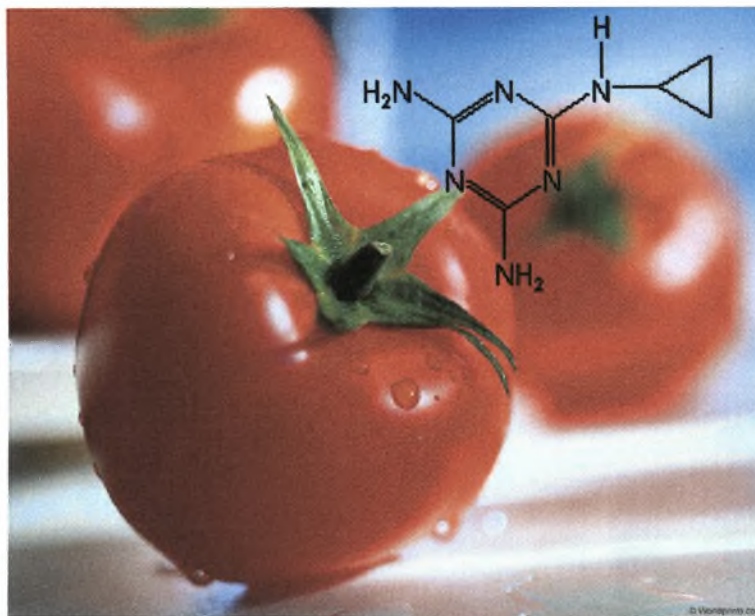


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ
ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



**‘Συγκριτική παρακολούθηση των υπολειμμάτων επιλεγμένων
φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε υδροπονική και συμβατική
καλλιέργεια τομάτας υπό κάλυψη’**

Κασσαβέτη Αικατερίνη

Πτυχιακή διατριβή που υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος ως μερική υποχρέωση για τη λήψη του πτυχίου του Γεωπόνου.

ΒΟΛΟΣ 2004



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

Αριθ. Εισ.: 4195/1
Ημερ. Εισ.: 15-12-2004
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΦΠΑΠ
2004
ΚΑΣ

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

**‘Συγκριτική παρακολούθηση των υπολειμμάτων επιλεγμένων
φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε υδροπονική και συμβατική
καλλιέργεια τομάτας υπό κάλυψη’**

Κασσαβέτη Αικατερίνη

Εξεταστική Επιτροπή:

Τσιρόπουλος Ν.
Επικ. Καθηγητής
Επιβλέπων

Κίττας Κ.
Καθηγητής
Μέλος

Τσιτσιπής Ι.
Καθηγητής
Μέλος

ΒΟΛΟΣ 2004

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το θέμα της εργασίας καθορίστηκε από τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νίκο Τσιρόπουλο σε συνεργασία με τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κίττα. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νίκο Τσιρόπουλο, Επίκουρο Καθηγητή του Π.Θ., για τη συνεχή καθοδήγησή του στο σχεδιασμό και την πραγματοποίηση του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας καθώς για τις υποδείξεις, παρατηρήσεις και διορθώσεις του, που βοήθησαν στην επιτυχή ολοκλήρωσή της.

Ευχαριστώ τον κ. Κωνσταντίνο Κίττα, Καθηγητή του Π.Θ., για τις υποδείξεις του και τις διορθώσεις του ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής.

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

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κ. Χρήστο Λύκα για τη σημαντική βοήθειά του στο πειραματικό μέρος της εργασίας, καθώς και τη φοιτήτρια Γιαννουσοπούλου Όλγα για τις ατέλειωτες ώρες δουλειάς που περάσαμε μαζί στο εργαστήριο.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή.....	6
Περίληψη.....	7

Γενικό Μέρος

1. Η καλλιέργεια της τομάτας.....	10
1.1. Γενικά.....	10
1.2. Η σημερινή εξάπλωση της καλλιέργειας.....	10
1.3. Βοτανικοί χαρακτήρες.....	11
1.4. Πολλαπλασιασμός.....	14
1.4.1. Συνθήκες ατμόσφαιρας στο σπορείο.....	14
1.4.2. Άρδευση και λίπανση στο σπορείο.....	15
1.5. Προετοιμασία του εδάφους του θερμοκηπίου.....	15
1.7. Μεταφύτευση.....	17
1.7.1. Αποστάσεις φύτευσης-Πληθυσμός-Διάταξη φυτών.....	17
1.7.2. Στάδιο μεταφύτευσης.....	18
1.8. Συνθήκες και περιποιήσεις στο θερμοκήπιο.....	18
1.8.1. Συνθήκες ατμόσφαιρας στο θερμοκήπιο.....	18
1.8.2. Άρδευση στο θερμοκήπιο.....	19
1.8.3. Επιφανειακή λίπανση.....	20
1.8.4. Κλάδεμα.....	20
1.8.5. Υποστύλωση.....	21
1.9. Καρπόδεση της τομάτας.....	22
1.9.1. Επικονίαση.....	22
1.9.2. Γονιμοποίηση.....	22
1.10. Χρώμα καρπού.....	23
1.11. Συγκομιδή.....	23
1.11.1. Συχνότητα συγκομιδής.....	24
1.11.2. Διαλογή-Συσκευασία.....	24
1.11.3. Συνθήκες αποθήκευσης.....	25
1.12. Ποικιλίες.....	25
1.13. Εχθροί και ασθένειες.....	25
2. Υδροπονία και υδροπονικά συστήματα.....	27
2.1. Γενικά.....	27
2.2. Ιστορική ανασκόπηση.....	27
2.3. Υδροπονικά συστήματα.....	28
2.4. Μέθοδοι υδροπονικών καλλιεργειών.....	29
2.5. Υποστρώματα στην υδροπονία.....	30
2.5.1. Επιθυμητές ιδιότητες υποστρωμάτων.....	31
2.5.2. Επιθυμητές ιδιότητες του θρεπτικού διαλύματος.....	32
2.6. Υφιστάμενη κατάσταση-Προοπτικές.....	32
3. Τα φυτοφάρμακα στις υπό κάλυψη καλλιέργειες.....	34
3.1. Γενικά.....	34
3.2. Τρόπος εφαρμογής φυτοφαρμάκων.....	34
3.3. Τύχη των φυτοφαρμάκων στις συμβατικές καλλιέργειες.....	35
3.4. Τύχη των φυτοφαρμάκων στα υδροπονικά συστήματα με εφαρμογή διαμέσου του θρεπτικού διαλύματος.....	35

4. Υπολείμματα	37
4.1. Γενικά	37
4.2. Μέγιστο αποδεκτό όριο υπολειμμάτων (MRL).....	37
4.3. Η τύχη των υπολειμμάτων στο φυτό	38
4.4. Μέθοδοι προσδιορισμού των υπολειμμάτων.....	39
4.4.1. Δειγματοληψία	40
4.4.2. Προετοιμασία δειγμάτων και αποθήκευση	40
4.4.3. Επιλογή αναλυτικής μεθόδου	41
4.4.4. Αναλύσεις υπολειμμάτων-Μέθοδοι προσδιορισμού.....	41
4.4.5. Εφαρμογή αναλυτικής μεθόδου.....	42
4.5. Επιπτώσεις από τα υπολείμματα στον άνθρωπο και στο περιβάλλον	46
4.6. Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα υπολείμματα	47
4.7. Υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην τομάτα και σε άλλες θερμοκηπιακές καλλιέργειες	47

Ειδικό Μέρος

5. Υλικά και μέθοδοι	52
5.1. Γενικά.....	52
5.2. Χρονική διάρκεια του πειράματος	52
5.3. Το θερμοκήπιο.....	53
5.4. Η καλλιέργεια.....	53
5.5. Το υδροπονικό σύστημα.....	53
5.6. Τα φυτοφάρμακα	54
5.6.1. Ιδιότητες των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων	54
5.6.2. Δοσολογία των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων.....	56
5.7. Δειγματοληψία	56
5.8. Προετοιμασία των δειγμάτων για ανάλυση	57
5.9. Υλικά και χημικά αντιδραστήρια.....	58
5.10. Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων	58
5.10.1. Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων καρπών τομάτας.....	58
5.10.2. Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων θρεπτικού υγρού.....	59
6. Αποτελέσματα	62
6.1. Ποιοτική ανάλυση.....	62
6.2. Ποσοτική ανάλυση	62
6.3. Αξιολόγηση των αναλυτικών μεθοδολογιών	65
6.4. Παρακολούθηση υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στην καλλιέργεια της τομάτας.....	67
6.5. Παρακολούθηση υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στο θρεπτικό διάλυμα της υδροπονικής καλλιέργειας της τομάτας.....	74
6.5. Συζήτηση-Συμπεράσματα.....	77
6.5.1. Υπολείμματα στην τομάτα	77
6.5.2. Υπολείμματα στο θρεπτικό υγρό της υδροπονικής καλλιέργειας	78

Παράρτημα	80
Βιβλιογραφία	85

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εργασία αυτή σχεδιάστηκε με σκοπό να μελετηθεί η τύχη των υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε υπό κάλυψη καλλιέργειες τομάτας, οι οποίες είναι ευρέως διαδεδομένες στη χώρα μας. Για το σκοπό αυτό έγινε συγκριτική παρακολούθηση της υποβάθμισης των υπολειμμάτων στον καρπό της τομάτας δύο τύπων καλλιεργειών, υδροπονικής και συμβατικής καλλιέργειας στο έδαφος και παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων στο θρεπτικό διάλυμα.

Για την μελέτη αυτή επιλέχθηκαν δύο διασυστηματικές ουσίες, τα εντομοκτόνα heptenephos, με μικρό χρόνο παραμονής στους φυτικούς ιστούς και cytomazine, με σχετικά μεγάλο χρόνο παραμονής και μία μη συστηματική, το rygimethanil, που είναι ένα νέο μυκητοκτόνο για το οποίο, εκτός των άλλων, στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει σχετική έλλειψη πληροφόρησης για την τύχη των υπολειμμάτων του στην καλλιέργεια της τομάτας.

Για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων τόσο στο φυτικό ιστό της τομάτας όσο και στο θρεπτικό διάλυμα της υδροπονικής καλλιέργειας αναπτύχθηκαν και αξιολογήθηκαν αναλυτικές μέθοδοι, που βασίστηκαν στην τεχνική της αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή αζώτου-φωσφόρου (GC-NPD).

Για την υλοποίηση αυτού του σχεδιασμού συνεργάστηκαν τα Εργαστήρια «Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας» και «Γεωργικών Κατασκευών και Ελέγχου Περιβάλλοντος» του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Τα παρόν κείμενο της εργασίας είναι οργανωμένο σε δύο μέρη, το γενικό και το ειδικό μέρος. Στο **γενικό μέρος** δίδονται πληροφορίες σχετικά με τις απαιτήσεις της καλλιέργειας της τομάτας για την ομαλή ανάπτυξή της στο θερμοκήπιο (Κεφάλαιο 1), τα υπάρχοντα υδροπονικά συστήματα (Κεφάλαιο 2), τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα τόσο σε συμβατικές όσο και σε υδροπονικές καλλιέργειες (Κεφάλαιο 3) καθώς επίσης και πληροφορίες σχετικά με τα υπολείμματα των φυτοπροστατευτικών προϊόντων και τη μεθοδολογία προσδιορισμού τους (Κεφάλαιο 4).

Στο **ειδικό μέρος** παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5 η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην εκτέλεση του πειράματος και η αναλυτική μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για την παρακολούθηση των υπολειμμάτων στα συλλεχθέντα δείγματα καρπών και θρεπτικού διαλύματος. Στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν και αφορούν την αξιολόγηση της αναλυτικής μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε, την πορεία των υπολειμμάτων στο θρεπτικό διάλυμα και στους καρπούς της τομάτας και τέλος η συζήτηση και τα συμπεράσματα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της μελέτης ήταν η συγκριτική παρακολούθηση της υποβάθμισης των υπολειμμάτων επιλεγμένων φυτοπροστατευτικών προϊόντων (cytomazine, heptenophos και pyrimethanil) σε υδροπονική και συμβατική καλλιέργεια τομάτας υπό κάλυψη, καθώς και η παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων στο θρεπτικό υγρό της υδροπονικής καλλιέργειας. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε στο θερμοκήπιο του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, στο Βελεστίνο, τους μήνες Μάρτιο-Ιούλιο 2004 και για το pyrimethanil και το heptenophos έγιναν δυο συνεχόμενες εφαρμογές ενώ για το cytomazine έγινε μόνο μια εφαρμογή. Στην υδροπονική καλλιέργεια διενεργήθηκαν ψεκασμοί τόσο σε καλυμμένες (με αλουμινόχαρτο) όσο και σε ακάλυπτες γλάστρες, προκειμένου να διαπιστωθεί η οδός εισροής παρουσία υπολειμμάτων στο θρεπτικό υγρό. Η παρακολούθηση της πορείας των επιλεγμένων φυτοπροστατευτικών προϊόντων πραγματοποιήθηκε με έλεγχο των υπολειμμάτων τους σε δείγματα καρπών τομάτας και θρεπτικού υγρού που ελαμβάνοντο σε τακτά χρονικά διαστήματα μετά την εφαρμογή.

Για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή αζώτου φωσφόρου (GC-NPD). Μετά από δοκιμές επιλέχθηκε και εφαρμόστηκε είτε εκχύλιση των δειγμάτων τομάτας με ακετόνη-διχλωρομεθάνιο-πετρελαϊκό αιθέρα για το heptenophos και το pyrimethanil, είτε εκχύλιση με ακετόνη-διχλωρομεθάνιο, μετά από αλκαλοποίηση του δείγματος, για το cytomazine και για το pyrimethanil. Η ορθότητα και η ακρίβεια της μεθόδου ελέγχθηκαν και βρέθηκαν 87-101% και 2-12%, αντίστοιχα και για τα τρία μόρια, τιμές ικανοποιητικές για τις αναλύσεις υπολειμμάτων. Σαν όρια προσδιορισμού της μεθόδου, θεωρήθηκαν τα 0.02mg/kg για το heptenophos, 0.05mg/kg για το pyrimethanil και 0.10mg/kg για το cytomazine. Στα δείγματα θρεπτικού υγρού εφαρμόστηκε η τεχνική της εκχύλισης στερεάς φάσης για τα heptenophos, και pyrimethanil και η εκχύλιση υγρού-υγρού για το cytomazine. Η ορθότητα και η ακρίβεια της μεθόδου ανάλυσης του θρεπτικού διαλύματος ελέγχθηκαν και βρέθηκαν 86-102% και 2-13%, αντίστοιχα για τα heptenophos, και pyrimethanil, ενώ για το cytomazine η ορθότητα βρέθηκε να κυμαίνεται από 65-68% με ακρίβεια <12%. Σαν όρια προσδιορισμού της μεθόδου, θεωρήθηκαν τα 0,10mg/L για το heptenophos, 0.5mg/L για το pyrimethanil και 10mg/L για το cytomazine.

Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων του **cytomazine** στους καρπούς της τομάτας βρέθηκαν πιο χαμηλές (ακόμη και αμέσως μετά τον ψεκασμό) από την τιμή του Ανώτατου

Επιτρεπτού Ορίου (MRL), που είναι 1mg/kg για τις χώρες της Ευρωπαϊκής Κοινότητας. Συγκεκριμένα τα υπολείμματα του cyromazine βρέθηκαν να κυμαίνονται από 0,15 έως 0,36mg/kg για τους καρπούς της συμβατικής καλλιέργειας και από 0,22 έως 0,43mg/kg για τους καρπούς της υδροπονικής καλλιέργειας παρουσιάζοντας ένα μικρό βαθμό μείωσης τους στο χρονικό διάστημα της μελέτης (τρεις εβδομάδες), ο οποίος φαίνεται να μην διαφοροποιείται μεταξύ των δύο καλλιεργειών.

Τα υπολείμματα του **pyrimethanil** στο χρονικό διάστημα των τριών ημερών μετά την εφαρμογή, που προτείνεται σαν PHI (τελευταία εφαρμογή πριν τη συγκομιδή), κυμαίνονται από 0,55 έως 0,58 mg/kg μετά την 1^η εφαρμογή και από 0,71 έως 0,92 mg/kg μετά τη δεύτερη εφαρμογή, τιμές χαμηλότερες της τιμής MRL, που είναι 1,0 mg/kg για την Αυστραλία και 2,0 mg/kg για την Ιταλία. Επίσης οι χρόνοι ημιζωής του pyrimethanil, όπως υπολογίστηκαν από τις καμπύλες υποβάθμισής του, κυμαίνονται από 3,7 έως 4,1 ημέρες και δεν διαφέρουν περισσότερο από 10% μεταξύ τους για κάθε περίπτωση ούτε όσον αφορά τις καλλιέργειες (συμβατική και υδροπονική υπό κάλυψη) ούτε όσον αφορά τη συχνότητα εφαρμογής του μυκητοκτόνου (1^η και 2^η εφαρμογή).

Τα υπολείμματα του **heptenephos** στις τομάτες μειώνονται ταχύτατα έτσι ώστε να παραμένει μόνο το 20% περίπου των αρχικών συγκεντρώσεων μία ημέρα μετά την εφαρμογή του.

Όσον αφορά την παρουσία των παρασιτοκτόνων στο **θρεπτικό διάλυμα** της υδροπονικής καλλιέργειας οι υψηλότερες συγκεντρώσεις (από 20 έως 76μg/L) παρατηρήθηκαν στο διάλυμα απορροής του πρώτου ποτίσματος, που ακολουθούσε μετά το ψεκασμό της καλλιέργειας. Τα υπολείμματα του cyromazine και pyrimethanil στο θρεπτικό υγρό παρέμεναν σε επίπεδα >10μg/L για όλο το χρονικό διάστημα της μελέτης (δύο εβδομάδες), ενώ αυτά του heptenephos μειώνονταν ταχύτατα. Επίσης παρατηρήθηκε ότι η εισροή των υπολειμμάτων στο θρεπτικό διάλυμα γίνεται με την απορροή του ψεκαστικού υγρού από το φυτό προς το φυτοδοχείο και ακολούθως δια μέσου του υποστρώματος στο θρεπτικό διάλυμα απορροής. Για το λόγο αυτό επισημαίνεται η ανάγκη περαιτέρω έρευνας για τη συμπεριφορά και την πορεία των υπολειμμάτων στο θρεπτικό υγρό και η ανάγκη διαχείρισης του θρεπτικού υγρού και όχι άμεσης απόρριψης του στο περιβάλλον.

Λέξεις κλειδιά: υπολείμματα παρασιτοκτόνων, θερμοκηπιακή καλλιέργεια τομάτας, heptenephos, cyromazine, pyrimethanil.

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Η καλλιέργεια της τομάτας

1.1. Γενικά

Η τομάτα είναι κατά κανόνα ετήσιο λαχανικό, αρκετά διαδεδομένο και πολύ δημοφιλές. Σε διεθνή κλίμακα, η καλλιέργεια της τομάτας καταλαμβάνει την τρίτη σε έκταση θέση μετά την πατάτα και τη γλυκοπατάτα, ενώ στην Ελλάδα η επιτραπέζια τομάτα καταλαμβάνει τη δεύτερη σε έκταση θέση μετά την πατάτα. Η δημοτικότητα της τομάτας ποικίλλει στις διάφορες χώρες, αλλά είναι πολύ λίγες οι περιοχές της γης όπου η τομάτα δεν καλλιεργείται. Καλλιεργείται για τον καρπό της, ο οποίος καταναλώνεται ώριμος, νωπός, αποξηραμένος, σε άλμη, ακέραιος ή σε πολτό.

Οι λόγοι που καθιστούν την τομάτα δημοφιλές λαχανικό είναι πολλοί. Οι σπουδαιότεροι είναι ότι εφοδιάζει τον ανθρώπινο οργανισμό με βιταμίνες, και ιδίως με βιταμίνη C, έχει ελκυστικό χρώμα και ιδιαίτερο άρωμα, γεγονός που την καθιστά αρεστή στη διατροφή. Ποικιλίες της έχουν εγκλιματιστεί σε ένα εύρος τύπων εδάφους και κλίματος, αν και πρέπει να τονιστεί ότι απαιτεί θερμό κλίμα και καλά στραγγιζόμενα εδάφη (Ολύμπιος, 2001).

1.2. Η σημερινή εξάπλωση της καλλιέργειας

Η τομάτα καλλιεργείται σχεδόν σε όλα τα μήκη και πλάτη του κόσμου. Σύμφωνα με τις στατιστικές του FAO (1998), η παγκόσμια και κατά ηπείρους έκταση καλλιέργειας και παραγωγή δίδεται στον Πίνακα 1 στο παράρτημα.

Στατιστικά στοιχεία που αναφέρονται στην έκταση και παραγωγή καλλιέργειας τομάτας στην Ελλάδα παρουσιάζονται στους Πίνακες 2 και 3 στο παράρτημα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η συνολική έκταση που καλλιεργείται με τομάτες για νωπή κατανάλωση έρχεται δεύτερη μετά την πατάτα, ότι ένα μεγάλο μέρος της έκτασης 53,8% (1997) καλλιεργείται με τομάτες που προορίζονται για μεταποίηση, το 39,8% είναι υπαίθρια καλλιέργεια για νωπή κατανάλωση και το 6,4% της έκτασης είναι η καλλιέργεια στα θερμοκήπια και στα χαμηλά σκέπαστρα. Το μεγαλύτερο ποσοστό των θερμοκηπίων που καλλιεργούνται με τομάτα, βρίσκεται στην Κρήτη 35,4%, δεύτερη έρχεται η Δ. και Κ. Μακεδονία με ποσοστό 22,3% και τρίτη η Πελοπόννησος και Δ. Στερεά με 18,4 %.

Σχεδόν ολόκληρη η ποσότητα τομάτας που παράγεται στα θερμοκήπια καταναλώνεται τοπικά και μόνο πολύ μικρή ποσότητα, 1,2% (1997), εξάγεται.

Η διακίνηση της τομάτας (εισαγωγές–εξαγωγές) ανά χώρα στην Ευρώπη, Β. Αφρική και Μέση Ανατολή κατά το έτος 1996 παρουσιάζεται στον Πίνακα 4 στο παράρτημα.

Είναι σκόπιμο να σημειωθεί ότι η Γερμανία, η Γαλλία, η Ολλανδία, το Ηνωμένο Βασίλειο, η Ρωσική Ομοσπονδία, η Σαουδική Αραβία και τα Ηνωμένα Αραβική Εμιράτα εισάγουν μεγάλες ποσότητες τομάτας και θα πρέπει να διερευνηθούν οι αγορές αυτές για πιθανές εξαγωγές από την Ελλάδα. Αντίθετα, χώρες όπως η Ισπανία, η Ολλανδία, το Βέλγιο–Λουξεμβούργο, το Μαρόκο, η Ιταλία και η Τουρκία παρουσιάζουν μεγάλες εξαγωγές τομάτας.

Επίσης, αξίζει να τονιστεί ότι κάθε χρόνο οι πιο υψηλές τιμές εξασφαλίζονται τους μήνες Μάρτιο, Απρίλιο, Μάιο και Δεκέμβριο, αποτέλεσμα –όπως πιστεύεται– της αυξημένης ζήτησης λόγω του Πάσχα και των Χριστουγέννων και της μειωμένης προσφοράς του προϊόντος την περίοδο αυτή (Ολύμπιος, 2001).

1.3. Βοτανικοί χαρακτήρες

Η τομάτα ή πομιδόρο ή πομιλορκά ανήκει στην οικογένεια *Solanaceae* και το καλλιεργούμενο είδος είναι το: *Lycopersicon esculentum* Mill. (2n=24). Η άγρια μορφή της τομάτας είναι το: *Lycopersicon esculentum* var. *cerasiforme*. Είναι διεθνώς γνωστή με τα ονόματα: tomato (αγγλ.), tomate (γαλλ.), tomate (γερμ.), tomate (ισπ.), pomodoro (ιταλ.).

- **Φυτό:** Ποώδες, ετήσιο, διετές και σπανιότερα πολυετές.

- **Ρίζα:** Αναπτύσσει ευδιάκριτη κεντρική ρίζα, αρκετές δευτερεύουσες και ριζικά τριχίδια, όταν ο σπόρος σπέρνεται απευθείας στη μόνιμη θέση. Επειδή όμως, κατά κανόνα μεταφυτεύεται, η κεντρική ρίζα κόβεται και το φυτό παράγει με ‘ευκολία’ πολλές δευτερεύουσες πλευρικές ρίζες, γεγονός που θεωρείται πλεονέκτημα, γιατί διευκολύνει τη μεταφύτευση του φυτού, ακόμη και με γυμνή ρίζα ή μπάλα χώματος. Η τομάτα θεωρείται φυτό που μεταφυτεύεται εύκολα, γιατί γρήγορα παράγει νέες ρίζες και το τραυματισμένο ριζικό σύστημα απορροφά νερό και θρεπτικά στοιχεία, που του επιτρέπουν να αναλάβει γρήγορα από τη μεταφυτευτική διαταραχή.

- **Βλαστός:** Ο κεντρικός βλαστός φέρει τα πραγματικά φύλλα, στις μασχάλες των οποίων υπάρχουν οφθαλμοί που δίνουν πλευρικούς βλαστούς. Η τομάτα έχει την τάση να

σχηματίζει πολλούς βλαστούς. Το σχήμα του βλαστού είναι κυλινδρικό και εσωτερικά πλήρης. Είναι δυνατόν να παρατηρηθεί ‘κούφωμα’ του βλαστού, λόγω βακτηριακών προσβολών. Ο βλαστός στο πρώτο στάδιο ανάπτυξής του είναι τρυφερός, εύθραυστος, χυμώδης, αργότερα όμως γίνεται πιο σκληρός, αποκτά μηχανική αντοχή, χωρίς να ξυλοποιείται, και είναι σχετικά εύθραυστος.

- **Φύλλα:** Τα πραγματικά φύλλα της τομάτας είναι σύνθετα. Κάθε φύλλο αποτελείται από ζεύγη φυλλαρίων και παραφυλλαρίων, με ένα μόνο φυλλάριο στην άκρη. Οι μεγαλόκαρπες ποικιλίες έχουν πιο μακριά και πιο πλατιά φύλλα, ενώ στις μικρόκαρπες ποικιλίες οι διαστάσεις των φύλλων είναι μικρότερες. Το μέγεθος των φύλλων της ποικιλίας που θα καλλιεργηθεί θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τον καθορισμό των αποστάσεων φύτευσης των φυτών. Τα φύλλα εμφανίζονται σε ελικοειδή διάταξη πάνω στο βλαστό (εικόνα 1).



Εικόνα 1: Φύλλα

- **Άνθη–Ταξιανθία:** Τα άνθη της τομάτας εμφανίζονται σε ταξιανθίες από 2-3/ταξιανθία μέχρι 20 ή και περισσότερα (εικόνα 2). Ένας μέσος επιθυμητός αριθμός ανθέων ανά ταξιανθία είναι 6–8 άνθη. Το άνθος φέρει πράσινο δερματώδη κάλυκα, που αποτελείται από 5 ή περισσότερα σέπαλα, στεφάνη κίτρινη με 5 ή περισσότερα ενωμένα πέταλα και 5 ή περισσότερους στήμονες, ενωμένους στη βάση τους με τη στεφάνη και ενωμένους κατά μήκος μεταξύ τους, ώστε να σχηματίζουν κώνο γύρω από το στύλο, που είναι συνήθως κοντός, εγκλωβισμένος από τους ανθήρες (εικόνα 3). Η ωοθήκη είναι πολύχωρη (2–7 ή και περισσότερους χώρους) και κάθε χώρος έχει πολλά ωάρια.



Εικόνα 2: Ταξιανθία



Εικόνα 3: Άνθος

- **Καρπός:** Ο καρπός είναι ράγα με 2-25 καρπόφυλλα. Έχει χονδρό περικάρπιο, με λεπτή επιδερμίδα χωρίς στόματα και με κηρώδη εφυμενίδα. Στα καρπόφυλλα υπάρχει ζελατινώδης πλακούντας που περιβάλλει τους σπόρους (εικόνα 4). Το μέγεθος του καρπού είναι, συνήθως, στις βιομηχανικές ποικιλίες 60-120g και στις επιτραπέζιες 150-300g. Το σχήμα του καρπού είναι, συνήθως, στρογγυλό ή επίμηκες ή απιοειδές.



Εικόνα 4: Καρπός

- **Σπόρος:** Είναι ωοειδής, πεπλατυσμένος, χρώματος κίτρινο-καφέ χρυσαφένιο και η επιφάνειά του καλύπτεται με τρίχες. Το μέγεθος των σπόρων είναι μικρό, διαμέτρου 3–5mm (εικόνα 5).



Εικόνα 5: Σπόρος

Ο σπόρος της τομάτας διατηρεί υπό κανονικές συνθήκες αποθήκευσης τη βλαστικότητα του για τουλάχιστον 4 χρόνια μετά τη συγκομιδή του, εάν όμως αποθηκευτεί σε χαμηλή θερμοκρασία και με χαμηλή περιεκτικότητα των σπόρων σε υγρασία, εύκολα διατηρεί τη βλαστικότητα του πάνω από 10 χρόνια. Ένα γραμμάριο σπόρου έχει 450 περίπου σπέρματα (Ολύμπιος, 2001).

1.4. Πολλαπλασιασμός

Η τομάτα πολλαπλασιάζεται με σπόρο. Είναι επιβεβλημένο ο σπόρος πριν από την αποθήκευση ή πριν από τη σπορά να έχει απολυμανθεί ώστε να αποφεύγεται η μετάδοση ασθενειών και παθογόνων δια του σπόρου.



Εικόνα 6: Νεαρά φυτά τομάτας σε κύβους εδάφους



Εικόνα 7: Νεαρά φυτά τομάτας στο σπορείο

Η τομάτα ανήκει στα παραδοσιακά μεταφυτευόμενα φυτά. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος που εφαρμόζουν οι καλλιεργητές είναι: στρωμάτωση των σπόρων σε κιβώτια σποράς διαστάσεων 30x50cm περίπου ή και μεγαλύτερων, μέσα σε απολυμασμένο εδαφικό ή συνθετικό μίγμα και στη συνέχεια μεταφύτευση σε ατομικά γλαστράκια. Τα νεαρά φυτά μεταφυτεύονται στο στάδιο των δύο κοτυληδόνων (Ολύμπιος, 2001).

1.4.1. Συνθήκες ατμόσφαιρας στο σπορείο

Οι ιδανικότερες συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας, φωτισμού και συγκέντρωσης CO₂ στο σπορείο δίδονται παρακάτω.

- **Θερμοκρασία:** Άριστη θερμοκρασία βλάστησης των σπόρων: 24–27°C. Νύκτα: 14–16°C. Ημέρα: 18–23°C.
- **Υγρασία:** 60–70%.

- **Φωτισμός:** Δεν είναι φωτόφιλο φυτό. Απαιτείται συμπληρωματικός φωτισμός με λαμπτήρες, όταν η ένταση του φωτός είναι χαμηλή.
- **Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂):** Εμπλουτισμός της ατμόσφαιρας από 300ppm σε 1000–1200ppm (Ολύμπιος, 2001).

1.4.2. Άρδευση και λίπανση στο σπορείο

Η συχνότητα άρδευσης και η ποσότητα εφαρμογής κατά το πότισμα, εξαρτάται από τις καιρικές συνθήκες (θερμοκρασία, ηλιοφάνεια κτλ.), τη σύσταση του υποστρώματος που χρησιμοποιείται, την ηλικία του φυτού κ.α. Γενικά, θα πρέπει να διατηρούνται στεγνά, χωρίς βέβαια να φθάνουν σε σημείο μάρανσης (Ολύμπιος, 1994).

Όσον αφορά τη λίπανση στο σπορείο πραγματοποιείται έλεγχος αν το υπόστρωμα είναι εμπλουτισμένο με όλα τα απαραίτητα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Τότε δεν γίνεται καμία πρόσθετη λίπανση στα κιβώτια σποράς και στα ατομικά γλαστράκια.

Αν το υπόστρωμα είναι φτωχό σε θρεπτικά στοιχεία πρέπει να προστίθενται συνέχεια θρεπτικά στοιχεία στο νερό άρδευσης. Ένα καλό πρόγραμμα λίπανσης, που προωθεί τη γρήγορη ανάπτυξη των νεαρών φυτών, είναι η ανάμιξη σε ίσες ποσότητες βάρους (50:50) μονοαμμωνιακού (11-48-0) και διαμμωνιακού φωσφόρου (21-53-0) (Doss *et al.*, 1975).

1.5. Προετοιμασία του εδάφους του θερμοκηπίου

Βασική λίπανση

- **Κοπριά:** Αποτελεί την πιο συνηθισμένη μορφή οργανικής ουσίας που προστίθεται στην Ελλάδα, αν και το κόστος αγοράς και εξεύρεσή της είναι προβληματική. Θα πρέπει να προστίθεται χωνεμένη και σε ποσότητες 5 περίπου τόνου/στρ.
- **Τύρφη:** Θεωρείται κατάλληλο υλικό για αύξηση και διατήρηση της οργανικής ουσίας του εδάφους, αλλά το κόστος της είναι αρκετά υψηλό.
- **Υποστρώματα καλλιέργειας μανιταριών:** Πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή, γιατί περιέχουν θρεπτικά στοιχεία σε υψηλά επίπεδα, και μπορεί να προκαλέσουν αύξηση της αγωγιμότητας του εδάφους (Larsen *et al.*, 1968).

Ανόργανος λίπανση

- **Φωσφόρος:** Με βάση τη χημική ανάλυση του εδάφους προστίθεται φωσφόρος με τη μορφή του τριπλού υπερφωσφορικού λιπάσματος (0-48-0).

□ **Κάλιο και Μαγνήσιο:** Τα επιθυμητά επίπεδα καλίου στο έδαφος πριν τη μεταφύτευση είναι 600-1000ppm. Μεγαλύτερες ποσότητες καλίου στο έδαφος μειώνουν την ικανότητα απορρόφησης μαγνησίου από τα φυτά, οπότε για να αποφευχθούν τροφοπενίες μαγνησίου, θα πρέπει η σχέση καλίου:μαγνησίου στο έδαφος, να διατηρείται γύρω στο 2:1.

□ **Άζωτο:** Η ποσότητα του αφομοιώσιμου αζώτου που πρέπει να υπάρχει στο έδαφος κατά τη μεταφύτευση πρέπει να είναι κάπως περιορισμένη, γιατί υψηλά επίπεδα αζώτου οδηγούν τα φυτά σε βλαστομανία. Όταν το φυτό 'εγκατασταθεί', τότε η τροφοδοσία με άζωτο θα γίνεται συστηματικά μέσω του συστήματος άρδευσης.

□ **Ιχνοστοιχεία:** Η εφαρμογή στο έδαφος με τη βασική λίπανση ομάδας ιχνοστοιχείων, όταν δεν υπάρχουν τροφοπενίες, **δεν συνίσταται**, γιατί μπορεί να προκληθούν τοξικότητες στα φυτά από περίσσεια στοιχείων. Στις περιπτώσεις που υπάρχουν τροφοπενίες, η εφαρμογή των στοιχείων από το έδαφος είναι λιγότερο αποτελεσματική σε σύγκριση με την εφαρμογή από το φύλλωμα (Παναγιωτόπουλος, 1995).

1.6. Εποχή φύτευσης

Οι συνθήκες παραγωγής και εμπορίας στην Ελλάδα, επέβαλλαν δύο περιόδους φύτευσης στα θερμοκήπια.

1^η περίοδος: Μεταφύτευση: μέσα Σεπτεμβρίου-μέσα Νοεμβρίου

Συγκομιδή: από μέσα Δεκεμβρίου-Φεβρουάριο-τέλος Ιουνίου

Διάρκεια συγκομιδής: 6,5 μήνες

2^η περίοδος: Μεταφύτευση: μέσα Ιανουαρίου-μέσα Φεβρουαρίου

Συγκομιδή: αρχές Απριλίου-τέλος Ιουνίου

Διάρκεια συγκομιδής: 3 μήνες

Η πρώτη τακτική εφαρμόζεται όταν το θερμοκήπιο απασχολείται μόνο με καλλιέργεια τομάτας καθ' όλη την καλλιεργητική περίοδο, ενώ η δεύτερη τακτική εφαρμόζεται όταν προηγείται άλλη καλλιέργεια (αγγουριά, καρπουζιά, πεπονιά, κολοκυθιά κτλ), και έτσι ο καλλιεργητής εκμεταλλεύεται δυο καλλιέργειες την ίδια καλλιεργητική περίοδο, με στόχο το μεγαλύτερο εισόδημα (Ολύμπιος, 2001).

1.7. Μεταφύτευση

1.7.1. Αποστάσεις φύτευσης-Πληθυσμός-Διάταξη φυτών

Οι αποστάσεις φύτευσης και η διάταξη των φυτών στο θερμοκήπιο καθορίζονται από τους παρακάτω παράγοντες:

- ❖ **Εποχή φύτευσης.**
- ❖ **Κατασκευή θερμοκηπίου.**
- ❖ **Σύστημα άρδευσης.**
- ❖ **Ποικιλία τομάτας που καλλιεργείται.**
- ❖ **Σύστημα μόρφωσης που εφαρμόζεται.**

Όσον αφορά την **εποχή φύτευσης** εφαρμόζονται μεγαλύτερες αποστάσεις (μικρότερος αριθμός φυτών/στρ.), όταν η φύτευση γίνεται το φθινόπωρο, γιατί οι συνθήκες φωτισμού και υγρασίας τον επερχόμενο χειμώνα θα γίνουν διαρκώς χειρότερες, γεγονός που θα επιδεινώνει την κατάσταση με πιο πυκνή φύτευση. Επίσης, το τελικό μέγεθος των φυτών στην περίπτωση αυτή θα είναι μεγάλο, γιατί η καλλιεργητική περίοδος είναι μακρά. Αντίθετα, φύτευση νωρίς την άνοιξη μπορεί να γίνει σε πιο κοντινές αποστάσεις (μεγαλύτερος αριθμός φυτών/στρ.), γιατί οι συνθήκες στο θερμοκήπιο θα βελτιώνονται συνεχώς.

Η **κατασκευή του θερμοκηπίου** επηρεάζει περισσότερο τις αποστάσεις μεταξύ των γραμμών.

Η **ποικιλία ή υβρίδιο** της τομάτας, που θα καλλιεργηθεί, επηρεάζει τις αποστάσεις φύτευσης. Συνήθως, οι μικρόκαρπες ποικιλίες ή υβρίδια έχουν περιορισμένη ανάπτυξη σε σύγκριση με τις μεγαλόκαρπες και μπορούν να φυτευτούν σε πιο κοντινές αποστάσεις. Οι μεγαλόκαρπες ποικιλίες ή υβρίδια που προτιμούνται στην Ελλάδα απαιτούν και μεγαλύτερες αποστάσεις φύτευσης.

Σε όλες τις περιπτώσεις έχει επικρατήσει η γραμμική φύτευση, με τα φυτά πιο πυκνά επί της γραμμής, και σε μεγαλύτερες αποστάσεις μεταξύ των γραμμών.

Στην Ελλάδα επικράτησαν δυο κυρίως συστήματα φύτευσης:

➤ Φύτευση σε απλή σειρά, όπου οι αποστάσεις μεταξύ των γραμμών των φυτών σε όλη την έκταση του θερμοκηπίου είναι σταθερές και κυμαίνονται από 80-100cm, ενώ οι αποστάσεις των φυτών επί της γραμμής είναι γύρω στα 50cm.

➤ Φύτευση σε διπλή σειρά, οι οποίες χωρίζονται από μεγαλύτερες αποστάσεις (διάδρομοι) από τις δυο επόμενες σειρές φύτευσης κ.ο.κ. Οι διπλές γραμμές απέχουν μεταξύ τους 50-70cm και η απόσταση μεταξύ διαδοχικών διπλών γραμμών είναι γύρω

100cm, ενώ η απόσταση του ζεύγους των γραμμών από το κέντρο του επόμενου ζεύγους είναι 150cm (Ολύμπιος, 2001).



Εικόνα 8: Σύστημα σποράς σε μονές γραμμές

Εικόνα 9: Σύστημα σποράς σε δίδυμες γραμμές

1.7.2. Στάδιο μεταφύτευσης

Η μεταφύτευση γίνεται το αργότερο όταν στα φυτά γίνει εμφανής, αλλά κλειστή, η πρώτη ταξιανθία, δηλ. 10-12 ημέρες περίπου πριν ανοίξουν τα άνθη.

Άλλο κριτήριο που μπορεί να λαμβάνεται υπόψη για το στάδιο της μεταφύτευσης είναι η χρονική στιγμή κατά την οποία τα φυτά θα αποκτήσουν 6-8 πραγματικά φύλλα.

Δεν θα πρέπει να καθυστερεί πέραν των σταδίων αυτών η μεταφύτευση, γιατί όταν ανθίσει το φυτό στο σπορείο δυσκολεύεται να συνέλθει και είναι πιθανό να επηρεαστεί αρνητικά η παραγωγή των φυτών, ιδιαίτερα όταν το ριζικό σύστημα βρίσκεται σε περιορισμένο χώρο (μικρό γλαστράκι ή κύβο εδάφους) και η διατροφή είναι ελλιπής (Ολύμπιος, 2001).

1.8. Συνθήκες και περιποιήσεις στο θερμοκήπιο

1.8.1. Συνθήκες ατμόσφαιρας στο θερμοκήπιο

Για να επιτύχει μια καλλιέργεια τομάτας στο θερμοκήπιο, θα πρέπει οι συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας, φωτισμού και συγκέντρωσης CO₂, να βρίσκονται σε έναν άριστο συνδυασμό.

- **Θερμοκρασία αέρα:** Το επίπεδο της θερμοκρασίας είναι στενά συνδεδεμένο με την ένταση του φωτισμού, και αυτή με τη σειρά της κυμαίνεται ανάλογα με την εποχή του έτους. Έτσι, λοιπόν, συνιστάται για την Ελλάδα: θερμοκρασία νύκτας γύρω στους 15°C και

θερμοκρασία ημέρας γύρω στους 21°C. Η διαφορά θερμοκρασίας ημέρας και νύκτας δεν πρέπει να ξεπερνά τους 5-7°C.

- **Θερμοκρασία εδάφους:** Γενικά συνιστώνται θερμοκρασίες εδάφους γύρω στους 14°C. Όταν η θερμοκρασία εδάφους κατέβει κάτω από τους 13°C μειώνεται η ανάπτυξη και η λειτουργία της ρίζας, και σε καμία περίπτωση δεν θα πρέπει να πέσει κάτω από τους 10°C.

- **Υγρασία αέρα:** 60-70%.

- **Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂):** Έχει βρεθεί, ότι αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ περίπου στο τριπλάσιο της φυσιολογικής, δηλ. 1000-1200ppm, δίνει καλύτερα αποτελέσματα, υπό την προϋπόθεση ότι οι άλλοι συντελεστές (φως, θερμοκρασία, υγρασία, διατροφή) βρίσκονται σε ικανοποιητικά επίπεδα (Ολύμπιος, 2001).

1.8.2. Άρδευση στο θερμοκήπιο

Άρδευτικά συστήματα

Μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύο διαφορετικές μέθοδοι εφαρμογής του νερού άρδευσης στην τομάτα:

- Μέθοδος του καταιονισμού από ψηλά.
- Μέθοδος εφαρμογής του νερού στο έδαφος (με αυλάκια, με εκτοξευτήρες χαμηλού ύψους, πλαστικούς σωλήνες από λεπτό μαύρο πολυαιθυλένιο και μέθοδος στάγδην) (Holder, Cockshull, 1990).

Προσδιορισμός αναγκών σε νερό

Ο προσδιορισμός των αναγκών σε νερό, γίνεται:

- Εμπειρικά από τον καλλιεργητή, με παρακολούθηση των καιρικών συνθηκών.
- Μακροσκοπικές εξετάσεις της υγρασίας του εδάφους (πίεση στην παλάμη).
- Οπτική εξέταση των φυτών.
- Επιστημονικές μέθοδοι ακριβείας (τασίμετρα, με τη χρήση μετρήσεων ηλιακής ακτινοβολίας, μέτρηση εξάτμισης στο περιβάλλον του θερμοκηπίου) (Holder, Cockshull, 1990).

Συχνότητα άρδευσης

Η συχνότητα άρδευσης εξαρτάται και από τον τύπο του εδάφους. Σε πολύ βαριά και πολύ ελαφρά εδάφη συνιστάται η πιο συχνή εφαρμογή του νερού, ενώ σε μέσης σύστασης, βαθιά, πότισμα κάθε δεύτερη μέρα είναι ικανοποιητικό (Holder, Cockshull, 1990).

1.8.3. Επιφανειακή λίπανση

Με την επιφανειακή λίπανση εφοδιάζουμε την τομάτα κυρίως με άζωτο και κάλιο, αλλά και με ιχνοστοιχεία. Η επιφανειακή λίπανση μπορεί να γίνει είτε με την απ' ευθείας χρήση των στερεών λιπασμάτων (διασκορπισμός στην επιφάνεια-πότισμα ή ενσωμάτωση πότισμα) είτε μαζί με το νερό άρδευσης (υδρολίπανση).

Βασική προϋπόθεση για την επιτυχία της υδρολίπανσης είναι η χρησιμοποίηση λιπασμάτων που είναι πλήρως διαλυτά στο νερό και ο συνδυασμός λιπασμάτων που δεν αντιδρούν μεταξύ τους για δημιουργία ιζήματος. Είναι γνωστό ότι τα ιζήματα προκαλούν κλείσιμο των σταλλακτήρων με καταστρεπτικές συνέπειες στην καλλιέργεια (Larsen *et al.*, 1968, Παναγιωτόπουλος, 1995).

1.8.4. Κλάδεμα

Τα φυτά με το κλάδεμα μορφώνονται σε δύο κυρίως συστήματα: το **μονοστέλεχο σύστημα** και το **διστέλεχο**. Το μονοστέλεχο σύστημα συγκεντρώνει περισσότερα πλεονεκτήματα και σήμερα εφαρμόζεται αποκλειστικά σε παγκόσμια αλλά και σε πανελλαδική κλίμακα.

Βλαστολόγημα: Αφαίρεση των πλάγιων βλαστών όταν το μήκος τους φτάσει περίπου 10cm. Η αφαίρεση των νεαρών πλάγιων βλαστών γίνεται εύκολα με το χέρι, γιατί είναι τρυφεροί και εύθραυστοι.

Κορυφολόγημα: Η κορυφή του φυτού συνιστάται να αφαιρείται 1,5-2 μήνες πριν το τέλος της συγκομιδής. Το κορυφολόγημα εφαρμόζεται για να σταματήσει το φυτό να παράγει νέα φύλλα και ταξικαρπίες που δεν θα προλάβουν να ωριμάσουν και παράλληλα να αναγκαστεί να επιταχύνει την ωρίμανση των υπαρχόντων καρπών.

Αποφύλλωση: Καθώς τα φυτά μεγαλώνουν και όταν αρχίσει να ωριμάζει η πρώτη ταξικαρπία, αρχίζει η διαδικασία της αποφύλλωσης, δηλ. της αφαίρεσης των φύλλων που βρίσκονται κάτω από αυτή.



Εικόνα 10: Αποφύλλωση

Κλάδεμα–αφαίρεση νεαρών φύλλων: Πραγματοποιείται αφαίρεση των νεαρών φύλλων που βρίσκονται στην κορυφή του φυτού της τομάτας, με στόχο τη διευκόλυνση της κυκλοφορίας του αέρα δια μέσου της φυλλικής επιφάνειας του φυτού και επίσης διευκόλυνση του εξαερισμού του θερμοκηπίου, και κατά συνέπεια, της μείωσης της υγρασίας της ατμόσφαιρας του θερμοκηπίου, η οποία είναι ιδιαίτερα υψηλή κατά τους χειμερινούς μήνες.

Αφαίρεση ανώμαλων καρπών: Νεαροί καρποί που εμφανίζονται με ανωμαλίες θα πρέπει να αφαιρούνται όταν είναι ακόμη μικροί, ώστε τα προϊόντα του μεταβολισμού του φυτού να διοχετεύονται στην παραγωγή και ανάπτυξη των καλοσχηματισμένων καρπών.

Προφυλάξεις κατά το κλάδεμα: Για την αποφυγή διάδοσης ασθενειών, και κυρίως ιώσεων, συνίσταται, πριν από κάθε επέμβαση κλαδέματος στα φυτά να γίνεται εμβάπτιση των εργαλείων και των χεριών σε ελαφρά διάλυση απορρυπαντικού φαρμάκου ή να προηγηθεί πλύσιμο των χεριών με σαπούνι. Όλα τα μέρη των φυτών που αφαιρούνται με κλάδεμα, θα πρέπει να απομακρύνονται αμέσως από το χώρο του θερμοκηπίου (Talab, 1990).

1.8.5. Υποστύλωση

Η υποστύλωση των φυτών γίνεται κυρίως με τη χρήση σπάγκου και μεταλλικών συρμάτων. Σε μικρή κλίμακα σε ορισμένες περιπτώσεις κατασκευών θερμοκηπίου, η υποστύλωση γίνεται με τη χρήση καλαμών ή λεπτών πασσάλων πάνω στα οποία δένονται τα φυτά με σπάγκο ή πλαστική ταινία. Το ένα άκρο του σπάγκου στερεώνεται στη βάση

του φυτού, στη συνέχεια περιελίσσεται στον κορμό των φυτών και το άλλο άκρο δένεται στο οριζόντιο σύρμα (Peck *et al.*, 1973).



Εικόνα 11: Υποστήλωση των φυτών στο θερμοκήπιο

1.9. Καρπόδεση της τομάτας

Η κατασκευή του άνθους, με στύλο πιο κοντό και το στίγμα να περιβάλλεται από τον κώνο που σχηματίζουν οι ανθήρες βοηθά στην αυτογονιμοποίηση. Όταν ανοίξει το άνθος, το στίγμα είναι ώριμο. Θα πρέπει όμως να περάσουν 24-48 ώρες για να διαρραγούν οι ανθήρες και να απελευθερωθεί η γύρη και να γίνει η επικονίαση. Συναντάται δηλ. στην τομάτα **το φαινόμενο της υστερανδρίας**. Παρ' όλα αυτά, λόγω της ιδιαίτερης κατασκευής του άνθους, η αυτεπικονίαση και αυτογονιμοποίηση είναι εξασφαλισμένες (Rick, 1950).

1.9.1. Επικονίαση

Υψηλές αποδόσεις στην καλλιέργεια της τομάτας στο θερμοκήπιο εξασφαλίζονται μόνο όταν τα άνθη καρποδέσουν ικανοποιητικά, που προϋποθέτει μια ολοκληρωμένη επικονίαση. Έχει βρεθεί ότι τα καλύτερα αποτελέσματα παρατηρούνται όταν οι θερμοκρασίες είναι πάνω από 21°C, ενώ θερμοκρασία κάτω από 18°C καθυστερεί την εκτίναξη της γύρης, και άνω των 32°C παρατηρείται μείωση της καρπόδεσης (Rick, 1950).

1.9.2. Γονιμοποίηση

Η γονιμοποίηση στην τομάτα γίνεται φυσιολογικά όταν επικρατούν ευνοϊκές συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας αέρος και εδάφους, φωτισμού και εφαρμόζεται ισορροπημένη λίπανση.

Η **θερμοκρασία** παίζει σημαντικό ρόλο στη γονιμοποίηση της τομάτας. Η άριστη θερμοκρασία κυμαίνεται γύρω στους 21°C, ενώ οι θερμοκρασίες πάνω και κάτω από το άριστο επηρεάζουν δυσμενώς τη γονιμοποίηση.

Τα άριστα επίπεδα **υγρασίας** για ικανοποιητική φυσιολογική γονιμοποίηση κυμαίνονται 60-70% (Rick, 1950).

1.10. Χρώμα καρπού

Το χρώμα του καρπού είναι συνήθως κόκκινο, υπάρχουν όμως και ποικιλίες που έχουν χρώμα πορτοκαλί, κίτρινο, ροζ ή λευκό. Το **κόκκινο χρώμα** οφείλεται στο καροτινοειδές **λυκοπίνιο** (είναι η κύρια χρωστική ουσία της τομάτας), ενώ το **πορτοκαλί** στο **β-καροτίνιο** (προβιταμίνη Α). Σε μικρότερες ποσότητες υπάρχουν επίσης άλλα καροτινοειδή και ξανθοφύλλες. Το λυκοπίνιο δε χρειάζεται φως για να σχηματισθεί. Οι καρποί μετά τη συγκομιδή κοκκινίζουν και στο σκοτάδι. Θερμοκρασίες άνω των 32°C εμποδίζουν τη σύνθεση λυκοπινίου, όχι όμως του β-καροτινίου, γι' αυτό και όταν επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες οι καρποί δεν έχουν βαθύ κόκκινο χρώμα αλλά πορτοκαλί (Ολύμπιος, 2001).

1.11. Συγκομιδή

Η συγκομιδή του καρπού πρέπει να αρχίζει μετά την έναρξη αλλαγής του χρώματος από πράσινο στο ελαφρώς κόκκινο. Το ακριβές στάδιο ωριμότητας του καρπού καθορίζεται από την αγορά προορισμού του προϊόντος. Για παράδειγμα, όταν ο καρπός προορίζεται για την ντόπια αγορά, συγκομίζεται σχεδόν ώριμος. Όταν πρόκειται όμως να εξαχθεί ή να μεταφερθεί σε μακρινές αγορές, τότε συγκομίζεται πιο νωρίς. Οι καταναλωτές προτιμούν ώριμες τομάτες με 100% κόκκινο χρώμα.

Στην καλλιέργεια τομάτας θερμοκηπίου ενδιαφέρει σημαντικά τόσο το ύψος της παραγωγής, όσο και η ποιότητα του καρπού. Η ποιότητα του καρπού εκφράζεται με το χρώμα, το μέγεθος, το σχήμα, τη γενική εμφάνιση, την απουσία μειονεκτημάτων, τη γεύση, την υφή κτλ. Η ανώτερη ποιότητα είναι στενά συνδεδεμένη με το χρόνο συγκομιδής του καρπού, με καλύτερα αποτελέσματα όταν ο καρπός ωριμάζει πάνω στο φυτό, και αυτό γιατί τα σάκχαρα, οξέα και άλλες ουσίες που συνθέτουν το άρωμα μεταφέρονται ή συντίθενται στον καρπό κατά την ωρίμανση.



Εικόνες 12, 13: Μηχανική συγκομιδή τομάτας

Για τη συγκομιδή χρησιμοποιούνται πλαστικοί ή μεταλλικοί κουβάδες, πλαστικά, ξύλινα, ή από χαρτόνι κιβώτια κτλ. Για την καλύτερη οργάνωση της συγκομιδής με σκοπό τη μείωση του κόστους, χρησιμοποιούνται καρότσια ή τρόλεϊ που κινούνται μεταξύ των γραμμών των φυτών, που τοποθετούνται τα κιβώτια και οι εργάτες μπορούν να συγκομίζουν με τα δύο χέρια (Ολύμπιος, 2001).

1.11.1. Συχνότητα συγκομιδής

Το ιδανικότερο θα ήταν η συγκομιδή να γινόταν καθημερινά. Αυτό όμως θα σήμαινε σημαντική επιβάρυνση του κόστους παραγωγής. Στην πράξη το χειμώνα, όταν οι θερμοκρασίες είναι χαμηλές, η συγκομιδή γίνεται μια φορά την εβδομάδα. Την άνοιξη, το καλοκαίρι και το φθινόπωρο η συγκομιδή επαναλαμβάνεται 2-3 φορές την εβδομάδα. Στην Ελλάδα μια μέση απόδοση 12-15 τόν/στρ. θεωρείται ικανοποιητική (Ολύμπιος, 2001).

1.11.2. Διαλογή-Συσκευασία

Η διαλογή στις μικρές οικογενειακές θερμοκηπιακές εκμεταλλεύσεις γίνεται χειρωνακτικά από τους ίδιους τους παραγωγούς και οι καρποί συσκευάζονται σε χάρτινα κιβώτια μιας χρήσης, σπανιότερα σε μικροσυσκευασίες, ή σε πλαστικά κιβώτια πολλαπλών χρήσεων και μεταφέρονται στις αγορές. Όταν η τομάτα προορίζεται για εξαγωγή τότε λειτουργούν μεγάλα συσκευαστήρια στα οποία γίνεται μηχανική διαλογή και ομοιόμορφο πακετάρισμα (Ολύμπιος, 2001).

1.11.3. Συνθήκες αποθήκευσης

Οι τομάτες μετά την συγκομιδή, διαλογή και πακετάρισμα μεταφέρονται στις αγορές για άμεση κατανάλωση. Στην περίπτωση που θα πρέπει να αποθηκευτούν για μερικές μέρες, συνιστώνται θερμοκρασίες 10-13°C για ώριμες τομάτες, και 15-17°C για πιο άγουρες, ώστε να προωθηθεί και η ωρίμανσή τους κατά την αποθήκευση. Η άριστη υγρασία αποθήκευσης είναι 85-90% Σ.Υ. (Ολύμπιος, 2001).

1.12. Ποικιλίες

Οι ποικιλίες ή καλύτερα τα υβρίδια (F1) που καλλιεργούνται στα θερμοκήπια διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

➤ Αυτές που η ανάπτυξή τους σταματά από μόνη της όταν φτάσουν σε ένα ορισμένο στάδιο (determinate).

➤ Αυτές που αναπτύσσονται συνέχεια όσο διαρκεί η καλλιέργεια (indeterminate). Στην Ελλάδα καλλιεργούνται κυρίως οι ποικιλίες ή υβρίδια (F1) που ανήκουν στη δεύτερη κατηγορία.

Στη δεύτερη κατηγορία μπορούμε να διακρίνουμε 4 υποκατηγορίες, ανάλογα με το μέγεθος του καρπού:

- ✓ Πολύ μικρός καρπός βάρους 10-20g (Cherry).
- ✓ Μικρόκαρπες με βάρος καρπού μεταξύ 60-100g.
- ✓ Μεσόκαρπες με βάρος καρπού μεταξύ 100-150g.
- ✓ Μεγαλόκαρπες με βάρος καρπού 150g και άνω.

Οι ποικιλίες ή υβρίδια (F1) που έχουν εισαχθεί στην Ελλάδα και καλλιεργούνται σήμερα δίδονται στον Πίνακα 5 στο παράρτημα (Παπαδόπουλος, 1990).

1.13. Εχθροί και ασθένειες

• Εχθροί

Νηματώδεις (*Meloidogyne spp.* και *Heterodera rostochiensis*): Προσβάλλουν το ριζικό σύστημα.

Σιδηροσκώληκες (*Agriotes obscurus*): Προσβάλλουν το βλαστό κοντά ή λίγο κάτω από την επιφάνεια του εδάφους.

Αφίδες-διάφορα είδη: Προσβάλλουν φύλλα και νεαρούς καρπούς.

Θρίπες (*Thrips tabaci*): Προσβάλλουν τα φύλλα.

Φυλλορύκτης της τομάτας (*Liriomyza solani*): Προκαλεί στοές στο μεσόφυλλο.

Τετράνυχος (*Tetranychus urticae*): Προσβάλλει κυρίως τα φύλλα.

Αλευρώδεις (*Trialeurodes vaporariorum*): Προσβάλλει τα φύλλα (Μπούρμπος, Σκουντριδάκης, 1987).

- **Ασθένειες**

Ανδρομυκώσεις (*Verticillium dahliae*, *V. albo-atrum*, *Fusarium oxysporum*, *F. sp. lycopersici*)

Καστανή σήψη των ριζών ή φελλώδης σηψιρριζία (*Pyrenochaeta lycopersici*)

Ντιντιμέλλα (*Didymella lycopersici*): Προσβάλλει το στέλεχος, τα φύλλα και τους καρπούς.

Φαιά σήψη (*Botrytis cinerea*): Προσβάλλει το στέλεχος, τα φύλλα, τα άνθη και τους καρπούς όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλή (< 18°C).

Όψιμος περονόσπορος (*Phytophthora infestans*): Προσβάλλει όλα τα τρυφερά μέρη του φυτού όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλή και η υγρασία υψηλή.

Πρώιμος περονόσπορος (*Alternaria solani*): Προσβάλλει το λαιμό των νεαρών φυτών και στα ανεπτυγμένα φυτά τα φύλλα, βλαστούς και καρπούς.

Κλαδοσπορίωση (*Cladosporium fulvum* και *Fulvia fulva*): Προσβάλλει τα κατώτερα φύλλα.

Οίδιο (*Leveillula taurica*): Προσβάλλει κυρίως τα κατώτερα φύλλα.

Σκληρωτινίαση (*Sclerotinia sclerotiorum*): Προσβάλλει το στέλεχος, τα φύλλα και τους καρπούς.

Βακτηριακός καρκίνος (*Corynebacterium michiganense*): Προσβάλλει τα φύλλα, καρπούς και σε σοβαρές προσβολές τους καρπούς, όπου προκαλεί καρκίνο.

Μωσαϊκό του καπνού-TMV: Προκαλεί μικροφυλλία και τα χαρακτηριστικά συμπτώματα του μωσαϊκού.

Κίτρινο καρούλιασμα των φύλλων-TYLCV: Προσβάλλει ολόκληρο το φυτό, αλλά κυρίως την βλαστανούσα κορυφή και προκαλεί βράχυνση των μεσογονατίων και παραμόρφωση (Μπούρμπος, Σκουντριδάκης, 1987).

2. Υδροπονία και υδροπονικά συστήματα

2.1. Γενικά

Με τον όρο **‘υδροπονικές καλλιέργειες’** αποκαλούμε τις καλλιέργειες εκείνες που πραγματοποιούνται εκτός εδάφους και στις οποίες η θρέψη των φυτών βασίζεται στη χρήση θρεπτικού διαλύματος.

‘Θρεπτικό διάλυμα’ στην υδροπονία, θεωρούμε το υδατικό διάλυμα που περιέχει με την μορφή ιόντων όλα εκείνα τα θρεπτικά στοιχεία που είναι απαραίτητα για τη σωστή θρέψη των φυτών.

Η εφαρμογή της υδροπονικής καλλιέργειας βασίζεται στη χρήση ενός ολοκληρωμένου συστήματος που αποτελείται από:

- **Το σύστημα παρασκευής και ελέγχου του θρεπτικού διαλύματος.**

Αποτελείται από ένα Η/Υ, μια σειρά δοσομετρικών αντλιών, ένα pHμετρο, ένα αγωγιμόμετρο, μία αντλία και μια σειρά δεξαμενών.

- **Το σύστημα υδρολίπανσης.**

Αποτελείται από μία αντλία, μία σειρά ηλεκτροβανών, τους αγωγούς παροχής του θρεπτικού διαλύματος και τους σταλάκτες.

- **Το υπόστρωμα ριζοβολίας των φυτών.**

- **Το σύστημα απολύμανσης του θρεπτικού διαλύματος.**

Το σύστημα αυτό μπορεί να περιέχει μια συσκευή φιλτραρίσματος, παστερίωσης και απολύμανσης του θρεπτικού διαλύματος ή συνδυασμό αυτών. Τέτοιες συσκευές είναι: τα φίλτρα άμμου ή μεμβράνης, οι συσκευές απολύμανσης με τη χρήση UV ακτινοβολίας, οι συσκευές παραγωγής όζοντος, οι συσκευές υπεροξυγόνωσης και οι συσκευές παστερίωσης με ατμό (Κίττας, 2002).

2.2. Ιστορική ανασκόπηση

Η υδροπονική μέθοδος χρησιμοποιήθηκε ως τεχνική καλλιέργειας φυτών από την αρχαιότητα ακόμη. Οι κρεμαστοί κήποι της Βαβυλώνας πιστεύεται ότι ήταν οι πρώτες υδροπονικές καλλιέργειες εκτός εδάφους.

Το 1600 ο Βέλγος Jan van Helmont, αποδεικνύει ότι τα φυτά προσλαμβάνουν τα θρεπτικά στοιχεία που χρειάζονται για την ανάπτυξή τους από το νερό.

Το 1666 ο John Woodward που πετυχαίνει την ανάπτυξη φυτών σε νερό που περιείχε διάφορους τύπους εδαφών, το πρώτο θρεπτικό διάλυμα υδροπονικής καλλιέργειας, χωρίς

όμως την εποχή εκείνη η αναλυτική χημεία να είναι σε θέση να καθορίσει επακριβώς τα θρεπτικά στοιχεία του χώματος που συνέβαλλαν στην ανάπτυξη φυτών.

Στα επόμενα χρόνια πολλοί Ευρωπαίοι ερευνητές αποδεικνύουν ότι το νερό καθώς κινείται από τις ρίζες του φυτού στο αγγειακό σύστημα των βλαστών, μεταφέρει τα απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία στο φυτό.

Το 1851 ο Jean Baptiste Boussingault είναι ο πρώτος που καλλιεργεί φυτά σε ανόργανο υπόστρωμα (κρυσταλλική πυριτική άμμο και χαλίκι), προσθέτοντας διάλυμα των μέχρι τότε γνωστών στοιχείων που συμμετείχαν στη θρέψη των φυτών, ενώ παράλληλα ανακάλυψε και απέδειξε την αναγκαιότητα των περισσότερων από τα στοιχεία που είναι σήμερα απαραίτητα για τη θρέψη των φυτών.

Το 1856 ο Salm-Horsman ανέπτυξε διάφορες τεχνικές καλλιέργειας των φυτών σε αδρανές υπόστρωμα.

Το 1860 ο καθηγητής Julius von Sachs δημοσιεύει για πρώτη φορά τη σύνθεση του θρεπτικού διαλύματος, το οποίο μπορεί να εφαρμοστεί σε αδρανές υπόστρωμα και στο οποίο μπορούν να αναπτυχθούν φυτά, ενώ το 1861 ο W. Knor αποκαλείται 'ο πατέρας της καλλιέργειας των φυτών σε νερό'.

Στις αρχές της δεκαετίας του 1930 ο Dr. William F. Gericke στο Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια άρχισε να κάνει πειράματα για εφαρμογή της τεχνικής σε εμπορική κλίμακα.

Το 1936 οι W. F. Gericke και Traverneti του Πανεπιστημίου της Καλιφόρνια δημοσίευσαν μια εργασία πετυχημένης καλλιέργειας τομάτας σε υδροπονικό σύστημα που περιείχε μόνο θρεπτικό διάλυμα χωρίς υπόστρωμα (Κίττας, 2002).

2.3. Υδροπονικά συστήματα

Έχουν αναπτυχθεί δύο βασικά συστήματα υδροπονικής καλλιέργειας: το **ανοικτό υδροπονικό σύστημα** και το **κλειστό υδροπονικό σύστημα**.

- **Ανοικτό υδροπονικό σύστημα:**

Στα ανοικτά υδροπονικά συστήματα, το θρεπτικό διάλυμα που χρησιμοποιείται για την υδρολίπανση της καλλιέργειας παρασκευάζεται πριν την έναρξη της άρδευσης, έχει σταθερή χημική σύσταση και απορρίπτεται μετά το τέλος αυτής. Αυτό απλουστεύει τη διαχείριση του συστήματος, επιβαρύνει όμως οικονομικά τον παραγωγό και οικολογικά το περιβάλλον με την αποβολή μεγάλου όγκου λιπασμάτων που απομακρύνεται μετά την πραγματοποίηση της άρδευσης.

- **Κλειστό υδροπονικό σύστημα:**

Στα κλειστά υδροπονικά συστήματα το απορρέον θρεπτικό διάλυμα επαναχρησιμοποιείται στην ίδια την καλλιέργεια. Έτσι γίνεται δυσκολότερη η διαχείριση του συστήματος, καθώς αλλάζει η χημική σύσταση του θρεπτικού διαλύματος που κάθε φορά καλούμαστε να διαχειριστούμε. Με την επαναχρησιμοποίηση του θρεπτικού διαλύματος, εξοικονομείται σημαντική ποσότητα λιπασμάτων και επιβαρύνεται λιγότερο το περιβάλλον με χημικά απόβλητα (Κίττας, 2002).

2.4. Μέθοδοι υδροπονικών καλλιεργειών

Ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η εφαρμογή του θρεπτικού διαλύματος στην καλλιέργεια, ανεξάρτητα με το σύστημα που ακολουθείται (ανοικτό ή κλειστό), χαρακτηρίζεται ως **‘μέθοδος υδροπονικής καλλιέργειας’**.

Οι σημαντικότερες μέθοδοι που εφαρμόζονται σήμερα είναι:

- **Static Aerated Technique (SAT):** Στη μέθοδο αυτή, όλο το ριζικό σύστημα των φυτών έρχεται σε επαφή με το θρεπτικό διάλυμα το οποίο παραμένει στάσιμο. Στη δεξαμενή τροφοδοσίας του συστήματος, μια αντλία αέρος χρησιμοποιείται για τον εμπλουτισμό του θρεπτικού διαλύματος με οξυγόνο, το οποίο είναι απαραίτητο για την αναπνοή των ριζών. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται χωρίς τη χρήση υποστρώματος.

- **Ebb and Flow Technique (EFT):** Η μέθοδος αυτή είναι ίδια με την SAT, το θρεπτικό όμως διάλυμα απομακρύνεται 3-4 φορές την ημέρα από το ριζικό σύστημα των φυτών με αποστράγγιση.

- **Deep Flow Technique (DFT):** Στη μέθοδο αυτή, η καλλιέργεια τροφοδοτείται συνεχώς με θρεπτικό διάλυμα μέσω αντλίας. Η συνεχής απομάκρυνση του θρεπτικού διαλύματος από τη ρίζα των φυτών γίνεται με τη βαρύτητα. Το θρεπτικό διάλυμα καλύπτει ολόκληρη τη ρίζα. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται χωρίς τη χρήση υποστρώματος. Το δάπεδο έχει κλίση (2-3%), ώστε να γίνεται απορροή του θρεπτικού διαλύματος.

- **Aerated Flow Technique (AFT):** Πρόκειται ουσιαστικά για μια DFT μέθοδο, όπου γίνεται ταυτόχρονα προσθήκη οξυγόνου στο θρεπτικό διάλυμα μέσω μιας αντλίας.

- **Nutrient Film Technique (NFT):** Στη μέθοδο αυτή, ένα πολύ λεπτό στρώμα θρεπτικού διαλύματος έρχεται σε επαφή με το ριζικό σύστημα των φυτών. Το θρεπτικό διάλυμα ανακυκλώνεται συνεχώς, επιτρέποντας την αναπνοή των ριζών των φυτών.

- **Drip Irrigation Technique (DIT):** Στη μέθοδο αυτή, είναι απαραίτητη η χρήση υποστρώματος. Η τροφοδοσία της καλλιέργειας με θρεπτικό διάλυμα γίνεται μέσω σταλακτών. Η συχνότητα άρδευσης εξαρτάται από τη διαπνοή των φυτών και το στάδιο

ανάπτυξης της καλλιέργειας. Η απορροή του θρεπτικού διαλύματος από τη ρίζα των φυτών γίνεται με τη βαρύτητα.

□ **Room Mist Technique (RMT):** Στη μέθοδο αυτή, το θρεπτικό διάλυμα ψεκάζεται συνεχώς στο ριζικό σύστημα των φυτών, έτσι ώστε να σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα θρεπτικού διαλύματος στην επιφάνεια της ρίζας. Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται και σαν ‘αεροπονία’. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται χωρίς τη χρήση υποστρώματος.

□ **Fog Feed Technique (FFT):** Πρόκειται ουσιαστικά για μια RMT μέθοδο. Το μέγεθος των σταγονιδίων του θρεπτικού διαλύματος είναι τόσο μικρό, ώστε να σχηματίζεται ομίχλη στο χώρο του ριζικού συστήματος των φυτών. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται χωρίς τη χρήση υποστρώματος (Κίττας, 2002).

2.5. Υποστρώματα στην υδροπονία

Ως ‘**υπόστρωμα**’ στην υδροπονία θεωρούμε το μέσο στο οποίο αναπτύσσεται το ριζικό σύστημα των φυτών. Η πρακτική σημασία των υποστρωμάτων αφορά αφενός τη στήριξη του φυτού και αφετέρου τη συγκράτηση θρεπτικών στοιχείων που προέρχονται από το θρεπτικό διάλυμα, το οποίο περιοδικά διαβρέχει το υλικό του υποστρώματος.

Ως υποστρώματα στην υδροπονία μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλα εκείνα τα υλικά που παρουσιάζουν συγκεκριμένες φυσικοχημικές ιδιότητες, επιθυμητές τόσο για τη σωστή ανάπτυξη των φυτών, όσο και για την ευκολία διαχείρισης του θρεπτικού διαλύματος.

Τα συνηθέστερα υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα ως υποστρώματα μπορεί να είναι απολύτως αδρανή υλικά (περλίτης, βερμικουλίτης, πετροβάμβακας, ελαφρόπετρα, κρυσταλλική άμμος, χαλίκι) ή οργανικά υλικά (τύρφη, φλοιός). Στην πράξη τα υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα ευρέως ως υποστρώματα είναι:

❖ **Περλίτης:** Πρόκειται για αργιλλοπηριτικό υλικό, ηφαιστειογενούς προέλευσης. Στην υδροπονία χρησιμοποιούνται διογκωμένοι κόκκοι διαμέτρου 1,5-5mm. Η πυκνότητά του είναι 128Kg/m³ και μπορεί να συγκρατήσει τριπλάσιο ως τετραπλάσιο νερό σε σχέση με το βάρος του. Το pH του υλικού είναι 7-7,5. Δεν έχει σημαντική ρυθμιστική και εναλλακτική ικανότητα και δεν περιέχει άλατα. Έχει χημική αδράνεια, σταθερή δομή, πορώδες 95-97% και είναι αποστειρωμένο υλικό. Σημαντικό πλεονέκτημα για τον Έλληνα παραγωγό αποτελεί το γεγονός ότι ο περλίτης είναι εγχώριο προϊόν.

❖ **Βερμικουλίτης:** Πρόκειται για ένωση αλουμινίου-σιδήρου και μαγνησίου. Ο διογκωμένος βερμικουλίτης παρουσιάζει καλή αναλογία συγκράτησης νερού-αέρα. Το pH του υλικού είναι 6-6,8. Έχει μεγάλη εναλλακτική ικανότητα 100-150meq/100g. Δεν απορροφά Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻ μπορεί όμως να απορροφήσει PO₄⁻.

❖ **Πετροβάμβακας:** Πρόκειται για διογκωμένο ανόργανο υλικό. Οι πρώτες ύλες από τις οποίες παρασκευάστηκε είναι: βασάλτης, ασβεστόλιθος και γαιάνθρακας (σε αναλογία 4:1:1). Το τελικό προϊόν έχει ινώδη μορφή. Το pH του υλικού είναι 7-9,5. Η πυκνότητά του είναι 75Kg/m³. Δεν έχει σημαντική ρυθμιστική και εναλλακτική ικανότητα. Το πορώδες του υλικού είναι 95-97% και είναι αποστειρωμένο υλικό. Ο πετροβάμβακας περιέχει ορισμένα άλατα που σε μικρή ποσότητα μπορούν να αποσπαστούν από τα φυτά. Είναι εισαγόμενο υλικό.

❖ **Τύρφη:** Είναι οργανικό υλικό που αποτελείται από μερικώς αποδομημένα υπολείμματα φυτών. Πρόκειται για υλικό που περιέχει 98% οργανική ουσία. Το pH της τύρφης διαλυμένης σε νερό είναι 3,5-4. Η πυκνότητά της είναι 60-100Kg/m³ και το πορώδες είναι 96%. Έχει σημαντική εναλλακτική ικανότητα 100-130meq/100g. Μπορεί να συγκρατήσει ποσότητα νερού διπλάσια του βάρους της όταν είναι στεγνή και ίση με το βάρος της όταν είναι υγρή.

❖ **Φλοιός:** Ο φλοιός που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα στην υδροπονία προέρχεται από τον φλοιό των καρπών του κοκκοφοίνικα. Είναι ελαφρύ, σκουρόχρωμο υλικό με ινώδη μορφή και περιέχει μεγάλη ποσότητα άνθρακα (50%) και μικρή αζώτου (0,1%). Το pH του υλικού είναι ουδέτερο. Μπορεί να συγκρατήσει ποσότητα νερού εξαπλάσια του όγκου του, ενώ ο όγκος του αέρα που περιέχεται στους πόρους του υλικού είναι μεγαλύτερος από αυτόν του πετροβάμβακα (Κίττας, 2002).

2.5.1. Επιθυμητές ιδιότητες υποστρωμάτων

Το υλικό που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα στην υδροπονία θα πρέπει:

- Να επιτρέπει την καλή κατανομή νερού-αέρα.
- Να έχει σταθερή τιμή pH.
- Να έχει μεγάλη ικανότητα συγκράτησης νερού.
- Να έχει μικρή περιεκτικότητα σε άλατα.
- Να επιτρέπει την ομαλή κυκλοφορία του θρεπτικού διαλύματος.
- Να έχει χημική αδράνεια.
- Να έχει μηδενική ή ελάχιστη εναλλακτική ικανότητα.
- Να επιτρέπει την εύκολη μεταχείρισή του.
- Να είναι απαλλαγμένο από παθογόνους μικροοργανισμούς.
- Να μην περιέχει στοιχεία τοξικά για τα φυτά.
- Να είναι ασυμπίεστο.

- Να μην αλλάζει την υφή και τη σύστασή του.
- Να μην πληγώνει τις ρίζες των φυτών (Κίττας, 2002).

2.5.2. Επιθυμητές ιδιότητες του θρεπτικού διαλύματος

Το θρεπτικό διάλυμα που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στην υδροπονία θα πρέπει:

- ✓ Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) να κυμαίνεται μεταξύ 2-3dS/m.
- ✓ Το pH στο επίπεδο των ριζών να κυμαίνεται από 5 έως 6.
- ✓ Να περιλαμβάνει όλα τα απαραίτητα μακροστοιχεία και ιχνοστοιχεία (Καρράς, 2003).

2.6. Υφιστάμενη κατάσταση–Προοπτικές

Σύμφωνα με τον Carruthers, ο οποίος επεξεργάστηκε δεδομένα από 22 χώρες, εκτιμάται ότι οι υδροπονικές καλλιέργειες κυμαίνονται σήμερα στα 200.000-250.000 στρέμματα σε σύγκριση με το 1980 που έφταναν μόνο τις 50.000 στρέμματα.

Σε ορισμένες χώρες οι καλλιέργειες αυτές τείνουν να επικρατήσουν, όπως στην Ολλανδία που παράγουν το 50% της συνολικής αξίας των παραγόμενων φρούτων και λαχανικών σύμφωνα με στοιχεία του Netherlands Department of Environment, Food and Rural Affairs. Στην Ισπανία ήδη η υδροπονία καλύπτει το 12% της υπάρχουσας έκτασης που καλύπτουν τα θερμοκήπια σύμφωνα με το Υπουργείο Γεωργίας της χώρας. Στον Καναδά το αρμόδιο υπουργείο εκτιμά ότι σε λίγα χρόνια θα παράγεται υδροπονικά το 100% των αναγκών της χώρας σε λαχανικά, ενώ στην Αυστραλία ήδη καλύπτει το 20% της συνολικής αξίας των παραγόμενων λαχανικών και δρεπτών ανθέων. Στη χώρα μας οι υδροπονικές καλλιέργειες το 1999 έφταναν τα 600 στρέμματα από 330 το 1996, γεγονός που δείχνει την ανοδική τάση εφαρμογής υδροπονικών συστημάτων (Carruthers, 2002).

Οι παραπάνω αναφορές και η υπάρχουσα τάση, δείχνουν ότι το μέλλον των υδροπονικών καλλιεργειών κρίνεται ευοίωνο. Οι κυριότεροι λόγοι που συνηγορούν σ' αυτό είναι: ανεξάρτηση από το έδαφος και μιας σειράς εδαφογενών ασθενειών (Marfa, 2001), υψηλότερες αποδόσεις (Jensen, 1991), εξοικονόμηση νερού (Bradley and Marulanda, 1999), δυνατότητα ρύθμισης της αναλογίας διαφόρων θρεπτικών στοιχείων (Savvas *et al.*, 2002) και ποιότητα προϊόντων εφάμιλλη αυτής των συμβατικών καλλιεργειών (Baevre, 1985). Εκτός όμως των πλεονεκτημάτων που συνηγορούν στο ευοίωνο μέλλον της υδροπονίας υπάρχουν και μειονεκτήματα που εμποδίζουν την

εφαρμογή της, όπως: το υψηλό κόστος εξοπλισμού, η εξειδικευμένη γνώση παραγωγών και η προκατάληψη των καταναλωτών στα υδροπονικά προϊόντα (Keiser-Gloor, 1990).

3. Τα φυτοφάρμακα στις υπό κάλυψη καλλιέργειες

3.1. Γενικά

Το σύνολο σχεδόν των υδροπονικών καλλιεργειών πραγματοποιείται εντός θερμοκηπίων, τα οποία εξασφαλίζουν ιδανικό περιβάλλον ανάπτυξης όχι μόνο για τα φυτά, αλλά επίσης για τους εχθρούς και τις ασθένειές τους. Είναι λογικό λοιπόν, οι καλλιέργειες να έχουν τα ίδια προβλήματα με τις ασθένειες και τους εχθρούς του φυλλώματος που έχουν και οι συμβατικές καλλιέργειες στον ίδιο χώρο. Όσον αφορά τις ασθένειες του ριζικού συστήματος, σαφώς οι υδροπονικές καλλιέργειες πλεονεκτούν των συμβατικών, αφού η απεξάρτησή τους από το έδαφος τις απαλλάσσει από μια σειρά παθογόνων μικροοργανισμών.

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι η χρήση φυτοφαρμάκων στην υδροπονία είναι το ίδιο απαραίτητη όσο και στις συμβατικές καλλιέργειες, εκτός φυσικά και αν εφαρμόζεται βιολογική καταπολέμηση (Καρράς, 2003).

3.2. Τρόπος εφαρμογής φυτοφαρμάκων

Στις συμβατικές καλλιέργειες δύο είναι οι πλέον συνηθισμένοι τρόποι εφαρμογής φυτοφαρμάκων:

- **Με ψεκασμό.**
- **Με εφαρμογή στο έδαφος,** ώστε να απορροφηθούν από το ριζικό σύστημα του φυτού.

Όσον αφορά τον πρώτο τρόπο εφαρμογής, δεν υπάρχει καμία διαφορά στην υδροπονία. Όσο αφορά τον δεύτερο τρόπο εφαρμογής, στην υδροπονία προκειμένου να απορροφηθεί το φυτοφάρμακο από το ριζικό σύστημα, εφαρμόζεται μέσω του θρεπτικού διαλύματος.

Στον Καναδά και στις Η.Π.Α., απαγορεύεται η χρήση φυτοφαρμάκων μέσω του θρεπτικού διαλύματος σε λαχανοκομικές και ανθοκομικές υδροπονικές καλλιέργειες, αφού είναι αδύνατον να προσδιοριστεί η τοξικότητα αυτών στο φυτό και ο ελάχιστος χρόνος επέμβασης πριν τη συγκομιδή (Paulitz, 1997).

Τα φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται στην υδροπονία με εφαρμογή δια μέσου του θρεπτικού διαλύματος θα πρέπει να έχουν χαρακτηριστικά που τα καθιστούν αποτελεσματικά για τον έλεγχο των εκάστοτε ασθενειών και εχθρών. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι:

- Να είναι **υδατοδιαλυτά**, ώστε μέσω του θρεπτικού διαλύματος να προσλαμβάνονται από το ριζικό σύστημα.
- Να μην υδρολύονται ή ο ρυθμός υδρόλυσης να είναι **ελάχιστος** σε pH 4-7 (συνήθεις τιμές του θρεπτικού διαλύματος), ώστε να μην καθίστανται ανενεργά σε σύντομο χρονικό διάστημα.
- Να έχουν **διασυστηματική δράση**, ώστε να κινούνται μέσω του ανοδικού ρεύματος προς όλα τα φυτικά όργανα (Καρράς, 2003).

3.3. Τύχη των φυτοφαρμάκων στις συμβατικές καλλιέργειες

Στην περίπτωση των συμβατικών καλλιεργειών (υπαίθριες και θερμοκηπιακές), τα φυτοφάρμακα υφίστανται **διεργασίες αποδόμησης και μετακίνησης**.

Οι διεργασίες αποδόμησης διακρίνονται σε:

- **Βιολογική αποσύνθεση:** Διάσπαση, αποσύνθεση ή αδρανοποίηση του φυτοφαρμάκου που οφείλεται σε ζώντες οργανισμούς.
- **Χημική αποσύνθεση:** Καθαρά χημική διάσπαση χωρίς καμιά επίδραση από ζώντες οργανισμούς.
- **Φωτοαποσύνθεση:** Χημική διάσπαση, που οφείλεται στη δράση του φωτός.

Οι διεργασίες μετακίνησης διακρίνονται σε:

- **Προσρόφηση** στα εδαφικά κολλοειδή.
- **Έκπλυση** στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους.
- **Εξάτμιση ή εξάχνωση** και διαφυγή στην ατμόσφαιρα με μορφή ατμών.
- **Πρόσληψη και/ή έκκριση** από τα φυτά.
- **Συγκράτηση και/ή πρόσληψη** από τη βλάστηση και στη συνέχεια απομάκρυνση με τη συγκομιδή.
- **Επιφανειακή μετακίνηση** με διάβρωση, τον άνεμο ή το νερό (Αλμπάνης, 1996, Λόλας, 2003).

3.4. Τύχη των φυτοφαρμάκων στα υδροπονικά συστήματα με εφαρμογή διαμέσου του θρεπτικού διαλύματος

Για τα κλειστά υδροπονικά συστήματα η κατάσταση που επικρατεί σε σχέση με τις διαδικασίες μετακίνησης των φυτοφαρμάκων είναι η εξής:

❖ **Έκπλυση και επιφανειακή απώλεια:** Οι διεργασίες αυτές δεν ισχύουν στα Κ.Υ.Σ., αφού το θρεπτικό διάλυμα, εντός του οποίου προστίθεται το φυτοφάρμακο, κυκλοφορεί σε

κλειστό σύστημα σωληνώσεων και το απορρέον διάλυμα μετά από κάθε πότισμα επανέρχεται συμπληρωμένο και διορθωμένο στα φυτά.

❖ **Εξάτμιση ή εξάχνωση:** Η διεργασία αυτή είναι σαφώς περιορισμένη σε σχέση με το έδαφος, αφού το θρεπτικό διάλυμα κινείται σε κλειστό σύστημα σωληνώσεων.

❖ **Μικροβιακή διάσπαση:** Στην υδροπονία υπάρχει μικροβιακή χλωρίδα αλλά η απουσία εδάφους μειώνει τον αριθμό και το είδος των μικροοργανισμών που διασπούν τα φυτοφάρμακα (Paulitz, 1997).

❖ **Προσρόφηση:** Είναι ελάχιστη στα αδρανή υποστρώματα, ενώ διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στα οργανικά υποστρώματα (τύρφη).

❖ **Φωτοδιάσπαση:** Η διεργασία αυτή είναι σαφώς περιορισμένη, αφού για να πραγματοποιηθεί απαιτείται το θρεπτικό διάλυμα να έρθει σε επαφή με το ηλιακό φως. Η μοναδική περίπτωση να συμβεί το παραπάνω, είναι τη στιγμή του ποτίσματος στην επιφάνεια του υποστρώματος (Goutailler *et al.*, 2001).

❖ **Χημική διάσπαση:** Η μοναδική χημική διεργασία που κυριαρχεί στα Κ.Υ.Σ. είναι αυτή της υδρόλυσης ($RX + H_2O \rightarrow ROH + X^- + H^+$) (Harris, 1981).

❖ **Απορρόφηση από τα φυτά.**

Στα ανοικτά υδροπονικά συστήματα (Α.Υ.Σ.) η βασικότερη δραστηριότητα που κυριαρχεί, είναι η αυτή της απορρόφησης από τα φυτά. Μετά το πρώτο πότισμα, το απορρέον θρεπτικό διάλυμα και επομένως και το φυτοφάρμακο που δεν απορροφήθηκε, καταλήγει είτε στο έδαφος του θερμοκηπίου είτε οδηγείται με σωλήνες εκτός αυτού. Έπειτα, η τύχη των φυτοφαρμάκων είναι ίδια με αυτή που αναφέρθηκε για τις συμβατικές καλλιέργειες.

4. Υπολείμματα

4.1. Γενικά

Ως ‘υπολείμματα’ γεωργικών φαρμάκων θεωρούνται ουσίες ή μίγματα ουσιών που βρίσκονται στην τροφή των ανθρώπων ή των ζώων και προέρχονται από τη χρησιμοποίηση γεωργικών φαρμάκων. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται και οι ουσίες που είναι προϊόντα διάσπασης, μεταβολισμού ή χημικής αντίδρασης εφόσον είναι τοξικολογικά σημαντικές (FAO, 1981).

Εκτός, όμως, από την παρουσία μιας ουσίας στο προϊόν ενδιαφέρει το ποσό και η τοξικότητα μιας ουσίας. Η τοξικότητα των ουσιών διακρίνεται σε οξεία, υποξεία ή υποχρόνια και χρόνια. Η τοξικότητα μιας ουσίας είναι μια ιδιότητά της, ενώ η βλάβη που μπορεί να προκαλέσει είναι θέμα χρήσης της ουσίας. Η εκτίμηση της τοξικότητας μιας ουσίας είναι περίπλοκο θέμα που απαιτεί πολλές μελέτες. Ένας όρος που μας δίνει μια εκτίμηση της τοξικότητας για κάθε ουσία, είναι η **Ημερήσια Αποδεκτή Δόση** (Acceptable Daily Intake-ADI) και ορίζεται ως η ποσότητα της ουσίας σε mg/Kg σωματικού βάρους/ημέρα που μπορεί να καταναλώνει ένας άνθρωπος ή άλλο ζώο, για όλη του τη ζωή χωρίς βλάβη της υγείας με βάση τα δεδομένα της επιστήμης. Ο καθορισμός της ADI είναι σχετικά δύσκολος, λόγω της αβεβαιότητας που υπάρχει στον καθορισμό της δόσης ή του επιπέδου που δεν επιφέρει κανένα παρατηρήσιμο αποτέλεσμα που μπορεί να αξιολογηθεί εφαρμόζοντας όλες τις γνωστές τεχνικές της τοξικολογίας και προφανώς οι οποιοσδήποτε τιμές ADI θα ανανεώνονται σύμφωνα με τα νέα επιστημονικά δεδομένα (Λέτζα-Ρίζου, 1997α, Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 1991α).

4.2. Μέγιστο αποδεκτό όριο υπολειμμάτων (MRL)

Για να ελέγχεται αν τα γεωργικά φάρμακα χρησιμοποιούνται στις ενδεικνυόμενες δόσεις ώστε να προστατεύεται η υγεία των καταναλωτών και να διευκολύνεται το διεθνές εμπόριο, καθιερώθηκε ο όρος ‘**Ανώτατο όριο υπολειμμάτων**’ (Maximum Residue Limit-MRL) που εκφράζεται σε mg δραστικής ουσίας/Kg προϊόντος (Λιάπης, 1997, Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 1991β).

Τα MRL_s προκύπτουν από στοιχεία από εποπτευόμενα πειράματα αγρού (Λέτζα-Ρίζου, 1994, Λιάπης, 1997). Για τον καθορισμό του MRL ενός φαρμάκου σε κάποιο γεωργικό προϊόν λαμβάνεται υπόψη η τιμή της ADI, το βάρος του ανθρώπου και το ποσοστό συμμετοχής του προϊόντος στην καθημερινή διαίτα ενός λαού ή ομάδας πληθυσμού.

θεωρώντας ότι ο μέσος όρος ισχύει και για κάθε άτομο. Λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό συμμετοχής της τομάτας π.χ. στη διαίτα των ελλήνων και των γερμανών, τα MRL_s θα έπρεπε να καθοριστούν σε διαφορετικό ύψος, αφού ο ελληνικός λαός καταναλώνει πολύ μεγαλύτερες ποσότητες τομάτες και μάλιστα καθ' όλη τη διάρκεια του έτους.

Για να μην δημιουργούνται προβλήματα στο εμπόριο, διεθνείς οργανισμοί έχουν αναλάβει τον εναρμονισμό των MRL_s ώστε να εξυπηρετεί το εμπόριο χωρίς να αποβαίνει εις βάρος του λαού ενός κράτους. Τέτοιοι οργανισμοί είναι: ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (FAO), η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (WHO) και η Codex Committee on Pesticide Residues (CCPR). Τα θέματα που αφορούν τα γεωργικά φάρμακα εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης ρυθμίζονται βάσει της οδηγίας 91/414/EEC περί φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Στην Ελλάδα οι αρμοδιότητες του ελέγχου είναι κατακερματισμένες σε πολλές υπηρεσίες. Το Γενικό Χημείο του Κράτους έχει αναλάβει ένα μεγάλο μέρος των ελέγχων αυτών. Επίσης, έλεγχος υπολειμμάτων γίνεται από τη Διεύθυνση Φυτοπροστασίας, τα Περιφερειακά Κέντρα Προστασίας Φυτών και το Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο.

4.3. Η τύχη των υπολειμμάτων στο φυτό

Το ποσό των υπολειμμάτων που παραμένουν σε ένα γεωργικό προϊόν εξαρτάται από το είδος του προϊόντος, τις καιρικές συνθήκες, το φυτοπροστατευτικό σκεύασμα που χρησιμοποιήθηκε και το χρόνο που μεσολάβησε από την εφαρμογή του.

Οι παράγοντες οι οποίοι σε συνδυασμό με το χρόνο καθορίζουν το ύψος των υπολειμμάτων είναι:

- Ο **μεταβολισμός** μέσα στο φυτό.
- Η **αποικοδόμηση ή διάσπαση της ουσίας** από την επίδραση αβιοτικών παραγόντων.

Και οι δύο παράγοντες εξαρτώνται από την ακτινοβολία, τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία.

Η συγκέντρωση των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων στα φυτά μειώνεται με μια από τις παρακάτω διεργασίες:

✓ **Εξάτμιση.** Τις πρώτες ημέρες μετά την επέμβαση, ορισμένα γεωργικά φάρμακα παρουσιάζουν μείωση των υπολειμμάτων που μπορεί να φτάσει το 60% ή και παραπάνω. Αυτό οφείλεται στο ότι το γεωργικό φάρμακο παραμένει ακόμα στην επιφάνεια του φυτού και δεν έχει διεισδύσει στους ιστούς (Liapis *et al.*, 1994, Liapis *et al.*, 1995).

✓ **Ανάπτυξη του φυτού.** Με το διπλασιασμό του βάρους ενός καρπού υποδιπλασιάζεται η συγκέντρωση των υπολειμμάτων ακόμα κι αν δεν υπάρχει καμία αποικοδόμησή τους. Η μείωση της συγκέντρωσης μιας ουσίας με την παραπάνω διαδικασία είναι σημαντική διεργασία σε προϊόντα με γρήγορη και μεγάλη αύξηση-ανάπτυξη του καρπού, όπως τα κολοκυνθοειδή (Μηλιάδης, 1997).

✓ **Μεταβολισμός μέσα στο φυτό.** Οι ουσίες που εισέρχονται στους φυτικούς ιστούς υπόκεινται σε μεταβολισμό σχηματίζοντας απλούστερες συνήθως ενώσεις, τους μεταβολίτες.

✓ **Κλιματικοί παράγοντες.** Η θερμοκρασία επηρεάζει την ταχύτητα εξάτμισης της διείδυσης, της μετακίνησης και του μεταβολισμού των υπολειμμάτων στο φυτό. Η βροχή μπορεί να απομακρύνει τα φάρμακα που βρίσκονται στην επιφάνεια, ενώ η αυξημένη σχετική υγρασία αυξάνει την ταχύτητα διείδυσης στους ιστούς. Ο άνεμος επηρεάζει την εξάτμιση και μπορεί επίσης να απομακρύνει ποσότητα σκευάσματος που έχει εναποτεθεί σε στερεά μορφή. Η ηλιακή ακτινοβολία προκαλεί φωτολυτικές διασπάσεις και συνεπώς μείωση του ύψους των υπολειμμάτων.

4.4. Μέθοδοι προσδιορισμού των υπολειμμάτων

Η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στα τρόφιμα, γνώρισε αλματώδη ανάπτυξη κατά τα τελευταία χρόνια. Η καλύτερη γνώση της τοξικότητας των διαφόρων ουσιών και οι πιέσεις των καταναλωτών και των οικολογικών οργανώσεων προς τις κυβερνήσεις των προηγμένων χωρών και τους αρμόδιους φορείς ελέγχου, είχαν ως αποτέλεσμα την υποστήριξη της έρευνας με στόχο την ανάπτυξη των αναλυτικών δυνατοτήτων και τη μείωση των ορίων προσδιορισμού (Limits of Determination-LOD) σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα από ό,τι παλαιότερα.

Παρακάτω αναλύονται τα στάδια των εργασιών για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων. Τα στάδια αυτά είναι:

- **Δειγματοληψία.**
- **Αποθήκευση.**
- **Προετοιμασία αναλυτικού δείγματος.**
- **Επιλογή αναλυτικής μεθόδου.**
- **Εφαρμογή αναλυτικής μεθόδου.**
- **Διασφάλιση ποιότητας των αναλυτικών μετρήσεων.**

4.4.1. Δειγματοληψία

Η παραγωγή μιας καλλιέργειας ελέγχεται δειγματοληπτικά, αφού είναι αδύνατο να ελεγχθεί το σύνολό της. Η δειγματοληψία θα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτική της συνολικής παραγωγής. Για τον λόγο αυτό είναι τυχαία έτσι ώστε να δίνεται η ευκαιρία σε όλα τα φυτά της παραγωγής να αποτελέσουν μέλη του δείγματος εφόσον η εκλογή τους γίνει αντικειμενικά, χωρίς προκατάληψη και χωρίς υποκειμενικότητα. Κατά τη δειγματοληψία πρέπει να λαμβάνεται επαρκή ποσότητα γεωργικού προϊόντος προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση.

Ο ‘**μάρτυρας**’, δηλαδή δείγμα από τεμάχιο όπου δεν έγινε επέμβαση με γεωργικό φάρμακο, πρέπει να λαμβάνεται σε επαρκή σε ποσότητα κάθε φορά που γίνεται δειγματοληψία και να μην γίνεται δειγματοληψία από τα περιθώρια του πειραματικού τεμαχίου του μάρτυρα, έτσι ώστε να αποφευχθούν επιμολύνσεις από γειτονικά τεμάχια.

Οι γενικοί κανόνες που ισχύουν για τη λήψη όλων των δειγμάτων είναι:

- Επιλογή απόλυτα υγιών φυτών ή μέρη αυτών με κανονική ανάπτυξη, όπως ακριβώς θα συγκομίζονταν για κατανάλωση.
- Αποφυγή απομάκρυνσης των επιφανειακών υπολειμμάτων των γεωργικών φαρμάκων (σκούπισμα, πλύσιμο κτλ.) κατά τη λήψη ή συσκευασία των δειγμάτων.
- Λήψη επαρκούς ποσότητας για όλες τις πιθανές επαναλήψεις των αναλύσεων στο εργαστήριο.
- Αποφυγή επιμόλυνσης των δειγμάτων κατά τη λήψη και μεταφορά.

Για το σκοπό αυτό πρέπει να χρησιμοποιούνται απολύτως καθαρά εργαλεία (ψαλίδια, μαχαίρια), να αποφεύγεται η επαφή των δειγμάτων με χέρια ή ρούχα που ήρθαν σε επαφή με γεωργικό φάρμακο, τα δείγματα να μην εκτίθενται σε ακραίες συνθήκες και να μην μεταφέρονται μαζί με γεωργικά φάρμακα.

Ειδική προσοχή πρέπει να δίνεται στα δείγματα του μάρτυρα, τα οποία λαμβάνονται **πριν** από τα άλλα δείγματα ώστε να αποφεύγεται η επιμόλυνσή τους από τα εργαλεία ή τα χέρια.

4.4.2. 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 φυτικών προϊόντων 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.

4.4.3. Επιλογή αναλυτικής μεθόδου

Για την επιλογή της αναλυτικής μεθόδου λαμβάνονται υπόψη τα παρακάτω:

- Η διεθνής βιβλιογραφία, όπου αναζητούνται οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί στο συγκεκριμένο αντικείμενο.
- Η αξιολόγηση μιας μεθόδου από πολλά συνεργαζόμενα εργαστήρια συγχρόνως.
- Η δυνατότητα που παρέχει η μέθοδος για ταυτόχρονο προσδιορισμό περισσότερων της μιας ουσίας. Τέτοιες μέθοδοι ονομάζονται πολυδύναμες ή πολυϋπολειμματικές και αναλύονται παρακάτω.
- Η ικανότητα της μεθόδου για προσδιορισμό ουσιών σε συγκεντρώσεις αρκετά μικρότερες από το ανώτατο επιτρεπτό όριο (MRL).
- Η ικανότητα προσαρμογής της μεθόδου σε ένα μέσο εργαστήριο υπολειμμάτων εφοδιασμένο με τα βασικά αναλυτικά όργανα για τις αναλύσεις υπολειμμάτων.
- Ο σκοπός της ανάλυσης, αν δηλαδή η ανάλυση γίνεται για έρευνα, έλεγχο, επιβολή κυρώσεων κτλ (Μηλιάδης, 1985).

4.4.4. Αναλύσεις υπολειμμάτων-Μέθοδοι προσδιορισμού

Οι μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων διακρίνονται σε **πολυδύναμες** (multi-residue methods) και **εξειδικευμένες** (specific methods). **‘Πολυδύναμες ή πολυϋπολειμματικές μέθοδοι’** είναι αυτές που επιτρέπουν τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών ουσιών (μέχρι και 200 μορίων). **‘Εξειδικευμένες ή μονο-υπολειμματικές μέθοδοι’** είναι αυτές με τις οποίες προσδιορίζεται μια μόνο ουσία ή και ορισμένες μόνο συγγενείς ουσίες.

Οι πολυδύναμες μέθοδοι αναπτύχθηκαν για να διευκολύνουν το συνεχή έλεγχο των γεωργικών προϊόντων και μ’ αυτές προσδιορίζονται κυρίως φυτοφάρμακα της ίδιας οικογένειας. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για προκαταρκτικό έλεγχο (screening) των γεωργικών προϊόντων. Μόνες τους όμως δεν αρκούν για την επισημάνση και τον προσδιορισμό του συνολικού φορτίου σε υπολείμματα ενός δείγματος (Λέτζα-Ρίζου,

1997α). Για 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 (Λέτζα-Ρίζου, 1999).

Τα επίπεδα των υπολειμμάτων ή των MRL_s των φυτοπροστατευτικών προϊόντων είναι συνήθως της τάξης των 0,01mg/kg–10mg/kg.

Για να χρησιμοποιηθεί μια αναλυτική μέθοδος από το εργαστήριο υπολειμμάτων, πρέπει πρώτα να ελεγχθεί για μια σειρά από παράγοντες που καθορίζουν την αξιοπιστία της και οι οποίοι είναι:

- ❑ Η **ορθότητα της μεθόδου**, η οποία ελέγχεται με πειράματα ανάκτησης αναλύοντας δείγματα που έχουν ‘επιμολυνθεί’ με τη δραστική ουσία (φορτισμένα δείγματα).
- ❑ Η **επαναληψιμότητα** (repeatability) των αποτελεσμάτων.
- ❑ Το **όριο ανίχνευσης** (limit of detection), δηλαδή η ελάχιστη ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί να ανιχνευθεί ποιοτικά.
- ❑ Το **όριο προσδιορισμού** (limit of determination), που είναι το όριο πάνω από το οποίο μπορεί να επιτευχθεί ποσοτική μέτρηση με ικανοποιητικό βαθμό αξιοπιστίας.
- ❑ Η **ευαισθησία** (sensitivity), που δείχνει τη μικρότερη ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί να ανιχνευθεί.
- ❑ Η **εκλεκτικότητα** (selectivity), δηλαδή η ανίχνευση κατά προτίμηση μιας ή περισσότερων ουσιών.
- ❑ Η **ειδικότητα** (specificity), δηλαδή ο αριθμός των ουσιών που μπορούν να ανιχνευθούν με τη μέθοδο.

4.4.5. Εφαρμογή αναλυτικής μεθόδου

Από τη στιγμή που φθάνει το δείγμα στο εργαστήριο και μέχρι τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων, ακολουθείται μια διαδικασία που περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- ❖ **Προετοιμασία αναλυτικού δείγματος.**
- ❖ **Εκχύλιση του δείγματος.**
- ❖ **Καθαρισμός του εκχυλίσματος.**
- ❖ **Συμπύκνωση του εκχυλίσματος.**
- ❖ **Προσδιορισμός των υπολειμμάτων στο τελικό εκχύλισμα.**

Προετοιμασία αναλυτικού δείγματος

‘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 το σκοπό της ανάλυσης.

Τα στάδια για την προετοιμασία του εργαστηριακού δείγματος είναι πρώτον η επιλογή των κατάλληλων τεμαχίων του δείγματος και δεύτερον η άλεση και η ομογενοποίηση της συνολικής ποσότητας των επιλεγμένων τεμαχίων, ώστε να προκύψει ομοιογενές υλικό. Από αυτό λαμβάνεται κατάλληλη ποσότητα για ανάλυση, αφού ζυγιστεί.

Είναι γνωστό ότι 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.

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 ομογενοποίησή τους προηγείται μια χειρωνακτική μείωση του δείγματος. Στην περίπτωση αυτή έχει πολύ μεγάλη σημασία να κοπεί το αντιπροσωπευτικό τμήμα του καρπού.

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

Εκχύλιση του δείγματος

Η εκχύλιση είναι η φάση κατά την οποία οι ουσίες που μας ενδιαφέρουν διαχωρίζονται από τους φυτικούς ιστούς με τη χρήση κατάλληλων εκχυλιστικών διαλυμάτων. Η επιλογή των εκχυλιστικών μέσων είναι καθοριστικής σημασίας για την επιτυχία της ανάλυσης. Επιδιώκεται το εκχυλιστικό διάλυμα να διαθέτει μεγάλη εκχυλιστική ικανότητα, ώστε να μπορεί να διαχωρίσει τα μόρια των φυτοφαρμάκων από τους ιστούς του φυτού, παράλληλα όμως να είναι αρκετά εκλεκτικό ώστε να αποφεύγεται η συνεκχύλιση ανεπιθύμητων ουσιών από το υπό μελέτη υπόστρωμα. Οι πλέον χρησιμοποιούμενοι διαλύτες είναι η

ακετόνη, ο οξικός αιθυλεστέρας, το δίχλωρομεθάνιο, το κυκλοεξάνιο ή το εξάνιο και το ακετονιτρίλιο.

Σε αυτό το στάδιο ορισμένη ποσότητα του δείγματος αφού ομοιογενοποιηθεί εκχυλίζεται με κατάλληλο διαλύτη ή μίγμα διαλυτών. Για να πετύχουμε ικανοποιητική εκχύλιση χρησιμοποιούμε αναμίκτη μεγάλων ταχυτήτων (4.000-5.000 στροφές ανά λεπτό), ενώ το δοχείο εκχύλισης (που είναι συνήθως μεταλλικό) βρίσκεται μέσα σε υδρόλουτρο ψύξης για αποφυγή υψηλών θερμοκρασιών. Γίνεται είτε σε κλειστά δοχεία τύπου 'Omnimixer' είτε σε ανοικτά τύπου 'Ultra-turrax' (Λέτζα-Ρίζου, 1999).

Καθαρισμός του εκχυλίσματος

Η διαδικασία καθαρισμού (clean-up) είναι ίσως το πιο σημαντικό στάδιο στην ανάλυση υπολειμμάτων, αφού το εκχύλισμα που παραλαμβάνουμε από το προηγούμενο στάδιο περιέχει εκτός από την απειροελάχιστη ποσότητα γεωργικού φαρμάκου και πολλά συνεκχυλίσματα (coextractives) που προέρχονται από το φυτικό υπόστρωμα. Η συγκέντρωση των συνεκχυλιζόμενων ουσιών είναι 10^5 φορές ή και μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή του γεωργικού φαρμάκου. Τέτοιες ουσίες μπορεί να είναι αμίνες, φαινόλες, οργανικά οξέα, σάκχαρα, φυτικά λίπη και έλαια, χλωροφύλλη, κηροί, χρωστικές κτλ.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι καθαρισμού του εκχυλίσματος ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του γεωργικού φαρμάκου και των συνεκχυλισμάτων (Μηλιάδης, 1989). Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται περιγράφονται παρακάτω:

➤ **Κατανομή υγρού/υγρού (LLE):** στηρίζεται στο διαχωρισμό των χημικών ουσιών με βάση τη διαφορετική διαλυτότητά τους σε ένα σύστημα δύο μη αναμειγνυόμενων διαλυτών.

➤ **Χρωματογραφία προσρόφησης:** το χρωματογραφικό σύστημα αποτελείται από μια στατική φάση (υλικό προσρόφησης) και μια κινητή φάση (διαλύτης έκλουσης). Τα συστατικά του μίγματος μεταφέρονται με την κινητή φάση δια μέσου της στατικής φάσης. Ο διαχωρισμός των ενώσεων στηρίζεται στη διαφορετική προσρόφηση των ουσιών πάνω στην επιφάνεια του προσροφητικού.

➤ **Χρωματογραφία διαπερατότητας πηκτής ή χρωματογραφία μοριακού διαχωρισμού (GPC):** εφαρμόζεται για τον διαχωρισμό φυτοφαρμάκων από λιπώδη και ελαιώδη υποστρώματα. Χρησιμοποιείται μια στήλη πληρωμένη με κατάλληλου μεγέθους πόρους ρητίνης, συνήθως πηκτής πολυστυρενίου. Ενώσεις, όπως λίπη και χλωροφύλλη, εκλούνται πρώτες και απομακρύνονται, ενώ τα φυτοφάρμακα εκλούνται αργότερα.

Έπειτα, παραλαμβάνεται το κλάσμα των φυτοφαρμάκων, για το διαχωρισμό των οποίων εφαρμόζεται άλλου είδους χρωματογραφία.

➤ **Εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE):** πρόκειται για εκχύλιση μεταξύ μιας στερεάς φάσης και μιας υγρής φάσης. Πραγματοποιείται ενεργοποίηση της στερεάς φάσης του φυσιγγίου με κατάλληλο διαλύτη, προσθήκη εκχυλίσματος, καθαρισμός της δραστικής ουσίας με κατάλληλους διαλύτες και έκλουση της δραστικής ουσίας με διέλευση κατάλληλου διαλύτη από το φυσίγγιο.

Συμπύκνωση του εκχυλίσματος

Ο τελικός όγκος του διαλύματος που παραλαμβάνουμε από το προηγούμενο στάδιο απαιτείται συνήθως να ελαττωθεί σε 1-10ml με σκοπό την αύξηση της συγκέντρωσης του υπολείμματος. Αυτό επιτυγχάνεται με περιστροφικό εξατμιστή (rotary evaporator) όπου η εξάτμιση γίνεται υπό κενό σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, συνήθως μέχρι 40°C, για να μην διασπάται η ουσία. Επίσης, μικροί όγκοι πτητικών διαλυτών μπορούν να εξατμιστούν με ρεύμα καθαρού αζώτου.

Πολλές φορές μετά την συμπύκνωση ακολουθεί 'αλλαγή διαλύτη' για λόγους χρωματογραφικής ανάλυσης. Στην περίπτωση αυτή η συμπύκνωση γίνεται 'μέχρι ξηρού' και έπειτα προστίθεται ο νέος διαλύτης. Οι όγκοι πρέπει να μετρώνται με μεγάλη ακρίβεια, γιατί επηρεάζουν σημαντικά τον τελικό προσδιορισμό.

Προσδιορισμός των υπολειμμάτων στο τελικό εκχύλισμα

Η ουσία στο τελικό συμπύκνωμα προσδιορίζεται ποσοτικά με κάποια από τις παρακάτω μεθόδους: **αέρια χρωματογραφία** (Gas Chromatography, GC), **υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης** (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) και **φασματοφωτομετρία μάζας** (mass spectrometry). Πολύ πρόσφατα γνωρίζουν ανάπτυξη και οι **βιοτεχνολογικές μέθοδοι** (ανοσοδοκιμασίες-immunoassays) (Λέτζα-Ρίζου, 1997α).

Η **αέριος χρωματογραφία** είναι η κατεξοχήν μέθοδος προσδιορισμού υπολειμμάτων. Με την τεχνική αυτή μικρή ποσότητα 1-2μl, από το τελικό εκχύλισμα εγχύεται στην κορυφή ειδικής θερμαινόμενης στήλης χρωματογραφίας τοποθετημένης σε κλίβανο. Το εκχύλισμα μεταπίπτει σε αέριο φάση και ένα αδρανές αέριο, συνήθως άζωτο ή ήλιο, κινούμενο μέσα στη στήλη παρασύρει τους ατμούς του δείγματος. Ο χρόνος παραμονής κάθε ουσίας στη στήλη (χρόνος κατακράτησης-retention time) αποτελεί τη βάση για τον **ποιοτικό προσδιορισμό** της ουσίας. Το μέγεθος του σήματος που καταγράφεται από

κατάλληλα όργανα (ανιχνευτές) στην έξοδο της στήλης υπό μορφή κορυφής χρησιμοποιείται για τον **ποσοτικό προσδιορισμό**. Αυτό που υπολογίζεται είναι το ύψος της κορυφής ή η επιφάνεια υπό την κορυφή. Με τη χρήση εξειδικευμένων ανιχνευτών π.χ. ανιχνευτής δέσμησης ηλεκτρονίων (electron capture detector, ECD), θερμοϊονικός ανιχνευτής αζώτου-φωσφόρου (NPD) και άλλων, ανιχνεύονται και προσδιορίζονται εκλεκτικά μόνο οι ουσίες που ενδιαφέρουν.

Η **υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης** χρησιμοποιείται για φυτοφάρμακα που δεν μπορούν να προσδιοριστούν με την αέρια χρωματογραφία. Το κύριο προσόν της HPLC είναι η λειτουργία της σε χαμηλές θερμοκρασίες, γι' αυτό χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό ουσιών ευπαθών στις υψηλές θερμοκρασίες της GC π.χ. πρωτεΐνες, νουκλεοτίδια κτλ., καθώς και ουσιών που δεν μπορούν να αεριοποιηθούν. Η ανάπτυξη της τεχνικής HPLC είναι σχετικά πρόσφατη και με ιδιαίτερες εφαρμογές στα ιονικά, μη πτητικά και θερμοδιαλυτά φυτοπροστατευτικά προϊόντα (Παπαδογιάννης, 1992).

Η **φασματοφωτομετρία μάζας** καταρχήν προτάθηκε σαν μέθοδος ταυτοποίησης-επιβεβαίωσης των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από την χρωματογραφική ανάλυση. Τελευταία όμως έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται και ως ανεξάρτητη μέθοδος προσδιορισμού με τη λειτουργία της στη θέση του ανιχνευτή σε σύζευξη με το χρωματογραφικό σύστημα (GC-MS και HPLC-MS).

Εκτίμηση αποτελεσμάτων

Σε κάθε στάδιο της αναλυτικής μεθόδου υπάρχει ο κίνδυνος για πιθανό σφάλμα. Τα σφάλματα συχνά προέρχονται από διάφορους 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 (blank)** που περιέχει μόνο τους διαλύτες, ο **μάρτυρας (control)** καθώς και **φορτισμένα δείγματα**, που είναι δείγματα του μάρτυρα τεχνητά φορτισμένα με ορισμένη ποσότητα δραστικής ουσίας που εξετάζουμε. Για να είναι ικανοποιητική η μέθοδος ανάλυσης θα πρέπει το ποσοστό επανάκτησης να είναι της τάξης του 70-100% και η επαναληψιμότητα, σαν σχετική τυπική απόκλιση, να είναι μικρότερη του 20% (Council Directive 94/43/EC).

4.5. Επιπτώσεις από τα 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 διαφορετικό χρόνο παραμονής στο περιβάλλον από μερικές

ημέρες μέχρι μήνες μετά την εφαρμογή. Η μακρά διάρκεια δράσης τους επιφέρει ρύπανση στο περιβάλλον, αφού λιγότερη από τη μισή ποσότητα των ψεκαστικών υγρών επικάθεται στα φυτά. Οπότε, υπολείμματα υπάρχουν παντού και μερικά από τα μόρια που δεν διασπώνται συναντώνται στο λιπώδη ιστό των ανθρώπων και των ζώων. Μέσω της βιολογικής μεγέθυνσης μπορεί να συγκεντρωθούν μέχρι και 10^7 φορές στο σώμα των ψαριών, των πτηνών και γενικά στα πάνω άκρα των τροφικών αλυσίδων (Τσιτσιπής, 2000).

4.6. Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα υπολείμματα

Το πρώτο έτος εφαρμογής των οδηγιών του Συμβουλίου της Ευρώπης για τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων ήταν το 1994. Με τις οδηγίες αυτές καθορίζονται ανώτατα όρια και επιβάλλεται στα κράτη-μέλη να προβαίνουν σε συστηματικούς ελέγχους σε εγχώρια και εισαγόμενα προϊόντα και να κοινοποιούν τα αποτελέσματα των αναλύσεων. Η κοινοποίηση αυτή περιλαμβάνει τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν, τις ουσίες που ήταν δυνατό να ανιχνευθούν και να προσδιοριστούν, τον αριθμό των δειγμάτων που αναλύθηκαν, το ποσοστό των δειγμάτων με ανιχνεύσιμα υπολείμματα, το ποσοστό των δειγμάτων με συγκεντρώσεις που υπερέβαιναν τα κοινοτικά όρια και τα προϊόντα στα οποία βρέθηκαν.

Από την εξέταση των αποτελεσμάτων και σύγκριση των στοιχείων από διάφορες χώρες της Ε.Ε. φαίνεται ότι στο θέμα των ελέγχων υπολειμμάτων υπάρχει έντονη διαφοροποίηση μεταξύ 'πλούσιων' και 'φτωχών' χωρών.

4.7. Υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην τομάτα και σε άλλες θερμοκηπιακές καλλιέργειες

Η τομάτα αποτελεί μια καλλιέργεια, στην οποία εφαρμόζονται συνεχώς φυτοπροστατευτικά προϊόντα (εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα, ακαρεοκτόνα) ώστε να αποφευχθούν ή να περιοριστούν οι προσβολές από εχθρούς ή ασθένειες. Παρακάτω αναφέρονται κάποια σημαντικά πειράματα που έγιναν σε θερμοκηπιακή καλλιέργεια τομάτας, καθώς ακόμη και σε άλλες καλλιέργειες.

Οι Cabras *et al.* (1985) πραγματοποίησαν πείραμα στη Σαρδηνία τους μήνες Νοέμβριο έως Μάιο με σκοπό να μελετήσουν την αποικοδόμηση των deltamethrin και permethrin (εντομοκτόνα), dicofol (ακαρεοκτόνο) και fenarimol, triadimefon, chinomethionat και rygazophos (μυκητοκτόνα) σε θερμοκηπιακή καλλιέργεια τομάτας. Διενεργήθηκαν

συνεχόμενες εφαρμογές των παραπάνω φυτοπροστατευτικών ουσιών, ενώ οι καρποί συγκομίστηκαν όταν ήταν ώριμοι. Μετά την ανάλυση των δειγμάτων προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα: το fenarimol και το triadimefon είναι μη ανιχνεύσιμα μετά από 1 εβδομάδα από την εφαρμογή τους, το chinomethionat 20 ημέρες μετά την τελευταία εφαρμογή είναι μη προσδιορίσιμο. Οσον αφορά το pyrazophos και το dicofof αυτά παρουσίασαν ελάχιστη αποικοδόμηση μετά από 20 ημέρες από την τελευταία εφαρμογή, γι' αυτό χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή κατά την χρήση τους, ενώ το deltamethrin και το permethrin εμφανίζουν πολύ αργή αποικοδόμηση και μείωση των υπολειμμάτων παρατηρείται 3 εβδομάδες μετά την τελευταία εφαρμογή (Cabras *et al.*, 1985).

Οι Garcia *et al.* (1997) πραγματοποίησαν πείραμα σε τομάτες και πράσινα φασολάκια υπό κάλυψη εφαρμόζοντας methomyl (τα επίπεδα MRL για την τομάτα είναι 0,03mg/kg και για τα πράσινα φασολάκια 0,01mg/kg στην Ισπανία). Σκοπός του πειράματος ήταν να διερευνηθεί η επίδραση του τύπου του θερμοκηπίου, της εφαρμοζόμενης δόσης, των καλλιεργούμενων ειδών, των κλιματικών συνθηκών (χειμώνα και άνοιξη) με τα επίπεδα υπολειμμάτων του methomyl. Χρησιμοποίησαν δυο τύπους θερμοκηπίων, ο πρώτος τύπος είχε επίπεδη οροφή και ο δεύτερος τύπος ασύμμετρη οροφή και εφήρμοσαν δύο δόσεις 2,5ml/l (υψηλή δόση) και 1,25 ml/l (χαμηλή δόση). Βρέθηκε ότι ο χρόνος ημίσειας ζωής του methomyl ήταν μεγαλύτερος α) στα πράσινα φασολάκια σε σχέση με τις τομάτες, β) την άνοιξη σχέση με το χειμώνα και γ) στο θερμοκήπιο με την επίπεδη οροφή σε σχέση με το θερμοκήπιο με ασύμμετρη οροφή. Η δόση εφαρμογής του methomyl δεν είχε καμία απολύτως επίδραση στο χρόνο ημίσειας ζωής. Σύμφωνα με τα επίπεδα MRL (Ευρωπαϊκή Κοινότητα) για την τομάτα (1mg/kg) και τα πράσινα φασολάκια (0,02mg/kg), προκύπτει ότι κατάλληλος χρόνος για την εφαρμογή του methomyl στα φασολάκια είναι 5 ημέρες πριν τη συγκομιδή ενώ για την τομάτα τα επίπεδα των υπολειμμάτων αμέσως μετά την εφαρμογή είναι χαμηλότερα των ισπανικών MRL (Garcia *et al.*, 1997).

Οι Vidal *et al.* (1998) πραγματοποίησαν παρόμοιο με το προηγούμενο πείραμα, μόνο που αυτή τη φορά έγινε εφαρμογή με το εντομοκτόνο chlorpyrifos, ενώ όλες οι υπόλοιποι παράμετροι παρέμειναν σταθερές (τύποι θερμοκηπίων, εφαρμοζόμενες δόσεις, καλλιεργούμενα είδη και κλιματικές συνθήκες). Σκοπός του πειράματος ήταν να μελετηθεί η αποικοδόμηση του chlorpyrifos και του chlorpyrifos oxon (κύριος μεταβολίτης της μητρικής ουσίας). Παρατηρήθηκε ότι το chlorpyrifos oxon ανιχνεύεται 5 ημέρες μετά την εφαρμογή της μητρικής ουσίας, αλλά σε χαμηλή συγκέντρωση. Επίσης, το είδος της

καλλιέργειας και η εποχή επηρεάζουν σημαντικά το χρόνο ημίσειας ζωής του Chlorpyrifos και του chlorpyrifos oxon, ενώ οι υπόλοιποι παράμετροι δεν έχουν καμία απολύτως επίδραση. Ο κατάλληλος χρόνος για τη συγκομιδή της τομάτας το χειμώνα, με εφαρμογή πλήρους δόσης και στο θερμοκήπιο με την επίπεδη οροφή είναι 8 ημέρες, έναντι άνω των 15 ημερών για τα πράσινα φασολάκια. Ο αντίστοιχος χρόνος την άνοιξη για τις τομάτες είναι 7 ημέρες και για τα φασολάκια 14 ημέρες (Vidal *et al.*, 1998).

Οι Torres *et al.* (2002) πραγματοποίησαν πείραμα σε τομάτες, πράσινα φασολάκια, αγγούρι και πιπεριά (υπό κάλυψη καλλιέργειες) με εφαρμογή methamidofos, malathion και methiocarb, με σκοπό να μελετηθεί η υποβάθμιση των παραπάνω ουσιών. Χρησιμοποιήθηκαν έξι θερμοκήπια εκ των οποίων δύο με επίπεδη οροφή για τις τομάτες, δύο με επίπεδη οροφή για τα πράσινα φασολάκια, όπου έγινε εφαρμογή methiocarb και δύο με ασύμμετρη οροφή για αγγούρι και πιπεριά, όπου έγινε εφαρμογή με methamidofos και malathion. Προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα: το methamidofos είναι το εντομοκτόνο με τη μεγαλύτερη διάρκεια ζωής (5,3 ημέρες), ενώ το methiocarb είναι το εντομοκτόνο με τη μικρότερη διάρκεια ζωής (1,9 έως 2,9 ημέρες). Το methiocarb βρέθηκε ότι αποικοδομείται γρήγορα την άνοιξη και στο θερμοκήπιο με την ασύμμετρη οροφή, καθώς και ότι ακόμη οι απώλειες του methiocarb είναι μεγαλύτερες στην καλλιέργεια τομάτας απ' ό,τι στα πράσινα φασολάκια. Τα υπολείμματα του malathion μειώνονται ελάχιστα στο αγγούρι και στην πιπεριά (Torres *et al.*, 2002).

Οι Garau *et al.* (2002) προσπάθησαν να μελετήσουν τη συμπεριφορά ορισμένων νεοεισαχθέντων στην αγορά μυκητοκτόνων, όπως τα azoxystrobin, cyprodinil, pyrimethanil και fludioxynil με επίπεδα MRL στην Ιταλία, 2mg/kg, 0,5mg/kg, 2mg/kg και 1mg/kg αντίστοιχα. Με εφαρμογή των παραπάνω μυκητοκτόνων σε θερμοκηπιακή καλλιέργεια τομάτας, βρέθηκε ότι μια εβδομάδα μετά την εφαρμογή του cyprodinil τα υπολείμματα ήταν κοντά στο MRL, ενώ τα υπολείμματα του fludioxynil και του azoxystrobin ήταν κάτω από το MRL αμέσως μετά την εφαρμογή. Το pyrimethanil βρέθηκε ότι έχει χρόνο ημίσειας ζωής από 2,8 έως 3,5 ημέρες, ενώ 3 ημέρες μετά την εφαρμογή τα υπολείμματα ήταν κάτω από το MRL. Το pyrimethanil, το azoxystrobin και το fludioxynil υφίστανται φωτοδιάσπαση ενώ το cyprodinil υφίσταται εξάτμιση. Στο χρονικό διάστημα πριν τη συγκομιδή βρέθηκε ότι τα επίπεδα των υπολειμμάτων του pyrimethanil, το azoxystrobin και το fludioxynil ήταν κοντά στα MRL, ενώ για το cyprodinil προτείνεται να αυξηθεί ο χρόνος πριν τη συγκομιδή κατά 10 ημέρες ή να

αυξηθεί το MRL σε 2mg/kg όπως συμβαίνει σε άλλους καρπούς (φράουλα και λάχανο) (Garau *et al.*, 2002).

Οι Aplada-Sarlis *et al.* (1994) πραγματοποίησαν πείραμα σε καλλιέργεια τομάτας υπό κάλυψη με εφαρμογή του procymidone και του propargite, στην Αθήνα από το Σεπτέμβριο έως το Σεπτέμβριο. Σκοπός του πειράματος ήταν να μελετηθεί ο ρυθμός μείωσης των υπολειμμάτων των παραπάνω μυκητοκτόνων, να γίνει επανεκτίμηση του χρόνου από την τελευταία εφαρμογή μέχρι τη συγκομιδή και να μελετηθεί η επίδραση των συνεχόμενων εφαρμογών του procymidone στην καλλιέργεια. Βρέθηκε μεγάλη συγκέντρωση υπολειμμάτων του procymidone στους καρπούς, καθώς παρέμεινε σταθερό για 28 ημέρες μετά την τελευταία εφαρμογή μιας και η εφαρμογή έγινε σε ώριμες τομάτες και σε θερμοκήπιο. Επομένως κρίνεται απαραίτητο να περιοριστεί ο αριθμός των εφαρμογών ή να προσαρμοστεί ο χρόνος από την τελευταία εφαρμογή μέχρι τη συγκομιδή. Αντίθετα το propargite εμφάνισε μειωμένα επίπεδα υπολειμμάτων, οπότε ο προτεινόμενος χρόνος από την τελευταία εφαρμογή μέχρι τη συγκομιδή παραμένει στις 3 ημέρες (Aplada-Sarlis *et al.*, 1994).

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. Υλικά και μέθοδοι

5.1. Γενικά

Το πείραμα διενεργήθηκε σε θερμοκήπιο όπου πραγματοποιήθηκε εφαρμογή των cytomazine (Trigard), heptenophos (Hostaquick) και pyrimethanil (Scala) σε υδροπονική και συμβατική καλλιέργεια τομάτας (ποικιλίας Formula) με στόχο αφενός την παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων στο θρεπτικό υγρό της υδροπονικής καλλιέργειας και αφετέρου τη συγκριτική παρακολούθηση της υποβάθμισης των υπολειμμάτων στον καρπό της τομάτας των δύο καλλιεργειών.

Οι παραπάνω ουσίες επελέγησαν για τις παρακάτω ιδιότητές τους:

✓ Το **cytomazine** είναι διασυστηματικό υδατοδιαλυτό εντομοκτόνο με μεγάλη διάρκεια παραμονής που δρα ως ρυθμιστής ανάπτυξης των εντόμων.

✓ Το **heptenophos** είναι διασυστηματικό εντομοκτόνο με μικρή διάρκεια παραμονής και παρεμβαίνει στο νευρικό σύστημα των εντόμων.

✓ Το **pyrimethanil** είναι ένα σχετικά σύγχρονο μυκητοκτόνο, μη διασυστηματικό, που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο του βοτρυτή της τομάτας.

Για το pyrimethanil και το heptenophos έγιναν δυο συνεχόμενες εφαρμογές, ενώ για το cytomazine έγινε μόνο μια εφαρμογή. Στην υδροπονική καλλιέργεια διενεργήθηκαν ψεκασμοί τόσο σε καλυμμένες (με αλουμινόχαρτο) όσο και σε ακάλυπτες γλάστρες, προκειμένου να διερευνηθεί η πιθανή οδός παρουσίας υπολειμμάτων στο θρεπτικό υγρό.

Σε διάφορες ημερομηνίες μετά την εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών σκευασμάτων ελήφθησαν δείγματα καρπών από τις δύο καλλιέργειες και θρεπτικού υγρού από την υδροπονική καλλιέργεια τα οποία μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο προς ανάλυση.

Για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων τόσο στο φυτικό ιστό της τομάτας όσο και στο θρεπτικό υγρό της υδροπονικής καλλιέργειας αναπτύχθηκαν και επικυρώθηκαν αναλυτικές μέθοδοι, ενώ για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος (Gas Chromatography, GC).

5.2. Χρονική διάρκεια του πειράματος

Το πείραμα έλαβε χώρα από 19-3-2004 έως 8-7-2004. Κατά τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο εφαρμόστηκαν όλες οι καλλιεργητικές πρακτικές που κρίνονται απαραίτητες για την ομαλή αύξηση-ανάπτυξη της καλλιέργειας, όπως κλάδεμα, πότισμα, λίπανση κτλ.

5.3. Το θερμοκήπιο

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε έναν από τους θαλάμους του θερμοκηπίου στο αγρόκτημα του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, στο Βελεστίνο. Το θερμοκήπιο είναι αμφίρρικτο πολλαπλό με συνολική έκταση 1000m³ και το υλικό κάλυψής του είναι γυαλί. Ο θάλαμος στον οποίο πραγματοποιήθηκε το πείραμα είχε έκταση 200m³. Ο αερισμός είναι φυσικός και γίνονταν με παράθυρα οροφής.

5.4. Η καλλιέργεια

Η εφαρμογή των φυτοφαρμάκων έγινε σε καλλιέργεια τομάτας ποικιλίας Formula. Τα φυτά μεταφυτεύτηκαν στο θερμοκήπιο στο στάδιο των 6-8 πραγματικών φύλλων, όταν δηλ. η ταξιανθία ήταν εμφανής χωρίς όμως να είναι ανοικτή. Στο έδαφος εγκαταστάθηκαν τρεις σειρές φυτών, όπου η κάθε σειρά περιελάμβανε 38 φυτά. Οι αποστάσεις μεταξύ των γραμμών ήταν 1m ενώ οι αποστάσεις μεταξύ των φυτών επί της γραμμής ήταν 50cm.

5.5. Το υδροπονικό σύστημα

Η καλλιέργεια τοποθετήθηκε σε κλειστό υδροπονικό σύστημα. Χρησιμοποιήθηκαν δυο σειρές φυτών, όπου η κάθε σειρά περιελάμβανε 38 φυτά. Τα φυτά τοποθετήθηκαν σε πλαστικές γλάστρες διαμέτρου 8,5cm και ύψους 20cm, οπότε ο όγκος της γλάστρας ήταν περίπου 4,5L. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε ο περλίτης, του οποίου τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά παρατίθενται αναλυτικώς στην παράγραφο 2.5. Η σύνθεση του θρεπτικού διαλύματος που εφαρμόστηκε στα φυτά φαίνεται στον Πίνακα 9. Η τιμή του pH και της EC του θρεπτικού διαλύματος ήταν 6,5 και 1,7dSm⁻¹ αντίστοιχα.

Πίνακας 9: Σύνθεση του θρεπτικού διαλύματος που εφαρμόστηκε στην καλλιέργεια τομάτας σε κλειστό υδροπονικό σύστημα

Θρεπτικό στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/L)
NO ₃ ⁻	763
NH ₄ ⁺	18
PO ₄ ⁻	97
K ⁺	253
Ca ⁺²	160
Mg ⁺²	36
SO ₄ ²⁻	72
Fe ⁺²	1,7
Cu ⁺²	0,6

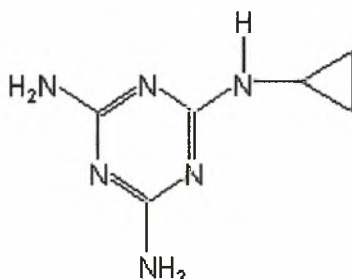
Mn⁺²	0,5
H₃BO₃	0,28
Zn⁺²	0,23

5.6. Τα φυτοφάρμακα

5.6.1. Ιδιότητες των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων

Cyromazine

Πρόκειται για εντομοκτόνο που ανήκει στην οικογένεια των τριαζινών. Η ονομασία του κατά IUPAC είναι N-cyclopropyl-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine. Το μοριακό του βάρος είναι 166,2, ο χημικός του τύπος είναι C₆H₁₀N₆, ενώ ο συντακτικός του τύπος δίνεται παρακάτω:



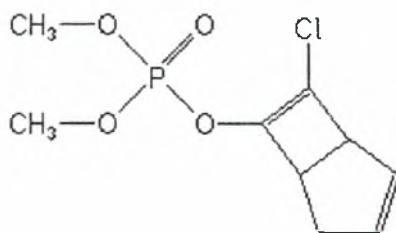
Σε καθαρή μορφή είναι άχρωμοι κρύσταλλοι, άοσμοι, με σημείο τήξης 223,2°C και πολύ μικρή τάση ατμών 4,48x10⁻⁷Pa (25°C). Είναι διαλυτό στο νερό (13g/l) στους 20°C. Ο συντελεστής log K_{ow} είναι -0,061 (pH=7).

Δρα ως ρυθμιστής ανάπτυξης των εντόμων με ιδιαίτερα δραστικό ανασταλτικό αποτέλεσμα στις προνύμφες των διπτέρων. Παρεμβαίνει στην περιοδική αλλαγή του περιβλήματος της προνύμφης. Όταν χρησιμοποιείται στα φυτά έχει διασυστηματική δράση. Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων του cyromazine γίνεται με την υγρή και την αέρια χρωματογραφία. Είναι σταθερό στην υδρόλυση, ενώ η φωτόλυση είναι ο κυρίαρχος τρόπος διάσπασής του (Tomlin C., 1994).

Τα Ανώτατα επιτρεπτά όρια (MRL) του cyromazine στην τομάτα είναι 1mg/kg στην Ευρωπαϊκή Ένωση και 1mg/kg στην Αυστραλία

Heptenophos

Πρόκειται για οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο. Η ονομασία του κατά IUPAC είναι 7-chlorobicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien-6-yl dimethyl phosphate. Το μοριακό του βάρος είναι 250,6, ο χημικός του τύπος είναι C₉H₁₂ClO₄P, ενώ ο συντακτικός του τύπος δίνεται παρακάτω:



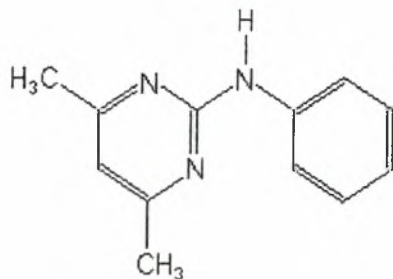
Σε καθαρή μορφή είναι υγρό, υποκίτρινου χρώματος με τάση ατμών 65mPa (15°C). Είναι διαλυτό στο νερό (2,2g/l) και στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες στους 25°C. Ο συντελεστής $\log K_{ow}$ είναι 2.32. Υδρολύεται σε όξινο και σε αλκαλικό περιβάλλον (Tomlin C., 1994).

Πρόκειται για διασυστηματικό εντομοκτόνο επαφής, στομάχου και παρεμβαίνει στο νευρικό σύστημα των εντόμων. Διαπερνά ταχύτατα τους φυτικούς ιστούς και μεταφέρεται σε όλα τα φυτικά τμήματα. Εξατμίζεται γρήγορα και η διάρκεια ζωής των υπολειμμάτων είναι 1-5 ημέρες. Χρησιμοποιείται για τον έλεγχο μυζητικών εντόμων (αφίδες) και ορισμένων διπτέρων. Δεν είναι φυτοτοξικό όταν εφαρμόζεται σύμφωνα με τις οδηγίες της ετικέτας, αν και έχουν αναφερθεί περιπτώσεις φυτοτοξικότητας σε ορισμένες ποικιλίες μηλιάς, κερασιών και τριαντάφυλλων.

Για το Heptenophos δεν έχει θεσπιστεί Ανώτατο επιτρεπτό όριο (MRL) υπολειμμάτων.

Pyrimethanil

Πρόκειται για μυκητοκτόνο που ανήκει στην οικογένεια των ανιλινοπυριμιδινών. Η ονομασία του κατά IUPAC είναι N-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)aniline. Το μοριακό του βάρος είναι 199,3, ο χημικός του τύπος είναι $C_{12}H_{13}N_3$, ενώ ο συντακτικός του τύπος δίνεται παρακάτω:



Σε καθαρή μορφή είναι άχρωμοι κρύσταλλοι, με σημείο τήξεως 96,3°C και τάση ατμών 2.2×10^{-3} Pa (15°C). Είναι διαλυτό στο νερό (0.121g/l) και στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Ο συντελεστής $\log K_{ow}$ είναι 2.84 (pH=6.1. Είναι σταθερό στο νερό σε ένα μεγάλο εύρος pH.

Αναστέλλει την έκκριση ειδικών ενζύμων των μυκήτων. Χρησιμοποιείται για τον έλεγχο του *Botrytis cinerea* στο αμπέλι, φρούτα, λαχανικά, καλλωπιστικά φυτά και του

Venturia inaequalis στα οπωροφόρα. Πιθανόν να είναι φυτοτοξικό σε περιβάλλοντα με υψηλή σχετική υγρασία (80%). Η ανάλυση υπολειμμάτων του pyrimethanil γίνεται με την αέρια και την υγρή χρωματογραφία. Μεταβολίζεται ελάχιστα στα φυτά. Εργαστηριακές μέθοδοι έδειξαν ότι $DT_{50}=27-82$ ημέρες στο έδαφος, ενώ σε συνθήκες αγρού $DT_{50}=7-27$ ημέρες.

Τα Ανώτατα επιτρεπτά όρια (MRL) του Pyrimethanil στην τομάτα είναι 1mg/kg στην Αυστραλία και 2mg/kg στην Ιταλία (Tomlin C., 1994).

5.6.2. Δοσολογία των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων

Τα σκευάσματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον ψεκασμό των φυτών τόσο της υδροπονικής όσο και της συμβατικής καλλιέργειας τομάτας υπό κάλυψη, ήταν τα εξής:

✓ Το εμπορικό σκεύασμα **Trigard** 75% WP, το οποίο περιέχει 75% δραστική ουσία cyromazine υπό μορφή βρέξιμης σκόνης. Ο ψεκασμός έγινε με υδατικό εναιώρημα του παραπάνω σκευάσματος με δόση 30g/100L νερό.

✓ Το εμπορικό σκεύασμα **Hostaquick** 55% EC, το οποίο περιέχει 55% δραστική ουσία heptenophos υπό μορφή γαλακτοποιήσιμου πυκνού εναιωρήματος. Ο ψεκασμός έγινε με υδατικό εναιώρημα του παραπάνω σκευάσματος με δόση 50ml/100L νερό.

✓ Το εμπορικό σκεύασμα **Scala** 40% SC, το οποίο περιέχει 40% δραστική ουσία pyrimethanil υπό μορφή εναιωρούμενου συμπυκνώματος. Ο ψεκασμός έγινε με υδατικό εναιώρημα του παραπάνω σκευάσματος με δόση 20ml/100L νερό.

5.7. Δειγματοληψία

Στην περίπτωση των καρπών τομάτας της υδροπονικής και της συμβατικής καλλιέργειας, σε κάθε ημερομηνία δειγματοληψίας συλλέχθηκαν τρία δείγματα, ένα από κάθε μία επανάληψη (3 επαναλήψεις). Κάθε δείγμα, συνολικού βάρους 1-1,5 kg, περιελάμβανε τουλάχιστον δέκα ώριμους καρπούς τομάτας, έναν από κάθε φυτό τομάτας.

Στην υδροπονική καλλιέργεια δείγματα θρεπτικού διαλύματος (250ml) λαμβάνονταν από τη δεξαμενή παρασκευής του λίγο πριν το πότισμα (διάλυμα τροφοδοσίας) και από την απορροή του θρεπτικού διαλύματος αμέσως μετά το πότισμα (διάλυμα απορροής) πριν αυτό μεταφερθεί στη δεξαμενή του. Δείγματα ελαμβάνοντο πριν την εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, μία ώρα μετά την εφαρμογή με το πρώτο πότισμα και ακολούθως σε τακτά χρονικά διαστήματα.

Στην υδροπονική καλλιέργεια πραγματοποιήθηκε μία εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών προϊόντων έχοντας την επιφάνεια της κάθε γλάστρας ακάλυπτη και μία εφαρμογή αφού η επιφάνεια της κάθε γλάστρας καλύφθηκε προσεκτικά με αλουμινόχαρτο, ώστε να εμποδιστεί η εισροή του παρασιτοκτόνου στο θρεπτικό διάλυμα μέσω της απορροής του από το φυτό στο υπόστρωμα της γλάστρας.

Όσον αφορά το **Hostaquick (heptenophos)** πραγματοποιήθηκαν δυο εφαρμογές. Η πρώτη εφαρμογή έγινε στις 3/6/2004 και ελήφθησαν δείγματα μέχρι στις 7/6/2004. Η δεύτερη εφαρμογή πραγματοποιήθηκε στις 9/6/2004 και ελήφθησαν δείγματα μέχρι στις 12/6/2004.

Όσον αφορά το **Trigard (cyromazine)** πραγματοποιήθηκε μια εφαρμογή στις 17/6/2004 και ελήφθησαν δείγματα μέχρι στις 8/7/2004.

Όσον αφορά το **Scala (pyrimethanil)** πραγματοποιήθηκαν δυο εφαρμογές. Η πρώτη εφαρμογή έγινε στις 9/6/2004 και ελήφθησαν δείγματα μέχρι στις 17/6/2004, ενώ η δεύτερη εφαρμογή πραγματοποιήθηκε στις 17/6/2004 και ελήφθησαν δείγματα μέχρι στις 4/7/2004.

5.8. Προετοιμασία των δειγμάτων για ανάλυση

Τα συλλεχθέντα δείγματα (καρποί τομάτας) μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο, όπου κόπηκαν και ομογενοποιήθηκαν με κοινό blender. Επιδίωξή μας ήταν να έχουμε το δείγμα μας όσο το δυνατόν πιο ομογενοποιημένο ανακατεύοντάς το, ώστε να μεταφέρουμε ένα μόνο μέρος από αυτό (περίπου 50g) σε ειδικό σακουλάκι εις διπλούν (αναλυτικό δείγμα). Στα σακουλάκια αναγράφονταν τα στοιχεία του δείγματος και φυλάσσονταν στην κατάψυξη στους -22°C μέχρι την ανάλυσή τους.

Η δειγματοληψία, η μεταφορά των δειγμάτων στο εργαστήριο, ο τεμαχισμός, η ομογενοποίηση και η αποθήκευση των αναλυτικών δειγμάτων γίνονταν σε χρονικό διάστημα 1 ημέρας.

Τα δείγματα των θρεπτικών διαλυμάτων τροφοδοσίας και απορροής φυλάσσονταν σε δοχεία μικρής περιεκτικότητας (500ml) στην κατάψυξη και η ανάλυσή τους γίνονταν εντός της ημέρας.

5.9. Υλικά και χημικά αντιδραστήρια

- **Διαλύτες.** Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: ακετόνη τύπου analytical reagent, διχλωρομεθάνιο τύπου pestiscan, πετρελαϊκός αιθέρας τύπου pestiscan, μεθανόλη τύπου pestiscan και οξικός αιθυλεστέρας τύπου pestiscan.

- **Ανυδρο θειικό νάτριο** (Na_2SO_4) για την κατακράτηση της υγρασίας του εκχυλίσματος.

- **Ανυδρο ανθρακικό νάτριο** (Na_2CO_3) για την ρύθμιση του pH.

- **Πρότυπες ουσίες** cytomazine (καθαρότητας 99,2%), heptenophos (καθαρότητας 99,6%) και pyrimethanil.

- **Πρότυπα διαλύματα** των παραπάνω ουσιών. Παρασκευάστηκαν μητρικά πρότυπα διαλύματα σε ακετόνη και από αυτά παρασκευάστηκαν τα διαλύματα εργασίας με αραιώση. Επίσης από τα μητρικά διαλύματα παρασκευάστηκαν μικτά διαλύματα για τη βαθμονόμηση του χρωματογραφικού συστήματος και για τα πειράματα ανάκτησης.

5.10. Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων

5.10.1. Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων καρπών τομάτας

Για την ανάλυση των δειγμάτων τομάτας για τον προσδιορισμό των heptenophos και του pyrimethanil ακολουθήθηκε η παρακάτω πορεία πολυδύναμης μεθόδου προσδιορισμού υπολειμμάτων (Analytical Methods For Pesticides Residues in Foodstuffs, 1996).

Μέθοδος Α'

- Ζύγιση 7,5g ομογενοποιημένου δείγματος τομάτας μέσα σε σωλήνα φυγοκέντρου.
- Προσθήκη 15ml ακετόνης και ομογενοποίηση σε Ultra Turrax (7000στρ/min για 30sec).
- Προσθήκη 15ml διχλωρομεθανίου και 15ml πετρελαϊκού αιθέρα και εκ νέου ομογενοποίηση για 30sec.
- Φυγοκέντρηση.
- Λήψη 25ml από το εκχύλισμα και μεταφορά σε σφαιρική φιάλη των 50ml.
- Συμπύκνωση μέχρι ξηρού σε περιστρεφόμενο εξατμιστήρα με μειωμένη πίεση στους 40°C.
- Προσθήκη 5ml οξικού αιθυλεστέρα και μεταφορά του τελικού εκχυλίσματος σε φιαλίδια χρωματογραφίας.

Για την ανάλυση των δειγμάτων τομάτας για τον προσδιορισμό του **cyromazine** και του **pyrimethanil** ακολουθήθηκε η παρακάτω πορεία καθόσον η προαναφερόμενη μέθοδος δεν είχε ικανοποιητικά ποσοστά ανάκτησης για το cyromazine.

Μέθοδος Β΄

- Ζύγιση 5g ομογενοποιημένου δείγματος τομάτας μέσα σε σωλήνα φυγοκέντρου.
- Ρύθμιση του pH (σε περίπου 11) με προσθήκη 0.3g ανθρακικού νατρίου.
- Προσθήκη 20ml μείγματος ακετόνης–διχλωρομεθανίου 1:1 (V/V).
- Ομογενοποίηση σε ειδικό mixer για 30sec.
- Προσθήκη 5g άνυδρου θειικού νατρίου.
- Ομογενοποίηση σε Ultra Turrax (7000στρ/min).
- Φυγοκέντρηση.
- Λήψη του συνολικού εκχυλίσματος και διήθηση του διαμέσου άνυδρου θειικού νατρίου.
 - Επανάληψη της διαδικασίας εκχύλισης με εκ νέου εκχύλιση του υποστρώματος με 20ml μείγματος ακετόνης–διχλωρομεθανίου 1:1 (V/V)
 - Φυγοκέντρηση.
 - Παραλαβή του εκχυλίσματος και διήθηση του διαμέσου άνυδρου θειικού νατρίου.
 - Μεταφορά των δύο κλασμάτων της εκχύλισης σε σφαιρική φιάλη των 100ml και συμπύκνωση μέχρι ξηρού σε περιστρεφόμενο εξατμιστήρα με μειωμένη πίεση στους 40°C.
 - Προσθήκη 2ml ακετόνης και μεταφορά του τελικού εκχυλίσματος σε φιαλίδια χρωματογραφίας.

5.10.2. Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων θρεπτικού υγρού

Για την ανάλυση των δειγμάτων θρεπτικού υγρού των υδροπονικών συστημάτων για τον προσδιορισμό του heptenophos και του pyrimethanil ακολουθήθηκε η παρακάτω πορεία πολυδύναμης μεθόδου προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε νερό (Liapis et.al, 2000, Miliadis, 1998)

Μέθοδος Γ΄

- Φιλτράρισμα του θρεπτικού υγρού μέσω διηθητικού χαρτιού.
- Ενεργοποίηση φυσιγγίου στερεάς φάσης τύπου C-18 με διαδοχική διέλευση 5ml οξικού αιθυλεστέρα, 10ml μεθανόλης και 10ml απιονισμένου νερού.
 - Διέλευση 250 ml υγρού από το φυσίγγιο.
 - Ξήρανση του φυσιγγίου για περίπου 30min με διέλευση αέρα

□ Έκλυση των μορίων με οξικό αιθυλεστέρα μέχρι παραλαβής 1ml. Μεταφορά του τελικού εκχυλίσματος σε φιαλίδια χρωματογραφίας.

Για την ανάλυση των δειγμάτων θρεπτικού υγρού για τον προσδιορισμό του **cyromazine** και του **pyrimethanil** ακολουθήθηκε διαφορετική πορεία εκχύλισης καθώς η προαναφερόμενη πολυδύναμη μέθοδος δεν είχε ικανοποιητικά ποσοστά ανάκτησης για το cyromazine.

Μέθοδος Δ'

- ❖ Φιλτράρισμα του θρεπτικού υγρού μέσω διηθητικού χαρτιού.
- ❖ Λήψη 100ml νερού και μεταφορά σε χοάνη διαχωρισμού.
- ❖ Εκχύλιση με 50ml οξικού αιθυλεστέρα σε διαχωριστική χοάνη με ανακίνηση για περίπου 15min.
- ❖ Παραλαβή της οργανικής φάσης και ξήρανση της με διήθηση δια μέσου άνυδρου θειϊκού νατρίου.
- ❖ Επανάληψη της εκχύλισης ακόμη δύο φορές και ξήρανση των εκχυλισμάτων.
- ❖ Συμπύκνωση του συνολικού εκχυλίσματος μέχρι ξηρού σε περιστρεφόμενο εξατμιστήρα με μειωμένη πίεση στους 40°C.
- ❖ Προσθήκη 1ml ακετόνης και μεταφορά του τελικού εκχυλίσματος σε φιαλίδια χρωματογραφίας.

5.11. Χρωματογραφική ανάλυση

Για την ανάλυση των cyromazine, heptenophos και pyrimethanil στα τελικά εκχυλίσματα των δειγμάτων (καρποί και θρεπτικό υγρό) χρησιμοποιήθηκε το σύστημα της αέριας χρωματογραφίας τύπου Hewlett-Packard 6890 με ανιχνευτή αζώτου-φωσφόρου (NPD) και τριχοειδή χρωματογραφική στήλη (30m x 0.22mm i.d.) τύπου HP-35. Η καταγραφή και επεξεργασία του χρωματογραφικού σήματος έγινε σε H/Y με το πρόγραμμα Chem Station.

Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν οι εξής:

- Εκχυτής δείγματος σε λειτουργία 'splitless'. Θερμοκρασία εκχυτή 24°C.
- Όγκος έγχυσης δείγματος 2μl.
- Ανιχνευτής 300°C.
- Φέρον αέριο ήλιο, με ροή 1.0 ml/min.
- Αρχική θερμοκρασία φούρνου 100°C (διατήρησή της για 1.2min).
- Αύξηση με ρυθμό 14°C/min μέχρι τους 220°C.

➤ Αύξηση με ρυθμό 30°C/min μέχρι τους 270°C.

Για την επιβεβαίωση των κορυφών χρησιμοποιήθηκε και άλλη στήλη διαφορετικής πολικότητας (HP-5, 30m x 0.32mm i.d.) με το ίδιο θερμοκρασιακό πρόγραμμα.

6. Αποτελέσματα

6.1. Ποιοτική ανάλυση

Η ταυτοποίηση των δύο εντομοκτόνων (cyromazine, heptenophos) και του ενός μυκητοκτόνου (pyrimethanil) έγινε με βάση τους χρόνους κατακράτησής τους. Ο χρόνος κατακράτησης για το heptenophos, το pyrimethanil και το cyromazine είναι αντίστοιχα 9,2 min, 10,9min και 11,4min αντίστοιχα.

Τα δείγματα του μάρτυρα, όπως αναμένονταν, δεν εμφάνισαν κορυφές στους χρόνους κατακράτησης των κορυφών των παραπάνω δραστικών ουσιών και ως εκ τούτου δεν παρουσιάστηκε δυσκολία στην επεξεργασία των χρωματογραφημάτων. Επίσης έγινε και επιβεβαίωση των ευρημάτων με χρήση και του άλλου χρωματογραφικού συστήματος διαφορετικής πολικότητας.

6.2. Ποσοτική ανάλυση

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των φυτοπροστατευτικών προϊόντων πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας τη μέθοδο του εξωτερικού προτύπου, χρησιμοποιώντας την καμπύλη αναφοράς. Η καμπύλη αναφοράς κατασκευάστηκε με μικτά πρότυπα διαλύματα των cyromazine, heptenophos και pyrimethanil τόσο στον ανάλογο διαλύτη όσο και σε εκχύλισμα υποστρώματος (για να αντιμετωπισθεί διαφοροποίηση του χρωματογραφικού σήματος λόγω του φαινομένου της επίδρασης υποστρώματος–matrix effect).

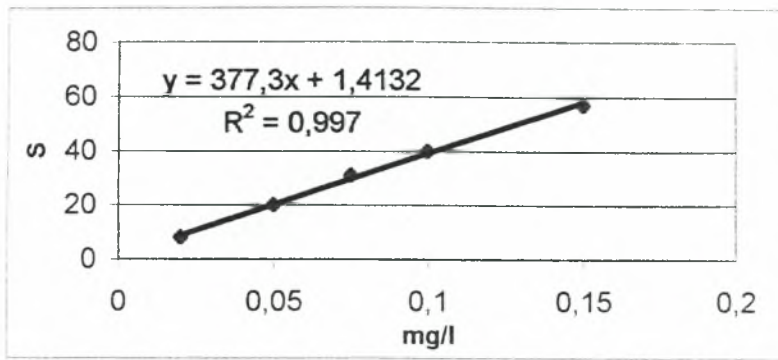
Οι καμπύλες αναφοράς για τα προς μελέτη φυτοπροστατευτικά προϊόντα τόσο σε εκχύλισμα υποστρώματος όσο και σε διαλύτη παρουσιάζονται στα Σχήματα 1, 2, 3, 4, 5 και 6 όπου:

S: η επιφάνεια (εμβαδόν) της κορυφής της ουσίας

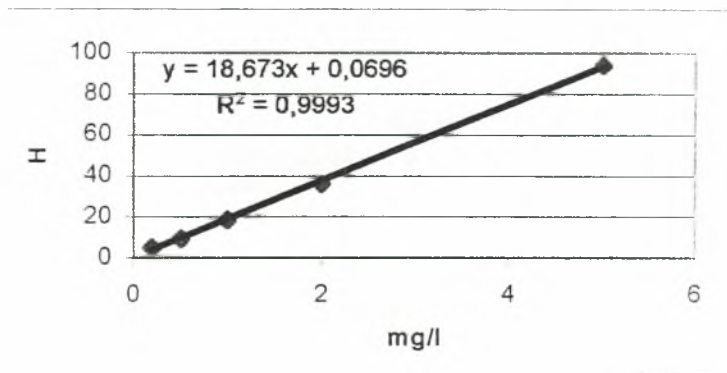
H: το ύψος της κορυφής της ουσίας και

c: η συγκέντρωση της ουσίας στα πρότυπα διαλύματα (mg/L).

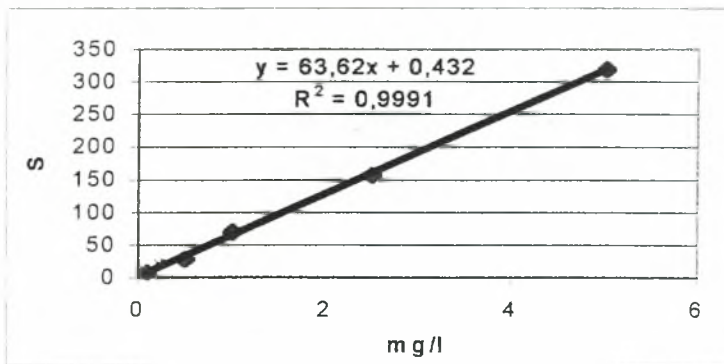
Από τα διαγράμματα αυτά προκύπτει η απουσία του φαινομένου της επίδρασης υποστρώματος για το heptenophos και το pyrimethanil, ενώ παρατηρείται επίδραση υποστρώματος για το cyromazine.



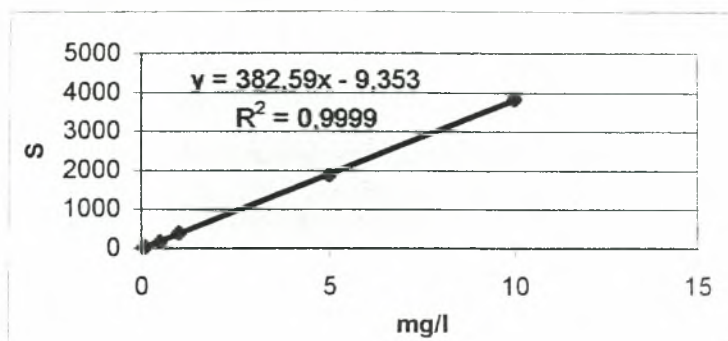
Σχήμα 1: Καμπύλη αναφοράς για το heptenophos σε εκχύλισμα φυτικού ιστού τομάτας



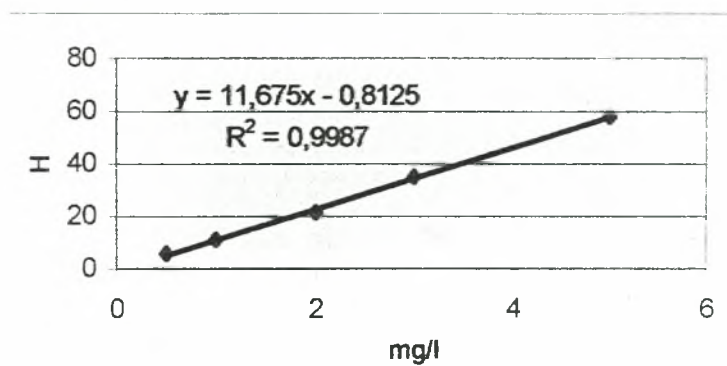
Σχήμα 2: Καμπύλη αναφοράς για το cyromazine σε εκχύλισμα φυτικού ιστού τομάτας



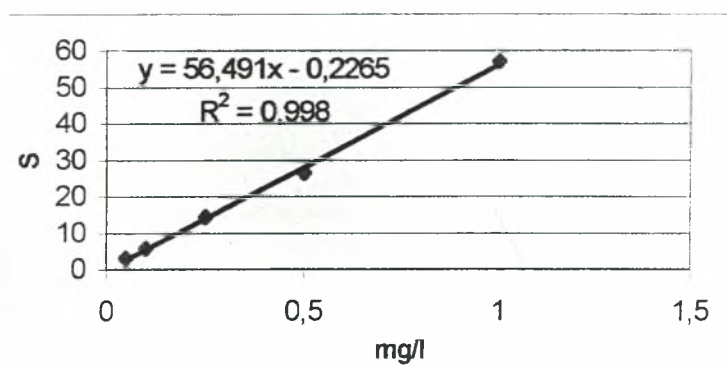
Σχήμα 3: Καμπύλη αναφοράς για το pyrimethanil σε εκχύλισμα φυτικού ιστού τομάτας



Σχήμα 4: Καμπύλη αναφοράς για το heptenophos (σε διαλύτη οξικό αιθυλεστέρα)



Σχήμα 5: Καμπύλη αναφοράς για το cyromazine (σε διαλύτη ακετόνη)



Σχήμα 6: Καμπύλη αναφοράς για το pyrimethanil (σε διαλύτη οξικό αιθυλεστέρα).

Η συγκέντρωση των γεωργικών φαρμάκων για κάθε δείγμα υπολογίστηκε από την επιφάνεια των κορυφών του cyromazine, του heptenophos και του pyrimethanil στα χρωματογραφήματα χρησιμοποιώντας παράλληλα την καμπύλη αναφοράς. Οι συγκεντρώσεις των εντομοκτόνων και του μυκητοκτόνου εκφράζονται σε μg δραστικής ουσίας/g ιστού για τα δείγματα τομάτας και μg δραστικής ουσίας/L θρεπτικού υγρού.

6.3. Αξιολόγηση των αναλυτικών μεθοδολογιών

Οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν (παράγραφος 5.10) για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των προς μελέτη ουσιών ελέγχθηκαν ως προς την αξιοπιστία τους με πειράματα ανάκτησης. Δείγματα μάρτυρα (5g ή 7.5g ανάλογα με τη μέθοδο εκχύλισης που ακολουθήθηκε για τους καρπούς και 250mL ή 100mL ανάλογα με τη μέθοδο εκχύλισης που ακολουθήθηκε για το θρεπτικό υγρό) φορτίστηκαν με κατάλληλες ποσότητες μικτού πρότυπου διαλύματος cyromazine, heptenophos και pyrimethanil έτσι ώστε να προκύψουν φορτισμένα δείγματα. Στη συνέχεια ακολουθήθηκαν οι προαναφερόμενοι μέθοδοι εκχύλισης και ανάλυσης των δειγμάτων. προσδιορίστηκαν οι ποσότητες των υπολειμμάτων που ανακτήθηκαν και συγκρίθηκαν με αυτές που εφαρμόστηκαν για να προκύψει το ποσοστό ανάκτησης. Τα πειράματα ανάκτησης επαναλήφθηκαν 5 φορές και τα αποτελέσματά τους παρουσιάζονται στους Πίνακες 9 και 10.

Πίνακας 9: Ανακτήσεις (%) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) πειραμάτων ανάκτησης υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε φορτισμένα δείγματα τομάτας.

Επίπεδο φόρτισης (mg/L)	Ανάκτηση % ± RSD		
	heptenophos	cyromazine	pyrimethanil
Μέθοδος Α'			
0.02	88 ± 8	--	--
0.05	91 ± 9	--	91 ± 2
0.10	96 ± 4	--	95 ± 10
0.50	--	--	101 ± 6
1.0	--	31 ± 22	89 ± 5
2.0	--	27 ± 12	94 ± 5
Μέθοδος Β'			
0.05	--	--	93 ± 8
0.10	--	89 ± 11	92 ± 10
0.50	--	103 ± 8	89 ± 7
1.0	--	92 ± 12	95 ± 10
2.0	--	87 ± 10	92 ± 6

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 9 προκύπτει ότι οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για την ανάλυση των υπολειμμάτων έχουν ικανοποιητικές τιμές ανάκτησης και σχετικής τυπικής απόκλισης καθιστώντας τις ακολουθούμενες μεθόδους αξιόπιστες για ανάλυση υπολειμμάτων.

Μοναδική εξαίρεση παρουσιάζουν τα αποτελέσματα για το cyromazine, όπου στην πολυδύναμη μέθοδο ανάλυσης (μέθοδος Α') εμφανίζεται σχετικά χαμηλή ανάκτησή του, που αποδίδεται στον ιονισμό του μορίου στο όξινο pH του υποστρώματος (pH του τοματοπολτού περίπου 3.5). Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε μια νέα μέθοδος ανάλυσης υπολειμμάτων του cyromazine στην τομάτα (μέθοδος Β') με εκχύλιση με διάλυμα ακετόνης/διχλωρομεθανίου μετά από ρύθμιση του pH του υποστρώματος στην αλκαλική περιοχή (μειώνοντας με τον τρόπο αυτό τον ιονισμό του μορίου του cyromazine).

Τα όρια ποσοτικού προσδιορισμού (LOQ-Limits Of Quantitation) για το heptenophos, το cyromazine και το pyrimethanil στην τομάτα, με την ακολουθούμενη μεθοδολογία ανάλυσης, βρέθηκαν να είναι 0.02mg/kg, 0.10mg/kg και 0.05 mg/kg, αντίστοιχα.

Πίνακας 10: Ανακτήσεις (%) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD) πειραμάτων ανάκτησης υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε φορτισμένα δείγματα θρεπτικού υγρού.

Επίπεδο φόρτισης (mg/L)	Ανάκτηση % ± RSD		
	heptenophos	cyromazine	pyrimethanil
Μέθοδος Γ'			
0.1	86 ± 13	--	--
0.5	90 ± 9	--	96 ± 3
1.0	95 ± 5	--	94 ± 6
10.0	92 ± 6	11 ± 12	96 ± 5
50.0	102 ± 2	12 ± 10	97 ± 8
Μέθοδος Δ'			
0.5	--	--	103 ± 11
1.0	--	--	97 ± 10
10.0	--	65 ± 11	105 ± 9
50.0	--	68 ± 12	96 ± 13

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 10 προκύπτει ότι οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για την ανάλυση των υπολειμμάτων έχουν ικανοποιητικές τιμές ανάκτησης και σχετικής τυπικής απόκλισης καθιστώντας τις ακολουθούμενες μεθόδους αξιόπιστες για ανάλυση υπολειμμάτων. Μοναδική εξαίρεση παρουσιάζουν τα αποτελέσματα για το cyromazine όπου στην μέθοδο ανάλυσης Γ' (με την τεχνική της εκχύλισης στερεάς φάσης σε φυσίγγια τύπου C-18) παρουσιάζεται εξαιρετικά χαμηλή ανάκτηση του, που αποδίδεται στη μεγάλη διαλυτότητα του μορίου στο νερό και στην πολικότητά του. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε μια νέα μέθοδος ανάλυσης υπολειμμάτων στο νερό (μέθοδος Δ') με την τεχνική της πολλαπλής εκχύλισης υγρού-υγρού. Παρόλο που η μέθοδος αυτή (Δ') δίνει τιμές ανάκτησης που υπολείπονται ελαφρώς του 75% θεωρούμε ότι μπορεί να εφαρμοσθεί αξιόπιστα καθώς η επαναληψιμότητά της είναι ικανοποιητική.

Τα όρια ποσοτικού προσδιορισμού (LOQ-Limits Of Quantitation) για το heptenophos, το cyromazine και το pyrimethanil στο θρεπτικό υγρό της υδροπονικής καλλιέργειας, με την ακολουθούμενη μεθοδολογία ανάλυσης, βρέθηκαν να είναι 0.10μg/L, 10μg/L και 0.5μg/L, αντίστοιχα.

6.4. Παρακολούθηση υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στην καλλιέργεια της τομάτας

Στους Πίνακες 11 και 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων για την παρακολούθηση της υποβάθμισης των υπολειμμάτων του **heptenophos** σε καρπούς τομάτας από τη συμβατική καλλιέργεια και την υδροπονική καλλιέργεια.

Στους Πίνακες 13 και 14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων για την παρακολούθηση της υποβάθμισης των υπολειμμάτων του **cyromazine** σε καρπούς τομάτας από τη συμβατική καλλιέργεια και την υδροπονική καλλιέργεια.

Στους Πίνακες 15 και 16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων για την παρακολούθηση της υποβάθμισης των υπολειμμάτων του **pyrimethanil** σε καρπούς τομάτας από τη συμβατική καλλιέργεια και την υδροπονική καλλιέργεια.

Πίνακας 11: Συγκέντρωση (mg/kg) υπολειμμάτων heptenophos (Hostaquick) και σχετική τυπική απόκλιση* (RSD) σε καρπούς τομάτας συμβατικής καλλιέργειας σε διάφορα χρονικά διαστήματα μετά την 1^η και μετά την 2^η εφαρμογή (*n=3).

Ημερομηνία δειγματοληψίας	Ώρες μετά την εφαρμογή	Συγκέντρωση mg/Kg	R.S.D.
1^η Εφαρμογή			
3/6/2004	0	0,10	46
3/6/2004	12	0,03	8
4/6/2004	24	0,02	3
7/6/2004	96	Μ.Π. **	-
2^η Εφαρμογή			
9/6/2004	0	0,12	10
10/6/2004	12	0,03	16
10/6/2004	24	Μ.Π. **	-

**Μ.Π.: μη προσδιορισμο (<LOQ)

Πίνακας 12: Συγκέντρωση (mg/kg) υπολειμμάτων heptenophos (Hostaquick) και σχετική τυπική απόκλιση* (RSD) σε καρπούς τομάτας υδροπονικής καλλιέργειας σε διάφορα χρονικά διαστήματα μετά την 1^η και μετά την 2^η εφαρμογή (*n=3).

Ημερομηνία δειγματοληψίας	Ώρες μετά την εφαρμογή	Συγκέντρωση mg/Kg	R.S.D.
1^η Εφαρμογή			
3/6/2004	0	0,11	48
3/6/2004	12	0,04	7
4/6/2004	24	0,03	8
7/6/2004	96	Μ.Π. **	-
2^η Εφαρμογή			
9/6/2004	0	0,10	40
10/6/2004	12	0,03	10
10/6/2004	24	0,02	3

**Μ.Π.: μη προσδιορισμο (<LOQ)

Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων του **heptenophos** στις τομάτες που συλλέχθηκαν μερικές ώρες μετά την εφαρμογή του εντομοκτόνου βρέθηκαν να κυμαίνονται μεταξύ 0.10 και 0.12mg/kg. Τα υπολείμματα του **heptenophos** μειώνονται ταχύτατα, όπως αναμένεται

άλλωστε από τα χαρακτηριστικά και την ετικέτα του προϊόντος, έτσι ώστε μία ημέρα μετά την εφαρμογή του εντομοκτόνου μόνο το 20% περίπου των αρχικών συγκεντρώσεων του heptenephos να παραμένει στον ιστό της τομάτας, τόσο στη συμβατική όσο και στη υδροπονική καλλιέργεια του πειράματος μας.

Πίνακας 13: Συγκέντρωση (mg/kg) υπολειμμάτων cyromazine (Trigard) και σχετική τυπική απόκλιση* (RSD) σε καρπούς τομάτας συμβατικής καλλιέργειας σε διάφορα χρονικά διαστήματα μετά εφαρμογή. (*n=3).

Ημερομηνία δειγματοληψίας	Ημέρες μετά την εφαρμογή	Συγκέντρωση mg/Kg	R.S.D.
17/6/2004	0	0,36	25
20/6/2004	3	0,28	38
22/6/2004	5	0,26	7
24/6/2004	7	0,22	19
27/6/2004	10	0,19	11
29/6/2004	12	0,22	16
1/7/2004	14	0,18	12
4/7/2004	17	0,20	15
8/7/2004	21	0,15	18

Πίνακας 14: Συγκέντρωση (mg/kg) υπολειμμάτων cyromazine (Trigard) και σχετική τυπική απόκλιση* (RSD) σε καρπούς τομάτας υδροπονικής καλλιέργειας σε διάφορα χρονικά διαστήματα μετά εφαρμογή. (*n=3).

Ημερομηνία δειγματοληψίας	Ημέρες μετά την εφαρμογή	Συγκέντρωση mg/Kg	R.S.D.
17/6/2004	0	0,43	24
20/6/2004	3	0,37	25
22/6/2004	5	0,40	17
24/6/2004	7	0,38	39
27/6/2004	10	0,35	15
29/6/2004	12	0,30	23
1/7/2004	14	0,26	24
4/7/2004	17	0,22	23
8/7/2004	21	0,26	20

Οι αρχικές αποθέσεις του **cyromazine** που μετρήθηκαν λίγες ώρες μετά την εφαρμογή φαίνεται να είναι ελαφρώς υψηλότερες στις τομάτες της υδροπονικής καλλιέργειας σχετικά με αυτές της συμβατικής καλλιέργειας στο έδαφος, όπως έχει παρατηρηθεί και για τα υπολείμματα του pyrimethanil. Η διαφοροποίηση αυτή μπορεί πιθανώς να αποδοθεί στη μικρότερη φυλλική επιφάνεια των φυτών της υδροπονικής καλλιέργειας σε σχέση με αυτή των φυτών της συμβατικής καλλιέργειας.

Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων του **cyromazine**, τόσο στη συμβατική όσο και στην υδροπονική καλλιέργεια τομάτας υπό κάλυψη, βρέθηκαν κάτω από τη τιμή του ανώτατου επιτρεπτού ορίου (MRL_s), το οποίο είναι 1mg/kg, ακόμη και αμέσως μετά τον ψεκασμό (0 ημέρες). Συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων του cyromazine στις τομάτες που συλλέχθηκαν μερικές ώρες μετά την εφαρμογή βρέθηκαν να κυμαίνονται μεταξύ 0,36 και 0,43mg/kg. Τα υπολείμματα του **cyromazine** μειώνονται σχετικά αργά και στις δύο καλλιέργειες χωρίς να παρατηρούνται διαφοροποιήσεις μεταξύ των δύο καλλιεργειών και στις 7 ημέρες από την εφαρμογή βρέθηκαν 66-87% των αρχικών συγκεντρώσεων, ενώ στις 14 ημέρες από την εφαρμογή βρέθηκαν 50-60% αυτών.

Πίνακας 15: Συγκέντρωση (mg/kg) υπολειμμάτων pyrimethanil (Scala) και σχετική τυπική απόκλιση* (RSD) σε καρπούς τομάτας συμβατικής καλλιέργειας σε διάφορα χρονικά διαστήματα μετά την 1^η και μετά την 2^η εφαρμογή (*n=3).

Ημερομηνία δειγματοληψίας	Ημέρες μετά την εφαρμογή	Συγκέντρωση mg/Kg	R.S.D.
1^η Εφαρμογή			
9/6/2004	0	1,28	20
10/6/2004	1 (12 ώρες)	1,22	212
10/6/2004	1 (24 ώρες)	0,84	18
11/6/2004	2	0,78	17
12/6/2004	3	0,55	16
14/6/2004	5	0,44	19
17/6/2004	8	0,28	19
2^η Εφαρμογή			
17/6/2004	0	1,38	14
20/6/2004	3	0,71	17
22/6/2004	5	0,56	9
24/6/2004	7	0,33	7

27/6/2004	10	0,22	7
27/6/2004	10	0,21	21
29/6/2004	12	0,22	14
1/7/2004	14	0,16	3
4/7/2004	17	0,14	14

Πίνακας 16: Συγκέντρωση (mg/kg) υπολειμμάτων pyrimethanil (Scala) και σχετική τυπική απόκλιση* (RSD) σε καρπούς τομάτας υδροπονικής καλλιέργειας σε διάφορα χρονικά διαστήματα μετά την 1^η και μετά την 2^η εφαρμογή (*n=3).

Ημερομηνία δειγματοληψίας	Ώρες μετά την εφαρμογή	Συγκέντρωση mg/Kg	R.S.D.
1^η Εφαρμογή			
9/6/2004	0	1,34	11
10/6/2004	1 (12 ώρες)	1,38	5
10/6/2004	1 (24 ώρες)	0,92	8
11/6/2004	2	0,68	19
12/6/2004	3	0,58	20
14/6/2004	5	0,43	18
17/6/2004	8	0,32	9
2^η Εφαρμογή			
17/6/2004	0	1,59	15
20/6/2004	3	0,92	17
22/6/2004	5	0,60	17
24/6/2004	7	0,39	16
24/6/2004	10	0,29	12
27/6/2004	10	0,28	9
29/6/2004	12	0,20	17
1/7/2004	14	0,13	31
4/7/2004	17	0,14	15

Οι αρχικές αποθέσεις του **pyrimethanil** που μετρήθηκαν λίγες ώρες μετά την εφαρμογή του μυκητοκτόνου, τόσο μετά την πρώτη όσο και μετά τη δεύτερη εφαρμογή, φαίνεται να είναι ελαφρώς υψηλότερες στις τομάτες της υδροπονικής καλλιέργειας σχετικά

με αυτές της συμβατικής καλλιέργειας στο έδαφος, όπως έχει παρατηρηθεί και για τα υπολείμματα του cytomazine. Η διαφοροποίηση αυτή μπορεί πιθανώς να αποδοθεί στη μικρότερη φυλλική επιφάνεια των φυτών της υδροπονικής καλλιέργειας σε σχέση με αυτή των φυτών της συμβατικής καλλιέργειας.

Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων του **pyrimethanil** στις τομάτες που συλλέχθηκαν μερικές ώρες μετά την εφαρμογή βρέθηκαν να κυμαίνονται μεταξύ 1,28 και 1,34mg/kg (μετά την πρώτη εφαρμογή) και μεταξύ 1,38 και 1,59mg/kg (μετά τη δεύτερη εφαρμογή). Τα υπολείμματα του **pyrimethanil** μειώνονται σχετικά γρήγορα και στις 3 ημέρες από την εφαρμογή βρέθηκαν 43-57% των αρχικών συγκεντρώσεων, ενώ στις 7 ή 8 ημέρες από την εφαρμογή βρέθηκαν 21-24% αυτών.

Η μελέτη του ρυθμού υποβάθμισης του **pyrimethanil**, για όλες τις περιπτώσεις του πειράματος μας, βρέθηκε να ακολουθεί κινητική αντιδράσεων πρώτης τάξης που περιγράφεται από εξίσωση της μορφής $\log c = at + b$, όπου $\log c$ ο λογάριθμος της παραμένουσας συγκέντρωσης υπολειμμάτων, a η κλίση της ευθείας ή ο ρυθμός μείωσης των υπολειμμάτων και t ο χρόνος (χρονικό διάστημα από την εφαρμογή).

Στον Πίνακα 17 παρουσιάζονται οι εξισώσεις που προκύπτουν από την παραπάνω συσχέτιση καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης (r^2) για κάθε εξεταζόμενη περίπτωση. Όπως φαίνεται οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης (r^2) βρέθηκαν μεγαλύτερες από τη θεωρητική τιμή 0,84 (που υπολογίζεται από τους στατιστικούς πίνακες για επίπεδο εμπιστοσύνης 99%), δηλαδή όλοι οι προκύπτοντες συντελεστές συσχέτισης είναι στατιστικά σημαντικοί. Συγκεκριμένα η ημιλογαριθμική συσχέτιση της παραμένουσας ποσότητας, $\log(c)$, με το χρόνο (σε ημέρες) για χρονικό διάστημα 7 ή 8 ημερών, αποδεικνύεται στατικά σημαντική, για όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις.

Ο χρόνος ημιζωής υπολογίζεται από τη σχέση: $T_{1/2} = 0.693/2.303 \times a$, όπου a η κλίση της ευθείας, όπως προκύπτει από την ημιλογαριθμική επεξεργασία. Οι προκύπτουσες τιμές χρόνου ημιζωής για το **pyrimethanil** δεν διαφέρουν περισσότερο από 10% μεταξύ τους για κάθε περίπτωση ούτε όσον αφορά τις καλλιέργειας (συμβατική και υδροπονική υπό κάλυψη και υπαίθρια) ούτε όσον αφορά τη συχνότητα εφαρμογής (1^η και 2^η εφαρμογή). Οι προκύπτουσες τιμές χρόνου ημιζωής για το pyrimethanil είναι συγκρίσιμες με τις τιμές που αναφέρονται στη μοναδική σχετική αναφορά που βρέθηκε στη βιβλιογραφία για καλλιέργεια τομάτας (Garau *et al.*, 2002), όπου οι χρόνοι ημιζωής

του pyrimethanil βρέθηκαν 2,8 και 3,5 ημέρες για την πρώτη και δεύτερη εφαρμογή του μυκητοκτόνου. αντίστοιχα σε θερμοκηπιακή καλλιέργεια.

Πίνακας 17: Εξισώσεις πρώτου βαθμού που περιγράφουν την υποβάθμιση του pyrimethanil σε τομάτες συμβατικής και υδροπονικής υπό κάλυψη καλλιέργειας και υπαίθριας καλλιέργειας μετά τον πρώτο και μετά το δεύτερο ψεκάσμό (Συντελεστές συσχέτισης (r^2) των εξισώσεων και Χρόνοι ημιζωής του pyrimethanil ($T_{1/2}$) σε ημέρες).

	Ημιλογαριθμική εξίσωση $\log c = at + b$	r^2	$T_{1/2}$ (ημέρες)
1 ^η εφαρμογή Υδροπονική	$\log c = -0.0735t + 0.0366$	0.92	4.1
2 ^η εφαρμογή Υδροπονική	$\log c = -0.0782t + 0.1864$	0.98	3.8
1 ^η εφαρμογή Συμβατική	$\log c = -0.0780t - 0.0383$	0.95	3.9
2 ^η εφαρμογή Συμβατική	$\log c = -0.0813t + 0.1228$	0.99	3.7
1 ^η εφαρμογή Υπαίθρια *	$\log c = -0.0765t + 0.0353$	0.72	3.9
2 ^η εφαρμογή Υπαίθρια *	$\log c = -0.0728t + 0.1031$	0.95	4.1

* Γιαννουσοπούλου Όλγα (Παν. Θεσσαλίας, 2004. πτυχιακή εργασία).

Όσον αφορά τα επίπεδα των υπολειμμάτων του **pyrimethanil** στο χρονικό διάστημα των τριών ημερών μετά την εφαρμογή, που προτείνεται σαν PHI (τελευταία εφαρμογή πριν τη συγκομιδή), βρέθηκε να κυμαίνονται από 0,55 έως 0,58 mg/kg μετά την 1^η εφαρμογή και από 0,71 έως 0,92 mg/kg μετά τη δεύτερη εφαρμογή, τιμές που είναι χαμηλότερες της τιμής MRL, που είναι 1,0 mg/kg για την Αυστραλία και 2,0 mg/kg για την Ιταλία. Παραπλήσια αποτελέσματα προέκυψαν και στην προαναφερόμενη εργασία (Garau *et al.*, 2002), όπου 4 ημέρες μετά την εφαρμογή μετρήθηκαν υπολείμματα pyrimethanil ίσα με 0,49 και 0,55 mg/kg, μετά την πρώτη και δεύτερη εφαρμογή, αντίστοιχα

6.5. Παρακολούθηση υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στο θρεπτικό διάλυμα της υδροπονικής καλλιέργειας της τομάτας

Στους πίνακες 18, 19 και 20 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων για την παρακολούθηση της υποβάθμισης των υπολειμμάτων του **heptenophos**, του **cyromazine** και του **pyrimethanil** σε θρεπτικό διάλυμα (τόσο της τροφοδοσίας, όσο και της απορροής) από την υδροπονική καλλιέργεια του θερμοκηπίου.

Πίνακας 18: Συγκέντρωση (μg/L) υπολειμμάτων heptenophos (Hostaquick) στο θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας και απορροής σε διάφορα χρονικά διαστήματα μετά την 1^η και μετά την 2^η εφαρμογή.

Ημερομηνία δειγματοληψίας	Ώρες μετά την εφαρμογή	Συγκέντρωση	
		Διάλυμα τροφοδοσίας (μg/L)	Διάλυμα απορροής (μg/L)
1^η Εφαρμογή (χωρίς κάλυψη στις γλάστρες)			
3/6/2004	1	26	20
3/6/2004	12	3,3	3,2
4/6/2004	24	2,6	2,1
5/6/2004	48	1,9	1,6
6/6/2004	72	1,4	1,0
2^η Εφαρμογή (με κάλυψη στις γλάστρες)			
9/6/2004	0	0,2	0,2
10/6/2004	24	0,1	0,1
12/6/2004	76	0,1	0,1

Στο αρχικό διάλυμα απορροής που λήφθηκε μία ώρα μετά τον ψεκασμό, με το πρώτο πότισμα της καλλιέργειας (0 ώρες), παρατηρείται μια συγκέντρωση του **heptenophos** της τάξης του 20mg/L. Ακολούθως εμφανίζεται μια σημαντική και συνεχής μείωση των υπολειμμάτων από 26μg/l σε 1,2μg/l στη δεξαμενή τροφοδοσίας (ποσοστό μείωσης 95%) και από 20μg/l σε 1.0 μg/l στην απορροή (ποσοστό μείωσης 96%), από την εφαρμογή του (0 ώρες) έως την 3^η ημέρα μετά την εφαρμογή του. Η σημαντική αυτή μείωση της συγκέντρωσης του heptenophos στο θρεπτικό υγρό αποδίδεται κατά κύριο λόγο στην υδρόλυση του μορίου.

Επίσης από τα αποτελέσματα δεν παρατηρείται διαφοροποίηση της συγκέντρωσης του heptenophos μεταξύ του διαλύματος τροφοδοσίας και του διαλύματος απορροής.

Στη δεύτερη εφαρμογή (0 ημέρες έως 3^η ημέρα), όπου οι γλάστρες είναι καλυμμένες, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των υπολειμμάτων του **heptenophos** βρέθηκε να είναι περίπου 100 φορές μικρότερη (0.21μg/l αντί 26μg/l) αποδεικνύοντας ότι η απορροή του ψεκαστικού υγρού από το φυτό προς τη γλάστρα είναι η οδός εισροής του φαρμάκου στο θρεπτικό υγρό.

Πίνακας 18: Συγκέντρωση (μg/L) υπολειμμάτων cyromazine (Trigard) στο θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας και απορροής σε διάφορα χρονικά διαστήματα μετά την εφαρμογή

Ημερομηνία δειγματοληψίας	Ημέρες μετά την εφαρμογή	Συγκέντρωση	
		Διάλυμα τροφοδοσίας (μg/L)	Διάλυμα απορροής (μg/L)
1^η Εφαρμογή (χωρίς κάλυψη στις γλάστρες)			
17/6/2004	0	31	30
18/6/2004	1	20	17
20/6/2004	3	16	14
22/6/2004	5	27	7,6
24/6/2004	7	18	16
27/6/2004	10	*	25
27/6/2004	10	*	19
29/6/2004	12	ΜΠ**	19
1/7/2004	14	ΜΠ**	ΜΠ**

* Έγινε ανανέωση του θρεπτικού διαλύματος τροφοδοσίας

**Μ.Π.: Μη προσδιορισίμο (<LOQ)

Παρατηρείται μια συγκέντρωση του **cyromazine** της τάξης των 30μg/l στο αρχικό διάλυμα απορροής που λήφθηκε μία ώρα μετά τον ψεκασμό, με το πρώτο πότισμα της καλλιέργειας (0 ώρες).

Το **cyromazine** εμφανίζει μια σταδιακή μείωση των υπολειμμάτων από 30μg/l σε 17μg/l στη δεξαμενή τροφοδοσίας (ποσοστό μείωσης περίπου 50%) από την εφαρμογή του (0 ώρες) έως την 7^η ημέρα μετά την εφαρμογή του. Επίσης από τα αποτελέσματα δεν

παρατηρείται διαφοροποίηση της συγκέντρωσης του cyromazine μεταξύ του διαλύματος τροφοδοσίας και του διαλύματος απορροής κατά το ανωτέρω χρονικό διάστημα.

Πίνακας 19: Συγκέντρωση (μg/L) υπολειμμάτων pyrimethanil στο θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας και απορροής σε διάφορα χρονικά διαστήματα μετά την 1^η και 2^η εφαρμογή.

Ημερομηνία δειγματοληψίας	Ημέρες μετά την εφαρμογή	Συγκέντρωση	
		Διάλυμα τροφοδοσίας (μg/L)	Διάλυμα τροφοδοσίας (μg/L)
1^η Εφαρμογή (με κάλυψη στις γλάστρες)			
9/6/2004	0	Δεν ελήφθησαν μετρήσεις	0,67
10/6/2004	1	1,3	0,87
12/6/2004	3	1,1	0,82
17/6/2004	8	Δεν ελήφθησαν μετρήσεις	0,50
2^η Εφαρμογή (χωρίς κάλυψη στις γλάστρες)			
17/6/2004	0	Δεν ελήφθησαν μετρήσεις	76
18/6/2004	1	Δεν ελήφθησαν μετρήσεις	17
20/6/2004	3	33	30
22/6/2004	5	39	19
24/6/2004	7	31	28
27/6/2004	10	*	18
27/6/2004	10	*	15
29/6/2004	12	10	11
1/7/2004	14	10	10

* Έγινε ανανέωση του θρεπτικού διαλύματος τροφοδοσίας

Στην πρώτη εφαρμογή (0 ημέρες έως 8^η ημέρα), όπου οι γλάστρες είναι καλυμμένες, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των υπολειμμάτων του **pyrimethanil** βρέθηκε να είναι περίπου 100 φορές μικρότερη (0,67μg/l αντί 76μg/l) από τη συγκέντρωση της δεύτερης εφαρμογής (ακάλυπτες γλάστρες), αποδεικνύοντας ότι η απορροή του ψεκαστικού υγρού από το φυτό προς τη γλάστρα είναι η οδός εισροής του φαρμάκου στο θρεπτικό υγρό.

Στη δεύτερη εφαρμογή του **pyrimethanil** στο αρχικό διάλυμα απορροής που λήφθηκε μία ώρα μετά τον ψεκασμό, με το πρώτο πότισμα της καλλιέργειας (0 ημέρες), παρατηρείται μια συγκέντρωση της τάξης των 76μg/l. Ακολούθως το **pyrimethanil**

εμφανίζει μια σταδιακή μείωση των υπολειμμάτων από 76μg/l σε 28μg/l στη δεξαμενή τροφοδοσίας (ποσοστό μείωσης περίπου 60%) από την εφαρμογή του (0 ώρες) έως την 7^η ημέρα μετά την εφαρμογή του. Σημειώνεται ότι, όπως παρατηρήθηκε και για τα άλλα φυτοπροστατευτικά προϊόντα της μελέτης, δεν προκύπτει διαφοροποίηση της συγκέντρωσης του **pyrimethanil** μεταξύ του διαλύματος τροφοδοσίας και του διαλύματος απορροής κατά το ανωτέρω χρονικό διάστημα.

6.5. Συζήτηση-Συμπεράσματα

6.5.1. Υπολείμματα στην τομάτα

Από την παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων των heptenephos, cyromazine και pyrimethanil στους καρπούς της τομάτας τόσο της συμβατικής όσο και της υδροπονικής καλλιέργειας μετά από το ψεκασμό της με τα αντίστοιχα φυτοπροστατευτικά σκευάσματα προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα για το κάθε παρασιτοκτόνο:

cyromazine

- η παρουσία των υπολειμμάτων στον καρπό της τομάτας δεν ξεπερνούν σε καμία περίπτωση (ακόμη και αμέσως μετά τον ψεκασμό) την τιμή του Ανώτατου Επιτρεπτού Ορίου (MRL), που είναι 1mg/kg για τις χώρες της Ευρωπαϊκής Κοινότητας. Τα υπολείμματα κυμαίνονται από 0,15 έως 0,36mg/kg για τους καρπούς της συμβατικής καλλιέργειας και από 0,22 έως 0,43mg/kg για τους καρπούς της υδροπονικής καλλιέργειας παρουσιάζοντας αφενός μια σχετικά αργή μείωσή τους στο χρονικό διάστημα των τριών εβδομάδων της μελέτης μας και αφετέρου χωρίς να παρατηρείται διαφοροποίηση μεταξύ των δύο καλλιεργειών.

pyrimethanil

- η αρχική απόθεση, δηλαδή τα υπολείμματα μερικές ώρες μετά την εφαρμογή, κυμαίνεται μεταξύ 1,28 και 1,34mg/kg (μετά την πρώτη εφαρμογή) και μεταξύ 1,38 και 1,59mg/kg (μετά τη δεύτερη εφαρμογή). Τα υπολείμματα του pyrimethanil μειώνονται σχετικά γρήγορα και στις 3 ημέρες από την εφαρμογή βρέθηκαν 43-57% των αρχικών συγκεντρώσεων, ενώ στις 7-8 ημέρες από την εφαρμογή βρέθηκαν 21-24% αυτών.

- τα υπολείμματα του pyrimethanil στο χρονικό διάστημα των τριών ημερών μετά την εφαρμογή, που προτείνεται σαν PHI (τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή), κυμαίνονται από 0,55 έως 0,58 mg/kg μετά την 1^η εφαρμογή και από 0,71 έως 0,92 mg/kg

μετά τη δεύτερη εφαρμογή, τιμές χαμηλότερες της τιμής MRL, που είναι 1.0 mg/kg για την Αυστραλία και 2,0 mg/kg για την Ιταλία

- οι χρόνοι ημιζωής του pyrimethanil, όπως υπολογίστηκαν από τις καμπύλες υποβάθμισής του, κυμαίνονται από 3,7 έως 4,1 ημέρες και δεν διαφέρουν περισσότερο από 10% μεταξύ τους για κάθε περίπτωση ούτε όσον αφορά τις καλλιέργειες (συμβατική και υδροπονική υπό κάλυψη και υπαίθρια) ούτε όσον αφορά τη συχνότητα εφαρμογής (1^η και 2^η εφαρμογή). Οι προκύπτουσες τιμές χρόνου ημιζωής για το pyrimethanil είναι συγκρίσιμες με τις τιμές που αναφέρονται στη μοναδική σχετική αναφορά που βρέθηκε στη βιβλιογραφία για καλλιέργεια τομάτας (Garau *et al.*, 2002), όπου οι χρόνοι ημιζωής του pyrimethanil βρέθηκαν 2.8 και 3.5 ημέρες για την πρώτη και δεύτερη εφαρμογή του μυκητοκτόνου, αντίστοιχα σε θερμοκηπιακή καλλιέργεια.

heptenephos

- η αρχική απόθεση, δηλαδή τα υπολείμματα μερικές ώρες μετά την εφαρμογή, κυμαίνεται μεταξύ 0,10 και 0.12mg/kg. Ακολουθώντας τα υπολείμματα του heptenephos μειώνονται ταχύτατα, έτσι ώστε μία ημέρα μετά την εφαρμογή του εντομοκτόνου μόνο το 20% περίπου των αρχικών συγκεντρώσεων του heptenephos να παραμένει στον ιστό της τομάτας, τόσο στη συμβατική όσο και στη υδροπονική καλλιέργεια του πειράματος μας

6.5.2. Υπολείμματα στο θρεπτικό υγρό της υδροπονικής καλλιέργειας

Από την παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων των heptenephos, cytomazine και pyrimethanil στο θρεπτικό υγρό της υδροπονικής καλλιέργειας μετά από το ψεκάσμά της με τα αντίστοιχα φυτοπροστατευτικά σκευάσματα προέκυψε:

- παρουσία των υπολειμμάτων τους στο θρεπτικό διάλυμα απορροής του πρώτου ποτίσματος, που ακολουθούσε μετά το ψεκάσμά της καλλιέργειας, σε συγκεντρώσεις από 20 έως 76 μg/L. Οι συγκεντρώσεις αυτές ήταν και οι υψηλότερες που παρατηρήθηκαν στη διάρκεια του πειράματος.

- παραμονή των υπολειμμάτων του cytomazine και pyrimethanil στο θρεπτικό υγρό, σε επίπεδα >10μg/L για όλο το χρονικό διάστημα της μελέτης (δύο εβδομάδες).

- γρήγορη μείωση των υπολειμμάτων του heptenephos (<1μg/L μετά την τρίτη ημέρα από το ψεκάσμά) προφανώς εξαιτίας της υψηλού βαθμού υδρόλυσης του.

- μη διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων που βρέθηκαν στο θρεπτικό υγρό της απορροής και της τροφοδοσίας, γεγονός που αποδίδεται αφενός στην καλή ομογενοποίηση

του θρεπτικού υγρού με την ανά ώρα άρδευση, αλλά και στην απουσία σημείων «κατακράτησης» ή «παραμονής» των υπολειμμάτων στο σύστημα της καλλιέργειας.

- εισροή των υπολειμμάτων στο θρεπτικό διάλυμα με την απορροή του ψεκαστικού υγρού από το φυτό προς το φυτοδοχείο και ακολούθως δια μέσου του υποστρώματος στο θρεπτικό διάλυμα απορροής. Φαίνεται ότι το υπόστρωμα δεν συγκρατεί τα οργανικά μόρια των παρασιτοκτόνων, γεγονός που είναι αναμενόμενο από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υποστρώματος (περλίτης) και επιβεβαιώνεται και από άλλους ερευνητές (Καρράς, 2003).

- ανάγκη μείωσης των εισροών δια μέσου της απορροής του ψεκαστικού υγρού με εφαρμογή άλλων τεχνικών ψεκασμού, όπως με χρήση ψεκαστικών μικρού όγκου (low-volume).

- ανάγκη περαιτέρω έρευνας για τη συμπεριφορά και την πορεία των υπολειμμάτων στο θρεπτικό υγρό και

- ανάγκη διαχείρισης του θρεπτικού υγρού και όχι άμεσης απόρριψης του στο περιβάλλον καθόσον η επιβάρυνση του σε υπολείμματα είναι υψηλή (υπενθυμίζεται, για λόγους σύγκρισης, ότι το όριο παρουσίας για μία παρασιτοκτόνο ουσία στα πόσιμα νερά ή στα επιφανειακά νερά που προορίζονται για πόσιμα είναι 0,10 μg/l, και ότι το συνολικό φορτίο σε παρασιτοκτόνα δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 0,50 μg/L).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 1: Έκταση και παραγωγή τομάτας σε παγκόσμια κλίμακα, στις κυριότερες χώρες παραγωγής και στις χώρες της Ε.Ε. κατά το έτος 1998 (Ολύμπιος, 2001).

	Έκταση x 1000στρ.	Παραγωγή x 1000 Μετρικοί Τόνοι (Μ.Τ.)	% του συνόλου της παραγωγής
Παγκόσμια	32.416	89.985	100
Κατά Ήπειρο			
Αφρική	4.980	10.716	11,9
Β. & Κ. Αμερική	2.962	13.913	15,5
Ν. Αμερική	1.573	5.707	6,3
Ασία	16.228	40.324	44,8
Ευρώπη	6.557	18.845	20,9
Ωκεανία	133	479	0,5
Κυριότερες Χώρες Παραγωγής			
Κίνα	5.393	16.387	18,2
Η.Π.Α.	1.645	10.762	12
Τουρκία	1.580	6.600	7,3
Αίγυπτος	1.750	5.950	6,6
Ιταλία	1.151	5.539	6,2
Ινδία	3.500	5.300	5,9
Ιράν	1.500	3.500	3,9
Ισπανία	584	3.201	3,6
Βραζιλία	592	2.589	2,9
Ελλάδα	356	2.013	2,2
Χώρες Ε.Ε.			Μέση απόδοση (τον./στρ.)
Ιταλία	1.151	5.539	4,8
Ισπανία	584	3.201	5,5
Ελλάδα	356	2.013	5,7
Πορτογαλία	210	1.085	5,2
Γαλλία	92	800	8,7
Ολλανδία	12	560	46,7
Βέλγιο & Λουξεμβούργο	10	300	30
Ηνωμένο Βασίλειο	4	115	28,8
Γερμανία	2,7	49	18,1
Αυστρία	1,8	14	7,8
Φινλανδία	1,2	33	27,5
Ιρλανδία	1	7	7
Σουηδία	06	18	30,8
Δανία	0,5	15	27,3

Πίνακας 2: Έκταση σε στρέμματα, παραγωγή σε τόνους τομάτας που καλλιεργήθηκε στην ύπαιθρο για νωπή κατανάλωση και βιομηχανική επεξεργασία και στα θερμοκήπια την χρονική περίοδο 1980-1998 (Ολύμπιος, 2001).

Έτος	Νωπής Κατανάλωσης		Θερμοκηπίου		Υπαιθρια		Μεταποίησης		Σύνολο Χώρας	
	Έκταση (στρ.)	Παραγωγή (τόνοι)	Έκταση (στρ.)	Παραγωγή (τόνοι)	Έκταση (στρ.)	Παραγωγή (τόνοι)	Έκταση (στρ.)	Παραγωγή (τόνοι)	Έκταση (στρ.)	Παραγωγή (τόνοι)
1980	188.000	730.000	15.250	139.390	172.750	590.610	184.200	954.100	372.200	1.684.100
1981	185.400	726.460	13.980	115.020	171.500	611.440	218.200	1.188.900	403.600	1.915.350
1982	178.840	722.330	14.740	118.530	164.100	603.800	224.200	1.178.550	453.040	1.900.880
1983	169.620	635.470	15.040	134.820	154.580	500.650	280.930	1.265.350	450.550	1.900.820
1984	175.570	731.850	15.630	141.310	159.940	590.540	282.910	1.701.860	458.480	2.433.710
1985	171.800	707.640	16.600	149.570	155.200	558.070	291.170	1.474.650	462.970	2.182.290
1986	198.000	718.840	17.710	164.420	151.460	554.420	169.190	1.148.930	338.360	1.867.770
1987	168.190	727.940	17.230	158.040	150.960	569.900	181.240	934.040	349.430	1.661.980
1988	169.680	666.910	18.030	168.750	151.650	498.160	197.520	1.004.600	367.200	1.671.510
1989	164.690	728.080	18.080	183.200	146.610	544.880	212.050	1.277.230	376.910	2.005.310
1990	163.080	665.790	18.500	188.510	144.580	477.280	222.050	1.090.180	385.130	1.755.970
1991	166.350	710.700	18.860	183.500	147.490	527.200	223.800	1.176.540	390.150	1.887.240
1992	164.200	754.940	20.330	196.700	143.870	558.240	202.370	1.121.740	366.570	1.876.680
1993	165.870	766.550	20.280	202.070	145.590	564.480	163.530	950.360	322.900	1.716.910
1994	170.640	780.330	21.700	215.400	148.940	564.930	183.940	1.134.150	354.580	1.914.480
1995	174.400	777.970	22.130	210.720	152.270	567.250	209.140	1.198.700	383.540	1.976.670
1996	157.810	725.100	23.820	232.820	133.990	492.280	211.860	1.238.610	369.670	1.730.890
1997	155.600	687.630	21.660	205.590	133.940	482.040	181.120	1.069.370	336.720	1.757.000
1998	159.640	760.410	25.640	269.410	134.000	491.000	210.700	1.248.000	370.340	2.008.410

Πίνακας 3: Στοιχεία έκτασης, παραγωγής και μέσης απόδοσης κατά στρέμμα καλλιέργειας τομάτας θερμοκηπίου (κύρια και 2^η καλλιέργεια) κατά γεωγραφικό διαμέρισμα τα έτη 1993 και 1997 (Ολύμπιος, 2001).

Γεωγραφικό Διαμέρισμα	1993			1997		
	Έκταση (στρ.)	Παραγωγή (τόνοι)	Αποδόσεις (τον./στρ.)	Έκταση (στρ.)	Παραγωγή (τόνοι)	Αποδόσεις (τον./στρ.)
Α. Μακεδονίας-Θράκης	538	4.194	7,8	582	4.754	8,2
Δ. & Κ. Μακεδονίας	4.062	35.875	8,8	4.951	40.146	8,1
Ηπείρου	1.823	19.971	11	1.579	16.955	10,7
Θεσσαλίας	848	8.404	9,9	1.282	11.625	9,1
Πελοποννήσου-Δ. Στερεάς	4.174	39.313	9,4	4.107	40.063	9,8
Αττικής-Νήσων	1.881	17.475	9,3	1.905	20.190	10,6
Κρήτης	7.785	89.950	11,6	7.897	133.450	14,4
ΣΥΝΟΛΟ ΧΩΡΑΣ	21.111	215.182	-	22.303	247.183	-

Πίνακας 4: Διακίνηση της τομάτας στην Ευρώπη, Β. Αφρική και Μέση Ανατολή κατά το έτος 1996 (Ολύμπιος, 2001).

Χώρα	Εισαγωγή		Εξαγωγή	
	Ποσότητα MT *	Αξία \$ 1000 **	Ποσότητα MT *	Αξία \$ 1000 **
Ευρώπη	2.110.449	2.185.227	1.820.545	1.938.718
Γερμανία	592.781	716.684	7.551	9.540
Γαλλία	347.732	334.407	60.732	69.133
Ολλανδία	290.407	306.293	658.007	830.487
Ηνωμένο Βασίλειο	276.708	295.166	6.709	8.553
Ρωσική Ομοσπονδία	159.582	110.094	76	49
Σουηδία	52.932	72.860	99	84
Πολωνία	52.004	17.427	280	257
Αυστρία	50.216	51.665	4.340	5.147
Ελβετία	42.162	49.396	11	10
Δημοκρατία της Τσεχίας	41.292	24.984	162	77
Ιταλία	33.059	35.147	122.682	130.523
Βέλγιο-Λουξεμβούργο	29.380	35.148	154.219	192.433
Φινλανδία	17.833	26.989	785	1.147
Δανία	14.040	17.781	2.582	3.592
Νορβηγία	11.524	16.868	1	1
Αλβανία	4.800	2.000	0	0
Ισπανία	3.240	3.446	753.537	663.508
Ελλάδα	2.863	3.855	4.012	1.599
FYROM	712	354	14.260	6.195
Χώρες Β. Αφρικής και Μέσης Ανατολής				
Σαουδική Αραβία	129.978	53.137	5.457	2.136
Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα	68.053	28.024	1.620	399
Κουβέιτ	42.813	11.976	12	4
Λίβανος	50.000	36.000	10.000	1.700
Μπαχρέιν	30.000	5.000	0	0
Κατάρ	19.000	5.400	0	0
Ισραήλ	16.500	6.000	10.197	21.761
Ομάν	12.930	3.545	2.264	672
Τουρκία	13	1	110.763	38.950
Μαρόκο	0	0	153.046	82.454
Συρία	0	0	72.906	42.250
Ιορδανία	0	0	61.586	13.288

* MT: Μετρικοί Τόνοι

** Αξία: Αξία σε χιλιάδες δολάρια

Πίνακας 5: Ποικιλίες ή υβρίδια (F1) που έχουν εισαχθεί στην Ελλάδα και καλλιεργούνται σήμερα (Ολύμπιος, 2001).

Όνομα ποικιλίας	Φυτό	Καρπός	Ανθεκτικότητα
Dombo F1	Δυνατής ανάπτυξης, βραχεία μεσογονάτια διαστήματα, μεγάλ αριθμό ταξιανθιών, απεριόριστη ανάπτυξης	Σφαιρικός, συνεκτικός, πολύχωρος, βάρους 270-300g	<i>Cladosporium fulvum</i> , <i>Verticillium albo-artum</i> , <i>Fusarium oxysporum</i>
Dombito F1	Ζωηρής ανάπτυξης, βραχεία μεσογονάτια διαστήματα, πρώιμο υβρίδιο, απεριόριστης ανάπτυξης	Πολύχωρος, ομοιόμορφος στο μέγεθος, βάρους 250-270g	TMV, <i>Cladosporium fulvum</i> , <i>Fusarium oxysporum</i>
Concerto F1	Καλής ανάπτυξης, βραχεία μεσογονάτια διαστήματα, ταξιανθίες μικρού μήκους, μέση πρωιμότητας υβρίδιο, απεριόριστης ανάπτυξης	Σχετικά μεγάλος, βάρους 180g, πολύχωρος, σφαιρικός	TMV, <i>Cladosporium fulvum</i> , <i>Fusarium oxysporum</i>
Caruso F1	Μέσης ανάπτυξης, βραχεία μεσογονάτια διαστήματα, μέσης πρωιμότητας υβρίδιο, απεριόριστης ανάπτυξης	Μεγάλος, βάρους 200-320g, πολύχωρος, σφαιρικός	TMV, <i>Cladosporium fulvum</i> , <i>Verticillium albo-artum</i> , <i>Fusarium oxysporum</i>
Jolly F1	Ζωηρής ανάπτυξης, πρώιμο υβρίδιο, απεριόριστης ανάπτυξης	Μεγάλος, βάρους 200-300g, πολύχωρος, σφαιρικός	<i>Verticillium albo-artum</i> , <i>Fusarium oxysporum</i> , νηματώδεις, ιώσεις
Fantastic F1	Πρώιμο υβρίδιο και παραγωγικό	Μεγάλος, βάρους άνω των 250g, πολύχωρος	<i>Verticillium albo-artum</i> , <i>Fusarium oxysporum</i> , νηματώδεις
Vision F1	Πρώιμο έως μέσης πρωιμότητας υβρίδιο, απεριόριστης ανάπτυξης	Πολύχωρος, σφαιρικός, βάρους 180-220g	TMV, <i>Cladosporium fulvum</i> , <i>Verticillium albo-artum</i> , <i>Fusarium oxysporum</i>
Angela F1	Απεριόριστης ανάπτυξης, κατάλληλο για παραγωγή το χειμώνα	Δίχωρος ή τρίχωρος, σφαιρικός, βάρους 70-90g	TMV, <i>Cladosporium fulvum</i> , <i>Fusarium oxysporum</i>
Carmello F1 (CG 204)	Απεριόριστης ανάπτυξης, ταξιανθίες μικρού μεγέθους	Μεγάλος, πολύχωρος, συνεκτικός	-
Daniella F1	Ζωηρής ανάπτυξης, όψιμο υβρίδιο κατάλληλο για φθινοπωρινή και ανοιξιάτικη καλλιέργεια	Πεπλατυσμένος, βάρους 120-180g, συνεκτικός	TMV, <i>Verticillium albo-artum</i> , <i>Fusarium oxysporum</i>
Garnet 622 F1	Ζωηρής ανάπτυξης, μεσοπρώιμο υβρίδιο, πολύ παραγωγικό	Ομοιόμορφος, βάρους 200-250g, συνεκτικός	TMV, <i>Verticillium albo-artum</i> , <i>Fusarium oxysporum</i>

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. **Αλμπάνης Τ.**, 1996, Ρύπανση και τεχνολογία προστασίας περιβάλλοντος. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
2. **Καρράς Γ.**, 2003, 'Συμπεριφορά φυτοφαρμάκων κατά την εφαρμογή τους σε φυτά σε κλειστό υδροπονικό σύστημα', Διδακτορική διατριβή Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας.
3. **Κίττας Κ.**, 2002, Υδροπονία και Υδροπονικές καλλιέργειες, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις, Βόλος.
4. **Λέτζα-Ρίζου Χ.**, 1994, Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στα αγροτικά προϊόντα. Ρυθμίσεις στην Ευρωπαϊκή Ένωση για την προστασία των καταναλωτών και την διευκόλυνση των εμπορικών συναλλαγών. Έκδοση της συγγραφέως, Αθήνα, 67σελ.
5. **Λέτζα-Ρίζου Χ.**, 1997α, Γεωργική Φαρμακολογία. Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής και Ζωικής Παραγωγής, Βόλος, 407 σελ.
6. **Λέτζα-Ρίζου Χ.**, 1999, Μέθοδοι προσδιορισμού γεωργικών φαρμάκων. Μεταβολισμός των φυτοφαρμάκων-Αποικοδόμηση, Γεωργική Φαρμακολογία, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, 210-240 σελ. 72-87 σελ.
7. **Λιάπης Κ.Σ.**, 1997, Γεωργικά φάρμακα και υπολείμματα μετά τη χρήση τους, οικολογική απειλή ή οικολογική υπερβολή. Εργαστήριο Υπολειμμάτων Γεωργικών Φαρμάκων, Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο, Εκάλης 7, 145 61, Κηφισιά.
8. **Λόλας Π.Χ.**, 2003, Ζιζανιολογία: Ζιζάνια-Ζιζανιοκτόνα, Τύχη και συμπεριφορά στο περιβάλλον, Εκδόσεις: Σύγχρονη παιδεία, Θεσσαλονίκη.
9. **Μηλιάδης Γ.Ε.**, 1985, Αναλύσεις για προσδιορισμό υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων, Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο, Εκάλης 7, 145 61, Κηφισιά, 9 σελ.
10. **Μηλιάδης Γ.Ε.**, 1989, Μελέτη μεθόδου προσδιορισμού υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων παραγώγων της ουρίας, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών.
11. **Μηλιάδης Γ.Ε.**, 1997, Παράγοντες που επηρεάζουν την τύχη των γεωργικών φαρμάκων στο περιβάλλον, Τεχνικό δελτίο αρ. 12, Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο, Εκάλης 7, 145 61, Κηφισιά, 26 σελ.
12. **Μπούρμπος Β. και Σκουντριδάκης Μ.**, 1987, Εχθροί και Ασθένειες Τομάτας Θερμοκηπίου, Εκδ. Αγροτεχνική, Αθήνα.
13. **Ολύμπιος Χ.Μ.**, 1994, Στοιχεία Γενικής Λαχανοκομίας, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ.209.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ση και τεχνολογία προστασίας περιβάλλοντος.
α φυτοφαρμάκων κατά την εφαρμογή τους σε φυτά
δακτορική διατριβή Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα
και Υδροπονικές καλλιέργειες. Πανεπιστημιακές
υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στα αγροτικά
Ενωση για την προστασία των καταναλωτών και την
ών. Έκδοση της συγγραφούς, Αθήνα, 67σελ.
ική Φαρμακολογία. Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα
γωγής, Βόλος, 407 σελ.
έθοδοι προσδιορισμού γεωργικών φαρμάκων.
ων-Αποικοδόμηση, Γεωργική Φαρμακολογία,
τημίου Θεσσαλίας, 210-240 σελ. 72-87 σελ.
α φάρμακα και υπολείμματα μετά τη χρήση τους,
περβολή. Εργαστήριο Υπολειμμάτων Γεωργικών
κό Ινστιτούτο, Εκάλης 7, 145 61. Κηφισιά.
γία: Ζιζάνια-Ζιζανιοκτόνα, Τύχη και συμπεριφορά
ταυδεΐα, Θεσσαλονίκη.
ύσεις για προσδιορισμό υπολειμμάτων γεωργικών
κό Ινστιτούτο, Εκάλης 7, 145 61. Κηφισιά, 9 σελ.
ελέτη μεθόδου προσδιορισμού υπολειμμάτων
Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών.
γοντες που επηρεάζουν την τύχη των γεωργικών
κό δελτίο αρ. 12, Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό
26 σελ.
υδάκης Μ., 1987, Εχθροί και Ασθένειες Τομάτας
να.
οιχεία Γενικής Λαχανοκομίας. Πανεπιστημιακές
Αθηνών. σελ.209.

Καλλιέργειας των Κηπευτικών στα

αίτηση Τομάτας.

5. Τεχνικές στην Ενόργανη Χημική
Θεσσαλονίκη.

τικών, Γεωργία Κτηνοτροφία 5: 26-29.

α. Γεωργικά Φάρμακα-Διδακτικές
υμάτων Αριστοτελείου Πανεπιστημίου

β. Γεωργικά Φάρμακα-Διδακτικές
υμάτων Αριστοτελείου Πανεπιστημίου

οστασίας, Χημικά προστατευτικά στην
ημιακές Εκδόσεις, Βόλος, 18-30 σελ..

icides in Foodstuffs, 1996, 6th ed.
lands, Part I, p 4).

G.E., 1994, Study of Procymidone and
to green house tomatoes, *Journal of*

it quality of tomatoes grown in soil and
2): 1-10.

nified Hydroponics to Reduse Global

irisi F.M., 1985, Behaviour of some
gicides, acaricides and insecticides).

gricultural production system. Practical
12).

m. L227 (1994). 31-55.

8. **Doss B.D., Evans C.E. and Johnson W.A.**, 1975, Rates of nitrogen and irrigation for tomatoes, *J. Am. Soc. Hortic. Sci.*, 100:435-437.

9. **FAO**, 1981. Guidelines on pesticide residue trials to provide data for the registration of pesticides and the establishment of maximum residue limits. *Plant protection bulletin*, 29.

10. **Garcia M.D.G., Vidal J.L.M., Galera M.M., Torreblanca C.R. και Gonzalez F.J.E.**, 1997, Determination and degradation of Methomyl in tomatoes and green beans grown in greenhouses, *Journal of AOAC International*, Vol. 80, No. 3.

11. **Goutailler G., Vallete J.C., Guillard C., Paise O. and Foure R.**, 2001, Photo catalysed degradation of cyromazine in aqueous titanium dioxide suspensions: comparison with photolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* 141, 79-84.

12. **Granges A.**, 1980, Tomates en culture hydroponique sur NFT, Influence du mode de culture sur la composition chimique des fruits. *Revue Suisse Vitic. Arboric. Hort.* 12: 59-63.

13. **Harris J.C.**, 1981, Rate of hydrolysis. Environmental behaviour of organic compounds. In handbook of Chemical Property Estimation Methods, Lyman, W.J., Reehl, W.F. and Rosenblatt, D.H., (Eds), McGraw-hill New York.

14. **Holder R. and Cockshull K.E.**, 1990, Effects of humidity on the growth and yield of glasshouse tomatoes, *Journal of Horticultural Science*, 65,1:31-39.

15. **Jenkins J.A.**, 1948, The origin of the cultivated tomato, *Econ. Bot.*, 2:379-392.

16. **Jensen M.H.**, 1991, Hydroponic culture for the tropics: Opportunities and Alternatives, *Food and Fertilizer Technology Centre*, Taiwan.

17. **Keiser-Gloor E.**, 1990, Hors-Sol-Produkte aus Optic des Verbauchers. In: Temperli, A., Vender, F., Kunsch, U., and Scharer (eds) H., *Erdelose Kultur im Spannungsfeld von Okonomie und Okologie*, 3 Reichenautagung, 18/19. October: pp 103-109.

18. **Larsen J.E., Welch C.O., Gray C.**, 1968, A new approach to fertilizing greenhouse tomatoes. Texas, *Agr. Ext. Service Inf. Report* 16.

19. **Liapis K.S., Miliadis G.E. and Aplada-Sarlis P.**, 1994, Persistence of monocrotophos residues in greenhouse tomatoes, *Bull. Enviro. Contam. Toxicol.*, 53, 303-308.

20. **Liapis, Miliadis G.E. and Aplada-Sarlis P.**, 1995, Dicofol residues on field sprayed apricots and in apricot juice, *Bull. Enviro. Contam. Toxicol.*, 55, 579-583.

21. Liapis K., Miliadis G. and Tsiropoulos N., 2000, "Confirmation and determination of pesticides residues in water samples by mass spectrometry", *Bull. Environ. Contam. Tox.*, 65, 811-817.

22. Marfa O., 2001, Closed soiless techniques for cut flower production as an alternative to MB in Mediterranean conditions, *Inst. De Recerca i Tecnologia Agroalimentaries*, Cabrils, Catalonia, Spain.

23. Miliadis GE. 1998. Analysis of pesticides residues in water samples by gas capillary chromatography., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 61, 255-260.

24. Minuto A., Camponogara C., Clini C., Gullino M.L., and Caribaldi A. 2001. Alternatives to MB for cut flowers, *Patologia Vegetale*, University of Torino, Italy.

25. Paulitz T.C., 1997. Biological control of root pathogens in soiless and hydroponic systems. *Hort Science*, Vol.32(2), pp:193-196.

26. Peck J.F., Fontes M.R., Hicks N.G., Hopkins M., 1973. A new continuous string method of plant tying in greenhouses, *HortScience*. 8:471-472.

27. Rick C.M., 1950, Pollination relations of *Lycopersicon esculentum* in native and foreign regions. *Evolution*. 4:110-122.

28. Savvas D., Manos G., Kotsiras A. and Souvaliotis S., 2002. Effects of silicon and nutrient-induced salinity on yield. Flower quality and nutrient uptake of gerera grown in a closed hydroponic system, *J. Appl. Bot.* 76: 153-158.

29. Talab A., 1990, The effect of selective removal of young leaves on the growth and yield of greenhouse tomatoes, M.Sc. Thesis. *Mediterranean Agronomic Institute of Chania (MAICH)*. Pp. 113.

30. Tomlin C., 1994. The Pesticides Manual. 6th ed. *British Crop Protection Council and The Royal Society of Chemistry*, London.

31. Torres M.E.H., Gonzalez F.J.E., Cano M.L.C, Frias M.M. και Vidal J.L.M., 2002, Residues of Methamidofos, Malathion and Methiocarb in greenhuse crops, *Journal of Agriculture Food Chemistry* 50, 1172-1177.

32. Vidal J.L.M., Gonzalez F.J.E., Galera M.M. και Cano M.L.C, 1998, Diminution of Chloropyrifos and Chloropyrifos Oxon in tomatoes and green beans grown in greenhouses, *Journal of Agriculture Food Chemistry* 46, 1440-1444.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000074277

