

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ
& ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
Αριθ. Πρωτοκ. 184.
Ημερομηνία 7-3-2002

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΦΥΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

ΕΞΕΛΙΞΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΩΝ ΣΕ
ΜΗΛΑ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΤΗ ΖΑΓΟΡΑ

Παπαντωνίου Τριανταφυλλιά

Πτυχιακή διατριβή που υποβλήθηκε στο τμήμα Γεωπονίας Φυτικής και
Ζωικής Παραγωγής ως μερική υποχρέωση για τη λήψη του πτυχίου του
Γεωπόνου.

ΒΟΛΟΣ 2002



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»

Αριθ. Εισ.: 1023/1

Ημερ. Εισ.: 26-09-2003

Δωρεά:

Ταξιδετικός Κωδικός: ΠΤ - ΓΦΖΠ

2002

ΠΑΠ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000070304

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΦΥΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

ΕΞΕΛΙΞΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΩΝ ΣΕ
ΜΗΛΑ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΤΗ ΖΑΓΟΡΑ

Παπαντωνίου Τριανταφυλλιά

Εξεταστική επιτροπή

Νάνος Γ.
Επίκ. Καθηγητής
Επιβλέπων

Τσιρόπουλος Ν.
Επίκ. Καθηγητής
Μέλος

Τσιτσιπής Ι.
Καθηγητής
Μέλος

ΒΟΛΟΣ 2002

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός αυτής της εργασίας ήταν να μελετηθεί η συμπεριφορά των υπολειμμάτων των triflumuron, teflubenzuron και lufenuron σε μήλα. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε μηλεώνες της ποικιλίας Starking Delicious στη Ζαγορά Πηλίου τους μήνες Αύγουστο – Σεπτέμβριο 2000. Για την μέτρηση των υπολειμμάτων των εντομοκτόνων στα μήλα έγινε δειγματοληψία στις 8/8/2000 (-0 ημέρες) πριν την εφαρμογή τους καθώς και μετά την εφαρμογή τους στις 9/8 (+0 ημέρες), 11/8 (+2 ημέρες), 23/8 (+14 ημέρες), 8/9 (+30 ημέρες) και 27/9 (+50 ημέρες, που ήταν η εμπορική συγκομιδή). Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων των εντομοκτόνων στα μήλα έγινε με χρήση υγρού χρωματογράφου υψηλής απόδοσης (HPLC) μετά από εκχύλιση των αναλυτικών δειγμάτων με οξικό αιθυλεστέρα και καθαρισμό των εκχυλισμάτων με εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE). Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων των εντομοκτόνων σε μήλα με φλοιό βρέθηκαν σημαντικά κάτω από το μέγιστο επιτρεπτό όριο (MRL) των κρατών μελών της Ε.Ε. τα οποία είναι 1 mg kg^{-1} για το triflumuron και $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ για το teflubenzuron και το lufenuron. Κατά την περίοδο της συγκομιδής των μήλων η συγκέντρωση του triflumuron στα μήλα ήταν $0,31 \text{ mg kg}^{-1}$, του teflubenzuron $0,16 \text{ mg kg}^{-1}$ και του lufenuron $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$, ή 46,5 %, 52,9 % και 57,1 % της συγκέντρωσης που μετρήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή, αντίστοιχα. Στα καθαρισμένα μήλα στη συγκομιδή δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα lufenuron, ενώ βρέθηκαν πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις υπολειμμάτων triflumuron.

ABSTRACT

The object of this work was to study the residue's behaviour of benzoylurea insecticides triflumuron, teflubenzuron and lufenuron on apples. The experiment took place at an apple orchard of the Starking Delicious variety in the region Zagora of Pelion during the months August – September 2000. In order to measure the residues of insecticides on apples, sample has fulfilled on 8/8/2000 (-0 days) before the application of insecticides as well as after their application on 9/8 (+0 days), 11/8 (+21 days), 23/8 (+14 days), 8/9 (+30 days) and 27/9 (+50 days when harvesting for commercial reasons took place). Insecticide's residues on apples were determined by liquid chromatography high performance (HPLC) after of sample extraction by ethyl acetate and solid phase extraction (SPE) cleanup. Residue's concentrations of the insecticides on apples unpeeled were found significantly lower than the maximum residue limits (MRLs), set by states that are members of the European Union, that are 1 mg kg^{-1} for the triflumuron and $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ for the teflubenzuron and the lufenuron. During the harvest of apples the concentration of the triflumuron on apples was $0,31 \text{ mg kg}^{-1}$, of the teflubenzuron $0,16 \text{ mg kg}^{-1}$ and of the lufenuron $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$ or 46,5 %, 52,9 % and 57,1 % of the concentration that was measured directly after the application. At harvest lufenuron's residues wasn't found in peeling apples, whereas triflumuron's residues was found in very low concentrations.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το θέμα της εργασίας καθορίστηκε από τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Γιώργο Νάνο σε συνεργασία με τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νίκο Τσιρόπουλο. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα Επίκουρο Καθηγητή μου κ. Γιώργο Νάνο, για τη συνεχή καθοδήγηση στο σχεδιασμό και πραγματοποίηση του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας, καθώς και για τις υποδείξεις, παρατηρήσεις και διορθώσεις του, που ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής βοήθησαν στην επιτυχή ολοκλήρωσή της.

Ευχαριστώ τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νίκο Τσιρόπουλο για την ουσιαστική βοήθειά του όσον αφορά το αναλυτικό μέρος της εργασίας και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Οι υποδείξεις του κατά την απασχόλησή μου στο Εργαστήριο Υπολειμμάτων και οι διορθώσεις του ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής ήταν πολύτιμες.

Ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Ιωάννη Τσιτσιπή για τις χρήσιμες διορθώσεις του ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φοιτητές Δέσποινα Στάρτσου και Κων/ντίνο Μουλά για την βοήθειά τους στο πειραματικό στάδιο. Ευχαριστώ τον Αγροτικό Συνεταιρισμό Ζαγοράς για την παροχή των μετεωρολογικών δεδομένων που επικράτησαν στην πειραματική περιοχή κατά το έτος 2000. Ευχαριστώ την οικογένεια μου και τους φίλους μου για τη συμπαράσσή τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Η ΜΗΛΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ.....	3
1.1 Η ΜΗΛΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΔΙΕΘΝΩΣ	2
1.1.1 Η μηλοκαλλιέργεια στην Ελλάδα.....	2
1.1.2 Ποικιλίες μηλιάς.....	3
1.1.3 Οικονομική σημασία της μηλοκαλλιέργειας	5
1.1.4 Η σημασία της μηλοκαλλιέργειας στο Ανατολικό Πήλιο	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΚΑΛΛΙΕΡΓΗΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΤΗ ΜΗΛΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ.....	8
2.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	9
2.2 ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΚΟΜΗΣ	9
2.3 ΚΛΑΔΕΜΑ ΚΑΡΠΟΦΟΡΙΑΣ	9
2.4 ΑΡΑΙΩΜΑ ΚΑΡΠΩΝ.....	10
2.5 ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΟΤΗΤΑ ΟΠΩΡΩΝΩΝ ΜΗΛΙΑΣ.....	10
2.6 ΑΡΔΕΥΣΗ ΟΠΩΡΩΝΩΝ ΜΗΛΙΑΣ	10
2.7 ΛΙΠΑΝΣΗ.....	11
2.7.1 Αζωτο (N)	11
2.7.2 Φώσφορος (P).....	12
2.7.3 Κάλιο (K).....	12
2.8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΟΙ ΚΥΡΙΟΤΕΡΟΙ ΕΝΤΟΜΟΛΟΓΙΚΟΙ ΕΧΘΡΟΙ ΤΗΣ ΜΗΛΙΑΣ.....	14
3.1 ΑΦΙΔΕΣ	15
3.2 ΚΟΚΚΟΕΙΔΗ.....	15
3.3 ΦΥΛΛΟΥΡΥΚΤΕΣ.....	15
3.4 ΞΥΛΟΦΑΓΑ ΚΑΙ ΦΛΟΙΟΦΑΓΑ.....	16
3.5 ΡΥΓΧΙΤΕΣ ΚΑΙ ΑΝΘΟΝΟΜΟΙ.....	16
3.6 ΚΑΡΠΟΚΑΨΑ.....	17
3.6.1 Τα αυγά	17
3.6.2 Η προνύμφη.....	177
3.6.3 Η νύμφη	19
3.6.4 Το ενήλικο.....	19
3.7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ.....	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΡΠΟΚΑΨΑΣ ΚΑΡΠΟΚΑΨΑΣ.....	21
4.1 ΗΜΕΡΟΛΟΓΙΑΚΟΣ ΤΡΟΠΟΣ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗΣ	23
4.2 ΚΑΤΕΥΘΥΝΟΜΕΝΗ Η ΔΙΕΥΘΥΝΟΜΕΝΗ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ	24
4.2.1 Φερομονικές παγίδες	24
4.2.2 Μέθοδος “αθροίσματος θερμοκρασιών”.....	25
4.2.3 Λουρίδες νύμφωσης.....	27
4.3 ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ	28
4.3.1 Φυτοπροστατευτικά προϊόντα στην Ολοκληρωμένη Καταπολέμηση της καρπόκαψας	29
4.3.2 Χημική μέθοδος.....	30
4.3.3 Βιολογικές μέθοδοι.....	33
4.3.4 Βιοτεχνικές μέθοδοι.....	34
4.3.5 Άλλα μέτρα.....	34
4.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ.....	35
5.1 ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΩΝ, ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ (Η ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ) 36	
5.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΩΝ	38

5.2.1 Δειγματοληψία.....	39
5.2.2 Αποθήκευση	42
5.2.3 Επιλογή μεθόδου ανάλυσης.....	42
5.2.4 Αναλύσεις υπολειμμάτων - Μέθοδοι προσδιορισμού.....	41
5.2.5 Εκτέλεση της μεθόδου ανάλυσης.....	45
5.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ ΚΑΙ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ..	55
5.4 ΡΥΘΜΙΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΩΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΤΩΝ.....	55
5.5 ΜΕΤΡΑ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΑ – ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΗΣ ΟΥΡΙΑΣ.....	57
6.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	59
6.2 DIFLUBENZURON (DIMILIN)	60
6.3 TEFLUBENZURON (NOMOLT).....	61
6.4 TRIFLUMURON (ALSYSTIN)	62
6.5 LUFENURON (MATCH).....	63
6.6 ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΒΕΝΖΟΥΛΟΥΡΙΩΝ	64
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	66
7.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΑΓΡΟΣ	68
7.2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	72
7.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ	72
7.4 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	73
7.5 ΕΚΧΥΛΙΣΗ	74
7.6 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ (CLEAN UP).....	74
7.7 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	75
8.1 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	77
8.2 ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	77
8.3 ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ	79
8.4 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΜΗΛΩΝ	85
8.5 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΑ ΜΗΛΑ	89
8.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	92
<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>	<u>96</u>

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ 1 ΑΥΓΟ ΚΑΡΠΟΚΑΨΑΣ.....	17
ΕΙΚΟΝΑ 2 ΠΡΟΝΥΜΦΗ ΚΑΡΠΟΚΑΨΑΣ.....	17
ΕΙΚΟΝΑ 3 ATTACKED APPLE.....	17
ΕΙΚΟΝΑ 4 ΠΡΟΝΥΜΦΗ ΚΑΤΑΒΡΟΧΘΙΖΟΝΤΑΣ ΚΟΥΚΟΥΤΣΙΑ.....	18
ΕΙΚΟΝΑ 5 ΦΕΡΟΜΟΝΙΚΗ ΠΑΓΙΔΑ.....	23

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1 ΜΟΝΤΕΛΟ 1.....	25
ΠΙΝΑΚΑΣ 2 ΜΟΝΤΕΛΟ 2.....	25
ΠΙΝΑΚΑΣ 3 ΜΟΝΤΕΛΟ 3.....	26
ΠΙΝΑΚΑΣ 4 ΟΔΗΓΙΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΕΛΑΧΙΣΤΟ ΜΕΓΕΘΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥΣ ΑΓΡΟΥΣ ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ.....	41

ΠΙΝΑΚΑΣ 5 ΣΤΑΔΙΑ ΠΟΥ ΠΕΡΙΛΑΜΒΑΝΕΙ Η ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ.....	46
ΠΙΝΑΚΑΣ 6 ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΥΨΟΣ ΒΡΟΧΟΠΤΩΣΗΣ (ΜΜ) ΑΝΑ ΗΜΕΡΑ ΒΡΟΧΗΣ.....	71
ΠΙΝΑΚΑΣ 7 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	75
ΠΙΝΑΚΑΣ 8. ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΤΟΥ TRIFLUMURON ΑΠΟ ΦΟΡΤΙΣΜΕΝΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΗΛΟΥ.....	78
ΠΙΝΑΚΑΣ 9. ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΤΟΥ TEFLUBENZURON ΑΠΟ ΦΟΡΤΙΣΜΕΝΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΗΛΟΥ.....	78
ΠΙΝΑΚΑΣ 10. ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΤΟΥ LUFENURON ΑΠΟ ΦΟΡΤΙΣΜΕΝΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΗΛΟΥ.....	79
ΠΙΝΑΚΑΣ 11. Η % ΑΥΞΗΣΗ ΤΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ ΠΟΥ ΨΕΚΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΝΟΜΟΛΤ.....	88
ΠΙΝΑΚΑΣ 12. Η % ΑΥΞΗΣΗ ΤΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ ΠΟΥ ΨΕΚΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ALSYSTIN.....	88
ΠΙΝΑΚΑΣ 13. Η % ΑΥΞΗΣΗ ΤΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ ΠΟΥ ΨΕΚΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΜΑΤΣΗ.....	89
ΠΙΝΑΚΑΣ 14. Η % ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ ΠΟΥ ΨΕΚΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΝΟΜΟΛΤ, ALSYSTIN ΚΑΙ ΜΑΤΣΗ.....	89
ΠΙΝΑΚΑΣ 15. ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΩΝ ΣΕ ΥΓΡΟ ΙΣΤΟ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΗΜ/ΝΙΕΣ ΜΕΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ ΤΟΥΣ.....	90
ΠΙΝΑΚΑΣ 16. ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΩΝ ΣΕ ΞΗΡΟ ΙΣΤΟ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΗΜ/ΝΙΕΣ ΜΕΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ ΤΟΥΣ.....	90
ΠΙΝΑΚΑΣ 17. ΠΟΣΟΣΤΟ ΜΕΙΩΣΗΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΤΩΝ TRIFLUMURON, TEFLUBENZURON ΚΑΙ LUFENURON ΑΠΟ ΤΗΝ ΗΜΕΡΑ ΨΕΚΑΣΜΟΥ.....	91

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ 1 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΜΕΣΗΣ ΜΗΝΙΑΙΑΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ.....	70
ΣΧΗΜΑ 2 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΜΕΣΗΣ ΜΗΝΙΑΙΑΣ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ.....	70
ΣΧΗΜΑ 3 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΜΕΣΗΣ ΗΜΕΡΙΣΙΑΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΜΗΝΕΣ ΑΥΓΟΥΣΤΟ – ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟ.....	70
ΣΧΗΜΑ 4 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΜΕΣΗΣ ΗΜΕΡΙΣΙΑΣ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΥΦΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΥΓΟΥΣΤΟ.....	71
ΣΧΗΜΑ 5 ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΓΙΑ ΤΟ TRIFLUMURON.....	77
ΣΧΗΜΑ 6 ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΓΙΑ ΤΟ TEFLUBENZURON.....	78
ΣΧΗΜΑ 7 ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΓΙΑ ΤΟ LUFENURON.....	78
ΣΧΗΜΑ 8 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ :	
Α) ΜΙΚΤΟΥ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 2 MG ML ⁻¹	
Β) ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 2 ΗΜΕΡΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ TRIFLUMURON,	
Γ) ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 50 ΗΜΕΡΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ TRIFLUMURON.....	81
ΣΧΗΜΑ 9 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ :	
Α) ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΜΙΚΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 1 MG KG ⁻¹	
Β) ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 2 ΗΜΕΡΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ TEFLUBENZURON,	
Γ) ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 50 ΗΜΕΡΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ TEFLUBENZURON.....	82
ΣΧΗΜΑ 10 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ :	
Α. ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 50 ΗΜΕΡΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ LUFENURON,	
Β. ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΚΑΘΑΡΙΣΜΕΝΑ ΜΗΛΑ 50 ΗΜΕΡΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ LUFENURON. ΤΟ ΒΕΛΟΣ ΔΕΙΧΝΕΙ ΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΟΠΟΥ ΘΑ ΕΜΦΑΝΙΖΟΤΑΝ Η ΟΥΣΙΑ.....	83
ΣΧΗΜΑ 11 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ :	
Α. ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 50 ΗΜΕΡΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ TRIFLUMURON,	

Β. ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΚΑΘΑΡΙΣΜΕΝΑ ΜΗΛΑ 50 ΗΜΕΡΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ TRIFLUMURON. ΤΟ ΒΕΛΟΣ ΔΕΙΧΝΕΙ ΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΟΠΟΥ ΘΑ ΕΜΦΑΝΙΖΟΤΑΝ Η ΟΥΣΙΑ.....	84
ΣΧΗΜΑ 12 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΔΙΑΜΕΤΡΟΥ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ ΜΕΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ (ΟΗΜΕΡΕΣ).....	85
ΣΧΗΜΑ 13 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΥΨΟΥΣ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ ΜΕΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ (ΟΗΜΕΡΕΣ).....	86
ΣΧΗΜΑ 14 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ ΜΕΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ (ΟΗΜΕΡΕΣ).....	86
ΣΧΗΜΑ 15 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΜΗΛΩΝ ΜΕΤΑ ΤΟΝ ΨΕΚΑΣΜΟ (ΟΗΜΕΡΕΣ).....	87

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Η ΜΗΛΟΚΑΛΙΕΡΓΕΙΑ

1.1 Η μηλοκαλλιέργεια διεθνώς

Η καλλιέργεια της μηλιάς είναι παγκοσμίως διαδεδομένη. Καταλαμβάνει την τρίτη θέση στα οπωροφόρα δέντρα με ετήσια παγκόσμια παραγωγή περίπου 47.000.000 τόνους. Σημειώθηκε αύξηση της παγκόσμιας παραγωγής μήλων από το 1986 μέχρι το 1994 γύρω στο 17%. Αυτή η αύξηση κατά ένα μεγάλο μέρος οφείλεται στην Κίνα, που η παραγωγή της από 4.800.000 τόνους (Μ.Ο.1989-90), έφθασε στους 9.000.000 τόνους (Μ.Ο.1992-94). Η Κίνα είναι η πρώτη χώρα παραγωγής μήλων, με 41% της παγκόσμιας παραγωγής. Οι ΗΠΑ βρίσκονται στη δεύτερη θέση και ακολουθούνται από την Τουρκία, Γαλλία, Πολωνία, Ιταλία, την πρώην Σοβιετική Ένωση (με συνεχή μείωση τα τελευταία χρόνια), Γερμανία (επίσης σε μείωση), Αργεντινή, Ιαπωνία και Χιλή. Ακόμα και σε θερμότερες χώρες, όπως Ιράκ και Μεξικό, είναι δυνατόν να καλλιεργηθούν μηλιές στις πιο κρύες ορεινές περιοχές τους.

Οι κυριότερες ποικιλίες στον κόσμο είναι οι Red Delicious, Golden Delicious και Jonathan στις ΗΠΑ, η Cox's Orange Pippin στην Αγγλία, η Bella di Boskoop στην Ολλανδία, η Renetta del Canada στην Γαλλία, η Granny Smith στην Αυστραλία και η MacIntosh στον Καναδά (6).

Στην Ε.Ε. η ετήσια παραγωγή μήλων κυμαίνεται από 7.500.000 έως 9.000.000 τόνους. Η μικρότερη παραγωγή σημειώθηκε το 1991 με 7.140.000 τόνους και η μεγαλύτερη με 9.085.000 τόνους το 1992. Σύμφωνα με τα στοιχεία που ανακοινώθηκαν στο διεθνές συνέδριο "Prognos Fruit '97", που πραγματοποιήθηκε στο Βόλο με βασικό διοργανωτή τον Αγροτικό Συνεταιρισμό Ζαγοράς Πηλίου το 1997, η παραγωγή μήλων στις χώρες της Ε.Ε. ήταν πολύ μειωμένη σε σύγκριση με προηγούμενα χρόνια (6.762.000 τόνοι).

1.1.1 Η μηλοκαλλιέργεια στην Ελλάδα

Η συνολική έκταση το 1992 ήταν 182.000 στρέμματα, το δε 1996 περιορίστηκε σε 137.000 στρέμματα. Παρά τη μείωση της έκτασης η παραγωγή διατηρήθηκε στα ίδια σχεδόν επίπεδα. Αυτό οφείλεται στον εκσυγχρονισμό της καλλιέργειας με πιο παραγωγικές ποικιλίες

εμβολιασμένες σε πιο κατάλληλα υποκείμενα. Τα τελευταία χρόνια σημειώθηκε ανανέωση της καλλιέργειας με φυτεύσεις, αύξηση της παραγωγής στις ημιορεινές – ορεινές περιοχές και μείωση της παραγωγής στις πεδινές περιοχές στις κυριότερες μηλοπαραγωγές ζώνες (6).

1.1.2 Ποικιλίες μηλιάς

Στη χώρα μας κατά περιόδους διαδόθηκαν οι ποικιλίες Φιρίκι, Jonathan, Red Delicious με τις παραλλαγές της, Golden Delicious, Granny Smith κ.α. Στον Εθνικό Κατάλογο από το 1991 έως το 1995 έχουν καταχωρηθεί 47 ποικιλίες μηλιάς. Οι κυριότερες καλλιεργούμενες και προτεινόμενες ποικιλίες είναι η Red Delicious, η Golden Delicious, η Mutsu, η Jonathan, Jonagold, Jonagored, η Granny Smith, η Gala και η Fuji, οι οποίες και περιγράφονται στη συνέχεια.

1.1.2.1 Red Delicious

Προέρχεται από την Delicious, η οποία δημιουργήθηκε στις ΗΠΑ (1872). Η Red Delicious έχει πολλές παραλλαγές-κλώνους κανονικούς ή spurg. Όλες σχεδόν οι παραλλαγές της Red Delicious παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες στα χαρακτηριστικά του δέντρου και του καρπού.

➤ Κανονικοί κλώνοι (Standard) είναι οι: Starking Delicious, Imperial Double Red Delicious, Topred Delicious, Richared, Classic Delicious κ.α.

Είναι ποικιλίες μέσης-ζωηρής βλάστησης, πλαγιόκλαδες, μπαίνουν σχετικά αργά στην παραγωγή, το αραίωμα είναι απαραίτητο. Καρποφορούν σε λαμβούρδες και μικτούς βλαστούς, η παραγωγή είναι μέση έως μεγάλη, συχνά παρενιαυτοφορούν, και πριν τη συγκομιδή σημειώνεται καρπότητα. Είναι ευαίσθητες στο φουζικλάδιο. Ο καρπός είναι μέσου-μεγάλου μεγέθους, κωνικός, με πέντε χαρακτηριστικές μαστοειδείς αποφύσεις στην περιοχή του κάλυκα, επίχρωμα κόκκινο σχεδόν σε όλη την επιφάνεια με ραβδωτές αποχρώσεις. Η σάρκα είναι λευκή, γλυκιά, με άρωμα και εξαιρετική γεύση. Οι Standard κλώνοι της Red Delicious ξεχωρίζουν για την

υψηλή ποιότητα, μέγεθος, χρώμα, σχήμα και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του καρπού τους. Εκτιμώνται ιδιαίτερα στη χώρα μας αλλά και σε άλλες χώρες. Συνιστώνται κυρίως για τις ημιορεινές – ορεινές ζώνες, όπως είναι η περιοχή της Ζαγοράς Πηλίου. Ο χρόνος συγκομιδής και η διάρκεια συντήρησης είναι καθοριστικά για να μην υποβαθμιστεί η ποιότητα (πατάπιασμα κ.α.).

➤ Ποικιλίες spur είναι οι : Starkrimson, Redchief, Oregon, Scarlet κ.α.

1.1.2.2 Golden Delicious

Είναι η πιο διαδεδομένη ποικιλία στον κόσμο. Η έρευνα δημιούργησε κλωνικές επιλογές της Golden Delicious, οι οποίες είναι ανθεκτικές στην εσχάρωση του φλοιού και έχουν τα αγρονομικά και ποιοτικά της χαρακτηριστικά, κατάλληλες για όλες τις περιοχές. Αυτές είναι η Golden Delicious B, η Smoothee, οι οποίες καλλιεργούνται και διαδίδονται, ιδιαίτερα η Golden B.

1.1.2.3 Mutsu

Τριπλοειδής ποικιλία που ανήκει στην κατηγορία της Golden Delicious. Δεν συνιστάται η επέκτασή της λόγω υπουργικής απόφασης.

1.1.2.4 Jonathan, Jonagold, Jonagored

Η Jonathan διαδόθηκε στην περιοχή της Φλώρινας. Η τριπλοειδής Jonagold και κυρίως η Jonagored, η οποία υπερέχει της πρώτης, διαδίδεται σε ημιορεινές–ορεινές περιοχές σαν εύγευστο μεγάλο κόκκινο μήλο.

1.1.2.5 Granny Smith

Η διάδοσή της άρχισε στις αρχές της δεκαετίας του '70. Είναι πράσινη υπόξινη ποικιλία με ιδιαίτερα ποιοτικά γνωρίσματα. Η Granny Smith τη δεκαετία του '80 είχε υψηλή ζήτηση, με τιμές διάθεσης υψηλές. Τα τελευταία χρόνια όμως η ζήτηση είναι περιορισμένη. Προτιμάται ιδιαίτερα

στις χώρες της Κ. και Β. Ευρώπης. Από τους εξαγωγικούς φορείς όμως δεν έγιναν προσπάθειες για εξαγωγή. Δεν συνιστάται για ορεινές περιοχές.

1.1.2.6 Royal Gala, Mondial Gala

Προέρχονται από μεταλλαγές της ποικιλίας Gala, η οποία δημιουργήθηκε στη Ν. Ζηλανδία. Η διάδοσή τους άρχισε στη χώρα μας πριν από μερικά χρόνια. Το λαμπερό κόκκινο επίχρωμα καλύπτει το 60–100 % του καρπού, ανάλογα με την περιοχή προέλευσης (πεδινή – ορεινή). Είναι σημαντική πρώιμη ποικιλία.

1.1.2.7 Fuji

Ποικιλία Ιαπωνικής προέλευσης. Συνιστάται για πεδινές–ημιορεινές περιοχές. Πριν όμως αρχίσει η διάδοσή της πρέπει να ερευνηθεί η συμπεριφορά της σε διάφορα μικροκλίματα. Έχει πολλές παραλλαγές–κλώνους με πιο ενδιαφέρουσα τη Naga Fu 6. Ο καρπός είναι μισοκόκκινος, γλυκός και εύχυμος.

1.1.2.8 Φιρίκι

Ελληνική παραδοσιακή ποικιλία του Πηλίου, που μπαίνει αργά στην καρποφορία. Ο καρπός είναι μικρός, κυλινδρικός, αρωματικός, γλυκός, εύγευστος, με κόκκινη απόχρωση στο μέρος που ηλιάζεται.

1.1.3 Οικονομική σημασία της μηλοκαλλιέργειας

Η μηλοκαλλιέργεια είναι μια γεωργική δραστηριότητα με ιδιαίτερο γεωργικό ενδιαφέρον για τη χώρα μας. Στη χώρα μας οι σπουδαιότερες περιοχές παραγωγής μήλων βρίσκονται στους νομούς Ημαθίας, Πέλλας, Κοζάνης, Φλώρινας, Καστοριάς, Αρκαδίας και Μαγνησίας (6). Τα μήλα αφήνουν υψηλή πρόσοδο και αποτελούν σημαντικό τομέα της εθνικής οικονομίας. Επειδή η διεξόδωση στις ξένες αγορές είναι δύσκολη, θα χρειαστεί χρόνος και συντονισμένες προσπάθειες για την προώθηση και οργάνωση της εξαγωγής μήλων. Βασικές προϋποθέσεις για να επιτευχθούν

οι στόχοι της χώρας μας είναι η ανταγωνιστικότητα, η υψηλή ποιότητα, η άψογη συσκευασία και η σταθερότητά τους σε όλη τη διάρκεια της διάθεσης του προϊόντος.

Μηλοπαραγωγικές περιοχές της χώρας μας, όπως η Ζαγορά Πηλίου και η Αρκαδία, έχουν πετύχει αναγνώριση των μήλων τους από την Ε.Ε ως προϊόν ΠΟΠ (Προστατευμένης Ονομασίας Προέλευσης), ενώ άλλες περιοχές έχουν αναγνωρίσει κατ' αρχήν τα μήλα τους ως ΠΟΠ από το υπουργείο Γεωργίας. Όλα αυτά φανερώνουν ότι παράγουμε μήλα υψηλής ποιότητας, τα οποία μπορούν να καταλάβουν μια αξιόλογη θέση στις διεθνείς αγορές. Έχουμε εμπειρίες και δυνατότητες τις οποίες πρέπει να βελτιώσουμε, όπως η συντήρηση σε ψυγεία ελεγχόμενης ατμόσφαιρας, η Ολοκληρωμένη Παραγωγή, και να τις αξιοποιήσουμε ώστε η μηλοκαλλιέργεια να παραμείνει δυναμική, ανταγωνιστική και εξελισσόμενη τόσο για τους παραγωγούς όσο και για την εθνική οικονομία και την ανάπτυξη της χώρας (6), ιδιαίτερα γι' αυτή την καλλιέργεια που απαντάται κύρια σε ημιορεινές και ορεινές ευαίσθητες περιοχές.

1.1.4 Η σημασία της μηλοκαλλιέργειας στο Ανατολικό Πήλιο

Σύμφωνα με τα στοιχεία που ανακοινώθηκαν στο διεθνές συνέδριο "Prognos Fruit '97", που πραγματοποιήθηκε στο Βόλο από 31 Ιουλίου έως 2 Αυγούστου με βασικό διοργανωτή τον Αγροτικό Συνεταιρισμό Ζαγοράς Πηλίου, η συστηματική μηλοκαλλιέργεια στο Ν. Μαγνησίας, με επίκεντρο τις ορεινές περιοχές του Πηλίου, όπως η Ζαγορά, άρχισε στις αρχές του '50. Στην περιοχή υπήρχε παράδοση στην καλλιέργεια από παλιά και η τοπική ποικιλία Φιρίκι ήταν ήδη γνωστή στους καταναλωτές μήλων για τουλάχιστον 200 έτη. Το σύνολο σχεδόν των μηλεώνων είναι παραδοσιακοί, σε επικλινή εδάφη σε σπορόφυτα υποκείμενα και διαμόρφωση σε ελεύθερο κύπελλο, με μεγάλο ύψος που έχει ως συνέπεια το υψηλό κόστος παραγωγής. Τα τελευταία χρόνια γίνεται ανανέωση της καλλιέργειας, όπως φυτεύσεις σε υποκείμενο MM106 και νέες ποικιλίες (Gala, Red Chief κ.α.). Η βασική όμως τάση των παραγωγών και των οργανώσεων τους είναι η διατήρηση της ποικιλίας Starking Delicious, η οποία ανέδειξε την περιοχή. Τα μήλα του

Πηλίου ξεχωρίζουν για την ανώτερη και αναγνωρισμένη ποιότητα (σχήμα, χρώμα, γεύση, άρωμα, τραγανότητα).

Η διάθεση της παραγωγής δεν αντιμετωπίζει ιδιαίτερα προβλήματα. Ο ρόλος του Αγροτικού Συνεταιρισμού Ζαγοράς είναι καθοριστικός για την παραγωγή προϊόντος ποιότητας, την κοινή διαχείριση και την οργάνωση της εμπορίας. Διαθέτει σύγχρονο διαλογητήριο και 54 ψυκτικούς θαλάμους με απλή ψύξη και με ελεγχόμενη ατμόσφαιρα.

Η εμπορία των μήλων γίνεται από το Σεπτέμβριο μέχρι το Μάιο, με μήνες αιχμής τον Ιανουάριο, Φεβρουάριο, Μάρτιο και Απρίλιο. Η διάθεση του προϊόντος γίνεται στην εσωτερική αγορά, αλλά και σε αγορές του εξωτερικού όπως στις χώρες της Ε.Ε., Αραβικές, Ισραήλ, Κύπρος κ.α.. Επομένως, τα κόκκινα μήλα του Πηλίου είναι η καλύτερη διαφήμιση της χώρας μας.

Η συντριπτική πλειοψηφία των νοικοκυριών της περιοχής Ανατολικού Πηλίου απασχολείται αποκλειστικά και στη γεωργία, με κεντρική ή μοναδική δραστηριότητα την καλλιέργεια των μήλων, στην οποία η γυναίκα συμμετέχει συστηματικά και κατά κανόνα σχεδόν σε όλες τις φάσεις. Η συμπλήρωση του οικογενειακού εισοδήματος επιτυγχάνεται συχνά μέσα από τη συμμετοχή της γυναίκας σε δραστηριότητες οι οποίες έπονται της συγκομιδής και καθοδηγούνται από τον Αγροτικό Συνεταιρισμό Ζαγοράς, οπότε τη συναντούμε σαν εργάτρια στο εργοστάσιο τυποποίησης και τα ψυγεία του Συνεταιρισμού. Η μηλοκαλλιέργεια επομένως είναι σημαντική στο Ανατολικό Πήλιο αφού απασχολεί ένα μεγάλο μέρος και του γυναικείου πληθυσμού, αυξάνοντας το οικογενειακό τους εισόδημα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2
ΚΑΛΛΙΕΡΓΗΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΤΗ ΜΗΛΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ

2.1 Γενικά

Πριν την εγκατάσταση ενός οπωρώνα η εδαφοανάλυση είναι απαραίτητη και χρήσιμη, αφού σύμφωνα με τα στοιχεία της θα γίνει η βασική λίπανση και οι λιπάνσεις κατά τα πρώτα χρόνια.

Τέλος φθινοπώρου με αρχές χειμώνα γίνεται η φύτευση των δενδρυλλίων στην οριστική θέση στο βάθος που ήταν στο φυτώριο ενώ οι επικονιαστές (σχεδόν πάντα *G.Delicious*) φυτεύονται διάσπαρτοι .

2.2 Διαμόρφωση κόμης

Το επικρατέστερο σχήμα διαμόρφωσης κόμης στους μηλεώνες του Πηλίου είναι το κύπελλο. Το σχήμα αυτό είναι ξεπερασμένο στη σύγχρονη μηλοκαλλιέργεια. Η “παράδοση” διαμόρφωσης της μηλιάς σε κύπελλο συνεχίζεται σε περιορισμένες εκτάσεις και σε νέες φυτεύσεις στις ημιορεινές – ορεινές περιοχές, όπου οι παραγωγοί έχουν μικρές εκτάσεις και τα εδάφη είναι επικλινή όπως στη Ζαγορά. Ο σχηματισμός του χρειάζεται μεγάλη προσοχή και έμπειρους κλαδευτές.

2.3 Κλάδεμα καρποφορίας

Το κλάδεμα καρποφορίας, που πρέπει να είναι κανονικό-ελαφρύ, γίνεται κάθε χρόνο καθώς επιδιώκουμε τη διατήρηση του σχήματος και μια ισορροπημένη καρποφορία που θα οδηγήσει στην κανονική παραγωγή κάθε χρόνο. Τα καρποφόρα όργανα της μηλιάς είναι η ανθοφόρος αιχμή, η λαμβούρδα, ο ασκός και τα λεπτοκλάδια. Πραγματοποιείται από τον δεύτερο χρόνο μαζί με τη διαμόρφωση της κόμης του δέντρου και πρέπει να είναι κανονικό – ελαφρύ. Κανονικό κλάδεμα γίνεται μετά τον πέμπτο χρόνο. Η μηλιά παρουσιάζει το φαινόμενο της παρενιαυτοφορίας, όπου τη μια χρονιά έχουμε υψηλή παραγωγή φρούτων και την επόμενη ελάχιστη άνθιση και παραγωγή. Με σωστό κλάδεμα καρποφορίας, αραίωμα των καρπών, κανονική λίπανση (περιορισμός αζώτου), και άλλες καλλιεργητικές τεχνικές, αντιμετωπίζεται με επιτυχία το φαινόμενο της παρενιαυτοφορίας.

2.4 Αραιώμα καρπών

Με το αραιώμα των καρπών, που είναι συμπλήρωμα του κλαδέματος, ευνοείται το μέγεθος των καρπών και η κανονική παραγωγή κάθε χρόνο. Η φυσιολογική καρπόπτωση δεν αρκεί για να φθάσουν οι καρποί σε μέγεθος καλής εμπορικής αξίας. Στο Πήλιο το αραιώμα γίνεται με το χέρι στην κατάλληλη εποχή, η οποία είναι μέσα Μαΐου – μέσα Ιουνίου ή και πιο αργά, όπως τον Ιούλιο. Το πρώιμο αραιώμα ευνοεί το μέγεθος και διευκολύνει τη διαφοροποίηση ανθοφόρων οφθαλμών για τον επόμενο χρόνο. Το αραιώμα αποτελεί σημαντική δαπάνη στο κόστος παραγωγής, αλλά είναι καθοριστικής σημασίας για την ποιότητα (μέγεθος, χρώμα, γεύση) των καρπών (7). Το χημικό αραιώμα είναι αρκετά αποτελεσματικό ελαπώνοντας σημαντικά το κόστος παραγωγής. Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι η αυξίνη (NAA ναφθαλοδιικό οξύ) και το εντομοκτόνο carbaryl (εμπορικό όνομα Sevin). Τα προϊόντα αυτά εφαρμόζονται σύμφωνα με τις οδηγίες των παρασκευαστών σε άλλες χώρες και, ενώ επιτρέπεται η χρήση τους στη χώρα μας, δεν χρησιμοποιούνται από τους μηλοκαλλιεργητές.

2.5 Παραγωγικότητα σπρωρώνων μηλιάς

Στην ορεινή περιοχή του Πήλιου, στη Ζαγορά, δεν γίνονται πολύ πυκνές φυτεύσεις που αποδίδουν πιο γρήγορα και έχουν μεγαλύτερες στρεμματικές αποδόσεις, γιατί το κόστος εγκατάστασης είναι υψηλό και οι ιδιαιτερότητες της μηλοκαλλιέργειας (περιοχές ημιορεινές – ορεινές) είναι περιοριστικοί παράγοντες για την υπερεντατική καλλιέργεια της μηλιάς. Χρησιμοποιώντας σπορόφυτο ως υποκείμενο τα δέντρα αργούν να μπουόν στην καρποφορία και επιπλέον με τέτοιο υποκείμενο αναπτύσσεται σε πολύ μεγάλο μέγεθος με αποτέλεσμα να δυσχεραίνονται οι καλλιεργητικές φροντίδες, να μειώνεται η παραγωγή και το κόστος παραγωγής να είναι υψηλό.

2.6 Άρδευση σπρωρώνων μηλιάς

Η χρησιμοποιούμενη μέθοδος άρδευσης στα επικλινή εδάφη του Πηλίου είναι η άρδευση με αυλάκια, στην οποία ανοίγονται αυλάκια εκατέρωθεν κάθε σειράς δέντρων. Με τη μέθοδο αυτή δεν βρέχεται ο λαιμός και το έδαφος κοντά σε αυτόν και επομένως δεν αναπτύσσονται παθογόνα εδάφους.

2.7 Λίπανση

Η λίπανση των δέντρων όσο και αν σε πολλές περιπτώσεις έχει καταντήσει μια απλή εργασία ρουτίνας, είναι από τις πιο δύσκολες και πολύπλοκες καλλιεργητικές εργασίες (12). Στους οπωρώνες μηλιάς κάθε χρόνο πρέπει να εφαρμόζονται λιπάσματα που περιέχουν άζωτο (N). Λιπάσματα που περιέχουν κάλιο (K) πρέπει να εφαρμόζονται κάθε χρόνο ή κάθε δυο χρόνια, ενώ δεν απαιτείται τακτική εφαρμογή φωσφορικών λιπασμάτων. Τα υπόλοιπα στοιχεία ή ιχνοστοιχεία εφαρμόζονται όταν παρουσιαστεί κάποια έλλειψη ή τροφοπενία.

Η ανάλυση φύλλων δίνει πολύ καλή εικόνα της θρεπτικής κατάστασης των δέντρων, η οποία γίνεται όταν τα φύλλα αποκτήσουν το τελικό τους μέγεθος και η βλάστηση έχει σταματήσει (από μέσα Ιουλίου έως μέσα Αυγούστου). Με βάση την ανάλυση φύλλων δίνονται οδηγίες λίπανσης των οπωρώνων. Δυστυχώς συνήθως εφαρμόζονται σύνθετα λιπάσματα, που περιέχουν και τα 3 ανωτέρω στοιχεία τουλάχιστον και σε ποσότητες πολύ υψηλότερες των απαιτήσεων της καλλιέργειας και η φυλλοδιαγνωστική ανάλυση σπάνια μόνο εκτελείται για τους μικρού μεγέθους γενικά μηλεώνες.

2.7.1 Άζωτο (N)

Το άζωτο (N) είναι το κυρίαρχο στοιχείο στη λίπανση για τον έλεγχο της βλάστησης και της καρποφορίας των δέντρων και χρειάζεται μεγάλη προσοχή κατά τη χρήση του.

Η κατάχρηση αζώτου είναι πηγή πολλών κακών προβλημάτων. Η υπερβολική χρήση του αζώτου (N) κάνει τα δέντρα ευαίσθητα σε μυκητολογικές προσβολές και στις χαμηλές θερμοκρασίες και είναι μια από τις κύριες αιτίες των μεγάλων καρποπτώσεων που εκδηλώνονται πριν από

τη συγκομιδή, ιδίως στις κόκκινες ποικιλίες της ομάδας Delicious. Εκείνο που χαρακτηρίζει ιδιαίτερα την υπερβολική αζωτούχο λίπανση είναι ότι προκαλεί υποβάθμιση της ποιότητας και συντηρησιμότητας των καρπών. Ελαττώνεται το κόκκινο χρώμα των καρπών και έτσι οι καρποί γίνονται λιγότερο ελκυστικοί.

2.7.2 Φώσφορος (P)

Ως προς τη φωσφορική λίπανση πολλοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι τα δέντρα σε σπάνιες περιπτώσεις έχουν ανάγκη από αυτήν. Θεωρείται όμως αναγκαία στα μικρής ηλικίας δέντρα γιατί είναι ο κύριος συντελεστής ανάπτυξης του ριζικού συστήματος. Ωστόσο, η θετική του δράση εντοπίζεται κυρίως στους καρπούς και στα σπέρματα. Φτωχοί σε φώσφορο καρποί είναι επιρρεπείς στο μαλάκωμα και στο εσωτερικό καφέτιασμα.

2.7.3 Κάλιο (K)

Το Κάλιο θεωρείται το στοιχείο το οποίο με την παρουσία του συμβάλλει κατεξοχήν στην ποιοτική βελτίωση των καρπών των δέντρων. Οι ευεργετικές επιδράσεις του καλίου λαμβάνουν χώρα όταν οι σχέσεις με τα στοιχεία άζωτο, ασβέστιο και μαγνήσιο είναι μέσα σε ορισμένα όρια. Έτσι η σχέση N/K πρέπει να είναι πολύ κοντά στο 1,25, ενώ η αντίστοιχη K+Mg/Ca στους καρπούς πρέπει να βρίσκεται γύρω στο 20 και ποτέ μεγαλύτερη του 25. Η τελευταία σχέση είναι καθοριστική για την εκδήλωση στα μήλα της πικρής στιγμάτωσης (Bitter pit), η οποία είναι δείκτης της χαμηλής ποιότητας των καρπών.

Κατά τον χρόνο χορήγησης καλίου σε μεγάλες ποσότητες είναι δυνατόν να προκληθεί έλλειψη ασβεστίου στους καρπούς και εκδήλωση της πικρής στιγμάτωσης (Bitter pit). Ειδικά από τη χρήση μεγάλων ποσοτήτων νιτρικού καλίου σε δέντρα μηλιάς παρατηρήθηκαν και φαινόμενα ανταγωνισμού με το μαγνήσιο, γι' αυτό και η ποσότητα νιτρικού καλίου κατά δέντρο (μεγάλης ηλικίας και όγκου) δεν πρέπει να ξεπερνάει τη 1 μονάδα (12).

2.8 Συμπέρασμα

Από τα παραπάνω διαπιστώνουμε ότι οι καλλιεργητικές εργασίες είναι πολλές και τυχόν λάθη από το χειρισμό τους μπορούν εύκολα να καταλήξουν σε μείωση της παραγωγικότητας και ποιότητας των μήλων αλλά έμμεσα και σε προσβολές από πολλούς εχθρούς και ασθένειες. Είναι γνωστά σε όλους τα προβλήματα του φουζικλαδίου, του ωιδίου, της φυτόφθορας καθώς και προσβολές από έντομα και ακάρεα που προκαλούν ποσοτική μείωση αλλά και σημαντικότερη ποιοτική υποβάθμιση των μήλων. Ακόμα τα ζιζάνια ανταγωνίζονται τις μηλιές για νερό και θρεπτικά συστατικά, δυσκολεύουν τις διάφορες καλλιεργητικές εργασίες (όπως άρδευση, συγκομιδή, κλάδεμα) και φιλοξενούν ως ενδιάμεσος ή εναλλακτικός ξενιστής έντομα και ακάρεα που προσβάλλουν τα δέντρα. Επομένως ο επιτυχής έλεγχος αυτών των εχθρών, ασθενειών και ζιζανίων, με την έννοια του περιορισμού και όχι του ολοκληρωτικού ελέγχου αυτών σε επίπεδα μη ανταγωνιστικά, από τη μια πλευρά αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για επιτυχημένη καλλιέργεια και ικανοποιητική παραγωγή, ενώ από την άλλη πλευρά ανεβάζει το κόστος παραγωγής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3
ΟΙ ΚΥΡΙΟΤΕΡΟΙ ΕΝΤΟΜΟΛΟΓΙΚΟΙ ΕΧΘΡΟΙ ΤΗΣ ΜΗΛΙΑΣ

3. Γενικά

Η μηλιά έχει αποκτήσει πολλούς εχθρούς, που προκαλούν μεγάλες ζημιές τόσο στον καρπό όσο και στα άλλα μέρη του δέντρου. Παρακάτω περιγράφονται οι σημαντικότεροι εντομολογικοί εχθροί που προσβάλλουν τη μηλιά.

3.1 Αφίδες

Από τις αφίδες οι σπουδαιότερες είναι οι εξής :

- η *Aphis pomi* (πράσινη αφίδα) (Homoptera, Aphididae). Προκαλεί συστροφή των φύλλων κύρια σε κορυφή ετήσιων βλαστών και επομένως προκαλεί ελάχιστη ζημιά στους καρπούς.
- η *Dysaphis plantaginea* (ρόδινη αφίδα) (Homoptera, Aphididae). Προκαλεί συστροφή και παραμόρφωση των φύλλων. Επίσης παραμορφώνουν τους καρπούς σε βαθμό που εμποδίζει την ανάπτυξή τους ή τους κάνει ακατάλληλους για κατανάλωση.
- η *Eriosoma lanigerum* (ματόψειρα ή αιματόψειρα ή βαμβακάδα της μηλιάς) (Homoptera, Eriosomatidae). Νύσσει το φλοιό και μυζά το χυμό. Το νύγμα του προκαλεί υπερπλασίες των ιστών της μηλιάς που καταλήγουν σε εξογκώματα και ρωγμές των βλαστών.

3.2 Κοκκοειδή

Από αυτά το σπουδαιότερο είναι το *Quadraspidiotus perniciosus* (ψώρα του San Jose), (Homoptera, Diaspididae). Προσβάλλει κυρίως τα κλαδιά και τους καρπούς και πολύ σπάνια τα φύλλα.

3.3 Φυλλορύκτες

Οι σημαντικότεροι από τους φυλλορύκτες είναι οι παρακάτω:

- *Phyllonorycter (Lithocolletis) blancardella* (Lepidoptera, Gracillariidae), που προκαλεί στοές ωοειδείς στην κάτω επιφάνεια με ομοιόμορφο χρώμα που

τελικά γίνεται καστανωπό και στην άνω επιφάνεια έχει όψη ψηφιδωτού με υπόλευκες ή ανοιχτοπράσινες ψηφίδες σε πράσινο φόντο.

- *Phyllonorycter (Lithocolletis) corylifoliella* (Lepidoptera, Gracillariidae), που προκαλεί στοές με ακανόνιστο και ασύμμετρο σχήμα ή είναι ατρακτοειδές και φαίνονται μόνο στην πάνω επιφάνεια του φύλλου.
- *Leucoptera malifoliella (scitella)* (Lepidoptera, Lyonetiidae), που οι στοές που προκαλεί είναι χαρακτηριστικές οφιοειδείς συνήθως καστανές.
- *Lyonetia clerkella* (Lepidoptera, Lyonetiidae), της οποίας οι στοές είναι στρογγυλές και έχουν καφέ χρώμα στην πάνω επιφάνεια.

3.4 Ξυλοφάγα και Φλοιοφάγα

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα εξής έντομα:

- το *Synanthedon myopiformis* (Lepidoptera, Sesiidae), (Σέζια της μηλιάς). Η νεαρή προνύμφη εισδύει στον φλοιό και ορύσσει οφιοειδή στοά στον φλοιό και στο κάμβιο χωρίς να θίγει το ξύλο κατά ορισμένους συγγραφείς ή προχωρώντας και στο σομφό ξύλο κατ' άλλους
- Η *Zeuzera pyrina* (Lepidoptera, Cossidae) (Ζεύζερα). Η προνύμφη ανοίγει στοά ελικοειδή στον προσβεβλημένο κλάδο ή κορμό που φτάνει βαθειά μέσα στο ξύλο μέχρι τον κεντρικό άξονα (εντεριώνη), προχωρώντας από κάτω προς τα πάνω.
- *Cossus cossus* (Lepidoptera, Cossidae) (Κόσσοσ). Η στοά που ανοίγει η προνύμφη προχωράει από κάτω προς τα πάνω, αλλά είναι συνήθως ελλειπτικής διατομής .

3.5 Ρυγχίτες και Ανθονόμοι

- *Rynchites bacchus* (Coleoptera, Attelabidae). Η προνύμφη ορύσσει στοά μέσα στη σάρκα του καρπού από την οποία τρέφεται.
- *Anthonomus pomorum* (Coleoptera, Curculionidae). Το ενήλικο θηλυκό ανοίγει με το ρύγχος του σπή στο κλειστό άνθος και αποθέτει ένα αυγό στο εσωτερικό του. Η προνύμφη τρώει τους στήμονες και τον ύπερο.

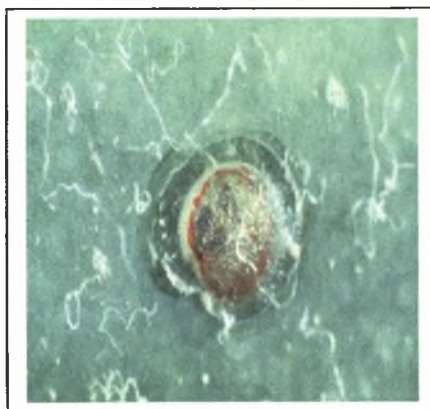
3.6 Καρπόκαψα

Η καρπόκαψα, *Cydia pomonella* (*Carposapsa pomonella*) (Lepidoptera, Tortricidae), είναι ο σημαντικότερος εχθρός της μηλιάς.

Ο αριθμός των γενεών της καρπόκαψας στην Ελλάδα είναι συνήθως 2-3 το έτος. Διαχειμάζει ως ανεπτυγμένη προνύμφη σε βομβύκιο κάτω από ξερούς φλοιούς και ρωγμές του κορμού και των κλάδων ή και στο έδαφος. Η νύμφωση γίνεται την άνοιξη και τα ενήλικα εμφανίζονται τον Απρίλιο – Μάιο. Στη Βόρεια Ελλάδα εμφανίζονται κυρίως τον Μάιο και το μέγιστο του ενήλικου πληθυσμού παρατηρείται 1-2 εβδομάδες μετά την πτώση των πετάλων της μηλιάς ποικιλίας Red Delicious. Το θηλυκό τοποθετεί τα αυγά του στα φύλλα, τους μικρούς βλαστούς ή τους μικρούς καρπούς (14).

3.6.1 Τα αυγά

Τα αυγά είναι πολύ μικρά, επίπεδα, σχεδόν ημιδιαφανή και ελλειπτικά, με διάμετρο 1-1.2 mm (Εικόνα 1). Τοποθετούνται μονά, γενικά στην πάνω επιφάνεια των φύλλων. Αρχικά όταν τοποθετούνται είναι ημιδιαφανή. Αργότερα αυτά αποκτούν ένα κοκκινωπό εμβρυϊκό δακτυλίδι, το οποίο καλείται “στάδιο κόκκινου δακτυλιδιού” (red ring stage).



Εικόνα 1. Αυγό Καρπόκαψας.

Πριν την επώαση η μαύρη κεφαλή της κάψας της αναπτυσσόμενης προνύμφης μπορεί να φανεί. Αυτό το στάδιο καλείται “στάδιο της μαύρης κεφαλής” (black head stage). Η επώαση των αυγών γίνεται σε 6-20 μέρες εξαρτώμενη από τις επικρατούσες θερμοκρασίες. Η επώαση της πρώτης γενιάς ξεκινά όταν πέφτουν τα πέταλα και συνεχίζεται για 2-3 εβδομάδες (42).

3.6.2 Η προνύμφη

Η νεαρή προνύμφη στο στάδιο της εκκόλαψης είναι πολύ μικρή μήκους σχεδόν 2mm και διαμέτρου 0,5mm. Σ' αυτό το στάδιο η κεφαλή είναι σχεδόν διπλάσια από το σώμα. Όταν η προνύμφη είναι νεαρή και δημιουργεί μια μεγάλη, κυκλική τρύπα στο μήλο, έχει θαμπό κίτρινο χρώμα.

Η προνύμφη όταν μεγαλώσει γίνεται άσπρη με ροζ απόχρωση (Εικόνα 2). Η κεφαλή είναι καστανή και έχει διαστάσεις κοντά στα 13mm.

Η νεαρή προνύμφη αφού βαδίζει και φτάσει σε ένα νεαρό καρπό, μπαίνει μέσα στον καρπό συνήθως από τον κάλυκα (Εικόνα 3) (42). Μπορεί όμως να μπει και από άλλα σημεία, ιδίως δε όπου ο καρπός ακουμπά σε γειτονικό καρπό, φύλλο ή βλαστό. Η προνύμφη κατευθύνεται προς το κέντρο του καρπού όπου βρίσκονται οι σπόροι και τρώει τους τρυφερούς τότε σπόρους και τη σάρκα του καρπού (Εικόνα 4) (40).

Έχει τη συνήθεια να απομακρύνει τα κοκκώδη αποχωρήματά της από τη στοά της. Για να το επιτύχει, ή διευρύνει την οπή και τη στοά εισόδου της, ή ανοίγει άλλη στοά, συνήθως στα πλάγια του καρπού. Η οπή αυτή με τα σκοτεινά αποχωρήματα, που συνήθως συγκρατούνται γύρω της, είναι εμφανής και προδίδει την παρουσία της προνύμφης στον καρπό.

Συνήθως ένας μικρός καρπός δεν αρκεί για τη διατροφή της προνύμφης και αναφέρεται ότι η προνύμφη της 1^{ης} γενιάς προσβάλλει και δεύτερο καρπό πριν συμπληρώσει την ανάπτυξή της.

Η πλήρως ανεπτυγμένη προνύμφη βγαίνει από τον καρπό και νυμφώνεται, πάντα μέσα σε υπόλευκο βομβύκιο, κάτω από ξερούς



Εικόνα 2. Προνύμφη καρπόκαψας



Εικόνα 3. Προσβεβλημένο μήλο



Εικόνα 4. Προνύμφη που προσβάλλει κουκούτσια

φλοιούς ή σε ρωγμές του φλοιού του κορμού του δέντρου ή στην ανάγκη και στο έδαφος.

Τα ενήλικα της γενιάς αυτής (πρώτης), βγαίνουν συνήθως τον Ιούλιο και τα θηλυκά ωοτοκούν κυρίως πάνω στους καρπούς και σύμφωνα με ορισμένους συγγραφείς και σε βλαστούς και φύλλα.

Η νεαρή προνύμφη της δεύτερης γενιάς μπαίνει στον καρπό συνήθως από το σημείο επαφής του με άλλον καρπό, βλαστό ή φύλλο. Συμπληρώνει την ανάπτυξή της στον ίδιο καρπό και υφαίνει το βομβύκιο διαχείμανσης σε προφυλαγμένες θέσεις του δέντρου ή και στο έδαφος. Σε περιοχές σχετικά ζεστές και όπου η παρουσία καρπών στα δέντρα το επιτρέπει, θεωρείται ότι υπάρχει και τρίτη γενιά.

3.6.3 Η νύμφη

Το μήκος της καστανής νύμφης ποικίλει από 10-12 mm και πλάτος 3mm. Τα θηλυκά είναι συνήθως μεγαλύτερα και φαρδύτερα από τα αρσενικά. Αμέσως μετά τη μεταμόρφωση της προνύμφης σε νύμφη, το χρώμα της νύμφης παραμένει το ίδιο με της προνύμφης. Αργότερα αλλάζει και σταδιακά γίνεται καστανό. Η νύμφη που θα αναπτυχθεί σε αρσενικό μπορεί να αναγνωριστεί από την παρουσία δυο ευδιάκριτων μικρών κύκλων (τα μελλοντικά γόνατα), στην επιφάνεια του 6^{ου} κοιλιακού τμήματος.

3.6.4 Το ενήλικο

Το ενήλικο έχει μήκος περίπου 10-12 mm με κλειστά πτερύγια και 15-20 mm με ανοικτά. Το έντομο έχει ένα ιριδίζον γκρι χρώμα με καστανές κηλίδες, που περιέχουν χάλκινες προς το χρυσό χαρακτηριστικές περιοχές. Οι κηλίδες είναι τοποθετημένες στα άκρα της κάθε πτέρυγας (Εικόνα 5). Τα οπίσθια πτερύγια, που δεν είναι εμφανή όταν το έντομο είναι σε ανάπαυση, είναι ανοιχτόχρωμα χαλκο-κάστανου χρώματος. Κατά τη διάρκεια της ημέρας, τα ενήλικο παραμένει σε ανάπαυση, καλά καμουφλαρισμένο, στο φλοιό των δέντρων.

Εάν η θερμοκρασία στο ημίφως είναι μεταξύ 10-15.5°C η καρπόκαψα γίνεται δραστήρια, ζευγαρώνει και τα θηλυκά αποθέτουν τα αυγά τους.

Κάτω από παρόμοιες συνθήκες, την αυγή, η καρπόκαφα είναι το ίδιο δραστήρια. Το θηλυκό μπορεί να εναποθέσει μέχρι και 100 αυγά (40).

Σε όλες τις εποχές, οι κλιματικοί παράγοντες επηρεάζουν τη



Εικόνα 5. Ενήλικο καρπόκαψα

δραστηριότητα της καρπόκαψας.

Η θερμοκρασία είναι ο σημαντικότερος παράγοντας, αλλά η υγρασία, η βροχόπτωση και ο άνεμος είναι επίσης σημαντικοί. Εάν επικρατούν υψηλές για την εποχή θερμοκρασίες, το ενήλικο εμφανίζεται νωρίτερα την άνοιξη και αποθέτει περισσότερα αυγά. Αυτά θα επωάσουν νωρίτερα και σε μεγαλύτερο αριθμό και περισσότερες από τις νύμφες θα πετύχουν να βρουν και να εισέλθουν στο μήλο. Κάτω από αυτές τις συνθήκες τρέφονται περισσότερο λαίμαργα από ότι θα τρεφόντουσαν με κρύο καιρό, και μεγαλώνουν νωρίτερα. Η βροχόπτωση και η υγρασία χρειάζονται για να γίνει γρηγορότερη η ανάπτυξη της νύμφης και η εμφάνιση των ενηλίκων. Η χαμηλή υγρασία από την άλλη μεριά, φαίνεται να βοηθά τη νύμφη να εισέλθει στο μήλο. Δυνατοί άνεμοι θα προκαλέσουν στο ενήλικο να καταφύγει σε προστατευμένες περιοχές, ενώ ελαφριά αύρα θα βοηθήσει στην πτήση του και στην εξάπλωσή του.

3.7 Συμπεράσματα

Η καρπόκαφα γενικά είναι ο σοβαρότερος διεθνώς εχθρός της μηλιάς και είναι πολύ σημαντικές οι ζημιές που προκαλεί η προνύμφη, η οποία κατευθύνεται προς το κέντρο του καρπού και τρώει τους τρυφερούς σπόρους και τη σάρκα του καρπού. Οι προσβολές που προκαλεί στο μήλο είναι δυο ειδών : βαθιές εισόδους και σημάδια. Η προνύμφη της δεύτερης γενιάς προκαλεί την περισσότερη ζημιά. Οι προσβεβλημένοι καρποί ή πέφτουν πρόωρα ή είναι ακατάλληλοι για την αγορά. Ο παραγωγός πρέπει κάθε χρόνο να προγραμματίζει την καταπολέμηση του εντόμου αυτού. Ένας τρόπος καταπολέμησης της καρπόκαψας είναι η χρησιμοποίηση χημικών εντομοκτόνων μέσα σε πλαίσια ολοκληρωμένης καταπολέμησης. Ο κίνδυνος

για την παραγωγή εξαρτάται από την πυκνότητα του πληθυσμού της καρπόκαψας, τη δραστηριότητα και την εξέλιξη του πληθυσμού (που εξαρτώνται κυρίως από κλιματικούς παράγοντες) και από την αφθονία των καρπών στα δέντρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4
ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΡΠΟΚΑΨΑΣ

Η προστασία της μηλιάς από την καρπόκαψα για να είναι αποτελεσματική, οικονομική και ασφαλής, πρέπει να γίνεται με τις κατάλληλες τεχνικές, χρησιμοποιώντας μεθόδους και μέσα που εφαρμόζονται σωστά και μετά από γνώση και συνεκτίμηση παραγόντων που την επηρεάζουν. Στις στρατηγικές καταπολέμησης περιλαμβάνονται η ημερολογιακή, η κατευθυνόμενη ή διευθυνόμενη και η ολοκληρωμένη.

4.1 Ημερολογιακός τρόπος καταπολέμησης

Με τον τρόπο αυτό καθορίζεται ημερολογιακά ο κατάλληλος χρόνος για επέμβαση ενάντια της καρπόκαψας. Η καταπολέμηση γίνεται σε προκαθορισμένες ημερομηνίες, στις οποίες η πρώτη βασίζεται συνήθως σε ορισμένο στάδιο ανάπτυξης του φυτού. Ψεκάζοντας ημερολογιακά, στην τελευταία εφαρμογή το εντομοκτόνο πρέπει να είναι μικρής υπολειμματικής διάρκειας ώστε να μην αφήσει ανεπιθύμητα υπολείμματα στους καρπούς κατά την συγκομιδή.

Αυτές οι επεμβάσεις έχουν το μειονέκτημα ότι γίνονται άσχετα με την ύπαρξη επικίνδυνου πληθυσμού του εντόμου και είναι περισσότερες από όσες γίνονται στα πλαίσια μιας διευθυνόμενης καταπολέμησης με βάση τις συστάσεις των υπηρεσιών γεωργικών προειδοποιήσεων, με αποτέλεσμα την αλόγιστη χρήση εντομοκτόνων.

Εξαιτίας της αλόγιστης χρήσης των εντομοκτόνων, δημιουργήθηκαν σοβαρά προβλήματα, τόσο για το περιβάλλον και τον άνθρωπο, όσο και στην αποτελεσματικότητα τους για την αντιμετώπιση της καρπόκαψας. Το τελευταίο μπορεί να συμβεί εξαιτίας της γρήγορης ανάπτυξης ανθεκτικών ατόμων της καρπόκαψας στο εντομοκτόνο, που θα επιβιώνουν στις χρησιμοποιούμενες συγκεντρώσεις εφαρμογής του. Επίσης είναι πιθανό εξαιτίας της θανάτωσης των φυσικών εχθρών των εντόμων και των ακαρέων που είναι δευτερεύουσας σημασίας εχθροί της μηλιάς, να παρουσιαστούν πληθυσμιακές εξάρσεις στα έντομα αυτά και σημαντικές βλάβες στα φυτά.

Τα προβλήματα αυτά κατέστησαν επιτακτική την ανάγκη αναθεώρησης της ακολουθούμενης ημερολογιακής τακτικής αντιμετώπισης και την σταδιακή ανάπτυξη και εφαρμογή της Ολοκληρωμένης καταπολέμησης.

4.2 Κατευθυνόμενη ή διευθυνόμενη καταπολέμηση

Συνίσταται στην έγκαιρη καταπολέμηση ορισμένων εχθρών μόνο εφόσον αυτοί υπάρχουν στον μηλεώνα και εφόσον υπάρχει κίνδυνος από αυτούς στην παραγωγή. Εφαρμόζεται κυρίως με βάση τις οδηγίες που παρέχουν οι Υπηρεσίες Γεωργικών Προειδοποιήσεων. Η καταπολέμηση, δηλαδή ο κατάλληλος χρόνος για επέμβαση εναντίον της καρπόκαψας, εφαρμόζεται ύστερα από παρακολούθηση του πληθυσμού με διάφορους τρόπους όπως με φερομονικές παγίδες, με τη μέθοδο αθροίσματος θερμοκρασιών και με λουρίδες νύμφωσης, συνεκτιμώντας τα κλιματολογικά στοιχεία. Τα εντομοκτόνα που χρησιμοποιούνται πρέπει να έχουν όσο το δυνατό εκλεκτική δράση, ώστε να έχουν τις ελάχιστες βλαβερές επιδράσεις στους ωφέλιμους οργανισμούς και στο περιβάλλον και συγχρόνως να αντιμετωπίζουν αποτελεσματικά την καρπόκαψα.

4.2.1 Φερομονικές παγίδες

Η παρακολούθηση του ενήλικου πληθυσμού και ωτοκίων και η αποφυγή άκαιρων και περιττών ψεκασμών πραγματοποιείται με φερομονικές παγίδες που τοποθετούνται στον οπωρώνα (Εικόνα 6), για παρακολούθηση της πορείας του ενήλικου πληθυσμού. Η καταπολέμηση γίνεται μόλις η τιμή του πληθυσμού φτάσει στην πυκνότητα επέμβασης.



Εικόνα 5. Φερομονική παγίδα

Η αποδοτικότητα των φερομονικών παγίδων επηρεάζεται από τον τύπο της παγίδας, τη θέση της στον οπωρώνα, τον τύπο του εξατμιστήρα, την πυκνότητα του πληθυσμού του εντόμου, την πυκνότητα του φυλλώματος, τη θερμοκρασία, τον άνεμο. Οι πιο αποτελεσματικές είναι από χαρτόνι με μια κολλητική ουσία στην εσωτερική τους επιφάνεια. Στο εσωτερικό της παγίδας βρίσκεται ο εξατμιστήρας που εκλύει τη φερομόνη. Για ικανοποιητικές συλλήψεις ενήλικων της καρπόκαψας συνιστάται ανανέωση των εξατμιστήρων

κάθε 4 εβδομάδες, γιατί τόση θεωρείται η μέγιστη περίοδος ικανοποιητικής ελκυστικότητας του εξαμιστήρα που διατίθεται από την παραγωγό εταιρία.

Η συχνότητα ελέγχου για την καρπόκαψα στην αρχή της περιόδου πριν αρχίσουν οι συλλήψεις, πρέπει να γίνεται κάθε εβδομάδα. Όταν αρχίσουν οι συλλήψεις ο έλεγχος πρέπει να γίνεται συχνότερα, κάθε 2 ή 3 φορές την εβδομάδα και αν οι συλλήψεις είναι πολλές (περίοδος αιχμής του ενήλικου πληθυσμού) κάθε 2 μέρες. Μετά την πάροδο της αιχμής, η συχνότητα των ελέγχων μπορεί να ελαττωθεί κατά την κρίση του ειδικού (15). Στη Ζαγορά Πηλίου τοποθετήθηκαν φερομονικές παγίδες, όπως περιγράφηκαν παραπάνω, για τον έλεγχο της καρπόκαψας.

Τα πλεονεκτήματα της καταπολέμησης με βάση τις φερομονικές παγίδες είναι πολλά. Αποφεύγονται οι μη αναγκαίες επεμβάσεις, περιορίζεται η δαπάνη για αγορά εντομοκτόνων και η ρύπανση του περιβάλλοντος, περιορίζεται ή καθυστερεί η δημιουργία φυλών του βλαβερού εντόμου ανθεκτικών στα εντομοκτόνα και περιορίζεται η ζημιά στα ωφέλιμα έντομα. Μειονεκτήματα είναι η μεγαλύτερη φροντίδα του αγρότη για παρακολούθηση της πορείας του πληθυσμού του εντόμου.

4.2.2 Μέθοδος “αθροίσματος θερμοκρασιών”

Άλλος τρόπος για τον προσδιορισμό του χρόνου εξόδου των ενήλικων της γενιάς που διαχείμασε και του χρόνου εκκόλαψης των προνυμφών της πρώτης γενιάς είναι με τη μέθοδο του “αθροίσματος των θερμοκρασιών”. Η μέθοδος του αθροίσματος των θερμοκρασιών προβλέπει την επί τοις εκατό εμφάνιση των ενηλίκων και των αυγών που επωάζουν για κάθε μια από τις 3 γενιές της καρπόκαψας που εμφανίζονται κάθε χρονιά.

Σύμφωνα με κάποιους ερευνητές εάν ο συνολικός αριθμός του εντόμου σε έναν μηλεώνα είναι 14 ή περισσότερος ανά παγίδα ανά εβδομάδα, τότε χρειάζεται ψεκασμός. Οι παγίδες με τους εξαμιστήρες πρέπει να αντικαθίστανται γύρω στα μέσα Ιουλίου. Επίσης πρέπει να γίνεται έλεγχος για τη ζημιά της πρώτης γενιάς στα μέσα Ιουλίου, ψάχνοντας για μήλα με περιπτώματα έξω από τις οπές του εντόμου. Αυτό θα βοηθήσει να καθορίσει την πιθανότητα εμφάνισης της δεύτερης γενιάς.

εντόμου. Τότε συνιστάται ψεκασμός λίγες μέρες μετά το μέγιστο των εξόδων ενηλίκων από τις εγκλωβισμένες λουρίδες (14).

Η καταπολέμηση της καρπόκαψας απαιτεί προσεχτικό έλεγχο και εκλογή κατάλληλου χρόνου εφαρμογής του εντομοκτόνου και πρέπει να πραγματοποιείται την ίδια στιγμή με την επώαση των αυγών για την εμφάνιση προνύμφης. Εάν τα εντομοκτόνα εφαρμόζονται αργά, η προνύμφη θα εισέλθει στο μήλο, όπου τα εντομοκτόνα δεν μπορούν να την επηρεάσουν.

4.3 Ολοκληρωμένη Καταπολέμηση

Σχετικά με την έννοια της Ολοκληρωμένης Καταπολέμησης (Ο.Κ.) έχουν κατά καιρούς δοθεί διάφοροι ορισμοί. Σύμφωνα με τους Smith & Reynolds η Ολοκληρωμένη καταπολέμηση είναι ένα σύστημα οικολογικά προσανατολισμένης διαχείρισης ή χειρισμού των πληθυσμών βλαβερών για μια καλλιέργεια οργανισμών (εντόμων, ακάρεων, μυκήτων, ιών, ζιζανίων) που χρησιμοποιεί όλες τις κατάλληλες τεχνικές με έναν συνδυασμένο τρόπο, τέτοιο που να περιορίζει τον πληθυσμό τους και να τον συγκρατεί σε επίπεδα κατώτερα από εκείνα που θα μπορούσαν να προκαλέσουν οικονομική ζημία.

Η στρατηγική της Ο.Κ. είναι ένα δυναμικό σύστημα ιδεών, τεχνικών και μεθόδων φυτοπροστασίας, που για να εφαρμοστεί στην πράξη πρέπει να πληρούνται ορισμένες προϋποθέσεις όπως :

- Η γνώση της βιοοικολογίας των κύριων και δευτερευόντων εχθρών της καλλιέργειας καθώς και των φυσικών τους εχθρών.
- Η ύπαρξη εναλλακτικών μεθόδων προς τη χημική καταπολέμηση.
- Η ύπαρξη μεθόδου για την παρακολούθηση τόσο της εμφάνισης και της πορείας του πληθυσμού των εχθρών όσο και της εμφάνισης και πορείας των πληθυσμών των ωφέλιμων εντόμων.
- Ο καθορισμός του “Οικονομικού επιπέδου ζημίας”, του “Ορίου ανεκτής πυκνότητας” και της “Πυκνότητας επέμβασης”.
- Το οικονομικό επίπεδο ζημίας είναι απαραίτητο στοιχείο για να καθοριστεί αν ένα έντομο είναι εχθρός ή όχι. Ένας από τους πολλούς ορισμούς για το επίπεδο οικονομικής ζημίας είναι : ο χαμηλότερος πληθυσμός εχθρού που θα προκαλέσει οικονομική ζημία ή η κρίσιμη πυκνότητα εντόμου που η ζημία που προκαλεί έχει αξία το πολύ ίση με

το κόστος των μέτρων αντιμετώπισής του (17). Η ζημιά που προκαλείται από ένα έντομο σ' ένα φυτό εξαρτάται από τον πληθυσμό του εντόμου και την ικανότητα του φυτού να αντέχει τη ζημιά.

- Το Όριο ανεκτής Πυκνότητας (ΟΑΠ) είναι ένα από τα κυριότερα κριτήρια, για τον καθορισμό του αν και πότε πρέπει να καταπολεμήσουμε ένα βλαβερό έντομο. Το ΟΑΠ είναι εκείνη η πυκνότητα του πληθυσμού του βλαβερού εντόμου κατά την οποία θα πρέπει να ληφθούν έγκαιρα μέτρα αντιμετώπισής του, ώστε να αποφευχθεί η περαιτέρω αύξηση του πληθυσμού που θα είχε ως συνέπεια την πρόκληση οικονομικής ζημίας (17). Η επέμβασή μας πρέπει να γίνει έγκαιρα, ώστε να προλάβουμε έναν πληθυσμό που βρίσκεται σε ανοδική πορεία να μην ξεπεράσει το όριο ανεκτής πυκνότητας.
- Η πυκνότητα επέμβασης (Π.Ε) είναι η πυκνότητα του ανερχόμενου πληθυσμού που πρέπει να επέμβουμε χωρίς καθυστέρηση για να μην ξεπεράσει ο πληθυσμός το ΟΑΠ (14).

Για την αντιμετώπιση της καρπόκαψας της οποίας η πυκνότητα του πληθυσμού χωρίς τη λήψη μέτρων αντιμετώπισης κυμαίνεται πάνω από τα ανεκτά όρια, αρχικά εφαρμόζονται μη χημικά, προληπτικά μέτρα αντιμετώπισης και μόνο όταν αυτά είναι ανεπαρκή ή αποτυγχάνουν, εφαρμόζονται θεραπευτικά μέτρα (5).

- Τέλος πρέπει ο συνδυασμός των διαφόρων επί μέρους στοιχείων και παραγόντων που συμμετέχουν στην Ο.Κ. σε ένα οργανωμένο σύστημα να λειτουργεί στην πράξη.

4.3.1 Φυτοπροστατευτικά προϊόντα στην Ολοκληρωμένη Καταπολέμηση της καρπόκαψας

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα που χρησιμοποιούνται στην Ο. Κ. της καρπόκαψας είναι είτε εντομοκτόνα με εκλεκτική δράση, είτε άλλες ουσίες και προϊόντα που δεν έχουν τοξική δράση, όπως για παράδειγμα ελκυστικές ουσίες, φερομόνες, μικροβιακές, στερωτικές ουσίες (5). Η βασική επιδίωξη της Ο. Κ. είναι ο περιορισμός της χρήσης τοξικών εντομοκτόνων επικίνδυνων για το περιβάλλον, για την οικολογική ισορροπία και για τον άνθρωπο, και η

μεγιστοποίηση της χρήσης εναλλακτικών προς τη χημική μεθόδων καταπολέμησης, όπως η βιολογική καταπολέμηση, βιοτεχνολογικές μέθοδοι και καλλιεργητικά μέτρα.

4.3.2 Χημική μέθοδος

Η χρησιμοποίηση των χημικών εντομοκτόνων στην Ο. Κ. στηρίζεται σε ορισμένες προϋποθέσεις όπως :

- Η επέμβαση να είναι προσεκτική και χρονικά έγκαιρη σε ευπρόσβλητο σημείο της βιολογίας του εχθρού για δραστική μείωση του πληθυσμού του.
- Να χρησιμοποιούνται εκλεκτικά εντομοκτόνα που δεν βλάπτουν ή βλάπτουν σε περιορισμένο βαθμό τους φυσικούς εχθρούς της καρπόκαψας. Η χρησιμοποίηση τέτοιων ουσιών ενδείκνυται μόνο όταν άλλα μέτρα εναλλακτικά προς τη χημική καταπολέμηση δεν μειώνουν τους πληθυσμούς της καρπόκαψας σε επίπεδα κάτω από τα όρια της ανεκτής πυκνότητας (ΟΑΠ). Οι επεμβάσεις γίνονται όταν η πυκνότητα του πληθυσμού της καρπόκαψας φτάσει στα ΟΑΠ.
- Η μη επιδίωξη της πλήρους εξόντωσης της καρπόκαψας, αλλά η διατήρηση των πληθυσμών κάτω από τα ΟΑΠ, ώστε να εξασφαλίζεται παράλληλα η παρουσία των φυσικών της εχθρών, που διαφορετικά θα κινδύνευαν με αφανισμό, λόγω έλλειψης ξενιστή ή τροφής.
- Κατανόηση και αποδοχή του συστήματος από τους μηλοπαραγωγούς, που επιτυγχάνεται με ενημέρωση χρησιμοποιώντας όλα τα διαθέσιμα μέσα και εκπαίδευση, για να έχει πιθανότητες επιτυχίας.

Επομένως μπορούν να χρησιμοποιούνται εντομοκτόνα μόνο όταν δικαιολογούνται και θα πρέπει να επιλέγεται το πιο εκλεκτικό, το λιγότερο τοξικό και το λιγότερο έμμοно προϊόν το οποίο είναι όσο το δυνατό πιο ασφαλές για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Επίσης η εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών προϊόντων για την αντιμετώπιση της καρπόκαψας στα πλαίσια της Ο. Κ. θα πρέπει να γίνεται τον κατάλληλο χρόνο, μετά από καθορισμό ΟΑΠ και ορίων επέμβασης για την καρπόκαψα (5).

Για την καταπολέμηση των νεαρών προνυμφών της καρπόκαψας μέσα στα πλαίσια Ο.Κ. την άνοιξη και το καλοκαίρι χρησιμοποιούνται οργανοφωσφορικά, ουσίες ανασταλτικές της ανάπτυξης και εξέλιξης των

εντόμων (ρυθμιστές ανάπτυξης - μιμητικές ορμόνες και παρεμποδιστές σύνθεσης της χιτίνης) και εντομοπαθογόνος ιός. Αντιθέτως τα καρβαμιδικά και πυρεθροειδή εντομοκτόνα δεν ταιριάζουν σε προγράμματα Ολ. Κατ.

4.3.2.1 Οργανοφωσφορικά (OP)

Ανάμεσα στα OP είναι τα azinphosmethyl, chlorpyrifos, diazinon, methidathion, parathion-methyl, phosalone, phosmet, phosphamidon, quinalphos και tetrachlorvinphos. Ο κύριος τρόπος της τοξικής τους δράσης είναι η παρεμπόδιση (μπλοκάρισμα) του ενζύμου ακετυλοχολινεστεράση (AChE), απαραίτητου για τη σωστή λειτουργία του νευρικού συστήματος. Τα OP είναι εντομοκτόνα επαφής και ορισμένα είναι και διασυστηματικά. Έχουν ευρύ φάσμα εντομοτοξικότητας. Η υπολειμματική τους διάρκεια είναι απο μικρή έως σχετικά μεγάλη. Ορισμένα είναι μερικώς εκλεκτικά, ή μπορούν να δώσουν εκλεκτικό αποτέλεσμα όταν χρησιμοποιηθούν κατάλληλα. Συνεπώς είναι αποδεκτά σε προγράμματα Ολοκληρωμένης Καταπολέμησης της καρπόκαψας (15).

4.3.2.2 Ρυθμιστές ανάπτυξης

Οι επιστήμονες στην προσπάθειά τους να βρουν εντομοκτόνες ουσίες με λιγότερα μειονεκτήματα, αναζήτησαν ουσίες που να ζημιώνουν ζωτικούς για τα έντομα φυσιολογικούς μηχανισμούς που δεν έχουν τα Σπονδυλωτά και ιδίως τα Θηλαστικά. Τέτοιοι μηχανισμοί είναι η σύνθεση της χιτίνης, ο σχηματισμός του δερματίου, έκδυση, μεταμόρφωση, παραγωγή και έκλυση ορισμένων φερομονών. Οι φυσιολογικοί αυτοί μηχανισμοί, όπως η ανάπτυξη, ελέγχονται από ορμόνες. Ήταν λοιπόν αναμενόμενο, ορισμένες από αυτές τις ορμόνες ή ουσίες με παρόμοια δράση, να δοκιμαστούν ως μέσα διατάραξης ή ανασχεσης ορισμένων από τους παραπάνω φυσιολογικούς μηχανισμούς των εντόμων. Αποτέλεσμα των ερευνών προς την κατεύθυνση αυτή ήταν να χρησιμοποιούνται ουσίες ρυθμιστές της ανάπτυξης των εντόμων (IGRs) ως μέσα καταπολέμησης (15).

Στην παραπάνω κατηγορία ανήκουν οι μιμητικές ορμόνες και οι παρεμποδιστές σύνθεσης της χιτίνης.

4.3.2.2.1 Οι μιμητικές ορμόνες

Σ' αυτές οι ανωτέρω μηχανισμοί (η σύνθεση της χιτίνης, ο σχηματισμός του δερματίου, έκδυση, μεταμόρφωση, παραγωγή και έκλυση ορισμένων φερομονών) ρυθμίζονται από 3 κύριες κατηγορίες ορμονών : την εγκεφαλική ορμόνη, τις εκδυσόνες και τις νεανικές ορμόνες. Από τις ορμόνες αυτές, πρακτική χρησιμότητα στην καταπολέμηση έδωσαν πρώτα οι νεανικές ορμόνες. Όταν η νεανική ορμόνη είναι παρούσα η προνύμφη κατά την έκδυση δίνει πάλι προνύμφη του επόμενου σταδίου, ενώ όταν είναι σε μικρή ποσότητα στην προνύμφη θα βγει νύμφη και από τη νύμφη ενήλικο. Οι νεανικές ορμόνες δηλαδή, εμποδίζουν τα έντομα να ενηλικιωθούν.

Πλεονέκτημα των μιμητικών ορμονών είναι η έλλειψη της τοξικότητας για τα θερμόαιμα ζώα και μειονέκτημα αυτών είναι ότι απαιτούν εφαρμογή σε ορισμένο στάδιο του εντόμου. Αυτό μειώνει την αποτελεσματικότητά τους για πληθυσμούς ανομοιογενείς ως προς την ηλικία. Με κατάλληλη τυποποίηση το πρόβλημα αυτό θα περιοριστεί και οι εφαρμογές τους θα πολλαπλασιαστούν. Η εύκολη όμως βιολογική αποικοδόμηση είναι και πλεονέκτημα, γιατί δεν ρυπαίνει το περιβάλλον και περιορίζει τους κινδύνους για οργανισμούς που δεν εκτίθενται άμεσα στις ουσίες αυτές (15). Το tebufenozide με εμπορικό όνομα Mimic είναι μια νέα δραστική ουσία που ανήκει σ' αυτή την κατηγορία. Το tebufenozide είναι υψηλά δραστικό ενάντια των προνυμφών της καρπόκαψας και είναι πολύ ασφαλές για τα ωφέλιμα έντομα και τα αρπακτικά ακάρεα.

4.3.2.2.2 Ουσίες που παρεμποδίζουν την έκδυση

Οι ουσίες αυτές παρεμποδίζουν τη σύνθεση της χιτίνης ή την απόθεσή της, με αποτέλεσμα η έκδυση να μην πραγματοποιείται κανονικά ή το δερμάτιο να είναι λεπτό και εύθραυστο με τελικό αποτέλεσμα το θάνατο του εντόμου. Από τις ουσίες αυτές, εκείνες που χρησιμοποιούνται κατά της καρπόκαψας είναι οι diflubenzuron (Dimilin), teflubenzuron (Nomolt), triflumuron (Alsystin), lufenuron (Match) και το flufenoxuron (Cascade). Το teflubenzuron είναι κυρίως πεπτικού συστήματος, ενώ τα άλλα είναι επαφής.

Το πλεονέκτημα των ρυθμιστών ανάπτυξης είναι ότι είναι πολύ πιο εκλεκτικά από τα συμβατικά εντομοκτόνα και έχουν μικρή επίδραση στους φυσικούς εχθρούς της καρπόκαψας. Χρειάζεται προσοχή, γιατί παρά τη μικρή οξεία τοξικότητά τους στα ποντίκια, είναι βλαβερά σε υδρόβιους οργανισμούς (diflubenzuron, triflumuron) (15). Είναι προφανές ότι όσες ουσίες μπαίνουν στο σώμα του εντόμου και με επαφή, μπορεί να βλάψουν και ωφέλιμα έντομα. Χρειάζεται λοιπόν εφαρμογή σύμφωνα με τις οδηγίες χρήσης.

4.3.3 Βιολογικές μέθοδοι

Σε αυτές χρησιμοποιούνται φυσικοί εχθροί των βλαβερών εντόμων, κυρίως εντομοφάγα έντομα, ακάρεα, εντομοπαρασιτικοί νηματώδεις, εντομοπαθογόνοι μικροοργανισμοί (βακτήρια, μύκητες) και ιοί.

Λίγες μέθοδοι Βιολογικής καταπολέμησης υπάρχουν για την αντιμετώπιση της καρπόκαψας. Το *Trichogramma minutum*, μια μικρή σφήκα που αφήνει τα αυγά της μέσα στα αυγά της Καρπόκαψας, συχνά πωλείται σαν βιολογικό μέσο καταπολέμησης, αλλά είναι αποτελεσματικό μόνο στη μείωση του ποσοστού της ζημιάς σε μηλεώνες με πολύ μεγάλο αριθμό προσβεβλημένων καρπών.

Σήμερα υπάρχουν στη διάθεση του βιοκαλλιεργητή εκλεκτικά και αποτελεσματικά σκευάσματα με βάση εντομοπαθογόνους ιούς τύπου Baculovirus (π.χ. Madex, Carponivirusine).

Τέλος σ' αυτή την κατηγορία κατατάσσονται και τα μικροβιακά σκευάσματα. Σε χώρες της Ευρώπης αλλά και άλλων ηπείρων, η καρπόκαψα καταπολεμήθηκε ικανοποιητικά σε μηλιές με τον ιό της κροκίδωσης (GV), μικροβιακά σκευάσματα (βιοεντομοκτόνα), τα οποία κυκλοφορούν στη διεθνή αγορά με τα εμπειρικά ονόματα Decyde, Granuprom και η χρήση τους επιτράπηκε από το 2000 και στην Ελλάδα. Ο ιός αυτός είναι εκλεκτικός. Επηρεάζει λίγα μόνο άλλα Tortricidae, όπως το *Grapholitha molesta*. Όσες προνύμφες φάνε ψεκασμένη φυτική επιφάνεια θανατώνονται σε περίπου 48 ώρες. Χρειάζονται συνήθως 2 ψεκασμοί, που να απέχουν 12-15 ημέρες, εναντίον κάθε γενιάς του εντόμου.

4.3.4 Βιοτεχνικές μέθοδοι

Στην κατηγορία αυτή υπάγονται μέθοδοι και τεχνικές που εκμεταλλεύονται ορισμένα χαρακτηριστικά της συμπεριφοράς των εντόμων, όπως η μαζική εξόντωση του αρσενικού πληθυσμού και η παρεμπόδιση συνάντησης των 2 φύλων.

Με τη μέθοδο της μαζικής εξόντωσης του αρσενικού πληθυσμού της καρπόκαψας σε μια περιοχή (*attract and kill*), χρησιμοποιούνται ελκυστικές ουσίες προσελκύντάς την σε τοξικές επιφάνειες. Αποτέλεσμα είναι η έλλειψη συζεύξεων και η απόθεση άγονων αυγών από τα θηλυκά (15).

Ένας άλλος τρόπος καταπολέμησης της καρπόκαψας είναι η χρησιμοποίηση φερομονών με τη μέθοδο παρεμπόδισης συνάντησης ή σύγχυσης των δύο φύλων. Η μέθοδος αυτή δοκιμάστηκε με επιτυχία στην Ελβετία. Συνίσταται στην κατανομή στον οπωρώνα εξατμιστήρων ελκυστικής φερομόνης. Στους πλείστους από 40 μηλεώνες δεν χρειάστηκε ψεκασμός με εντομοκτόνα και το ποσοστό προσβεβλημένων καρπών κατά τη συγκομιδή ήταν από 0 έως 1% (21). Πιστεύεται ότι για να βελτιωθεί η μελλοντική τακτική εφαρμογής της μεθόδου και για να επιτύχει σε περισσότερες περιοχές, χρειάζεται περισσότερη γνώση του τρόπου και βαθμού διασποράς των φερομονών στους μηλεώνες καθ' όλη την περίοδο που επιθυμούμε την παρεμπόδιση των συζεύξεων.

4.3.5 Άλλα μέτρα

Ως συμπληρωματικό μέτρο καταπολέμησης της καρπόκαψας, συνιστάται η τοποθέτηση στους κορμούς λουριδων νύμφωσης με εντομοκτόνο ή χωρίς και η έγκαιρη καταστροφή των εκεί προνυμφών ή νυμφών. Επίσης η έγκαιρη συλλογή των προσβεβλημένων καρπών (14). Τέλος η μέθοδος εξαπόλυσης στειρωμένων πληθυσμών του ίδιου είδους υπάγεται στις γενετικές μεθόδους και έχει επιτυχία όταν εφαρμόζεται σε πολύ μεγάλες και απομονωμένες περιοχές.

4.4 Συμπέρασμα

Η χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων έχει θετικά και αρνητικά αποτελέσματα στην παραγωγή, την ποιότητα και το περιβάλλον.

Τις τελευταίες δεκαετίες έγιναν ευρέως αποδεκτά εξαιτίας της σημαντικής συμβολής τους :

- Στην αύξηση των αποδόσεων των καλλιεργούμενων φυτών.
- Στη βελτίωση της ποιότητας των παραγόμενων προϊόντων.
- Στην αποτελεσματικότερη χρησιμοποίηση της γης.

Από την άλλη η μη ορθή και αλόγιστη χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων τα τελευταία χρόνια έχει σαν αποτέλεσμα :

- Τη διατάραξη της οικολογικής ισορροπίας.
- Την ανάπτυξη ανθεκτικότητας διαφόρων εντόμων στα φ.π.
- Την εμφάνιση νέων εχθρών στα καλλιεργούμενα φυτά.
- Τη ρύπανση του περιβάλλοντος.
- Την ύπαρξη υπολειμμάτων φ.π. στα γεωργικά προϊόντα.
- Την πρόκληση οξειών, υποχρόνιων και χρόνιων δυσμενών επιδράσεων στους άμεσα εκτεθειμένους οργανισμούς (άνθρωπος, ζώα, κ.α).

Τα περισσότερα από τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα από τοξικολογικής άποψης είναι ισχυρά δηλητήρια και σε κάποιο βαθμό αρκετά ανθεκτικά. Έτσι εκτός από την οξεία τοξικότητα που μπορούν να προκαλέσουν, η συσσώρευση για μεγάλο διάστημα μικρών ποσοτήτων, μπορεί επίσης να έχει παθολογικές επιπτώσεις (22). Έτσι το πρόβλημα των υπολειμμάτων είναι ένα από τα πιο σημαντικά θέματα του παρόντος αλλά και του μέλλοντος.

Για τους παραπάνω λόγους έχουν αναπτυχθεί μη χημικές εναλλακτικές μέθοδοι φυτοπροστασίας και χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο. Η Ολ. Κατ., όπου η εφαρμογή χημικών αποτελεί λύση ανάγκης, θεωρείται πλέον κοινή πρακτική στην γεωργία ανεπτυγμένων χωρών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ

5.1 Μεταβολισμός των εντομοκτόνων, Αποικοδόμηση (ή Αποδόμηση)

Η διάρκεια του εντομοκτόνου υπολείμματος, που είναι γνωστή και ως υπολειμματική διάρκεια ή υπολειμματική δράση ή υπολειμματικότητα, εξαρτάται από ορισμένους παράγοντες. Ανάμεσά τους οι κυριότεροι είναι η δόση, η χημική σταθερότητα του εντομοκτόνου, η πτητικότητά του, το είδος του σκευάσματος, το είδος του φυτού ή άλλης επιφάνειας όπου εφαρμόζεται, η αύξηση των καρπών και οι καιρικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία, η ηλιοφάνεια, η βροχή, ο άνεμος και η σχετική υγρασία (15).

Από τους τελευταίους παράγοντες η υγρασία και η θερμοκρασία, όταν είναι αυξημένες, προκαλούν επιτάχυνση της ταχύτητας μείωσης των υπολειμμάτων. Όσον αφορά τη βροχή απομακρύνει τα εντομοκτόνα που βρίσκονται στην επιφάνεια. Έτσι, καταβάλλεται ιδιαίτερη προσπάθεια κατά την τυποποίηση των εντομοκτόνων, ώστε προσθέτοντας κατάλληλες βοηθητικές ουσίες, να μειώνεται η έκπλυση των δρώντων συστατικών από τις φυλλικές επιφάνειες και να αυξάνεται η υπολειμματική τους δράση. Αν η ποσότητα του σκευάσματος που εφαρμόζεται με τη μορφή σκόνης, που εναποτίθεται αρχικά, δεχτεί την επίδραση του ανέμου, τότε η αρχική ποσότητα μειώνεται σημαντικότερα. Γι' αυτό το λόγο τα σκευάσματα αυτά έχουν σήμερα μικρό ενδιαφέρον λόγω της μειωμένης αποτελεσματικότητας και της ρύπανσης του περιβάλλοντος που προκαλούν. Επομένως οι κλιματικοί παράγοντες συμβάλλουν σημαντικά στη μείωση της ποσότητας των εντομοκτόνων στις φυτικές επιφάνειες.

Επίσης η αύξηση των καρπών είναι ένας βασικός παράγοντας που συντελεί στη μείωση της συγκέντρωσης υπολειμμάτων στους καρπούς ή στα εδώδιμα φυτικά μέρη. Ο παράγοντας αυτός είναι ιδιαίτερα σημαντικός στα ταχυαυξή φρούτα. Με το διπλασιασμό του βάρους ενός καρπού υποδιπλασιάζεται η συγκέντρωση των υπολειμμάτων ακόμη και όταν δεν υπάρχει καμία αποικοδόμησή τους. Τέλος με την αύξηση του καρπού τα επιφανειακά υπολείμματα των εντομοκτόνων επαφής κυρίως, επεκτείνονται σε πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια και εκτίθενται περισσότερο στους κλιματικούς παράγοντες.

Η πτητικότητα είναι ένας άλλος παράγοντας που ελαττώνει τη συγκέντρωση υπολειμμάτων εντομοκτόνων στους καρπούς. Κατά τις πρώτες

μέρες μετά την εφαρμογή του εντομοκτόνου παρουσιάζεται μείωση των υπολειμμάτων τους που μπορεί να φτάσει το 60% ή και παραπάνω, αφού το εντομοκτόνο παραμένει στην επιφάνεια του καρπού και δεν έχει διεισδύσει μέσα τους.

Η διάσπαση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων που εφαρμόζονται στα φυτά μειώνει τη συγκέντρωση υπολειμμάτων και οφείλεται σε χημικές, φωτοχημικές και βιοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είτε στην επιφάνεια φυτικών επιφανειών, είτε μέσα στους φυτικούς ιστούς με τη δράση διαφόρων ενζύμων. Το φαινόμενο αυτό λέγεται μεταβολισμός και οι νέες ουσίες που παράγονται λέγονται μεταβολίτες ή προϊόντα αποικοδόμησης.

Με βάση το χρόνο που το υπόλειμμα επιτρέπει τη θανάτωση του εντόμου, τα εντομοκτόνα θεωρούνται μικρής, μέτριας ή μεγάλης υπολειμματικής διάρκειας, όταν συνεχίζουν να σκοτώνουν το έντομο για 3, 4-12 και πάνω από 12 ημέρες, αντίστοιχα από την ημέρα εφαρμογής τους. Η κατάταξη αυτή μπορεί να διαφέρει ανάλογα με την περίπτωση και να αλλάζει με την πάροδο του χρόνου, τη χώρα και τα διαθέσιμα στη διεθνή αγορά εντομοκτόνα (15).

Όταν αναμένονται υπολείμματα στο συγκομιζόμενο προϊόν, ένα μέρος των πειραμάτων υπολειμμάτων θα πρέπει να περιλαμβάνει καμπύλες αποικοδόμησης, με τις οποίες θα καταδεικνύεται η επίδραση του χρόνου στη συγκέντρωση των υπολειμμάτων. Για τη χάραξή τους θα πρέπει να γίνονται δειγματοληψίες σε τακτά χρονικά διαστήματα στο ίδιο πειραματικό τεμάχιο. Από αυτές η πρώτη θα πρέπει να γίνεται στο χρόνο μηδέν, δηλαδή κατά την ημέρα εφαρμογής αμέσως μόλις το ψεκαστικό υγρό στεγνώσει, και η τελευταία κατά την ημέρα της συγκομιδής (test series) (9).

5.2 Μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων εντομοκτόνων

Κατά τα τελευταία χρόνια η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός υπολειμμάτων εντομοκτόνων στα τρόφιμα, γνώρισε αλματώδη ανάπτυξη. Η καλύτερη γνώση της τοξικολογίας των εντομοκτόνων και οι πιέσεις των καταναλωτών προς τις κυβερνήσεις των προηγμένων χωρών και τους αρμόδιους φορείς ελέγχου, είχαν σαν αποτέλεσμα την υποστήριξη της έρευνας με στόχο την ανάπτυξη των αναλυτικών δυνατοτήτων και τη μείωση

των ορίων προσδιορισμού (LOD) σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα από ότι παλαιότερα.

Παρακάτω αναλύονται τα στάδια που λαμβάνονται υπόψη για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων εντομοκτόνων. Τα στάδια αυτά είναι η δειγματοληψία, η αποθήκευση, η προετοιμασία του αναλυτικού δείγματος, δηλαδή η προετοιμασία ενός μέρους του εργαστηριακού δείγματος το οποίο αναλύεται, η επιλογή της αναλυτικής μεθόδου, η εφαρμογή της αναλυτικής της μεθόδου και η διασφάλιση της ποιότητας των αναλυτικών μετρήσεων.

5.2.1 Δειγματοληψία

Η παραγωγή μιας καλλιέργειας ελέγχεται δειγματοληπτικά αφού είναι αδύνατο να ελεγχθεί το σύνολό της. Οι αναλύσεις υπολειμμάτων κοστίζουν ακριβά, απαιτούν εξοπλισμό, αναλώσιμα και εξειδικευμένο προσωπικό. Δεν τίθεται θέμα βελτίωσης των μεθόδων ανάλυσης όταν το σφάλμα της ανάλυσης βρίσκεται ήδη μέσα στην αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος. Τέλος δεν υπάρχει περίπτωση διόρθωσης σφάλματος, που έγινε κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, με καμιά στατιστική επεξεργασία ακόμα και αν δουλεύουμε με την πιο ακριβή αναλυτική μέθοδο. Επομένως γίνεται επιτακτική η ανάγκη προσδιορισμού των σφαλμάτων δειγματοληψίας και η μείωσή τους. Κατά τα τελευταία χρόνια καθορίστηκαν οδηγίες για την κατά το δυνατό αντιπροσωπευτική δειγματοληψία και για τη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων.

Η δειγματοληψία θα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτική της συνολικής παραγωγής αλλά και τυχαία για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των προϊόντων φυτοπροστασίας. Πρέπει να λαμβάνεται κατάλληλη ποσότητα γεωργικού προϊόντος για να χρησιμοποιηθεί στην ανάλυση. Η αντιπροσωπευτικότητα μπορεί να εξασφαλιστεί όταν δίνεται η ευκαιρία σε όλα τα φυτά της παραγωγής να αποτελέσουν μέλη του δείγματος και εφόσον η εκλογή των μελών του δείγματος έχει γίνει αντικειμενικά, χωρίς προκατάληψη και χωρίς υποκειμενικότητα. Για την επίτευξη αυτών των προϋποθέσεων τα μέλη του δείγματος επιλέγονται τυχαία.

Έχει διαπιστωθεί ότι σπάνια υπάρχει ομοιόμορφη κατανομή του φ.π. στην καλλιέργεια και σε πολλές περιπτώσεις δεδομένα αποθέσεως έχουν

βρεθεί να διαφέρουν αρκετά, ύστερα από προσεκτική εφαρμογή τους. Η επιλογή των σημείων δειγματοληψίας γίνεται είτε τυχαία είτε με μια συγκεκριμένη διάταξη.

Παρακάτω δίνονται γενικά στοιχεία που πρέπει να ισχύουν τόσο για τα δείγματα όσο και για τον μάρτυρα:

- Προϊόντα που είναι πλήρως ή πολύ αλλοιωμένα δεν είναι δυνατό να αποτελέσουν αντικείμενο δειγματοληψίας. Πρέπει να επιλέγονται απολύτως υγιή φυτά ή μέρη αυτών και επιπλέον να είναι κατά το δυνατό του ίδιου μεγέθους. Για το μέγεθος των δειγμάτων και τις λεπτομέρειες του τρόπου λήψης αυτών πρέπει να ακολουθούνται οι οδηγίες που εκδίδουν διεθνείς οργανισμοί. Στον Πίνακα 4 δίνεται η παλαιότερη και η νέα οδηγία των FAO/WHO για το ελάχιστο μέγεθος δειγμάτων των γεωργικών προϊόντων από πειραματικούς αγρούς για τα μηλοειδή, εσπεριδοειδή, πυρηνόκαρπα, σταφύλια και φράουλες.
- Επίσης η ποσότητα που λαμβάνεται πρέπει να είναι επαρκής για όλες τις επαναλήψεις των αναλύσεων στο εργαστήριο. Πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση των μήλων η ελάχιστη ποσότητα δείγματος που απαιτείται είναι ίση με 2kg.
- Κατά τη λήψη ή συσκευασία των δειγμάτων δεν πρέπει να απομακρύνονται τα επιφανειακά κατάλοιπα των φ.π. (σκούπισμα, πλύσιμο κ.α).
- Τέλος κατά την πορεία της δειγματοληψίας και στις μεταγενέστερες διαδικασίες, όπως μεταφορά, αποστολή, απαιτείται πολύ μεγάλη προσοχή για αποφυγή επιμόλυνσης των δειγμάτων ή οποιασδήποτε άλλης αιτίας που θα μπορούσε να μεταβάλει τη συγκέντρωση των υπολειμμάτων στο δείγμα. Για το λόγο αυτό τα δείγματα πρέπει να τοποθετούνται σε σακούλες, που παρέχουν πλήρη προστασία από αλλοιώσεις ή διαρροές κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας των δειγμάτων στο εργαστήριο και κατά τη μεταφορά. Επίσης τα δείγματα να μην εκτίθενται σε ακραίες συνθήκες, να αποφεύγεται η επαφή των δειγμάτων με χέρια ή ρούχα που ήρθαν σε επαφή με φ.π. και να χρησιμοποιούνται απολύτως καθαρά εργαλεία ή μηχανήματα και κατά τη δειγματοληψία και κατά την εργαστηριακή τους επεξεργασία.

- Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στο μάρτυρα, δηλαδή δείγματος από το πειραματικό τεμάχιο που δεν έγινε εφαρμογή φ.π. Το δείγμα μας πρέπει να είναι αρκετό σε ποσότητα και να μην συλλέγεται από τα περιθώρια του πειραματικού τεμαχίου του μάρτυρα για αποφυγή επιμολύνσεων από τα γειτονικά τεμάχια.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4 : Οδηγίες για το ελάχιστο μέγεθος δείγματος γεωργικών προϊόντων από πειραματικούς αγρούς για ανάλυση υπολειμμάτων προϊόντων φυτοπροστασίας, (FAO/WHO, 1986).

ΦΡΟΥΤΑ	Παλαιότερη οδηγία	Νέα οδηγία
<u>Μηλοειδή</u> Μήλα, Αχλάδια, Κυδώνια, Μούσμουλα	5kg	24 φρούτα από διάφορα σημεία του δέντρου, από τουλάχιστον 4 διαφορετικά δέντρα ή περισσότερα φρούτα, εάν είναι απαραίτητο, ώστε να δώσουν ένα ελάχιστο τελικό δείγμα βάρους 2kg.
<u>Εσπεριδοειδή</u> Πορτοκάλια, Λεμόνια, γκρέιπ-φρούτ, μανταρίνια, φράπες	5kg	
<u>Πυρηνόκαρπα</u> (μεγάλοι καρποί) Βερίκοκα, Ροδάκινα, Νεκταρίνια, Δαμάσκηνα	2kg	
<u>Πυρηνόκαρπα</u> (μικροί καρποί) Κεράσια	2kg	1kg από διαφορετικά σημεία του δέντρου, από τουλάχιστον 4 διαφορετικά δέντρα.
<u>Σταφύλια</u>	2kg	12 τσαμπιά ή τμήματα από 12 τσαμπιά, από διαφορετικά πρέμνα για να δώσουν τελικό βάρος τουλάχιστον 1kg.

5.2.2 Προετοιμασία δειγμάτων και αποθήκευση

Αντιπροσωπευτικό μέρος των δειγμάτων μόλις φτάσουν στο εργαστήριο, ομογενοποιούνται και ένα μέρος τους μεταφέρεται σε ειδικά σακουλάκια (αναλυτικό δείγμα), τα οποία αποθηκεύονται σε καταψύκτες (σε θερμοκρασία -20°C). Στην αποθήκευση η αποικοδόμηση των φ.π. πραγματοποιείται με εξαιρετικά χαμηλή ταχύτητα. Πρέπει να επισημανθεί ότι τα δείγματα πρέπει να αναλύονται το ταχύτερο δυνατό μετά τη συλλογή τους ώστε να αποφευχθούν φυσικές και χημικές μεταβολές. Περισσότερες λεπτομέρειες για την προετοιμασία των αναλυτικών δειγμάτων αναφέρονται στην παράγραφο 5.2.5.1.

5.2.3 Επιλογή μεθόδου ανάλυσης

Για την επιλογή μιας μεθόδου ανάλυσης λαμβάνονται υπόψη τα ακόλουθα :

- Η διεθνής βιβλιογραφία, δηλαδή αναζητούνται οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί στο συγκεκριμένο αντικείμενο.
- Η τυχόν εφαρμογή της μεθόδου από πολλά συγχρόνως συνεργαζόμενα εργαστήρια (collaborative study).
- Η ικανότητα της μεθόδου για ταυτόχρονο προσδιορισμό περισσότερων από ένα γεωργικών φαρμάκων. Τέτοιες μέθοδοι ονομάζονται πολυδύναμες ή πολυυπολειμματικές και αναλύονται παρακάτω.
- Η ικανότητα προσαρμογής της μεθόδου σε ένα μέσο εργαστήριο υπολειμμάτων εφοδιασμένο με τα βασικά αναλυτικά όργανα για τις αναλύσεις υπολειμμάτων.
- Η ικανότητα της μεθόδου για προσδιορισμό ουσιών σε συγκεντρώσεις αρκετά μικρότερες από το ανώτατο επιτρεπτό όριο (MRL).
- Ο σκοπός της ανάλυσης, αν δηλαδή η ανάλυση γίνεται για έρευνα, έλεγχο, επιβολή κυρώσεων κ.λ.π (10).

5.2.4 Αναλύσεις υπολειμμάτων - Μέθοδοι προσδιορισμού

Οι μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων εντομοκτόνου διακρίνονται σε πολυδύναμες (multi-residue methods) και εξειδικευμένες (specific methods). Πολυδύναμες ή πολύ-υπολειμματικές μέθοδοι είναι αυτές που επιτρέπουν τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών εντομοκτόνων (μέχρι και 200 μορίων). Εξειδικευμένες ή μονο-υπολειμματικές μέθοδοι είναι αυτές με τις οποίες προσδιορίζεται ένα μόνο εντομοκτόνο ή και ορισμένες μόνο συγγενείς ουσίες.

Οι πολυδύναμες αναπτύχθηκαν για να διευκολύνουν το συνεχή έλεγχο των γεωργικών προϊόντων και μ' αυτές προσδιορίζονται κυρίως εντομοκτόνα της ίδιας οικογένειας. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για προκαταρκτικό έλεγχο (screening) των γεωργικών προϊόντων. Όμως μόνες τους οι πολυδύναμες μέθοδοι δεν αρκούν για την επισήμανση και τον προσδιορισμό του συνολικού ρυπαντικού φορτίου ενός δείγματος.

Για τις ουσίες που δεν είναι δυνατό να προσδιοριστούν με κάποια πολυδύναμη μέθοδο απαιτείται η χρήση εξειδικευμένων μεθόδων που είναι τόσες όσες και τα φάρμακα που προσδιορίζουν (8). Επομένως, το αναλυτικό εργαστήριο θα πρέπει να έχει κάποιες πληροφορίες για το που θα πρέπει να κατευθύνει τον έλεγχο. Οι έλεγχοι και τα πιστοποιητικά ελέγχου υπολειμμάτων εντομοκτόνων έχουν ισχύ μόνο όσον αφορά τα υπολείμματα που είναι δυνατό να προσδιοριστούν με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε.

Τα επίπεδα των υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών προϊόντων είναι συνήθως της τάξης των 1-1000 ng/kg ή ppb (μέρη στο δισεκατομμύριο). Οι δυνατότητες του εργαστηρίου αναλύσεων υπολειμμάτων είναι περιορισμένες. Ο προσδιορισμός υπολειμμάτων σε δείγματα αγνώστου ιστορικού, όπως τα προϊόντα της αγοράς, απαιτεί εξειδικευμένες και δαπανηρότατες αναλύσεις. Επομένως θα πρέπει να είναι γνωστό το ιστορικό του δείγματος και της καλλιέργειας για ορισμένα φ.π. που πιθανόν χρησιμοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο προϊόν, προκειμένου να προσανατολιστεί η ανάλυση του εργαστηρίου προς αυτά.

Στην Ελλάδα αναλύσεις για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων εντομοκτόνων σε γεωργικά προϊόντα γίνονται στα εργαστήρια του Τμήματος Ελέγχου Γεωργικών Φαρμάκων και Φυτοφαρμακευτικής του Μπενάκειου

Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου και στα περισσότερα Περιφερειακά Κέντρα Προστασίας Φυτών και Ποιοτικού Ελέγχου του Υπουργείου Γεωργίας, στο Γενικό Χημείο του Κράτους, σε Πανεπιστημιακά εργαστήρια και σε ιδιωτικά εργαστήρια, ενώ η διοικητική πλευρά και ο έλεγχος της εφαρμογής της σχετικής νομοθεσίας είναι αρμοδιότητα της Διεύθυνσης Προστασίας Φυτικής Παραγωγής του Υπουργείου Γεωργίας, όπου λειτουργεί και το Ανώτατο Συμβούλιο Γεωργικών Φαρμάκων.

Η Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων ορίζει ανεκτά υπολείμματα ορισμένων εντομοκτόνων στα κυριότερα γεωργικά προϊόντα και απαιτεί από τα κράτη μέλη της Ε.Ε να ακολουθούν καθορισμένες διαδικασίες ελέγχου. Επίσης, υπό τους διεθνείς οργανισμούς FAO και WHO λειτουργεί η Codex Committee on Pesticide Residues, που προσπαθεί να εναρμονίσει τα μέγιστα ανεκτά υπολείμματα στις χώρες – μέλη τους. Τέλος η τάση που επικρατεί σήμερα από τους διεθνείς οργανισμούς FAO και WHO, όσον αφορά τη διευκόλυνση του διεθνούς εμπορίου και την προστασία των καταναλωτών, είναι να γίνουν αποδεκτές μέθοδοι ελεγμένες από μελέτες συνεργαζόμενων εργαστηρίων από όσο το δυνατό περισσότερα κράτη.

Η προσέγγιση μια αναλυτικής μεθόδου από ένα εργαστήριο υπολειμμάτων καθορίζεται από τους εξής παράγοντες :

- Εξειδίκευση (specificity), δηλαδή ο αριθμός των ουσιών που μπορούν να ανιχνευθούν με την ίδια μέθοδο.
- Εκλεκτικότητα (selectivity), που αναφέρεται στην ανίχνευση κατά προτίμηση μιας ή περισσότερων ουσιών.
- Ευαισθησία (sensitivity), που αναφέρεται στη μικρότερη ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί να ανιχνευθεί.
- Όριο ανίχνευσης (Limit of Detection, LD), που είναι η μικρότερη ποσότητα της ουσίας που αξιόπιστα ανιχνεύεται ποιοτικά με τη μέθοδο.
- Όριο αναλυτικού προσδιορισμού (Limit of Determination / Quantitation, LOD, LOQ), που είναι η ελάχιστη συγκέντρωση που μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά με ικανοποιητικό βαθμό αξιοπιστίας.
- Επαναληψιμότητα (repeatability) της μεθόδου, δηλαδή η δυνατότητα να επιτυγχάνονται επαναλήψιμα αποτελέσματα από τον ίδιο αναλυτή κάτω από τις ίδιες συνθήκες (ίδια όργανα, αντιδραστήρια, κ.λ.π.). Για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας πρέπει να γίνουν τουλάχιστον πέντε ίδιες

αναλύσεις. Η επαναληψιμότητα εκτιμάται με την % σχετική τυπική απόκλιση (αποδεκτές τιμές μέχρι 25%) (8).

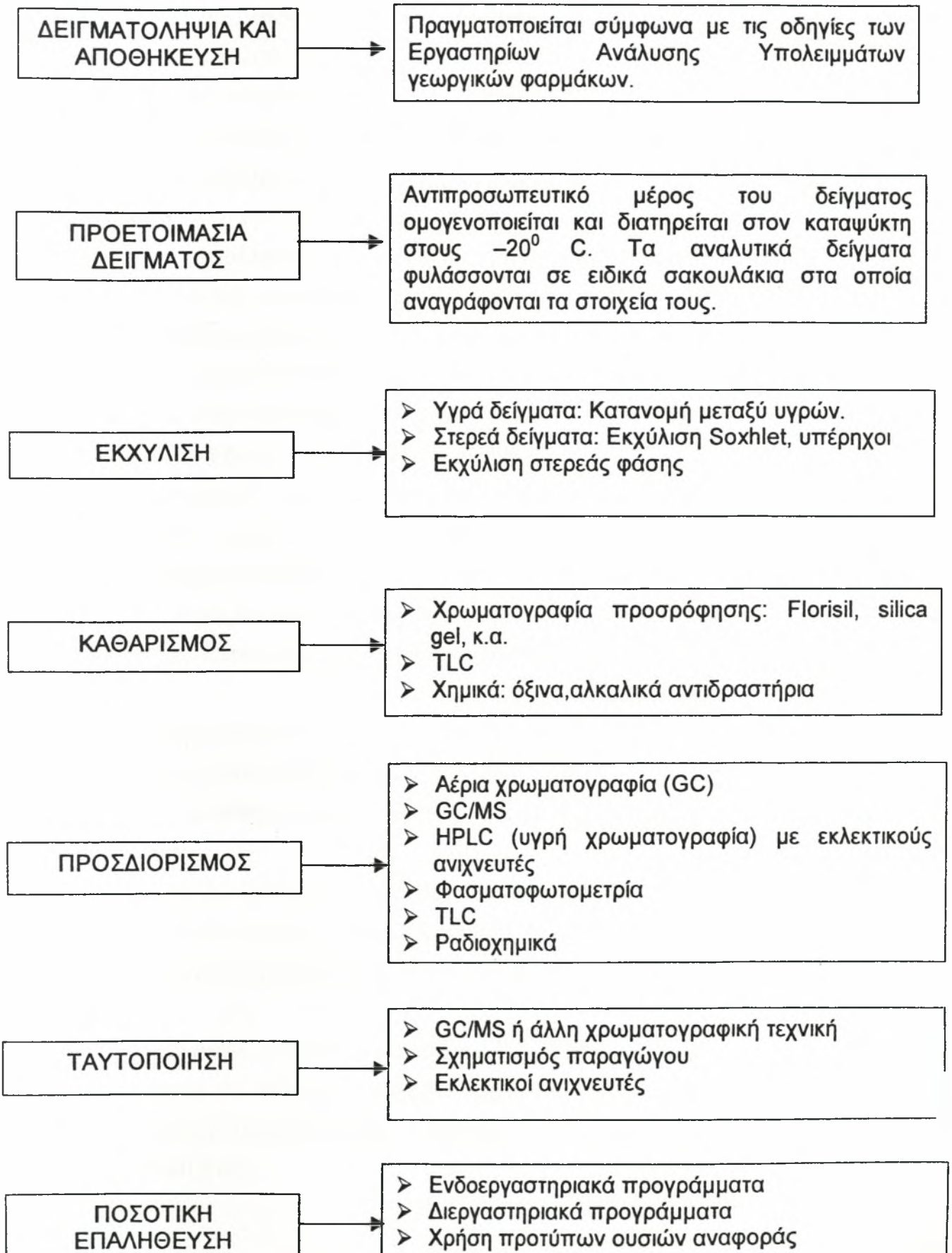
- Απόδοση της μεθόδου, δηλαδή η ανάκτηση ή επανάκτηση (recovery) επί τοις εκατό για τη δραστική ουσία. Η απόδοση ελέγχεται με ανάλυση φυσικών δειγμάτων, στα οποία γίνεται τεχνητή προσθήκη φυτοφαρμάκου σε διάφορες συγκεντρώσεις που είναι κοντά στο ανώτατο ανεκτό όριο. Τα δείγματα αυτά ονομάζονται φορτισμένα δείγματα (fortified samples ή spiked samples). Τα δείγματα αναλύονται με την υπό δοκιμή μέθοδο και γίνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός των υπολειμμάτων που ανιχνεύθηκαν. Η προσδιορισθείσα ποσότητα συγκρίνεται με εκείνη που είχε προστεθεί και εκφράζεται η ανάκτηση από το λόγο αυτό. Ποσοστό επανάκτησης 100% είναι η ιδανική περίπτωση, το οποίο όμως δεν είναι πάντα δυνατό. Για να είναι αποδεκτή η μέθοδος, η απόδοση πρέπει να κυμαίνεται από 70-110%, με μέσο όρο μεγαλύτερο από 80% (FAO/WHO, 1984).

Οι μέθοδοι επιτρέπουν την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό υπολειμμάτων που υπάρχουν στο δείγμα πάνω από κάποια συγκέντρωση. Εάν ο αναλυτής δεν έχει από το όργανο απόκριση για κάποιο φυτοφάρμακο σε κάποιο δείγμα, αυτό δεν σημαίνει ότι το δείγμα δεν περιέχει καθόλου το εν λόγω φυτοφάρμακο. Αυτό σημαίνει ότι το φυτοφάρμακο ίσως βρίσκεται σε τέτοια συγκέντρωση που δεν μπορεί να ανιχνευθεί. Επομένως δεν χρησιμοποιούμε ποτέ τον όρο “μηδέν υπολείμματα”, αλλά τον όρο “μη ανιχνεύσιμα υπολείμματα”.

5.2.5 Εκτέλεση της μεθόδου ανάλυσης

Τα στάδια που ακολουθούνται στην ανάλυση υπολειμμάτων από τη στιγμή που φτάνει το δείγμα στο εργαστήριο φαίνονται στον Πίνακα 5 και είναι τα εξής: Δειγματοληψία, Προετοιμασία αναλυτικού δείγματος, Εκχύλιση, Καθαρισμός, Συμπύκνωση, Προσδιορισμός, Ταυτοποίηση, Ποσοτική ανάλυση:

Για τη δειγματοληψία γίνεται αναφορά σε προηγούμενη παράγραφο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5**Στάδια που περιλαμβάνει η ανάλυση υπολειμμάτων**

5.2.5.1 Προετοιμασία αναλυτικών δειγμάτων

Αναλυτικό δείγμα (analytical sample) ονομάζεται το μέρος του εργαστηριακού δείγματος το οποίο αναλύεται. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν θεωρούνται αντιπροσωπευτικά του όλου δείγματος.

Ο σκοπός της προετοιμασίας του αναλυτικού δείγματος είναι η λήψη μιας αντιπροσωπευτικής μερίδας του εργαστηριακού δείγματος ή ένα συγκεκριμένο μέρος αυτού ανάλογα με τον σκοπό της ανάλυσης.

Τα στάδια για την προετοιμασία του εργαστηριακού δείγματος είναι η επιλογή των κατάλληλων τεμαχίων του δείγματος, η άλεση και η ομοιογενοποίηση της συνολικής ποσότητας των επιλεγμένων τεμαχίων, έτσι ώστε να προκύψει ομοιογενές υλικό. Από αυτό παίρνεται κατάλληλη ποσότητα για την ανάλυση, αφού ζυγιστεί, που ονομάζεται αναλυτικό δείγμα.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η κατανομή των υπολειμμάτων μέσα ή πάνω στα φυτά δεν είναι όμοια. Φυτοπροστατευτικά προϊόντα επαφής παραμένουν κυρίως στην επιφάνεια, ενώ τα διασυστηματικά μετακινούνται μέσα στα φυτά. Επομένως όταν γίνεται επιλογή τεμαχίων του δείγματος, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η ανομοιόμορφη κατανομή των υπολειμμάτων.

Σε κάθε προετοιμασία του αναλυτικού δείγματος είναι απαραίτητο να ακολουθούνται πάντα οι ίδιες διαδικασίες για να εξασφαλίζονται συγκρίσιμα αποτελέσματα.

Αφού διαχωριστεί το τμήμα του προϊόντος που θα αναλυθεί πρέπει να ομογενοποιηθεί. Όταν πρόκειται για φρούτα αυτή μπορεί να γίνει είτε με τη χρήση κοινών blenders οικιακής χρήσης είτε με ειδικούς εργαστηριακούς ομογενοποιητές.

Όταν τα τεμάχια είναι πολύ μεγάλα, τότε για να γίνει η ομοιογενοποίησή τους προηγείται μια χειρωνακτική μείωση του δείγματος. Στην περίπτωση αυτή έχει πολύ μεγάλη σημασία να κοπεί ένα αντιπροσωπευτικό τμήμα του καρπού.

Στις παλαιότερες μεθόδους το αναλυτικό δείγμα ήταν της τάξης των 100-250 g. Σήμερα με την αύξηση της ευαισθησίας των μεθόδων και την τάση για περιορισμό των χρησιμοποιούμενων διαλυτών, το αναλυτικό δείγμα είναι της τάξης των 15-50 g (8).

5.2.5.2 Εκχύλιση (extraction)

Η εκχύλιση είναι μια από τις πιο χρήσιμες διαχωριστικές τεχνικές κατά την οποία οι ουσίες που μας ενδιαφέρουν διαχωρίζονται από τους φυτικούς ιστούς με κατάλληλα εκχυλιστικά διαλύματα. Η επιλογή εκχυλιστικών μέσων είναι καθοριστικής σημασίας για την επιτυχία μιας ανάλυσης.

Στις πολυδύναμες μεθόδους οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως στην ανάλυση υπολειμμάτων για την εκχύλιση διαφόρων ουσιών είναι είτε ο οξικός αιθυλεστέρας (ethyl acetate), είτε το τουλουόλιο και η ισοπροπανόλη, είτε σύστημα τριών διαλυτών : ακετόνη, διχλωρομεθάνιο και πετρελαϊκός αιθέρας.

Πολλές φορές η εκχύλιση από ένα υδατικό διάλυμα υποβοηθείται με την προσθήκη ανόργανων αλάτων (π.χ. άνυδρο θειικό νάτριο), έτσι ώστε να ελαττώνεται η διαλυτότητα των οργανικών ουσιών στην υδατική φάση.

Τα κριτήρια επιλογής ενός διαλύτη σαν εκχυλιστικό μέσο αναφέρονται παρακάτω :

- να διαθέτει ικανοποιητική εκχυλιστική ικανότητα, δηλαδή να έχει ικανοποιητική διαλυτική ικανότητα ως προς τις ουσίες που θέλουμε να εκχυλίσουμε, ώστε να μπορεί να διαχωρίσει τα μόρια του φυτοφαρμάκου από τους ιστούς του φυτού
- να είναι αρκετά εκλεκτικός, ώστε να αποφεύγεται η συνεκχύλιση ανεπιθύμητων ουσιών από το υπό μελέτη υπόστρωμα ώστε το εκχύλισμα να είναι όσο το δυνατό πιο καθαρό.
- να έχει χαμηλό σημείο ζέσεως, δηλαδή να είναι πτητικός, ώστε να απομακρύνεται γρήγορα και να ανακτούνται εύκολα οι εκχυλιζόμενες ουσίες.
- να είναι μη τοξικός, μη εύφλεκτος.
- να έχει χαμηλό κόστος.

Στη περίπτωση που η εκχύλιση γίνεται για την απομάκρυνση προσμίξεων ο διαλύτης πρέπει να διαλύει τις προσμίξεις αλλά όχι την ουσία. Άλλοι χρησιμοποιούμενοι διαλύτες για εκχύλιση είναι το εξάνιο, το ακετονιτρίλιο, η ακετόνη και σπάνια η μεθανόλη.

Στο στάδιο αυτό ορισμένη ποσότητα του δείγματος αφού ομογενοποιηθεί σε κατάλληλο blender, εκχυλίζεται με κατάλληλο διαλύτη ή μείγμα διαλυτών.

Για να πετύχουμε ικανοποιητική εκχύλιση χρησιμοποιούμε αναμίκτη μεγάλων ταχυτήτων (4000-5000 στροφές ανά λεπτό) αποφεύγοντας όμως τη δημιουργία γαλακτωμάτων. Η εκχύλιση γίνεται είτε σε κλειστά δοχεία (τύπου Omni-Mixer), είτε σε ανοιχτά δοχεία (τύπου Ultra-Turrax). Η εκχύλιση μπορεί να γίνει και με συσκευή Soxhlet, που χρησιμοποιείται κυρίως για την εκχύλιση στερεών υποστρωμάτων (π.χ. εκχύλιση δείγματος χρώματος για την παραλαβή διαφόρων οργανικών μορίων ή εκχύλιση για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητάς τους σε λίπος ή λάδι πολλών φυτικών υλικών).

Η μέθοδος εκχύλισης είναι πολύ σημαντικό στοιχείο και επηρεάζει σημαντικά τα αποτελέσματα των αναλύσεων γι' αυτό η αποτελεσματικότητά της πρέπει να ελέγχεται. Ο τρόπος με τον οποίο ελέγχεται η γενικότερη απόδοση της μεθόδου (δοκιμές ανάκτησης – recovery tests), δεν δίνει αξιόπιστα συμπεράσματα μόνο για την εκχυλιστική ικανότητα αλλά για τις απώλειες κατά τη διάρκεια της όλης μεθοδολογίας. Ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας της εκχύλισης πρέπει να γίνεται με δείγματα που προέρχονται από τον αγρό στον οποίο έγινε η εφαρμογή του υπό μελέτη φυτοφαρμάκου. Τα δείγματα αυτά αντιπροσωπεύουν τις συνθήκες πράξης. Υποβάλλονται σε εκχύλιση με μια μέθοδο γνωστής εκχυλιστικής ικανότητας και με την υπό εξέταση μέθοδο (8).

5.2.5.3 Καθαρισμός (clean-up)

Ο καθαρισμός στην ανάλυση υπολειμμάτων εκφράζει τις χημικές διεργασίες στις οποίες υποβάλλεται το πρώτο εκχύλισμα, που παραλάβαμε από το προηγούμενο στάδιο, το οποίο περιέχει εκτός από την απειροελάχιστη ποσότητα γεωργικού φαρμάκου και πολλές συνεκχυλιζόμενες ουσίες που πρέπει να απομακρυνθούν (11). Η συγκέντρωση των συνεκχυλιζόμενων ουσιών είναι 10^5 ή και μεγαλύτερη σε σχέση με αυτήν του γεωργικού φαρμάκου. Τέτοιες ουσίες μπορεί να είναι χημικές ενώσεις των εξής κατηγοριών : αμίνες, φαινόλες, οργανικά οξέα, σάκχαρα, φυτικά λίπη και έλαια, χλωροφύλλη κ.α.

Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον σκοπό αυτό εξαρτώνται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του γεωργικού φαρμάκου και των συνεκχυλισμάτων και περιγράφονται παρακάτω:

- Κατανομή υγρού /υγρού (liquid – liquid partitioning). Στηρίζεται στο διαχωρισμό των χημικών ουσιών (του γεωργικού φαρμάκου και των συνεκχυλιζόμενων ουσιών) με βάση τη διαφορετική διαλυτότητά τους σε ένα σύστημα δυο μη αναμειγνυομένων διαλυτών. Με την κατάλληλη επιλογή ενός διαλύτη τα υπολείμματα ενός φυτοφαρμάκου μπορούν να διαχωριστούν ικανοποιητικά από τις άλλες ουσίες.
- Χρωματογραφία προσρόφησης (adsorption chromatography). Το χρωματογραφικό σύστημα αποτελείται από μια στατική φάση ή υλικό προσρόφησης (stationary phase ή adsorbent) και μια κινητή φάση ή διαλύτη έκλουσης (mobile phase ή eluent). Τα συστατικά του μίγματος μεταφέρονται με την κινητή φάση δια μέσου της στατικής φάσης. Ο διαχωρισμός των ενώσεων στηρίζεται στη διαφορετική προσρόφηση των ουσιών (του φυτοφαρμάκου και των συνεκχυλισμάτων) πάνω στην επιφάνεια του προσροφητικού. Η μέθοδος αυτή καθαρισμού απαιτεί έμπειρους χειριστές και μεγάλη προσοχή σε όλες τις φάσεις.
- Χρωματογραφία διαπερατότητας πηχτής ή χρωματογραφία μοριακού διαχωρισμού (Gel Permeation chromatography ή size exclusion chromatography). Η μέθοδος αυτή είναι χρήσιμη για το διαχωρισμό φυτοφαρμάκων από λιπώδη και ελαιώδη υποστρώματα. Χρησιμοποιείται μια στήλη πληρωμένη με κατάλληλου μεγέθους πόρους ρητίνης, συνήθως πηχτής πολυστυρενίου. Η αρχή της στηρίζεται στη διαφορετική ικανότητα των μορίων να διεισδύουν στους πόρους της πηχτής. Μεγαλομοριακές ενώσεις (όπως τα λίπη και η χλωροφύλλη) εκλούνται πρώτες και απομακρύνονται, ενώ τα φυτοφάρμακα που συνήθως είναι μικρομοριακές ενώσεις εκλούνται αργότερα. Μετά την απομάκρυνση των μεγαλομοριακών ενώσεων παραλαμβάνεται το κλάσμα που περιέχει τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων, για το διαχωρισμό των οποίων μεταξύ τους πρέπει να ακολουθήσει άλλου είδους χρωματογραφία. Η μέθοδος αυτή έχει αρκετά καλή επαναληψιμότητα, η στήλη διατηρεί την καλή της απόδοση για αρκετά μακρύ χρονικό διάστημα και μπορεί να αυτοματοποιηθεί. Έχει ορισμένες δυσκολίες στο διαχωρισμό μεγαλομοριακών φυτοφαρμάκων.
- Εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction, SPE). Βασίζεται στην εκχύλιση μεταξύ μιας στερεάς και μια υγρής φάσης. Οι εφαρμογές της

μεθόδου αυξάνονται με τον χρόνο εξαιτίας των βελτιώσεων της τεχνολογίας, της χρήσης μικρών ποσοτήτων διαλυτών και της δυνατότητας αυτοματοποίησης. Για την εφαρμογή εκχύλισης στερεάς φάσης χρησιμοποιούνται φυσιγγία που περιέχουν τη στερεά φάση. Η εφαρμογή της μεθόδου αυτή διακρίνεται στα εξής στάδια:

- Ενεργοποίηση της στερεής φάσης του φυσιγγίου. Αυτό γίνεται με τη διέλευση ορισμένου όγκου κατάλληλου διαλύτη, που ακολουθείται από έναν διαλύτη όμοιο με αυτόν του προς καθαρισμό εκχυλίσματος.
- Προσθήκη δείγματος. Το πρώτο εκχύλισμα ή δείγμα διέρχεται μέσω του ενεργοποιημένου φυσιγγίου όπου κατακρατούνται οι δραστικές ουσίες που μας ενδιαφέρουν αλλά δυστυχώς και μερικά συστατικά του υποστρώματος.
- Καθαρισμός δραστικής ουσίας. Με κατάλληλους διαλύτες επιτυγχάνεται απομάκρυνση από τη στερεά φάση του φυσιγγίου των ανεπιθύμητων συστατικών του υποστρώματος ενώ δεν εκλύεται η δραστική ουσία που μας ενδιαφέρει.
- Έκλυση δραστικής ουσίας. Με τη διέλευση του κατάλληλου διαλύτη από το φυσιγγίο επιτυγχάνεται η ποσοτική έκλυση της δραστικής ουσίας.

5.2.5.4 Συμπύκνωση (concentration)

Στο στάδιο αυτό το τελικό διάλυμα συμπυκνώνεται σε μικρούς όγκους (1-5 mL) έτσι ώστε οι συγκεντρώσεις των γεωργικών φαρμάκων να μεγαλώσουν και ο προσδιορισμός τους να γίνει δυνατός.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος συμπύκνωσης γίνεται με περιστροφικό εξατμιστήρα υπό ελαττωμένη πίεση (rotary evaporator). Το διάλυμα βρίσκεται μέσα σε σφαιρική φιάλη που βυθίζεται σε υδατόλουτρο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας (συνήθως κυμαίνεται από 35-50°C). Στις θερμοκρασίες αυτές και υπό ελαττωμένη πίεση αποστάζουν οι περισσότεροι διαλύτες με σημείο ζέσεως μικρότερο των 100 °C.

Πιο ήπιος τρόπος συμπύκνωσης θεωρείται αυτός της εξάτμισης με ρεύμα καθαρού αζώτου και πραγματοποιείται όταν ο όγκος του διαλύματος έχει ήδη μειωθεί με περιστροφικό εξατμιστήρα σε 10-15 mL.

Η εξάτμιση με ρεύμα αζώτου χρησιμοποιείται και στην περίπτωση που είναι επιθυμητό να μεταφερθεί το εκχύλισμα από τον ένα διαλύτη στον άλλο καθώς πολλές φορές μετά τη συμπύκνωση ακολουθεί αλλαγή διαλύτη. Στην περίπτωση αυτή η συμπύκνωση γίνεται μέχρι ξηρού και έπειτα προστίθεται ο νέος διαλύτης.

Ένα άλλο σύστημα που χρησιμοποιείται στις αναλύσεις υπολειμμάτων είναι τη συσκευή εξάτμισης Kuderna-Danish όπου η εξάτμιση γίνεται σε ατμοσφαιρική πίεση.

5.2.5.5 Προσδιορισμός

Τα γεωργικά φάρμακα που βρίσκονται στο τελικό συμπύκνωμα αρχικά ανιχνεύονται και στη συνέχεια προσδιορίζονται ποσοτικά με μια από τις παρακάτω μεθόδους :

- Αέριο χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC)
- Φασματοφωτομετρία ορατού – υπεριώδους (UV-VIS spectrophotometry)
- Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)
- Χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC)
- Φασματομετρία μάζας (Mass spectrometry)
- Ανοσοδοκιμασίες (ELISA)
- Με συνδυασμό δυο μεθόδων

Η επιτυχία της χρωματογραφικής ανάλυσης εξαρτάται από το διαχωρισμό που επιτυγχάνεται για τις διάφορες ουσίες που χρωματογραφούνται. Μερικοί βασικοί όροι που χρησιμοποιούνται στη χρωματογραφία είναι :

- Το χρωματογράφημα, που είναι το καταγράφημα που παρέχει την κατανομή των ουσιών κατά την έξοδό τους από τη χρωματογραφική στήλη σε συνάρτηση με τη διανυθείσα απόσταση των ουσιών από το σημείο εκκίνησης (σημείο έκχυσης).
- Ο χρόνος κατακράτησης ή χρόνος ανάσχεσης (retention time, t_R) μιας ουσίας, που είναι ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ της έκχυσης μιας ουσίας στη στήλη και της εμφάνισης της ουσίας στον ανιχνευτή.

➤ Το ύψος κορυφής (peak height, h), που είναι η απόσταση του μέγιστου σημείου της κορυφής από τη βάση της, κάθετα προς τον άξονα του χρόνου.

➤ Το εμβαδόν της κορυφής

Κριτήριο για τον ποιοτικό προσδιορισμό μιας ουσίας είναι ο χρόνος κατακράτησης ενώ για τον ποσοτικό προσδιορισμό είναι το εμβαδόν ή και το ύψος της κορυφής.

Στον ποσοτικό προσδιορισμό υπολειμμάτων χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο υπολογισμός με τη μέθοδο του εξωτερικού προτύπου (external standard), σύμφωνα με την οποία η κορυφή του δείγματος συγκρίνεται με παρόμοια κορυφή γνωστής ποσότητας προτύπου ουσίας αναφοράς.

Η **αέριοχρωματογραφία (GC)** θεωρείται ίσως η καλύτερη τεχνική για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων. Με την τεχνική αυτή μικρή ποσότητα (1-5μl) από το καθαρό εκχύλισμα εγχύεται στην κορυφή θερμαινόμενης στήλης τοποθετημένης σε κλίβανο. Ένα αδρανές αέριο, συνήθως άζωτο, ήλιο ή αργό, κινείται μέσα στη στήλη και παρασύρει τους ατμούς του δείγματος. Οι ουσίες διαχωρίζονται στη στήλη και ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή στην έξοδο της στήλης.

Η **χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC)**, εξακολουθεί να ερευνάται και να χρησιμοποιείται για ποιοτικό κυρίως και ποσοτικό προσδιορισμό υπολειμμάτων. Η TLC είναι απλή στη χρήση, είναι γρήγορη και έχει χαμηλό κόστος.

Η **φασματογραφία μάζας (MS)** καταρχήν προτάθηκε σαν μέθοδος ταυτοποίησης-επιβεβαίωσης των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από την GC. Τελευταία όμως αρχίζει και χρησιμοποιείται και σαν ανεξάρτητη μέθοδος προσδιορισμού.

Η **φασματοσκοπία ορατού – υπεριώδους (UV/VIS)** βασίζεται στην ικανότητα διαφόρων ουσιών να αλληλεπιδρούν με ακτινοβολίες χαρακτηριστικών συχνοτήτων. Μετρείται η απορρόφηση (absorbance) και η διαπερατότητα (transmittance) του εκχυλίσματος του δείγματος σε ορισμένο μήκος κύματος.

Οι **ανοσοδοκιμασίες** είναι βιοτεχνολογικές μέθοδοι που έχουν διαδοθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τον προσδιορισμό

υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων παρουσιάζει η ELISA (Enzyme Linked Immunosorbent Assay).

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) χρησιμοποιείται για φυτοφάρμακα που δεν μπορούν να προσδιοριστούν με αεριοχρωματογραφία. Το κύριο προσόν της HPLC είναι η λειτουργία της σε χαμηλές θερμοκρασίες, γι' αυτό χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό ουσιών ευπαθών στις υψηλές θερμοκρασίες της αεριοχρωματογραφίας, όπως για παράδειγμα βιολογικών μορίων (πρωτείνες, νουκλεοτίδια κ.α), καθώς και ουσιών που δεν μπορούν να αεριοποιηθούν. Σήμερα εφαρμόζεται σε ανάλυση δειγμάτων που περιέχουν ορμόνες, φάρμακα, βιταμίνες, εντομοκτόνα, τοξίνες κ.α. (15). Η ανάπτυξη της τεχνικής HPLC είναι αρκετά πρόσφατη και έχει αρκετά κοινά σημεία με την GC (έγχυση του δείγματος σε στήλη με κατάλληλο υλικό, όπου παρασύρεται σε κατάλληλο ανιχνευτή).

Το χρωματογραφικό σύστημα της HPLC αποτελείται από τα εξής επιμέρους τμήματα (12) :

- Φιάλες αποθήκευσης διαλυτών,
- Αντλία υψηλής πίεσης, σταθερής ροής (reciprocating pumps)
- Σύστημα εισαγωγής δείγματος (injector)
- Χρωματογραφική στήλη (σε θάλαμο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας)
- Ανιχνευτή (απορρόφησης UV συνήθως)
- Καταγραφέα

Στην έξοδο της στήλης είναι συνδεδεμένος ο ανιχνευτής. Χρησιμοποιείται κυρίως ο ανιχνευτής απορρόφησης ορατού/υπεριώδους (UV/VIS) σταθερού ή ποικίλου μήκους κύματος (από 200-350 nm). Μειονεκτεί σε σχέση με τους ανιχνευτές της GC κατά το ότι είναι μη εκλεκτικός και όχι αρκετά ευαίσθητος. Μια σύγχρονη μορφή του, ο ανιχνευτής φωτοδιόδων (DAD), είναι περισσότερο εκλεκτικός, μικρής όμως ευαισθησίας. Ο φθορισμετρικός ανιχνευτής (Fluorescence detector) είναι αρκετά ευαίσθητος, μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί μόνο για φθορίζουσες ουσίες. Ορισμένα φυτοφάρμακα έχουν αυτή την ιδιότητα. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται ειδικές τεχνικές μετατροπής ορισμένων φυτοφαρμάκων σε φθορίζοντα παράγωγα, τα οποία και προσδιορίζονται φθορισμομετρικά.

5.2.5.6 Εκτίμηση των αποτελεσμάτων

Σε κάθε στάδιο της αναλυτικής μεθόδου υπάρχει ο κίνδυνος για πιθανό σφάλμα. Τα σφάλματα συχνά προέρχονται από παράγοντες, όπως άγνοια, λάθη ή κακή επιστημονική κρίση. Για την αποφυγή τέτοιων σφαλμάτων, παράλληλα με την ανάλυση του κυρίως δείγματος αναλύονται :

- Το τυφλό δείγμα αντιδραστηρίων (reagent blank), που περιέχει μόνο τους διαλύτες και τα αντιδραστήρια.
- Ο μάρτυρας (control sample), δηλαδή δείγμα χωρίς καθόλου από το γεωργικό φάρμακο που εξετάζουμε.
- Τα φορτισμένα δείγματα (spiked ή fortified samples), που είναι δείγματα μάρτυρα τεχνητά φορτισμένα με την δραστική ουσία που εξετάζουμε.

Για να είναι ικανοποιητική η μέθοδος θα πρέπει το ποσοστό επανάκτησης να είναι της τάξης του 70-110% και η επαναληψιμότητα σαν σχετική τυπική απόκλιση να είναι $< 20\%$ (Council Directive 94/43/EC).

Συμπερασματικά η ανάλυση υπολειμμάτων είναι πολύπλοκη αναλυτική εργασία που απαιτεί μεγάλη εξειδίκευση και προσεκτικούς χειρισμούς.

5.3 Επιπτώσεις από υπολείμματα στον άνθρωπο και στο περιβάλλον

Η αντιμετώπιση των εχθρών και των ασθενειών μέχρι σήμερα γίνεται κυρίως με χημικά παρασκευάσματα. Οι ουσίες αυτές είναι τοξικές σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό. Τα περισσότερα χημικά έχουν σχεδιαστεί να έχουν δράση διάρκειας από εβδομάδες μέχρι μήνες μετά την εφαρμογή. Η μακριά διάρκεια δράσης τους όμως επιφέρει ρύπανση στο περιβάλλον αφού λιγότερη από τη μισή ποσότητα των ψεκαστικών υγρών επικάθεται σε φυτά. Έτσι υπολείμματα υπάρχουν παντού και μερικά που δεν διασπώνται συναντώνται και στο λιπώδη ιστό των ανθρώπων και των ζώων. Μέσω της βιολογικής μεγέθυνσης μπορεί να συγκεντρωθούν μέχρι και 10^7 φορές στο σώμα ψαριών, πτηνών και γενικά στα πάνω άκρα των τροφικών αλυσίδων (17). Επομένως τα υπολείμματά τους στα γεωργικά προϊόντα τα οποία καταναλώνονται από τον άνθρωπο προβληματίζουν έντονα τους καταναλωτές και τις αρμόδιες υπηρεσίες και οργανισμούς (εθνικούς και διεθνείς), που αναφέρονται στην προστασία των καταναλωτών.

5.4 Ρυθμίσεις για την προστασία των καταναλωτών

Στις Ευρωπαϊκές χώρες πρώτο βήμα για την προστασία του καταναλωτή είναι :

- ο προσδιορισμός της Δόσης χωρίς Παρατηρήσιμη Αρνητική Επίπτωση (No Observed Adverse Effect Level, **NOAEL**).
- ο προσδιορισμός της Αποδεκτής Ημερήσιας Λήψης για τον άνθρωπο (Acceptable Daily Intake for Man, **ADI**, που προκύπτει από το NOAEL με τη χρήση ενός συντελεστή ασφαλείας, που εκφράζεται σε mg τοξικού ή δραστικής ουσίας /kg ζώντος βάρους/ημέρα (9).
- ο προσδιορισμός του Ανωτάτου Ορίου Υπολειμμάτων (Maximum Residue Levels ή Limits, **MRLs**) το οποίο αναφέρεται κάθε φορά σε συγκεκριμένο προϊόν φυτοπροστασίας και σε συγκεκριμένο γεωργικό προϊόν. Το MRL εκφράζεται σε mg δραστικής ουσίας/ kg προϊόντος. Σύμφωνα μ' αυτά τα γεωργικά προϊόντα εγχώρια ή εισαγόμενα δεν επιτρέπεται να πωληθούν στο λιανεμπόριο εάν οι δειγματοληπτικοί έλεγχοι δείξουν ότι η περιεκτικότητά τους σε υπολείμματα εντομοκτόνων τα υπερβαίνει (9). Πρέπει να σημειωθεί ότι τα MRLs ενός προϊόντος φυτοπροστασίας σε διάφορα γεωργικά προϊόντα μιας χώρας δεν πρέπει να υπερβαίνουν την ADI.

5.5 Μέτρα αντιμετώπισης υπολειμμάτων

Από πλευράς ασφάλειας του καταναλωτή, ενδιαφέρει η συγκέντρωση του εντομοκτόνου να μην υπερβαίνει την οριζόμενη. Η συγκέντρωση αυτή, το ανεκτό υπόλειμμα (residue tolerance), εκφράζεται σε μέρη στο εκατομμύριο (ppm) προϊόντος και καθορίζεται από τις αρμόδιες υπηρεσίες των διαφόρων κρατών αλλά και από διεθνείς οργανισμούς όπως η Ε.Ε. (14) .

Τα μέτρα που πρέπει να παρθούν για την αντιμετώπιση υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα μήλα αφορούν προληπτικά μέτρα και μέτρα μετά τη συγκομιδή.

- Προληπτικά μέτρα:



- Πρέπει να τηρούνται με σχολαστικότητα οι ημέρες μεταξύ του τελευταίου ψεκασμού και συγκομιδής και να μην ξεπερνούμε τις συνιστώμενες δόσεις.
 - Η καταπολέμηση για να είναι ικανοποιητική πρέπει να γίνεται προσεκτικά και έγκαιρα, με τις συνιστώμενες δόσεις και με κατάλληλα μηχανήματα εφαρμογής.
 - Πρέπει να αποφεύγεται η χρησιμοποίηση φυτοπροστατευτικών προϊόντων με μεγάλη διάρκεια ζωής (μακρά αποικοδόμηση).
 - Χρησιμοποίηση μη χημικών μεθόδων στα πλαίσια της Ολοκληρωμένης Καταπολέμησης.
- Μέτρα μετά τη συγκομιδή:
- Είναι απαραίτητος ο έλεγχος κανόνων της καλής γεωργικής πρακτικής. Ο έλεγχος των υπολειμμάτων είναι πολύπλοκος, εξειδικευμένος και πολύ υψηλού κόστους.
 - Εκτίμηση της αποτελεσματικότητας των προληπτικών μέτρων και χάραξη κατάλληλης στρατηγικής.

Επομένως πρέπει να εφαρμόζονται τα παραπάνω μέτρα, έτσι ώστε μετά τη χρήση των γεωργικών φαρμάκων τα υπολείμματα που μένουν να είναι οι ελάχιστες και τοξικολογικά αποδεκτές ποσότητες.

Σε χώρες που πρωτοπορούν στον έλεγχο των τοξικών υπολειμμάτων στα τρόφιμα, το κοινό είναι ευαισθητοποιημένο και απαιτητικό, σε βαθμό που επηρεάζει και τους νομοθέτες και τους κυβερνώντες. Τα μέτρα κρίνονται και αναθεωρούνται κατά διαστήματα, ανάλογα με το αποτέλεσμά τους. Στις χώρες όπου εφαρμόζεται αυστηρά η νομοθεσία περί ελέγχου γεωργικών φαρμάκων, θεωρείται ότι η υγεία των καταναλωτών δεν κινδυνεύει από υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στα τρόφιμα. Χώρες χωρίς επαρκή εργαστηριακό εξοπλισμό, ή χωρίς ειδικευμένο προσωπικό, ορίζουν χαμηλά ανεκτά όρια υπολειμμάτων και για λόγους ασφαλείας ακολουθούν όσα εφαρμόζουν άλλες χώρες (15).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6
ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΑ – ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΗΣ ΟΥΡΙΑΣ

6.1 Γενικά

Από τα παράγωγα της ουρίας, οι βενζοϋλουρίες (Benzoylurea) είναι ολοκληρωτικά μια διαφορετική τάξη εντομοκτόνων που δρουν ως ρυθμιστές ανάπτυξης των εντόμων (IGRs) (39). Οι ρυθμιστές ανάπτυξης έχουν αναλυθεί εκτενώς στην παράγραφο 4.3.2.2, παρεμποδίζουν τη σύνθεση της χιτίνης και απορροφούνται περισσότερο από κατάποση παρά από επαφή.

Οι Βενζοϋλουρίες είναι αποτελεσματικά εντομοκτόνα με λαμπρές προοπτικές εξαιτίας των πλεονεκτημάτων τους, όπως περιορισμένο φάσμα δράσης, μικρή οξεία τοξικότητα στα θηλαστικά, και γι'αυτό συμπεριλαμβάνονται σε προγράμματα Ολοκληρωμένης Καταπολέμησης σε σπυρώνες (20).

Τα παράγωγα της ουρίας αρχικά χρησιμοποιήθηκαν στην Κεντρική Αμερική το 1985, για την καταπολέμηση σοβαρών ανθεκτικών σε άλλα εντομοκτόνα φυλλοφάγων εντόμων (*Spodoptera spp.*, *Trichoplusia spp.*) που εμφανίστηκαν ξαφνικά στο βαμβάκι (39).

Οι πρώτες Βενζοϋλουρίες παρασκευάστηκαν το 1978 από την Bayer της Γερμανίας, και το triflumuron (Alsystemin) ήταν η πρώτη δραστική ουσία. Από τότε εμφανίστηκαν κατά χρονική σειρά το chlorfluazuron (Atabron, Helix), το teflubenzuron (Nomolt, Dart), το hexaflumuron (Trueno, Consult), το flufenoxuron (Cascade) και το flucycloxuron (Andalin). Άλλα δραστικά μόρια αυτής της κατηγορίας είναι το flurazuron, novaluron και το diafenthiuron. Το lufenuron (Achor ή Match) εμφανιζόμενο το 1990, είναι το νεότερο από αυτή την ομάδα. Κανένα από αυτά δεν εφαρμόστηκε στις Η.Π.Α., εκτός από το diflubenzuron (Dimilin, Adept, Micromite) (39).

Η χρήση τους στις μηλιές, αχλαδιές, αμπέλια και πορτοκαλιές συνεχώς αυξάνεται. Στην Ελλάδα εφαρμόζονται έξι παράγωγα της ουρίας : το diflubenzuron (Dimilin), το teflubenzuron (Nomolt), το triflumuron (Alsystemin), το lufenuron (Match) και το flufenoxuron (Cascade) που ανήκουν στην κατηγορία των εντομοκτόνων που παρεμποδίζουν τη σύνθεση της χιτίνης και το tebufenozide (Mimic) που ανήκει στις μιμητικές ορμόνες.

Οι περισσότερες από τις παραπάνω ουσίες έχουν υψηλή τιμή του συντελεστή κατανομής οκτανόλης/νερού (log Kow), που είναι ένδειξη υψηλού

κινδύνου βιοσυσσώρευσης. Βιοσυσσώρευση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο παρατηρείται αύξηση του ποσού μιας ουσίας σε έναν οργανισμό ή σε ένα μέρος αυτού και που οφείλεται στο γεγονός ότι ο ρυθμός πρόσληψης της ουσίας υπερβαίνει την ικανότητα του οργανισμού να απομακρύνει την ουσία αυτή από το σώμα του. Υψηλή τιμή $\log K_{ow}$ (>3 ή >4) είναι ένδειξη υψηλού κινδύνου βιοσυσσώρευσης και η ουσία είναι λιποδιαλυτή (8). Τα περισσότερα από τα παράγωγα της ουρίας είναι μη διασυστηματικά εντομοκτόνα.

6.2 diflubenzuron (Dimilin)

Μια από τις πιο δραστικές ουσίες που ανήκουν στα παράγωγα της ουρίας είναι αυτή με το κοινό όνομα diflubenzuron και με το εμπορικό όνομα Dimilin. Η ονομασία της κατά IUPAC είναι 1-(4-chlorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzoyl)urea. Ο χημικός της τύπος είναι $C_{14}H_9ClF_2N_2O_2$, ενώ ο συντακτικός της τύπος δίνεται παρακάτω.



Σε καθαρή μορφή είναι άχρωμοι κρύσταλλοι, με σημείο τήξης $230-232^{\circ}C$. Είναι πολύ διαλυτό στο νερό (80 g L^{-1} στους $20^{\circ}C$ και σε $pH=5.5$). Ο συντελεστής $\log K_{ow} = 3.89$ που είναι ένδειξη υψηλού κινδύνου βιοσυσσώρευσης. Η μορφή του σκευάσματος μπορεί να είναι βρέξιμη σκόνη (WP) ή ελαιοαναμίξιμο συμπυκνωμένο εναιώρημα (OF) ή κοκκώδες (GR) ή πυκνό διάλυμα (SC) UL.

Δρά αναστέλλοντας τη βιοσύνθεση της χιτίνης και συνεπώς του εξωτερικού περιβλήματος του σώματος των εντόμων (cuticula). Η δράση αυτή είναι εξειδικευμένη. Αντίστοιχες βιοχημικές λειτουργίες σε μύκητες, κοτόπουλα

και ποντίκια, δεν επηρεάζονται. Εκτός της δράσης αυτής έχει και ωοκτόνο και προνυμφοκτόνο δράση σε έντομα και ακάρεα.

Το diflubenzuron είναι μη διασυστηματικός ρυθμιστής ανάπτυξης των εντόμων και χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση πολλών φυλλοφάγων εντόμων φρούτων, δασικών καλλιεργειών και καλλωπιστικών. Καταπολεμά επίσης σημαντικούς εχθρούς στο βαμβάκι, τη σόγια, τα εσπεριδοειδή, στο τσάι, σε λαχανικά και μανιτάρια. Χρησιμοποιείται και σαν εκτοπαράσιτο ζώων. Απορροφάται σε μεγάλο ποσοστό από τα σύμπλοκα εδάφους και χουμικών οξέων και στην πράξη είναι ακίνητο στο έδαφος. Αποδομείται γρήγορα στο έδαφος με χρόνο ημιζωής < 7 ημέρες. Λόγω της εκλεκτικότητάς του και της γρήγορης αποδόμησής του στο έδαφος και το νερό, δεν έχει ή έχει πολύ μικρές επιπτώσεις στους φυσικούς εχθρούς βλαβερών εντόμων. Οι ιδιότητές του αυτές το καθιστούν κατάλληλο για ένταξη σε προγράμματα ολοκληρωμένης καταπολέμησης.

Δεν είναι φυτοτοξικό όταν ακολουθούνται οι οδηγίες.

Η οξεία τοξικότητά του από στόματος στα θηλαστικά (Acute oral LD₅₀) είναι μεγαλύτερη από 4640 mg kg⁻¹, για ποντίκια. Η μέγιστη επιτρεπόμενη ημερήσια δόση στον άνθρωπο (ADI) είναι 0.02 mg kg⁻¹ σωματικού βάρους.

Η ανάλυση υπολειμμάτων του diflubenzuron γίνεται με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC) ή με αέριο χρωματογραφία (GC) (31).

6.3 teflubenzuron (Nomolt)

Το teflubenzuron είναι μια δραστική ουσία που ανήκει στα παράγωγα της ουρίας και κυκλοφορεί με το εμπορικό όνομα Nomolt.

Η ονομασία της κατά IUPAC είναι 1-(3,5-dichloro-2,4-difluorophenyl)-3-(2,6difluorobenzyl)urea. Ο χημικός της τύπος είναι C₁₄H₆Cl₂F₄N₂O₂, ενώ ο συντακτικός της τύπος δίνεται παρακάτω :



Σε καθαρή μορφή είναι άσπροι προς κιτρινωποί κρύσταλλοι, με σημείο τήξης 222.5⁰C. Στο νερό είναι διαλυτό (19 g L⁻¹ στους 23⁰C). Είναι σταθερό περισσότερο από 2 χρόνια σε θερμοκρασία δωματίου. Ο συντελεστής log K_{ow} = 4.3 που είναι ένδειξη υψηλού κινδύνου βιοσυσσώρευσης. Η μορφή του σκευάσματος μπορεί να είναι πυκνό εναιώρημα (SC) ή UL.

Είναι ρυθμιστής της ανάπτυξης των εντόμων και δρα από το στομάχι. Παρεμποδίζει τη σύνθεση της χιτίνης και την έκδυση. Είναι μη διασυστηματικό εντομοκτόνο. Δεν προσλαμβάνεται και δεν μεταβολίζεται στα φυτά. Μπορεί να επηρεάσει τη γονιμότητα των θηλυκών εντόμων μετά από επαφή ή κατάποση.

Καταπολεμά Λεπιδόπτερα, Κολεόπτερα, Δίπτερα, Υμενόπτερα κ.λ.π σε αχλάδια, μήλα, αμπέλια, φρούτα, πατάτες, λαχανικά, καπνό, βαμβάκι κ.λ.π

Δεν είναι φυτοτοξικό όταν ακολουθούνται οι συνιστώμενες οδηγίες. Συνδυάζεται με τα περισσότερα εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα.

Η οξεία τοξικότητά του από στόματος στα θηλαστικά (Acute oral LD₅₀) είναι μεγαλύτερη από 5000 mg/kg⁻¹, για ποντίκια. Στο έδαφος λαμβάνει χώρα μικροβιακή αποδόμηση και το teflubenzuron μεταβολίζεται γρήγορα (31).

6.4 triflumuron (Alsystin)

Το triflumuron είναι μια δραστική ουσία η οποία παρεμποδίζει τη σύνθεση της χιτίνης. Το εμπορικό της όνομα είναι Alsystin.

Η ονομασία της κατά IUPAC είναι 1-(2-chlorobenzoyl)-3-(4-trifluoromethoxyphenyl)urea. Ο χημικός της τύπος είναι C₁₄H₆Cl₂F₄N₂O₂, ενώ ο συντακτικός της τύπος δίνεται παρακάτω :



Σε καθαρή μορφή είναι άχρωμη, άοσμη σκόνη, με σημείο τήξης 195⁰C. Είναι διαλυτό στο νερό (25 g L⁻¹ στους 20⁰C). Ο συντελεστής log K_{ow} = 4.91 που είναι ένδειξη υψηλού κινδύνου βιοσυσσώρευσης. Η μορφή των σκευασμάτων του είναι πυκνό εναιώρημα (SC) ή γαλακτωματοποιήσιμο

πυκνό διάλυμα (EC) ή βρέξιμη σκόνη (WP) ή ελαιοαναμίξιμο συμπυκνωμένο αιώρημα (OF).

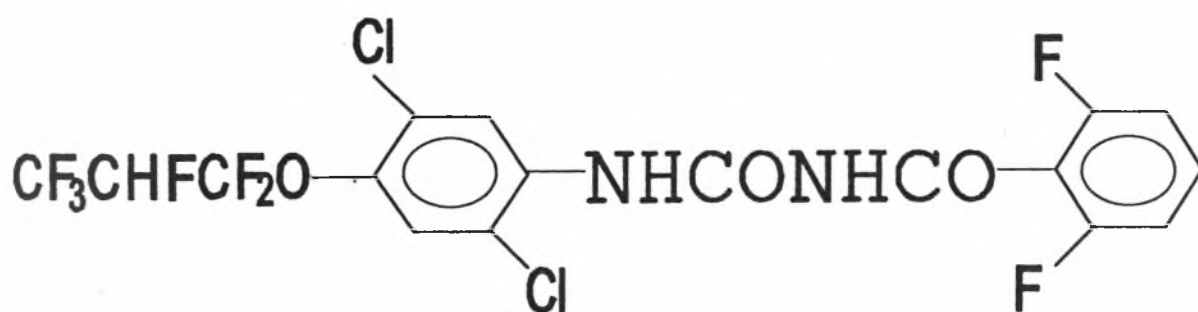
Καταπολεμά Λεπιδόπτερα, Δίπτερα, Κολεόπτερα και είδη της οικογένειας Psyllidae, σε φρούτα, λαχανικά, σόγια, βαμβάκι και δασικά είδη. Δεν είναι φυτοτοξικό όταν ακολουθούνται οι οδηγίες εφαρμογής.

Ο μεταβολισμός του trifluridon στα φυτά μελετήθηκε σε μήλα, αχλάδια, σόγια και πατάτες. Το δρών συστατικό μεταβολίζεται κατά ένα μικρό μόνο ποσοστό και δίνει μεταβολίτες ίδιους με αυτούς που παρατηρούνται και στα ζώα. Σε εργαστηριακά πειράματα το trifluridon αποδομείται γρήγορα στο έδαφος, στον αγρό όμως η αποδόμηση γίνεται 3-5 φορές γρηγορότερα. Σαν συνέπεια αυτού, επαναλήψεις για περισσότερο από 3 χρόνια σε ακαλλιέργητο έδαφος δεν οδήγησαν σε συσσώρευση στο έδαφος (31).

6.5 lufenuron (Match)

Το lufenuron είναι μια δραστική ουσία η οποία παρεμποδίζει τη σύνθεση της χιτίνης και κυκλοφορεί με το εμπορικό όνομα Match.

Η ονομασία της κατά IUPAC είναι (RS)-1-[2,5-dichloro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoroisopropoxy)phenyl]-3(2,6difluorobenzoyl)urea. Ο χημικός της τύπος είναι $C_{17}H_8Cl_2F_8N_2O_3$, ενώ ο συντακτικός της τύπος δίνεται παρακάτω :



Η καθαρή μορφή του lufenuron είναι άχρωμοι κρύσταλλοι, με σημείο τήξης 164,7-167,7 °C. Είναι διαλυτό στο νερό (60 g L^{-1} στους 25°C). Είναι σταθερό στον αέρα και στο νερό. Ο συντελεστής $\log K_{ow} = 5.12$ τιμή η οποία αποτελεί ένδειξη υψηλού κινδύνου βιοσυσσώρευσης. Η μορφή των σκευασμάτων του είναι γαλακτωματοποιήσιμο πυκνό διάλυμα (EC).

Καταπολεμά τις νύμφες των Λεπιδόπτερων και Κολεόπτερων στο βαμβάκι, στα λαχανικά και στα φρούτα. Δεν είναι φυτοτοξικό στις καλλιέργειες. Συνδυάζεται με τα περισσότερα εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα, εκτός από εκείνα που έχουν αλκαλική αντίδραση. Η οξεία τοξικότητά του από στόματος στα θηλαστικά (Acute oral LD₅₀) είναι μεγαλύτερη από 2000 mg kg⁻¹, για ποντίκια. Η ανάλυση υπολειμμάτων του Iufenuron γίνεται από Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC). Κύρια οδός απομάκρυνσης του Iufenuron στα ζώα είναι δια μέσου των περιττωμάτων, με πολύ μικρή αποικοδόμηση. Το Iufenuron αποικοδομείται γρήγορα σε εδάφη κάτω από αερόβιες συνθήκες (31).

6.6 Υπολείμματα Βενζοϋλουριών

Οι Tsiropoulos κ.α. (1999) μελέτησαν την αποδόμηση του teflubenzuron (TFB) σε σταφύλια. Αμπέλια για παραγωγή λευκών κρασιών εγκατεστημένα στην Κεντρική Ελλάδα ψεκάστηκαν δυο φορές σε χρονικό διάστημα 28 ημερών, με το εμπορικό σκεύασμα του εντομοκτόνου και η τύχη των υπολειμμάτων παρακολουθήθηκε για χρονικό διάστημα 49 ημερών. Τα υπολείμματα TFB προσδιορίστηκαν με HPLC με όριο ανίχνευσης 0,005 mg kg⁻¹. Σε συνθήκες αγρού τα υπολείμματα TFB στα σταφύλια βρέθηκαν να είναι πολύ σταθερά χωρίς καμία σημαντική μείωση κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου των 49 ημερών. Ωστόσο τα υπολείμματα ήταν ελαφρώς χαμηλότερα από τα μέγιστα όρια υπολειμμάτων (MRL's) (33).

Επίσης εκτιμήθηκε η αποδόμηση των υπολειμμάτων του teflubenzuron (TFB) και του triflumuron (TFM) σε σπρωρώνες αχλαδιών στην Κ. Ελλάδα και σε αχλάδια αποθηκευμένα στο ψυγείο. Βρέθηκε ότι τα υπολείμματα του TFB στα αχλάδια παρέμειναν σταθερά για 2 εβδομάδες και έπειτα μειώθηκαν κατά 48% της αρχικής εναπόθεσης. Όσον αφορά τα υπολείμματα του TFM, αυτά βρέθηκε να μειώνονται με χρόνο ημιζωής 39 ± 7 ημέρες. Βρέθηκε ότι τα υπολείμματα και από τα δυο εντομοκτόνα στα αχλάδια στη συγκομιδή ήταν χαμηλότερα από το μέγιστο όριο υπολειμμάτων (MRLs). Ακόμα εκτιμήθηκε η αποδόμηση των TFM και TFB σε αχλάδια αποθηκευμένα στο ψυγείο (ψυχορροσυντήρηση). Τα υπολείμματα του TFB ήταν σταθερά κατά τη διάρκεια

όλης της περιόδου της αποθήκευσής τους, ενώ τα υπολείμματα του TFM αν και δεν αποικοδομήθηκαν τις εβδομάδες παρουσίασαν έπειτα μια σταθερή μείωση. Κατά το τέλος της αποθηκευτικής περιόδου των 29 εβδομάδων παρέμεινε το 7% της αρχικής συγκέντρωσης για το TFM (33).

Το Diflubenzuron (DFB) είναι η πιο εκτενώς μελετημένη Βενζουλουρία σε πολλούς φυτικούς ιστούς, στους οποίους συμπεριλαμβάνονται μήλα, μανιτάρια, κίτρα, καυτερές πιπεριές και σε δασικά υποστρώματα. Το DFB προσδιορίζεται με Υγρή Χρωματογραφία (LC) με ανιχνευτή UV (30), ή με APCI-MS ανιχνευτή (20) αλλά και με αεριοχρωματογραφία με ανιχνευτή ECD (25) ή με ανιχνευτή μάζας (GC-MS) με παραγωγοποίηση (27) ή χωρίς παραγωγοποίηση (38).

Οι Mensah κ.α. (26) προσδιόρισαν το DFB σε μήλα μετά απο εκχύλιση με διχλωρομεθάνιο, με παραγωγοποίηση και με καθαρισμό με εκχύλιση στερεής φάσης SPE. Οι ανακτήσεις κυμαίνονταν από 80-88% και το όριο ανίχνευσης ήταν $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$. Οι Austin και Hall (19) εκτίμησαν την εμμόνη των υπολειμμάτων των DFB σε καρπό μήλων και σε φύλλα μετά από εκχύλιση με διχλωρομεθάνιο. Η ανάκτηση βρέθηκε στα 60% και το όριο ανίχνευσης στα $0,025 \text{ mg kg}^{-1}$.

Οι Tomsej και Hajslova (32) προσδιόρισαν 5 Βενζουλουρίες σε μήλα μετά από εκχύλιση με ακετόνη, κατανομή με διχλωρομεθάνιο και χρωματογραφία διαπερατότητας πηχτής. Οι ανακτήσεις βρέθηκαν στα 71-92% και το όριο ανίχνευσης ήταν $0,01-0,03 \text{ mg kg}^{-1}$.

Για ανάλυση υπολειμμάτων των diflubenzuron, binapracyl και burprimate σε φύλλα και σε φρούτα εφαρμόστηκε χρωματογραφική μέθοδος HPLC μηλεώνες στο Worcester και στο Cox (22). Τα τρία αυτά σκευάσματα εφαρμόστηκαν προκειμένου να συγκριθεί η Ολοκληρωμένη Καταπολέμηση με τα προγράμματα συμβατικής καλλιέργειας. Διαπιστώθηκε ότι μόνο το DFB παρέμεινε στα φύλλα και ότι δεν ανιχνεύτηκε κανένα από τα εντομοκτόνα κατά τη συγκομιδή των φρούτων. Η ελάχιστη επιτρεπτή ποσότητα υπολειμμάτων binapracyl, burprimate και diflubenzuron είναι αντίστοιχα $1, 5$ και $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$.

Σε μια άλλη μελέτη έγινε ανάλυση του flufenoxuron σε μήλα και σε ακτινίδια (25). Η εκχύλιση του δείγματος ακολουθήθηκε από μια σειρά διαδοχικών καθαρισμών συμπεριλαμβανομένων τριών ή τεσσάρων συμπυκνώσεων. Στη συνέχεια έγιναν ή πολλαπλές κατανομές ή ένας

καθαρισμός (clean up) στερεής φάσης, διαχωρισμός σε συστατικά διαφορετικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων υγρού χρωματογράφου (HPLC) υψηλής απόδοσης με αναστρεφόμενη φάση. Η μέθοδος αυτή έδωσε καλές ανακτήσεις (81-117%) και χαμηλά όρια ανίχνευσης ($<0,005 \text{ mg kg}^{-1}$) για το flufenoxuron.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7
ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

7.1 Πειραματικός αγρός

Το πείραμα έγινε σε μηλεώνες της ποικιλίας Starking Delicious με επικονιαστή την *Golden Delicious*, στη Ζαγορά Πηλίου (κτήμα Κοντού) και υψόμετρο 700m από τον Αύγουστο έως τον Σεπτέμβριο του 2000. Τα δέντρα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ηλικίας 40 ετών, υγιή, μέσης παραγωγικότητας, εμβολιασμένα σε σπορόφυτο υποκείμενο. Το σύστημα φύτευσης των δέντρων ήταν κατά τετράγωνα με αποστάσεις φύτευσης περίπου 8m x 8m και η διαμόρφωση των δέντρων σε κύπελλο, με τρεις ή περισσότερους βραχίονες και αντίστοιχο αριθμό από εναλλασσόμενους υποβραχίονες σε κάθε βασικό βραχίονα. Η άρδευση αυτών γινόταν με αυλάκια 1 έως 3 φορές ανά έτος και οι περιποιήσεις όπως λίπανση, κλάδεμα, συγκομιδή, φυτοπροστασία γίνονταν κανονικά στα πλαίσια της Ολοκληρωμένης μηλοκαλλιέργειας με τις απαραίτητες μόνο εισροές.

Το έδαφος σε βάθος δείγματος 0-30cm στην περιοχή του μηλεώνα ανήκει στην κατηγορία των αμμοπηλωδών (sandy loam), το pH του είναι αρκετά όξινο, κυμαίνεται μεταξύ 5 και 6, είναι μέτρια εφοδιασμένο με οργανική ουσία, είναι επαρκώς εφοδιασμένο με P και Fe, ενώ η περιεκτικότητα του σε K, Mg, Mn, B είναι χαμηλή και η περιεκτικότητα του σε Zn και Na είναι πολύ χαμηλή.

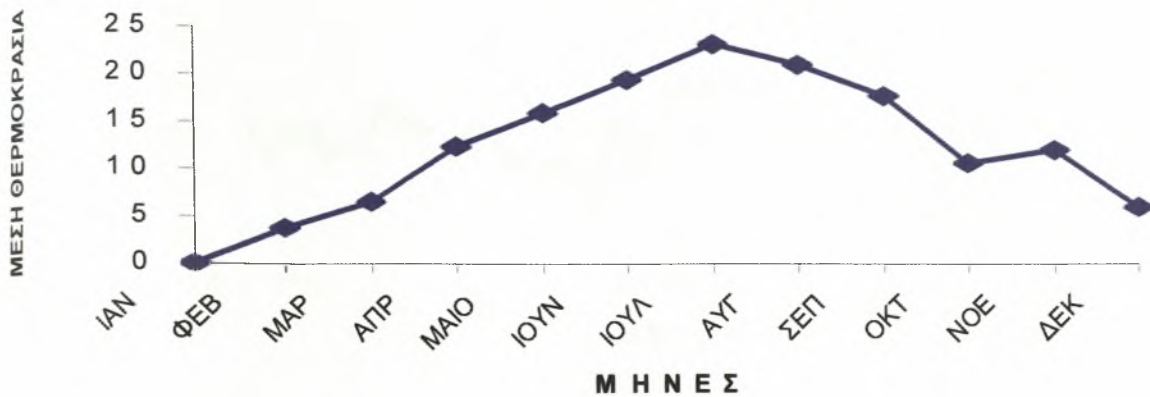
Στην ευρύτερη πειραματική περιοχή Κοντού τοποθετήθηκαν φερομονικές παγίδες, όπως περιγράφηκαν στην παράγραφο 4.2.1, για τον έλεγχο της καρπόκαψας. Αυτές τοποθετήθηκαν στις 24/4/2000 σε προσημειωμένα δέντρα με κόκκινες ταινίες. Από τότε οι παγίδες ελέγχονταν κατά τακτά χρονικά διαστήματα (4/5, 8/5, 12/5, 15/5). Λόγω σύλληψης ικανού αριθμού ατόμων καρπόκαψας στις φερομονικές παγίδες εφαρμόστηκαν τα εντομοκτόνα Alsystem, Mimic, Nomolt, Match, Insegar και Dimilin σε διαφορετικές ομάδες μηλεώνων ανά εντομοκτόνο στις 16/5/2000. Ο έλεγχος παγίδων για την καρπόκαψα συνεχίστηκε και πραγματοποιήθηκε κατά τις εξής ημερομηνίες : 17/5, 22/5, 25/5, 29/5, 1/6, 5/6, 8/6, 13/6, 16/6, 20/6 οπότε και αντικαταστήθηκαν οι παγίδες (πάτου και φερομόνης), 27/6, 29/6, 3/7, 5/7, 10/7, 14/7, 17/7, 24/7, 28/7, 8/8, 10/8, 11/8, 17/8 (οπότε και τοποθετήθηκαν χάρτινες λωρίδες νύμφωσης στους κορμούς για συλλήψεις διαχειμάζουσων μορφών καρπόκαψας στα 6 δέντρα που ήταν τοποθετημένες οι παγίδες που

έλεγχαν το πληθυσμό της) και στις 22/8. Στις 11/7 διενεργήθηκε δεύτερος ψεκασμός με τα αντίστοιχα εντομοκτόνα στις αντίστοιχες ομάδες μηλεώνων.

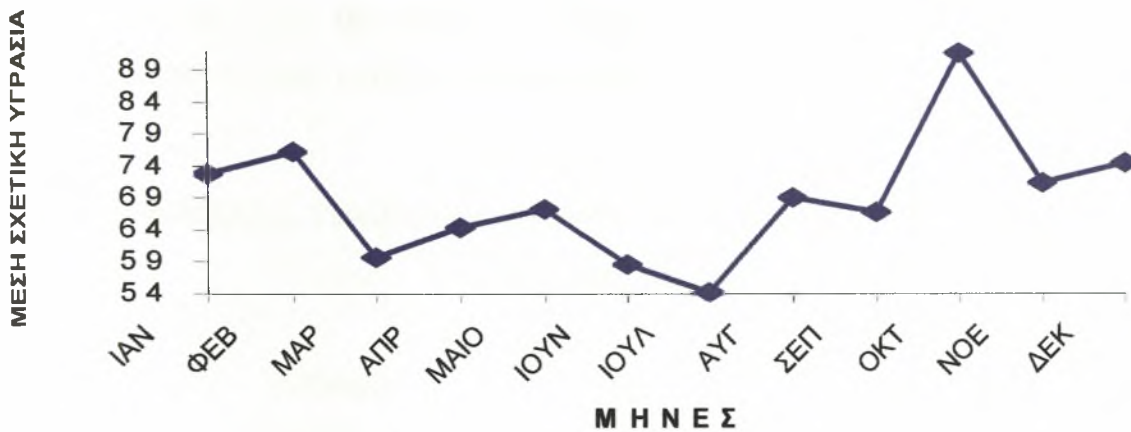
Στο πείραμα της παρακολούθησης των υπολειμμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα εξής σκευάσματα :

- Το εμπορικό σκεύασμα Alsystin 25% β/β WP, το οποίο περιέχει 25% δραστική ουσία triflumuron υπο μορφή βρέξιμης σκόνης. Ο ψεκασμός έγινε με υδατικό εναιώρημα του παραπάνω σκευάσματος με δόση 50g/100L.
- Το εμπορικό σκεύασμα Nomolt 15% β/ο SC, το οποίο περιέχει 15% δραστική ουσία teflubenzuron υπό μορφή πυκνού εναιωρήματος. Ο ψεκασμός έγινε με υδατικό εναιώρημα του παραπάνω σκευάσματος με δόση 40mL/100L.
- Το εμπορικό σκεύασμα Match 5% β/ο EC, το οποίο περιέχει 5% δραστική ουσία lufenuron υπό μορφή γαλακτοποιήσιμου πυκνού εναιωρήματος. Ο ψεκασμός έγινε με υδατικό εναιώρημα του παραπάνω σκευάσματος με δόση 100mL/100L.

Η παρούσα μελέτη παρακολούθησης των υπολειμμάτων έγινε σε 3 μηλεώνες στους οποίους είχαν ήδη εφαρμοστεί δυο φορές οι αντίστοιχες ουσίες όπως αναφέρθηκε ανωτέρω και εφαρμόστηκε τρίτος ψεκασμός στις 9/8/2000. Για τον ψεκασμό των παραπάνω ρυθμιστών ανάπτυξης χρησιμοποιήθηκε μηχανοκίνητος φορητός ψεκαστήρας, που χρησιμοποιείται στην περιοχή. Ο ψεκασμός έγινε τις πρωινές ώρες στις 9/8/2000. Σε κάθε μηλεώνα ψεκάστηκαν 12 δέντρα μέχρι απορροής του ψεκαστικού υγρού. Τα δέντρα που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα προσημειώθηκαν με ταινία στις 8/8/2000. Τα μετεωρολογικά δεδομένα που επικράτησαν στην πειραματική περιοχή κατά το έτος 2000 φαίνονται συνοπτικά στα Σχήματα 1 και 2. Τα δεδομένα αυτά καταγράφηκαν από μετεωρολογικό σταθμό, που είναι εγκατεστημένος στην περιοχή Ζαγοράς και ο οποίος έχει κατασκευαστεί από την εταιρία Adcon. Τα μετεωρολογικά δεδομένα επεξεργάστηκαν από το πρόγραμμα advantage.



Σχήμα 1. Μεταβολή μέσης μηνιαίας θερμοκρασίας.



Σχήμα 2. Μεταβολή μέσης μηνιαίας σχετικής υγρασίας.

Ειδικότερα φαίνονται αναλυτικά η μέση ημερήσια θερμοκρασία (Σχήμα 3) και η μέση σχετική υγρασία ανά ημέρα (Σχήμα 4) για τους μήνες Αύγουστο και Σεπτέμβριο.



Σχήμα 3. Μεταβολή μέσης ημερήσιας θερμοκρασίας για τους μήνες Αύγουστο και Σεπτέμβριο.



Σχήμα 4 Μεταβολή μέσης ημερήσιας σχετικής υγρασίας για τους μήνες Αύγουστο και Σεπτέμβριο.

Το συνολικό ύψος βροχόπτωσης (mm) ανά ημέρα βροχής κατά τη χρονική περίοδο που έλαβε χώρα το πείραμα φαίνεται στον ΠΙΝΑΚΑ 6.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6. Συνολικό ύψος βροχόπτωσης (mm) ανά ημέρα βροχής.

Ημ/νια	Συνολικό ύψος βροχόπτωσης
1/8/2000	9,2
26/8/2000	5
27/8/2000	0,2
10/9/2000	1
11/9/2000	0,8
12/9/2000	23,4
24/9/2000	78,4
25/9/2000	30,6
26/9/2000	1,4
27/9/2000	9,6
30/9/2000	0,2

Η μέγιστη θερμοκρασία στις 9/8/2000 ήταν 29,8⁰C, ενώ η ελάχιστη ήταν 16,1⁰C. Η βροχόπτωση κατά τη διάρκεια του πειράματος ήταν 5,2 mm για τον

Αύγουστο και 145,2 mm για τον Σεπτέμβριο. Η μέση σχετική υγρασία (RH Aver) κυμάνθηκε από 59,2% τον Αύγουστο έως 58% τον Σεπτέμβριο.

7.2 Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις οδηγίες δειγματοληψίας των FAO/WHO όπως αναφέρεται στον Πίνακα 4 (σελ 41). Στους τρεις μηλεώνες της περιοχής Κοντού Ζαγοράς τα μήλα της ποικιλίας Starking Delicious ψεκάστηκαν με Nomolt, Alsystin ή Match αντίστοιχα. Σε κάθε ημερομηνία δειγματοληψίας συλλέχθηκαν 3 δείγματα-επανάληψεις. Σε κάθε επανάληψη συλλέχθηκαν 24 μήλα ποικιλίας Starking Delicious, συνολικά δηλαδή 72 μήλα από τον κάθε μηλεώνα. Τα 24 αυτά μήλα συλλέχθηκαν από 4 προσημειωμένα δέντρα, 6 μήλα από κάθε δέντρο και τυχαιοποιήθηκαν όσον αφορά τη θέση στο δέντρο. Το συνολικό βάρος του κάθε δείγματος ήταν τουλάχιστον 2 kg. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 9 δειγματοληψίες. Η πρώτη έγινε στις 8/8/2000 (-0 ημέρες) πριν τον ψεκασμό, η δεύτερη στις 9/8 δυο ώρες μετά τον ψεκασμό, αφού είχε στεγνώσει το ψεκαστικό υγρό (+0 ημέρες) και οι υπόλοιπες στις 11/8 (+2 ημέρες), στις 23/8 (+14 ημέρες), στις 8/9 (+30 ημέρες) και στις 27/9 (+49 ημέρες, που ήταν η εμπορική συγκομιδή).

7.3 Προετοιμασία των δειγμάτων για ανάλυση

Τα συλλεχθέντα δείγματα μεταφέρθηκαν αυθημερόν στο Εργαστήριο όπου αρχικά μετρούνταν τα χαρακτηριστικά τους (διάμετρος, ύψος, βάρος).

Για τις μετρήσεις της διαμέτρου και του ύψους κάθε καρπού χρησιμοποιήθηκε παχύμετρο ακριβείας, ενώ για το βάρος χρησιμοποιήθηκε ζυγός ακριβείας δυο δεκαδικών. Κατόπιν για κάθε δείγμα-επανάληψη τα μήλα κόπηκαν στα τέσσερα και πάρθηκαν τα δυο αντιδιαμετρικά τεταρτημόρια, το οποία ομογενοποιήθηκαν με blender. Επιδίωξή μας ήταν να έχουμε το δείγμα μας όσο το δυνατό πιο ομογενοποιημένο ανακατεύοντάς το, για να μεταφέρουμε ένα μέρος μόνο από αυτό (50 g) σε ειδικό σακουλάκι (αναλυτικό δείγμα).

Στα σακουλάκια αυτά αναγράφονταν τα στοιχεία του δείγματος και φυλάσσονταν στην κατάψυξη στους -22°C μέχρι την ανάλυσή τους. Επίσης

μικρή ποσότητα από το ομογενοποιημένο δείγμα μεταφέρονταν σε προζυγισμένα τριβλία petri για τον υπολογισμό της υγρασίας (48h στους 100°C) και του ξηρού βάρους. Η δειγματοληψία, η μεταφορά στο εργαστήριο, η ομογενοποίηση και η αποθήκευση των αναλυτικών δειγμάτων γίνονταν αυθημερόν.

7.4 Υλικά και χημικά αντιδραστήρια

- **Διαλύτες.** Οι διαλύτες οξικός αιθυλεστέρας (ethyl acetate), εξάνιο, διχλωρομεθάνιο και ισοπροπανόλη, που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τύπου pestigrade. Η μεθανόλη και το νερό ήταν καθαρότητας HPLC.
- **Άνυδρο θειικό νάτριο (Na₂SO₄)** για την κατακράτηση της υγρασίας του εκχυλίσματος.
- **Φυσίγγια οξειδίου του πυριτίου (Silica)** για εκχύλιση στερεάς φάσης.
- **Πρότυπες ουσίες** triflumuron, lufenuron και teflubenzuron καθαρότητας 99,5%, 99,7% και 99,7% αντίστοιχα.
- **Πρότυπα διαλύματα (stock solutions):**
 - Τα πρότυπα διαλύματα του triflumuron, lufenuron με συγκέντρωσεις 1000 μg kg⁻¹ το καθένα και του teflubenzuron με συγκέντρωση 400 μg kg⁻¹, ετοιμάστηκαν σε μεθανόλη.
 - Από τα πυκνά πρότυπα διαλύματα παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα των παραπάνω ουσιών με συγκέντρωση 100 μg kg⁻¹. Επίσης παρασκευάστηκε και ένα μικτό πρότυπο διάλυμα triflumuron, lufenuron και teflubenzuron συγκέντρωσης 100 μg kg⁻¹ σε μεθανόλη HPLC.
 - Από το μικτό διάλυμα των 100 μg kg⁻¹ παρασκευάστηκε με διαδοχικές αραιώσεις διαλύματα συγκεντρώσεων 10 μg kg⁻¹, 5 μg kg⁻¹, 4 μg kg⁻¹, 3 μg kg⁻¹ και 2 μg kg⁻¹ σε μεθανόλη.
 - Χρησιμοποιώντας το μικτό διάλυμα 10 μg/mL με διαδοχικές αραιώσεις παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκεντρώσεων 1 μg kg⁻¹, 0,5 μg kg⁻¹ σε μεθανόλη.

Τα μικτά διαλύματα με συγκεντρώσεις 0.5-1-2-3-4-5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (6 διαλύματα) χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο της γραμμικότητας του ανιχνευτή.

7.5 Εκχύλιση

Είκοσι πέντε g ομογενοποιημένου δείγματος μήλου ζυγίστηκαν με ακρίβεια μέσα σε ποτήρι ζέσεως και προστέθηκαν 50 mL οξικού αιθυλεστέρα και 25 g άνυδρου θειικού νατρίου με συνεχή ανάδευση. Το μίγμα ομογενοποιήθηκε σε ομογενοποιητή (τύπου Ultra Turrax) στις 6000 rpm για 3 min. Αφού ηρέμησε για 1min το παραπάνω μίγμα διηθήθηκε σε χαρτί διήθησης Whatman No. 2, που περιείχε 10 g άνυδρο θειικό νάτριο. 25 mL του διηθήματος μεταφέρθηκαν σε σφαιρική φιάλη 100 mL και συμπυκνώθηκαν μέχρι ξηρού σε περιστρεφόμενο εξατμιστήρα με μειωμένη πίεση στους 40 °C. Το στερεό επαναδιαλύθηκε σε 3 mL εξάνιο και 1 mL από αυτό μεταφέρθηκαν σε ενεργοποιημένο φυσιγγίο για καθαρισμό.

7.6 Καθαρισμός (clean up)

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον καθαρισμό του εκχυλίσματος περιγράφεται παρακάτω:

- Ενεργοποίηση της στερεής φάσης του φυσιγγίου με 10 mL εξανίου.
- Φόρτιση του φυσιγγίου με 1 mL δείγματος
- Έκπλυση του φυσιγγίου με 5 mL εξάνιο.
- Έκλυση της δραστικής ουσίας με 1mL διαλύματος διχλωρομεθανίου-2 ισοπροπανόλης (9+1).
- Συλλογή του εκλούσματος και συμπύκνωση μέχρι ξηρού σε ρεύμα αζώτου και επαναδιάλυση σε 1 mL μεθανόλης.
- Διήθηση του μεθανολικού διαλύματος σε φίλτρα (0.2 μm) και μεταφορά τους σε φιαλίδια χρωματογράφου προς έκχυση.

7.7 Χρωματογραφική ανάλυση

Για την ανάλυση υπολειμμάτων των triflumuron, lufenuron και teflubenzuron χρησιμοποιήθηκε σύστημα υγρής χρωματογραφίας τύπου Hewlett – Packard 1100 Series που αποτελείται από :

- Σύστημα έγχυσης με βρόγχο χωρητικότητας 20 μ L.
- Χρωματογραφική στήλη μήκους 25cm τύπου C-18 και διαμέτρου 4,6mm
- Ανιχνευτή απορρόφησης UV με καταγραφή ορισμένη στα 254nm.
- Η καταγραφή και επεξεργασία του χρωματογραφικού σήματος έγινε με Η/Υ με το πρόγραμμα Chem-Station της Hewlett Packard.

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με βαθμιδωτή έκλουση (gradient elution), η οποία φαίνεται στον Πίνακα 7.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7. Χρωματογραφική ανάλυση

Χρόνος (min)	Μεθανόλη HPLC	Νερό HPLC
0	10%	90%
5	10%	90%
20	65%	35%
40	100%	0%
42	10%	90%

Η θερμοκρασία της στήλης διατηρήθηκε σταθερή στους 40⁰ C. Το σύστημα HPLC εξισορροπήθηκε με το μίγμα της κινητής φάσης (10/90 MeOH/H₂O) σε μια ροή 1 mL/min.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

8.1 Ποιοτική ανάλυση

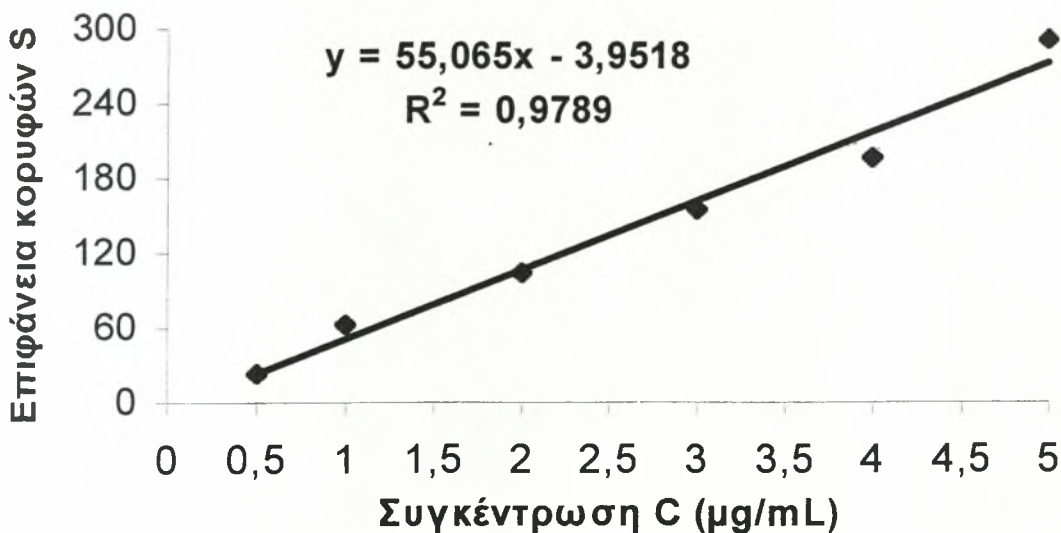
Η ταυτοποίηση των τριών εντομοκτόνων στα χρωματογραφήματα έγινε με βάση τους χρόνους κατακράτησής τους. Ο χρόνος κατακράτησης για το triflumuron, το teflubenzuron και το lufenuron είναι αντίστοιχα 30.7 min, 34.2 min και 34.8 min. Τα δείγματα του μάρτυρα, όπως αναμένονταν, δεν εμφάνισαν κορυφές στους χρόνους κατακράτησης των κορυφών των παραπάνω δραστικών ουσιών.

8.2 Ποσοτική ανάλυση

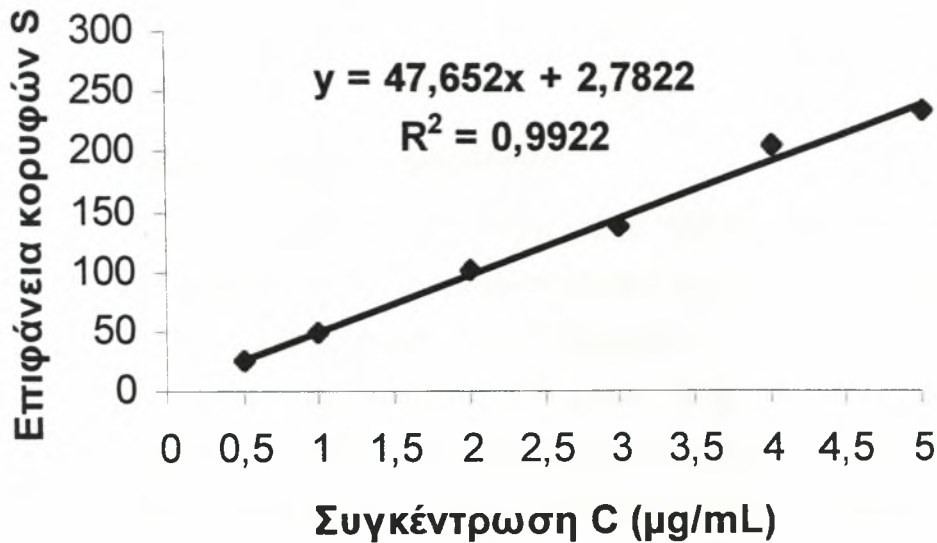
Ο ποσοτικός προσδιορισμός των εντομοκτόνων πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας τη μέθοδο του εξωτερικού προτύπου, χρησιμοποιώντας την καμπύλη αναφοράς. Η καμπύλη αναφοράς κατασκευάστηκε με μικτά πρότυπα διαλύματα του triflumuron, του teflubenzuron και του lufenuron διαφορετικών συγκεντρώσεων. Οι καμπύλες αναφοράς φαίνονται στα σχήματα 5,6,7 όπου:

s: η επιφάνεια της κορυφής της ουσίας.

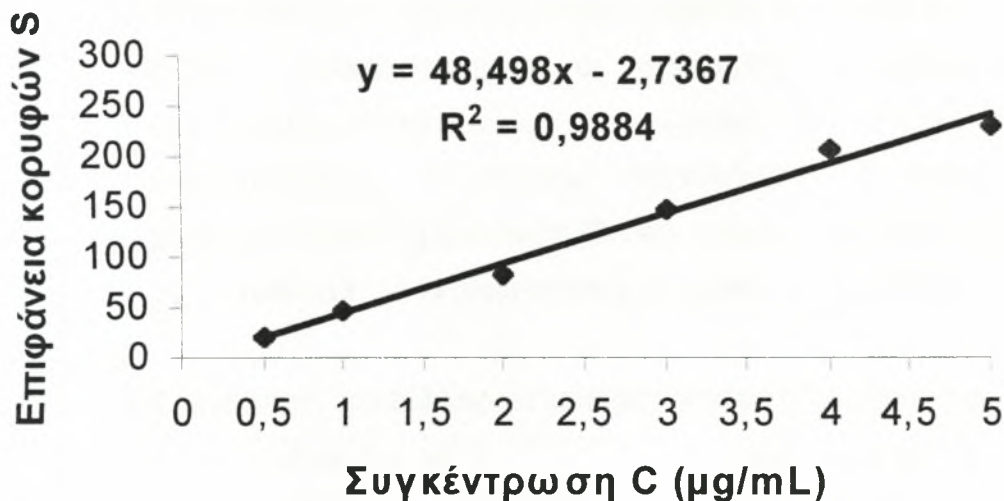
c: η συγκέντρωση της ουσίας στα πρότυπα διαλύματα.



Σχήμα 5. Καμπύλη αναφοράς για το triflumuron



Σχήμα 6. Καμπύλη αναφοράς για το teflubenzuron



Σχήμα 7. Καμπύλη αναφοράς για το lufenuron

Η συγκέντρωση του εντομοκτόνου για κάθε δείγμα υπολογίστηκε από την επιφάνεια των κορυφών του triflumuron, του lufenuron και του teflubenzuron στα χρωματογραφήματα χρησιμοποιώντας παράλληλα την καμπύλη αναφοράς. Οι συγκεντρώσεις των εντομοκτόνων στον καρπό των μήλων εκφράζονται σε $\mu\text{g } \delta.\text{o.} / \text{g}$ ιστού (ppm).

8.3 Ανάκτηση γεωργικών φαρμάκων

Η αναλυτική μέθοδος εκχύλισης για τα τρία εντομοκτόνα ελέγχθηκε ως προς την ανάκτησή της. Νέο στοιχείο σχετικά με τη μέθοδο εκχύλισης, όπως περιγράφεται στην εργασία των Tsiropoulos κ.α. (33), είναι η χρήση μικρότερου αναλυτικού δείγματος (25 g αντί 50 g) με ταυτόχρονη μειωμένη χρήση διαλυτών (50 mL οξικού αιθυλεστέρα αντί 100 mL). Δείγματα μάρτυρα (25 g) φορτίστηκαν με κατάλληλες ποσότητες μικτού πρότυπου διαλύματος triflumuron, lufenuron και teflubenzuron έτσι ώστε να προκύψουν δείγματα φορτισμένα με συγκεντρώσεις 1,0, 0,5 και 0,10 mg δ.ο./ kg δείγματος. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η προαναφερόμενη μέθοδος εκχύλισης και ανάλυσης των δειγμάτων, προσδιορίστηκαν οι ποσότητες εντομοκτόνων που ανακτήθηκαν και συγκρίθηκαν με αυτές που εφαρμόστηκαν για να προκύψει το ποσοστό ανάκτησης. Το πείραμα επαναλήφθηκε 3 φορές και τα αποτελέσματά του, δηλαδή η ανάκτηση (%) και η επαναληψιμότητα (RSD) της μεθόδου για το καθένα από τα εντομοκτόνα, φαίνονται στους Πίνακες 8, 9, 10.

Πίνακας 8. Ανάκτηση του triflumuron από φορτισμένα δείγματα μήλου.

Επίπεδο φόρτισης (mg kg ⁻¹)	Ανάκτηση ± SD, %
1,0	98 ± 2
0,50	104 ± 3
0,10	102 ± 4

Κάθε τιμή είναι ο μέσος όρος από τρεις επαναλήψεις. SD : τυπική απόκλιση

Πίνακας 9. Ανάκτηση του teflubenzuron από φορτισμένα δείγματα μήλου.

Επίπεδο φόρτισης (mg kg ⁻¹)	Ανάκτηση ± SD, %
1,0	98 ± 5
0,50	96 ± 5
0,10	94 ± 4

Κάθε τιμή είναι ο μέσος όρος από τρεις επαναλήψεις. SD : τυπική απόκλιση

Πίνακας 10. Ανάκτηση του lufenuron από φορτισμένα δείγματα μήλου.

Επίπεδο φόρτισης (mg kg ⁻¹)	Ανάκτηση ± SD, %
1,0	98 ± 3
0,50	92 ± 4
0,10	94 ± 2

Κάθε τιμή είναι ο μέσος όρος από τρεις επαναλήψεις. SD : τυπική απόκλιση

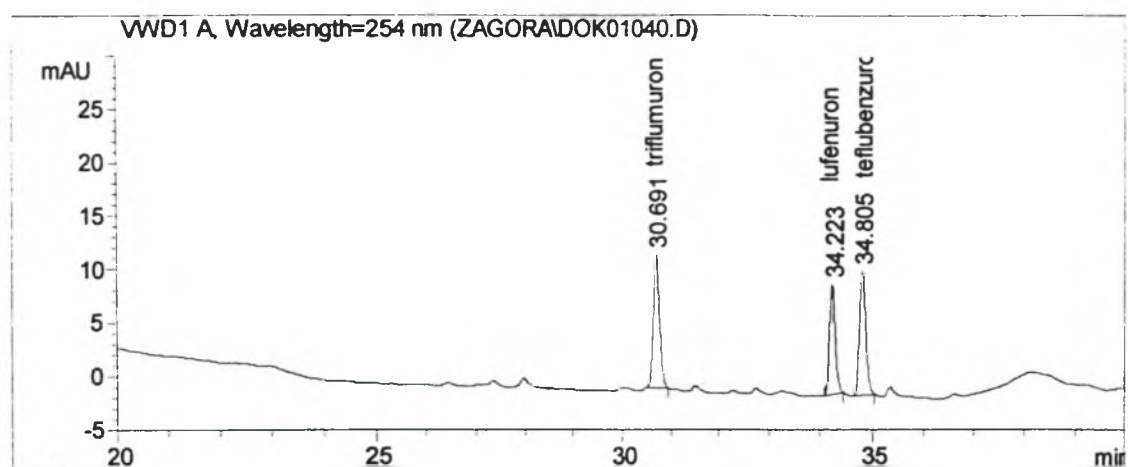
Οι τιμές ανάκτησης που προέκυψαν είναι ικανοποιητικές, καθώς είναι γνωστό ότι όταν η ανάκτηση κυμαίνεται μεταξύ 70% και 110% της συγκέντρωσης με την οποία φορτίστηκε ο μάρτυρας τότε θεωρείται αποδεκτή και τα αποτελέσματα αξιόπιστα. Επίσης οι τιμές των τυπικών αποκλίσεων είναι πολύ καλές και οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος που εφαρμόσαμε παρουσιάζει καλή επαναληψιμότητα.

Τα επίπεδα φορτίσεων καθορίστηκαν με βάση τις αυστηρότερες τιμές των MRLs διαφόρων Ευρωπαϊκών χωρών, τα οποία για το triflumuron, teflubenzuron και lufenuron είναι 1 mg kg⁻¹, 0,5 mg kg⁻¹ και 0,5 mg kg⁻¹ αντίστοιχα. Επίσης τα επίπεδα των φορτίσεων καλύπτουν το εύρος των τιμών των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν στο πείραμά μας.

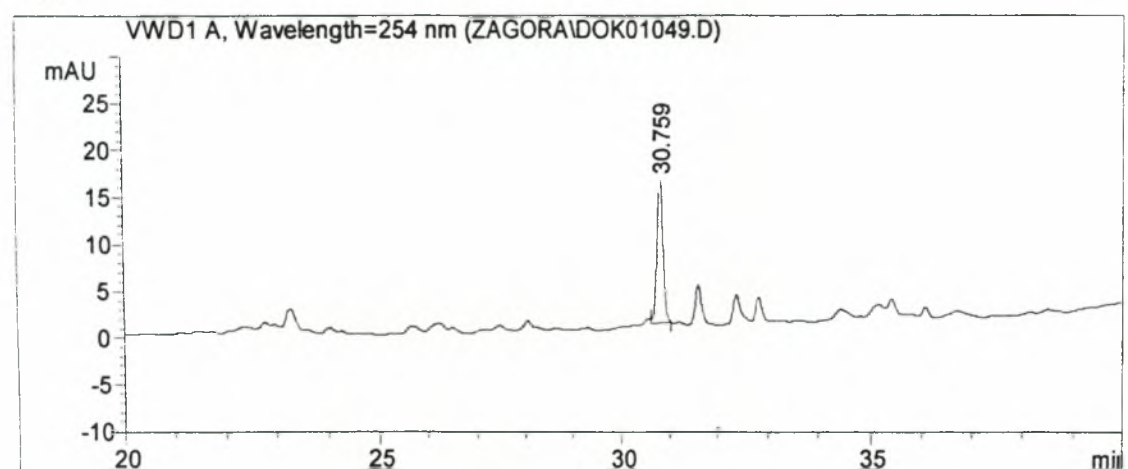
Στο Σχήμα 8 παρουσιάζονται χρωματογραφήματα ενός μικτού πρότυπου διαλύματος συγκέντρωσης 2 μg mL⁻¹ (8α), εκχυλίσματος δείγματος 2 ημέρες μετά την εφαρμογή του triflumuron (8β) και εκχυλίσματος δείγματος 50 ημέρες από την εφαρμογή του triflumuron (8γ). Η ταυτοποίηση του εντομοκτόνου γίνεται από το χρόνο κατακράτησής του, ο οποίος είναι ο ίδιος με το χρόνο κατακράτησης του triflumuron στο μικτό πρότυπο διάλυμα (30,7 min) που φαίνεται στο Σχήμα 5.

Στο Σχήμα 9 παρουσιάζονται χρωματογραφήματα ενός πρότυπου μικτού διαλύματος συγκέντρωσης 1 μg mL⁻¹ (9α) ενός εκχυλίσματος δείγματος 2 ημέρες μετά την εφαρμογή του teflubenzuron (9β) και ενός εκχυλίσματος δείγματος 50 ημέρες μετά την εφαρμογή του teflubenzuron (9γ). Η ταυτοποίηση του εντομοκτόνου γίνεται από το χρόνο κατακράτησής του, ο οποίος είναι ο ίδιος με το χρόνο κατακράτησης του teflubenzuron στο πρότυπο μικτό διάλυμα (34,6 min) που φαίνεται στο Σχήμα 9.

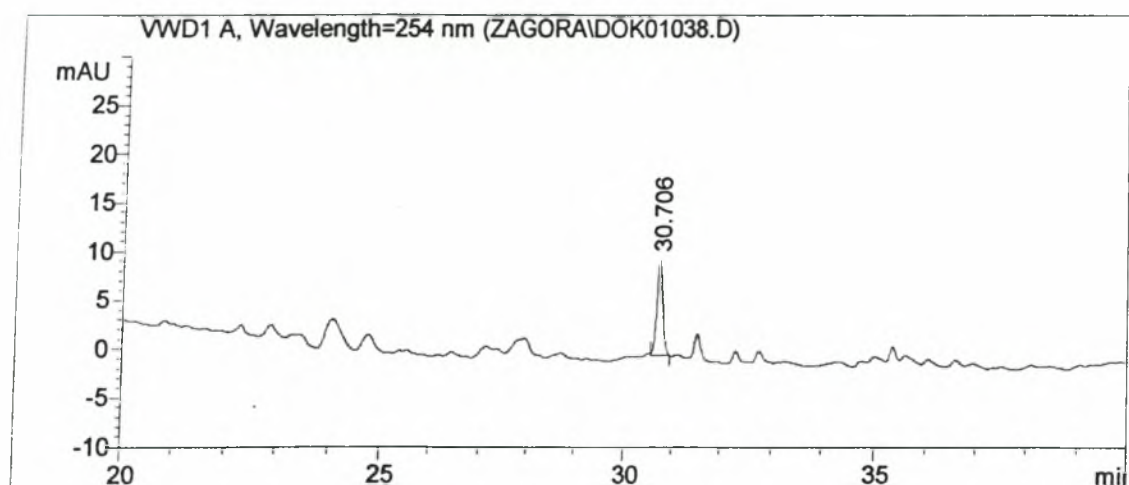
8 α)



8 β)



8 γ)



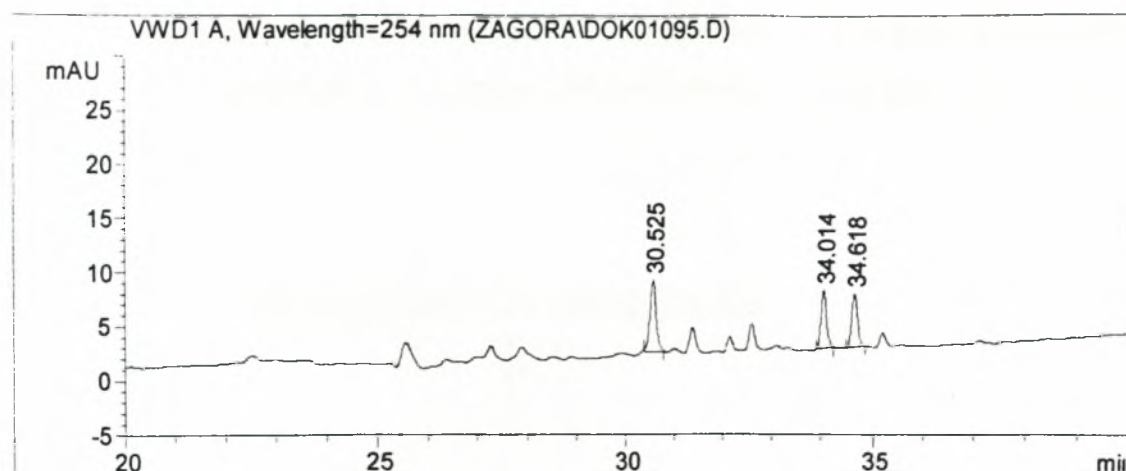
Σχήμα 8. Χρωματογραφήματα :

α) Μικτού πρότυπου διαλύματος συγκέντρωσης $2 \mu\text{g mL}^{-1}$

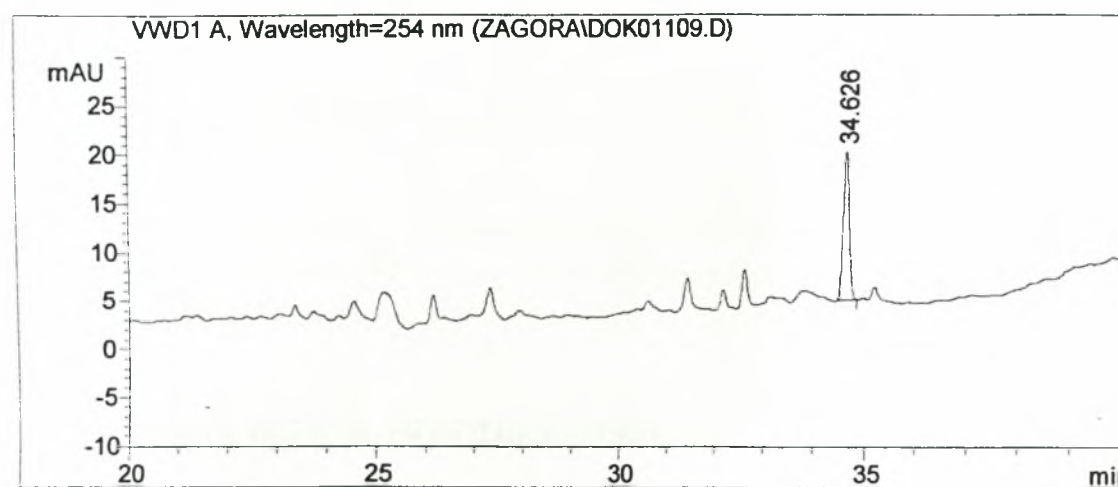
β) Εκχυλίσματος δείγματος 2 ημέρες από την εφαρμογή του triflumuron,

γ) Εκχυλίσματος δείγματος 50 ημέρες από την εφαρμογή του triflumuron,

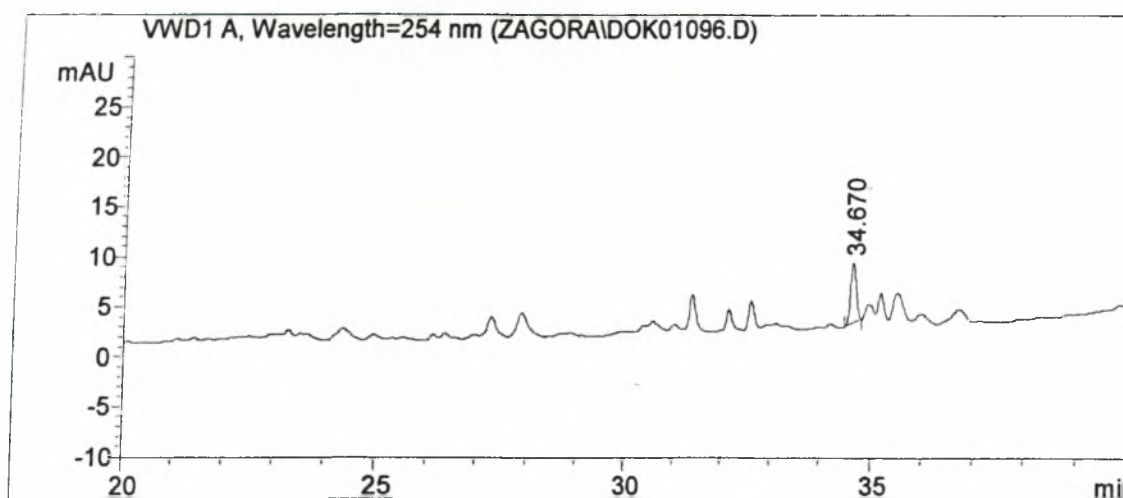
9 α)



9 β)



9 γ)



Σχήμα 9. Χρωματογραφήματα :

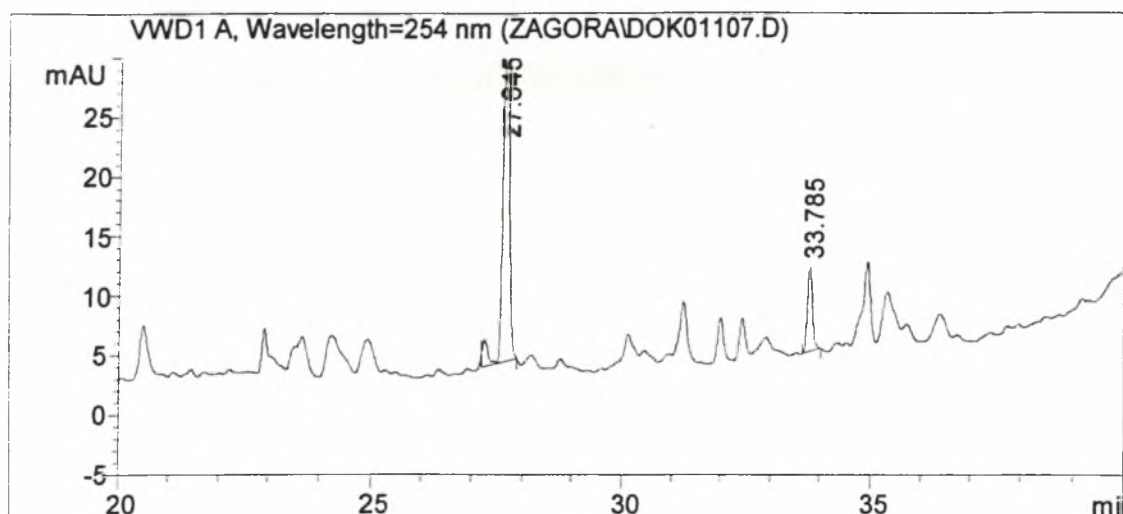
α) πρότυπου μικτού διαλύματος συγκέντρωσης $1 \mu\text{g kg}^{-1}$

β) Εκχυλίσματος δείγματος 2 ημέρες από την εφαρμογή του teflubenzuron,

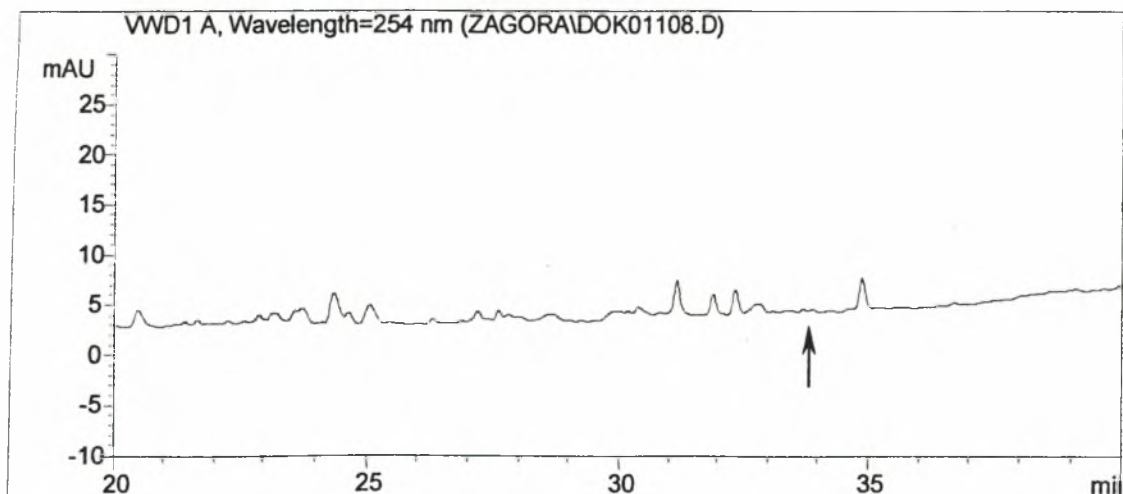
γ) Εκχυλίσματος δείγματος 50 ημέρες από την εφαρμογή του teflubenzuron.

Στο Σχήμα 10 παρουσιάζονται χρωματογραφήματα εκχυλίσματος δείγματος 50 ημέρες μετά την εφαρμογή του Iufenuron (10 α) και εκχυλίσματος δείγματος 50 ημέρες μετά την εφαρμογή του Iufenuron αλλά από καθαρισμένα μήλα (10 β).

10 α)



10 β)

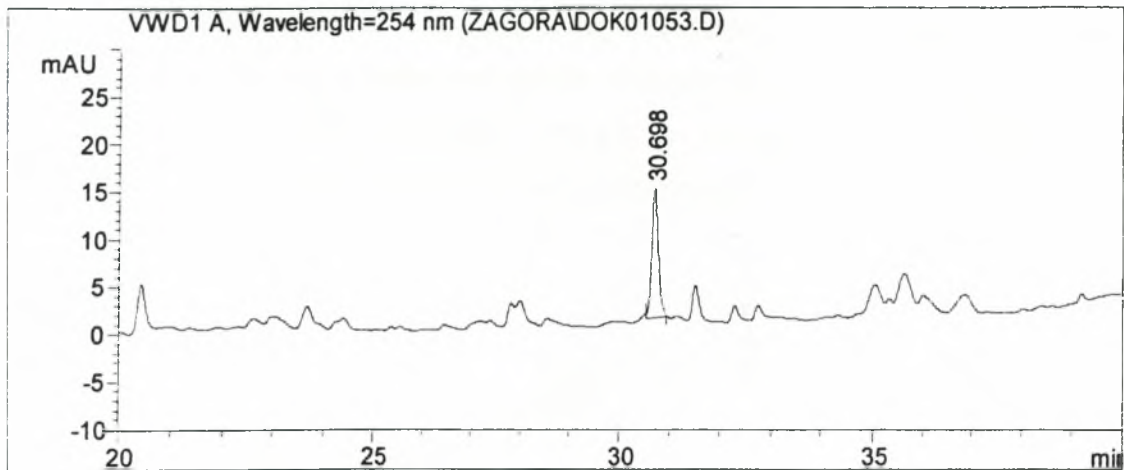


Σχήμα 10. Χρωματογραφήματα :

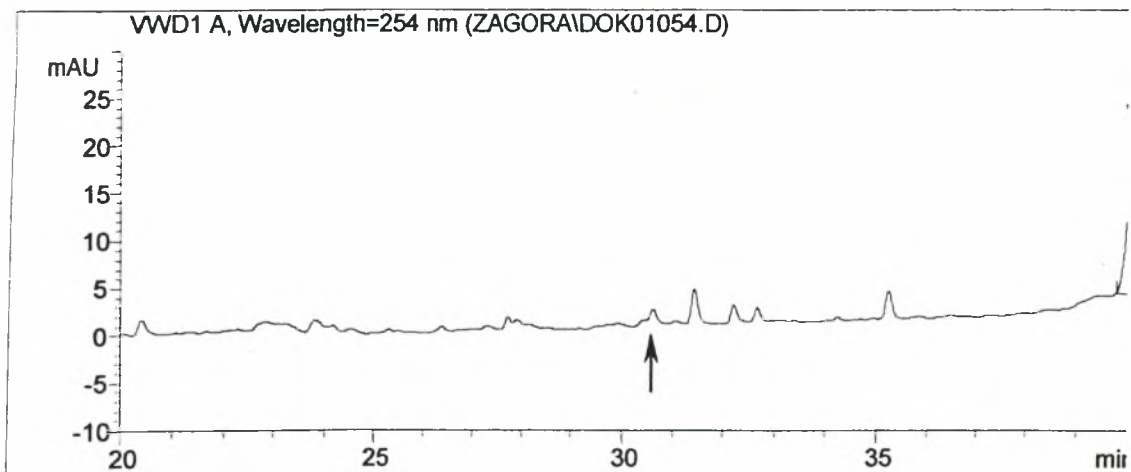
- α. εκχυλίσματος δείγματος 50 ημέρες από την εφαρμογή του Iufenuron,
- β. εκχυλίσματος δείγματος από καθαρισμένα μήλα 50 ημέρες από την εφαρμογή του Iufenuron. Το βέλος δείχνει το σημείο όπου θα εμφανιζόταν η ουσία.

Στο Σχήμα 11 παρουσιάζονται χρωματογραφήματα εκχυλίσματος δείγματος 50 ημέρες μετά την εφαρμογή του triflumuron (11 α) και εκχυλίσματος δείγματος 50 ημέρες μετά την εφαρμογή του triflumuron αλλά από καθαρισμένα μήλα (11 β).

11 α)



11 β)

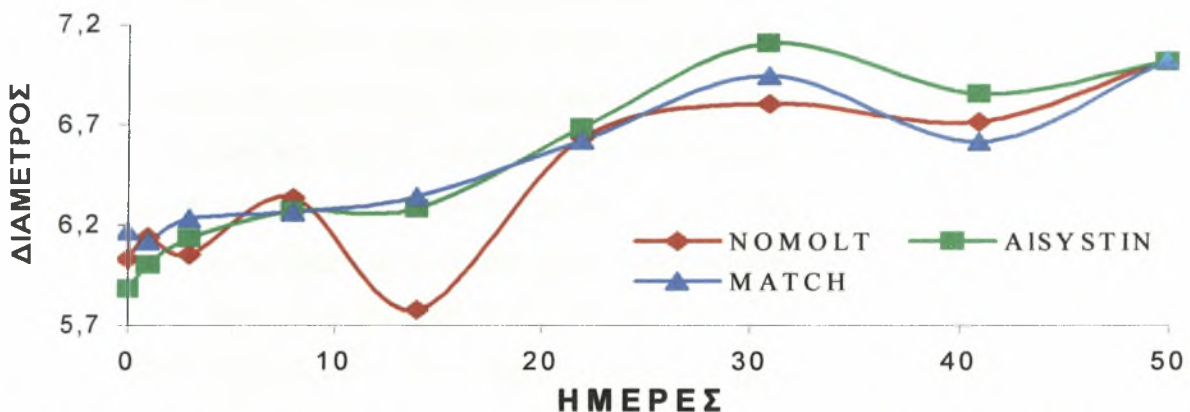


Σχήμα 11. Χρωματογραφήματα :

α. εκχυλίσματος δείγματος 50 ημέρες από την εφαρμογή του triflumuron,
β. εκχυλίσματος δείγματος από καθαρισμένα μήλα 50 ημέρες από την εφαρμογή του triflumuron. Το βέλος δείχνει το σημείο όπου θα εμφανιζόταν η ουσία.

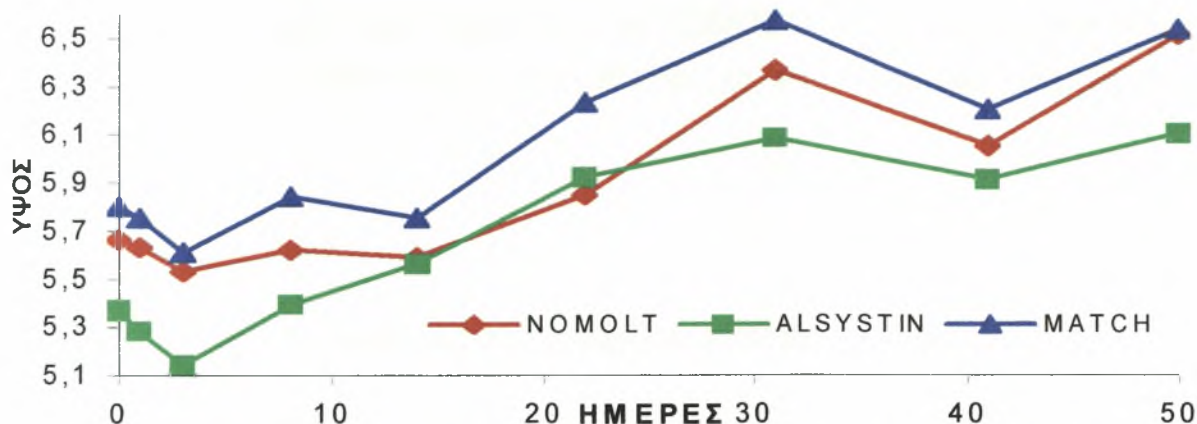
8.4 Μεταβολή φυσικών χαρακτηριστικών μήλων

Στο Σχήμα 12 παρουσιάζεται η μεταβολή της διαμέτρου των μήλων με την πάροδο του χρόνου από τη στιγμή εφαρμογής των εντομοκτόνων. Παρατηρούμε ότι η διάμετρος των μήλων στα χωράφια που ψεκάστηκαν με Nomolt, Alsystem και Match, αυξάνει σημαντικά και αποκτά μέγιστη τιμή την 30^η ημέρα μετά τον ψεκασμό. Την ημέρα της συγκομιδής (50^η ημέρα) η επί τοις εκατό αύξηση της διαμέτρου των μήλων από την αρχική είναι 16,42% για τα μήλα που ψεκάστηκαν με NOMOLT, 19,2% για τα μήλα που ψεκάστηκαν με ALSYSTIN και 13,78% για τα μήλα που ψεκάστηκαν με MATCH.



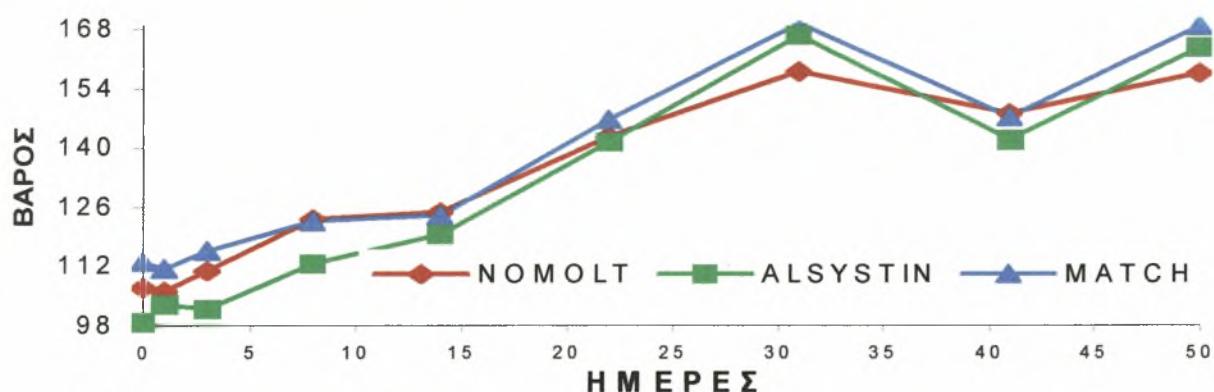
Σχήμα 12. Μεταβολή της διαμέτρου των μήλων μετά τον ψεκασμό (0 ημέρες)

Στο Σχήμα 13 παρουσιάζεται η μεταβολή του ύψους των μήλων με την πάροδο του χρόνου από τη στιγμή εφαρμογής των εντομοκτόνων. Όπως φαίνεται από το σχήμα έτυχε να συλλεχθούν μήλα μικρού ύψους στις δυο δειγματοληψίες αμέσως μετά τον ψεκασμό. Το ύψος αυξάνεται σημαντικά από την 8^η ημέρα μετά τον ψεκασμό και αποκτά τη μέγιστη τιμή του την 30^η ημέρα μετά τον ψεκασμό. Την ημέρα της συγκομιδής (50^η ημέρα) η επί τοις εκατό αύξηση του ύψους των μήλων από την αρχική τιμή είναι 15% για τα μήλα που ψεκάστηκαν με NOMOLT, 13,6% για τα μήλα που ψεκάστηκαν με ALSYSTIN και 12,58% για τα μήλα που ψεκάστηκαν με MATCH.



Σχήμα 13. Μεταβολή του ύψους των μήλων μετά τον ψεκάσμο (0 ημέρες)

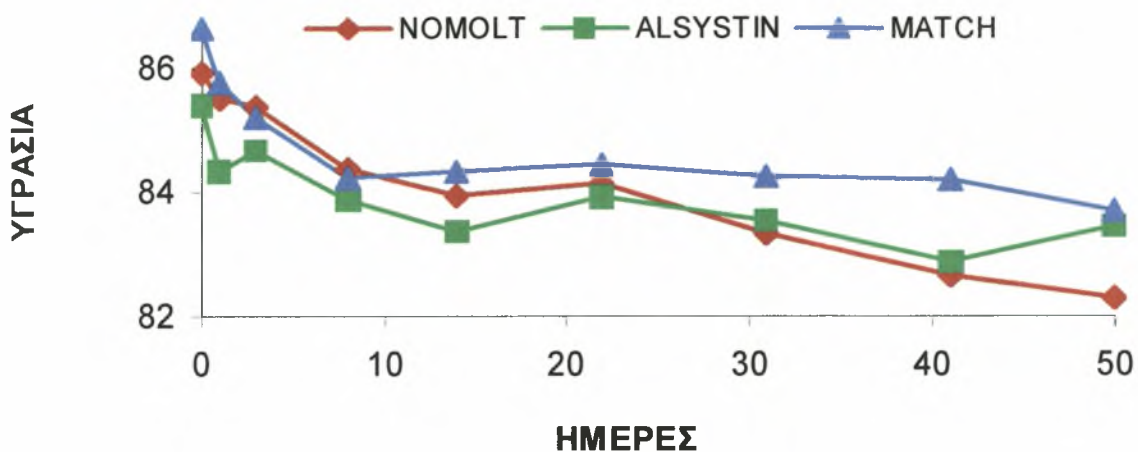
Στο Σχήμα 14 παρουσιάζεται η μεταβολή του βάρους των μήλων με την πάροδο του χρόνου από τη στιγμή εφαρμογής των εντομοκτόνων. Παρατηρούμε ότι το βάρος των μήλων στα χωράφια που ψεκάστηκαν με Nomolt, Alsystem και Match, αυξάνει σημαντικά και αποκτά μέγιστη τιμή την 30^η ημέρα μετά τον ψεκάσμο. Την ημέρα της συγκομιδής (50^η ημέρα) η επί τοις εκατό αύξηση του βάρους των μήλων από την αρχική είναι 47,4% για τα μήλα που ψεκάστηκαν με NOMOLT, 65,6% για τα μήλα που ψεκάστηκαν με ALSYSTIN και 33% για τα μήλα που ψεκάστηκαν με MATCH.



Σχήμα 14. Μεταβολή του βάρους των μήλων μετά τον ψεκάσμο (0 ημέρες)

Στο Σχήμα 15 παρουσιάζεται η μεταβολή της υγρασίας των μήλων με την πάροδο του χρόνου από τη στιγμή εφαρμογής των εντομοκτόνων. Παρατηρούμε ότι η υγρασία των μήλων στα χωράφια που ψεκάστηκαν με Nomolt, Alsystem και Match, ελαττώνεται. Την ημέρα της συγκομιδής (50^η

ημέρα) η επί τοις εκατό μείωση της υγρασίας των μήλων από την αρχική είναι 4,24% για τα μήλα που ψεκάστηκαν με NOMOLT, 2,27% για τα μήλα που ψεκάστηκαν με ALSYSTIN και 3,38% για τα μήλα που ψεκάστηκαν με MATCH.



Σχήμα 15. Μεταβολή της υγρασίας μετά τον ψεκασμό (0 ημέρες)

Στους Πίνακες 11, 12 και 13 δίνεται η % αύξηση της διαμέτρου, του ύψους και του βάρους από την αρχική ημερομηνία για τα μήλα που ψεκάστηκαν με τα τρία εντομοκτόνα.

Πίνακας 11. Η % αύξηση των χαρακτηριστικών των μήλων που ψεκάστηκαν με NOMOLT

% ΑΥΞΗΣΗ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΡΧΙΚΗ ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ – (NOMOLT)			
Ημέρες από τον ψεκασμό	Διάμετρος (cm)	Ύψος (cm)	Βάρος (g)
1	1,82	-	-
3	0,33	-	3,59
8	5,06	-	14,95
14	-	-	16,49
22	9,95	3,35	33,27
31	12,77	12,37	47,66
14	11,28	6,89	38,39
50	16,42	15,02	47,38

Πίνακας 12. Η % αύξηση των χαρακτηριστικών των μήλων που ψεκάστηκαν με ALSYSTIN

% ΑΥΞΗΣΗ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΡΧΙΚΗ ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ – (ALSYSTIN)			
Ημέρες από τον ψεκασμό	Διάμετρος (cm)	Ύψος (cm)	Βάρος (g)
1	2	-	4,2
3	4,3	-	3,1
8	6,6	0,4	13,9
14	6,8	3,5	20,8
22	13,6	10,2	43
31	20,7	13,2	68,6
14	16,5	10,1	43,7
50	19,2	13,6	65,6

Πίνακας 13. Η % αύξηση των χαρακτηριστικών των μήλων που ψεκάστηκαν με MATCH

% ΑΥΞΗΣΗ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΡΧΙΚΗ ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ – (MATCH)			
Ημέρες από τον ψεκασμό	Διάμετρος (cm)	Ύψος (cm)	Βάρος (g)
1	-	-	-
3	0,3	-	2,3
8	1,5	0,7	7,8
14	2,8	-	8,9
22	7,3	-	22,9
31	12,5	13,27	33,4
41	7,1	6,9	23,2
50	13,4	12,6	33

Πίνακας 14. Η % μείωση της Υγρασίας των μήλων που ψεκάστηκαν με NOMOLT, ALSYSTIN και MATCH.

% ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΡΧΙΚΗ ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ

Ημέρες από τον ψεκασμό	NOMOLT	ALSYSTIN	MATCH
1	0,48	1,23	1
3	0,64	0,87	1,65
8	1,81	1,8	2,77
14	2,31	2,4	2,65
22	2,08	1,72	2,52
31	3,02	2,17	2,76
41	3,82	2,96	2,82
50	4,24	2,27	3,38

8.5 Μεταβολή υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στα μήλα

Οι μέσες τιμές των υπολειμμάτων των εντομοκτόνων σε μήλα σε νωπό ιστό και σε μήλα σε ξηρό ιστό σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα από την εφαρμογή τους παρουσιάζονται στους Πίνακες 15 και 16 αντίστοιχα.

Πίνακας 15. Υπολείμματα εντομοκτόνων σε νωπό ιστό σε διάφορες ημερομηνίες μετά τον ψεκάσμό τους.

Ημέρες μετά τον ψεκάσμό.	Triflumuron		Teflubenzuron		Lufenuron	
	mg kg ⁻¹ ± SD	RSD	mg kg ⁻¹ ± SD	RSD	Mg kg ⁻¹ ± SD	RSD
0	0,58 ± 0,03	5,2%	0,34 ± 0,02	5,9%	0,28 ± 0,02	7,1%
2	0,48 ± 0,01	2,1%	0,28 ± 0,01	3,6%	0,22 ± 0,01	4,5%
14	0,39 ± 0,01	2,6%	0,21 ± 0,01	4,8%	0,19 ± 0,02	10,5%
30	0,32 ± 0,02	6,3%	-		0,15 ± 0,01	6,7%
50	0,31 ± 0,02	6,5%	0,16 ± 0,02	12,5%	0,12 ± 0,01	8,3%

Κάθε τιμή είναι ο μέσος όρος από 3 επαναλήψεις.

SD : η τυπική απόκλιση και RSD : η σχετική τυπική απόκλιση

Πίνακας 16. Υπολείμματα εντομοκτόνων σε ξηρό ιστό σε διάφορες ημερομηνίες μετά τον ψεκάσμό τους.

Ημέρες μετά τον ψεκάσμό.	Triflumuron Mg kg ⁻¹	Teflubenzuron Mg kg ⁻¹	Lufenuron mg kg ⁻¹
0	3,7	2,35	1,95
2	3,2	1,87	1,5
14	2,34	1,35	1,23
30	1,95	-	0,93
50	1,87	0,9	0,78

Κάθε τιμή είναι ο μέσος όρος από 3 επαναλήψεις.

Το ποσοστό μείωσης των υπολειμμάτων των εντομοκτόνων σε μήλα σε υγρό και σε ξηρό ιστό σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα από την εφαρμογή τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 17

Πίνακας 17. Ποσοστό μείωσης υπολειμμάτων των triflumuron, teflubenzuron και lufenuron από την ημέρα του ψεκασμού.

Ημέρες από τον ψεκασμό	Ποσοστό μείωσης υπολειμμάτων εντομοκτόνων					
	Triflumuron		Teflubenzuron		Lufenuron	
	Υγρός ιστός	Ξηρός ιστός	Υγρός ιστός	Ξηρός ιστός	Υγρός ιστός	Ξηρός ιστός
2	17,2%	13,5%	17,6%	9,8%	21,4%	23%
14	32,7%	36,7%	38,2%	42,5%	32,1%	37%
30	44,8%	47,3%			46,4%	52,3%
50	46,5%	49,5%	52,9%	61,7%	57,1%	60%

Στους πίνακες 18 και 19 παρουσιάζονται αντίστοιχα οι σχέσεις μεταξύ % αύξησης βάρους και % μείωσης υπολειμμάτων στις 2-30 μέρες και 30-50 ημέρες από τον ψεκασμό (δεν παρουσιάζεται το teflubenzuron γιατί δεν είναι διαθέσιμες οι τιμές υπολειμμάτων του για τις 30 ημέρες).

Πίνακας 18. Σχέση μεταξύ % αύξησης βάρους και % μείωσης υπολειμμάτων στις 2-31 μέρες από τον ψεκασμό.

	% αύξηση βάρους	% μείωση υπολειμμάτων
Triflumuron	65	27,6
Lufenuron	31	25

Πίνακας 19. Σχέση μεταξύ % αύξησης βάρους και % μείωσης υπολειμμάτων στις 31-50 μέρες από τον ψεκασμό.

	% αύξηση βάρους	% μείωση υπολειμμάτων
Triflumuron	0	1,7
Lufenuron	0	10,7

8.6 Συζήτηση-Συμπεράσματα

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης προκύπτει ότι η μέθοδος ανάλυσης που ακολουθήθηκε έδωσε ικανοποιητικές ανακτήσεις των triflumuron, teflubenzuron και lufenuron από τα φορτισμένα δείγματα. Οι ανακτήσεις για το triflumuron κυμαίνονταν από 98 % έως 104%, για το teflubenzuron από 94 % έως 98 % και για το lufenuron από 92 % έως 98%. Οι τιμές αυτές βρίσκονται μέσα στο αποδεκτό εύρος για τις αναλύσεις προσδιορισμού υπολειμμάτων το οποίο είναι 70 – 110 % (FAO/WHO, 1984). Επίσης οι συντελεστές παραλλακτικότητας (ή σχετικές τυπικές αποκλίσεις RSD) ήταν από 2 έως 6,5% για το triflumuron, 3,6 εως 12,5% για teflubenzuron και από 4,5 έως 10,5% για το lufenuron. Οι τιμές των σχετικών τυπικών αποκλίσεων είναι πολύ καλές και οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος που εφαρμόσαμε παρουσιάζει καλή επαναληψιμότητα.

Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων των εντομοκτόνων σε δείγματα μήλων βρέθηκαν σημαντικά κάτω από το μέγιστο επιτρεπτό όριο των κρατών μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης τα οποία είναι 1 mg kg^{-1} , $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ και $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ για το triflumuron, teflubenzuron και lufenuron αντίστοιχα. Συγκεκριμένα κατά την περίοδο της συγκομιδής (50 ημέρες μετά την εφαρμογή των εντομοκτόνων) τα υπολείμματα του triflumuron βρέθηκαν στα επίπεδα των $0,31 \text{ mg kg}^{-1}$, τα υπολείμματα του teflubenzuron στα επίπεδα των $0,16 \text{ mg kg}^{-1}$ και τα υπολείμματα του lufenuron στα επίπεδα των $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$. Σε ανάλογη εργασία οι Tsiropoulos κ.ά.(35) αναφέρει ότι τα επίπεδα των υπολειμμάτων triflumuron και teflubenzuron που βρέθηκαν σε αχλάδια κατά τη συγκομιδή ήταν αντίστοιχα $0,47 \text{ mg kg}^{-1}$ και $0,36 \text{ mg kg}^{-1}$, κάτω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια υπολειμμάτων, που ρυθμίστηκαν από τη Γαλλία τα οποία είναι 1 mg kg^{-1} για το triflumuron και $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ για το teflubenzuron.

Τα υψηλότερα υπολείμματα που βρέθηκαν στην εγασία με τα αχλάδια οφείλονται στη μεγαλύτερη δόση εντομοκτόνου που εφαρμόστηκε 42 ημέρες πριν τη συγκομιδή.

Από το Σχήμα 10 (σελ 83) που παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα εκχυλίσματος δείγματος 50 ημέρες μετά την εφαρμογή του Iufenuron και εκχυλίσματος δείγματος από καθαρισμένα μήλα 50 ημέρες μετά την εφαρμογή του Iufenuron, προκύπτει ότι στα καθαρισμένα μήλα δεν βρέθηκαν ανιχνεύσιμα υπολείμματα Iufenuron. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι το Iufenuron παραμένει στο φλοιό των μήλων. Από το Σχήμα 11 (σελ 84) που παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα εκχυλίσματος δείγματος 50 ημέρες μετά την εφαρμογή του triflumuron και εκχυλίσματος δείγματος από καθαρισμένα μήλα 50 ημέρες μετά την εφαρμογή του triflumuron, προκύπτει ότι στα καθαρισμένα μήλα ανιχνεύτηκαν ελάχιστες συγκεντρώσεις υπολειμμάτων triflumuron. Διαπιστώνεται, δηλαδή ότι σχεδόν όλο το triflumuron παραμένει στο φλοιό και ότι μικρή ποσότητα από αυτό εισέρχεται στη σάρκα. Οι Tsiropoulos κ.ά. (35) σε ανάλογη εργασία εκτίμησε την επίπτωση του καθαρισμού στη μείωση των υπολειμμάτων των triflumuron και teflubenzuron, αναλύοντας μερικά από τα δείγματα αχλαδιού πριν και μετά τον καθαρισμό. Βρέθηκε ότι με το καθάρισμα του φλοιού αφαιρέθηκαν γύρω στα 60% των υπολειμμάτων και από τα δυο εντομοκτόνα, δείχνοντας ότι τα υπολείμματα εισέρχονται βαθύτερα μέσα στους ιστούς από ότι στον φλοιό. Επομένως καθώς τα μήλα περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις κηρών στο φλοιό τους, οι δραστικές ενώσεις παραμένουν κατά κύριο λόγο στο φλοιό. Αντίθετα στα αχλάδια που τα φακίδια είναι πιο πορώδη και οι κηροί πολύ λιγότεροι έχουμε είσοδο του εντομοκτόνου στη σάρκα.

Από τα φυσικά χαρακτηριστικά προκύπτει ότι το βάρος αυξήθηκε πολύ περισσότερο από το ύψος και τη διάμετρο του καρπού κατά τη διάρκεια του πειράματος. Ανάλογα με το φορτίο, η ανάπτυξη του βάρους ήταν διαφορετική σε κάθε χωράφι και συγκεκριμένα μικρότερη στο χωράφι με μεγάλη παραγωγή που ψεκάστηκε το Iufenuron.

Τα μήλα έφτασαν στο μέγιστο μέγεθός τους στις 8 Σεπτεμβρίου, 30 ημέρες από την ημέρα εφαρμογής των εντομοκτόνων, οπότε και παρατηρείται η μεγαλύτερη αύξηση της διαμέτρου, του ύψους και του βάρους των μήλων.

Επίσης στα τέλη Αυγούστου, 20 ημέρες από τον ψεκασμό, βρέθηκε μικρή αύξηση της υγρασίας των μήλων σε όλα τα χωράφια, γιατί τότε σημειώθηκαν δροσερές θερμοκρασίες και υψηλή σχετική υγρασία, με ελάχιστες βροχοπτώσεις (5,2 mm βροχής στις 26-27 Αυγούστου).

Από τον Πίνακα 14 (σελ 89) που παρουσιάζεται η % μείωση της υγρασίας σε μήλα που ψεκάστηκαν με triflumuron (ALSYSTIN), teflubenzuron (NOMOLT) και lufenuron (MATCH), προκύπτει ότι η υγρασία μειώθηκε λίγο (2,3%, 4,2% και 3,4% αντίστοιχα) κατά την ημέρα της συγκομιδής (50 ημέρες), ενώ ακόμα λιγότερο τις πρώτες οχτώ μέρες από τον ψεκασμό. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι οι μηλιές αρδεύτηκαν στις αρχές Αυγούστου, λίγες μέρες πριν τον ψεκασμό.

Στις 2 πρώτες ημέρες από τον ψεκασμό παρατηρήθηκε σημαντική πτώση των υπολειμμάτων των εντομοκτόνων (>17%), όπως φαίνεται από τον Πίνακα 17 (σελ 91), με ελάχιστη αύξηση βάρους (<3%), όπως φαίνεται από τους πίνακες 11, 12 (σελ 88) και 13 (σελ 89).

Στον Πίνακα 18 (σελ 91), που παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μείωσης των υπολειμμάτων και αύξησης βάρους μεταξύ των 2 και 30 ημερών από την εφαρμογή των εντομοκτόνων, παρατηρούμε παρόμοια μείωση των υπολειμμάτων και για τα τρία εντομοκτόνα, αλλά σημαντική διαφορά στο μέγεθος των μήλων μεταξύ των χωραφιών. Επομένως η μείωση των υπολειμμάτων μπορεί να οφείλεται στην αραίωση, αλλά και σε άλλους πιθανόν περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως την UV ακτινοβολία. Οι Tsiropoulos κ.α. (35) μελέτησαν την αποδόμηση του teflubenzuron (TFB) σε σταφύλια. Σε συνθήκες αγρού τα υπολείμματα TFB στα σταφύλια βρέθηκαν να είναι πολύ σταθερά χωρίς καμία σημαντική μείωση κατά τη διάρκεια της πειραματικής περιόδου των 49 ημερών. Αυτό αποδίδεται στη σταθερότητα του μορίου σε βιολογικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες και στην απουσία της αραίωσης, καθώς ο καρπός του σταφυλιού δεν αναπτύσσεται σημαντικά από την τελευταία περίοδο μέχρι τη συγκομιδή. Ωστόσο τα υπολείμματα ήταν ελαφρώς χαμηλότερα από τα μέγιστα όρια υπολειμμάτων (MRL's).

Στις 30-50 ημέρες από τον ψεκασμό, το ύψος της βροχόπτωσης, όπως προκύπτει από τα μετεωρολογικά δεδομένα, ήταν μεγάλο (145,2 mm σε 2-3 ημέρες). Στο ίδιο χρονικό διάστημα, όπως φαίνεται στον πίνακα 19 (σελ 92), το βάρος δεν αυξήθηκε καθόλου, τα υπολείμματα του triflumuron

παρουσίασαν ελάχιστη μείωση (2%) ενώ τα υπολείμματα του lufenuron παρουσίασαν μεγαλύτερη μείωση (γύρω στα 11%). Η διαφορά στη μείωση των υπολειμμάτων μεταξύ του triflumuron και του lufenuron πιθανόν να οφείλεται στο ότι το lufenuron ξεπλένεται ή ότι το lufenuron είναι λιγότερο σταθερό από το triflumuron. Σημαντικότερο όλων πάντως είναι ότι παρά τις βροχοπτώσεις τις τελευταίες 20 ημέρες έως τη συγκομιδή, τα υπολείμματα μειώθηκαν ελάχιστα.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι δεν υπάρχουν υψηλές συγκεντρώσεις υπολειμμάτων στα μήλα, εφόσον ακόμα και την ημέρα εφαρμογής των εντομοκτόνων (0 ημέρες) τα υπολείμματα ήταν σε χαμηλά επίπεδα, κάτω των επιτρεπτών ορίων, ακολουθούνται οι οδηγίες χρήσης και τηρείται το διάστημα μεταξύ τελευταίας εφαρμογής και συγκομιδής. Η κυρίαρχη διαδικασία υποβάθμισης των επιπέδων των υπολειμμάτων θεωρείται η αραίωσή τους λόγω ανάπτυξης των καρπών, καθώς τα υπολείμματα παρουσιάζουν ιδιαίτερη εμμονή. Τέλος μήλα μετά από αφαίρεση του φλοιού περιέχουν ελάχιστα ή καθόλου υπολείμματα των βενζοϋλουριών που μελετήθηκαν.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Βασιλακάκης Μ.Δ. 1996. Εχθροί – Ασθένειες – Καταπολέμηση. Στοιχεία Γενικής και Ειδικής Δενδροκομίας: σελ 217-226.
2. Γιανοπολίτης Κ.Ν. 1997. Οι κυριότεροι εντομολογικοί εχθροί των μηλοειδών και η αντιμετώπισή τους. Γεωργία- Κτηνοτροφία 10. Αγρότυπος : σελ 38-61.
3. Ζαφειρίου Α. - Λιάπης Κ. 1985. Αναλύσεις υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων. Πρακτικά 10ου Πανελληνίου Συνεδρίου Χημείας: σελ 490.
4. Κατερίνης Σ. 1998. Άρδευση μηλοειδών. Γεωργία- Κτηνοτροφία 9. Αγρότυπος: σελ 34-52.
5. Κατσόγιανος Β.Ι.-Κωβαίος Δ.Σ.1998. Φυτοπροστατευτικά προϊόντα και Ολοκληρωμένη Καταπολέμηση εχθρών (εντόμων, ακάρεων) των καλλιεργειών. Γεωργία Κτηνοτροφία 9. Αγρότυπος: σελ 157-167.
6. Κουρκουγιάννης Β. 1997. Η μηλοκαλλιέργεια. Ποικιλίες, Υποκείμενα, Εξέλιξη, Προοπτικές. Γεωργία- Κτηνοτροφία 10. Αγρότυπος : σελ 6-20.
7. Κουρκουγιάννης Β.Χ. 1998. Η μηλοκαλλιέργεια. Φύτευση, Κλάδεμα διαμόρφωσης – καρποφορίας, αραιώμα καρπών. Γεωργία- Κτηνοτροφία 9. Αγρότυπος : σελ 13-23.
8. Λέντζα-Ρίζου Χ. 1999. Μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων. Μεταβολισμός των φυτοφαρμάκων – Αποικοδόμηση. Γεωργική Φαρμακολογία. Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πανεπιστημίου Θεσσαλίας: σελ 210-240, σελ 72-87.
9. Λέντζα-Ρίζου Χ. 1994. Διεθνείς ρυθμίσεις για την προστασία καταναλωτών. Διαδικασία καθορισμού κοινοτικών ανώτατων ορίων υπολειμμάτων. Υπολείμματα Γεωργικών Φαρμάκων στα Αγροτικά Προϊόντα. Επτάλοφος ΑΒΕΕ, Αθήνα: σελ 13-32, σελ 33-57.
10. Μηλιάδης Γ.Ε. 1985. Αναλύσεις για προσδιορισμό υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων. Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο: σελ 9.
11. Μηλιάδης 1989. Διδακτορική διατριβή. Μελέτη μεθόδου προσδιορισμού Υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων παραγώγων της ουρίας. Πανεπιστήμιο Αθηνών.

12. Παπαδογιάννης Ι. 1992. Διαχωριστικές τεχνικές στην Ενόργανη Χημική Ανάλυση, Εκδ. Α. Σιμώνη-Σ. Χατζηπάντου, Θεσσαλονίκη.
13. Στυλιανίδης Δ.Κ, Συργιαννίδης Γ.Δ. Γεωργία- Κτηνοτροφία. 9. Αγρότυπος: σελ 54-63.
14. Τζανακάκης Μ.Ε.-Κατσόγιαννος Β.Ι. 1998. Έντομα γιγαρτόκαρπων δέντρων (μηλοειδών). Έντομα καρποφόρων δέντρων και αμπέλου. Αγρότυπος: σελ 84-94, 106-118, 125-132.
15. Τζανακάκης Μ.Ε 1995. Καταπολέμηση των εντόμων, μέθοδοι και μέτρα καταπολέμησης. Εντομολογία. University studio press, Θεσσαλονίκη: σελ 196-198, σελ 307-310, σελ 323-352.
16. Τσιρόπουλος Ν. 2001. Χρωματογραφικές τεχνικές. Εργαστηριακές σημειώσεις και Ασκήσεις Οργανικής Χημείας. Εργαστηριακές σημειώσεις, Βόλος: σελ 62.
17. Τσιτσιπής Ι.Α. 2000. Η έννοια της φυτοπροστασίας, Χημικά φυτοπροστατευτικά στην καταπολέμηση. Αρχές φυτοπροστασίας. Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Βόλος: σελ 18-30, σελ 92-109.
18. Ambrus A. 1983. Preparation of analytical samples in Pesticide Residue Analysis. Proceedings of a joint FAO/WHO course: σελ 45.
19. Austin, D.J., & Hall, K.J. 1981. Method of analysis for the determination of binapacryl, bupirimate and diflubenzuron on apple foliage, and its application to persistence studies. Pestic. Sci. 12: σελ 495-502
20. Barnes, K.A., Startin, J.R., Thrope, S.A., Reynolds, S.L., & Fussell, R.J. 1995. Determination of the pesticides diflubenzuron in mushrooms by high-performance liquid chromatography -atmospheric pressure chemical ionization - mass spectrometry. J. Chromatogr 712: σελ 85-93.
21. Burke J.A, Mills and Bostwick D.C 1996. Experiments with evaporation of solutions of chlorinated pesticides in natural waters. J. Assoc. Off. Anal. Chem.999: σελ 49.
22. Douglas J., Austin and Kathlin J. Hall. 1981. Pestic. Sci: σελ 495-502.
23. Durham. W. 1963. Pesticide residues in food in relation to human health. Res. Rev 4: σελ 33.
24. FAO/WHO. 1994. Guide to Codex Recommendations concerning pesticide residues, Part 7 CAC/PR

25. Hopkins, W.A. and Lauren D.R. 1990. Analysis of the pesticide flufenoxuron in apples and kiwi by high – performance liquid chromatography. *J.Chromatogr.* 516: σελ 442-445.
26. Mensah, J.K., Lundanes, e., Greibrokk, T., & Holen, B. Determination of diflubenzuron in apples by gas chromatography. 1997. *J. Chromatogr.* 765: σελ 85-90.
27. Mc Nair H.M. 1974. HPLC equipment – 2. *J.Chromatogr. Sci.* 425: σελ 12.
28. Stan, H.J., & Klaffenbach, P. 1991. Determination of thermolabile urea pesticides after derivatization with HFBA using GC – ECD and confirmation by means of GC – MSD. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 339: σελ 40-45.
29. Stern V.M. 1973. Economic threshold. *Ann. Rev. Entomol.*: σελ 18.
30. Sundaram, K.M.S., & Nott, R 1989. High performance liquid – chromatographic method for the determination of deflubenzuron from forestry substrates. *J. Liq. Chromatogr.* 12: σελ 2333-2343.
31. *The Pesticide Manual*, 10th Ed., British Crop Protection Council and The Royal Society of Chemistry, London, UK
32. Tomsej, T., & Hajslova, j. 1995. Determination of benzoylurea insecticides in apples by high performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.* 704: σελ 513-517.
33. Tsiropoulos, N.G., Aplada-Sarlis, P., Miliadis, G.E..1999. Determination of Benzoylurea Insecticides in Apples AND Pears by Solid-Phase Extraction Cleanup and Liquid Chromatography with UV Detection. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 82: σελ 213-216.
34. Tsiropoulos, N.G., Pipina, G., Aplada-Sarlis, P., Miliadis, G.E. 1999. Evaluation of Teflubenzuron Residue Levels in Grapes Exposed to Field Treatments and in the Must and Wine Produced from Them. *J. Agric. Food Chem.* 47: σελ 4583-4586.
35. Tsiropoulos, N.G., Pipina, G., Aplada-Sarlis, P., Miliadis, G.E. 1999. Dissipation of Teflubenzuron and Triflumuron Residues in Field-Sprayed and Cold-Stored Pears *J. Agric. Food Chem.* 47: σελ 2926-2929.
36. Walters, S.M., Westerby, B.C., & Gilvidys. D.M. 1984. *J. Chromatogr.* 317: σελ 533-544.

37. Wilkins, J.P.G. 1993. Determination of residues of the insecticide diflubenzuron in food stuffs using liquid chromatography - the-mospray mass spectrometry and identification of some natural components found in chillies. Anal. Proc. 30: σελ 396-397.
38. Wimmer, M.J., Smith, R.R., & Jones, J.P., 1991. Analysis of diflubenzuron by gas chromatography – mass spectrometry using deuterated diflubenzuron as internal standard. J. Agric. Food Chem. 39: σελ 280-286.

Διευθύνσεις από το διαδίκτυο

39. <http://ipmworld.unm.edu/chapters/ware.htm>
40. [http://www.inra.fr/internet/produits/HYPPZ/RAVAGEUR/6cydpo
m.htm](http://www.inra.fr/internet/produits/HYPPZ/RAVAGEUR/6cydpo
m.htm)
41. <http://www.ipm.ucdavis.edu/PHENOLOGY/codlingm.html>
42. [http://www.nvsipm.cornell.edu/factsheets/treefruit/pests/cm/cod
moth.html](http://www.nvsipm.cornell.edu/factsheets/treefruit/pests/cm/cod
moth.html)

