



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
ΤΜΗΜΑ ΙΑΤΡΙΚΗΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΑΣ  
& ΕΓΚΛΗΜΑΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΠΕΝΑΚΕΙΟ  
ΦΥΤΟΠΑΘΟΛΟΓΙΚΟ  
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ

## **ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

ΑΓΓΕΛΟΥ Ν. ΤΣΑΚΙΡΑΚΗ

Χημικού

***Προσδιορισμός επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών σε  
φυτοπροστατευτικά προϊόντα κατά την εφαρμογή τους  
σε αντιπροσωπευτικές για τη χώρα μας καλλιέργειες  
Ανάπτυξη βάσης δεδομένων και αξιόπιστων μεθόδων  
πρόβλεψης επικινδυνότητας***

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ Αριστείδης Μ. Τσατσάκης

---

*Η Διδακτορική αυτή Διατριβή εντάχθηκε στο πλαίσιο του Προγράμματος  
του Μπενακείου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου (ΜΦΙ) "05 ΑΚΜΩΝ 101"  
χρηματοδοτούμενου από τη Γενική Γραμματεία Έρευνας & Τεχνολογίας  
και υλοποιήθηκε σε συνεργασία με το  
Εργαστήριο Τοξικολογικού Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων του ΜΦΙ*

---

ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΙΟΥΝΙΟΣ 2015

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Δρ Α. Τσατσάκης, Καθηγητής - *Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Ιατρικής*

Δρ Α. Τσακάλωφ, Επικ. Καθηγητής - *Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Ιατρικής*

Δρ Κ. Μαχαίρα, Ερευνήτρια Α΄ - *Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο*

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Δρ Α. Τσατσάκης, Καθηγητής - *Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Ιατρικής*

Δρ Α. Τσακάλωφ, Επικ. Καθηγητής - *Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Ιατρικής*

Δρ Κ. Μαχαίρα, Ερευνήτρια Α΄ - *Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο*

Δρ Α. Ρίζος, Καθηγητής - *Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας*

Δρ Γ. Τζανακάκης, Καθηγητής - *Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Ιατρικής*

Δρ Ι. Μοσχανδρέα, Επικ. Καθηγήτρια - *Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Ιατρικής*

Δρ Εμμ. Τζατζαράκης, Επικ. Καθηγητής - *Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Ιατρικής*



**UNIVERSITY OF CRETE**  
FACULTY OF MEDICINE  
DEPARTMENT OF MORPHOLOGY  
LABORATORY OF TOXICOLOGY  
& FORENSIC CHEMISTRY



**BENAKI  
PHYTOPATHOLOGICAL  
INSTITUTE**

## **PhD THESIS**

**ANGELOS N. TSAKIRAKIS**

Chemist

***Determination of operator exposure levels to pesticides  
during application to representative crops for Greece  
Development of database for reliable risk assessment***

Supervisor: Professor Dr Aristides M. Tsatsakis

---

*This PhD Thesis was part of Benaki Phytopathological Institute (BPI) Project  
“05 AKMON 101” funded by the Hellenic General Secretariat of  
Research & Technology and was carried out in collaboration with the  
Laboratory of Pesticides Toxicology of BPI*

---

HERAKLION JUNE 2015

Advisory Committee Members

Dr A. Tsatsakis, Professor - *University of Crete, Faculty of Medicine*

Dr A. Tsakalof, Assistant Professor - *University of Thessaly, Faculty of Medicine*

Dr K. Machera, Principal Research Scientist - *Benaki Phytopathological Institute*

Examination Committee Members

Dr A. Tsatsakis, Professor - *University of Crete, Faculty of Medicine*

Dr A. Tsakalof, Assistant Professor - *University of Thessaly, Faculty of Medicine*

Dr K. Machera, Principal Research Scientist - *Benaki Phytopathological Institute*

Dr A. Rizos, Professor - *University of Crete, Faculty of Chemistry*

Dr G. Tzanakakis - *University of Crete, Faculty of Medicine*

Dr J. Moschandreas - *University of Crete, Faculty of Medicine*

Dr M. Tzatzarakis - *University of Crete, Faculty of Medicine*

*Αφιερώνεται*

*στη μητέρα μου Αναστασία,  
στον αδελφό μου Νίκο  
& στη μνήμη του πατέρα μου Νικολάου*



## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω πρωτίστως τον επιβλέποντα Καθηγητή της Διδακτορικής μου Διατριβής Δρ Αριστείδη Τσατσάκη, Καθηγητή του Τμήματος Ιατρικής του Πανεπιστημίου Κρήτης, για την καθοριστική συμβολή του στην επιτυχή ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας. Τον ευχαριστώ ειλικρινά για την θερμή υποδοχή και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε δίνοντάς μου την ευκαιρία να διεξαγάγω την ερευνητική αυτή εργασία υπό την επιστημονική επίβλεψή του, στο πλαίσιο της αγαστής συνεργασίας του Εργαστηρίου Τοξικολογίας & Εγκληματολογικής Χημείας, το οποίο διευθύνει, με το Εργαστήριο Τοξικολογικού Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων του Μπενακείου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου (ΜΦΙ), που αποτέλεσε τον φορέα από τον οποίον χρηματοδοτήθηκε και υποστηρίχθηκε στην πράξη η υλοποίηση της παρούσας Διατριβής στο πλαίσιο συναφούς ως προς το αντικείμενο ερευνητικού Προγράμματος του Ινστιτούτου.

Ιδιαίτερες ως εκ τούτου ευχαριστίες και ευγνωμοσύνη οφείλω στην Διευθύντρια του ΜΦΙ και Προϊσταμένη του Εργαστηρίου Τοξικολογικού Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων, Ερευνήτρια Α' Δρ Κ. Μαχαίρα που από την αρχή με εμπνευση και όραμα αλλά και στη συνέχεια σε κάθε βήμα αυτής της προσπάθειας με καθοδηγούσε ερευνητικά, με συμβούλευε επιστημονικά, με στήριζε ηθικά και μου αφιέρωνε ένα μεγάλο μέρος του πολύτιμου χρόνου της. Χωρίς την εμπειρία, τις γνώσεις, τον ενθουσιασμό και τον επαγγελματισμό της, στοιχεία τα οποία όχι μόνο εκτιμώ αλλά και θαυμάζω, η εκπόνηση αυτής της Διδακτορικής Διατριβής δεν θα ήταν εφικτή.

Ένα μεγάλο «ευχαριστώ» θα ήθελα να απευθύνω επίσης και στο έτερο μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής μου Καθηγητή Δρ Α. Τσακάλωφ για την επιστημονική του συνεισφορά, τις συμβουλές και τις εποικοδομητικές παρατηρήσεις του, με αξιοσημείωτη κάθε φορά ευγένεια διατυπωμένες. Ομοίως εκφράζω τις ευχαριστίες μου και στα υπόλοιπα τέσσερα μέλη που συναπαρτίζουν την Επταμελή Εξεταστική Επιτροπή ήτοι τους Καθηγητή Δρ Απόστολο Ρίζο, Καθηγητή Δρ Γ. Τζανακάκη, Επίκ. Καθηγήτρια Δρ Ι. Μοσχανδρέα και Επικουρο Καθηγητή Δρ Εμμ. Τζατζαράκη για την τιμή που μου έκαναν και για τα χρήσιμα σχόλιά τους προς την κατεύθυνση της βελτίωσης του τελικού πονήματος.

Θα ήταν πραγματικά μεγάλη παράλειψη να μην αναφερθώ σε όλους τους αγαπητούς συναδέλφους μου στο Εργαστήριο Τοξικολογικού Ελέγχου του ΜΦΙ. Ευχαριστώ ιδιαίτερος εξ αυτών τους Αγαθή Χαριστού, Δρ Κωνσταντίνο Κασιώτη, Πελαγία Αναστασιάδου, Νίκη Αραπάκη και Μάριο Μειντάνη για την αρμονική συνεργασία και την πρόθυμη υποστήριξή τους όποια στιγμή κι αν χρειάστηκε. Η βοήθεια που πάντοτε με χαμόγελο μου προσέφεραν με τις γνώσεις και την έμπρακτη συνδρομή τους - τόσο στην πειραματική διαδικασία στον αγρό και στο εργαστήριο όσο και κατά το στάδιο της συγγραφής - υπήρξε εξαιρετικά πολύτιμη.

Τέλος και πάνω από όλα αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω από καρδιάς την οικογένειά μου, τους δικούς μου ανθρώπους. Είμαι ευγνώμων στη μητέρα μου Αναστασία καθώς επίσης και στον αδερφό μου Νίκο με τη σύζυγό του Τζένη για την ολόψυχη αγάπη και τη συμπαράστασή τους όλο αυτό το διάστημα. Τους αξίζουν δικαιωματικά πάμπολλα «ευχαριστώ» για την συμπαράσταση και την πολύπλευρη υποστήριξη που μου παρείχαν αλλά κυρίως για την κατανόησή τους στις προτεραιότητες που επέβαλε η προσπάθεια για την επίτευξη ενός τέτοιου στόχου όλα αυτά τα χρόνια. Σε αυτούς καθώς επίσης και στη μνήμη του πολυαγαπημένου μου πατέρα Νικολάου, του οποίου οι αρχές και οι νουθεσίες με συνοδεύουν πάντα ως παρακαταθήκες ζωής, αφιερώνω αυτήν τη Διατριβή.

Κρήτη, 26 Ιουνίου 2015

Αγγελος Ν. Τσακιράκης





ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	1
2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	9
3. ΥΠΑΡΧΟΥΣΑ ΓΝΩΣΗ.....	11
4. ΣΚΟΠΟΣ & ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ .....	12
5. ΔΟΜΗ & ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΕΝΟΤΗΤΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	12
6. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	14
6.1. Οδοί έκθεσης του χρήστη φ.π και σχετική ορολογία .....	14
6.2. Μεθοδολογίες για τον προσδιορισμό της έκθεσης του ψεκαστή .....	15
6.2.1. Τεχνικές προσδιορισμού της από δέρματος έκθεσης.....	15
6.2.2. Τεχνικές προσδιορισμού της αναπνευστικής έκθεσης.....	16
6.2.3. Βιοπαρακολούθηση (Biomonitoring) .....	17
6.3. Γενικά για την εκτίμηση της έκθεσης ψεκαστή φ.π. και τα προγνωστικά μοντέλα.....	17
6.4. Μοντελοποίηση της έκθεσης .....	18
6.5. Υπάρχοντα προγνωστικά μοντέλα για την εκτίμηση της έκθεσης του ψεκαστή σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα.....	21
6.5.1. Βρετανικό μοντέλο (UK Predictive Operator Exposure Model, POEM) .....	21
6.5.2. Γερμανικό μοντέλο (German BBA model) .....	23
6.5.3. EUROPOEM .....	25
6.5.4. Ολλανδικό μοντέλο .....	26
6.5.5. Ολλανδικό μοντέλο θερμοκηπίου (Dutch greenhouse model) .....	27
6.5.6. Μοντέλο PHED (Pesticide Handlers Exposure Database) .....	28
6.5.7. Άλλα μοντέλα που σχετίζονται με φ.π.....	29
6.5.7.1. SeedTropex.....	29
6.5.7.2. AHED.....	30
6.5.7.3. Νοτιοευρωπαϊκό μοντέλο θερμοκηπίου (Southern European G-H model).....	31
6.5.7.4. Determinants of dermal Exposure Ranking Method (DERM) .....	32
6.5.7.5. Το μοντέλο έκθεσης για κήπο (Garden exposure model).....	32
6.5.8. Νεότερα μοντέλα έκθεσης του χρήστη.....	33
6.5.8.1. Το μοντέλο BROWSE.....	33
6.5.8.2. Το προγνωστικό μοντέλο της EFSA .....	40
6.6. Συμπληρωματικές θεωρήσεις και συγκριτική σύνοψη των υπάρχοντων μοντέλων έκθεσης του χρήστη .....	43
6.7. Υπολογισμός της AOEL και εκτίμηση επικινδυνότητας.....	48
6.8. Αποτελεσματικότητα της προστατευτικής ενδυμασίας.....	48
6.9. Διαδερμική απορρόφηση και μοντελοποίηση της έκθεσης.....	49

6.10. Παράγοντες που επηρεάζουν την έκθεση του χρήστη.....	50
6.10.1. Παράγοντες που επηρεάζουν την από δέρματος έκθεση.....	50
6.10.2. Παράγοντες που καθορίζουν την από αναπνοής έκθεση.....	53
6.11. Συμπεράσματα από την ανασκόπηση των υπαρχόντων βάσεων δεδομένων έκθεσης του χρήστη.....	54
7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	57
7.1. Διάρθρωση ενότητων πειραματικού μέρους.....	57
7.2. Πειραματική ενότητα I: Προσδιορισμός επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά τη δολωματική εφαρμογή εντομοκτόνων σε ελαιόδενδρα.....	59
7.2.1. Γενικά για τον δολωματικό ψεκασμό.....	59
7.2.2. Σχεδιασμός πειραματικής μελέτης.....	60
7.2.3. Πρωτόκολλο πειραματικής διαδικασίας αγρού & διεξαγωγή δειγματοληψίας.....	61
7.2.4. Προσδιορισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης από δέρματος.....	62
7.2.5. Προσδιορισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης των χεριών.....	62
7.2.6. Προσδιορισμός της έκθεσης του κεφαλιού.....	63
7.2.7. Προσδιορισμός της έκθεσης από αναπνοής.....	63
7.2.8. Επικύρωση μεθόδου δειγματοληψίας στο πεδίο.....	63
7.2.9. Χειρισμοί των δειγμάτων και καταγραφή παραμέτρων και συνθηκών.....	64
7.2.10. Πειραματική διαδικασία στο εργαστήριο.....	65
7.2.11. Αρχή αναλυτικής μεθόδου.....	65
7.2.12. Επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου.....	65
7.2.13. Εκχύλιση των δειγμάτων.....	66
7.2.14. Χρωματογραφικός Προσδιορισμός.....	67
7.2.15. Αποτελέσματα εργαστηριακού προσδιορισμού.....	68
7.2.16. Συζήτηση & σύγκριση με τα μοντέλα.....	81
7.2.16.1. Επίδραση της διάρκειας εφαρμογής στα επίπεδα της έκθεσης του χρήστη.....	84
7.2.16.2. Σύγκριση με τα μοντέλα.....	84
7.2.16.2.1. Σύγκριση με το Γερμανικό μοντέλο.....	84
7.2.16.2.2. Σύγκριση με το μοντέλο EFSA calculator.....	88
7.2.17. Συμπεράσματα Πειραματικής Ενότητας I.....	93
7.3. Πειραματική ενότητα II: Προσδιορισμός επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά την εφαρμογή μηκυτοκτόνων στο αμπέλι.....	119
7.3.1. Γενικά για την φυτοπροστασία σε αμπέλι.....	119
7.3.2. Σχεδιασμός πειραματικής μελέτης.....	119
7.3.3. Πρωτόκολλο πειραματικής διαδικασίας αγρού και διεξαγωγή δειγματοληψίας.....	121
7.3.4. Προσδιορισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης από δέρματος.....	122
7.3.5. Προσδιορισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης των χεριών.....	122
7.3.6. Προσδιορισμός της έκθεσης του κεφαλιού.....	122

7.3.7. Προσδιορισμός της έκθεσης από αναπνοής.....	122
7.3.8. Επικύρωση μεθόδου δειγματοληψίας στο πεδίο .....	122
7.3.9. Χειρισμοί των δειγμάτων και καταγραφή παραμέτρων και συνθηκών.....	122
7.3.10. Πειραματική διαδικασία στο εργαστήριο .....	123
7.3.11. Αρχή αναλυτικής μεθόδου.....	123
7.3.12. Επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου.....	123
7.3.13. Εκχύλιση των δειγμάτων .....	124
7.3.14. Χρωματογραφικός Προσδιορισμός .....	124
7.3.15. Αποτελέσματα .....	125
7.3.16. Συζήτηση & σύγκριση με μοντέλα.....	133
7.3.17. Σύγκριση με το Γερμανικό μοντέλο .....	134
7.3.18. Σύγκριση με το μοντέλο EFSA calculator.....	137
7.3.19. Προσαρμογή υπολογιστικού μοντέλου προσδιορισμού επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά την εφαρμογή μυκητοκτόνων στο αμπέλι.....	139
7.3.20. Συμπεράσματα Πειραματικής Ενότητας II.....	143
7.4. Πειραματική ενότητα III: Προσδιορισμός επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά την εφαρμογή μυκητοκτόνων σε θερμοκηπιακές καλλιέργειες πιπεριάς με νέου τύπου εξοπλισμό εφαρμογής .....	168
7.4.1. Γενικά για την εφαρμογή φ.π. σε θερμοκήπια.....	168
7.4.2. Σχεδιασμός πειραματικής μελέτης .....	169
7.4.3. Πρωτόκολλο πειραματικής διαδικασίας αγρού και διεξαγωγή δειγματοληψίας.....	170
7.4.4. Προσδιορισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης από δέρματος.....	171
7.4.5. Προσδιορισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης των χεριών .....	171
7.4.6. Προσδιορισμός της έκθεσης του κεφαλιού .....	171
7.4.7. Προσδιορισμός της έκθεσης από αναπνοής .....	171
7.4.8. Επικύρωση μεθόδου δειγματοληψίας στο πεδίο .....	171
7.4.9. Χειρισμοί των δειγμάτων και καταγραφή παραμέτρων και συνθηκών.....	172
7.4.10. Πειραματική διαδικασία στο εργαστήριο .....	172
7.4.11. Αρχή αναλυτικής μεθόδου.....	172
7.4.12. Επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου.....	172
7.4.13. Εκχύλιση των δειγμάτων .....	173
7.4.14. Χρωματογραφικός Προσδιορισμός .....	173
7.4.15. Αποτελέσματα .....	174
7.4.16. Συζήτηση και σύγκριση με το συμβατικό τρόπο εφαρμογής .....	183
7.4.17. Προσαρμογή υπολογιστικού μοντέλου προσδιορισμού επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά την εφαρμογή μυκητοκτόνου σε πιπεριά θερμοκηπίου με νέο μέσο εφαρμογής	185
7.4.18. Συμπεράσματα Πειραματικής Ενότητας III .....	188
8. ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ .....	214
9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	218



## 1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο βαθμός επικινδυνότητας που διατρέχει ένα άτομο ή μια ομάδα ατόμων από την έκθεση τους σε έναν δυνητικά τοξικό παράγοντα εξαρτάται τόσο από τις τοξικολογικές ιδιότητες του παράγοντα όσο και από τα επίπεδα έκθεσης του ατόμου σε αυτόν. Τα επίπεδα έκθεσης των ψεκαστών και των παρευρισκομένων κατά την εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών προϊόντων (φ.π.) είναι ένα πολύ σημαντικό μέσο προσδιορισμού του βαθμού επικινδυνότητας για τους εκτιθέμενους στα φ.π. πληθυσμούς αυτούς. Για τον προσδιορισμό των επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών στα πλαίσια αυτής της Διδακτορικής Διατριβής πραγματοποιήθηκαν πειράματα αγρού τα οποία εκτελέστηκαν σύμφωνα με προκαθορισμένο πρωτόκολλο εφαρμογής και καταγράφηκαν όλες οι παράμετροι. Στόχος των μετρήσεων ήταν: α) Ο προσδιορισμός επιπέδων *δυνητικής δερματικής έκθεσης*, η οποία αντιπροσωπεύει την συνολική ποσότητα της δραστικής ουσίας (δ.ο.) του φ.π. που φτάνει στον ψεκαστή β) Ο προσδιορισμός επιπέδων της *πραγματικής έκθεσης* που αντιπροσωπεύει την ποσότητα της δ.ο. που διαπερνά την προστατευτική ενδυμασία και φτάνει την επιδερμίδα του ψεκαστή γ) Ο προσδιορισμός της έκθεσης των χεριών, δυνητικής και πραγματικής και δ) Ο προσδιορισμός της αναπνευστικής έκθεσης.

Μέχρι σήμερα κατά κανόνα ο προσδιορισμός των επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών σε φ.π. πραγματοποιείται με υπολογιστικό τρόπο από μαθηματικά μοντέλα τα οποία έχουν αναπτυχθεί για τις καλλιεργητικές πρακτικές και τις συνθήκες βορειοευρωπαϊκών χωρών οι οποίες κατά κανόνα δεν είναι συμβατές με εκείνες της χώρας μας. Μελέτες προσδιορισμού επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών καθώς και μελέτες παρόμοιου αντικειμένου που έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν από το Εργαστήριο Τοξικολογικού Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων του Μπενακείου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου είναι τα μοναδικά στοιχεία μετρήσεων έκθεσης των ψεκαστών στη χώρα μας και σε πολλές περιπτώσεις τα στοιχεία που προκύπτουν από τον πειραματισμό διαφέρουν σημαντικά από τα στοιχεία που προκύπτουν από τα υπολογιστικά μοντέλα, όπου αυτά είναι εφαρμόσιμα. Σε όλες τις περιπτώσεις ωστόσο, οι διαθέσιμες μελέτες αυτές είναι περιορισμένης έκτασης και πιλοτικού χαρακτήρα γεγονός που επιβεβαιώνει και τονίζει την απόλυτη ανάγκη περαιτέρω μελέτης του θέματος.

Η παρούσα εργασία διαρθρώθηκε σε 3 κύριες ενότητες μελέτης που αφορούν στον προσδιορισμό των επιπέδων της έκθεσης του χρήστη κατά την εφαρμογή φυτοπροστατευτικού προϊόντος σε πραγματικές συνθήκες πεδίου (αγρού) με βάση τρία διαφορετικά αλλά χαρακτηριστικά για τη χώρα μας σενάρια εφαρμογής. Συγκεκριμένα οι εν λόγω τρεις πειραματικές ενότητες μελέτης ήταν:

Ενότητα I: Προσδιορισμός επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά τη δολωματική εφαρμογή εντομοκτόνων σε ελαιόδενδρα.

Ενότητα II: Προσδιορισμός επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά την εφαρμογή μηκυτοκτόνων σε αμπέλι

Ενότητα III: Προσδιορισμός επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά την εφαρμογή μηκυτοκτόνων σε θερμοκηπιακές καλλιέργειες πιπεριάς με νέου τύπου εξοπλισμό εφαρμογής.

Και τα τρία ανωτέρω σενάρια είναι ιδιαιτέρως χαρακτηριστικά για τη χώρα μας και καλύπτουν σε ποσοστιαία βάση ένα μεγάλο φάσμα όσον αφορά την έκταση των εν λόγω καλλιεργειών στη χώρα μας, τη γεωγραφική κατανομή αυτών και τις συνηθέστερες αγροτικές πρακτικές (ελαιώνας, αμπελώνας, θερμοκήπιο). Ιδιαίτερα στην ενότητα I η δολωματική εφαρμογή των φ.π. είναι ο πλέον ασφαλής και φιλικός για το περιβάλλον τρόπος εφαρμογής τους λόγω του ότι εφαρμόζονται σε ένα μικρό μέρος της φυλλικής επιφάνειας ενώ το υπόλοιπο μέρος του δένδρου και των καρπών παραμένει απέκαστο. Ειδικότερα στην περίπτωση της ελιάς, ο δολωματικός ψεκασμός έχει ως τελικό αποτέλεσμα την παραγωγή ελαιολάδου και βρώσιμης ελιάς με πολύ χαμηλότερα επίπεδα υπολειμμάτων φ.π. Δεδομένου ότι ο δολωματικός ψεκασμός των φ.π. στην ελιά εφαρμόζεται μόνο στη χώρα μας μετά από πολυετείς μελέτες Ελλήνων επιστημόνων, όσον αφορά τον τρόπο και την αποτελεσματικότητά του, δεν υπάρχει αξιόπιστη βάση δεδομένων ή άλλα πειράματα που να επιτρέπουν τον υπολογισμό των επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών με το συγκεκριμένο τρόπο εφαρμογής.

Στο πειραματικό μέρος, και στις 3 ενότητες, η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στο πεδίο ήταν η μέθοδος προσδιορισμού έκθεσης σε ολόκληρο το σώμα (whole body dosimetry, WBD) η οποία βασίζεται στην αντίστοιχη επίσημη μέθοδο του OECD. Σε όλες τις ενότητες μελετήθηκαν 2 τύποι προστατευτικής φόρμας (μία 100% βαμβακερή και μία από βαμβάκι/πολυεστέρα με υδροαπωθητικό φινίρισμα βασισμένο σε επεξεργασία με νανοκάψουλες). Οι εργαστηριακοί προσδιορισμοί για κάθε πειραματική ενότητα πραγματοποιήθηκαν με πλήρως επικυρωμένες και πιστοποιημένες αναλυτικές μεθόδους (το Εργαστήριο Τοξικολογικού Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων του ΜΦΙ διαπιστεύθηκε κατά ISO/EN 17025 για τη μέθοδο προσδιορισμού της δραστικής ουσίας μαλαθείο που χρησιμοποιήθηκε κατά τον πειραματισμό στο σενάριο εφαρμογής της ενότητας I).

Τέλος έγινε η ανασκόπηση (review) της βιβλιογραφίας σχετικά με τα επιμέρους θεματικά αντικείμενα της Διατριβής. Με βάση την ανασκόπηση αυτή διαμορφώθηκε ο κορμός του θεωρητικού μέρους της εργασίας όπου παρουσιάζονται, συζητούνται και συγκρίνονται τα υπάρχοντα προγνωστικά μοντέλα εκτίμησης της έκθεσης του χρήστη σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα ενώ παράλληλα αναλύονται εκτενέστερα τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα από αυτά. Τα μοντέλα αυτά είναι: α) Το Βρετανικό μοντέλο (UK Predictive Operator Exposure Model, POEM) β) Το Γερμανικό Μοντέλο (German BBA Model) γ) Το μοντέλο EUROPOEM δ) Το Ολλανδικό μοντέλο ε) Άλλα μοντέλα (Dutch greenhouse model, PHED, Seed Tropex, AHEAD, Southern European greenhouse model κ.α.) στ) τα προσφάτως αναπτυχθέντα μοντέλα που είναι το μοντέλο BROWSE και το μοντέλο της EFSA (EFSA calculator).

Με βάση τη θεωρητική γνώση σχετικά με τα ανωτέρω μοντέλα και τα αποτελέσματα των πειραμάτων του αγρού έγιναν σε κάθε μια από τις 3 ενότητες σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων έκθεσης του χρήστη με τα αντίστοιχα επίπεδα έκθεσης που προκύπτουν από το Γερμανικό μοντέλο το οποίο θεωρείται ως το πλέον αντιπροσωπευτικό για τα συγκεκριμένα σενάρια εφαρμογής που μελετήθηκαν στη Διδακτορική Διατριβή, καθώς και με το μοντέλο της EFSA που περιλαμβάνει παρεμφερή σενάρια εφαρμογής. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα της ανωτέρω σύγκρισης έδειξαν σε κάποιες περιπτώσεις υπερεκτίμηση και σε κάποιες άλλες υποεκτίμηση της έκθεσης των ψεκαστών από το μοντέλο σε σχέση με τα επίπεδα έκθεσης που προσδιορίστηκαν πειραματικά (πειράματα αγρού).

Ειδικότερα σε σχέση με το σενάριο εφαρμογής δολωματικού ψεκασμού στην ελιά (Ενότητα Ι) οι πειραματικές τιμές έδειξαν χαμηλότερα επίπεδα έκθεσης στο τμήμα «κορμός & πόδια» από αυτά που προκύπτουν από το Γερμανικό μοντέλο στο 75<sup>ο</sup> εκατοστημόριο με χρήση μέσων ατομικής προστασίας γεγονός που συνάδει με την ιδιαιτερότητα του εν λόγω σεναρίου εφαρμογής. Ανάλογα συμπεράσματα προέκυψαν και από τη σύγκριση με το μοντέλο της EFSA όπου μόνο στην περίπτωση του τμήματος «κορμός & πόδια» η εκτίμηση του μοντέλου προσεγγίζει τις πειραματικές τιμές. Στο εν λόγω σενάριο και οι δύο τύποι φόρμας που μελετήθηκαν έδειξαν ικανοποιητικά επίπεδα προστασίας βάσει της σύγκρισης των μετρηθέντων επιπέδων της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης και συνεπώς μπορούν να προταθούν ως κατάλληλος τύπος μέσων ατομικής προστασίας για το συγκεκριμένο σενάριο εφαρμογής. Τέλος από την διεξαγωγή διπλών (συγκριτικών) σετ πειραμάτων στο δολωματικό ψεκασμό εντομοκτόνου για τη μελέτη της επίδρασης της διάρκειας εφαρμογής στα προκαλούμενα επίπεδα έκθεσης του ψεκαστή βρέθηκε ότι δεν υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ έκθεσης και διάρκειας εφαρμογής.

Αναφορικά με το σενάριο εφαρμογής μυκητοκτόνων σε αμπέλι (Ενότητα ΙΙ) τα αποτελέσματα από την πειραματισμό στον αγρό ως προς τη δυνητική έκθεση έδειξαν ότι το μέρος του σώματος που εκτίθεται περισσότερο κατά το συγκεκριμένο σενάριο εφαρμογής είναι ο κορμός του ψεκαστή (89% της συνολικής) ενώ ακολουθούν κατά σειρά τα χέρια (<10% της συνολικής έκθεσης). Τα αποτελέσματα συγκρινόμενα με αντίστοιχα αποτελέσματα από παλαιότερες μελέτες (Εργ. Τοξικολογικού Ελέγχου ΜΦΙ) βρέθηκαν στην ίδια τάξη μεγέθους. Τα πειραματικά επίπεδα της δυνητικής και πραγματικής από δέρματος έκθεσης ήταν σε άλλες περιπτώσεις σύγκρισης χαμηλότερα και σε άλλες υψηλότερα από αυτά που προκύπτουν από την αντίστοιχη εκτίμηση του Γερμανικού Μοντέλου. Επιπρόσθετα η σύγκριση με το μοντέλο της EFSA έδειξε ότι το «EFSA calculator» για το συγκεκριμένο σενάριο εφαρμογής κάνει υποεκτίμηση της έκθεσης στην πλειονότητα των περιπτώσεων (από 69-94% κατά περίπτωση). Τα ανωτέρω συμπεράσματα καταδεικνύουν την ανάγκη περαιτέρω επικαιροποίησης (update) και προσαρμογής-ρύθμισης (refinement) των μοντέλου ως προς το εν λόγω σενάριο, αφετέρου συνάδουν με τη διαπίστωση ότι τα προκύπτοντα σετ δεδομένων (έκθεσης) θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν βοηθητικά ως τυπικές τιμές αναφοράς (surrogate values) για το σκοπό αυτό. Και στο εν λόγω σενάριο οι δύο τύποι φόρμας έδειξαν χαμηλή περατότητα και συνεπώς παρείχαν ικανοποιητικό επίπεδο προστασία στον ψεκαστή.

Τέλος, για το σενάριο εφαρμογής της Ενότητας ΙΙΙ (θερμοκηπιακές καλλιέργειες) η μελέτη ενός νέου τύπου εργαλείου-ψεκαστικού εξοπλισμού για θερμοκηπιακές εφαρμογές συγκριτικά με αποτελέσματα προγενέστερης εργασίας της ερευνητικής ομάδας του Εργαστηρίου Τοξ/κου Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων του ΜΦΙ σε θερμοκηπιακές καλλιέργειες, όπου είχε χρησιμοποιηθεί το συμβατικό πιστόλι ψεκασμού, δεν παρείχε θετικές ενδείξεις για μείωση των επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών. Στο μελετηθέν σενάριο ψεκασμού αυτό που χαρακτηρίζεται από υψηλή κατά κανόνα έκθεση το Γερμανικό μοντέλο υποεκτιμά την έκθεση στην πλειονότητα των περιπτώσεων. Ως προς την περατότητα των δύο τύπων προστατευτικής ενδυμασίας τα αποτελέσματα σύγκρισης έδειξαν ότι η υδροαπωθητικού τύπου φόρμα τύπου ήταν λιγότερο περατή από την βαμβακερή (συμβατική) φόρμα γεγονός που είναι σε συμφωνία με αποτελέσματα από προηγούμενες μελέτες σε θερμοκήπια. Παρά τη συγκριτική διαφορά αυτή όμως και οι δύο τύποι φόρμας παρείχαν

ικανοποιητική προστασία για το δεδομένο σενάριο εφαρμογής με βάση τις τιμές της πραγματικής από δέρματος έκθεσης.

Η ανάπτυξη μιας αξιόπιστης βάσης δεδομένων αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για την προσαρμογή / ανάπτυξη υπολογιστικών μοντέλων για τον αξιόπιστο προσδιορισμό επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών σε φ.π. και την αξιόπιστη εκτίμηση της επικινδυνότητας. Η ανάπτυξη βάσης δεδομένων βασίστηκε αφενός στα πραγματικά επίπεδα έκθεσης των ψεκαστών από τα νέα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα της παρούσας εργασίας και αφετέρου στην αξιοποίηση στοιχείων από παλαιότερους πειραματισμούς του Εργαστηρίου Τοξικολογικού Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων του Μπενακειού Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου. Ζητούμενο στην κατεύθυνση αυτή ήταν η ανάπτυξη ενός αξιόπιστου και ρεαλιστικού εργαλείου για έναν σημαντικό αριθμό χρηστών (αξιολογητές και διαχειριστές κινδύνου, βιομηχανία), συνδέοντας παράλληλα το ερευνητικό μέρος της παρούσας διατριβής (πειραματισμός και έρευνα επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών) με την αγροτική πράξη.

Επιπλέον η παρούσα εργασία είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή νέας γνώσης όσον αφορά τον προσδιορισμό του βαθμού προστασίας και του βέλτιστου τύπου φόρμας ατομικής προστασίας μέσα από σύγκριση και εξέταση της συμπεριφοράς διαφορετικών υλικών κατασκευής μέσω ατομικής προστασίας με βάση τα αποτελέσματα που θα προκύψουν από τη μελέτη στις κυριότερες καλλιέργειες της χώρας μας. Η σημασία της παρούσας εργασίας ενισχύεται περαιτέρω από το ότι περιλαμβάνει α) ένα σενάριο εφαρμογής φ.π. στην ελιά που εφαρμόζεται μόνο στη χώρα μας (δολωματικός ψεκασμός) για το οποίο δεν υπάρχει αξιόπιστη βάση δεδομένων ή άλλα πειράματα που να επιτρέπουν τον υπολογισμό των επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών με τον συγκεκριμένο τρόπο εφαρμογής και β) μελέτη νέου τύπου εξοπλισμού εφαρμογής φ.π. με σκοπό να διαπιστωθεί κατά πόσο έχει ή όχι επίδραση στη μείωση των επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών καθώς και της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης.

Τέλος έναν ακόμα κρίκο στην αλυσίδα της παραγόμενης νέας γνώσης αποτέλεσε η ανάπτυξη στο εργαστήριο πλήρως πιστοποιημένων (επικυρωμένων) αναλυτικών μεθόδων που απαιτούνται για τον προσδιορισμό της δραστικής ουσίας των φ.π. στα μέσα ατομικής προστασίας των ψεκαστών. Παράλληλα αναπτύχθηκε, οριοθετήθηκε, προσαρμόστηκε κατάλληλα και εφαρμόστηκε στην πράξη, στο πλαίσιο και τη φιλοσοφία της Ορθής Αγροτικής Πρακτικής (GAP), το αντίστοιχο πειραματικό πρωτόκολλο αγρού, βασισμένο στις αρχές των κατευθυντήριων γραμμών του OECD για τις εν λόγω μελέτες πεδίου που αναμφίβολα θα μπορούσε να αποτελέσει χρήσιμη παρακαταθήκη για τη διεξαγωγή και άλλων ερευνητικών εργασιών στο αντικείμενο αυτό.

*Λέξεις κλειδιά: Έκθεση ψεκαστών, φυτοπροστατευτικά προϊόντα, προγνωστικά μοντέλα, εκτίμηση επικινδυνότητας, μέσα ατομικής προστασίας*



## SUMMARY

The risk of a person or group of persons due to their exposure to a potentially toxic compound is a function of the toxicological properties of the compound and the level of exposure. The levels of exposure of operators, workers and bystanders, during pesticide application is a very important mean to determine the risk for the aforementioned exposed populations. In the frame of this PhD thesis for the determination of the pesticide operator exposure levels field trials were carried out according to a defined protocol and all parameters were recorded. The aim of the measurements was the determination of: a) the potential dermal exposure levels (PDE) representing the amount of the pesticide active substance (a.s.) that lands on the operator b) the actual dermal exposure levels (ADE) representing the amount that penetrates the protective or the working clothing and reaches the operator's skin c) the potential and actual hand exposure and c) the determination of inhalation exposure.

To date the determination of operator exposure levels to pesticides is mostly carried out computationally by predictive models which have been developed for cropping practices and conditions of north European countries that are generally non comparable to the ones of Greece and the southern zone in general. Operator exposure studies as well as studies of similar objectives that have been carried out in the past by Benaki Phytopathological Institute show that in many cases the results derived from field experiments are significantly different from the respective ones of the predictive models, whenever the latter are applicable. However in all cases the experimental studies of this kind are limited at "pilot scale" which is a fact stressing the need for further investigation and studies on this theme.

This PhD thesis was structured in 3 main sections:

Section I: Determination of operator exposure levels during insecticide bait application to olive trees.

Section II: Determination of operator exposure levels during fungicide application to vineyards.

Section III: Determination of operator exposure levels during fungicide application to greenhouse peppers with a new type of spraying equipment.

All three application scenarios are representative for Greece and apply to a high percentage to the area of cultivated land, the geographical distribution of it and the usual farming practices (olive groves, vineyards, and greenhouses). Especially the bait application is a safe and an environmental friendly way of pesticide application due to the fact that only a small part of the tree canopy is sprayed.

In the experimental part, in all three sections, the methodology used was the "whole body dosimetry" based on the respective OECD protocols. At all three sections two protective coverall types were studied i.e. a 50/50 % cotton/polyester treated with water repellent finish attached at the nano level to the fibers and a 100% cotton coverall.

The laboratory analyses were conducted with fully validated methods also being part of this work. Finally a literature review was carried out concerning the thematic objectives of this PhD thesis. In the frame of this review the theoretical part was compiled where the current predictive models for operator exposure are presented and discussed. These models

are: a) The British model (UK POEM) b) the German Model (BBA Model) c) EUROPOEM model d) the Dutch model e) other models ((Dutch greenhouse model, PHED, Seed Tropex, AHEAD, Southern European greenhouse model etc) f) newly developed models which are the BROWSE model and the EFSA model (EFSA calculator).

For each of the three sections of this work the respective experimental results (i.e. operator exposure levels from field trials) were compared to the exposure estimations derived from the German model and the EFSA calculator since those two models were identified to be the most relevant ones considering the respective application scenarios studied. The comparisons showed over or underestimation of the exposure by the models at certain cases. Regarding Section I trials the experimental results were lower than the estimation of the German model for the “trunk & legs” part when the 75th percentile and the use of personal protection equipment were considered being in accordance with the specific application scenario characteristics. Using the EFSA model only in one case, i.e the “trunk & legs” the experimental exposure levels and the model derived ones were comparable. At the bait application scenario both types of coveralls provided satisfactory levels of protection, as derived from the respective potential and actual exposure levels measured, and therefore can be regarded as appropriate personal protection equipment for this scenario. Finally from the conduction of comparison trials addressing the parameter of application duration no evidence of linear correlation between exposure levels and duration was found for the studied scenario.

In the fungicide application scenario to vineyards (Section II) the results showed that the operator’s body part mostly exposed to spray cloud is the “trunk and legs” part (89% of the total PDE) followed by potential hand exposure (<10% of total PDE). The experimental results of potential and actual dermal exposure in most case-by-case comparisons were different from those predicted by the German Model which is an observation that stresses the need for further updating and refinement of the German Model as regards the aforementioned scenario. It was also concluded that the derived experimental datasets of exposure could be utilized as surrogate values for this purpose. Furthermore the comparison with the EFSA calculator showed underestimation of exposure by the model in the majority of cases (ranging between 69 and 94%). Regarding coverall performance also in the fungicide application trials, both types showed low penetration thus provided satisfactory degree of protection.

In the greenhouse application scenario of Section III with the new type of application equipment the results were in line with a high exposure application scenario. The comparison of the measured exposure levels with respective results from previous study of the Benaki Phytopathological Institute, regarding greenhouse applications using conventional spray gun, showed that the potential exposure levels were up to one order of magnitude higher than those of the spray gun study indicating no positive evidence of reduced exposure with the use of the new spraying tool.

Finally one more aspect addressing the contribution new knowledge through this PhD thesis was the development of fully validated analytical methods required for the analytical determination of the pesticides in personal protective equipment. Furthermore the respective experimental field protocol was developed, properly adjusted and applied accordingly in practice being concurrently in the frame and philosophy of the principles of Good Agricultural Practice (GAP) and the OECD protocols. This could undoubtedly be regarded as

a useful contribution and a helpful testament for the conduction of further research studies in this thematic field in the future.

*Keywords: Operator exposure, pesticides, predictive models, risk assesment, personal protection equipment*

**Δημοσιεύσεις**

Από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας έγιναν 3 δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά (οι οποίες επισυνάπτονται στο τέλος του παρόντος βιβλίου) καθεμία εκ των οποίων αντιστοιχεί σε μία εκ των τριών προαναφερθέντων κεντρικών θεματικών ενοτήτων στις οποίες διαρθρώνεται η δομή της εν λόγω Διδακτορικής Διατριβής:

1. Tsakirakis, A., Kasiotis, K., Anastasiadou, P. , Macheria, K., Determination of Operator Exposure Levels to Pesticides during Greenhouse Applications with New Type Multi-Nozzle Equipment and the Use of Two Different Protective Coverall Types. Hellenic Plant Protection Journal, 3, p. 9-16, 2010
2. Tsakirakis A., Kasiotis K.M., Arapaki N., Charistou A., Tsatsakis A., Glass C.R. and Macheria K. Determination of operator exposure levels to insecticide during bait applications in olive trees: Study of coverall performance and duration of application. Int. J. Hyg. Environ. Health, 214, p. 71-8, 2011
3. Tsakirakis A., Kasiotis K., Charistou A., Arapaki N., Tsatsakis A., Tsakalof A. and Macheria K. Dermal & Inhalation Exposure of Operators during Fungicide Application in Vineyards. Evaluation of Coverall Performance. Sci. Total Environ., 470-471, p. 282-289, 2013

## 2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ιδιαίτερα συχνή αναφορά προβλημάτων υγείας μεταξύ του αγροτικού πληθυσμού όπως αύξηση συχνότητας καρκινογένεσεων και γενετικών δυσπλασιών, οφθαλμολογικών, νευρολογικών, αιματολογικών και γενικότερα χρόνιων προβλημάτων έχει προκαλέσει μεγάλο αίσθημα ανασφάλειας κυρίως στον αγροτικό πληθυσμό της χώρας. Όπως είναι γνωστό ο αγροτικός πληθυσμός της χώρας μας αποτελεί την ομάδα με την δυνητικά υψηλότερη έκθεση σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα (φ.π.). Δεδομένου ότι τα φ.π. είναι δυνητικά βλαπτικές ουσίες είναι γενικά παραδεκτό ότι για την ασφαλή χρήση τους απαιτείται αξιόπιστη διαδικασία εκτίμησης της επικινδυνότητας, επάρκεια στην ενημέρωση, τήρηση κανόνων ορθής γεωργικής πρακτικής και λήψη μέτρων ατομικής προστασίας. Ο καλύτερος και ίσως ο μοναδικός τρόπος ελέγχου της πρόκλησης πιθανών προβλημάτων είναι η μείωση των επιπέδων έκθεσης των πληθυσμών στα αγροχημικά στον ελάχιστο δυνατό βαθμό και ο αποκλεισμός εκείνων που τελικά δεν μπορούν να εφαρμοστούν με ασφάλεια.

Η προστασία των εργαζόμενων στη γεωργία από τη χρήση φ.π. είναι πολυσύνθετο θέμα που απαιτεί συστηματική και προσανατολισμένη προσέγγιση. Μέχρι και την προηγούμενη δεκαετία, η φυτοπροστασία στη χώρα μας πραγματοποιείτο βάσει προγραμματισμένου περιοδικού σχήματος εφαρμογής φ.π. άσχετα εάν υπήρχαν προσβολές στις καλλιέργειες. Αυτή η πρακτική σε συνδυασμό με την πολύ συχνή χρήση μη εγκεκριμένων φ.π., τη μη τήρηση των μεσοδιαστημάτων από την εφαρμογή έως τη συγκομιδή των γεωργικών προϊόντων καθώς και την παντελή έλλειψη της χρήσης μέσων ατομικής προστασίας και κανόνων προσωπικής υγιεινής, αποτελούν παράγοντες που επιβεβαιώνουν την ανάγκη να εστιαστεί η προσοχή στα θέματα που σχετίζονται με την ασφάλεια για την δημόσια υγεία και ιδιαιτέρως για τον αγροτικό πληθυσμό.

Από αμιγώς νομοθετικής σκοπιάς, βάσει του Κανονισμού (ΕΚ) 1107/2009 είναι απαιτητό να διασφαλίζεται ότι τα υπολείμματα φ.π., προερχόμενα από γεωργικές εφαρμογές που είναι σύμφωνες με τις ορθές πρακτικές φυτοπροστασίας και με τη θεώρηση των ρεαλιστικών συνθηκών χρήσης, δεν θα πρέπει να έχουν βλαπτικές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία [EFSA, 2014]. Η εκτίμηση της έκθεσης είναι ένα ενσωματωμένο κομμάτι στην όλη διαδικασία που ακολουθείται για την έγκριση ενός φ.π. στην Ευρώπη και ο προσδιορισμός των επιπέδων έκθεσης των χρηστών φ.π. είναι θεμελιώδους σημασίας βήμα στη διαδικασία λήψης απόφασης για την αξιόπιστη εκτίμηση της επικινδυνότητάς τους για τους χρήστες φ.π.

Τα επίπεδα έκθεσης του χρήστη μπορούν είτε να μετρηθούν πειραματικά σε πραγματικές συνθήκες εργασίας στον αγρό είτε ελλείψει πειραματικών δεδομένων να εκτιμηθούν κάνοντας χρήση των διαθέσιμων προγνωστικών υπολογιστικών μοντέλων. Τα υπάρχοντα προγνωστικά μοντέλα εκτίμησης της έκθεσης των ψεκαστών με κυριότερους εκπροσώπους το Γερμανικό και το Βρετανικό μοντέλο χρησιμοποιούνται εδώ και περίπου 20 χρόνια σε συμφωνία με την παλαιότερη σχετική Οδηγία 91/414 EC. Τα υπάρχοντα μοντέλα όμως έχουν ένα βασικό μειονέκτημα το οποίο συνίσταται στο ότι αυτά αφενός βασίζονται σε παλαιά δεδομένα και αφετέρου δεν είναι σε ικανοποιητικό βαθμό αντιπροσωπευτικά των σύγχρονων γεωργικών πρακτικών. Τέλος αποτελεί επίσης ένα σημείο προβληματισμού το ότι διαφορετικά μοντέλα παράγουν διαφορετική εκτίμηση (αποτέλεσμα) για το ίδιο σενάριο εφαρμογής [EFSA, 2014].

Παρά τις διάφορες προσπάθειες που έχουν κατά καιρούς γίνει, δεν υπάρχει μέχρι σήμερα διαθέσιμο ένα εναρμονισμένο (παν)ευρωπαϊκό μοντέλο για την αξιόπιστη εκτίμηση της έκθεσης του χρήστη. Προσπάθειες για την ανάπτυξη ενός τέτοιου εναρμοσμένου μοντέλου έχουν γίνει στο παρελθόν όπως για παράδειγμα στο πλαίσιο του έργου EUROPOEM. Ωστόσο η εν λόγω βάση δεδομένων περιείχε δεδομένα που κατά ένα μεγάλο μέρος δεν ήταν επίκαιρα από χρονολογική άποψη και δεν ήταν αντιπροσωπευτικά των σύγχρονων γεωργικών πρακτικών. Επίσης υπήρχαν δεδομένα με ελλείψεις ως προς την ιχνηλασιμότητα και την ακρίβειά τους και συνεπώς δεν ήταν κατάλληλα για το σκοπό της μοντελοποίησης.

Δύο ανάλογες πρόσφατες προσπάθειες ωστόσο προς την κατεύθυνση αυτή έχουν γίνει την τελευταία διετία από την Ευρωπαϊκή Αρχή Ασφάλειας Τροφίμων (EFSA) με την ανάπτυξη του εργαλείου “EFSA calculator” καθώς και στο πλαίσιο του ευρωπαϊκού ερευνητικού έργου BROWSE με την ανάπτυξη ενός αντίστοιχου προγνωστικού μοντέλου. Τα εν λόγω μοντέλα παρουσιάζονται εκτενώς σε αντίστοιχες ξεχωριστές ενότητες στην παρούσα εργασία.

Ιδιαίτερα για τη χώρα η εκτίμηση της έκθεσης του χρήστη φ.π. με τη χρήση των προγνωστικών μοντέλων δεν οδηγεί πάντα σε αξιόπιστα αποτελέσματα. Αυτό οφείλεται στο ότι τα υπολογιστικά μοντέλα, πέραν των όσων προαναφέρθηκαν ως γενικές παρατηρήσεις, έχουν σχεδιαστεί και βασιστεί σε μελέτες που κατά κανόνα έχουν διεξαχθεί σε Βορειοευρωπαϊκές χώρες όπου τόσο οι επικρατούσες κλιματολογικές συνθήκες όσο και οι ακολουθούμενες καλλιεργητικές πρακτικές και οι ανάγκες φυτοπροστασίας διαφοροποιούνται σε σημαντικό βαθμό από αυτές τις χώρες μας. Για το λόγο αυτό απαιτείται επικαιροποίηση και εμπλουτισμός τους με νέα δεδομένα και κατάλληλη προσαρμογή (refinement) ως προς τη χρήση και λειτουργία τους, κάτι που αποτελεί σε ένα βαθμό ένα από τα «παραδοτέα» της παρούσας εργασίας υπό μορφή αντιπροσωπευτικών παραδειγμάτων και υπό το πρίσμα της ενδεικτικής αξιοποίησης των ληφθέντων πειραματικών δεδομένων. Μέσα από την παρούσα εργασία και ειδικά από τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων της έκθεσης του χρήστη κατά την εφαρμογή φ.π. στον αγρό επιχειρείται μεταξύ άλλων σε πιλοτικό στάδιο μια ενημέρωση της βάσης δεδομένων και προσαρμογή των παραμέτρων & παραδοχών των μοντέλων για τα συγκεκριμένα σενάρια που μελετήθηκαν προς την κατεύθυνση της αύξησης της αξιοπιστίας του τελικού αποτελέσματος. Στο πλαίσιο και των όσων προαναφέρθηκαν, οι βάσεις δεδομένων από τα πειράματα της εργασίας αυτής θα μπορούσαν σε συνδυασμό με τα εν χρήσει υπολογιστικά εργαλεία και με άλλα ήδη υπάρχοντα -και από μελλοντικές μελέτες- στοιχεία να χρησιμοποιηθούν και αξιοποιηθούν αποτελεσματικά ως ένα υποσύνολο μιας ευρύτερης δεξαμενής πειραματικών τιμών αναφοράς (surrogate values) για την αξιόπιστη εκτίμηση των επιπέδων της έκθεσης του χρήστη που αφορά στις εφαρμογές γεωργικών φαρμάκων στις συνήθεις συνθήκες της ζώνης των χωρών της Νότιας Ευρώπης, πολύ περισσότερο στη χώρα μας.

Τέλος μια άλλη πτυχή της αξιόπιστης εκτίμησης των επιπέδων έκθεσης του χρήστη που σχετίζεται με τα όσα προαναφέρθηκαν και άπτεται των ιδιοτήτων και συγκεκριμένων κλιματολογικών συνθηκών της χώρας μας είναι τα μέσα ατομικής προστασίας (ΜΑΠ). Μέχρι σήμερα τα ΜΑΠ που λαμβάνονται υπόψη κατά την εκτίμηση επικινδυνότητας για τους Έλληνες καλλιεργητές είναι όμοια με τα προβλεπόμενα από τα υπολογιστικά μοντέλα για τις συνθήκες των βορειοευρωπαϊκών χωρών. Τα μέσα όμως αυτά δεν είναι κατά κανόνα κατάλληλα για τις συνθήκες εργασίας στο θερμό κλίμα της χώρας μας και πολύ συχνά δεν

είναι διαθέσιμα. Ακόμη, απαραίτητη είναι η βελτίωση των μέσων εφαρμογής και η ανάπτυξη νέων για τη μείωση της επαγγελματικής έκθεσης σε φ.π. Παρόλο που η χώρα μας έχει αναλογικά μεγάλη αγροτική δραστηριότητα σε σχέση με τις υπόλοιπες ευρωπαϊκές χώρες, δεν διαθέτει τα κατάλληλα και επίσημα συνιστώμενα μέσα ατομικής προστασίας για την προστασία των καλλιεργητών. Ακόμη, τα μέσα και οι μηχανισμοί ενημέρωσης για τον Έλληνα καλλιεργητή όσον αφορά την ορθή χρήση των φ.π. με στόχο την ατομική του προστασία, την προστασία της δημόσιας υγείας γενικότερα και του περιβάλλοντος είναι ελλιπέστατα. Η παρούσα εργασία πραγματεύεται και αυτό το θέμα με την μελέτη δύο τύπων προστατευτικής ενδυμασίας και αξιολόγηση των ιδιοτήτων και του παρεχόμενου βαθμού προστασίας στον χρήστη.

Συνοψίζοντας, ο βαθμός επικινδυνότητας που διατρέχει ένα άτομο ή μια ομάδα ατόμων από την έκθεση τους σε έναν δυνητικά τοξικό παράγοντα εξαρτάται τόσο από τις τοξικολογικές ιδιότητες του παράγοντα όσο και από τα επίπεδα έκθεσης του ατόμου σε αυτόν. Δεδομένου ότι οι τοξικολογικές ιδιότητες είναι εγγενές χαρακτηριστικό της δραστικής ουσίας ενός φ.π. που επιλέγεται προς χρήση, τα επίπεδα έκθεσης των ψεκαστών και των παρευρισκομένων κατά την εφαρμογή των φ.π. είναι ένα πολύ σημαντικό μέσο προσδιορισμού του βαθμού επικινδυνότητας για τους εκτιθέμενους στα φ.π. πληθυσμούς.

Για τον προσδιορισμό των επιπέδων έκθεσης στα πλαίσια αυτής της Διδακτορικής Διατριβής πραγματοποιήθηκαν πειράματα αγρού τα οποία εκτελέστηκαν σύμφωνα με προκαθορισμένο πρωτόκολλο εφαρμογής και καταγράφηκαν όλες οι παράμετροι. Στόχος των μετρήσεων είναι: α) Ο προσδιορισμός επιπέδων δυνητικής δερματικής έκθεσης, η οποία αντιπροσωπεύει την συνολική ποσότητα της δραστικής ουσίας (δ.ο.) του φ.π. που φτάνει τον ψεκαστή β) Ο προσδιορισμός επιπέδων της πραγματικής έκθεσης που αντιπροσωπεύει την ποσότητα της δ.ο. που διαπερνά την προστατευτική ενδυμασία και φτάνει την επιδερμίδα του ψεκαστή γ) Ο προσδιορισμός έκθεσης των χεριών, δυνητικής και πραγματικής και δ) Ο προσδιορισμός της από αναπνοής έκθεσης.

### 3. ΥΠΑΡΧΟΥΣΑ ΓΝΩΣΗ

Μελέτες προσδιορισμού επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών καθώς και μελέτες παρόμοιου αντικειμένου που έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν από το Εργαστήριο Τοξικολογικού Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων του Μπεννακείου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου είναι τα μοναδικά στοιχεία μετρήσεων έκθεσης των ψεκαστών στη χώρα μας και διαφέρουν σημαντικά από τα στοιχεία που προκύπτουν από τα υπολογιστικά μοντέλα, όπου αυτά είναι εφαρμόσιμα. Σε όλες τις περιπτώσεις οι μελέτες αυτές είναι περιορισμένης έκτασης, πιλοτικού χαρακτήρα, οι οποίες επιβεβαιώνουν την απόλυτη ανάγκη περαιτέρω μελέτης του θέματος.

#### 4. ΣΚΟΠΟΣ & ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Όπως φάνηκε από τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω η ανάπτυξη μιας αξιόπιστης βάσης δεδομένων είναι απαραίτητη για την προσαρμογή / ανάπτυξη υπολογιστικών μοντέλων για τον αξιόπιστο προσδιορισμό επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών σε φ.π. και την αξιόπιστη εκτίμηση της επικινδυνότητας. Η ανάπτυξη βάσης δεδομένων βασίστηκε αφενός στα πραγματικά επίπεδα έκθεσης των ψεκαστών από τα νέα αποτελέσματα και αφετέρου στην αξιοποίηση στοιχείων από παλαιότερους πειραματισμούς του Εργαστηρίου Τοξικολογικού Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων του Μπεννακείου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου. Στόχος στην κατεύθυνση αυτή θα ήταν η δημιουργία ενός αξιόπιστου και εργαλείου που θα έδινε ρεαλιστικά αποτελέσματα και θα είναι χρήσιμο για έναν σημαντικό αριθμό χρηστών όπως οι αξιολογητές κινδύνου (risk assessors), οι διαχειριστές κινδύνου (risk managers) και η βιομηχανία, συνδέοντας παράλληλα το ερευνητικό μέρος της παρούσας διατριβής (πειραματισμός και έρευνα επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών) με την αγροτική πράξη.

Επιπλέον η παρούσα εργασία στόχευσε να έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή νέας γνώσης με σκοπό τον προσδιορισμό του βαθμού προστασίας και του βέλτιστου τύπου φόρμας ατομικής προστασίας μέσα από σύγκριση και εξέταση της συμπεριφοράς διαφορετικών υλικών κατασκευής του συγκεκριμένου μέσου ατομικής προστασίας με βάση τα αποτελέσματα που θα προκύψουν από τη μελέτη στις κυριότερες καλλιέργειες της χώρας μας.

Η σημασία της παρούσας εργασίας ενισχύεται περαιτέρω από το ότι περιλαμβάνει α) ένα σενάριο εφαρμογής φ.π. στην ελιά που εφαρμόζεται μόνο στη χώρα μας (δολωματικός ψεκασμός) για το οποίο δεν υπάρχει αξιόπιστη βάση δεδομένων ή άλλα πειράματα που να επιτρέπουν τον υπολογισμό των επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών με τον συγκεκριμένο τρόπο εφαρμογής και β) μελέτη νέου τύπου εξοπλισμού εφαρμογής φ.π. με σκοπό να διαπιστωθεί κατά πόσο έχει ή όχι επίδραση στη μείωση των επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών καθώς και της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης. Τέλος έναν ακόμα κρίκο στην αλυσίδα της παραγόμενης νέας γνώσης αποτέλεσε η ανάπτυξη στο εργαστήριο πλήρως πιστοποιημένων (επικυρωμένων) αναλυτικών μεθόδων που απαιτούνται για τον προσδιορισμό της δραστικής ουσίας των φ.π. στα μέσα ατομικής προστασίας των ψεκαστών. Επιπλέον αναπτύχθηκε και οριοθετήθηκε και το αντίστοιχο πειραματικό πρωτόκολλο αγρού βασισμένο στις αρχές των κατευθυντήριων γραμμών του OECD για τις εν λόγω μελέτες.

#### 5. ΔΟΜΗ & ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΕΝΟΤΗΤΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ

Η παρούσα εργασία διαρθρώνεται σε 3 κύριες ενότητες που αφορούν στον προσδιορισμό των επιπέδων έκθεσης του χρήστη κατά την εφαρμογή φυτοπροστατευτικού προϊόντος σε πραγματικές συνθήκες πεδίου (αγρού) με βάση τρία διαφορετικά σενάρια εφαρμογής χαρακτηριστικών για τη χώρα μας.

Συγκεκριμένα οι εν λόγω τρεις πειραματικές ενότητες μελέτης είναι:



- Ενότητα I: Προσδιορισμός επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά τη δολωματική εφαρμογή εντομοκτόνων σε ελαιόδενδρα
- Ενότητα II: Προσδιορισμός επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά την εφαρμογή μηκυτοκτόνων σε αμπέλι
- Ενότητα III: Προσδιορισμός επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά την εφαρμογή μηκυτοκτόνων σε θερμοκηπιακές καλλιέργειες πιπεριάς με νέου τύπου εξοπλισμό εφαρμογής.

Η ανωτέρω διάρθρωση διατρέχει όλη την δομή της παρούσας εργασίας τόσο στις ανάλογες υποενότητες του θεωρητικού μέρους όσο και στην παρουσίαση του πειραματικού μέρους συμπεριλαμβανομένων και των αποτελεσμάτων και συμπερασμάτων της διατριβής.

## 6. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 6.1. Οδοί έκθεσης του χρήστη φ.π και σχετική ορολογία

Υπάρχουν διάφορες γεωργικές δραστηριότητες στον αγρό που σχετίζονται με έκθεση του εργαζόμενου σε φ.π. κατά την εργασία του (occupational exposure). Τα μεγαλύτερα επίπεδα έκθεσης ωστόσο έχουν να κάνουν με την έκθεση του χρήστη φ.π. Η έκθεση του χρήστη (ψεκαστή) συμβαίνει κατά τον χειρισμό των φ.π. από τον χρήστη τόσο κατά τη διαδικασία ανάμιξης/φόρτωσης του συμπυκνωμένου φ.π. (σκευάσμα) όσο και κατά την εφαρμογή (ψεκασμό) του αραιωμένου φ.π. ήτοι του ψεκαστικού διαλύματος.

Η πιο σημαντική οδός για την έκθεση σε φ.π. είναι το δέρμα για την πλειονότητα των περιπτώσεων. Η άλλη οδός επαγγελματικής έκθεσης είναι από την αναπνοή - ιδιαίτερα κατά την διάρκεια εφαρμογής των φ.π. με μεθόδους όπως η υδρονέφωση και ο ψεκασμός με ομίχλη (fogging, misting). Ακόμη υπάρχει και η οδός έκθεσης από την κατάποση από ατύχημα (έκθεση από στόματος), για παράδειγμα τρώγοντας ή καπνίζοντας κατά την εφαρμογή φ.π., ή ακόμα κατά τις περιπτώσεις που γίνεται πλημμυρές πλύσιμο μετά τον ψεκασμό. Η δυνητική από δέρματος έκθεση (Potential Dermal Exposure, PDE) αντιστοιχεί στη συνολική ποσότητα που πέφτει στο σώμα συμπεριλαμβάνοντας και αυτήν την ποσότητα της δραστικής ουσίας που επικάθεται στην ενδυμασία του ψεκαστή (και μάλιστα σε όλες τις πιθανές «στοιβάδες» αυτής, π.χ εσωτερικά ρούχα).

Η ποσότητα του φ.π. που είναι διαθέσιμο στο δέρμα για απορρόφηση μέσα στο σώμα του ψεκαστή είναι η πραγματική δερματική έκθεση (Actual Dermal Exposure, ADE) και αντιπροσωπεύει την ποσότητα της δραστικής ουσίας που εναποτίθεται κατευθείαν πάνω στο δέρμα - αθροίζοντας και την όποια ποσότητα διαπερνά την προστατευτική ενδυμασία του ψεκαστή.

Η από αναπνοής έκθεση γενικά συνεισφέρει πολύ λιγότερο στη συστηματικά διαθέσιμη ποσότητα της δραστικής ουσίας από ότι η από δέρματος έκθεση. Η συγκέντρωση του φ.π. στον αέρα που εισπνέεται από τον ψεκαστή αποτελεί τη βάση για την εκτίμηση της έκθεσης του από την αναπνευστική οδό. Σωματίδια μέχρι και 100 μm εντός της αναπνευστικής ζώνης του ψεκαστή μπορούν να εισέλθουν στη μύτη ή στο στόμα αποτελώντας το εισπνεύσιμο κλάσμα (inhalable fraction). Ωστόσο μόνο σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 10 μm είναι πιθανό να φτάσουν στους πνεύμονες, τα οποία είναι γνωστά ως αναπνεύσιμο κλάσμα (respirable fraction). Τα μεγαλύτερα σωματίδια εναποτίθενται στην επιφάνεια και στα τριχίδια της ρινικής κοιλότητας και ακολούθως εισέρχονται στον οργανισμό μέσω κατάποσης.

## 6.2. Μεθοδολογίες για τον προσδιορισμό της έκθεσης του ψεκαστή

### 6.2.1. Τεχνικές προσδιορισμού της από δέρματος έκθεσης

Οι πρώτες μέθοδοι για τον προσδιορισμό της δυνητικής από δέρματος έκθεσης σχετίζονταν με τη χρήση βαμβακερών απορροφητικών δειγματοληπτών (pads ή patches) που τοποθετούνταν σε διάφορα μέρη του σώματος [Durham and Wolfe, 1962]. Η ποσότητα του φ.π. που συλλέγονταν από κάθε δειγματολήπτη σε διάφορα σημεία του σώματος χρησιμοποιούνταν για τον υπολογισμό με αναγωγή σε ολόκληρη την επιφάνεια του σώματος. Η μέθοδος αυτή μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί η από δέρματος έκθεση τοποθετώντας τους δειγματολήπτες μέσα (κάτω) από την προστατευτική ενδυμασία του ψεκαστή. Παρόλο που αυτή η μέθοδος είναι σχετικά εύκολο να χρησιμοποιηθεί στην πράξη, προσαρτώντας 100 cm<sup>2</sup> δειγματολήπτες στο εξωτερικό της συνήθους προστατευτικής ενδυμασίας του ψεκαστή, έχει υποστεί κριτική ως προς την ακρίβεια των τιμών που δίνει για τη δυνητική από δέρματος έκθεση [Machera et al. 1998]. Για το λόγο αυτό σε σύγχρονες μελέτες έχει αντικατασταθεί από τη μέθοδο δοσιμετρίας ολόκληρου σώματος (whole body dosimetry method, WBD) η οποία χρησιμοποιεί ως δείγμα-δοσίμετρο μια ολόκληρη ολόσωμη φόρμα, οπότε με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η ανάγκη για αναγωγή από μικρή επιφάνεια σε ολόκληρη την επιφάνεια του σώματος. Έτσι μια χρήσιμη παραλλαγή της μεθόδου ολόκληρου σώματος χρησιμοποιεί ως δοσίμετρο τυπική προστατευτική ενδυμασία εργασίας όπως είναι η ολόσωμη βαμβακερή φόρμα [Chester, 1993]. Αυτή η τεχνική επιτρέπει να γίνεται η εκτίμηση της δυνητικής από δέρματος έκθεσης και παράλληλα επιτρέπει και την παρακολούθηση συστηματικής έκθεσης (biological monitoring).

Δοσίμετρα μπορούν να φορεθούν για την μέτρηση της δυνητικής από δέρματος έκθεσης ή ως εσωτερική ενδυμασία για να μετρηθεί η πραγματική από δέρματος έκθεση. Και στις δύο περιπτώσεις χρειάζεται να δοθεί προσοχή στη χρήση των δεδομένων καθώς το φ.π. μπορεί να διαπεράσει το δέρμα και έτσι να μην κατακρατηθεί στο εσωτερικό δοσίμετρο και συνεπώς να μην προσμετρηθεί στην δερματική έκθεση (δυνητική ή πραγματική).

Για τη μέτρηση της ποσότητας του φ.π. στα χέρια ή της δυνητικής έκθεσης των χεριών, είναι απαραίτητοι ειδικοί χειρισμοί λόγω των παραγόντων που μπορεί να επιδράσουν στο τελικό αποτέλεσμα. Τα χέρια είναι συχνά το μέρος του σώματος που εκτίθεται περισσότερο στα φ.π. Η χρήση απορροφητικών γαντιών (π.χ. βαμβακερών) που φοριούνται πάνω από οποιοδήποτε άλλο μέσο προστασίας των χεριών μπορεί να δώσει πληροφορίες για την δυνητική έκθεση των χεριών. Ωστόσο τα βαμβακερά γάντια είναι πολύ πιο απορροφητικά από την επιδερμίδα και κατακρατούν πολύ μεγαλύτερες ποσότητες ψεκαστικού υγρού με αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση της έκθεσης. Ένας άλλος τρόπος για τον προσδιορισμό της δυνητικής έκθεσης των χεριών που επιτρέπει τον ταυτόχρονο προσδιορισμό της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης των χεριών είναι η χρήση 2 τύπων γαντιών και συγκεκριμένα εσωτερικά βαμβακερά γάντια για τον προσδιορισμό της πραγματικής έκθεσης των χεριών και εξωτερικά προστατευτικά γάντια νιτριλίου. Το άθροισμα των ποσοτήτων του φ.π. που επικάθεται στα εξωτερικά γάντια νιτριλίου και στα εσωτερικά βαμβακερά γάντια αντιπροσωπεύει σε αυτήν την περίπτωση την δυνητική έκθεση των χεριών. Προσοχή σε

αυτήν την περίπτωση χρειάζεται κατά την εκχύλιση των εξωτερικών γαντιών νιτριλίου η οποία όπως έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία αλλά έχει δειχθεί και πειραματικά πρέπει να γίνει το συντομότερο δυνατό (δηλαδή μετά το τέλος της εφαρμογής) ώστε η ανάκτηση να είναι η μεγαλύτερη δυνατή. Αυτό συμβαίνει διότι το υλικό των γαντιών νιτριλίου έχει την ιδιότητα να κατακρατά το φ.π. στο εσωτερικό του το οποίο δεισδύει στο υλικό και η ικανότητα του διαλύτη να το εκχυλίσει ποσοτικά ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου. Επίσης το νιτρίλιο ως υλικό δεν είναι ιδιαίτερα απορροφητικό αφού έχει την ιδιότητα να απωθεί το υδατικό διάλυμα του φ.π. ανάλογα με την ποσότητα και το μέγεθος των σταγονιδίων γεγονός που είναι θετικό ως προς την προστασία του ψεκαστή αλλά αρνητικό ως προς τη μέθοδο προσδιορισμού της δυνητικής έκθεσης των χεριών αφού με βάση τα όσα αναφέρθηκαν δίνει μικρότερες τιμές από την αναμενόμενη έκθεση χωρίς τη χρήση μέσου προστασίας των χεριών.

Τα απορροφητικά γάντια που φοριούνται μέσα από προστατευτικά γάντια χρησιμοποιούνται ως δοσίμετρα για την δερματική έκθεση των χεριών. Η δερματική αυτή έκθεση των χεριών -που αντιπροσωπεύει την ποσότητα του φ.π. που διαπερνά τα εξωτερικά προστατευτικά γάντια- εξαρτάται από την ποσότητα που πέφτει στο εξωτερικά προστατευτικά γάντια (και άρα επηρεάζεται από το σενάριο εφαρμογής) καθώς και από την περατότητα των εξωτερικών προστατευτικών γαντιών (οπότε εξαρτάται και από το υλικό κατασκευής τους αλλά και από την κατάστασή τους και την ορθή χρήση τους). Στα εξωτερικά προστατευτικά γάντια που φοριούνται περισσότερο από μία φορά συχνά παρατηρείται εναπόθεση φ.π. στο εσωτερικό τους αλλά φυσικά και στο εξωτερικό μέρος το οποίο σταδιακά μεταφέρεται στο εσωτερικό είτε κατά τη διάρκεια της αφαίρεσης ή της τοποθέτησης του γαντιού στο χέρι, είτε λόγω της περατότητας του υλικού κατασκευής του γαντιού. Για να αντιμετωπιστεί η συσώρευση ρύπων στα γάντια πολλών χρήσεων, συνιστάται πάντα το πλύσιμο των γαντιών στον αγρό. Η προσέγγιση αυτή ακολουθείται και κατά τον πειραματισμό για τον προσδιορισμό επιπέδων έκθεσης όπου η εκχύλιση των γαντιών πραγματοποιείται στο πεδίο αμέσως μετά την εφαρμογή. Πριν τη μελέτη τα χέρια πρέπει να πλυθούν με διαλύτη για να απομακρυνθούν οποιαδήποτε συστατικά υποβάθρου που μπορεί να υπάρχουν στα χέρια και να δυσχεραίνουν την ανάλυση ή να προκαλέσουν επιμόλυνση. Δεδομένα από την τεχνική έκπλυσης των χεριών ουσιαστικά δεν υπάρχουν διαθέσιμα για τέτοιες μελέτες και για το λόγο αυτό αυτή η τεχνική έχει υποστεί κριτική ως προς το ότι υποεκτιμά την έκθεση των χεριών.

### 6.2.2. Τεχνικές προσδιορισμού της αναπνευστικής έκθεσης

Η αναπνευστική έκθεση διεξάγεται με την χρήση ατομικών δειγματοληπτών αέρα. Οι συσκευές αυτές τοποθετούνται στη ζώνη αναπνοής του ψεκαστή και αντλούν αέρα με τη χρήση ατομικής αντλίας και κατάλληλου φίλτρου - δειγματολήπτη στην απόληξη του σωλήνα που συνδέεται με την αντλία. Το φίλτρο περιέχει κατάλληλο προσροφητικό υλικό που επιτρέπει την παγίδευση της δραστικής ουσίας του φ.π. και στη συνέχεια την εκχύλιση με τον κατάλληλο διαλύτη. Ο ρυθμός αναπνοής του ψεκαστή γενικά θεωρείται ότι είναι στο

εύρος 1,7-3,5 m<sup>3</sup>/h, ποικίλοντας αναλόγως της εργασίας που εκτελείται (σενάριο εφαρμογής).

### 6.2.3. Βιοπαρακολούθηση (Biomonitoring)

Η ποσότητα του φ.π. που έχει απορροφηθεί από το σώμα είναι το απόλυτο μέτρο της έκθεσης του ψεκαστή, ωστόσο η έλλειψη φαρμακοκινητικών δεδομένων μαζί με το ποικιλότητα στη διακύμανση του ανθρώπινου παράγοντα (human variability) και άλλους καθοριστικούς παράγοντες στους ρυθμούς του μεταβολισμού και των χαρακτηριστικών συμπεριφοράς της ουσίας (απορρόφηση, κατανομή, μεταβολισμός και απέκκριση) κάνουν την ερμηνεία των δεδομένων εξαιρετικά δύσκολη. Για τις εν λόγω μελέτες συνήθως χρησιμοποιούνται δείγματα ούρων που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια χρονικής περιόδου τουλάχιστον 24 ωρών μετά την έκθεση.

### 6.3. Γενικά για την εκτίμηση της έκθεσης ψεκαστή φ.π. και τα προγνωστικά μοντέλα

Μελέτες για τον προσδιορισμό των επιπέδων της έκθεσης του χρήστη είχαν αρχίσει να διεξάγονται ήδη από την δεκαετία του 1960 με τη χρήση μιας σειράς διάφορων μεθοδολογιών [Glass and Machera, 2009]. Οι μελέτες αποσκοπούσαν στον προσδιορισμό της δυναμικής από δέρματος έκθεσης και της από αναπνοής έκθεσης. Πιο πρόσφατες μελέτες έχουν μετρήσει την από δέρματος έκθεση και την απορροφώμενη δόση και σήμερα υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα από ένα ευρύ φάσμα μελετών για διάφορες τεχνικές εφαρμογής των φ.π.

Η εκτίμηση ή μέτρηση της έκθεσης του χρήστη είναι ένα στοιχείο κλειδί στην εργασιακή υγεία (occupational health) και αποτελεί προϋπόθεση και προαπαιτούμενο για την έγκριση μιας δραστηρικής ουσίας [van Hemmen and Brouwer, 1997]. Για την αξιολόγηση έγκριση φ.π. στην Ε.Ε. χρησιμοποιούνται κυρίως 3 προγνωστικά μοντέλα: Το Βρετανικό μοντέλο (UK model) [Martin, 1990], το Γερμανικό μοντέλο (German model) [Lundehn et al., 1992] και το Ολλανδικό μοντέλο (Dutch model) [van Hemmen, 1992a,b,c].

Τα μοντέλα αυτά περιέχουν πειραματικά δεδομένα που έχουν ληφθεί από συγκεκριμένα σενάρια χρήσης φ.π. και ενσωματώθηκαν στο Expert Group του Ευρωπαϊκού Μοντέλου Πρόγνωσης της Έκθεσης του Χρήστη (EUROPOEM) κάτω από την συντονισμένη Δράση (concerted Action) AIR3-CT93-1370. Το EUROPOEM είναι περισσότερο μια βάση δεδομένων αναφοράς παρά ένα πραγματικό εργαλείο για τους αξιολογητές και τείνει να χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με τα υπάρχοντα μοντέλα που αναπτύχθηκαν στο Ηνωμένο Βασίλειο και τη Γερμανία. Από τότε που συστάθηκε το EUROPOEM έχουν προστεθεί δεδομένα με αποτελέσματα μελετών πειραμάτων αγρού που διεξήχθησαν στην Νότια Ευρώπη [Machera et al., 2001; Glass et al., 2002] ως μέρος του προγράμματος SMT4-CT96-2048.

Στη Βόρειο Αμερική το μοντέλο PHED (Pesticides Handler Exposure Database) παρέχει γενικευμένης χρήσης (generic) δεδομένα έκθεσης του χρήστη κατά την εφαρμογή και κατά

την ανάμιξη/φόρτωση [Krieger 1995]. Ωστόσο μετά από προσπάθειες και αρκετή δουλειά αξιοποιήθηκε η βάση δεδομένων του μοντέλου PHED με την προσθήκη και νέων σεναρίων σε ένα νέο Βορειοαμερικάνικο μοντέλο το AHEAD (Agricultural Handlers Exposure Database).

Επίσης υπάρχουν και άλλα μοντέλα που είναι ειδικά για θερμοκήπια όπως το Ολλανδικό μοντέλο θερμοκηπίου και το Νοτιοευρωπαϊκό μοντέλο αντίστοιχα. Τα εν λόγω μοντέλα όπως και όλα τα παραπάνω που προαναφέρθηκαν καθώς και κάποια ακόμα που σχετίζονται με φ.π. αλλά αφορούν κατά κανόνα άλλες χρήσεις -όπως π.χ το SeedTropex (για τους επενδεδυμένους με φ.π. σπόρους), το μοντέλο για εφαρμογή σε κήπους (Garden model) κ.α. παρουσιάζονται αναλυτικότερα στην ενότητα 6.5 της παρούσας εργασίας.

Σημειώνεται ακόμα ότι η χρήση μοντέλων για τον υπολογισμό της έκθεσης του ψεκαστή στηρίζεται σε μια σειρά από παραδοχές. Έτσι κάποια μοντέλα, ακόμη και όταν δεν γίνεται σύσταση για μέσα ατομικής προστασίας (ΜΑΠ), θεωρούν ότι ο ψεκαστής φοράει ρούχα εργασίας δηλαδή είναι καλυμμένες οι επιφάνειες του σωματός του. Επίσης ο βαθμός της δερματικής απορρόφησης της δραστικής ουσίας είναι μια ουσιώδης πληροφορία για την αξιόπιστη εκτίμηση κινδύνου για τον άνθρωπο. Αυτή η πληροφορία συνήθως προκύπτει από δεδομένα από *in vivo* πειράματα σε ζώα ή από *in vitro* πειράματα σε δέρμα ανθρώπων και ζώων. Όταν δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιούνται προκαθορισμένες τιμές δερματικής απορρόφησης (default values).

#### 6.4. Μοντελοποίηση της έκθεσης

Στη μοντελοποίηση της έκθεσης του χρήστη υπάρχουν μηχανιστικά και εμπειρικά μοντέλα. Αμφότερα τα μηχανιστικά και τα εμπειρικά μοντέλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε σε αιτιοκρατική (deterministic) είτε σε πιθανοκρατική (probabilistic, stochastic) προσέγγιση μοντελοποίησης. Όλα τα μοντέλα στοχεύουν στο να εκτιμήσουν την από δέρματος ή/και την από αναπνοής έκθεση σε χημικές ουσίες.

Τα υπάρχοντα μοντέλα που χρησιμοποιούνται για τους σκοπούς της αξιολόγησης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων βασίζονται συχνά σε δεδομένα εμπειρικά (non-GLP and GLP), παλιά και ξεπερασμένα από χρονικής άποψης, και καλύπτουν μόνο περιορισμένο αριθμό σεναρίων εφαρμογής. Τα μοντέλα που βασίζονται σε πρόσφατα εμπειρικά δεδομένα είναι κατά κανόνα ιδιοκτησία της βιομηχανίας και για το λόγο αυτό δεν είναι δημοσίως διαθέσιμα. Τα διάφορα μοντέλα δίνουν αντιπροσωπευτικές (surrogate) τιμές έκθεσης χρησιμοποιώντας διαφορετικά εκατοστημόρια και διαφορετικές παραμέτρους κανονικοποίησης. Γενικά τα μοντέλα υπολογίζουν (εκτιμούν) την εξωτερική (όχι συστηματική) από αναπνοής έκθεση και την εξωτερική από δέρματος έκθεση (δυναμική και πραγματική). Υπάρχει μεγάλη ποικιλομορφία στο τι θεωρείται από κάθε μοντέλο ως προκαθορισμένη (default) προστατευτική ενδυμασία που εφαρμόζεται. Με εξαίρεση το μοντέλο θερμοκηπίου της Νότιας Ευρώπης (Southern European Greenhouse model) στα υπόλοιπα μοντέλα δε λαμβάνονται υπόψη ούτε διαφορές στο φύλο (gender differences) ούτε διαφορές στην γεωγραφική περιοχή (regional differences).

Ένα καλό και σύγχρονο μοντέλο εκτίμησης έκθεσης του χρήστη θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη του και να συνάδει με τις απαιτήσεις του Κανονισμού 1107/2009 και την Ευρωπαϊκή

Οδηγία 128/2009 EC για την ορθολογική χρήση των φ.π. Ο Κανονισμός 1107/2009 EC ορίζει για παράδειγμα ότι η έκθεση πρέπει να υπολογίζεται για μη προστατευμένους ψεκαστές (unprotected operators) επιπρόσθετα των προστατευμένων ψεκαστών (protected operators) όπου απαιτείται η χρήση των ΜΑΠ. Ωστόσο η έννοια του μη προστατευμένου ψεκαστή (unprotected operator) δεν είναι ακόμα μονοσήμαντα ορισμένη και θα έπρεπε να καθοριστεί.

Η εκτίμηση της πραγματικής έκθεσης μπορεί να καταστεί δυνατή είτε χρησιμοποιώντας δεδομένα για τα επίπεδα πραγματικής έκθεσης (μετρήσεις υπολειμμάτων φ.π. κάτω από την προστατευτική ενδυμασία), αν αυτά είναι διαθέσιμα, ή χρησιμοποιώντας καθορισμένους παράγοντες ελάττωσης (reduction factors) που σχετίζονται με τα χρησιμοποιούμενα ΜΑΠ. Τα προς το παρόν χρησιμοποιούμενα μοντέλα όλα κάνουν εκτίμηση για τα επίπεδα της «εξωτερικής έκθεσης» (external exposure δηλ. για το τί πέφτει πάνω στο δέρμα του ψεκαστή) και κατόπιν εξάγουν την εκτίμηση για την «εσωτερική έκθεση» («internal exposure» δηλ. για το τι περνάει μέσα στον οργανισμό) χρησιμοποιώντας συντελεστές διαδερμικής απορρόφησης. Για την αναπνευστική έκθεση η τιμή του προκαθορισμένου ποσοστιαίου συντελεστή που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της εσωτερικής έκθεσης από την εξωτερική είναι η τιμή 100%.

Επίσης η έκθεση υπολογίζεται και εκφράζεται χρονικά σε επίπεδο ημέρας και όχι σε πιο μακροπρόθεσμη βάση λ.χ. ετήσια έκθεση ή αθροιστική έκθεση από φ.π. της ίδιας ομάδας. Επίσης οι μονάδες της έκθεσης και η διακύμανση ανάμεσα στους ψεκαστές της ίδιας ή διαφορετικών μελετών είναι ένα ζήτημα που χρήζει προσοχής. Μαθηματικές προσεγγίσεις παρέχουν ποσοτικές εκτιμήσεις της έκθεσης χρησιμοποιώντας ένα σετ παραμέτρων εισαγωγής. Το μοντέλο μπορεί να βασίζεται σε ένα σετ μαθηματικών εξισώσεων εξισορρόπησης μάζας ή κάποια σετ εμπειρικών κανόνων για να εξάγει το αποτέλεσμα του.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα μοντέλα ως προς τη φιλοσοφία με την οποία έχουν δομηθεί μπορούν να διακριθούν σε μηχανιστικά και εμπειρικά ενώ ως προς την προσέγγιση την οποία ακολουθούν στον τρόπο λειτουργίας τους και στην εξαγωγή του αποτελέσματος διακρίνονται σε αιτιοκρατικά και πιθανοκρατικά. Τα εμπειρικά μοντέλα έκθεσης (empirical exposure models) είναι αριθμητικές αναπαραστάσεις της σχέσης μεταξύ των τιμών των μεταβλητών και τιμών των αποτελεσμάτων οι οποίες διαμορφώνονται βάσει πραγματικών μετρήσεων. Οι όροι ενός εμπειρικού μοντέλου είναι εξειδικευμένοι ως προς το σετ δεδομένων από το οποίο έχουν υπολογιστεί και δεν υπάρχουν άλλες βάσεις πέραν της κρίσης των ειδικών (expert opinion) ή της πειραματικής επιβεβαίωσης από τις οποίες να εκτιμάται εάν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να υπολογίσουν τιμές έκθεσης σε κάποιο άλλο σύστημα (περιοχή ή πληθυσμό) ή ακόμα και στο ίδιο σύστημα σε άλλη χρονική στιγμή. Τα εμπειρικά μοντέλα δεν απαιτούν ούτε «υπαινίσσονται» κάποια αιτιατή συσχέτιση μεταξύ των μεταβλητών τους. Συμπερασματικά τα εμπειρικά μοντέλα βασίζονται σε απευθείας παρατήρηση, μέτρηση και εκτεταμένα αρχεία καταγραφών.

Τα μηχανιστικά μοντέλα έκθεσης (mechanistic exposure models) είναι δομημένα με βάση τους νόμους της Φυσικής και της Χημείας και σε δεδομένα σε συμπεριφορές και παράγοντες που επηρεάζουν την έκθεση δηλ. φαινόμενα έκθεσης στον πραγματικό κόσμο που αντιπροσωπεύονται από εξισώσεις. Τα αποτελέσματα μπορούν να υπολογιστούν ακόμα και όταν δεν υπάρχουν μετρήσεις των εξαγόμενων μεταβλητών (output variables). Έτσι μπορούν να εφαρμοστούν σε περιπτώσεις όπου δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα έκθεσης ή εκεί

όπου είναι πρακτικά αδύνατον να γίνουν μετρήσεις έκθεσης όπως σε εκτίμηση έκθεσης για παρελθοντικά σενάρια ή πρόβλεψη έκθεσης για σενάρια σε μέλλοντα χρόνο. Τα μηχανιστικά μοντέλα απαιτούν ή συνεπάγονται αιτιατές συσχετίσεις μεταξύ των μεταβλητών τους. Εν κατακλείδι, τα μηχανιστικά μοντέλα βασίζονται στην κατανόηση της συμπεριφοράς των στοιχείων και των παραμέτρων που απαρτίζουν ένα σύστημα.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα που χρησιμοποιείται στην βιβλιογραφία και καταδεικνύει την διαφορά μεταξύ των εμπειρικών και μηχανιστικών μοντέλων αναφέρεται σε ένα φυσικό φαινόμενο, αυτό της παλίρροιας και είναι το εξής : Παρατηρώντας την συμπεριφορά και τις αλλαγές της παλίρροιας για πολλά χρόνια μπορεί να φτιαχτεί ένα εμπειρικό μοντέλο που να επιτρέπει την πρόγνωση του πότε θα συμβεί η παλίρροια χωρίς την κατανόηση του τρόπου αλληλεπίδρασης μεταξύ της Γης, της Σελήνης και του Ήλιου. Αντίστοιχα όμως είναι δυνατόν να δομηθεί κι ένα μαθηματικό, μηχανιστικό μοντέλο που να χρησιμοποιεί τους νόμους της Φυσικής για να προβλέπει το εν λόγω φαινόμενο.

Όσον αφορά τη διάκριση σε αιτιοκρατικά (deterministic) και πιθανοκρατικά (probabilistic/stochastic) ισχύει ότι σε ένα αιτιοκρατικό μοντέλο δίνονται καθορισμένες τιμές έτσι ώστε το σύστημα να είναι εντελώς προσδιοριζόμενο ανά πάσα στιγμή από τις αρχικές/οριακές επιλεχθείσες συνθήκες. Ένα δεδομένο σετ εισαγόμενων μεταβλητών παράγει ένα καθορισμένο εξαγόμενο κάθε φορά. Αντιθέτως τα πιθανοκρατικά/στοχαστικά μοντέλα –συντά χρησιμοποιείται και ο όρος «στατιστικό μοντέλο» – λαμβάνουν υπόψη την παρουσία τυχαιότητας σε μία ή περισσότερες παραμέτρους εισαγωγής ή μεταβλητές τους. Ένα τέτοιο μοντέλο προβλέπει την πιθανότητα των συμβάντων έκθεσης σε έναν πληθυσμό. Τυπικά τα στοχαστικά μοντέλα είναι δομημένα σε μηχανιστικό πλαίσιο παρόλο που κατά βάση τα εμπειρικά μοντέλα μπορούν να είναι επίσης στοχαστικά. Τα στοχαστικά μοντέλα συνήθως πραγματεύονται την μεταβλητότητα της έκθεσης ενός πληθυσμού.

Τα μοντέλα μπορεί να είναι επίσης γενικευμένα (generic), δηλ. κατάλληλα για ένα ευρύ φάσμα σεναρίων και ουσιών, ή εξειδικευμένα σε ένα συγκεκριμένο σενάριο ή ακόμα και σε μία μόνο ουσία σε μια συγκεκριμένη κατάσταση.

Πολλά από τα υπό επισκόπηση μοντέλα για την έκθεση του χρήστη, τόσο τα εμπειρικά όσο και τα μηχανιστικά, υπάρχουν για να κάνουν την εκτίμηση από δέρματος και από αναπνοής έκθεσης σε ουσίες. Παρακάτω γίνεται μια σύγκριση των διαφόρων μοντέλων έκθεσης ψεκάστη βασισμένη στις πιο σημαντικές παραμέτρους που υπεισέρχονται σε αυτά.



## 6.5. Υπάρχοντα προγνωστικά μοντέλα για την εκτίμηση της έκθεσης του ψεκαστή σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα

### 6.5.1. Βρετανικό μοντέλο (UK Predictive Operator Exposure Model, POEM)

Το βρετανικό μοντέλο (UK Predictive Operator Exposure Model, UK-POEM) είναι ένα αιτιοκρατικό μοντέλο η βάση δεδομένων του οποίου βασίζεται σε μια ανασκόπηση των δεδομένων που έχουν εξαχθεί από μελέτες έκθεσης του χρήστη στο Ηνωμένο Βασίλειο. Ειδικότερα το μοντέλο βασίζεται κυρίως σε τοπικές μη δημοσιευμένες μελέτες που έχουν διεξαχθεί ως επί το πλείστον στις αρχές της δεκαετίας του '80 τόσο από τη βιομηχανία όσο και από το βρετανικό κρατικό εργαστήριο FERA (τότε ονομαζόμενο CSL, Central Science Laboratory). Τα πρωτογενή δεδομένα (raw data) δεν είναι δημοσίως διαθέσιμα. Η υπολογιζόμενη (προβλεπόμενη) από το μοντέλο έκθεση του χρήστη εκφράζεται σε μάζα ή σε όγκο σκευάσματος ή ψεκαστικού υγρού ανά μονάδα χρόνου (mg/h ή ml/h). Τα αντιπροσωπευτικά (surrogate) επίπεδα έκθεσης δίνονται σε τιμές του 75ου εκατοστημορίου. Το βρετανικό μοντέλο περιλαμβάνει σενάρια εφαρμογής με μπάρα ψεκασμού εδάφους (ground boom), ψεκαστήρες οπωρώνων και επινώτιους ψεκαστήρες.

Η έκθεση των ψεκαστών βάσει του βρετανικού μοντέλου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες μεταξύ των οποίων είναι: ο όγκος του ψεκαστικού υγρού που φτάνει στα ρούχα του ψεκαστή (εξωτερική έκθεση –external contamination), το ποσοστό το οποίο διαπερνά τα ρούχα του ψεκαστή και φτάνει στο δέρμα και ο παράγοντας διαδερμικής απορρόφησης (JMB, 1986, Martin, 1990). Με εξαίρεση τον παράγοντα της διαδερμικής απορρόφησης οι άλλοι ανεξάρτητοι παράγοντες έχει υποθεθεί ότι είναι γενικευμένης φύσης ώστε να είναι κατάλληλοι για σκοπούς παρεκβολής/επεκτασιμότητας (extrapolation).

Ως προς την έκταση εφαρμογής το μοντέλο κάνει την παραδοχή των 50 ha (Vehicle-mounted downwards), 30 ha (vehicle-mounted – upwards and vehicle-mounted downwards for row crops) ή 1 ha (hand-held, low target). Ως προς τη χρονική διάρκεια μιας ανθρωποημέρας εφαρμογής η παραδοχή του UK POEM είναι 6 ώρες συνολικά ψεκασμού ημερησίως (μηχανικά ή χειρονακτικά). Επίσης το μοντέλο έχει τη δυνατότητα να λάβει υπόψη του τις εξής περιπτώσεις ως προς τη χρήση μέσω ατομικής προστασίας του ψεκαστή:

- Ανάμιξη/φόρτωση: α) κανένα ΜΑΠ ή β) γάντια
- Εφαρμογή (ψεκασμός): α) κανένα ΜΑΠ ή β) γάντια ή γ) γάντια και αδιαπέραστη φόρμα.

Οι εκτιμήσεις για την πραγματική από δέρματος έκθεση βασίζονται στην παραδοχή ότι ο ψεκαστής φοράει μια μονή και «περατή» στρώση ενδυμασίας εργασίας (με τη διαδερμική απορρόφηση να κυμαίνεται από 2-20 % ανάλογα με το σενάριο). Για την περατότητα των γαντιών κατά την ανάμιξη φόρτωση η τιμή 10% χρησιμοποιείται για σκευάσματα που βασίζονται σε διαλύτη (π.χ. τα EC), η τιμή 5% για σκευάσματα υδατικής βάσης (π.χ. τα SC) και η τιμή 1% για τα στερεά. Για την εφαρμογή του ψεκαστικού διαλύματος η τιμή 10% για την περατότητα των γαντιών χρησιμοποιείται για όλα τα είδη σκευασμάτων.

Για την ανάμιξη/φόρτωση τα επίπεδα έκθεσης που έχει ως τιμές το μοντέλο στη βάση του δίνονται σε ml/διαδικασία ανάμιξης-φόρτωσης για τη δυναμική από δέρματος έκθεση. Για την εφαρμογή τα επίπεδα έκθεσης δίνονται σε ml/h τόσο για την από αναπνοής όσο και την πραγματική από δέρματος έκθεση. Το μοντέλο βασιζόμενο στις παραμέτρους που εισάγονται

παρέχει μια προβλεπόμενη τιμή α) για την δυνητική από δέρματος έκθεση και β) για την από αναπνοής έκθεση. Από την τιμή της δυνητικής από δέρματος έκθεσης και λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό διαδερμικής απορόφησης και την περατότητα των μέσων ατομικής προστασίας που χρησιμοποιούνται υπολογίζει κατόπιν την «απορροφώμενη από δέρματος δόση» (absorbed dermal dose) που στην πράξη αντιστοιχεί στην πραγματική από δέρματος έκθεση.

Τέλος από τις τιμές της από αναπνοής και πραγματικής από δέρματος έκθεσης υπολογίζεται η τελική αριθμητική τιμή για την συστημακά αποροφώμενη ποσότητα. Επισημαίνεται ότι το μοντέλο παρέχει εκτίμηση τιμής και για την έκθεση του χρήστη κατά την ανάμιξη/φόρτωση η οποία αποτελεί επίσης προσθετό του αθροίσματος της συστημακά αποροφώμενης δόσης.

Έτσι η τελική εκτίμηση της έκθεσης του χρήστη βασίζεται στην ποσότητα της δραστικής ουσίας που χρησιμοποιείται κατά την ανάμιξη φόρτωση μαζί με την έκθεση κατά την ίδια την εφαρμογή που είναι ως επί το πλείστον εξαρτώμενη από το χρόνο εφαρμογής παρά από την εφαρμοζόμενη ποσότητα (μάζα). Η συγκέντρωση της δραστικής ουσίας στο ψεκαστικό υγρό και όχι η ψεκασθείσα έκταση είναι αυτή που λαμβάνεται υπόψη για τον υπολογισμό της έκθεσης κατά την εφαρμογή. Τέλος, η τιμή της συστημακά αποροφώμενης δόσης συγκρίνεται με την συστηματική τιμή των αποδεκτών επιπέδων έκθεσης του χρήστη (AOEL) για την συγκεκριμένη χημική ένωση.

Στο βρετανικό μοντέλο η έκθεση κατά τη διάρκεια της ανάμιξης/φόρτωσης λαμβάνεται ως παραδοχή ότι περιορίζεται μόνο στα χέρια με την από αναπνοής έκθεση στο στάδιο αυτό να μην λαμβάνεται υπόψη. Η εκτίμηση της από δέρματος έκθεσης κατά την ανάμιξη-φόρτωση βασίζεται στον αριθμό των περιεκτών ή πακέτων συσκευασίας φ.π. που χρησιμοποιεί ο χειριστής κατά τη διάρκεια μιας ημέρας εργασίας [UK POEM, 1992].

Το μοντέλο έχει δομηθεί σε μορφή MS Excel και είναι ελεύθερα διαθέσιμο από τον ιστότοπο: [http://www.pesticides.gov.uk/applicant\\_advice.asp?id=697](http://www.pesticides.gov.uk/applicant_advice.asp?id=697).

Στη βιβλιογραφία έχουν γίνει τα ακόλουθα σχόλια για το βρετανικό μοντέλο [Hamey et al., 2008; van Hemmen et al., 2005]:

- Το μοντέλο έχει μια ευθεία δομή και είναι εύκολο στη χρήση. Βασίζεται σε μελέτες που έχουν διεξαχθεί εν μέρει για το συγκεκριμένο σκοπό της ανάπτυξης του μοντέλου. Ωστόσο δεν είναι όλες οι πληροφορίες δημόσια διαθέσιμες.
- Οι βάσεις δεδομένων δεν περιγράφονται στο επίπεδο της μελέτης. Τα δεδομένα έκθεσης είναι μόνο διαθέσιμα σε κλάσεις.
- Η επιλογή των στατιστικών προσεγγίσεων δεν συζητείται στο μοντέλο.

Επιπλέον των ανωτέρω έχει διατυπωθεί η άποψη ότι στο βρετανικό μοντέλο συμπεριλαμβάνονται δεδομένα που βασίζονται σε διάφορες μεθοδολογίες (π.χ. δοσίμετρα τύπου “patch” και εξωτερικά δοσίμετρα ολοκλήρου του σώματος) που δίνουν εκτιμήσεις για την έκθεση του χρήστη με πολύ μεγαλύτερα επίπεδα αβεβαιότητας από ότι τα δεδομένα που βασίζονται στα ολόσωμα δοσίμετρα. Επίσης έχει σχολιαστεί ότι το μοντέλο περιλαμβάνει μεταξύ άλλων δεδομένα τα οποία είναι σχετικά παλαιά, με τις παλαιότερες μελέτες να είναι μέχρι και 30 ετών και κάποιους σχεδιασμούς μελετών (study designs), μεθοδολογίες δειγματοληψίας και αναλυτικές μεθόδους να μην συνάδουν με τις τρέχουσες οδηγίες. Επίσης τίθεται το θέμα ότι ο σύγχρονος ψεκαστικός εξοπλισμός δεν αντιπροσωπεύεται επαρκώς.

### 6.5.2. Γερμανικό μοντέλο (German BBA model)

Το γερμανικό μοντέλο αναπτύχθηκε από το Ομοσπονδιακό Βιολογικό Ερευνητικό Κέντρο για την Γεωργία και την Δασοκομία (Federal Biological Research Centre for Agriculture and Forestry (BBA)) και ανήκει στην κατηγορία των αιτιοκρατικών μοντέλων. Φτιάχτηκε στα τέλη της δεκαετίας του '80 και βασίζεται σε περίπου 100 σημειακές τιμές (σημειακά δεδομένα, data points) για τα οποία τα πρωτογενή δεδομένα είναι διαθέσιμα από μελέτες της βιομηχανίας. Οι μελέτες της βάσης δεδομένων έχουν διεξαχθεί από τη βιομηχανία για τους σκοπούς της διαδικασίας αξιολόγησης των φ.π. Το γερμανικό μοντέλο βασίζεται στην ποσότητα του φ.π. που χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια μιας ημέρας εργασίας και τα επίπεδα έκθεσης εκφράζονται ως μονάδες μάζας ανά ποσότητα εφαρμοσθείσας δ.ο. (mg δ.ο./kg δ.ο.) τόσο για την ανάμιξη φόρτωση όσο και για την εφαρμογή.

Η δυνητική έκθεση (PDE) υπολογίζεται στο μοντέλο -συμπεριλαμβανομένης της δυνητικής αναπνευστικής έκθεσης- για αμφοτέρως τις διαδικασίες ανάμιξης φόρτωσης και εφαρμογής. Η πραγματική έκθεση (ADE) υπολογίζεται ως η μάζα του φ.π. που διαπερνά την προστατευτική ενδυμασία και φτάνει στην επιφάνεια του δέρματος του χρήστη. Η συνολική συστηματική έκθεση του ψεκαστή (από δέρματος και από αναπνοής) συγκρίνεται κατόπιν με την τιμή της AOEL.

Οι τιμές της έκθεσης από δέρματος (Δ), από αναπνοής (Α) και από στόματος (Σ) εκφράζονται σε mg δραστικής ουσίας /kg δραστικής ουσίας που εφαρμόστηκε. Η ποσότητα της δραστικής ουσίας που χρησιμοποιείται υπολογίζεται από την ποσότητα εφαρμογής (P) της δραστικής ουσίας σε kg/ha και την έκταση (E) που ψεκάζεται ανά ημέρα σε ha οδηγώντας στην εξίσωση για τις τρεις οδούς έκθεσης (δερματική, από αναπνοής και από στόματος). Δ, Α, και Σ είναι οι πειραματικά προσδιοριζόμενες ειδικές τιμές έκθεσης για το χειρισμό 1 kg δραστικής ουσίας.

$$\text{Από Δέρματος (Δ)} = \Delta^* \times P \times E$$

$$\text{Από αναπνοή (Α)} = A^* \times P \times E$$

$$\text{Από στόματος (Σ)} = \Sigma^* \times P \times E$$

Λόγω του ότι η από στόματος έκθεση δηλώνεται ότι πειραματικά συνυπολογίζεται μέσα στην από αναπνοής έκθεση, οπότε δεδομένα για από στόματος έκθεση δεν υπολογίζεται ως ξεχωριστή τιμή. Ωστόσο σε περιπτώσεις όπου υπάρχει σημαντική συνεισφορά από μη εισπνεύσιμα σωματίδια, η από αναπνοής και από στόματος έκθεσης θα πρέπει να διαφοροποιούνται. Αυτό δεν έχει γίνει στην δημοσιευμένη έκδοση του μοντέλου [Lundehn et al., 1992].

Μια περαιτέρω διαφοροποίηση γίνεται για τον υπολογισμό έκθεσης των χεριών, του κεφαλιού και του σώματος του ψεκαστή ο οποίος θεωρείται από το μοντέλο ότι έχει μέτρια ενδυμασία, δηλαδή είναι καλυμένος μέχρι το μέσο των άνω βραχιόνων και τα χέρια από τον αγκώνα και κάτω (forearms), οι μηροί και τα κάτω άκρα είναι εκτεθειμένα (γυμνά) δεν φοράει παπούτσια; . Για την ανάμιξη - φόρτωση γίνεται η παραδοχή ότι η έκθεση είναι σχεδόν αποκλειστικά στα χέρια. Δεδομένου ότι η αξιολόγηση των δεδομένων έκθεσης υποστηρίχθηκε ότι αποκαλύπτει λογαριθμικές-κανονικές κατανομές, για τον υπολογισμό της μέσης τιμής των διάφορων τρόπων έκθεσης χρησιμοποιήθηκε ο γεωμετρικός μέσος.

Το γερμανικό μοντέλο κάνει πρόγνωση για έκθεση με εφαρμογές με τρακτέρ σε χαμηλές και υψηλές καλλιέργειες και για εφαρμογές με επινώτιο ψεκαστήρα σε υψηλές καλλιέργειες. Η βάση δεδομένων που υποστηρίζει το μοντέλο ποικίλει ως προς το πλήθος-μέγεθος των δεδομένων το οποίο είναι σχετικά μικρό για την ανάμιξη/φόρτωση των σκευασμάτων WP και WG ( $n < 15$ ) καθώς και για την εφαρμογή με ψεκαστικό εξοπλισμό ελκόμενο από τρακτέρ ( $n < 20$ ) [Lundehn et al., 1992].

Στο μοντέλο λαμβάνεται υπόψη η μείωση της έκθεσης μέσω των ακόλουθων μέτρων:

- Προστατευτικά γάντια για φυτοπροστασία (99% μείωση της από δέρματος έκθεσης στα χέρια)
- Τυπική προστατευτική ενδυμασία για φυτοπροστασία και βαρέως τύπου προστατευτικά υποδήματα για προστασία ποδιών (γαλότσες) (95% μείωση της από δέρματος έκθεσης)
- Προστατευτική μη διαπερατή ενδυμασία ενάντια στα χημικά (τύπου 3) (100% μείωση της από δέρματος έκθεσης). Αυτό δε συμπεριλαμβάνεται στην βρετανική έκδοση του BBA.
- Καπέλο με φαρδύ γείσο από ανθεκτικό ύφασμα (50% μείωση της από δέρματος έκθεσης)
- Κουκούλα και προσωπίδα (95% μείωση της από δέρματος έκθεσης)
- Μάσκα κατάλληλη για προστασία από σωματίδια τύπου FF2-SL ή P2 (20% και 95% μείωση της από δέρματος και από αναπνοής έκθεσης αντίστοιχα)
- Μάσκα με συνδυασμό φίλτρου AP12 (98% και 20% μείωση της από δέρματος και από αναπνοής έκθεσης αντίστοιχα)

Το μοντέλο έχει δομηθεί σε μορφή λογιστικού φύλλου (MS Excel) και μπορεί να μεταφορτωθεί από τον ιστότοπο

[http://www.bvl.bund.de/EN/04\\_PlantProtectionProducts/11\\_Applicants/02\\_AuthorisationProcedure/06\\_Toxicology/PlantProtectionProducts\\_toxicol\\_node.html](http://www.bvl.bund.de/EN/04_PlantProtectionProducts/11_Applicants/02_AuthorisationProcedure/06_Toxicology/PlantProtectionProducts_toxicol_node.html).

Τα ακόλουθα σχόλια έχουν γίνει στη βιβλιογραφία για το γερμανικό μοντέλο [Hamey et al., 2008; van Hemmen et al., 2005]:

- Το μοντέλο έχει ευθεία δομή και είναι εύκολο στη χρήση. Βασίζεται σε μελέτες έκθεσης που έχουν διεξαχθεί για τους σκοπούς της διαδικασίας αξιολόγησης των φ.π. , έχει μικρό εύρος βάσης δεδομένων για την ανάμιξη φόρτωση για τα 2/3 των σκευασμάτων και για τις downward εφαρμογές με ελκόμενο από τρακτέρ ψεκαστικό εξοπλισμό. Συντελεστές μείωσης της έκθεσης παρουσιάζονται για διάφορα μέσα ατομικής και αναπνευστικής προστασίας.
- Η βάση δεδομένων της έκθεσης περιγράφεται μόνο στο επίπεδο της βάσης δεδομένων και όχι στο επίπεδο των μελετών. Η επιλογή των στατιστικών μεγεθών βασίζεται αποκλειστικά στο γεγονός ότι για λογαριθμικές-κανονικές κατανομές ο γεωμετρικός μέσος είναι η κεντρική τιμή τάσης. Το πώς αυτό συσχετίζεται με την εκτίμηση επικινδυνότητας δεν συζητιέται στο μοντέλο.
- Υπάρχουν στο μοντέλο δεδομένα για μεθοδολογίες δειγματοληψίας (λ.χ. μέθοδος με επιθέματα δειγματολήπτες (patches), εξωτερικά ολόσωμα δοσίμετρα) που δίνουν εκτιμήσεις έκθεσης με σημαντικά υψηλότερα επίπεδα αβεβαιότητας από ότι τα δεδομένα που βασίζονται σε εσωτερικά ολόσωμα δοσίμετρα.

- Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω για το βρετανικό μοντέλο, το γερμανικό μοντέλο επίσης περιλαμβάνει δεδομένα τα οποία είναι σχετικά παλαιά, με τις παλαιότερες μελέτες να είναι μέχρι και 30 ετών και κάποιους σχεδιασμούς μελετών, μεθοδολογίες δειγματοληψίας και αναλυτικές μεθόδους να μην συνάδουν με τις τρέχουσες οδηγίες. Επίσης τίθεται το θέμα ότι ο σύγχρονος ψεκαστικός εξοπλισμός δεν αντιπροσωπεύεται επαρκώς.

### 6.5.3. EUROPOEM

Το μοντέλο EUROPOEM βασίζεται κυρίως σε δεδομένα που πληρούν κριτήρια επιλογής από το βρετανικό και το γερμανικό μοντέλο, παρόλο που έχουν γίνει διαθέσιμες επίσης επιπρόσθετες μελέτες από τη βιομηχανία [EUROPOEM, 1996; EUROPOEM, 2002; van Hemmen 2001]. Υπάρχουν δύο εκδόσεις: EUROPOEM I (Operators and guidance) και EUROPOEM II (Update operators: no new guidance - Workers: guidance -Bystanders: guidance). Τα μοντέλα EUROPOEM I and II όταν αναπτύχθηκαν είχαν ως στόχο:

- Να καθιερώσουν μια επιστημονική βάση για ένα νέο, για την εποχή εκείνη, και εναρμονισμένο ευρωπαϊκό πρωτόκολλο για την πρόβλεψη της έκθεσης του ψεκαστή, του εργάτη και του παρευρισκόμενου με χρήση μοντέλου.
- Να αναπτύξουν και να δημιουργήσουν γενικευμένου τύπου βάσεις δεδομένων από μελέτες σχετικές με τις ευρωπαϊκές συνθήκες όπου η έκθεση των ψεκαστών, άλλων εργατών και παρευρισκόμενων είχε μελετηθεί.
- Να ορίσουν μια πειραματική προσέγγιση στην έκθεση και στην εκτίμηση της επικινδυνότητας σε σχέση με τη διαδικασία έγκρισης των φ.π.
- Να αξιολογήσουν την ανασταλτική επίδραση της προστατευτικής ενδυμασίας, του ελέγχου και ρύθμισης του μηχανολογικού εξοπλισμού στην έκθεση σε φ.π.

Από πλευράς ιστορικής ανασκόπησης όσον αφορά τη δημιουργία του μοντέλου αξιοσημείωτο είναι ότι για τις εκδόσεις του EUROPOEM συλλέχθηκαν από όλες τις τότε διαθέσιμες πηγές μελέτες έκθεσης σχετικές τις επικρατούσες συνθήκες στις ευρωπαϊκές χώρες. Κριτήρια για την επιλογή των μελετών θεσπίστηκαν από ειδική ομάδα εμπειρογνομόνων του EUROPOEM (EUROPOEM expert group). Ωστόσο επειδή οι «πρόσφατες» -για την εποχή εκείνη- μελέτες δεν είχαν πάντοτε πολύ καλύτερη μεθοδολογία αξιολόγησης της έκθεσης από ότι στο παρελθόν υπήρχε ο κίνδυνος μια πολύ αυστηρή χρήση κριτηρίων υψηλής ποιότητας ως προς τις μελέτες να οδηγούσε σε μια άδεια βάση δεδομένων. Για το λόγο αυτό αποφασίστηκε τότε από την ομάδα του EUROPOEM κάποια κριτήρια να εφαρμοστούν με μια κάπως «ελαστική» προσέγγιση. Επί πλέον η ομάδα του EUROPOEM είχε ζητήσει τότε μελέτες από τη βιομηχανία, τον ακαδημαϊκό χώρο και τις κυβερνήσεις των χωρών και συμφώνησε να τηρηθεί υψηλό επίπεδο εμπιστευτικότητας για τις μελέτες. Αυτό οδήγησε σε μια θετική λίστα μελετών που περιείχαν δεδομένα τα οποία θα μπορούσαν να συμπεριληφθούν στη βάση δεδομένων. Δεδομένα ως προς την εισπνοή για ουσίες που έχουν τάση ατμών πάνω από 10-100 mPa σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αποκλείστηκαν από τη βάση δεδομένων (έτσι δεν περιλαμβάνονται στο μοντέλο ενδεικτικά κατάλληλα επίπεδα έκθεσης από αναπνοής για αυτές τις ουσίες).

Το εκατοστημόριο που χρησιμοποιείται στο EUROPOEM για την εκτίμηση της έκθεσης είναι το 75ο (στην περίπτωση μεγάλου σετ δεδομένων), η μέγιστη τιμή (στην περίπτωση μικρού σετ δεδομένων) ή το 90ο εκατοστημόριο (σε ενδιάμεσες περιπτώσεις) γεγονός που αντανακλά το ότι δεν υπάρχει ομοιογένεια στις βάσεις δεδομένων. Οι ενδεικτικές τιμές έκθεσης δίνονται σε mg ανά Kg δραστικής ουσίας για την ανάμιξη/φόρτωση και για την εφαρμογή. Μέτρα μείωσης της έκθεσης δεν λαμβάνονται υπόψη από το μοντέλο. Προς το παρόν ένας παράγοντας μείωσης της τάξης του 10 χρησιμοποιείται για κάθε μέρος του σώματος και για την αναπνοή στις περιπτώσεις καλής πρακτικής ως προς την ορθή πρακτική και υγιεινή (hygienic behavior).

Οι δύο εκδόσεις του EUROPOEM δεν έλαβαν ποτέ έγκριση από τα Κράτη Μέλη και δεν πήραν καμία περαιτέρω οικονομική υποστήριξη από την Κοινότητα από το 2004. Ωστόσο σε εθνικό επίπεδο στην Ολλανδία το EUROPOEM χρησιμοποιείται ως ένα από τα προτιμώμενα μοντέλα για τους σκοπούς της αξιολόγησης των φ.π. [CTGB, 2010]. Τα ακόλουθα σχόλια έχουν γίνει για το EUROPOEM στην βιβλιογραφία [Hamey et al., 2008]:

- Το μοντέλο βασίζεται σε διαθέσιμα, καλής ποιότητας δεδομένα, από επιλεγμένες μελέτες του βρετανικού και του γερμανικού μοντέλου και επιπρόσθετα δεδομένα από τη βιομηχανία κι έτσι να μπορεί να θεωρηθεί συνδυασμός και αναβάθμιση αυτών των μοντέλων.
- Το μοντέλο δεν έχει ποτέ επίσημα εγκριθεί από τα Κράτη Μέλη της ΕΕ, κυρίως διότι δεν μπορούσε να επιτευχθεί συναίνεση στην επιλογή των εκατοστημορίων και την διακύμανση ως προς την έκθεση που υπάρχει στη βάση δεδομένων.

#### 6.5.4. Ολλανδικό μοντέλο

Το ολλανδικό μοντέλο αναπτύχθηκε στις αρχές τις δεκαετίας του '90 λόγω της έλλειψης μελετών έκθεσης του χρήστη στην Ολλανδία και βασίστηκε στην τότε διαθέσιμη βιβλιογραφία χρησιμοποιώντας διεθνώς δημοσιευμένες μελέτες. Στο ολλανδικό μοντέλο η εκτίμηση της έκθεσης του χρήστη για υπαίθριες εφαρμογές βασίζεται στο χρόνο εργασίας, τη συγκέντρωση του σκευάσματος και τη συγκέντρωση του ψεκαστικού υγρού. Αυτό υποστηρίζεται από ένα επιπρόσθετο μοντέλο ανάμιξης φόρτωσης βασισμένο σε πειράματα αγρού που έχουν διεξαχθεί στην Ολλανδία. Η έκθεση εξαρτάται από την ποσότητα του χειριζόμενου φ.π. Η δυνητική έκθεση υπολογίζεται όπως και στα άλλα μοντέλα ενώ η εκτίμηση της πραγματικής έκθεσης επαφίεται σε κρίση ειδικών επιστημόνων (expert judgment) και είναι συχνά κοντά με την τιμή της δυνητικής έκθεσης [Kangas and Silvonon 1996]. Τα δεδομένα της έκθεσης κατηγοριοποιούνται σύμφωνα με τον τύπο του σκευάσματος (για την ανάμιξη/φόρτωση) και την τεχνική εφαρμογής (για την εφαρμογή) [van Hemmen, 1992b,c]. Η αντιπροσωπευτική τιμή της εκτίμησης της έκθεσης του χρήστη από το μοντέλο δίνεται για το 90<sup>ο</sup> εκατοστημόριο (90<sup>th</sup> percentile surrogate value).

Ενδείξεις από ολλανδικές μελέτες πεδίου έδειξαν ότι σε επαναληφθείσες μετρήσεις κάποια άτομα είχαν συχνά υψηλή έκθεση και κάποια άλλα συχνά χαμηλή έκθεση γεγονός που δείχνει ότι η έκθεση δεν είναι ομοιογενής. Το μοντέλο δεν συμπεριλαμβάνει τη

δυνατότητα εφαρμογής μέτρων μείωσης της έκθεσης. Το ολλανδικό μοντέλο θεωρεί ως έκταση εφαρμογής τα 10ha (μηχανική εφαρμογή σε αγρό) ή 1 ha (χειρονακτική εφαρμογή). Η διάρκεια για την ανάμιξη / φόρτωση θεωρείται 1 ώρα (μηχανική εφαρμογή) ή 0,5-1 ώρα (χειρονακτική εφαρμογή) και διάρκεια εφαρμογής 6 ώρες (μηχανική εφαρμογή) και 4 ώρες (χειρονακτική εφαρμογή). Οι μονάδες έκφρασης της έκθεσης που χρησιμοποιεί το μοντέλο είναι: Για την ανάμιξη/φόρτωση mg σκευάσματος/ώρα (για αναπνοή) και g σκευάσματος/ώρα (για δυνητική από δερματος έκθεση). Για την εφαρμογή οι αντίστοιχες μονάδες είναι  $\mu\text{L}$  ψεκαστικού διαλύματος/ώρα (για αναπνοή) και mL ψεκαστικού διαλύματος/ώρα (για δυνητική από δερματος έκθεση).

Το μοντέλο τρέχει σε περιβάλλον λογισμικού MS-Excel και μπορεί να χορηγηθεί από τον Ολλανδικό φορέα TNO κατόπιν αιτήματος. Τα κάτωθι σχόλια έχουν γίνει στη βιβλιογραφία για το Ολλανδικό μοντέλο [Hamey et al., 2008; van Hemmen et al., 2005]:

- Το μοντέλο είναι μάλλον συντηρητικό λόγω του ότι έχει επιλεγθεί το  $90^\circ$  εκατοστημόριο (αν και αυτό εξαρτάται από το επίπεδο της συντηρητικότητας που απαιτείται συνολικά και από το πόσο συντηρητικά είναι άλλα στοιχεία της εκτίμησης). Βασίζεται σε βιβλιογραφικά δεδομένα που έχουν ληφθεί εξ' ολοκλήρου από μελέτες παρακολούθησης και όχι από μελέτες που έχουν γίνει για σκοπούς αξιολόγησης επικινδυνότητας φ.π., γεγονός που θα μπορούσε να αυξήσει τα επίπεδα της παρατηρούμενης έκθεσης. Η βάση δεδομένων περιγράφει τα επίπεδα έκθεσης όπως αυτά αποτυπώνονται στην πράξη καθώς οι αγρότες μπορεί να μη λαμβάνουν πάντα τις απαραίτητες προφυλάξεις που αναγράφονται στην ετικέτα.
- Για τις εθνικές εγκρίσεις στην Ολλανδία οι τιμές του Ολλανδικού μοντέλου δεν λαμβάνονται υπόψη καθώς θεωρείται από τις Ολλανδικές Αρχές ότι υπάρχουν καλύτερα μοντέλα διαθέσιμα για το σκοπό αυτό (το βρετανικό ή το γερμανικό).

#### 6.5.5. Ολλανδικό μοντέλο θερμοκηπίου (Dutch greenhouse model)

Το ολλανδικό μοντέλο για τα θερμοκήπια βασίστηκε σε μελέτες έκθεσης σε φ.π. κατά τη διάρκεια εφαρμογών σε θερμοκήπια με καλλιέργειες λουλουδιών στην Ολλανδία [Brouwer et al., 1991a; Brouwer et al., 1991b; Brouwer et al., 1991c; de Vreede et al., 1994]. Οι εν λόγω μελέτες θεωρούνται αντιπροσωπευτικές και κατάλληλες για εκτίμηση της έκθεσης σε παρόμοιες περιπτώσεις. Το μοντέλο βασίζεται στην παραδοχή ότι υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ της ποσότητας της δ.ο. που εφαρμόζεται και των επιπέδων έκθεσης. Η σχέση θεωρείται κατάλληλη για το κλάσμα της αναπνευστικής έκθεσης που δεν είναι ατμοί και προς το παρόν θεωρείται κατάλληλο ενδεικτικό για την εφαρμογή σκόνης (dusting). Ενδεικτικές τιμές στο  $90^\circ$  εκατοστημόριο έχουν προκύψει από τα αποτελέσματα των μελετών έκθεσης για χρήση ως τυπικές τιμές (surrogate values) για το μοντέλο εκτίμησης της έκθεσης. Οι ενδεικτικές τιμές έκθεσης δίνονται σε mg δ.ο./kg δ.ο. που εφαρμόστηκε για αναπνευστική και δυνητική από δέρματος έκθεση. Το μοντέλο έχει δομή λογισμικού φύλλου (MS Excel) και μπορεί να το ζητηθεί κάποιος ενδιαφερόμενος από τον φορέα ο TNO.

### 6.5.6. Μοντέλο PHED (Pesticide Handlers Exposure Database)

Το μοντέλο Pesticide Handlers Exposure Database (PHED) έκδοση 1.1 (1992) είναι ένα λογισμικό εργαλείο σχεδιασμένο να εκτιμά την έκθεση σε φ.π. κατά την ανάμιξη/φόρτωση και την εφαρμογή ” [PHED, 1992]. Το μοντέλο σχεδιάστηκε από μια ειδική ομάδα επιστημόνων αποτελούμενη από εκπροσώπους της αμερικανικής Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος (US EPA) , τον Καναδικό φορέα PMRA (Health Canada’s Pest Management Regulatory Agency) και τον Αμερικανικό Σύνδεσμο Φυτοπροστασίας (ACPA). Το PHED είναι μια γενικευμένης χρήσης (generic) βάση δεδομένων. Η βάση αυτή περιλαμβάνει στοιχεία για ανθρώπους που εκτελούν εργασία στον αγρό είτε κάνοντας ανάμιξη/φόρτωση ή/και εφαρμογή φ.π. Το μοντέλο περιέχει δεδομένα για πάνω από 1700 παρατηρήσεις συμβάντων έκθεσης (exposure events). Η παραδοχή που κάνει το μοντέλο είναι ότι η έκθεση κατά τη διάρκεια χειρισμού φ.π. μπορεί να πραγματοποιηθεί με γενικευμένου τύπου εκτίμηση (generical estimation) θεωρώντας ότι είναι συνάρτηση φυσικών παραμέτρων (όπως π.χ. μέθοδος εφαρμογής, τύπος συσκευασίας, ενδυμασία και σκεύασμα) καθώς και διαδικασιών χειρισμού και εφαρμογής του φ.π.

Η εκτιμώμενη έκθεση που δίνει το μοντέλο βασίζεται σε τιμές που υπολογίζονται με αξιολόγηση των κατανομών των δεδομένων για τις επαναλήψεις (replicates) που αντιστοιχούν σε κάθε μέρος του σώματος (το μοντέλο επιμερίζει την έκθεση σε κεφάλι, λαιμό μπροστινό τμήμα, λαιμό πίσω τμήμα, άνω βραχίονες, στήθος, πλάτη, πήχεις χεριών, γοφούς, κνήμεις, πέλματα και χέρια). Στη συνέχεια το μοντέλο υπολογίζει από τις παραπάνω επιμέρους τιμές έκθεσης μια σύνθετη τιμή αθροίζοντας την κατάλληλη κεντρική τιμή τάσης (δηλ. γεωμετρικό μέσο, διάμεσο ή αριθμητικό μέσο) αποδίδοντας έτσι κατά την ορολογία του τις βέλτιστα ταιριαστές τιμές (“best-fit” values) [US EPA, 2015].

Με βάση το PHED, ο φορέας US EPA ετοίμασε έναν πίνακα τυπικών τιμών (surrogate exposure table, [PHED, 1998] που περιέχει μια σειρά τιμών έκθεσης για διάφορα σενάρια έκθεσης. Αυτός ο «Οδηγός Τυπικών Τιμών Έκθεσης» έχει σχεδιαστεί για να διασφαλίζει μια συνοχή στην εκτίμηση της έκθεσης. Αν και περιλαμβάνει περιορισμένο αριθμό σεναρίων είναι πιο φιλικός προς τον χρήστη από το ίδιο το μοντέλο καθαυτό αφού το τελευταίο απαιτεί να γνωρίζει κανείς σε βάθος τον τρόπο λειτουργίας του για να το χρησιμοποιεί σωστά προκειμένου να λαμβάνει αξιόπιστα αποτελέσματα. Ο αριθμός των σετ δεδομένων του εν λόγω Οδηγού και η ποιότητά τους ποικίλει πολύ ανά σενάριο. Ο ίδιος ο Οδηγός χαρακτηρίζει τα σετ δεδομένων για κάθε σενάριο από χαμηλή έως υψηλή στάθμη εμπιστοσύνης βάσει της ποιότητας και της ποσότητας τους.

Για το μοντέλο PHED έχουν γίνει στην βιβλιογραφία τα ακόλουθα σχόλια [Hamey et al., 2008; van Hemmen et al., 2005]: i) Οι τιμές του μοντέλου που είναι σύνθετες σημειακές εκτιμήσεις (composite point-estimates) βασίζονται σε τιμές κεντρικής τάσης για κάθε μέρος του σώματος από δεδομένα σειράς μετρήσεων. Υπάρχει τυπικά υψηλή διακύμανση μεταξύ των τιμών στις μελέτες έκθεσης και οι περισσότερες μελέτες του μοντέλου δεν έχουν δεδομένα έκθεσης για όλα τα μέρη του σώματος. Τα δεδομένα έκθεσης του μοντέλου παρουσιάζονται ανά μέρος του σώματος περιλαμβάνοντας μια περιγραφή της κατανομής των δεδομένων για το μέρος του σώματος, η οποία περιορίζεται σε λογαριθμική-κανονική, κανονική κλπ. ii) Το μοντέλο έχει μια μεγάλη βάση δεδομένων αλλά δεν είναι εύκολο στη



χρήση. Η βάση δεδομένων παρέχει τη δυνατότητα ρύθμισης βελτιστοποίησης των εκτιμήσεων έκθεσης με την περαιτέρω ρύθμιση ενός αριθμού μεταβλητών όπως η ψεκασθείσα έκταση ανά ημέρα, το είδος της ενδυμασίας, το είδος του εξοπλισμού κλπ. Ωστόσο η εφαρμογή αυτών των επιμέρους ρυθμίσεων στις μεταβλητές -με τη μορφή φίλτρων- για την εξαγωγή της βέλτιστης εκτίμησης έκθεσης περιορίζει σημαντικά το πλήθος δεδομένα που πληρούν τις ανάλογες συνθήκες με συνέπεια το εξαγόμενο αποτέλεσμα να προκύπτει από μικρό αριθμό δεδομένων και συνεπώς να έχει μικρότερη αξιοπιστία.

Στο μοντέλο PHED μπορούν να γίνουν επιπλέον οι εξής παρατηρήσεις: Οι μεμονωμένες τιμές έκθεσης δηλαδή τα «επιμέρους στατιστικά» που χρησιμοποιούνται από το μοντέλο δεν αντιστοιχούν στην πάντοτε πράξη με αυτό που δηλώνουν. Η χρήση ατελών δεδομένων από διάφορες πηγές καταλήγει ενίοτε σε μη λογικά συμπεράσματα όπως π.χ. σε κάποιο σενάριο ότι η εκτίμηση της έκθεσης χωρίς γάντια είναι παρόμοια (ή και ελαφρά χαμηλότερη σε τιμή) από ότι όταν γίνεται χρήση γαντιών. Μια άλλη παρατήρηση είναι η παλαιότητα των δεδομένων δεδομένου ότι οι παλιότερες μελέτες περιλαμβάνουν σχεδιασμό μελετών, μεθόδους δειγματοληψίας και αναλυτικές μεθόδους που δεν είναι σε συμφωνία με τις σύγχρονες προσεγγίσεις και επίσημες οδηγίες. Επιπροσθέτως τίθεται επίσης το ζήτημα ότι ο σύγχρονος ψεκαστικός εξοπλισμός δεν αντιπροσωπεύεται επαρκώς στο μοντέλο.

Για όλους αυτούς τους λόγους στα τέλη της δεκαετίας του '90 σχεδιάστηκε μια επικαιροποίηση του μοντέλου με εισαγωγή νέων δεδομένων και λογισμικής πλατφόρμας. Συγκεκριμένα μια νέα ομάδα εργασίας από τη Β. Αμερική (η ομάδα «AHETF») σε συνεργασία με τους φορείς US EPA και PMRA ανέπτυξε ένα νέο μοντέλο, το AHED (Agricultural Handlers Exposure Database. Έτσι η υπάρχουσα λογισμική πλατφόρμα του PHED δεν χρησιμοποιείται και δεν είναι διαθέσιμη τα τελευταία χρόνια.

### **6.5.7. Άλλα μοντέλα που σχετίζονται με φ.π.**

#### **6.5.7.1. SeedTropex**

Το μοντέλο SeedTropex αφορά την εκτίμηση της έκθεσης ψεκαστών όχι κατά την εφαρμογή φ.π. αλλά κατά τη χρήση επεξεργασμένου με φ.π. σπόρων ή προϊόντων που περιέχουν τέτοιους σπόρους καθώς και εργατών που ασχολούνται με σπορά σπόρων που έχουν επεξεργαστεί με φ.π. Είναι ένα μοντέλο έκθεσης βασισμένο σε ιδιότητα στοιχεία (SeedTropex Steering Group). Οι μελέτες έκθεσης στη βάση δεδομένων έχουν έγιναν το 1993 σε συμφωνία με τις κατευθυντήριες οδηγίες του OECD και τις αρχές της ορθής εργαστηριακής πρακτικής (GLP). Η βάση δεδομένων αναπτύχθηκε σε 4 μέρη στο Ηνωμένο Βασίλειο και σε 2 μέρη στη Γαλλία όπου γινόταν επεξεργασία σπόρου σε συνθήκες αντιπροσωπευτικές των τοπικών πρακτικών.

Έχουν φτιαχτεί 2 ξεχωριστά μοντέλα έκθεσης από τα συνδυασμένα γαλλικά και βρετανικά δεδομένα. Ο υπολογισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης απαιτεί την εισαγωγή των εξής παραμέτρων: συγκέντρωση δραστικής ουσίας στο σκεύασμα, συντελεστή αραίωσης και ποσότητα δραστικής ουσίας ανά τόνο σπόρου. Στη γαλλική έκδοση οι τιμές εκτιμώμενης έκθεσης δίνονται βάσει του 70<sup>ου</sup> και του 90<sup>ου</sup> εκατοστημορίου ενώ στη βρετανική χρησιμοποιείται ο γεωμετρικός μέσος. Μόνο η βρετανική έκδοση του μοντέλου δίνει μια εκτίμηση για την έκθεση των εργατών κατά τη διάρκεια εργασιών σποράς (περιλαμβανόμενο σενάριο).

Το μοντέλο είναι εύκολο στη χρήση και διαθέσιμο σε μορφή λογιστικού φύλλου excel. Ωστόσο καθώς τα δεδομένα είναι ιδιοκτησία του SeedTropex Steering Group το μοντέλο δεν είναι διαθέσιμο σε όλους τους ενδιαφερόμενους χρήστες (π.χ. απαιτείται οικονομική συνδρομή σε χρήστες εκτός βιομηχανίας για πρόσβαση στα δεδομένα αυτά). Ένα μειονέκτημα είναι ότι για τις εφαρμογές σποράς η βάση δεδομένων του SeedTropex έχει μικρό αριθμό επαναλήψεων για 4 είδη εργασίας και οι μελέτες καλύπτουν έναν μικρό αριθμό επεξεργασμένων φυτών (n=6) ενώ επίσης η βάση περιλαμβάνει μόνο μία μελέτη για κινητό εξοπλισμό επεξεργασίας σπόρου.

Νέες επιπρόσθετες μελέτες με δεδομένα έκθεσης για το SeedTropex έχουν διεξαχθεί με διάφορα φυτά σε 4 ευρωπαϊκές χώρες στοχεύοντας να αυξήσουν αφενός το μέγεθος της βάσης δεδομένων, να αντιμετωπίσουν τις ελλείψεις και τα αδύναμα σημεία που έχουν εντοπιστεί καθώς και να αποτελέσουν πόλο σύγκρισης με τις αρχικές τιμές σε ότι αφορά τα δεδομένα για τις εργασίες που σχετίζονται με επικάλυψη σπόρου και με την ίδια τη σπορά. Το Ηνωμένο Βασίλειο και η Γαλλία έχουν συμφωνήσει να λάβουν υπόψη τουτους νέα αυτά δεδομένα για να καταλήξουν μία κοινή έκδοση του εν λόγω μοντέλου.

#### 6.5.7.2. AHED

Το αμερικάνικο αυτό μοντέλο αναφέρθηκε παραπάνω ως προσπάθεια ανάπτυξης μιας νέας βάσης δεδομένων για το μοντέλο PHED και σταδιακής εξέλιξης-αντικατάστασης αυτού. Η ομάδα ανάπτυξης του (AHETF, Agricultural Handler Exposure Task Force) προέρχεται από τη Β. Αμερική και είναι μια κοινοπραξία χημικών εταιριών που συστάθηκε το 2001 για να εξετάσουν από κοινού τρέχουσες απαιτήσεις που σχετίζονται με την ανάγκη για αξιόπιστα δεδομένα έκθεσης του χρήστη [US EPA, 2015]. Οι κρατικοί φορείς US-EPA και PMRA συμμετέχουν σε αυτό το έργο και επιβλέπουν τη διαδικασία. Η ομάδα AHETF διεξάγει μελέτες έκθεσης του χρήστη με αντικείμενο την μέτρηση της πραγματικής (κάτω από τα ρούχα) από δέρματος έκθεσης υπό τυπικές συνθήκες εργασίας. Επιπλέον στο πλαίσιο αυτό και θέλοντας να δομήσει μια βάση δεδομένων επικαιροποιημένη και πιο κατάλληλη από αυτήν του PHED για την αντικατάστασή του έκανε κάνει μια επιλογή από ένα πλήθος διαθέσιμων μελετών χρησιμοποιώντας συγκεκριμένα κριτήρια-φίλτρα. Τα κριτήρια αυτά σχετίζονταν με τον σχεδιασμό της μελέτης, τις τεχνικές δειγματοληψίας και τον ποιοτικό έλεγχο. Επιπρόσθετα οι εν λόγω μελέτες επελέγησαν έτσι ώστε να είναι αντιπροσωπευτικές των σεναρίων εφαρμογής που χρησιμοποιούνται στη Β. Αμερική και -σε αντίθεση με το PHED- να μετρούν την από δέρματος έκθεση ολοκλήρου του σώματος. Ο Αμερικάνικος Σύνδεσμος Φυτοπροστασίας (ACPA) έχει στην κατοχή του έναν μεγάλο αριθμό από πρόσφατες μελέτες υψηλής ποιότητας που δεν είχαν συμπεριληφθεί στο PHED.

Το μοντέλο AHEAD ουσιαστικά αποτελεί μια ηλεκτρονική πλατφόρμα διαχείρισης δεδομένων (data manager) που επιτρέπει στο χειριστή να αναλύσει τα δεδομένα έκθεσης της ομάδας AHETF. Τα πλεονεκτήματα του AHEAD είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για λεπτομερή ανάλυση δεδομένων. Στη βάση του μοντέλου περιέχονται πληροφορίες μεταξύ άλλων για το προϊόν που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη, τον εξοπλισμό εφαρμογής, τον ψεκαστή, τα μέσα ατομικής προστασίας καθώς και σημειώσεις καταγραφής κατά την παρακολούθηση στον αγρό μαζί με παρατηρήσεις για τις συνθήκες του ψεκαστή κ.α.

Μέχρι σήμερα η US EPA και ο PMRA έχουν εξετάσει και αποδεχθεί για 6 σενάρια χρήσης φ.π. τα δεδομένα έκθεσης της βάσης της AHETF ως πιο κατάλληλα σε σχέση με τα αντίστοιχα της βάσης του PHED τα οποία και έχουν συμπεριληφθεί στο AHEAD [US EPA, 2015]. Τα σενάρια αυτά του AHEAD είναι:

1. Ανοικτής ροής ανάμιξη/φόρτωση ξηρών ρευστών (open pour m/l dry flowable)
2. Ανοικτής ροής ανάμιξη/φόρτωση υγρών (open pour m/l liquids)
3. Εφαρμογή με τρακτέρ ανοικτής καμπίνας και μπάρα ψεκασμού εδάφους (open cab tractor groundboom application)
4. Εφαρμογή με τρακτέρ κλειστής καμπίνας και τουρμπίνα ψεκασμού (closed cab airblast application)
5. Εφαρμογή με τρακτέρ κλειστής καμπίνας και τουρμπίνα ψεκασμού (open cab airblast application)
6. Αεροψεκασμός - κλειστή καμπίνα πιλοτηρίου (closed cockpit aerial application)

Η US EPA ωστόσο εξετάζει και άλλα δεδομένα της AHETF για διάφορα άλλα σενάρια (συμπεριλαμβανομένων ανάμιξης/φόρτωσης με σκευάσματα τύπου βρέξιμης σκόνης (WP), εφαρμογές σε θερμοκήπια και σε φυτώρια) ώστε αν θεωρηθούν αποδεκτά να αντικαταστήσουν τα υπάρχοντα δεδομένα για τα ανωτέρω σενάρια ως πιο αξιόπιστα για χρήση στην εκτίμηση της έκθεσης του χρήστη και στην αξιολόγηση των φ.π. και να συμπεριληφθούν και αυτά στο AHEAD.

Ο Ευρωπαϊκός Σύνδεσμος Φυτοπροστασίας (ECPA) έχει επίσης αποφασίσει να συνεισφέρει στο AHEAD με παροχή πρόσφατων μελετών (που δεν είχαν εισαχθεί στο EUROPOEM). Ο ECPA εξετάζει τις οικονομικές και τεχνικές δυνατότητες να επικυρώσει αντίστοιχα δεδομένα και το αναπτυσσόμενο λογισμικό καθώς και τους αλγόριθμους του AHEAD ώστε να είναι δυνατή η ανάπτυξη μιας ευρωπαϊκής έκδοσης του μοντέλου η οποία όμως μέχρι σήμερα δεν είναι γνωστό πότε θα γίνει διαθέσιμη.

#### **6.5.7.3. Νοτιοευρωπαϊκό μοντέλο θερμοκηπίου (Southern European G-H model)**

Το μοντέλο αυτό έχει παραχθεί ως προσπάθεια αντιμετώπισης των κενών που υπάρχουν στα δεδομένα (data gaps) που αφορούν στη χρήση των φ.π. στα θερμοκήπια της νότιας Ευρώπης αφού μέχρι τώρα για τα θερμοκήπια υπάρχει μία GLP μελέτη στο Ολλανδικό μοντέλο και στο EUROPOEM ενώ δεν υπάρχουν αντίστοιχα σενάρια στο Γερμανικό και στο Βρετανικό μοντέλο. Ο περαιτέρω σκοπός για τον οποίο αναπτύχθηκε το εν λόγω μοντέλο ήταν η εναρμόνιση της μοντελοποίησης για τα θερμοκήπια στην Ευρώπη με στόχο την αντικατάσταση των μέχρι σήμερα χρησιμοποιούμενων προσεγγίσεων και αυθαίρετων παραδοχών.

Η βάση δεδομένων του μοντέλου περιλαμβάνει η 8000 δείγματα από 7 μελέτες σε 4 χώρες (Ισπανία, Ελλάδα, Ιταλία και Πορτογαλία), 5 καλλιέργειες (αγγούρι, τομάτα, πιπεριά,

πεπόνι και καλλωπιστικά φυτά σε γλάστρες) και 5 προϊόντα (2 υγρά, 3 στερεά). Είναι βασισμένο ως δομή σε πλατφόρμα λογιστικού φύλλου (Excel).

Η έκθεση, υπολογίζεται σε mg δ.ο./kg εφαρμοζόμενης δ.ο. βασισμένη στο 75<sup>ο</sup> εκατοστημόριο, υπολογίζεται στο μοντέλο ως άθροισμα της πραγματικής έκθεσης για το σώμα (υπολείμματα στα εσωτερικά δοσίμετρα-ρούχα), της δυνητικής έκθεσης των χεριών, της δυνητικής έκθεσης του κεφαλιού και της δυνητικής από αναπνοής έκθεσης. Οι συντελεστές «προστασίας» από τη χρήση μέσων ατομικής προστασίας βασίζονται κυρίως στους αντίστοιχους του Γερμανικού μοντέλου.

Σε σχέση με το Βρετανικό και το Γερμανικό μοντέλο το εν λόγω μοντέλο δίνει χαμηλότερα επίπεδα έκθεσης για την ανάμιξη/φόρτωση του φ.π.

#### **6.5.7.4. Determinants of dermal Exposure Ranking Method (DERM)**

Η μέθοδος των καθοριστικών παραγόντων ταξινόμησης της δερματικής έκθεσης (The Determinants of dermal Exposure Ranking Method, DERM) αναπτύχθηκε για την εκτίμηση της έκθεσης σε φ.π. κάτω από συνθήκες των αναπτυσσόμενων χωρών [Blanco et al., 2008]. Αυτή η μέθοδος είναι ένας συνδυασμός καταλόγων ελέγχου (checklists) και μεθόδων αξιολόγησης από ειδικούς. Έχουν οριστεί 16 καθοριστικοί παράγοντες από τη μέθοδο (ψεκασθείσα έκταση, ύψος καλλιέργειας, όγκος ψεκαστικού διαλύματος, ψεκασμός αντίθετα στον άνεμο, διαροή ψεκαστήρα, επιμόλυνση από ατύχημα, ένδυση με μακρυμάνικο πουκάμισο, χρήση παπουτσιών, περπάτημα μέσα στο ψεκαστικό νέφος κ.α.) οι οποίοι καταγράφονται υπό μορφή λίστας σε ένα έντυπο προκειμένου να ελεγχθούν και να αξιολογηθούν. Η εκτίμηση γίνεται χρησιμοποιώντας έναν απλό αλγόριθμο που βασίζεται σε 2 συντελεστές, ήτοι τον τύπο της διεργασίας μεταφοράς (τιμή T) και την επιφάνεια του σώματος που εκτίθεται (τιμή A). Επιπρόσθετα συμπεριλαμβάνεται με τη μορφή παράγοντα προστασίας (τιμή C) ο τύπος της ενδυμασίας που φορά ο ψεκαστής κατά την εφαρμογή. Οι συντελεστές T και A θεωρείται ότι επηρεάζουν την έκθεση με ευθέως αναλογική σχέση και ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλον. Με βάση αυτή την παραδοχή-προσέγγιση οι τιμές των συντελεστών T και A για κάθε έναν καθοριστικό παράγοντα (determinant) συνδυάζονται μαθηματικά μεταξύ τους με σχέση γινομένου αντιπροσωπεύοντας έτσι μια ημιποσοτική εκτίμηση για κάθε έναν καθοριστικό παράγοντα. Τέλος αθροίζονται τα επιμέρους γινόμενα και κατόπιν πολλαπλασιάζεται το άθροισμα με την τιμή C του παράγοντα προστασίας λόγω ενδυμασίας για να βγει το τελικό αποτέλεσμα (DERM score).

#### **6.5.7.5. Το μοντέλο έκθεσης για κήπο (Garden exposure model)**

Το μοντέλο αυτό (Modèle jardin v3.6 - modèle d'évaluation du risque applicateur en jardins d'amateur) έχει αναπτυχθεί από τον φορέα UJP (The Union des entreprises pour la Protection des Jardins et Espaces verts) ως μια προσέγγιση για την εκτίμηση επικινδυνότητας

για τον ψεκαστή για μη επαγγελματική χρήση σε κήπο. Αυτή η προσέγγιση αποτελείται από ένα λογιστικό φύλλο (excel) με εξισώσεις έκθεσης, πρωτογενή δεδομένα και κάποια τεκμηρίωση. Χρησιμοποιεί την ίδια προσέγγιση όπως τα μοντέλα για την εκτίμηση της έκθεσης του χρήστη αλλά εστιάζει στην ερασιτεχνική χρήση των φ.π. Το μοντέλο δεν είναι ελεύθερα διαθέσιμο αλλά μπορεί να ζητηθεί από το UJP.

## **6.5.8. Νεότερα μοντέλα έκθεσης του χρήστη**

### **6.5.8.1. Το μοντέλο BROWSE**

Το BROWSE ήταν ένα έργο του 7<sup>ου</sup> Ευρωπαϊκού Προγράμματος Πλαισίου (EU 7<sup>th</sup> Framework Programme) με διάρκεια από 2011-2014. Ανάμεσα στα κύρια αντικείμενα του έργου ήταν: Η ανασκόπηση, βελτίωση και επέκταση των μοντέλων που χρησιμοποιούνται σήμερα στην εκτίμηση επικινδυνότητας για τον ψεκαστή αναφορικά με την έκθεσή του σε φ.π., με ειδικότερο σκοπό την ανάπτυξη ενός νέου μοντέλου που να καλύπτει διάφορα σενάρια έκθεσης. Στο πλαίσιο δημιουργίας του μοντέλου η επιστημονική ομάδα του BROWSE έλαβε υπόψη όσο το δυνατόν περισσότερα δεδομένα έκθεσης αναζητώντας τα από τη διαθέσιμη βιβλιογραφία και με ιδιαίτερη βαρύτητα στο να ενσωματώσει κατά μείζονα λόγο τα πλέον πρόσφατα και υψηλής ποιότητας δεδομένα. Επιπλέον εστιάστηκε στο να λάβει υπόψη παράγοντες κλειδιά και μηχανισμούς που επηρεάζουν την έκθεση και στοιχεία που επιδρούν στην γραμμικότητα θέλοντας να παράγει πιθανοτικές κατανομές της έκθεσης και να βελτιώσει την δυνατότητα εκτίμησης στις περιπτώσεις όπου υπάρχουν περιορισμένα δεδομένα και. Επιπλέον, δόθηκε έμφαση στην χρησιμοποίηση-αξιοποίηση δεδομένων που αφορούν στις αγροτικές πρακτικές εφαρμογής φ.π. στα διάφορα Κράτη-Μέλη της Ε.Ε. και στα ανάλογα μέτρα ελέγχου που λαμβάνονται καθώς και στα μέσα ατομικής προστασίας που χρησιμοποιούνται αντίστοιχα. Ζητούμενο αντίκτυπο του έργου ήταν να συνεισφέρει στην εφαρμογή του Κανονισμού 1107/2009 και στην Ευρωπαϊκή Οδηγία 2009/128/EC για την αειφόρο χρήση των γεωργικών φαρμάκων με γνώμονα να απευθυνθεί και να συμπεριλάβει στο πλαίσιο αυτό όλους τους εμπλεκόμενους φορείς και τελικούς χρήστες του μοντέλου.

Σε σχέση με τα υπάρχοντα μοντέλα το μοντέλο του BROWSE για τον ψεκαστή περιλαμβάνει περισσότερες παραμέτρους και κάνει διάκριση μεταξύ περισσότερων οδών έκθεσης (π.χ. για κατάποση) και τύπων έκθεσης (έκθεση για τα χέρια και για ολόκληρο το σώμα). Στο μοντέλο BROWSE υπάρχει επίσης εστίαση σε θέματα και διαφοροποιήσεις που σχετίζονται με τον παράγοντα φύλο ψεκαστή και εντοπιότητα. Ως προς το κομμάτι που αφορά την από δέρματος έκθεση λαμβάνεται υπόψη η διαφορά στο εμβαδό της επιφάνειας του σώματος μεταξύ ανδρών και γυναικών. Παρόλο που τα διαθέσιμα δεδομένα, ιδιαίτερα τα δεδομένα έκθεσης, στην μεγάλη πλειοψηφία τους προέρχονται από μελέτες σε πληθυσμό ατόμων αρσενικού φύλου και παρά το ότι είναι γνωστό ότι υπάρχουν κάποιες διαφοροποιήσεις στις ακολουθούμενες πρακτικές εργασίας μεταξύ ανδρών και γυναικών, το μοντέλο στις διάφορες κατηγορίες που εξετάζει είναι εφαρμόσιμο και για την εκτίμηση της έκθεσης σε γυναίκες [BROWSE Technical Report WP1.4, 2014].

Οι ακόλουθες κατηγορίες-τρόποι εφαρμογής επιλέχθηκαν και συμπεριελήφθησαν στο μοντέλο BROWSE όσον αφορά τον ψεκαστή: α) Ψεκασμός με μπάρα (boom spraying) β)

Ανάμιξη και φόρτωση (υγρών και στερεών) γ) Ψεκάσμος οπωρώνων (orchard spraying) και δ) Χειροκίνητος ψεκάσμος (hand-held spraying). Το μοντέλο δίνει προγνωστική τιμή έκθεσης σε κάθε μια από τις ανωτέρω περιπτώσεις για την αναπνοή, για το σώμα και για τα χέρια. Οι εκτιμήσεις της δυνητικής έκθεσης στο μοντέλο του BROWSE εκφράζονται με διαφορετικούς τρόπους ανάλογα με την οδό έκθεσης, για παράδειγμα από αναπνοής έκθεση ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), από δέρματος ( $\mu\text{g}/\text{μέρος σώματος}$ ), κατάποση ( $\mu\text{g}$ ). Αυτές οι τιμές μετατρέπονται σε  $\text{mg}/\text{kg}$  σωματικού βάρους ( $\text{mg}/\text{kg}$  σ.β) για κάθε οδό έκθεσης διαχωριζόμενες σε δυνητική και πραγματική έκθεσης αφού ληφθεί υπόψη η επίδραση των ΜΑΠ και/ή της ενδυμασίας εργασίας. Στη συνέχεια αυτές οι εκτιμηθείσες τιμές μεταφράζονται σε απορροφώμενη ποσότητα ( $\text{mg}/\text{kg}$  σ.β) και εκφράζονται ως ποσοστό της AOEL ή της AAOEL (75ο και 95ο εκατοστημόριο αντίστοιχα). Όπου χρειάζεται, οι διαφορετικές οδοί έκθεσης (από αναπνοή, από δέρματος και από κατάποση) συμπεριλαμβάνονται στη μοντελοποίηση των διάφορων τρόπων εφαρμογής. Ειδικά για την από δέρματος έκθεσης συχνά παραβλέπονται στη μοντελοποίηση της έκθεσης κάποιοι ενδεχόμενοι τρόποι έκθεσης, όπως λ.χ. το πιτσίλισμα. Ωστόσο αυτές συμπεριλαμβάνονται μόνο αν είναι σχετικές με την περίπτωση που εξετάζεται, όπως είναι για παράδειγμα στην εκτίμηση της από δέρματος έκθεσης κατά την ανάμιξη/φόρτωση.

Για το μοντέλο BROWSE χρησιμοποιήθηκε μηχανιστική και πιθανοκρατική προσέγγιση ως προς τη μοντελοποίηση. Έτσι η εκάστοτε εκτίμηση σε όλους τους τρόπους εφαρμογής που περιλαμβάνονται είναι εξαρτώμενη από τις επαναλαμβανόμενες ακολουθίες των εισαγόμενων παραμέτρων (και την κατανομή αυτών) οπότε και παράγεται μαθηματικά μια κατανομή έκθεσης. Στον τελικό χρήστη του λογισμικού εξάγεται η διάμεσος τιμή, το 75ο και το 95ο εκατοστημόριο. Η διακύμανση και η αβεβαιότητα ποσοτικοποιούνται με κατανομές για ένα μεγάλο αριθμό εσωτερικών παραμέτρων καθώς και για κάποιες από τις εισαγόμενες τιμές του σωματικού βάρους, του ρυθμού αναπνοής και των μέσων ατομικής προστασίας. Με αυτόν τον τρόπο τα εξαγόμενα εκατοστημόρια του μοντέλου αντανακλούν την επίδραση όλων των ανωτέρω παραγόντων στην παρεχόμενη εκτίμηση της έκθεσης.

Στον παρακάτω Πίνακα 6.5.8.1.1 παρουσιάζονται οι κύριες παράμετροι που υπεισέρχονται στο μοντέλο κάποιες από τις οποίες εισάγονται ως ποιοτικές ή ποσοτικές τιμές από τον χρήστη και κάποιες προκύπτουν από τη βιβλιογραφία και τα αποτελέσματα πειραματικών μελετών. Ανάλογα με τις εισαγόμενες παραμέτρους όπως π.χ. τον τύπο του ψεκαστικού μηχανήματος, τη μέθοδο ανάμιξης-φόρτωσης, την ψεκασθείσα έκταση, τον όγκο της δεξαμενής ψεκασμού, την ύπαρξη καμπίνας στο όχημα ψεκασμού, την χρήση ΜΑΠ κλπ αυτοί οι συνδυασμοί υποδιαιρούνται περαιτέρω για να δώσουν τον πιο ταιριαστό στις δεδομένες συνθήκες συνδυασμό που παρέχει εκτίμηση έκθεσης και εύλογες τιμές τυπικής (typical) και χειρότερης περίπτωσης (worst case).

Πίνακας 6.5.8.1.1. Κύριες παράμετροι που πεισέρχονται στο μοντέλο BROWSE

Τρόπος εφαρμογής	Έκθεση	Παραδείγματα παραμέτρων εισαγωγής	Πηγή τιμής της παραμέτρου
Μπάρα ψεκασμού	Αναπνοή	Ψεκαστικός όγκος	εισαγόμενη τιμή από χρήστη
		Εκτίμηση αερομεταφερόμενου κλάσματος	πειραματικά δεδομένα διασποράς ψεκαστικού νέφους
		Τύπος ψεκαστικού- οχήματος (εκτίμηση διασποράς)	βιβλιογραφία
	Χέρια	Επίπεδα επιμόλυνσης επιφάνειας (% του συνολικού ψεκαστικού όγκου)	μελέτες σχετικές με την προκαλούμενη επιμόλυνση από ψεκαστικά-οχήματα
		Συχνότητα περιστατικών επαφής που προκαλούν επιμόλυνση	εισαγόμενη τιμή από χρήστη
	Σώμα	Εκτίμηση με αναγωγή από την έκθεση των χεριών	βιβλιογραφία
*Ανάμειξη/Φόρτωση	Αναπνοή	Μοντέλο ART	υπάρχον βαθμονομημένο μοντέλο (βιβλιογραφίας & κρίση εμπειρογνομόνων)
		Επίπεδα επιμόλυνσης περιέκτη	πειραματικές μελέτες
	Χέρια	Επίπεδα επιμόλυνσης χεριών	πειραματικές μελέτες
		Συχνότητα περιστατικών επαφής που προκαλούν επιμόλυνση	εισαγόμενη τιμή από χρήστη
	Σώμα	Επίπεδα επιμόλυνσης σώματος	πειραματικές μελέτες
		Συχνότητα περιστατικών επαφής που προκαλούν επιμόλυνση	εισαγόμενη τιμή από χρήστη
Ψεκασμός Οπωρώνα	Αναπνοή	Ψεκαστικός όγκος	εισαγόμενη τιμή από χρήστη
		Κλάσμα υπερψεκασμού (overspray fraction)	πειραματικές μελέτες
		Απόσταση γραμμών	εισαγόμενη τιμή από χρήστη
		Ταχύτητα ψεκαστικού	εισαγόμενη τιμή από χρήστη
	Χέρια	Ταχύτητα ανέμου	εισαγόμενη τιμή από χρήστη
		Επίπεδα επιμόλυνσης επιφάνειας (% του συνολικού ψεκαστικού όγκου)	μελέτες σχετικές με την προκαλούμενη επιμόλυνση από ψεκαστικά-οχήματα
		Συχνότητα περιστατικών επαφής που προκαλούν επιμόλυνση	εισαγόμενη τιμή από χρήστη
		Εκτίμηση εναπόθεσης (βασισμένη στην επιμόλυνση της καμπίνας)	μελέτες σχετικές με την προκαλούμενη επιμόλυνση από ψεκαστικά-οχήματα
Χειροκίνητος ψεκασμός	Αναπνοή	Ψεκαστικός όγκος	εισαγόμενη τιμή από χρήστη
	Χέρια	Επίπεδα επιμόλυνσης επιφάνειας	Μελέτες σχετικές με την προκαλούμενη επιμόλυνση

Τρόπος εφαρμογής	Έκθεση	Παραδείγματα παραμέτρων εισαγωγής	Πηγή τιμής της παραμέτρου
	<b>Σώμα</b>	(% του συνολικού ψεκαστικού όγκου)	από τον εξοπλισμό κατά την ανάμ./ φόρτ.
		Επιδεξιότητα εφαρμογής	βιβλιογραφία
		Συγκέντρωση στον αέρα	υπάρχον βαθμονομημένο μοντέλο (βιβλιογραφίας & κρίση εμπειρογνομόνων)

*\*Σημείωση: Γίνεται διάκριση μεταξύ χειροκίνητης και μηχανικής ανάμειξης/φόρτωσης (δεν παρουσιάζεται στον Πίνακα)*



Για κάθε τρόπο εφαρμογής και οδό έκθεσης οι πιο καθοριστικοί παράγοντες που επηρεάζουν την μεταφορά από την πηγή στον αποδέκτη ταυτοποιήθηκαν και ελήφθησαν κατά περίπτωση αντίστοιχα. Για τους εν λόγω παράγοντες η συνεισφορά τους στο αποτέλεσμα και οι μεταξύ τους συσχετισμοί αξιολογήθηκαν και προσδιορίστηκαν με στατιστική ανάλυση δεδομένων, βιβλιογραφική ανασκόπηση και γνωμοδότηση ειδικών επιστημόνων. Στη συνέχεια αναπτύχθηκαν οι αντίστοιχοι υποστηρικτικοί μηχανιστικοί αλγόριθμοι. Ως γενική πλατφόρμα για να δομηθεί το μοντέλο με τη μορφή ενός λογισμικού, για κάθε τρόπο εφαρμογής κατασκευάστηκε πρώτα ένα γενικευμένο θεωρητικό μαθηματικό μοντέλο (conceptual model). Σε αυτό περιγράφεται η μεταφορά του φ.π. από την «πηγή εκπομπής» στον αποδέκτη (δηλ. στον ψεκαστή). Το μαθηματικό μοντέλο περιλαμβάνει στη θεώρησή του 3 κύριες οδούς έκθεσης ήτοι την από αναπνοής, την από δέρματος και την από στόματος (κατάποση). Επιπλέον θεωρεί την ύπαρξη 3 σταδίων δια των οποίων το φ.π. μπορεί να περάσει μέχρι να φτάσει στον αποδέκτη: (i) Την εκπομπή από την πηγή (πηγή και ζώνη εκπομπής), (ii) την μεταφορά μεταξύ πηγής και ψεκαστή (αέρας, επιφάνειες και ζώνη κύριου όγκου εναπόθεσης) (iii) την μεταφορά στον ψεκαστή (προστατευτικός εξοπλισμός αναπνοής, στοιβάδα επιμόλυνσης εξωτερικής ενδυμασίας, στοιβάδα επιμόλυνσης εσωτερικής ενδυμασίας, στοιβάδα επιμόλυνσης δέρματος, στοματική κοιλότητα).

Σύμφωνα με το μοντέλο BROWSE η διεργασία μεταφοράς γίνεται μέσω 4 μηχανισμών, (i) διαχωρισμός των αέριων ή στερεών σωματιδίων από τη μητρική πηγή (σχετίζεται με την ένταση της πηγής), (ii) μεταφορά μεταξύ των 3 προαναφερθέντων σταδίων, (iii) απώλειες μιας ποσότητας φ.π. λόγω καθίζησης και πρόσληψη από τον αποδέκτη [Tielemans et al., 2008]. Ο μηχανισμός της πρόσληψης συμπεριλαμβάνεται μόνο με τη μορφή μιας εκτίμησης μετά από την μοντελοποίηση των διάφορων οδών έκθεσης. Στην αναπνευστική έκθεσης περιέχονται οι πιο σημαντικούς παράγοντες καθορισμού (determinants) που υπεισέρχονται στην αερομεταφορά των φ.π. από το σκεύασμα. Η από δέρματος έκθεση είναι η πολυπλοκότερη οδός έκθεσης και λαμβάνει χώρα μέσω 3 δυνατικών μονοπατιών που είναι η εναπόθεση από αέρα, η επαφή μεταξύ επιμολυσμένων επιφανειών και σώματος και η μαζική μεταφορά ποσότητας από περιπτώσεις πιτσιλισματος (splashes) ή στάγδην απορροής (dripping) ή εκτεταμένης επαφής με στερεά [Schneider et al, 1999]. Σημειώνεται ωστόσο ότι τα ανωτέρω 3 δυνατικά μονοπάτια έκθεσης αφενός εξαρτώνται από το εκάστοτε σενάριο εφαρμογής, αφετέρου δεν ισχύουν σε όλους τους τρόπους εφαρμογής (και ως εκ τούτου δεν συμπεριλαμβάνονται και τα 3 σε αυτούς). Τέλος για την έκθεση μέσω κατάποσης γίνεται μια γενικευμένη εκτίμηση που λαμβάνει υπόψη την επιμόλυνση των χεριών ή των γαντιών σε συνδυασμό με την πιθανότητα να μεταφερθεί το φ.π. στο στόμα και την εσωτερική στοματική κοιλότητα.

Για την ανάπτυξη των μηχανιστικών τρόπων εφαρμογής που συμπεριλαμβάνονται στο BROWSE έγινε από την επιστημονική ομάδα του έργου ανασκόπηση όλης της σχετικής βιβλιογραφίας. Αυτές οι πληροφορίες από τη βιβλιογραφία χρησιμοποιήθηκαν ως στοιχεία τροφοδοσίας (input) για τις παραμέτρους του μοντέλου. Οι προκύπτοντες αλγόριθμοι και πεδία εισαγωγής πληροφορίας αναπτύχθηκαν με τη χρήση του στατιστικού πακέτου R από τον φορέα FERA. Τα αποτελέσματα της «μοντελοποίησης» μετά από εσωτερικούς ελέγχους δόθηκαν στην συμβουλευτική επιτροπή του έργου (BROWSE Advisory Panel) καθώς και σε άλλους εμπλεκόμενους φορείς για περαιτέρω δοκιμές και έλεγχο.

Η κύρια βάση δεδομένων έκθεσης που χρησιμοποιήθηκε στο BROWSE ήταν η βάση του EUROPOEM και δεν υπέστη δευτερογενή έλεγχο τόσο αφενός διότι ήταν γνωστό ότι ο έλεγχος αυτός είχε γίνει σε βάθος κατά της διάρκειας του EUROPOEM και αφετέρου διότι δεν υπήρχε δυνατότητα πρόσβασης σε ένα μεγάλο μέρος των αντίστοιχων πρωτότυπων εκθέσεων των μελετών. Κατά το μεγαλύτερο μέρος τα δεδομένα στα οποία στηρίχτηκε το BROWSE ήταν ήδη υπάρχοντα και παλαιά (συχνά από τη δεκαετία του 1990 και πριν). Αυτά τα δεδομένα –κυρίως του EUROPOEM– είχαν στο παρελθόν χαρακτηριστεί ανεπίκαιρα, χαμηλής ποιότητας και όχι αντιπροσωπευτικά του ραγδαίως αναπτυσσόμενου (από τεχνολογικής άποψης) αγροτικού τομέα. Επίσης συχνά αναφέρονται ως χαμηλής ποιότητας λόγω της μεγάλης διακύμανσης που παρατηρείται σε αυτά. Το κατά πόσο αυτός ο γενικός περί ποιότητας και διακύμανσης ισχυρισμός αληθεύει είναι κάτι που χρήζει περαιτέρω μελέτης. Ωστόσο είναι αξιοσημείωτο ότι ακόμα και σε πολύ νεότερα δεδομένα που θεωρούνται καλής ποιότητας αυτή η υψηλή διακύμανση ως προς την έκθεση του χρήστη συνεχίζει να είναι εμφανής με πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα τη βάση δεδομένων του μοντέλου AOEM.

Στο πλαίσιο της αναζήτησης από την ομάδα του BROWSE δεδομένων έκθεσης διαθέσιμων στην βιβλιογραφία με τη μορφή δημοσιεύσεων (open/public literature) και επιστημονικών εκθέσεων ή ακαδημαϊκών αναφορών (grey literature) καθώς και βάσεων δεδομένων από υπάρχοντα ή υπό ανάπτυξη μοντέλα αποκάλυψε ένα σημαντικό αριθμό επιστημονικών άρθρων (και εκθέσεων αντίστοιχα) με ποσοτικά δεδομένα έκθεσης. Παρότι η πλειονότητα αυτών ήταν δημοσίως διαθέσιμα περίπου το ένα τρίτο των πηγών αυτών βρέθηκαν να έχουν πρωτογενή δεδομένα (λεπτομερή και αναλυτικά δεδομένα από μετρήσεις) τα οποία είναι άμεσα «προσβάσιμα».

Η επιλογή για το ποια από τα διαθέσιμα στη βιβλιογραφία δεδομένα έκθεσης χρήστη θα συμπεριλαμβάνονταν ή όχι στη βάση που θα χρησιμοποιούνταν για την ανάπτυξη του μοντέλου BROWSE βασίστηκε σε ένα «δενδροειδές» διάγραμμα λήψης απόφασης που περιλάμβανε ως διαδοχικά σημεία κλειδιά στις υπό ένταξη μελέτες την ύπαρξη σε αυτές επαρκούς περιγραφής του σχεδιασμού της μελέτης, των μεθόδων παρακολούθησης στον πεδίο, της αναλυτικής μεθοδολογίας στο εργαστήριο, καθώς και την ύπαρξη πληροφορίας για τους καθοριστικούς παράγοντες που επηρεάζουν την έκθεση. Πιο συγκεκριμένα:

Σε ό,τι αφορά τις μελέτες που συμπεριλήφθηκαν στη βάση του BROWSE για κάθε μία από αυτές υπάρχει επαρκής περιγραφή του σχεδιασμού της και της διεξαγωγής της με αναλυτικές πληροφορίες (όπως π.χ. το έτος της μελέτης, η γεωγραφική τοποθεσία, τα άτομα που έλαβαν μέρος στο πείραμα, η συγκεκριμένη περιοχή/χώρος που έγινε η εφαρμογή και το σενάριο, περιβαλλοντικές συνθήκες κ.α.). Επίσης υπάρχουν πληροφορίες για τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε μελέτη για την μέτρηση της έκθεσης (ολοκλήρου σώματος, τεχνική με δειγματολήπτες κλπ) καθώς και τις αντίστοιχες συσκευές και υλικά δειγματοληψίας. Επίσης στις εν λόγω μελέτες υπάρχει περιγραφή για τις οδηγίες εργασίας κάτω από τις οποίες διεξήχθη η μελέτη (π.χ. GLP) καθώς και όλες τις λοιπές συνθήκες της μελέτης έτσι ώστε να καθίσταται δυνατή μια «απεικόνιση» της αντιπροσωπευτικότητας της μελέτης και της συνάφειάς της με τα σενάρια που περιλαμβάνει το μοντέλο BROWSE.

Ως ελάχιστη προϋπόθεση για την καταλληλότητα της μελέτης να συμπεριληφθεί στη βάση του BROWSE ήταν να υπάρχει περιγραφή της αναλυτικής μεθόδου για τον προσδιορισμό των φ.π. και η εκάστοτε μέθοδος να είναι επικυρωμένη. Επίσης αξιολογούνταν

θετικά η ύπαρξη πληροφορίας στις μελέτες για το αν τα δεδομένα που αναφέρονται είχαν διορθωθεί με ανάλογο συντελεστή ως προς τα επίπεδα ανακτήσεων των φορτισμένων δειγμάτων ελέγχου αγρού ή εργαστηρίου. Τέλος πληροφορίες σχετικά με τα όρια ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ) ήταν ανάμεσα στα επιθυμητά κριτήρια επιλογής.

Η ποιότητα των μελετών από «αναλυτική» σκοπιά και η αντιπροσωπευτικότητα τους αξιολογήθηκαν για να προκύψει ένα τελικό «σκορ ποιότητας» της κάθε μελέτης. Παρόλο που τα δεδομένα από τη βάση του EUROPOEM δεν ελέγχθηκαν στο πλαίσιο του BROWSE η παραπάνω αξιολόγηση κατέστη δυνατή βάσει των διαθέσιμων πληροφοριών στις περιλήψεις των μελετών και τις πληροφορίες που παρείχαν οι ίδιοι οι επιστήμονες που είχαν εμπλακεί στην πρόγραμμα EUROPOEM. Το εν λόγω σκορ καταγράφηκε με τεκμηρίωση για κάθε μελέτη στη βάση του BROWSE μαζί με συνοδευτικές παρατηρήσεις για την ποιότητα του αναλυτικού μέρους, την αντιπροσωπευτικότητα της μελέτης κ.α. Οι παραπάνω πληροφορίες λήφθηκαν υπόψη για την τελική επιλογή των μελετών από τη βάση του BROWSE που θα συμπεριλαμβάνονταν στο μοντέλο και συζητήθηκαν στις επιστημονικές ομάδες του έργου.

Σε ότι αφορά το επίπεδο που εκφράζει πόσο «συντηρητικό» είναι το μοντέλο ισχύει ότι οι παραγόμενες από το μοντέλο τιμές εκτίμησης της έκθεσης βρίσκονται σε όλο το εύρος των διαθέσιμων δεδομένων έκθεσης. Σε γενικές γραμμές το μοντέλο παράγει δεδομένα έκθεσης που εκτείνονται σε όλο το φάσμα των διαθέσιμων δεδομένων έκθεσης. Ωστόσο όταν απεικονίζονται τα διαστήματα εμπιστοσύνης για το κάθε εξαγόμενο του μοντέλου είναι σαφές ότι τα εξαγόμενα αυτά δεν αποτυπώνουν πάντα όλη την διακύμανση των δεδομένων έκθεσης (τα οποία έχουν υψηλή διακύμανση). Αν θεωρηθούν τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές ως αποδεκτά, τα εξαγόμενα αποτελέσματα του μοντέλου μπορεί να υπερεκτιμούν ή να υποεκτιμούν την έκθεση. Πάντως είναι ενδεικτικό από τα αποτελέσματα των δοκιμών ότι τα τεκμαρτά δεδομένα επικρατούν των μη αποδεκτών (outliers) στις συγκρίσεις.

Όπως επισημαίνεται από τους δημιουργούς του μοντέλου στην Τεχνική Έκθεσή του οι εκτιμήσεις του δεν αντιπροσωπεύουν πάντα το απαιτούμενο επίπεδο «συντηρητικότητας» που θα ήταν αναμενόμενο για την εκτίμηση επικινδυνότητας ως προς την αξιολόγηση των φ.π. Υποστηρίζεται όμως ότι αυτό δεν αποτελεί μειονέκτημα του μοντέλου ως προς την εφαρμοσιμότητα και την καταλληλότητά του για τις τρέχουσες αγροτικές πρακτικές και συνθήκες [BROWSE Technical Report WP1.4, 2014]. Αντιθέτως δικαιολογείται δεδομένης της παλαιότητας ενός σημαντικού μέρους των στοιχείων (δεδομένων έκθεσης) που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό (δηλ. έχουν ενσωματωθεί σε σημαντικό ποσοστό στη βάση του μοντέλου υψηλότερα επίπεδα έκθεσης σε σχέση με τα αντιπροσωπευτικά από τις αντίστοιχες σημερινές πρακτικές).

### 6.5.8.2. Το προγνωστικό μοντέλο της EFSA

Πρόσφατα αναπτύχθηκε ένα νέο προγνωστικό μοντέλο για την εκτίμηση της έκθεσης του χρήστη. Το μοντέλο αυτό επισκοπήθηκε και συμπεριελήφθη από την Ευρωπαϊκή Αρχή Ασφάλειας Τροφίμων (EFSA) στο αντίστοιχο έγγραφο-οδηγία (EFSA Guidance Document) [EFSA, 2014] της για την εκτίμηση της έκθεσης των ψεκαστών και την αξιολόγηση της επικινδυνότητας για τα φ.π. Ως συνημμένο στην εν λόγω Οδηγία δίνεται από την EFSA το προγνωστικό μοντέλο υπολογισμού της έκθεσης με την ονομασία “EFSA calculator”.

Το μοντέλο EFSA calculator έχοντας ως στόχο τη βελτίωση της τρέχουσας κατάστασης σε ότι αφορά την εκτίμηση επικινδυνότητας για την έκθεση του χρήστη στην Ε.Ε και την διαδικασία αξιολόγησης της επικινδυνότητας βασίστηκε σε δεδομένα έκθεσης νεότερων χρονικά μελετών, που αντιπροσωπεύουν καλύτερα τις τρέχουσες τεχνικές εφαρμογής και πρακτικές στα Κράτη Μέλη της Ε.Ε. σε σχέση με τα παλιά μοντέλα. Για την ανάπτυξη του μοντέλου χρησιμοποιήθηκαν μελέτες έκθεσης του χρήστη που διεξήχθησαν από το 1994-2009 και οποίες αξιολογήθηκαν με κριτήρια που αφορούν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους όπως π.χ. την συμμόρφωση με την Ορθή Εργαστηριακή Πρακτική (GLP) και τις οδηγίες του OECD. Συνολικά 34 μελέτες επιλέχθηκαν ως κατάλληλες βάσει των ανωτέρω κριτηρίων. Όλες οι μελέτες διεξήχθησαν από τη βιομηχανία φ.π. στο πλαίσιο των απαιτούμενων επιστημονικών στοιχείων που χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία αξιολόγησης των φ.π. Ολόκληρη η αναφορά του έργου της ανάπτυξης του νέου μοντέλου, συμπεριλαμβανομένων και των δεδομένων των μελετών στις οποίες βασίστηκε και των δεδομένων επικύρωσης είναι δημοσιευμένη [Groβkopf et al., 2013]. Επίσης στο EFSA calculator αξιοποιήθηκαν και κάποια δεδομένα από τη βάση του μοντέλου PHED για τα σενάρια που σχετίζονται με τα κοκκώδη σκευάσματα.

Τα δεδομένα έκθεσης μαζί με τις όποιες συμπληρωματικές πληροφορίες περιέχονταν σε αυτές τις μελέτες χρησιμοποιήθηκαν για τη στατιστική ανάλυση των παραγόντων έκθεσης και τελικά την κατασκευή του μοντέλου. Οι στατιστικές αναλύσεις κατέληξαν στη δημιουργία έξι επικυρωμένων τρόπων εφαρμογής που αντιστοιχούν σε τυπικά σενάρια για ανοιχτές (υπαίθριες) καλλιέργειες. Τα σενάρια αυτά συμπεριλαμβάνουν ανάμιξη/φόρτωση και ψεκασμό. Προς το παρόν στη βάση του μοντέλου EFSA calculator δεν υπάρχουν δεδομένα που να επιβεβαιώνουν ότι οι διαθέσιμες τιμές για την ανάμιξη/φόρτωση μπορούν να βρουν εφαρμογή και σε εφαρμογές θερμοκηπίου. Ωστόσο οι δραστηριότητες κατά την ανάμιξη/φόρτωση είτε πρόκειται για εφαρμογή σε υπαίθρια καλλιέργεια είτε σε θερμοκήπιο θεωρούνται στο μοντέλο ως συγκρίσιμες.

Ως σημαντικότερος παράγοντας που συνεισφέρει στην έκθεση των ψεκαστών θεωρείται από το μοντέλο η ποσότητα της δραστικής ουσίας που χρησιμοποιείται ημερησίως (ανά μονάδα έκτασης). Άλλες παράμετροι όπως ο τύπος του σκευάσματος, το μέγεθος της σταγόνας κ.α. επιλέχθηκαν ως παράγοντες για τους διάφορους τρόπους εφαρμογής που εξετάζονται. Για την εκτίμηση της έκθεσης του χρήστη αποφασίστηκε να χρησιμοποιείται το 75<sup>ο</sup> εκατοστημόριο. Παράλληλα αναπτύχθηκε και η εκδοχή του μοντέλου με εκτίμηση αποτελεσμάτων στο 95<sup>ο</sup> εκατοστημόριο για μελλοντική χρήση. Το μοντέλο περιλαμβάνει τεχνικές εφαρμογής και σενάρια για υπαίθριες εφαρμογές σε χαμηλές και υψηλές καλλιέργειες, με ψεκαστικά είτε αναρτώμενα/συρόμενα από όχημα (vehicle-

mounted/trailed) ή αυτοκινούμενα (self-propelled) καθώς και χειροκίνητο ψεκασμό με ψεκαστικό πιστόλι ή επινώτιο ψεκαστήρα.

Τα σενάρια έκθεσης που περιλαμβάνονται στο μοντέλο της EFSA παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 6.5.8.2.1 [EFSA, 2014]:

**Πίνακας 6.5.8.2.1.** Σενάρια έκθεσης που περιλαμβάνονται στο μοντέλο της EFSA

Σενάρια έκθεσης		Επισημάνσεις	
1	<p><i>Ανάμιξη/φόρτωση</i></p> <p><i>σε δεξαμενή ψεκαστικού υγρού</i></p>	χέρια	<p>Η έκθεση εξαρτάται από την συνολική ποσότητα της δ.ο. που αναμιγνύεται και από το είδος του σκευάσματος.</p> <p>Τύποι σκευασμάτων που περιλαμβάνονται:  <i>WP</i> (συνδέονται με υψηλότερη έκθεση)  <i>WG</i> (συνδέονται με χαμηλότερη έκθεση)</p> <p><i>Υγρά</i> (συνδέονται με ενδιάμεση έκθεση, δεν υπήρχε διαφοροποίηση μεταξύ σκευασμάτων σε οργανικό ή υδατικό διαλύτη στο μοντέλο οπότε συνδυάστηκαν τα δεδομένα για τα διάφορα υγρά σκευάσματα)</p>
		χέρια με γάντια	
		σώμα	
		σώμα με ΜΑΠ	
		κεφάλι	
		αναπνοή	
2	<p><i>Ανάμιξη/φόρτωση</i></p> <p><i>σε επινώτιο ψεκαστήρα</i></p>	χέρια	<p>Υπάρχει μικρός αριθμός δεδομένων στη βάση του μοντέλου για το συγκεκριμένο τρόπο ανάμιξης/φόρτωσης, οπότε δεν γίνεται μοντελοποίηση των παραγόντων της έκθεσης.</p> <p>Η εκτίμηση βασίζεται στον υπολογισμό του 75ο εκατοστημορίου των υπαρχόντων (απόλυτων τιμών) τιμών έκθεσης. Αυτό έχει εγκυρότητα για την χρήση μέχρι και 1,5 Kg δ.ο. Από εκεί και πάνω γίνεται εκτίμηση με γραμμικό υπολογισμό που όμως είναι αποδεκτή αφού εμπίπτει στην κατηγορία “worst case” δεδομένου ότι οι εξαγόμενες τιμές που δίνει το μοντέλο θεωρούνται αρκετά υψηλότερες από τις αναμενόμενες στην πράξη.</p>
		χέρια με γάντια	
		σώμα	
		σώμα με ΜΑΠ	
		κεφάλι	
αναπνοή			
3	<p><i>Ψεκασμός προς τα κάτω</i></p> <p><i>με μηχανοκίνητο ψεκαστικό εξοπλισμό</i></p>	χέρια	<p>Η έκθεση εξαρτάται κατά κύριο λόγο από την συνολική ποσότητα της δ.ο. που χειρίζεται ο ψεκαστής.</p> <p>Άλλοι παράγοντες που την επηρεάζουν είναι ο μέγεθος της σταγόνας (χρήση ακροφυσίων χαμηλής διασποράς), η ύπαρξη καμπίνας στο ψεκαστικό όχημα).</p>
		χέρια με γάντια	
		σώμα	
		σώμα με ΜΑΠ	
		κεφάλι	
		αναπνοή	

Σενάρια έκθεσης		Επισημάνσεις	
4	Ψεκασμός προς τα πάνω  με μηχανοκίνητο ψεκαστικό εξοπλισμό	χέρια	<p>Η έκθεση εξαρτάται κατά κύριο λόγο από την συνολική ποσότητα της δ.ο. που χειρίζεται ο ψεκαστής.</p> <p>Το μέγεθος της σταγόνας δεν επηρεάζει την πρόγνωση του μοντέλου λόγω έλλειψης διαθέσιμων δεδομένων για αυτόν τον παράγοντα στον συγκεκριμένο τρόπο εφαρμογής.</p>
		χέρια με γάντια	
		σώμα	
		σώμα με ΜΑΠ	
		κεφάλι	
		αναπνοή	
5	Ψεκασμός προς τα κάτω  με χειροκίνητο ψεκασμό	χέρια	<p>Υπάρχει μικρός αριθμός δεδομένων στη βάση του μοντέλου για το συγκεκριμένο τρόπο εφαρμογής, οπότε δεν γίνεται μοντελοποίηση των παραγόντων της έκθεσης.</p> <p>Η εκτίμηση βασίζεται στον υπολογισμό του 75<sup>ο</sup> εκατοστημορίου των υπαρχόντων (απόλυτων τιμών) τιμών έκθεσης. Αυτό έχει εγκυρότητα για την χρήση μέχρι και 1,5 Kg δ.ο. Από εκεί και πάνω γίνεται εκτίμηση με γραμμικό υπολογισμό που όμως είναι αποδεκτή αφού εμπίπτει στην κατηγορία “worst case” δεδομένου ότι οι εξαγόμενες τιμές που δίνει το μοντέλο θεωρούνται αρκετά υψηλότερες από τις αναμενόμενες στην πράξη.</p>
		χέρια με γάντια	
		σώμα	
		σώμα με ΜΑΠ	
		κεφάλι	
		αναπνοή	
6	Ψεκασμός προς τα πάνω  με χειροκίνητο ψεκασμό	χέρια	<p>Η έκθεση για αυτόν τον τρόπο εφαρμογής έχει υψηλό βαθμό συσχέτισης με την ποσότητα της δ.ο. που εφαρμόζεται.</p> <p>Σε κάποια σενάρια που υπάρχει εκτεταμένη επαφή του ψεκαστή με το πυκνό φύλλωμα της καλλιέργειας η έκθεση που προκύπτει από το μοντέλο είναι υψηλότερη (βάσει αποτελεσμάτων αντίστοιχων μελετών της βάσης του μοντέλου που λαμβάνονται υπόψη και που αφορούν χειρωνακτικές εφαρμογές σε πυκνοφυτευμένους οπωρώνες)</p>
		χέρια με γάντια	
		σώμα	
		σώμα με ΜΑΠ	
		κεφάλι	
		αναπνοή	

Οι τιμές έκθεσης που δίνει από τους υπολογισμούς του το μοντέλο εξαρτώνται από την ποσότητα της δραστικής ουσίας που χειρίζεται ο ψεκαστής (kg δ.ο. ανά ημέρα εργασίας). Ειδικότερα το αποτέλεσμα που δίνει το μοντέλο προκύπτει από το γινόμενο των παρακάτω όρων:

- 1) της έκθεσης του ψεκαστή σε mg (ή μg) / kg εφαρμοσθείσας δραστικής ουσίας (που προκύπτει από πίνακες με αλγοριθμικό τρόπο για κάθε ένα από τους εξεταζόμενους τρόπους εφαρμογής)
- 2) της έκτασης εφαρμογής σε εκτάρια/ημέρα (ha/day). Αυτή δίνεται από πίνακα που λαμβάνει υπόψη το μοντέλο. Είναι 4 ha/day για χειροκίνητο εξοπλισμό εφαρμογής

(hand held lances) με σύνδεση με λάστιχα σε δεξαμενή ψεκασμού και 1 ha/day για επινώτιο ψεκαστήρα. Για μηχανοκίνητο εξοπλισμό εφαρμογής είναι 50 ή 10 ha/day αναλόγως της καλλιέργειας.

3) Της εφαρμοσθείσας ποσότητας δραστικής ουσίας σε Kg/ha

Ο υπολογισμός της συνολικής έκθεσης του χρήστη ξεκινάει με την παραδοχή ότι ο ψεκαστής φοράει τουλάχιστον μια ενδυμασία εργασίας που καλύπτει εξ ολοκλήρου το σώμα, τα άνω άκρα και τα πόδια. Σύμφωνα με τα δεδομένα των μελετών του μοντέλου μια τέτοια ενδυμασία μειώνει την έκθεση του σώματος (δηλ. την πραγματική έκθεση) κατά 85-98% ανάλογα με το εξεταζόμενο σενάριο. Η έκθεση αυτή μπορεί να μειωθεί περαιτέρω με χρήση μέσων ατομικής προστασίας.

Στα αδύνατα σημεία του μοντέλου συγκαταλέγεται το ότι σε κάποια σενάρια έκθεσης έχουν χρησιμοποιηθεί πολύ λίγα δεδομένα όπως π.χ. για την ανάμιξη φόρτωση και για την εφαρμογή με χειροκίνητο εξοπλισμό όπου έχουν βασιστεί σε 3 μόνο μελέτες. Επίσης ως προς τη στατιστική επεξεργασία του μοντέλου υπάρχουν αδυναμίες σε κάποια σενάρια λόγω έλλειψης επαρκών δεδομένων όπως π.χ. για τα σκευάσματα βρέξιμης σκόνης (WP). Επίσης λείπουν εντελώς δεδομένα για εφαρμογές σε υψηλές καλλιέργειες με επινώτιους ψεκαστήρες και για χαμηλές καλλιέργειες με χειροκίνητο ψεκασμό με αυλό χειρός (hand held lances) συνδεδεμένο με λάστιχα σε δεξαμενή ψεκαστικού υγρού. Για το λόγο αυτό γίνεται παραδοχή στο μοντέλο ότι η έκθεση είναι παρόμοια στις χειροκίνητες εφαρμογές ανεξάρτητα από τον ακριβή τύπο εξοπλισμού που χρησιμοποιείται σε αυτές.

Το μοντέλο είναι δημόσια διαθέσιμο για μεταφόρτωση στον ιστότοπο της EFSA στον εξής σύνδεσμο: <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/3874.htm>

## **6.6. Συμπληρωματικές θεωρήσεις και συγκριτική σύνοψη των υπάρχοντων μοντέλων έκθεσης του χρήστη**

Στα διάφορα μοντέλα γίνονται ένα πλήθος από παραδοχές, οι οποίες συχνά διαφέρουν αρκετά από μοντέλο σε μοντέλο, όπως η χρήση ενδυμασίας -τόσο η προσωπική ενδυμασία του ψεκαστή όσο και η ενδυμασία εργασίας που αφορά στα μέσα ατομικής προστασίας- καθώς και η περατότητα των μέσων αυτών. Επίσης έχοντας προσδιορίσει την δυνητική έκθεση του ψεκαστή γίνεται μια σειρά παραδοχών όσον αφορά τους παράγοντες μεταφοράς (transfer factors) του φ.π. από το εξωτερικό των μέσων ατομικής προστασίας του ψεκαστή στο δέρμα του και τον βαθμό της επακόλουθης διαδερμικής απορρόφησης της δραστικής ουσίας που υπολογίζεται ότι φτάνει στο δέρμα του ψεκαστή. Οι αντιπροσωπευτικές τιμές και στατιστικές παράμετροι που χρησιμοποιούνται στα διάφορα μοντέλα επίσης ποικίλλουν. Έτσι για παράδειγμα ο γεωμετρικός μέσος χρησιμοποιείται στο Γερμανικό μοντέλο, το 75ο εκατοστημόριο στο βρετανικό μοντέλο, και το 90ο εκατοστημόριο στο ολλανδικό μοντέλο.

Στη χρήση μοντέλων ή στην αξιολόγηση αποτελεσμάτων από μελέτες έκθεσης του ψεκαστή οι τρόποι εργασίας που είναι εγκεκριμένοι για το φ.π. που θα χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη. Συχνά πρέπει να γίνονται παρεκβολές (extrapolations) χρησιμοποιώντας τα πλέον κατάλληλα ή παρεμφερή σενάρια εφαρμογής είτε ως προς την καλλιέργεια είτε ως προς την εφαρμοζόμενη τεχνική. Για τις μηχανικές εφαρμογές όπως

είναι τα «tractor mounted» ή τα «trailed boom» ψεκαστικά ο ψεκαστής είναι αναμενόμενο να δουλεύει περισσότερες ώρες από ότι σε μια χειρονακτική εφαρμογή. Ο πίνακας 6.6.1. δείχνει τις προκαθορισμένες τιμές για τα τρία μοντέλα.

**Πίνακας 6.6.1.** Καθορισμένες παραδοχές ως προς τις τιμές των ρυθμών εργασίας ανά ημέρα (σε εκτάσεις που ψεκάζονται) για έναν εργαζόμενο στην γεωργία, τις οποίες χρησιμοποιούν τα υπολογιστικά προγνωστικά μοντέλα έκθεσης του χρήστη [Kangas & Sihvonen, 1996]

Μέθοδος εφαρμογής	Έκταση ψεκασμού ανά ημέρα εργασίας (ha/day)*		
	Βρετανικό	Γερμανικό	Ολλανδικό
Τρακτέρ, εφαρμογή προς τα κάτω	50	20	10
Τρακτέρ, εφαρμογή προς τα πάνω	30	8	6
Χειρονακτικός εξοπλισμός (συνήθως επινώτιος ψεκ/ρας)	1 (ή 400L ψεκ. δ/μα)	1	1

\*1ha = 10000 m<sup>2</sup>

Δεδομένων των ανωτέρω και καθώς υπάρχει πιθανότητα να υπάρχει μεγαλύτερη τάση ένα σκεύασμα να εγκριθεί σε πάνω από μία χώρες υπεισέρχεται άλλος ένας παράγοντας αβεβαιότητας στην εκτίμηση της επικινδυνότητας. Έτσι για παράδειγμα στις μελέτες που δημοσιεύτηκαν από τους Glass et al. [Glass et al. 2002], οι τρόποι εργασίας στη νότιο Ισπανία, όπου διεξήχθησαν οι μελέτες, ήταν πολύ διαφορετικοί από ότι στην Ελλάδα ή στην Ισπανία σε ότι αφορά τη διάρκεια μιας εργατοημέρας, τον εξοπλισμό που χρησιμοποιήθηκε και την προστατευτική ενδυμασία των ψεκαστών.

Τέλος η διακύμανση στα δεδομένα της βάσης στην οποία στηρίζεται το μοντέλο είναι ένας παράγοντας που δεν θα πρέπει να παραβλέπεται (παρόλο που ουσιαστικά αυτή η παράμετρος δεν είναι κάτι όπου στην πράξη μπορεί να υπαισέλθει ή να βελτιστοποιήσει ο αξιολογητής). Έτσι είναι σαφές ότι υπάρχει ένας αριθμός παραγόντων που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όταν χρησιμοποιούνται τα μοντέλα έκθεσης του χρήστη. Μια συγκεντρωτική καταγραφή των μοντέλων που προαναφέρθηκαν αναφορικά με τα σενάρια χρήσης που περιλαμβάνουν δίνεται στον Πίνακα 6.6.2. Επισημαίνεται ωστόσο ότι για τους σκοπούς της αξιολόγησης εντός της Ε.Ε. οι περισσότεροι αξιολογητές χρησιμοποιούν το Βρετανικό ή το Γερμανικό μοντέλο. Τέλος, μια συνολική επισκόπηση των προγνωστικών μοντέλων εκτίμησης της έκθεσης του χρήστη παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.6.3.



**Πίνακας 6.6.2.** Σενάρια χρήσης που περιλαμβάνονται στα μοντέλα έκθεσης του χρήστη

<b>Μοντέλο</b>	<b>Σενάρια χρήσης που περιλαμβάνει το μοντέλο</b>
Βρετανικό Μοντέλο (UK POEM)	Ανάμιξη / φόρτωση: - Υγρά & στερεά
	Ψεκασμός: - Ψεκαστικό προσαρτημένο σε όχημα (προς τα κάτω, προς τα πάνω) - Χειρονακτικός στο ύπαιθρο (προς τα κάτω, προς τα πάνω)
Γερμανικό Μοντέλο (BBA model)	Ανάμιξη / φόρτωση: - Υγρά & στερεά
	Ψεκασμός: - Ψεκαστικό προσαρτημένο σε τρακτέρ (ψηλή καλ/γεια, καλ/γεια αγρού) - Χειρονακτικός (ψηλή καλλιέργεια)
EUROPOEM	Ανάμιξη / φόρτωση: - Υγρά & στερεά
	Ψεκασμός: - Ψεκαστικό προσαρτημένο σε όχημα (προς τα κάτω, προς τα πάνω) - Χειρονακτικά στο ύπαιθρο (προς τα κάτω, προς τα πάνω)
Ολλανδικό Μοντέλο	Ανάμιξη / φόρτωση: - Υγρά & στερεά
	Ψεκασμός: - Ψεκαστικό προσαρτημένο σε τρακτέρ (προς τα πάνω, προς τα κάτω) - Χειρονακτικός (πάνω- & κάτω, σε κλειστό χώρο)
Ολλανδικό Μοντέλο Θερμοκηπίου	Ψεκασμός συμπεριλαμβανόμενης και της ανάμιξης / φόρτωσης: - Ψεκασμός (σε κλειστό χώρο) - Επίπαση (σε κλειστό χώρο)
	Ανάμιξη / φόρτωση: - Υγρά (κλειστά, ανοιχτά) και στερεά (ανοιχτά)

Μοντέλο	Σενάρια χρήσης που περιλαμβάνει το μοντέλο
	<p>Ψεκασμός:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Αεροψεκασμός</li> <li>- Αερόλυμα (aerosol can)</li> <li>- Πεπιεσμένου αέρα (Airblast)</li> <li>- Μπάρα εδάφους (Groundboom)</li> <li>- Χειρονακτικός</li> </ul> <hr/> <p>Άλλες εφαρμογές:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Εξοπλισμός βαφής</li> <li>- Κοκκώδης εφαρμογή (granular application)</li> <li>- Ένεση για τερμιτοκτονία (termiteicide injection)</li> </ul>
Seedtorex	Επεξεργασία σπόρου (ανάμιξη/φόρτωση, βαθμονόμηση, συσκευασία, καθαρισμός)
AHED	Μη καθορισμένο μέχρι στιγμής (αλλά περισσότερα σενάρια από το PHED και το EUROPOEM)
Νοτιοευρωπαϊκό Μοντέλο Θερμοκηπίου	<p>Ανάμιξη / φόρτωση:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Υγρά &amp; στερά</li> </ul> <hr/> <p>Ψεκασμός:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Ψηλές και χαμηλές καλλιέργειες (σε κλειστό χώρο)</li> </ul>

Πίνακας 6.6.3. Επισκόπηση προγνωστικών μοντέλων εκτίμησης της έκθεσης (πηγή: Έκθεση προγράμματος BROWSE)

Μοντέλο	Περίοδος Δημοσίευσης	Βάση του μοντέλου		Αναπνευστική έκθεση	Δερματική έκθεση		Επικύρωση	Κανονικοποίηση (μονάδες έκθεσης)	Προκαθορισμένα ΜΑΠ	Τοπικές διαφορές	Διαφορές στο φύλο
		Εμπειρική	Μηχανιστική		Δυνητική	Πραγματική					
Βρετανικό (UK POEM)	Αρχές '90	√	X	√	√	X	√	ml/φόρτωση (Α/Φ) ml ψ.υ./h (Ψ)	√	X	X
Γερμανικό (BBA)	Αρχές '90	√	X	√	√	X	√	mg/kg δ.ο.	√	X	X
EUROPOEM	Τέλη '90 Αρχές 2000	√	X	√	√	X	√	mg/kg δ.ο.	√ <sup>2</sup>	X	X
Ολλανδικό	Αρχές '90	√	X	√	√	X	√	(m)g σκευάσμ/h (Α/Φ) μl ή ml spray/h (Ψ)	X	X	X
Ολλανδικό θερμοκηπίου	Αρχές '90	√	X	√	√	X	√	mg /kg δ.ο.	X	X	X
RHED	Αρχές '90	√	X	√	√	√	√	mg/ kg δ.ο.	X	X	X
SeedTropex	Αρχές '90 μέσα 2000	√	X	√	√	√	√	άγνωστη	√	-	X
AHED	σε εξέλιξη	√	√ <sup>3</sup>	√	√	√	√	άγνωστη	άγνωστα	X	X
Νοτιοευρ/κό θερμοκηπίου	Μέσα 2000- σήμερα	√	X	√	√	√	√	mg/kg δ.ο.	√	√	X
DERM <sup>1</sup>	Τέλη 2000	X	√	X		√	X <sup>4</sup>	σκορ	√	X	X
Κήπου	Μέσα – τέλη 2000	√	X	√	√	√	√	μL or mg σκευασμ. (ή ψ.δ.) ανά εργασία	X	X	X

√ = Ναι X = Όχι ΜΑΠ = Μέσα Ατομικής Προστασίας Α/Φ = ανάμιξη & φόρτωση Ψ = εφαρμογή (ψεκασμός) ψ.δ. = ψεκαστικό διάλυμα

<sup>1</sup> Βάσει του εννοιολογικού (conceptual) μοντέλου (Schneider et al., 1999).

<sup>2</sup> Γενική παραδοχή 10%

<sup>3</sup> Πιθανοκρατικές εκτιμήσεις (probabilistic)

<sup>4</sup> Μη πλήρης επικύρωση

### 6.7. Υπολογισμός της AOEL και εκτίμηση επικινδυνότητας

Η παράμετρος AOEL (Acceptable Operator Exposure Level) είναι η μέγιστη ποσότητα της δραστικής ουσίας στην οποία ο χρήστης μπορεί να εκτεθεί χωρίς δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία του. Σε αυτόν τον ορισμό οι χρήστες μπορεί να είναι είτε όσοι κάνουν την ανάμιξη/φόρτωση, είτε οι ψεκαστές, είτε οι εργάτες που κάνουν επανείσοδο στην καλλιέργεια αλλά ο όρος μπορεί να επεκταθεί για να συμπεριλάβει και τους μη άμεσα εκτιθέμενους (παθητική έκθεση) δηλαδή τους παρευρισκόμενους (bystanders). Η τιμή της AOEL βασίζεται στο μέγιστο επίπεδο στο οποίο παρατηρείται μη δυσμενής επίδραση (No Adverse Effect Level, NOAEL) σε κατάλληλες δοκιμές σε πειραματόζωα. Για την μετατροπή των τιμών της NOAEL σε τιμές AOEL εφαρμόζονται παράγοντες εκτίμησης που έχουν να κάνουν με τις αβεβαιότητες στην παρεκβολή (extrapolation) των τοξικολογικών δεδομένων στον εκτιθέμενο ανθρώπινο πληθυσμό.

Οι τιμές AOEL αφορούν την εσωτερική (απορροφώμενη) δόση που είναι διαθέσιμη στη συστηματική κυκλοφορία από οποιαδήποτε οδό απορρόφησης και εκφράζεται ως εσωτερικά επίπεδα (mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα) (συστηματική AOEL). Έτσι ανάλογα με την οδό (route) της ειδικής NOAEL (από στόματος, από δέρματος ή από αναπνοής), ο βαθμός της από στόματος/δέρματος/αναπνοής απορρόφησης λαμβάνεται υπόψη για την εκτίμηση της συστηματικής AOEL.

Μετά τον καθορισμό της συστηματικής AOEL γίνεται σύγκριση των αποδεκτών επιπέδων έκθεσης με τα επίπεδα έκθεσης κατά τη χρήση του φ.π. Η συστηματική έκθεση είναι το άθροισμα της έκθεσης από το δέρμα, διορθωμένη ως προς το βαθμό διαδερμικής απορρόφησης, και της έκθεσης από την αναπνοή θεωρώντας 100% απορρόφηση της εισπνεόμενης ποσότητας. Το υπό εξέταση φ.π. θεωρείται ασφαλές για τον χρήστη ως προς το συγκεκριμένο σενάριο εφαρμογής όταν η συστηματική δόση της έκθεσης είναι χαμηλότερη από τη συστηματική AOEL.

### 6.8. Αποτελεσματικότητα της προστατευτικής ενδυμασίας

Ο παράγοντας προστασίας που προσφέρουν οι διάφοροι τύποι ΜΑΠ τείνει να συσχετίζεται με την απόδοση της ενδυμασίας σε συγκεκριμένες εργαστηριακές δοκιμές όπως είναι τα EN 463 και EN 468. Αυτές οι δύο δοκιμές είναι για ολόκληρη την προστατευτική ενδυμασία για προστασία από χημικά και αυτές που περνούν την δοκιμή παίρνουν τη σήμανση CE ως τύπος 3 (EN 463) ή ως τύπος 4 (EN 468). Η ενδυμασία τύπου 4 προσφέρει μεγαλύτερο βαθμό προστασίας από την τύπου 3. Τελευταία έχουν γίνει διαθέσιμες και οι τύπου 6 ενδυμασίες (prEN 13034) οι οποίες προσφέρουν περιορισμένη προστασία έναντι της περατότητας από υγρά. Ωστόσο σε πολλές περιπτώσεις όπως στους οπωρώνες ή στα θερμοκήπια της νότιας Ευρώπης, οι συνθήκες εργασίας για τους χρήστες φ.π. είναι τέτοιες που σπάνια χρησιμοποιείται ειδική προστατευτική ενδυμασία για χημικά. Όπου φοριέται προστατευτική ενδυμασία συνήθως είναι φόρμες εργασίας όπως φόρμες πολυεστερικές/βαμβακερές, για τις οποίες δεν υπάρχουν μέθοδοι δοκιμής που να μετρούν την περατότητα σε υδατικά υγρά. Πειράματα αγρού και εργαστηριακά που διεξήχθησαν στο πλαίσιο του προγράμματος SMT4-CT96-2048 έχουν δείξει ότι ο τα επίπεδα υπολειμμάτων

φ.π. στη φόρμα (έκθεση σε φ.π.) είναι ένας παράγοντας κλειδί στον προσδιορισμό του βαθμού προστασίας που παρέχουν οι διάφοροι τύποι φόρμας [Moreira et al., 1999].

Ένας άλλος παράγοντας που θα πρέπει να (συν)αξιολογηθεί περαιτέρω είναι η παλαιότητα ή κατάσταση των ΜΑΠ. Οι μιας χρήσης φόρμες έχουν μια περιορισμένη διάρκεια ζωής και στην περίπτωση που χρησιμοποιηθούν περισσότερες φορές το υλικό επίστρωσης αρχίζει είτε να καταστρέφεται είτε να απομακρύνεται (λ.χ. είτε με την επαφή με την καλλιέργεια είτε απλά μέσω των κινήσεων που κάνει ο ψεκαστής και την επαγόμενη τριβή του υλικού). Έχει δειχθεί στη βιβλιογραφία ότι η περατότητα της φόρμας διαφοροποιείται στα σημεία τριβής (Machera et al. 2003). Αντίστοιχα οι φόρμες πολλαπλών χρήσεων, επειδή ακριβώς πλένονται, γίνονται πιο απορροφητικές και λιγότερο απωθητικές μετά από επανειλημμένα πλυσίματα καθώς απομακρύνεται και πάλι με τον τρόπο αυτό η επίστρωση-επικάλυψη του υλικού τους.

Το ποσοστό της επιμόλυνσης της φόρμας είναι ένας από τους παράγοντες που καθορίζουν το βαθμό προστασίας που παρέχει κατά την εφαρμογή φ.π. Σε ένα ιδανικό σενάριο το ποσοστό της επιμόλυνσης της φόρμας θα ήταν ένας παράγοντας για να ληφθεί υπόψη κατά την επιλογή χρήσης κατάλληλων μέσων ατομικής προστασίας για ένα συγκεκριμένο είδος εργασίας (task) με φ.π. Έτσι μη περατές φόρμες (π.χ. σήμανσης CE τύπου 3 ή τύπου 4) θα έπρεπε να χρησιμοποιούνται για τεχνικές εφαρμογής χειρονακτικού ψεκασμού. Ωστόσο στην πραγματικότητα οι κλιματικές συνθήκες στη νότια Ευρώπη καθιστούν δύσκολο από εργονομικής πλευράς η χρήση αυτών των μέσων ατομικής προστασίας (δηλ. μη περατές φόρμες). Έτσι οι τύποι φόρμας που χρησιμοποιούνται από τους ψεκαστές τείνουν να κατασκευάζονται από περατά υλικά όπως βαμβακερά ή βαμβακερά/πολυεστερικά μίγματα.

### **6.9. Διαδερμική απορρόφηση και μοντελοποίηση της έκθεσης**

Τα περισσότερα μοντέλα κάνουν την παραδοχή ότι το 10% της δραστικής ουσίας που φτάνει στο δέρμα απορροφάται και εισέρχεται στη συστηματική κυκλοφορία. Στην πράξη το ποσοστό της δραστικής ουσίας που απορροφάται από το σώμα επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Αυτοί ποικίλουν από παράγοντες όπως οι φυσικοχημικές ιδιότητες της δραστικής ουσίας (συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού και μοριακό βάρος), η συγκέντρωση της δραστικής ουσίας στο δέρμα και στην περιοχή του δέρματος που είναι εκτεθειμένο, μέχρι και τη σχετική υγρασία και τη θερμοκρασία του αέρα. Για να βελτιωθεί η ακρίβεια των προβλέψεων του μοντέλου απαιτούνται ειδικά δεδομένα για τη διαδερμική απορρόφηση για περιβαλλοντικές συνθήκες παρόμοιες με αυτές στις οποίες χρησιμοποιείται το προϊόν.

Το είδος του σκευάσματος επηρεάζει το βαθμό διαδερμικής απορρόφησης όπως για παράδειγμα με την παρουσία λιποφιλικών οργανικών διαλυτών όπως το ξυλένιο σε υγρά γαλακτωποιήσιμα σκευάσματα.

## 6.10. Παράγοντες που επηρεάζουν την έκθεση του χρήστη

Όπως προκύπτει τόσο από τις βιβλιογραφικές αναφορές όσο και από την εμπειρία από τις μελέτες πεδίου που έχουν διεξαχθεί από το Εργαστήριο Τοξικολογικού Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων του ΜΦΙ, η έκθεση του χρήστη επηρεάζεται από πλήθος παραγόντων που σχετίζονται τόσο με τον ίδιο τον άνθρωπο ως ψεκαστή (κατάρτιση, χρήση μέσων ατομικής προστασίας, τεχνική ψεκαστή και ιδιοσυγγρασιακά χαρακτηριστικά κ.α.) όσο και με παραμέτρους που εντάσσονται στο γενικότερο πλαίσιο του σεναρίου εφαρμογής (επιλογή φ.π. και ιδιότητές του, είδος σκευάσματος, εξοπλισμός εφαρμογής, καλλιέργεια, χρονική διάρκεια, λοιπές παράμετροι ψεκασμού κ.α.). Οι παράγοντες αυτοί αν και αναφερόμενοι στην βιβλιογραφία αποτελούν πάντα ενδιαφέρον αντικείμενο ερευνητικής δραστηριότητας και δεν είναι κατά κανόνα εύκολο να συσχετιστούν μαθηματικά ως προς την επίδρασή που έχουν στην έκθεση του ψεκαστή. Σε πολλές περιπτώσεις η αξιολόγηση της επίδρασης αυτής γίνεται ποιοτικά με βάση την εμπειρογνωμοσύνη των ειδικών επιστημόνων (expert judgement).

### 6.10.1. Παράγοντες που επηρεάζουν την από δέρματος έκθεση

Στη βιβλιογραφία έχει γίνει μελέτη [Vermeulen et al. 2002] για τον προσδιορισμό των μεθόδων εκτίμησης της δερματικής έκθεσης που έχουν εφαρμοστεί στην επιδημιολογική έρευνα. Χρησιμοποιώντας ως βάση τις μελέτες που ανασκοπήθηκαν και τους αναγνωρισμένους παράγοντες που επηρεάζουν την δερματική έκθεση και την από δέρματος πρόσληψη (uptake) περιγράφονται παράγοντες που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και να στηρίζουν μεθοδολογίες που θα μπορούσαν να εφαρμοστούν για την εν λόγω εκτίμηση της έκθεσης. Οι παράγοντες χωρίστηκαν σε κύριες κατηγορίες στις οποίες θεωρήθηκε ότι θα πρέπει να δίνεται μεγάλη σημασία ήτοι 1) στην ένταση και την διάρκεια της έκθεσης 2) στο εμβαδό της επιφάνειας που εκτίθεται 3) στην διακύμανση της έκθεσης (ατομική, χωρική και χρονική) και 4) στις παραμέτρους που συνδέονται με την πρόσληψη του χημικού παράγοντα. Υπό αυτή την έννοια και παρόλο που η συγκεκριμένη εργασία εστιάζει κυρίως στην ιστορική εκτίμηση της δερματικής έκθεσης σε σχέση με συστηματικές επιδράσεις πολλές από τις θεωρήσεις που περιλαμβάνονται άπτονται του σχεδιασμού σχετικών μελετών και της ερμηνείας των αποτελεσμάτων.

Στην εργασία του Marquart [Marquart et al, 2003] έγινε ανάλυση των παραγόντων που επηρεάζουν την δυναμική από δέρματος έκθεση. Η ανάλυση βασίστηκε στα διαθέσιμα μοντέλα και μελέτες καθώς και στην εμπειρογνωμοσύνη των συγγραφέων της εν λόγω εργασίας. Το αποτέλεσμα αυτής της προσπάθειας ήταν η ταυτοποίηση μιας σειράς από καθοριστικούς παράγοντες από που υπεισέρχονται στην από δέρματος έκθεση και μπορούν να ληφθούν υπόψη σε ένα υπολογιστικό μοντέλο έκθεσης από τη σκοπιά της εκτίμησης επικινδυνότητας για την αξιολόγηση των φ.π. Η παραπάνω εργασία έγινε ως μέρος του προγράμματος RISKOFDERM. Μόνο μερικοί από τους εν λόγω παράγοντες μελετήθηκαν σε βάθος. Μερικές μελέτες περιλάμβαναν ομάδες παραγόντων που εντάσσονταν σε παραμέτρους στις οποίες δεν είχε αποδοθεί ένας σαφής αναλυτικός ορισμός όπως το «είδος εργασίας» (task) ή ο «καθαρισμός και συντήρηση ενδυμασίας». Άλλες μελέτες

περιλάμβαναν παραμέτρους που αλλησχετίζονται σε μεγάλο βαθμό όπως «ποσότητα χειριζόμενου προϊόντος», «διάρκεια εργασίας» και «ψεκασθείσα έκταση» και για τις οποίες ήταν πολύ δύσκολο να γίνει διαχωρισμός τέτοιος που να επιτρέπει τη μελέτη τους ξεχωριστά ως προς την ασκούμενη επίδραση. Ωστόσο βάσει των διαθέσιμων δεδομένων κατέστη δυνατό να προσδιοριστεί ένας μεγάλος αριθμός παραγόντων που είτε αποδεδειγμένα είτε κατ' εύλογο τρόπο επηρεάζουν την από δέρματος έκθεση σε μία ή περισσότερες καταστάσεις έκθεσης. Αυτή η πληροφορία συνδυάστηκε με την κρίση των ειδικών για το επιστημονικά «εύλογο» της επίδρασης κυρίως ως προς τις παραμέτρους εκείνες που δεν είχαν μελετηθεί εκτενώς και για την ενδεχόμενη δυνατότητα να συλλεχθούν για αυτές περαιτέρω σχετικές πληροφορίες κατά την διαδικασία εκτίμησης επικινδυνότητας. Οι παράγοντες κατατάχθηκαν σε κύριες κατηγορίες ήτοι «χαρακτηριστικά της ουσίας και του προϊόντος», «είδος εργασίας», «ακολουθούμενη διαδικασία, τεχνική & εξοπλισμός», «μέτρα ελέγχου έκθεσης», «χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τον άνθρωπο» και «εμβαδό και κατάσταση». Περαιτέρω (υπο)κατηγοριοποίηση σχετική με τις διεργασίες και τρόπους της δερματικής έκθεσης έγινε θέτοντας ως υποκατηγορίες την «άμεση επαφή», την «επαφή με επιφάνεια» και την «εναπόθεση» όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.10.1.1.

**Πίνακας 6.10.1.1:** Παράμετροι που υπεισέρχονται στην δερματική έκθεση [Marquart et al., 2003]

Κατηγορία/υποκατηγορία	Παράμετροι που υπεισέρχονται
Χαρακτηριστικά της ουσίας & του προϊόντος	Φυσική κατάσταση: <i>Στερεό, υγρό</i>
	Χαρακτηριστικά υγρού: <i>Ιξώδες &amp; άλλες σχετιζόμενες ιδιότητες</i>
	Σωματιδιακά χαρακτηριστικά: <i>Κατανομή μεγεθών σωματιδίων, τάση ατμών</i>
Άμεση Επαφή	Είδος εργασίας (task)
	Ενταση της επαφής: <i>Συχνότητα → αριθμός συμβάντων επαφής (με μολυσμένες ή καθαρές επιφάνειες)</i>
Διαδικασία / Τεχνική / Εξοπλισμός	Συγκεκριμένη διαδικασία (που ακολουθείται) /εξοπλισμός

Κατηγορία/υποκατηγορία	Παράμετροι που υπεισέρχονται
Μέτρα ελέγχου / περιορισμού έκθεσης	Γάντια: <i>χρήση, υλικό</i>
	Προστατευτική ενδυμασία: <i>χρήση, εμβαδό επιφάνειας που καλύπτεται, υλικό</i>
	Ακρίβεια στην εργασία: <i>Εκπαίδευση</i>
	Χαρακτηριστικά του δέρματος: <i>Υγρασία</i>
Χαρακτηριστικά της ουσίας & του προϊόντος	Φυσική κατάσταση: <i>Στερεό, υγρό</i>
	Χαρακτηριστικά υγρού: <i>Ιξώδες &amp; άλλες σχετιζόμενες ιδιότητες</i>
	Σωματιδιακά χαρακτηριστικά: <i>κατανομή μεγεθών σωματιδίων, τάση ατμών</i>
Είδος εργασίας (task)	Ένταση της επαφής: <i>Διάρκεια επαφής, ασκούμενη δύναμη</i>
	Συχνότητα: <i>Αριθμός επαφών ή αντικειμένων</i>
	Ψεκασμένη επιφάνεια ή αντικείμενα: <i>Επίπεδο επιμόλυνσης</i>
Μέτρα ελέγχου / περιορισμού έκθεσης	Γάντια: <i>χρήση, υλικό</i>
	Προστατευτική ενδυμασία: <i>χρήση, εμβαδό επιφάνειας που καλύπτεται, υλικό</i>
	Οργάνωση της εργασίας: <i>Μεσοδιάστημα μεταξύ συμβάντος και επαφής</i>
Χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τον άνθρωπο	Ακρίβεια στην εργασία: <i>Αγγιγμα επιμολυσμένων ή ψεκασμένων επιφανειών</i>
	Χαρακτηριστικά του δέρματος: <i>Υγρασία</i>
	Προσωπική φροντίδα: <i>Πλύσιμο χεριών (συχνότητα)</i>
Εμβαδό & κατάσταση	Τύπος επιφάνειας: <i>τραχύτητα</i>
Εναπόθεση	Χαρακτηριστικά της ουσίας & του προϊόντος
	Φυσική κατάσταση: <i>Στερεό, υγρό</i>
Είδος εργασίας (task)	Χαρακτηριστικά υγρού
	Συγκεκριμένο είδος εργασίας
	Ποσότητα ουσίας που χειρίζεται ο χρήστης (ή <i>σχετιζόμενες με αυτήν υποκείμενες παράμετροι, λ.χ. όγκος</i> )



<b>Κατηγορία/υποκατηγορία</b>	<b>Παράμετροι που υπεισέρχονται</b>
	<i>σκεύασματος και συγέντρωση δραστικής ουσίας)</i>
<b>Διαδικασία / Τεχνική / Εξοπλισμός</b>	Συγκεκριμένη διαδικασία (που ακολουθείται) /εξοπλισμός Διαδικασία/εξοπλισμός: <i>Πίεση, προσανατολισμός ψεκασμού</i>
<b>Μέτρα ελέγχου / περιορισμού έκθεσης</b>	Γάντια: <i>Χρήση, υλικό</i> Προστατευτική ενδυμασία: <i>Χρήση, εμβαδό επιφάνειας που καλύπτεται, υλικό</i> Χειρισμοί για διαχωρισμός-απομόνωση ψεκασμένων υλικών (αποφυγή διασταυρούμενης επιμόλυνσης) Εξαερισμός ( <i>συμπεριλαμβανομένων μονάδων τοπικού συστήματος εξαερισμού</i> )
<b>Χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τον άνθρωπο</b>	Ακρίβεια στην εργασία: <i>Εκπαίδευση</i> Προσωπικός τρόπος εργασίας: <i>Τοποθέτηση σε σχέση με την πηγή (ψεκαστικής) εκπομπής</i> Χαρακτηριστικά δέρματος: <i>Τραχύτητα, ικανότητα ηλεκτροστατικής φόρτισης</i> Προσωπική φροντίδα: <i>Πλύσιμο χεριών (συχνότητα)</i>
<b>Εμβαδό &amp; κατάσταση</b>	Καιρικές συνθήκες: <i>Θερμοκρασία, ταχύτητα ανέμου</i>

Οι ανωτέρω παράγοντες αναφέρονται βάσει της βιβλιογραφίας και των συγκλινουσών απόψεων ειδικών επιστημόνων που έχουν ασχοληθεί με το αντικείμενο αυτό. Ωστόσο πρέπει να επισημανθεί ότι για πολλούς από αυτούς τους παράγοντες δεν υπάρχουν αρκετές και σε βάθος πληροφορίες ενώ κάποιοι από αυτούς τους παράγοντες έχουν πολύ λίγο ή και καθόλου διερευνηθεί.

### **6.10.2. Παράγοντες που καθορίζουν την από αναπνοής έκθεση**

Στη βιβλιογραφία [Creely et al., 2005] αναφέρονται παράγοντες που παίζουν καθοριστικό ρόλο στην από αναπνοής έκθεση και οιο οποίοι παρατίθενται στον Πίνακα 6.10.2.1. Σημειώνεται ωστόσο οι εν λόγω παράγοντες σχετίζονται μόνο με την ένταση της πηγής εκπομπής των σωματιδίων που εισπνέονται και όχι με παράγοντες που σχετίζονται με τον

αποδέκτη της επίδρασης όπως π.χ. την αποτελεσματικότητα των μέσων ατομικής προστασίας η οποία βεβαίως αποτελεί και αυτή καθοριστικό παράγοντα.

**Πίνακας 6.10.2.1:** Παράγοντες που καθορίζουν την από αναπνοής έκθεση αναφορικά με την πηγή εκπομπής [Creely et al., 2005]

<b>Παράγοντες πηγής εκπομπής σχετιζόμενοι με την αναπνευστική έκθεση</b>	<b>Περιπτώσεις αύξησης του δυναμικού εκπομπής</b>
Φυσική κατάσταση της ουσίας (δηλ. Στερεή, υγρή, αέρια ή ατμός)	Αέρια και ατμοί
Πτητικότητα υγρών ουσιών	Υψηλότερη πτητικότητα
Επιφάνεια πτητικών ουσιών που είναι σε επαφή με τον αέρα	Μεγαλύτερο εμβαδό επιφάνειας
Θερμοκρασία αέρα και ρυθμός ροής πάνω από υγρές επιφάνειες	Υψηλότερη θερμοκρασία ή ροή αέρα
Ανατάραξη υγρών ή στερεών	Περισσότερη ανατάραξη
Μέγεθος σωματιδίων στερεών ουσιών	Λεπτότερα σωματίδια
Παρουσία άλλων ουσιών σε μίγμα	Μη προβλέψιμη
Διεργασίες που σχετίζονται με το χειρισμό της ουσίας (π.χ. ψεκασμός, εκσκαφή, άλεση)	Πιο ενεργητικές διεργασίες
Τοπικός εξαερισμός πλησίον της πηγής	Λιγότερο αποδοτικός εξαερισμός
Άλλα μέτρα ελέγχου όπως καπάκια σε υγρά ή άλλοι περιοριστικοί παράγοντες	Λιγότερο αποδοτικοί περιοριστικοί παράγοντες

### **6.11. Συμπεράσματα από την ανασκόπηση των υπαρχόντων βάσεων δεδομένων έκθεσης του χρήστη**

Βάσει των στοιχείων που ελήφθησαν από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας και των μελετών που έκαναν οι επιστήμονες που συνεργάστηκαν στο πλαίσιο του προγράμματος BROWSE ([www.browseproject.eu](http://www.browseproject.eu)) εξάγονται τα εξής συμπεράσματα.

Παρόλο που οι περισσότερες πηγές δεδομένων έκθεσης είναι δημοσίως διαθέσιμες (95%) μόνο περίπου το 1/3 των πηγών αυτών έχουν πρωτογενή δεδομένα (αναλυτικά δεδομένα μετρήσεων έκθεσης, raw data) που είναι άμεσα προσβάσιμα. Από τα στοιχεία της ανασκόπησης αυτής του BROWSE προέκυψε ότι περίπου τα μισά από τα δεδομένα για δερματική έκθεση περιείχαν μετρήσεις αναπνευστικής έκθεσης ενώ μόνο ένα ποσοστό 25% των στοιχείων που ανασκοπήθηκαν αντιστοιχούσαν σε δεδομένα για βιολογική παρακολούθηση (biomonitoring).

Παρόλο που πολλά από τα παραβαλλόμενα δεδομένα έχουν συμπεριληφθεί σε πρόγραμμα της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA) [Hamey et al., 2008] υπάρχουν ακόμα πολλά δεδομένα που δεν έχουν ληφθεί υπόψη από κανένα από τα

υπάρχοντα μοντέλα ή τις εργασίες ανασκόπησης. Μια σημαντική ποσότητα δεδομένων έχει παραχθεί και δημοσιευτεί από το 2005 (119 μελέτες). Υπάρχει επίσης περίπου ισοκατανομή στην παραγωγή δεδομένων έκθεσης μεταξύ Βορείου Αμερικής και Βορειοευρωπαϊκών χωρών. Εντός της Ευρώπης ωστόσο, η ποσότητα των δεδομένων έκθεσης που έχουν προέλθει από νοτιοευρωπαϊκές χώρες είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τις χώρες της Βόρειας Ευρώπης. Η Ολλανδία παρουσιάζει την υψηλότερη συχνότητα σε διεξαγωγή μελετών έκθεσης του χρήστη σε Ευρωπαϊκό επίπεδο. Τα δεδομένα από τις ΗΠΑ αριθμούν 96 μελέτες.

Στη βάση δεδομένων του BROWSE σε ότι αφορά πολλαπλές κατηγορίες-πεδία πληροφοριών που μπορεί να περιλαμβάνει μια μελέτη βρέθηκε ότι για το σύνολο των μελετών που συγκεντρώθηκαν η πλειοψηφία των δεδομένων αφορά στην έκθεση του χρήστη (52%) ενώ σε μικρότερο ποσοστό (32%) υπάρχουν δεδομένα για την έκθεση του εργάτη. Με ίδια αναλογία κατανέμονται τα δεδομένα που αναφέρονται σε έκθεση χεριών και σώματος αντίστοιχα καθώς και πραγματικής και δυνητικής έκθεσης. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος δειγματοληψίας για την από δέρματος έκθεση είναι η αυτή του «ολοκλήρου σώματος» (31%) και των επιθεμάτων «pads/patches» (26%). Επίσης χρησιμοποιούνται συχνά οι τεχνικές απομάκρυνσης και συλλογής υπολειμμάτων φ.π. με έκλυση ή χρήση σκούπισμα με ύφασμα (washing and wiping).

Αναφορικά με το είδος της δραστηριότητας (και λαμβάνοντας υπόψη στατιστικά στην καταμέτρηση τις πολλαπλές εισαγωγές δεδομένων ανά μελέτη) η πλειοψηφία των συλλεχθέντων δεδομένων (34%) αναφέρεται στις σε τεχνικές αεροδιασποράς φ.π. π.χ. ψεκασμός, διασπορά (spreading), ομιχλώδης εκνέφωση (fogging). Όσον αφορά στον χειρισμό του σκευάσματος (ανάμιξη/φόρτωση, ζύγιση κλπ) πληροφορίες υπάρχουν στο 21% των μελετών έκθεσης χρήστη ή/και εργάτη. Σε ποσοστό 55% των περιπτώσεων έχει ακολουθηθεί η στρατηγική της παρακολούθησης μιας εργασίας ανά μέτρηση (single task per measurement). Από την συλλεχθείσα και επισκοπηθείσα βιβλιογραφία προκύπτει επίσης ότι:

- Εξετάζοντας το σύνολο των φ.π. η πλειονότητα των δεδομένων (42%) αφορά σε υγρά σκευάσματα ενώ ακολουθούν οι κατηγορίες στερεά (18%), στερεά και υγρά (6%) και μη διευκρινισμένα (34%).
- Εξετάζοντας τις μελέτες που αφορούν μόνο σε έκθεση του χρήστη η η πλειονότητα των δεδομένων (43%) αφορά σε υγρά σκευάσματα ενώ ακολουθούν οι κατηγορίες στερεά (18%), στερεά και υγρά (8%) και μη διευκρινισμένα (31%). Σημειώνεται ότι η φυσική κατάσταση του σκευάσματος (στερεό, υγρό) προ της ανάμιξης /φόρτωσης δεν πάντα η ίδια με αυτή που εφαρμόζεται τελικά (π.χ. τα στερεά διαλύονται κατά τη διαδικασία της ανάμιξης-φόρτωσης και εφαρμόζονται ως υγρά διαλύματα).
- Ο συχνότερα χρησιμοποιούμενος τύπος σκευάσματος είναι η βρέξιμη σκόνη (wetable powder).
- Δεδομένα έκθεσης έχουν παραχθεί κατά την εφαρμογή φ.π. σε μια ποικιλία καλλιεργειών. Πιο συχνές είναι οι μελέτες που αφορούν στα άνθη/καλλωπιστικά φυτά και λαχανικά (τομάτες, πιπεριές και αγγούρια) και ακολουθούν κατά σειρά συχνότητας οι οπωρώνες (μήλα, εσπεριδοειδή, πορτοκάλια, ροδάκινα, ελιές, νεκταρίνια). Ένα μεγάλο ποσοστό δεν διευκρινίζει την καλλιέργεια.

- Γενικά περίπου ίδιος αριθμός μελετών έχουν διεξαχθεί για υπαίθριες και θερμοκηπιακές καλλιέργειες. Τα ποσοστά διαθέσιμων δεδομένων έκθεσης χρήστη σε φ.π. για υπαίθριες και θερμοκηπιακές καλλιέργειες είναι 46% και 37% αντίστοιχα.

## 7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 7.1. Διάρθρωση ενότητων πειραματικού μέρους

Το πειραματικό μέρος της διατριβής αυτής διαρθρώνεται στις ίδιες 3 ενότητες που συνιστούν τον κορμό της παρούσας εργασίας όπως αναφέρθηκε παραπάνω (βλ. υποκεφάλαιο 4 «Δομή & διάθρωση ενότητων μελέτης») και οι οποίες αφορούν στον προσδιορισμό των επιπέδων της έκθεσης του χρήστη κατά την εφαρμογή φυτοπροστατευτικού προϊόντος σε συνθήκες πεδίου (αγρού ή θερμοκηπίου) με βάση τρία διαφορετικά σενάρια εφαρμογής (καλλιέργεια, μέσα εφαρμογής, είδος γεωργικού φαρμάκου κλπ) χαρακτηριστικών για τη χώρα μας.

Συγκεκριμένα οι εν λόγω τρεις πειραματικές ενότητες μελέτης είναι:

Πειραματική ενότητα I: Προσδιορισμός επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά τη δολωματική εφαρμογή εντομοκτόνων σε ελαιόδενδρα

Πειραματική ενότητα II: Προσδιορισμός επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά την εφαρμογή μηκυτοκτόνων σε αμπέλι

Πειραματική ενότητα III: Προσδιορισμός επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά την εφαρμογή μηκυτοκτόνων σε θερμοκηπιακές καλλιέργειες πιπεριάς με νέου τύπου εξοπλισμό εφαρμογής

Κάθε μια από τις παραπάνω πειραματικές ενότητες περιλαμβάνει τις ακόλουθες υποενότητες και πεδία:

#### Μελέτη πεδίου (αγρός ή θερμοκηπίου)

- α. Σχεδιασμός πειραματικής μελέτης πεδίου
- β. Πρωτόκολλο πειραματικής διαδικασίας αγρού και διεξαγωγή δειγματοληψίας
  - για τον προσδιορισμό της έκθεσης από δέρματος
  - για τον προσδιορισμό της έκθεσης των χεριών
  - για τον προσδιορισμό της έκθεσης του κεφαλιού
  - για τον προσδιορισμό της έκθεσης από αναπνοής
  - για την επικύρωση της μεθόδου πεδίου με φόρτιση δειγμάτων «μαρτύρων» (δείγματα ελέγχου ποιότητας, QC)
- γ. Χειρισμός δειγμάτων μετά την εφαρμογή, καταγραφή παρατηρήσεων, περιβαλλοντικών παραμέτρων και συνθηκών

#### Αναλυτικό μέρος (εργαστήριο)

- α. Ανάπτυξη και επικύρωση της αντίστοιχης αναλυτικής μεθόδου
- β. Ανάλυση δειγμάτων πεδίου και δειγμάτων-μαρτύρων

Στο πειραματικό μέρος –και στις 3 ενότητες- η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στο πεδίο ήταν η μέθοδος προσδιορισμού έκθεσης σε ολόκληρο το σώμα (whole body dosimetry, WBD) η οποία βασίζεται στην αντίστοιχη επίσημη μέθοδο του OECD [OECD/GD (97)148, 1997; WHO, 1982; Chester, 1993]. Οι εργαστηριακοί προσδιορισμοί για κάθε πειραματική ενότητα πραγματοποιήθηκαν με πλήρως επικυρωμένες και πιστοποιημένες αναλυτικές μεθόδους.

## 7.2. Πειραματική ενότητα Ι: Προσδιορισμός επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά τη δολωματική εφαρμογή εντομοκτόνων σε ελαιόδενδρα

### 7.2.1. Γενικά για τον δολωματικό ψεκασμό

Οι ελαιώνες στην Ελλάδα καλύπτουν περίπου 7371km<sup>2</sup> με μια ετήσια παραγωγή ελαιολάδου πάνω από 400.000 τόνους [Agalias et al., 2007, Raina, 2003]. Η κύρια ανάγκη φυτοπροστασίας στην ελιά είναι η ο έλεγχος του εντόμου (μύγα) δάκος της ελιάς *Dacus oleae*. Η δολωματική εφαρμογή των φ.π. είναι ο πλέον ασφαλής και φιλικός για το περιβάλλον τρόπος εφαρμογής τους λόγω του ότι εφαρμόζονται σε ένα μικρό μέρος (περίπου 10%) της φυλλικής επιφάνειας ενώ το υπόλοιπο μέρος του δένδρου και των καρπών παραμένει ανέκαστο. Ειδικότερα στην περίπτωση της ελιάς, ο δολωματικός ψεκασμός έχει ως τελικό αποτέλεσμα την παραγωγή ελαιολάδου και βρώσιμης ελιάς με πολύ χαμηλότερα επίπεδα υπολειμμάτων φ.π. Δεδομένου ότι ο δολωματικός ψεκασμός των φ.π. στην ελιά εφαρμόζεται μόνο στη χώρα μας μετά από πολυετείς μελέτες Ελλήνων επιστημόνων, όσον αφορά τον τρόπο και την αποτελεσματικότητά του, δεν υπάρχει αξιόπιστη βάση δεδομένων ή άλλα πειράματα που να επιτρέπουν τον υπολογισμό των επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών με το συγκεκριμένο τρόπο εφαρμογής.

Το σενάριο/τεχνική του δολωματικού ψεκασμού συνίσταται στο ότι το εντομοκτόνο εφαρμόζεται σε περίπου 5-10% (αναλόγως του μεγέθους του δένδρου) της κόμης κάθε δεύτερου ή τρίτου κατά σειρά δένδρου και σε συγκέντρωση 10 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχα προβλεπόμενη για τον «παραδοσιακό» ψεκασμό πλήρους κάλυψης. Κατά τον δολωματικό ψεκασμό επίσης ο όγκος εφαρμογής του ψεκαστικού διαλύματος είναι τουλάχιστον 20 φορές μικρότερος από ότι στις συμβατικές εφαρμογές πλήρους κάλυψης (ήτοι 300mL ψεκαστικό διάλυμα ανά δέντρο έναντι 5-7 L που χρησιμοποιούνται στους ψεκασμούς πλήρους κάλυψης) [Chueca et al., 2008].

Κατά το δολωματικό ψεκασμό ακολουθείται η μέθοδος προσέλκυσης του προς εξουδετέρωση εντόμου («attract and kill method») [Campion, 1983]. Για το σκοπό αυτό το εντομοκτόνο σκεύασμα αναμιγνύεται στο βυτίο ψεκασμού με μια ελκυστική για έντομα ουσία («ελκυστικό»).

Το σενάριο του δολωματικού ψεκασμού εντομοκτόνου σε ελαιόδενδρα είναι μοναδικό για την χώρα μας και θεωρείται ασφαλέστερο σε σχέση με τον ψεκασμό πλήρους κάλυψης τόσο για το χρήστη όσο και για το περιβάλλον δεδομένου ότι: α) η κατεύθυνση του ψεκαστικού νέφους στον δολωματικό ψεκασμό είναι καλύτερα ελεγχόμενη από τον ψεκαστή συγκριτικά με τον πλήρους κάλυψης ψεκασμό αφού ο ψεκαστής έχει την επιλογή να διαλέξει ποιο κλαδί του δέντρου θα ψεκάσει αποφεύγοντας έτσι να σταθεί αντίθετα προς την κατεύθυνση του ανέμου και να εκτεθεί στο ψεκαστικό νέφος β) υπάρχει λιγότερη ανάγκη να ψεκαστούν τα ψηλά κλαδιά στις κορυφές του δέντρου σε σχέση με την συμβατική τεχνική εφαρμογής γεγονός που ελαττώνει τη διασπορά του ψεκαστικού νέφους (spray drift) η οποία έχει βρεθεί ότι αυξάνεται με το ύψος και αποτελεί βασικό παράγοντα έκθεσης του ψεκαστή και γ) η υπολειμματικότητα ως προς τη συγκέντρωση του γεωργικού φαρμάκου τόσο στις ελιές όσο και στο παραγόμενο ελαιόλαδο έχει βρεθεί να είναι μικρότερη στον δολωματικό ψεκασμό κάτι που είναι εύλογο αφού το μεγαλύτερο μέρος του δέντρου μένει ανέκαστο.

Η τεχνική του δολωματικού ψεκασμού επιπλέον εκτός από το ότι είναι πιο οικονομική και πιο φιλοπεριβαλλοντική έχει επίσης το πλεονέκτημα ότι είναι σαφώς ευκολότερη για το χρήστη σε σχέση με τη συμβατική τεχνική ψεκασμού πλήρους κάλυψης. Για το λόγο αυτό αποτελεί μια ιδιαίτερα χρήσιμη και πρακτική εναλλακτική επιλογή/λύση σε περιπτώσεις ελαιώνων με πολύ μεγάλα σε ύψος δέντρα, πάνω από 4m, ή εκεί όπου τα ελαιόδεντρα βρίσκονται σε απότομες πλαγιές είτε σε αγρούς με μεγάλη κλίση όπου η πρόσβαση για τον ψεκαστή είναι επίπονη ή ακόμα και εξαιρετικά δύσκολη.

### 7.2.2. Σχεδιασμός πειραματικής μελέτης

Η μελέτη σχεδιάστηκε για τον προσδιορισμό της έκθεσης των ψεκαστών για το σενάριο της πειραματικής ενότητας Ι και πραγματοποιήθηκε με δολωματικές εφαρμογές εντομοκτόνου σε ελαιόδενδρα στην περιοχή της Τανάγρας Βοιωτίας. Η μελέτη έγινε με βάση τα όσα αναλυτικά περιγράφηκαν στην διάρθρωση των ενοτήτων και υποενοτήτων του πειραματικού μέρους (βλ. παραπάνω ενότητα 7.1).



Στιγμιότυπο από το δολωματικό ψεκασμό στις ελιές (Τανάγρα, Φεβρουάριος 2007)

Όλες οι εφαρμογές έγιναν με επινώτιο ψεκαστήρα κάτω από συνθήκες Ορθής Γεωργικής Πρακτικής με δύο διαφορετικούς τύπους προστατευτικής (εξωτερικής) ενδυμασίας των ψεκαστών (φόρμα Τύπου Α και φόρμα Τύπου Β). Στην ενότητα αυτή έγιναν 2 ομάδες (σετ) πειραμάτων (εφεξής «ομάδα πειραμάτων Ι» και «ομάδα πειραμάτων ΙΙ») που διέφεραν μόνο ως προς την παράμετρο της διάρκειας του ψεκασμού (1 και 3h αντίστοιχα) προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για το ρόλο που έχει και τον βαθμό κατά τον οποίον επηρεάζει η παράμετρος «διάρκεια εφαρμογής» τα επίπεδα της έκθεσης του χρήστη. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 20 εφαρμογές, 10 για κάθε ομάδα πειραμάτων. Επιπλέον σε κάθε ομάδα πειραμάτων 5 εφαρμογές έγιναν με τον τύπο φόρμας Α και 5 με τον τύπο φόρμας Β. Σε όλο το πείραμα η παρακολούθηση και η καταγραφή δεδομένων και παρατηρήσεων έγινε από



επιστημονικό προσωπικό (επιστημονική ομάδα πεδίου) με εμπειρία στη διεξαγωγή τέτοιων μελετών.

### 7.2.3. Πρωτόκολλο πειραματικής διαδικασίας αγρού & διεξαγωγή δειγματοληψίας

Στο πείραμα έγιναν 20 συνολικά εφαρμογές πεδίου (δολωματικοί ψεκασμοί με επινώτιο ψεκαστήρα) για τον προσδιορισμό της έκθεσης από δέρματος, της έκθεσης των χεριών και της έκθεσης του κεφαλιού και της έκθεσης από αναπνοής του ψεκαστή με χρήση ειδικών δοσιμέτρων που δόθηκαν στους ψεκαστές. Η έκθεση των ποδιών (αστράγαλος έως πέλμα) δεν μετρήθηκε στη εν λόγω μελέτη. Οι ψεκαστές κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φορούσαν τις γαλότσες τους οι οποίες θεωρείται ότι προσφέρουν πλήρη και αποτελεσματική προστασία για το συγκεκριμένο μέρος του σώματος.

Από τις 20 εφαρμογές που πραγματοποιήθηκαν οι 10 (ομάδα πειραμάτων Ι) είχαν διάρκεια 1 ώρα και υπόλοιπες 10 εφαρμογές (ομάδα πειραμάτων ΙΙ) είχαν διάρκεια 3 ωρών. Σε κάθε ομάδα πειραμάτων τα επίπεδα της από δέρματος έκθεσης των ψεκαστών μετρήθηκαν με τη χρήση διαφορετικού τύπου εξωτερικής προστατευτικής ενδυμασίας (φόρμες τύπου Α και Β για τις ομάδες πειραμάτων Ι και ΙΙ αντίστοιχα) ενώ η εσωτερική ενδυμασία των ψεκαστών και τα υπόλοιπα μέσα ατομικής προστασίας ήταν του ίδιου τύπου και για τις δύο ομάδες πειραμάτων. Οι ψεκαστές της ομάδας πειραμάτων Ι με τη φόρμα τύπου Α αναφέρονται εφεξής με τους κωδικούς Γ1<sup>1h</sup>-Γ5<sup>1h</sup> ενώ αυτοί με τη φόρμα τύπου Β ως Δ1<sup>1h</sup>-Δ5<sup>1h</sup>. Αντίστοιχα για την ομάδα πειραμάτων ΙΙ οι ψεκαστές χαρακτηρίζονται χάριν συντομίας με κωδικούς Γ1<sup>3h</sup> – Γ5<sup>3h</sup> και Δ1<sup>3h</sup> – Δ5<sup>3h</sup> για όσους χρησιμοποίησαν τις φόρμες τύπου Α και Β αντίστοιχα.

Και οι δύο τύποι εξωτερικής προστατευτικής ενδυμασίας Α, Β ήταν κατασκευασμένοι από υφάσματα που είχαν δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε εργαστηριακές δοκιμές περατότητας (δοκιμή ripette test, ISO 22608:2004). Ειδικότερα ο τύπος Α φτιάχτηκε από πολυστερικό/βαμβακερό (50/50) ύφασμα (twill, 215 g/m<sup>2</sup>) επεξεργασμένο με ειδική κατεργασία με νανοκάψουλες που του προσέδιδε υδροαπωθητικές ιδιότητες (τεχνολογία Resist Spills<sup>®</sup>). Ο τύπος Β φτιάχτηκε από 100% βαμβακερό ύφασμα (twill, 287 g/m<sup>2</sup>).

Όλος ο ψεκαστικός εξοπλισμός ελέγχθηκε προ του πειράματος για τυχόν διαρροές ή ελαττώματα και επισκευάστηκαν ανάλογα. Κατά τη διάρκεια των εφαρμογών οποιαδήποτε ρύθμιση ή επισκευή του ψεκαστικού εξοπλισμού γίνονταν από τα μέλη της επιστημονικής ομάδας πεδίου προς αποφυγή έκθεσης των ψεκαστών από ατύχημα (non-application exposure incident) ή διασταυρούμενης επιμόλυνσης (cross contamination). Για τους ίδιους λόγους κανένας ψεκαστής δεν ασχλήθηκε με την ανάμιξη/φόρτωση του ψεκαστικού διαλύματος ή άλλου είδους εργασία στον αγρό ενώ τόσο η διαδικασία της ένδυσης όσο και της αφαίρεσης των ρούχων κατά την έναρξη και την λήξη του πειράματος αντίστοιχα έγιναν σε καθαρό και απομονωμένο κοντινό χώρο κατάλληλα διαμορφωμένο -με την βοήθεια της επιστημονικής ομάδας πεδίου- και σε απόσταση ασφαλείας από το χρησιμοποιούμενο σκεύασμα, το ψεκαστικό διάλυμα και τον ψεκαστικό εξοπλισμό.

Προ του πειράματος οι ψεκαστές ενημερώθηκαν για το πείραμα, το υπό μελέτη φυτοπροστατευτικό προϊόν, την ακολουθούμενη διαδικασία και υπέγραψαν δήλωση

συναίνεσης για τη συμμετοχή τους στο πείραμα. Στους ψεκαστές δόθηκαν οδηγίες να ακολουθήσουν τη συνήθη πρακτική τους και τεχνική κατά την καθημερινή εργασία τους υπό την προϋπόθεση να μην παραβιάζονται οι κανόνες ορθής γεωργικής πρακτικής.

Το εντομοκτόνο σκεύασμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Dīpamal 50EC (δραστική ουσία malathion 500 g/L) και εφαρμόστηκε ψεκάζοντας 300 ml ψεκαστικού διαλύματος/δέντρο ποσότητα που αντιστοιχούσε σε 1,5 g δραστικής ουσίας/δέντρο. Για το σκοπό αυτό οι επινώτιοι ψεκαστήρες που χρησιμοποιήθηκαν παράλληλα με την όποια ρύθμιση και έλεγχο που υπέστησαν βαθμονομήθηκαν από την επιστημονική ομάδα πεδίου προ του πειράματος προκειμένου να προσδιοριστεί ο χρόνος που απαιτείτο ώστε να ψεκάζονται 300 ml ψεκαστικού διαλύματος ανά δέντρο (περίπου 15 sec).

Όλες οι εφαρμογές έγιναν κάτω από συνθήκες ορθής γεωργικής πρακτικής με παραμέτρους εφαρμογής που περιγράφονται αναλυτικά στους Πίνακες 7.2.3.1. και 7.2.3.2. για την 1<sup>η</sup> και 2<sup>η</sup> ομάδα πειραμάτων αντίστοιχα.

#### **7.2.4. Προσδιορισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης από δέρματος**

Κατά τη διάρκεια των εφαρμογών χρησιμοποιήθηκε από κάθε ψεκαστή μια εξωτερική φόρμα κάλυψης ολόκληρου του σώματος αποτελούμενη από δύο μέρη (σακάκι, παντελόνι) καθώς και μια εσωτερική βαμβακερή ενδυμασία-φόρμα (φανέλα, παντελόνι). Και οι δύο τύποι εξωτερικής προστατευτικής φόρμας που περιγράφησαν παραπάνω ήταν εργονομικοί ως προς την άνεση, το μέγεθος και το σχεδιασμό ενώ σε μεμονωμένες περιπτώσεις όπου χρειάστηκε το μήκος του παντελονιού ρυθμίστηκε ανάλογα ώστε να μην έρχεται σε επαφή με το έδαφος.

Για τον προσδιορισμό των επιπέδων έκθεσης αναλύθηκαν ξεχωριστά και τα δύο τμήματα της φόρμας, τόσο της εξωτερικής όσο και της εσωτερικής. Οι ποσότητες του γ.φ. που ανιχνεύθηκαν στην εσωτερική βαμβακερή (άθροισμα από φανέλα και παντελόνι) αντιπροσωπεύουν την πραγματική έκθεση του ψεκαστή, δηλαδή την ποσότητα του γ.φ. στην οποία θα εκτεθεί ο ψεκαστής εάν χρησιμοποιεί τον συγκεκριμένο τύπο προστατευτικής (εξωτερικής) φόρμας (δηλαδή την ποσότητα που δεν κατακρατείται από την εξωτερική προστατευτική ενδυμασία και φτάνει στο δέρμα του ψεκαστή το ρόλο του οποίου έχει η βαμβακερή φόρμα) ενώ τα επίπεδα που ανιχνεύθηκαν στην εξωτερική και την εσωτερική αθροιστικά αντιπροσωπεύουν τα δυνητικά επίπεδα έκθεσης, δηλαδή την ποσότητα του γ.φ. που δυνητικά θα εκτεθεί ο ψεκαστής εάν δεν χρησιμοποιεί καθόλου προστατευτική ενδυμασία.

#### **7.2.5. Προσδιορισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης των χεριών**

Κατά ανάλογο τρόπο προσδιορίστηκε η έκθεση των χεριών, δυνητική και πραγματική. Όλοι οι ψεκαστές φορούσαν κατά τον ψεκασμό εξωτερικά γάντια νιτριλίου και εσωτερικά βαμβακερά γάντια. Τα γάντια νιτριλίου πέρα από το ρόλο τους τους ως ενδεδειγμένων μέσων ατομικής προστασίας για τα χέρια του ψεκαστή χρησιμοποιήθηκαν σε συνδυασμό με τα

εσωτερικά βαμβακερά γάντια ως δοσίμετρα για τον προσδιορισμό της δυναμικής έκθεση των χεριών. Ειδικότερα η δυναμική (potential) έκθεση των χεριών αντιστοιχεί στο άθροισμα της ποσότητας της δραστικής ουσίας του φ.π. που ανιχνεύεται στα εσωτερικά βαμβακερά και στα εξωτερικά γάντια νιτριλίου ενώ η πραγματική (actual) έκθεση των χεριών αντιστοιχεί στα υπολείμματα της δραστικής ουσίας που διαπερνά τα εξωτερικά γάντια και επικάθεται στα εσωτερικά γάντια [Creely and Cherrie, 2001]. Σημειώνεται ότι για την τεχνική αυτή έχει διατυπωθεί η υπόθεση ότι ενδέχεται να οδηγεί σε υποεκτίμηση της δυναμικής έκθεσης των χεριών καθώς μπορεί να υπάρξει απώλεια κάποιας ποσότητας του ψεκαστικού υγρού που επικάθεται στα γάντια νιτριλίου λόγω απορροής (run-off).

Επίσης στην περίπτωση των εξωτερικών γαντιών νιτριλίου η εκχύλιση τους πραγματοποιήθηκε στον αγρό διότι όπως έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία λόγω της φύσεως του υλικού των γαντιών, τα φ.π. διεισδύουν στη μάζα τους και μετά από κάποιες ώρες δεν είναι εκχυλίσιμα σε ικανοποιητικό βαθμό, δηλαδή η ανάκτηση της δραστικής ουσίας ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου [Durham & Wolfe, 1962]

#### **7.2.6. Προσδιορισμός της έκθεσης του κεφαλιού**

Για τον υπολογισμό της έκθεσης του κεφαλιού χρησιμοποιήθηκαν οι ποσότητες του φ.π. που ανιχνεύθηκαν στα καπέλα των ψεκαστών. Για την εκτίμηση της έκθεσης του κεφαλιού λαμβάνεται υπόψη ο πολλαπλασιαστικός παράγοντας  $2\times$  δεδομένου ότι θεωρείται ότι το καπέλο αντιστοιχεί περίπου στο ήμισυ της επιφάνειας του κεφαλιού.

Στην περίπτωση του κεφαλιού και λόγω του ότι δεν χρησιμοποιείται εσωτερικό δοσίμετρο η έκθεση που προσδιορίζεται δεν διαχωρίζεται σε δυναμική και πραγματική.

#### **7.2.7. Προσδιορισμός της έκθεσης από αναπνοής**

Η έκθεση των ψεκαστών από αναπνοής προσδιορίστηκε με τη χρήση ατομικής αντλίας δειγματοληψίας αέρος την οποία έφερε ο κάθε ψεκαστής και ήταν ρυθμισμένη να αντλεί 2L αέρα ανά λεπτό και λειτουργεί καθ' όλη τη διάρκεια εφαρμογής. Στην ατομική αντλία είχε προσαρμοστεί ένας επιλεκτικός δειγματολήπτης αέρα (φίλτρο XAD-2) κατάλληλος για το malathion. Το φίλτρο αυτό τοποθετήθηκε στη ζώνη εισπνοής του κάθε ψεκαστή έτσι ώστε να μην παρεμποδίζει την ελεύθερη κίνηση του. Για την εκτίμηση της έκθεσης από αναπνοής λαμβάνεται υπόψη ο πολλαπλασιαστικός παράγοντας  $(29/2)\times$  δεδομένου του ανθρώπινου ρυθμού αναπνοής κατά την εργασία (29L/min) και του ρυθμού λειτουργίας της αντλίας 2 L/min. Σημειώνεται ότι στην περίπτωση της έκθεσης από αναπνοής όπως και στην περίπτωση της έκθεσης του κεφαλιού η δυναμική ταυτίζεται με την πραγματική έκθεση.

#### **7.2.8. Επικύρωση μεθόδου δειγματοληψίας στο πεδίο**

Για τη μέτρηση της σταθερότητας της δραστικής ουσίας στις συνθήκες του πειράματος και την επαλήθευση του βαθμού ανάκτησής παρασκευάστηκαν στο πεδίο δείγματα ελέγχου

ποιότητας για κάθε ημέρα πειραμάτων. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν παράλληλα με τον πειραματισμό φορτίσεις δειγμάτων (field spikes) όλων των δοσιμέτρων που χρησιμοποιούσαν οι ψεκαστές με γνωστές ποσότητες του εξεταζόμενου γεωργικού φαρμάκου σε υψηλές και σε χαμηλές συγκεντρώσεις εις τριπλούν (βλ. Πίνακα 7.2.8.1). Έτσι φορτίστηκαν 3 δείγματα υφάσματος (30cm×30 cm) εξωτερικής φόρμας (τύπος Α και τύπος Β χωριστά), 3 δείγματα υφάσματος (30cm×30 cm) εσωτερικής βαμβακερής ενδυμασίας, 3 δείγματα γαντιών νιτριλίου, 3 δείγματα καπέλων και 3 δείγματα δειγματοληπτών XAD-2.

Το διάλυμα φόρτισης λαμβάνονταν κάθε ημέρα διεξαγωγής πειράματος από το παρασκευασθέν ψεκαστικό διάλυμα (ακροφύσιο ψεκαστικού εξοπλισμού) με εξαίρεση τη φόρτιση των δειγματοληπτών αέρα XAD-2 όπου η φόρτιση έγινε με εργαστηριακό διάλυμα της δραστικής ουσίας λόγω των πολύ μικρών όγκων φόρτισης που απαιτούνταν σε συνδυασμό με την ανάγκη επίτευξης υψηλής ακρίβειας στη συγκέντρωση. Για τον ακριβή προσδιορισμό της συγκεντρώσεως του διαλύματος φόρτισης και ταυτόχρονα του ψεκαστικού διαλύματος που χρησιμοποιούνταν στο πείραμα φορτίστηκαν στον αγρό εις τριπλούν και ογκομετρικές φιάλες των 10 mL με το εν λόγω ψεκαστικό διάλυμα. Η φόρτιση αυτή γίνονταν παράλληλα με τις φορτίσεις των δειγμάτων ελέγχου ποιότητας έτσι ώστε να μπορεί να διασφαλιστεί ότι ψεκαστικό διάλυμα δεν θα είχε προλάβει να υποστεί οποιαδήποτε αλλοίωση (διαχωρισμό φάσεων ή καθίζηση/ιζηματοποίηση).

Τα φορτισμένα δείγματα ελέγχου ποιότητας του υφάσματος της εσωτερικής ενδυμασίας του ψεκαστή καλύπτονταν κάθε φορά από ισομεγέθη κομμάτια υφάσματος εξωτερικής φόρμας –για να προσομοιάζουν η έκθεση τους στις πραγματικές συνθήκες του ψεκασμού– και αφήνονταν με τα υπόλοιπα φορτισμένα δείγματα -που ήταν ακάλυπτα- να εκτεθούν στις περιβαλλοντικές συνθήκες καθ' όλη τη διάρκεια του ψεκασμού σε χώρο απομονωμένο και καθαρό μακριά από το χώρο της παρασκευής του ψεκαστικού διαλύματος. Κατά τη διάρκεια αυτή οι φορτισμένοι δειγματολήπτες αέρα XAD-2 ήταν συνδεδεμένοι με αντλίες όπως αυτές των ψεκαστών οι οποίες ήταν σε λειτουργία αντλώντας αέρα με ρυθμό 2 L/min.

Παράλληλα ετοιμάστηκαν και αντίστοιχα λευκά δείγματα για κάθε τύπο δοσιμέτρων. Τα δείγματα ελέγχου ποιότητας, φορτισμένα και λευκά, υπέστησαν ακριβώς τους ίδιους χειρισμούς όπως τα δείγματα από τους ψεκαστές και οι τιμές της ανάκτησης της δραστικής ουσίας, από αυτά χρησίμευσαν για τον έλεγχο και διασφάλιση της αξιοπιστίας των αναλύσεων (βλ. αποτελέσματα).

### **7.2.9. Χειρισμοί των δειγμάτων και καταγραφή παραμέτρων και συνθηκών**

Μετά το τέλος του κάθε ψεκασμού οι φόρμες των ψεκαστών και τα υπόλοιπα δοσίμετρα (τα γάντια, τα καπέλα, ο δειγματολήπτης αέρα) αφαιρούνταν με προσοχή με τη βοήθεια της ομάδας του πεδίου τυλίγονταν σε αλουμινόχαρτο με κατάλληλη αναγραφόμενη κωδικοποίηση, τοποθετούνταν εν συνεχεία σε πλαστικές σακούλες, αποθηκεύονταν σε ειδικούς περιέκτες με παγοκύστες (κουτιά από φελιζόλ) και μεταφέρονταν εντός διαστήματος 2 ωρών στο Εργαστήριο όπου φυλάσσονταν στους  $-20^{\circ}$  C μέχρι την ανάλυσή τους. Ειδικά για τα γάντια νιτριλίου η εκχύλιση τους πραγματοποιούνταν στον αγρό αμέσως μετά το πέρας του ψεκασμού για να μην υπάρξει ελαττωμένη ανάκτηση όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνταν πλαστικές σακούλες πολυαιθυλενίου όπου

τοποθετούνταν τα γάντια, προστίθετο 400mL διαλύτης εκχύλισης (n-εξάνιο) και ανακινούνταν η σακούλα 50 φορές. Το εκχύλισμα τοποθετείτο σε γυάλινο βιδωτό μπουκάλι και στη συνέχεια στους ειδικούς περιέκτες με ταγοκύστες μαζί με τα υπόλοιπα δείγματα.

Όλα τα πειράματα παρακολούθησης των επιπέδων έκθεσης συνοδεύτηκαν από λεπτομερή καταγραφή τόσο των καιρικών συνθηκών (θερμοκρασία, υγρασία) καθώς και όλων των παραμέτρων της εφαρμογής (περιγραφή αγρού, όγκος ψεκαστικού υγρού ανά μονάδα επιφάνειας, ποσότητα φ.π. ανά μονάδα επιφάνειας, εμπειρία ψεκαστή, περιπτώσεις επιμόλυνσης από ατύχημα κλπ) και οποίες φαίνονται στους Πίνακες 7.2.3.1 και 7.2.3.2.

#### **7.2.10. Πειραματική διαδικασία στο εργαστήριο**

Η πειραματική διαδικασία ως προς το αναλυτικό μέρος της διεξήχθη στο Εργαστήριο Τοξικολογικού Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων (Τ.Ε.Γ.Φ.) του ΜΦΙ και περιλάμβανε την εκχύλιση των δειγμάτων, τον καθαρισμό και την χρωματογραφική ανάλυση των εκχυλισμάτων. Η όλη διαδικασία έγινε με βάση μέθοδο που αναπτύχθηκε και επικυρώθηκε στο Εργ. Τ.Ε.Γ.Φ. και για την οποία το Εργ. διαπιστεύθηκε από το Ε.ΣΥ.Δ κατά ISO/EN 17025 στη συγκεκριμένη δραστική ουσία (malathion) και υποστρώματα (κατηγορία χημικών δοκιμών, μέθοδος ΜΔ-06).

#### **7.2.11. Αρχή αναλυτικής μεθόδου**

Το malathion εκχυλίζεται από τα διάφορα είδη δοσιμέτρων με εξάνιο. Μια ποσότητα του εκχυλίσματος μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη που περιέχει εσωτερικό πρότυπο (pendimethalin) και αραιώνεται με εξάνιο. Το εσωτερικό πρότυπο προστίθεται για να αντισταθμίσει κατά την ποσοτικοποίηση τις διακυμάνσεις στις οργανολογικές συνθήκες της ανάλυσης (εξάτμιση στον εισαγωγέα, απόκριση ανιχνευτή) και την πιθανή επίδραση από τις διαφοροποιήσεις της συγκέντρωσης του εκχυλίσματος (matrix content) μεταξύ των δειγμάτων. Τα δείγματα τοποθετούνται σε λουτρό υπερήχων, διηθούνται με κατάλληλο μικροφίλτρο και ενίονται στον χρωματογράφο (GC-NPD).

#### **7.2.12. Επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου**

Για την επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου προσδιορισμού έγινε προσδιορισμός των εξής παραμέτρων: Γραμμικότητα, ακρίβεια, επαναληψιμότητα, ειδικότητα, όριο ανίχνευσης (LOD) και όριο ποσοτικοποίησης (LOQ). Η γραμμικότητα σχετίζεται με την περιοχή συγκεντρώσεων όπου η ευαισθησία του ανιχνευτή μπορεί να θεωρηθεί σταθερή. Η ακρίβεια εκφράζει την εγγύτητα των αποτελεσμάτων ως προς την αληθή τιμή ενώ η επαναληψιμότητα το μέτρο της διασποράς των μετρήσεων. Η ειδικότητα εκφράζει την ικανότητα της μεθόδου να διακρίνει το μετρούμενο αναλύτη από άλλες ουσίες ενώ τέλος τα όρια ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ) της μεθόδου αντιστοιχούν στην ελάχιστη ποσότητα αναλύτη που μπορεί να ανιχνευθεί (LOD) και να ποσοτικοποιηθεί (LOQ) με αξιοπιστία. Συγκεκριμένα ως προς την γραμμικότητα η απόκριση του ανιχνευτή NPD βρέθηκε γραμμική

στο εύρος συγκεντρώσεων από 0,01μg/mL - 0,09μg/mL ( $r^2 >0.998$ ) και κατασκευάστηκε η αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς (18 σημεία, 9 επίπεδα συγκέντρωσης εις τριπλούν).

Για την εξέταση της ακρίβειας και της επαναληψιμότητας της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν οι ανακτήσεις από δείγματα που φορτίστηκαν στο εργαστήριο τόσο με αναλυτικό πρότυπο όσο και με εργαστηριακό ψεκαστικό διάλυμα (LST). Τα επίπεδα συγκέντρωσης και οι αντίστοιχες ανακτήσεις φαίνονται στον Πίνακα 7.2.12.1. Συγκεκριμένα έγιναν σετ των 5 ανακτήσεων σε 2 επίπεδα φόρτισης για κάθε ένα από τα υλικά που χρησιμοποιούν οι ψεκαστές.

Οι μέσες τιμές των ανακτήσεων ανά επίπεδο συγκέντρωσης βρέθηκαν 79-108% με αντίστοιχα RSD <20% (1,1-11,6%) και δείχνουν την ακρίβεια της μεθόδου. Αντίστοιχα τα RSD από τις ανακτήσεις όλων των δειγμάτων και στα δύο επίπεδα συγκέντρωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κριτήρια επαναληψιμότητας της μεθόδου. Τα RSD αυτά κυμαίνονται από 2,5-12,8 και δείχνουν μια πολύ καλή επαναληψιμότητα της μεθόδου.

Ο ανιχνευτής αζώτου-φωσφόρου (NPD) που είναι πολύ εκλεκτικός για τα οργανοφωσφορικά με τον χρωματογραφικό διαχωρισμό έδωσε καλά διακριτές και επαναλήψιμες ως προς τους χρόνους κορυφές σε όλα τα πρότυπα και τα δείγματα. Επίσης δεν ανιχνεύθηκαν παρεμποδίσεις από άλλα συστατικά του υποστρώματος. Στα λευκά δείγματα όλων των δοσιμέτρων στους αναμενόμενους χρόνους ανάσχεσης των ουσιών δεν ανιχνεύθηκαν τιμές μεγαλύτερες από αυτές του χαμηλότερου επιπέδου φόρτισης. Όλα τα παραπάνω καταδεικνύουν την ειδικότητα της μεθόδου. Τέλος το LOQ ανά υπόστρωμα, βάσει των όσων προαναφέρθηκαν είναι το χαμηλότερο επίπεδο φόρτισης κάθε υποστρώματος όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.2.12.1.

### 7.2.13. Εκχύλιση των δειγμάτων

Τα δείγματα (εσωτερικές, εξωτερικές φόρμες, καπέλα, εσωτερικά γάντια) τοποθετούνται σε κατάλληλου όγκου δοχεία πολυαιθυλενίου με βιδωτά πάματα και προστίθεται εν συνεχεία η απαιτούμενη ποσότητα εξανίου έτσι ώστε τα προς εκχύλιση δείγματα να διαβραχούν καλά και να καλυφθούν πλήρως από τον διαλύτη. Μέρος της ποσότητας του διαλύτη χρησιμοποιείται και για την έκπλυση του φύλλου αλουμινίου που ήταν τυλιγμένο το δείγμα. Τα δοχεία πωματίζονται σφικτά και τοποθετούνται για εκχύλιση σε (κυκλο-παλινδρομικό) αναδευτήρα στα 200 rpm για 1 ώρα. Ειδικά για τους δειγματολήπτες αέρα η εκχύλιση γίνεται σε γυάλινους βιδωτούς σωλήνες των 30mL αφού πρώτα ο δειγματολήπτης αποσυναρμολογηθεί με τη βοήθεια λεπτής λαβίδας και μεταφερθεί το περιεχόμενο του μαζί το εναπομείναν κενό γυάλινο περίβλημα στο βιδωτό σωλήνα.

Για τα προστατευτικά γάντια νιτριλίου η εκχύλιση γίνεται σε σακούλες πολυαιθυλενίου ως εξής: Τα γάντια τοποθετούνται στη σακούλα και προστίθεται η ποσότητα του διαλύτη (400mL εξάνιο). Η σακούλα κρατείται και κλείνεται από το πάνω μέρος της (άνοιγμα) με το χέρι έτσι ώστε να μην υπάρξει απώλεια σε εκχύλισμα και ανακινείται έντονα 50 φορές (περίπου 2 min). Για τα δείγματα του αγρού η διαδικασία της εκχύλισης των προστατευτικών γαντιών γίνεται στον αγρό μετά το πέρας της εφαρμογής. Σε όλα τα δείγματα τα εκχυλίσματα μεταφέρονται σε γυάλινα βιδωτά μπουκάλια αφού αποστραγγιστούν καλά ώστε η ποσότητα διαλύτη που κατακρατείται από αυτά να είναι η μικρότερη δυνατή. Ειδικά για τους

δειγματολήπτες αέρα, μετά την εκχύλιση γίνεται διήθηση του εκχυλίσματος από δισκοειδές μικροφίλτρο προσαρμοσμένο σε γυάλινη σύριγγα και το διηθημένο εκχύλισμα μεταφέρεται ποσοτικά σε καθαρό βιδωτό σωλήνα.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ψεκαστικού διαλύματος (FST) γίνεται φορτίζοντας εις τριπλούν ογκομετρικές φιάλες με 1mL ψεκαστικό διάλυμα στον αγρό. Για την εκχύλιση της δραστικής ουσίας από τα δείγματα του ψεκαστικού διαλύματος (FST) προστίθεται σε αυτά 20mL ακετόνης κατόπιν το διάλυμα τοποθετείται για 30sec σε λουτρό υπερήχων και το μείγμα συμπυκνώνεται σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού μέχρι τελικού όγκου 1 mL. Ακολουθεί νέα προσθήκη ακετόνης και η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες δύο φορές μέχρι πλήρους απομάκρυνσης του υδατικού μαζί με τον ακετονικό διαλύτη. Το ξηρό υπόλειμμα αναδιαλύεται σε γνωστή ποσότητα εξανίου. Όλα τα εκχυλίσματα φυλάσσονται σε κατάψυξη μέχρι το στάδιο της χρωματογραφικής ανάλυσης.

#### 7.2.14. Χρωματογραφικός Προσδιορισμός

Μέρος του εκχυλίσματος φέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 5 mL όπου έχει προστεθεί γνωστή ποσότητα εσωτερικού προτύπου (pendimethalin 0,03 ppm). Το διάλυμα αραιώνεται με εξάνιο μέχρι τη χαραγή και ενίεται στον αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή NPD. Στην περίπτωση που η συγκέντρωση του malathion στο αναλυθέν διάλυμα είναι μεγαλύτερη του άνω ορίου της καμπύλης αναφοράς της μεθόδου (0,09 ppm) τότε το αρχικό εκχύλισμα υφίσταται κατάλληλη αραιώση με εξάνιο και λαμβάνεται νέο χρωματογράφημα. Αντίθετα, στην περίπτωση πολύ αραιού διαλύματος (συγκέντρωση malathion < 0,01 ppm) γίνεται συμπύκνωση μέρους του εκχυλίσματος σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού και λαμβάνεται νέο χρωματογράφημα. Για τον έλεγχο της χρωματογραφικής απόδοσης και επαναληψιμότητας του σήματος του ανιχνευτή ενίονται εμβόλιμα πρότυπα διαλύματα ανάμεσα στην αλληλουχία των δειγμάτων.

Η ποσοτικοποίηση γίνεται με χρήση της καμπύλης αναφοράς προτύπων διαλυμάτων malathion σε εξάνιο με εσωτερικό πρότυπο pendimethalin βάσει του εμβαδού των κορυφών αυτού και του εσωτερικού προτύπου ενώ τα τελικά αποτελέσματα ανάγονται σε mg malathion λαμβανομένων υπόψη των παραμέτρων: ι) όγκος προστιθέμενου διαλύτη για την εκχύλιση ιι) τελική αραιώση του διαλύματος και ιιι) συγκέντρωση του ψεκαστικού διαλύματος (FST) που αντιστοιχεί στον συγκεκριμένο ψεκαστή όπως αυτή προσδιορίζεται χρωματογραφικά. Οι χρωματογραφικές παράμετροι παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2.14.1.

### 7.2.15. Αποτελέσματα εργαστηριακού προσδιορισμού

#### 1<sup>η</sup> ομάδα πειραμάτων

Η συνολική δυνητική έκθεση (PDE) των ψεκαστών στο φυτοπροστατευτικό προϊόν (malathion) κυμάνθηκε από 21-78 mg δ.ο. / Kg δ.ο. στην ομάδα των 10 ψεκαστών της 1<sup>ης</sup> ομάδας πειραμάτων. Πιο αναλυτικά στην ομάδα των πέντε ψεκαστών Γ1<sup>1h</sup>-Γ5<sup>1h</sup> (εφαρμογές με εξωτερικές φόρμες τύπου Nano-Pel) η συνολική δυνητική έκθεση κυμάνθηκε από 21-54 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. (μέση τιμή 38 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο.) ενώ στους ψεκαστές Δ1<sup>1h</sup>-Δ5<sup>1h</sup> (εφαρμογές με εξωτερικές βαμβακερές φόρμες) η συνολική δυνητική έκθεση κυμάνθηκε από 41-78 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. με μέση τιμή 58 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο.

Η δυνητική έκθεση κορμού-ποδιών που αντιπροσωπεύεται από το άθροισμα της μετρηθείσας ποσότητας δ.ο. στην εξωτερική και εσωτερική φόρμα του ψεκαστή κυμάνθηκε για το σύνολο των 10 εφαρμογών από 20-75 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. Για τους ψεκαστές Γ1<sup>1h</sup>-Γ5<sup>1h</sup> η μέση τιμή ήταν 35 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. ενώ για τους ψεκαστές Δ1<sup>1h</sup>-Δ5<sup>1h</sup> ήταν 55 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο.

Η πραγματική δερματική έκθεση του κορμού-ποδιών που αντιπροσωπεύεται από το άθροισμα της μετρηθείσας ποσότητας δ.ο. στην εσωτερική φόρμα του ψεκαστή κυμάνθηκε για το σύνολο των 10 εφαρμογών από 0,14-1,9 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. Για τους ψεκαστές Γ1<sup>1h</sup>-Γ5<sup>1h</sup> η μέση τιμή της εν λόγω έκθεσης ήταν 0,4 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. ενώ για τους ψεκαστές Δ1<sup>1h</sup>-Δ5<sup>1h</sup> ήταν 1,3 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο.

Οι τιμές για την δυνητική έκθεση των χεριών προκύπτουν ως άθροισμα από την ανάλυση των εσωτερικών και εξωτερικών γαντιών και για τους 10 ψεκαστές κυμάνθηκαν από 0,8-3,5 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. (μέση τιμή 1,9 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο.). Η πραγματική έκθεση των χεριών (υπολείμματα δ.ο. στα εσωτερικά γάντια) βρέθηκε 0,023-0,054 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. (μέση τιμή 0,035 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο., n=10).

Για την εκτίμηση της έκθεσης του κεφαλιού χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές που προέκυψαν από την προσδιορισμό της δ.ο. στα καπέλα των ψεκαστών πολλαπλασιαζόμενες × 2 για να αντιπροσωπεύεται όλη η επιφάνεια του κεφαλιού (Tsakirakis et al., 2011). Οι τιμές αυτές κυμάνθηκαν από 0,5-2,7 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. Τέλος η αναπνευστική έκθεση κυμάνθηκε από 0,016-0,032 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. για τις 10 εφαρμογές.

Τα ανωτέρω αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2.15.1 σε mg/kg δ.ο. και στον Πίνακα 7.2.15.2 σε ml/h.

#### 2<sup>η</sup> ομάδα πειραμάτων

Στην ομάδα των 10 ψεκαστών της 2<sup>ης</sup> ομάδας πειραμάτων η συνολική δυνητική έκθεση των ψεκαστών κυμάνθηκε από 21-341 mg δ.ο. / Kg δ.ο. Η έκθεση αυτή για τους ψεκαστές Γ1<sup>3h</sup>-Γ5<sup>3h</sup> κυμάνθηκε από 21-214 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. (μέση τιμή 70 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο.) ενώ στους ψεκαστές Δ1<sup>3h</sup>-Δ5<sup>3h</sup> (εφαρμογές με εξωτερικές βαμβακερές φόρμες) κυμάνθηκε από 19-341 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. με μέση τιμή 101 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. (Πίνακας 7.2.15.3).

Η δυνητική έκθεση κορμού-ποδιών κυμάνθηκε για το σύνολο των 10 εφαρμογών από 16-320 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. Για τους ψεκαστές Γ1<sup>1h</sup>-Γ5<sup>1h</sup> η μέση τιμή της δυνητικής έκθεσης κορμού-ποδιών ήταν 60 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. ενώ για τους ψεκαστές Δ1<sup>1h</sup>-Δ5<sup>1h</sup> ήταν 95 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο.



Η πραγματική δερματική έκθεση του κορμού-ποδιών κυμάνθηκε για το σύνολο των 10 εφαρμογών από 0,1-1,5 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. Για τους ψεκαστές Γ1<sup>1h</sup>-Γ5<sup>1h</sup> η μέση τιμή ήταν 0,4 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. ενώ για τους ψεκαστές Δ1<sup>1h</sup>-Δ5<sup>1h</sup> ήταν 0,8 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο.

Η δυνητική έκθεση των χεριών για το σύνολο των 10 εφαρμογών κυμάνθηκε από 0,5-30 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. Οι αντίστοιχες τιμές για την πραγματική έκθεση των χεριών για τους 10 ψεκαστές κυμάνθηκαν από 0,02-0,12 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο.

Οι τιμές της έκθεσης του κεφαλιού κυμάνθηκαν από 0,2-9,2 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. Τέλος η αναπνευστική έκθεση κυμάνθηκε από 0,024-0,31 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. για τις 10 εφαρμογές.

Τα ανωτέρω αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2.15.3. σε mg/kg δ.ο. και στον Πίνακα 7.2.15.4 σε ml/h.

**Πίνακας 7.2.3.1.** Παράμετροι συνθηκών στον αγρό κατά τη δολωματική εφαρμογή εντομοκτόνου σε ελαιόδενδρα (1<sup>η</sup> ομάδα πειραμάτων- διάρκεια εφαρμογής 1h)

Αριθμός εφαρμογής	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Κωδικός Ψεκαστή	Γ1 <sup>1h</sup>	Γ2 <sup>1h</sup>	Γ3 <sup>1h</sup>	Γ4 <sup>1h</sup>	Γ5 <sup>1h</sup>	Δ1 <sup>1h</sup>	Δ2 <sup>1h</sup>	Δ3 <sup>1h</sup>	Δ4 <sup>1h</sup>	Δ5 <sup>1h</sup>
Ημερομηνία ψεκασμού	07/02/2007	07/02/2007	09/02/2007	10/02/2007	10/02/2007	09/02/2007	09/02/2007	09/02/2007	10/02/2007	10/02/2007
Φύλο	Άνδρας, δεξιόχειρας									
Ύψος ψεκαστή (cm)	190	170	180	184	180	180	170	190	184	180
Βάρος ψεκαστή (Kg)	100	70	90	115	85	90	70	100	115	85
Ηλικία (έτη)	24	22	28	35	23	28	22	24	35	23
Εμπειρία (έτη)	2	4	10	12	5	10	4	2	12	5
Τοποθεσία	Τανάγρα									
Καλλιέργεια	Ελαιόδεντρα									
Σκεύασμα	Dipamal 50 EC									
δ.ο. σκευάσματος	Malathion 500g/L									
Αραίωση σκευάσματος για παρασκευή ψεκ. δ/τος (mL/100L)	1000									
Συγκέντρωση ψεκαστικού διαλύματος, ονομαστ/πραγματ (g/L)	4,9/5,0	4,9/5,0	4,7/5,0	4,8/5,0	4,8/5,0	4,7/5,0	4,7/5,0	4,7/5,0	4,8/5,0	4,8/5,0
Ύψος Καλλιέργειας (cm)	450	450	450	450	450	450	450	450	450	450
Απόσταση γραμμών (cm)	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
Ροή Δειγματολήπτη αέρα (L/min)	2									
Τύπος ψεκασμού	Δολωματικός με επινώτιο ψεκαστήρα									
Τύπος ακροφυσίου	Κωνικό μπεκ									
Ύψος ψεκασμού μπεκ από το έδαφος (cm)	100-200									

Αριθμός εφαρμογής	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Κωδικός Ψεκαστή	Γ1 <sup>1h</sup>	Γ2 <sup>1h</sup>	Γ3 <sup>1h</sup>	Γ4 <sup>1h</sup>	Γ5 <sup>1h</sup>	Δ1 <sup>1h</sup>	Δ2 <sup>1h</sup>	Δ3 <sup>1h</sup>	Δ4 <sup>1h</sup>	Δ5 <sup>1h</sup>	
Μέση ροή ακροφυσίου (L/min)						1,2					
Διάρκεια εφαρμογής, συνολική/καθαρή (min)	73/64	72/60	78/66	79/72	77/70	73/64	70/62	79/68	79/70	75/69	
Ψεκασθείσα έκταση (ha)	0,700	0,750	0,800	0,650	0,733	0,780	0,695	0,880	0,700	0,720	
Όγκος ψ.δ. (L)	36	36	31	30	34	32	36	39	30	35	
Θερμοκρασία	15	15	17	18	18	17	17	17	18	18	
Σχετική Υγρασία, %	28	28	30	30	29	29	30	30	29	30	
Μέθοδος παρακολούθησης έκθεσης & είδος εξωτ. φόρμας		Μέθοδος ολόκληρου σώματος / Εξωτ Nano-Pel, εσωτ. Βαμβ (ΤΥΠΟΣ Α)					Μέθοδος ολόκληρου σώματος / Εξωτ Βαμβακι, εσωτ. Βαμβ (ΤΥΠΟΣ Β)				
Παρακολούθηση έκθεσης χεριών						εσωτ βαμβ γάντια / εξωτ νιτριλίου					
Παρακολούθηση έκθεσης κεφαλιού						καπέλο					
Παρακολούθηση αναπνευστικής έκθεσης						XAD-2					
Επιμόλυνση από ατύχημα	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Άλλες παρατηρήσεις	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

**Πίνακας 7.2.3.2.** Παράμετροι συνθηκών στον αγρό κατά τη δολωματική εφαρμογή εντομοκτόνου σε ελαιόδενδρα (2<sup>η</sup> ομάδα πειραμάτων- διάρκεια εφαρμογής 3h)

Αριθμός εφαρμογής	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Κωδικός Ψεκαστή	Γ1 <sup>3h</sup>	Γ2 <sup>3h</sup>	Γ3 <sup>3h</sup>	Γ4 <sup>3h</sup>	Γ5 <sup>3h</sup>	Δ1 <sup>3h</sup>	Δ2 <sup>3h</sup>	Δ3 <sup>3h</sup>	Δ4 <sup>3h</sup>	Δ5 <sup>3h</sup>
Ημερομηνία ψεκασμού	26/02/07	26/02/07	03/03/07	03/03/07	03/03/07	05/03/07	05/03/07	18/03/07	18/03/07	18/03/07
Ψεκαστής	Ανδρας, δεξιόχειρας									
Ύψος ψεκαστή (cm)	173	180	180	184	172	173	180	180	184	171
Βάρος ψεκαστή (Kg)	75	90	85	115	70	75	90	85	115	70
Ηλικία (έτη)	23	28	23	35	21	23	28	23	35	21
Εμπειρία (έτη)	5	10	5	12	3	5	10	5	12	3
Τοποθεσία	Τανάγρα									
Καλλιέργεια	Ελαιόδεντρα									
Σκεύασμα	Dipamal 50 EC									
δ.ο. σκευάσματος	Malathion 500g/L									
Αραίωση σκευάσματος για παρασκευή ψεκ. δ/τος (mL/100L)	1000									
Συγκέντρωση ψεκαστικού διαλύματος, ονομαστ/πραγματ (g/L)	4,8/5,0	4,8/5,0	4,7/5,0	4,7/5,0	4,7/5,0	4,6/5,0	4,6/5,0	4,5/5,0	4,5/5,0	4,5/5,0
Ύψος Καλλιέργειας (cm)	450	450	450	450	450	450	450	450	450	450
Απόσταση γραμμών (cm)	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
Ροή Δειγματολήπτη αέρα (L/min)	2									
Τύπος ψεκασμού	Δολωματικός με επινώτιο ψεκαστήρα									
Τύπος ακροφυσίου	Κοινικό μπεκ									
Ύψος ψεκασμού μπεκ από το έδαφος (cm)	100-200									

Αριθμός εφαρμογής	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Κωδικός Ψεκαστή	Γ1 <sup>3h</sup>	Γ2 <sup>3h</sup>	Γ3 <sup>3h</sup>	Γ4 <sup>3h</sup>	Γ5 <sup>3h</sup>	Δ1 <sup>3h</sup>	Δ2 <sup>3h</sup>	Δ3 <sup>3h</sup>	Δ4 <sup>3h</sup>	Δ5 <sup>3h</sup>
Μέση ροή ακροφυσίου (L/min)						1,2				
Διάρκεια εφαρμογής, συνολική/καθαρή (min)	211/187	212/171	210/170	212/170	211/165	210/177	213/175	210/166	212/168	215/181
Ψεκασθείσα έκταση (ha)	2,74	2,81	2,49	2,73	3,41	2,93	2,80	2,12	2,50	4,92
Όγκος ψ.δ. (L)	104	93	87	84	81	86	106	84	100	90
Θερμοκρασία (°C)	15	15	15	20	20	20	21	21	20	19
Σχετική Υγρασία, %	40	40	38	38	38	37	37	26	26	26
Μέθοδος παρακολούθησης έκθεσης & είδος εξωτ. φόρμας		Μέθοδος ολόκληρου σώματος / Εξωτ Nano-Pel, εσωτ. Βαμβ (ΤΥΠΟΣ Α)					Μέθοδος ολόκληρου σώματος / Εξωτ Βαμβακι, εσωτ. Βαμβ (ΤΥΠΟΣ Β)			
Παρακολούθηση έκθεσης χεριών						εσωτ βαμβ γάντια / εξωτ νιτρίλιου				
Παρακολούθηση έκθεσης κεφαλιού						καπέλο				
Παρακολούθηση αναπνευστικής έκθεσης						XAD-2				
Επιμόλυνση από ατύχημα	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Άλλες παρατηρήσεις	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Υπήρχαν χέρσα κομμάτια στην ψεκασθείσα έκταση

Πίνακας 7.2.8.1. Ανακτήσεις malathion κατά την φόρτιση δειγμάτων στον αγρό (field spikes)

Δοσίμετρο	Επίπεδο Φόρτισης (μg/δείγμα)	Τιμές Ανάκτησης (%)			Μέσος όρος 1	RSD 1 (%)	Μέσος όρος 2	RSD 2 (%)
Εξωτ. φόρμα τύπου Α (Nano-Pel, τμχ 900cm <sup>2</sup> )	1000	91	90	88	90	1,7	88	2,3
	5000	88	88	85	87	2,0		
Εξωτ. φόρμα τύπου Β (Βαμβακερή, τμχ 900 cm <sup>2</sup> )	1000	78	79	78	78	0,7	79	1,8
	5000	78	77	81	79	2,6		
Εσωτερική φόρμα (τμχ 900 cm <sup>2</sup> )	100	94	94	93	94	0,6	92	2,3
	500	90	89	92	90	1,7		
Καπέλο	1000	94	94	81	90	8,4	85	8,6
	5000	81	79	79	80	1,4		
Εσωτερικό γάντι	100	94	93	99	95	3,4	89	8,4
	500	83	81	83	82	1,4		
Εξωτερικό γάντι	2000	77	77	78	77	0,7	76	2,0
	4000	75	74	77	75	2,0		
Δειγματολήπτης αέρα	1	82	86	80	83	3,7	81	3,3
	10	79	79	81	80	1,4		
<b>Μέσος όρος</b>							<b>84</b>	<b>3,0</b>

**Πίνακας 7.2.12.1.** Ανακτήσεις malathion κατά την επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου

Δοσίμετρο	Επίπεδο Φόρτισης (μg/δείγμα)		Τιμές Ανάκτησης (%)				Μέσος όρος 1	RSD 1 (%)	Μέσος όρος 2	RSD 2 (%)
Εξωτ. φόρμα τύπου Α (Nano-Pel, τμχ 900cm <sup>2</sup> )	10	115	106	110	106	105	108	3,8	107	3,6
	100	108	108	101	107	103	105	3,0		
Εξωτ. φόρμα τύπου Β (Βαμβακερή, τμχ 900 cm <sup>2</sup> )	10	104	97	99	98	94	98	3,7	91	9,8
	100	77	87	86	88	79	83	6,6		
Εσωτερική φόρμα (τμχ 900 cm <sup>2</sup> )	1	90	105	102	97	97	98	5,8	96	5,8
	10	97	91	90	91	102	94	5,5		
Καπέλο	1	91	93	98	98	97	95	3,4	90	9,3
	10	77	78	80	95	93	85	10,3		
Εσωτερικό γάντι	1	107	110	88	87	109	100	11,6	98	10,9
	10	111	101	92	89	85	96	10,9		
Εξωτερικό γάντι	50	105	98	94	89	88	95	7,4	87	12,8
	500	70	76	79	93	77	79	10,8		
Δειγματολήπτης αέρα	0.1	80	82	86	80	80	82	2,8	81	2,5
	1	80	79	79	81	81	80	1,1		
<b>Μέσος όρος</b>									<b>93</b>	<b>7,8</b>

Πίνακας 7.2.14.1. Χρωματογραφικές Παράμετροι για τον προσδιορισμό της δ.ο. malathion

<b>Αέριος Χρωματογράφος</b>	Agilent 6890N
<b>Αυτόματος δειγματολήπτης</b>	Gerstel MPS2-twister
<b>Εισαγωγέας</b>	Agilent split/splitless injector (splitless mode), όγκος ένεσης 1μL
<b>Ανιχνευτής</b>	NPD
<b>Στήλη</b>	DB-5 J&W Scientific (PN 125-5032), length 30m, ID 0.53mm, film thick. 1.5 μm
<b>Θερμοκρασίες:</b>	
<b>Εισαγωγέας</b>	210 <sup>0</sup> C
<b>Ανιχνευτής</b>	325 <sup>0</sup> C
<b>Στήλη</b>	70 <sup>0</sup> C, 1 min ισόθερμα 70 <sup>0</sup> C → 250 <sup>0</sup> C, 35 <sup>0</sup> C /min 250 <sup>0</sup> C, 6 min ισόθερμα
<b>Carrier gas: Ήλιο</b>	5.0 mL/min
<b>Αέρια καύσης: Συνθετικός αέρας</b>	60 mL/min
<b>Υδρογόνο</b>	3.0 mL/min
<b>Make up αέριο: Άζωτο</b>	5 mL/min
<b>Χρόνοι κατακράτησης (Rt)</b>	Malathion 8,706 min Pendimethalin 9,581 min



**Πίνακας 7.2.15.1.** Αποτελέσματα έκθεσης ψεκαστών σε mg δ.ο. / Kg εφαρμοσθείσας δ.ο. για την 1<sup>η</sup> ομάδα πειραμάτων (1h) στην ελιά

Δοσίμετρα ή είδος έκθεσης	Έκθεση σε φ.π. (mg / Kg δ.ο.)									
	Γ1 <sup>1h</sup>	Γ2 <sup>1h</sup>	Γ3 <sup>1h</sup>	Γ4 <sup>1h</sup>	Γ5 <sup>1h</sup>	Δ1 <sup>1h</sup>	Δ2 <sup>1h</sup>	Δ3 <sup>1h</sup>	Δ4 <sup>1h</sup>	Δ5 <sup>1h</sup>
Εσωτερική φανέλα	0,210	0,080	0,403	0,390	0,663	0,689	1,749	0,940	1,559	0,728
Εσωτερικό παντελόνι	0,074	0,057	0,089	0,042	0,098	0,132	0,112	0,228	0,174	0,119
<b>ADE (κορμός-πόδια)</b>	<b>0,284</b>	<b>0,136</b>	<b>0,492</b>	<b>0,431</b>	<b>0,761</b>	<b>0,821</b>	<b>1,861</b>	<b>1,169</b>	<b>1,733</b>	<b>0,847</b>
Εξωτερικό σακάκι	16,19	11,09	24,13	26,67	19,83	27,11	23,69	32,29	40,85	24,65
Εξωτερικό παντελόνι	12,28	8,62	16,37	22,42	13,86	23,45	13,37	23,23	32,04	27,53
Σύνολο εξωτ. φόρμα	28,46	19,71	40,50	49,09	33,70	50,56	37,05	55,52	72,89	52,18
<b>PDE (κορμός-πόδια)</b>	<b>28,75</b>	<b>19,84</b>	<b>40,99</b>	<b>49,52</b>	<b>34,46</b>	<b>51,38</b>	<b>38,91</b>	<b>56,69</b>	<b>74,62</b>	<b>53,03</b>
Εσωτερικά γάντια	0,051	0,023	0,041	0,035	0,037	0,026	0,024	0,054	0,035	0,024
Εξωτερικά γάντια	2,408	0,954	2,708	1,914	2,192	0,821	0,978	3,457	1,962	1,181
Κεφάλι <sup>1</sup>	1,000	0,477	1,354	2,199	1,253	0,702	1,013	2,664	1,113	1,014
Αναπνοή <sup>2</sup>	0,025	0,016	0,030	0,030	0,027	0,019	0,026	0,032	0,030	0,026

<sup>1</sup> Οι τιμές έχουν προκύψει από πολλαπλασιασμό των υπολειμμάτων της δ.ο. στο καπέλο με τον παράγοντα 2× όπως εξηγείται στο κείμενο

<sup>2</sup> Οι τιμές έχουν προκύψει από πολλαπλασιασμό των υπολειμμάτων της δ.ο. στον δειγματολήπτη με τον παράγοντα 29/2 (14,5×) όπως εξηγείται στο κείμενο

**Πίνακας 7.2.15.2.** Αποτελέσματα έκθεσης ψεκαστών σε ml ψεκαστικού υγρού/h για την 1<sup>η</sup> ομάδα πειραμάτων (1h) στην ελιά

Δοσίμετρα ή είδος έκθεσης	Έκθεση σε φ.π. (mL ψεκ. υγρού/h)									
	Γ1 <sup>1h</sup>	Γ2 <sup>1h</sup>	Γ3 <sup>1h</sup>	Γ4 <sup>1h</sup>	Γ5 <sup>1h</sup>	Δ1 <sup>1h</sup>	Δ2 <sup>1h</sup>	Δ3 <sup>1h</sup>	Δ4 <sup>1h</sup>	Δ5 <sup>1h</sup>
Εσωτερική φανέλα	0,007	0,003	0,011	0,010	0,019	0,021	0,061	0,032	0,040	0,022
Εσωτερικό παντελόνι	0,003	0,002	0,003	0,001	0,003	0,004	0,004	0,008	0,004	0,004
<b>ADE (κορμός-πόδια)</b>	<b>0,010</b>	<b>0,005</b>	<b>0,014</b>	<b>0,011</b>	<b>0,022</b>	<b>0,025</b>	<b>0,065</b>	<b>0,040</b>	<b>0,045</b>	<b>0,026</b>
Εξωτερικό σακάκι	0,550	0,399	0,680	0,667	0,581	0,818	0,828	1,114	1,056	0,750
Εξωτερικό παντελόνι	0,417	0,310	0,461	0,561	0,406	0,708	0,467	0,802	0,829	0,838
Σύνολο εξωτ. φόρμα	0,967	0,709	1,141	1,227	0,988	1,526	1,295	1,916	1,885	1,588
<b>PDE (κορμός-πόδια)</b>	<b>0,976</b>	<b>0,714</b>	<b>1,155</b>	<b>1,238</b>	<b>1,010</b>	<b>1,551</b>	<b>1,360</b>	<b>1,957</b>	<b>1,930</b>	<b>1,614</b>
Εσωτερικά γάντια	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
Εξωτερικά γάντια	0,082	0,034	0,076	0,048	0,064	0,025	0,034	0,119	0,051	0,036
Κεφάλι <sup>1</sup>	0,034	0,017	0,038	0,055	0,037	0,021	0,035	0,092	0,029	0,031
Αναπνοή <sup>2</sup>	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

<sup>1</sup> Οι τιμές έχουν προκύψει από πολλαπλασιασμό των υπολειμμάτων της δ.ο. στο καπέλο με τον παράγοντα 2× όπως εξηγείται στο κείμενο<sup>2</sup> Οι τιμές έχουν προκύψει από πολλαπλασιασμό των υπολειμμάτων της δ.ο. στον δειγματολήπτη με τον παράγοντα 29/2 (14,5×) όπως εξηγείται στο κείμενο

**Πίνακας 7.2.15.3** Αποτελέσματα έκθεσης ψεκαστών σε mg δ.ο. / Kg εφαρμοσθείσας δ.ο. για την 2<sup>η</sup> ομάδα πειραμάτων (3h) στην ελιά

Δοσίμετρα ή είδος έκθεσης	Έκθεση σε φ.π. (mg / Kg δ.ο.)									
	Γ1 <sup>3h</sup>	Γ2 <sup>3h</sup>	Γ3 <sup>3h</sup>	Γ4 <sup>3h</sup>	Γ5 <sup>3h</sup>	Δ1 <sup>3h</sup>	Δ2 <sup>3h</sup>	Δ3 <sup>3h</sup>	Δ4 <sup>3h</sup>	Δ5 <sup>3h</sup>
Εσωτερική φανέλα	0,237	0,044	0,459	0,143	0,398	0,715	0,081	1,165	0,526	1,329
Εσωτερικό παντελόνι	0,103	0,055	0,064	0,030	0,271	0,117	0,067	0,065	0,038	0,137
<b>ADE (κορμός-πόδια)</b>	<b>0,340</b>	<b>0,098</b>	<b>0,523</b>	<b>0,173</b>	<b>0,669</b>	<b>0,831</b>	<b>0,147</b>	<b>1,231</b>	<b>0,564</b>	<b>1,466</b>
Εξωτερικό σακάκι	28,2	8,8	14,1	12,5	98,1	41,4	12,3	17,6	18,1	184,3
Εξωτερικό παντελόνι	27,2	7,0	12,8	10,1	78,8	24,9	5,2	19,0	13,3	133,8
Σύνολο εξωτ. φόρμα	55,4	15,8	26,9	22,6	176,9	66,3	17,6	36,6	31,3	318,0
<b>PDE (κορμός-πόδια)</b>	<b>55,7</b>	<b>15,8</b>	<b>27,4</b>	<b>22,7</b>	<b>177,5</b>	<b>67,2</b>	<b>17,7</b>	<b>37,9</b>	<b>31,9</b>	<b>319,5</b>
Εσωτερικά γάντια	0,025	0,038	0,122	0,019	0,026	0,024	0,115	0,025	0,027	0,016
Εξωτερικά γάντια	3,286	4,815	0,555	0,510	29,99	0,775	0,679	2,184	1,034	12,18
Κεφάλι <sup>1</sup>	2,111	0,184	0,462	2,486	6,128	1,994	0,153	1,357	0,480	9,180
Αναπνοή <sup>2</sup>	0,052	0,027	0,042	0,041	0,229	0,062	0,030	0,024	0,027	0,314

<sup>1</sup> Οι τιμές έχουν προκύψει από πολλαπλασιασμό των υπολειμμάτων της δ.ο. στο καπέλο με τον παράγοντα 2× όπως εξηγείται στο κείμενο<sup>2</sup> Οι τιμές έχουν προκύψει από πολλαπλασιασμό των υπολειμμάτων της δ.ο. στον δειγματολήπτη με τον παράγοντα 29/2 (14,5×) όπως εξηγείται στο κείμενο

**Πίνακας 7.2.15.4.** Αποτελέσματα έκθεσης ψεκαστών σε ml ψεκαστικού υγρού/h για την 2<sup>η</sup> ομάδα πειραμάτων (3h) στην ελιά

Δοσίμετρα ή είδος έκθεσης	Έκθεση σε φ.π. (mL ψεκ. υγρού/h)									
	Γ1 <sup>3h</sup>	Γ2 <sup>3h</sup>	Γ3 <sup>3h</sup>	Γ4 <sup>3h</sup>	Γ5 <sup>3h</sup>	Δ1 <sup>3h</sup>	Δ2 <sup>3h</sup>	Δ3 <sup>3h</sup>	Δ4 <sup>3h</sup>	Δ5 <sup>3h</sup>
Εσωτερική φανέλα	0,008	0,001	0,014	0,004	0,012	0,021	0,003	0,035	0,019	0,040
Εσωτερικό παντελόνι	0,003	0,002	0,002	0,001	0,008	0,003	0,002	0,002	0,001	0,004
<b>ADE (κορμός-πόδια)</b>	<b>0,011</b>	<b>0,003</b>	<b>0,016</b>	<b>0,005</b>	<b>0,020</b>	<b>0,024</b>	<b>0,005</b>	<b>0,037</b>	<b>0,020</b>	<b>0,044</b>
Εξωτερικό σακάκι	0,941	0,287	0,433	0,371	2,890	1,208	0,446	0,535	0,646	5,497
Εξωτερικό παντελόνι	0,906	0,227	0,393	0,299	2,320	0,726	0,190	0,577	0,473	3,991
Σύνολο εξωτ. φόρμα	1,847	0,514	0,826	0,670	5,210	1,934	0,635	1,113	1,120	9,488
<b>PDE (κορμός-πόδια)</b>	<b>1,859</b>	<b>0,517</b>	<b>0,842</b>	<b>0,676</b>	<b>5,230</b>	<b>1,958</b>	<b>0,641</b>	<b>1,150</b>	<b>1,140</b>	<b>9,532</b>
Εσωτερικά γάντια	0,001	0,001	0,004	0,001	0,001	0,001	0,004	0,001	0,001	0,000
Εξωτερικά γάντια	0,110	0,157	0,017	0,015	0,883	0,023	0,025	0,066	0,037	0,363
Κεφάλι <sup>1</sup>	0,070	0,006	0,014	0,074	0,180	0,058	0,006	0,041	0,017	0,274
Αναπνοή <sup>2</sup>	0,002	0,001	0,001	0,001	0,007	0,002	0,001	0,001	0,001	0,009

<sup>1</sup> Οι τιμές έχουν προκύψει από πολλαπλασιασμό των υπολειμμάτων της δ.ο. στο καπέλο με τον παράγοντα 2× όπως εξηγείται στο κείμενο<sup>2</sup> Οι τιμές έχουν προκύψει από πολλαπλασιασμό των υπολειμμάτων της δ.ο. στον δειγματολήπτη με τον παράγοντα 29/2 (14,5×) όπως εξηγείται στο κείμενο

### 7.2.16. Συζήτηση & σύγκριση με τα μοντέλα

Στα πειράματα επιπέδων έκθεσης του χρήστη η διακύμανση των επιπέδων έκθεσης που παρατηρείται είναι γενικά πολύ υψηλή (>100%) ωστόσο στη συγκεκριμένη μελέτη η διακύμανση στη βάση μιας τέτοιας σύγκρισης μπορεί να θεωρηθεί σχετικά χαμηλή. Ειδικότερα, για τα πειράματα της ομάδας I (διάρκεια ψεκασμού 1h) το RSD της δυνητικής από δέρματος έκθεσης (PDE) είναι 32% και 23% για τους ψεκαστές με φόρμες τύπου A και B αντίστοιχα (n=5 για A και για B). Για τα πειράματα της ομάδας II (διάρκεια ψεκασμού 3h) οι αντίστοιχες τιμές RSD για τους ψεκαστές Γ1<sup>3h</sup>-Γ4<sup>3h</sup> (n=4) και Δ1<sup>3h</sup>-Δ4<sup>3h</sup> (n=4) ήταν 54% και 53% αντίστοιχα. Οι υψηλές τιμές της έκθεσης για τους ψεκαστές C5 και D5 μπορούν να εξηγηθούν βάσει των παρατηρήσεων διασταυρούμενης επιμόλυνσης για τις εν λόγω περιπτώσεις που καταγράφηκαν στα ημερολόγια αγρού (βλ. Πίνακες 7.2.3.1 και 7.2.3.2).

Δεν είναι αναμενόμενο να υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στις τιμές PDE μεταξύ των δύο τύπων φόρμας σε καμία από τις 2 ομάδες πειραμάτων I και II δεδομένου ότι τα επίπεδα της δυνητικής από δέρματος έκθεσης σχετίζονται κατά κύριο λόγο με το σενάριο εφαρμογής και όχι με τις ιδιότητες του υλικού της προστατευτικής ενδυμασίας. Ωστόσο στα πειράματα της παρούσας ενότητας η αύξηση της PDE που παρατηρήθηκε στους ψεκαστές με τις βαμβακερές φόρμες αποδίδεται στο ότι μέρος τους ψεκαστικού διαλύματος που πέφτει πάνω στο υδροαπωθητικό υλικό της φόρμας τύπου A δεν συγκρατείται από αυτό. Δεδομένου ότι τα πειράματα έγιναν σε περιβαλλοντικές συνθήκες σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας (δροσιά) τα σταγονίδια του ψεκαστικού υγρού δεν είχαν το χρόνο πάνω στη φόρμα να απορροφηθούν (στεγνώσουν) και να εξατμιστεί ο διαλύτης με αποτέλεσμα λόγω των υδροαπωθητικών ιδιοτήτων του υφάσματος να συμβεί σε ένα ποσοστό φαινόμενο απορροής, κάτι που δεν έγινε στον ίδιο βαθμό στη βαμβακερή φόρμα όπου η απορρόφηση πάνω στο ύφασμα ήταν μεγαλύτερη.

Τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση των εσωτερικών δοσιμέτρων δείχνουν επίσης μια διαφοροποίηση σε σχέση με τον τύπο της αντίστοιχης εξωτερικής φόρμας που χρησιμοποιήθηκε. Και στις δύο ομάδες πειραμάτων I και II οι ψεκαστές με φόρμες τύπου A βρέθηκαν να έχουν μικρότερη πραγματική από δέρματος έκθεση σε σχέση με τους τύπου B: Στην ομάδα πειραμάτων I μέση τιμή ADE 0,4 mg/Kg δ.ο. έναντι 1,3 mg/Kg δ.ο. και στην ομάδα II 0,4 mg/Kg δ.ο. έναντι 0,8 mg/Kg δ.ο. αντίστοιχα. Το γεγονός ότι στους ψεκαστές με βαμβακερή φόρμα η μέση ADE είναι μεγαλύτερη στο πείραμα της 1h από ότι στις 3h (1,3 mg/Kg δ.ο. έναντι 0,8 mg/Kg δ.ο.) ενώ οι αντίστοιχες τιμές PDE είναι ως αναμένεται μεγαλύτερες στα πειράματα των 3h βρίσκεται σε συμφωνία με σχετική παρατήρηση που αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι η περατότητα ελαττώνεται με την αύξηση της εξωτερικής επιμόλυνσης (φόρτισης) μια φόρμας με ψεκαστικό διάλυμα [Driver et. al., 2007].

Η περατότητα μιας φόρμας, που αντανακλά αντιστρόφως ανάλογα και τον βαθμό της «επίδοσης» της (coverall performance) εκφράζεται υπολογιστικά ως το εκατοστιαίο ποσοστό της επιμόλυνσης του εσωτερικού δοσιμέτρου προς τη συνολική επιμόλυνση των δοσιμέτρων ήτοι:

$$\% \text{ περατότητα (p)} = \frac{100 \times [\text{σύνολο δ.ο. στην εσωτερική φόρμα}]}{\text{σύνολο δ.ο. στην εξωτερική και εσωτερική φόρμα}}$$

Επακόλουθα ο βαθμός παρεχόμενης προστασίας (Π%) ορίζεται ως

$$\Pi (\%) = (1 - p) \times 100$$

που εκφράζει ταυτόχρονα και την επίδοση της φόρμας (coverall performance)

Τα στατιστικά δεδομένα του Πίνακα 7.2.16.1. δείχνουν ότι η περατότητα που προσδιορίστηκε στα πειράματα της παρούσας ενότητας ελαττώνεται με την αύξηση της εξωτερικής έκθεσης. Έτσι η μέση περατότητα της φόρμας τύπου A ήταν 1,19% και 0,86% για την έκθεση 1h και 3h αντίστοιχα ενώ για την φόρμα τύπου B ήταν 2,47% και 1,51% αντίστοιχα. Συγκρίνοντας τα δεδομένα από τις πειραματικές ομάδες I και II η επίδοση της φόρμας τύπου A είναι καλύτερη από την τύπου B κατά ένα παράγοντα περίπου 2. Αυτή η διαφορά στην επίδοση είναι μικρότερη από τη διαφορά που είχε βρεθεί σε προηγούμενες μελέτες με τις εν λόγω φόρμες και η οποία ήταν της τάξης του 5,5 [Machera et al., 2009]. Έτσι η μικρότερη σε απόλυτη τιμή διαφορά στις περατότητες στην παρούσα εργασία αποδίδεται στο χαμηλής έκθεσης σενάριο του δολωματικού ψεκασμού που μελετήθηκε αφού ακόμα και στην περίπτωση της έκθεσης των 3h έκθεση του ψεκαστή είναι αρκετά χαμηλή σε σύγκριση με άλλα σενάρια και κατά η περατότητα παίρνει μικρές τιμές και στις 2 φόρμες οπότε δεν φαίνεται έντονα η διαφορά.

Επιπρόσθετα είναι εμφανές από τα δεδομένα του Πίνακα 6 ότι πρέπει να ληφθεί υπόψη και ο παράγοντας της πιθανής απορροής στις φόρμες τύπου A που αναφέρθηκε παραπάνω διότι τείνει να ελαττώνει «φαινομενικά» τον παρονομαστή της εξίσωσης (1) και συνεπώς να οδηγεί δυνητικά σε μια υποεκτίμηση των προστατευτικών ιδιοτήτων της εν λόγω φόρμας (αυξάνοντας την τιμή του κλάσματος) γεγονός που επίσης έχει παρατηρηθεί εντονότερα στο παρελθόν σε σενάρια υψηλής έκθεσης και έχει επισημανθεί στη βιβλιογραφία [Machera et al., 2009].

**Πίνακας 7.2.16.1 Σύγκριση της παρεχόμενης προστασίας από τους 2 τύπους φόρμας βάσει της % περατότητας (ομάδα πειραμ. Ι & ΙΙ)**

Έκθεση σε φ.π. (mg δ.ο. / ψεκαστή)												
Προστατευτική φόρμα Τύπου Α (Resist Spills®)						Προστατευτική Φόρμα Τύπου Β (Βαμβακερή)						
Ομάδα πειραμάτων Ι												
	Γ1 <sup>1h</sup>	Γ2 <sup>1h</sup>	Γ3 <sup>1h</sup>	Γ4 <sup>1h</sup>	Γ5 <sup>1h</sup>	Μέσος±SD Γ1 <sup>1h</sup> -Γ5 <sup>1h</sup>	Δ1 <sup>1h</sup>	Δ2 <sup>1h</sup>	Δ3 <sup>1h</sup>	Δ4 <sup>1h</sup>	Δ5 <sup>1h</sup>	Μέσος±SD Δ1 <sup>1h</sup> -Δ5 <sup>1h</sup>
<b>% Περατότητα</b>	0.99	0.69	1.20	0.87	2.21	1.19±0.60	1.60	4.78	2.06	2.32	1.60	2.47±1.33
Γεωμετρικός μέσος	1.09						2.26					
Ομάδα πειραμάτων ΙΙ												
	Γ1 <sup>3h</sup>	Γ2 <sup>3h</sup>	Γ3 <sup>3h</sup>	Γ4 <sup>3h</sup>	Γ5 <sup>3h</sup>	Μέσος±SD Γ1 <sup>3h</sup> -Γ5 <sup>3h</sup>	Δ1 <sup>3h</sup>	Δ2 <sup>3h</sup>	Δ3 <sup>3h</sup>	Δ4 <sup>3h</sup>	Δ5 <sup>3h</sup>	Μέσος±SD Δ1 <sup>3h</sup> -Δ5 <sup>3h</sup>
<b>% Περατότητα</b>	0.61	0.62	1.91	0.76	0.38	0.86±0.60	1.24	0.83	3.25	1.77	0.46	1.51±1.09
Γεωμετρικός μέσος	0.73						1.22					

### 7.2.16.1. Επίδραση της διάρκειας εφαρμογής στα επίπεδα της έκθεσης του χρήστη

Από την σύγκριση των επιπέδων έκθεσης στις πειραματικές ομάδες Ι και ΙΙ (Πίνακας 7.12.16.1.1, τα δεδομένα εκφράζονται σε ml/h) όπου όλες οι άλλες παράμετροι εφαρμογής είναι ίδιες (ίδιο σκεύασμα, ίδια συγκέντρωση δ.ο. στο ψεκαστικό διάλυμα, ίδιος εξοπλισμός εφαρμογής) είναι προφανές ότι τα επίπεδα της έκθεσης του χρήστη δεν εξαρτώνται μόνο από την διάρκεια της εφαρμογής ή την ποσότητα της δ.ο. που εφαρμόστηκε αλλά υπεισέρχονται και άλλοι παράγοντες που σχετίζονται με την τεχνική, την εμπειρία του ψεκαστή. Δεν υπάρχει δηλαδή μαθηματικά μια γραμμικού τύπου συσχέτιση μεταξύ επιπέδων έκθεσης και διάρκειας εφαρμογής. Αυτό οδηγεί στη διαπίστωση ότι μια ενδεχόμενη υπολογιστική παρεκβολή (extrapolation) των επιπέδων έκθεσης του ψεκαστή βασισμένη σε πειραματικά δεδομένα αγρού προερχόμενα από ένα σενάριο με δεδομένη διάρκεια εφαρμογής για μια διαφορετική διάρκεια εφαρμογής ενέχει τον κίνδυνο εσφαλμένης εκτίμησης και για αυτό θα πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή ή να αποφεύγεται.

### 7.2.16.2. Σύγκριση με τα μοντέλα

#### 7.2.16.2.1. Σύγκριση με το Γερμανικό μοντέλο

Λαμβάνοντας υπόψη το σενάριο εφαρμογής που αφορά σε δολωματικό ψεκασμό σε ελιές και για σκοπούς σύγκρισης το πιο συναφές σενάριο εφαρμογής είναι στο Γερμανικό μοντέλο είναι το σενάριο «χειρωνακτική εφαρμογή σε υψηλές καλλιέργειες». Η δυναμική δερματική έκθεση για το σώμα και τα χέρια του ψεκαστή (body PDE and hands PDE) μπορεί να συγκριθεί με την αντίστοιχα εκτιμώμενη από το Γερμανικό μοντέλο έκθεση χωρίς ΜΑΠ για το τμήμα “υπόλοιπο σώμα” (“rest of the body”) και για τα χέρια αντίστοιχα (χωρίς ΜΑΠ επίσης). Σημειώνεται ότι στο Γερμανικό μοντέλο για την περίπτωση ενός ψεκαστή χωρίς ΜΑΠ θεωρείται ένας ψεκαστής που είναι ελαφριά ντυμένος δηλαδή φοράει κοντομάνικη φανέλα και κοντό παντελονάκι). Για την πραγματική έκθεση (ADE) του σώματος (κορμός και πόδια) και των χεριών μπορεί να γίνει απευθείας σύγκριση με το Γερμανικό μοντέλο για τα το τμήμα “υπόλοιπο σώμα” (“rest of the body”) και για τα χέρια αντίστοιχα στην κατηγορία με ΜΑΠ. Μια τέτοια σύγκριση παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.2.16.2.1.1.

Για τον ψεκαστή χωρίς ΜΑΠ οι τιμή της έκθεσης για το σώμα (κορμός και πόδια) που προσδιορίστηκαν πειραματικά είναι χαμηλότερες από αυτήν που αντίστοιχα δίνει το Γερμανικό μοντέλο (75° εκαταστημόριο), γεγονός που είναι λογικό και αναμενόμενο λόγω της ιδιαιτερότητας του σεναρίου του δολωματικού ψεκασμού που είναι σενάριο χαμηλής έκθεσης και αρκετά διαφορετικό από το σενάριο χειρωνακτικής εφαρμογής σε υψηλές καλλιέργειες που χρησιμοποιείται στο Γερμανικό μοντέλο. Στην περίπτωση που ληφθεί υπόψη ο γεωμετρικός μέσος στο Γερμανικό μοντέλο η τιμή της έκθεσης που προκύπτει είναι χαμηλότερη από αυτή του πειράματος αγρού.



Για την περίπτωση του «προστατευμένου ψεκαστή» δηλ. του ψεκαστή με ΜΑΠ σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές του Γερμανικού μοντέλου είναι υψηλότερες από τις πειραματικές του αγρού. Αυτό είναι αποτέλεσμα αφενός πάλι της χαμηλότερης PDE στο δολωματικό ψεκασμό σε σχέση με το σενάριο χειρωνακτικής εφαρμογής σε υψηλές καλλιέργειες και αφετέρου του πολύ καλού βαθμού προστασίας που παρείχαν οι δύο τύποι φόρμας στον αγρό (σε σχέση με τον παράγοντα προστασίας που λαμβάνει υπόψη του το Γερμανικό μοντέλο). Έτσι με βάση τα παραπάνω στην συντριπτική πλειονότητα των περιπτώσεων το συμπέρασμα είναι ότι το Γερμανικό μοντέλο χρησιμοποιούμενο για το συγκεκριμένο σενάριο εφαρμογής (δολωματικός ψεκασμός) οδηγεί σε υπερεκτίμηση των επίπεδων έκθεσης του χρήστη.

Τα ανωτέρω συμπεράσματα επιβεβαιώνονται και συζητώνται περαιτέρω και στην αμέσως παρακάτω υποενότητα όπου γίνεται σύγκριση μεταξύ του Γερμανικού μοντέλου και μιας αλγοριθμικά προσαρμένης μορφής αυτού που χρησιμοποιεί στους υπολογισμούς του τα αποτελέσματα από τα πειραματικά δεδομένα της παρούσας εργασίας.

**Πίνακας 7.2.16.1.1.** Σύγκριση των αποτελεσμάτων των ομάδων πειραμάτων I και II για τη μελέτη της διάρκειας εφαρμογής στην έκθεση του ψεκαστή

	Έκθεση (ml ψεκ. διάλ./h)									
	Προστατευτική φόρμα Τύπου A (Resist Spills®)					Προστατευτική Φόρμα Τύπου B (Βαμβακερή)				
	Ομάδα πειραμάτων I									
	Γ1 <sup>1h</sup>	Γ2 <sup>1h</sup>	Γ3 <sup>1h</sup>	Γ4 <sup>1h</sup>	Γ5 <sup>1h</sup>	Δ1 <sup>1h</sup>	Δ2 <sup>1h</sup>	Δ3 <sup>1h</sup>	Δ4 <sup>1h</sup>	Δ5 <sup>1h</sup>
Συνολική δυνητική δερμ.έκθεση (PDE)	1.09	0.77	1.27	1.34	1.11	1.60	1.43	2.17	2.01	1.68
Αριθμητικός μέσος (n=5)	1.12 (rsd = 20%)					1.78 (rsd = 17%)				
Γεωμετρικός μέσος (n=5)	1.10					1.76				
<b>Όλοι οι ψεκαστές ομάδας I (n=10)</b>	<b>Αριθμητικός μέσος = 1.45 (rsd = 30%)</b>					<b>Γεωμετρικός μέσος = 1.39</b>				
	Ομάδα πειραμάτων II									
	Γ1 <sup>3h</sup>	Γ2 <sup>3h</sup>	Γ3 <sup>3h</sup>	Γ4 <sup>3h</sup>	Γ5 <sup>3h</sup>	Δ1 <sup>3h</sup>	Δ2 <sup>3h</sup>	Δ3 <sup>3h</sup>	Δ4 <sup>3h</sup>	Δ5 <sup>3h</sup>
Συνολική δυνητική δερμ.έκθεση (PDE)	2.04	0.68	0.88	0.76	6.29	2.04	0.67	1.26	1.19	10.17
Αριθμητικός μέσος (n=5)	2.13 (rsd = 112%)					3.07 (rsd = 130%)				
Γεωμετρικός μέσος (n=5)	1.42					1.84				
<b>Όλοι οι ψεκαστές ομάδας II (n=10)</b>	<b>Αριθμητικός μέσος = 2.60 (rsd =121%)</b>					<b>Γεωμετρικός μέσος = 1.62</b>				

**Πίνακας 7.2.16.2.1.1.** Σύγκριση των πειραματικών μετρηθέντων επιπέδων έκθεσης (10 εφαρμογές) κατά το δολωματικό ψεκάσμο στις ελιές (πειραμ. τιμές) με τις αντίστοιχες τιμές πρόβλεψης (υπολογ. τιμές) που προκύπτουν από το Γερμανικό μοντέλο

Έκθεση (mg/kg δ.ο.)	Γεωμετρικός μέσος						75° εκατοστημόριο					
	Ομάδα πειραμ. Ι	Ομάδα πειραμ.ΙΙ	Γερμαν. Μοντέλο	Ομάδα πειραμ. Ι	Ομάδα πειραμ. ΙΙ	Γερμαν. Μοντέλο	Ομάδα πειραμ. Ι	Ομάδα πειραμ.ΙΙ	Γερμαν. Μοντέλο	Ομάδα πειραμ. Ι	Ομάδα πειραμ. ΙΙ	Γερμαν. Μοντέλο
	Πειραμ. τιμή (Δυνητική έκθεση)	Πειραμ. τιμή (Δυνητική έκθεση)	Υπολογ. τιμή (χωρίς ΜΑΠ)	Πειραμ. τιμή (Πραγματ. έκθεση)	Πειραμ. τιμή (Πραγματ. έκθεση)	Υπολογ. τιμή (με τα ΜΑΠ)	Πειραμ. τιμή (Δυνητική έκθεση)	Πειραμ. τιμή (Δυνητική έκθεση)	Υπολογ. τιμή (χωρίς ΜΑΠ)	Πειραμ. τιμή (Πραγματ. έκθεση)	Πειραμ. τιμή (Πραγματ. έκθεση)	Υπολογ. τιμή (με τα ΜΑΠ)
Κεφάλι	1.14	1.17	4.8	μ/ε*	μ/ε*	μ/ε*	1.33	2.39	17.45	μ/ε*	μ/ε*	μ/ε*
Χέρια	1.70	2.24	10.6	0.03	0.03	0.11	2.40	4.47	29.13	0.04	0.04	0.29
Υπόλοιπο σώμα (κορμός & πόδια)	42.20	46.27	25	0.66	0.44	1.25	52.62	64.30	143	1.09	0.79	7.13
Αναπνοή	0.026	0.054	0.3	μ/ε*	μ/ε*	μ/ε*	0.030	0.060	0.824	μ/ε*	μ/ε*	μ/ε*

\* μη εφαρμόσιμο: Η έκθεση του κεφαλιού και η από αναπνοής έκθεση δεν διαχωρίζονται σε δυνητική και πραγματική για τους λόγους που αναφέρθηκαν στο κείμενο

### 7.2.16.2.2. Σύγκριση με το μοντέλο EFSA calculator

Το μοντέλο της EFSA (EFSA calculator) περιλαμβάνει σενάριο εφαρμογής σε ελιές και συνεπώς μπορεί να γίνει σύγκριση των τιμών που δίνει το μοντέλο με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Ωστόσο πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το μοντέλο της EFSA όπως προαναφέρθηκε χρησιμοποιεί ως βασική παράμετρο για τους υπολογισμούς την ποσότητα της εφαρμοσθείσας δ.ο. ανά ημέρα (mg δ.ο./day) και τα αποτελέσματά του εκφράζονται στις εν λόγω μονάδες. Επίσης το μοντέλο θεωρεί ως παραδοχή για το σενάριο εφαρμογής σε ελιές με επινώτιο ψεκαστήρα την έκταση εφαρμογής 1 ha/day η οποία είναι κοντά στην μέση τιμή 0,7 ha/day που αντιστοιχεί στην ψεκασθείσα ανά ημέρα έκταση στο πείραμα της 1h αλλά περίπου 3 φορές μικρότερη από την μέση έκταση εφαρμογής του πειράματος πεδίου στο πείραμα των 3h (2,94 ha/day). Για το λόγο αυτό και προκειμένου να μπορεί να γίνει σύγκριση των τιμών του μοντέλου με τις πειραματικά μετρηθείσες τιμές έκθεσης τα αποτελέσματα του μοντέλου κανονικοποιήθηκαν και εκφράστηκαν στον Πίνακα 7.2.16.2.2.1 ως προς την ποσότητα της εφαρμοσθείσας δ.ο. δηλαδή έγινε αναγωγή σε mg/Kg δ.ο.

Η σύγκριση μεταξύ των μετρηθέντων στο πεδίο επιπέδων έκθεσης σε mg/Kg δ.ο. που εφαρμόστηκε (75<sup>ο</sup> εκατοστημόριο, 10 εφαρμογές) με τις αντίστοιχες εκτιμήσεις του μοντέλου EFSA calculator (Πίνακας 7.2.16.2.2.1) δείχνει ότι για τον μη προστατευμένο με ΜΑΠ ψεκαστή («no PPE» σενάριο) το EFSA calculator δίνει χαμηλότερη τιμή για την δυνητική έκθεση του κεφαλιού σε σχέση με τα τις πειραματικές τιμές στα πειράματα της ομάδας I και II. Στα χέρια η τιμή του μοντέλου (2,72 mg/Kg δ.ο.) προσεγγίζει την αντίστοιχη τιμή της 1h (2,40 mg/Kg δ.ο.) αλλά είναι 1,6 φορές μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή των πειραμάτων του 75<sup>ου</sup> εκατοστημορίου των πειραμάτων των 3h (4,47 mg/Kg δ.ο.). Στο τμήμα κορμός πόδια η τιμή του EFSA calculator (61,46 mg/Kg δ.ο.) είναι στην ίδια τάξη μεγέθους με τις τιμές και των 2 ομάδων πειραμάτων προσεγγίζοντας κατά πολύ την τιμή των πειραμάτων της ομάδας II (64,30 mg/Kg δ.ο.). Τέλος στην αναπνοή το μοντέλο σε σχέση με το συγκεκριμένο πείραμα κάνει υπερεκτίμηση της έκθεσης συγκρινόμενο και με τις δύο ομάδες πειραμάτων.

Για τον προστατευμένο με ΜΑΠ ψεκαστή η σύγκριση πειραματικών τιμών και μοντέλου αφορά την πραγματική έκθεση στα χέρια και στο τμήμα κορμός πόδια όπου σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές από τις μετρήσεις του αγρού είναι μικρότερες από αυτές του μοντέλου. Όπως και στην περίπτωση της σύγκρισης με το Γερμανικό μοντέλο οι διαφορές μεταξύ των πειραματικών τιμών και των τιμών του EFSA calculator είναι εύλογο να αποδοθούν στο γεγονός ότι μελέτες και δεδομένα για το συγκεκριμένο σενάριο του δολωματικού ψεκασμού δεν περιλαμβάνονται στη βάση του μοντέλου.

**Πίνακας 7.2.16.2.2.1.** Σύγκριση των πειραματικώς μετρηθέντων επιπέδων έκθεσης (10 εφαρμογές) κατά την εφαρμογή στην ελιά (πειραμ. τιμές) με τις αντίστοιχες τιμές πρόβλεψης (υπολογ. τιμές στο 75<sup>ο</sup> εκατοστημόριο ) που προκύπτουν από το μοντέλο EFSA calculator

<b>75<sup>ο</sup> εκατοστημόριο</b>						
<b>Έκθεση (mg/kg δ.ο.)</b>	Μελέτη πεδίου 1h	Μελέτη πεδίου 3h	EFSA calculator	Μελέτη πεδίου 1h	Μελέτη πεδίου 3h	EFSA calculator
	<i>Πειραμ. τιμή (Δυνητική έκθεση)</i>	<i>Πειραμ. τιμή (Δυνητική έκθεση)</i>	<i>Υπολογ. τιμή (χωρίς ΜΑΠ)</i>	<i>Πειραμ. τιμή (Πραγματική έκθεση)</i>	<i>Πειραμ. τιμή (Πραγματική έκθεση)</i>	<i>Υπολογ. τιμή (με τα ΜΑΠ)</i>
Κεφάλι	1.33	2.39	0,152	μ/ε*	μ/ε*	μ/ε*
Χέρια	2.40	4.47	2,72	0.04	0.04	0,24
Υπόλοιπο σώμα (κορμός & πόδια)	52.62	64.30	61,46	1.09	0.79	1,033
Αναπνοή	0.030	0.060	0,081	μ/ε*	μ/ε*	μ/ε*

\* μη εφαρμόσιμο: Η έκθεση του κεφαλιού και η από αναπνοής έκθεση δεν διαχωρίζονται σε δυνητική και πραγματική για τους λόγους που αναφέρθηκαν στο κείμενο, δηλαδή για το κεφάλι και την αναπνοή οι αντίστοιχες τιμές με ή χωρίς ΜΑΠ ταυτίζονται και στο πείραμα και στο μοντέλο.

### 7.2.16.3. Προσαρμογή υπολογιστικού μοντέλου προσδιορισμού επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά τους δολωματικούς ψεκασμούς στην ελιά.

Με βάση τις πειραματικές μετρήσεις όσον αφορά την έκθεση από δέρματος των χεριών, του κεφαλιού, του υπόλοιπου σώματος (κορμός και πόδια) και την από αναπνοής έκθεση κατά την εφαρμογή φ.π. σε ελαιόδενδρα με δολωματικό ψεκασμό και μετά από κατάλληλη στατιστική επεξεργασία κατασκευάστηκε υπολογιστικό μοντέλο –υπό τύπον προσαρμογής του Γερμανικού με τη ένταξη και θεώρηση σε αυτό των πειραματικών δεδομένων- για την εκτίμηση των επιπέδων έκθεσης του ψεκαστή κατά την εν λόγω εφαρμογή.

Το εν λόγω υπολογιστικό μοντέλο (εφεξής καλούμενο «προσαρμοσμένο μοντέλο») παρέχει τη δυνατότητα εκτίμησης της έκθεσης του ψεκαστή μετρούμενη με δύο τρόπους και με τρεις διαφορετικές εκδοχές αντιπροσωπευτικών τιμών ανάλογα με τα εκατοστημόρια κατανομής των πειραματικών αποτελεσμάτων που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά τη στατιστική επεξεργασία:

- (α) σε mg ανά ποσότητα (kg) δραστικής ουσίας που χειρίζεται ο ψεκαστής (mg/kg δ.ο.) σε αναλογία με το Γερμανικό μοντέλο (γεωμετρικός μέσος, 75° & 95° εκατοστημόριο) και
- (β) σε ml ψεκαστικού διαλύματος ανά ώρα – σε αναλογία με το Βρετανικό μοντέλο (50°, 75° & 95° εκατοστημόριο).

Από τα διαθέσιμα υπολογιστικά μοντέλα (Γερμανικό & Βρετανικό), μόνο το Γερμανικό διαθέτει δεδομένα για εφαρμογή με χειροκίνητη συσκευή σε υψηλή καλλιέργεια και για ψεκασμό πλήρους κάλυψης.

Με σκοπό τη σύγκριση του προσαρμοσμένου μοντέλου για δολωματικό ψεκασμό σε ελαιόδενδρα με το Γερμανικό μοντέλο που χρησιμοποιείται έως σήμερα, έγινε εκτίμηση των επιπέδων έκθεσης χρησιμοποιώντας ως παραμέτρους εφαρμογής τις μέσες τιμές (αριθμητικοί μέσοι όροι) των δεδομένων των πειραματικών εφαρμογών για τα πειράματα διάρκειας 3h του δολωματικού ψεκασμού (Πίνακας 7.2.16.3.1) και με τα δύο μοντέλα θεωρώντας τις δύο εκδοχές του γεωμετρικού μέσου & 75ου εκατοστημορίου.

Με βάση την παραπάνω προσέγγιση και λαμβάνοντας υπόψη το σχεδιασμό του εν λόγω Πίνακα είναι ενδεικτικό ότι το προσαρμοσμένο αυτό μοντέλο -ως λογική και φιλοσοφία δομής και λειτουργίας- θα μπορούσε να εμπλουτιστεί μελλοντικά ως προς τη βάση δεδομένων του με περισσότερα πειραματικά αποτελέσματα από ανάλογες μελέτες αγρού για το συγκεκριμένο σενάριο εφαρμογής προκειμένου εισάγοντας κάθε φορά τις ανάλογες παραμέτρους εφαρμογής (input data, ήτοι δόση εφαρμογής, έκταση, φ.π. κλπ) να αξιοποιηθεί ως ένα επιπλέον εργαλείο (σε συνδυασμό με την ήδη υπάρχοντα) για την αξιόπιστη εκτίμηση της έκθεσης του χρήστη για το δεδομένο σενάριο του δολωματικού ψεκασμού.

**Πίνακας 7.2.16.3.1.** Παράμετροι εφαρμογής φ.π. στον αγρό σε δενδρώδη καλλιέργεια με δολωματικό ψεκάσμο που λήφθηκαν υπόψη στο προσαρμοσμένο μοντέλο

<b>Παράμετρος</b>	<b>Μέση τιμή* (10 εφαρμογές)</b>
Συνολική έκταση εφαρμογής (ha)	2,94
Χρόνος εφαρμογής (h)	2,88
Συγκέντρωση δ.ο. ψεκαστικού υγρού (mg/ml)	4,61
Δόση εφαρμογής (L προϊόντος/100L ψεκαστικού υγρού)	1
Ψεκαστικός όγκος (L ψεκ.υγρ./ha)	32,6
L προϊόντος/ha	0,326
kg δ.ο./ha	0,163
Συνολικός όγκος ψεκαστικού υγρού που εφαρμόστηκε (L)	91,45
Συνολική ποσότητα δ.ο. που εφαρμόστηκε (kg)	0,479

\*Αριθμητικός μέσος

Στον Πίνακα 7.2.16.3.2. φαίνονται συγκριτικά τα εκτιμώμενα επίπεδα έκθεσης με το προσαρμοσμένο μοντέλο για το δολωματικό ψεκάσμο (mg/kg δ.ο.) και με το Γερμανικό μοντέλο με και χωρίς τη χρήση μέσων ατομικής προστασίας. Σημειώνεται ότι για τους υπολογισμούς το ποσοστό τόσο της διαδερμικής απορρόφησης όσο και της απορρόφησης από αναπνοής έχει θεωρηθεί ίσο με 100%.

**Πίνακας 7.2.16.3.2.** Εκτίμηση των επιπέδων έκθεσης του ψεκαστή με βάση το Γερμανικό Μοντέλο και το Προσαρμοσμένο Μοντέλο για δολωματικό ψεκασμό

		Έκθεση ψεκαστή (mg/ημέρα)				
		Χέρια	Κορμός & πόδια	Κεφάλι	Αναπνοή	Σύνολο
Χωρίς ΜΑΠ						
<b>Γερμανικό Μοντέλο</b>	(γεωμετρικός μέσος)	5,08	11,98	2,30	0,14	19,5
<b>Νέο Μοντέλο</b>	(γεωμετρικός μέσος)	0,81	16,72	0,79	0,02	18,33
<b>Γερμανικό Μοντέλο</b>	(75° εκατοστημόριο)	13,96	68,31	8,36	0,39	91,02
<b>Νέο Μοντέλο</b>	(75° εκατοστημόριο)	2,14	31,36	1,15	0,03	34,67
Με ΜΑΠ (γάντια νιτριλίου, βαμβακερή φόρμα*)						
<b>Γερμανικό Μοντέλο</b>	(γεωμετρικός μέσος)	0,05	0,60	2,30	0,14	3,09
<b>Νέο Μοντέλο</b>	(γεωμετρικός μέσος)	0,01	0,24	0,79	0,02	1,06
<b>Γερμανικό Μοντέλο</b>	(75° εκατοστημόριο)	0,14	3,42	8,36	0,39	12,31
<b>Νέο Μοντέλο</b>	(75° εκατοστημόριο)	0,02	0,37	1,15	0,03	1,57

\* 100% βαμβακερή ή NanoPel

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων του προσαρμοσμένου μοντέλου με τα υπολογιστικά αποτελέσματα που προκύπτουν από το Γερμανικό μοντέλο το οποίο προσεγγίζει ικανοποιητικά το σενάριο εφαρμογής των πειραμάτων στις ελιές (χειρονακτικός ψεκασμός, υψηλή καλλιέργεια) προκύπτουν τα εξής:

Σύγκριση επιπέδων έκθεσης του ψεκαστή στην ελιά με το Γερμανικό μοντέλο στον γεωμετρικό μέσο και 75° εκατοστημόριο χωρίς τη χρήση μέσων ατομικής προστασίας (ΜΑΠ)

Με εξαίρεση την υπολογιζόμενη τιμή με το Γερμανικό μοντέλο για την έκθεση του κορμού και των ποδιών του ψεκαστή, σε όλες τις άλλες περιπτώσεις τα επίπεδα έκθεσης με αναγωγή στον γεωμετρικό μέσο είναι σημαντικά χαμηλότερα από τα αντίστοιχα του Γερμανικού μοντέλου. Στην περίπτωση που λαμβάνεται υπόψη το 75° εκατοστημόριο, σε όλες τις περιπτώσεις καταλήγουμε σε σημαντικά χαμηλότερη έκθεση με τα πειραματικά δεδομένα από την ελιά από ότι με το Γερμανικό μοντέλο. Αυτό είναι ένα αναμενόμενο αποτέλεσμα αφού οι εφαρμογές πραγματοποιήθηκαν με δολωματικό ψεκασμό, δηλαδή με εφαρμογή του ψεκαστικού διαλύματος στο 10% περίπου της κόμης του δένδρου σε αντίθεση με τους υπολογισμούς μέσω του Γερμανικού μοντέλου όπου τα στοιχεία έχουν προκύψει από ψεκασμούς πλήρους κάλυψης.



Σύγκριση επιπέδων έκθεσης του ψεκαστή στην ελιά με το Γερμανικό μοντέλο στον γεωμετρικό μέσο και 75<sup>ο</sup> εκατοστημόριο με χρήση μέσων ατομικής προστασίας (ΜΑΠ)

Θεωρώντας τη χρήση ΜΑΠ σε όλες ανεξαιρέτως τις περιπτώσεις (και στον γεωμετρικό μέσο και στο 75<sup>ο</sup> εκατοστημόριο) η τιμή της εκτιμώμενης έκθεσης με τα πειραματικά δεδομένα είναι σημαντικά χαμηλότερη από την αντίστοιχη του Γερμανικού μοντέλου. Επισημαίνεται ότι το κριτήριο του 75<sup>ου</sup> εκατοστημορίου αντιπροσωπεύει το 75% της κατανομής των τιμών έκθεσης και θεωρείται ως το ελάχιστο αποδεκτό επίπεδο για την εκτίμηση της επικινδυνότητας με σκοπό την αποτελεσματική προστασία των ψεκαστών.

### 7.2.17. Συμπεράσματα Πειραματικής Ενότητας Ι

Στο μελετώμενο σενάριο η σύγκριση των πειραματικών τιμών με αυτές που προκύπτουν από το Γερμανικό μοντέλο δείχνει ότι στις περισσότερες περιπτώσεις το μοντέλο κάνει υπερεκτίμηση της έκθεσης. Ωστόσο τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων μπορούν να ενσωματωθούν ως προσαρμοσμένες τυπικές ενδεικτικές τιμές (surrogate) στην υπάρχουσα βάση δεδομένων που χρησιμοποιεί το Γερμανικό Μοντέλο για να εισαχθεί σε αυτό και το σενάριο του δολωματικού ψεκασμού που διεξάγεται σε μια μεσογειακή χώρα κάτω από τις συνήθειες (αντιπροσωπευτικές) περιβαλλοντικές συνθήκες. Αντίστοιχες διαπιστώσεις ισχύουν και για το μοντέλο EFSA calculator όπου στην πλειονότητα των περιπτώσεων το μοντέλο δίνει τιμή εκτίμησης μεγαλύτερη της αντίστοιχης πειραματικής με εξαίρεση την περίπτωση του μη προστατευμένου με ΜΑΠ ψεκαστή όπου η αντίστοιχη πειραματική τιμή, που αντιστοιχεί στη δυνητική από δέρματος έκθεση, είναι πολύ κοντά στην τιμή του μοντέλου.

Η έκθεση του ψεκαστή δεν σχετίζεται αναλογικά με την διάρκεια της εφαρμογής και παρόλο που το μελετώμενο σενάριο του δολωματικού ψεκασμού ανήκει στα σενάρια χαμηλής έκθεσης ο ψεκαστής για να είναι ασφαλής πρέπει να χρησιμοποιεί τα μέσα ατομικής προστασίας και ειδικά τη προστατευτική φόρμα και τα γάντια. Επιπλέον είναι προφανές ότι και οι δύο τύποι προστατευτικής ενδυμασίας που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτά τα πειράματα παρέχουν ικανοποιητική προστασία για το συγκεκριμένο σενάριο εφαρμογής. Ωστόσο ο τύπος Α παρέχει συγκριτικά καλύτερη προστασία και μπορεί να είναι κατάλληλος ως ΜΑΠ κατά την εφαρμογή φ.π. ακόμα και σε σενάρια εφαρμογής που αναμένονται μεγαλύτερα επίπεδα έκθεσης.

Τα νέα αυτά τεκμηριωμένα στοιχεία θα επιτρέψουν την αναβάθμιση της παρεχόμενης υπηρεσίας σχετικά με την εκτίμηση της επικινδυνότητας για τον ψεκαστή. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του βαθμού αβεβαιότητας στους υπολογισμούς και την ορθή λήψη απόφασης για μια ομάδα φυτοπροστατευτικών προϊόντων ιδιαίτερου ενδιαφέροντος για τη νότια Ευρωπαϊκή ζώνη όπως είναι τα εντομοκτόνα. Ακόμη το μοντέλο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε άλλους τύπους δενδρωδών καλλιεργειών (οπωροφόρα, εσπεριδοειδή κλπ) όπου η εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών προϊόντων πραγματοποιείται με δολωματικό ψεκασμό.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΕΝΟΤΗΤΑΣ I

### I. THE GERMAN MODEL (GEOMETRIC MEAN VALUES) *No PPE*

Application method	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target		
Product	Dipamal 50 EC	Active substance	malathion
Formulation type	Liquid	a.s. concentration	500g/l
Dermal absorption from product	100%	Dermal absorption from spray	100%
RPE during mix/loading	None	RPE during application	None
PPE during mix/loading	None		
PPE during application: Head	None	Hands	None
Dose	0,326l product/ha	Work rate/day	2,94ha

#### DERMAL EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Hand contamination/kg a.s.	205mg/kg a.s.
Hand contamination/day	98,2401mg/day
Protective clothing	none
Transmission to skin	100 %
Dermal exposure to a.s.	98,2401mg/day

#### INHALATION EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Inhalation exposure/kg a.s.	0,05mg/kg a.s.
-----------------------------	----------------

Inhalation exposure/day	0,023961mg/day		
RPE	none		
Transmission through RPE	100 %		
Inhalation exposure to a.s.	0,023961mg/day		
<b>DERMAL EXPOSURE DURING SPRAY APPLICATION</b>			
Application technique	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target		
	Head	Hands	Rest of body
Dermal contamination/kg a.s.	4,8	10,6	25
Dermal contamination/day	2,300256	5,079732	11,9805
Protective clothing	none	none	none
Transmission to skin	100	100	100%
Total dermal exposure to a.s.	19,360488 mg/day		
<b>INHALATION EXPOSURE DURING SPRAYING</b>			
Inhalation exposure/kg a.s.	0,3 mg/kg a.s.		
Inhalation exposure/day	0,143766 mg/day		
RPE	none		
Transmission through RPE	100 %		
Inhalation exposure to a.s.	0,143766 mg/day		
<b>ABSORBED DOSE</b>			
	Mix/load	Application	
Dermal exposure to a.s.	98,2401mg/day		19,360488 mg/day
Percent absorbed	100 %		100 %
Absorbed dose (dermal route)	98,2401 mg/day		19,360488 mg/day
Inhalation exposure to a.s.	0,023961 mg/day		0,143766 mg/day

---

Total systemic exposure	98,264061 mg/day	19,504254 mg/day
PREDICTED EXPOSURE		
Total systemic exposure	117,768315 mg/day	
Operator body weight	70 kg	
Operator exposure	1,6824045 mg/kg bw/day	

## II. THE GERMAN MODEL (75th PERCENTILE VALUES) *No PPE*

Application method	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target		
Product	Dipamal 50 EC	Active substance	malathion
Formulation type	Liquid	a.s. concentration	500g/l
Dermal absorption from product	100%	Dermal absorption from spray	100%
RPE during mix/loading	None	RPE during application	None
PPE during mix/loading	None		
PPE during application:	Head: None	Hands: None	Body: None
Dose	0,326l product/ha	Work rate/day	2,94ha

### DERMAL EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Hand contamination/kg a.s.	430,25mg/kg a.s.
Hand contamination/day	206,184405mg/day
Protective clothing	none
Transmission to skin	100 %
Dermal exposure to a.s.	206,184405mg/day

### INHALATION EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Inhalation exposure/kg a.s.	0,0967mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,046340574mg/day

RPE	none		
Transmission through RPE	100 %		
Inhalation exposure to a.s.	0,046340574mg/day		
<b>DERMAL EXPOSURE DURING SPRAY APPLICATION</b>			
Application technique	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target		
	Head	Hands	Rest of body
Dermal contamination/kg a.s.	17,445	29,125	142,55
Dermal contamination/day	8,3599929	13,9572825	68,312811
Protective clothing	none	none	none
Transmission to skin	100	100	100%
Total dermal exposure to a.s.	90,6300864 mg/day		
<b>INHALATION EXPOSURE DURING SPRAYING</b>			
Inhalation exposure/kg a.s.	0,824 mg/kg a.s.		
Inhalation exposure/day	0,39487728 mg/day		
RPE	none		
Transmission through RPE	100 %		
Inhalation exposure to a.s.	0,39487728 mg/day		
<b>ABSORBED DOSE</b>			
	Mix/load	Application	
Dermal exposure to a.s.	206,184405mg/day		90,6300864 mg/day
Percent absorbed	100 %		100 %
Absorbed dose (dermal route)	206,184405 mg/day		90,6300864 mg/day
Inhalation exposure to a.s.	0,046340574 mg/day		0,39487728 mg/day
Total systemic exposure	206,2307456 mg/day		91,02496368 mg/day
<b>PREDICTED EXPOSURE</b>			

Total systemic exposure	297,2557093 mg/day
Operator body weight	60 kg
Operator exposure	4,954261821 mg/kg bw/day

**III. THE GERMAN MODEL (GEOMETRIC MEAN VALUES) With PPE**

Application method	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target	
Product	Dipamal 50 EC	Active substance: malathion
Formulation type	Liquid	a.s. concentration: 500g/l
Dermal absorption from product	100%	Dermal absorption from spray: 100%
RPE during mix/loading	None	RPE during application: None
PPE during mix/loading	None	Gloves
PPE during application: Head	None	Hands
		Body: Coverall and sturdy footwear
Dose	0,326l product/ha	Work rate/day: 2,94ha

**DERMAL EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING**

Hand contamination/kg a.s.	205mg/kg a.s.
Hand contamination/day	98,2401mg/day
Protective clothing	none
Transmission to skin	100 %
Dermal exposure to a.s.	98,2401mg/day

**INHALATION EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING**

Inhalation exposure/kg a.s.	0,05mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,023961mg/day
RPE	none



Transmission through RPE 100 %  
 Inhalation exposure to a.s. 0,023961mg/day

## DERMAL EXPOSURE DURING SPRAY APPLICATION

Application technique	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target		
	Head	Hands	Rest of body
Dermal contamination/kg a.s.	4,8	10,6	25
Dermal contamination/day	2,300256	5,079732	11,9805
Protective clothing	none	gloves	coverall and sturdy footwear
Transmission to skin	100	1	5%
Total dermal exposure to a.s.	2,95007832 mg/day		

## INHALATION EXPOSURE DURING SPRAYING

Inhalation exposure/kg a.s. 0,3 mg/kg a.s.  
 Inhalation exposure/day 0,143766 mg/day  
 RPE none  
 Transmission through RPE 100 %  
 Inhalation exposure to a.s. 0,143766 mg/day

## ABSORBED DOSE

	Mix/load	Application
Dermal exposure to a.s.	98,2401mg/day	2,95007832 mg/day
Percent absorbed	100 %	100 %
Absorbed dose (dermal route)	98,2401 mg/day	2,95007832 mg/day
Inhalation exposure to a.s.	0,023961 mg/day	0,143766 mg/day
Total systemic exposure	98,264061 mg/day	3,09384432 mg/day

## PREDICTED EXPOSURE

Total systemic exposure

101,3579053 mg/day

Operator body weight

70 kg

Operator exposure

1,447970076 mg/kg bw/day

**IV. THE GERMAN MODEL (75th PERCENTILE VALUES) With PPE**

Application method	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target	
Product	Dipamal 50 EC	Active substance: malathion
Formulation type	Liquid	a.s. concentration: 500g/l
Dermal absorption from product	None	Dermal absorption from spray: 100%
RPE during mix/loading	None	RPE during application: None
PPE during mix/loading	None	PPE during application: Gloves
PPE during application: Head	None	Body: Coverall and sturdy footwear
Dose	0,326l product/ha	Work rate/day: 2,94ha

**DERMAL EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING**

Hand contamination/kg a.s.	430,25mg/kg a.s.
Hand contamination/day	206,184405mg/day
Protective clothing	none
Transmission to skin	100 %
Dermal exposure to a.s.	206,184405mg/day

**INHALATION EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING**

Inhalation exposure/kg a.s.	0,0967mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,046340574mg/day
RPE	none

Transmission through RPE 100 %  
 Inhalation exposure to a.s. 0,046340574mg/day

## DERMAL EXPOSURE DURING SPRAY APPLICATION

Application technique	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target		
	Head	Hands	Rest of body
Dermal contamination/kg a.s.	17,445	29,125	142,55
Dermal contamination/day	8,359929	13,9572825	68,312811
Protective clothing	none	gloves	coverall and sturdy footwear
Transmission to skin	100	1	5%
Total dermal exposure to a.s.	11,91520628 mg/day		

## INHALATION EXPOSURE DURING SPRAYING

Inhalation exposure/kg a.s. 0,824 mg/kg a.s.  
 Inhalation exposure/day 0,39487728 mg/day  
 RPE none  
 Transmission through RPE 100 %  
 Inhalation exposure to a.s. 0,39487728 mg/day

## ABSORBED DOSE

	Mix/load	Application
Dermal exposure to a.s.	206,184405mg/day	11,91520628 mg/day
Percent absorbed	100 %	100 %
Absorbed dose (dermal route)	206,184405 mg/day	11,91520628 mg/day
Inhalation exposure to a.s.	0,046340574 mg/day	0,39487728 mg/day
Total systemic exposure	206,2307456 mg/day	12,31008356 mg/day

## PREDICTED EXPOSURE

Total systemic exposure

218,5408291 mg/day

Operator body weight

60 kg

Operator exposure

3,642347152 mg/kg bw/day

## V. Μοντέλο EFSA calculator - ΕΛΙΑ

## Operator exposure for outdoor spray applications

Application rate of active substance	1 kg a.s./ha	<i>i_AppRate</i>
Assumed area treated	1 ha/day	<i>d_AreaTreated</i>
Amount of active substance applied	1 kg a.s./day	<i>i_AmountAS</i>
Dermal absorption of the product	100,00%	<i>i_AbsorpProduct</i>
Dermal absorption of in-use dilution	100,00%	<i>i_AbsorInuse</i>
Formulation type	Soluble concentrates, emulsifiable concentrate, etc.	
Indoor or Outdoor application	Outdoor	
Application method	Upward spraying	
Application equipment	Manual-Knapsack	
Season	not relevant	

	Exposure values	µg exposure/day mixed and loaded		Reference	Comment
		75 <sup>th</sup> centile	95 <sup>th</sup> centile		
Mixing and loading	Hands	9495	25482	AOEM	
	Body	803	2787	AOEM	
	Head	5	11	AOEM	
	Protected hands (gloves)	18	164	AOEM	
	Protected body (workwear or protective garment and sturdy footwear)	25	103	AOEM	
	Protected head (hood and face shield)	5	11	AOEM	
	Inhalation	25	26	AOEM	
	<b>Protective Equipment</b>	Select for inclusion		Penetration factor	Inhalation Protection factor
	Gloves	No			
	Clothing	Potential exposure		Incl. in AOEM model	
Head and respiratory PPE	None		1	1	
Water soluble bag	No		1		
Application		µg exposure/day applied			
		75 <sup>th</sup> centile	95 <sup>th</sup> centile	Reference	Comment
	Hands	2721	8800	AOEM	No data available for a drift reduction scenario
	Body	61462	178748	AOEM	
	Head	152	822	AOEM	
	Protected hands (gloves)	24	124	AOEM	
	Protected body (workwear or protective garment and sturdy footwear)	1033	1938	AOEM	
	Inhalation	81	182	AOEM	
	<b>Protective Equipment</b>	Select for inclusion		Penetration factor	Inhalation Protection factor
	Gloves	Yes		Incl. in AOEM model	
Clothing	Work wear - arms, body and legs covered		Incl. in AOEM model		
Head and respiratory PPE	None		1	1	
Closed cab	No		vehicle mounted upward spraying only		

## VI. ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ – γεωμετρικός μέσος - (mg/kg δ.ο.)

Μέθοδος εφαρμογής : Δολωματικός ψεκασμός σε δενδρώδη καλλιέργεια – γεωμετρικός μέσος - (mg/kg δ.ο.)		
Προϊόν	Dipamal 50 EC	
Δραστική ουσία (δ.ο.)	malathion	
Συγκέντρωση δ.ο.	500	g/L
Δόση εφαρμογής	0,326	L προϊόντος/ha
Διαδερμική απορρόφηση	100	% (ποσοστό για το ψεκαστικό διάλυμα)
Έκταση εφαρμογής ανά ημέρα	2,94	ha
Διάρκεια εφαρμογής	2,88	ώρες

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

	Κεφάλι	Χέρια		Κορμός		Πόδια	
πιθανή από δέρματος έκθεση - mg/kg δ.ο.	1,68	1,64		18,71		16,18	
M.Π.Π.	κανένα	κανένα	γάντια*	κανένα	βαμβακερό**	κανένα	βαμβακερό**
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/kg δ.ο.	1,68	1,64	0,025	18,71	0,429	16,18	0,07
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/ημέρα	0,8050896	0,785921	0,0119805	8,9662062	0,20558538	7,7537796	0,0335454
Συνολική πραγματική από δέρματος έκθεση							
χωρίς M.Π.Π.	18,310996	mg/ημέρα					
με M.Π.Π.	1,0562009	mg/ημέρα					

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΝΑΠΝΟΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

πιθανή από αναπνοής έκθεση - mg/kg δ.ο. χωρίς Μ.Α.Π.	0,04
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/kg δ.ο.	0,04
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/ημέρα	0,0191688

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ

από δέρματος

χωρίς Μ.Π.Π.	18,310996 mg/ημέρα
με Μ.Π.Π.	1,0562009 mg/ημέρα

από αναπνοής

χωρίς Μ.Α.Π.	0,0191688 mg/ημέρα
--------------	--------------------

**Συνολική συστηματική έκθεση**

χωρίς Μ.Π.Π.	18,330165 mg/ημέρα	0,2618595 mg/kg σ.β./ημέρα
με Μ.Π.Π.	1,0753697 mg/ημέρα	0,01536242 mg/kg σ.β./ημέρα

*Μ.Π.Π. = Μέσα προσωπικής προστασίας**Μ.Α.Π. = Μέσα αναπνευστικής προστασίας**\* γάντια νιτριλίου**\*\* 100% βαμβακερή φόρμα ή NanoPel*



## VII. ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ - 75th percentile - (mg/kg δ.ο.)

Μέθοδος εφαρμογής : Δολωματικός ψεκασμός σε δενδρώδη καλλιέργεια - 75th percentile - (mg/kg δ.ο.)

Προϊόν <i>Dipamal 50 EC</i>		
Δραστική ουσία (δ.ο.)	<i>malathion</i>	
Συγκέντρωση δ.ο.	500	g/L
Δόση εφαρμογής	0,326	L προϊόντος/ha
Διαδερμική απορρόφηση	100	% (ποσοστό για το ψεκαστικό διάλυμα)
Έκταση εφαρμογής ανά ημέρα	2,94	ha
Διάρκεια εφαρμογής	2,88	ώρες

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

	Κεφάλι	Χέρια		Κορμός		Πόδια	
πιθανή από δέρματος έκθεση - mg/kg δ.ο.	2,39	4,47		38,72		26,7	
M.Π.Π.	κανένα	κανένα	γάντια*	κανένα	βαμβακερό**	κανένα	βαμβακερό**
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/kg δ.ο.	2,39	4,47	0,035	38,72	0,667	26,7	0,113
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/ημέρα	1,1453358	2,142113	0,0167727	18,5553984	0,31963974	12,795174	0,05415186
Συνολική πραγματική από δέρματος έκθεση							
χωρίς M.Π.Π.	34,638022	mg/ημέρα					
με M.Π.Π.	1,5359001	mg/ημέρα					

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΝΑΠΝΟΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

πιθανή από αναπνοής έκθεση - mg/kg δ.ο. 0,06

χωρίς Μ.Α.Π.	
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/kg δ.ο.	0,06
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/ημέρα	0,0287532

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ

από δέρματος

χωρίς Μ.Π.Π.	34,638022 mg/ημέρα
με Μ.Π.Π.	1,5359001 mg/ημέρα
από αναπνοής	
χωρίς Μ.Α.Π.	0,0287532 mg/ημέρα

**Συνολική συστηματική έκθεση**

χωρίς Μ.Π.Π.	34,666775 mg/ημέρα	0,49523964 mg/kg σ.β./ημέρα
με Μ.Π.Π.	1,5646533 mg/ημέρα	0,02235219 mg/kg σ.β./ημέρα

*Μ.Π.Π. = Μέσα προσωπικής προστασίας**Μ.Α.Π. = Μέσα αναπνευστικής προστασίας**\* γάντια νιτριλίου**\*\* 100% βαμβακερή φόρμα ή NanoPel*

## VIII. ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ - 95th percentile - (mg/kg δ.ο.)

Μέθοδος εφαρμογής : Δολωματικός ψεκάσμος σε δενδρώδη καλλιέργεια - 95th percentile - (mg/kg δ.ο.)		
Προϊόν <i>Dipamal 50 EC</i>		
Δραστική ουσία (δ.ο.)	<i>malathion</i>	
Συγκέντρωση δ.ο.	500	g/L
Δόση εφαρμογής	0,326	L προϊόντος/ha
Διαδερμική απορρόφηση	100	% (ποσοστό για το ψεκαστικό διάλυμα)
Έκταση εφαρμογής ανά ημέρα	2,94	ha
Διάρκεια εφαρμογής	2,88	ώρες

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

	Κεφάλι	Χέρια	Κορμός	Πόδια
πιθανή από δέρματος έκθεση - mg/kg δ.ο.	7,81	22	146	109
M.Π.Π.	κανένα	κανένα γάντια*	κανένα βαμβακερό**	κανένα βαμβακερό**
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/kg δ.ο.	7,81	22 0,12	146 1,26	109 0,21
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/ημέρα	3,74271	10,5428 0,0575	69,96612 0,603817	52,23498 0,100636
Συνολική πραγματική από δέρματος έκθεση				
χωρίς M.Π.Π.	136,487	mg/ημέρα		
με M.Π.Π.	4,50467	mg/ημέρα		

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΝΑΠΝΟΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

πιθανή από αναπνοής έκθεση - mg/kg δ.ο. χωρίς Μ.Α.Π.	0,28
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/kg δ.ο.	0,28
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/ημέρα	0,13418

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ

από δέρματος

χωρίς Μ.Π.Π.	136,487 mg/ημέρα
με Μ.Π.Π.	4,50467 mg/ημέρα

από αναπνοής

χωρίς Μ.Α.Π.	0,13418 mg/ημέρα
--------------	------------------

**Συνολική συστηματική έκθεση**

χωρίς Μ.Π.Π.	136,621 mg/ημέρα	1,9517261 mg/kg σ.β./ημέρα
με Μ.Π.Π.	4,63885 mg/ημέρα	0,0662693 mg/kg σ.β./ημέρα

*Μ.Π.Π. = Μέσα προσωπικής προστασίας**Μ.Α.Π. = Μέσα αναπνευστικής προστασίας**\* γάντια νιτριλίου**\*\* 100% βαμβακερή φόρμα ή NanoPel*

## IX. ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ - 50th percentile - (ml/h)

Μέθοδος εφαρμογής : Δολωματικός ψεκασμός σε δενδρώδη καλλιέργεια - 50th percentile - (ml/h)		
Προϊόν	Dipamal 50 EC	
Δραστική ουσία (δ.ο.)	malathion	
Συγκέντρωση δ.ο.	500	g/L
Δόση εφαρμογής	0,326	L προϊόντος/ha
Διαδερμική απορρόφηση	100	% (ποσοστό για το ψεκαστικό διάλυμα)
Έκταση εφαρμογής ανά ημέρα	2,94	ha
Όγκος ψεκαστικού υγρού	32,6	L/ha
Διάρκεια εφαρμογής	2,88	ώρες

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

	Κεφάλι	Χέρια		Κορμός	Πόδια		
πιθανή από δέρματος έκθεση - ml/h	0,049	0,052		0,618	0,527		
M.Π.Π.	κανένα	κανένα	γάντια*	κανένα	βαμβακερό**	κανένα	βαμβακερό**
πραγματική από δέρματος έκθεση - ml/h	0,049	0,052	0,0008	0,618	0,0129	0,527	0,0022
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/ημέρα	0,7056	0,7488	0,01152	8,8992	0,18576	7,5888	0,03168
Συνολική πραγματική από δέρματος έκθεση							
χωρίς M.Π.Π.	17,9424	mg/ημέρα					
με M.Π.Π.	0,93456	mg/ημέρα					

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΝΑΙΠΝΟΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

πιθανή από αναπνοής έκθεση - ml/h χωρίς Μ.Α.Π.	0,0012
πραγματική από αναπνοής έκθεση - ml/h	0,0012
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/ημέρα	0,0020833

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ

από δέρματος

χωρίς Μ.Π.Π.	17,9424 mg/ημέρα
με Μ.Π.Π.	0,93456 mg/ημέρα

από αναπνοής

χωρίς Μ.Α.Π.	0,0020833 mg/ημέρα
--------------	--------------------

**Συνολική συστηματική έκθεση**

χωρίς Μ.Π.Π.	17,944483 mg/ημέρα	0,25634976 mg/kg σ.β./ημέρα
με Μ.Π.Π.	0,9366433 mg/ημέρα	0,01338062 mg/kg σ.β./ημέρα

*Μ.Π.Π. = Μέσα προσωπικής προστασίας**Μ.Α.Π. = Μέσα αναπνευστικής προστασίας**\* γάντια νιτριλίου**\*\* 100% βαμβακερή φόρμα ή NanoPel*

## X. ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ - 75th percentile – (ml/h)

Μέθοδος εφαρμογής : Δολωματικός ψεκασμός σε δενδρώδη καλλιέργεια - 75th percentile - (ml/h)		
Προϊόν	Dipamal 50 EC	
Δραστική ουσία (δ.ο.)	malathion	
Συγκέντρωση δ.ο.	500	g/L
Δόση εφαρμογής	0,326	L προϊόντος/ha
Διαδερμική απορρόφηση	100	% (ποσοστό για το ψεκαστικό διάλυμα)
Έκταση εφαρμογής ανά ημέρα	2,94	ha
Όγκος ψεκαστικού υγρού	32,6	L/ha
Διάρκεια εφαρμογής	2,88	ώρες

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

	Κεφάλι	Χέρια		Κορμός		Πόδια	
πιθανή από δέρματος έκθεση - ml/h	0,073	0,146		1,159		0,865	
M.Π.Π.	κανένα	κανένα	γάντια*	κανένα	βαμβακερό**	κανένα	βαμβακερό**
πραγματική από δέρματος έκθεση - ml/h	0,073	0,146	0,0012	1,159	0,0203	0,865	0,0034
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/ημέρα	1,0512	2,1024	0,01728	16,6896	0,29232	12,456	0,04896
Συνολική πραγματική από δέρματος έκθεση							
χωρίς M.Π.Π.	32,2992	mg/ημέρα					
με M.Π.Π.	1,40976	mg/ημέρα					

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΝΑΙΠΝΟΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

πιθανή από αναπνοής έκθεση - ml/h χωρίς Μ.Α.Π.	0,0018
πραγματική από αναπνοής έκθεση - ml/h	0,0018
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/ημέρα	0,003125

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ

από δέρματος

χωρίς Μ.Π.Π.	32,2992 mg/ημέρα
με Μ.Π.Π.	1,40976 mg/ημέρα

από αναπνοής

χωρίς Μ.Α.Π.	0,003125 mg/ημέρα
--------------	-------------------

**Συνολική συστηματική έκθεση**

χωρίς Μ.Π.Π.	32,302325 mg/ημέρα	0,46146179 mg/kg σ.β./ημέρα
με Μ.Π.Π.	1,412885 mg/ημέρα	0,02018407 mg/kg σ.β./ημέρα

*Μ.Π.Π. = Μέσα προσωπικής προστασίας**Μ.Α.Π. = Μέσα αναπνευστικής προστασίας**\* γάντια νιτριλίου**\*\* 100% βαμβακερή φόρμα ή NanoPel*



### XI. ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ - 95th percentile - (ml/h)

Μέθοδος εφαρμογής : Δολωματικός ψεκασμός σε δενδρώδη καλλιέργεια - 95th percentile - (ml/h)		
Προϊόν	Dipamal 50 EC	
Δραστική ουσία (δ.ο.)	malathion	
Συγκέντρωση δ.ο.	500	g/L
Δόση εφαρμογής	0,326	L προϊόντος/ha
Διαδερμική απορρόφηση	100	% (ποσοστό για το ψεκαστικό διάλυμα)
Έκταση εφαρμογής ανά ημέρα	2,94	ha
Όγκος ψεκαστικού υγρού	32,6	L/ha
Διάρκεια εφαρμογής	2,88	ώρες

#### ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

	Κεφάλι	Χέρια		Κορμός		Πόδια	
πιθανή από δέρματος έκθεση - ml/h	0,232	0,65		4,351		3,245	
M.Π.Π.	κανένα	κανένα	γάντια*	κανένα	βαμβακερό**	κανένα	βαμβακερό**
πραγματική από δέρματος έκθεση - ml/h	0,232	0,65	0,004	4,351	0,0377	3,245	0,0062
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/ημέρα	3,3408	9,36	0,0576	62,6544	0,54288	46,728	0,08928
Συνολική πραγματική από δέρματος έκθεση							
χωρίς M.Π.Π.	122,0832	mg/ημέρα					
με M.Π.Π.	4,03056	mg/ημέρα					

#### ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΝΑΙΠΝΟΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

πιθανή από αναπνοής έκθεση - ml/h χωρίς Μ.Α.Π.	0,008
πραγματική από αναπνοής έκθεση - ml/h	0,008
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/ημέρα	0,0138889

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ

από δέρματος

χωρίς Μ.Π.Π.	122,0832 mg/ημέρα
με Μ.Π.Π.	4,03056 mg/ημέρα

από αναπνοής

χωρίς Μ.Α.Π.	0,0138889 mg/ημέρα
--------------	--------------------

**Συνολική συστηματική έκθεση**

χωρίς Μ.Π.Π.	122,09709 mg/ημέρα	1,74424413 mg/kg σ.β./ημέρα
με Μ.Π.Π.	4,0444489 mg/ημέρα	0,05777784 mg/kg σ.β./ημέρα

*Μ.Π.Π. = Μέσα προσωπικής προστασίας**Μ.Α.Π. = Μέσα αναπνευστικής προστασίας**\* γάντια νιτριλίου**\*\* 100% βαμβακερή φόρμα ή NanoPel*

### **7.3. Πειραματική ενότητα II: Προσδιορισμός επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά την εφαρμογή μηκυτοκτόνων στο αμπέλι**

#### **7.3.1. Γενικά για την φυτοπροστασία σε αμπέλι**

Το αμπέλι καλλιεργείται στην Ευρώπη από την προϊστορική εποχή. Στην Ελλάδα, σύμφωνα με κάποιους ερευνητές, η πρώτη καλλιέργεια αμπελιού έγινε στην Κρήτη, ενώ για κάποιους άλλους στη Θράκη και χρονολογούνται γύρω στο 1.000 π.Χ. Ο Όμηρος αναφέρεται στο αμπέλι και το κρασί με τις ονομασίες οίνη, Οινόη, οινιάδα και άλλα. Στη συνέχεια οι Έλληνες και οι Φοίνικες μετέφεραν αμπέλια στην Ιταλική χερσόνησο και η Σικελία έγινε κέντρο παραγωγής σταφυλιών. Στη χώρα μας η αμπελοπαραγωγική περιοχή της Τανάγρας στη Βοιωτία είναι πολύ γνωστή για την παραγωγή κρασιού ήδη από την αρχαιότητα. Μάλιστα η Βοιωτία αποτελεί και την ιδιαίτερη πατρίδα του αρχαίου Έλληνα ποιητή Ησίοδου που θεωρείται από πολλούς ερευνητές ως ο «πατέρας της αμπελουργίας».

Το αμπέλι είναι μια από τις πλέον απαιτητικές καλλιέργειες όσον αφορά στις ανάγκες φυτοπροστασίας του και η καλλιέργειά του απαιτεί ιδιαίτερους χειρισμούς ώστε να έχει το επιθυμητό αποτέλεσμα για τον αγρότη. Εκτός των καλλιεργητικών φροντίδων σημαντικό ρόλο παίζει και η σωστή φυτοπροστασία σε όλα τα στάδια ανάπτυξης του, καθώς το αμπέλι είναι μια καλλιέργεια ευαίσθητη σε αρκετά παθογόνα καθώς και εχθρούς. Στην καλλιέργεια του αμπελιού πάντα υπάρχει μεγάλος αριθμός φυτονόσων και μεγάλη ποικιλία παθογόνων αιτιών (βακτήρια, ιοί, μύκητες, έντομα, παρασιτικά ακάρεα και νηματώδεις) που δημιουργούν προβλήματα στην ανάπτυξη των φυτών και την παραγωγή. Οι ζημιές που παρατηρούνται κάθε χρόνο στους αμπελώνες από μυκητολογικές ασθένειες, είναι περισσότερες από αυτές που αναφέρονται από τις υπόλοιπες ασθένειες και τους άλλους εχθρούς του αμπελιού. Υπάρχουν μυκητολογικές ασθένειες που προσβάλουν το ξύλο των πρέμων (ίσκα, φόμοψη κ.α.) και αυτές που προσβάλουν την φυλλική επιφάνεια, τους βλαστούς, τους βότρεις (ωίδιο, περονόσπορος κ.α.). Γι' αυτό κατέχει σημαντικό ρόλο, η ορθολογική αντιμετώπιση των ασθενειών και των εχθρών αυτών, με προϋπόθεση την γρήγορη διάγνωση της πάθησης και την προληπτική αντιμετώπιση όσο αυτό είναι εφικτό, με καλλιεργητικές μεθόδους και με εφαρμογή κατάλληλων σκευασμάτων.

Η φυτοπροστασία του αμπελιού αποτελεί ένα από τα πιο χαρακτηριστικά σενάρια εφαρμογής φ.π στη χώρα μας δεδομένου του μεγάλου ποσοστού της εν λόγω καλλιέργειας στη χώρα μας σε συνδυασμό με τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω για την ευαισθησία της συγκεκριμένης καλλιέργειας σε εχθρούς και ασθένειες. Εφαρμογές φ.π. στα αμπέλια γίνονται μέχρι και 15 ή περισσότερες φορές το χρόνο [Hocking et al., 2007], γεγονός που υπογραμίζει μεταξύ άλλων και την ανάγκη να υπάρχει αποτελεσματική προστασία των ψεκαστών καθώς και αξιόπιστη εκτίμηση της επικινδυνότητας.

#### **7.3.2. Σχεδιασμός πειραματικής μελέτης**

Η μελέτη σχεδιάστηκε για τον προσδιορισμό της έκθεσης των ψεκαστών για το σενάριο της πειραματικής ενότητας II και πραγματοποιήθηκε με εφαρμογές μυκητοκτόνου σε

αμπέλια στην περιοχή της Τανάγρας Βοιωτίας. Η μελέτη έγινε με βάση τα όσα αναλυτικά περιγράφηκαν στην διάρθρωση των ενοτήτων και υποενοτήτων του πειραματικού μέρους (βλ. παράγραφο 7.1.) και στηρίχθηκε στη μέθοδο προσδιορισμού έκθεσης σε ολόκληρο το σώμα (whole body dosimetry, WBD) η οποία βασίζεται στην αντίστοιχη επίσημη μέθοδο του OECD [OECD/GD (97)148, 1997; WHO, 1982; Chester, 1993].

Όλες οι εφαρμογές έγιναν με πιστόλι ψεκασμού κάτω από συνθήκες Ορθής Γεωργικής Πρακτικής με δύο διαφορετικούς τύπους προστατευτικής (εξωτερικής) ενδυμασίας των ψεκαστών (φόρμες). Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 10 εφαρμογές, 5 για κάθε τύπο φόρμας.

Σε όλο το πείραμα η παρακολούθηση και η καταγραφή δεδομένων και παρατηρήσεων έγινε από επιστημονικό προσωπικό (επιστημονική ομάδα πεδίου) με εμπειρία στη διεξαγωγή τέτοιων μελετών.

Το σενάριο εφαρμογής στο αμπέλι με χρήση ψεκαστικού πιστολιού (ενός ακροφυσίου) και ψεκασμό πλήρους κάλυψης το οποίο επιλέχθηκε να μελετηθεί στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας (πειραματική ενότητα II) είναι σενάριο που οδηγεί σε υψηλότερη έκθεση από αυτό του δολωματικού ψεκασμού που μελετήθηκε στην πειραματική ενότητα I. Ωστόσο δεδομένου ότι το μέσο ύψος του αμπελιού δεν ξεπερνά το μέσο ύψος του ανθρώπου το σενάριο αυτό δεν αντιπροσωπεύει σενάρια έκθεσης υψηλών καλλιεργειών όπως λ.χ. σε οπωρώνες όπου η έκθεση του ψεκαστή είναι ιδιαίτερα υψηλή.



*Ψεκαστής κατά τη διάρκεια της εφαρμογής φ.π σε αμπέλι. Στιγμιότυπο από το πείραμα αγρού (Τανάγρα, Ιούνιος 2007)*

Η συγκεκριμένη καλλιέργεια επίσης δεν αντιπροσωπεύεται ικανοποιητικά από τα δύο κυριότερα μοντέλα που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της έκθεσης του χρήστη (βρετανικό και γερμανικό) δεδομένου ότι αυτά περιλαμβάνουν ως παραμέτρους επιλογής τις περιπτώσεις χαμηλών καλλιεργειών (ψεκασμοί εδάφους ή με μπάρα ψεκασμού τρακτέρ) ή πολύ πιο υψηλών καλλιεργειών (λ.χ. οπωρώνες).

### 7.3.3. Πρωτόκολλο πειραματικής διαδικασίας αγρού και διεξαγωγή δειγματοληψίας

Στο πείραμα έγιναν 10 συνολικά εφαρμογές μηκυτοκτόνου σε αμπέλια με πιστόλι ψεκασμού συνδεδεμένο με μακριά λάστιχα στο βυτίο ενός τρακτέρ που περιείχε το ψεκαστικό υγρό και στο οποίο λειτουργούσε αντλία για ανάδευση και παροχή πίεσης για τον ψεκασμό.

Έγινε προσδιορισμός της έκθεσης από δέρματος, της έκθεσης των χεριών και της έκθεσης του κεφαλιού και της έκθεσης από αναπνοής των ψεκαστών. Η έκθεση των ποδιών (αστράγαλος έως πατούσα) δεν μετρήθηκε στη εν λόγω μελέτη. Οι ψεκαστές κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φορούσαν τις γαλότσες τους οι οποίες θεωρείται ότι προσφέρουν πλήρη και αποτελεσματική προστασία για το συγκεκριμένο μέρος του σώματος.

Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν από τους ψεκαστές οι ίδιοι δύο τύποι φόρμας (5 εφαρμογές με κάθε τύπο) και με την ίδια προκατεργασία (πλύσεις) όπως και στην πειραματική ενότητα I.

Όλος ο ψεκαστικός εξοπλισμός ελέγχθηκε προ του πειράματος για τυχόν διαρροές ή ελαττώματα και επισκευάστηκαν ανάλογα. Κατά τη διάρκεια των εφαρμογών οποιαδήποτε ρύθμιση ή επισκευή του ψεκαστικού εξοπλισμού γίνονταν από τα μέλη της επιστημονικής ομάδας πεδίου προς αποφυγή έκθεσης των ψεκαστών από ατύχημα (non-application exposure incident) ή διασταυρούμενης επιμόλυνσης (cross contamination). Για τους ίδιους λόγους κανένας ψεκαστής δεν ασχολήθηκε με την ανάμιξη/φόρτωση του ψεκαστικού διαλύματος ή άλλου είδους εργασία στον αγρό ενώ τόσο η διαδικασία της ένδυσης όσο και της αφαίρεσης των ρούχων κατά την έναρξη και την λήξη του πειράματος αντίστοιχα έγιναν σε καθαρό και απομονωμένο κοντινό χώρο κατάλληλα διαμορφωμένο -με την βοήθεια της επιστημονικής ομάδας πεδίου- και σε απόσταση ασφαλείας από το χρησιμοποιούμενο σκεύασμα, το ψεκαστικό διάλυμα και τον ψεκαστικό εξοπλισμό.

Προ του πειράματος οι ψεκαστές ενημερώθηκαν για το πείραμα, το υπό μελέτη φυτοπροστατευτικό προϊόν, την ακολουθούμενη διαδικασία και υπέγραψαν δήλωση συναίνεσης για τη συμμετοχή τους στο πείραμα. Στους ψεκαστές δόθηκαν οδηγίες να ακολουθήσουν τη συνήθη πρακτική τους και τεχνική κατά την καθημερινή εργασία τους υπό την προϋπόθεση να μην παραβιάζονται οι κανόνες ορθής γεωργικής πρακτικής.

Το μυκητοκτόνο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Topas 10EC (δραστική ουσία penconazole 100 g/L). Η διάρκεια κάθε εφαρμογής ήταν 2 ώρες. Όλες οι εφαρμογές έγιναν κάτω από συνθήκες ορθής γεωργικής πρακτικής με παραμέτρους εφαρμογής που περιγράφονται αναλυτικά στον Πίνακα 7.3.3.1.

Ο προσδιορισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης από δέρματος, της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης των χεριών, της έκθεσης του κεφαλιού καθώς και της έκθεσης από αναπνοής έγινε όπως περιγράφεται στην πειραματική ενότητα I.

#### **7.3.4. Προσδιορισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης από δέρματος**

Ο προσδιορισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης από δέρματος έγινε κατ' αντίστοιχο τρόπο όπως περιγράφεται στην πειραματική ενότητα I (βλ. παράγραφο 7.2.4.).

#### **7.3.5. Προσδιορισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης των χεριών**

Ο προσδιορισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης των χεριών έγινε κατ' αντίστοιχο τρόπο όπως περιγράφεται στην πειραματική ενότητα I (βλ. παράγραφο 7.2.5.).

#### **7.3.6. Προσδιορισμός της έκθεσης του κεφαλιού**

Ο προσδιορισμός της έκθεσης του κεφαλιού έγινε κατ' αντίστοιχο τρόπο όπως περιγράφεται στην πειραματική ενότητα I (βλ. παράγραφο 7.2.6.).

#### **7.3.7. Προσδιορισμός της έκθεσης από αναπνοής**

Ο προσδιορισμός της έκθεσης του κεφαλιού έγινε κατ' αντίστοιχο τρόπο όπως περιγράφεται στην πειραματική ενότητα I (βλ. παράγραφο 7.2.7.). Το φίλτρο που χρησιμοποιήθηκε στο δειγματολήπτη αέρα της αντλίας ήταν XAD-2 κατάλληλος για το penconazole.

#### **7.3.8. Επικύρωση μεθόδου δειγματοληψίας στο πεδίο**

Η επικύρωση της μεθόδου δειγματοληψίας στο πεδίο έγινε όπως περιγράφεται στην πειραματική ενότητα I (βλ. παράγραφο 7.2.8.). Τα αποτελέσματα των ανακτήσεων των φορτισμένων δειγμάτων αγρού παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.3.8.1.

#### **7.3.9. Χειρισμοί των δειγμάτων και καταγραφή παραμέτρων και συνθηκών**

Οι χειρισμοί των δειγμάτων και η καταγραφή παραμέτρων και συνθηκών έγιναν όπως περιγράφεται στην πειραματική ενότητα I (βλ. παράγραφο 7.2.9.). Όλα τα πειράματα παρακολούθησης των επιπέδων έκθεσης συνοδεύτηκαν από λεπτομερή καταγραφή τόσο των

καιρικών συνθηκών (θερμοκρασία, υγρασία) καθώς και όλων των παραμέτρων της εφαρμογής (περιγραφή αγρού, όγκος ψεκαστικού υγρού ανά μονάδα επιφάνειας, ποσότητα φ.π. ανά μονάδα επιφάνειας, εμπειρία ψεκαστή, περιπτώσεις επιμόλυνσης από ατύχημα κλπ) και οποίες φαίνονται στον Πίνακα 7.3.3.1.

### 7.3.10. Πειραματική διαδικασία στο εργαστήριο

Η πειραματική διαδικασία ως προς το αναλυτικό μέρος της διεξήχθη στο Εργαστήριο Τοξικολογικού Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων (Τ.Ε.Γ.Φ.) του ΜΦΙ και περιλάμβανε την εκχύλιση των δειγμάτων, τον καθαρισμό και την χρωματογραφική ανάλυση των εκχυλισμάτων. Η όλη διαδικασία έγινε με βάση μέθοδο που αναπτύχθηκε και επικυρώθηκε στο Εργ. Τ.Ε.Γ.Φ. κατ' αντιστοιχία για την συγκεκριμένη δραστική ουσία του σκευάσματος που χρησιμοποιήθηκε (δ.ο. penconazole) και τα υπό εξέταση υποστρώματα κατ' αναλογία και αντιστοιχία με τη μέθοδος ΜΔ-06 που παρουσιάστηκε στην πειραματική ενότητα I.

### 7.3.11. Αρχή αναλυτικής μεθόδου

Το penconazole εκχυλίζεται από τα διάφορα είδη δοσιμέτρων με εξάνιο. Μια ποσότητα του εκχυλίσματος μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη που περιέχει εσωτερικό πρότυπο (triphenyl phosphate) και αραιώνεται με εξάνιο. Το εσωτερικό πρότυπο προστίθεται για να αντισταθμίσει κατά την ποσοτικοποίηση οποιαδήποτε διακύμανση του σήματος του ανιχνευτή ECD (drift) και των διαφορών στη συγκέντρωση του εκχυλίσματος (matrix content). Τα δείγματα τοποθετούνται σε λουτρό υπερήχων, διηθούνται με κατάλληλο μικροφίλτρο και ενίονται στον χρωματογράφο (GC-ECD).

### 7.3.12. Επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου

Για την επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου προσδιορισμού έγινε προσδιορισμός των παραμέτρων γραμμικότητα, ακρίβεια, επαναληψιμότητα, ειδικότητα, όριο ανίχνευσης (LOD) και όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) αντίστοιχα όπως περιγράφηκε και στην πειραματική ενότητα I.

Συγκεκριμένα ως προς την γραμμικότητα η απόκριση του ανιχνευτή ECD βρέθηκε γραμμική στο εύρος συγκεντρώσεων από 0,01μg/mL - 0,05μg/mL ( $r^2 > 0,994$ ) και κατασκευάστηκε η αντίστοιχη καμπύλη αναφοράς (15 σημεία, 5 επίπεδα συγκέντρωσης εις τριπλούν).

Για την εξέταση της ακρίβειας και της επαναληψιμότητας της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν οι ανακτήσεις από δείγματα που φορτίστηκαν στο εργαστήριο με αναλυτικό πρότυπο. Τα επίπεδα συγκέντρωσης και οι αντίστοιχες ανακτήσεις φαίνονται στον Πίνακα 7.3.12.1. Συγκεκριμένα έγιναν σερ των 6 ανακτήσεων σε 2 επίπεδα φόρτισης για κάθε ένα από τα υλικά που χρησιμοποιούν οι ψεκαστές.

Οι μέσες τιμές των ανακτήσεων ανά επίπεδο συγκέντρωσης βρέθηκαν 80-101% με αντίστοιχα  $RSD < 20\%$  (0,8-8,3) και δείχνουν την ακρίβεια της μεθόδου. Αντίστοιχα τα RSD από τις ανακτήσεις όλων των δειγμάτων και στα δύο επίπεδα συγκέντρωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κριτήρια επαναληψιμότητας της μεθόδου. Τα RSD αυτά κυμαίνονται από 2,5-9,7 και δείχνουν μια πολύ καλή επαναληψιμότητα της μεθόδου.

Ο ανιχνευτής συλλήψεως ηλεκτρονίων (ECD) έδωσε καλά διακριτές και επαναλήψιμες ως προς τους χρόνους κορυφές σε όλα τα πρότυπα και τα δείγματα. Επίσης δεν ανιχνεύθηκαν παρεμποδίσσεις από άλλα συστατικά του υποστρώματος. Στα λευκά δείγματα όλων των τύπων δοσιμέτρων στους αναμενόμενους χρόνους ανάσχεσης των ουσιών δεν ανιχνεύθηκαν τιμές μεγαλύτερες από αυτές του χαμηλότερου επιπέδου φόρτισης. Όλα τα παραπάνω καταδεικνύουν την ειδικότητα της μεθόδου. Τέλος το LOQ ανά υπόστρωμα, βάσει των όσων προαναφέρθηκαν είναι το χαμηλότερο επίπεδο φόρτισης κάθε υποστρώματος όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.3.12.1.

### 7.3.13. Εκχύλιση των δειγμάτων

Η εκχύλιση των δειγμάτων έγινε με εξάνιο (n-hexane) με την ίδια διαδικασία όπως αυτή που περιγράφηκε παραπάνω στην πειραματική ενότητα I (βλ. παράγραφο 7.3.13.1.).

### 7.3.14. Χρωματογραφικός Προσδιορισμός

Μέρος του εκχυλίσματος φέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 5 ή 10 mL όπου έχει προστεθεί γνωστή ποσότητα εσωτερικού προτύπου (triphenyl phosphate 250 ppm). Το διάλυμα αραιώνεται με εξάνιο μέχρι τη χαραγή και ενίεται στον αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή ECD. Στην περίπτωση που η συγκέντρωση του penconazole στο αναλυθέν διάλυμα είναι μεγαλύτερη του άνω ορίου της καμπύλης αναφοράς της μεθόδου (0,05 ppm) τότε το αρχικό εκχύλισμα υφίσταται κατάλληλη αραιώση με εξάνιο και λαμβάνεται νέο χρωματογράφημα. Αντίθετα, στην περίπτωση πολύ αραιού διαλύματος (συγκέντρωση penconazole < 0,01 ppm) γίνεται συμπύκνωση μέρους του εκχυλίσματος σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού και λαμβάνεται νέο χρωματογράφημα. Για τον έλεγχο της χρωματογραφικής απόδοσης και επαναληψιμότητας του σήματος του ανιχνευτή ενίονται εμβόλιμα πρότυπα διαλύματα ανάμεσα στην αλληλουχία των δειγμάτων.

Η ποσοτικοποίηση γίνεται με χρήση της καμπύλης αναφοράς προτύπων διαλυμάτων penconazole σε εξάνιο με εσωτερικό πρότυπο triphenyl phosphate βάσει του εμβαδού των κορυφών αυτού και του εσωτερικού προτύπου ενώ τα τελικά αποτελέσματα ανάγονται σε mg penconazole λαμβανομένων υπόψη των παραμέτρων: ι) όγκος προστιθέμενου διαλύτη για την εκχύλιση ιι) τελική αραιώση του διαλύματος και ιιι) συγκέντρωση του ψεκαστικού διαλύματος (FST) που αντιστοιχεί στον συγκεκριμένο ψεκαστή όπως αυτή προσδιορίζεται χρωματογραφικά. Οι χρωματογραφικές παράμετροι παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.3.14.1.



### 7.3.15. Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των επιπέδων έκθεσης δίνονται στους πίνακες 7.3.15.1. (σε mg δ.ο / Kg δ.ο.) και 7.3.15.2. (ml ψεκ. διαλ./h). Η συνολική δυνητική έκθεση των ψεκαστών στο φυτοπροστατευτικό προϊόν (δ.ο. penconazole) παρουσιάζει σχετικά υψηλή διακύμανση καθώς κυμαίνεται από 56-331 mg δ.ο. / Kg δ.ο στην ομάδα των 10 ψεκαστών. Πιο αναλυτικά στην ομάδα των πέντε ψεκαστών E1-E5 (εφαρμογές με εξωτερικές φόρμες τύπου Nano-Pel) η συνολική δυνητική έκθεση κυμαίνεται από 56-327 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο (μέση τιμή 165 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο) ενώ στους ψεκαστές Φ1-Φ5 (εφαρμογές με εξωτερικές βαμβακερές φόρμες) η συνολική δυνητική έκθεση κυμαίνεται από 75-331 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο με μέση τιμή 191 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο. (Πίνακας 7.3.15.1.).

Η δυνητική έκθεση κορμού-ποδιών που αντιπροσωπεύεται από το άθροισμα της μετρηθείσας ποσότητας δ.ο. (σε mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο) στην εξωτερική και εσωτερική φόρμα του ψεκαστή κυμαίνεται για το σύνολο των 10 εφαρμογών από 43-304 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο. Για τους ψεκαστές E1-E5 η μέση τιμή της δυνητικής έκθεσης κορμού-ποδιών είναι 152 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο ενώ για τους ψεκαστές Φ1-Φ5 είναι 171 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο.

Η πραγματική δερματική έκθεση ADE του κορμού-ποδιών που αντιπροσωπεύεται από το άθροισμα της μετρηθείσας ποσότητας δ.ο (σε mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο) στην εσωτερική φόρμα του ψεκαστή κυμαίνεται για το σύνολο των 10 εφαρμογών από 0,7-11 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο. Στους ψεκαστές με φόρμες τύπου A η ADE κυμαίνονταν από 0,79-6,71 mg/kg εφαρμ. δ.ο. ενώ για τους ψεκαστές με φόρμες τύπου B τα αντίστοιχα επίπεδα ήταν 0,74-11,1 mg/kg εφαρμ. δ.ο. Για τους ψεκαστές E1-E5 η μέση τιμή της πραγματική δερματικής έκθεσης κορμού-ποδιών είναι 2,7 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο ενώ για τους ψεκαστές Φ1-Φ5 είναι 3,7 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο.

Η δυνητική έκθεση των χεριών όπως ήδη αναφέρθηκε αντιπροσωπεύεται από το άθροισμα των μετρηθέντων mg στα προστατευτικά (εξωτερικά) γάντια νιτριλίου και στα εσωτερικά (βαμβακερά) γάντια. Για το σύνολο των 10 εφαρμογών οι τιμές της έκθεσης κυμαίνονται από 4,1-28,4 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. Οι αντίστοιχες τιμές για την πραγματική έκθεση των χεριών προκύπτουν από την ανάλυση των εσωτερικών γαντιών και παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση αφού για τους 10 ψεκαστές κυμαίνονται από 0,012-2,839 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο.

Για την εκτίμηση της έκθεσης του κεφαλιού χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές που προέκυψαν από την προσδιορισμό της δ.ο. στα καπέλα των ψεκαστών πολλαπλασιαζόμενες  $\times 2$ . Οι εν λόγω τιμές κυμαίνονται από 1,0-7,3 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο.

Τέλος, η αναπνευστική έκθεση κυμαίνεται από 0,028-0,718 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο για τις 10 εφαρμογές και με εξαίρεση τον ψεκαστή Φ1 (όπου παρατηρήθηκε η ελάχιστη τιμή 0,028 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο) οι υπόλοιπες τιμές είναι συγκρίσιμες μεταξύ τους κυμαίνόμενες από 0,138-0,718 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο.

Πίνακας 7.3.3.1. Παράμετροι συνθηκών στον αγρό κατά την εφαρμογή μυκητοκτόνου σε αμπέλια

Αριθμός εφαρμογής	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Κωδικός Ψεκαστή	E1	E2	E3	E4	E5	Φ1	Φ2	Φ3	Φ4	Φ5
Ημερομηνία ψεκασμού	04/06/2007	11/06/2007	11/06/2007	12/06/2007	12/06/2007	04/06/2007	11/06/2007	11/06/2007	12/06/2007	12/06/2007
Φύλο	Ανδρας, δεξιόχειρας									
Ύψος ψεκαστή (cm)	167	178	174	180	175	167	174	178	175	180
Βάρος ψεκαστή (Kg)	67	85	70	85	72	67	70	85	72	85
Ηλικία (έτη)	22	45	33	23	37	22	33	45	37	23
Εμπειρία (έτη)	2	8	4	5	6	2	4	8	6	5
Τοποθεσία	Τανάγρα									
Καλλιέργεια	Αμπέλι									
Σκεύασμα	Τοπάς 50 EC									
δ.ο. σκευάσματος	Penconazole 10% β/ο									
Αραίωση σκευάσματος για παρασκευή ψεκ. δ/τος (mL/100L)	40									
Συγκέντρωση ψεκαστικού διαλύματος, ονομαστ/πραγματ (g/L)	0,036/0,040	0,037/0,040	0,036/0,040	0,035/0,040	0,036/0,040	0,036/0,040	0,037/0,040	0,036/0,040	0,035/0,040	0,036/0,040
Ύψος Καλλιέργειας (cm)	160	90	90	130	130	160	90	110	130	130
Απόσταση γραμμών (cm)	230	170	170	290	290	230	170	235	290	290
Ροή Δειγματολήπτη αέρα (L/min)	2									
Τύπος ψεκασμού	Ψεκασμός κάλυψης με ψεκαστικό πιστόλι									
Τύπος ακροφυσίου	viton									
Ύψος ψεκασμού μπεκ από το έδαφος (cm)	40-170									
Μέση ροή ακροφυσίου (L/min)	3,9									

Αριθμός εφαρμογής	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Κωδικός Ψεκαστή	E1	E2	E3	E4	E5	Φ1	Φ2	Φ3	Φ4	Φ5	
Διάρκεια εφαρμογής, συνολική/καθαρή (min)	123/119	210/120	171/121	154/120	152/123	117/117	210/121	168/118	161/124	154/123	
Ψεκασθείσα έκταση (ha)	0,311	0,394	0,397	0,375	0,364	0,301	0,351	0,405	0,375	0,364	
Όγκος ψ.δ. (L)	496	429	512	430	510	496	517	424	516	425	
Θερμοκρασία (°C)	22	24	26	32	35	25	24	26	32	35	
Σχετική Υγρασία, %	47	30	28	29	20	36	30	28	29	20	
Μέθοδος παρακολούθησης έκθεσης & είδος εξωτ. φόρμας		Μέθοδος ολόκληρου σώματος / Εξωτ Nano-Pel, εσωτ. Βαμβ (ΤΥΠΟΣ Α)					Μέθοδος ολόκληρου σώματος / Εξωτ Βαμβακί, εσωτ. Βαμβ (ΤΥΠΟΣ Β)				
Παρακολούθηση έκθεσης χεριών						εσωτ βαμβ γάντια / εξωτ νιτριλίου					
Παρακολούθηση έκθεσης κεφαλιού						καπέλο					
Παρακολούθηση αναπνευστικής έκθεσης						XAD-2					
Επιμόλυνση από ατύχημα	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Άλλες παρατηρήσεις	1) Ο ψεκαστής έπιασε κατά την ώρα του ψεκασμού το σακάκι της φόρμας του.  2) Περιστροφικοί άνεμοι	-	-	-	-	1) Ο ψεκαστής έπιασε κατά την ώρα του ψεκασμού το σακάκι της φόρμας του.  2) Περιστροφικοί άνεμοι	-	-	-	-	

Πίνακας 7.3.8.1 Ανακτήσεις penconazole κατά την φόρτιση δειγμάτων στον αγρό (field spikes)

Δοσίμετρο	Επίπεδο Φόρτισης (μg/δείγμα)	Τιμές Ανάκτησης (%)			Μέσος όρος 1	RSD 1 (%)	Μέσος όρος 2	RSD 2 (%)
Εξωτ. φόρμα τύπου Α (Nano-Pel, τμχ 900cm <sup>2</sup> )	20	81	82	82	82	0,7	81	1,1
	40	80	80	81	80	0,7		
Εξωτ. φόρμα τύπου Β (Βαμβακερή, τμχ 900 cm <sup>2</sup> )	20	77	77	77	77	0,0	76	1,1
	40	75	76	76	76	0,8		
Εσωτερική φόρμα (τμχ 900 cm <sup>2</sup> )	8	79	82	79	80	2,2	80	2,5
	20	78	79	83	80	3,3		
Καπέλο	20	84	84	84	84	0,0	83	2,5
	40	86	80	82	83	3,7		
Εσωτερικό γάντι	8	80	80	79	80	0,7	79	1,2
	20	78	78	78	78	0,0		
Εξωτερικό γάντι	16	76	76	74	75	1,5	76	1,4
	32	75	77	76	76	1,3		
Δειγματολήπτης αέρα	0,4	88	89	89	89	0,7	89	0,9
	1	89	87	89	88	1,3		
<b>Μέσος όρος</b>							<b>81</b>	<b>1,5</b>

Πίνακας 7.3.12.1. Ανακτήσεις penconazole κατά την επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου

Δοσίμετρο	Επίπεδο Φόρτισης		Τιμές Ανάκτησης					Μέσος	RSD 1	Μέσος	RSD 2
	(μg/δείγμα)		(%)					όρος 1	(%)	όρος 2	(%)
Εξωτ. φόρμα τύπου Α (Nano-Pel, τμχ 900cm <sup>2</sup> )	1	92	102	93	99	101	98	97	8,3	98	6,3
	10	96	108	92	108	90	101	99	8,1		
Εξωτ. φόρμα τύπου Β (Βαμβακερή, τμχ 900 cm <sup>2</sup> )	1	96	96	96	104	100	103	96	3,8	98	3,4
	10	97	96	97	98	93	97	99	2,0		
Εσωτερική φόρμα (τμχ 900 cm <sup>2</sup> )	1	91	90	89	91	91	90	90	0,8	92	2,5
	10	91	95	96	96	93	93	94	1,9		
Καπέλο	1	89	96	94	91	99	83	92	6,2	99	9,7
	10	101	112	105	99	117	102	100	6,6		
Εσωτερικό γάντι	1	92	86	87	87	94	89	89	3,7	85	6,3
	10	83	79	81	81	78	79	80	2,0		
Εξωτερικό γάντι	50	101	105	109	100	102	92	101	5,6	98	5,6
	500	100	91	93	98	96	93	95	3,5		
Δειγματολήπτης αέρα	0.1	105	102	96	92	96	97	98	4,5	102	5,5
	1	99	106	108	107	109	107	106	3,3		
									<b>Μέσος όρος</b>	<b>96</b>	<b>2,4</b>

**Πίνακας 7.3.14.1.** Χρωματογραφικές παράμετροι για τον προσδιορισμό της δ.ο. penconazole

<b>Αέριος Χρωματογράφος</b>	Agilent 6890N
<b>Αυτόματος δειγματολήπτης</b>	Gerstel MPS2-twister
<b>Εισαγωγέας</b>	Gerstel PTV injector (solvent vent mode), όγκος ένεσης 1μL
<b>Ανιχνευτής</b>	ECD
<b>Στήλη</b>	HP-5 MS Agilent (PN 19091S-433), length 30m, ID 0.25mm, film thick. 0.25 μm
<b>Θερμοκρασίες:</b>	
<b>Εισαγωγέας</b>	67 <sup>0</sup> C →210 <sup>0</sup> C (progr.)
<b>Ανιχνευτής</b>	300 <sup>0</sup> C
<b>Στήλη</b>	70 <sup>0</sup> C, 1 min ισόθερμα
	70 <sup>0</sup> C, 1 min ισόθερμα → 250 <sup>0</sup> C (35 <sup>0</sup> C /min), 1,5 min ισόθερμα→
	280 <sup>0</sup> C (35 <sup>0</sup> C /min), 1,5 min ισόθερμα
<b>Carrier gas: Ήλιο</b>	1.7 mL/min
<b>Make up αέριο: Άζωτο</b>	30 mL/min
<b>Χρόνοι κατακράτησης (Rt)</b>	Penconazole           7,368 min
	Triphenyl phosphate 8,864 min

Πίνακας 7.3.15.1. Αποτελέσματα έκθεσης ψεκαστών σε mg δ.ο. / Kg εφαρμοσθείσας δ.ο. για το αμπέλι

Δοσίμετρα ή είδος έκθεσης	Έκθεση σε φ.π. (mg / Kg δ.ο.)									
	E1	E2	E3	E4	E5	Φ1	Φ2	Φ3	Φ4	Φ5
Εσωτερική φανέλα	3,031	3,085	0,716	0,652	0,830	8,351	1,149	1,585	0,997	0,490
Εσωτερικό παντελόνι	3,677	0,281	0,621	0,135	0,389	2,749	0,818	1,495	0,452	0,253
<b>ADE (κορμός-πόδια)</b>	6,708	3,366	1,338	0,787	1,219	11,100	1,968	3,081	1,449	0,743
Εξωτερικό σακάκι	22,38	45,83	25,95	21,50	64,34	42,14	10,19	112,3	56,26	9,76
Εξωτερικό παντελόνι	14,39	129,81	146,42	37,65	238,1	25,78	104,9	180,9	236,7	56,91
Σύνολο εξωτ. φόρμα	36,77	175,6	172,4	59,15	302,5	67,92	115,1	293,2	292,9	66,66
<b>PDE (κορμός-πόδια)</b>	43,48	179,0	173,7	59,94	303,7	79,02	117,0	296,3	294,4	67,41
Εσωτερικά γάντια	0,174	0,035	0,154	0,012	0,097	0,223	0,097	2,839	0,057	0,046
Εξωτερικά γάντια	10,39	13,63	3,995	4,979	20,75	8,597	15,83	25,61	20,69	6,612
Κεφάλι <sup>1</sup>	2,407	1,168	1,015	2,373	1,911	7,269	0,963	6,011	2,282	1,190
Αναπνοή <sup>2</sup>	0,028	0,259	0,297	0,516	0,285	0,331	0,220	0,435	0,718	0,138

<sup>1</sup> Οι τιμές έχουν προκύψει από πολλαπλασιασμό των υπολειμμάτων της δ.ο. στο καπέλο με τον παράγοντα 2× όπως εξηγείται στο κείμενο<sup>2</sup> Οι τιμές έχουν προκύψει από πολλαπλασιασμό των υπολειμμάτων της δ.ο. στον δειγματολήπτη με τον παράγοντα 29/2 (14,5×) όπως εξηγείται στο κείμενο

Πίνακας 7.3.15.2. Αποτελέσματα έκθεσης ψεκαστών σε ml ψεκαστικού υγρού/h για το αμπέλι

Δοσίμετρα ή είδος έκθεσης	Έκθεση σε φ.π. (mL ψεκ. υγρού/h)									
	E1	E2	E3	E4	E5	Φ1	Φ2	Φ3	Φ4	Φ5
Εσωτερική φανέλα	0,758	0,662	0,182	0,140	0,207	2,124	0,295	0,342	0,249	0,102
Εσωτερικό παντελόνι	0,920	0,060	0,158	0,029	0,097	0,699	0,210	0,322	0,113	0,053
<b>ADE (κορμός-πόδια)</b>	1,678	0,722	0,340	0,169	0,303	2,823	0,504	0,664	0,362	0,154
Εξωτερικό σακάκι	5,597	9,831	6,588	4,622	16,01	10,72	2,613	24,21	14,05	2,023
Εξωτερικό παντελόνι	3,599	27,84	37,17	8,094	59,24	6,557	26,88	38,99	59,09	11,80
Σύνολο εξωτ. φόρμα	9,196	37,67	43,76	12,72	75,25	17,28	29,50	63,21	73,14	13,82
<b>PDE (κορμός-πόδια)</b>	10,87	38,40	44,10	12,89	75,55	20,10	30,00	63,87	73,50	13,97
Εσωτερικά γάντια	0,044	0,008	0,039	0,002	0,024	0,057	0,025	0,612	0,014	0,009
Εξωτερικά γάντια	2,600	2,924	1,014	1,070	5,163	2,187	4,058	5,522	5,166	1,371
Κεφάλι <sup>1</sup>	0,602	0,251	0,258	0,510	0,475	1,849	0,247	1,296	0,570	0,247
Αναπνοή <sup>2</sup>	0,007	0,056	0,075	0,111	0,071	0,084	0,057	0,094	0,179	0,029

<sup>1</sup> Οι τιμές έχουν προκύψει από πολλαπλασιασμό των υπολειμμάτων της δ.ο. στο καπέλο με τον παράγοντα 2× όπως εξηγείται στο κείμενο



### 7.3.16. Συζήτηση & σύγκριση με μοντέλα

Προηγούμενες μελέτες σε αμπέλι ασχολήθηκαν με μετρήσεις της έκθεσης του χρήστη χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές μεταξύ των οποίων ήταν η μέθοδος των δοσιμέτρων επιθεμάτων καθώς και τεχνικές έκπλυσης για την έκθεση των χεριών [Baldi et al. 2006a, 2006b, Lambert et al., 2012, Lebailly et. al., 2009]. Σε μια προηγούμενη μελέτη του Εργαστηρίου ΤΕΓΦ που αφορούσε προσδιορισμό έκθεσης ψεκαστών κατά την εφαρμογή σε αμπέλι με την τεχνική δοσιμετρίας ολοκλήρου σώματος (WBD), παρόλο που ο αριθμός των εφαρμογών ήταν μικρότερος ( $n=4$ ) και το σενάριο εφαρμογής περιλάμβανε χρήση επινώτιων ψεκαστήρων τα αποτελέσματα (είχαν εξαχθεί σε ml/h) είχαν βρεθεί να είναι στην ίδια τάξη μεγέθους με αυτά της παρούσας μελέτης. Συγκεκριμένα η PDE για το σώμα ήταν 8-125 ml/h (11-76 ml/h στην παρούσα μελέτη) και δυνητική έκθεση των χεριών 1,6-12,1 ml/h (1,1-6,1 ml/h στην παρούσα μελέτη).

Στην παρούσα πειραματική ενότητα η σύγκριση των τιμών της δυνητικής έκθεσης κορμού-ποδιών με τις αντίστοιχες τιμές για την συνολική δυνητική έκθεση στον Πίνακα 7.3.15.1. μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο κορμός και τα πόδια εκτίθενται κατά κύριο λόγο στο ψεκαστικό νέφος συγκριτικά με το υπόλοιπο σώμα (χέρια, κεφάλι, αναπνευστική οδός). Περαιτέρω σύγκριση δείχνει ότι από το τμήμα κορμός-πόδια, τα πόδια δέχονται τη μεγαλύτερη έκθεση, γεγονός που είναι προφανές από τις τιμές του για το εξωτερικό παντελόνι σε σχέση με το εξωτερικό σακάκι. Ανάλογο συμπέρασμα προκύπτει και από τον Πίνακα 7.3.15.2 όπου η έκθεση εκφράζεται σε μονάδες ml ψεκ. διαλ./h. Εξαίρεση στην ανωτέρω παρατήρηση αποτελεί ο ψεκαστής E1 και Φ1 (πρόκειται για το ίδιο άτομο που ψέκασε με τις δύο διαφορετικές εξωτερικές φόρμες την ίδια ημέρα). Στην περίπτωση αυτή τόσο στην εφαρμογή E1 όσο και στην Φ1 παρατηρείται αναστροφή των επιπέδων έκθεσης τόσο της συνολικής όσο και της δυνητικής μεταξύ του άνω και του κάτω μέρους του σώματος. Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται με βάση τις καταγεγραμμένες παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια των ανωτέρω εφαρμογών. Ο συγκεκριμένος ψεκαστής έπιασε κατά λάθος με τα χέρια του το σακάκι του και στις δύο εφαρμογές, δημιουργώντας έτσι επιμόλυνση του σακακιού του. Επιπλέον στην καταγραφή των παρατηρήσεων εκείνης της ημέρας αναφέρεται ότι ο άνεμος ήταν ασταθής και περιστροφικός με αποτέλεσμα να φέρει το ψεκαστικό νέφος πάνω στον ψεκαστή. Τέλος αξίζει να σημειωθεί επίσης ότι το ύψος του συγκεκριμένου ψεκαστή ήταν περίπου όσο το ύψος της καλλιέργειας που ψέκασε (βλ. Πίνακα 7.3.3.1.) σε αντίθεση με τους υπόλοιπους ψεκαστές για τους οποίους ο λόγος ύψος ψεκαστή / ύψος καλλιέργειας ήταν αρκετά μεγαλύτερος της μονάδας με αποτέλεσμα να εκτίθεται στο ψεκαστικό νέφος κυρίως το κάτω μέρος του σώματος.

Η έκθεση του κεφαλιού όπως αναμένονταν και από την οπτική παρατήρηση στον αγρό είναι σχετικά χαμηλή σε σχέση με τη συνολική έκθεση (1-8% της συνολικής PDE). Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται με βάση το ότι οι ψεκασθείσες καλλιέργειες αμπελιού είχαν ύψος 90cm-160cm, με αποτέλεσμα οι ψεκαστές να ψεκάζουν σε μια μέγιστη απόσταση από το έδαφος περίπου στο ύψος των ώμων τους και προς τα κάτω οπότε το κεφάλι τους εκτίθετο ελάχιστα στο ψεκαστικό νέφος.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.3.15.1. οι ψεκαστές που φορούσαν προστατευτική φόρμα τύπου A (ψεκαστές E1-E5) είχαν επίπεδα PDE που κυμαίνονταν από 43-304 (γεωμετρικός μέσος 120) mg/kg εφαρμοσθείσας δ.ο. ενώ για τους ψεκαστές με φόρμα τύπου B (ψεκαστές Φ1-Φ5) τα αντίστοιχα επίπεδα κυμαίνονταν από 67-296 (γεωμετρικός μέσος 140) mg/kg εφαρμοσθείσας δ.ο. Δεδομένου ότι η PDE αντιπροσωπεύει το ποσό του φ.π. που επικάθεται στην ενδυμασία του ψεκαστή, συν το ποσό που την διαπερνά, είναι αναμενόμενο να μην επηρεάζεται η τιμή αυτή από το είδος της φόρμας. Αυτό επιβεβαιώθηκε από τα πειράματα της ενότητας αυτής αφού οι προαναφερθείσες τιμές έκθεσης για τους δύο τύπους φόρμας δεν εμφανίζουν σημαντική διαφορά. Ωστόσο η ελαφρώς χαμηλότερη τιμή της PDE σώματος για την φόρμα τύπου A είναι πιθανό να οφείλεται σε κάποιο βαθμό στην απορροή (runoff) μιας ποσότητας των σταγονιδίων του ψεκαστικού υγρού που επικάθησαν σε αυτήν λόγω των υδατοαπωθητικών ιδιοτήτων του υλικού κατασκευής της φόρμας, γεγονός που έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες μελέτες καθώς και στα πειράματα της ενότητας I [Machera et al. 2009, Tsakirakis et al. 2011].

Βάσει των όσων αναφέρθηκαν για την περατότητα μιας φόρμας στην πειραματική ενότητα I (βλ. παραγ. 7.2.16.) οι αντίστοιχοι υπολογισμοί από τα δεδομένα έκθεσης για τα πειράματα στο αμπέλι δείχνουν ότι η μέση τιμή της περατότητας για τους 2 τύπους φόρμας είναι 1,6% και 1,7% για τους τύπους A και B αντίστοιχα. Αυτό δείχνει ότι αφενός ότι οι δύο τύποι φόρμας είχαν παρόμοια συμπεριφορά-επίδοση (performance) και αφετέρου ότι και οι δύο τύποι παρείχαν ικανοποιητικό επίπεδο προστασίας στον ψεκαστή και μπορούν να θεωρηθούν ως κατάλληλα ΜΑΠ για τις συνθήκες του σεναρίου εφαρμογής που μελετήθηκε. Συγκριτικά και οι δύο τιμές περατότητας είναι υψηλότερες από αυτές που μετρήθηκαν για τους εν λόγω τύπους ΜΑΠ σε προηγούμενη μελέτη που αφορούσε σενάριο υψηλής έκθεσης [Machera et. al 2009] επιβεβαιώνοντας έτσι την υπόθεση που έχει υποστηριχτεί που υπάρχει στη βιβλιογραφία ότι η περατότητα ελαττώνεται με την αύξηση των επιπέδων έκθεσης της εξωτερικής φόρμας [Driver et al., 2007]. Όλα τα παραπάνω παρέχουν ενδείξεις ότι σε περιπτώσεις σεναρίων υψηλής έκθεσης η διαφορά στην επίδοση θα είναι πιο εμφανής και έτσι πιο εύκολο να αξιολογηθεί περαιτέρω. Σε κάθε περίπτωση όπως προαναφέρθηκε η σύγκριση των αντίστοιχων τιμών για την δυνητική και την πραγματική δερματική έκθεση κορμού-ποδιών καταδεικνύει την ικανοποιητική αποτελεσματικότητα της παρεχόμενης προστασίας από τους δύο τύπους φόρμας.

### 7.3.17. Σύγκριση με το Γερμανικό μοντέλο

Για την αξιολόγηση των γεωργικών φαρμάκων τα επίπεδα έκθεσης του χρήστη κατά την εφαρμογή σε αμπέλια συνήθως υπολογίζονται με το Γερμανικό Μοντέλο και πιο συγκεκριμένα με την επιλογή του σεναρίου «Χειρονακτική εφαρμογή σε υψηλές καλλιέργειες» (Handheld application to high crops) ως του πλέον συναφούς προς το εν λόγω μελετώμενο πραγματικό σενάριο. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου με τα πειραματικά αποτελέσματα του αγρού προκύπτουν τα εξής:

A) Το Γερμανικό μοντέλο δεν παρέχει τη δυνατότητα για τον υπολογισμό της δυνητικής δερματικής έκθεσης για το σώμα (body PDE) δηλαδή για την έκθεση χωρίς καθόλου ρούχα. Αντίθετα το μοντέλο θεωρεί για το σενάριο “χωρίς ΜΑΠ” ως προκαθορισμένο (default) την

χρήση μιας ελάχιστης ενδυμασίας φανέλα τύπου T-shirt και κοντό παντελόνι (shorts). Έτσι η μετρούμενη στον αγρό πειραματικά δυνητική δερματική έκθεση για το σώμα (δηλ. Το άθροισμα της δ.ο. που προσδιορίζεται στην εξωτερική και εσωτερική ενδυμασία/δοσίμετρα) δεν μπορεί ευθέως να συγκριθεί με τις αντίστοιχες τιμές για το σενάριο “χωρίς ΜΑΠ”.

Β) Για το κεφάλι δεν χρησιμοποιήθηκε ΜΑΠ για το λόγο αυτό τα επίπεδα έκθεσης από την εκτίμηση του Γερμανικού Μοντέλου και η αντίστοιχη τιμή πραγματικής δερματικής έκθεσης (ADE) για το κεφάλι είναι μεγέθη άμεσα συγκρίσιμα. Η ίδια παρατήρηση ισχύει και για την από αναπνοής έκθεση.

Η σύγκριση μεταξύ των μετρηθέντων στο πεδίο επιπέδων έκθεσης (10 εφαρμογές) με τις αντίστοιχες εκτιμήσεις του Γερμανικού μοντέλου (Πίνακας 7.3.17.1.) δείχνει ότι για τον μη προστατευμένο με ΜΑΠ ψεκαστή («no PPE» σενάριο) το Γερμανικό μοντέλο υποεκτιμά την δυνητική δερματική έκθεση του σώματος του ψεκαστή (body PDE) κατά περίπου 5 φορές (25 έναντι 125 mg/Kg δ.ο.) όταν λαμβάνονται οι γεωμετρικοί μέσοι όροι. Όταν λαμβάνονται τα 75 εκατοστημόρια για σύγκριση τότε η υποεκτίμηση αυτή είναι περίπου 1,8 φορές (143 έναντι 264 mg/Kg δ.ο.). Αυτό είναι αναμενόμενο ως παρατήρηση λόγω του ότι όπως προαναφέρθηκε το Γερμανικό μοντέλο θεωρεί εκ των προτέρων δεδομένη μια ελάχιστη προστατευτική ενδυμασία.

Για την περίπτωση που ο ψεκαστής φοράει ΜΑΠ τα επίπεδα έκθεσής του από την πειραματική μέτρηση του αγρού είναι επίσης μεγαλύτερα από αυτά που δίνει το Γερμανικό μοντέλο όταν συγκρίνουμε τους γεωμετρικούς μέσους (2,15 έναντι 1,25 mg/Kg δ.ο. αντίστοιχα). Όμως όταν συγκρίνουμε τις αντίστοιχες τιμές για το 75<sup>ο</sup> εκατοστημόριο παρατηρούμε ότι το Γερμανικό μοντέλο δίνει 2,2 φορές υψηλότερη τιμή έκθεσης από ότι η πειραματική μέτρηση στον αγρό (7,13 έναντι 3,30 mg/Kg δ.ο.). Συνεπώς για το σενάριο εφαρμογής στο αμπέλι το Γερμανικό μοντέλο θεωρείται «προστατευτικό» για τον ψεκαστή μόνο στο 75<sup>ο</sup> εκατοστημόριο ενώ είναι «μη προστατευτικό» στο επίπεδο σύγκρισης των γεωμετρικών μέσων.

Για την έκθεση των χεριών οι πειραματικές και οι υπολογιστικές από το μοντέλο τιμές των γεωμετρικών μέσων όρων είναι συγκρίσιμες τόσο για την πραγματική (ADE) όσο και για την δυνητική (PDE) από δέρματος έκθεση σε αμφότερες τις περιπτώσεις ανεξάρτητα δηλαδή αν ο ψεκαστής φοράει γάντια ή όχι. Όταν συγκριθούν τα 75<sup>α</sup> εκατοστημόρια οι τιμές του Γερμανικού μοντέλου είναι περίπου 1,5 φορές μεγαλύτερες από τις πειραματικές είτε με είτε χωρίς γάντια. Για την έκθεση του κεφαλιού σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται υπερεκτίμηση της έκθεσης στο Γερμανικό μοντέλο. Τέλος για την από αναπνοής έκθεση το Γερμανικό μοντέλο δίνει πολύ υψηλότερη τιμή στο 75<sup>ο</sup> εκατοστημόριο ενώ δεν παρατηρείται διαφορά όταν η σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα γίνει στο επίπεδο των γεωμετρικών μέσων.

Τα ανωτέρω συμπεράσματα επιβεβαιώνονται και συζητώνται περαιτέρω και στην αμέσως παρακάτω υποενότητα όπου γίνεται σύγκριση μεταξύ του Γερμανικού μοντέλου και μιας αλγοριθμικά προσαρμένης μορφής αυτού που χρησιμοποιεί στους υπολογισμούς του τα αποτελέσματα από τα πειραματικά δεδομένα της παρούσας εργασίας.

**Πίνακας 7.3.17.1.** Σύγκριση των πειραματικώς μετρηθέντων επιπέδων έκθεσης (10 εφαρμογές) κατά την εφαρμογή στο αμπέλι (πειραμ. τιμές) με τις αντίστοιχες τιμές πρόβλεψης (υπολογ. τιμές) που προκύπτουν από το Γερμανικό μοντέλο

Έκθεση (mg/kg δ.ο.)	Γεωμετρικός μέσος				75 <sup>ο</sup> εκατοστημόριο			
	Μελέτη πεδίου	Γερμαν. Μοντέλο	Μελέτη πεδίου	Γερμαν. Μοντέλο	Μελέτη πεδίου	Γερμαν. Μοντέλο	Μελέτη πεδίου	Γερμαν. Μοντέλο
	Πειραμ. τιμή (Δυνητική έκθεση)	Υπολογ. τιμή (χωρίς ΜΑΠ)	Πειραμ. τιμή (Πραγματική έκθεση)	Υπολογ. τιμή (με τα ΜΑΠ)	Πειραμ. τιμή (Δυνητική έκθεση)	Υπολογ. τιμή (χωρίς ΜΑΠ)	Πειραμ. τιμή (Πραγματική έκθεση)	Υπολογ. τιμή (με τα ΜΑΠ)
Κεφάλι	2,1	4,8	μ/ε*	μ/ε*	2,40	17,45	μ/ε*	μ/ε*
Χέρια	11,3	10,6	0,11	0,11	19,54	29,13	0,17	0,29
Υπόλοιπο σώμα (κορμός & πόδια)	124	25	2,15	1,25	264	143	3,30	7,13
Αναπνοή	0,3	0,3	μ/ε*	μ/ε*	0,409	0,824	μ/ε*	μ/ε*

\* μη εφαρμόσιμο: Η έκθεση του κεφαλιού και η από αναπνοής έκθεση δεν διαχωρίζονται σε δυνητική και πραγματική για τους λόγους που αναφέρθηκαν στο κείμενο

### 7.3.18. Σύγκριση με το μοντέλο EFSA calculator

Το μοντέλο της EFSA (EFSA calculator) περιλαμβάνει σενάριο εφαρμογής σε αμπέλια με χειροκίνητο ψεκάσμο (είτε με είτε χωρίς επινώτιο ψεκαστήρα) και συνεπώς μπορεί να γίνει σύγκριση των τιμών που δίνει το μοντέλο με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Ωστόσο πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το μοντέλο της EFSA όπως προαναφέρθηκε χρησιμοποιεί ως βασική παράμετρο για τους υπολογισμούς την ποσότητα της εφαρμοσθείσας δ.ο. ανά ημέρα (mg a.s./day) και τα αποτελέσματά του εκφράζονται στις εν λόγω μονάδες. Επίσης το μοντέλο θεωρεί ως παραδοχή για το σενάριο εφαρμογής σε αμπέλι με χειροκίνητο ψεκάσμο (όχι με επινώτιο ψεκαστήρα, μηχανική σύνδεση με αντλία πίεσης) την έκταση εφαρμογής 4 ha/day η οποία είναι 10 φορές περίπου μεγαλύτερη από την μέση έκταση εφαρμογής του πειράματος πεδίου (0,36 ha/day στο πείραμα). Για το λόγο αυτό και προκειμένου να μπορεί να γίνει σύγκριση των τιμών του μοντέλου με τις πειραματικά μετρηθείσες τιμές έκθεσης τα αποτελέσματα του μοντέλου κανονικοποιήθηκαν και εκφράστηκαν στον Πίνακα 7.3.18.1 ως προς την ποσότητα της εφαρμοσθείσας δ.ο. δηλαδή έγινε αναγωγή σε mg/Kg δ.ο.

Η σύγκριση μεταξύ των μετρηθέντων στο πεδίο επιπέδων έκθεσης σε mg/Kg δ.ο. που εφαρμόστηκε (75° εκατοστημόριο, 10 εφαρμογές) με τις αντίστοιχες εκτιμήσεις του μοντέλου EFSA calculator (Πίνακας 7.3.18.1.) δείχνει ότι για τον μη προστατευμένο με ΜΑΠ ψεκαστή («no PPE» σενάριο) το EFSA calculator υποεκτιμά την δυνητική έκθεση σε όλες τις μελετούμενες περιπτώσεις (χέρια, κεφάλι, κορμός & πόδια, αναπνοή). Συγκεκριμένα στο κεφάλι η υπολογιζόμενη από το μοντέλο της EFSA δυνητική έκθεση είναι περίπου κατά 16 φορές μικρότερη από την πειραματικά προσδιορισθείσα τιμή (0,152 έναντι 2,40 mg/Kg δ.ο αντίστοιχα) ενώ για τα χέρια είναι 7 φορές μικρότερη (2,72 έναντι 19,54 mg/Kg δ.ο αντίστοιχα). Για το τμήμα κορμός-πόδια η τιμή του μοντέλου της EFSA είναι 61,46 mg/Kg δ.ο. ενώ η αντίστοιχη πειραματική τιμή από τις μετρήσεις στο 75° εκατοστημόριο είναι 264 mg/Kg δ.ο δηλαδή το μοντέλο δίνει τιμή έκθεσης κοντά στο 25% της αντίστοιχης τιμής πεδίου. Η υποεκτίμηση αυτή στη δυνητική έκθεση από το μοντέλο της EFSA μπορεί να αιτιολογηθεί δεδομένου ότι το εν λόγω μοντέλο κάνει την παραδοχή ότι ο ψεκαστής φοράει κατ' ελάχιστον ρούχα εργασίας και συνεπώς η εκτιμώμενη έκθεση υπό αυτήν την θεώρηση δεν είναι απόλυτα συγκρίσιμη με την δυνητική όπως αυτή έχει οριστεί και μετριέται πειραματικά. Τέλος η από αναπνοής έκθεση που προκύπτει από τους υπολογισμούς του μοντέλου EFSA calculator είναι 5 φορές μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή πεδίου που μετρήθηκε με τους δειγματολήπτες αέρα.

Για την περίπτωση που ο ψεκαστής φοράει ΜΑΠ τα επίπεδα έκθεσής του τμήματος «κορμός & πόδια» από την πειραματική μέτρηση του αγρού είναι επίσης μεγαλύτερα (περίπου τριπλάσια) από αυτά που δίνει ως εκτίμηση το μοντέλο EFSA calculator (3,30 έναντι 1,033 mg/Kg δ.ο. αντίστοιχα). Στην περίπτωση των προστατευμένων με γάντια χεριών οι τιμές από το EFSA calculator και το πείραμα είναι στην ίδια τάξη μεγέθους (με μικρή υπερεκτίμηση) από το μοντέλο ήτοι 0,24 και 0,17 mg/Kg δ.ο. από το μοντέλο και το πείραμα αντίστοιχα.

**Πίνακας 7.3.18.1.** Σύγκριση των πειραματικώς μετρηθέντων επιπέδων έκθεσης (10 εφαρμογές) κατά την εφαρμογή στο αμπέλι (πειραμ. τιμές) με τις αντίστοιχες τιμές πρόβλεψης (υπολογ. τιμές στο 75<sup>ο</sup> εκατοστημόριο ) που προκύπτουν από το μοντέλο EFSA calculator

Έκθεση (mg/kg δ.ο.)	75 <sup>ο</sup> εκατοστημόριο			
	Μελέτη πεδίου	EFSA calculator	Μελέτη πεδίου	EFSA calculator
	Πειραμ. τιμή (Δυνητική έκθεση)	Υπολογ. τιμή (χωρίς ΜΑΠ)	Πειραμ. τιμή (Πραγματι κή έκθεση)	Υπολογ. τιμή (με τα ΜΑΠ)
Κεφάλι	2,40	0,152	μ/ε*	μ/ε*
Χέρια	19,54	2,72	0,17	0,24
Υπόλοιπο σώμα (κορμός & πόδια)	264	61,46	3,30	1,033
Αναπνοή	0,409	0,081	μ/ε*	μ/ε*

\* μη εφαρμόσιμο: Η έκθεση του κεφαλιού και η από αναπνοής έκθεση δεν διαχωρίζονται σε δυνητική και πραγματική για τους λόγους που αναφέρθηκαν στο κείμενο, δηλαδή για το κεφάλι και την αναπνοή οι αντίστοιχες τιμές με ή χωρίς ΜΑΠ ταυτίζονται και στο πείραμα και στο μοντέλο.

### 7.3.19. Προσαρμογή υπολογιστικού μοντέλου προσδιορισμού επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά την εφαρμογή μυκητοκτόνων στο αμπέλι

Με βάση τις πειραματικές μετρήσεις όσον αφορά την έκθεση από δέρματος των χεριών, του κεφαλιού, του υπόλοιπου σώματος (κορμός και πόδια) και την από αναπνοής έκθεση κατά την εφαρμογή φ.π. σε αμπέλι με ψεκασμό κάλυψης και μετά από κατάλληλη στατιστική επεξεργασία κατασκευάστηκε κατ' ανάλογο τρόπο όπως και στην πειραματική ενότητα I προσαρμοσμένο υπολογιστικό μοντέλο για την εκτίμηση των επιπέδων έκθεσης του ψεκαστή κατά την εν λόγω εφαρμογή.

Κατ' αντιστοιχία με τα όσα αναφέρθηκαν στην πειραματική ενότητα I (παρ. 7.2.16.3) το εν λόγω υπολογιστικό μοντέλο παρέχει τη δυνατότητα εκτίμησης της έκθεσης του ψεκαστή μετρούμενη με δύο τρόπους και με τρεις διαφορετικές εκδοχές αντιπροσωπευτικών τιμών ανάλογα με τα εκατοστημόρια κατανομής των πειραματικών αποτελεσμάτων που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά τη στατιστική επεξεργασία:

- (α) σε mg ανά ποσότητα (kg) δραστικής ουσίας που χειρίζεται ο ψεκαστής (mg/kg δ.ο.) σε αναλογία με το Γερμανικό μοντέλο (γεωμετρικός μέσος, 75° & 95° εκατοστημόριο) και
- (β) σε ml ψεκαστικού διαλύματος ανά ώρα – σε αναλογία με το Βρετανικό μοντέλο (50°, 75° & 95° εκατοστημόριο).

Από τα διαθέσιμα υπολογιστικά μοντέλα (Γερμανικό & Βρετανικό), μόνο το Γερμανικό διαθέτει δεδομένα για εφαρμογή με χειροκίνητη συσκευή σε υψηλή καλλιέργεια και για ψεκασμό πλήρους κάλυψης και αυτό είναι το σενάριο που προσεγγίζει περισσότερο στο μελετώμενο σενάριο εφαρμογής στο αμπέλι και ως εκ τούτου το πλέον κατάλληλο να ληφθεί για σύγκριση.

Για το σκοπό αυτό έγινε εκτίμηση των επιπέδων έκθεσης χρησιμοποιώντας ως παραμέτρους εφαρμογής τις μέσες τιμές (αριθμητικοί μέσοι όροι) των δεδομένων των πειραματικών εφαρμογών στο αμπέλι (Πίνακας 7.3.19.1) και με τα δύο ανωτέρω μοντέλα θεωρώντας τις δύο εκδοχές του γεωμετρικού μέσου & 75ου εκατοστημορίου.

Με βάση την παραπάνω προσέγγιση και λαμβάνοντας υπόψη το σχεδιασμό του εν λόγω Πίνακα είναι ενδεικτικό ότι το προσαρμοσμένο αυτό μοντέλο για το αμπέλι –κατ' αντιστοιχία με τα όσα αναφέρθηκαν στην πειραματική ενότητα I, εισάγοντας δηλ. κάθε φορά τις ανάλογες παραμέτρους εφαρμογής - θα μπορούσε να αξιοποιηθεί ως ένα επιπλέον εργαλείο (σε συνδυασμό με την ήδη υπάρχοντα) για την αξιόπιστη εκτίμηση της έκθεσης του χρήστη για το δεδομένο σενάριο του ψεκασμού σε αμπέλι με χρήση ψεκαστικού πιστολιού. Για το λόγο αυτό θα ήταν σκόπιμο να εμπλουτιστεί μελλοντικά ως προς τη βάση δεδομένων του με περισσότερα πειραματικά αποτελέσματα από επιπρόσθετες μελέτες αγρού για το εν λόγω σενάριο.

**Πίνακας 7.3.19.1.** Παράμετροι εφαρμογής φ.π. στο αμπέλι που λήφθηκαν υπόψη στο Προσαρμοσμένο Μοντέλο

Παράμετρος	Μέση τιμή (10 εφαρμογές)
Συνολική έκταση εφαρμογής (ha)	0,36
Χρόνος εφαρμογής (h)	2,01
Συγκέντρωση δ.ο. ψεκαστικού υγρού (mg/ml)	0,04
Δόση εφαρμογής (L προϊόντος/100L ψεκαστικού υγρού)	0,04
Ψεκαστικός όγκος (L ψεκ.υγρ./ha)	1324
L προϊόντος/ha	0,48
kg δ.ο./ha	0,048
Συνολικός όγκος ψεκαστικού υγρού που εφαρμόστηκε (L)	476
Συνολική ποσότητα δ.ο. που εφαρμόστηκε (kg)	0,019

Στον Πίνακα 7.3.19.2. φαίνονται συγκριτικά τα εκτιμώμενα επίπεδα έκθεσης με το προσαρμοσμένο μοντέλο για το αμπέλι (mg/kg δ.ο.) και με το Γερμανικό μοντέλο με τη χρήση μέσων ατομικής προστασίας (ΜΑΠ) και χωρίς τη χρήση αυτών. Σημειώνεται ότι για τους υπολογισμούς το ποσοστό τόσο της διαδερμικής απορρόφησης όσο και της απορρόφησης από αναπνοής έχει θεωρηθεί ίσο με 100%.

**Πίνακας 7.3.19.2.** Εκτίμηση των επιπέδων έκθεσης του ψεκαστή με βάση το Γερμανικό Μοντέλο και το Προσαρμοσμένο Μοντέλο για ψεκασμό στο αμπέλι

		Έκθεση ψεκαστή (mg/ημέρα)				
		Χέρια	Κορμός & πόδια	Κεφάλι	Αναπνοή	Σύνολο
Χωρίς ΜΑΠ						
<b>Γερμανικό Μοντέλο</b>	(γεωμετρικός μέσος)	0,183	0,432	0,083	0,005	0,703
<b>Νέο Μοντέλο</b>	(γεωμετρικός μέσος)	0,209	2,690	0,036	0,005	2,940
<b>Γερμανικό Μοντέλο</b>	(75° εκατοστημόριο)	0,503	2,463	0,301	0,014	3,281
<b>Νέο Μοντέλο</b>	(75° εκατοστημόριο)	0,338	3,959	0,041	0,007	4,345
Με ΜΑΠ (γάντια νιτριλίου, βαμβακερή φόρμα*)						
<b>Γερμανικό Μοντέλο</b>	(γεωμετρικός μέσος)	0,002	0,022	0,083	0,005	0,112
<b>Νέο Μοντέλο</b>	(γεωμετρικός μέσος)	0,002	0,028	0,036	0,005	0,071
<b>Γερμανικό Μοντέλο</b>	(75° εκατοστημόριο)	0,005	0,123	0,301	0,014	0,443
<b>Νέο Μοντέλο</b>	(75° εκατοστημόριο)	0,003	0,069	0,041	0,007	0,120

\* 100% βαμβακερή ή NanoPel



Από τη σύγκριση των ανωτέρω αποτελεσμάτων με τα υπολογιστικά αποτελέσματα που προκύπτουν από το Γερμανικό μοντέλο (περίπτωση υψηλής καλλιέργειας), το οποίο όπως προαναφέρθηκε αν και δεν ταυτίζεται με το σενάριο εφαρμογής των πειραμάτων στο αμπέλι (όπου έχουμε πρέμνα ύψους 90-160cm) είναι το μόνο από τα υπάρχοντα που προσεγγίζει σε αποδεκτό βαθμό, προκύπτουν τα εξής:

Σύγκριση επιπέδων έκθεσης του ψεκαστή με το Γερμανικό στον γεωμετρικό μέσο χωρίς τη χρήση μέσων προσωπικής προστασίας (ΜΑΠ)

- *Χέρια:* Το προσαρμοσμένο μοντέλο δίνει σχετικά υψηλότερη αλλά πάντως συγκρίσιμη τιμή με την αντίστοιχη του Γερμανικού (αύξηση κατά 14%).
- *Κορμός & πόδια:* Το προσαρμοσμένο μοντέλο δίνει υψηλότερη κατά 6 φορές τιμή σε σχέση με το Γερμανικό Μοντέλο.
- *Κεφάλι:* Στο προσαρμοσμένο μοντέλο η τιμή είναι χαμηλότερη κατά 56% σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του Γερμανικού Μοντέλου
- *Αναπνοή:* Δεν παρατηρήθηκε διαφορά στις δύο εκτιμώμενες τιμές μεταξύ των δύο μοντέλων.
- *Συνολική Έκθεση:* Με βάση το προσαρμοσμένο μοντέλο η εκτιμώμενη συνολική έκθεση είναι 4 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το Γερμανικό, γεγονός που οφείλεται προφανώς στην μεγάλη διαφορά στην εκτιμώμενη έκθεση του κορμού-ποδιών μεταξύ των δύο μοντέλων.

Στις παραπάνω παρατηρήσεις θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το είδος και το ύψος της καλλιέργειας είναι από τους καθοριστικούς παράγοντες για την έκθεση του ψεκαστή. Στη περίπτωση του νέου μοντέλου η βάση δεδομένων προέρχεται από πειράματα σε αμπέλι (ύψος πρέμνων  $\leq 160$  cm) στο οποίο ο ψεκαστής λόγω του ύψους της καλλιέργειας αναμένεται να εκτίθεται κατά κύριο λόγο στο κορμό και στα πόδια και πολύ λιγότερο στο κεφάλι. Αντίθετα σε ένα μοντέλο όπως το Γερμανικό, το οποίο βασίζεται σε δενδρώδεις καλλιέργειες, αναμένεται αυξημένη τιμή των επιπέδων έκθεσης στο κεφάλι και στους ώμους.

Σύγκριση επιπέδων έκθεσης του ψεκαστή με το Γερμανικό και με το προσαρμοσμένο μοντέλο στο 75° εκατοστημόριο χωρίς τη χρήση μέσων προσωπικής προστασίας (ΜΑΠ)

- *Χέρια:* Το προσαρμοσμένο: Το προσαρμοσμένο μοντέλο δίνει κατά 32% χαμηλότερη τιμή από την αντίστοιχη του Γερμανικού.
- *Κορμός & πόδια:* Το προσαρμοσμένο μοντέλο δίνει υψηλότερη κατά 1,6 φορές τιμή σε σχέση με το Γερμανικό μοντέλο.
- *Κεφάλι:* Στο προσαρμοσμένο μοντέλο η τιμή είναι χαμηλότερη κατά 86% σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του Γερμανικού μοντέλου.
- *Αναπνοή:* Στο προσαρμοσμένο μοντέλο η τιμή είναι χαμηλότερη κατά 50%.
- *Συνολική έκθεση:* Με βάση το προσαρμοσμένο μοντέλο η εκτιμώμενη συνολική έκθεση (3,281mg/ημέρα) είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το Γερμανικό (4,345mg/ημέρα), ωστόσο η διαφορά μεταξύ των τιμών των δύο μοντέλων για τη

συνολική έκθεση είναι πολύ μικρότερη (ίδια τάξη μεγέθους) από ότι στην προηγούμενη εκδοχή του 50ου εκατοστημορίου.

Από τους υπολογισμούς των επιπέδων έκθεσης του ψεκαστή με το Γερμανικό και με το προσαρμοσμένο μοντέλο στο επίπεδο του γεωμετρικού μέσου με τη χρήση μέσων ατομικής προστασίας, παρατηρούμε το εξής: Σε όλες τις επιμέρους συγκρίσεις (χέρια, κορμός-πόδια, αναπνοή) οι εκτιμώμενες τιμές από τα δύο μοντέλα δεν διαφέρουν σημαντικά. Εξαιρέση αποτελεί η περίπτωση της έκθεσης του κεφαλιού όπου η τιμή που προκύπτει από το προσαρμοσμένο μοντέλο είναι κατά 56% χαμηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη του Γερμανικού μοντέλου. Η ίδια σχετική εκατοστιαία ελάττωση είχε παρατηρηθεί και στην αντίστοιχη σύγκριση των τιμών έκθεσης του κεφαλιού μεταξύ των δύο μοντέλων στο επίπεδο του γεωμετρικού μέσου χωρίς μέσα προσωπικής προστασίας.

Αξίζει να τονιστεί ωστόσο, ότι ως προς τη συνολική έκθεση του ψεκαστή - σε αντίθεση με τις προηγούμενες δύο περιπτώσεις όπου δεν είχαμε ΜΑΠ - από το προσαρμοσμένο μοντέλο προκύπτει 1,6 φορές χαμηλότερη έκθεση σε σχέση με το Γερμανικό, γεγονός που αντικατοπτρίζει σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητα των συγκεκριμένων ΜΑΠ που χρησιμοποιήθηκαν στο αμπέλι.

Τέλος συγκρίνοντας τα δύο μοντέλα για το 75<sup>ο</sup> εκατοστημόριο με τη χρήση μέσων ατομικής προστασίας, παρατηρούμε ότι σε όλες τις συγκρίσεις οι εκτιμώμενες τιμές έκθεσης από το προσαρμοσμένο μοντέλο είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες του Γερμανικού με μεγαλύτερη διαφορά να εμφανίζεται στη περίπτωση του κεφαλιού όπως αναμένεται με βάση τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω. Οι διαφορές αυτές αντανακλώνται όπως είναι φυσικό και στη συνολική έκθεση του αφού η εκτιμώμενη συνολική έκθεση του ψεκαστή βάσει του νέου μοντέλου είναι 0,120mg/ημέρα έναντι 0,443mg/ημέρα που δίνει το Γερμανικό μοντέλο. Και σε αυτήν την περίπτωση μεγάλη επίδραση στα αποτελέσματα πραγματικής έκθεσης έχει η αποτελεσματικότητα των χρησιμοποιούμενων μέσων προσωπικής προστασίας.

Επισημαίνεται ότι το κριτήριο του 75<sup>ου</sup> εκατοστημορίου αντιπροσωπεύει το 75% της κατανομής των τιμών έκθεσης και θεωρείται ως το ελάχιστο αποδεκτό επίπεδο για την εκτίμηση της επικινδυνότητας με σκοπό την αποτελεσματική προστασία των ψεκαστών. Επιπλέον οι διαφορές στις εκτιμώμενες τιμές μεταξύ των δύο μοντέλων καταδεικνύουν την ανάγκη δημιουργίας και υιοθέτησης ενός νέου μοντέλου όπως το προτεινόμενο το οποίο είναι πιο αντιπροσωπευτικό για τις συνθήκες της χώρας μας σε σχέση με τα υπάρχοντα τα οποία αντανακλούν τις συνθήκες των βορειοευρωπαϊκών χωρών.

### 7.3.20. Συμπεράσματα Πειραματικής Ενότητας II

Για τις εφαρμογές μηκυτοκτόνου στο αμπέλι κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες εφαρμογής τα προσδιοριζόμενα επίπεδα δυνητικής έκθεσης (PDE) προκύπτουν κυρίως από το σώμα (body part, 89%) και έπονται τα χέρια με ποσοστό λιγότερο από 10%. Τα επίπεδα της συνολικής πραγματικής έκθεσης του ψεκαστή (total ADE) αντιστοιχούν περίπου στο 6% της συνολικής PDE με τα κυριότερα μέρη που συνεισφέρουν σε αυτό να είναι το σώμα του ψεκαστή και τα χέρια.

Όπως έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία ακόμα και για δεδομένο σενάριο εφαρμογής η εμπειρία του κάθε ψεκαστή, ο βαθμός κατάρτισής του στο αντικείμενο εργασίας, το ιδιαίτερο στυλ και η προσωπική τεχνική που υιοθετεί κατά τον ψεκασμό σε συνδυασμό με την δεξιοτεχνία του και την όλη εν γένει επαγγελματική του ιδιοσυγκρασία, αποτελούν κρίσιμες και καθοριστικές παραμέτρους που επηρεάζουν τα επίπεδα έκθεσης και αιτιολογούν σε κάποιο βαθμό τη διακύμανση που παρατηρείται στα αποτελέσματα τέτοιου είδους μελετών μεταξύ των ψεκαστών που συμμετέχουν στο πείραμα. Η επαγγελματική «εικόνα» - δεξιοτεχνία του ψεκαστή (operator aptitude) σχετίζεται επίσης με τα πιθανά περιστατικά της διασταυρούμενης επιμόλυνσης (cross contamination incidents) που συνήθως επηρεάζουν την μετρούμενη έκθεση. Ωστόσο επισημαίνεται ότι στην παρούσα μελέτη οι περιπτώσεις πιθανής διασταυρούμενης επιμόλυνσης ήταν λίγες και τα ληφθέντα αποτελέσματα ήταν σε συμφωνία με τις καταγραφές των παρατηρήσεων στο ημερολόγιο του πειράματος όπως συζητήθηκε στην παράγραφο 7.3.16.

Η αξιολόγηση των δύο τύπων προστατευτικής ενδυμασίας που χρησιμοποιήθηκε έδειξε ότι και οι δύο τύποι φόρμας παρείχαν στους ψεκαστές ικανοποιητική προστασία (μέχρι και 98,4%) για το συγκεκριμένο σενάριο εφαρμογής καταδεικνύοντας έτσι για άλλη μια φορά τη χρήση των ΜΑΠ ως μιας παραμέτρου μείζονος σημασίας για την ασφάλεια του ψεκαστή.

Η σύγκριση των πειραματικών τιμών με αυτές του Γερμανικού μοντέλου και του μοντέλου της EFSA τονίζει την ανάγκη περαιτέρω βελτιστοποίησης (refinement) και επικαιροποίησης (update) των διαδικασιών που σήμερα εφαρμόζονται. Η βάση δεδομένων από τα πειράματα της ενότητας αυτής θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σαν υποσύνολο μιας δεξαμενής πειραματικών τιμών αναφοράς (surrogate values) για την εκτίμηση των επιπέδων της έκθεσης του χρήστη για την εφαρμογή μηκυτοκτόνων σε αμπέλι με πιστόλι χειρός.

Τα νέα αυτά τεκμηριωμένα στοιχεία θα επιτρέψουν την αναβάθμιση της παρεχόμενης υπηρεσίας σχετικά με την εκτίμηση της επικινδυνότητας για τον ψεκαστή. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του βαθμού αβεβαιότητας στους υπολογισμούς και την ορθή λήψη απόφασης για μια ομάδα φυτοπροστατευτικών προϊόντων ιδιαίτερου ενδιαφέροντος για τη νότια Ευρωπαϊκή ζώνη όπως είναι τα μυκητοκτόνα.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ II

## I. THE GERMAN MODEL (GEOMETRIC MEAN VALUES)

## NO PPE

Application method	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target		
Product	TOPAS	Active substance	penconazole
Formulation type	Liquid	a.s. concentration	100g/l
Dermal absorption from product	None	Dermal absorption from spray	100%
RPE during mix/loading	None	RPE during application	None
PPE during mix/loading	None		
PPE during application: Head		Hands	None
		Body	None
Dose	0,481 product/ha	Work rate/day	0,36ha

## DERMAL EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Hand contamination/kg a.s.	205mg/kg a.s.
Hand contamination/day	3,5424mg/day
Protective clothing	none
Transmission to skin	100 %
Dermal exposure to a.s.	3,5424mg/day

## INHALATION EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Inhalation exposure/kg a.s.	0,05mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,000864mg/day
RPE	none

Transmission through RPE	100 %
Inhalation exposure to a.s.	0,000864mg/day

## DERMAL EXPOSURE DURING SPRAY APPLICATION

Application technique	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target		
	Head	Hands	Rest of body
Dermal contamination/kg a.s.	4,8	10,6	25
Dermal contamination/day	0,082944	0,183168	0,432
Protective clothing	none	none	none
Transmission to skin	100	100	100%
Total dermal exposure to a.s.	0,698112 mg/day		

## INHALATION EXPOSURE DURING SPRAYING

Inhalation exposure/kg a.s.	0,3 mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,005184 mg/day
RPE	none
Transmission through RPE	100 %
Inhalation exposure to a.s.	0,005184 mg/day

## ABSORBED DOSE

	Mix/load	Application
Dermal exposure to a.s.	3,5424mg/day	0,698112 mg/day
Percent absorbed	100 %	100 %
Absorbed dose (dermal route)	3,5424 mg/day	0,698112 mg/day
Inhalation exposure to a.s.	0,000864 mg/day	0,005184 mg/day
Total systemic exposure	3,543264 mg/day	0,703296 mg/day

## PREDICTED EXPOSURE

Total systemic exposure	4,24656 mg/day
Operator body weight	70 kg
Operator exposure	0,060665143 mg/kg bw/day

## II. THE GERMAN MODEL (75th PERCENTILE VALUES)

## NO PPE

Application method	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target		
Product	TOPAS	Active substance	penconazole
Formulation type	Liquid	a.s. concentration	100g/l
Dermal absorption from product	None	Dermal absorption from spray	100%
RPE during mix/loading	None	RPE during application	None
PPE during mix/loading	None		
PPE during application: Head		Hands	Body
Dose	0,48l product/ha	Work rate/day	0,36ha

## DERMAL EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Hand contamination/kg a.s.	430,25mg/kg a.s.
Hand contamination/day	7,43472mg/day
Protective clothing	none
Transmission to skin	100 %
Dermal exposure to a.s.	7,43472mg/day

## INHALATION EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Inhalation exposure/kg a.s.	0,0967mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,001670976mg/day
RPE	none
Transmission through RPE	100 %

Inhalation exposure to a.s. 0,001670976mg/day

#### DERMAL EXPOSURE DURING SPRAY APPLICATION

Application technique	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target		
	Head	Hands	Rest of body
Dermal contamination/kg a.s.	17,445	29,125	142,55
Dermal contamination/day	0,3014496	0,50328	2,463264
Protective clothing	none	none	none
Transmission to skin	100	100	100%
Total dermal exposure to a.s.	3,2679936 mg/day		

#### INHALATION EXPOSURE DURING SPRAYING

Inhalation exposure/kg a.s.	0,824 mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,01423872 mg/day
RPE	none
Transmission through RPE	100 %
Inhalation exposure to a.s.	0,01423872 mg/day

#### ABSORBED DOSE

	Mix/load	Application
Dermal exposure to a.s.	7,43472mg/day	3,2679936 mg/day
Percent absorbed	100 %	100 %
Absorbed dose (dermal route)	7,43472 mg/day	3,2679936 mg/day
Inhalation exposure to a.s.	0,001670976 mg/day	0,01423872 mg/day
Total systemic exposure	7,436390976 mg/day	3,28223232 mg/day

#### PREDICTED EXPOSURE

Total systemic exposure 10,7186233 mg/day



Operator body weight

60 kg

Operator exposure

0,178643722 mg/kg bw/day

## III. THE GERMAN MODEL (GEOMETRIC MEAN VALUES)

with PPE

Application method	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target		
Product	TOPAS	Active substance	penconazole
Formulation type	Liquid	a.s. concentration	100g/l
Dermal absorption from product	None	Dermal absorption from spray	100%
RPE during mix/loading	None	RPE during application	None
PPE during mix/loading	None	Gloves	
PPE during application: Head		Hands	Coverall and sturdy footwear
Dose	0,48l product/ha	Work rate/day	0,36ha

## DERMAL EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Hand contamination/kg a.s.	205mg/kg a.s.
Hand contamination/day	3,5424mg/day
Protective clothing	none
Transmission to skin	100 %
Dermal exposure to a.s.	3,5424mg/day

## INHALATION EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Inhalation exposure/kg a.s.	0,05mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,000864mg/day
RPE	none
Transmission through RPE	100 %

Inhalation exposure to a.s. 0,000864mg/day

#### DERMAL EXPOSURE DURING SPRAY APPLICATION

Application technique	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target		
	Head	Hands	Rest of body
Dermal contamination/kg a.s.	4,8	10,6	25
Dermal contamination/day	0,082944	0,183168	0,432
Protective clothing	none	gloves	coverall and sturdy footwear
Transmission to skin	100	1	5%
Total dermal exposure to a.s.	0,10637568 mg/day		

#### INHALATION EXPOSURE DURING SPRAYING

Inhalation exposure/kg a.s.	0,3 mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,005184 mg/day
RPE	none
Transmission through RPE	100 %
Inhalation exposure to a.s.	0,005184 mg/day

#### ABSORBED DOSE

	Mix/load	Application
Dermal exposure to a.s.	3,5424mg/day	0,10637568 mg/day
Percent absorbed	100 %	100 %
Absorbed dose (dermal route)	3,5424 mg/day	0,10637568 mg/day
Inhalation exposure to a.s.	0,000864 mg/day	0,005184 mg/day
Total systemic exposure	3,543264 mg/day	0,11155968 mg/day

#### PREDICTED EXPOSURE

Total systemic exposure 3,65482368 mg/day

Operator body weight

70 kg

Operator exposure

0,052211767 mg/kg bw/day

## IV. THE GERMAN MODEL (75th PERCENTILE VALUES)

with PPE

Application method	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target		
Product	TOPAS	Active substance	penconazole
Formulation type	Liquid	a.s. concentration	100g/l
Dermal absorption from product	None	Dermal absorption from spray	100%
RPE during mix/loading	None	RPE during application	None
PPE during mix/loading	None	Gloves	
PPE during application: Head		Hands	Coverall and sturdy footwear
Dose	0,48l product/ha	Work rate/day	0,36ha

## DERMAL EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Hand contamination/kg a.s.	430,25mg/kg a.s.
Hand contamination/day	7,43472mg/day
Protective clothing	none
Transmission to skin	100 %
Dermal exposure to a.s.	7,43472mg/day

## INHALATION EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Inhalation exposure/kg a.s.	0,0967mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,001670976mg/day
RPE	none
Transmission through RPE	100 %
Inhalation exposure to a.s.	0,001670976mg/day

## DERMAL EXPOSURE DURING SPRAY APPLICATION

Application technique	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target		
	Head	Hands	Rest of body
Dermal contamination/kg a.s.	17,445	29,125	142,55
Dermal contamination/day	0,3014496	0,50328	2,463264
Protective clothing	none	gloves	coverall and sturdy footwear
Transmission to skin	100	1	5%
Total dermal exposure to a.s.	0,4296456 mg/day		

## INHALATION EXPOSURE DURING SPRAYING

Inhalation exposure/kg a.s.	0,824 mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,01423872 mg/day
RPE	none
Transmission through RPE	100 %
Inhalation exposure to a.s.	0,01423872 mg/day

## ABSORBED DOSE

	Mix/load	Application
Dermal exposure to a.s.	7,43472mg/day	0,4296456 mg/day
Percent absorbed	100 %	100 %
Absorbed dose (dermal route)	7,43472 mg/day	0,4296456 mg/day
Inhalation exposure to a.s.	0,001670976 mg/day	0,01423872 mg/day
Total systemic exposure	7,436390976 mg/day	0,44388432 mg/day

## PREDICTED EXPOSURE

Total systemic exposure	7,880275296 mg/day
Operator body weight	60 kg
Operator exposure	0,131337922 mg/kg bw/day

## V. Μοντέλο EFSA calculator - ΑΜΠΕΛΙ

## Operator exposure for outdoor spray applications

Application rate of active substance	0,25 kg a.s./ha	<i>i_AppRate</i>
Assumed area treated	4 ha/day	<i>d_AreaTreated</i>
Amount of active substance applied	1 kg a.s./day	<i>i_AmountAS</i>
Dermal absorption of the product	100,00%	<i>i_AbsorpProduct</i>
Dermal absorption of in-use dilution	100,00%	<i>i_AbsorInuse</i>
Formulation type	Soluble concentrates, emulsifiable concentrate, etc.	
Indoor or Outdoor application	Outdoor	
Application method	Upward spraying	
Application equipment	Manual-Hand held	
Season	not relevant	

	Exposure values	µg exposure/day mixed and loaded		Reference	Comment
		75 <sup>th</sup> centile	95 <sup>th</sup> centile		
Mixing and loading	Hands	4857	17796	AOEM	
	Body	3567	72024	AOEM	
	Head	52	285	AOEM	
	Protected hands (gloves)	34	198	AOEM	
	Protected body (workwear or protective garment and sturdy footwear)	24	146	AOEM	
	Protected head (hood and face shield)	1	16	AOEM	
	Inhalation	4	29	AOEM	
	<b>Protective Equipment</b>	Select for inclusion		Penetration factor	Inhalation Protection factor
	Gloves	No			
	Clothing	Potential exposure		Incl. in AOEM model	
Head and respiratory PPE	None		1	1	
Water soluble bag	No		1		

	Exposure values	µg exposure/day applied		Reference	Comment
		75 <sup>th</sup> centile	95 <sup>th</sup> centile		
Application	Hands	2721	8800	AOEM	No data available for a drift reduction scenario
	Body	61462	178748	AOEM	
	Head	152	822	AOEM	
	Protected hands (gloves)	24	124	AOEM	
	Protected body (workwear or protective garment and sturdy footwear)	1033	1938	AOEM	
	Inhalation	81	182	AOEM	
	<b>Protective Equipment</b>	Select for inclusion		Penetration factor	Inhalation Protection factor
	Gloves	Yes		Incl. in AOEM model	
	Clothing	Work wear - arms, body and legs covered		Incl. in AOEM model	
	Head and respiratory PPE	None		1	1
Closed cab	No		vehicle mounted upward spraying only		

## VI. ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ – γεωμετρικός μέσος – (mg/kg δ.ο)

Μέθοδος εφαρμογής : Ψεκάσμος με λάστιχα σε αμπέλι – γεωμετρικός μέσος		mg/kg δ.ο.
Προϊόν	TOPAS	
Δραστική ουσία (δ.ο.)	penconazole	
Συγκέντρωση δ.ο.	100	g/L
Δόση εφαρμογής	0,48	L προϊόντος/ha
Διαδερμική απορρόφηση	100	% (ποσοστό για το ψεκαστικό διάλυμα)
Έκταση εφαρμογής ανά ημέρα	0,36	ha
Διάρκεια εφαρμογής	2,01	ώρες

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

	Κεφάλι	Χέρια	Κορμός	Πόδια
πιθανή από δέρματος έκθεση - mg/kg δ.ο.	2,097	12,117	37,792	117,884
M.Π.Π.	κανένα	κανένα	γάντια*	κανένα
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/kg δ.ο.	2,097	12,117	0,0968	37,792
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/ημέρα	0,0362362	0,209382	0,0016727	0,65304576
			0,018546624	2,03703552
Συνολική πραγματική από δέρματος έκθεση				
χωρίς M.Π.Π.	2,9356992	mg/ημέρα		
με M.Π.Π.	0,0657262	mg/ημέρα		

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΝΑΠΝΟΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

πιθανή από αναπνοής έκθεση - mg/kg δ.ο.	0,291
χωρίς M.A.Π.	
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/kg δ.ο.	0,291



πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/ημέρα 0,0050285

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ

από δέρματος

χωρίς Μ.Π.Π. 2,9356992 mg/ημέρα

με Μ.Π.Π. 0,0657262 mg/ημέρα

από αναπνοής

χωρίς Μ.Α.Π. 0,0050285 mg/ημέρα

**Συνολική συστηματική έκθεση**

χωρίς Μ.Π.Π. 2,9407277 mg/ημέρα

με Μ.Π.Π. 0,0707547 mg/ημέρα

0,0420104 mg/kg σ.β./ημέρα

0,00101078 mg/kg σ.β./ημέρα

*Μ.Π.Π. = Μέσα προσωπικής προστασίας*

*Μ.Α.Π. = Μέσα αναπνευστικής προστασίας*

*\* γάντια νιτριλίου*

*\*\* 100% βαμβακερή φόρμα ή NanoPel*

VII. ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ – 75<sup>ο</sup> εκατοστημόριο – (mg/kg δ.ο)

Μέθοδος εφαρμογής : Ψεκάσμός με λάστιχα σε αμπέλι - 75th percentile		mg/kg δ.ο.
Προϊόν	TOPAS	
Δραστική ουσία (δ.ο.)	penconazole	
Συγκέντρωση δ.ο.	100	g/L
Δόση εφαρμογής	0,48	L προϊόντος/ha
Διαδερμική απορρόφηση	100	% (ποσοστό για το ψεκαστικό διάλυμα)
Έκταση εφαρμογής ανά ημέρα	0,36	ha
Διάρκεια εφαρμογής	2,01	ώρες

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

	Κεφάλι	Χέρια	Κορμός	Πόδια
πιθανή από δέρματος έκθεση - mg/kg δ.ο.	2,399	19,541	55,569	173,531
M.Π.Π.	κανένα	κανένα	γάντια*	κανένα
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/kg δ.ο.	2,399	19,541	0,168	55,569
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/ημέρα	0,0414547	0,337668	0,002903	0,96023232
			0,046132416	2,99861568
Συνολική πραγματική από δέρματος έκθεση				
χωρίς M.Π.Π.	4,3379712	mg/ημέρα		
με M.Π.Π.	0,1134035	mg/ημέρα		

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΝΑΠΝΟΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

πιθανή από αναπνοής έκθεση - mg/kg δ.ο.	0,409
χωρίς M.Α.Π.	
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/kg δ.ο.	0,409

πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/ημέρα 0,0070675

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ

από δέρματος

χωρίς Μ.Π.Π. 4,3379712 mg/ημέρα

με Μ.Π.Π. 0,1134035 mg/ημέρα

από αναπνοής

χωρίς Μ.Α.Π. 0,0070675 mg/ημέρα

**Συνολική συστηματική έκθεση**

χωρίς Μ.Π.Π. 4,3450387 mg/ημέρα

με Μ.Π.Π. 0,120471 mg/ημέρα

0,06207198 mg/kg σ.β./ημέρα

0,00172101 mg/kg σ.β./ημέρα

*Μ.Π.Π. = Μέσα προσωπικής προστασίας*

*Μ.Α.Π. = Μέσα αναπνευστικής προστασίας*

*\* γάντια νιτριλίου*

*\*\* 100% βαμβακερή φόρμα ή NanoPel*

VIII. ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ -95<sup>ο</sup> εκατοστημόριο – (mg/kg δ.ο)

Μέθοδος εφαρμογής : Ψεκάσμός με λάστιχα σε αμπέλι - 95th percentile		mg/kg δ.ο.
Προϊόν	TOPAS	
Δραστική ουσία (δ.ο.)	penconazole	
Συγκέντρωση δ.ο.	100	g/L
Δόση εφαρμογής	0,48	L προϊόντος/ha
Διαδερμική απορρόφηση	100	% (ποσοστό για το ψεκαστικό διάλυμα)
Έκταση εφαρμογής ανά ημέρα	0,36	ha
Διάρκεια εφαρμογής	2,01	ώρες

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

	Κεφάλι	Χέρια	Κορμός	Πόδια
πιθανή από δέρματος έκθεση - mg/kg δ.ο.	6,703	25,030	91,972	237,893
M.Π.Π.	κανένα	κανένα	γάντια*	κανένα
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/kg δ.ο.	6,703	25,03	1,6617	91,972
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/ημέρα	0,1158278	0,432518	0,0287142	1,58927616
				0,10335168
Συνολική πραγματική από δέρματος έκθεση				4,11079104
χωρίς M.Π.Π.	6,2484134	mg/ημέρα		
με M.Π.Π.	0,3042092	mg/ημέρα		

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΝΑΠΝΟΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

πιθανή από αναπνοής έκθεση - mg/kg δ.ο.	0,627
χωρίς M.A.Π.	
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/kg δ.ο.	0,627

πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/ημέρα 0,0108346

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ

από δέρματος

χωρίς Μ.Π.Π. 6,2484134 mg/ημέρα

με Μ.Π.Π. 0,3042092 mg/ημέρα

από αναπνοής

χωρίς Μ.Α.Π. 0,0108346 mg/ημέρα

**Συνολική συστηματική έκθεση**

χωρίς Μ.Π.Π. 6,259248 mg/ημέρα

0,08941783 mg/kg σ.β./ημέρα

με Μ.Π.Π. 0,3150438 mg/ημέρα

0,00450063 mg/kg σ.β./ημέρα

*Μ.Π.Π. = Μέσα προσωπικής προστασίας*

*Μ.Α.Π. = Μέσα αναπνευστικής προστασίας*

*\* γάντια νιτριλίου*

*\*\* 100% βαμβακερή φόρμα ή NanoPel*

IX. ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ – 50<sup>ο</sup> εκατοστημόριο – (ml/h)

Μέθοδος εφαρμογής : Ψεκάσμός με λάστιχα σε αμπέλι - 50th percentile			ml/h
Προϊόν	TOPAZ		
Δραστική ουσία (δ.ο.)	penconazole		
Συγκέντρωση δ.ο.	100	g/L	
Δόση εφαρμογής	0,48	L προϊόντος/ha	
Διαδερμική απορρόφηση	100	% (ποσοστό για το ψεκαστικό διάλυμα)	
Έκταση εφαρμογής ανά ημέρα	0,36	ha	
Όγκος ψεκαστικού υγρού	1324	L/ha	
Διάρκεια εφαρμογής	2,01	ώρες	

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

	Κεφάλι	Χέρια		Κορμός		Πόδια	
πιθανή από δέρματος έκθεση - ml/h	0,493	2,789		8,626		27,476	
M.Π.Π.	κανένα	κανένα	γάντια*	κανένα	βαμβακερό**	κανένα	βαμβακερό**
πραγματική από δέρματος έκθεση - ml/h	0,493	2,789	0,024	8,626	0,271	27,476	0,135
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/ημέρα	0,035925	0,203235	0,0017489	0,6285774	0,019747795	2,00217861	0,009837462
Συνολική πραγματική από δέρματος έκθεση							
χωρίς M.Π.Π.	2,8699156	mg/ημέρα					
με M.Π.Π.	0,0672591	mg/ημέρα					

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΝΑΠΝΟΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

πιθανή από αναπνοής έκθεση - ml/h	0,102
χωρίς M.Α.Π.	
πραγματική από αναπνοής έκθεση - ml/h	0,102

πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/ημέρα 0,0018397

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ

από δέρματος

χωρίς Μ.Π.Π. 2,8699156 mg/ημέρα

με Μ.Π.Π. 0,0672591 mg/ημέρα

από αναπνοής

χωρίς Μ.Α.Π. 0,0018397 mg/ημέρα

**Συνολική συστηματική έκθεση**

χωρίς Μ.Π.Π. 2,8717554 mg/ημέρα

0,04102508 mg/kg σ.β./ημέρα

με Μ.Π.Π. 0,0690988 mg/ημέρα

0,00098713 mg/kg σ.β./ημέρα

*Μ.Π.Π. = Μέσα προσωπικής προστασίας*

*Μ.Α.Π. = Μέσα αναπνευστικής προστασίας*

*\* γάντια νιτριλίου*

*\*\* 100% βαμβακερή φόρμα ή NanoPel*

## X. ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ – 75° εκατοστημόριο – (ml/h)

Μέθοδος εφαρμογής : Ψεκάσμός με λάστιχα σε αμπέλι - 75th percentile		ml/h
Προϊόν	TOPAS	
Δραστική ουσία (δ.ο.)	penconazole	
Συγκέντρωση δ.ο.	100	g/L
Δόση εφαρμογής	0,48	L προϊόντος/ha
Διαδερμική απορρόφηση	100	% (ποσοστό για το ψεκαστικό διάλυμα)
Έκταση εφαρμογής ανά ημέρα	0,36	ha
Όγκος ψεκαστικού υγρού	1324	L/ha
Διάρκεια εφαρμογής	2,01	ώρες

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

	Κεφάλι	Χέρια		Κορμός		Πόδια	
πιθανή από δέρματος έκθεση - ml/h	0,594	4,898		13,916		38,754	
M.Π.Π.	κανένα	κανένα	γάντια*	κανένα	βαμβακερό**	κανένα	βαμβακερό**
πραγματική από δέρματος έκθεση - ml/h	0,594	4,898	0,042	13,916	0,582	38,754	0,294
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/ημέρα	0,0432848	0,356918	0,0030605	1,01406018	0,042410393	2,824007492	0,021423807
Συνολική πραγματική από δέρματος έκθεση							
χωρίς M.Π.Π.	4,2382702	mg/ημέρα					
με M.Π.Π.	0,1101796	mg/ημέρα					

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΝΑΠΝΟΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

πιθανή από αναπνοής έκθεση - ml/h	0,124
χωρίς M.Α.Π.	
πραγματική από αναπνοής έκθεση - ml/h	0,124



πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/ημέρα 0,0022366

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ

από δέρματος

χωρίς Μ.Π.Π. 4,2382702 mg/ημέρα

με Μ.Π.Π. 0,1101796 mg/ημέρα

από αναπνοής

χωρίς Μ.Α.Π. 0,0022366 mg/ημέρα

**Συνολική συστηματική έκθεση**

χωρίς Μ.Π.Π. 4,2405068 mg/ημέρα

0,06057867 mg/kg σ.β./ημέρα

με Μ.Π.Π. 0,1124161 mg/ημέρα

0,00160594 mg/kg σ.β./ημέρα

*Μ.Π.Π. = Μέσα προσωπικής προστασίας*

*Μ.Α.Π. = Μέσα αναπνευστικής προστασίας*

*\* γάντια νιτρίλιου*

*\*\* 100% βαμβακερή φόρμα ή NanoPel*

XI. NEO MONTELO – 95<sup>ο</sup> εκατοστημόριο – (ml/h)

Μέθοδος εφαρμογής : Ψεκασμός με λάστιχα σε αμπέλι - 95th percentile		ml/h
Προϊόν	TOPAS	
Δραστική ουσία (δ.ο.)	penconazole	
Συγκέντρωση δ.ο.	100	g/L
Δόση εφαρμογής	0,48	L προϊόντος/ha
Διαδερμική απορρόφηση	100	% (ποσοστό για το ψεκαστικό διάλυμα)
Έκταση εφαρμογής ανά ημέρα	0,36	ha
Όγκος ψεκαστικού υγρού	1324	L/ha
Διάρκεια εφαρμογής	2,01	ώρες

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

	Κεφάλι	Χέρια		Κορμός		Πόδια	
πιθανή από δέρματος έκθεση - ml/h	1,599	5,702		20,779		59,236	
M.Π.Π.	κανένα	κανένα	γάντια*	κανένα	βαμβακερό**	κανένα	βαμβακερό**
πραγματική από δέρματος έκθεση - ml/h	1,599	5,702	0,620	20,779	1,510	59,236	0,821
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/ημέρα	0,1165193	0,415505	0,0451795	1,51416761	0,110033837	4,316532689	0,059826344

Συνολική πραγματική από δέρματος έκθεση

χωρίς M.Π.Π. 6,3627248

mg/ημέρα

με M.Π.Π. 0,3315589

mg/ημέρα

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΝΑΠΝΟΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

πιθανή από αναπνοής έκθεση - ml/h	0,221
χωρίς M.Α.Π.	
πραγματική από αναπνοής έκθεση - ml/h	0,221

πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/ημέρα 0,0039861

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ

από δέρματος

χωρίς Μ.Π.Π. 6,3627248 mg/ημέρα

με Μ.Π.Π. 0,3315589 mg/ημέρα

από αναπνοής

χωρίς Μ.Α.Π. 0,0039861 mg/ημέρα

**Συνολική συστηματική έκθεση**

χωρίς Μ.Π.Π. 6,3667109 mg/ημέρα

0,09095301 mg/kg σ.β./ημέρα

με Μ.Π.Π. 0,335545 mg/ημέρα

0,0047935 mg/kg σ.β./ημέρα

*Μ.Π.Π. = Μέσα προσωπικής προστασίας*

*Μ.Α.Π. = Μέσα αναπνευστικής προστασίας*

*\* γάντια νιτριλίου*

*\*\* 100% βαμβακερή φόρμα ή NanoPel*

#### **7.4. Πειραματική ενότητα III: Προσδιορισμός επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά την εφαρμογή μηκυτοκτόνων σε θερμοκηπιακές καλλιέργειες πιπεριάς με νέου τύπου εξοπλισμό εφαρμογής**

##### **7.4.1. Γενικά για την εφαρμογή φ.π. σε θερμοκήπια**

Οι εφαρμογές στα θερμοκήπια θεωρούνται σενάρια υψηλής έκθεσης για τους ψεκαστές. Στην Ελλάδα οι εφαρμογές στα θερμοκήπια γίνονται συνήθως με τεχνικές χειρονακτικού ψεκασμού που περιλαμβάνουν είτε τη χρήση επινώτιων ψεκαστών είτε τη χρήση πιστολιών ψεκασμού που συνδέονται μέσω ενός λάστιχου στην αντλία και στη δεξαμενή του ψεκαστικού υγρού. Στο παρελθόν έχουν γίνει πειράματα αγρού που αντιστοιχούσαν στις προαναφερόμενες τεχνικές εφαρμογής και διαφορετικά μέσα ατομικής προστασίας. [Goumenou and Macheria, 2001, Macheria, 2009]. Στην παρούσα πειραματική ενότητα μελετήθηκε ένα νέο μέσο εφαρμογής που ονομάζεται Novi-F και το οποίο χρησιμοποιείται ως εναλλακτικός τρόπος εφαρμογής σε σχέση με τον συμβατικό εξοπλισμό.

Το Novi F είναι μια διάταξη που μοιάζει με ψεκαστικό πιστόλι σχήματος T και το οποίο φέρει 4 ακροφύσια (2 ζεύγη ακροφυσίων τοποθετημένα σε κάθε άκρο). Το ψεκαστικό αυτό το κρατά ο ψεκαστής οριζόντια κάτω από τη μασχάλη του με τα δυο ζεύγη ακροφυσίων προς τα πίσω και προσανατολισμένα στο ύψος του ώμου και της μέσης του ψεκαστή αντίστοιχα. Αυτός ο νέου τύπου ψεκαστικός εξοπλισμός δοκιμάστηκε σε πιλοτική βάση ως εναλλακτικός του συμβατικού τρόπου εφαρμογής με πιστόλια ψεκασμού που κατά κανόνα χρησιμοποιούνται στα θερμοκήπια της περιοχής του Τυμπακίου Κρήτης καθώς εισήχθη στην αγορά ως πιο εύχρηστος και γρηγορότερος ως προς το χρόνο χρήσης σε σχέση με τους «παραδοσιακούς» επινώτιους ψεκαστές ή τα χειρονακτικά πιστόλια ψεκασμού.

Σε μια προηγούμενη μελέτη σε θερμοκήπιο, έγινε μελέτη σύγκριση και αξιολόγηση της επίδοσης 2 διαφορετικών προστατευτικών ενδυμασιών. Η αξιολόγηση αυτή συσχετίστηκε με τις ιδιότητες της αντίστασης στην περατότητα και το συνολικό βαθμό της παρεχόμενης προστασίας [Goumenou and Macheria, 2001, Macheria, 2001]. Στην παρούσα μελέτη οι ίδιοι δύο τύποι προστατευτικής ενδυμασίας χρησιμοποιήθηκαν για να συλλεχθούν περισσότερα δεδομένα για την επίδοσή τους σε σενάρια υψηλής έκθεσης, όπου αναμένονταν ότι μια σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο τύπων προστατευτικής ενδυμασίας θα ήταν προφανής.

Με τις ανωτέρω επισημάνσεις ο σκοπός και το αντικείμενο της παρούσας πειραματικής ενότητας ήταν: α) ο προσδιορισμός των επιπέδων έκθεσης του ψεκαστή με τη χρήση του νέου ψεκαστικού εξοπλισμού Novi-F β) η σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης με τα αποτελέσματα αντίστοιχων μελετών του παρελθόντος με τη χρήση συμβατικού ψεκαστικού πιστολιού γ) η σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης με τα αποτελέσματα που παρέχει ένα προγνωστικό υπολογιστικό μοντέλο (το χρησιμοποιούμενο ως κατά παραδοχή πλέον συναφές βάσει του σεναρίου χρήσης) και δ) η αξιολόγηση της επίδοσης των δύο διαφορετικών τύπων της προστατευτικής ενδυμασίας και στο συγκεκριμένο σενάριο εφαρμογής όπως και στις προηγούμενες πειραματικές ενότητες.

Για τους σκοπούς της μελέτης χρησιμοποιήθηκε το ένα SC σκεύασμα της δραστικής ουσίας iprodione (Rovral 50 SC) το οποίο μπορούσε να παρέχει surrogate δεδομένα για την εκτίμηση κινδύνου σε παρόμοια σενάρια εφαρμογών και χρήσης. Ο προσδιορισμός τόσο της δυνητικής (συνολικής) έκθεσης από δέρματος όσο και της πραγματικής από δέρματος και

από αναπνοής έκθεσης των ψεκαστών πραγματοποιήθηκε κατά τις εφαρμογές εντομοκτόνου σε θερμοκηπιακές καλλιέργειες πιπεριάς στην περιοχή του Τυμπακίου Κρήτης. Οι εφαρμογές έγιναν με νέου τύπου ψεκαστικό μέσο (Novi F) το οποίο προσομοιάζει με το συμβατικό πιστόλι ψεκασμού με τη διαφορά ότι το νέο αυτό μέσο φέρει 4 ακροφύσια ψεκασμού (αντί ενός στο συμβατικό ψεκαστήρα χειρός) τα οποία είναι ανά δύο τοποθετημένα στα άκρα του κυρίως σώματος του ψεκαστικού - με φορά προς την υπό ψεκασμό καλλιέργεια - δημιουργώντας εκτεταμένο ψεκαστικό νέφος σε όλο το ύψος της καλλιέργειας (περίπου 170cm). Η χρήση του νέου αυτού μέσου απαιτεί τον ψεκαστή να κρατά το ψεκαστικό μέσο υπό μάλης (με τα μπεκ ψεκασμού πίσω από την πλάτη του) και ενώ αυτός ψεκάζει με φορά κίνησης προς τα εμπρός. Σημειώνεται ότι το νέο αυτό μέσο εφαρμογής επελέχθη τελικά να μελετηθεί ως εναλλακτική εξελικτική παραλλαγή του ειδικού βαγονέτου εφαρμογής «Fumicar» το οποίο είχε αναφερθεί αρχικά στο αναλυτικό πρωτόκολλο της διατριβής.

#### 7.4.2. Σχεδιασμός πειραματικής μελέτης

Η μελέτη σχεδιάστηκε για τον προσδιορισμό της έκθεσης των ψεκαστών για το σενάριο της πειραματικής ενότητας III και πραγματοποιήθηκε με εφαρμογές μυκητοκτόνου σε θερμοκηπιακές καλλιέργειες πιπεριάς στην περιοχή του Τυμπακίου Κρήτης. Η μελέτη έγινε με βάση τα όσα αναλυτικά περιγράφηκαν στην διάρθρωση των ενοτήτων και υποενοτήτων του πειραματικού μέρους (βλ. παραπάνω παράγραφο 7.2) και στηρίχθηκε στη μέθοδο προσδιορισμού έκθεσης σε ολόκληρο το σώμα (whole body dosimetry, WBD) η οποία βασίζεται στην αντίστοιχη επίσημη μέθοδο του OECD [OECD/GD (97)148, 1997; WHO, 1982; Chester, 1993].

Όλες οι εφαρμογές έγιναν με νέου τύπου ψεκαστικό μέσο (Novi-F) το οποίο προσομοιάζει με το συμβατικό πιστόλι ψεκασμού με τη διαφορά ότι το Novi-F φέρει στο άκρο του ψεκαστικού αυλού 4 ακροφύσια ψεκασμού (αντί ενός στο συμβατικό ψεκαστήρα χειρός) τα οποία είναι ανά δύο τοποθετημένα στα άκρα του αυλού με φορά προς την υπό ψεκασμό καλλιέργεια δημιουργώντας εκτεταμένο ψεκαστικό νέφος σε όλο το ύψος της καλλιέργειας (περίπου 170 cm). Η χρήση του νέου αυτού μέσου ψεκασμού στο σενάριο εφαρμογής που μελετήθηκε απαιτούσε από τον ψεκαστή να το υπό μάλης -με τα μπεκ ψεκασμού πίσω από την πλάτη του- ψεκάζοντας με φορά κίνησης προς τα εμπρός.

Οι εφαρμογές έγιναν υπό συνθήκες Ορθής Γεωργικής Πρακτικής με δύο διαφορετικούς τύπους προστατευτικής (εξωτερικής) ενδυμασίας των ψεκαστών (φόρμες). Σε όλο το πείραμα η παρακολούθηση και η καταγραφή δεδομένων και παρατηρήσεων έγινε από επιστημονικό προσωπικό (επιστημονική ομάδα πεδίου) με εμπειρία στη διεξαγωγή τέτοιων μελετών.



*Ψεκασμός στο θερμοκήπιο πιπεριάς με το Novi-F. (Τυμπάκι, Μάρτιος 2008)*

#### **7.4.3. Πρωτόκολλο πειραματικής διαδικασίας αγρού και διεξαγωγή δειγματοληψίας**

Στο πείραμα έγιναν 10 συνολικά εφαρμογές μηκυτοκτόνου σε πιπεριές θερμοκηπίων με το νέου τύπου ψεκαστικό μέσο (Novi F). Έγινε προσδιορισμός της έκθεσης από δέρματος, της έκθεσης των χεριών και της έκθεσης του κεφαλιού και της έκθεσης από αναπνοής των ψεκαστών. Η έκθεση των ποδιών (αστράγαλος έως πατούσα) δεν μετρήθηκε στη εν λόγω μελέτη. Οι ψεκαστές κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φορούσαν τις γαλότσες τους οι οποίες θεωρείται ότι προσφέρουν πλήρη και αποτελεσματική προστασία για το συγκεκριμένο μέρος του σώματος.

Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν από τους ψεκαστές οι ίδιοι δύο τύποι φόρμας (5 εφαρμογές με κάθε τύπο) και με την ίδια προκατεργασία (πλύσεις) όπως και στην πειραματική ενότητα I (βλ. παράγραφο 7.2.3.) με τη μόνη διαφορά ότι για τις φόρμες τύπου A με το υδροαπωθητικό υλικό κατασκευής (πολυστερικό/βαμβακερό 50/50 ύφασμα twill, 215 g/m<sup>2</sup> επεξεργασμένο με ειδική κατεργασία με νανοκάψουλες) χρησιμοποιήθηκε αντί του Resist Spills<sup>®</sup> ο τύπος Hydrofoil<sup>®</sup>.

Όλος ο ψεκαστικός εξοπλισμός ελέγχθηκε προ του πειράματος για τυχόν διαρροές ή ελαττώματα και επισκευάστηκαν ανάλογα. Κατά τη διάρκεια των εφαρμογών οποιαδήποτε ρύθμιση ή επισκευή του ψεκαστικού εξοπλισμού γίνονταν από τα μέλη της επιστημονικής ομάδας πεδίου προς αποφυγή έκθεσης των ψεκαστών από ατύχημα (non-application exposure incident) ή διασταυρούμενης επιμόλυνσης (cross contamination). Για τους ίδιους λόγους κανένας ψεκαστής δεν ασχολήθηκε με την ανάμιξη/φόρτωση του ψεκαστικού διαλύματος ή άλλου είδους εργασία στον αγρό ενώ τόσο η διαδικασία της ένδυσης όσο και της αφαίρεσης των ρούχων κατά την έναρξη και την λήξη του πειράματος αντίστοιχα έγιναν σε καθαρό και απομονωμένο κοντινό χώρο κατάλληλα διαμορφωμένο -με την βοήθεια της επιστημονικής ομάδας πεδίου- και σε απόσταση ασφαλείας από το χρησιμοποιούμενο σκεύασμα, το ψεκαστικό διάλυμα και τον ψεκαστικό εξοπλισμό.

Προ του πειράματος οι ψεκαστές ενημερώθηκαν για το πείραμα, το υπό μελέτη φυτοπροστατευτικό προϊόν, την ακολουθούμενη διαδικασία και υπέγραψαν δήλωση συναίνεσης για τη συμμετοχή τους στο πείραμα. Στους ψεκαστές δόθηκαν οδηγίες να ακολουθήσουν τη συνήθη πρακτική τους και τεχνική κατά την καθημερινή εργασία τους υπό την προϋπόθεση να μην παραβιάζονται οι κανόνες ορθής γεωργικής πρακτικής.

Το μηκυτοκτόνο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Rovral 50 SC (δραστική ουσία iprodione 500 g/L). Η διάρκεια εφαρμογής ήταν κατά μέσο όρο 1 ώρα. Όλες οι εφαρμογές έγιναν κάτω από συνθήκες ορθής γεωργικής πρακτικής με παραμέτρους εφαρμογής που περιγράφονται αναλυτικά στον Πίνακα 7.4.3.1.

Ο προσδιορισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης από δέρματος, της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης των χεριών, της έκθεσης του κεφαλιού καθώς και της έκθεσης από αναπνοής έγινε όπως περιγράφεται στην πειραματική ενότητα I.

#### **7.4.4. Προσδιορισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης από δέρματος**

Ο προσδιορισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης από δέρματος έγινε κατ' αντίστοιχο τρόπο όπως περιγράφεται στην πειραματική ενότητα I (βλ. παράγραφο 7.2.4.).

#### **7.4.5. Προσδιορισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης των χεριών**

Ο προσδιορισμός της δυνητικής και της πραγματικής έκθεσης των χεριών έγινε κατ' αντίστοιχο τρόπο όπως περιγράφεται στην πειραματική ενότητα I (βλ. παράγραφο 7.2.5.).

#### **7.4.6. Προσδιορισμός της έκθεσης του κεφαλιού**

Ο προσδιορισμός της έκθεσης του κεφαλιού έγινε κατ' αντίστοιχο τρόπο όπως περιγράφεται στην πειραματική ενότητα I (βλ. παράγραφο 7.2.6.).

#### **7.4.7. Προσδιορισμός της έκθεσης από αναπνοής**

Ο προσδιορισμός της έκθεσης του κεφαλιού έγινε κατ' αντίστοιχο τρόπο όπως περιγράφεται στην πειραματική ενότητα I (βλ. παράγραφο 7.2.7.). Το φίλτρο που χρησιμοποιήθηκε στο δειγματολήπτη αέρα της αντλίας ήταν XAD-2 κατάλληλος για το iprodione.

#### **7.4.8. Επικύρωση μεθόδου δειγματοληψίας στο πεδίο**

Η επικύρωση της μεθόδου δειγματοληψίας στο πεδίο έγινε όπως περιγράφεται στην πειραματική ενότητα I (βλ. παράγραφο 7.2.8.). Τα αποτελέσματα των ανακτήσεων των φορτισμένων δειγμάτων αγρού παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.4.8.1.

#### 7.4.9. Χειρισμοί των δειγμάτων και καταγραφή παραμέτρων και συνθηκών

Οι χειρισμοί των δειγμάτων και η καταγραφή παραμέτρων και συνθηκών έγιναν όπως περιγράφεται στην πειραματική ενότητα I (βλ. παράγραφο 7.2.9.). Όλα τα πειράματα παρακολούθησης των επιπέδων έκθεσης συνοδεύτηκαν από λεπτομερή καταγραφή τόσο των καιρικών συνθηκών (θερμοκρασία, υγρασία) καθώς και όλων των παραμέτρων της εφαρμογής (περιγραφή αγρού, όγκος ψεκαστικού υγρού ανά μονάδα επιφάνειας, ποσότητα φ.π. ανά μονάδα επιφάνειας, εμπειρία ψεκαστή, περιπτώσεις επιμόλυνσης από ατύχημα κλπ) και οποίες φαίνονται στον Πίνακα 7.4.3.1.

#### 7.4.10. Πειραματική διαδικασία στο εργαστήριο

Η πειραματική διαδικασία ως προς το αναλυτικό μέρος της διεξήχθη στο Εργαστήριο Τοξικολογικού Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων (Τ.Ε.Γ.Φ.) του ΜΦΙ και περιλάμβανε την εκχύλιση των δειγμάτων, τον καθαρισμό και την χρωματογραφική ανάλυση των εκχυλισμάτων. Η όλη διαδικασία έγινε με βάση μέθοδο που αναπτύχθηκε και επικυρώθηκε στο Εργ. Τ.Ε.Γ.Φ. κατ' αντιστοιχία για την συγκεκριμένη δραστική ουσία του σκευάσματος που χρησιμοποιήθηκε (δ.ο. iprodione) και τα υπό εξέταση υποστρώματα κατ' αναλογία και αντιστοιχία με τη μέθοδο ΜΔ-06 που παρουσιάστηκε στην πειραματική ενότητα I.

#### 7.4.11. Αρχή αναλυτικής μεθόδου

Το iprodione εκχυλίζεται από τα διάφορα είδη δοσιμέτρων με εξάνιο. Μια ποσότητα του εκχυλίσματος μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη που περιέχει εσωτερικό πρότυπο (pendimethaline 0,04ppm) και αραιώνεται με εξάνιο. Το εσωτερικό πρότυπο προστίθεται για να αντισταθμίσει κατά την ποσοτικοποίηση οποιαδήποτε διακύμανση του σήματος του ανιχνευτή ECD καθώς και της ποσότητας που εισάγεται στη στήλη (επίδραση παραγόντων liner, αυτόματου δειγματολήπτη). Τα δείγματα τοποθετούνται σε λουτρό υπερήχων, διηθούνται με κατάλληλο μικροφίλτρο και ενίονται στον χρωματογράφο (GC-ECD). Η ποσοτικοποίηση γίνεται με χρήση κατάλληλης καμπύλης αναφοράς προτύπων διαλυμάτων iprodione σε εξάνιο με εσωτερικό πρότυπο pendimethaline βάσει του εμβαδού των κορυφών της δραστικής ουσίας και του εσωτερικού προτύπου.

#### 7.4.12. Επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου

Για την επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου προσδιορισμού έγινε προσδιορισμός των παραμέτρων γραμμικότητα, ακρίβεια, επαναληψιμότητα, ειδικότητα, όριο ανίχνευσης (LOD) και όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) αντίστοιχα όπως περιγράφηκε και στην πειραματική ενότητα I.

Συγκεκριμένα ως προς την γραμμικότητα για την εν λόγω μέθοδο κατασκευάστηκαν 3 καμπύλες αναφοράς για να καλύψουν τα παρακάτω εύρη συγκεντρώσεων: α) 0,01-0,09 ppm β) 0,1-0,9 ppm και γ) 1-5 ppm. Για τις καμπύλες αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα iprodione σε εξάνιο με εσωτερικό πρότυπο pendimethalin 0,04 ppm. Για τον υπολογισμό της εξίσωσης γραμμικότητας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των ελαχίστων



τετραγώνων. Επιπροσθέτως έγινε σύγκριση των χρωματογραφικών κορυφών των προτύπων 0,03 , 0,3 και 3 ppm με αντίστοιχα πρότυπα ίδιας συγκέντρωσης που περιείχαν επιπλέον και 25% συμπυκνωμένο εκχύλισμα εσωτερικής φόρμας για τον έλεγχο της επίδρασης φαινομένου μήτρας (matrix effect). Από τη σύγκριση του λόγου εμβαδών iprodione/εσωτ. πρότυπο (ο οποίος αποτελεί την μετρούμενη παράμετρο ποσοτικοποίησης συναρτήσει της συγκέντρωσης του προτύπου σε iprodione) δεν φάνηκε επίδραση φαινομένου μήτρας.

Για την εξέταση της ακρίβειας και της επαναληψιμότητας της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν οι ανακτήσεις από δείγματα που φορτίστηκαν στο εργαστήριο με αναλυτικό πρότυπο. Τα επίπεδα συγκέντρωσης και οι αντίστοιχες ανακτήσεις φαίνονται στον Πίνακα 7.4.12.1. Συγκεκριμένα έγιναν σει των 6 ανακτήσεων σε 2 επίπεδα φόρτισης για κάθε ένα από τα υλικά που χρησιμοποιούν οι ψεκαστές.

Οι μέσες τιμές των ανακτήσεων ανά επίπεδο συγκέντρωσης βρέθηκαν 78-98% με αντίστοιχα RSD<20% (1,4-4,0) και δείχνουν την ακρίβεια της μεθόδου. Αντίστοιχα τα RSD από τις ανακτήσεις όλων των δειγμάτων και στα δύο επίπεδα συγκέντρωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κριτήρια επαναληψιμότητας της μεθόδου. Τα RSD αυτά κυμαίνονται από 2,5-4,2 και δείχνουν μια πολύ καλή επαναληψιμότητα της μεθόδου.

Ο ανιχνευτής συλλήψεως ηλεκτρονίων (ECD) έδωσε καλά διακριτές και επαναλήψιμες ως προς τους χρόνους κορυφές σε όλα τα πρότυπα και τα δείγματα. Επίσης δεν ανιχνεύθηκαν παρεμποδίσεις από άλλα συστατικά του υποστρώματος. Στα λευκά δείγματα όλων των τύπων δοσιμέτρων στους αναμενόμενους χρόνους ανάλυσης των ουσιών δεν ανιχνεύθηκαν τιμές μεγαλύτερες από αυτές του χαμηλότερου επιπέδου φόρτισης. Όλα τα παραπάνω καταδεικνύουν την ειδικότητα της μεθόδου.

#### 7.4.13. Εκχύλιση των δειγμάτων

Η εκχύλιση των δειγμάτων έγινε με εξάνιο (n-hexane) με την ίδια διαδικασία όπως αυτή που περιγράφηκε παραπάνω στην πειραματική ενότητα I (βλ. παράγραφο 7.2.13.).

#### 7.4.14. Χρωματογραφικός Προσδιορισμός

Μέρος του εκχυλίσματος φέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 5mL όπου έχει προστεθεί γνωστή ποσότητα εσωτερικού προτύπου (pendimethalin 0,04ppm). Το διάλυμα αραιώνεται με εξάνιο μέχρι τη χαραγή και ενίεται στον αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή ECD. Για την ποσοτικοποίηση χρησιμοποιείται η κατάλληλη καμπύλη αναφοράς (ως προς το εύρος των συγκεντρώσεων). Στην περίπτωση που η συγκέντρωση του iprodione στο αναλυθέν διάλυμα είναι μεγαλύτερη του άνω ορίου της καμπύλης αναφοράς γ (βλ. παρ. Γ.2) τότε το αρχικό εκχύλισμα υφίσταται κατάλληλη αραιώση με εξάνιο και λαμβάνεται νέο χρωματογράφημα ώστε να πέσει εντός του εύρους μιας εκ των καμπυλών βαθμονόμησης. Για τον έλεγχο της χρωματογραφικής απόδοσης και επαναληψιμότητας του σήματος του ανιχνευτή ενίονται εμβόλιμα πρότυπα διαλύματα ανάμεσα στην αλληλουχία των δειγμάτων (CITAC/EURACHEM, 2002). Αν και στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το iprodione είναι μόριο επιρρεπές σε διάσπαση ή/και μεταβολισμό υπό τις δραστικές συνθήκες που

επικρατούν κατά την έγχυση αλλά και στη χρωματογραφική στήλη ωστόσο η ύπαρξη ταυτόσημης και χαρακτηριστικής σε ένταση και μορφή κορυφής τόσο στα πρότυπα όσο και στα άγνωστα δείγματα καθιστά δυνατό και αξιόπιστο τον ποσοτικό προσδιορισμό του με τον ανιχνευτή συλλήψεως ηλεκτρονίων (ECD) ακόμα και στην περίπτωση που η εν λόγω κορυφή αποδοθεί σε ενδεχόμενο μεταβολίτη του μητρικού μορίου.

Τα τελικά αποτελέσματα ανάγονται σε mg iprodione λαμβανομένων υπόψη των παραμέτρων: ι) όγκος προστιθέμενου διαλύτη για την εκχύλιση ιι) τελική αραιώση του διαλύματος ενώ για τον υπολογισμό συγκέντρωσης του ψεκαστικού διαλύματος (FST) που αντιστοιχεί στον συγκεκριμένο ψεκαστή όπως αυτή προσδιορίζεται χρωματογραφικά. Οι χρωματογραφικές παράμετροι παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.4.14.1.

#### 7.4.15. Αποτελέσματα

Τα επίπεδα έκθεσης που μετρήθηκαν για τους 10 ψεκαστές παρουσιάζονται στους Πίνακες 7.4.15.1. και 7.4.15.2. σε μονάδες mg δ.ο./kg εφαρμ. δ.ο. και mL ψεκαστικού διαλύματος/h αντίστοιχα.

Η συνολική από δέρματος έκθεση των ψεκαστών στο φυτοπροστατευτικό προϊόν κυμαίνεται από 287-2732 mg δ.ο / Kg δ.ο στην ομάδα των 10 ψεκαστών (Πίνακας 7.4.15.1.). Πιο αναλυτικά στην ομάδα των πέντε ψεκαστών Z1-Z5 (εφαρμογές με εξωτερικές φόρμες τύπου Hydrofoil) η συνολική δερματική έκθεση κυμαίνεται από 287-2732 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο (μέση τιμή 1267 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο) ενώ στους ψεκαστές H1-H5 (εφαρμογές με εξωτερικές βαμβακερές φόρμες) η συνολική δυνητική έκθεση κυμαίνεται από 1588-2566 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο με μέση τιμή 2108 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο.

Η δυνητική έκθεση κορμού-ποδιών που αντιπροσωπεύεται από το άθροισμα της μετρηθείσας ποσότητας δ.ο. (σε mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο) στην εξωτερική και εσωτερική φόρμα του ψεκαστή κυμαίνεται για το σύνολο των 10 εφαρμογών από 240-2590 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο. Για τους ψεκαστές Z1-Z5 η μέση τιμή της δυνητικής έκθεσης κορμού-ποδιών είναι 1169 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο ενώ για τους ψεκαστές H1-H5 είναι 2089 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο.

Η πραγματική δερματική έκθεση του κορμού-ποδιών που αντιπροσωπεύεται από το άθροισμα της μετρηθείσας ποσότητας δ.ο (σε mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο) στην εσωτερική φόρμα του ψεκαστή κυμαίνεται για το σύνολο των 10 εφαρμογών από 2,53-98,96 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο. Για τους ψεκαστές Z1-Z5 η μέση τιμή της πραγματικής δερματικής έκθεσης κορμού-ποδιών είναι 9,24 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο ενώ για τους ψεκαστές H1-H5 είναι 57,69 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο.

Η δυνητική έκθεση των χεριών – που όπως αναφέρθηκε και στις προηγούμενες πειραματικές ενότητες αντιπροσωπεύεται από το άθροισμα της μετρηθείσας ποσότητας δ.ο. στα προστατευτικά (εξωτερικά) γάντια νιτριλίου και στα εσωτερικά (βαμβακερά) γάντια - για το σύνολο των 10 εφαρμογών οι τιμές της έκθεσης κυμαίνονται από 4,1-39,0 mg δ.ο. / Kg εφαρμ. δ.ο. Οι αντίστοιχες τιμές για την πραγματική έκθεση των χεριών προκύπτουν από την ανάλυση των εσωτερικών γαντιών κυμαίνονται από 0,2-3,8 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο.

Για την εκτίμηση της έκθεσης του κεφαλιού χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές που προέκυψαν από την προσδιορισμό της δ.ο. στα καπέλα των ψεκαστών πολλαπλασιαζόμενες × 2. Οι

τιμές αυτές για την έκθεση του κεφαλιού κυμαίνονται από 1,7-213 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο για τις 10 εφαρμογές. Τέλος, η αναπνευστική έκθεση κυμαίνεται από 0,48-2,90 mg δ.ο / Kg εφαρμ. δ.ο για τις 10 εφαρμογές.

Η σύγκριση των ανωτέρω πειραματικών αποτελεσμάτων με αντίστοιχα αποτελέσματα από μελέτη πεδίου σε θερμοκηπιακές καλλιέργειες με συμβατικό τρόπο εφαρμογής γίνεται στην παράγραφο 7.4.16. ενώ η σύγκριση σε επίπεδο γεωμετρικών μέσων και 75<sup>ου</sup> εκατοστημορίου με τις αντίστοιχες εκτιμήσεις που παρέχει το Γερμανικό μοντέλο παρουσιάζεται στην παράγραφο 7.14.17.

**Πίνακας 7.4.3.1.** Παράμετροι συνθηκών στον αγρό κατά την εφαρμογή σε πιπεριά θερμοκηπίου με το νέο μέσο εφαρμογής

Αριθμός εφαρμογής	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Κωδικός Ψεκαστή	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z1	H2	H3	H4	H5
Ημερομηνία ψεκασμού	12/03/2008	12/03/2008	14/03/2008	14/03/2008	16/03/2008	15/03/2008	17/03/2008	17/03/2008	18/03/2008	19/03/2008
Φύλο	Ανδρας, δεξιόχειρας									
Ύψος ψεκαστή (cm)	185	170	178	175	168	178	168	180	176	188
Βάρος ψεκαστή (Kg)	75	85	82	82	68	74	68	120	65	115
Ηλικία (έτη)	55	60	43	49	32	29	32	41	32	40
Εμπειρία (έτη)	10	3	2	20	10	1	10	20	2	15
Τοποθεσία	Τυμπάκι Ηρακλείου									
Καλλιέργεια	Πιπεριά θερμοκηπίου									
Σκεύασμα	Rovral 50 SC									
δ.ο. σκευάσματος	Iprodione 50% β/ο									
Αραίωση σκευάσματος για παρασκευή ψεκ. δ/τος (mL/100L)	150									
Συγκέντρωση ψεκαστικού διαλύματος, ονομαστ/πραγματ (g/L)	750/725	750/738	750/729	750/736	750/750	750/737	750/748	750/722	750/736	750/739
Ύψος Καλλιέργειας (cm)	160-200	190	100	165	170	140	170	150-200	200	170-205
Απόσταση γραμμών (cm)	110-120	120	200	150	150	120	150	110-180	140	110-125
Ροή Δειγματολήπτη αέρα (L/min)	2									
Τύπος ψεκασμού	Ψεκασμός κάλυψης με ψεκαστικό μέσο χειρός Novi-F (4 μπεκ)									
Τύπος ακροφυσίου	Novi F									
Ύψος ψεκασμού μπεκ από το έδαφος (cm)	50-180									
Μέση ροή ακροφυσίου (L/min)	5,5									

Αριθμός εφαρμογής	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Κωδικός Ψεκαστή	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z1	H2	H3	H4	H5	
Διάρκεια εφαρμογής, καθαρή (min)	39	65	39	49	53	64	53	68	77	65	
Ψεκασθείσα έκταση (ha)	0,296	0,315	0,500	0,374	0,357	0,401	0,305	0,309	0,396	0,275	
Όγκος ψ.δ. (L)	210	278	270	270	390	315	320	377	390	290	
Θερμοκρασία (°C)	19-26	16-22	26-27	28-31	28-30	26-29	24-29	24-29	22-26	25-31	
Σχετική Υγρασία, %	52-60	56-75	47-51	46-59	38-40	51-58	28-43	48-58	49-67	42-63	
Μέθοδος παρακολούθησης έκθεσης & είδος εξωτ. φόρμας		Μέθοδος ολόκληρου σώματος / Εξωτ Nano-Pel, εσωτ. Βαμβ (ΤΥΠΟΣ Α)					Μέθοδος ολόκληρου σώματος / Εξωτ Βαμβακί, εσωτ. Βαμβ (ΤΥΠΟΣ Β)				
Παρακολούθηση έκθεσης χεριών					εσωτ βαμβ γάντια / εξωτ νιτριλίου						
Παρακολούθηση έκθεσης κεφαλιού					καπέλο						
Παρακολούθηση αναπνευστικής έκθεσης					XAD-2						
Επιμόλυνση από ατύχημα	-	-	Έπιανε το καπέλο του	-	-	-	-	-	-	-	
Άλλες παρατηρήσεις		Ψέκαζε μέχρι το τέλος μιας σειράς προς τα εμπρός, γύριζε ψεκάζοντας προς τα πίσω	-	-	-	-	-	-	-	-	
		Μεγάλη έκθεση (οπτική εκτίμηση)									

Πίνακας 7.4.8.1. Ανακτήσεις iprodione κατά την φόρτιση δειγμάτων στον αγρό (field spikes)

Δοσίμετρο	Επίπεδο Φόρτισης (μg/δείγμα)	Τιμές Ανάκτησης (%)			Μέσος όρος 1	RSD 1 (%)	Μέσος όρος 2	RSD 2 (%)
Εξωτ. φόρμα τύπου Α (Nano-Pel, τμχ 900cm <sup>2</sup> )	375	86	86	86	86	0,0	84	2,8
	750	80	84	84	83	2,8		
Εξωτ. φόρμα τύπου Β (Βαμβακερή, τμχ 900 cm <sup>2</sup> )	375	88	91	90	90	1,7	88	3,5
	750	89	85	83	86	3,6		
Εσωτερική φόρμα (τμχ 900 cm <sup>2</sup> )	75	89	85	88	87	2,4	87	2,1
	375	88	89	85	87	2,4		
Καπέλο	375	85	88	88	87	2,0	86	1,8
	750	85	85	85	85	0,0		
Εσωτερικό γάντι	75	81	82	81	81	0,7	81	1,4
	150	79	82	82	81	2,1		
Εξωτερικό γάντι	300	82	76	82	80	4,3	79	3,4
	600	78	79	76	78	2,0		
Δειγματολήπτης αέρα	0.75	73	76	76	75	2,3	75	2,0
	1.5	1.5	74	73	76	74		
<b>Μέσος όρος</b>							<b>83</b>	<b>5,7</b>

Πίνακας 7.4.12.1. Ανακτήσεις iprodione κατά την επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου

Δοσίμετρο	Επίπεδο Φόρτισης (μg/δείγμα)		Τιμές Ανάκτησης (%)						Μέσος	RSD 1	Μέσος	RSD 2
			όρος 1	(%)	όρος 2	(%)						
Εξωτ. φόρμα τύπου Α (Nano-Pel, τμχ 900cm <sup>2</sup> )	10	94	94	96	94	97	94	95	1,4	93	2,5	
	100	91	89	92	91	91	94	91	1,8			
Εξωτ. φόρμα τύπου Β (Βαμβακερή, τμχ 900 cm <sup>2</sup> )	10	91	91	97	96	95	95	94	2,7	94	2,7	
	100	97	96	97	95	91	91	95	3,0			
Εσωτερική φόρμα (τμχ 900 cm <sup>2</sup> )	1	94	92	89	91	91	94	92	2,1	91	2,3	
	10	89	89	91	91	88	94	90	2,4			
Καπέλο	10	103	103	94	97	97	95	98	4,0	98	3,4	
	100	94	95	95	99	101	97	97	2,8			
Εσωτερικό γάντι	1	88	85	85	88	85	87	86	1,7	84	3,0	
	10	83	82	81	81	85	82	82	1,8			
Εξωτερικό γάντι	50	103	97	97	101	94	94	98	3,8	96	4,2	
	500	100	91	91	91	97	94	94	4,0			
Δειγματολήπτης αέρα	0,1	79	79	78	82	79	82	80	2,2	79	2,8	
	1	76	76	79	76	79	82	78	3,1			
<b>Μέσος όρος</b>										<b>91</b>	<b>3,0</b>	

**Πίνακας 7.4.14.1.** Χρωματογραφικές παράμετροι για τον προσδιορισμό της δ.ο. iprodione

---

<b>Αέριος Χρωματογράφος</b>	Agilent 6890N
<b>Αυτόματος δειγματολήπτης</b>	Gerstel MPS2-twister
<b>Εισαγωγέας</b>	Split/Splitless injector (splitless mode), όγκος ένεσης 1μL
<b>Ανιχνευτής</b>	ECD
<b>Στήλη</b>	HP-5 MS Agilent (PN 19091S-433), length 30m, ID 0.25mm, film thick. 0.25 μm
<b>Θερμοκρασίες:</b>	
<b>Εισαγωγέας</b>	210 <sup>0</sup> C
<b>Ανιχνευτής</b>	300 <sup>0</sup> C
<b>Στήλη</b>	70 <sup>0</sup> C, 1 min ισόθερμα 70 <sup>0</sup> C → 280 <sup>0</sup> C, 35 <sup>0</sup> C /min → 2 min ισόθερμα
<b>Carrier gas: Ήλιο</b>	1.7 mL/min
<b>Make up αέριο: Άζωτο</b>	25 mL/min
<b>Χρόνοι κατακράτησης (Rt)</b>	Pendimethaline 7,038 min Iprodione 7,688 min

---



Πίνακας 7.4.15.1. Αποτελέσματα έκθεσης ψεκαστών σε mg δ.ο. / Kg εφαρμοσθείσας δ.ο. για το θερμοκήπιο

Δοσίμετρα ή είδος έκθεσης	Έκθεση σε φ.π. (mg / Kg δ.ο.)									
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	H1	H2	H3	H4	H5
Εσωτερική φανέλα	1,625	17,29	8,828	3,301	2,013	52,87	19,76	14,86	97,28	13,77
Εσωτερικό παντελόνι	5,930	2,902	2,370	1,409	0,518	5,219	2,010	15,44	1,585	65,66
<b>ADE (κορμός-πόδια)</b>	7,555	20,19	11,20	4,710	2,530	58,09	21,77	30,30	98,86	79,43
Εξωτερικό σακάκι	622	983	168	153	126	526	1112	635	957	514
Εξωτερικό παντελόνι	1961	1278	309	83	115	1974	871	896	1301	1368
Σύνολο εξωτ. φόρμα	2582	2261	477	236	241	2499	1983	1532	2258	1883
<b>PDE (κορμός-πόδια)</b>	2590	2281	489	240	243	2557	2005	1562	2357	1962
Εσωτερικά γάντια	0,230	2,883	0,808	0,378	0,433	0,196	0,349	0,373	3,803	0,873
Εξωτερικά γάντια	38,76	24,03	16,11	9,555	8,294	3,906	9,332	13,83	5,839	5,844
Κεφάλι <sup>1</sup>	103,2	212,8	19,44	36,74	20,50	4,261	21,38	12,11	10,58	1,684
Αναπνοή <sup>2</sup>	2,904	2,747	0,754	0,894	0,579	0,904	0,762	0,551	0,483	0,683

<sup>1</sup> Οι τιμές έχουν προκύψει από πολλαπλασιασμό των υπολειμμάτων της δ.ο. στο καπέλο με τον παράγοντα 2× όπως εξηγείται στο κείμενο<sup>2</sup> Οι τιμές έχουν προκύψει από πολλαπλασιασμό των υπολειμμάτων της δ.ο. στον δειγματολήπτη με τον παράγοντα 29/2 (14,5×) όπως εξηγείται στο κείμενο

Πίνακας 7.4.15.2. Αποτελέσματα έκθεσης ψεκαστών σε ml ψεκαστικού υγρού/h για το θερμοκήπιο

Δοσίμετρα ή είδος έκθεσης	Έκθεση σε φ.π. (mL ψεκ. υγρού/h)									
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	H1	H2	H3	H4	H5
Εσωτερική φανέλα	0,52	4,43	3,67	1,09	0,89	15,61	7,16	4,94	29,56	3,68
Εσωτερικό παντελόνι	1,92	0,74	0,98	0,47	0,23	1,54	0,73	5,14	0,48	17,55
<b>ADE (κορμός-πόδια)</b>	2,44	5,17	4,65	1,56	1,12	17,16	7,89	10,08	30,04	21,22
Εξωτερικό σακάκι	201	252	70	50	56	155	403	211	291	137
Εξωτερικό παντελόνι	633	327	128	27	51	583	316	298	395	366
Σύνολο εξωτ. φόρμα	834	579	198	78	106	738	719	509	686	503
<b>PDE (κορμός-πόδια)</b>	837	584	203	79	107	755	726	520	716	524
Εσωτερικά γάντια	0,074	0,738	0,336	0,125	0,191	0,058	0,127	0,124	1,156	0,233
Εξωτερικά γάντια	12,52	6,156	6,69	3,16	3,66	1,154	3,381	4,601	1,774	1,562
Κεφάλι <sup>1</sup>	33,33	54,50	8,07	12,15	9,05	1,26	7,75	4,03	3,22	0,45
Αναπνοή <sup>2</sup>	0,938	0,704	0,313	0,295	0,255	0,267	0,276	0,183	0,147	0,183

<sup>1</sup> Οι τιμές έχουν προκύψει από πολλαπλασιασμό των υπολειμμάτων της δ.ο. στο καπέλο με τον παράγοντα 2× όπως εξηγείται στο κείμενο<sup>2</sup> Οι τιμές έχουν προκύψει από πολλαπλασιασμό των υπολειμμάτων της δ.ο. στον δειγματολήπτη με τον παράγοντα 29/2 (14,5×) όπως εξηγείται στο κείμενο

#### 7.4.16. Συζήτηση και σύγκριση με το συμβατικό τρόπο εφαρμογής

Η σύγκριση των τιμών της δυνητικής έκθεσης κορμού-ποδιών με τις αντίστοιχες τιμές για την συνολική δυνητική έκθεση μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στο εξεταζόμενο σενάριο - που είναι σενάριο υψηλής έκθεσης - ο κορμός και τα πόδια εκτίθενται κατά κύριο λόγο στο ψεκαστικό νέφος συγκριτικά με το υπόλοιπο σώμα (χέρια, κεφάλι, αναπνευστική οδός). Επιπλέον τα ανωτέρω αποτελέσματα για τα επίπεδα έκθεσης των ψεκαστών με τη χρήση του νέου μέσου είναι σκόπιμο να συγκριθούν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα από εφαρμογές με το συμβατικό τρόπο εφαρμογής (πιστόλι ψεκασμού) μιας προηγούμενης μελέτης του Εργαστηρίου Τοξικολογικού Ελέγχου Γ.Φ που είχε πραγματοποιηθεί πάλι σε πιπεριές θερμοκηπίου [Machera, 2009]. Οι εφαρμογές σε εκείνα τα πειράματα είχαν γίνει με τη χρήση πιστολιών ψεκασμού που είναι η συμβατική μέθοδος εφαρμογής για τα θερμοκήπια στη συγκεκριμένη περιοχή, η τεχνική μέτρησης ήταν ολοκλήρου σώματος (WBD) συμφώνως προς το οικείο πρωτόκολλο του OECD ενώ οι λοιπές συνθήκες εφαρμογής και πειραματισμού ήταν συγκρίσιμες με αυτές της παρούσας ενότητας. Οι συγκρίσεις των αποτελεσμάτων των 2 αυτών μελετών (τιμές έκθεσης στο επίπεδο του γεωμετρικού μέσου) έδειξαν ότι με το συμβατικό τρόπο εφαρμογής η συνολική δυνητική έκθεση του τμήματος κορμός-πόδια ήταν περίπου 10 φορές μικρότερη από ότι με το νέο μέσο εφαρμογής ενώ η πραγματική έκθεση ήταν 30 φορές μικρότερη (Πίνακας 7.4.16.1.) Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι για το σενάριο εφαρμογής στα θερμοκήπια, με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, το νέο μέσο εφαρμογής δεν παρέχει θετικές ενδείξεις για την μείωση των επιπέδων έκθεσης του χρήστη.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα της παρούσας πειραματικής ενότητας σε σχέση με την αξιολόγηση της επίδοσης των 2 τύπων φόρμας που χρησιμοποιήθηκαν από τους ψεκαστές η σύγκριση των αντίστοιχων τιμών για την δυνητική και την πραγματική δερματική έκθεση κορμού-ποδιών καταδεικνύει ότι και οι δύο τύποι φόρμας παρέχουν ικανοποιητική προστασία για το δεδομένο σενάριο εφαρμογής με βάση τις τιμές της πραγματικής δερματικής έκθεσης και άρα είναι κατάλληλοι για χρήση. Ωστόσο επιβεβαιώνεται και για το συγκεκριμένο σενάριο ότι η φόρμα τύπου Α παρέχει υψηλότερο βαθμό προστασίας στον ψεκαστή σε σχέση με την τύπου Β λόγω των υδροαπωθητικών ιδιοτήτων του υλικού κατασκευής της που την καθιστούν λιγότερο περατή.

Πιο συγκεκριμένα, από τα προαναφερόμενα δεδομένα έκθεσης, η μέση περατότητα για την προστατευτική ενδυμασία τύπου Α βρέθηκε να είναι 0,79% ενώ για την προστατευτική ενδυμασία τύπου Β 2,76% δηλαδή 3,5 φορές μεγαλύτερη. Αξιοσημείωτο είναι ότι αυτή η διαφορά στο βαθμό της παρεχόμενης προστασίας είναι σε απόλυτη συμφωνία με αποτελέσματα προηγούμενων μελετών σε θερμοκήπια με χρήση συμβατικών μέσων εφαρμογής (ψεκαστικό πιστόλι) όπου η Τύπου Β φόρμα είχε βρεθεί να είναι 3,5 φορές πιο περατή από την φόρμα Τύπου Α. Αυτή διαφορά στις ιδιότητες μεταξύ των δύο τύπων φόρμας γίνεται πιο εμφανής σε σενάρια εφαρμογών υψηλής έκθεσης (όπως αυτό του θερμοκηπίου) ενώ αντίθετα δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στην επίδοση σε σενάρια χαμηλής έκθεσης όπως φάνηκε και από τα πειράματα της πειραματικής ενότητας Ι [Tsakirakis et al. 2011].

**Πίνακας 7.4.16.1.** Σύγκριση των αποτελεσμάτων μελέτης έκθεσης ψεκαστών με συμβατικό τρόπο (πιστόλι ψεκασμού) με το νέο μέσο εφαρμογής (Novi-F)

Δοσίμετρα	Έκθεση ψεκαστή (mL/h)*	
	Συμβατικό μέσο (πιστόλι ψεκασμού)	Νέο μέσο εφαρμογής (Novi-F)
εσωτερική φανέλα	0,13	3,71
εσωτερικό παντελόνι	0,06	1,22
Σύνολο εσωτ. φόρμα	0,20	6,24
εξωτερικό σακάκι Α	10,73	148,6
εξωτερικό παντελόνι Α	17,93	222,2
Σύνολο εξωτ. φόρμα	35,39	386,3

\*(γεωμετρικοί μέσοι)

#### 7.4.17. Προσαρμογή υπολογιστικού μοντέλου προσδιορισμού επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών κατά την εφαρμογή μυκητοκτόνου σε πιπεριά θερμοκηπίου με νέο μέσο εφαρμογής.

Με βάση τις πειραματικές μετρήσεις όσον αφορά την έκθεση από δέρματος των χεριών, του κεφαλιού, του υπόλοιπου σώματος (κορμός και πόδια) και την από αναπνοής έκθεση κατά την εφαρμογή φ.π. σε θερμοκηπιακές καλλιέργειες πιπεριάς κατασκευάστηκε κατ' ανάλογο τρόπο όπως και στις πειραματικές ενότητες I και II προσαρμοσμένο υπολογιστικό μοντέλο για την εκτίμηση των επιπέδων έκθεσης του ψεκαστή κατά τις εν λόγω εφαρμογές.

Κατ' αντιστοιχία με τα όσα αναφέρθηκαν στην πειραματικές ενότητες I και II το εν λόγω υπολογιστικό μοντέλο παρέχει τη δυνατότητα εκτίμησης της έκθεσης του ψεκαστή μετρούμενη με δύο τρόπους και με τρεις διαφορετικές εκδοχές αντιπροσωπευτικών τιμών ανάλογα με τα εκατοστημόρια κατανομής των πειραματικών αποτελεσμάτων που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά τη στατιστική επεξεργασία:

- (α) σε mg ανά ποσότητα (kg) δραστικής ουσίας που χειρίζεται ο ψεκαστής (mg/kg δ.ο.) σε αναλογία με το Γερμανικό μοντέλο (γεωμετρικός μέσος, 75° & 95° εκατοστημόριο) και
- (β) σε ml ψεκαστικού διαλύματος ανά ώρα – σε αναλογία με το Βρετανικό μοντέλο (50°, 75° & 95° εκατοστημόριο).

Από τα διαθέσιμα υπολογιστικά μοντέλα (Γερμανικό & Βρετανικό), μόνο το Γερμανικό διαθέτει δεδομένα για εφαρμογή με χειροκίνητη συσκευή σε υψηλή καλλιέργεια και για ψεκασμό πλήρους κάλυψης. Αυτό είναι και το σενάριο που προσεγγίζει περισσότερο στο μελετώμενο σενάριο εφαρμογής στο θερμοκήπιο και ως εκ τούτου αποτελεί το πλέον κατάλληλο να ληφθεί για σύγκριση δεδομένου ότι το Γερμανικό μοντέλο είναι αυτό που χρησιμοποιείται κατά παρέκκλιση έως σήμερα για το δεδομένο σενάριο στο θερμοκήπια. Στο ανωτέρω πλαίσιο, η εκτίμηση των επιπέδων έκθεσης έγινε χρησιμοποιώντας ως παραμέτρους εφαρμογής (εισαγόμενες στο Γερμανικό μοντέλο) τις μέσες τιμές των δεδομένων των πειραματικών εφαρμογών του θερμοκηπίου (Πίνακας 7.4.17.1) θεωρώντας τις δύο εκδοχές, ήτοι του γεωμετρικού μέσου & του 75<sup>ου</sup> εκατοστημορίου.

**Πίνακας 7.4.17.1** Εφαρμογή φ.π. σε πιπεριά θερμοκηπίου με Novi-F

Παράμετρος	Μέση τιμή (10 εφαρμογές)
Συνολική έκταση εφαρμογής (ha)	0,35
Χρόνος εφαρμογής (h)	0,95
Συγκέντρωση δ.ο. ψεκαστικού υγρού (mg/ml)	0,74
Δόση εφαρμογής (L προϊόντος/100L ψεκαστικού δ/τος)	0,15
Ψεκαστικός όγκος (L ψεκ.υγρ./ha)	904
L προϊόντος/ha	1,33
kg δ.ο./ha	0,67
Συνολικός όγκος ψεκαστικού υγρού που εφαρμόστηκε (L)	311
Συνολική ποσότητα δ.ο. που εφαρμόστηκε (kg)	0,23

Στον Πίνακα 7.4.17.2 φαίνονται συγκριτικά τα εκτιμώμενα επίπεδα έκθεσης με το προσαρμοσμένο μοντέλο για την εφαρμογή στο θερμοκήπιο (mg/kg δ.ο.) και με το Γερμανικό μοντέλο με τη χρήση μέσω ατομικής προστασίας (ΜΑΠ) και χωρίς αυτά. Σημειώνεται ότι για τους υπολογισμούς το ποσοστό τόσο της διαδερμικής απορρόφησης όσο και της απορρόφησης από αναπνοής έχει θεωρηθεί ίσο με 100%.

**Πίνακας 7.4.17.2.** Εκτίμηση των επιπέδων έκθεσης του ψεκαστή με βάση το Γερμανικό και το προσαρμοσμένο Μοντέλο για ψεκασμό σε πιπεριά θερμοκηπίου με το Novi-F

		Έκθεση ψεκαστή (mg/ημέρα)				
		Χέρια	Κορμός & πόδια	Κεφάλι	Αναπνοή	Σύνολο
Χωρίς ΜΑΠ						
<b>Γερμανικό Μοντέλο</b>	(50° εκατοστημόριο)	2,488	5,869	1,127	0,070	9,554
<b>Νέο Μοντέλο</b>	(50° εκατοστημόριο)	2,302	398,39	4,687	0,178	405,6
<b>Γερμανικό Μοντέλο</b>	(75° εκατοστημόριο)	6,837	33,463	4,095	0,193	44,59
<b>Νέο Μοντέλο</b>	(75° εκατοστημόριο)	3,811	543,19	7,722	0,212	554,9
Με ΜΑΠ (γάντια νιτριλίου, βαμβακερή φόρμα*)						
<b>Γερμανικό Μοντέλο</b>	(50° εκατοστημόριο)	0,025	0,293	1,127	0,070	1,515
<b>Νέο Μοντέλο</b>	(50° εκατοστημόριο)	0,095	3,979	4,687	0,178	8,939
<b>Γερμανικό Μοντέλο</b>	(75° εκατοστημόριο)	0,068	1,673	4,095	0,193	6,029
<b>Νέο Μοντέλο</b>	(75° εκατοστημόριο)	0,201	5,843	7,722	0,212	13,98

\* 100% βαμβακερή ή NanoPel

Στο 50° εκατοστημόριο χωρίς τη χρήση ΜΑΠ με εξαίρεση το ζεύγος τιμών για την έκθεση των χεριών όπου οι τιμές είναι σχεδόν ίδιες σε όλες τις άλλες περιπτώσεις το Γερμανικό μοντέλο δίνει χαμηλότερες τιμές σε σχέση με το προσαρμοσμένο μοντέλο. Ειδικά στο τμήμα κορμός-πόδια η τιμή της έκθεσης που προκύπτει από το προσαρμοσμένο μοντέλο είναι 68 φορές μεγαλύτερη από αυτήν του Γερμανικού, γεγονός που συνάδει με την οπτική παρατήρηση των εφαρμογών στον αγρό αφού το νέο ψεκαστικό μέσο δημιουργεί μεγάλο σε όγκο ψεκαστικό νέφος (σε όλο σχεδόν το ύψος του κορμού του ψεκαστή) πλησίον και εκτός του οπτικού πεδίου του χρήστη στο οποίο εκτίθεται ο χρήστης κυρίως κατά την αλλαγή φοράς κίνησης στο τέλος κάθε σειράς. Για το κεφάλι την αναπνευστική και την συνολική έκθεση οι τιμές του προσαρμοσμένου μοντέλου είναι αυξημένες σε σχέση με αυτές που προβλέπει το Γερμανικό κατά 4,2 , 2,5 και 42 φορές.

Στο ίδιο εκατοστημόριο με τη χρήση ΜΑΠ οι τιμές που προβλέπει το προσαρμοσμένο μοντέλο είναι σε όλες τις περιπτώσεις υψηλότερες από αυτές του Γερμανικού. Συγκεκριμένα η τιμή για την έκθεση των χεριών είναι κατά 2,8 φορές μεγαλύτερη ενώ για το τμήμα κορμός πόδια κατά 13,6 φορές. Αυτό αντανακλά στη συνολική έκθεση μια αύξηση κατά περίπου 6 φορές σε σχέση με την προβλεπόμενη τιμή του Γερμανικού μοντέλου.

Στο 75° εκατοστημόριο χωρίς τη χρήση μέσω ατομικής προστασίας, με εξαίρεση την έκθεση των χεριών όπου η τιμή του προσαρμοσμένου μοντέλου είναι κατά 44% χαμηλότερη της αντίστοιχης του Γερμανικού, στις υπόλοιπες περιπτώσεις το προσαρμοσμένο μοντέλο δίνει σημαντικά υψηλότερες τιμές σε σχέση με το Γερμανικό. Η έκθεση του κορμού-ποδιών είναι 16 φορές υψηλότερη από την τιμή που προβλέπει το Γερμανικό μοντέλο και οι τιμές για το κεφάλι και την συνολική έκθεση είναι υψηλότερες κατά 1,9 και 12,4 φορές αντίστοιχα. Τέλος η τιμή για την αναπνευστική έκθεση του ψεκαστή στο προσαρμοσμένο μοντέλο παρουσιάζει αύξηση κατά 9,8% σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή που προβλέπει το Γερμανικό μοντέλο.

Με τη χρήση ΜΑΠ (75° εκατοστημόριο) οι τιμές που προκύπτουν από το προσαρμοσμένο μοντέλο είναι όπως αναμενόταν σε όλες τις περιπτώσεις υψηλότερες από αυτές του Γερμανικού με σημαντικά όμως μικρότερη απόκλιση από ότι στην περίπτωση που δεν έχουμε χρήση ΜΑΠ (χέρια αύξηση 3 φορές, κορμός-πόδια 3,5 φορές, συνολική έκθεση 2,3 φορές). Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τα δεδομένα των ιδιαίτερα υψηλών επιπέδων δυνητικής δερματικής έκθεσης με το νέο μέσο ψεκασμού (ποσότητα δραστικής ουσίας που πέφτει στον ψεκαστή) και την αναπόφευκτη απόκλιση του συγκεκριμένου σεναρίου εφαρμογής στο θερμοκήπιο από το σενάριο που επελέγη κατά παραδοχή ως συγκρίσιμο στο Γερμανικό μοντέλο αντανακλά αφενός την αποτελεσματικότητα των μέσω ατομικής προστασίας που χρησιμοποιήθηκαν, αφετέρου όμως δεν παρέχει θετικές ενδείξεις ότι το νέο ψεκαστικό μέσο εφαρμογής ως προς την ελάττωση των επιπέδων έκθεσης του ψεκαστή σε σχέση με τον ψεκασμό με πιστόλι χειρός.

#### 7.4.18. Συμπεράσματα Πειραματικής Ενότητας III

Στο εξεταζόμενο σενάριο - που είναι σενάριο υψηλής έκθεσης - ο κορμός και τα πόδια εκτίθενται κατά κύριο λόγο στο ψεκαστικό νέφος συγκριτικά με το υπόλοιπο σώμα (χέρια, κεφάλι, αναπνευστική οδός).

Το Γερμανικό μοντέλο στην πλειονότητα των περιπτώσεων υποεκτιμά την έκθεση στο συγκεκριμένο σενάριο εφαρμογής και εμπλουτισμός των πειραματικών δεδομένων από αγρού μελέτες θα βοηθούσε στην πιο αξιόπιστη εκτίμηση της επικινδυνότητας με κατάλληλα προσαρμοσμένα υπολογιστικά εργαλεία.

Και οι δύο τύποι φόρμας που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα παρείχαν αποτελεσματική προστασία στους ψεκαστές, ωστόσο η φόρμα από το ύφασμα τις υδροαπωθητικές ιδιότητες έδειξε να έχει καλύτερη επίδοση από την αντίστοιχη βαμβακερή (δηλαδή εμφάνισε μικρότερη περατότητα κατά 3,5 φορές περίπου) στο δεδομένο σενάριο υψηλής έκθεσης επιβεβαιώνοντας έτσι ανάλογη μελέτη του παρελθόντος.

Οι συγκρίσεις των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης με τα αποτελέσματα μελέτης που αφορούσε στο συμβατικό τρόπο εφαρμογής έδειξαν ότι με το συμβατικό τρόπο εφαρμογής η συνολική δυνητική έκθεση του τμήματος κορμός-πόδια είναι περίπου 10 φορές μικρότερη από ότι με το νέο μέσο εφαρμογής ενώ η πραγματική έκθεση είναι 30 φορές μικρότερη. Συνεπώς μπορεί να υποστηριχθεί ότι για τις εφαρμογές μηκυτοκτόνου σε θερμοκηπιακές καλλιέργειες πιπεριάς με το νέο μέσο εφαρμογής οι πειραματικές τιμές έκθεσης δεν παρέχουν θετικές ενδείξεις για την καταλληλότητα του εργαλείου αυτού για εφαρμογή στο θερμοκήπιο όσον αφορά την ασφάλεια του χρήστη και σε καμία περίπτωση δεν συνιστάται η χρήση του. Ωστόσο σε περίπτωση που οι μετρήσεις πραγματοποιούνται με την μέθοδο των επιθεμάτων, όπως προκύπτει από μελέτη που πραγματοποιήθηκε από ομάδα Βέλγων στα θερμοκήπια της Κρήτης στις ίδιες καλλιέργειες, προκύπτουν εσφαλμένα συμπεράσματα όσον αφορά στην βελτίωση της έκθεσης. Αυτό συμβαίνει διότι στην περίπτωση της μεθόδου μέτρησης με επιθέματα αυτά είχαν τοποθετηθεί στο εμπρόσθιο μέρος του σώματος του ψεκαστή ενώ το ψεκαστικό μηχάνημα ήταν πίσω από τον ψεκαστή (συρόμενη διάταξη ή συρόμενο βαγονέτο).



*Ψεκασμός με συρόμενη διάταξη FUMICAR (Nuyttens et al., 2007)*



Αυτές οι διαφορές επιβεβαιώνουν της μειωμένη αξιοπιστία της μεθόδου των επιθεμάτων, η οποία αν και είναι πολύ μικρότερου κόστους λόγω των πολύ μικρότερων ποσοτήτων διαλυτών που απαιτούνται για την εκχύλιση των δοσίμετρων, εν τούτοις δεν συνιστάται σε καμία περίπτωση.

### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ III

#### I. THE GERMAN MODEL (GEOMETRIC MEAN VALUES)

#### NO PPE

Application method	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target	
Product	<b>ROVRAL</b>	Active substance
Formulation type	Liquid	a.s. concentration
DermaI absorption from product	<b>100</b> %	DermaI absorption from spray
RPE during mix/loading	None	RPE during application
PPE during mix/loading	None	
PPE during application: Head	None	Hands
Dose	<b>1,33</b> l product/ha	Work rate/day
		Body
		<b>0,353</b> ha

#### DERMAL EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Hand contamination/kg a.s.	205	mg/kg a.s.
Hand contamination/day	48,122725	mg/day
Protective clothing	none	
Transmission to skin	100	%
DermaI exposure to a.s.	48,122725	mg/day

#### INHALATION EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Inhalation exposure/kg a.s.	0,05	mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,01173725	mg/day
RPE	none	

Transmission through RPE	100	%
Inhalation exposure to a.s.	0,01173725	mg/day

## DERMAL EXPOSURE DURING SPRAY APPLICATION

Application technique	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target		
	Head	Hands	Rest of body
Dermal contamination/kg a.s.	4,8	10,6	25
Dermal contamination/day	1,126776	2,488297	5,868625
Protective clothing	none	none	none
Transmission to skin	100	100	100 %
Total dermal exposure to a.s.	9,483698	mg/day	

## INHALATION EXPOSURE DURING SPRAYING

Inhalation exposure/kg a.s.	0,3	mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,0704235	mg/day
RPE	none	
Transmission through RPE	100	%
Inhalation exposure to a.s.	0,0704235	mg/day

## ABSORBED DOSE

	Mix/load		Application	
Dermal exposure to a.s.	48,122725	mg/day	9,483698	mg/day
Percent absorbed	100	%	100	%
Absorbed dose (dermal route)	48,122725	mg/day	9,483698	mg/day
Inhalation exposure to a.s.	0,01173725	mg/day	0,0704235	mg/day
Total systemic exposure	48,13446225	mg/day	9,5541215	mg/day

## PREDICTED EXPOSURE

Total systemic exposure	57,68858375	mg/day
Operator body weight	70	kg
Operator exposure	0,824122625	mg/kg bw/day

## II. THE GERMAN MODEL (75th PERCENTILE VALUES)

## NO PPE

Application method	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target	
Product	<b>ROVRAL</b>	Active substance
Formulation type	Liquid	a.s. concentration
Dermal absorption from product	<b>100</b> %	Dermal absorption from spray
RPE during mix/loading	None	RPE during application
PPE during mix/loading	None	None
PPE during application: Head	None	None
Dose	<b>1,33</b> l product/ha	Work rate/day
		<b>0,353</b> ha
		Body
		<b>iprodone</b>
		<b>500</b> g/l
		<b>100</b> %

## DERMAL EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Hand contamination/kg a.s.	430,25	mg/kg a.s.
Hand contamination/day	100,9990363	mg/day
Protective clothing	none	
Transmission to skin	100	%
Dermal exposure to a.s.	100,9990363	mg/day

## INHALATION EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Inhalation exposure/kg a.s.	0,0967	mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,022699842	mg/day
RPE	none	
Transmission through RPE	100	%
Inhalation exposure to a.s.	0,022699842	mg/day

## DERMAL EXPOSURE DURING SPRAY APPLICATION

Application technique	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target		
	Head	Hands	Rest of body
Dermal contamination/kg a.s.	17,445	29,125	142,55
Dermal contamination/day	4,095126525	6,836948125	33,46289975
Protective clothing	none	none	none
Transmission to skin	100	100	100 %
Total dermal exposure to a.s.	44,3949744	mg/day	

## INHALATION EXPOSURE DURING SPRAYING

Inhalation exposure/kg a.s.	0,824	mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,19342988	mg/day
RPE	none	
Transmission through RPE	100	%
Inhalation exposure to a.s.	0,19342988	mg/day

## ABSORBED DOSE

	Mix/load	Application	
Dermal exposure to a.s.	100,9990363	mg/day	44,3949744 mg/day
Percent absorbed	100	%	100 %
Absorbed dose (dermal route)	100,9990363	mg/day	44,3949744 mg/day
Inhalation exposure to a.s.	0,022699842	mg/day	0,19342988 mg/day
Total systemic exposure	101,0217361	mg/day	44,58840428 mg/day

## PREDICTED EXPOSURE

Total systemic exposure	145,6101404	mg/day
Operator body weight	60	kg
Operator exposure	2,426835673	mg/kg bw/day

III. THE GERMAN MODEL (GEOMETRIC MEAN VALUES)		with PPE	
Application method	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target		
Product	<b>ROVRAL</b>	Active substance	<b>iprodone</b>
Formulation type	Liquid	a.s. concentration	<b>500</b> g/l
Dermal absorption from product	<b>100</b> %	Dermal absorption from spray	<b>100</b> %
RPE during mix/loading	None	RPE during application	None
PPE during mix/loading	None		
PPE during application: Head	None	Hands	Gloves
		Body	Coverall and sturdy footwear
Dose	<b>1,33</b> l product/ha	Work rate/day	<b>0,353</b> ha

## DERMAL EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Hand contamination/kg a.s.	205	mg/kg a.s.
Hand contamination/day	48,122725	mg/day
Protective clothing	none	
Transmission to skin	100	%
Dermal exposure to a.s.	48,122725	mg/day

## INHALATION EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Inhalation exposure/kg a.s.	0,05	mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,01173725	mg/day
RPE	none	
Transmission through RPE	100	%
Inhalation exposure to a.s.	0,01173725	mg/day



## DERMAL EXPOSURE DURING SPRAY APPLICATION

Application technique	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target			
	Head	Hands	Rest of body	
Dermal contamination/kg a.s.	4,8	10,6	25	
Dermal contamination/day	1,126776	2,488297	5,868625	
Protective clothing	none	gloves	coverall and sturdy footwear	
Transmission to skin	100	1	5 %	
Total dermal exposure to a.s.	1,44509022	mg/day		

## INHALATION EXPOSURE DURING SPRAYING

Inhalation exposure/kg a.s.	0,3	mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,0704235	mg/day
RPE	none	
Transmission through RPE	100	%
Inhalation exposure to a.s.	0,0704235	mg/day

## ABSORBED DOSE

	Mix/load	Application	
Dermal exposure to a.s.	48,122725	mg/day	1,44509022 mg/day
Percent absorbed	100	%	100 %
Absorbed dose (dermal route)	48,122725	mg/day	1,44509022 mg/day
Inhalation exposure to a.s.	0,01173725	mg/day	0,0704235 mg/day
Total systemic exposure	48,13446225	mg/day	1,51551372 mg/day

## PREDICTED EXPOSURE

Total systemic exposure	49,64997597	mg/day
Operator body weight	70	kg
Operator exposure	0,709285371	mg/kg bw/day

## IV. THE GERMAN MODEL (75th PERCENTILE VALUES)

with PPE

Application method	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target	
Product	<b>ROVRAL</b>	Active substance
Formulation type	Liquid	a.s. concentration
Dermal absorption from product	<b>100</b> %	Dermal absorption from spray
RPE during mix/loading	None	RPE during application
PPE during mix/loading	None	Gloves
PPE during application: Head	None	Hands
Dose	<b>1,33</b> l product/ha	Work rate/day
		Body
		<b>0,353</b> ha
		<b>iprodone</b>
		<b>500</b> g/l
		<b>100</b> %
		None
		Coverall and sturdy footwear

## DERMAL EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Hand contamination/kg a.s.	430,25	mg/kg a.s.
Hand contamination/day	100,9990363	mg/day
Protective clothing	none	
Transmission to skin	100	%
Dermal exposure to a.s.	100,9990363	mg/day

## INHALATION EXPOSURE DURING MIXING AND LOADING

Inhalation exposure/kg a.s.	0,0967	mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,022699842	mg/day
RPE	none	
Transmission through RPE	100	%
Inhalation exposure to a.s.	0,022699842	mg/day

## DERMAL EXPOSURE DURING SPRAY APPLICATION

Application technique	Hand-held sprayer: hydraulic nozzles. Outdoor, high level target		
	Head	Hands	Rest of body
Dermal contamination/kg a.s.	17,445	29,125	142,55
Dermal contamination/day	4,095126525	6,836948125	33,46289975
Protective clothing	none	gloves	coverall and sturdy footwear
Transmission to skin	100	1	5 %
Total dermal exposure to a.s.	5,836640994	mg/day	

## INHALATION EXPOSURE DURING SPRAYING

Inhalation exposure/kg a.s.	0,824	mg/kg a.s.
Inhalation exposure/day	0,19342988	mg/day
RPE	none	
Transmission through RPE	100	%
Inhalation exposure to a.s.	0,19342988	mg/day

## ABSORBED DOSE

	Mix/load	Application	
Dermal exposure to a.s.	100,9990363	mg/day	5,836640994 mg/day
Percent absorbed	100	%	100 %
Absorbed dose (dermal route)	100,9990363	mg/day	5,836640994 mg/day
Inhalation exposure to a.s.	0,022699842	mg/day	0,19342988 mg/day
Total systemic exposure	101,0217361	mg/day	6,030070874 mg/day

## PREDICTED EXPOSURE

Total systemic exposure	107,051807	mg/day
Operator body weight	60	kg
Operator exposure	1,784196783	mg/kg bw/day

## V. ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ – γεωμετρικός μέσος –(mg/kg δ.ο.)

Μέθοδος εφαρμογής : Ψεκασμός με NOVI-F σε θερμοκήπιο – γεωμετρικός μέσος		
Προϊόν	ROVRAL	
Δραστική ουσία (δ.ο.)	iprodione	
Συγκέντρωση δ.ο.	500	g/L
Δόση εφαρμογής	1,33	L προϊόντος/ha
Διαδερμική απορρόφηση	100	% (ποσοστό για το ψεκαστικό διάλυμα)
Έκταση εφαρμογής ανά ημέρα	0,353	ha
Διάρκεια εφαρμογής	0,95	ώρες

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

	Κεφάλι	Χέρια		Κορμός		Πόδια	
πιθανή από δέρματος έκθεση - mg/kg δ.ο.	19,969	9,808		600,98		1096,139	
M.Π.Π.	κανένα	κανένα	γάντια*	κανένα	βαμβακερό**	κανένα	βαμβακερό**
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/kg δ.ο.	19,969	9,808	0,4056	600,98	14,3122	1096,139	2,6362
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/ημέρα	4,6876229	2,302379	0,0952126	141,07705	3,359717389	257,3131496	0,618834769
Συνολική πραγματική από δέρματος έκθεση							
χωρίς M.Π.Π.	405,3802	mg/ημέρα					
με M.Π.Π.	8,7613876	mg/ημέρα					

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΝΑΠΝΟΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

πιθανή από αναπνοής έκθεση - mg/kg δ.ο.	0,758
χωρίς M.A.Π.	
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/kg δ.ο.	0,758
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/ημέρα	0,1779367

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ

από δέρματος

χωρίς Μ.Π.Π.	405,3802	mg/ημέρα
με Μ.Π.Π.	8,7613876	mg/ημέρα

από αναπνοής

χωρίς Μ.Α.Π.	0,1779367	mg/ημέρα
--------------	-----------	----------

**Συνολική συστηματική έκθεση**

χωρίς Μ.Π.Π.	405,55814	mg/ημέρα	5,79368769	mg/kg σ.β./ημέρα
με Μ.Π.Π.	8,9393243	mg/ημέρα	0,12770463	mg/kg σ.β./ημέρα

*Μ.Π.Π. = Μέσα προσωπικής προστασίας**Μ.Α.Π. = Μέσα αναπνευστικής προστασίας**\* γάντια νιτριλίου**\*\* 100% βαμβακερή φόρμα ή Hydrofoil*

VI. ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ – 75<sup>ο</sup> εκατοστημόριο – (mg/kg δ.ο.)

Μέθοδος εφαρμογής : Ψεκασμός με NOVI-F σε θερμοκήπιο - 75th percentile		
Προϊόν	ROVRAL	
Δραστική ουσία (δ.ο.)	iprodione	
Συγκέντρωση δ.ο.	500	g/L
Δόση εφαρμογής	1,33	L προϊόντος/ha
Διαδερμική απορρόφηση	100	% (ποσοστό για το ψεκαστικό διάλυμα)
Έκταση εφαρμογής ανά ημέρα	0,353	ha
Διάρκεια εφαρμογής	0,95	ώρες

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

	Κεφάλι	Χέρια		Κορμός		Πόδια	
πιθανή από δέρματος έκθεση - mg/kg δ.ο.	32,897	16,236		912,812		1401,148	
M.Π.Π.	κανένα	κανένα	γάντια*	κανένα	βαμβακερό**	κανένα	βαμβακερό**
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/kg δ.ο.	32,897	16,236	0,857	912,812	19,141	1401,148	5,753
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/ημέρα	7,7224063	3,81132	0,2011765	214,278053	4,493254045	328,9124873	1,350487985
Συνολική πραγματική από δέρματος έκθεση							
χωρίς M.Π.Π.	554,72427	mg/ημέρα					
με M.Π.Π.	13,767325	mg/ημέρα					

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΝΑΠΝΟΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

πιθανή από αναπνοής έκθεση - mg/kg δ.ο.	0,901
χωρίς M.A.Π.	
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/kg δ.ο.	0,901
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/ημέρα	0,2115052



ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ

από δέρματος

χωρίς Μ.Π.Π.	554,72427	mg/ημέρα
με Μ.Π.Π.	13,767325	mg/ημέρα

από αναπνοής

χωρίς Μ.Α.Π.	0,2115052	mg/ημέρα
--------------	-----------	----------

**Συνολική συστηματική έκθεση**

χωρίς Μ.Π.Π.	554,93577	mg/ημέρα	7,92765388	mg/kg σ.β./ημέρα
με Μ.Π.Π.	13,97883	mg/ημέρα	0,19969757	mg/kg σ.β./ημέρα

*Μ.Π.Π. = Μέσα προσωπικής προστασίας**Μ.Α.Π. = Μέσα αναπνευστικής προστασίας**\* γάντια νιτριλίου**\*\* 100% βαμβακερή φόρμα ή Hydrofoil*

**VII. ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ – 95<sup>ο</sup> εκατοστημόριο – (mg/kg δ.ο.)**

Μέθοδος εφαρμογής : Ψεκασμός με NOVI-F σε θερμοκήπιο - 95th percentile		
Προϊόν	<b>ROVRAL</b>	
Δραστική ουσία (δ.ο.)	<b>iprodione</b>	
Συγκέντρωση δ.ο.	<b>500</b>	g/L
Δόση εφαρμογής	<b>1,33</b>	L προϊόντος/ha
Διαδερμική απορρόφηση	<b>100</b>	% (ποσοστό για το ψεκαστικό διάλυμα)
Έκταση εφαρμογής ανά ημέρα	<b>0,353</b>	ha
Διάρκεια εφαρμογής	<b>0,95</b>	ώρες

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

	Κεφάλι	Χέρια		Κορμός		Πόδια	
πιθανή από δέρματος έκθεση - mg/kg δ.ο.	163,437	33,560		1097,283		1973,329	
M.Π.Π.	κανένα	κανένα	γάντια*	κανένα	βαμβακερό**	κανένα	βαμβακερό**
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/kg δ.ο.	163,437	33,56	3,389	1097,283	77,295	1973,3289	43,061
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/ημέρα	38,366019	7,878042	0,7955508	257,581698	18,14461478	463,2290926	10,10835445
Συνολική πραγματική από δέρματος έκθεση							
χωρίς M.Π.Π.	767,05485	mg/ημέρα					
με M.Π.Π.	67,414539	mg/ημέρα					

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΝΑΠΝΟΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

πιθανή από αναπνοής έκθεση - mg/kg δ.ο.	2,833
χωρίς M.Α.Π.	
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/kg δ.ο.	2,833
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/ημέρα	0,6650326

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ

από δέρματος

χωρίς Μ.Π.Π.	767,05485	mg/ημέρα
με Μ.Π.Π.	67,414539	mg/ημέρα

από αναπνοής

χωρίς Μ.Α.Π.	0,6650326	mg/ημέρα
--------------	-----------	----------

**Συνολική συστηματική έκθεση**

χωρίς Μ.Π.Π.	767,71988	mg/ημέρα	10,9674269	mg/kg σ.β./ημέρα
με Μ.Π.Π.	68,079571	mg/ημέρα	0,9725653	mg/kg σ.β./ημέρα

*Μ.Π.Π. = Μέσα προσωπικής προστασίας**Μ.Α.Π. = Μέσα αναπνευστικής προστασίας**\* γάντια νιτριλίου**\*\* 100% βαμβακερή φόρμα ή Hydrofoil*

## VIII. ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ – 50ο εκατοστημόριο – (mL/h)

Μέθοδος εφαρμογής : Ψεκασμός σε πιπεριά θερμοκηπίου με νέο μέσο εφαρμογής - 50th percentile		
Προϊόν	<i>ROVRAL</i>	
Δραστική ουσία (δ.ο.)	<i>iprodione</i>	
Συγκέντρωση δ.ο.	500	g/L
Δόση εφαρμογής	1,33	L προϊόντος/ha
Διαδερμική απορρόφηση	100	% (ποσοστό για το ψεκαστικό διάλυμα)
Έκταση εφαρμογής ανά ημέρα	0,353	ha
Όγκος ψεκαστικού υγρού	904	L/ha
Διάρκεια εφαρμογής	0,95	ώρες

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

	Κεφάλι	Χέρια		Κορμός		Πόδια	
πιθανή από δέρματος έκθεση - ml/h	7,91		3,68		186,132		322,155
M.Π.Π.	κανένα	κανένα	γάντια*	κανένα	βαμβακερό**	κανένα	βαμβακερό**
πραγματική από δέρματος έκθεση - ml/h	7,91	3,68	0,15882	186,132	4,0534	322,155	0,86399
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/ημέρα	5,5278125	2,571726	0,1109895	130,076207	2,832671958	225,1343155	0,603789472
Συνολική πραγματική από δέρματος έκθεση							
χωρίς M.Π.Π.	363,31006		mg/ημέρα				
με M.Π.Π.	9,0752635		mg/ημέρα				

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΝΑΠΝΟΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

πιθανή από αναπνοής έκθεση - ml/h	0,27154
χωρίς M.A.Π.	
πραγματική από αναπνοής έκθεση - ml/h	0,27154
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/ημέρα	0,2102633

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ

από δέρματος

χωρίς Μ.Π.Π.	363,31006	mg/ημέρα
με Μ.Π.Π.	9,0752635	mg/ημέρα

από αναπνοής

χωρίς Μ.Α.Π.	0,2102633	mg/ημέρα
--------------	-----------	----------

**Συνολική συστηματική έκθεση**

χωρίς Μ.Π.Π.	363,52032	mg/ημέρα	5,19314748	mg/kg σ.β./ημέρα
με Μ.Π.Π.	9,2855267	mg/ημέρα	0,13265038	mg/kg σ.β./ημέρα

*Μ.Π.Π. = Μέσα προσωπικής προστασίας**Μ.Α.Π. = Μέσα αναπνευστικής προστασίας**\* γάντια νιτριλίου**\*\* 100% βαμβακερή φόρμα ή Hydrofoil*

## IX. ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ – 75ο εκατοστημόριο – (mL/h)

Μέθοδος εφαρμογής : Ψεκάσμος σε πιπεριά θερμοκηπίου με νέο μέσο εφαρμογής - 75th percentile		
Προϊόν	<b>ROVRAL</b>	
Δραστική ουσία (δ.ο.)	<b>iprodione</b>	
Συγκέντρωση δ.ο.	<b>500</b>	g/L
Δόση εφαρμογής	<b>1,33</b>	L προϊόντος/ha
Διαδερμική απορρόφηση	<b>100</b>	% (ποσοστό για το ψεκαστικό διάλυμα)
Έκταση εφαρμογής ανά ημέρα	<b>0,353</b>	ha
Όγκος ψεκαστικού υγρού	<b>904</b>	L/ha
Διάρκεια εφαρμογής	<b>0,95</b>	ώρες

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

	Κεφάλι	Χέρια		Κορμός		Πόδια	
πιθανή από δέρματος έκθεση - ml/h	11,372		6,352		246,253		392,645
M.Π.Π.	κανένα	κανένα	γάντια*	κανένα	βαμβακερό**	κανένα	βαμβακερό**
πραγματική από δέρματος έκθεση - ml/h	11,372	6,352	0,31002	246,253	6,60428	392,645	1,82229
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/ημέρα	7,9471914	4,439022	0,2166539	172,091076	4,6153251	274,3954411	1,273486402
Συνολική πραγματική από δέρματος έκθεση							
χωρίς M.Π.Π.	458,87273		mg/ημέρα				
με M.Π.Π.	14,052657		mg/ημέρα				

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΝΑΠΝΟΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

πιθανή από αναπνοής έκθεση - ml/h	0,30875
χωρίς M.A.Π.	
πραγματική από αναπνοής έκθεση - ml/h	0,30875
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/ημέρα	0,2390763

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ

από δέρματος

χωρίς Μ.Π.Π.	458,87273	mg/ημέρα
με Μ.Π.Π.	14,052657	mg/ημέρα

από αναπνοής

χωρίς Μ.Α.Π.	0,2390763	mg/ημέρα
--------------	-----------	----------

**Συνολική συστηματική έκθεση**

χωρίς Μ.Π.Π.	459,11181	mg/ημέρα	6,5587401	mg/kg σ.β./ημέρα
με Μ.Π.Π.	14,291733	mg/ημέρα	0,20416762	mg/kg σ.β./ημέρα

*Μ.Π.Π. = Μέσα προσωπικής προστασίας**Μ.Α.Π. = Μέσα αναπνευστικής προστασίας**\* γάντια νιτριλίου**\*\* 100% βαμβακερή φόρμα ή Hydrofoil*

## X. ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ – 95ο εκατοστημόριο – (mL/h)

Μέθοδος εφαρμογής : Ψεκάσμος σε πιπεριά θερμοκηπίου με νέο μέσο εφαρμογής - 95th percentile		
Προϊόν	<b>ROVRAL</b>	
Δραστική ουσία (δ.ο.)	<b>iprodione</b>	
Συγκέντρωση δ.ο.	<b>500</b>	g/L
Δόση εφαρμογής	<b>1,33</b>	L προϊόντος/ha
Διαδερμική απορρόφηση	<b>100</b>	% (ποσοστό για το ψεκαστικό διάλυμα)
Έκταση εφαρμογής ανά ημέρα	<b>0,353</b>	ha
Όγκος ψεκαστικού υγρού	<b>904</b>	L/ha
Διάρκεια εφαρμογής	<b>0,95</b>	ώρες

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

	Κεφάλι	Χέρια		Κορμός		Πόδια	
πιθανή από δέρματος έκθεση - ml/h	44,972		10,09		369,802		612,414
M.Π.Π.	κανένα	κανένα	γάντια*	κανένα	βαμβακερό**	κανένα	βαμβακερό**
πραγματική από δέρματος έκθεση - ml/h	44,972	10,09	0,968	369,802	23,286	612,414	11,962
πραγματική από δέρματος έκθεση - mg/ημέρα	31,428165	7,05128	0,6764757	258,431873	16,27315321	427,9784784	8,359506084
Συνολική πραγματική από δέρματος έκθεση							
χωρίς M.Π.Π.	724,8898		mg/ημέρα				
με M.Π.Π.	56,7373		mg/ημέρα				

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΝΑΠΝΟΗΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΨΕΚΑΣΜΟ

πιθανή από αναπνοής έκθεση - ml/h	0,83261
χωρίς M.A.Π.	
πραγματική από αναπνοής έκθεση - ml/h	0,83261
πραγματική από αναπνοής έκθεση - mg/ημέρα	0,6447201



ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ

από δέρματος

χωρίς Μ.Π.Π.	724,8898	mg/ημέρα
με Μ.Π.Π.	56,7373	mg/ημέρα

από αναπνοής

χωρίς Μ.Α.Π.	0,6447201	mg/ημέρα
--------------	-----------	----------

**Συνολική συστηματική έκθεση**

χωρίς Μ.Π.Π.	725,53452	mg/ημέρα	10,3647788	mg/kg σ.β./ημέρα
με Μ.Π.Π.	57,38202	mg/ημέρα	0,81974314	mg/kg σ.β./ημέρα

*Μ.Π.Π. = Μέσα προσωπικής προστασίας**Μ.Α.Π. = Μέσα αναπνευστικής προστασίας**\* γάντια νιτριλίου**\*\* 100% βαμβακερή φόρμα ή Hydrofoil*

## 8. ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο προσδιορισμός των επιπέδων έκθεσης των χρηστών φ.π. είναι θεμελιώδους σημασίας βήμα στη διαδικασία λήψης απόφασης για τον αξιόπιστη εκτίμηση επικινδυνότητας για τους χρήστες γεωργικών φαρμάκων. Τα επίπεδα έκθεσης του χρήστη γεωργικών φαρμάκων μπορούν είτε να εκτιμηθούν κάνοντας χρήση των διαθέσιμων προγνωστικών υπολογιστικών μοντέλων όπως είναι το Γερμανικό και το Βρετανικό μοντέλο - αλλά και νεότερα μοντέλα που έχουν πολύ πρόσφατα αναπτυχθεί όπως το μοντέλο της EFSA (EFSA calculator) και το μοντέλο BROWSE - είτε να μετρηθούν πειραματικά σε πραγματικές συνθήκες εργασίας στον αγρό.

Όταν δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα η εκτίμηση των επιπέδων έκθεσης του χρήστη γίνεται με τα υπολογιστικά μοντέλα στα οποία λαμβάνεται υπόψη η μορφή του σκευάσματος, η μέθοδος εφαρμογής, η περιεκτικότητά του σε δραστική ουσία, η ποσότητα σκευάσματος και δραστικής ουσίας ανά επιφάνεια εφαρμογής, ο όγκος του ψεκαστικού υγρού, η διαδερμική απορρόφηση του φ.π. και του ψεκαστικού υγρού. Τα χρησιμοποιούμενα μοντέλα παρέχουν την δυνατότητα υπολογισμού των επιπέδων έκθεσης του χρήστη από δέρματος (στο κεφάλι, στα χέρια, στα πόδια και στο υπόλοιπο σώμα) και από αναπνοής, με ή χωρίς την θεώρηση μέτρων ατομικής προστασίας (γαντιών, καπέλου, γυαλιών, μάσκας κ.λ.π.).

Και οι δύο μέθοδοι έχουν τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα τους. Τα υπολογιστικά μοντέλα βασίζονται ως επί το πλείστον σε δεδομένα από παλιά και περιορισμένα σε αριθμό και είδος πειράματα αγρού τα οποία κατά κανόνα έχουν σχεδιαστεί και διεξαχθεί σε Βορειοευρωπαϊκές χώρες όπου τόσο οι επικρατούσες κλιματολογικές συνθήκες όσο και οι ακολουθούμενες καλλιεργητικές πρακτικές διαφοροποιούνται σε σημαντικό βαθμό από αυτές τις χώρες μας. Για το λόγο αυτό απαιτείται επικαιροποίηση και εμπλουτισμός τους με νέα δεδομένα και κατάλληλη προσαρμογή (refinement) ως προς τη χρήση και λειτουργία τους, κάτι που αποτέλεσε σε ένα βαθμό ένα από τα «παραδοτέα» της παρούσας εργασίας υπό μορφή αντιπροσωπευτικών παραδειγμάτων και υπό το πρίσμα της ενδεικτικής αξιοποίησης των ληφθέντων πειραματικών δεδομένων.

Αξιοσημείωτο είναι επίσης το ότι τα εκτιμώμενα επίπεδα έκθεσης διαφοροποιούνται σημαντικά μεταξύ των διαφόρων μοντέλων και συνεπώς είναι κατά κάποιο τρόπο εξαρτώμενα από το μοντέλο το οποίο χρησιμοποιείται κάθε φορά. Οι διακύμανση των αποτελεσμάτων αυτών επηρεάζεται από τις διαφορετικές προσεγγίσεις που υιοθετούν τα μοντέλα και από πλήθος παραδοχών που λαμβάνονται υπόψη στους σχετικούς αλγορίθμους και τελικούς υπολογισμούς. Επίσης τα μοντέλα έχουν τη δυνατότητα να παρέχουν εξαγόμενες τιμές θεωρώντας διαφορετικά στατιστικά επίπεδα της βάσης δεδομένων που χρησιμοποιούν (λ.χ. το γεωμετρικό μέσο ή διάφορα εκατοστημόρια) γεγονός που συνδέεται με το πόσο «συντηρητικά» ή «επιεική» καθίστανται ως προς το εξαγόμενο αποτέλεσμα όντας σε αρκετές περιπτώσεις περισσότερο συντηρητικά ή όχι σε σχέση με την πραγματικότητα που αντανακλάται σε πειραματικά αποτελέσματα μελετών αγρού - ιδιαίτερα όσο το συγκεκριμένο σενάριο χρήσης του μοντέλου αποκλίνει από το πραγματικό σενάριο εφαρμογής στον αγρό.

Με βάση τα παραπάνω, η εκτίμηση της επικινδυνότητας (risk assessment) για το χρήστη φ.π. όπως αυτή διεξάγεται στο πλαίσιο της αξιολόγησης των φ.π. μέσα από την αξιοποίηση των δυνατοτήτων των υπολογιστικών μοντέλων αποτελεί ζητούμενο και αρμοδιότητα ενός αξιολογητή. Ωστόσο πρέπει να υπογραμμιστεί το ότι η υιοθετούμενη προσέγγιση ως προς το εκατοστημόριο που θα πρέπει κάθε φορά να χρησιμοποιεί ένας αξιολογητής στο μοντέλο είναι θέμα λήψης απόφασης σε επίπεδο «διαχείρισης κινδύνου» (risk management) και σχετίζεται με το στατιστικό μέτρο του ποσοστού του πληθυσμού που «προστατεύεται» από την ακολουθούμενη προσέγγιση.

Μελέτες προσδιορισμού επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών καθώς και μελέτες παρόμοιου αντικειμένου που έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν από το Εργαστήριο Τοξικολογικού Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων του Μπενακείου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου, είναι τα μοναδικά στοιχεία μετρήσεων έκθεσης των ψεκαστών στη χώρα μας και διαφέρουν σημαντικά από τα στοιχεία που προκύπτουν από τα υπολογιστικά μοντέλα, όπου αυτά είναι εφαρμόσιμα. Σε όλες τις περιπτώσεις οι μελέτες αυτές είναι περιορισμένης έκτασης, πιλοτικού χαρακτήρα, οι οποίες επιβεβαιώνουν την απόλυτη ανάγκη περαιτέρω μελέτης του θέματος.

Η παρούσα εργασία διαρθρώθηκε σε 3 πειραματικές ενότητες, όπου σε καθεμία μελετήθηκε - μέσα από πειράματα αγρού και την πλέον αξιόπιστη τεχνική παρακολούθησης της έκθεσης (μέθοδος ολοκλήρου σώματος, βασισμένη στα πρωτόκολλα του OECD) - ένα διαφορετικό σενάριο εφαρμογής, αντιπροσωπευτικό για τη χώρα μας και μη επαρκώς καλυπτόμενο από τα υπάρχοντα μοντέλα.

Στην πρώτη πειραματική ενότητα που αφορούσε τον προσδιορισμό των επιπέδων έκθεσης του χρήστη κατά τον δολωματικό ψεκασμό ελιάς (σενάριο χαμηλής έκθεσης) το Γερμανικό μοντέλο στις περισσότερες περιπτώσεις κάνει υπερεκτίμηση της έκθεσης. Ανάλογα συμπεράσματα προκύπτουν και από το μοντέλο της EFSA όπου μόνο στην περίπτωση του τμήματος «κορμός & πόδια» του ψεκαστή η εκτίμηση του μοντέλου για τη δυνητική από δέρματος έκθεση προσεγγίζει (με μικρή μόνο υπερεκτίμηση) τις πειραματικές τιμές ενώ στις υπόλοιπες συγκρίσεις οι τιμές έκθεσης του μοντέλου υπερβαίνουν τις πειραματικές. Αυτή η διαφορά αιτιολογείται αφενός λόγω του ότι το σενάριο του δολωματικού ψεκασμού είναι ένα ιδιαίτερο σενάριο χαμηλής έκθεσης, δεν περιλαμβάνεται στις βάσεις των μοντέλων και ως εκ τούτου δεν είναι ευθέως συγκρίσιμο με το σενάριο χειρωνακτικού ψεκασμού των μοντέλων (που θεωρείται από τα υπάρχοντα ως το πιο συναφές με αυτό). Ωστόσο τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ενότητα αυτή να ενσωματωθούν ως προσαρμοσμένες τυπικές ενδεικτικές τιμές (surrogate) στην υπάρχουσα βάση δεδομένων που χρησιμοποιεί το Γερμανικό Μοντέλο για να εισαχθεί σε αυτό και το σενάριο του δολωματικού ψεκασμού που διεξάγεται σε μια μεσογειακή χώρα κάτω από τις συνθήκες (αντιπροσωπευτικές) περιβαλλοντικές συνθήκες. Τα νέα αυτά τεκμηριωμένα στοιχεία θα επιτρέψουν την αναβάθμιση της παρεχόμενης υπηρεσίας σχετικά με την εκτίμηση της επικινδυνότητας για τον ψεκαστή. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του βαθμού αβεβαιότητας στους υπολογισμούς και την ορθή λήψη απόφασης για μια ομάδα φυτοπροστατευτικών προϊόντων ιδιαίτερου ενδιαφέροντος για τη νότια Ευρωπαϊκή ζώνη όπως είναι τα εντομοκτόνα. Ακόμη το μοντέλο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε άλλους τύπους δενδρωδών καλλιεργειών (οπωροφόρα, εσπεριδοειδή κλπ) όπου η εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών προϊόντων

πραγματοποιείται με δολωματικό ψεκασμό. Τέλος από την πρώτη πειραματική ενότητα ενότητα προήλθαν ισχυρές ενδείξεις ότι η έκθεση ενός ψεκαστή δεν σχετίζεται αναλογικά με την διάρκεια της εφαρμογής.

Στην δεύτερη πειραματική ενότητα που αφορούσε το σενάριο εφαρμογής σε αμπέλι με χρήση ψεκαστικού πιστολιού μηχανικά συνδεδεμένο σε αντλία τρακτέρ (σενάριο μέσης έκθεσης) κατεδείχθη ότι η έκθεση του ψεκαστή εστιάζεται κυρίως στον κορμό και τα πόδια σώμα (περίπου κατά 90% της συνολικής έκθεσης) και λιγότερο στα χέρια (περίπου 10%), ενώ είναι πολύ μικρή η έκθεση του κεφαλιού και η αναπνευστική έκθεση. Το Γερμανικό μοντέλο κάνει υπερεκτίμηση κατά 2,2 φορές της πραγματικής έκθεσης μόνο στο 75<sup>ο</sup> εκατοστημόριο για το τμήμα «κορμός & πόδια» όταν χρησιμοποιούνται ΜΑΠ ενώ στο γεωμετρικό μέσο καθώς και όταν δεν χρησιμοποιούνται ΜΑΠ οι τιμές του μοντέλου για το τμήμα «κορμός και πόδια» είναι χαμηλότερες από τις πειραματικές από 1,7 έως και 5 φορές. Επιπρόσθετα η σύγκριση με το μοντέλο της EFSA έδειξε ότι το «EFSA calculator» για το συγκεκριμένο σενάριο εφαρμογής κάνει υποεκτίμηση της έκθεσης στην πλειονότητα των περιπτώσεων (από 69-94% κατά περίπτωση). Ειδικότερα στο τμήμα «κορμός & πόδια» η υποεκτίμηση της δυνητικής από δέρματος έκθεσης αποδίδεται στην παραδοχή που κάνει το εν λόγω μοντέλο ότι ένας ψεκαστής πάντοτε φοράει κατ' ελάχιστο ενδυμασία εργασίας. Τα ανωτέρω συμπεράσματα καταδεικνύουν αφενός την ανάγκη περαιτέρω επικαιροποίησης (update) και προσαρμογής-ρύθμισης (refinement) των μοντέλων ως προς το εν λόγω σενάριο, αφετέρου συνάδουν με τη διαπίστωση ότι τα προκύπτοντα σετ δεδομένων (έκθεσης) θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν βοηθητικά ως τυπικές τιμές αναφοράς (surrogate values) για το σκοπό αυτό. Και στο εν λόγω σενάριο οι δύο τύποι φόρμας έδειξαν χαμηλή περατότητα και συνεπώς παρείχαν ικανοποιητικό επίπεδο προστασίας στον ψεκαστή.

Στην τρίτη πειραματική ενότητα που αφορούσε σενάριο υψηλής έκθεσης, δηλαδή εφαρμογές σε θερμοκηπιακές καλλιέργειες πιπεριάς, μελετήθηκε κατά τον πειρασματοισμό στον αγρό ένα σχετικά νέο εργαλείο εφαρμογής με τη μορφή ψεκαστικού αυλού με 4 ακροφύσια που παρέχει αυξημένη παροχή ψεκαστικού υγρού και συνεπώς ελαττωμένους χρόνους εφαρμογής και συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα με τον ανάλογο συμβατικό τρόπο εφαρμογής που περιλαμβάνει τη χρήση ψεκαστικού πιστολιού ενός ακροφυσίου. Στο εξεταζόμενο σενάριο ο κορμός και τα πόδια εκτίθενται κατά κύριο λόγο στο ψεκαστικό νέφος συγκριτικά με το υπόλοιπο σώμα (χέρια, κεφάλι, αναπνευστική οδός). Το Γερμανικό μοντέλο έκανε υποεκτίμηση της έκθεσης για το συγκεκριμένο σενάριο σε όλες τις περιπτώσεις.

Και οι δύο τύποι φόρμας που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα παρείχαν αποτελεσματική προστασία στους ψεκαστές, ωστόσο η φόρμα από το ύφασμα τις υδροαπωθητικές ιδιότητες έδειξε να έχει καλύτερη επίδοση από την αντίστοιχη βαμβακερή (δηλαδή εμφάνισε μικρότερη περατότητα κατά 3,5 φορές περίπου) στο δεδομένο σενάριο υψηλής έκθεσης επιβεβαιώνοντας έτσι ανάλογη μελέτη του παρελθόντος και καταδεικνύοντας παράλληλα τη χρήση των ΜΑΠ ως καθοριστικό παράγοντα για την ασφάλεια του ψεκαστή.

Οι συγκρίσεις με το συμβατικό τρόπο εφαρμογής που είχε γίνει σε παλιότερη μελέτη έδειξαν ότι η συνολική δυνητική έκθεση του τμήματος κορμός-πόδια είναι περίπου 10 φορές μικρότερη από ότι με το νέο μέσο εφαρμογής ενώ η πραγματική έκθεση είναι 30

φορές μικρότερη. Συνεπώς με το νέο μέσο εφαρμογής οι πειραματικές τιμές έκθεσης δεν παρέχουν θετικές ενδείξεις για την καταλληλότητα του εργαλείου αυτού για εφαρμογή στο θερμοκήπιο όσον αφορά την ασφάλεια του χρήστη.

Ως γενικότερο συμπέρασμα επίσης προκύπτει ότι το πόσο θα εκτεθεί ο χρήστης φ.π. κατά τη διαδικασία του ψεκασμού είναι ένα πολυπαραγοντικό θέμα που εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον ανθρώπινο παράγοντα και για το λόγο αυτό τα μετρηθέντα επίπεδα έκθεσης είναι αναμενόμενο να παρουσιάζουν διακυμάνσεις ακόμα και μεταξύ πειραματικών εφαρμογών κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες και βάσει τυποποιημένων πρωτοκόλλων παρακολούθησης. Η εμπειρία του κάθε ψεκαστή, ο βαθμός κατάρτισής του στο αντικείμενο εργασίας, το ιδιαίτερο στυλ και η προσωπική τεχνική που υιοθετεί κατά τον ψεκασμό σε συνδυασμό με την δεξιοτεχνία του και την όλη εν γένει επαγγελματική του ιδιοσυγκρασία, αποτελούν κρίσιμες και καθοριστικές παραμέτρους που επηρεάζουν τα επίπεδα έκθεσης και αιτιολογούν σε κάποιο βαθμό τις όποιες διακυμάνσεις παρατηρούνται τόσο μεταξύ διαφόρων μελετών όσο και μεταξύ των ίδιων των ψεκαστών μιας συγκεκριμένης μελέτης.

Παρόλα αυτά, στο πλαίσιο και των όσων προαναφέρθηκαν, οι βάσεις δεδομένων από τα πειράματα κυρίως των ενοτήτων I και II θα μπορούσαν σε συνδυασμό με τα εν χρήσει υπολογιστικά εργαλεία και με άλλα ήδη υπάρχοντα -και από μελλοντικές μελέτες- στοιχεία να χρησιμοποιηθούν και αξιοποιηθούν αποτελεσματικά ως ένα υποσύνολο μιας ευρύτερης δεξαμενής πειραματικών τιμών αναφοράς (surrogate values) για την αξιόπιστη εκτίμηση των επιπέδων της έκθεσης του χρήστη που αφορά στις εφαρμογές γεωργικών φαρμάκων στις συνήθεις συνθήκες της ζώνης των χωρών της Νότιας Ευρώπης, πολύ περισσότερο στη χώρα μας.

## 9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Agalias, A., Magiatis, P., Skaltsounis, A.L., Mikros, E., Tsarbopoulos, A., Gikas, E., Spanos, I., Manios, T., 2007. A new process for the management of olive oil waste water and recovery of natural antioxidants. *J. Agric. Food. Chem.* 55, 2671-2676.
2. Baldi, I., Lebailly, P., Barrau, M., Jeanpetit, J., Bouchart, V., Garrigou, A. Pesticide exposure in vineyard workers: Contamination during reentry tasks. 2006a. *Epidemiology.* 17, 368.
3. Blanco L.E., Aragon A., Lundberg I., Wesseling C., Nise G. 2008. The Determinants of Dermal Exposure Ranking Method (DERM): A pesticide exposure assessment approach for developing countries. *Ann. Occup. Hyg.* 52(6), 535-544.
4. Brouwer D.H., Brouwer R., de Mik G., Van Hemmen J.J. 1991a. Exposure to pesticides. Part I: The cultivation of carnations in greenhouses. Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid, Den Haag, Report, 131.
5. Brouwer D.H., de Vreede J.A., van Hemmen J.J. 1991b. Het verdwijnen van bestrijdingsmiddelen uit kaslucht na toepassing met een laag-volume techniek. Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid, Den Haag, Report, 131-133.
6. Brouwer R., Brouwer D.H., de Mik G., Van Hemmen J.J. 1991c. Exposure to pesticides. Part II: The cultivation of roses in greenhouses. Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid, Den Haag, Report, 131-132.
7. BROWSE, 2014. Technical Report WP1.4. Operator Exposure: Boom Spraying, Mixing/Loading, Orchard Spraying and Hand held Applications, Technical Report, 1-156 (publicly available at: [https://secure.fera.defra.gov.uk/browse/software/documentation/browse\\_wp1\\_final\\_technical\\_report\\_31\\_10\\_2014.pdf](https://secure.fera.defra.gov.uk/browse/software/documentation/browse_wp1_final_technical_report_31_10_2014.pdf))
8. Campion, D.G., 1983. Pheromones for the control of insect pests in Mediterranean countries. *Crop Prot.* 2, 3-16.
9. Chester, G. 1993. Evaluation of agricultural worker exposure to, and absorption of, pesticides. *Ann. Occup. Hyg.* 37, 509-523.
10. Chueca, P., Carcera, C., Molto, E., Gutierrez, A., 2008. Development of a sensor-controlled sprayer for applying low-volume bait treatments. *Crop Prot.* 27, 1373-1379.
11. Creely K.S., Tickner J., Soutar A.J., Hughson G., Pryde D.E., Warren N.D., Rae R., Money C., Phillips A., Cherrie J.W. 2005. Evaluation and further development of EASE model 2.0. *Ann. Occup. Hyg.* 49(2), 135-145.
12. Creely, K.S., Cherrie, J.W., 2001. A Novel Method of Assessing the Effectiveness of Protective Gloves-Results from a Pilot Study. *Ann. Occup. Hyg.* 45, 137-143.

13. CTGB. 2010. Evaluation manual for the authorisation of plant protection products and biocides. EU part. Plant protection products. *Chapter 4: Human toxicology - Risk operator, worker and bystander. Board for the authorisation of Plant protection products and Biocides*, Wageningen, Version 1.0 (January 2010).
14. de Vreede JA, de Haan M, Van Hemmen JJ, de Kort W., 1994. Exposure to pesticide; Part III. Application of chrysanthemum in greenhouses. *SZW*, 131-134.
15. Driver, J., Ross, J., Mihlan, G., Lunchick, C., B. Landenberger., 2007. Derivation of single layer clothing penetration factors from the pesticide handlers exposure database. *Regul. Toxicol. Pharm.* 49, 125-137.
16. Durham, W.F. and Wolfe, H.T., 1962. Measurement of the exposure of workers to pesticides. *Bull. Wld. Hlth. Org.* 26, 75-91.
17. EUROPOEM, 1996. The Development, Maintenance and Dissemination of a European Predictive Operator Exposure Model (EUROPOEM) Database. BIBRA, Carshalton, Surrey, UK, *Final Report EUROPOEM I*.
18. EUROPOEM. 2002. The Development, Maintenance and Dissemination of a European Predictive Operator Exposure Model (EUROPOEM) Database. CLS, York, UK, Final report EUROPOEM II.
19. EFSA (European Food Safety Authority) 2014. Guidance on the assessment of exposure of operators, workers, residents, bystanders in risk assessment for plant protection products. *EFSA Journal* 2014, 12(10):3874, 1-55.
20. Glass , C.R. and Machera K., 2009. Evaluating the risks of occupational pesticide exposure. *Hellenic Plant Protection Journal.* 2, 1-9.
21. Glass, C.R., Gilbert, A.J., Mathers, J.J., Martinez Vidal, J.L., Egea Gonzalez, F.J., Gonzales Pradas, E., Urena Amate, D., Fernandez Perez, M., Flores Cespedes, F., Delgado Cobos, P., Cohen Gomez, E., Moreira, J.F., Santos, J., Meuling, W., Kapetanakis, E., Goumenaki, E., Papaeliakis, M., Machera, K., Goumenou, M.P., Capri, E., Trevisan, M., Wilkins, R.M., Garratt, J.A., Tuomainen, A. and Kangas, J. 2002. The assessment of operator, bystander and environmental exposure to pesticides. Final Report EUR-20489 Project contract SMT4-CT96-2048. ISBN 92-894-4435-5.
22. Goumenou, M., Machera, K. 2001. Determination of Penconazole on Personal Protection Equipment after Field Applications. *Fresen. J. Anal. Chem.* 370, 946-950.
23. Großkopf C., Mielke H., Westphal D., Erdtmann-Vourliotis M., Hamey P., Bouneb F., Rautmann D., Stauber F., Wicke H., Maasfeld W., Salazar J.D., Chester G., Martin S. 2013. A new model for the prediction of agricultural operator exposure during professional application of plant protection products in outdoor crops. *J. Verbr. Lebensm.*, 8, 143–153.
24. Hamey P., Byron N., Hanley L., Leslie W., Morgan N., Steurbaut W., de Backer E., Vergucht S. Project to assess current approaches and knowledge with a view to

- develop a Guidance Document for pesticide exposure assessment for workers, operators, bystanders and residents. Final report, version 1.02. EFSA, EFSA/PPR/2007/01, 2008.
25. Hocking, A.D., Leong, S.L., Kazi, B.A., Emmett, R.W., Scott, E.S. Fungi and mycotoxins in vineyards and grape products. *Int. J. Food Microbiol.* 2007, 119, 84-88.
  26. JMB. 1986. UK Predictive Operator Exposure Model (POEM): Estimation of exposure and Absorption of Pesticides by Spray Operators. UK Scientific Subcommittee on Pesticides and British Argochemical Association Joint Medical Panel, Pesticides Safety Directorate, York, UK, 1986.
  27. Kangas, J. and Sihvonen, S. 1996. Comparison of predictive models for pesticide operator exposure. *TemaNord* 1996:560. Kuopio Regional Institute of Occupational Health, Finland ISBN 0908-6692.
  28. Krieger, R.I. 1995. Pesticide Exposure Assessment. *Toxicol. Lett.* 82, 65-72.
  29. Lebailly, P., Bouchart, V., Baldi, I., Lecluse, Y., Heutte, N., Gislard, A., Malas, J.P. 2009. Exposure to pesticides in open-field farming in France. *Ann. Occup. Hyg.* 53(1), 69-81.
  30. Lundein, J.R., Westphal, D., Kieczka, H., Krebs, B., Locher-Bolz, S., Maasfeld, W. and Pick, E.D. 1992. Uniform principles for safeguarding the health of applicators of plant protection products. *Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft*, Heft 277, Berlin, Germany 1992.
  31. Machera, K., Egea Gonzalez, F.J., Kapetanakis, E., Martinez Vidal, J.L., Castro Cano, M.L. and Glass, C.R. 1998. Measurement of potential dermal exposure in Greece and Spain with patch and whole body dosimetry techniques. *Proceedings of 9<sup>th</sup> International Congress Pesticide Chemistry, The Food-Environment Challenge*, Westminster, London, UK. 2-7 August 1998.
  32. Machera, K., Goumenou, M., Kapetanakis, E., Kalamarakis, A. and Glass, C.R. 2001. Determination of potential dermal and inhalation exposure of operators, following spray applications of the Fungicide penconazole in vineyards and greenhouses. *Fresen. Environ. Bull.* 10(5), 464-469.
  33. Machera, K., Goumenou, M., Kapetanakis, E., Tsatsakis, A. and Glass, C.R. 2001. Determination of Potential Dermal and Inhalation Exposure of Operators following Malathion 50EC Applications on Greenhouse Tomatoes. *Toxicology*, 164, 85.
  34. Machera, K., Goumenou, M., Kapetanakis, E., Kalamarakis, A. and Glass, C.R. 2003. Determination of Potential Dermal and Inhalation Operator Exposure to Malathion in Greenhouses with the Whole Body Dosimetry Method. *Ann. Occup. Hyg.*, 47 (1), 61-70
  35. Machera, K., Tsakirakis, A., Charistou, A., Anastasiadou, P., Glass, C.R., 2009. Dermal Exposure of Pesticide Applicators as a Measure of Overall Performance Under Field Conditions. *Ann. Occup. Hyg.* 53, 573-584.



36. Marquart J., Brouwer D.H., Gijssbers J.H., Links I.H., Warren N., van Hemmen J.J. 2003. Determinants of dermal exposure relevant for exposure modelling in regulatory risk assessment. *Ann. Occup. Hyg.*, 47(8), 599-607.
37. Martin, A.D. 1990. A Predictive Model For The Assessment Of Dermal Exposure To Pesticides. In Prediction of Percutaneous Penetration. Methods, Measurements, Modelling. 1990 (Edited by Scott R C, Guy R H and Hadgraft J). IBC Technical services Ltd, Southampton.
38. Moreira, J.F., Santos, J. and Glass, C.R. 1999. Personal protective equipment penetration during application of plant protection products. *XIVth international plant protection congress*. Jerusalem, Israel, July 25-30, 1999.
39. Nuytenns D., Windey S., Sonck B. 2004. Comparison of operator exposure for five different greenhouse spraying applications. *J. Agric. Saf. Health.*, 10(3), 187-195.
40. Nuytenns D., Windey S., Sonck B. 2007. Application exposure using a traditional spray gun and the Fumicar in greenhouses: a comparative study. *Aspects of Applied Biology*, 83, Crop Protection in Southern Britain, 2007
41. OECD. 1997. Environmental Health and Safety Publications Series on Testing and Assessment No. 9: Guidance Document for the Conduct of Studies of Occupational Exposure to Pesticides during Agricultural Application, OECD/GD (97) 148. Paris.
42. PHED, 1992. Notice of availability of the Pesticide Handlers Exposure Database Version 1.1 through VERSAR. Federal Register. 57(107), 23403-23404.
43. PHED. 1998. Surrogate Exposure Guide. Washington DC, USA, 1998.
44. UK POEM, 1992. Predictive Operator Exposure Model (POEM): A users Guide. Pesticides Safety Directorate, York, UK, 1992.
45. Raina, B.L., 2003. Olives. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, 4260-4267.
46. Schneider T., Vermeulen R., Brouwer D.H., Cherrie J.W., Kromhout H., Fogh C.L. 1999. Conceptual model for assessment of dermal exposure. *Occup. Environ. Med.*, 56,765-773
47. Tielemans E., Schneider T., Goede H., Tischer M., Warren N., Kromhout H., van Tongeren M., van Hemmen J.J., Cherrie J.W. 2008. Conceptual model for assessment of inhalation exposure: Defining modifying factors. *Ann. Occup. Hyg.*, 52 (7), 577-586.
48. Tsakirakis, A., Kasiotis, K.M., Arapaki, N., Charistou, A., Tsatsakis, A., Glass, C.R., Machera, K. 2011. Determination of operator exposure levels to insecticide during bait applications in olive trees: Study of coverall performance and duration of application. *Int. J. Hyg. Environ. Health.*, 214, 71-78.

49. US EPA website <http://www.epa.gov/opp00001/science/handler-exposure-data.html>, πρόσβαση 25/05/2015]
50. van Hemmen J.J. 2005. Van der Jagt K.E. Generic Operator Exposure Databases. In: Franklin, C.A. and Worgan, J.P. (eds) *Occupational and Residential Exposure Assessment for Pesticides*. Wiley, Chichester, Ch. 5, 173-178.
51. van Hemmen, J.J. 1992. Agricultural pesticide databases for risk assessment. *Rev. Environ. Contam. T.* 126, 1-85.
52. van Hemmen, J.J. 1992a. Assessment of occupational exposure to pesticides in agriculture. Part I: General Aspects. Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid, Den Haag, the Netherlands, Report S 141.
53. van Hemmen, J.J. 1992b. Assessment of occupational exposure to pesticides in agriculture. Part II: Mixing and loading. Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid, Den Haag, the Netherlands, Report S 141-142.
54. van Hemmen, J.J. 1992c. Assessment of occupational exposure to pesticides in agriculture. Part III: Application. Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid, Den Haag, the Netherlands, Report S 141-3.
55. van Hemmen, J.J. and Brouwer, D.H. 1997. Exposure assessment for pesticides: Operators and harvesters risk evaluation and risk management. *Med. Fac. Landbouww. University of Gent*, 62/2, 113-130.
56. van Hemmen, J.J., 2002. EUROPOEM, a predictive occupational exposure database for registration purposes of pesticides. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 16, 246-250.
57. Vermeulen R., Stewart P., Kromhout H. 2002. Dermal exposure assessment in occupational epidemiologic research. *Scand. J. Work Environ. Health* , 28(6), 371-385.
58. WHO. 1982. Field surveys of exposure to pesticides. Standard protocol VBC/82.1., Geneva.
59. WHO. 2005. Principles of Characterizing and Applying Human Exposure Models. *IPCS harmonization project document no 3*. ISBN 92 4 1563117, Geneva 2005.

**ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ**

**PUBLICATIONS**





## Determination of operator exposure levels to insecticide during bait applications in olive trees: Study of coverall performance and duration of application

A. Tsakirakis<sup>a</sup>, K.M. Kasiotis<sup>a</sup>, N. Arapaki<sup>a</sup>, A. Charistou<sup>a</sup>, A. Tsatsakis<sup>b</sup>, C.R. Glass<sup>c</sup>, K. Machera<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Pesticides Toxicology, Department of Pesticides Control and Phytopharmacy, Benaki Phytopathological Institute, 7 Eklis St., 145 61 Kifissia, Greece

<sup>b</sup> Laboratory of Toxicology, Department of Medicine, University of Crete, 71409 Heraklion, Greece

<sup>c</sup> Food and Environment Research Agency, Sand Hutton, York, YO41 1LZ, United Kingdom

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 7 May 2010

Received in revised form 6 August 2010

Accepted 18 August 2010

#### Keywords:

Malathion

Operator exposure

Personal protection equipment

GC-NPD

### ABSTRACT

In this study the operator exposure levels during bait applications of an insecticide in olive groves were determined using a whole body dosimetry method for dermal exposure. The study design allowed the roles of application task duration and coverall type to be evaluated as factors influencing operator exposure. Twenty applications were carried out with knapsack sprayers in the Tanagra region of Viotia, Greece, ten of which were for a 1 h and ten for a 3 h duration. An in-house GC-NPD analytical method was developed and validated for the determination of malathion, the active substance (a.s.) of the insecticide formulation used in field trials. The mean recovery of field-fortified samples was 84% (%RSD = 3.0). Field trial results generally indicated lower operator exposure levels than indicated by the most relevant operator exposure predictive model. Residues of malathion on internal dosimeters were compared to those measured on the respective outer coveralls (potential dermal exposure) to evaluate the protective factor of each one of the two coverall types used. Both coverall types provided satisfactory levels of protection and can be considered as suitable protection for the conditions of the application scenario studied. Furthermore, the results indicated that there is not a strong correlation between exposure levels and duration of application.

© 2010 Elsevier GmbH. All rights reserved.

### Introduction

Olive groves in Greece cover approximately 7371 km<sup>2</sup> with an annual production of over 400,000 tonnes of olive oil (Agalias et al., 2007; Raina, 2003). The principal crop protection need is the control of the olive fruit fly *Dacus oleae*. Bait application technique involves the insecticide applied to approximately 5–10% (depending on the tree size) of the canopy of every second or third tree at a concentration 10 times greater than recommended for the traditional full canopy application and an application volume at least 20 times lower than in full cover scenarios (300 mL spraying solution per tree vs 5–7 L used in full cover scenarios) (Chueca et al., 2008). The insecticide formulation is tank mixed with an insect attractant (attract and kill method) (Campion, 1983). The scenario of insecticide bait application in olive trees is unique and considered to be safer than the full canopy application for both the operator and the environment since (a) the direction of the spray cloud in bait application is better controlled by the operator in comparison to full coverage scenarios as he has the option to choose the branch to be sprayed avoiding to stand opposite to the wind direction, (b)

there is less of a need to treat foliage at the top of trees compared to the traditional technique thus leading to lower spraying drift and (c) lower pesticide residue concentrations in both olives and olive oil are detected since the majority of the tree remains untreated. As well as being more economical and having less environmental impact, the bait application technique is easier to use than techniques spraying the whole tree and therefore an alternative practice in cases where olive growing areas have tall trees, over 4 m high, or are grown on steep slopes which are difficult for the operator to approach.

The operator exposure measurements were carried out with the whole body dosimetry method documented in the OECD Guidance Document (Chester, 1993; WHO, 1982; OECD/GD (97) 148 1997). Thus, in the present study, the potential dermal exposure (PDE) as well as the actual dermal exposure (ADE) and the inhalation exposure of operators performing pesticide bait applications in olive trees was determined. Dermal exposure, both potential and actual, was measured with two different types of outer coveralls as dosimeters. As a surrogate model insecticide, an EC formulation of malathion (active substance, a.s.) was used. The analytical method for the a.s. determination was developed and validated in-house. The results from these bait application studies have been used to derive surrogate values for the specific application scenario and the replacement of the respective values used in the German model

\* Corresponding author. Tel.: +30 210 818 0339; fax: +30 210 807 8324.

E-mail address: [K.Machera@bpi.gr](mailto:K.Machera@bpi.gr) (K. Machera).

**Table 1**  
Application conditions for trial set I: Operators A1–A5 and B1–B5 (1 h duration).

Operator code	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
Operator	Male, right handed									
Applicator height (cm)	190	170	180	184	180	180	170	190	184	180
Applicator weight (kg)	100	70	90	115	85	90	70	100	115	85
Age	24	22	28	35	23	28	22	24	35	23
Years of experience	2	4	10	12	5	10	4	2	12	5
Site	Tanagra, Viotia, Greece									
Crop	Olives									
Dilution formulation (mL/100L)	1000									
Field spray tank (FST) concentration (g/L)	4.9	4.9	4.7	4.8	4.8	4.7	4.7	4.7	4.8	4.8
Approx. crop height (cm)	450	450	450	450	450	450	450	450	450	450
Row spacing (cm)	230	170	170	290	290	230	170	235	290	290
Air sampler flow rate (L/min)	2.0									
Type of spray equipment	Knapsack sprayer									
Spray nozzle type	Hollow cone									
Mean nozzle rate (L/min)	1.2									
Nozzle height from the ground (cm)	100–200									
Application duration, total/applied (min)	73/64	72/60	78/66	79/72	77/70	73/64	70/62	79/68	79/70	75/69
Treated area (ha)	0.700	0.750	0.800	0.650	0.733	0.780	0.695	0.880	0.700	0.720
Total FST volume applied (L)	34	36	31	30	34	32	36	39	30	35
Temperature	15	15	17	18	18	17	17	17	18	18
Relative humidity, %	28	28	30	30	29	29	30	30	29	30
Monitoring method, type of coverall	Whole body/Resist Spills® outer, pre-washed cotton inner					Whole body/pre-washed cotton outer, pre-washed cotton inner				
Monitoring of hand exposure	Nitrile gloves outer, cotton gloves inner									
Monitoring of head exposure	Cap									
Inhalation exposure	XAD-2									
Incidental contamination	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Remarks	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(Tsakirakis and Machera, 2007; Machera et al., 2003; Lundehn et al., 1992).

## Materials and methods

### Field trials

Twenty knapsack applications – ten of 1 h (trial set I) and ten of 3 h (trial set II) duration were carried out in the Tanagra

region at Viotia, Greece, following good agricultural practice (see Tables 1 and 2 for equipment details and application parameters). For each trial set the exposure levels were measured on operators using two 2 different types of outer protective coveralls (five per trial set) while the inner coveralls and the rest of personal protective equipment used were the same in the two trial sets. Both types of the protective coveralls used, were made of woven, permeable fabrics that had shown satisfactory results in laboratory permeability tests with the pipette test (ISO 22608:2004). The first

**Table 2**  
Application conditions for trial set II: operators C1–C5 and D1–D5 (3 h duration).

Operator code	C1	C2	C3	C4	C5	D1	D2	D3	D4	D5
Operator	Male, right handed									
Applicator height (cm)	173	180	180	184	172	173	180	180	184	171
Applicator weight (kg)	75	90	85	115	70	75	90	85	115	70
Age	23	28	23	35	21	23	28	23	35	21
Years of experience	5	10	5	12	3	5	10	5	12	3
Site	Tanagra, Viotia, Greece									
Crop	Olives									
Dilution formulation (mL/100L)	1000									
Field spray tank (FST) concentration (g/L)	4.8	4.8	4.7	4.7	4.7	4.6	4.6	4.5	4.5	4.5
Approx. crop height (cm)	450	450	450	450	450	450	450	450	450	450
Row spacing (cm)	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
Air sampler flow rate (L/min)	2.0									
Type of spray equipment	Knapsack sprayer									
Spray nozzle type	Hollow cone									
Mean nozzle rate (L/min)	1.2									
Nozzle height from the ground (cm)	100–200									
Application duration, total/applied (min)	211/187	212/171	210/170	212/170	211/165	210/177	213/175	210/166	212/168	215/181
Treated area (ha)	2.74	2.81	2.49	2.73	3.41	2.93	2.80	2.12	2.50	4.92
Total FST volume applied (L)	104	93	87	84	81	86	106	84	100	90
Temperature	15	15	15	20	20	20	21	21	20	19
Relative humidity, %	40	40	38	38	38	37	37	26	26	26
Monitoring method, type of coverall	Whole body/Resist Spills® outer, pre-washed cotton inner					Whole body/pre-washed cotton outer, pre-washed cotton inner				
Monitoring of hand exposure	Nitrile gloves outer, cotton gloves inner									
Monitoring of head exposure	Cap									
Inhalation exposure	XAD-2									
Incidental contamination	-	-	-	-	a	-	-	-	-	a
Remarks	-	-	-	-	-	-	-	-	-	b

<sup>a</sup> Possible cross contamination of outer coverall from protective gloves.

<sup>b</sup> There were some non-cultivated parts in the treated area.

**Table 3**  
Field fortification rates and recovery values.

Dosimeter	Fortification level ( $\mu\text{g}$ )	Recovery (%)		Mean value 1		RSD 1 (%)	Mean value 2	RSD 2 (%)
Outer coverall Type A (area 900 cm <sup>2</sup> )	1000	91	90	88	90	1.7	88	2.3
	5000	88	88	85	87	2.0		
Outer coverall Type B (area 900 cm <sup>2</sup> )	1000	78	79	78	78	0.7	79	1.8
	5000	78	77	81	79	2.6		
Inner coverall (area 900 cm <sup>2</sup> )	100	94	94	93	94	0.6	92	2.3
	500	90	89	92	90	1.7		
Cap	1000	94	94	81	90	8.4	85	8.6
	5000	81	79	79	80	1.4		
Inner glove	100	94	93	99	95	3.4	89	8.4
	500	83	81	83	82	1.4		
Protective glove	2000	77	77	78	77	0.7	76	2.0
	4000	75	74	77	75	2.0		
Air sampler (XAD-2)	1	82	86	80	83	3.7	81	3.3
	10	79	79	81	80	1.4		
Mean value							84	3.0

coverall tested (Type A), was made of 50/50%, cotton/polyester (Twill, 215 g/m<sup>2</sup> Resist Spills®) treated with a water repellent finish attached at the nano (sub-micron) level to the fibres. The second coverall (Type B) was made of 100% cotton (Twill, 287 g/m<sup>2</sup>). None of the operators were involved in mixing and loading of the formulation or in any other activities in the field. Malathion formulation was applied at the rate of 1.5 g a.s. per tree. The operators were asked to follow their normal routine and application practices. Before each application, in a designated clean area, each operator was dressed in the inner and outer whole body dosimeters, which were worn for the duration of the monitoring period. The inner dosimeters consisted of a long sleeved shirt and a pair of long johns (100% cotton), representing the common practice, regarding the inner garments, followed by the applicators under the environmental conditions of Greece. The a.s. deposited in these media represent the actual dermal exposure for the upper body (shirt) and lower body (long johns). The residues of the a.s. retained by each part (jacket and trousers) of the outer coverall was also determined. The length of the outer trousers was adjusted, if needed, to avoid contact with the soil. The actual head exposure was estimated from the residue of the a.s. detected on the baseball cap, using an extrapolation factor of 2 to account for the area of the head. Nitrile gloves were worn over inner cotton gloves by all operators as dosimeters for hand exposure. Actual hand exposure corresponded to the amount of the a.s. found on the inner gloves while potential hand exposure was estimated from the total amount of the a.s. found on both inner and outer gloves (Creely and Cherrie, 2001). This technique may underestimate PDE for the hands, as some run-off of spray solution may occur.

The operators wore their own protective footwear (shoes and socks). The footwear was assumed to provide complete protection; therefore exposure was not monitored or estimated for this area. Application conditions and parameters for all trials are presented in Tables 1 and 2.

Therefore actual dermal exposure levels were determined from the residues of the a.s. found on the inner dosimeters plus twice the level detected on the baseball cap. The PDE represents the total amount of pesticide which comes into contact with the body, and was determined from the residues of the a.s. detected on inner and outer dosimeters.

Personal air sampling pumps with XAD-2 filter tubes were used to monitor inhalation exposure (Berger Preiss et al., 2005). The XAD-2 filter tubes were placed in the breathing zone of the operators with an airflow rate of 2.0 L/min. The air sampling pumps were only in operation during the application, being turned off

during reloading of the knapsack sprayers. Inhalation exposure values (needed for calculating the systemic exposure in process of the operator risk assessment) derived from the residues found on XAD-2 tubes multiplied by a factor of 29/2 (assuming an inhalation rate of 29 L/min, divided by the air sampler's pumping rate of 2 L/min).

Knapsack sprayers were calibrated before application to determine the time required to apply 0.3 L of spray solution per tree (ca 15 s) and ensure that all operators would spray the same default volume on each tree. Each sprayer was checked for leaks and damaged parts before use and repaired as required. During application, any equipment repairs were carried out by scientific field personnel, to avoid non-application exposure incidents.

Following the application, the dosimeters were removed by scientific personnel wearing latex gloves, wrapped in aluminum foil, labeled and packed in individual plastic bags for dosimeter. Field samples were placed in a cool box and transferred to a freezer below  $-18^{\circ}\text{C}$  within 2 h. The outer nitrile gloves – after removal – were extracted directly in the preparation area, since it was known from previous studies that recovery of the a.s. reduces over time with this matrix (Durham and Wolfe, 1962). The aforementioned extraction was done by rinsing the gloves in 400 mL of hexane contained in a polyethylene bag and shaking the gloves 50 times.

Quality control samples, as a measure of the a.s. stability and recovery, were prepared with fortification of matrices on each application day. Thus, 3 samples of outer fabric (30 cm  $\times$  30 cm), 3 samples of inner fabric (30 cm  $\times$  30 cm), 3 samples of inner gloves, 3 samples of nitrile gloves, 3 samples of caps and 3 samples of XAD-2 tubes were fortified in duplicate at 2 fortification rates (Table 3). The fortification solution was taken from the field spray tank mix (spray nozzles output). Especially for the XAD tubes the field fortification was done with laboratory analytical solution due to the low fortification volumes and higher accuracy required. The field-fortified parts of the inner dosimeters were covered by outer clothes (30 cm  $\times$  30 cm pieces of outer coverall cotton fabric) while the rest of the dosimeters were left uncovered and exposed – to the environmental conditions in a designated shady/clean place away from the mixing/loading area for duration time of the application. During this period the XAD-2 tubes were left attached to air pumps operating at an airflow rate of 2.0 L/min. Additionally, field blank samples for each dosimeter type were prepared and exposed to the same environmental and handling procedures as the fortified samples, i.e. handled the same way as the field samples regarding labelling, transfer, extraction and analysis.

For the accurate determination of the spray solution concentration and consequently accurate calculation of recovery levels, volumetric flasks of 10 mL were fortified in the field in triplicate with 1 mL of the same sample of spray solution as used for dosimeter fortification. This was done at the same time as the dosimeter fortification, to monitor the accuracy of the pipette dispensing in the field, and before the tank solution sample had time to separate out due to precipitation or sedimentation.

#### Analytical part

##### Method principle

The analytical method was developed and validated in-house prior to starting the field phase of the study. The same method was used for all field and quality control samples used in the study, *i.e.* outer coverall fabrics (Types A and B), inner coverall fabric, baseball caps, cotton and nitrile gloves and XAD-2 tubes. The principal steps of the method included sample extraction with hexane, extract concentration, filtration and Gas Chromatography determination using Nitrogen Phosphorous Detector (GC-NPD).

##### Materials – extraction and preparation of samples

The *n*-hexane solvent, P-R grade was purchased from Merck (Darmstadt, Germany). Malathion (97.3% pure) and Pendimethalin (98.4% pure) analytical standards were purchased from Fluka. The commercial malathion formulation used for field applications was Dipamal 50<sup>®</sup>EC (500 g a.s. malathion/L) purchased from Agrology S.A. For the filtration of extracts PTFE (polytetrafluoroethylene) 0.45 µm syringe filters (Acrodisc, p/n 4219T, PALL Dreieich, Germany) were used. Stock solutions of malathion analytical standard were prepared in P-R grade *n*-hexane and stored at –18 °C. Working solutions of the analytical standard were prepared by further dilution of stock solution in *n*-hexane and stored at –18 °C.

Malathion residues were extracted from the different types of dosimeters (the entire dosimeters were extracted-separately the upper from the lower part) with the appropriate amount of hexane in high density polyethylene containers on an overhead shaker for 45 min at 200 rpm. The extraction of the XAD-2 tubes was carried out in 30 mL screw cap vials after disassembling of the tube and transferring the absorbent layer material to the extraction vial, and placed on the overhead shaker for 45 min. Extraction of laboratory spiked nitrile gloves was performed as described in field part section above for the respective field samples. The actual concentration of malathion in the field spray solution (FST) was determined from the field-fortified flasks after solvent (water) evaporation in nitrogen stream to dryness and re-dissolving of the dry residue in hexane.

Based on the outcome for malathion concentration of the first run of each sample the extract was either concentrated in a rotary evaporator or diluted in order to be into the range of the established calibration curve. Furthermore the internal standard pendimethalin was added at 0.03 µg/mL and the extract was filtered prior to GC injection.

##### Gas chromatography

The chromatographic determination was performed with an Agilent GC 6890N instrument (Thermo-Finnigan Italia, Rodano, Italy), equipped with a split/splitless injector (splitless mode), with an NPD and autosampler (Gerstel MPS2-Twister). A capillary non-polar column DB-5 (Agilent Technologies, USA), length 30 m, 0.53 mm I.D., 1.5 µm film thickness was used and the injected sample volume was 1 µL. Helium (99.999% pure) was used as the carrier gas, splitless mode, at 5 mL/min. The combustion gases were hydrogen at 3 mL/min and air (H/C free) at 60 mL/min. Nitrogen at 5 mL/min was used as a makeup gas. The injector and the detector temperatures were set at 210 and 325 °C, respectively. The oven

temperature was ramped from 70 °C (held for 1 min) to 250 °C at a rate of 35 °C/min (6 min).

##### Analytical method validation

The analytical method was validated prior to the commencement of the field trials. Linearity, accuracy, precision, specificity and limits of detection and quantification were determined. The obtained results (data not shown) met the method validation criteria.

Detector linearity was studied for malathion analytical standards in two ranges: (i) 0.003–0.016 µg/mL and (ii) 0.010–0.090 µg/mL. The response of the N–P detector was linear in both ranges ( $r^2 > 0.99$ ) The first range was used for the samples of trial set I where lower exposure values were measured whereas the second range was used for the trial set II. The accuracy assessment was based on the recovery values obtained from matrices fortified with certified analytical standards of known purity. These recovery rates range between 81% and 107% and the corresponding RSDs were <13%. The above data fulfilled the requirements for residue analytical methods and were consistent with literature values for acceptance of the results without correction for recovery (OECD/GD (97) 148 1997). Furthermore, from the recovery values, the repeatability (RSD<sub>F</sub>) and reproducibility (RSD<sub>R</sub>) of the method were also determined (<12% and 13%, respectively).

The specificity of the method was verified by the well-resolved peaks obtained for malathion in combination with the facts that: (i) no interferences from other compounds were observed and (ii) no signal peak values exceeding 10% of the respective lowest fortification level were detected in the blank samples of the tested specimens. The above observations along with the fact that Nitrogen Phosphorus Detector is highly selective for the organophosphorus compounds reassured a highly selective method. The limit of quantification LOQ corresponds to the lowest fortification level with acceptable recovery (*i.e.* between 70% and 120%) for malathion in each matrix, expressed as µg of compound per sample and were 1 µg (inner and outer matrices, inner gloves and caps), 50 µg (protective gloves) and 0.05 µg (air samplers) respectively.

## Results and discussion

### Exposure values

The operator exposure levels for both trial sets I and II are presented in Tables 4 and 5 (mg a.s./kg a.s. applied).

#### Trial set I

Trial set I involved an application task duration of 1 h, with the levels of PDE ranging from 21 to 78 mg a.s./kg a.s. for the 10 applications. However there was a difference between the values obtained when using the two types of coveralls as external dosimeters. The Resist Spills coverall (Type A) resulted in measured PDE values between 21 and 54 mg a.s./kg a.s., while the respective values with the cotton coverall (Type B) ranged between 41 and 78 mg a.s./kg a.s., as shown in Table 4. The mean PDE values were 38 and 58 mg a.s./kg a.s., respectively, for Type A and Type B coverall.

The actual body exposure corresponding to the malathion residues found on the inner dosimeters (shirt and trousers), ranged for the 10 applications between 0.14 and 1.86 mg a.s./kg a.s. The respective mean values for coveralls A and B were 0.42 and 1.29 mg a.s./kg a.s. (data not included in Table 4).

The potential hand exposure (sum of inner and outer glove residues) for the 10 applications ranged between 0.85 and 3.51 mg a.s./kg a.s. The respective values for the actual hand exposure were between 0.02 and 0.05 mg a.s./kg a.s. The head exposure values



**Table 4**  
Operator exposure to malathion for trial set I (mg a.s./kg a.s. applied).

Dosimeters	Exposure (mg a.s./kg a.s. applied)									
	Protective coverall Type A (Resist Spills®)					Protective coverall Type B (cotton)				
	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
Inner vest	0.210	0.080	0.403	0.390	0.663	0.689	1.749	0.940	1.559	0.728
Inner trousers	0.074	0.057	0.089	0.042	0.098	0.132	0.112	0.228	0.174	0.119
Total inner coverall ( <i>actual body exposure</i> )	0.28	0.14	0.49	0.43	0.76	0.82	1.86	1.17	1.73	0.85
Outer jacket	16.19	11.09	24.13	26.67	19.83	27.11	23.69	32.29	40.85	24.65
Outer trousers	12.28	8.62	16.37	22.42	13.87	23.45	13.37	23.23	32.04	27.53
Total outer coverall	28.47	19.71	40.50	49.09	33.70	50.56	37.05	55.52	72.89	52.18
Total potential body exposure ( <i>total inner + total outer coverall</i> )	28.7	19.8	41.0	49.5	34.5	51.4	38.9	56.7	74.6	53.0
Inner gloves	0.051	0.023	0.041	0.035	0.037	0.026	0.024	0.054	0.035	0.024
Outer gloves	2.408	0.954	2.708	1.914	2.192	0.821	0.978	3.457	1.962	1.181
Head exposure <sup>a</sup>	1.000	0.477	1.354	2.199	1.253	0.702	1.013	2.664	1.113	1.014
Total potential dermal exposure (PDE)	32.2	21.3	45.1	53.7	37.9	52.9	40.9	62.9	77.7	55.2
PDE mean value			38					58		
Inhalation exposure <sup>b</sup>	0.025	0.016	0.030	0.030	0.027	0.019	0.026	0.032	0.030	0.026

<sup>a</sup> The values given for the head exposure are derived from the amount (mL spray solution/h) found on operator's cap multiplied by a factor of 2x.

<sup>b</sup> The values given for inhalation exposure are derived from the amount found on operator's air sampler multiplied by a factor of 29/2 (human inhalation rate 29 L/min, air sampler's pumping rate 2 L/min).

ranged between 0.48 and 2.66 mg a.s./kg a.s. and the potential inhalation exposure was 0.016–0.032 mg a.s./kg a.s. for the 10 applications.

#### Trial set II

Trial set II, with application duration of 3 h gave PDE values between 19 and 341 mg a.s./kg a.s. For the operators using Type A coverall the respective values ranged between 61 and 214 mg a.s./kg a.s. and for the operators using Type B coverall the PDE values were between 19 and 341 mg a.s./kg a.s. (Table 5). The mean PDE values are 70 and 101 mg a.s./kg a.s., respectively, for Type A and Type B coverall.

The actual body exposure corresponding to the malathion residues found on the inner dosimeters (shirt and trousers), ranged for the 10 applications between 0.10 and 1.47 mg a.s./kg a.s. The

respective mean values for coveralls A and B were 0.36 and 0.85 mg a.s./kg a.s. (data not included in Table 5).

The potential hand exposure (sum of inner and outer glove residues) for the 10 applications ranged between 0.53 and 30 mg a.s./kg a.s. The respective values for the actual hand exposure were between 0.02 and 0.12 mg a.s./kg a.s. The head exposure values ranged between 0.15 and 9.18 mg a.s./kg a.s. and the potential inhalation exposure was 0.024–0.31 mg a.s./kg a.s. for the 10 applications.

#### Coverall performance and comparisons

Variability of exposure levels in operator exposure trials is generally high however for the specific experiments the variability can be considered relatively low among the applications of each

**Table 5**  
Operator exposure to malathion for trial set II (mg a.s./kg a.s. applied).

Dosimeters	Exposure (mg a.s./kg a.s. applied)									
	Protective coverall Type A (Resist Spills®)					Protective coverall Type B (cotton)				
	C1	C2	C3	C4	C5	D1	D2	D3	D4	D5
Inner vest	0.237	0.044	0.459	0.143	0.398	0.715	0.081	1.165	0.526	1.329
Inner trousers	0.103	0.055	0.064	0.03	0.271	0.117	0.067	0.065	0.038	0.137
Total inner coverall ( <i>actual body exposure</i> )	0.34	0.10	0.52	0.17	0.67	0.83	0.15	1.23	0.56	1.47
Outer jacket	28.2	8.8	14.1	12.5	98.1	41.4	12.3	17.6	18.1	184.3
Outer trousers	27.2	7.0	12.8	10.1	78.8	24.9	5.2	19.0	13.3	133.8
Total outer coverall	55.4	15.8	26.9	22.6	176.9	66.3	17.6	36.6	31.3	318.0
Total potential body exposure ( <i>total inner + total outer coverall</i> )	55.7	15.9	27.4	22.8	177.6	67.2	17.7	37.9	31.9	319.5
Inner gloves	0.025	0.038	0.122	0.019	0.026	0.024	0.115	0.025	0.027	0.016
Outer gloves	3.286	4.815	0.555	0.51	29.99	0.775	0.679	2.184	1.034	12.178
Head exposure <sup>a</sup>	2.111	0.184	0.462	2.486	6.128	1.994	0.153	1.357	0.48	9.18
Total potential dermal exposure (PDE)	61.1	20.9	28.6	25.8	213.7	70.0	18.7	41.4	33.5	340.9
PDE mean value			70					101		
Inhalation exposure <sup>b</sup>	0.052	0.027	0.042	0.041	0.229	0.062	0.03	0.024	0.027	0.314

<sup>a</sup> The values given for the head exposure derive from the amount (mL spray solution/h) found on operator's cap multiplied by a factor of 2x.

<sup>b</sup> The values given for inhalation exposure are derived from the amount found on operator's air sampler multiplied by a factor of 29/2 (human inhalation rate 29 L/min, air sampler's pumping rate 2 L/min).

**Table 6**  
Comparison of coverall performance as determined by %penetration values for trial sets I and II.

	Exposure (mg/person)												
	Protective coverall Type A (Resist Spills®)						Protective coverall Type B (cotton)						
	Trial Set I												
	A1	A2	A3	A4	A5	Mean ± SD A1–A5	B1	B2	B3	B4	B5	Mean ± SD B1–B5	
Total inner coverall ( <i>actual body exposure</i> )	0.050	0.024	0.072	0.062	0.124	0.066 ± 0.037	0.124	0.316	0.215	0.249	0.142	0.209 ± 0.078	
Total potential body exposure ( <i>total inner + total outer coverall</i> )	5.062	3.494	5.994	7.116	5.612	5.456 ± 1.329	7.756	6.608	10.429	10.723	8.890	8.881 ± 1.748	
%Penetration	0.99	0.69	1.20	0.87	2.21	1.19 ± 0.60	1.60	4.78	2.06	2.32	1.60	2.47 ± 1.33	
Geometric mean			1.09						2.26				
	Exposure (mg/person)												
	Protective coverall Type A (Resist Spills®)						Protective coverall Type B (cotton)						
	Trial Set II												
	C1	C2	C3	C4	C5	Mean ± SD C1–C5	D1	D2	D3	D4	D5	Mean ± SD D1–D5	
Total inner coverall ( <i>actual body exposure</i> )	0.168	0.044	0.215	0.068	0.256	0.150 ± 0.091	0.326	0.071	0.460	0.251	0.587	0.339 ± 0.197	
Total potential body exposure ( <i>total inner + total outer coverall</i> )	27.60	7.03	11.25	9.03	67.85	24.55 ± 25.54	26.30	8.51	14.16	14.21	128.01	38.24 ± 50.60	
%Penetration	0.61	0.62	1.91	0.76	0.38	0.86 ± 0.60	1.24	0.83	3.25	1.77	0.46	1.51 ± 1.09	
Geometric mean			0.73						1.22				

trial set (RSD for Trial II 57% and 54%, respectively, for C1–C4 and D1–D4 operators). The greater levels of outer coverall contamination observed in C5 and D5 applications of trial set II are explained by the field observations, where incidental cross contamination was recorded (see Table 2).

A difference between the PDE values for the two coverall types would not be anticipated (for neither of the trial sets I, II). This allegation was based on the fact that PDE is related only to the application scenario and not to the properties of the coverall fabric. However in our case a small difference was observed and this is expected to result from the spray solution not being retained by the repellent material of the Type A coverall. As the field studies were carried out in relatively cool conditions, the spray droplets landing on the coveralls did not have time to dry, resulting in some run-off from the water repellent material. On the other hand is highly probable that the spray liquid would be absorbed in greater extent by the cotton material of Type B coverall.

The data for the residues of malathion determined from the analysis of the inner dosimeters also shows a difference relating to the type of outer coverall used. In both trial sets I and II operators wear-

ing coverall A were found to have lower actual dermal exposure (body) than those wearing coverall B (trial set I: mean value 0.4 mg a.s./kg a.s. vs 1.3 mg a.s./kg a.s., trial set II mean value 0.4 mg a.s./kg a.s. vs 0.8 mg a.s./kg a.s.). The fact that that in coverall B operators the average actual dermal exposure for the body was higher in 1 h trials than in the 3 h (1.3 mg a.s./kg a.s. vs 0.8 mg a.s./kg a.s.) while the respective average PDE values are, as anticipated, higher in 3 h trials is in accordance with the observation referred in literature (Driver et al., 2007) that penetration decreases with outer loading. The coverall performance was calculated as the percentage of the contamination on the inner coverall in relation to the total dosimeter contamination, *i.e.*

$$\% \text{penetration} = 100 \times \frac{(\text{Total a.s. on inner dosimeter})}{(\text{Total a.s. on outer and inner dosimeter})}$$

The statistical figures in Table 6 clearly indicate that penetration values decrease with outer loading which is an observation referred in the literature (Driver et al., 2007). The average penetration levels of type A coverall are 1.19% and 0.86% for the 1 and 3 h exposure scenario, respectively, while the average penetration

**Table 7**  
Comparison of statistical figures from trial sets I and II for the study of application duration on operator exposure levels.

	Exposure (mL spray solution/h)										
	Protective coverall Type A (Resist Spills®)					Protective coverall Type B (cotton)					
	Trial set I										
	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5	
Total potential dermal exposure (PDE)	1.09	0.77	1.27	1.34	1.11	1.60	1.43	2.17	2.01	1.68	
Mean ( <i>n</i> = 5)			1.12 (RSD = 20%)					1.78 (RSD = 17%)			
Geometric mean ( <i>n</i> = 5)			1.10					1.76			
All operators in trial set I ( <i>n</i> = 10)			Mean = 1.45 (RSD = 30%)					Geometric mean = 1.39			
	Exposure (mL spray solution/h)										
	Protective coverall Type A (Resist Spills®)					Protective coverall Type B (cotton)					
	Trial Set II										
	C1	C2	C3	C4	C5	D1	D2	D3	D4	D5	
Total potential dermal exposure (PDE)	2.04	0.68	0.88	0.76	6.29	2.04	0.67	1.26	1.19	10.17	
Mean ( <i>n</i> = 5)			2.13 (RSD = 112%)					3.07 (RSD = 130%)			
Geometric mean ( <i>n</i> = 5)			1.42					1.84			
All operators in trial set II ( <i>n</i> = 10)			Mean = 2.60 (RSD = 121%)					Geometric mean = 1.62			

levels for type B coveralls are 2.47% and 1.51%, respectively. Comparing data from trial sets I and II, the Type A coverall performance is significantly better than Type B, by a factor of two. This difference in performance between the two types of coveralls is significantly lower than observed in studies with higher exposure application scenarios where a factor of 5.5 has been observed (Machera et al., 2009). However the relatively low operator exposure levels during the bait application scenarios, even for the 3 h duration, result in low levels of coverall penetration, accounting for the smaller difference (2 vs 5.5) between the observed field performances of the two coveralls.

In addition, it is evident from the data presented in Table 6 that care must be taken when comparing the percentage penetration values for the outer coveralls, as the values for coverall loading show differences between the two coverall types for both application task durations. The Type A coverall, with water repellent properties, tended to retain less of the spray solution than the Type B coverall. Therefore any run-off of the spray liquid from coverall Type A would lead to an underestimation of the protective properties of this coverall in terms of percentage penetration by the a.s. of the spray solution.

*Effect of application duration on operator exposure levels*

From the comparison of the exposure levels of trial sets I and II (Table 7, data presented in mL spray solution/h), where all other application parameters were the same (same formulation, same field tank spray concentration, same type of equipment see Tables 1 and 2), it is evident that the operator exposure levels are not solely dependent on the duration of exposure or the amount of the active substance applied. Other factors mainly related to differences in operator behavior and experience could also be involved. This would lead to the conclusion that extrapolation of exposure data based on field measurements for certain duration to another has to be carried out with caution in order to avoid any misestimation.

*Comparison for the measured and estimated operator exposure levels*

Mathematical predictive models such as the UK POEM or German model are used for regulatory purposes to estimate the operator exposure. The German model rational is based on the amount of the pesticide handled during one working day and the exposure levels are expressed as units of mass per amount of a.s. handled (mg/kg a.s.) (Lundehn et al., 1992; Glass and Machera, 2009). The potential dermal and respiratory exposure is calculated for both mixing and loading and application. The actual dermal exposure is calculated as the mass of pesticide on the operator's skin area after penetration through clothing. The German model was selected for comparison to the experimental data of the present work because it includes the most comparable to bait application scenario in olive trees (hand held, high level). In the German model the geometric mean and the 75th percentile are considered. For the comparison of the reported experimental data for operator exposure from the field studies to the levels estimated by the German model the following remarks have been considered:

- (a) Considering the knapsack bait application to olive groves and for comparison purposes, the most relevant application scenario available in the German model is the “handheld high crops scenario”.
- (b) The potential dermal exposure (i.e. the sum of a.s. detected in/on the outer and inner dosimeter) measured for operators' body and hands can be compared to the respective estimated by the German model exposure for hands and the “rest of the body” without PPE (a moderately dressed operator – half the upper arms, forearms, thighs and lower legs unprotected – is consid-

**Table 8** Comparison of measured operator exposure levels with the respective levels from the German model.

Exposure (mg/kg a.s.)	Geometric mean						75% percentile					
	Trial set I experim. value (potential exposure)	Trial set II experim. value (potential exposure)	German model predicted value (w/o PPE)	Trial set I experim. value (actual exposure)	Trial set II experim. value (actual exposure)	German model predicted value (with PPE)	Trial set I experim. value (potential exposure)	Trial set II experim. value (potential exposure)	German model predicted value (w/o PPE)	Trial set I experim. value (actual exposure)	Trial set II experim. value (actual exposure)	German model predicted values (with PPE)
Head	1.14	1.17	4.8	n/a <sup>a</sup>	n/a <sup>a</sup>	n/a <sup>a</sup>	1.33	2.39	17.45	n/a <sup>a</sup>	n/a <sup>a</sup>	n/a <sup>a</sup>
Hands	1.70	2.24	10.6	0.03	0.03	0.11	2.40	4.47	29.13	0.04	0.04	0.29
Rest of body (corp and legs)	42.20	46.27	25	0.66	0.66	1.25	52.62	64.30	142.55	1.09	0.79	7.13
Inhalation	0.026	0.054	0.3	n/a <sup>a</sup>	n/a <sup>a</sup>	n/a <sup>a</sup>	0.030	0.060	0.824	n/a <sup>a</sup>	n/a <sup>a</sup>	n/a <sup>a</sup>

<sup>a</sup> The respective German model value is not presented in the table because it refers to an operator wearing protective headwear.

ered in the German model for no PPE case). The actual exposure for body (trunk and legs) and hands has been directly compared to the exposure levels estimated by the German model “with PPE”.

- (c) No PPE is considered for the head (the baseball cap worn by the operators served only as dosimeter for the amount landing on operator’s head), therefore the potential and actual exposures in this case are identical figures. The same remark applies for inhalation exposure.

Such a comparison of data, as presented in Table 8, for the non-protected operator (corp and legs) shows that the experimental values are lower than those of the German model, as expected due to nature of the bait application technique being quite different from the handheld high crop scenario of the German model. For the protected (with PPE) operator in all cases the German model figures are also greater than the respective ones from the field trials. This is the direct result of the lower PDE and of the very good degree of protection provided by both protective coveralls tested in the field (compared to the mitigation factor considered by the German Model).

### Conclusions

The above observations support the conclusion that both protective coveralls used in these trials, under the specific application scenario (low exposure), provide satisfactory protection. However, the Type A coverall provides better protection and can be suitable as personal protection in agriculture, during spraying, even for application scenarios where higher operator exposure levels are anticipated. The results of this study can be incorporated as modified surrogate values to the existing database used by the German model (Lundehn et al., 1992) for the inclusion of the bait application scenario which is conducted in a Mediterranean country under the common environmental conditions.

### Acknowledgements

This work was carried out using financial resources of the General Secretariat of Research and Technology of the Hellenic Ministry of Development (05AKMON 101 Project).

The authors would also like to thank the agronomist D. Fameliaris as well as the junior scientist P. Anastasiadou for the organization and performance of the field trials.

### References

- Agalias, A., Magiatis, P., Skaltsounis, A.L., Mikros, E., Tzarbopoulos, A., Gikas, E., Spanos, I., Manios, T., 2007. A new process for the management of olive oil waste water and recovery of natural antioxidants. *J. Agric. Food Chem.* 55, 2671–2676.
- Berger Preiss, E., Boechncke, A., Könnecker, G., Mangelsdorf, I., Holthenrich, D., Koch, W., 2005. Inhalation and dermal exposures during spray application of biocides. *Int. J. Environ. Health* 208, 357–372.
- Campion, D.G., 1983. Pheromones for the control of insect pests in Mediterranean countries. *Crop Prot.* 2, 3–16.
- Chester, G., 1993. Evaluation of agricultural worker exposure to, and absorption of pesticides. *Ann. Occup. Hyg.* 37, 509–524.
- Chueca, P., Carcera, C., Molto, E., Gutierrez, A., 2008. Development of a sensor-controlled sprayer for applying low-volume bait treatments. *Crop Prot.* 27, 1373–1379.
- Creely, K.S., Cherrie, J.W., 2001. A novel method of assessing the effectiveness of protective gloves—results from a pilot study. *Ann. Occup. Hyg.* 45, 137–143.
- Driver, J., Ross, J., Mihlan, G., Lunchick, C., Landenberger, B., 2007. Derivation of single layer clothing penetration factors from the pesticide handlers exposure database. *Regul. Toxicol. Pharm.* 49, 125–137.
- Durham, W.F., Wolfe, H.T., 1962. Measurement of the exposure of workers to pesticides. *Bull. World Health Organ.* 26, 75–91.
- Glass, C.R., Machera, K., 2009. Evaluating the risks of occupational pesticide exposure. *Hellenic Plant Prot. J.* 2, 1–9.
- Lundehn, J.R., Westphal, D., Kieczka, D., Krebs, B., Löcher-Bolz, S., Maasfeld, W., 1992. Uniform principles for safeguarding the health of applicators of plant protection products. *Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Heft 277*, Berlin, Germany.
- Machera, K., Tsakirakis, A., Charistou, A., Anastasiadou, P., Glass, C.R., 2009. Dermal exposure of pesticide applicators as a measure of coverall performance under field conditions. *Ann. Occup. Hyg.* 53, 573–584.
- Machera, K., Goumenou, M., Kapetanakis, E., Kalamarakis, A., Glass, C.R., 2003. Determination of potential and inhalation operator exposure to malathion in greenhouse with the whole body dosimetry method. *Ann. Occup. Hyg.* 47, 61–70.
- OECD GD (97) 148 (1997) OECD Environmental Health and Safety Publications Series on Testing and Assessment No. 9. Guidance Document for the Conduct of Studies of Occupational Exposure to Pesticides during Agricultural Application, Paris, 57 p.
- Raina, B.L., 2003. Olives. *Encyclopedia Food Sci. Nutr.*, 4260–4267.
- Tsakirakis, A., Machera, K., 2007. Determination of fenthion and oxidation products in personal protection equipment by gas chromatography. *J. Chromatogr. A* 1171, 98–103.
- WHO, 1982. Field surveys of exposure to pesticides. Standard protocol VCB/82.1. Geneva.

Provided for non-commercial research and education use.  
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/authorsrights>



Contents lists available at ScienceDirect

## Science of the Total Environment

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/scitotenv](http://www.elsevier.com/locate/scitotenv)

## Dermal & inhalation exposure of operators during fungicide application in vineyards. Evaluation of coverall performance



Angelos N. Tsakirakis<sup>a</sup>, Konstantinos M. Kasiotis<sup>a</sup>, Agathi N. Charistou<sup>a</sup>, Niki Arapaki<sup>a</sup>, Aristidis Tsatsakis<sup>b</sup>, Andreas Tsakalof<sup>c</sup>, Kyriaki Machera<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Pesticides Toxicology, Benaki Phytopathological Institute, 8 St. Delta Street, Kifissia 14561, Athens, Greece

<sup>b</sup> Laboratory of Toxicology, Department of Medicine, University of Crete, 71409 Heraklion, Greece

<sup>c</sup> Laboratory of Biochemistry, Medical School, University of Thessaly, Greece

### HIGHLIGHTS

- Operator exposure was measured during fungicide hand-held application in vineyards.
- The potential exposure of body and hands accounted for 89% and 9%, respectively.
- Total actual dermal exposure ranged from 2 to 19 mg/kg active substance applied.
- The German model overestimates the body actual dermal exposure (75th percentiles).
- The two protective coveralls tested provided satisfactory protection to operators.

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 July 2013

Received in revised form 6 September 2013

Accepted 6 September 2013

Available online 18 October 2013

Editor: Damia Barcelo

#### Keywords:

Vineyard

Fungicide

Personal protection

Exposure

GC–ECD

### ABSTRACT

In the present study the dermal and the inhalation exposure of five operators during fungicide applications in vineyards were determined. The produced exposure datasets can be used as surrogate for the estimation of the actual and the potential dermal as well as inhalation operator exposure levels for this application scenario. The dermal exposure was measured using the whole body dosimetry method while the inhalation exposure with the use of personal air sampling devices with XAD tubes located on the operator's breathing zone. Ten field trials were carried out by 5 different operators using a tractor assisted hand-held lance with spray gun at the Tanagra region of Viotia, Greece. An in-house GC–ECD analytical method was developed and validated for the determination of penconazole, which was the active substance (a.s.) of the fungicide formulation used in field trials. The mean recovery of field-fortified samples was 81%. The operator exposure results showed expected variability and were compared to those derived from the German model for prediction of operator exposure. The comparison of the 75th percentile values for an operator wearing personal protection equipment has shown that the measured levels were 2.2 times lower than those estimated by the German model. The levels of actual dermal exposure ranged from 2 to 19 mg/kg a.s. applied. The protection provided by the two types of coveralls was evaluated and in comparison to the existing reduction factors used for other types of PPE (coveralls) was found satisfactory for the operator under the conditions of the specific applications.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Based on the EU Legislation for the placing of plant protection products (PPPs) on the market, a risk assessment must be carried out for all possible exposure scenarios of operators, workers, residents and bystanders that can be expected to occur as a consequence of the proposed uses of a PPP.

The Regulation (EC) 1107/2009 has introduced the zonal approach in the evaluation and registration of PPPs. EU is divided in three geographical zones, meaning in practice that regulators and risk managers

need to take into account regional differences (like environmental conditions, application techniques, etc.) when performing the assessment of exposure to PPPs. Greece belongs to the Southern EU zone.

Grapevine is one of the most demanding crops with respect to its plant protection needs. Operators apply PPPs in vineyards, up to 15 times per year for the control of various pests and diseases (Hocking et al., 2007). This fact underlines the necessity for efficient protection of the operators as well as for reliable risk assessment.

One of the most effective approaches to control the undesirable effects of any substance is to minimize the exposure of humans and other non-target organisms (Hatcher et al., 2008; McKinlay et al., 2008; Nasterlack, 2007; Porta et al., 2008a, 2008b). The proper use of personal protective equipment (PPE) can drastically reduce the operator exposure levels to

\* Corresponding author. Tel.: +30 210 818 0339.  
E-mail address: [k.machera@bpi.gr](mailto:k.machera@bpi.gr) (K. Machera).

PPPs (van der Jagt et al., 2004). Operators applying PPPs are considered to be the group exposed to the highest levels of PPPs. Although this exposure is a consequence of occupational activities, the protection measures taken are not always reflecting professional approaches (Glass and Machera, 2009). In addition skin is the main route of exposure during application, thus the evaluation of PPE performance for reducing especially skin exposure to pesticides is essential (Protano et al., 2009).

The determination of the exposure levels is a substantial step in the decision-making procedure for reliable risk assessment for operators, workers, bystanders, consumers and the environment. Operator exposure levels can be either estimated using the available calculation models such as the German model and the UK POEM or measured under real application conditions. Both methods have their advantages and disadvantages. The calculation models have been based on old and limited field trials that have been conducted in northern European conditions. It is noted that the estimated levels of operator exposure differ significantly depending on the predictive model applied. Biomonitoring studies can also provide useful information regarding pesticide residues and their metabolites in biological fluids. However, biomonitoring results are not regularly used for risk assessment purposes due to lack of detailed data that would allow the reliable extrapolation to dermal exposure levels.

The objective of the present study is to measure the operator exposure levels during fungicide application in vineyards under the currently followed application practices in Greece. These datasets can operate as surrogates for the estimation of the actual and the potential dermal exposure and the inhalation exposure levels during fungicide applications for the specific application scenario. Furthermore, the field performance of different types of protective coveralls is evaluated.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Field phase

The study was conducted in the grapevine growing area of Tanagra, Viotia prefecture, Greece which is very well known for wine production since the ancient times, being also the country of ancient Greek poet Hesiod who is considered by many historians as the «father of viticulture».

The vineyards sprayed in the frame of the study covered a total area of 3.6 ha (approx. 0.3–0.4 ha/vineyard). The vineyards had an average crop height of 1.2 m. The average planting distance between rows was 2.4 m. The cordons (arms) of the grapevines were trained horizontally along wires resembling the letter “T”, corresponding to a typical vineyard crop of Greece. Detailed data on the crop parameters and field conditions during the application are provided for each vineyard in Table 1, whereas in Photo 1 an operator of the study applying fungicide to a vineyard is depicted corresponding to the respective typical application scenario. This scenario may be considered representative for southern European countries in cases where hand-held spraying is applied.

The procedure followed was based on the principles of the whole body dosimetry method (Chester, 1993; Machera et al., 2003; OECD, 1997; WHO, 1982) as it has been adapted and described in detail in our previous study (Tsakirakis et al., 2011). Two coverall types were used, type A coverall (50/50 cotton/polyester with Resist Spills® finish) and type B coverall (100% cotton), serving as both operator's PPE and external exposure dosimeters. Inner dosimeters (100% cotton shirts and long pants) were also used for the monitoring of actual exposure. Head and hand contamination as well as inhalation exposure were measured in accordance to the sampling method already used in a previous study (Tsakirakis et al., 2011) using as dosimeter caps, gloves and personal air samplers respectively.

A total of 5 operators with adequate experience in PPP applications participated in the study. Each of them carried out two applications (one per coverall type) while none of them was involved in mixing and loading procedure. A 10% EC formulation of penconazole was used as representative fungicide and was applied according to the label

recommended dose rate (0.040 g a.s./L). The application technique, hand-held single nozzle spray guns connected to a tractor tank, was the one usually followed in the specific vineyard. All operators were instructed to follow their normal spraying practice. The duration of applications was approximately 2 h, corresponding to a treated area of 0.3–0.4 ha, which is also typical for the vineyard farms in the region. At the end of the application period, the dosimeters were transferred to freezer within 2 h from the termination of each application day. Special care was taken to avoid any cross contamination of the dosimeter samples. Details of the operators, application conditions and parameters are shown in Table 1. Quality control samples of all dosimeters used were fortified in the field as a measure of the active substance (a.s.) stability and recovery according to previously described procedure (Machera et al., 2009; Tsakirakis et al., 2011). Satisfactory results were obtained at all fortification levels with recoveries, for low and high concentrations, well above the cut-off value of 70% (OECD, 1997). Relative standard deviation (%RSD) values for both low and high concentrations were <4% with acceptable limit being <20% (OECD, 1997). The corresponding field fortification volumes, recovery and RSD values are presented in Table 2.

### 2.2. Dosimeter residues & expression of exposure

The total amount of active substance penconazole detected on the outer and on the inner dosimeters corresponds to potential exposure, while the respective amount of a.s. detected on the inner dosimeter represents actual exposure. The total potential dermal exposure (total PDE) of the operator is the sum of the potential exposure for the body (i.e. trunk inner + trunk outer dosimeters) plus the potential exposure for the hands (i.e. inner gloves + outer gloves) plus the head exposure. Respectively the total actual dermal exposure (total ADE) of the operator is the sum of the actual exposure for the body (i.e. trunk inner dosimeters) plus the actual exposure for the hands (i.e. inner gloves) plus the head exposure.

The hand exposure was measured, as mentioned above, from the a.s. residues found on the gloves with the inner glove residues corresponding to the actual hand exposure and the sum of a.s. measured on the outer (protective) and inner gloves corresponding to the potential hand exposure.

For the operator's head, since no means of PPE was used, the potential and actual head exposure coincide corresponding to the amount of active substance measured on the operator's cap multiplied by a factor of 2.

### 2.3. Analytical method

The active substance (a.s.) used for the method validation was penconazole and the respective analytical standard was 99.1% pure and was purchased from Riedel de Haën (Buchs, Switzerland). Stock solution of the reference item was prepared at 500 µg/mL and the respective working solutions of 0.5, 1, 2, 5 and 20 µg/mL by further dilution. Triphenylphosphate (purity 98%) was obtained from Fluka (Buchs, Switzerland) and used as internal standard (0.25 µg/mL). The solvent used for the preparation of all the above solutions as well as for the extraction of penconazole from different matrices was *n*-hexane (Merck, Darmstadt Germany). All solutions were stored at –18 °C.

The analytical method was developed and validated in the laboratory (Goumenou and Machera, 2001; Machera et al., 2001). The residues of the a.i. penconazole were extracted from the samples with *n*-hexane following the procedure described in our previous study (Tsakirakis et al., 2011). Especially for the outer gloves (nitrile) the extraction had been already carried out in the field after the end of each application following the procedure described in the aforementioned study since it was known that recovery of the a.s. reduces over time with this matrix (Durham and Wolfe, 1962).

Penconazole concentration in extracts was adjusted to be in the range of linear responses of the gas chromatographic detector by further

**Table 1**  
Penconazole 10EC low pressure spray applications conditions in vineyards.

Application/operator code	A1/OP1	A2/OP2	A3/OP3	A4/OP4	A5/OP5	B1/OP1	B2/OP2	B3/OP3	B4/OP4	B5/OP5
Operator	Male, right handed									
Applicator height (cm)	167	178	174	180	175	167	178	174	180	175
Applicator weight (kg)	67	85	70	85	72	67	85	70	85	72
Age	22	45	33	23	37	22	45	33	23	37
Years of experience	2	8	4	5	6	2	8	4	5	6
Site	Tanagra, Viotia, Greece									
Crop	Grapevine									
Formulation	Topas 10 EC (a.s. penconazole 10% w/v)									
Dilution formulation (mL/100 L)	40									
Concentration FST <sup>a</sup> nominal/actual (g/L)	0.036/0.040	0.037/0.040	0.036/0.040	0.035/0.040	0.036/0.040	0.036/0.040	0.036/0.040	0.037/0.040	0.036/0.040	0.035/0.040
Crop height (cm)	160	90	90	130	130	160	110	90	130	130
Row spacing (cm)	230	170	170	290	290	230	235	170	290	290
Air sampler flow rate (L/min)	2.0									
Type of spray equipment	Tractor assisted, high pressure hand-held lance									
Spray nozzle type	Viton									
Mean nozzle rate (L/min)	3.9									
Nozzle height from the ground (cm)	40–170									
Application duration, total/applied (min)	123/119	210/120	171/121	154/120	152/123	117/117	168/118	210/121	154/123	161/124
Treated area (ha)	0.311	0.394	0.397	0.375	0.364	0.301	0.405	0.351	0.364	0.375
FST volume/time (L/h)	250	215	254	215	249	254	216	256	207	250
FST volume/area (L/ha)	1595	1090	1289	1148	1402	1650	1047	1472	1169	1377
Formulation volume/area (L/ha)	0.57	0.40	0.46	0.40	0.50	0.59	0.38	0.54	0.42	0.48
Temperature	22	24	26	32	35	25	26	24	35	32
Relative humidity, %	47	30	28	29	20	36	28	30	20	29
Monitoring method, type of coverall	Whole body/type A (50/50 cotton/polyester)	Resist Spills® outer, pre-washed cotton inner					Whole body/type B (100% cotton) outer, pre-washed cotton inner			
Monitoring of hand exposure	Nitrile gloves outer, cotton gloves inner									
Monitoring of head exposure	Cap									
Inhalation exposure	XAD-2									
Incidental contamination	The applicator contaminated the inner shirt and outer jacket with the nitrile gloves	-	-	-	-	Cross contamination of baseball cap	-	Cross contamination of baseball cap	-	-
Remarks	Perpendicular winds	-	-	-	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Field Spray Tank liquid.





**Photo 1.** Operator spraying penconazole to vines during the field trials.

dilution with solvent (*n*-hexane) or by concentration under vacuum in a rotary evaporator. An aliquot of the extract was then transferred to a 5 mL volumetric flask where triphenylphosphate (I.S., 0.25 ppm) had been added and filtered with a syringe micro-filter (Acrodisc, PTFE 0.45  $\mu\text{m}$ ) prior to analysis.

After the extraction and filtering step the detection of penconazole was carried out on an Agilent 6890N chromatograph, equipped with autosampler (Gerstel MPS2-twister), split–splitless injector (Gerstel PTV) and connected to MSD ChemStation. The capillary column was a DB-5 (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ) with 5% diphenyl–95% dimethylsiloxane. The injector and detector were operated at 210 °C and 300 °C, respectively. The extract (1  $\mu\text{L}$ ) was injected in the splitless mode and the oven temperature was programmed as follows: 70 °C for 1 min, raised to 250 °C (35 °C/min) for 1.5 min and to 280 °C

for 1.5 min. Helium was the carrier gas (1.7 mL/min) and nitrogen (30 mL/min) the make-up gas.

#### 2.4. Validation of the analytical method

Linearity, recovery, precision, limits of detection and quantification were established for the validation of the analytical method. For the linear dynamic range the calibration samples were prepared by appropriate dilution of the stock penconazole solution in *n*-hexane. Five concentration levels were studied (ranging from 0.01 to 0.05  $\mu\text{g/mL}$ ) with 3 replicates at each level. Within-day, precision and recovery were assessed using spiked blank samples at two concentration levels. The recovery of the a.s. from the different matrices was the main criteria for quality control of the analytical results of the present work (Table 3). Good linearity of the response was found at the concentration range of 0.01 to 0.05  $\mu\text{g/mL}$  with correlation coefficient,  $r^2 > 0.994$ .

Satisfactory results were obtained at both concentrations tested for the different matrices, with recoveries ranging from 85 to 105%. The RSD values were in the range of 0.8–8.3% for low concentrations and 2.5–9.7% for high concentrations respectively.

The Limit of Quantification (LOQ) corresponds to the lowest fortification level of the a.s. in each matrix, expressed as  $\mu\text{g}$  of compound per sample. The LOQ for outer dosimeters and caps was 10  $\mu\text{g}$ /specimen, for inner dosimeters and inner gloves 1  $\mu\text{g}$ /specimen, for nitrile gloves was 50  $\mu\text{g}$ /specimen and for air-sampling tubes 0.1  $\mu\text{g}$ /specimen (specimen area for coverall dosimeters 900  $\text{cm}^2$ ).

### 3. Results and discussion

In the present work the whole body dosimetry method was used based on OECD Guidance Document (Chester, 1993; WHO, 1982, OECD, 1997). The determined values of penconazole residues on the various types of dosimeters used in the present (Table 4) and the respective exposure levels are presented in mg a.s./kg a.s applied (Table 5) and in mL Field Spray Tank/hour of application (Table 6).

**Table 2**

Penconazole recovery from field fortified samples.

Material	Fortification level ( $\mu\text{g}$ )	Recoveries (%)	Average 1 <sup>a</sup>	RSD 1 <sup>a</sup> (%)	Average 2 <sup>b</sup>
Outer coverall (Type A, 900 $\text{cm}^2$ )	20	81 82 82 82	82	0.7	81
Outer coverall (Type B, 900 $\text{cm}^2$ )	40	80 80 81 80	80	0.7	76
Outer coverall	20	77 77 77 77	77	0.0	76
Inner coverall (cotton 900 $\text{cm}^2$ )	40	75 76 76 76	76	0.8	83
Inner coverall	8	79 82 79 80	80	2.2	80
Cap	20	78 79 83 80	80	3.3	83
Cap	40	84 84 84 84	84	0.0	83
Inner gloves	40	86 80 82 83	83	3.7	79
Inner gloves	8	80 80 79 80	80	0.7	79
Nitrile gloves	20	78 78 78 78	78	0.0	76
Nitrile gloves	16	76 76 74 75	75	1.5	76
Nitrile gloves	32	75 77 76 76	76	1.3	76
Air sampler	0.4	88 89 89 89	89	0.7	89
Air sampler	1	89 87 89 88	88	1.3	89
Average					81

<sup>a</sup> Per dosimeter and per fortification level.

<sup>b</sup> Per dosimeter (all fortification levels considered).

**Table 3**  
Penconazole recovery from laboratory fortified samples of the different types of dosimeters.

Dosimeter material	Fortification level (µg/sample)	Recovery values (%)						% mean recovery <sup>a</sup>	RSD <sup>a</sup> (%)	% mean recovery <sup>b</sup>
Outer coverall type A (900 cm <sup>2</sup> )	10	92	102	93	99	101	98	97	8.3	98
	100	96	108	92	108	90	101	99	8.1	
Outer coverall type B (900 cm <sup>2</sup> )	10	96	96	96	104	100	103	99	3.8	98
	100	97	96	97	98	93	97	96	2.0	
Inner coverall (900 cm <sup>2</sup> )	1	91	90	89	91	91	90	90	0.8	92
	10	91	95	96	96	93	93	94	1.9	
Cap	10	89	96	94	91	99	83	92	6.2	99
	100	101	112	105	99	117	102	100	6.6	
Inner gloves	1	92	86	87	87	94	89	89	3.7	85
	10	83	79	81	81	78	79	80	2.0	
Nitrile gloves	50	101	105	109	100	102	92	101	5.6	98
	500	100	91	93	98	96	93	95	3.5	
Air sampler (XAD-2)	0.1	105	102	96	92	96	97	98	4.5	102
	1	99	106	108	107	109	107	106	3.3	
Average										96

<sup>a</sup> Per dosimeter and per fortification level.

<sup>b</sup> Per dosimeter (all fortification levels considered).

**Table 4**  
Penconazole residues detected on the operators' dosimeters.

Dosimeters	Dosimeters residues values (mg a.s./kg a.s. applied)									
	Protective coverall type A (Resist Spills®)					Protective coverall type B (Cotton)				
	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
Inner shirt	3.03	3.09	0.72	0.65	0.83	8.35	1.59	1.15	0.49	1.00
Inner pants	3.68	0.28	0.62	0.13	0.39	2.75	1.50	0.82	0.25	0.45
Outer jacket	22.4	45.8	26.0	21.5	64.3	42.1	112	10.2	9.76	56.3
Outer pants	14.4	130	146	37.7	238	25.8	181	105	56.9	237
Cap	1.20	0.58	0.51	1.19	0.96	3.63	0.48	3.01	1.14	0.60
Inner gloves	0.17	0.035	0.15	0.012	0.097	0.22	2.84	0.097	0.046	0.057
Outer gloves	10.4	13.6	3.99	4.98	20.8	8.60	25.6	15.8	6.61	20.7
Airsampler	0.002	0.018	0.020	0.036	0.020	0.023	0.015	0.030	0.050	0.010

3.1. Potential dermal exposure

As shown in Table 5 the total PDE values ranged for the ten applications from 56 to 331 (mean value 178) mg/kg a.s. The statistical parameters of the total PDE values (n = 10) and its average distribution to the body, hands and head are illustrated in Fig. 1 and Table 7 respectively.

Body PDE accounted for approximately 89% of the total PDE ranging for the ten applications from 43.5 to 304 (mean value 161) mg/kg a.s. As shown in Table 7 the potential exposure of the lower body part (legs) was approximately 2.3 times higher than the exposure of the upper body part (arms and torso). The exposure distribution is the anticipated

one for the specific application scenario, i.e. low crop application, and spraying technique.

The potential hand exposure (sum of inner and outer glove residues) for the ten applications ranged from 4.15 to 28.45 (mean value 13.49) mg/kg a.s. accounting for 9% of the total PDE (Table 7).

The head exposure levels of the ten operators (values derived from the residues found on operator's cap multiplied by a factor of 2) ranged from 0.96 to 7.27 (mean value 2.66) mg/kg a.s. The head exposure values were expected to be relatively low and thus have minor contribution to the total PDE due to the application scenario corresponding to low crop situation as mentioned above. Exceptions to this were the B1 and B2 applications, for which cap cross-contamination had been

**Table 5**  
Actual & potential operator exposure levels (mg a.s./kg a.s. applied).

Exposure	Operator exposure <sup>a</sup> levels (mg a.s./kg a.s. applied)									
	Protective coverall type A (Resist Spills®)					Protective coverall type B (Cotton)				
	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
Body <sup>b</sup> actual exposure	6.71	3.37	1.34	0.78	1.21	11.1	3.08	1.97	0.74	1.45
Body <sup>b</sup> potential exposure	43	179	174	60	304	79	296	117	67	294
Hands actual exposure	0.17	0.035	0.15	0.012	0.097	0.22	2.84	0.097	0.046	0.057
Hands potential exposure	56	194	179	67	326	95	331	134	75	317
Head exposure <sup>c</sup>	2.41	1.17	1.02	2.37	1.91	7.27	6.01	0.96	1.19	2.28
Total ADE	9.29	4.57	2.51	3.17	3.23	18.6	3.03	11.9	3.79	1.98
Total PDE	56	194	179	67	326	95	134	331	317	75
Inhalation exposure <sup>d</sup>	0.028	0.26	0.30	0.52	0.29	0.33	0.43	0.22	0.14	0.72

<sup>a</sup> Exposure levels calculated from the penconazole residues on the respective dosimeters according to Table 4 and details mentioned in text.

<sup>b</sup> Body considered excluding hands & head.

<sup>c</sup> Head exposure levels derived from the residues found on operator's cap multiplied by a factor of 2.

<sup>d</sup> Inhalation exposure levels derived from the residues found on operator's airsampler tube multiplied by a factor of 29/2 as justified in text.

**Table 6**  
Actual & potential operator exposure levels (mL spray liquid per hour of application).

Exposure	Operator exposure <sup>a</sup> levels (mL s.l./h)									
	Protective coverall type A (Resist Spills®)					Protective coverall type B (Cotton)				
	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
Body <sup>b</sup> actual exposure	1.68	0.72	0.34	0.17	0.30	2.82	0.50	0.66	0.36	0.15
Body <sup>b</sup> potential exposure	10.9	38.4	44.1	12.9	75.6	20.1	30.0	63.9	73.5	14.0
Hands actual exposure	0.044	0.008	0.039	0.002	0.024	0.057	0.025	0.612	0.014	0.009
Hands potential exposure	2.64	2.93	1.05	1.07	5.19	2.24	4.08	6.13	5.18	1.38
Head exposure <sup>c</sup>	0.60	0.25	0.26	0.51	0.48	1.85	0.25	1.30	0.57	0.25
Total ADE	2.32	0.98	0.64	0.68	0.80	4.73	0.78	2.57	0.95	0.41
Total PDE	14.1	41.6	45.4	14.5	81.2	24.2	34.3	71.3	79.2	15.6
Inhalation exposure <sup>d</sup>	0.007	0.056	0.075	0.111	0.071	0.084	0.057	0.094	0.179	0.029

<sup>a</sup> Exposure levels calculated from the penconazole residues on the respective dosimeters according to Table 4 and details mentioned in text.

<sup>b</sup> Body considered excluding hands & head.

<sup>c</sup> Head exposure levels derived from the residues found on cap multiplied by a factor of 2×.

<sup>d</sup> Inhalation exposure levels derived from the residues found on airsampler tube multiplied by a factor of 29/2 as justified in text.

observed, as recorded during field observations. However the head exposure was the major contributor to the total ADE, a fact that was also expected and justified due to the lack of any head protection and the effective protection (low penetration) provided by the used coveralls.

The inhalation exposure ranged from 0.028 to 0.72 (mean value 0.32) mg inhaled/kg a.s for the ten applications. Those values were calculated from the residues detected on airsampler tubes multiplied by a factor of 29/2 considering the human inhalation rate of 29 L/min (USEPA, 1987; <http://www.cdpr.ca.gov/docs/whs/memo/hsm98014.pdf>), the 2 L/min airsampler's pump flow rate and the sampling time of the pump that in the present study was exactly the same as the duration of the application.

Previous works in viticulture measured operator exposure using various techniques (Baldi et al., 2006a, 2006b; Lambert et al., 2012; Lebailly et al., 2009), including the method with patch dosimeters and washing techniques for the hands (Baldi et al., 2006a, 2006b). In a previous study for operator exposure measurements during vineyard applications the whole body dosimetry method was used and the exposure levels were expressed in mL spray liquid per hour (Machera et al., 2001). Although the application scenario (knapsack sprayer) was not the same and the number of applications was lower (n = 4) the exposure levels derived from the present study (Table 6) were comparable to the respective values obtained in the referred study. The levels of potential body exposure – inner plus outer coveralls – were in the same order of magnitude (11–76 mL/h in the present study vs 8–125 mL/h in the referred study) as well as the potential hand exposure levels (1.1–6.1 mL/h vs 1.6–12.1 mL/h respectively).

As it has been mentioned before (Tsakirakis et al., 2011) operator's aptitude, experience and training are critical parameters for the exposure levels on the measured exposure levels in such studies. With regard to the present study this could account for the observed variability of the exposure results among the participating operators. Operator aptitude is related also to issues of incidental cross contamination that usually influence the measured exposure. However, in the present study incidental cross contamination cases were few and the obtained results were in agreement with the respective field log records.

3.2. Actual dermal exposure

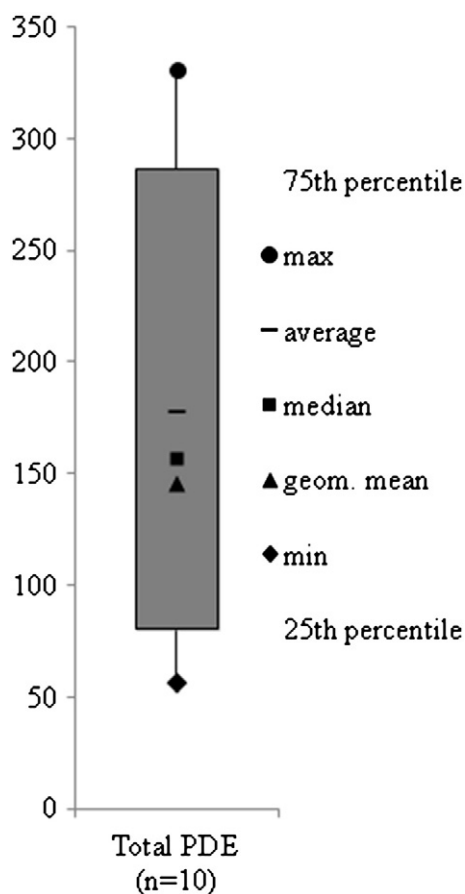
The total ADE ranged from 2 to 19 (mean value 6.2) mg a.s./kg a.s. for the ten applications. The actual exposure for the body ranged from 0.7 to 11.1 mg a.s./kg a.s. accounting at an average basis to almost 50% of the total ADE. Actual hand exposure ranged from 0.012 to 2.84 mg a.s./kg a.s. accounting for approximately 4% of the total ADE. Finally, head exposure was a major contributor to the total ADE (47%) as mentioned and justified above. Overall the total ADE accounted for approximately 6% of the total PDE (average value from all applications considered).

**Table 7**  
Distribution (%) of total PDE to the body, hands and head of the operator.

Body parts	% fraction of potential exposure values to total PDE										
	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5	Mean
Upper body <sup>a</sup>	45	25	15	33	20	53	8	34	18	14	27
Lower body <sup>b</sup>	32	67	82	56	73	30	79	55	75	76	62
Head	4	1	1	4	1	8	1	2	1	2	2
Hands	19	7	2	7	6	9	12	9	7	9	9

<sup>a</sup> Upper arms, lower arms chest and back considered.

<sup>b</sup> Upper and lower legs considered.



**Fig. 1.** Box plot of the PDE values range and statistics.

**Table 8**  
Comparison of coverall performance.

	Type A (Resist Spills®)		Type B (Cotton)	
	Range	Geometric mean	Range	Geometric mean
Body potential exposure (mg/kg a.s.)	43–304	120	67–296	140
Body actual exposure (mg/kg a.s.)	0.79–6.71	2.0	0.74–11.1	2.4
Overall penetration, %	0.40–15.4	1.6	0.49–14.0	1.7

### 3.3. Comparison of PPE types

With regard to the different coverall types used by the operators in the study, as depicted in Table 8 the operators of type A coveralls had potential body exposure levels ranging from 43 to 304 (geometric mean 120) mg/kg a.s. while for the same operators using type B coverall the respective values ranged from 67 to 296 mg/kg a.s. (geometric mean 140 mg/kg a.s.). Since potential body exposure represents the amount of pesticide that lands on the operator's clothing (plus the amount that penetrates), it is expected not to be affected by the coverall type. This is confirmed in the present study as the aforementioned respective values for the two PPE types show no statistically significant difference. However addressing the slightly lower value of the measured body potential exposure for operators wearing type A coveralls it is noteworthy to consider that to some extent a spray liquid runoff is likely to have occurred on the type A coveralls (made of water repellent material) as this was an observation in previous studies (Machera et al., 2009; Tsakirakis et al., 2011).

With regard to the actual body exposure levels for operators using type A coveralls the values ranged from 0.79 to 6.71 mg a.s./kg a.s. (geometric mean 2.0 mg a.s./kg a.s.) with the respective values for operators using type B coveralls being 0.74–11.1 (geometric mean 2.0 mg a.s./kg a.s.). The residues detected on the inner dosimeter versus sum of residues on the inner and outer dosimeters can be used as a measure of the coverall performance by calculating the percentage penetration of the protective (outer) coverall as: % penetration = 100 \* total a.s. on inner dosimeters / total a.s. on inner and outer dosimeters. On this basis the penetration values of the two types of outer coveralls were 1.6% and 1.7% for types A and B respectively, indicating not only that they performed similarly but also that both provided satisfactory levels of protection and can be considered as suitable PPE for the conditions of the application scenario studied. Both penetration values are higher compared to the ones measured in a previous study of high exposure scenario (Machera et al., 2009) with the same types of coveralls confirming the observation mentioned in literature that penetration decreases with outer loading (Driver et al., 2007). All the above provide evidence that in case high exposure scenarios the difference in the PPE performance would become more apparent and thus easier to be further evaluated.

### 3.4. Comparison of the measured operator exposure levels to the estimated by German model

For regulatory purposes, the operator exposure levels during application to vineyards are usually estimated with the (German model, 1992)

**Table 9**  
Comparison of measured operator exposure levels with the respective levels from the German model.

Exposure (mg/kg a.s.)	Geomean				75% percentile			
	Experim. value [Potential exp.] (w/o PPE)	German model predicted value (w/o PPE)	Experim. value [Actual exp.] (with PPE)	German model predicted value (with PPE)	Experim. value [Potential exp.] (w/o PPE)	German model predicted value (w/o PPE)	Experim. value [Actual exp.] (with PPE)	German model predicted values (with PPE)
Head	2.1	4.8	n/a <sup>a</sup>	n/a <sup>a</sup>	2.40	17.45	n/a <sup>a</sup>	n/a <sup>a</sup>
Hands	11.3	10.6	0.11	0.11	19.54	29.13	0.17	0.29
Rest of body	124	25	2.15	1.25	264	143	3.30	7.13
Inhalation	0.3	0.3	n/a <sup>a</sup>	n/a <sup>a</sup>	0.409	0.824	n/a <sup>a</sup>	n/a <sup>a</sup>

<sup>a</sup> No PPE is considered in case of head exposure and inhalation exposure.

and more specifically using the “Handheld application to high crops” scenario. Thus, the measured exposure levels were compared to the levels estimated using this specific scenario of the German model (see Table 9).

The following remarks are noted with regard to the comparison performed:

- The German model does not provide the possibility for calculating the body PDE, i.e. the exposure without any clothing. Instead the German model considers as default the use of minimum clothing (T-shirt and shorts) for the “no PPE” scenario. Thus, the measured body PDE (i.e. the sum of a.s. found in/on the outer and inner dosimeter) in the field applications cannot be directly compared to the respective value given by the German model. However, the PDE levels for hands and the ADE levels for body and hands can be directly compared to the respective values given by the German model for the “with PPE” scenario.
- No PPE was used for the head therefore the exposure levels estimated using the German model and the respective measured ADE can be directly compared. The same remark applies to inhalation exposure.

The comparison between the measured exposure levels (all ten applications) and the respective German model estimates (Table 9) shows that for the non-protected operator (“no PPE” scenario) the German model underestimates the exposure of the operator's body (PDE) by approximately 5 times (25 vs 124 mg/kg a.s. applied) when the geometric mean values are considered and by approximately 1.8 times (143 vs 264 mg/kg a.s. applied) when the 75th percentile values are considered. This was, however, anticipated since the German model considers the use of minimum clothing.

The exposure levels measured in the present study for the protected operator (2.15 mg/kg a.s. applied “with PPE” scenario) are higher than the respective German model estimates (1.25 mg/kg a.s. applied) when the geometric mean is considered. When the 75th percentile values are considered the measured levels are 2.2 times lower than those estimated by the German model. This indicates that, with regard to the application scenario examined, the German model is “protective” for the operator using PPE considering the 75th percentile but “nonprotective” when the exposure geometric mean values are considered.

For hand exposure the experimental and German model geometric mean values are comparable in both ADE and PDE, i.e. regardless of using gloves or not. When the 75th percentiles are considered, the hand exposure levels estimated by the model are about 1.5 times higher than the experimental values both with and without gloves. For the head exposure an overestimation by the German model is observed in all cases. Finally, inhalation exposure seems to be highly overestimated by the German model when the 75th percentiles are taken into account. However there is no difference when the geometric mean values are compared.

## 4. Conclusions

From the present study it is concluded that for the fungicide applications in vineyards under the specific conditions the determined operator PDE levels are mostly derived from the exposure of the body part (89%) followed by the hand exposure which accounted for less than

10%. The operator's total ADE levels accounted for approximately 6% of the total PDE while the main parts contributing are the body part and the head. The evaluation of two types of protective coveralls used in the trials indicated that both provided satisfactory protection (up to 98.4%) for the operators under the specific application scenario, highlighting once more the use of proper personal protection equipment as a parameter of major importance for the operators' safety. The comparison of the experimental values with those derived from the German model addresses the importance for further refinement and update of the currently applied procedures. The exposure dataset from the present study could be used as surrogate for the estimation of operator exposure levels for the scenario of fungicide application in vineyards with spray gun.

### Conflict of interest

All authors declare no conflict of interest.

### Acknowledgment

This work was carried out using financial resources of the General Secretariat of Research & Technology of the Hellenic Ministry of Development (05AKMON 101 Project).

### References

- Baldi I, Lebaillly P, Barrau M, Jeanpetit J, Bouchart V, Garrigou A. Pesticide exposure in vineyard workers: contamination during reentry tasks. *Epidemiology* 2006a;17:368.
- Baldi I, Lebaillly P, Jean S, Rougetet L, Dularent S, Marquet P. Pesticide contamination of workers in vineyards in France. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 2006b;16:115–24.
- Chester G. Evaluation of agricultural worker exposure to, and absorption of, pesticides. *Ann Occup Hyg* 1993;37:509–24.
- Driver J, Ross J, Mihlan G, Lunchick C, Landenberger B. Derivation of single layer clothing penetration factors from the pesticide handlers exposure database. *Regul Toxicol Pharm* 2007;49:125–37.
- Durham WF, Wolfe HT. Measurement of the exposure of workers to pesticides. *Bull World Health Organ* 1962;26:75–91.
- German model. Uniform principles for safeguarding the health of applicators of plant protection products (uniform principles for operator protection). *Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin-Dahlem, Heft*; 1992. p. 277. ("German model").
- Glass CR, Machera K. Evaluating the risks of occupational pesticide exposure. *Hell Plant Prot J* 2009;2:1–9.
- Goumenou M, Machera K. Determination of penconazole on personal protection equipment after field applications. *Fresenius J Anal Chem* 2001;370:946–50.
- Hatcher JM, Pennell KD, Miller GW. Parkinson's disease and pesticides: a toxicological perspective. *Trends Pharmacol Sci* 2008;29:322–9.
- Hocking AD, Leong SL, Kazi BA, Emmett RW, Scott ES. Fungi and mycotoxins in vineyards and grape products. *Int J Food Microbiol* 2007;119:84–8.
- <http://www.cdpr.ca.gov/docs/whs/memo/hsm98014.pdf>. [accessed 27/08/2013].
- Lambert M, Richardson J, Grimhuhler S. Pesticide exposure and sprayer's task goals: comparison between vineyards and greenhouses. *Work* 2012;41:4995–5002.
- Lebaillly P, Bouchart V, Baldi I, Lecluse Y, Heutte N, Gislard A, et al. Exposure to pesticides in open-field farming in France. *Ann Occup Hyg* 2009;53(1):69–81.
- Machera K, Goumenou M, Kapetanakis E, Kalamarakis A, Glass R. Determination of potential dermal and inhalation exposure of operators, following spray applications of the fungicide penconazole in vineyards and greenhouses. *Fresenius Environ Bull* 2001;10:464–9.
- Machera K, Goumenou M, Kapetanakis E, Kalamarakis A, Glass CR. Determination of potential dermal and inhalation operator exposure to malathion in greenhouses with the whole body dosimetry method. *Ann Occup Hyg* 2003;47:61–70.
- Machera K, Tsakirakis A, Charistou A, Anastasiadou P, Glass CR. Dermal exposure of pesticide applicators as a measure of overall performance under field conditions. *Ann Occup Hyg* 2009;53:573–84.
- McKinlay R, Plant JA, Bell JN, Voulvoulis N. Calculating human exposure to endocrine disrupting pesticides via agricultural and non-agricultural exposure routes. *Sci Total Environ* 2008;398:1–12.
- Nasterlack M. Pesticides and childhood cancer: an update. *Int J Hyg Environ Health* 2007;210:645–57.
- OECD. Environmental health and safety publications series on testing and assessment no. 9: guidance document for the conduct of studies of occupational exposure to pesticides during agricultural application; 1997 [OECD/GD (97) 148. Paris].
- Porta M, Puigdomenech E, Ballester F, Selva J, Ribas-Fito N, Dominguez-Boada L, et al. Studies conducted in Spain on concentrations in humans of persistent toxic compounds. *Gac Sanit* 2008a;22:248–66.
- Porta M, Puigdomenech E, Ballester F, Selva J, Ribas-Fito N, Llop S, et al. Monitoring concentrations of persistent organic pollutants in the general population: the international experience. *Environ Int* 2008b;34:546–61.
- Protano C, Guidotti M, Vitali M. Performance of different work clothing types for reducing skin exposure to pesticides during open field treatment. *Bull Environ Contam Toxicol* 2009;83:115–9.
- Tsakirakis A, Kasiotis KM, Arapaki N, Charistou A, Tsatsakis A, Glass CR, et al. Determination of operator exposure levels to insecticide during bait applications in olive trees: study of overall performance and duration of application. *Int J Hyg Environ Health* 2011;214:71–8.
- USEPA. Pesticide assessment guidelines (subdivision U) applicator exposure monitoring. Exposure Assessment Branch, Hazard Evaluation Division, Office of Pesticide Programs, U.S. Environmental Protection Agency; 1987.
- Van der Jagt K, Tielmans E, Links I, Brouwer D, van Hemmen J. Effectiveness of personal protective equipment: relevance of dermal and inhalation exposure to chlorpyrifos among pest control operators. *J Occup Environ Hyg* 2004;1:355–62.
- WHO. Field surveys of exposure to pesticides. Standard protocol VBC/82.1; 1982 [Geneva].



## Determination of operator exposure levels to pesticides during greenhouse applications with new type multi-nozzle equipment and the use of two different protective coverall types

A.N. Tsakirakis<sup>1</sup>, K.M. Kasiotis<sup>1</sup>, P. Anastasiadou<sup>1</sup> and K. Machera<sup>1</sup>

**Summary** In the present study, the operator exposure levels during fungicide applications in greenhouse-grown pepper with a novel application tool were determined. For the monitoring of dermal exposure, the whole body dosimetry method was applied. The inhalation exposure was measured by means of personal air pump. Ten applications were carried out with Novi-F (4 nozzles) in Tympaki, Heraklion Prefecture, Crete, Greece and the application duration ranged from 39-77 min. A fully validated GC-ECD analytical method was applied for the determination of iprodione in/on the used personal protection equipment and quality control samples. The recovery ranged between 79 and 98% and the corresponding RSDs were <4.2%. Dermal exposure, both potential (PDE) and actual (ADE), was measured with two different types of outer coveralls (Hydrofoil® and Cotton) as dosimeters. From the results of the present work it is worth mentioning that the ADE, which reflects the actual dermal exposure when Hydrofoil® coverall was used, is drastically reduced compared to the respective values for the cotton coveralls. However, operator exposure levels using Novi-F are much higher than the respective levels determined with conventional spray gun application.

*Additional Keywords:* greenhouse, operator exposure, pesticides, protective coveralls

### Introduction

Assessment of operator exposure during field applications of plant protection products is one of the most critical aspects for the operator safety (3, 6, 7). Greenhouse applications are considered to be high exposure scenarios for the operators. In Greece, greenhouse applications are usually carried out with hand-held application techniques that involve either knapsack sprayers or spray guns connected via a hose to the pump and a spray tank. Operator exposure trials have been performed in the past addressing the two aforementioned application techniques and different personal protection equipment (PPE) types (2, 5). In the present study, a novel application tool, called Novi-F, has been studied as an alter-

native to the traditional application equipment. The Novi-F tool is a T-shaped spray gun device having four nozzles (i.e. two pairs placed at each end) and allowing the operator to hold it horizontally underarm with the two nozzle pairs oriented towards the crop at the height of the operator's shoulder and waist, respectively. This new type of equipment was pilot-tested as an alternative to the conventional spray guns used normally by the operators in the greenhouses of the Tympaki region (Heraklion Prefecture, Crete, Greece), as it was introduced in the market as more convenient and less time consuming than the traditional knapsack sprayers or the hand-held spray guns.

In a previous greenhouse study, the performance of two different protective coverall types was tested, compared and evaluated. The performance evaluation was related to penetration resistance properties and the overall degree of provided protection for the operator (2, 4). In the present study, the

<sup>1</sup> Laboratory of Pesticides Toxicology, Benaki Phytopathological Institute, 8 St. Delta str., GR-145 61 Kifissia (Athens), Greece

Corresponding author: k.machera@bpi.gr

same two protection coverall types were used in order to collect more data for their performance in high exposure scenarios, where it was anticipated that a significant difference between these two types could be apparent.

With the above considerations, the scope and the objectives of the present study were: a) the determination of the operator exposure levels using the newly introduced Novi-F tool, b) the comparison of the present trial results with the respective results from previous work using conventional spray gun application, and c) the evaluation of coverall performance for the two different coverall types. For the aims of this study the SC formulation of iprodione (Rovral 50 SC) was used, which could provide surrogate data for risk assessments with similar use scenarios.

## Materials and Methods

The operator exposure measurements were carried out with the whole body dosimetry method according to the OECD Guidance Document (7). Ten applications were carried out in greenhouse-grown pepper in Crete following good agricultural practices. The application parameters are given in Table 1. The spraying application technique involved the use of a four-nozzle, T-shaped hand-held spraying equipment similar to a lance, called Novi-F. The potential dermal exposure (PDE), the actual dermal exposure (ADE) and the hand-, head- and inhalation exposure of operators were determined. The fungicide used was a SC formulation (Rovral 50 SC) containing 50% w/v iprodione as active substance (a.s.).

Dermal exposure, both potential and actual, was measured with two different types of outer coveralls as dosimeters (five applications per type). The inner coveralls and the rest of the personal protective equipment were of the same type in all ten applications. Both types of the protective coveralls used were made of woven, permeable fabrics that had shown satisfactory results

in laboratory permeability tests with the pipette test (ISO 22608:2004). The first coverall tested (Type A), was made of 50/50%, cotton/polyester (Twill, 215 g/m<sup>2</sup> Hydro-foil®) treated with a water repellent finish attached at the nano (sub-micron) level to the fibres. The second coverall (Type B) was made of 100% cotton (twill, 287g/m<sup>2</sup>). None of the operators were involved in mixing and loading of the formulation or in any other activities in the field. The operators were asked to follow their normal routine and application practices.

## Field Part

Before each application, the operators were dressed in the inner and outer whole body dosimeters, which were worn for the duration of the monitoring period. The inner dosimeters consisted of a long sleeved shirt and a pair of long johns (100% cotton). The active substance (a.s.) deposited in/on the inner clothing represents the actual dermal exposure for the upper body (shirt) and lower body (long pants). The residues of the a.s. retained by each part (jacket and trousers) of the outer coverall were also determined. The actual head exposure was estimated from the residue of the a.s. detected on baseball cap, using an extrapolation factor of 2 to account for the whole head surface. Nitrile gloves were worn over inner cotton gloves by all operators as dosimeters for hand exposure. Actual hand exposure corresponded to the amount of the a.s. found on the inner gloves, while potential exposure for the hands was estimated from the total amount of the a.s. found on both inner and outer gloves. The footwear was assumed to provide complete protection; therefore, exposure was not monitored or estimated for this area.

Personal air sampling pumps with XAD-2 filter tubes were used to monitor inhalation exposure. The XAD-2 filter tubes were placed in the breathing zone of the operators and the airflow was calibrated at 2.0 l/min. Inhalation exposure values were derived from the residues found on XAD-2 tubes multiplied by a factor of 29/2 (assum-



**Table 1.** Application conditions and parameters for the greenhouse trials using Novi-F sprayer.

Application number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Operator/Trial Code	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
Monitoring Method/Coveralls	Whole Body Dosimetry / Outer Hydrofoil, inner cotton					Whole Body Dosimetry / Outer Cotton, inner cotton				
Operator height (cm)	185	170	178	175	168	178	168	180	176	188
Operator weight (kg)	75	85	82	82	68	74	68	120	65	115
Age (years)	55	60	43	49	32	29	32	41	32	40
Experience (years)	10	3	2	20	10	1	10	20	2	15
Nominal FST concentration (g/l)	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750
Crop height (cm)	160-200	190	100	165	170	140	170	150-200	200	170-205
Row distance (cm)	110-120	120	200	150	150	120	150	110-180	140	110-125
Application Duration (min)	39	65	39	49	53	64	53	68	77	65
Application Area (ha)	0.296	0.315	0.500	0.374	0.357	0.401	0.305	0.309	0.396	0.275
FST volume /time (l/h)	323	256	415	331	442	295	362	333	304	267
FST volume/area (l/ha)	710	880	540	722	1093	785	1051	1221	984	1053
Temperature	19-26	16-22	26-27	28-31	28-30	26-29	24-29	24-29	22-26	25-31
Relative Humidity (%)	52-60	56-75	47-51	46-59	38-40	51-58	28-43	48-58	49-67	42-63
Cross contamination	-	-	cap	-	-	-	-	-	-	-

**Parameters common for all trial codes**

Operator	Male, right-handed
Location	Tympaki, Heraklion Prefecture, Crete, Greece
Crop	Greenhouse-grown pepper
Formulation	Rovral 50 SC
Active substance	Iprodione 50% w/v
Formulation Dilution (ml/100 l)	150
Air sampler flow rate (l/min)	2
Application scenario	Full cover spraying with Novi-F (4 nozzles)
Nozzle(s) type	Novi-F
Nozzle distance from ground (cm)	50-180
Mean nozzle flow (l/min)	5.5
Hand exposure monitoring	Inner cotton gloves / outer nitrile gloves
Head exposure monitoring	Baseball cap
Inhalation exposure monitoring	XAD-2

ing an inhalation rate of 29 l/min, divided by the air sampler's pumping rate of 2 l/min).

Following application, the dosimeters were removed, wrapped in aluminum foil, labeled and packed in individual plastic bags. Field samples were placed in a cool box and transferred to a freezer below -18°C within 2

hours. The outer nitrile gloves were extracted directly in the field, since it was known from previous studies that recovery of the a.s. decreases over time in nitrile gloves (1). The aforementioned extraction was done by rinsing the gloves in 400 ml of hexane contained in a polyethylene bag and shak-

ing the bag 50 times.

Quality control samples were prepared with fortification of matrices on each application day. Thus, three samples of different types of dosimeters (outer, inner fabric, inner and outer gloves, caps and XAD-2 tubes) were fortified at two fortification rates. The fortification solution was taken directly from the nozzle of the tank in the field. The field fortified samples were exposed to the environmental conditions for the duration time of the application. During this period the XAD-2 tubes were left attached to air pumps operating at an airflow rate of 2.0 l/min. Additionally, field blank samples for each dosimeter type were treated as the fortified samples.

For the accurate determination of the actual spray solution concentration, three volumetric flasks of 10 ml each were fortified in the field concurrently with the dosimeter fortification. The flask fortification volume was 1 ml taken from the spray solution used for the application.

### Analytical Part

A fully validated, in-house analytical method was applied for the determination of iprodione in the different types of dosimeters and in quality control samples. For the analysis of all field and quality control samples used in the study, the principal steps of the method included sample extraction with *n*-hexane, extract concentration, filtration and Gas Chromatography determination using Electron Capture Detector (GC-ECD) and pendimethalin as internal standard.

The *n*-hexane solvent, P-R grade, was purchased from Merck (Darmstadt, Germany). Iprodione (99.3 % pure) and pendimethalin (98.4% pure) analytical standards were purchased from Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). The commercial iprodione SC formulation (Rovral 50 SC, 500 g a.s. iprodione/l) was purchased from Basf Agro Hellas (Sindos, Greece). For the filtration of extracts, PTFE (polytetrafluoroethylene) 0.45 µm syringe filters (Acrodisc, p/n 4219T, PALL Dreieich, Germany) were used. Stock solutions of iprodione analytical standard (1000 µg/ml)

were prepared in P-R grade *n*-hexane and stored at -18°C. Working solutions of the analytical standard (100, 10 and 1 µg/ml) were prepared by further dilution of stock solution in *n*-hexane and stored at -18°C.

Iprodione residues were extracted from the different types of dosimeters with *n*-hexane in high density polyethylene containers on an overhead shaker for 45 min at 200 rpm. The extraction volumes used were 3.5 l for outer garment parts, 1.5 l for inner garment parts and 600 ml for caps and for inner gloves. The extraction of nitrile gloves was performed in the field using 400 ml *n*-hexane, as described above. The extraction of the XAD-2 tubes (extraction volume 10 ml) was carried out in 30 ml screw cap vials after disassembling of the tube and transferring the absorbent layer material to the extraction vial, and placed on the overhead shaker for 45 min. The actual concentration of iprodione in the field spray solution (FST) was determined from the field fortified flasks after solvent (water) evaporation to dryness and re-dissolving of the dry residue in *n*-hexane.

Depending on the initially measured iprodione concentration in the analyzed sample extracts, the extract was either concentrated in a rotary evaporator or diluted with hexane to obtain a concentration into the range of the calibration curve (0.1-0.9 µg/ml). The internal standard pendimethalin was added at 0.04 µg/ml to the final solution, which was filtered prior to GC injection (injection volume 1 µl).

### Gas Chromatography

The chromatographic determination was performed with an Agilent GC 6890N instrument (Thermo-Finnigan Italia, Rodano, Italy), equipped with a split/splitless injector (splitless mode), with an ECD and autosampler (Gerstel MPS2-Twister) 2000). Chromatography parameters are presented in Table 2.

### Analytical Method Validation

The analytical method validation included study of linearity, accuracy, precision,

**Table 2.** Chromatography parameters.

Gas Chromatograph	Agilent 6890N
Auto sampler	Gerstel MPS2-twister
Inlet	Split/Splitless injector (splitless mode)
Detector	ECD
Column	HP-5 MS Agilent (PN 19091S-433), length 30m, ID 0.25mm, film thick. 0.25 µm
Temperatures:	
Inlet	210°C
Detector	300°C
Column	70°C, 1 min isothermal 70°C → 280°C, 35°C/min, 2 min isothermal
Carrier gas: Helium	1.7 ml/min
Make up gas: Nitrogen	25 ml/min
Retention Times (Rt)	Pendimethaline 7.038 min Iprodione 7.688 min

specificity and limits of detection and quantification. The limit of quantification (LOQ) for the method corresponded to the lowest fortification level giving acceptable recovery (70-120%). Thus the LOQ was 10 µg for the outer dosimeters and caps, 1 µg for inner dosimeters and cotton gloves, 50 µg for nitrile gloves and 0.1 µg for XAD tubes. The method LODs was 1/3 of the respective LOQs. The fortification rates included five replicates at LOQ and five replicates at 10xLOQ levels for each dosimeter type, respectively. The obtained results met the method validation criteria. The accuracy assessment was based on the recovery values obtained from matrices fortified with certified analytical standards of known purity. These recovery values ranged between 79 and 98% and the corresponding RSDs were <4.2%. The above data fulfilled the generally accepted requirements for residue analytical meth-

**Table 3.** Operator exposure results to active substance (a.s.) of iprodione (mg a.s./kg a.s. applied).

Dosimeters	Exposure (mg a.s. /kg a.s. applied)									
	Protective Coverall Type A (Hydrofoil®)					Protective Coverall Type B (Cotton)				
	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5
Inner shirt	1.62	17.29	8.83	3.30	2.01	52.87	19.76	14.86	97.28	13.77
Inner pants	5.93	2.90	2.37	1.41	0.52	5.22	2.01	15.44	1.59	65.66
<b>Actual Dermal Exposure (ADE)</b> (Inner coverall)	<b>7.56</b>	<b>20.19</b>	<b>11.20</b>	<b>4.71</b>	<b>2.53</b>	<b>58.09</b>	<b>21.77</b>	<b>30.30</b>	<b>98.86</b>	<b>79.43</b>
Outer jacket	622	983	168	153	126	526	1112	635	957	514
Outer pants	1961	1278	309	83	115	1974	871	896	1301	1368
Outer coverall	2582	2261	477	236	241	2499	1983	1532	2258	1883
<b>Potential Dermal Exposure (PDE)</b> (Inner + Outer coverall)	<b>2590</b>	<b>2281</b>	<b>489</b>	<b>240</b>	<b>243</b>	<b>2557</b>	<b>2005</b>	<b>1562</b>	<b>2357</b>	<b>1962</b>
Inner gloves	0.230	2.883	0.808	0.378	0.433	0.196	0.349	0.373	3.803	0.873
Outer gloves	38.764	24.034	16.105	9.555	8.294	3.906	9.332	13.830	5.839	5.844
Head exposure <sup>1</sup>	103.2	212.8	19.4	36.7	20.5	4.26	21.38	12.11	10.58	1.68
PDE + Head + Hand exposure	2732	2521	525	287	273	2566	2036	1588	2377	1971
Inhalation exposure <sup>2</sup>	2.90	2.75	0.75	0.89	0.58	0.90	0.76	0.55	0.48	0.68

<sup>1</sup> The values given for the head exposure derive from the residues (ml spray solution/h) found on operator's cap multiplied by a factor of 2.

<sup>2</sup> The values given for inhalation exposure derive from the residues found on operator's air sampler tube multiplied by a factor of 29/2 (given that the human inhalation rate is 29 l/min, the air sampler's pump flow rate was 2 l/min and the net duration of the operator's pump working was the same with the net duration of the application).

ods. The specificity of the method was verified by the well-resolved peaks obtained for a.s. in combination with the facts that: i) no interferences from other compounds were observed, and ii) no signal peak values exceeding 10% of the respective lowest fortification level were detected in the blank samples of the tested specimens.

## Results

As presented in Table 3, the following levels of exposure were obtained. Potential dermal exposure (PDE) corresponding to the total amount of iprodione detected in/on the outer and the inner coverall ranged for the ten applications from 240 to 2590 (mean value 1629) mg/kg a.s. For the operators wearing Type A coveralls, the PDE values ranged from 240 to 2590 (mean value 1169) mg/kg a.s., while for the operators using Type B coverall ranged from 1562 to 2557 mg/kg a.s. (mean value 2089) mg/kg a.s.

The actual dermal exposure (ADE) represented by the amounts of a.s. measured in/on the inner coveralls ranged for the ten applications from 2.5 to 98.9 (mean value 33.5) mg/kg a.s. applied. For the operators using coverall Type A the ADE values ranged from 2.5 to 20.2 (mean value 9.2) mg/kg a.s., while for the operators using coverall Type B ranged from 21.8 to 98.9 (mean value 57.7) mg/kg a.s.

The potential hand exposure (sum of inner and outer glove residues) for the ten applications ranged between 4.1 and 39.0 (mean value 14.6) mg/kg a.s. The respective values for the actual hand exposure (inner

glove residues) were between 0.2 and 3.8 (mean value 1.0) mg/kg a.s.

The head exposure values (a.s. residues in caps multiplied by a factor of 2) ranged between 1.7 and 213 (mean value 44.3) mg/kg a.s. and the potential inhalation exposure (a.s. residues in air sampler tubes multiplied by a factor of 29/2) was between 0.48 and 2.90 (mean value 1.13) mg inhaled/kg a.s. for the ten applications.

## Discussion and Conclusions

The exposure levels for the trunk and leg parts (outer jacket and outer pants residues) were compared to the respective results of previous work of our team related to operator exposure trials performed in pepper greenhouses in Crete (5). The application in those trials involved the use of spray guns, which is the conventional application method for the greenhouses in the specific region, while the rest of the application conditions were comparable to the present work. The comparison of the respective exposure values in mg/day at the 75th percentile (data not presented) showed that, with the conventional method, the PDE was 6 times lower than that of the present work, where the new application method with Novi-F (75.4 versus 476.8 mg/day) was used. The ADE was 30 times lower in the conventional application method (0.41 versus 12.12 mg/day). For comparison purposes the respective data expressed in mg/kg a.s. are presented in Table 4. From the aforementioned trial results it is apparent that the new application tool does not provide up to now positive ev-

**Table 4:** Comparison of exposure results (mg/kg a.s.) between conventional<sup>1</sup> (spray guns) and new (Novi-F) application equipment.

Dosimeters	Exposure (mg/kg a.s.) <sup>2</sup>			
	Spray gun Coverall Type A	Novi-F Coverall Type A	Spray gun Coverall Type B	Novi-F Coverall Type B
Inner Coverall	0.41	7.27	1.32	49.6
Outer coverall	123	692	138	2004

<sup>1</sup> The comparison refers to the data of the conventional application with spray guns (4).

<sup>2</sup> The exposure values correspond to the geometric means.

idence for reducing the operator exposure levels during application of plant protection products.

Moreover, in the present study, the comparison of the PDE and ADE values for the A1-A5 and B1-B5 operator groups can be used as a measure of PPE performance in terms of coverall penetration, which can be expressed as:

$$\% \text{ penetration} = 100 \times \text{ADE} / \text{PDE}$$

From the aforementioned exposure data, the average penetration for Type A coverall is 0.79%, while for Type B coverall is 2.76% showing that the average Type B coverall penetration is 3.5 times higher than the respective one of Type A. It is noteworthy that this difference in coverall performance is in accordance with the results of previous work addressing spray gun greenhouse applications, where Type B coverall was found to be 3.5 times more permeable than Type A. This difference in coverall performance becomes evident under relatively high exposure conditions, while no significant differences are observed in low exposure scenarios (8). However, both coverall types provided satisfactory protection under the conditions of the specific trials.

## Literature Cited

1. Durham, W.F. and Wolfe, H.T. 1962. Measurement of the Exposure of Workers to Pesticides. *Bulletin WHO*, 26: 75-91

2. Goumenou, M. and Machera, K. 2001. Determination of Penconazole on Personal Protection Equipment after Field Applications. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 370: 946-950.
3. Machera, K., Goumenou, M., Kapetanakis, E., Kalamarakis, A. and Glass, C.R. 2003. Determination of Potential Dermal and Inhalation Operator Exposure to Malathion in Greenhouses with the Whole Body Dosimetry Method. *Annals of Occupational Hygiene*, 47: 61-70.
4. Machera, K., Goumenou, M., Kapetanakis, E., Tsatsakis, A. and Glass, C.R. 2001. Determination of Potential Dermal and Inhalation Exposure of Operators following Malathion 50EC Applications on Greenhouse Tomatoes. *Toxicology*, 164: 85.
5. Machera, K., Tsakirakis, A., Charistou, A., Anastasiadou, P. and Glass, C.R. 2009. Dermal Exposure of Pesticide Applicators as a Measure of Coverall Performance under Field Conditions. *Annals of Occupational Hygiene*, 53: 573-584.
6. Maronim, M., Fanetti, A.C. and Metruccio, F. 2006. Risk Assessment and Management of Occupational Exposure to Pesticides in Agriculture. *Medicina del Lavoro*, 97: 430-437.
7. OECD 1997. Environmental Health and Safety Publications Series on Testing and Assessment No. 9: Guidance Document for the Conduct of Studies of Occupational Exposure to Pesticides during Agricultural Application. OECD, Paris [OECD/GD (97) 148].
8. Tsakirakis, A., Kasiotis, K.M., Arapakis, N., Charistou, A., Tsatsakis, A., Glass C.R. and Machera, K. Determination of Operator Exposure Levels to Insecticide during Bait Applications in Olive Trees: Study of Coverall Performance and Duration of Application (*submitted for publication*)

Received: 3 December 2009; Accepted: 27 January 2010

## Προσδιορισμός επιπέδων έκθεσης ψεκαστών σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα κατά τις εφαρμογές σε θερμοκήπια με ψεκαστικό μέσο νέου τύπου πολλαπλών μπεκ και χρήση δύο διαφορετικών τύπων προστατευτικής φόρμας

A.N. Τσακιράκης, Κ.Μ. Κασιώτης, Π. Αναστασιάδου και Κ. Μαχαίρα

**Περίληψη** Στόχος της συγκεκριμένης μελέτης ήταν α) ο προσδιορισμός των επιπέδων έκθεσης ψεκαστών κατά την εφαρμογή μυκητοκτόνου σε θερμοκηπιακές καλλιέργειες πιπεριάς στο Τυμπάκι Ηρακλείου Κρήτης με ένα νέο ψεκαστικό μέσο εφαρμογής 4 ακροφυσίων (Novi-F), β) η σύγκριση των επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών με το νέο αυτό μέσο σε σχέση με συμβατικές τεχνικές ψεκασμού (ψεκαστικό πιστόλι), και γ) η σύγκριση της περατότητας δύο τύπων προστατευτικών φορμών (η μία από

100% βαμβάκι και η δεύτερη από υδροαπωθητικό υλικό επεξεργασμένο με νανοκάψουλες, Hydrofoil®) που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα. Το σκεύασμα το οποίο χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα μυκητοκτόνο τύπου SC, με δραστική ουσία την ιπροδιόνη. Ο προσδιορισμός των επιπέδων έκθεσης βασίστηκε στη μέθοδο ολοκλήρου σώματος. Πραγματοποιήθηκαν δέκα συνολικά εφαρμογές (5 ανά τύπο φόρμας). Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός της δραστικής ουσίας πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας σε συνδυασμό με ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (GC-ECD). Η μέθοδος προσδιορισμού αναπτύχθηκε και επικυρώθηκε πλήρως στο Εργαστήριο (ποσοστά ανάκτησης 79-98% και RSD<4.2%). Η σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσης εργασίας με αυτά προγενέστερης εργασίας της ερευνητικής μας ομάδας σε θερμοκηπιακές καλλιέργειες, στην οποία είχε χρησιμοποιηθεί το συμβατικό πιστόλι ψεκασμού, δεν παρέχει θετικές ενδείξεις για μείωση των επιπέδων έκθεσης των ψεκαστών με το νέο μέσο. Από τα αποτελέσματα σύγκρισης ως προς την περατότητα των δύο τύπων προστατευτικής ενδυμασίας προκύπτει ότι η φόρμα τύπου Hydrofoil® είναι λιγότερο περατή από την βαμβακερή φόρμα σε συνθήκες υψηλής έκθεσης, ωστόσο και οι δύο τύποι φόρμας παρέχουν ικανοποιητική προστασία για το δεδομένο σενάριο εφαρμογής με βάση τις τιμές της πραγματικής από δέρματος έκθεσης.

*Hellenic Plant Protection Journal* **3**: 9-16, 2010

**ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ**  
**ΑΓΓΕΛΟΥ ΤΣΑΚΙΡΑΚΗ**

**CURRICULUM VITAE**  
**ANGELOS TSAKIRAKIS**







## Βιογραφικό σημείωμα Europass

### Προσωπικές πληροφορίες

Επώνυμο / Όνομα  
Διεύθυνση  
Τηλέφωνο (-α)  
Φαξ  
Ηλεκτρονικό ταχυδρομείο  
Υπηκοότητα  
Ημερομηνία γέννησης  
Φύλο

**ΤΣΑΚΙΡΑΚΗΣ ΑΓΓΕΛΟΣ**  
**ΣΙΜΩΝΙΔΟΥ 21, Τ.Κ. 15351, ΠΑΛΛΗΝΗ ΑΤΤΙΚΗΣ**  
**+30 2108180357**  
**+30 2108180223**  
**a.tsakirakis@bpi.gr**

Ελληνική  
08 Νοεμβρίου 1973  
Άρρεν

### Επαγγελματική πείρα

Χρονολογίες  
Όνομα και διεύθυνση εργοδότη  
Τύπος ή τομέας δραστηριότητας  
Θέση εργασίας  
Κύριες δραστηριότητες και αρμοδιότητες

- (1) Από 01-02-2004 μέχρι 31-07-2004  
(2) Από 01-08-2004 μέχρι σήμερα
- (1) Εθνικό Ίδρυμα Αγροτικής Έρευνας (ΕΘ.Ι.Α.Γ.Ε.), με θέση εργασίας στο Εργαστήριο Τοξικολογικού Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων του Μπενεακείου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου  
(2) Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο (ΜΦΙ), Τμήμα Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων & Φυτοφαρμακευτικής, Εργαστήριο Τοξικολογικού Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων, Εκάλης 7 Τ.Κ. 14561 Κηφισιά, Ελλάδα
- Ν.Π.Ι.Δ. και Ν.Π.Δ.Δ. για τα (1) και (2) αντίστοιχα
- Χημικός
- Εργαστηριακές αναλύσεις φυτοπροστατευτικών δραστικών ουσιών σε μέσα ατομικής προστασίας ψεκαστών και εργατών αγρού από αντίστοιχα πειράματα έκθεσης στο πεδίο.
  - Συμμετοχή στα προγράμματα του Εργαστηρίου Τοξικολογικού Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων: Έργο FP7 BROWSE “Bystanders, Residents, Operators and WorkerS Exposure models for plant protection products” ([www.browseproject.eu](http://www.browseproject.eu))  
Έργο LIFE09 ENV/GR/000302 SAGE10 “Ανάπτυξη και χρήση εκτίμησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων για την επίτευξη αειφόρων αγρο-οικοσυστημάτων-Η περίπτωση του Μεσογειακού Ελαιώνα” (<http://www.sage10.gr>)  
Έργο LIFE07 ENV/GR/000266 EcoPest “Στρατηγικός σχεδιασμός για την προσαρμογή και την εφαρμογή των αρχών της ορθολογικής χρήσης των Γεωργικών Φαρμάκων σε ένα ευάλωτο οικοσύστημα”  
CFT/EFSA/PRAS/2012/05: Collection of pesticide application data in view of performing environmental risk assessments for pesticides and collection of data relevant for non-dietary cumulative exposure to pesticides (2012-2014).  
OC/EFSA/PRAS/2013/04: “Data collection on exposure assessment scenarios for operators exposed to pesticides” (2013-2014).
  - Εκτίμηση των επιπέδων έκθεσης του χρήστη/ψεκαστή, του εργάτη και τυχόν παρευρισκόμενων/κατοίκων αγροτικών περιοχών στο πλαίσιο της έγκρισης φυτοπροστατευτικών προϊόντων βάσει του Καν. (ΕΚ) 1107/2009.
  - Συμμετοχή στο σύστημα ISO 17025 της διαπίστευσης του εργαστηρίου (αναλυτής)

### Εκπαίδευση και κατάρτιση

Χρονολογίες

- (1) Από Σεπτέμβριο 1992 μέχρι Ιούνιο 1997  
(2) Από Οκτώβριο 1997 μέχρι Σεπτέμβριο 2000

Επωνυμία και είδος του οργανισμού που παρείχε την εκπαίδευση	(1) Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας (2) Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας
Κύρια θέματα / επαγγελματικές δεξιότητες	(1) Χημεία (2) Χημεία Τροφίμων
Τίτλος του πιστοποιητικού ή διπλώματος	(1) Πτυχίο Χημείας (2) Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Χημείας Τροφίμων (MSc)
Επίπεδο κατάρτισης με βάση την εθνική ή διεθνή ταξινόμηση	(1) Καλό (2) Άριστο
<b>Ατομικές δεξιότητες και ικανότητες</b>	
Μητρική γλώσσα	<b>ΕΛΛΗΝΙΚΑ</b>
Άλλες γλώσσες	<b>ΑΓΓΛΙΚΑ</b>
Επίπεδο ανάγνωσης	Άριστο
Επίπεδο γραφής	Άριστο
Επίπεδο ομιλίας	Άριστο
	<b>ΓΕΡΜΑΝΙΚΑ</b>
Επίπεδο ανάγνωσης	Πολύ καλό
Επίπεδο γραφής	Καλό
Επίπεδο ομιλίας	Βασικό
Κοινωνικές δεξιότητες και ικανότητες	Άριστες επικοινωνιακές δεξιότητες αποκτηθείσες από τη συμμετοχή σε διάφορες εργαστηριακές ομάδες για τουλάχιστον 10 έτη και από την θέση του Επιστημονικού Γραμματέα του έργου LIFE07 ENV/GR/000266 Ecorpest
Οργανωτικές δεξιότητες και ικανότητες	Εμπειρία στο συντονισμό και οργάνωση εκδηλώσεων κατάρτισης, δημοσιοποίησης και προβολής εργασιακών αποτελεσμάτων
Τεχνικές δεξιότητες και ικανότητες	Ευχέρεια στη χρήση λογισμικών Η/Υ και προγραμμάτων (Microsoft office, επεξεργασία εικόνας). Κάτοχος πιστοποίησης χρήσης Η/Υ (ACTA)
Καλλιτεχνικές δεξιότητες και ικανότητες	
Άλλες δεξιότητες και ικανότητες	
Άδεια οδήγησης	Ναι
<b>Πρόσθετες πληροφορίες</b>	<u>Σεμινάρια-Κατάρτιση</u> Ασφάλεια τροφίμων-σύστημα HACCP (6 μηνος κύκλος κατάρτισης με πρακτική άσκηση «KEK Integration»)

1. K.M. Kasiotis, C.R. Glass, A.N. Tsakirakis and Machera K. (2014) "Spray drift reduction under Southern European conditions: a pilot study in the Ecopest Project in Greece." *Sci Total Environ.* 479-480, 132-137
2. Tsakirakis A., Kasiotis K., Charistou A., Arapaki N., Tsatsakis A., Tsakalof A. and Machera K. (2014) "Dermal & Inhalation Exposure of Operators during Fungicide Application in Vineyards. Evaluation of Overall Performance." *Sci. Total Environ.*, 470-471, 282-289
3. Tsakirakis A., Kasiotis K.M., Arapaki N., Charistou A., Tsatsakis A., Glass C.R. and Machera K. (2011) "Determination of operator exposure levels to insecticide during bait applications in olive trees: Study of overall performance and duration of application." *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 214, p. 71-8, 2011
4. K. Machera, A. Tsakirakis, A. Charistou, P. Anastasiadou and C.R. Glass (2009) «Dermal Exposure of pesticide applicators as a measure of overall performance under field conditions», *Annals of Occupational Hygiene*, 53, 573-584
5. K. Kasiotis, H. Souki, A. Tsakirakis, H. Carageorgiou, S. A. Theotokatos, S.A. Haroutounian and K. Machera (2008) «Headspace Solid Phase Micro Extraction Gas Chromatographic Determination of Fenthion in Human Serum», *International Journal of Molecular Sciences*, 9, 906-913.
6. S. Mastronicolis, N. Arvanitis, A. Karaliota, P. Magiatis, G. Heropoulos, C. Litos, H. Moustaka, A. Tsakirakis, E. Paramera and P. Papastavrou (2008) «Coordinated Regulation of Cold-Induced Changes in Fatty Acids with Cardiolipin and Phosphatidylglycerol Composition among Phospholipid Species for the Food Pathogen *Listeria monocytogenes*. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(14), 4543-4549.
7. A. Tsakirakis & K. Machera (2007) «Determination of Fenthion and oxidation products in personal protection equipment by gas chromatography», *Journal of Chromatography A*, 1171, 98-103.
8. S. Mastronicolis, A. Boura, A. Karaliota, P. Mayatis, N. Arvanitis, C. Litos, A. Tsakirakis, P. Paraskevas, H. Moustakas, G. Heropoulos «Effect of cold temperature on the composition of different lipid classes of the food-borne pathogen *Listeria monocytogenes*: Focus on neutral lipids» (2006), *Food Microbiology*, 23, 184-194
9. S. Mastronicolis, N. Arvanitis, A. Karaliota, C. Litos, G. Stavroulakis, H. Moustaka, A. Tsakirakis, G. Heropoulos (2005) «Cold dependence of fatty acid profile of different lipid structures of *Listeria monocytogenes*», *Food Microbiology*, 22, 213-219

Αναρτημένες ανακοινώσεις σε διεθνή συνέδρια

1. C.R. Glass, A. Tsakirakis, K. Kasiotis, P. Anastasiadou, A. Charistou, R. Gerritsen-Ebben & K. Machera (2013) Pesticide Dermal Transfer through Contact with Sprayed Hard Surfaces to Operators and Agricultural Workers. AAB 2014 Conference: International Advances in Pesticide Application 2014, Oxford, UK, 8-10 January 2014.
2. Tsakirakis, R. Glass, K. Kasiotis, A. Charistou, P. Anastasiadou, R. Gerritsen-Ebben and K. Machera (2013) Transfer Coefficient Values as an Output from the Determination of Potential Dermal Exposure Levels of Agricultural Workers & the DFR Analysis after Field Trials in Greek Greenhouses within the FP7 BROWSE Project (MGPR 2013), Cappadocia 12-14 September 2013
3. Tsakirakis, A. Charistou, A. Tsatsakis, A. Tsakalof, K. Kasiotis and K. Machera (2012) Operator Exposure During Fungicide Applications in Vineyards. 48th Congress of the European Societies of Toxicology (EUROTOX), Stockholm 17 -20 June 2012





## EUROPEAN CURRICULUM VITAE FORMAT

### PERSONAL INFORMATION

Name	<b>TSAKIRAKIS, ANGELOS</b>
Address	<b>21, SIMONIDOU STR, PC 15351, PALLINI, ELLAS</b>
Telephone	<b>+30 2108180357</b>
Fax	<b>+30 2108180223</b>
E-mail	<b>a.tsakirakis@bpi.gr</b>
Nationality	Hellenic
Date of birth	08 November 1973
Gender	Male

### WORK EXPERIENCE

- |                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| • Dates (from – to)                    | (1) from 01-02-2004 to 31-07-2004<br>(2) from 01-08-2004 to present                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| • Name and address of employer         | (1) National Agricultural Research Foundation (N.AG.RE.F.), working in the Laboratory of Pesticides Toxicology, Benaki Phytopathological Institute<br>(2) Benaki Phytopathological Institute, Department of Pesticides Control, Laboratory of Pesticides Toxicology, 7 Ekalis Str, Kifissia, PO 14565, ELLAS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| • Type of business or sector           | Public sector, for both (1) & (2)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| • Occupation or position held          | Chemist                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| • Main activities and responsibilities | <ul style="list-style-type: none"><li>– Laboratory analyses of plant protection active substances in personal protective equipment of pesticide applicators from respective operator/worker exposure field trials</li><li>– Participation in the projects carried out in the Laboratory of Pesticides Toxicology: FP7 funded project BROWSE project (Bystanders, Residents, Operators and WorkerS Exposure models for plant protection products, <a href="http://www.browseproject.eu">www.browseproject.eu</a>)<br/>LIFE09 ENV/GR/000302 SAGE10 project “Establishment of Impact Assessment Procedure as a tool for the sustainability of agroecosystem: the case of mediterranean olives” (<a href="http://www.sage10.gr">www.sage10.gr</a>)</li><li>– LIFE07 ENV/GR/000266 EcoPest project: Strategic plan for the adaptation and application of the principles for the sustainable use of pesticides in a vulnerable ecosystem (<a href="http://www.ecopest.gr">www.ecopest.gr</a>)</li><li>– CFT/EFSA/PRAS/2012/05: Collection of pesticide application data in view of performing environmental risk assessments for pesticides and collection of data relevant for non-dietary cumulative exposure to pesticides (2012-2014).</li><li>– OC/EFSA/PRAS/2013/04: “Data collection on exposure assessment scenarios for operators exposed to pesticides” (2013-2014).</li><li>– Operator-, bystander-, worker- and resident exposure assessment to pesticides in the frame of the Reg. 1107/2009 EC for plant protection products authorization</li><li>– Participation in the ISO 17025 laboratory accreditation system</li></ul> |

### EDUCATION AND TRAINING

- |                     |                                      |
|---------------------|--------------------------------------|
| • Dates (from – to) | (1) From September 1992 to June 1997 |
|---------------------|--------------------------------------|

- Name and type of organization providing education and training
- Principal subjects/occupational skills covered
  - Title of qualification awarded
- Level in national classification (if appropriate)

- (2) From October 1997 to September 2000
- (1) University of Athens, Chemistry Department  
 (2) University of Athens, Chemistry Department
- (1) Chemistry  
 (2) Food Chemistry
- (1) Bachelor of Science in Chemistry  
 (2) Master's Degree in Food Chemistry
- (1) Good  
 (2) Excellent

**PERSONAL SKILLS AND COMPETENCES**

*Acquired in the course of life and career but not necessarily covered by formal certificates and diplomas.*

**MOTHER TONGUE**

**HELLENIC**

**OTHER LANGUAGES**

- Reading skills
- Writing skills
- Verbal skills

**ENGLISH**

Excellent  
 Excellent  
 Excellent

- Reading skills
- Writing skills
- Verbal skills

**GERMAN**

Very Good  
 Good  
 Basic

**SOCIAL SKILLS AND COMPETENCES**

*Living and working with other people, in multicultural environments, in positions where communication is important and situations where teamwork is essential (for example culture and sports), etc.*

Excellent communication skills acquired as part of participation in different laboratory teams for at least 10 years and the position of Scientific Secretary of LIFE07 ENV/GR/000266 Ecopest project

**ORGANISATIONAL SKILLS AND COMPETENCES**

*Coordination and administration of people, projects and budgets; at work, in voluntary work (for example culture and sports) and at home, etc.*

Coordination and organisation of dissemination events

**TECHNICAL SKILLS AND COMPETENCES**

*With computers, specific kinds of equipment, machinery, etc.*

Competence in use of software packages/programmes (microsoft office, photo editing). Certification on computer software use (ACTA)

**ARTISTIC SKILLS AND COMPETENCES**

*Music, writing, design, etc.*

**OTHER SKILLS AND COMPETENCES**

*Competences not mentioned above.*

DRIVING LICENCE(S)  
ADDITIONAL INFORMATION

Yes

Seminars-Training  
HACCP Course (6 month training course, "Integration KEK S.A.")

**ANNEXES**

Refereed publications (2005-2015)

1. K.M. Kasiotis, C.R. Glass, A.N. Tsakirakis and Machera K. (2014) "Spray drift reduction under Southern European conditions: a pilot study in the Ecopest Project in Greece." *Sci Total Environ.* 479-480, 132-137
2. Tsakirakis A., Kasiotis K., Charistou A., Arapaki N., Tsatsakis A., Tsakalof A. and Machera K. (2014) "Dermal & Inhalation Exposure of Operators during Fungicide Application in Vineyards. Evaluation of Coverall Performance." *Sci. Total Environ.*, 470-471, 282-289
3. Tsakirakis A., Kasiotis K.M., Arapaki N., Charistou A., Tsatsakis A., Glass C.R. and Machera K. (2011) "Determination of operator exposure levels to insecticide during bait applications in olive trees: Study of coverall performance and duration of application." *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 214, p. 71-8, 2011
4. K. Machera, A. Tsakirakis, A. Charistou, P. Anastasiadou and C.R. Glass (2009) «Dermal Exposure of pesticide applicators as a measure of coverall performance under field conditions», *Annals of Occupational Hygiene*, 53, 573-584
5. K. Kasiotis, H. Souki, A. Tsakirakis, H. Carageorgiou, S. A. Theotokatos, S.A. Haroutounian and K. Machera (2008) «Headspace Solid Phase Micro Extraction Gas Chromatographic Determination of Fenthion in Human Serum», *International Journal of Molecular Sciences*, 9, 906-913.
6. S. Mastronicolis, N. Arvanitis, A. Karaliota, P. Magiatis, G. Heropoulos, C. Litos, H. Moustaka, A. Tsakirakis, E. Paramera and P. Papastavrou (2008) «Coordinated Regulation of Cold-Induced Changes in Fatty Acids with Cardiolipin and Phosphatidylglycerol Composition among Phospholipid Species for the Food Pathogen *Listeria monocytogenes*. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(14), 4543-4549.
7. A. Tsakirakis & K. Machera (2007) «Determination of Fenthion and oxidation products in personal protection equipment by gas chromatography», *Journal of Chromatography A*, 1171, 98-103.
8. S. Mastronicolis, A. Boura, A. Karaliota, P. Mayatis, N. Arvanitis, C. Litos, A. Tsakirakis, P. Paraskevas, H. Moustakas, G. Heropoulos «Effect of cold temperature on the composition of different lipid classes of the food-borne pathogen *Listeria monocytogenes*: Focus on neutral lipids» (2006), *Food Microbiology*, 23, 184-194
9. S. Mastronicolis, N. Arvanitis, A. Karaliota, C. Litos, G. Stavroulakis, H. Moustaka, A. Tsakirakis, G. Heropoulos (2005) «Cold dependence of fatty acid profile of different lipid structures of *Listeria monocytogenes*», *Food Microbiology*, 22, 213-219

Posters in International Meetings

1. C.R. Glass, A. Tsakirakis, K. Kasiotis, P. Anastasiadou, A. Charistou, R. Gerritsen-Ebben & K. Machera (2013) Pesticide Dermal Transfer through Contact with Sprayed Hard Surfaces to Operators and Agricultural Workers. AAB 2014 Conference: International Advances in Pesticide Application 2014, Oxford, UK, 8-10 January 2014.
2. Tsakirakis, R. Glass, K. Kasiotis, A. Charistou, P. Anastasiadou, R. Gerritsen-Ebben and K. Machera (2013) Transfer Coefficient Values as an Output from the Determination of Potential Dermal Exposure Levels of Agricultural Workers & the DFR Analysis after Field Trials in Greek Greenhouses within the FP7 BROWSE Project (MGPR 2013), Cappadocia 12-14 September 2013
3. Tsakirakis, A. Charistou, A. Tsatsakis, A. Tsakalof, K. Kasiotis and K. Machera (2012) Operator Exposure During Fungicide Applications in Vineyards. 48th Congress of the European Societies of Toxicology (EUROTOX), Stockholm 17 -20 June 2012
4. Tsakirakis, A., R. Glass, K. Kasiotis & K. Machera (2012). Spray drift reduction in Greek conditions: A pilot study in the EcoPest project Abstarcts of International Advances in Pesticides Application Conference, Wageningen Netherlands, 10-12 January 2012

