



Καινοτόμες λύσεις για τη βιώσιμη και περιβαλλοντικά φιλική φυτοπροστασία των οπωροκηπευτικών της Ελλάδας, στην Ευρώπη του μέλλοντος

Παραδοτέο Π.5.2.1: Έκθεση συγκριτικής αξιολόγησης χρήσης συμβατικών και βιοφυτοπροστατευτικών προϊόντων με εφαρμογή καινοτόμων τεχνολογιών εφαρμογής, σε σχέση με συμβατικές

Πληροφορίες για το έγγραφο

Αριθμός παραδοτέου: **Π.5.2.1**

Ενότητα εργασίας: **ΕΕ5**

Επικεφαλής δικαιούχος: **ΔΠΘ**

Συγγραφείς: **Ζήσης Βρύζας**

Έκδοση: **1.0**

Είδος Παραδοτέου: **Έκθεση**

Ημερομηνία παράδοσης: **22 Δεκεμβρίου 2025**

Στοιχεία Πράξης

Τίτλος: Καινοτόμες λύσεις για τη βιώσιμη και περιβαλλοντικά φιλική φυτοπροστασία των οπωροκηπευτικών της Ελλάδας, στην Ευρώπη του μέλλοντος

Τίτλος (EN): InnoPP-Innovations in Plant Protection for sustainable and environmentally friendly pest control

Κωδικός πράξης: ΤΑΕΔΡ-0535675

Ακρωνύμιο έργου: InnoPP

Ημερομηνία έναρξης: 15 Μαΐου 2023

Διάρκεια: 28 Μήνες

Συντονιστής Φορέας: Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Συντονιστής/ Επιστημονικός Υπεύθυνος: Ιωάννης Βόντας

Πίνακας Περιεχομένων

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ | 4 |
| 2 | ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΕΡΓΑΣΙΩΝ | 6 |
| 2.1 | ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ | 6 |
| 2.2 | ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ | 12 |
| 3 | ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | 16 |
| 4 | ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι- Βιβλιογραφικές Αναφορές | 17 |

Περίληψη του Έργου

Το έργο «Καινοτόμες λύσεις για τη βιώσιμη και περιβαλλοντικά φιλική φυτοπροστασία των οπωροκηπευτικών της Ελλάδας, στην Ευρώπη του μέλλοντος» στοχεύει στην ανάπτυξη σύγχρονων και καινοτόμων μεθόδων για την προστασία των καλλιεργειών όπως τα κηπευτικά, τα εσπεριδοειδή και το επιτραπέζιο σταφύλι. Περιλαμβάνει τη δημιουργία προηγμένων διαγνωστικών εργαλείων για την ανίχνευση εχθρών και παθογόνων με τεχνολογίες αιχμής, όπως ηλεκτρονικές παγίδες και βιοαισθητήρες, καθώς και πλατφόρμες αλληλούχισης για τον πλήρη προσδιορισμό των ιωμάτων. Επιπλέον, θα αναπτυχθούν μοντέλα πρόβλεψης επιδημιών και καινοτόμα βιοφυτοπροστατευτικά προϊόντα, τα οποία θα αξιολογηθούν για την ασφάλεια τους σε μη στόχους οργανισμούς. Τέλος, οι νέες τεχνολογίες θα ενσωματωθούν σε συστήματα ολοκληρωμένης διαχείρισης φυτοπροστασίας και θα δοκιμαστούν σε πραγματικές συνθήκες, ενώ θα αξιολογηθούν οι κοινωνικοοικονομικές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις τους.

Σύνοψη της ΕΕ5

Η ΕΕ5 περιλαμβάνει το σχεδιασμό και την ανάπτυξη εφαρμογών φυτοπροστασίας ακριβείας (precision spraying techniques) τόσο σε συμβατικά όσο και σε βιολογικά προϊόντα, με σκοπό τη μείωση χρήσης γεωργικών φυτοφαρμάκων και την καλύτερη αποτελεσματικότητα, αντίστοιχα. Παράλληλα, θα αναπτυχθούν και εξελιχθούν έξυπνες βάσεις δεδομένων και μοντέλα αναγνώρισης ασθενειών με συστήματα Τεχνητής Νοημοσύνης (AI) για τη βέλτιστη διαχείριση της φυτοπροστασίας. Η υποενότητα 5.2 έχει ως στόχο την συγκριτική αξιολόγηση επικινδυνότητας εφαρμογών ακριβείας και συγκεκριμένα την αξιολόγηση της χρήσης φυτοπροστατευτικών προϊόντων με εφαρμογή καινοτόμων τεχνολογιών εφαρμογής, σε σχέση με συμβατικές και τη συγκριτική εκτίμηση της παρουσίας υπολειμμάτων χημικών φυτοπροστατευτικών στα προϊόντα και στο περιβάλλον.

Συνοπτική παρουσίαση του παραδοτέου Π5.2.1

Σκοπός του παραδοτέου Π5.2.1 είναι να παρουσιάσει τα αποτελέσματα της έρευνας της υποενότητας 5.2 της ενότητας ΕΕ5 και συγκεκριμένα τα αποτελέσματα παρουσίας υπολειμμάτων χημικών φυτοπροστατευτικών στα γεωργικά προϊόντα και στο περιβάλλον, με βάση ενόργανες αναλυτικές τεχνικές. Στην ίδια υπο-ενότητα περιλαμβάνεται και η συγκριτική αξιολόγηση της επικινδυνότητας για τον άνθρωπο και το περιβάλλον από την διασπορά των υπολειμμάτων.

Τα σημαντικότερα αποτελέσματα περιλαμβάνουν τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων της δραστικής ουσίας με μυκητοκτόνο δράση metalaxyl καθώς και των υπολειμμάτων της δραστικής ουσίας με εντομοκτόνο δράση lambda-cyhalothrin σε σταφύλια και έδαφος μετά από εφαρμογές ακριβείας και με την χρήση συμβατικών ψεκαστήρων.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ

Το νομοθετικό πλαίσιο έγκρισης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων (Φ.Π.) στην Ε.Ε. είναι από τα αυστηρότερα παγκοσμίως. Η διαδικασία είναι πολυσταδιακή, περιλαμβάνει πολλαπλούς ελεγκτικούς μηχανισμούς και απαιτεί μακροχρόνιες μελέτες, οι οποίες τεκμηριώνουν την αποτελεσματικότητα, την προστασία του περιβάλλοντος και την ασφάλεια των καταναλωτών. Παρά την περιορισμένη διαθεσιμότητα δραστικών ουσιών στην Ε.Ε., τα χημικώς συντιθέμενα γεωργικά φάρμακα παραμένουν η βασική επιλογή για την αντιμετώπιση των σημαντικότερων εχθρών, ασθενειών και ζιζανίων των καλλιεργειών. Η αξιολόγηση που διενεργείται στο πλαίσιο της αδειοδότησης στοχεύει στη διασφάλιση της ασφάλειας του χρήστη, του καταναλωτή και του περιβάλλοντος. Παράλληλα, οι νέες τεχνολογίες παρατήρησης, διάγνωσης και πρόβλεψης των προβλημάτων φυτοπροστασίας, σε συνδυασμό με την παρακολούθηση των καιρικών συνθηκών, η εφαρμογή καινοτόμων μεθόδων ακριβούς χρήσης γεωργικών φαρμάκων και η ψηφιακή διαχείριση δεδομένων μεταβάλλουν ουσιαστικά το πλαίσιο αποτελεσματικής και ασφαλούς χρήσης των Φ.Π. Αν και η νομοθεσία δυσκολεύεται να συμβαδίσει με την ταχύτητα ενσωμάτωσης αυτών των εξελίξεων, σταδιακά προσαρμόζεται και τις ενσωματώνει. Η αξιοποίηση των εργαλείων αυτών, σε συνδυασμό με εξειδικευμένη γνώση για τη διαχείριση της ανθεκτικότητας, την περιβαλλοντική συμπεριφορά και την τοξικότητα/οικοτοξικότητα (π.χ. dissipation, persistence, environmental fate, resistance potential), μπορεί να συμβάλει σε σημαντική αύξηση της αποτελεσματικότητας, στη μείωση των άσκοπων επεμβάσεων, στον περιορισμό της επικινδυνότητας ορισμένων δραστικών ουσιών και, τελικά, σε καλύτερη ιεράρχηση των διαθέσιμων επιλογών. Η εμπειριστατωμένη μείωση και η ορθολογική διαχείριση της επικινδυνότητας, μέσω πρακτικών γεωργίας ακριβείας κατά τη χρήση χημικώς συντιθέμενων γεωργικών φαρμάκων, θα μπορούσαν να διατηρήσουν στην αγορά φυτοπροστατευτικά προϊόντα (Φ.Π.) για εξειδικευμένες εφαρμογές χαμηλού κινδύνου, έως ότου αναπτυχθούν νέα, αποτελεσματικά προϊόντα που θα μπορούν να τα αντικαταστήσουν.

Ο σκοπός του παρόντος εγγράφου είναι η παρουσίαση των αποτελεσμάτων ως προς την παρουσία υπολειμμάτων δραστικών ουσιών συμβατικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε φυτικά προϊόντα και η παρουσία τους στο περιβάλλον μετά από την εφαρμογή τους με συμβατικές και καινοτόμες τεχνολογίες εφαρμογής και η συγκριτική αξιολόγηση της επικινδυνότητας για τον άνθρωπο και το περιβάλλον στα πλαίσια του παραδοτέου 5.2.1. Το παρόν έγγραφο **ακολουθεί την παρακάτω δομή:**

1. Εισαγωγή και Στόχοι: Παρουσιάζεται το πλαίσιο της έρευνας και οι στόχοι του εγγράφου.

2. Περιγραφή των Εργασιών: 2.1. Υλικά και Μέθοδοι, 2.2. Αποτελέσματα και Συζήτηση.

3. Σύνοψη και Συμπεράσματα: Βασικά ευρήματα της έρευνας και σχετικά συμπεράσματα.

4. Παράρτημα: Βιβλιογραφικές αναφορές.

2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΕΡΓΑΣΙΩΝ

2.1 Υλικά και Μέθοδοι

2.1.1. Αντιδραστήρια

Οι πρότυπες ενώσεις των υπό εξέταση δραστικών ουσιών ήταν καθαρότητας >99% και αγοράστηκαν από την εταιρία Sigma-Aldrich (St Luis, MA, USA). Χρησιμοποιήθηκε ακετονιτρίλιο και νερό καθαρότητας LC-MS της εταιρίας VWR (Radnor, PE, USA). Χρησιμοποιήθηκε επίσης ακετονιτρίλιο καθαρότητας HPLC-gradient grade, χλωριούχο νάτριο και άνυδρο θειϊκό μαγνήσιο (λεπτόκοκκο) καθαρότητας pro analysi της εταιρίας CHEM-LAB (Zedelgem, Belgium), άνυδρο θειϊκό μαγνήσιο τεχνικής καθαρότητας της εταιρίας Panreac (Barcelona, Spain) και προσροφητικό υλικό με πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμινομάδες της εταιρίας Supelco (Bellefonte, PA, USA).

2.1.2. Σκευάσματα

Για την διαδικασία του ψεκασμού των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο πειραματικό αγρό με συμβατικό τρόπο και με χρήση ρομποτικής πλατφόρμας χρησιμοποιήθηκαν τα σκευάσματα Karate Zeon 10 CS και MEXY-CO 25 WP. Το πρώτο περιέχει την εντομοκτόνο δραστική ουσία lambda-cyhalothrin σε περιεκτικότητα 10% (W/V) και είναι μορφής εναιωρήματος μικροκαψυλίων ενώ το δεύτερο περιέχει τη μυκητοκτόνο δραστική ουσία metalaxyl σε περιεκτικότητα 25% (W/W) και είναι μορφής βρέξιμης (υδατοδιασπειρόμενης) σκόνης.

2.1.3. Εξοπλισμός

Για τον ψεκασμό των επιλεγμένων φυτοπροστατευτικών προϊόντων χρησιμοποιήθηκε συμβατικός νεφελοψεκαστήρας και η ρομποτική πλατφόρμα Husky A200 . Στο όχημα προσαρμόστηκε δεξαμενή όγκου 40 L. Η πίεση ψεκασμού ήταν 7 bar. Η μπόουμα διέθετε τρία ακροφύσια των 40° μοιρών. Η πλοήγηση του οχήματος πραγματοποιήθηκε απομακρυσμένα από χειριστή. Η ταχύτητα και των δύο οχημάτων ήταν 0,5 m/sec.

Για την παρασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν συσκευές τύπου vortex της εταιρίας VELP (Usmate, Italy), απλή και ψυχόμενη φυγόκεντρος της εταιρίας Eppendorf (Hamburg, Germany).

Για τον χρωματογραφικό διαχωρισμό και προσδιορισμό των υπολειμμάτων των δύο δραστικών ενώσεων στα υπό εξέταση υποστρώματα χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφικό σύστημα της εταιρίας Sciex (Framingham, MA, USA), αποτελούμενο από απασερωτή διαλυτών, δύο αντλίες κινητής φάσης, αυτόματο δειγματολήπτη και φούρνο σήλης (ExionLC AC) και ανιχνευτή φασματογράφο μάζας (X500R) υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας μάζας.

2.1.4. Πείραμα Αγρού

Οι πειραματικοί ψεκασμοί με τα προαναφερόμενα φυτοπροστατευτικά προϊόντα

πραγματοποιήθηκαν στο πειραματικό Αμπελώνα του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών (ΓΠΑ) κατά το διάστημα 2 έως 24 Αυγούστου 2024 από το Εργαστήριο Γεωργικής Μηχανολογίας του ΓΠΑ.

Οι πειραματικοί ψεκασμοί πραγματοποιήθηκαν κατά μήκος μιας γραμμής φύτευσης και στις δύο περιπτώσεις, δηλαδή με χρήση συμβατικού νεφελοψεκαστήρα και ρομποτικής πλατφόρμας. Και στις δύο περιπτώσεις, οι τρεις επόμενες σειρές από αυτή στην οποία εφαρμόστηκαν τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση της διαφυγής του ψεκαστικού νέφους εκτός στόχου (spray drift).

Το ψεκαστικό υγρό προετοιμάστηκε μέσα στην δεξαμενή του κάθε ψεκαστικού μηχανήματος, περιείχε και τα δύο φυτοπροστατευτικά προϊόντα ενώ η δοσολογία ήταν 25 κ.εκ σκευάσματος/100L ψεκαστικού υγρού στην περίπτωση του σκευάσματος Karate Zeon 10 CS και 200 g σκευάσματος/100L ψεκαστικού υγρού στην περίπτωση του MEXY-CO 25 WP. Ο όγκος ψεκασμού ήταν 100 L ψεκαστικού υγρού/στρέμμα για τον νεφελοψεκαστήρα και 40 L ψεκαστικού υγρού/στρέμμα για την ρομποτική πλατφόρμα.

Κατά την διάρκεια του πειράματος συλλέχθηκαν δείγματα σταφυλιού και εδάφους. Συγκεκριμένα, συλλέχθηκαν τα παρακάτω δείγματα:

Δείγματα σταφυλιού:

Πριν την εφαρμογή: 3 δείγματα, για καθεμία από τις δύο μεταχειρίσεις (συμβατικός και ρομποτικός ψεκασμός).

7 ημέρες μετά την εφαρμογή: 10 δείγματα για καθεμία από τις δύο μεταχειρίσεις.

14 ημέρες μετά την εφαρμογή: 10 δείγματα για καθεμία από τις δύο μεταχειρίσεις. Κάθε δείγμα ήταν ένα τσαμπί συνολικού βάρους 500-1000 g, από ένα τυχαία επιλεγμένο φυτό.

Το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε σε σακούλα κατάψυξης από PE με κατάλληλη σήμανση και να συντηρήθηκε σε θερμοκρασία <-20 °C.

Δείγματα εδάφους:

Πριν την εφαρμογή: 3 δείγματα για καθεμία από τις δύο μεταχειρίσεις (συμβατικός και ρομποτικός ψεκασμός).

Αμέσως μετά τον ψεκασμό: 5 δείγματα για καθεμία από τις δύο μεταχειρίσεις.

14 ημέρες μετά τον ψεκασμό: 5 δείγματα για καθεμία από τις δύο μεταχειρίσεις.

Κάθε δείγμα είναι επιφανειακό έδαφος (0-30cm) βάρους περίπου 500 g.

Το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε σε σακούλα κατάψυξης και αποθηκεύτηκε όπως παραπάνω.

Για την μελέτη της επίδρασης του τρόπου ψεκασμού στην διαφυγή του ψεκαστικού υγρού εκτός στόχου τοποθετήθηκαν από τρία φίλτρα χάρτου διαστάσεων 45x8 cm σε απόσταση 1, 2 και 3 σειρών από την σειρά που ψεκάστηκε με τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα.

2.1.5. Προκατεργασία δειγμάτων

Τα δείγματα σταφυλιού παρελήφθησαν σε συνθήκες κατάψυξης και διατηρήθηκαν υπό αυτές τις συνθήκες μέχρι την προκατεργασία τους.

Η προκατεργασία των δειγμάτων περιελάμβανε διαχωρισμό ραγών από τους βόστρυχες και άλλα τμήματα του φυτού, άλεση των ραγών σε συσκευή επεξεργασίας τροφίμων με στόχο την μείωση μεγέθους των σωματιδίων και την ομογενοποίηση του δείγματος καθώς και ζύγιση της αναλυτικής ποσότητας στις φιάλες εκχύλισης.

Τα δείγματα των εδαφών παρελήφθησαν σε συνθήκες κατάψυξης και διατηρήθηκαν υπό αυτές τις συνθήκες μέχρι την προκατεργασία τους.

Η προκατεργασία των δειγμάτων εδάφους περιελάμβανε την απομάκρυνση ξένων σωμάτων (πέτρες, φυτικά υπολείμματα), την ξήρανση των δειγμάτων σε θερμοκρασία χώρου 20-25 °C για 24 ώρες, κοσκίνισή τους από κόσκινο με μέγεθος οπών 1 mm και ζύγιση της αναλυτικής ποσότητας στις φιάλες εκχύλισης.

Τα φίλτρα χαρτιού παρελήφθησαν σε συνθήκες κατάψυξης και διατηρήθηκαν υπό αυτές τις συνθήκες μέχρι την εκχύλισή τους.

2.1.6. Προετοιμασία δειγμάτων

Η προετοιμασία των δειγμάτων σταφυλιού πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας την μέθοδο QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) όπως αυτή δημοσιεύτηκε στην αρχική της μορφή από τους Anastassiades et al. (2003) και περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Ποσότητα δείγματος 10 g ζυγίζεται σε πλαστική φιάλη φυγοκέντρου (όγκου 50 mL) με βιδωτό πώμα και προστίθενται 10 mL ακετονιτρίλιου.
- Το δείγμα αναδεύεται έντονα (με κλειστό καπάκι) σε συσκευή τύπου vortex για χρονικό διάστημα 1 λεπτού.
- Στην συνέχεια, στο δείγμα προστίθενται 4 g άνυδρου θειϊκού μαγνησίου (αδροί κόκκοι) και 1 g χλωριούχου νατρίου.
- Το δείγμα αναδεύεται όπως και παραπάνω.
- Το δείγμα φυγοκεντρείται στις 4000 στροφές/λεπτό για 5 λεπτά.
- Λαμβάνεται 1 mL από το υπερκείμενο υγρό και μεταφέρεται σε φιάλη φυγοκέντρου (όγκου 15 mL) η οποία περιέχει 150 mg άνυδρο θειϊκό μαγνήσιο (λεπτοί κόκκοι) και 25 mg προσροφητικού υλικού με πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμινομάδες (PSA).
- Το δείγμα αναδεύεται όπως παραπάνω
- Ακολουθεί φυγοκέντριση στις 4000 στροφές/λεπτό για 10 λεπτά
- Λαμβάνονται 0.5 mL από το υπερκείμενο και διηθούνται διαμέσου φίλτρου μεμβράνης (υδρόφιλο Teflon) διαμέτρου πόρων 0.22 μm μέσα σε γυάλινο φιαλίδιο (όγκου 2 mL) αυτόματου δειγματολήπτη. Προστίθενται 10 μL διαλύματος μυρμηκικού οξέος 2.5 % σε ακετονιτρίλιο.

- Το δείγμα αναλύεται σε σύστημα υγρής χρωματογραφίας-διαδοχικής φασματοσκοπίας μάζας.

Η προετοιμασία των δειγμάτων σταφυλιού πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας την μέθοδο QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) όπως αυτή δημοσιεύτηκε στην αρχική της μορφή από τους Anastassiades et al. (2003) με ορισμένες τροποποιήσεις και περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Ποσότητα δείγματος 2.5 g ζυγίζεται σε πλαστική φιάλη φυγοκέντρου (όγκου 50 mL) με βιδωτό πώμα και προστίθενται 10 mL απιονισμένο νερό.
- Το δείγμα αναδεύεται έντονα (με κλειστό καπάκι) σε συσκευή τύπου vortex για χρονικό διάστημα 0.5 λεπτού και αφήνεται στην συνέχεια σε ηρεμία για 30 λεπτά.
- Μετά την παρέλευση του παραπάνω διαστήματος προστίθενται 10 mL ακετονιτριλίου
- Το δείγμα αναδεύεται όπως και παραπάνω.
- Στην συνέχεια, στο δείγμα προστίθενται 4 g άνυδρου θειϊκού μαγνησίου (αδροί κόκκοι) και 1 g χλωριούχου νατρίου.
- Το δείγμα αναδεύεται όπως και παραπάνω.
- Το δείγμα φυγοκεντρείται στις 4000 στροφές/λεπτό για 5 λεπτά.
- Λαμβάνεται 1 mL από το υπερκείμενο υγρό και μεταφέρεται σε φιάλη φυγοκέντρου (όγκου 15 mL) η οποία περιέχει 150 mg άνυδρο θειϊκό μαγνήσιο (λεπτοί κόκκοι) και 25 mg προσροφητικού υλικού με πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμινομάδες (PSA).
- Το δείγμα αναδεύεται όπως παραπάνω
- Ακολουθεί φυγοκέντριση στις 4000 στροφές/λεπτό για 10 λεπτά
- Λαμβάνονται 0.5 mL από το υπερκείμενο και διηθούνται διαμέσου φίλτρου μεμβράνης (υδρόφιλο Teflon) διαμέτρου πόρων 0.22 μm μέσα σε γυάλινο φιαλίδιο (όγκου 2 mL) αυτόματου δειγματολήπτη. Προστίθενται 10 μL διαλύματος μυρμηκικού οξέος 2.5 % σε ακετονιτριλίο.
- Το δείγμα αναλύεται σε σύστημα υγρής χρωματογραφίας-διαδοχικής φασματοσκοπίας μάζας.

Τα φίλτρα χαρτιού εκχυλίστηκαν με μεθανόλη σύμφωνα με την μέθοδο που περιγράφεται παρακάτω:

- Το φίλτρο μεταφέρεται σε γυάλινη φιάλη και τοποθετείται διπλωμένο ώστε το επίπεδο του φίλτρου εφάπτεται του πυθμένα της φιάλης.
- Προστίθενται 50 mL μεθανόλη και το δείγμα τοποθετείται σε συσκευή οριζόντιας ανακίνησης (300 στροφές/λεπτό) για χρονικό διάστημα μίας (1) ώρας ώστε να εκχυλιστούν τα υπό εξέταση γεωργικά φάρμακα.
- Μετά το πέρας της εκχύλισης, το εκχύλισμα μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη. Το φίλτρο και η φιάλη εκχύλισης ξεπλένονται με άλλα 10 mL μεθανόλη τα οποία προστίθενται και αυτά στην ίδια σφαιρική φιάλη με το εκχύλισμα.

- Ακολουθεί απομάκρυνση της μεθανόλης σε συσκευή εξάτμισης υπό κενό μέχρι όγκου 2-3 mL.
- Το συμπυκνωμένο εκχύλισμα μεταφέρεται σε βαθμονομημένο υάλινο σωλήνα και ακολουθεί συμπύκνωση κάτω από ήπιο ρεύμα αζώτου μέχρις όγκου 1 mL.
- Το δείγμα διηθείται διαμέσου φίλτρου μεμβράνης (υδρόφιλο Teflon) διαμέτρου πόρων 0.22 μm μέσα σε γυάλινο φιαλίδιο (όγκου 2 mL) αυτόματου δειγματολήπτη.
- Το δείγμα αναλύεται σε σύστημα υγρής χρωματογραφίας-διαδοχικής φασματοσκοπίας μάζας.

2.1.7. Χρωματογραφική ανάλυση

Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε σε στήλη Fortis C18 (Cheshire, UK) με μήκος 100 mm, εσωτερική διάμετρο 2.1 mm και διάμετρο σωματιδίων στατικής φάσης 3 μm.

Η κινητή φάση αποτελούνταν από: (Α) νερό που περιείχε μυρμηκικό αμμώνιο σε συγκέντρωση 5 mM και μυρμηκικό οξύ, και (Β) μεθανόλη που περιείχε μυρμηκικό αμμώνιο σε συγκέντρωση 5 mM και μυρμηκικό οξύ. Η ροή της κινητής φάσης ήταν 0.35 mL/min και η αλλαγή της σύστασης της κινητής φάσης δίνεται στο Πίνακα 1. Η θερμοκρασία της στήλης ήταν 40 °C και ο όγκος έγχυσης 5 μL.

Ο ιονισμός των ενώσεων στην πηγή του φασματογράφου μάζας πραγματοποιούνταν με ηλεκτροψεκασμό (ESI, Electrospray Ionization) σε θετική πολικότητα και τάση 5500V. Το αέριο ξήρανσης 1 της πηγής είχε πίεση 50 psi ενώ το αέριο 2, 60 psi και θερμοκρασία 550 °C. Το curtain gas είχε πίεση 30 psi. Η συλλογή ιόντων σε συνθήκες ολικής σάρωσης πραγματοποιούνταν σε εύρος 50-1000 Da, δυναμικό διάσπασης συμπλεγμάτων ιόντων 80V και χρόνο συσσώρευσης ιόντων 0.2 sec. Η συλλογή ιόντων σε συνθήκες διαδοχικής φασματοσκοπίας μάζας μετά από απομόνωση και θραυσμάτωση μητρικών ιόντων πραγματοποιούνταν σε συνθήκες SWATH (Sequential Window Acquisition of All Theoretical fragment) σε εύρος 50-1000 Da, με χρόνο συσσώρευσης ιόντων 0.12 sec και ενέργεια σύγκρουσης για παραγωγή θραυσμάτων 35V με εύρος ±15V (20, 35, 50V).

Ο ποιοτικός προσδιορισμός των υπό εξέταση ενώσεων πραγματοποιήθηκε με σύγκριση των χρόνων έκλουσης των χρωματογραφικών κορυφών στα δείγματα με αυτές προτύπων διαλυμάτων κάτω από τις ίδιες συνθήκες, με την σύγκριση της ακρίβειας μάζας των μητρικών και επιλεγμένων θυγατρικών ιόντων και σύγκριση των φασμάτων μάζας μεταξύ προτύπων ενώσεων και αγνώστων κορυφών.

Πίνακας 1. Μεταβολή της σύστασης της κινητής φάσης

| Χρόνος (min) | %B |
|--------------|----|
| 0 | 20 |
| 1 | 20 |
| 22 | 95 |
| 26 | 95 |
| 26.1 | 20 |
| 30 | 20 |

2.8. Επικύρωση των μεθόδων ανάλυσης

Η επικύρωση των μεθόδων ανάλυσης για τα δείγματα σταφυλιού και εδάφους πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την κατευθυντήρια οδηγία SANTE 11312/2021 v2. Συγκεκριμένα, η μέθοδος ανάλυσης των δύο δραστικών ουσιών στα σταφύλια επικυρώθηκε υπολογίζοντας την ακρίβεια, το όριο ποσοτικού προσδιορισμού, την γραμμικότητα και την εξειδίκευση της μεθόδου.

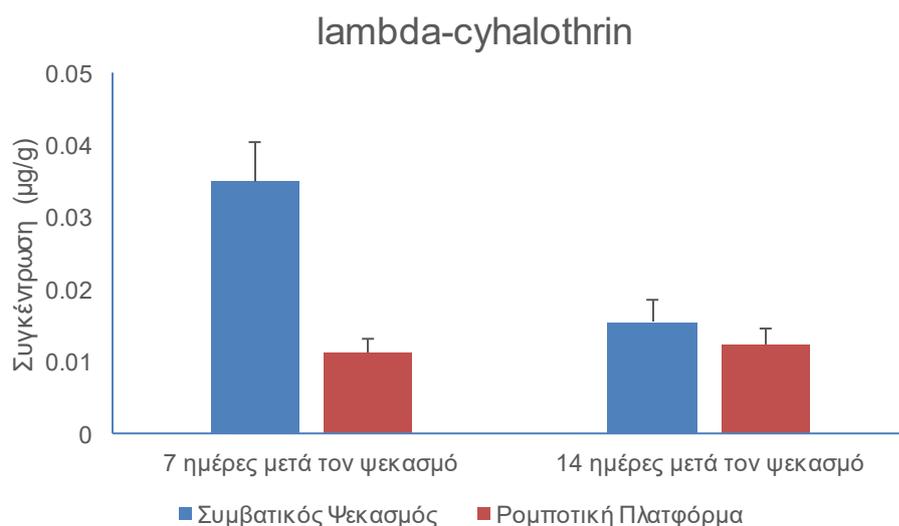
Για την μέθοδο ανάλυσης στα δείγματα σταφυλιού οι ανακτήσεις κυμάνθηκαν από 77 έως 100% για την lambda-cyhalothrin και από 104 με 105% για το metalaxyl με όρια σύμφωνα με την παραπάνω οδηγία 70-120%. Η σχετική τυπική απόκλιση ήταν σε κάθε περίπτωση μικρότερη από 19% (όριο 20%). Το όριο ποσοτικού προσδιορισμού ήταν 0.01 µg/g και για τις δύο δραστικές ενώ οι καμπύλες αναφοράς ήταν γραμμικές ($R^2 > 0.99$) σε εύρος από 5-500 ng/mL.

Για την μέθοδο ανάλυσης στα δείγματα εδάφους οι ανακτήσεις κυμάνθηκαν από 96 έως 101% για τις δύο ενώσεις ενώ η σχετική τυπική απόκλιση ήταν σε κάθε περίπτωση μικρότερη από 20%. Το όριο ποσοτικού προσδιορισμού ήταν 0.01 µg/g για το metalaxyl και 0.025 µg/g για την lambda-cyhalothrin ενώ οι καμπύλες αναφοράς ήταν γραμμικές ($R^2 > 0.99$) σε εύρος από 5-500 ng/mL.

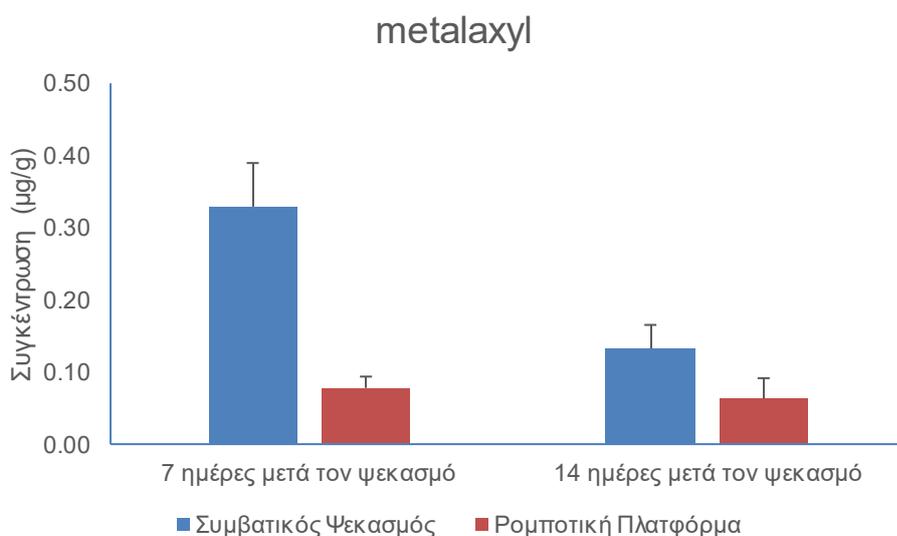
2.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση

2.2.1. Υπολείμματα δραστικών ουσιών στα σταφύλια και αξιολόγηση διατροφικού κινδύνου

Η συγκέντρωση των δραστικών ουσιών metalaxyl και lambda-cyhalothrin ήταν πολύ μικρότερη στα δείγματα που πάρθηκαν από την σειρά των πρέμνων στην οποία εφαρμόστηκαν τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα με χρήση της ρομποτικής πλατφόρμας από εκείνη των δειγμάτων που πάρθηκαν από την σειρά των πρέμνων στην οποία διενεργήθηκε συμβατικός ψεκασμός με νεφελοψεκαστήρα και στα δύο χρονικά σημεία συλλογής των δειγμάτων (7 και 14 ημέρες μετά την εφαρμογή). Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση των υπολειμμάτων του metalaxyl ήταν 0,329 ($\pm 0,060$) $\mu\text{g/g}$ και 0,133 ($\pm 0,033$) $\mu\text{g/g}$ στις 7 και 14 ημέρες μετά την εφαρμογή στον συμβατικό ψεκασμό, ενώ η συγκέντρωση των υπολειμμάτων της ίδιας δραστικής ουσίας ήταν 0,078 ($\pm 0,016$) $\mu\text{g/g}$ και 0,063 ($\pm 0,028$) $\mu\text{g/g}$ στον ψεκασμό με τη ρομποτική πλατφόρμα, αντιστοίχως. Οι διαφορές στις συγκεντρώσεις του metalaxyl είναι στατιστικώς σημαντικές στις 7 ημέρες μετά την εφαρμογή ενώ είναι μη-σημαντικές στις 14 ημέρες (t-test, $\alpha=0.05$). Στην περίπτωση της lambda-cyhalothrin οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων της δραστικής ήταν 0,035 ($\pm 0,005$) $\mu\text{g/g}$ και 0,016 ($\pm 0,003$) $\mu\text{g/g}$ στις 7 και 14 ημέρες μετά την εφαρμογή στον συμβατικό ψεκασμό, ενώ στον ψεκασμό με την ρομποτική πλατφόρμα ήταν 0,012 ($\pm 0,002$) $\mu\text{g/g}$ και 0,012 ($\pm 0,002$) $\mu\text{g/g}$ στις 7 και 14 ημέρες μετά την εφαρμογή, αντιστοίχως. Οι διαφορές στις συγκεντρώσεις της lambda-cyhalothrin είναι στατιστικώς σημαντικές στις 7 ημέρες μετά την εφαρμογή και μη-σημαντικές στις 14 ημέρες (t-test, $\alpha=0.05$). Τα αποτελέσματα παρατίθενται στα διαγράμματα 1 και 2.



Διάγραμμα 1. Συγκεντρώσεις υπολειμμάτων της δραστικής ουσίας lambda-cyhalothrin σε δείγματα σταφυλιού 7 και 14 ημέρες μετά τον ψεκασμό.



Διάγραμμα 2. Συγκεντρώσεις υπολειμμάτων της δραστικής ουσίας metalaxyl σε δείγματα σταφυλιού 7 και 14 ημέρες μετά τον ψεκασμό.

Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων των δύο αυτών δραστικών, τόσο στα δείγματα που πάρθηκαν μετά από τον συμβατικό ψεκασμό όσο και τον ρομποτικό, είναι μικρότερες από τα αντίστοιχα Ανώτερα Όρια Υπολειμμάτων (MRLs) που ισχύουν για τις δύο αυτές δραστικές στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Συγκεκριμένα, οι τιμές MRLs για το metalaxyl έχουν οριστεί σε 1,5 µg/g τόσο στα επιτραπέζια όσο και στα οиноποιήσιμα σταφύλια ενώ οι τιμές MRLs για την lambda-cyhalothrin έχουν οριστεί σε 0,08 και 0,2 µg/g στα επιτραπέζια και στα οиноποιήσιμα σταφύλια, αντιστοίχως. Συνεπώς, τα υπολείμματα των δύο αυτών δραστικών που ανιχνεύτηκαν δεν αναμένεται να προκαλέσουν δυσμενείς επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό καθότι οι συγκεντρώσεις τους είναι σημαντικά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές MRLs οι οποίες έχουν θεσπιστεί για την διασφάλιση της υγείας των καταναλωτών (EU, 2005).

2.2.2. Παρουσία δραστικών ουσιών στα εδάφη και εκτίμηση οικολογικού κινδύνου

Η συγκέντρωση των δραστικών ουσιών metalaxyl και lambda-cyhalothrin ήταν γενικά μικρή στα δείγματα εδαφών που αναλύθηκαν. Συγκεκριμένα, δεν ανιχνεύτηκε η παρουσία καμίας από τις παραπάνω δραστικές στα δείγματα εδάφους που πάρθηκαν πριν από τον ψεκασμό (συμβατικό/ρομποτικό). Η lambda-cyhalothrin δεν ανιχνεύτηκε σε κανένα από τα δείγματα που πάρθηκαν αμέσως μετά τον ψεκασμό, συμβατικό ή ρομποτικό, και μετά από 14 ημέρες από την εφαρμογή (συμβατικός και ρομποτικός ψεκασμός). Αυτό ενδέχεται να είναι αποτέλεσμα της χαμηλής συγκέντρωσης της συγκεκριμένης δραστικής στο ψεκαστικό υγρό.

Αντίθετα, ανιχνεύτηκε η παρουσία της δραστικής ουσίας metalaxyl τόσο στα δείγματα εδαφους που πάρθηκαν αμέσως μετά τον συμβατικό ψεκασμό όσο και στα δείγματα που πάρθηκαν 14 ημέρες μετά τον συμβατικό και του ρομποτικό ψεκασμό. Η συγκέντρωση του metalaxyl αμέσως μετά τον συμβατικό ψεκασμό ήταν 0,094 ($\pm 0,034$) µg/g και 0,055 ($\pm 0,011$) µg/g μετά από 14 ημέρες,. Στην περίπτωση του ρομποτικού ψεκασμού

η συγκέντρωση του metalaxyl μετά από 14 ημέρες ήταν 0,045 ($\pm 0,026$) $\mu\text{g/g}$ ενώ δεν ανιχνεύτηκε metalaxyl στα δείγματα που πάρθηκαν αμέσως μετά τον ψεκασμό.

Η αξιολόγηση της επικινδυνότητας προς τους οργανισμούς του εδάφους από την παρουσία του metalaxyl πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη οδηγία της ΕΕ SANCO/10329/2002 rev 2 (EC, 2002). Τα απαραίτητα οικο-τοξικολογικά δεδομένα για την εκτίμηση της επικινδυνότητας αντλήθηκαν από την βάση δεδομένων Pesticide Properties Database (PPDB) του Πανεπιστημίου του Hertfordshire (Lewis et al., 2016). Για την αξιολόγηση χρησιμοποιήθηκαν οι μέγιστες συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν σε κάθε είδος ψεκασμού και οι οποίες ήταν 0,216 $\mu\text{g/g}$ στον συμβατικό ψεκασμό και 0,132 $\mu\text{g/g}$ στον ρομποτικό ψεκασμό.

Για την εκτίμηση της επικινδυνότητας προς τους γεωσκώληκες χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω τιμές:

Οξεία τοξικότητα, LC_{50} ($\mu\text{g/g}$): 1000

Χρόνια τοξικότητα, NOEC ($\mu\text{g/g}$): 40

Για το συμβατικό ψεκασμό υπολογίζονται οι τιμές:

$$TERa = 1000 / 0.216 = 4630$$

$$TERIt = 40 / 0.216 = 185$$

Για τον ρομποτικό ψεκασμό υπολογίζονται οι τιμές:

$$TERa = 1000 / 0.132 = 7576$$

$$TERIt = 40 / 0.132 = 303$$

Οι παραπάνω τιμές είναι πολύ ανώτερες από τις τιμές που έχει θέσει η ΕΕ ως στόχο ($TERa > 10$, $TERIt > 5$). Ως εκ τούτου δεν προκύπτει πιθανός κίνδυνος προς τους γεωσκώληκες λόγω της παρουσίας του metalaxyl στο έδαφος.

Για την αξιολόγηση της επίδρασης του metalaxyl και της lambda-cyhalothrin στους μικροοργανισμούς του εδάφους πραγματοποιήθηκε σύγκριση της ελάχιστης δόσης χωρίς επίπτωση στην αφομοίωση του αζώτου και του άνθρακα (5 kg/ha και 1,25 kg/ha, αντιστοίχως) και της μέγιστης δόσης που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα (0.5 kg/ha και 0,025 kg/ha, αντιστοίχως). Η τιμή της μέγιστης δόσης στο πείραμα και για τις δύο δραστικές ουσίες είναι μικρότερη συνεπώς δεν αναμένεται επίδραση στους μικροοργανισμούς του εδάφους.

Για την αξιολόγηση της επίδρασης του metalaxyl στα αρθρόποδα εδάφους (*Collembola-Folsomia candida*) χρησιμοποιήθηκε η τιμή NOEC για το metalaxyl-m (δεν υπήρχε διαθέσιμη τιμή για το metalaxyl):

NOEC ($\mu\text{g/g}$): 125

Για τον συμβατικό ψεκασμό η τιμή TER είναι:

$$TER = 125/0.216 = 579$$

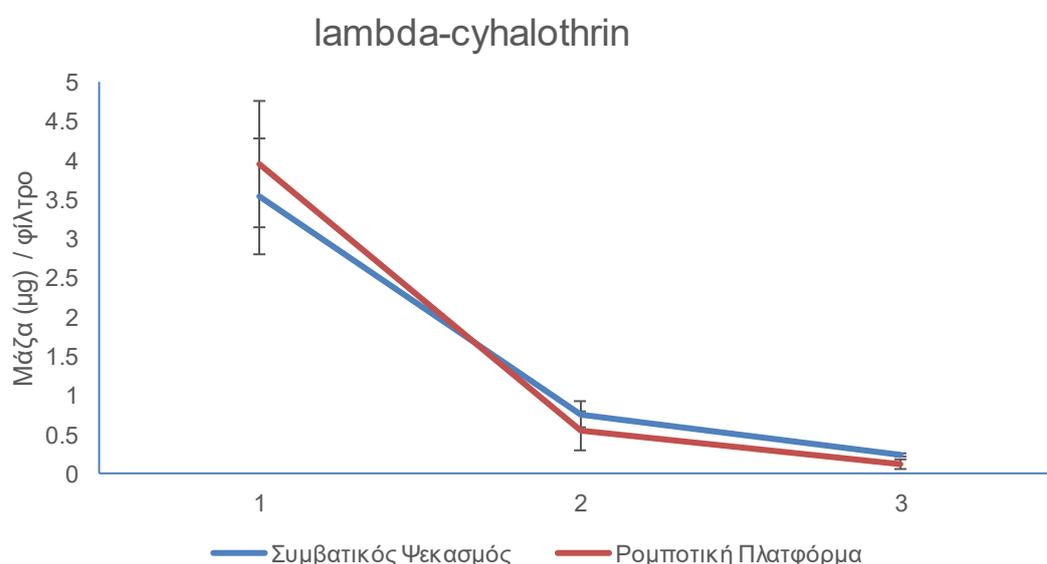
Για τον ρομποτικό ψεκασμό η τιμή TER είναι:

$$TER = 125/0.132 = 947$$

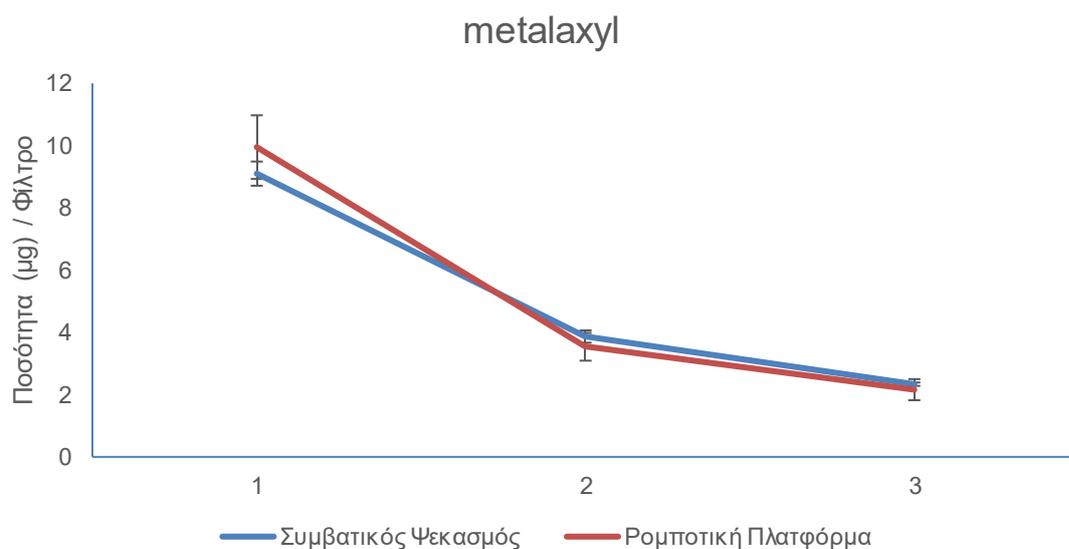
Οι παραπάνω τιμές είναι κατά πολύ ανώτερες από την τιμή συναγερμού (trigger value) 5 συνεπώς η επίπτωση της παρουσίας του metalaxyl στο έδαφος δεν αναμένεται να είναι δυσμενής προς τους παραπάνω οργανισμούς είτε στον συμβατικό ψεκάσμο είτε στον ρομποτικό

2.2.3. Εκτίμηση της διαφυγής του ψεκαστικού υγρού εκτός στόχου

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των φίλτρων κατέδειξε ότι δεν υπήρξε διαφορά μεταξύ συμβατικού και ρομποτικού ψεκάσμου στην ποσότητα των δύο δραστικών ουσιών σε καμία από τις τρεις ομάδες φίλτρων που τοποθετήθηκαν σε απόσταση 1, 2 και 3 σειρών από την σειρά που ψεκάστηκε. Για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων πιθανόν απαιτούνται πειράματα πολύ μεγαλύτερης κλίμακας από το διενεργηθέν (Bolz et al., 2021; Xun et al., 2023). Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στα διαγράμματα 3 και 4.



Διάγραμμα 3. Σύγκριση συμβατικού ψεκάσμου και ρομποτικής πλατφόρμας ως προς την διαφυγή ψεκαστικού υγρού εκτός στόχου για την δραστική ουσία lambda-cyhalothrin.



Διάγραμμα 4. Σύγκριση συμβατικού ψεκασμού και ρομποτικής πλατφόρμας ως προς την διαφυγή ψεκαστικού υγρού εκτός στόχου για την δραστική ουσία metalaxyl.

3 ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα μελέτη καταδεικνύει ότι η χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων με εφαρμογές ακριβείας δύναται να οδηγήσει σε μειωμένη συγκέντρωση υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών στο αμπέλι και ενδεχομένως και σε άλλα γεωργικά προϊόντα σε σχέση με τις συμβατικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση της δραστικής ουσίας metalaxyl ήταν 76% μειωμένη στην εφαρμογή ακριβείας σε σχέση με την συμβατική, 7 ημέρες μετά τον ψεκασμό. Αντίστοιχα, η συγκέντρωση της δραστικής ουσίας lambda-cyhalothrin ήταν 66% μειωμένη στην εφαρμογή ακριβείας σε σχέση με την συμβατική, 7 ημέρες μετά τον ψεκασμό. Αν και η συγκέντρωση των υπολειμμάτων για τις συγκεκριμένες δραστικές ουσίες, τόσο στην περίπτωση της εφαρμογής ακριβείας όσο και σε αυτήν της συμβατικής εφαρμογής, ήταν κάτω από τα Ανώτερα Όρια Υπολειμμάτων (MRLs) που έχουν θεσπιστεί εν τούτοις η χρήση των πρώτων μπορεί οδηγήσει σε ακόμη πιο ασφαλή προϊόντα για των καταναλωτή. Μία ακόμη θετική παράμετρος των εφαρμογών ακριβείας είναι και η ενδεχόμενη ταχύτερη μείωση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων κάτω από το όριο των MRLs και συνεπώς η δυνατότητα αναπροσαρμογής του χρονικού διαστήματος του τελευταίου ψεκασμού πριν τη συγκομιδή.

Η επίπτωση της χρήσης των εφαρμογών ακριβείας ήταν λιγότερο εμφανής στην περίπτωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Οι συγκεντρώσεις των δραστικών ουσιών στο έδαφος ήταν γενικά χαμηλές (ή και μη ανιχνεύσιμες) και στις δύο περιπτώσεις εφαρμογών, με χαμηλότερη τη συγκέντρωση μετά από χρήση εφαρμογής ακριβείας. Και στις δύο περιπτώσεις εφαρμογών δεν προέκυψε οικολογικός κίνδυνος.

Τέλος, δεν προέκυψαν διαφορές μεταξύ των εφαρμογών όσον αφορά την διαφυγή του ψεκαστικού υγρού εκτός στόχου και πιθανολογείται ότι απαιτούνται πειράματα μεγαλύτερης κλίμακας από αυτής της μελέτης για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.

Τα αποτελέσματα της παρούσας υποενότητας καταδεικνύουν την ανάγκη αναπροσαρμογής της διαδικασίας αξιολόγησης τόσο των χημικώς συντιθέμενων γεωργικών φαρμάκων όσο και των προϊόντων χαμηλής επικινδυνότητας, ώστε να συμπεριλαμβάνονται δεδομένα που συμβάλλουν στη μείωση της επικινδυνότητας για τον χρήστη, τον καταναλωτή και το περιβάλλον. Η γεωργία ακριβείας, η ενσωμάτωση πληροφοριών στην ψηφιακή ετικέτα των σκευασμάτων, καθώς και οι νέες μεθοδολογίες αξιολόγησης οικοτοξικότητας/τοξικότητας (new approach methods) εντάσσονται πλέον στις σύγχρονες καλλιεργητικές πρακτικές και θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη σε κάθε εκτίμηση επικινδυνότητας.

4 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Βιβλιογραφικές Αναφορές

Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Štajnbaher, D., & Schenck, F. J. (2003). Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC International*, 86(2), 412–431. <https://doi.org/10.1021/jf00110a037>

Bolz, H., Sieke, C., Michalski, B., Schäfer, R. B., & Kubiak, R. (2022). Spray drift based pesticide residues on untreated edible crops grown near agricultural areas. *Journal for Consumer Protection and Food Safety*, 17(1), 21–31. <https://doi.org/10.1007/s00003-021-01355-9>

European Commission (2002). SANCO/10329/2002 rev 2. Guidance Document on Terrestrial Ecotoxicology Under Council Directive 91/414/EEC.

European Union (2005). Regulation (ec) no 396/2005 of the european parliament and of the council on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin and amending Council Directive 91/414/EEC

Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D. and Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4): 1050-1064. <https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242>

SANTE 11312/2021 v2 (2021). Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed.

Xun, L., Campos, J., Salas, B., Fabregas, F. X., Zhu, H., Gil, E. (2023). Advanced spraying systems to improve pesticide saving and reduce spray drift for apple orchards. *Precision Agriculture*, 24(4), 1526–1546. <https://doi.org/10.1007/s11119-023-10007>