόνο επαφής, στομάχου, δρα όμως και σαν ασφυκτικό, με τα αέρια που παράγει. Έχει την ίδια εντομοτοξικότητα που έχει το Lindane και την ίδια τάση ατμών.

Το Aldrin είναι ισχυρά τοξικό εντομοκτόνο για τον άνθρωπο και τα θερμόαιμα με αθροιστικές ιδιότητες και απορροφάται από το δέρμα. Η μέση θανατηφόρα δόση (LD<sub>50</sub>), για οξεία από το στόμα δηλητηρίαση, είναι για τους ποντικούς 50 mg/kg.

Ανεκτά όρια: 0,1 ppm για γεωργικά προϊόντα.

Στο εμπόριο κυκλοφορεί με τις εξής μορφές:

➤ Βρέξιμα (WP) και γαλακτωμαποιήσιμα σκευάσματα: 25 και 50% σε δραστική ουσία.

➤ Σκόνες επιπάσεων 2,5% δραστική ουσία

➤ Κοκκώδη σκευάσματα για εφαρμογές στο έδαφος

Το Aldrin έχει χρησιμοποιηθεί με άριστα αποτελέσματα κυρίως, ως εντομοκτόνα εδάφους. Είναι εξαιρετικό για την καταπολέμηση των ακριδων και φυλλοφάγων εντόμων καθώς και των προνυμφών των κουνουπιών σε στάσιμα νερά [4,11].

## 2.9 Dieldrin

Έχει τη χημική ονομασία Εξάχλωρο-Εποξύ-Οκτάυδρο-Εξοενδο-Διμεθανοναφθαλίνιο. Το βιομηχανικό παρασκεύασμα Dieldrin περιέχει 85% χημικά καθαρή ουσία και 15% συγγενικές εντομοκτόνες ουσίες. Το χημικά καθαρό προϊόν είναι μια σκόνη κρυσταλλική, σχεδόν χωρίς μυρωδιά, αδιάλυτη στο νερό, διαλυτή



όμως στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Τήκεται στους 175-176°C. Είναι μια ουσία με χρώμα ανοιχτό καφέ, με κηρώδη υφή. Είναι σταθερό στο φως, στον αέρα, σε όξινο και αλκαλικό περιβάλλον. Δεν χάνει τη δραστηριότητά του κατά την αποθήκευση.

Είναι εντομοκτόνο επαφής και στομάχου. Έχει μεγαλύτερη εντομοτοξικότητα και μεγαλύτερη υπολειμματική δράση από το Aldrin (σχεδόν ίδια με το DDT). Δεν είναι φυτοτοξικό με εξαίρεση τα κολοκυθοειδή.

Είναι ένα πολύ δραστικό εντομοκτόνο. Ιδιαίτερα, η μεγάλη υπολειμματικότητά του μας αναγκάζει να το χρησιμοποιούμε με προσοχή στα βρώσιμα μέρη των φυτών. Σ' αυτά οι τελευταίοι ψεκασμοί ή σκονίσματα πρέπει να γίνονται το αργότερο 1½ μήνα πριν από τη συγκομιδή. Όπως και το Aldrin δεν πρέπει να χρησιμοποιείται σε κατοικημένους χώρους.

Το Dieldrin είναι αξιόλογα αποτελεσματικό εναντίον των εξωτερικών παρασίτων και εφαρμόστηκε για την προστασία των υφασμάτων από σκώρους και σκαθάρια και εναντίον εντόμων που προσβάλλουν τις ρίζες καρότων και λάχανων. Χρησιμοποιήθηκε για την καταπολέμηση των εντόμων της ελιάς (Δάκου, Πυρηνοτρήτου) και για την καταπολέμηση οικοδίαιτων εντόμων (τερμιτών, κατσαριδών κ.λ.π) [4,11].

## 2.10 Endrin

Το τεχνικά καθαρό Endrin περιέχει τουλάχιστον 85% χημικά καθαρή ουσία. Είναι μια ανοιχτοκίτρινη σπυρωτή σκόνη, αδιάλυτη στο νερό, διαλυτή όμως σε οργανικούς διαλύτες της ομάδας των αρωματικών υδρογονανθράκων. Αποσυντίθεται στους 200°C. Παρουσιάζει σταθερότητα σε ελαφρά όξινο και αλκαλικό περιβάλλον και γι' αυτό μπορεί να συνδυασθεί με οποιοδήποτε από τα γνωστά γεωργικά φάρμακα, χωρίς να χάσει την εντομοτοξικότητά του.

Όπως το Dieldrin, έχει πολύ μεγάλη υπολειμματική δράση. Δεν είναι φυτοτοξικό και έχει μεγάλη διεισδυτική δράση. Είναι φάρμακο στομάχου και επαφής, δρα όμως και με τα αέρια που παράγει. Δεν αφήνει δυσάρεστη μυρωδιά, ούτε αλλοιώνει τη γεύση των προϊόντων πάνω στα οποία εφαρμόζεται.

Όπως το Dieldrin, είναι σφοδρό δηλητήριο για τα θερμόαιμα και τον άνθρωπο. Μπορεί να προκαλέσει οξεία δηλητηρίαση από το στόμα (παρουσιάζει LD<sub>50</sub> για τα ποντίκια, 10-35 mg/kg). Μπορεί να απορροφηθεί και από το δέρμα, αλλά και από

τους πνεύμονες με την εισπνοή σκόνης ή αερίων. Οι επεμβάσεις στο βρώσιμο μέρος των φυτών πρέπει να σταματάνε 4-5 εβδομάδες πριν τη συγκομιδή. Μορφές που πωλούνται στο εμπόριο είναι σκόνη για σκονίσματα και γαλακτοποιησιμο υγρό.

Το Endrin καταπολεμά μια πλατιά σειρά εντόμων, κοινά σχεδόν με τα προηγούμενα της ομάδας αυτής των Κυκλοδιενίων [4,11].

### 2.11 Endosulfan

Πρωτοεμφανίστηκε στο εμπόριο το 1956, υπό το εμπορικό όνομα Thiodan. Το τεχνικώς καθαρό προϊόν είναι στερεό, κρυσταλλικό, χρώματος καφετί και συνίσταται από δύο στερεοϊσομερή: το α-ισομερές με σ.τ. 108°C και το β-ισομερές με σ.τ. 206°C. Το endosulfan (α και β) αποικοδομείται στο περιβάλλον με LD<sub>50</sub> 30-70 ημέρες. Ενώ το DT<sub>50</sub> για το ολικό Endosulfan (alpha, beta και sulphate) στον αγρό είναι 5-8 μήνες.

Το Endosulfan είναι ευρείας χρήσης διασυστηματικό εντομοκτόνο και ακαρεοκτόνο που δρα με την επαφή. Χρησιμοποιείται για τον έλεγχο εντόμων που δρουν επιβλαβώς σε διάφορα λαχανικά, ελιές, σταφύλια, τσάι και καφέ. Επίσης χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της μύγας τσε-τσε. Είναι σταθερό στο φως του ηλίου. Υδρολύεται αργά σε υδατικά οξέα και αλκάλια. Στο εμπορικό προϊόν το μίγμα των ισομερών, alpha-endosulfan και beta-endosulfan, είναι σε αναλογία 70-80% και 30-20% αντίστοιχα [4,11].

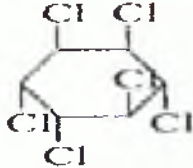
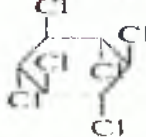
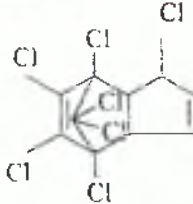
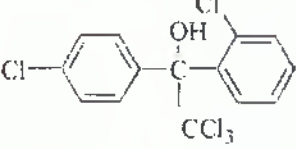
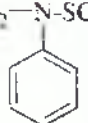
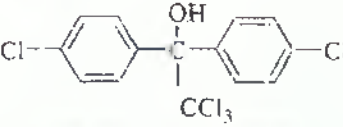
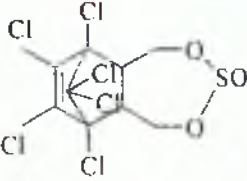
### 2.12 Toxaphene

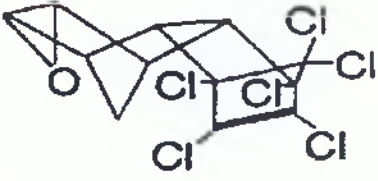
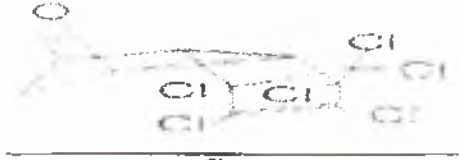
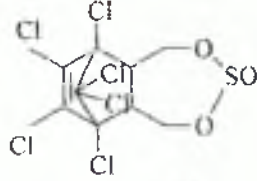
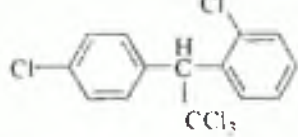
Η βιομηχανική του παρασκευή άρχισε το 1947 και στην Ελλάδα κυκλοφόρησε μόλις το 1960. Είναι μια ουσία που μοιάζει με κερί. Έχει ανοιχτοκίτρινο χρώμα και ελαφριά μυρωδιά λεμονιού. Αφυδροχλωριώνεται με τη ζέστη, τον ήλιο, σε περιβάλλον αλκαλικό και όταν έρθει σ' επαφή με το σίδηρο. Αδιάλυτη στο νερό και στο οινόπνευμα, ευδιάλυτη όμως στους οργανικούς διαλύτες και τα έλαια.

Είναι φάρμακο επαφής και στομάχου, δρα και με αέρια που παράγει. Έχει αρκετά μεγάλη υπολειμματική δράση, παρόμοια σχεδόν με εκείνη του DDT. Συνδυάζεται με όλα τα γνωστά γεωργικά φάρμακα εκτός από εκείνα που έχουν αλκαλική αντίδραση π.χ. θειασβέστιο.[4,11]

Στον Πίνακα 6 δίνεται ο συντακτικός τύπος κάθε φυτοπροστατευτικής ουσίας, η χρήση του και η ημερήσια επιτρεπτή δόση του (Acceptable Daily Intake, ADI).

Πίνακας 6. Συντακτικοί τύποι, χρήσεις και ημερήσιες επιτρεπτές δόσεις των φυτοπροστατευτικών ουσιών που έχουν μελετηθεί.

A/A	ΚΟΙΝΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΧΡΗΣΗ	ADI (MG/KG)
1	<b>α-BHC</b>		Εντομοκτόνο	0,008
2	<b>β-BHC</b>		Εντομοκτόνο	—
3	<b>heptachlor</b>		Εντομοκτόνο Απολυμαντικό	0,0005
4	<b>o,p-dicofol</b>		Εντομοκτόνο Ακαρεοκτόνο	0,002
5	<b>Dichlofluamid</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{SO}_2-\text{N}-\text{SCCl}_2\text{F}$ 	Μυκητοκτόνο	0,03
6	<b>p,p-dicofol</b>		Εντομοκτόνο Ακαρεοκτόνο	0,002
7	<b>Heptachlor epoxide</b>	Μεταβολίτης του heptachlor	Εντομοκτόνο	—
8	<b>α-endosulfan</b>		Εντομοκτόνο	0,006

9	<b>Dieldrin</b>		Εντομοκτόνο	0,0001
10	<b>Endrin</b>		Εντομοκτόνο	0,0002
11	<b>β-endosulfan</b>		Εντομοκτόνο	0,006
12	<b>o,p-DDT</b>		Εντομοκτόνο	0,02

### 2.13 Τύχη και συμπεριφορά στο περιβάλλον

Το DDT έχει αργά αποικοδόμηση, μεγάλη παραμονή στο περιβάλλον και ως εκ τούτου μεγάλη βιοσυσσώρευση. Αυτά συντελούν ώστε το DDT και οι μεταβολίτες του να έχουν μεγάλο βαθμό επικινδυνότητας για το περιβάλλον. Τα υπολείμματα του μεταβολίτη DDE αποδείχθηκαν ότι συσσωρεύονται σε υψηλότερα τροφικά επίπεδα και είναι υπεύθυνα για βλαβερές επιδράσεις [9].

Έρευνα που έγινε σε 5886 εργάτες μεγάλης χημικής εταιρείας έδειξε ότι οι εργάτες στη παραγωγή εκτίθονταν καθημερινά σε DDT που είναι εκατοντάδες φορές πιο πολύ από ότι για τους απλούς καταναλωτές. Στους ανθρώπους το DDT μεταβολίζεται αρχικά σε DDD, το οποίο αποβάλλεται τελικά από τα ούρα. Δεν βρέθηκαν μεταβολίτες του DDT στην εντεροηπατική κυκλοφορία στους ανθρώπους ενώ έχουν καταδειχθεί στα ποντίκια [8].

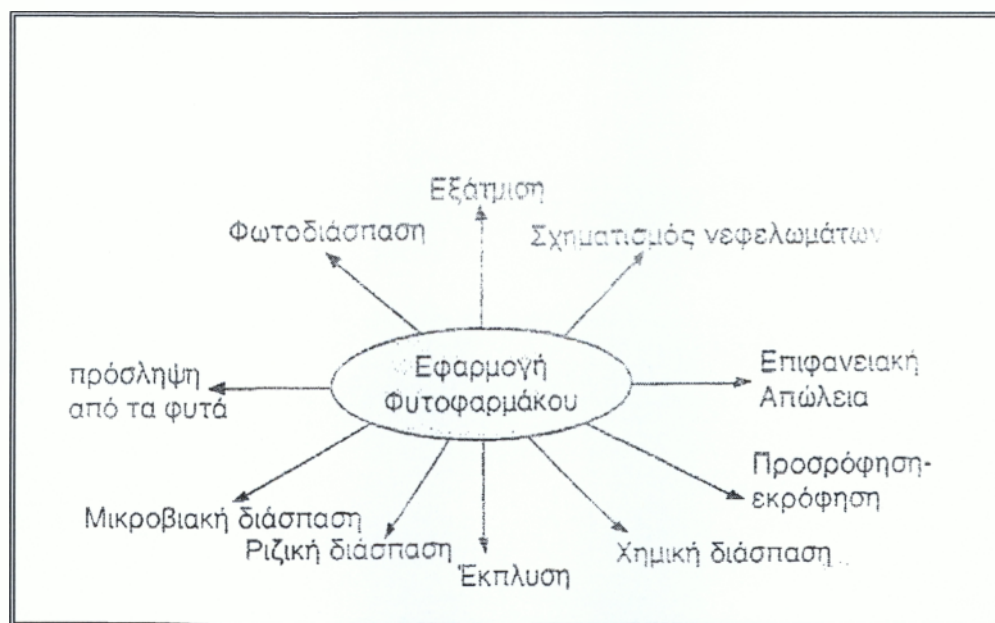
Θαλάσσιες έρευνες που έγιναν στην Αμερική έδειξαν ότι η περιβαλλοντική μόλυνση από το DDT της τάξης του 0.001 ppm προκαλεί μείωση της ανάπτυξης των στρειδιών. Επίσης δοκιμές μερικών οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων στις χαμηλότερες δυνατές συγκεντρώσεις έδειξαν ότι προκαλούνται βλάβες όταν η έκθεση είναι παρατεταμένη [4].

Σε μελέτη του 1968 στην Αλάσκα πάρθηκαν δείγματα από συκώτι και εγκέφαλο φώκιας. Από τα 30 δείγματα από ιστό συκωτιού ανιχνεύθηκε σε όλα DDE, σε 21 βρέθηκε DDD, σε 24 βρέθηκε DDT και 3 είχαν Dieldrin. Από τα 30 δείγματα εγκεφάλου ανιχνεύθηκε σε όλα DDE, σε 5 βρέθηκε DDD, σε 4 βρέθηκε DDT και κανένα δεν περιείχε Dieldrin [4].

Έχει συζητηθεί επίσης, ως προς την επικινδυνότητα, η μεταβολή των υπολειμμάτων του κατά τη διάρκεια του μαγειρέματος και της επεξεργασίας φαγητού. Επίσης συσσωρεύεται στους λιπώδεις ιστούς των θηλαστικών και αποβάλλεται με το γάλα. Το DDT και οι μεταβολίτες του θα πρέπει να αντιμετωπιστούν ως επικίνδυνοι για το περιβάλλον [4].

Τα υπολείμματα του endosulfan συσσωρεύονται περισσότερο στο συκώτι παρά στο λίπος. Μεταβολίζεται γρήγορα στα θηλαστικά σε λιγότερους τοξικούς μεταβολίτες και σε ποτικά συζυγή. Στο έδαφος βρίσκουμε συνήθως το endosulfan sulfate το οποίο αποσυντίθεται πιο αργά από τα α και β-endosulfan, γι' αυτό και είναι ο πιο σημαντικός μεταβολίτης [11].

Στο **Σχήμα 3** φαίνονται οι διαδικασίες που επιδρούν στη τύχη των οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων στο έδαφος.



**Σχήμα 3.** Διαδικασίες που επιδρούν στη τύχη των οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων στο έδαφος.

Ίχνη των οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων, α-BHC και Lindane, βρέθηκαν στο νερό και σε βατράχους σε έρευνα που έγινε στο Θερμαϊκό κόλπο, που είναι ένα από τα πιο σημαντικά και με μεγάλη ποικιλία οικολογικά συστήματα. Αυτοί οι ρύποι παρουσιάζουν μια σημαντική βιοσυσσωρευση στο υπό εξέταση αντικείμενο και αυτό συνέβαινε μέσω της τροφικής αλυσίδας. Σε βάτραχους βρέθηκαν ίχνη β-BHC και αυτό δείχνει ότι πέρασε μέσω της τροφικής αλυσίδας. Βέβαια δεν ανιχνεύθηκε στο νερό και στο ίζημα, που δείχνει ότι πιθανόν να χρησιμοποιήθηκε τοπικά στην υπό εξέταση περιοχή, ίσως σε χωράφια ρυζιού κατά τη διάρκεια της έρευνας [4].

#### **2.14 Τρόποι αντιμετώπισης εχθρών και ασθενειών στα γεωργικά προϊόντα**

Οι εντομολογικοί εχθροί των καλλιεργειών μπορούν να περιοριστούν αρκετά. Τα προληπτικά μέτρα, όπως η φύτευση υγιών δενδρυλλίων, η χρήση ανθεκτικών ποικιλιών, η κατάλληλη λίπανση, η σωστή άρδευση και οι προσεχτικοί καλλιεργητικοί χειρισμοί, είναι σημαντικά και μπορούν να μετριάσουν τα προβλήματα οδηγώντας στην εμφάνιση μικρότερων πληθυσμών εντόμων. Αυτοί στη συνέχεια είναι πολύ πιο εύκολο να αντιμετωπιστούν με τα βιολογικά και τα χημικά μέσα που συνίστανται στις μέρες μας. Ικανοποιητικά αποτελέσματα έχουν η χρήση φυσικών εχθρών των εντόμων που ζημιώνουν τις καλλιέργειες, η μαζική παγίδευση, η χρήση φυτών παγίδων και η συλλογή και καταστροφή των μολυσμένων τμημάτων των φυτών. Τέλος, χρησιμοποιούνται τα εντομοκτόνα, οργανοχλωριωμένα και άλλα συνθετικά εντομοκτόνα, ρυθμιστικές ουσίες της ανάπτυξης των εντόμων και ορυκτέλαια. Η εναλλαγή σκευασμάτων με διαφορετικό τρόπο δράσης θα πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη για την αποφυγή της ανάπτυξης ανθεκτικότητας των εντόμων [2,3,5,12].

**Πίνακας 7.** Τρόπος εφαρμογής και συνιστώμενη τελευταία επέμβαση σε μερικές φυτοπροστατευτικές ουσίες στα γεωργικά προϊόντα για την καταπολέμηση εντόμων στη γεωργία.

Τρόπος εφαρμογής	Δραστική ουσία	Είδος γεωργικού προϊόντος	Ημέρες πριν από τη συγκομιδή	Συνιστώμενη δόση
Ψεκασμός εδάφους και ενσωμάτωση σε βάθος	Lindane	Αραβόσιτος Βαμβάκι Ζαχαρότευτλα	2-3 εβδομάδες	15-19 χγρ σκευ./στρ.
Εφαρμογή στο έδαφος	Lindane	Τομάτα Μελιτζάνα Πιπεριά Φασόλι Μποστάνια	2-3 εβδομάδες	12 χγρ σκευ./στρ.
		Φυτόρια δένδρων	2-3 εβδομάδες	18-20 χγρ σκευ./στρ.
		Χειμερινά σιτηρά	2-3 εβδομάδες	2-12 χγρ σκευ./στρ.
Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος	Endosulfan	Μηλιά Αχλαδιά Βυssινιά Κερασιά Αμπέλι	30 ημέρες	210-280 κ.εκ σκευ./100 λίτρα νερού
		Πατάτα	21 ημέρες	210 κ.εκ σκευ./100 λίτρα νερού
		Αγγούρι Καρπούζι Πεπόνι	7 ημέρες	210-280 κ.εκ σκευ./100 λίτρα νερού
		Φράουλα	Μέχρι την άνθηση και μετά τη συγκομιδή	120-150 κ.εκ σκευ./χγρ δολώματος
		Ελιά Μηδική Τριφύλλι	Μέχρι και την άνθηση	210-280 κ.εκ σκευ./100 λίτρα νερού
Ψεκασμός καλύψεως φυλλώματος, χρησιμοποιείται και για δολωματική απεντόμωση του εδάφους	Heptachlor	Βαμβάκι Μηλιά Αχλαδιά Κερασιά Ροδακινιά Φασόλι Μπιζέλι Ζαχαρότευτλο	21 ημέρες	40-60 κ.εκ. σκευ./στρ
		Αραβόσιτος Σόγια Καπνός	30 ημέρες	100-120 κ.εκ σκευ./στρ
		Μπρόκολο Κουνουπίδι Κολοκύθι	3 ημέρες	50-60 κ.εκ σκευ./στρ

## 2.15 Συνέπειες στον άνθρωπο από τη χρήση οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων

Η χρήση των οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων βλέπουμε ότι έχει αποφέρει σημαντικά οφέλη, τόσο από οικονομική πλευρά, αυξάνοντας τη γεωργική παραγωγή, όσο και σε επίπεδο δημόσιας υγείας λόγω της καταπολέμησης διαφόρων μεταδοτικών ασθενειών [11].

Είναι αναγκαίο να τονιστεί η επικινδυνότητα των οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων, η ανάγκη να γίνονται οι όποιοι αναγκαίοι ψεκασμοί με αυστηρά μέτρα προφύλαξης της δημόσιας υγείας και, φυσικά, μόνο με τα επιτρεπόμενα από το νόμο φυτοφάρμακα. Επίσης, το θέμα της ρύπανσης του εδάφους με οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα είναι σοβαρό και πρέπει να ανιχνευτεί η προέλευσή τους και να ληφθούν μέτρα αντιμετώπισης.

Γενικά αυτές οι ενώσεις έχουν μικρή διαλυτότητα στο νερό. Τείνουν να εμμένουν και να απορροφούνται έντονα από στερεά και ιζήματα. Επίσης τείνουν να βιοσυσσωρεύονται και είναι αρκετά τοξικά για τους υδρόβιους οργανισμούς και κατά συνέπεια για τον άνθρωπο. Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων στα θαλάσσια θηλαστικά είναι υπεύθυνη (ή ότι συνεισφέρει προς αυτή τη κατεύθυνση) για τις παθολογικές μεταβολές και την έλλειψη αναπαραγωγής σε φώκιες και φάλαινες [5].

Μπαίνουν λοιπόν στην τροφική αλυσίδα μέσω των αγροτικών δραστηριοτήτων και μπορούν να καταστούν μοιραία για διάφορα είδη ζώων. Έγκαιρα όμως έγινε αντιληπτή η τοξικότητά τους και η πιθανότητα καρκινογένεσης και σταμάτησε η χρήση τους. Παρόλα αυτά η ρύπανση των οικοσυστημάτων και η βιοσυσσώρευση σε ζωικούς οργανισμούς των οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων συνεχίζεται, αλλά σε μικρότερο βαθμό, ακόμη και μετά την απαγόρευσή τους. Για πολλά χρόνια ανιχνεύονται οι μεταβολίτες τους σε κλειστές θάλασσες, όπου καταλήγουν τα νερά από τις αγροτικές καλλιέργειες. Στη θέση των οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων χρησιμοποιούνται σήμερα άλλα όπως τα οργανοφωσφορικά και καρβαμιδικά φυτοφάρμακα τα οποία ελπίζουμε με την πάροδο του χρόνου δε θα αποδειχθούν τόσο βλαβερά για τη ζωή πάνω στο πλανήτη μας.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΑΝΩΤΑΤΑ ΕΠΙΤΡΕΠΤΑ ΟΡΙΑ

#### 3.1 Ασφάλεια του Καταναλωτή από τα υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών

Όπως είναι γνωστό, τα λαχανικά, όχι μόνο μας παρέχουν θρεπτικά συστατικά όπως πρωτεΐνες και βιταμίνες, αλλά περιέχουν και διάφορα χημικά συστατικά, τα οποία συμβάλλουν στην καλή υγεία. Μάλιστα τα πράσινα και κίτρινα λαχανικά θεωρούνται αντικαρκινικά. Πρέπει να τονισθεί πως μικροποσότητες (υπολείμματα) φυτοπροστατευτικών προϊόντων είναι δυνατόν να παραμείνουν και να ανιχνευθούν στα συγκομιζόμενα προϊόντα, ακόμα και αν χρησιμοποιηθούν σωστά. Με αποτέλεσμα η λήψη ακόμα και ελάχιστων ποσοτήτων να προκαλέσει πρόβλημα στη δημόσια υγεία και ιδιαίτερα στα παιδιά [13]. Ως «υπολείμματα» θεωρούνται «μία ή περισσότερες ουσίες παρούσες εντός ή επί των φυτών ή των προϊόντων φυτικής προέλευσης, των βρώσιμων προϊόντων ζωικής προέλευσης ή αλλού στο περιβάλλον, προερχόμενες από τη χρήση φυτοπροστατευτικού προϊόντος, περιλαμβανομένων των μεταβολιτών τους και των προϊόντων που προέρχονται από την αποικοδόμηση ή τις αντιδράσεις τους» [14].

Τα γεωργικά φάρμακα διακρίνονται από οξεία και χρόνια τοξικότητα. Κριτήριο οξείας τοξικότητας είναι η **Οξεία Δόση Αναφοράς (ARfD, Acute Reference Dose)**. Κριτήριο χρόνιας τοξικότητας είναι η **Ημερήσια Αποδεκτή Λήψη για τον άνθρωπο (ADI, Acceptable Daily intake for man)**. Εκφράζονται σε mg τοξικού/ kg ζώντος βάρους/ ημέρα [15].

Ουσίες που διακρίνονται από μεγάλη οξεία τοξικότητα, όταν υπάρχουν σε κάποιο εδώδιμο προϊόν σε υψηλή συγκέντρωση, μπορεί να προκαλέσουν έντονα και άμεσα ορατά συμπτώματα τοξικότητας στον καταναλωτή ή και το θάνατο.

Πέρα όμως από την οξεία τοξικότητα, τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων, απασχολούν τους καταναλωτές και τους αρμόδιους φορείς λόγω της χρόνιας τοξικότητάς τους, δηλαδή τις παρενέργειες στον ανθρώπινο οργανισμό από την κατανάλωση μικροποσοτήτων εφ' όρου ζωής με τη διατροφή. Η χρόνια έκθεση του

οργανισμού, σε υπολείμματα ορισμένων φυτοφαρμάκων, μπορεί να έχει επιπτώσεις στους ιστούς και τα όργανα (καρκινογένεση, να επηρεάζει την αναπαραγωγή ή να προκαλεί μεταλλάξεις στο γενετικό υλικό, όπως έδειξαν ειδικές μελέτες σε πειραματόζωα. Ο άνθρωπος σαν καταναλωτής είναι ο τελικός κρίκος στην τροφική αλυσίδα και υπολείμματα φυτοφαρμάκων από διάφορες πηγές μέσω διαφόρων οδών φθάνουν μέχρι αυτόν με τη διατροφή [13]. Υπολείμματα του οργανοχλωριωμένου εντομοκτόνου toxarhene ανιχνεύθηκαν από τις βορειοευρωπαϊκές χώρες, σε ψάρια που αλιεύθηκαν στη Βόρεια Θάλασσα, καθώς και στο μουρουνέλαιο. Το toxarhene, έχει πάψει προ πολλού να χρησιμοποιείται στην Ευρώπη. Χρησιμοποιείται όμως στη Νότιο Αμερική, στις εκτεταμένες φυτείες καφέ, κακάο και μπανάνας. Ως εκ τούτου, το φαινόμενο αποδίδεται στα θαλάσσια ρεύματα με τα οποία τα υπολείμματα παρασύρονται μέχρι την Ευρώπη [16].

Με την άνοδο του βιοτικού επιπέδου των ανθρώπων στις ανεπτυγμένες χώρες, έχουν αυξηθεί και οι απαιτήσεις των καταναλωτών για τρόφιμα υψηλής ποιότητας. Λόγω της ευαισθησίας του καταναλωτικού κοινού σε θέματα διατροφής και υγείας, στον όρο «ποιότητα και ασφάλεια των τροφίμων» έχει συμπεριληφθεί και η περιεκτικότητά τους σε ρυπάντες, με ιδιαίτερη έμφαση στα υπολείμματα των φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Η διατροφή αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή χρόνιας έκθεσης στα φυτοφάρμακα. Ο πολιτισμός μας πρέπει να αντιμετωπίσει με ολοκληρωμένο τρόπο τα προβλήματα που προκύπτουν στη γεωργία με την εξάπλωση νέων τεχνολογιών αντιμετώπισης των παρασίτων [17].

### **3.2 Ανώτατα Όρια Υπολειμμάτων (MRLs)**

Σημαντικό στοιχείο για κάθε φυτοπροστατευτική ουσία είναι ο καθορισμός του μέγιστου ορίου υπολειμμάτων που επιτρέπεται να υπάρχει μέσα ή πάνω σε ένα γεωργικό προϊόν. Το όριο αυτό καλείται Ανώτατο Αποδεκτό Όριο Υπολειμμάτων (Maximum Residue Limit – MRL). Ως **Ανώτατο Αποδεκτό Όριο Υπολειμμάτων** ορίζεται η μέγιστη συγκέντρωση υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών η οποία επιτρέπεται να παραμείνει σε ένα προϊόν φυτικής προέλευσης, ώστε η ποσότητα αυτή να έχει τις ελάχιστες τοξικές επιδράσεις τόσο στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον [15].

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι εκτιμήσεις του **W.H.O.(World Health Organization)** για την τοξικότητα των υπολειμμάτων, με βάση την **LD<sub>50</sub>** σε mg/kg [13].

**Πίνακας 8.** Κατηγορίες τοξικότητας φυτοφαρμάκων

<b>Κατηγορίες τοξικότητας</b>				
	<b>Υψηλή τοξικότητα</b>	<b>Μέτρια τοξικότητα</b>	<b>Χαμηλή τοξικότητα</b>	<b>Πολύ χαμηλή τοξικότητα</b>
Λήψη από το στόμα LD <sub>50</sub>	<50 mg/kg	50-500 mg/kg	500-5000 mg/kg	>5000 mg/kg
Με εισπνοή LD <sub>50</sub>	<0,2 mg/l	0,2-2 mg/l	2-20 mg/l	>20 mg/l
Λήψη από το δέρμα LD <sub>50</sub>	<200 mg/kg	200-2000 mg/kg	2000-5000 mg/kg	>5000 mg/kg
Επίδραση στα μάτια	Διάβρωση	Ερεθιστικό που διαρκεί 7 ημέρες	Ερεθισμός επιστρεπτός σε 7 ημέρες	Μη ερεθιστικό
Επίδραση στο δέρμα	Διάβρωση	Σοβαρός ερεθισμός που διαρκεί 72 ώρες	Μέτρια ερεθιστικό που διαρκεί 72 ώρες	Ελαφρώς ερεθιστικό για 72 ώρες

Η μεγάλη χρόνια τοξικότητα των σύγχρονων οργανικών εντομοκτόνων δημιουργεί κινδύνους που πολλές φορές δεν μπορεί κανείς να υποψιαστεί, για ουσίες μάλιστα με μικρή οξεία τοξικότητα. Εξ αιτίας ακριβώς αυτής της μεγάλης χρόνιας τοξικότητας, στη γενική της μορφή, δημιουργείται ένα ειδικό πρόβλημα δημόσιας υγείας, ιδιαίτερης σημασίας εξ αιτίας της εκτάσεως που μπορεί να πάρει. Το πρόβλημα της χρόνιας τοξικότητας στους ανύποπτους καταναλωτές γεωργικών προϊόντων (κυρίως φρούτων και λαχανικών) μολυσμένων με φυτοφαρμακευτικά υπολείμματα είναι πρόβλημα που οι παραγωγοί, που χρησιμοποιούν τα εντομοκτόνα για καταπολεμήσεις, σπάνια μπορούν να το συλλάβουν σε όλη του τη σοβαρότητα.

Καταρχήν το μέγεθος της μόλυνσεως της παραγωγής με φυτοφάρμακα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, που οι κυριότεροι είναι: η πτητικότητα, η υπολειμματική ικανότητα και η φυτοφαρμακευτική μορφή του εντομοκτόνου που χρησιμοποιείται, οι κλιματολογικές συνθήκες, η χρησιμοποίηση ή όχι στα ψεκαστικά υγρά προσκολλητικών ουσιών, ο αριθμός των καταπολεμήσεων, ο χρόνος που

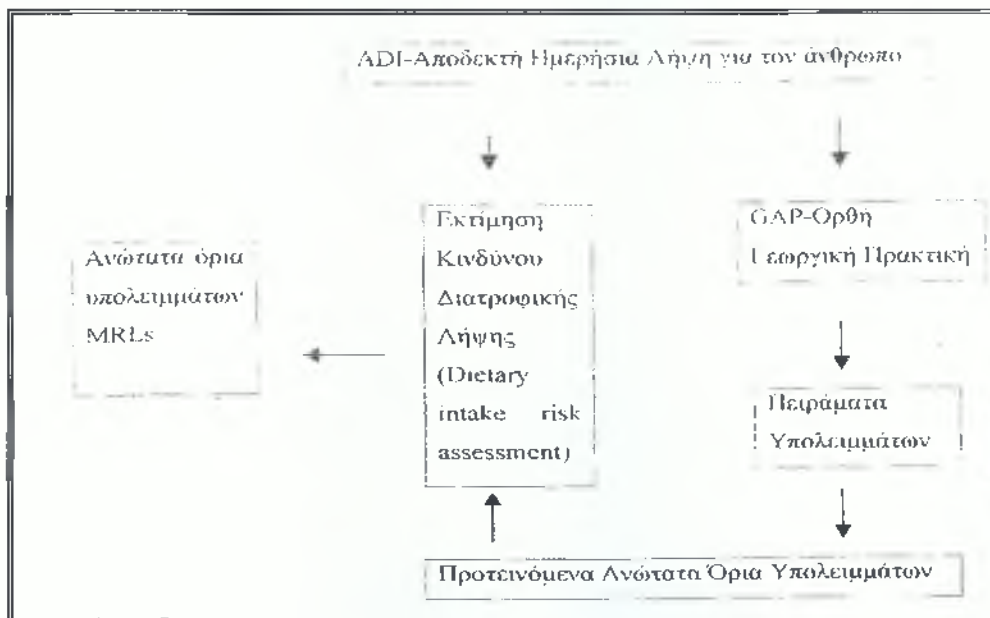
μεσολαβεί μεταξύ της τελευταίας καταπολέμησης και της συγκομιδής, η συγκέντρωση της δραστικής ουσίας του εντομοκτόνου στις σκόνες ή στα ψεκαστικά υγρά και το είδος της καλλιέργειας [14].

Η **βιοσυσώρευση**. Όταν μια ουσία δε διασπάται εύκολα και γρήγορα, παραμένει διαθέσιμη στο περιβάλλον. Με τη βοήθεια της τροφής μεταφέρεται σε όλη την τροφική αλυσίδα και συσσωρεύεται αδιάσπαστη σε διάφορα όργανα ενός οργανισμού σε συγκέντρωση εκατοντάδες φορές μεγαλύτερη από την αρχική της συγκέντρωση με την οποία ο παραγωγός την εφάρμοσε στον αγρό. Η συγκέντρωση αυτή γίνεται μοιραία, παρόλο που η αρχική της συγκέντρωση ήταν ακίνδυνη. Τέτοιου είδους βιο-συσώρευση ή βιο-μεγέθυνση παρουσίασαν στο παρελθόν μερικά οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα τα οποία και αποσύρθηκαν από την αγορά [14].

Τα MRLs για τα εγκεκριμένα για χρήση φυτοπροστατευτικά προϊόντα, καθορίζονται, σύμφωνα με την κοινοτική διαδικασία, βάσει πειραματικών δεδομένων από εφαρμογή κάθε ουσίας σύμφωνα με την Ορθή Γεωργική Πρακτική [15].

Η διαδικασία καθορισμού των κοινοτικών MRLs φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

**Σχήμα 4.** Διαδικασία καθορισμού των κοινοτικών ανωτάτων ορίων υπολειμμάτων MRLs.



Τα MRLs των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα διάφορα οπωροκηπευτικά καθορίζονται για κάθε κράτος ξεχωριστά, ανάλογα με τις ιδιαίτερες συνθήκες που επικρατούν. Τα διάφορα MRLs που ισχύουν σε κάθε κράτος για την ίδια δραστική

ουσία και το ίδιο προϊόν, δημιουργούν προβλήματα στο εμπόριο και τη διακίνηση των γεωργικών προϊόντων μεταξύ των κρατών. Έτσι, σε μια προσπάθεια διεθνούς εναρμόνισης των MRLs ιδρύθηκε το 1962, από τον **Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας** (Food and Agriculture Organization, FAO) και την **Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας** (World Health Organization, WHO) των Ηνωμένων Εθνών στα πλαίσια της **Επιτροπής του Κώδικα Τροφίμων** (Codex Alimentarius Commission, CAC), η **Επιτροπή Υπολειμμάτων Γεωργικών Φαρμάκων** (Codex Committee on Pesticide Residues, CCPR). Σκοπός της είναι ο καθορισμός παγκόσμια αποδεκτών MRLs, στα πλαίσια και του Παγκόσμιου Οργανισμού Εμπορίου (ΠΟΕ) [15].

Για τον καθορισμό των MRLs λαμβάνονται υπόψη η Ημερήσια Αποδεκτή Λήψη κάθε φυτοπροστατευτικού προϊόντος για τον άνθρωπο, το μέσο σωματικό βάρος του ανθρώπου, η ποσότητα του προϊόντος που καταναλώνεται καθημερινά ανά κάτοικο και το ποσοστό συμμετοχής του προϊόντος στο καθημερινό διαιτολόγιο των ανθρώπων του συγκεκριμένου κράτους. Το MRL εκφράζεται σε mg δραστικής ουσίας ανά kg γεωργικού προϊόντος.

Για δραστικές ουσίες οι οποίες δεν είναι εγκεκριμένες για κάποια καλλιέργεια σε κανένα κράτος, η παρουσία υπολειμμάτων πρέπει να είναι μηδενική. Επειδή όμως η έννοια του μηδενός δεν είναι αποδεκτή από πλευράς αναλυτικών δυνατοτήτων των χρησιμοποιούμενων τεχνικών, στις περιπτώσεις αυτές ορίζεται ως MRL το **όριο ποσοτικοποίησης** (Limit of Determination, LOD). Το LOD είναι η ελάχιστη συγκέντρωση που προσδιορίζεται με τις χρησιμοποιούμενες μεθόδους [15].

### **3.3 Αναλύσεις δειγμάτων για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων στη χώρα μας και την Ευρωπαϊκή ένωση**

Υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών, λόγω της χρήσης τους στην γεωργία, ανιχνεύονται σε όλες τις χώρες, σε φυτικά προϊόντα, νερά, έδαφος και αέρα. Οι μελέτες για την καταγραφή της υφιστάμενης κατάστασης αυξάνονται συνεχώς. Βέβαια η παρακολούθηση όλων των δραστικών ουσιών των περίπου επτακοσίων φυτοπροστατευτικών προϊόντων είναι ανέφικτη. Για το λόγο αυτό η επιλογή των προς μελέτη ουσιών στηρίζεται σε παράγοντες όπως η χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, η συμπεριφορά τους στο περιβάλλον, οι αναλυτικές δυνατότητες του εργαστηρίου κ.ά.

Οι αναλύσεις που γίνονται στη χώρα μας με σκοπό την ανίχνευση και τον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών σε δείγματα τροφίμων αφορούν σε [15]:

1. Ελέγχους που πραγματοποιούν Κρατικά Εργαστήρια, κυρίως βάσει υποχρεώσεων της χώρας έναντι της Ευρωπαϊκής Ένωσης.
2. Αναλύσεις ιδιωτικών εργαστηρίων για χορήγηση πιστοποιητικών.
3. Ερευνητικές εργασίες που πραγματοποιούν ως επί το πλείστον τα Α.Ε.Ι και Τ.Ε.Ι, καθώς και τα Ερευνητικά Ινστιτούτα.

Από τους ελέγχους που πραγματοποιούν τα Κρατικά Εργαστήρια προκύπτει ότι στο 60% περίπου των δειγμάτων δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών. Πρέπει βέβαια να τονιστεί πως αυτό δεν σημαίνει ότι όλα τα αναλυθέντα δείγματα δεν περιέχουν υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών, αφού δεν είναι δυνατή η ανάλυση σε όλο το εύρος των εκατοντάδων δραστικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στη φυτοπροστασία, αλλά περιορίζεται σε έναν μικρότερο αριθμό. Ο αριθμός των αναζητούμενων φυτοπροστατευτικών ουσιών για την Ελλάδα φτάνει τις 93 και υπολείπεται του μέσου όρου των 15 κρατών μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης που κυμαίνεται από 70 (Γερμανία) έως 281 (Ολλανδία) με μέσο όρο 126.

Σε ένα ποσοστό 30% περίπου των δειγμάτων ανιχνεύθηκαν υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών αλλά σε συγκεντρώσεις που βρίσκονται εντός των επιτρεπτών ορίων, μικρότερες δηλαδή ή ίσες των MRLs. Το ποσοστό αυτό είναι μικρότερο του αντίστοιχου μέσου όρου των 15 μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης που είναι 36% και κυμαίνεται από 21% (Ιταλία) έως 51% (Γαλλία).

Τέλος σε ένα ποσοστό 3,8% περίπου των δειγμάτων ανιχνεύθηκαν υπολείμματα σε συγκέντρωση ανώτερη των μέγιστων επιτρεπτών ορίων. Ο αντίστοιχος μέσος όρος των 15 κρατών της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι 3,4% με διακύμανση από 0,9% (Βρετανία) έως 9,6% (Βέλγιο) [15].

**Πίνακας 9.** Ακολουθεί κατάλογος προϊόντων που αναφέρεται στα τμήματα των προϊόντων, στα οποία εφαρμόζονται οι ανώτατες περιεκτικότητες καταλοίπων κατά την Ε.Ε [15].

**1. Καρποί νωποί, αποξηραμένη ή άψητοι, συντηρούμενη με ψύξη, χωρίς προσθήκη ζάχαρης**

<b>Ομάδες προϊόντων</b>	<b>Περιλαμβάνονται τα ακόλουθα προϊόντα</b>	<b>Τμήμα του προϊόντος στο οποίο εφαρμόζονται οι ανώτατες περιεκτικότητες καταλοίπων</b>
<b>Εσπεριδοειδή</b>	Grapfruit Λεμόνια Μανταρίνια (συμπεριλαμβάνονται οι κλημεντίνες και τα παρόμοια υβρίδια) Πορτοκάλια Φράπες	Ολόκληρο το προϊόν
<b>Είδη καρυδιών (με ή χωρίς κέλυφος)</b>	Αμύγδαλα Καρύδια Κάστανα Φουντούκια Κουκουνάρια Φιστίκια	Ολόκληρο το προϊόν μετά την αφαίρεση του κελύφους
<b>Μηλοειδή</b>	Μήλα Αχλάδια Κυδώνια	Ολόκληρο το προϊόν μετά την αφαίρεση του μίσχου
<b>Πυρηνόκαρπα</b>	Βερίκοκα Κεράσια Ροδάκινα (συμπεριλαμβάνονται τα νεκταρίνια και παρόμοια υβρίδια) Δαμάσκηνα	Ολόκληρο το προϊόν μετά την αφαίρεση του μίσχου
<b>Μικροί καρποί και καρποί χωρίς πυρήνα</b>	α) Επιτραπέζια και οινοποιήσιμα σταφύλια β) Φράουλες εκτός από τις αγριοφράουλες γ) Καρποί βάτων: μούρα βατόμουρα δ) Φραγκοστάφυλα	Ολόκληρο το προϊόν μετά την αφαίρεση του κάλυκα (σέπαλων) και του μίσχου (εάν υπάρχει) και, στην περίπτωση των φραγκοστάφυλων, με το μίσχο
<b>Διάφορα φρούτα</b>	Αβοκάντο Μπανάνες Χουρμάδες Σύκα Ακτινίδια Κουμκουάτ Ανανάδες Ρόδια	Ολόκληρος ο καρπός μετά την αφαίρεση του μίσχου (εάν υπάρχει) και στην περίπτωση του ανανά, μετά την αφαίρεση της κορυφής
<b>2. Λαχανικά, νωπά ή άβραστα, κατεψυγμένα ή αποξηραμένα</b>		

Ομάδες προϊόντων	Περιλαμβάνονται τα ακόλουθα προϊόντα	Τμήμα του προϊόντος στο οποίο εφαρμόζονται οι ανώτατες περιεκτικότητες καταλοίπων
<b>Ριζοματώδη και κονδυλώδη λαχανικά</b>	Κοκκινογούλια Καρότα Ραπάνια Ρίζες μαϊντανού Γλυκοπατάτες Κόνδυλοι ηλίανθου	Ολόκληρο το προϊόν με τα την αφαίρεση των κορυφών και του χώματος που προσκολλάται (αν υπάρχει) (το χόμα αφαιρείται ξεπλένοντας με καθαρό νερό ή βουρτσίζοντας ελαφρά το ξερό προϊόν)
<b>Βολβώδη λαχανικά</b>	Σκόρδα Κρεμμύδια Φρέσκα κρεμμύδια	Κρεμμύδια (ξερά), σκόρδα (ξερά): ολόκληρο το προϊόν μετά την αφαίρεση του φλοιού που αποκολλάται εύκολα και του χώματος (εάν υπάρχει).
<b>Καρποφόρα λαχανικά</b>	α) Σολανώδη Ντομάτες Πιπεριές Μελιτζάνες β) Κολοκυθοειδή με βρώσιμο φλοιό Αγγούρια Κολοκυθάκια Αγγουράκια γ) Κολοκυθοειδή με μη βρώσιμο φλοιό Πεπόνια Κολοκύθες Καρπούζια δ) Γλυκό καλαμπόκι	Ολόκληρο το προϊόν μετά την αφαίρεση του μίσχου. Σπόροι ή σπάδικες αραβοσίτου, ξεφλουδισμένοι
<b>Κράμβες</b>	α) Ανθοκράμβες Μπρόκολα Κουνουπίδια β) Κεφαλωτές κράμβες Λάχανα Βρυξελλών Κεφαλωτό Λάχανο γ) Φυλλώδεις κράμβες Κινέζικα λάχανα	Ολόκληρο το προϊόν με τα την αφαίρεση των κορυφών και του χώματος που προσκολλάται (αν υπάρχει) καθώς και την αφαίρεση των μαραμένων φύλλων (το χόμα αφαιρείται ξεπλένοντας με καθαρό νερό ή βουρτσίζοντας ελαφρά το ξερό προϊόν).
<b>Φυλλώδη λαχανικά και φυλλώδη αρωματικά</b>	α) Μαρούλια και παρόμοια Κάρδαμο	



	Μαρούλι β) Σπανάκι και παρόμοια τεύτλα με βρώσιμα φύλλα γ) Ραδίκι δ) Φυλλώδη αρωματικά Φραγκομαϊντανός Σχοινόπρασο Μαϊντανός	Ολόκληρο το προϊόν μετά την αφαίρεση των μαραμένων εξωτερικών φύλλων, της ρίζας και του χώματος
<b>Ψυχανθή (Νωπά)</b>	Φασόλια Μπιζέλια	Ολόκληρο το προϊόν μετά την αφαίρεση του περικαρπίου ή με το περικάρπιο εφόσον προορίζεται να καταναλωθεί ως έχει.
<b>Λαχανικά με στέλεχος</b>	Σπαράγγια Άγριες αγκινάρες Σέλινια Μάραθο Αγκινάρες Πράσα	Ολόκληρο το προϊόν μετά την αφαίρεση του μαραμένου ιστού και του χώματος. Πράσα και μάραθος: ολόκληρο το προϊόν μετά την αφαίρεση των ριζών και του χώματος
<b>Είδη μανιταριών</b>	Μανιτάρια Άγρια μανιτάρια	Ολόκληρο το προϊόν μετά την αφαίρεση του χώματος
<b>3. Όσπρια</b>	Φασόλια Φακές Μπιζέλια	Ολόκληρο το προϊόν
<b>4. Ελαιούχοι σπόροι</b>	Λιναρόσπορος Αραχίδα Σπέρματα παπαρούνας Σπέρματα σησαμιού Σπέρματα ηλιανθου Σπέρματα ελαιοκράμβης Σπόροι σόγιας	Ολόκληρος ο σπόρος ή ο πυρήνας μετά την αφαίρεση του κελύφους ή του φλοιού
<b>5. Τσάι ( φύλλα και μίσχοι αποξηραμένοι, που έχουν υποστεί ζύμωση ή όχι, φυτών του γένους <i>Camelia sinensis</i>)</b>		Ολόκληρο το προϊόν
<b>6. Γεώμηλα</b>	Πρώιμα και όψιμα γεώμηλα	Ολόκληρο το προϊόν μετά την αφαίρεση του χώματος (το χώμα αφαιρείται ξεπλένοντας με καθαρό νερό ή βουρτσίζοντας ελαφρά το ξερό προϊόν).

### 3.4 Νομοθεσία για τον καθορισμό των Ανώτατων Ορίων Υπολειμμάτων (ΑΟΥ)

Η Ευρωπαϊκή ένωση από την ίδρυση της έχει προχωρήσει στην έκδοση διαφόρων νομοθετικών μέτρων με *οδηγίες, αποφάσεις και κανονισμούς*, για την διασφάλιση της τήρησης των ανωτάτων επιπέδων καταλοίπων φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα. Τα μέτρα αυτά έχουν να κάνουν με τις υποχρεώσεις που πρέπει να τηρήσουν από κοινού τα κράτη μέλη σε διάφορα προγράμματα που αφορούν τον καθορισμό των ΑΟΥ με στόχο την προστασία του καταναλωτή και την ασφαλή εμπορία τροφίμων [15].

Για τον καθορισμό των Ανώτατων Ορίων Υπολειμμάτων στα γεωργικά προϊόντα, τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα αποτελούν αντικείμενο διαφόρων προγραμμάτων ελέγχου πριν και μετά την προσωρινή έγκριση από τις αρμόδιες αρχές με σκοπό την αποφυγή κινδύνων για την υγεία των καταναλωτών και την μη ρύπανση γενικά του περιβάλλοντος.

Οι κυριότερες απαιτήσεις για να καθοριστούν τα επίπεδα υπολειμμάτων είναι οι εξής [14]:

- Μελέτη υπολειμμάτων κατά τις μεταποιήσεις των γεωργικών προϊόντων
- Η παρακολούθηση και μελέτη μεταβολισμού στα φυτά
- Η παρακολούθηση και μελέτη μεταβολισμού στα ζώα
- Επίδραση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα ζώα, όταν αυτά τρέφονται με τροφές που περιέχουν υπολείμματα.
- Πειράματα υπολειμμάτων σε διαφορετικά έτη
- Πειράματα θερμοκηπίου
- Πειράματα υπολειμμάτων μετά την συγκομιδή
- Σύγκριση υπολειμμάτων από διάφορες περιοχές ή χώρες
- Έλεγχος υπολειμμάτων από δείγματα γεωργικών προϊόντων στο εμπόριο

Έχουν προσδιοριστεί από το Συμβούλιο της Επιτροπής (Commission) της Ευρωπαϊκής Ένωσης ορισμένα επίπεδα αναφοράς για κάθε κατάλοιπο φυτοφαρμάκων κατά τον καθορισμό των ΜΕΚ (Μέγιστα Επίπεδα Καταλοίπων), οι οποίες οδηγίες χρονολογούνται από το 1976 όπως φαίνεται στον **Πίνακα 10** [15]. Το Συμβούλιο της Επιτροπής (Commission) της Ε.Ε κυκλοφόρησε νέες προτάσεις με θέμα «Η Λευκή Βίβλος για την ασφάλεια των τροφίμων». Αναφέρεται στη σύσταση της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την ίδρυση και λειτουργία μιας νέας ανεξάρτητης

Ευρωπαϊκής Υπηρεσίας Τροφίμων η οποία θα είναι κυρίως υπεύθυνη για την αξιολόγηση των κινδύνων αλλά και για την ενημέρωση σχετικά με θέματα που αφορούν την ασφάλεια των τροφίμων. Η Ελλάδα υιοθετεί μέχρι τώρα τα όρια που έχουν καθιερωθεί από την ΕΕ [15].

**Πίνακας 10.** Τάξεις γεωργικών προϊόντων και οι οδηγίες της Ε.Ε για τα ΜΟΥ.

Τάξεις γεωργικών προϊόντων και οι οδηγίες της Ε.Ε για τα ΜΟΥ				
Επιλεγμένα φρούτα & λαχανικά	Σιτηρά	Προϊόντα ζωικής προέλευσης	Όλα τα φρούτα & λαχανικά	Τσάι
76/895/EEC	86/362/EEC	86/363/EEC	90/642/EEC	90/642/EEC
Οι ανάλογες οδηγίες τροποποιούνται συνεχώς από τις παρακάτω έκαστες Οδηγίες				
81/36, 82/528,	88/298, 93/57,	93/57, 94/29,	93/58, 96/32,	93/58, 96/32,
88/298, 89/186	94/29, 95/39,	95/39, 96/33,	95/38, 94/30,	95/38, 94/30,
93/58, 96/32	96/33, 98/82,	98/82, 99/71,	95/61, 98/82,	99/71, 95/61,
	99/71, 00/24,	00/24, 00/81	99/71, 00/24,	98/82, 00/24,
	00/48, 00/81,	00/82	00/48, 00/81,	00/48, 00/81,
	00/82, 01/54,		00/82, 01/35,	00/82, 01/35,
	01/39, 01/48		01/39, 01/48	01/39, 01/48

**Πίνακας 11.** Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι κυριότερες οργανοχλωριωμένες ουσίες, η χρήση των οποίων είναι εγκεκριμένη από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Στον πίνακα αυτό περιέχονται και τα MRLs κάθε φυτοπροστατευτικής ουσίας [15,17].

Δραστική ουσία	M.R.Ls (mg/kg)	
	Ε.Ε	Ελλάδα
<b>Aldrin</b>	0,01	0,01
<b>Chlordane</b>	0,01-0,02	0,01-0,02
<b>Dicofol</b>	2,00	2,00
<b>Dieldrin</b>	0,01	0,01
<b>DDT</b>	0,05 (με εξαίρεση το τσάι 0,02)	0,05 (με εξαίρεση το τσάι 0,02)
<b>Endosulfan</b>	0,02-0,50 (με εξαίρεση το τσάι 3,00)	0,02-0,50(με εξαίρεση το τσάι 3,00)
<b><math>\alpha</math>-endosulfan</b>	0,1	0,1

<b>β-endosulfan endosulfan sulfate</b>	0,05 0,5	0,05 0,5
<b>Endrin</b>	0,02-0,01	0,02-0,01
<b>Heptachlor</b>	0,01 (με εξαίρεση το τσάι και το λυκίσκο 0,02)	0,01 (με εξαίρεση το τσάι και το λυκίσκο 0,02)
<b>Hexachlobenzene</b>	0,02	0,02
<b>Lindane</b>	2,0	2,0
<b>Metboxychlor</b>	0,01	0,01
<b>Tecnazene</b>	0,02	0,02
<b>Toxaphene</b>	0,01	0,01
<b>Quintozene</b>	0,01	0,01

Οι οργανοχλωριωμένες ουσίες που βρίσκονται ακόμα και σήμερα κατάλοιπα αυτών είναι το Endosulfan και το Lindane. Στον παρακάτω πίνακα περιέχονται τα MRLs γεωργικών προϊόντων που περιέχουν τις φυτοπροστατευτικές ουσίες Endosulfan και Lindane.

**Πίνακας 12.** Στον πίνακα περιέχονται τα MRLs σε διάφορα γεωργικά προϊόντα των φυτοπροστατευτικών ουσιών Endosulfan και Lindane [17].

<b>Γεωργικά προϊόντα</b>	<b>M.R.Ls (mg/kg)</b>	
	<b>Endosulfan</b>	<b>Lindane</b>
<b>Εσπεριδοειδή</b>	0,5	1
<b>Μήλα</b>	0,3	1
<b>Κεράσια</b>	0,05	0,5
<b>Βερίκοκα</b>	0,05	0,5
<b>Ροδάκινα</b>	0,5	0,5

<b>Φράουλα</b>	0,05	1
<b>Επ. Σταφύλια</b>	0,5	0,5
<b>Οιν. Σταφύλια</b>	0,5	0,5
<b>Δαμάσκηνα</b>	0,5	0,5
<b>Ελιές</b>	0,05	1
<b>Τομάτα</b>	0,5	0,5
<b>Αγγούρι</b>	0,05	1
<b>Πεπόνι</b>	0,3	1
<b>Καρπούζι</b>	0,3	1
<b>Τσάι</b>	3,00	0,1
<b>Μπιζέλι</b>	0,05	0,5
<b>Μαρούλι</b>	0,05	2
<b>Μπρόκολο</b>	0,05	2
<b>Σκόρδο</b>	0,2	0,2
<b>Κρεμμύδι</b>	0,2	0,2
<b>Λυκίσκος</b>	0,05	0,2

### **3.5 Αποδεκτή ημερήσια λήψη από τον άνθρωπο (ADI, Acceptable Daily Intake for Man)**

Οι τιμές ADI που λαμβάνονται καταρχήν υπόψη στην Ευρωπαϊκή Ένωση είναι κυρίως οι τιμές που καθορίστηκαν από την Μικτή Ομάδα Εμπειρογνομόνων (JMPR) των FAO/WHO. Συμπληρωματικά εξετάζονται και οι τιμές που έχουν καθορίσει οι χώρες σε εθνικό επίπεδο. Σε περιπτώσεις που το JMPR δεν έχει καθορίσει ADI, είτε λόγω ελλείψεως επαρκών τοξικολογικών στοιχείων, είτε διότι πρόκειται για νέες ουσίες που δεν έχουν ακόμη περιληφθεί στις υπό μελέτη ενώσεις, ή και όταν

υπάρχουν διαφωνίες μεταξύ των εκτιμήσεων (κυρίως για ουσίες που η τοξικολογική εκτίμησή τους από το JMPR έγινε αρκετά χρόνια πριν, με βάση τις τότε ισχύουσες απαιτήσεις και προδιαγραφές), ζητείται σχετική γνωμοδότηση της Επιστημονικής Επιτροπής Φυτοφαρμάκων της ΕΟΚ [15].

### 3.6 Έννοια του ορίου αναλυτικού προσδιορισμού (LOD, Limit of Determination)

Για καλλιέργειες στις οποίες γεωργικά φάρμακα δεν έχουν έγκριση για διάφορους λόγους, ως MRL καθορίζεται το όριο του αναλυτικού προσδιορισμού. Στην αναλυτική χημεία ως όριο προσδιορισμού (limit of determination ή limit of quantitation) είναι το όριο πάνω από το οποίο μπορεί να επιτευχθεί ποσοτική μέτρηση με ικανοποιητικό βαθμό αξιοπιστίας. Η American Chemical Society (ACS) συνιστά ως όριο προσδιορισμού να θεωρείται η μέση τιμή των μετρήσεων που έδωσε ένα «τυφλό» δείγμα συν το δεκαπλάσιο της τυπικής απόκλισης των επαναλαμβανόμενων μετρήσεών του. Ως τυφλό δείγμα θεωρείται το δείγμα που είναι γνωστό ότι δεν περιέχει τη συγκεκριμένη ουσία (μάρτυρας), ή σε περίπτωση αδυναμίας εξεύρεσης τέτοιων δειγμάτων το εκχύλισμα που παραλαμβάνεται εφαρμόζοντας την πλήρη μέθοδο με χρήση όλων των αντιδραστηρίων και όλων των φάσεων ανάλυσης, χωρίς όμως πραγματικό δείγμα [15].

Στις καλλιέργειες που υπάρχει έγκριση αλλά δεν υπάρχουν επαρκή πειραματικά δεδομένα που να επιτρέπουν τον καθορισμό ορθολογιστικού κοινοτικού ορίου υπολειμμάτων το όριο μένει κενό και δίνεται προθεσμία 4 ετών για την παραγωγή στοιχείων. Στην περίπτωση που μετά το πέρας της δοθείσας προθεσμίας τα στοιχεία αυτά δεν έχουν παραχθεί, τότε ορίζεται ως MRL το όριο αναλυτικού προσδιορισμού. Επίσης η τιμή του ορίου αναλυτικού προσδιορισμού ορίζεται ως MRL στις περιπτώσεις που με την εγκεκριμένη χρήση δεν καταλείπονται ανιχνεύσιμα υπολείμματα στα εδάδιμα προϊόντα. Επομένως οι πολύ χαμηλές αυτές τιμές δεν υπονοούν πάντα τοξικολογικά προβλήματα. Μόνο στις περιπτώσεις που το ADI κάποιας ουσίας ή των μεταβολιτών της είναι πολύ χαμηλή, το όριο αναλυτικού προσδιορισμού ως ανώτατη επιτρεπτή περιεκτικότητα συνδέεται με την τοξικότητα της ουσίας και αποτελεί έμμεση σύσταση για απαγόρευση της χρήσης της [15].

### 3.7 Εθνικά διαιτολόγια

Όπως προκύπτουν από τα ανωτέρω, απαραίτητο στοιχείο για τις μελέτες διατροφικής λήψης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων, είναι η κατανάλωση των διαφόρων γεωργικών προϊόντων, για τα οποία έχουν καθορισθεί MRLs. Οι περισσότερο αναπτυγμένες χώρες διαθέτουν τέτοια στοιχεία από ειδικές έρευνες που εκπονούν αρμόδιοι Εθνικοί φορείς: Στην Ολλανδία π.χ. τα στοιχεία κατανάλωσης τροφίμων συλλέγονται, υφίστανται επεξεργασία και δημοσιεύονται από το Γεωργικό Οικονομικό Ινστιτούτο. Στη Γερμανία τέτοιες έρευνες διεξάγονται από το Deutsche Gesellschaft für Ernährung που εκδίδει σχετικό άρθρο. Στην Ιταλία αρμόδια είναι η στατική υπηρεσία. Αντίθετα, άλλες χώρες της ΕΟΚ, όπως η Ελλάδα, δεν διαθέτουν στοιχεία για την κατανάλωση των διαφόρων τροφίμων, που να προέρχονται από ειδικές μελέτες πάνω στο εθνικό διαιτολόγιο. Οι χώρες αυτές χρησιμοποιούν για τον υπολογισμό της διατροφικής λήψης υπολειμμάτων κατά την επεξεργασία των κοινοτικών MRLs τα στοιχεία του FAO, ο οποίος έχει κάνει σχετικές μελέτες κατανάλωσης για τις χώρες-μέλη του. Τα στοιχεία αυτά αφορούν την μέση ημερήσια κατανάλωση των βασικότερων γεωργικών προϊόντων κατ' άτομο [4,15].

Ένα άλλο στοιχείο που διαφοροποιεί τους υπολογισμούς από χώρα σε χώρα, πέρα από τις διατροφικές συνήθειες και το βαθμό εκλεπτυσμού των δεδομένων κατανάλωσης τροφίμων, είναι το είδος του καταναλωτή που λαμβάνεται ως εξής: ενώ το σύστημα του FAO λαμβάνει υπόψη τον μέσο καταναλωτή, το Γερμανικό και Αγγλικό σύστημα, που θεωρούνται ότι οδηγούν στους ασφαλέστερους υπολογισμούς, έχουν δικές τους ιδιαιτερότητες [15]:

➤ Το Γερμανικό σύστημα βασίζεται στο διαιτολόγιο της χειρίστης περίπτωσης (worst case diet). Σαν τέτοια θεωρείται η μέση ημερήσια κατανάλωση τροφίμων ενός κοριτσιού 4-6 ετών, με ελάχιστο σωματικό βάρος 13,5kg. Ο λόγος για την επιλογή αυτή είναι ότι στην περίπτωση αυτή η αναλογία ποσότητας τροφής προς σωματικό βάρος είναι μεγαλύτερη από ότι σε έναν ενήλικα.

➤ Το Αγγλικό σύστημα χρησιμοποιεί επίσης μία προσέγγιση χειρίστης περίπτωσης, αλλά σαν σημείο αναφοράς έχει μια στατική παράμετρο (97,5% εκατοστιαία αναλογία κατανάλωσης) που δίνει εξαιρετικά υψηλές τιμές κατανάλωσης (για μεγαλύτερη προστασία του καταναλωτή). Οι τιμές αυτές

προκύπτουν πολλαπλασιάζοντας επί 3 την κατανάλωση του μέσου καταναλωτή και προβαίνοντας σε κατάλληλη στατιστική επεξεργασία.

Η ΕΟΚ ζήτησε στοιχεία κατανάλωσης από τα κράτη –μέλη, ώστε να καταστεί δυνατός ο καθορισμός ενός τυπικού Ευρωπαϊκού διαιτολογίου. Τα διαθέσιμα όμως στοιχεία δεν είναι αρκετά για να επιτρέψουν να φτιαχτεί ένα λογικό και αντιπροσωπευτικό διαιτολόγιο, που να επιτρέπει την εκτίμηση της διατροφικής λήψης υπολειμμάτων σε κοινοτικό επίπεδο. Έτσι, τα προτεινόμενα κοινοτικά MRLs που βρίσκονται στο στάδιο της επεξεργασίας, εξακολουθούν να κρίνονται από κάθε χώρα με βάση τα εθνικά συστήματα [15].

### 3.8 Κατάσταση στην Ελλάδα

Πριν από την ένταξή μας στις Ευρωπαϊκές Κοινότητες, δεν είχαν καθορισθεί εθνικά ανώτατα όρια υπολειμμάτων, αλλά για τους ελέγχους που γίνονταν λαμβάνονταν ως σημείο αναφοράς τα όρια που προτείνονταν από τον Κώδικα Τροφίμων των FAO/WHO. Με την ένταξή μας στην ΕΟΚ έγιναν αποδεκτά και από μας τα ισχύοντα κοινοτικά όρια και περιελήφθησαν στην εθνική νομοθεσία. Οι έλεγχοι γίνονταν και εξακολουθούν να γίνονται σε περιορισμένη κλίμακα λόγω αντικειμενικών δυσκολιών. Οι έλεγχοι για υπολείμματα εμπίπτουν στην κατηγορία των δαπανηρότερων αναλύσεων με απαιτητικό εξοπλισμό, αναλώσιμα υλικά και εξειδικευμένο προσωπικό. Σύμφωνα με τον πρωτοπόρο σε θέματα υπολειμμάτων ερευνητή F. Günther *«η ανίχνευση και ο προσδιορισμός υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων είναι μία τέχνη και όχι μία απλή επιστήμη, ώστε να την εμπιστευθούμε σε μη ειδικά εκπαιδευμένο και άπειρο προσωπικό»* [15].

Έρευνα σε ευρεία έκταση έγινε στο ελαιόλαδο, που αποτελεί βασικό συστατικό του εθνικού διαιτολογίου, είναι εξαγωγίμο προϊόν και σημαντικό στοιχείο της γεωργικής οικονομίας. Έγινε προσδιορισμός υπολειμμάτων οργανοχλωριωμένων και οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων που χρησιμοποιούνται στην καταπολέμηση του δάκου της ελιάς σε δείγματα ελαιόλαδου που προέρχονταν από όλες τις ελαιοκομικές περιοχές της Ελλάδας. Συνολικά αναλύθηκαν 630 δείγματα κατά έτη 1989-1990 και 1990-1991. Η δειγματοληψία της δεύτερης περιόδου της έρευνας ήταν του τύπου surveillance sampling (επίβλεψη δειγματοληψίας), κατευθύνθηκε δηλαδή σκόπιμα σε περιοχές όπου τα αποτελέσματα του πρώτου έτους έδωσαν μεγαλύτερο ποσοστό



δειγμάτων με ανιχνεύσιμα υπολείμματα. Κατά το πρώτο και δεύτερο έτος το 50% και 21% των δειγμάτων αντίστοιχα περιείχαν μη ανιχνεύσιμα υπολείμματα οργανοχλωριωμένων και οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων. Το 4% των δειγμάτων περιείχαν υπολείμματα endosulfan (οργανοχλωριωμένα) και το 2% περιείχαν υπολείμματα fenthion σε συγκεντρώσεις που υπερέβαιναν το όριο του Κώδικα τροφίμων των FAO/WHO. Τα δείγματα αυτά, όπως έδειξαν σχετικές έρευνες του ιστορικού τους, προέρχονταν από ελαιώνες στους οποίους οι παραγωγοί έκαναν επεμβάσεις χωρίς να τηρήσουν τις οδηγίες χρήσεως των εντομοκτόνων (δόση εφαρμογής, χρόνο που πρέπει να διαρρεύσει μεταξύ ψεκασμού και συγκομιδής) ή από δολωματικούς ψεκασμούς από εδάφους όπου δεν τηρήθηκαν οι οδηγίες σχετικά με τον όγκο του ψεκαστικού διαλύματος ανά στρέμμα. Η μέση συγκέντρωση για δύο έτη της έρευνας προσδιορίστηκε στο 0,236 mg/kg. Σύμφωνα με τα στοιχεία του Υπουργείου Γεωργίας υπολογίζεται ότι η μέση ετήσια κατανάλωση ελαιόλαδου στη χώρα μας είναι της τάξεως των 20kg κατ' άτομο. Άρα, η υπολογισθείσα μέγιστη ημερήσια λήψη εντομοκτόνου ανέρχεται σε 0,012 mg κατ' άτομο. Παίρνοντας σαν μέσο σωματικό βάρος τα 60kg οδηγούμαστε στην τιμή 0,0002 mg τοξικού/kg σωματικού βάρους, η οποία αντιπροσωπεύει την Εκτιμώμενη Μέγιστη Ημερήσια Λήψη [15].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΟΡΓΑΝΟΧΛΩΡΙΩΜΕΝΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

#### 4.1 Γενικά

Για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό οργανοχλωριωμένων υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών στα γεωργικά προϊόντα, στο έδαφος και στο νερό, απαιτούνται μέθοδοι προσδιορισμού με μεγάλη αξιοπιστία και ακρίβεια. Η ανάγκη παρακολούθησης των τοξικολογικών και οικολογικών επιπτώσεων της χρήσης των προϊόντων φυτοπροστασίας αύξησε τις απαιτήσεις για αυστηρότερους ελέγχους, ενώ η τάση για ελάττωση των ανώτατων επιτρεπτών ορίων, που τείνουν να φτάσουν τα όρια ανίχνευσης, πολλαπλασίασε τα προβλήματα που αντιμετωπίζει ένας ερευνητής κατά τη διάρκεια μιας ανάλυσης [5].

Η αναλυτική μεθοδολογία ανίχνευσης και προσδιορισμού υπολειμμάτων περιλαμβάνει τα εξής στάδια [5]:

- ✓ Δειγματοληψία, αποθήκευση και προετοιμασία του προς ανάλυση δείγματος.
- ✓ Επιλογή μεθόδου ανάλυσης
- ✓ Απομόνωση των φυτοφαρμάκων
- ✓ Προσδιορισμός της ταυτότητας και της συγκέντρωσης των φυτοφαρμάκων
- ✓ Επιβεβαίωση (confirmation) των αποτελεσμάτων

#### 4.2 Στάδια ανάλυσης γεωργικών φαρμάκων με ειδικές-πολυυπολειμματικές μεθόδους

Οι μέθοδοι ανίχνευσης και προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: στις **πολυ-υπολειμματικές**, όπου

ανιχνεύονται πολλές δραστικές ουσίες ταυτοχρόνως και στις **μονοϋπολειμματικές ή εξειδικευμένες**, όπου προσδιορίζεται μία μόνο φυτοπροστατευτική ουσία.

Οι πολύ-υπολειμματικές μέθοδοι αναπτύχθηκαν για να διευκολύνουν τον έλεγχο ρουτίνας (monitoring) των γεωργικών προϊόντων. Είναι αυτές που επιτρέπουν τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών φυτοφαρμάκων. Με τις πολυδύναμες μεθόδους προσδιορίζονται κυρίως φυτοφάρμακα της ίδιας οικογένειας, όπως οργανοχλωριωμένα, οργανοφωσφορικά, κ.ά. και είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για **προκαταρκτικό έλεγχο** (screening) των γεωργικών προϊόντων. Όμως, μόνες οι πολυδύναμες μέθοδοι δεν αρκούν για την επισήμανση και τον προσδιορισμό του συνολικού ρυπαντικού φορτίου ενός δείγματος. Για τις ουσίες που δεν είναι δυνατόν να προσδιορισθούν με κάποια πολυδύναμη μέθοδο, δηλαδή για μεγαλύτερο από το ήμισυ του αριθμού των κυκλοφορόντων φυτοφαρμάκων, απαιτείται η χρήση εξειδικευμένων μεθόδων που είναι τόσες όσα και τα φάρμακα που προσδιορίζουν.

Οι μονοϋπολειμματικές ή εξειδικευμένες μέθοδοι, είναι αυτές με τις οποίες προσδιορίζεται ένα μόνον φυτοφάρμακο ή και ορισμένες μόνο συγγενείς ουσίες. Ιδιαίτερα τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα και οι ρυθμιστές αύξησεως, καθώς και ορισμένα μυκητοκτόνα ή νεότερα εντομοκτόνα (π.χ. παρεμποδιστές σύνθεσης της χιτίνης), απαιτούν εξειδικευμένες μεθόδους [4,18].

#### **4.3 Διασφάλιση Ποιότητας των Χημικών Μετρήσεων**

Κατά την διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών έχουν γίνει ριζικές αλλαγές στη χημική ανάλυση. Σήμερα οι μετρήσεις γίνονται με πολύπλοκα όργανα και σύγχρονες διαδικασίες. Επιπλέον, οι μετρήσεις που γίνονται από τους περισσότερους αναλυτές ή τα εργαστήρια πρέπει συχνά να συσχετίζονται, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σε μία διαδικασία απόφασης. Επίσης μπορεί να εμπλέκονται προγράμματα παρακολούθησης τοπικού, εθνικού ή διεθνούς βεληνεκούς. Όλες οι εξελίξεις συνεπάγονται αυστηρές προδιαγραφές για την αξιοπιστία των δεδομένων. Το ίδιο ισχύει και για τα αποτελέσματα των αναλύσεων για υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων. Όμως, πάντα υπάρχουν πολλές πηγές λαθών που πρέπει να ελέγχονται, όπως ο αναλυτής, τα χρησιμοποιούμενα όργανα και η βαθμονόμησή τους, οι συνθήκες του περιβάλλοντος και ο χρόνος που παρεμβαίνει μεταξύ των μετρήσεων. Μια βασική διασφάλιση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων αποτελεί η τήρηση από

το εργαστήριο που διενεργεί την ανάλυση των αρχών της **Ορθής Εργαστηριακής Πρακτικής** (Good Laboratory Practice, GLP) και η εφαρμογή των διεθνών προτύπων, όπως το ISO/IEC 17025 [14,15].

Συγκεκριμένα, η ΕΕ έχει εκδώσει οδηγία που αναφέρεται στα χαρακτηριστικά που πρέπει να πληρούν οι μέθοδοι για προσδιορισμό φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Σύμφωνα με αυτή, οι μέθοδοι για προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων θα πρέπει να έχουν μελετηθεί πειραματικά ως προς τα εξής χαρακτηριστικά [14]:

➤ **Ειδικότητα** (specificity) που είναι η ικανότητα μιας μεθόδου, σε ένα συγκεκριμένο εύρος, να διακρίνει την **προσδιοριζόμενη ουσία** (determinant) που μας ενδιαφέρει, μεταξύ άλλων ουσιών. Ελέγχεται συνήθως με την ανάλυση εκχυλίσματος μάρτυρα. Συνήθως η φασματομετρία μάζας (GC/MS) παρέχει υψηλή ειδικότητα.

➤ **Πιστότητα** (precision) που καθορίζεται ως η εγγύτητα των διαφορετικών αποτελεσμάτων που παρήχθησαν κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Διακρίνεται σε επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα.

✓ **Επαναληψιμότητα** (repeatability) είναι η πιστότητα των αποτελεσμάτων υπό συνθήκες επαναληψιμότητας.

✓ **Αναπαραγωγιμότητα** (reproducibility) είναι η επικύρωση της επαναληψιμότητας των ανακτήσεων αντιπροσωπευτικών υποστρωμάτων σε αντιπροσωπευτικά επίπεδα φόρτισης, τουλάχιστον από ένα διαφορετικό εργαστήριο που δε συμμετείχε στην αρχική επικύρωση.

➤ **Ανάκτηση** (recovery) που είναι το ποσοστό της δραστικής ουσίας, γνωστής ποσότητας που έχει προστεθεί σε κατάλληλο μάρτυρα, ο οποίος δεν περιέχει την ουσία που μας ενδιαφέρει, που τελικώς ανακτούμε μετά την εφαρμογή όλων των διαδικασιών της μεθόδου. Με την ανάκτηση καθορίζουμε την ακρίβεια και τη πιστότητα των μεθόδων.

➤ **Όριο ποσοτικοποίησης** (limit of determination ή limit of quantitation, LOD) που είναι η ελάχιστη συγκέντρωση της προσδιοριζόμενης ουσίας για την οποία ο μέσος όρος ανακτήσεων είναι 70-110% με σχετική τυπική απόκλιση κατά προτίμηση  $\leq 20\%$ .

Επιπλέον, η ΕΕ συνοψίζει σε ειδική έκδοση, που αφορά τις παραμέτρους ποιότητας αποτελεσμάτων των ελέγχων υπολειμμάτων, τα κριτήρια και τις απαιτήσεις για ακριβείς προσδιορισμούς των συγκεντρώσεων. Οι απαιτήσεις που αφορούν την επαναληψιμότητα αναπαραγωγιμότητα και ανάκτηση δίνονται στον παρακάτω Πίνακα 13 [14].

**Πίνακας 13.** Κριτήρια για μεθόδους προσδιορισμού των συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων.

Περιοχή Συγκεντρώσεων (mg/kg)	Επαναληψιμότητα		Αναπαραγωγιμότητα		Μέση Περιοχή Ανακτήσεων (%)
	CV <sub>A</sub> %	CV <sub>L</sub> %	CV <sub>A</sub> %	CV <sub>L</sub> %	
≤ 0.001	35	36	53	54	50 – 120
0.001 – 0.01	30	32	45	46	60 – 120
0.01 – 0.1	20	22	32	34	70 – 120
0.1 – 1	15	18	23	25	70 – 110
>1	10	14	16	19	70 – 110

CV<sub>A</sub>%: συντελεστής παραλλακτικότητας της ανάλυσης (coefficient of variation of analysis), χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η επεξεργασία του δείγματος.  
 CV<sub>L</sub>%: συντελεστής παραλλακτικότητας του αναλυτικού αποτελέσματος (coefficient of variation of the laboratory result), περιλαμβανομένου του 10% της ανομοιογένειας του δείγματος.

#### 4.4 Μέθοδος προσδιορισμού οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στα περισσότερα εργαστήρια στην Ελλάδα για τον προσδιορισμό οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων βασίζεται στην Ολλανδική μέθοδο του *General Inspectorate for Health Protection, Ministry of Public Health, Welfare and Sports*. [18]

Τα κριτήρια επιλογής για μια αναλυτική μέθοδο έχουν να κάνουν με την αξιοπιστία της, τις ιδιότητες του υποστρώματος, και τις ιδιότητες του ανιχνευτή που θα χρησιμοποιηθεί στην ανάλυση. [15]

Με βάση τις ιδιότητες του υποστρώματος και του ανιχνευτή μπορούμε να χωρίσουμε τις μεθόδους σε τέσσερις κατηγορίες:

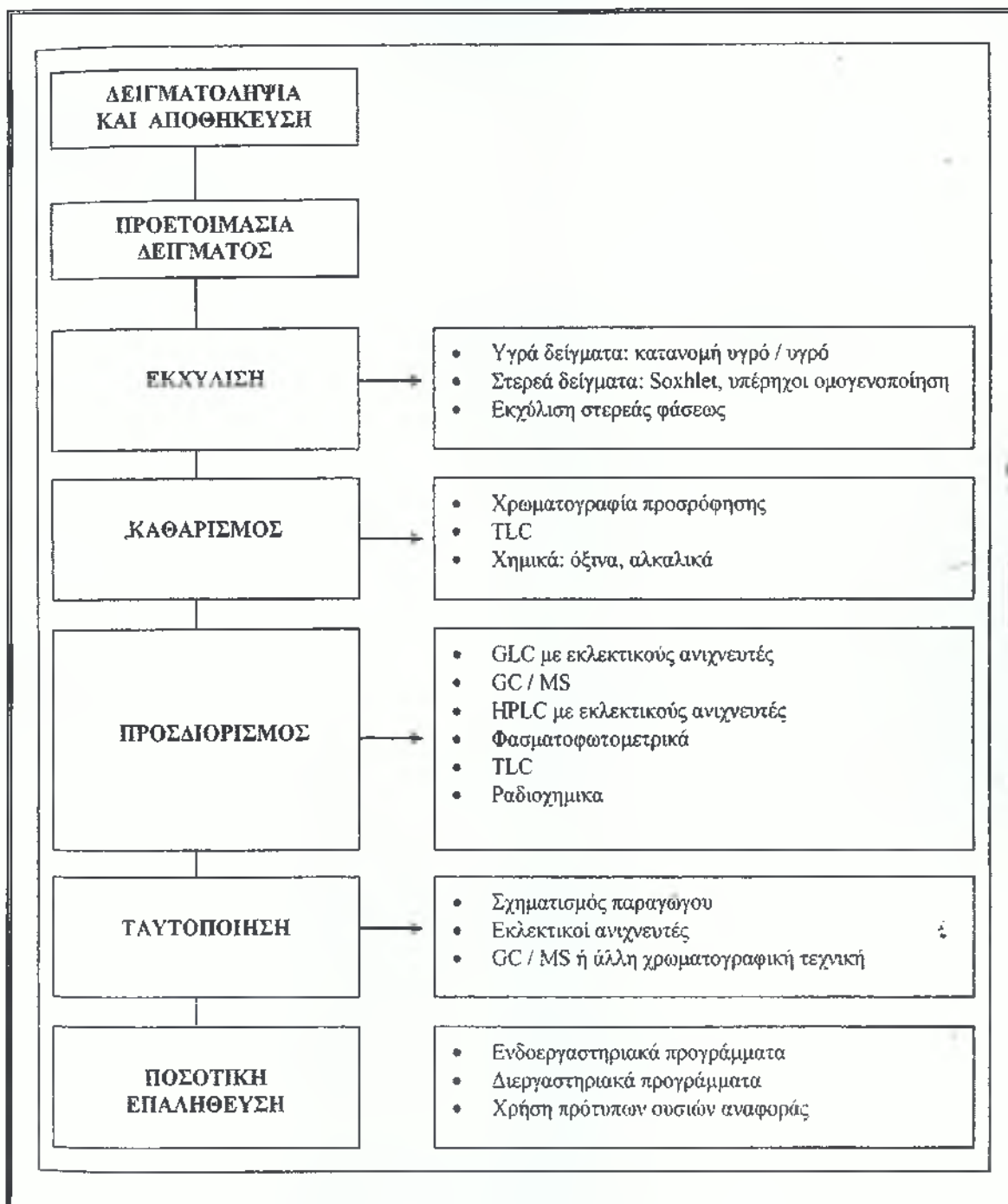
1. υψηλής υγρασίας, χαμηλής λιποπεριεκτικότητας (φρούτα και λαχανικά)
2. υψηλής υγρασίας, υψηλής λιποπεριεκτικότητας (κρέας)
3. χαμηλής υγρασίας, χαμηλής λιποπεριεκτικότητας (ξηροί καρποί)
4. χαμηλής υγρασίας, υψηλής λιποπεριεκτικότητας (cocoa beans)

υψηλή υγρασία θεωρείται η περιεκτικότητα 75% και άνω σε νερό ενώ χαμηλής λιποπεριεκτικότητας είναι τα δείγματα που περιέχουν 2% λίπος.

#### **4.5 Εκτέλεση της μεθόδου και προσδιορισμός**

Τα στάδια που ακολουθούνται στην ανάλυση των υπολειμμάτων φαίνονται στη διαγραμματική παράσταση στη σελίδα που ακολουθεί.

**Σχήμα 5.** Στάδια που ακολουθούν στην ανάλυση των υπολειμμάτων



#### 4.6 Δειγματοληψία

Στόχος των διαδικασιών είναι η λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος από μια προς ανάλυση παρτίδα για τον έλεγχο της τήρησης των ανώτατων ορίων υπολειμμάτων (MRLs) για φυτοφάρμακα. Με τον όρο *παρτίδα* εννοείται εκείνη η ποσότητα τροφίμου παραδιδόμενη όλη μαζί και για την οποία ο δειγματολήπτης γνωρίζει, ή μπορεί να υποθέσει, ότι έχει ομοιόμορφα χαρακτηριστικά, όπως προέλευση, παραγωγό, ποικιλία, συσκευαστή, τύπο συσκευασία, ενδείξεις, αποστολέα, κ.λπ. Υπόπτη παρτίδα είναι εκείνη η οποία, για οποιοδήποτε λόγο, δημιουργεί υπόνοιες ότι περιέχει υπερβολική ποσότητα υπολειμμάτων. Μη ύποπτη παρτίδα είναι εκείνη για την οποία δεν μπορεί να υπάρξει καμία υπόνοια ότι μπορεί να περιέχει υπερβολική ποσότητα υπολειμμάτων. Ως *δείγμα* εννοούμε μια ή περισσότερες μονάδες επιλεγόμενες από ένα πληθυσμό μονάδων ή ποσότητα υλικού επιλεγόμενη από μια μεγαλύτερη ποσότητα [15].

Δειγματοληψία είναι η διαδικασία που χρησιμοποιείται για τη λήψη και σύσταση ενός δείγματος. Τα όργανα δειγματοληψίας μπορεί να είναι:

- i. Εργαλείο, όπως σέσουλα, κουτάλα, τρυπητήρι, μαχαίρι ή αιχμηρή ράβδος, που χρησιμοποιείται για τη λήψη μιας μονάδας από συνολικό δείγμα, από συσκευασίες (όπως βαρέλια)
- ii. Εργαλείο, όπως π.χ. ένα ειδικό κουτί με πλέγμα, που χρησιμοποιείται για την παρασκευή εργαστηριακού δείγματος από συνολικό δείγμα ή για τη λήψη αναλυτικής ποσότητας από αναλυτικό δείγμα.

Ο αριθμός των μονάδων ή η ποσότητα υλικού που συνιστούν το δείγμα χαρακτηρίζει το *μέγεθος του δείγματος*. Η *μονάδα* είναι η μικρότερη διακριτή ποσότητα σε μια παρτίδα η οποία πρέπει να λαμβάνεται για το σχηματισμό του όλου ή μέρους πρωταρχικού δείγματος. Οι μονάδες θα πρέπει να τακτοποιούνται ως εξής:

α) Φρέσκα φρούτα και λαχανικά. Κάθε ολόκληρο φρούτο, λαχανικό ή φυσική δέσμη από αυτά (π.χ. σταφύλια) θα πρέπει να αποτελούν μια μονάδα, εκτός και αν είναι μικρά. Οι μονάδες συσκευασμένων μικρών προϊόντων μπορούν να ταυτοποιούνται σύμφωνα με το στοιχείο β κατωτέρω. Όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί όργανο δειγματοληψίας χωρίς καταστροφή του υλικού, οι



μονάδες μπορούν να δημιουργούνται με το μέσο αυτό. Φρέσκα φρούτα ή λαχανικά δεν πρέπει να κόβονται ή να θραύονται για την παρασκευή μονάδων.

β) Συσκευασμένα υλικά. Ως μονάδες θα πρέπει να λαμβάνονται οι πιο μικρές διακριτές συσκευασίες. Όταν οι πιο μικρές συσκευασίες είναι πολύ μεγάλες, η δειγματοληψία θα πρέπει να πραγματοποιείται ως χύμα, όπως αναφέρεται στο στοιχείο γ κατωτέρω.

γ) χύμα υλικά και μεγάλες συσκευασίες (όπως βαρέλια), τα οποία μεμονωμένα είναι πολύ μεγάλα για να ληφθούν ως πρωταρχικά δείγματα [15].

Σύμφωνα με εκτιμήσεις, η δειγματοληψία είναι υπεύθυνη για το 20-25% της παραλλακτικότητας στο τελικό αποτέλεσμα. Έτσι είναι προφανές ότι για να εξασφαλιστεί η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων μιας ανάλυσης, το δείγμα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό και διατηρούμενο σε καλή κατάσταση. Επίσης το δείγμα πρέπει να είναι τυχαίο, δηλαδή να μην έχει επιλεγεί σκόπιμα το σημείο λήψης του, ενώ ο χρόνος που μεσολαβεί από τη δειγματοληψία μέχρι την άφιξη του δείγματος στο εργαστήριο πρέπει να είναι ο ελάχιστος δυνατός.

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στον κίνδυνο επιμόλυνσης του δείγματος. Για το λόγο αυτό το δείγμα πρέπει να φυλάσσεται σε χημικώς αδρανή υλικά

Η αποθήκευση των δειγμάτων πρέπει να γίνεται αμέσως μετά την άφιξή τους στο εργαστήριο, σε καταψύκτες με θερμοκρασία  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , η θερμοκρασία στην οποία η υποβάθμιση των φυτοπροστατευτικών ουσιών γίνεται με πολύ μικρή ταχύτητα.

Οι διαδικασίες για την ετοιμασία του συνολικού δείγματος σε ότι αφορά τα φυτικά προϊόντα περιγράφονται στον **Πίνακα 14**. Τα πρωταρχικά δείγματα θα πρέπει να ενώνονται και να αναμειγνύονται καλά, εφόσον είναι δυνατόν, για το σχηματισμό του συνολικού δείγματος, όπου αυτό δεν ενδείκνυται ή είναι πρακτικώς αδύνατη, μπορεί να ακολουθηθεί η κατωτέρω διαδικασία. Όταν οι μονάδες μπορεί να καταστραφούν από τις διαδικασίες της ανάμειξης ή διαίρεσης του συνολικού δείγματος, ή όταν μεγάλες μονάδες δεν μπορούν να αναμειχθούν για τη λήψη πιο ομοιόμορφης κατανομής υπολειμμάτων, οι μονάδες θα πρέπει να κατανέμονται τυχαία σε επαναληπτικά εργαστηριακά δείγματα κατά το χρόνο λήψης των πρωταρχικών δειγμάτων. Στην περίπτωση αυτή, το αποτέλεσμα που θα ληφθεί υπόψη θα πρέπει να είναι ο μέσος όρος των έγκυρων αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από τα αναλυθέντα εργαστηριακά δείγματα.

Όταν το συνολικό δείγμα είναι μεγαλύτερο απ' ό τι απαιτείται για ένα εργαστηριακό δείγμα, θα πρέπει να διαιρείται ώστε να λαμβάνεται ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί όργανο δειγματοληψίας, τεμαχισμός σε τέταρτα ή άλλη κατάλληλη μέθοδος μείωσης του μεγέθους, μονάδες όμως φρέσκων φυτικών προϊόντων δεν θα πρέπει να κόβονται ή να θραύονται. Όταν απαιτείται, επαναληπτικά εργαστηριακά δείγματα θα πρέπει να λαμβάνονται στο στάδιο αυτό ή μπορούν να παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας την εναλλακτική διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω. Τα ελάχιστα μεγέθη που απαιτούνται για τα εργαστηριακά δείγματα δίνονται στον **Πίνακα 14**.

**Πίνακας 14.** Ελάχιστα μεγέθη που απαιτούνται για τα εργαστηριακά δείγματα.

	Κατάταξη προϊόντος	Παράδειγμα	Είδος του προς λήψη πρωταρχικού δείγματος	Ελάχιστο μέγεθος κάθε εργαστηριακού δείγματος
<b>Πρωτογενή τρόφιμα φυτικής προέλευσης</b>				
<b>1</b>	Όλα τα φρέσκα φρούτα Όλα τα φρέσκα λαχανικά, οι πατάτες και τα ζαχαρότευτλα, εκτός από τα αρωματικά			
<b>1.1</b>	Φρέσκα προϊόντα μικρού μεγέθους, μονάδες εν γένει <25g	Μούρα, μπιζέλια, ελιές	Ολόκληρες μονάδες ή συσκευασίες λαμβανόμενες με όργανο δειγματοληψίας	1 kg
<b>1.2</b>	Φρέσκα προϊόντα μεσαίου μεγέθους, μονάδες εν γένει 25-250g	Μήλα, πορτοκάλια	Ολόκληρες μονάδες	1kg (τουλάχιστον 10 μονάδες)
<b>1.3</b>	Φρέσκα προϊόντα μεγάλου μεγέθους, μονάδες εν γένει > 250g	Λάχανο, αγγούρια, σταφύλια (τσαμπιά)	Ολόκληρες μονάδες	1kg (τουλάχιστον 5 μονάδες)
<b>2</b>	Όσπρια	Φασόλια ξηρά, μπιζέλια ξηρά		1 kg
	Σιτηρά	Ρύζι, σιτάρι		1 kg
	Ακρόδρυα	Εκτός από καρύδες		1 kg
		καρύδες		5 μονάδες
Ελαιούχοι σπόροι	Φιστίκια		0,5 kg	

	Σπόροι για ποτά και γλυκά	Κόκκοι καφέ		0,5 kg
3	Αρωματικά φυτά	Φρέσκος μαϊντανός	Ολόκληρες μονάδες	0,5 kg
		Άλλα φρέσκα		0,2 kg
	(για ξηρά χορταρικά βλέπε μέρος 4 του παρόντος πίνακα)			
	Μπαχαρικά	Αποξηραμένα	Ολόκληρες μονάδες ή συσκευασίες λαμβανόμενες με όργανο δειγματοληψίας	0,1 kg
<b>Μεταποιημένα τρόφιμα φυτικής προέλευσης</b>				
4	<p>Δευτερογενή τρόφιμα φυτικής προέλευσης, αποξηραμένα φρούτα, λαχανικά, αρωματικά φυτά, αλεσμένα προϊόντα σιτηρών.</p> <p>Παράγωγα προϊόντα φυτικής προέλευσης, τσάι, αφεψήματα, φυτικά έλαια, χυμοί και διάφορα προϊόντα π.χ. μεταποιημένες ελιές και μελάσα από εσπεριδοειδή.</p> <p>Παρασκευασμένα τρόφιμα (ενός συστατικού) φυτικής προέλευσης με ή χωρίς υλικό συσκευασίας ή δευτερεύοντα συστατικά όπως γευστικοί παράγοντες, μπαχαρικά και αρτύματα, τα οποία είναι συνήθως προσσκευασμένα, έτοιμα για κατανάλωση.</p> <p>Παρασκευασμένα τρόφιμα (από πολλά συστατικά) φυτικής προέλευσης, συμπεριλαμβανομένων προϊόντων με συστατικά ζωικής προέλευσης όταν το ή τα συστατικά φυτικής προέλευσης προϋπάρχουν, ψωμιά και άλλα προϊόντα σιτηρών που έχουν υποστεί ψήσιμο.</p>			
4.1	Προϊόντα υψηλής κατά μονάδα αξίας		Συσκευασίες ή μονάδες λαμβανόμενες με όργανο δειγματοληψίας	0,1 kg
4.2	Στερεά προϊόντα μικρού όγκου	Λυκίσκοι, τσάι, αφεψήματα	Συσκευασμένες μονάδες ή μονάδες λαμβανόμενες με όργανο δειγματοληψίας	0,2 kg
4.3	Άλλα στερεά προϊόντα	Ψωμί, αλεύρι, αποξηραμένα φρούτα	Πακέτα ή άλλες ολόκληρες μονάδες, ή μονάδες λαμβανόμενες με όργανο δειγματοληψίας	0,5 kg
4.4	Υγρά προϊόντα	Φυτικά έλαια	Συσκευασμένες μονάδες ή μονάδες	0,5 kg ή 0,5 L

			λαμβάνομενες με όργανο δειγματοληψίας	
--	--	--	---	--

#### 4.6.1 Αντιδραστήρια και εξοπλισμός

Όπως έχει αναφερθεί, για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων στα δείγματα, χρησιμοποιείται η πολυδύναμη μέθοδος προσδιορισμού υπολειμμάτων οργανοχλωριωμένων γεωργικών φαρμάκων σε τρόφιμα η οποία βασίζεται στην Ολλανδική μέθοδο του General Inspectorate for Health Protection, Ministry of Public Health, Welfare and Sports.

Οι διαδικασίες που περιγράφονται σε αυτήν τη μέθοδο μπορούν να πραγματοποιηθούν με τον τυποποιημένο εργαστηριακό εξοπλισμό ενός εργαστηρίου ελέγχου υπολειμμάτων. Κατάλληλα μέτρα ασφαλείας πρέπει πάντα να λαμβάνονται για τις τοξικές, τις εύφλεκτες και τις χημικές ουσίες. Προκειμένου να αποφευχθεί η επανάληψη των πληροφοριών για τα αντιδραστήρια και τον εξοπλισμό που χρησιμοποιούνται μια επισκόπηση των γενικότερα εφαρμοσμένων χημικών ουσιών και του εξοπλισμού δίνονται στη συνέχεια.

##### Γενικές εφαρμοσμένες χημικές ουσίες

- Οργανικοί διαλύτες: ακετόνη, κυκλοεξάνιο (cyclohexane), διχλωρομεθάνιο (dichloromethane), μεθανόλη, εξάνιο (hexane), ελαφρύ πετρέλαιο, ακετονιτρίλιο, δεκαεξάνιο (hexadecane), διαιθυλικός αιθέρας (diethyl ether), τολουόλιο (toluene) υψηλής καθαρότητας (99,8%) κατάλληλος για ανίχνευση υπολειμμάτων
- Προπανόλη-2 (propan-2-ol), υψηλής καθαρότητας (99,8%) κατάλληλη για ανίχνευση υπολειμμάτων.
- Οξικός αιθυλεστέρας (ethyl acetate), υψηλής καθαρότητας (99,8%) κατάλληλος για ανίχνευση υπολειμμάτων
- Θεϊκό νάτριο, που θερμαίνεται για 3 ώρες σε 500° C
- Οξαλικό νάτριο (Sodium oxalate)
- Χλωριούχο νάτριο (Sodium chloride)
- Άνυδρο Θεϊκό νάτριο
- Celite 545 (γη διατόμων), που θερμαίνεται ολονυκτίς σε 130° C

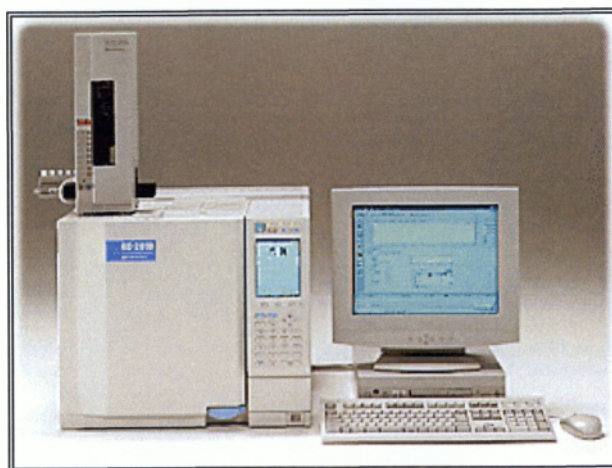
- Υαλοβάμβακας
- Αέρια (He και N<sub>2</sub> υψηλής καθαρότητας 99,999%)[18]

Γενικά εφαρμοσμένος εξοπλισμός

- Ομογενοποιητής Ultra – Turbax
- Ζυγός ακριβείας
- Κοινό υδατόλουτρο
- Σωλήνες φυγοκέντρου
- Μαγνητικός θερμαινόμενος αναδευτήρας
- Απλό mixer
- Καταψύκτης
- Αυτόματες πιπέτες
- Σιφόνια πλήρωσεως
- Ογκομετρικές φιάλες
- Γυάλινα σκουρόχρωμα φιαλίδια για την αποθήκευση των προτύπων

διαλυμάτων

- Φυγόκεντρος της Sigma
- Βάζα φυγοκέντρου των 250 ml
- Φιαλίδια χρωματογράφου
- Σύστημα Αέριας Χρωματογραφίας με ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD)
- Αυτόματο δειγματολήπτη και στήλες μήκους 250mm, εσωτερικής διαμέτρου περίπου 6mm, 0,25μm πάχος του υμένα επικάλυψης [18].



**Εικόνα 2.** Αέριος Χρωματογράφος Hewlett Packard (HP 6890)

#### 4.7 Εκχύλιση

Για τον διαχωρισμό των συστατικών που πρόκειται να προσδιοριστούν γίνεται εκχύλιση του δείγματος, η οποία στηρίζεται στο διαφορετικό συντελεστή κατανομής των συστατικών σε σύστημα δύο υγρών που δεν αναμιγνύονται. Η προς αναζήτηση ουσία απομακρύνεται με κατάλληλο διαλύτη, ο οποίος απομακρύνεται στη συνέχεια με εξάτμιση. Καλύτερος διαχωρισμός των συστατικών επιτυγχάνεται με διαδοχικές εκχυλίσεις.

Η προτίμηση ενός διαλύτη καθορίζεται από την έλλειψη αντίδρασής του με τα γεωργικά φάρμακα, την πολικότητα και τη διαλυτότητα των γεωργικών φαρμάκων, τον τύπο του δείγματος, την τοξικότητα, την καθαρότητα και το κόστος του διαλύτη και τον τύπο της μεθόδου (ειδική ή υπολειμματική). Συνήθως η εκχύλιση γίνεται με αναμίκτη (blender) μεγάλων ταχυτήτων ή με συσκευή Soxhlet για μη θερμοευαίσθητες ουσίες [18].

Πριν από μερικά χρόνια αναπτύχθηκε η ιδέα χρησιμοποίησης προσροφητικών υλικών για την εκχύλιση ιχνών οργανικών ουσιών από υδατικά διαλύματα. Σήμερα προσροφητικά υλικά μπορούν να εκχυλίσουν οργανικές ενώσεις από δείγματα νερού, αέρα, τροφίμων και εδάφους. Η εκχύλιση στερεάς φάσης (solid phase extraction, SPE) είναι μια από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές εκχύλισης με προσροφητή και γι' αυτό θα την περιγράψουμε αρκετά αναλυτικά [18].

Μεγάλο μέρος της ανάπτυξης της SPE οφείλεται στη σχετική ευκολία χειρισμού των δειγμάτων και στο μεγάλο πλήθος στερεών υλικών υποστηρίξεως που διατίθενται σήμερα.

Κατά την εκχύλιση στερεάς φάσεως οι αναλυόμενες ουσίες εκχυλίζονται μαζί με τις παρεμποδίζουσες με το πέρασμα υδαρούς δείγματος από πλαστικό φουσίγγιο που περιέχει διασκορπισμένο προσροφητή με ιδιαίτερη υποστήριξη. Η εκχύλιση πραγματοποιείται σε τέσσερα στάδια:

1. Προετοιμασία και δημιουργία των απαιτούμενων συνθηκών του φουσιγγίου προκειμένου να αλληλεπιδράσει με το δείγμα.
2. Κατακράτηση των ουσιών που ενδιαφέρουν κατά τη διαβίβαση του δείγματος.
3. Αποδέσμευση και έκπλυση των ανεπιθύμητων ουσιών που κατακρατώνται στον προσροφητή με τη βοήθεια ενός δεύτερου κατάλληλου διαλύτη και συλλογή του εκλούσματος.

Τα στερεά υλικά που αναφέρονται είναι αντίστροφης προσδεδεμένης φάσης (reversed bonded – phase), προσροφητές με βάση το διοξείδιο του πυριτίου και πολικοί προσροφητές (αλουμίνα, Florisil, Silica). Η προσδεδεμένη φάση θα πρέπει να είναι συμβατή με το δείγμα που θα διαχωρίσει, να μην αντιδρά με αυτό ή να μη διαλύεται σε αυτό, να είναι φυσικώς ή χημικώς ετερογενής, η σύνδεσή της να είναι δυναμική κι ανάλογα με τις ιδιότητές της επιλέγεται ο διαλύτης. Όσον αφορά τον τύπο των δειγμάτων που επεξεργάζονται με εκχύλιση στερεάς φάσεως είναι υγρά, στερεά, αέρια κ.α.

Η SPE χαρακτηρίζεται από πολλά πλεονεκτήματα. Τα κυριότερα είναι τα εξής:

- Δεν απαιτείται η αναμιξιμότητα ή μη αναμιξιμότητα διαλύτη αυξάνοντας έτσι τη δυνατότητα επιλογής του
- Υπάρχει η δυνατότητα για επιλογή προσροφητή από ένα ευρύ φάσμα επιλογών προάγοντας έτσι την καλύτερη εκλεκτικότητα για την ανάλυση
- Μειώνεται η κατανάλωση διαλυτών και συνεπώς αυξάνεται η ασφάλεια κατά το στάδιο της προετοιμασίας, και μειώνεται το κόστος διάθεσης των διαλυτών και η ρύπανση
- Υπάρχει η δυνατότητα αυτοματοποίησης κι εκτέλεσης batch processing με αποτέλεσμα την αύξηση της διακινούμενης ποσότητας.
- Μειώνεται η πολυπλοκότητα της διαδικασίας κερδίζοντας χρόνο ενώ παρέχεται αποδεκτή επαναληψιμότητα.

- Παρέχει ικανότητα χρήσης για ταυτόχρονους διαχωρισμούς
- Έχει ευρύ φάσμα εφαρμογών

Βέβαια, πρέπει να σημειωθεί ότι η SPE έχει και κάποιους περιορισμούς όπως η χαμηλή απόδοση, η έμφραξη του φυσιγγίου ή το κλείσιμο των πόρων του προσροφητή εξαιτίας του μικρού βαθμού διαπερατότητας και της μικρής χωρητικότητας. Μια νέα λύση για αυτούς τους περιορισμούς είναι η τεχνική της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (solid phase microextraction, SPME) κατά την οποία βελτιώνεται η γεωμετρία του προσροφητή. Η SPME διατηρεί τα πλεονεκτήματα της SPE εξαλείφοντας τα μειονεκτήματα της έμφραξης και της χρήσης διαλυτών.

Συγκρίνοντας την SPE και την κλασσική εκχύλιση με διαλύτη προκύπτει ότι η SPE έχει χαμηλότερη χωρητικότητα (capacity) υψηλότερη εκλεκτικότητα (selectivity) κι απαιτεί μικρότερη ποσότητα διαλύτη (1-20ml έναντι 200-500ml) χωρίς να παρατηρείται σχηματισμός γαλακτώματος.

*Σύμφωνα με την Ολλανδικής μεθόδου, η εκχύλιση για οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα γίνεται ως εξής: Προπανόλη-2 και τολουόλιο για φρούτα και λαχανικά.* Τοποθετούνται 25g από το ομογενοποιημένο δείγμα (αναλυτικό δείγμα) στο ποτήρι ζέσεως και προστίθενται 25 ml προπανόλης-2 και 50 ml τολουόλιο. Η εκχύλιση γίνεται σε Ultra-Turrax για 3 min. *Οξικός αιθυλεστέρας για φρούτα και λαχανικά.* Τοποθετούνται 25g από το ομογενοποιημένο δείγμα στο βάζο της φυγοκέντρου και προστίθενται 50 ml οξικού αιθυλεστέρα (ethyl acetate) και 50g άνυδρο Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Η εκχύλιση γίνεται σε Ultra-Turrax για 3 min [18].

#### 4.8 Καθαρισμός (clean up)

Ο όρος «καθαρισμός» στην ανάλυση υπολειμμάτων εκφράζει τις χημικές διεργασίες στις οποίες υποβάλλεται το εκχύλισμα, που παραλαμβάνεται από το πρώτο στάδιο, προκειμένου να απομονωθούν τα γεωργικά φάρμακα από τα υπόλοιπα συνεκχυλίσματα. Η επιλογή της τεχνικής καθαρισμού εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του γεωργικού φαρμάκου και τη φύση των συνεκχυλισμάτων. Οι πλέον χρησιμοποιημένες τεχνικές είναι:

- Η κατανομή δυο υγρών φάσεων liquid – liquid partitioning (δύο μη μιγνυόμενων οργανικών διαλυτών π.χ. ενός πολικού, όπως ακετονιτρίλιο κι ενός



μη πολικού, όπως εξάνιο), οπότε διαχωρίζονται οι περισσότερες πολικές από τις λιγότερες πολικές ενώσεις

- Η χρωματογραφία στήλης, όπου το δείγμα διαβιβάζεται μέσα από τη στήλη με κατάλληλο υλικό για το διαχωρισμό των ενώσεων ανάλογα με την πολικότητά τους.

Τα φυτικά συνεκχυλίσματα μπορεί να είναι χημικές ενώσεις των εξής κατηγοριών: πτητικές αμίνες, σάκχαρα, οργανικά οξέα, φυτικά λίπη και έλαια, χλωροφύλλη κ.ά.

Για τον προσδιορισμό των ουσιών στο εκχύλισμα που προέκυψε μετά από τις διεργασίες παραλαβής και καθαρισμού του αρχικού δείγματος, χρησιμοποιούνται συνήθως χρωματογραφικές τεχνικές, όπως αέρια χρωματογραφία (GC) σε συνδυασμό πολύ συχνά με φασματομετρία μάζας (MS) ή κι υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC). Χρησιμοποιούνται όμως κι οι χρωματογραφίες χάρτου και λεπτής στιβάδας και λιγότερο η φασματοφωτομετρία ορατού υπεριώδους.[19,20]

*Σύμφωνα με την Ολλανδική μέθοδο, ο καθαρισμός γίνεται ως εξής: Τα δείγματα φυγοκεντρούνται για 3 min στις 4000 rpm. Το εκχύλισμα μεταφέρεται σε σκούρο φιαλίδιο των 25 ml, προσέχοντας ιδιαίτερα ώστε να μην περάσουν στερεά σωματίδια στο εκχύλισμα. Τα φιαλίδια φυλάσσονται σε καταψύκτη στους -20° C ώσπου να γίνει ο προσδιορισμός στον αέριο χρωματογράφο [18].*

#### **4.9 Προσδιορισμός της ταυτότητας και της συγκέντρωσης των φυτοφαρμάκων**

Ο προσδιορισμός γίνεται σχεδόν κατά κανόνα, με ενόργανη ανάλυση. Η πλέον εν χρήση τεχνική είναι η αέρια χρωματογραφία. Αναπτύχθηκε από τους Martin και James το 1952 και έχει ευρεία εφαρμογή στους προσδιορισμούς υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Η ανακάλυψη των τριχοειδών στηλών από τον Golay το 1958 ήταν ένα σημαντικό βήμα στη βελτίωση της τεχνικής, λόγω της μεγάλης διαχωριστικής τους ικανότητας. Οι ανιχνευτές που συνδέονται στην αέρια χρωματογραφία και που χρησιμοποιούνται ευρέως στις αναλύσεις υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων είναι ο ECD (Electron Capture Detector), ο NPD (Nitrogen Phosphorous Detector) και ο FPD (Flame Photometric Detector), οι οποίοι είναι εκλεκτικοί ως προς τις ουσίες που ανιχνεύουν [19]. Χρησιμοποιούνται για ουσίες που είναι σχετικά σταθερές θερμικά και σχετικά πτητικές. Απαιτείται προσοχή σε πιθανή απώλεια φυτοφαρμάκων λόγω προσρόφησής τους στον εισαγωγέα. Οι

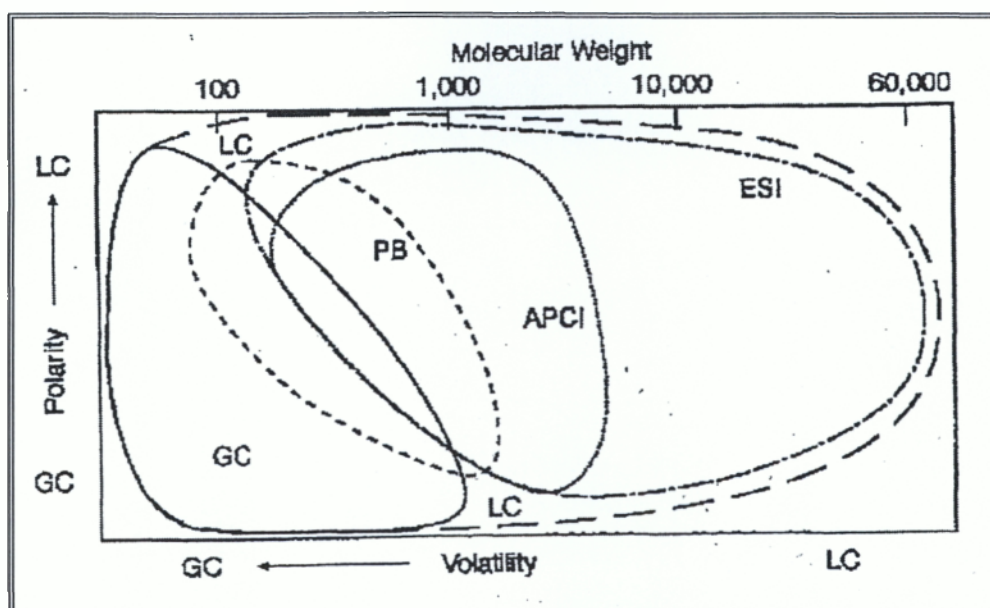
παράγοντες που επηρεάζουν την απώλεια αυτή ποικίλουν, ανάλογα με τη χημική δομή των γεωργικών φαρμάκων, και επηρεάζουν το κάθε φάρμακο διαφορετικά. Πέραν της αέριας χρωματογραφίας, άλλες εν χρήσει τεχνικές ενόργανης ανάλυσης για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων είναι η φασματομετρία μάζας (GC/MS), η υγρή χρωματογραφία (HPLC) και η υγρή χρωματογραφία φασματομετρίας μάζας (LC/MS).

Μία άλλη κατηγορία μεθόδων προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων είναι οι βιοτεχνολογικές μέθοδοι με κύρια χρησιμοποιούμενες τις ανοσοδοκιμασίες (immunoassays), και ιδιαίτερα τη μέθοδο ELISA. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί ως αντιδραστήρια αντισώματα, τα οποία παράγονται από πειραματόζωα, σαν αντίδραση στη μόλυνση του οργανισμού από μεγαλομοριακές ενώσεις, όπως τα φυτοφάρμακα. Οι Chuang et al., αξιολόγησαν τη χρήση της μεθόδου ELISA με ετοιμόχρηστα συστήματα πλακιδίων και αντιδραστηρίων με προσδιορισμό τεσσάρων φυτοφαρμάκων σε παιδικές τροφές. Οι ανακτήσεις και η ακρίβεια της μεθόδου ήταν ικανοποιητικές, στο πλαίσιο των υποστρωμάτων που μελετήθηκαν [19].

#### **4.10 Επιβεβαίωση (confirmation) των αποτελεσμάτων**

Η επιλογή της τεχνικής που θα χρησιμοποιηθεί για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων εξαρτάται από το κόστος και τη διαθεσιμότητά της. Τέτοιες είναι το GC-MS, LC-MS καθώς και η χρησιμοποίηση χρωματογραφίας με χρήση στηλών διαφορετικής πολικότητας. Όποτε χρησιμοποιούνται χρωματογραφικές τεχνικές για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων καλό είναι να πραγματοποιούνται, πέρα από τους συνήθεις χειρισμούς για έλεγχο των οργάνων όπως System Suitability Test, η κατάλληλη επιλογή παραθύρου για τους χρόνους κατακράτησης, και η προσαρμογή των βάσεων δεδομένων των χρόνων κατακράτησης στις τρέχουσες συνθήκες ανάλυσης [20].

Η επιλογή του κατάλληλου χρωματογραφικού συστήματος για τον προσδιορισμό ή επιβεβαίωση κάθε ουσίας καθορίζεται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των μορίων. Το Σχήμα 6 δείχνει παραστατικά τα κριτήρια επιλογής της καταλληλότερης μεθόδου [19].



**Σχήμα 6.** Επίδραση της πολικότητας, της μοριακής μάζας και της πτητικότητας των ουσιών στην επιλογή του χρωματογραφικού συστήματος. (GC=αέριος χρωματογράφος, LC=υγρός χρωματογράφος, APCI\*=Atmospheric Pressure Chemical Ionization, PB\*=Particle Beam, ESI\*=Electron Spray Ionization, (\*Διασυνδετές LC).

#### 4.11 Ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Ταυτοποίηση και διασφάλιση της ποιότητας των μετρήσεων

Η ανάλυση δειγμάτων για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων είναι μια πολύπλοκη και εξαιρετικά δύσκολη διαδικασία η οποία κρύβει πολλές παγίδες και μοιάζει περισσότερο με τέχνη παρά με μια απλή αναλυτική εργασία. Η ερμηνεία των αναλύσεων αυτών είναι εξίσου δύσκολη και για να είναι σωστή πρέπει να υπάρχει μεγάλη ακρίβεια σε όλα τα στάδια της αναλυτικής εργασίας καθώς και να συνεκτιμηθούν παράγοντες που μπορεί να επηρεάζουν τον έλεγχο της ταυτότητας των υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών ουσιών.

Γενικά, ο προσδιορισμός της ταυτότητας μιας ουσίας στηρίζεται πάνω στη λογική ότι η συμπεριφορά μιας άγνωστης ουσίας σε μια συγκεκριμένη αναλυτική τεχνική είναι ίδια με εκείνη ενός προτύπου αναφοράς (analytical standard).

Ο απλούστερος τρόπος αναγνώρισης μιας άγνωστης χρωματογραφικής κορυφής είναι η σύγκριση του χρόνου ανασχέσεως (Retention Time,  $t_R$ ) του με τους αντίστοιχους χρόνους γνωστών προτύπων ουσιών υπό ταυτόσημες χρωματογραφικές

συνθήκες. Ακριβέστερος τρόπος είναι ο προσδιορισμός του σχετικού χρόνου κατακράτησης (Relative Retention Time,  $t_{R,R}$ ) ως προς μια ένωση αναφοράς [19].

Όμως οποιαδήποτε αναλυτική τεχνική που μετράει μία μόνο ιδιότητα, μπορεί να δώσει λανθασμένα αποτελέσματα κατά την προσπάθεια διάκρισης δύο ουσιών που συμπεριφέρονται με παρόμοιο τρόπο (π.χ. δύο διαφορετικές ουσίες μπορεί να έχουν ίδιο χρόνο κατακράτησης σε ένα αεριοχρωματογραφικό σύστημα). Για την αποφυγή τέτοιων λαθών θα πρέπει η επιλεγμένη χρωματογραφική τεχνική να προσδιορίζει περισσότερες από μία παραμέτρους η κάθε μία εκ των οποίων θα πρέπει να αναφέρεται σε μία διαφορετική ιδιότητα.

Η ταύτιση των χρόνων κατακράτησης δύο ουσιών δεν εξασφαλίζει και τη χημική τους ταύτιση, γιατί αρκετές ενώσεις μπορεί να παρουσιάζουν ίδιους χρόνους κατακράτησης σε συγκεκριμένες χρωματογραφικές συνθήκες. Έτσι, η ταυτοποίηση μιας ουσίας απαιτεί επιπλέον στοιχεία. Αυτό επιτυγχάνεται με διάφορους τρόπους:

- Χρησιμοποίηση διαφορετικής χρωματογραφικής μεθόδου, όπως για παράδειγμα ανάλυση του δείγματος με αεριοχρωματογραφία, χρωματογραφία λεπτής στιβάδας ή φασματομετρία μάζας (MS). Σημειώνεται ότι όλες οι τεχνικές ανίχνευσης, εκτός της φασματοφωτομετρίας μάζας, είναι ευαίσθητες για ένα μόνο τμήμα του μορίου. Επειδή το τμήμα αυτό μπορεί να υπάρχει στα μόρια άλλων ενώσεων, ο ανιχνευτής μπορεί να δώσει λάθος αποτελέσματα. Γι' αυτό το λόγο η φασματομετρία μάζας (MS) αποτελεί το καλύτερο μέσο ταυτοποίησης μιας χημικής ένωσης [20].
- Χρησιμοποίηση άλλης χρωματογραφικής τεχνικής, αλλαγή δηλαδή των χρωματογραφικών παραμέτρων. Έτσι, αν το δείγμα είχε αρχικά διαχωριστεί με υγρή χρωματογραφία κανονικής φάσης, πραγματοποιείται νέος διαχωρισμός με υγρή χρωματογραφία αντίστροφης φάσης. Αυτό βέβαια προϋποθέτει διαφορετικούς μηχανισμούς διαχωρισμού μεταξύ των δύο στηλών, ώστε να παρέχουν ανεξάρτητα στοιχεία ταυτοποίησης.
- Φασματοφωτομετρική ανάλυση του εκλούσματος της αναλυτικής στήλης. Στην περίπτωση αυτή, το εκχύλισμα παραλαμβάνεται και μεταφέρεται για ανάλυση με φασματοφωτόμετρο UV ή MS ή άλλου τύπου.

Τα σφάλματα συχνά προέρχονται από παράγοντες όπως άγνοια, λάθη ή κακή επιστημονική κρίση. Για την αποφυγή τέτοιων σφαλμάτων, παράλληλα με την ανάλυση του κυρίως δείγματος, αναλύονται [15]:

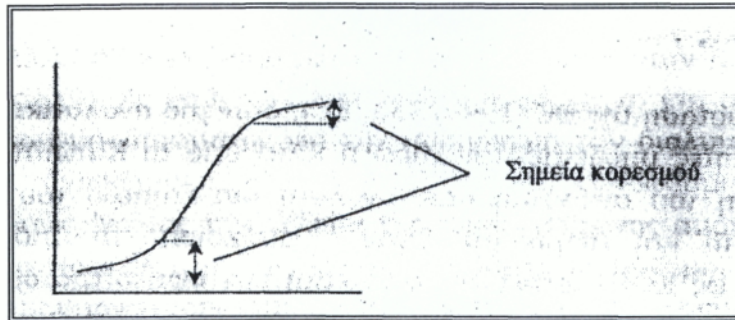
- **Τυφλό δείγμα αντιδραστηρίων (reagent black)**, που περιέχει μόνο του διαλύτες και τα αντιδραστήρια.
- **Μάρτυρας (control sample)**, δηλαδή δείγμα που διαπιστωμένα δεν περιέχει τη δραστική ουσία που εξετάζουμε.

#### 4.12 Η βαθμονόμηση

Η βαθμονόμηση είναι η διαδικασία που ένα αναλυτικό σήμα συσχετίζεται με την ποσότητα της εξεταζόμενης ουσίας στο δείγμα. Τα αναλυτικά αυτά σήματα μπορεί να είναι: τιτλοδοτημένοι όγκοι, millivolts (τάση), picoamps (ένταση), επιφάνεια κορυφών (σχήμα 6), απορρόφηση ακτινοβολίας, εκπομπή φωτός, βάρος υπολειμμάτων. Η διαδικασία αυτή σε μερικές αναλύσεις τιτλοδότησης στηρίζεται σε ένα σημείο βαθμονόμησης (single point). Στην περίπτωση αυτή η σύγκριση γίνεται χρησιμοποιώντας ένα σταθερό πρότυπο με το οποίο συγκρίνουμε όλες τις μετρήσεις.

Το χαμηλότερο όριο υπάρχει όταν τα αποτελέσματα συμπίπτουν με την στάθμη ηλεκτρονικού θορύβου του οργάνου μέτρησης. Το ανώτερο όριο εμφανίζεται όταν για συγκεντρώσεις πάνω από κάποιο όριο παύει να υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ του μετρούμενου σήματος και της αντίστοιχης συγκέντρωσης. Οι καμπύλες βαθμονόμησης μπορούν να έχουν είτε θετική είτε αρνητική κλίση ανάλογα με το αν η συσχέτιση είναι θετική ή αρνητική. Για οποιαδήποτε βαθμονόμηση υπάρχει το υψηλότερο και χαμηλότερο όριο βαθμονόμησης που καθορίζεται το εύρος της βαθμονόμησης.

Η ανεπαρκής αναλυτική πρακτική μερικές φορές κάνει να δηλώνονται συγκεντρώσεις της αναλυόμενης ουσίας πιο κάτω ή πιο πάνω της καμπύλης βαθμονόμησης οι απαιτήσεις είναι τέτοιες που αν ένα εργαστήριο δηλώνει ένα κατώτατο όριο ανίχνευσης μιας ουσίας πρέπει οπωσδήποτε αυτή η τιμή να ανήκει μέσα στο εύρος της καμπύλης βαθμονόμησης [19].



**Σχήμα 7.** Γραφική παράσταση που παρουσιάζει την καμπύλη βαθμονόμησης με τα σημεία κορεσμού.

#### 4.13 Η Αέρια Χρωματογραφία στις αναλύσεις υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων

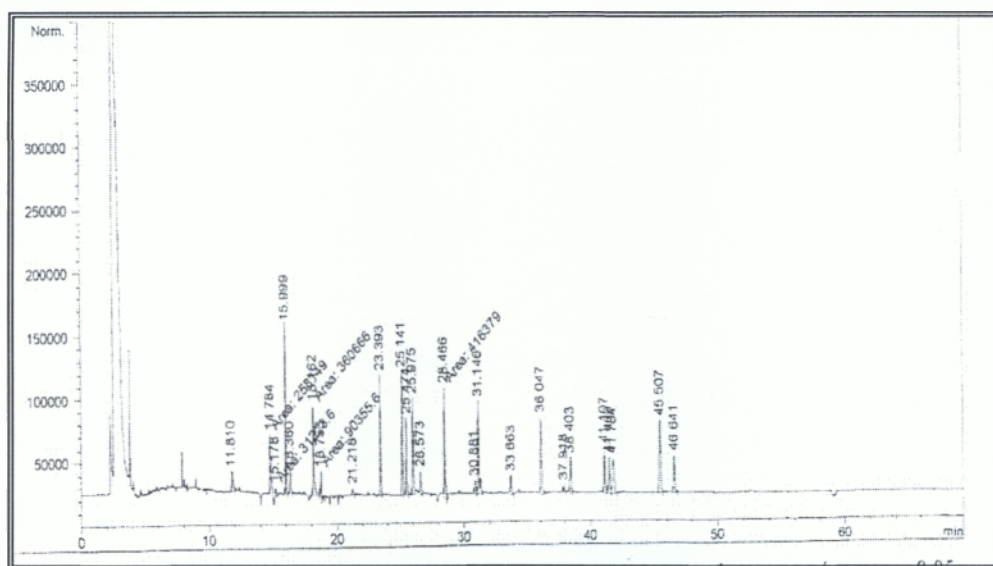
Πριν τον προσδιορισμό μιας ουσίας απαιτείται ο διαχωρισμός της από άλλες ουσίες που μπορεί να είναι φυτοπροστατευτικές ουσίες, συνυπάρχουν στο εκχύλισμα ή ο διαχωρισμός από συστατικά του υποστρώματος που μπορεί να παρεμποδίσουν το προσδιορισμό της. Η αέρια χρωματογραφία είναι σπουδαίο «εργαλείο» για το σκοπό αυτό. Στην αέρια χρωματογραφία η κινητή φάση είναι αέρια ενώ η στατική φάση είναι είτε στερεά είτε υγρή προσροφημένη σε κατάλληλο προσροφητικό υλικό. Η αεριοχρωματογραφία (gas chromatography, GC) αναπτύχθηκε για πρώτη φορά το 1952 από τους Martin και James, και σήμερα χρησιμοποιείται ευρέως για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό πτητικών ενώσεων, οι οποίες δεν είναι θερμοευαίσθητες [19,20].

##### 4.13.1 Αρχή Διαχωρισμού των ουσιών στην Αέρια Χρωματογραφία

Ένα διάλυμα ενίεται σε μια χρωματογραφική στήλη δια μέσου ενός εισαγωγέα σε επαρκώς υψηλή θερμοκρασία που εξατμίζει το διάλυμα. Στη συνέχεια η ροή ενός αδρανούς αερίου (κινητή φάση) μεταφέρει τις ουσίες στη χρωματογραφική στήλη. Κατά τη διάρκεια της κίνησης διαμέσου της στήλης οι προς ανάλυση ουσίες που βρίσκονται στο ίδιο διάλυμα διαχωρίζονται η μια από την άλλη λόγω των διαφορετικών τάσεων ατμών (vapor pressures) και της επιλεκτικής αλληλεπίδρασης των με την υγρή στατική φάση. Το φαινόμενο το οποίο λαμβάνει χώρα κατά το διαχωρισμό των ουσιών στην αεριοχρωματογραφία

είναι η προσρόφηση όταν η στατική φάση είναι στερεό και η κατανομή όταν η στατική φάση είναι υγρό. Τα μόρια του φέροντος αερίου και της προς προσδιορισμό ουσίας ανταγωνίζονται για να καταλάβουν τις ενεργές θέσεις της στατικής φάσης. Η προς προσδιορισμό ουσία παραμένει περισσότερο χρόνο στη φάση με την οποία έχει μεγαλύτερη συγγένεια. Η πολικότητα της κινητής, της στατικής φάσης και της προς προσδιορισμό ουσίας καθορίζουν το χρόνο έκλουσης της τελευταίας. Μετά την έξοδο απ' τη στήλη οι ουσίες εισέρχονται στον ανιχνευτή, ο οποίος ανταποκρίνεται (αντιδρά) στην παρουσία ενός στοιχείου ή ομάδας μέσα στο μόριο της ένωσης. Η αντίδραση του ανιχνευτή προκαλεί μια αλλαγή στο ηλεκτρικό σήμα, ανάλογα με τη συγκέντρωση των υπολειμμάτων, σήμα το οποίο ενισχύεται και καταγράφεται [20].

Ενδεικτικά στο **Σχήμα 8** φαίνεται παράδειγμα χρωματογραφικής ανάλυσης ενός διαλύματος βαθμονόμησης που περιέχει 12 φυτοφάρμακα σε εκχύλισμα σπανακιού σε συγκέντρωση 0,1 µg/ml.



**Σχήμα 8.** Χρωματογράφημα διαλύματος βαθμονόμησης 12 φυτοφαρμάκων, συγκέντρωσης 0,05 µg/ml, σε εκχύλισμα μάρτυρα σπανακιού. Τα φυτοφάρμακα είναι τα εξής: propyzamide (X.K.\* 14,78 min), lindane (X.K. 15,99 min) , pentachloraniline (X.K. 18,16 min), α-endosulfan (X.K 23,39 min) , dieldrin (X.K 25,14 min), captan (X.K. 25,47 min), folpet (X.K 25,97 min), β-endosulfan (X.K 28,46 min, endosulfan sulfate (X.K 31,14 min), tetradifon (X.K 36,04 min), permethrin (2 κορυφές των ισομερών της με X.K 37,91 και 38,40 min), cypermethrin

(4 κορυφές των ισομερών με Χ.Κ 41,10,41,48 και 41,78 min), fenvalerate (2 κορυφές των ισομερών του με Χ.Κ 45,50,91 και 46,64 min) . (\* : Χρόνος Κατακράτησης)

- **Στατική φάση στη Χρωματογραφία Αερίου Στερεού (GSC)**

Στην χρωματογραφία αερίου-στερεού η στατική φάση αποτελείται από ένα κοκκώδες υλικό Π.χ. διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ή άνθρακα. Ο διαχωρισμός βασίζεται στην εκλεκτική προσρόφηση των ουσιών στην επιφάνεια του στερεού. Η συγκεκριμένη τεχνική παρουσιάζει δύο σημαντικά μειονεκτήματα: α) Το χρωματογράφημα συνήθως παρουσιάζει ουρές οι οποίες οφείλονται στη μη γραμμικότητα των ισόθερμων προσροφήσεως, στη δυσκολία αναπαραγωγής ομοιόμορφης επιφάνειας του στερεού και στην ελάττωση της ενεργού επιφάνειας του στερεού λόγω παρατεταμένης παραμονής των αντιδρώντων αερίων και β) Στην επιφάνεια της στατικής φάσης μπορεί να παρατηρηθούν φαινόμενα καταλύσεως [20].

- **Στατική Φάση στη Χρωματογραφία Αέριου Υγρού (GLC)**

Στη χρωματογραφία αερίου-υγρού η στατική φάση είναι ένα μη πτητικό υγρό που συγκρατείται πάνω σε μια αδρανή στερεά επιφάνεια με τη μορφή λεπτής στοιβάδας. Στο στερεό υπόστρωμα, το οποίο είναι υπό μορφή κόκκων, εξετάζουμε το μέγεθος των κόκκων, τη διάμετρο των πόρων, την πυκνότητα, την επιφάνεια των σωματιδίων και τη χημική δομή της επιφάνειας των κόκκων. Το στερεό υπόστρωμα δε θα πρέπει να αλληλεπιδρά με το δείγμα ενώ θα πρέπει να προσφέρει μια μεγάλη επιφάνεια πάνω στην οποία η στατική φάση μπορεί να απλωθεί σε ένα λεπτό στρώμα. Το συνηθέστερο υλικό υποστήριξης είναι η γη διατομών ή το διοξείδιο του πυριτίου (silica), το οποίο είναι διαθέσιμο σε διάφορες εμπορικές μορφές. Πρόκειται για αφυδατωμένο διοξείδιο του πυριτίου που έχει υποστεί σιλανοποίηση με κάποιο σιλανιούχο αντιδραστήρια (όπως η εξαμεθυλοδισιλαζίνη (HMDS)  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ ) προκειμένου να καλυφθούν οι ιδιαίτερα δραστικές υδροξυλομάδες, οι οποίες προκαλούν τη βραδεία εκρόφηση των ουσιών με αποτέλεσμα την εμφάνιση 'ουρών' στις κορυφές. Μια άλλη τεχνική χρησιμοποιεί μη σιλανοποιημένη γη διατόμων σε συνδυασμό με πολικό διαλύτη, ο οποίος προσροφάται στη στερεή επιφάνεια. Το πρόβλημα αυτό αποφεύγεται με τη χρήση τριχοειδών στηλών (capillary column) ως υποστήριγμα της στατικής φάσης. Στις στήλες αυτές θα αναφερθούμε στη συνέχεια



[19,20].

Αναφορικά με τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως υγρή - στατική φάση αυτά διαφέρουν ως προς την πολικότητα και το εύρος θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται. Η πολικότητα της υγρής φάσης καθορίζεται κυρίως εμπειρικά βάσει της διαχωριστικότητας που παρέχει. Κατά κανόνα μη πολικές ενώσεις διαχωρίζονται καλύτερα με τη χρήση μη πολικών διαλυτών. Το πάχος της υγρής στατικής στοιβάδας πάνω στο υπόστρωμα είναι μια σημαντική παράμετρος που επηρεάζει τον όγκο ανάσχεσης των ουσιών [19].

- **Φέρον Αέριο**

Το φέρον αέριο (carrier gas) πρέπει να είναι αδρανές και ελεύθερο άλλων ουσιών. Η παρουσία οξυγόνου συντελεί στην οξειδωση της στατικής φάσης και αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό προκειμένου για τριχοειδής στήλες όπου η ποσότητα της στατικής φάσης είναι πολύ μικρή. Επίσης πρέπει να διασφαλίζεται η απουσία υγρασίας, διότι προκαλεί απενεργοποίηση της στατικής φάσης. Στην πράξη τα συχνότερα χρησιμοποιούμενα αέρια είναι το ήλιο, το υδρογόνο, το άζωτο και το αργό. Το υδρογόνο μειονεκτεί στο ότι είναι εύφλεκτο και το ήλιο λόγω του υψηλού του κόστους ενώ και τα δύο έχουν μεγάλο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας και μικρή πυκνότητα, γεγονός που επιτρέπει μεγάλες ταχύτητες ροής. Η επιλογή του φέροντος αερίου βασίζεται κυρίως στο είδος του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή με τον οποίο πρέπει να είναι συμβατό, καθώς επίσης και στην χρησιμοποιούμενη μέθοδο [19].

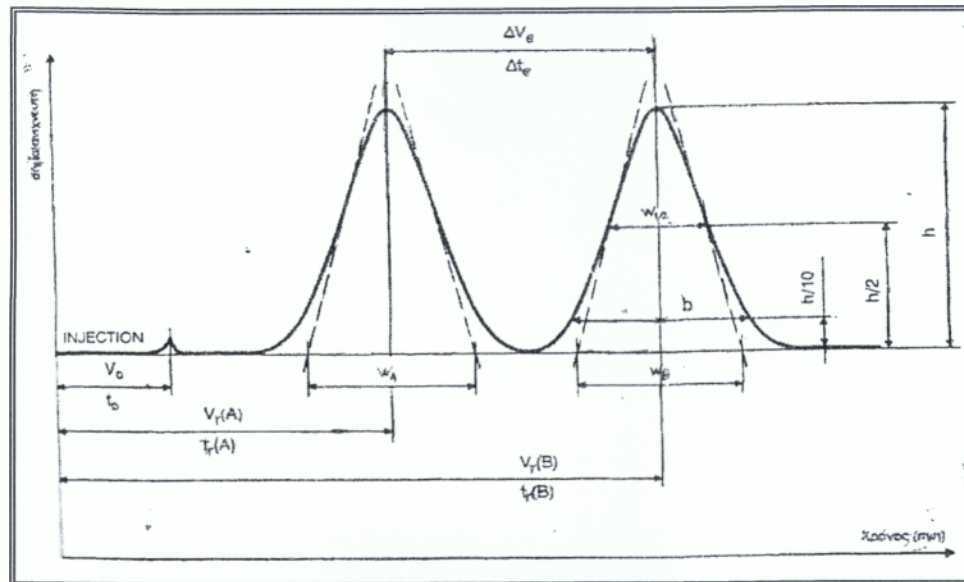
#### 4.13.2 Έννοιες και μαθηματικές σχέσεις της αεριοχρωματογραφίας

Οι βασικότερες έννοιες και μαθηματικές σχέσεις οι οποίες διέπουν την αέρια χρωματογραφία είναι οι εξής [19, 20]:

- Ο χρόνος, ο οποίος μεσολαβεί μεταξύ της ενέσεως του δείγματος στη στήλη και της εμφανίσεως της κορυφής της ουσίας στον καταγραφέα ονομάζεται **χρόνος κατακράτησης** (retention time) της ουσίας,  $t_R$ .
- Ο χρόνος, ο οποίος απαιτείται ώστε κάποια ουσία που δεν κατακρατείται από το υλικό της στήλης να διέλθει μέσω της στήλης και των τεμαχίων συνδέσεως αυτής ονομάζεται **νεκρός χρόνος** (dead time),  $t_M$ .

- Ο ανοιγμένος χρόνος κατακράτησης ορίζεται από την σχέση:  $t_R' = t_R - t_M$ .
- Ο σχετικός χρόνος κατακράτησης (RRT) μιας ουσίας A ως προς μια ουσία B είναι ο λόγος  $t_{RA} / t_{RB}$ .
- Ύψος κορυφής,  $h$ , (peak height) είναι η απόσταση του μέγιστου σημείου κορυφής από τη βάση της, κάθετα στον άξονα του χρόνου.
- Εύρος κορυφής,  $w$ , (peak width) είναι το τμήμα της βάσης της κορυφής που τέμνεται από τις εφαπτόμενες στα σημεία καμπής της αρχής και του τέλους της κορυφής.
- Ο λόγος κατανομής μάζας ουσίας  $D_m$  (partition ratio) ή παράγοντας χωρητικότητας (capacity factor) αποτελεί μέτρο συγκράτησης της ουσίας και υπολογίζεται από τη σχέση:  $D_m = t_R - t_M / t_R$  όπου  $t_M = t_{αέρα}$ .
- Η διαχωριστική ικανότητα ή διαχωριστικότητα της κορυφής A ως προς την κορυφή B είναι ο βαθμός διαχωρισμού των δύο κορυφών A και B που εμφανίζονται στο χρωματογράφημα και ορίζεται από τη σχέση:  $R_s = (t_{RA} - t_{RB}) / 0,5(W_A + W_B)$ . Η διαχωριστικότητα είναι πλήρης για  $R_s > 1.5$ .
- Ο παράγοντας διαχωρισμού (separation factor) ή σχετική συγκράτηση (relative retention),  $\alpha$ , μεταξύ δύο ουσιών A και B, δίνεται από τη σχέση:  $\alpha = D_m(B) / D_m(A)$ .

Ένα τυπικό διάγραμμα στο οποίο φαίνονται τα αναφερόμενα μεγέθη δίνεται στο Σχήμα 9.



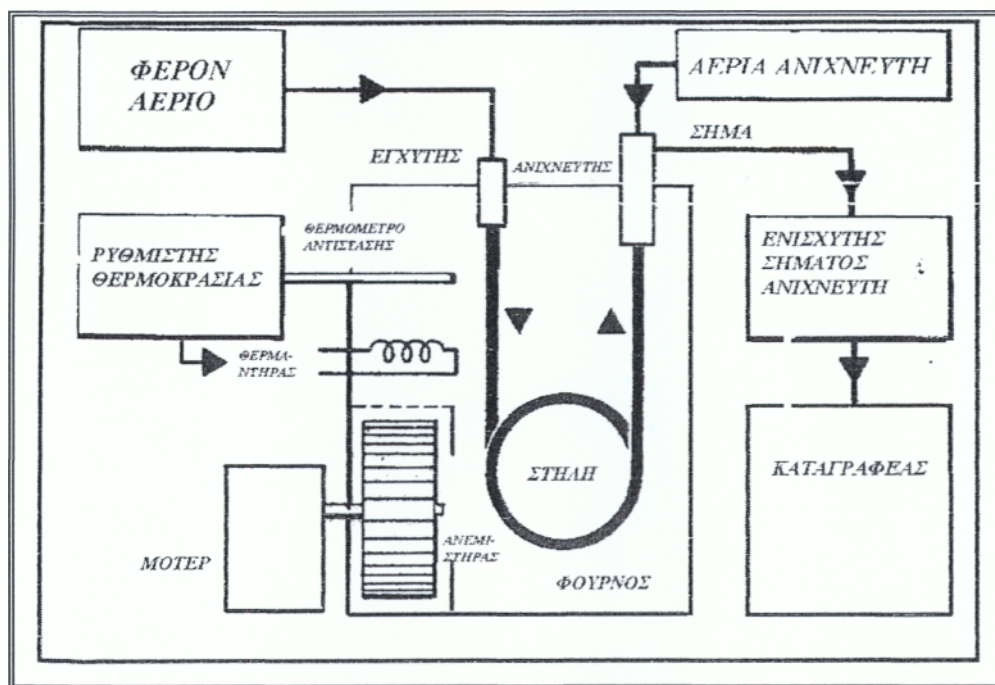
Σχήμα 9. Χρωματογραφία 2 κορυφών

#### 4.13.3 Οργανολογία

Ένα σύστημα αέριου χρωματογράφου αποτελείται από τα εξής μέρη:[18]

- Οβίδες φέροντος αερίου
- Μετρητές παροχής αέριου φορέα
- Σύστημα εισαγωγής δείγματος το οποίο είναι θερμοστατούμενο
- Στήλη και προστήλη
- Κλίβανο εντός του οποίου βρίσκεται η στήλη
- Ανιχνευτή
- Ηλεκτρονική μονάδα
- Καταγραφέα ή ηλεκτρονικό υπολογιστή

Μια συσκευή αεριοχρωματογράφου δίνεται στο Σχήμα 10.



Σχήμα 10. Διαγραμματική παράσταση συσκευής Αεριοχρωματογραφίας

#### 4.13.4 Χρωματογραφικές στήλες

Ο διαχωρισμός των προς ανάλυση γεωργικών φαρμάκων στην αέρια χρωματογραφία επιτυγχάνεται εντός της χρωματογραφικής στήλης. Ο βασικός τύπος των στηλών που χρησιμοποιείται στην αέρια χρωματογραφία είναι οι τριχοειδείς στήλες (FSWOT) στις οποίες η υγρή στατική φάση βρίσκεται υπό μορφή "φίλμ" στο εσωτερικό τοίχωμα της στήλης. Ο τύπος της σταθερής υγρής φάσης είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει το διαχωρισμό των ουσιών [20].

#### 4.13.5 Ανιχνευτές

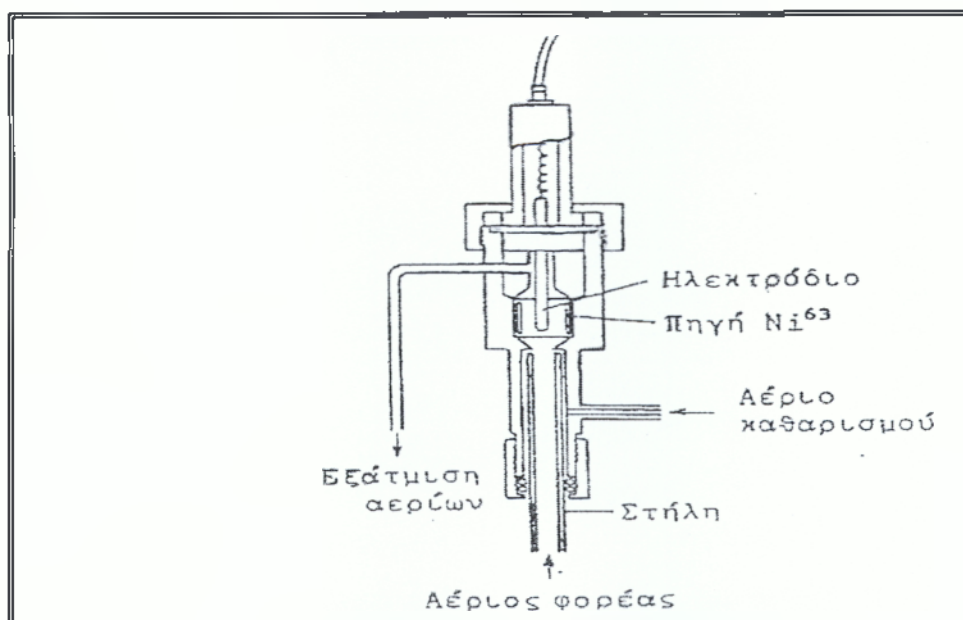
Για να διατηρηθούν τα πλεονεκτήματα της διαχωριστικής ικανότητας και αδράνειας ενός τριχοειδούς συστήματος, η στήλη και ο ανιχνευτής θα πρέπει να βελτιστοποιηθούν. Όταν συνδέεται η τριχοειδής στήλη με έναν ανιχνευτή είναι σημαντικό να μελετηθούν οι εξής παράγοντες: α) το χρησιμοποιούμενο αέριο και η ταχύτητα ροής της κινητής φάσης, β) το άκρο της στήλης προς τον ανιχνευτή και η θέση της τελευταίας στο σύστημα, γ) ο νεκρός όγκος και το ενεργό μήκος της στήλης. Κάθε τύπος ανιχνευτή έχει διαφορετικές απαιτήσεις για να επιτευχθούν τα καλύτερα αποτελέσματα. Η τριχοειδής στήλη μπορεί να συνδεθεί απευθείας με τον ανιχνευτή ή μέσω ενός υποδοχέα ο οποίος προσαρμόζεται στη βάση του ανιχνευτή.

Για την κατασκευή ενός ανιχνευτή αεριοχρωματογράφου λαμβάνεται υπόψη οποιαδήποτε ιδιότητα, της οποίας η τιμή εξαρτάται απ' τη φύση των ουσιών και την ποσότητα αυτών. Τα χαρακτηριστικά ποιότητας ενός ανιχνευτή αεριοχρωματογράφου είναι η σταθερότητα, η υψηλή ευαισθησία, η καλή απόκριση για όλες τις οργανικές τάξεις ενώσεων, η γραμμική απόκριση για ευρεία δυναμική περιοχή, το χαμηλό επίπεδο θορύβου, η απλότητα στη χρήση και η ύπαρξη ευαισθησίας σε μεταβολή ροής και θερμοκρασίας [18, 19].

- **Ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (electron capture detector, ECD)**

Ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται για ενώσεις που περιέχουν O, P, S, -NO<sub>2</sub>, αλογόνα και έχουν ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα. Με αυτόν είναι δυνατή η ανίχνευση στεροειδών, βιολογικών αμινών και προϊόντων μεταβολισμού φαρμάκων με μετατροπή τους σε φθοριοπαράγωγα τους. Χρησιμοποιείται κυρίως στην ανάλυση εντομοκτόνων. Η τεχνική της φασματομετρίας μαζών σύλληψης ηλεκτρονίων σε συνδυασμό με την αεριοχρωματογραφία (GC-MS/ECNI) έχει χρησιμοποιηθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό στις αναλύσεις περιβαλλοντικών δειγμάτων πολυχλωριωμένων ενώσεων, όπως διβενζο-*p*-διοξίνες (dibenzo-*p*-dioxins), διφαινύλια (biphenyls-PCBs), πολυχλωριωμένα βενζόλια και φαινόλες (polychlorinated Benzenes, phenols), καθώς και του toxaphene που είναι ένα περίπλοκο μίγμα χλωριωμένων ενώσεων.

Η λειτουργία του ECD βασίζεται στη μεταβολή της αγωγιμότητας του διερχόμενου αερίου, λόγω των δημιουργημένων ιόντων από ραδιενεργό πηγή, που βρίσκεται εντός του ανιχνευτή. Στον ανιχνευτή αυτόν, το έκλουσμα της στήλης εισάγεται εντός θαλάμου, όπου υπάρχουν δύο μεταλλικοί οπλισμοί, συνδεδεμένοι με πηγή σταθερής τάσης. Η αγωγιμότητα μεταξύ των οπλισμών αποκαθίσταται μέσω μιας σταθερής ροής ηλεκτρονίων, προερχόμενων από ραδιενεργό πηγή ακτινών β, που συνίσταται από έλασμα Ti, στο οποίο έχει προσροφηθεί **τρύτιο**, ή από έλασμα που περιέχει <sup>63</sup>Ni. Αν ένα δείγμα, που μπορεί να συλλάβει ηλεκτρόνια, εκλουστεί μέσω του ανιχνευτή, προκαλείται ελάττωση της αγωγιμότητας του χώρου μεταξύ των οπλισμών και μείωση του στατικού ρεύματος (ροή ηλεκτρονίων προς την άνοδο). Το ρεύμα είναι πολύ ασθενές και γι' αυτό ενισχύεται πριν την καταγραφή του. Το βασικό πλεονέκτημα του ECD είναι ότι δεν καταστρέφει το δείγμα σε αντίθεση με άλλους ανιχνευτές [18, 19].



Σχήμα 11. Ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων

#### 4.14 Η Φασματομετρία μάζας σε συνδυασμό με την Αέρια Χρωματογραφία στις αναλύσεις υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων

Όπως έχει αναφερθεί μέχρι τώρα, τα υπολείμματα των φυτοπροστατευτικών προϊόντων προσδιορίζονται με τις τεχνικές της αέριας χρωματογραφίας σε συνδυασμό με επιλεκτικούς ανιχνευτές (NPD, FPD και ECD) ή με υγρή χρωματογραφία. Σε αυτές τις περιπτώσεις απαιτείται επιβεβαίωση με ένα δεύτερο σύστημα.

Για τις περιπτώσεις συνδυασμού Αέριας Χρωματογραφίας με ανιχνευτές ECD, NPD, FPD καθώς και για τις περιπτώσεις Υγρής Χρωματογραφίας με UV έχουμε πληροφορίες δύο διαστάσεων, δηλαδή το χρόνο κατακράτησης με τη χρησιμοποίηση συγκεκριμένης στήλης και χρωματογραφικού προγράμματος και την απόκριση (response) του συγκεκριμένου ανιχνευτή στην ουσία. Ο συνδυασμός, όμως, Αέριας Χρωματογραφίας με τη φασματομετρία μάζας μας παρέχει μια ακόμη πληροφορία. Έχουμε δηλαδή πληροφορίες τριών διαστάσεων. Το τρίτο είδος πληροφοριών είναι το φασματογράφημα μάζας [21].

Το φασματογράφημα μάζας προέρχεται από τον ιονισμό μιας ουσίας (μετά το διαχωρισμό της από τον Αέριο Χρωματογράφο) όταν εισέρχεται στην πηγή ιόντων και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες ιονισμού των μορίων της (Electron Ionization 70 eV), το διαχωρισμό σύμφωνα με την αναλογία μάζας

προς φορτίο  $m/z$  (συνήθως  $z = 1$ , οπότε το  $m/z$  ισούται με τη μοριακή μάζα του ιόντος) και ανίχνευση των ιόντων. Αυτό το φασματογράφημα ( $m/z$  στον άξονα των  $x$  και σχετική ένταση στον άξονα των  $Y$ ), είναι ένα "δακτυλικό αποτύπωμα" της ουσίας και η τεχνική της φασματογραφίας μάζας αποτελεί τον "ακρογωνιαίο λίθο" για τον καθορισμό της ταυτότητας μιας ουσίας καθώς και για τη μελέτη της δομής της λόγω της δυνατότητας συσχετισμού των σχηματιζόμενων ιόντων με τη μοριακή δομή. Έτσι, ενώ απαιτούνται τουλάχιστον τέσσερα αεριοχρωματογραφικά συστήματα για τον προσδιορισμό και για την επιβεβαίωση των υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών ουσιών, δηλαδή συνδυασμός δυο ανιχνευτών (ECD και NPD) με δύο διαφορετικές στήλες, αυτά μπορούν να αντικατασταθούν από ένα και μόνο σύστημα φασματομέτρίας μάζας, γιατί όλες οι ουσίες που μπορούν να περάσουν από ένα αέριο χρωματογράφο μπορούν στη συνέχεια να ιονιστούν και να δώσουν χαρακτηριστικά φάσματα.

Ο φασματογράφος μάζας είναι συγχρόνως γενικός (general), γιατί προσδιορίζει όλες τις ουσίες, επιλεκτικός (selective), γιατί κάθε ουσία έχει χαρακτηριστικό διαφορετικό φάσμα, και ευαίσθητος (sensitive), γιατί μπορεί να ανιχνεύσει γεωργικά φάρμακα σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Ένα πλεονέκτημα του συστήματος GC / MS έναντι των άλλων ανιχνευτών (ECD, NPD) είναι το ότι μπορεί να προσδιορίσει ποιοτικά και ποσοτικά δύο ουσίες οι οποίες δεν μπορούν να διαχωριστούν χρωματογραφικά, με την προϋπόθεση ότι τα φάσματα τους παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές [21].

#### **4.15 Σύγκριση και πλεονεκτήματα σε σχέση με την Αέριο Χρωματογράφο**

Ο συνδυασμός της αέριας χρωματογραφίας με τη φασματομετρία μαζών ήταν αναπόφευκτος. Η αέρια χρωματογραφία (GC) πρωτοπαρουσιάστηκε το 1952 και γρήγορα καθιερώθηκε ως μέθοδος διαχωρισμού, ανίχνευσης και ποσοτικού προσδιορισμού συστατικών μιγμάτων. Από μόνη της η αέρια χρωματογραφία δεν παρέχει σαφείς επιβεβαιώσεις της ταυτότητας των αναλυμένων συστατικών, διότι το λαμβανόμενο σήμα στερείται πληροφοριών για την στερεοχημεία της ένωσης. Το μόνο κριτήριο που λαμβάνουμε από την Αέρια Χρωματογραφία είναι ο χρόνος κατακράτησης της ουσίας, κατά το πέρασμα της από τη χρωματογραφική στήλη. Δυστυχώς όμως, υπάρχουν πολλές ουσίες που πιθανόν

να έχουν τον ίδιο χρόνο κατακράτησης. Από την άλλη πλευρά, η φασματογραφία μάζας (MS) είναι μια πολύ σημαντική τεχνική για την ταυτοποίηση ουσιών, όμως τα φάσματα μαζών που λαμβάνουμε συνήθως από ένα μίγμα ουσιών είναι εξαιρετικά πολύπλοκα και κατά συνέπεια ελάχιστα βοηθητικά. Ο συνδυασμός GC / MS, αξιοποιεί, πρώτα την ικανότητα διαχωρισμού της αέριας χρωματογραφίας και κατά δεύτερο λόγο την επιδεξιότητα της φασματομετρίας μαζών να πιστοποιεί την ταυτότητα των διαχωριζομένων συστατικών, δίνοντας έτσι ένα αποτελεσματικό εργαλείο στο χαρακτηρισμό των μιγμάτων.

Οι συμμετέχουσες στον παραπάνω συνδυασμό μέθοδοι, GC και MS βρίσκονται εναρμονισμένες μεταξύ τους σε πολλά σημεία. Και οι δύο μέθοδοι λειτουργούν στην αέρια φάση, έτσι εφόσον ένα δείγμα έχει εξαερωθεί, για να υποστεί διαχωρισμό, το αέριο έκλουσμα της στήλης από το χρωματογράφο μπορεί να οδηγηθεί στο φασματοφωτόμετρο μαζών. Ακόμη, και οι δύο τεχνικές είναι ικανές να αναλύσουν συστατικά σε ιχνοποσότητες (ποσότητες  $\mu\text{g}$  έως  $\text{ng}$  είναι αρκετές).

Στην πραγματικότητα οι δύο μέθοδοι αλληλοσυμπληρώνονται μεταξύ τους πολύ καλά, όπως φαίνεται άλλωστε στον **Πίνακα 15**, με μόνο μια εξαίρεση. Η έξοδος του αέριου χρωματογράφου είναι σε ατμοσφαιρική πίεση, ενώ ο φασματογράφος μάζας λειτουργεί υπό συνθήκες χαμηλής πίεσης (υψηλού κενού). Αυτή η διαφορά αντιμετωπίζεται με συμβιβασμό των δύο μεθόδων [18,19,21].

**Πίνακας 15.** Η Αέρια Χρωματογραφία και Φασματομετρία μαζών ως ξεχωριστές, αλλά αλληλοσυμπληρούμενες τεχνικές.

Χαρακτηριστικό	Αέρια Χρωματογραφία	Φασματομετρία Μαζών
διαχείριση μιγμάτων	Ναι	Όχι
ικανότητα ταυτοποίησης	Αμφίβολο	Ναι
φάση εργασίας	Αέρια	Αέρια
χρήση ποσότητας $\mu\text{g}$	Ναι	Ναι
εφαρμοζόμενη πίεση	Ατμοσφαιρική	Υψηλό κενό



#### 4.16 Ανίχνευση και προσδιορισμός υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων με σύστημα GC / MS

Ο συνδυασμός Αέριας Χρωματογραφίας – Φασματομετρίας Μάζας χρησιμοποιείται σε πάρα πολλούς τομείς και οι εφαρμογές του συνεχώς διευρύνονται. Μια από αυτές είναι και η εφαρμογή του στις αναλύσεις υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων, η οποία περιγράφεται αμέσως πιο κάτω.

Αρχικά επιλέγονται, ανάλογα με το είδος του δείγματος, τα γεωργικά φάρμακα που θα αναλυθούν. Για παράδειγμα στα μηλοειδή χρησιμοποιούνται ορισμένα είδη γεωργικών φαρμάκων. Καταγράφεται, εν συνεχεία, το πλήρες φάσμα κάθε ουσίας και επιλέγονται, για κάθε μια από αυτές, τρία χαρακτηριστικά ιόντα υψηλής σχετικά έντασης. Παράλληλα, καταγράφεται και το χρωματογράφημα μίγματος όλων των ουσιών. Επιδιώκεται ο καλύτερος δυνατός χρωματογραφικός διαχωρισμός τους, γεγονός που επιτυγχάνεται με ειδικό θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Έτσι, τελικά καταγράφεται ο χρόνος κατακράτησης για κάθε ουσία [19].

Κατά την ανάλυση πραγματικών πλέον δειγμάτων, ο ανιχνευτής του φασματομέτρου μάζας ρυθμίζεται να λειτουργεί με την τεχνική SIM (παρακολούθηση επιλεγμένων ιόντων-Selected Ion Monitoring), σε χρόνο λίγο πριν και λίγο μετά από το χρόνο κατακράτησης κάθε ουσίας, δηλαδή στο χρόνο που εκλύεται μια ουσία, ο ανιχνευτής "ασχολείται" μόνο με τα προεπιλεγμένα ιόντα για αυτήν την ουσία. Η τεχνική αυτή βελτιώνει τα όρια ανίχνευσης της τεχνικής GC/MS, όταν αναλύονται ουσίες που βρίσκονται στο δείγμα ως ιχνοποσότητες. Επίσης η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση γνωστών ουσιών ή ουσιών που υποπτευόμαστε ότι υπάρχουν σε ένα δείγμα [21].

Όσον αφορά τον ποιοτικό προσδιορισμό, μια κορυφή του χρωματογραφήματος ταυτοποιείται ως ένα από τα μελετούμενα γεωργικά φάρμακα εφόσον πληροί τις εξής προϋποθέσεις: α) οι σχετικοί χρόνοι κατακράτησης της προς ταυτοποίηση ένωσης και του γεωργικού φαρμάκου συμπίπτουν, β) οι δύο χρωματογραφικές κορυφές έχουν παρόμοιο σχήμα και γ) τα φάσματα των δύο κορυφών έχουν τα ίδια τρία κύρια ιόντα στη σωστή σχετική αναλογία [19].

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό, επιλέγεται ένα από τα τρία κύρια ιόντα. Το ιόν αυτό ονομάζεται **ιόν ποσοτικού προσδιορισμού**. Ο ποσοτικός προσδιορισμός

βασίζεται στο γεγονός πως κατά την τεχνική SIM, το ακριβές μέγεθος ενός σήματος για μια δοσμένη τιμή  $m / z$  (εκείνη του ιόντος ποσοτικού προσδιορισμού), είναι ευθέως ανάλογο της ποσότητας της ουσίας που προκαλεί αυτό το σήμα. Καλύτερη όμως τεχνική είναι αυτή του εσωτερικού προτύπου. Για το σκοπό αυτό, μαζί με το δείγμα αναλύεται γνωστή ποσότητα εσωτερικού προτύπου, ώστε να υπολογίζεται ο λόγος των μεγεθών των εμβαδών των δύο κορυφών (δείγματος / εσωτερικού προτύπου) και όχι το μέγεθος μιας κορυφής μόνο. Επιπλέον, κατασκευάζεται μια καμπύλη βαθμονόμησης του λόγου των μεγεθών των κορυφών (δείγματος / εσωτερικού προτύπου), συναρτήσει της συγκέντρωσης της κάθε ουσίας. Με βάση αυτή γίνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός της κάθε ουσίας στο δείγμα .

Η επιλογή του κατάλληλου εσωτερικού προτύπου και των κατάλληλων ιόντων για SIM ανάλυση, δίνει μια πολύ καλή τεχνική για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό μιας γνωστής ουσίας [20,21].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ. ΕΝΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Κατά καιρούς έχουν γίνει έρευνες με ευρεία έκταση στο ελαιόλαδο, που αποτελεί βασικό συστατικό του εθνικού διαιτολογίου, είναι εξαγωγίμο προϊόν και σημαντικό στοιχείο της γεωργικής οικονομίας. Στις ελιές επιτίθενται από ποικιλία εντόμων και άλλων παρασίτων, τα οποία προκαλούν μείωση της ποιότητας και της ποσότητας των ελιών. Πολλοί από αυτούς ελέγχονται από φυτοφάρμακα όπως τα οργανοχλωριωμένα και συγκεκριμένα το endosulfan, διάφορα συνθετικά πυρεθροειδή φυτοφάρμακα κ.ά.

Έρευνα που πραγματοποιήθηκε από ένα εθνικό πρόγραμμα ελέγχου, χρησιμοποίησε 338 δείγματα ελαιόλαδου από διαφορετικούς παραγωγούς, ποικιλίες δέντρων και περιοχές της χώρας για την ανίχνευση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων και συγκεκριμένα του endosulfan. Με συνδυασμό της αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή ECD και της φασματομετρίας μάζας, βρέθηκε ότι το 22% από τα 338 δείγματα που αναλύθηκαν, περιείχαν endosulfan σε όρια μεγαλύτερα από το LOD [22].

Στη συνέχεια δίνεται ένα αποτέλεσμα ανάλυσης δείγματος ελαιόλαδου για προσδιορισμό οργανοχλωριωμένων φαρμάκων.

#### ΕΚΘΕΣΗ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

Αποστέλλουσα Αρχή	:	—
Αριθμός Πρωτοκόλλου Εισερχόμενου εγγράφου	:	—
Δειγματίσασα Αρχή	:	—
Είδος δείγματος	:	Ελαιόλαδο παρθένο βιολογικό
Ημερομηνία παραλαβής	:	—
Συσκευασία	:	Πλαστική αυτοτελής φιάλη

#### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΠΡΟΣΚΟΜΙΣΘΕΝΤΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Είδος Εξέτασης	Προσδιορισμός υπολειμμάτων οργανοχλωριωμένων φαρμάκων
Μέθοδος Εξέτασης	Εκχύλιση στερεάς φάσης, αέριος χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας [22]

Φυτοφάρμακα	Αποτελέσματα (μg/kg)	Όριο ποσοτικού Προσδιορισμού Μεθόδου (μg/kg δείγματος)
α-Endosulfan	Δ.Α	4
β-Endosulfan	Δ.Α	4
Endosulfan sulfate	88 + 13(t=95%)	2
Άθροισμα α-Endosulfan + β-Endosulfan + Endosulfan sulfate	88 + 13(t=95%)	

Δ.Α.: Δεν ανιχνεύθηκε

**ΓΝΩΜΑΤΕΥΣΗ:** Το προσκομισθέν δείγμα βιολογικού εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου σε πλαστική φιάλη δεν είναι σύμφωνο με την ισχύουσα νομοθεσία διότι βρέθηκε να περιέχει Endosulfan sulfate σε συγκέντρωση 88 + 13 μg/kg δείγματος, φυτοφάρμακο το οποίο δεν περιλαμβάνεται στα επιτρεπόμενα, προς χρήση στην βιολογική παραγωγή, φυτοπροστατευτικά προϊόντα και του οποίου συνεπώς η παρουσία δεν επιτρέπει σε ελαιόλαδο που φέρει ενδείξεις περί του βιολογικού τρόπου παραγωγής του.

## ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Η προστασία της φυτικής παραγωγής εξακολουθεί και σήμερα να πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο με τη χρησιμοποίηση γεωργικών φαρμάκων. Είναι γεγονός όμως ότι σε όλες τις χώρες ανιχνεύονται υπολείμματα στα προϊόντα φυτικής και ζωικής προέλευσης, τα νερά, το έδαφος και τον αέρα, αποτέλεσμα της αλόγιστης χρήσης τους στη γεωργία. Υπάρχουν μάλιστα αναφορές στη διεθνή βιβλιογραφία για ανίχνευση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων ακόμα και σε περιοχές μακριά από αγροοικοσυστήματα.

Είναι αναγκαίο να τονιστεί η επικινδυνότητα των οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων, η ανάγκη να γίνονται ψεκασμοί με αυστηρά μέτρα προφύλαξης της δημόσιας υγείας και, φυσικά, μόνο με τα επιτρεπόμενα από το νόμο φυτοφάρμακα. Επίσης, το θέμα της ρύπανσης του εδάφους με οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα είναι σοβαρό και πρέπει να ανιχνευτεί η προέλευσή τους και να ληφθούν μέτρα αντιμετώπισης. Παρόλα αυτά η ρύπανση των οικοσυστημάτων και η βιοσυσσώρευση σε ζωικούς οργανισμούς των οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων συνεχίζεται, αλλά σε μικρότερο βαθμό, ακόμη και μετά την απαγόρευσή τους. Για πολλά χρόνια ανιχνεύονται οι μεταβολίτες τους σε κλειστές θάλασσες, όπου καταλήγουν τα νερά από τις αγροτικές καλλιέργειες. Στη θέση των οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων χρησιμοποιούνται σήμερα άλλα όπως τα οργανοφωσφωρικά και καρβαμιδικά φυτοφάρμακα τα οποία ας ελπίζουμε με την πάροδο του χρόνου δε θα αποδειχθούν τόσο βλαβερά για τη ζωή πάνω στο πλανήτη μας.

Η Ελλάδα είναι μια χώρα όπου τα φρούτα και τα λαχανικά έχουν αυξημένη συμμετοχή στο διαιτολόγιο και καταναλώνεται συνήθως νωπά, γεγονός που αυξάνει το ενδιαφέρον των καταναλωτών για την ύπαρξη σε αυτά υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Για την προστασία των καταναλωτών έχουν θεσπίσει τα ανώτατα αποδεκτά όρια υπολειμμάτων. Δυστυχώς όμως κάποιοι δεν έχουν πάρει στα σοβαρά την επικινδυνότητα που έχουν τα φυτοφάρμακα, δεν τηρούν τα ανώτατα αποδεκτά όρια υπολειμμάτων.

Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων είναι μια εργασία πολύπλοκη και εξειδικευμένη. Η ανάλυση πραγματοποιείται κυρίως με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας, ενώ η επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων είναι μια απαραίτητη και χρονοβόρα διαδικασία, που συχνά απαιτεί τη χρήση φασματομετρίας μαζών. Έτσι ο αριθμός των δειγμάτων που ελέγχονται είναι πολύ μικρός, αναλογικά με τον αριθμό

των τροφίμων που κυκλοφορούν στην αγορά. Επίσης, ο αριθμός των ουσιών για τις οποίες γίνεται ανάλυση είναι αισθητά μικρότερος από του αριθμού αυτών που κυκλοφορούν στο εμπόριο. Ακόμα, αν και μπορεί στα εργαστήρια να γίνονται υπεύθυνοι έλεγχοι, κανείς δε μπορεί να καθησυχάσει το καταναλωτή ότι η δειγματοληψία των δειγμάτων γίνεται με τον ενδεδειγμένο τρόπο, ώστε τα αναλυτικά αποτελέσματα να είναι αντιπροσωπευτικά της παρτίδας.

Τα MRLs βέβαια δεν αποτελούν τοξικολογικά όρια και η υπέρβασή τους δεν αποτελεί απαραίτητα κίνδυνο για τη δημόσια υγεία. Επίσης, ο έλεγχος στα νωπά δείγματα γίνεται ως αυτά έχουν, κάτι που οδηγεί πιθανός στη μείωση του κινδύνου κατά την κατανάλωση μετά από την αποφλοιώση για τα φρούτα, όπως τα πυρηνόκαρπα, ή το πλύσιμο και το καλό μαγείρεμα για τα λαχανικά. Έχει προκύψει όμως, από αποτελέσματα προγραμμάτων της Ε.Ε., ότι ένα ποσοστό της τάξεως του 18% των δειγμάτων περιέχουν περισσότερα του ενός φυτοπροστατευτικά προϊόντα. Δεν υπάρχουν ωστόσο μελέτες για συνδιαστικότητα των ουσιών και τη συνεκτίμηση του κινδύνου από τη δράση που μπορούν να έχουν αυτές στον ανθρώπινο οργανισμό. Ένας επιπλέον κίνδυνος που δύσκολα μπορεί να εκτιμηθεί είναι η μακροχρόνια έκθεση των καταναλωτών στις έστω και μικρές συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων και των μεταβολιτών τους στα τρόφιμα και το περιβάλλον, αφού οι τοξικολογικές μελέτες πραγματοποιούνται εργαστηριακά σε πειραματόζωα.

Η βιολογική γεωργία αποτελεί την εναλλακτική λύση σε όλα αυτά τα προβλήματα. Πολλοί βέβαια υποστηρίζουν πως αυτή δεν είναι δυνατό να θρέψει κόσμο, όμως και από την άλλη ούτε η συμβατική το κατάφερε. Επιπλέον οι επιπτώσεις της τελευταίας είναι τέτοιες που επιτρέπεται να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι περισσότερα προβλήματα δημιουργεί παρά λύνει. Για παράδειγμα στο φαινόμενο του θερμοκηπίου οφείλεται κατά ένα ποσοστό η διαιώνιση των αντίξοων συνθηκών και η καταστροφή ολόκληρων καλλιεργειών και όχι μέρους αυτών όπως θα συνέβαινε από τις προσβολές εχθρών και ασθενειών στη βιολογική γεωργία. Ακόμη, στην Ελλάδα υπάρχουν σοβαρά προβλήματα μείωσης της αποτελεσματικότητας των γεωργικών φαρμάκων όλων των κατηγοριών, λόγω ανάπτυξης ανθεκτικότητας από φυτοπαράσιτα, οπότε η χρήση τους δεν έχει το απαιτούμενο αποτέλεσμα. Προβλήματα ανθεκτικότητας των εντόμων και των ακάρεων παρουσιάστηκαν από τη δεκαετία του '60, των μυκήτων από τη δεκαετία του '70 και των ζιζανίων του '80. λείπουν ωστόσο πληροφορίες για το πραγματικό μέγεθος του προβλήματος στις διάφορες περιοχές και στα διάφορα συστήματα φυτοπαράσιτο – γεωργικό φάρμακο –

καλλιέργεια. Επίσης, εξαιτίας της χημικής καταπολέμησης εμφανίστηκαν νέοι εχθροί στις καλλιέργειες ενώ οι τοξικότητα των φυτοφαρμάκων μείωσε τους πληθυσμούς πολλών ωφέλιμων οργανισμών.

Υπάρχουν λοιπόν πολλά ερωτήματα αναπάντητα και θέματα που πρέπει να απασχολήσουν το καταναλωτικό κοινό και τους αρμόδιους φορείς, που έχουν την δύναμη να απαιτήσουν μια φιλικότερη γεωργική άσκηση προς το περιβάλλον όπως είναι η βιολογική γεωργία. Ο έλεγχος με την μέθοδο της αεριοχρωματογραφίας ωστόσο δεν θα πρέπει να σταματήσει αλλά να επεκταθεί και στα βιολογικά τρόφιμα, ως ένα μέσο απόδειξης της ποιότητας τους και της αξίας τους για τον άνθρωπο στο παρόν και στο μέλλον.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αλμπάνης Τ.Α.Δ, *Φυτοφάρμακα, χρήση, κατάχρηση και επιπτώσεις*, Έκδοση του συγγραφέως, Ιωάννινα, 1993.
2. Δημόπουλος Β., *Φυτοπροστατευτικά προϊόντα*, Εκδόσεις Έμβρυο, Αθήνα 1998.
3. Γιαννοπολίτης Κ. Ν., *Φυτοπροστατευτικά προϊόντα*, Εκδόσεις Αγρότυπος, Αθήνα, 2000.
4. Τσιουμπλέκου Μαρία, *Οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα στο περιβάλλον*, Διδακτορική διατριβή, Αθήνα, 2005.
5. Μηλιάδης Γ.Ε., *Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στα γεωργικά προϊόντα και στα επιφανειακά νερά της Ελλάδας*, Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο, Κηφισιά, 1996.
6. ([http://www.europa.eu.int/comm/food/fvo/specialreportw/pesticides\\_index\\_en.htm](http://www.europa.eu.int/comm/food/fvo/specialreportw/pesticides_index_en.htm))
7. Cremlyn R. J., *Agrochemicals - Preparation and Mode of Action*, John Wiley & Son, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1985.
8. Brown A., *Ecology of Pesticides*, John Wiley and Son, part I, New York, 1978.
9. Garabrant D. H., Held J., Langholz B., Peters J. M., March T. M., *DDT and Related Compounds and Risk of Pancreatic Cancer*, Journal at the National Cancer Institute, 49, 1109-1116, 2001.
10. <http://greenpeace.org/raw/contect/Greece/press/118523/geanimalfeed.pdf>.
11. Βαλαβανίδης Α., *Βασικές αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας Οικοτοξικολογίας και Εκτίμησης Οικολογικού Κινδύνου*, 50-52, Αθήνα, 2000.
12. [www.minagric.gr](http://www.minagric.gr)
13. Βαλαβανίδης Α., *Τχνη φυτοφαρμάκων στο πιάτο μας*, Η Νέα Οικολογία, Αθήνα, 1989.
14. Μηλιάδης Γ.Ε., *Μελέτη μεθόδου προσδιορισμού υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων παραγώγων της ουρίας*, Διδακτορική διατριβή, Θεσσαλονίκη, 1989.
15. Λέντζα – Ρίζου Χ., *Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στα αγροτικά προϊόντα. Ρυθμίσεις στην Ευρωπαϊκή Ένωση για την προστασία των καταναλωτών και την διευκόλυνση των εμπορικών συναλλαγών*, Επτάλοφος, Αθήνα, 1994.



16. <http://www.foe.co.uk/resource/media-briefing/bayerpesticidew.pdf>.
17. [http://www.europa.eu.int/comm/food/plant/protection/resources/publications\\_en.htm](http://www.europa.eu.int/comm/food/plant/protection/resources/publications_en.htm)
18. **General Inspectorate for Health Protection, Ministry of Public Health, Welfare and Sports, The Netherlands**, *Analytical Methods For pesticides residues in foodstuffs*. Multi-residue method 1, part I. Pesticides amenable to gas chromatography, 6<sup>th</sup> edition, Netherlands, 1996.
19. **Μηλιάδης Γ.Ε.**, *Αέρια Χρωματογραφία Θεωρία-Εφαρμογές*, Σημειώσεις, Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο, Κηφισιά, 2005.
20. **Robert L. G.**, *Modern Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Son, 2<sup>th</sup> edition, 1985.
21. **Davis R., Freason M.**, *Mass spectrometry, Analytical Chemistry of Open Learning*, J. Wiley and Sons, New York, 1987.
22. **Lentza-Rizos Ch., Avramides E.J., Visi E.**, *Determination of residues of endosulfan and five pyrethroid insecticides in virgin olive oil using gas chromatography with electron-capture detection*, *J. Chromatogr. A*, 297-304, 2001.