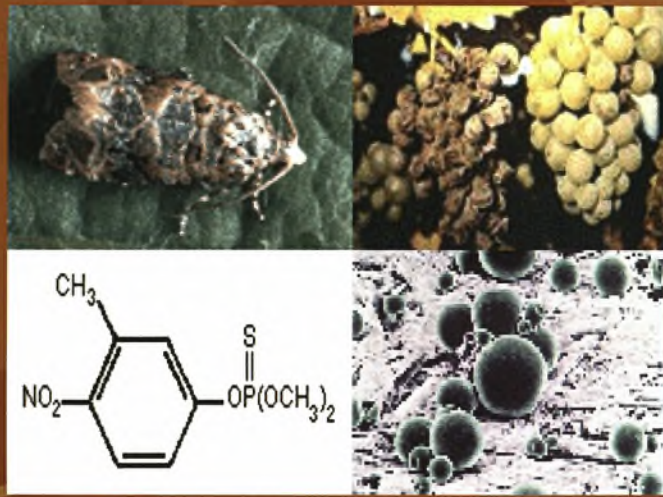


ΤΕΙ ΠΕΛΛΑΣ
Σχολ. Έτος: 70
Αριθ. Πρωτοκόλλου: 23-2-2005

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΔΥΟ
ΣΚΕΥΑΣΜΑΤΩΝ ΦΕΝΙΤΡΟΘΙΟΝ ΣΤΟΝ ΑΜΠΕΛΩΝΑ
ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ Ν. ΑΓΧΙΑΛΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ.



ΕΚΠΟΝΗΣΗ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ
ΕΥΝΟΓΑΛΑ ΖΑΧΑΡΟΥΛΑ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΤΣΙΡΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΒΟΛΟΣ ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2005



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

Αριθ. Εισ.: 4453/1
Ημερ. Εισ.: 05-07-2005
Δωρεά: Συγγραφέας
Ταξιδετικός Κωδικός: ΠΤ - ΦΠΑΠ
2005
ΕΥΝ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**‘ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΔΥΟ
ΣΚΕΥΑΣΜΑΤΩΝ FENITROTHION ΣΤΟΝ ΑΜΠΕΛΩΝΑ ΣΤΗΝ
ΠΕΡΙΟΧΗ Ν. ΑΓΧΙΑΛΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ.’**

Ευνογαλά Ζαχαρούλα

Εξεταστική Επιτροπή

Τσιρόπουλος Ν.
Επικ. Καθηγητής
Επιβλέπων

Λόλας Π.
Καθηγητής
Μέλος

Νάνος Γ.
Επικ. Καθηγητής
Μέλος

ΒΟΛΟΣ 2005

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επίκουρο καθηγητή Χημείας Νικόλαο Τσιρόπουλο για τις πολύτιμες γνώσεις που μου πρόσφερε κατά την εκτέλεση του πειράματος και της συγγραφής αυτής της εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά τον γεωπόνο και υποψήφιο διδάκτορα Δημήτριο Λύκα για την άμεση εξοικείωση μου στον εργαστηριακό χώρο κι τη βοήθεια του κατά την εκτέλεση του πειράματος.

Είμαι ευγνώμων για τις πολύτιμες συμβουλές και διορθώσεις που μου υπόδειξαν ο καθηγητής Ζιζανιολογίας Πέτρος Λόλας και ο επίκουρος καθηγητής Γεώργιος Νάνος, ώστε η συγκεκριμένη εργασία να είναι κατανοητή προς κάθε αναγνώστη.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου για τη συμπαράστασή τους και την υπομονή τους που μου έδειξαν κατά τη διάρκεια συγγραφής της πτυχιακής μου εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
1. ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΑΜΠΕΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΚΡΑΣΙΟΥ ΣΤΗ ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΕΛΛΑΔΑ	9
1. 1. Υπάρχουσα κατάσταση στην Ελλάδα και στην Ευρώπη.....	9
1. 2. Εκτάσεις αμπελώνων.....	10
1. 3. Ποικιλίες αμπελιού που καλλιεργούνται στην Ελλάδα.....	11
2. ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΑΣΘΕΝΕΙΩΝ, ΖΙΖΑΝΙΩΝ ΚΑΙ ΕΧΘΡΩΝ ΤΗΣ ΑΜΠΕΛΟΥ	13
2. 1. Ασθένειες της αμπέλου.....	15
2. 2. Ζιζάνια της αμπέλου.....	15
2. 3. Εχθροί της αμπέλου.....	16
2. 4. Οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα.....	19
2. 5. Το Fenitrothion.....	20
3. ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ	22
3. 1. Τοξικότητα και αποτελεσματικότητα.....	22
3. 2. Οικοτοξικολογία.....	24
3.3. Επιπτώσεις των Φ.Π. στα ωφέλιμα αρθρόποδα.....	24
3.4. Υπολείμματα.....	25
3. 5. Υπολειμματικότητα Φ.Π. στο αμπέλι.....	30
3. 6. Τύχη των φυτοφαρμάκων στο έδαφος.....	32
3. 7. Τύχη των φυτοφαρμάκων στο φυτό.....	36
4. ΜΙΚΡΟΚΑΨΟΥΛΕΣ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗ ΑΠΟΔΕΣΜΕΥΣΗ	38
4.1. Μέθοδοι προετοιμασίας μικροκαψουλών.....	41
4. 2. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης Φ.Π. συσκευασμένων σε μορφή μικροκαψουλών.....	42

5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	45
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ –ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	48
6. 1. Ποιοτικός προσδιορισμός.	48
6. 2. Ποσοτικός προσδιορισμός.....	48
6. 3. Έλεγχος της μεθόδου.....	50
6. 4. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του fenitrothion σε σταφύλια και φύλλα.....	52
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	62
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	64

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της μελέτης ήταν η συγκριτική παρακολούθηση της υποβάθμισης των υπολειμμάτων του οργανοφωσφορικού εντομοκτόνου fenitrothion σε σταφύλια, φύλλα και έδαφος αμπελώνα μετά από ψεκασμό στις συνιστώμενες δόσεις δύο διαφορετικών εμπορικών σκευασμάτων της δραστικής ουσίας fenitrothion, ένα βραδείας ελευθέρωσης, το IPM CS 40% σε μορφή μικροκάψουλας και το άλλο, Fenthron EC 50%, σε μορφή γαλακτώματος. Το πείραμα αγρού πραγματοποιήθηκε σε αμπελώνα σε ποικιλία Ροδίτη, στη Νέα Αγχίαλο Μαγνησίας και για την παρακολούθηση των υπολειμμάτων του fenitrothion συλλέχθηκαν δείγματα σταφυλιών, φύλλων και εδάφους σε διάφορες ημερομηνίες μετά την επέμβαση. Το 2002 έγινε μία επέμβαση με το σκεύασμα IPM CS 40. Το 2003 τελέστηκαν δύο επεμβάσεις, σε διαφορετικά πειραματικά τεμάχια η κάθε μία, με σκεύασμα IPM CS 40% και με σκεύασμα Fenthron EC 50%. Για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή αζώτου φωσφόρου (GC – NPD) μετά από εκχύλιση των φυτικών δειγμάτων με ακετόνη, διχλωρομεθάνιο και πετρελαϊκό αιθέρα και των εδαφικών δειγμάτων με ακετόνη. Στην περίπτωση της επέμβασης με το σκεύασμα IPM CS τα υπολείμματα του fenitrothion στα σταφύλια, 15 ημέρες από την εφαρμογή (HAE), βρέθηκαν 1,0 mg/kg για το 2003 και 2,0 mg/kg για το 2002, τιμές αρκετά υψηλότερες από τα ανώτερα επιτρεπτά όρια (0,5 mg/kg) στο σταφύλι. Στην περίπτωση της επέμβασης με το σκεύασμα EC τα αποτελέσματα έδειξαν μια ταχεία υποβάθμιση των υπολειμμάτων του fenitrothion, τέτοια που σε 7 HAE οι μετρούμενες συγκεντρώσεις 0,18 mg/kg να είναι καθαρά κάτω από τα ανώτερα επιτρεπτά όρια. Η ίδια εικόνα παρατηρήθηκε και στα αποτελέσματα που αφορούν τα υπολείμματα του fenitrothion στα φύλλα και στο έδαφος. Συγκεκριμένα, ενώ στην περίπτωση της εφαρμογής του σκευάσματος IPM CS, και για τις δυο χρονιές της μελέτης, τα επίπεδα των υπολειμμάτων στα φύλλα ακόμη και 60 HAE δεν έπεσαν κάτω από το 10% της αρχικής συγκέντρωσης, στην περίπτωση της εφαρμογής του σκευάσματος EC τα υπολείμματα βρέθηκαν κάτω από το 1% της αρχικής συγκέντρωσης σε 15 HAE. Το γενικό συμπέρασμα είναι ότι παρουσιάζεται μια διαφορετική πορεία υποβάθμισης των υπολειμμάτων του fenitrothion ανάλογα με το σκεύασμα με το οποίο έγινε η επέμβαση και ότι προκύπτει ανάγκη περαιτέρω έρευνας σχετικά με τη συμπεριφορά του fenitrothion με την μορφή σκευάσματος ελεγχόμενης απελευθέρωσης.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εργασία αυτή σχεδιάστηκε **με σκοπό** να μελετηθεί η πορεία των υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων με διαφορετική μορφή σκευάσματος στον αμπελώνα, παρακολουθώντας την υποβάθμιση των υπολειμμάτων στο σταφύλι, στα φύλλα και στο έδαφος του αμπελιού. Για τη μελέτη αυτή **επιλέχθηκε το fenitrothion** (οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο) που διατίθεται **σε δύο μορφές εμπορικού σκευάσματος**, οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην φυτοπροστασία του αμπελιού, τη μορφή μικροκάψουλας βραδείας αποδέσμευσης, IPM CS 40% και τη μορφή του γαλακτώματος EC (π.χ. Fenthron EC 50%). Λόγω της τάσης που επικρατεί τελευταία για τη μείωση των επεμβάσεων, το fenitrothion σε μορφή μικροκάψουλας βραδείας αποδέσμευσης έχει αυξανόμενη εφαρμογή και χρησιμοποιείται στα πλαίσια της ολοκληρωμένης καταπολέμησης. Λόγω της βραδείας αποδέσμευσης του έχει μεγαλύτερο χρονικό διάστημα βιολογικής δράσης (10-15 ημέρες) σύμφωνα με την ετικέτα του σκευάσματος και είναι φιλικό προς το χρήστη διότι δεν εκτίθεται απευθείας στη δραστική ουσία του. Το χρονικό όριο συγκομιδής από την τελευταία επέμβαση είναι 14 ημέρες, όπως αναφέρεται στις οδηγίες της συσκευασίας και τα ανώτατα επιτρεπτά όρια υπολειμμάτων (MRLs) του fenitrothion στο σταφύλι τα οποία έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση είναι 0,5 mg/kg.

Το πειραματικό μέρος πραγματοποιήθηκε το 2002 και 2003 σε αμπελώνα της περιοχής Ν. Αγχιάλου Μαγνησίας ενώ οι αναλύσεις για την παρακολούθηση των υπολειμμάτων έγιναν στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Το κείμενο της εργασίας είναι οργανωμένο σε δύο μέρη, τη βιβλιογραφική ανασκόπηση και το πειραματικό μέρος. Στη **βιβλιογραφική ανασκόπηση**, δίνονται γενικές πληροφορίες για την υφιστάμενη κατάσταση της αμπελοκαλλιέργειας στη χώρα μας (Κεφάλαιο 1). Στη συνέχεια παρουσιάζεται σύντομα η ολοκληρωμένη καταπολέμηση εχθρών, ασθενειών και ζιζανίων της αμπέλου (Κεφάλαιο 2) και δίνονται πληροφορίες σχετικά με τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα και τα υπολείμματά τους στο αμπέλι και στα προϊόντα του (Κεφάλαιο 3). Ακολουθεί η παρουσίαση της τεχνολογίας της μικροενθυλάκωσης (μικροκάψουλας) στα φυτοπροστατευτικά

προϊόντα για την επίτευξη ελεγχόμενης αποδέσμευσής τους και η σημασία αυτών των σκευασμάτων (Κεφάλαιο 4).

Στο **πειραματικό μέρος**, παρουσιάζονται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην εκτέλεση του πειράματος (Κεφάλαιο 5) και η αναλυτική μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για την παρακολούθηση των υπολειμμάτων στα συλλεχθέντα δείγματα καρπών, φύλλων και εδάφους (Κεφάλαιο 6). Τέλος, παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα που προέκυψαν και αφορούν την αξιολόγηση της αναλυτικής μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε, την πορεία των υπολειμμάτων στα δείγματα σταφυλιού, φύλλων και εδάφους, δηλαδή η πορεία τους στα σταφύλια, το φύλλα και το έδαφος και τέλος ακολουθούν τα συμπεράσματα .

1. ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΑΜΠΕΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΚΡΑΣΙΟΥ ΣΤΗ ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΕΛΛΑΔΑ.

Ο αμπελουργικός - αμπελοοινικός τομέας στην Ελλάδα λειτουργεί επί σειρά ετών μιας που συγκεντρώνει μοναδικά συγκριτικά πλεονεκτήματα ακόμη και σε σύγκριση με αντίστοιχους τομείς άλλων οινοπαραγωγών χωρών. Συνοπτικά κάποια από αυτά είναι:

- Η βαθιά παράδοση των Ελλήνων στην καλλιέργεια αμπελιού και στην οινοποιία, που ακολουθεί μια ιστορική διαδρομή χιλιάδων ετών.
- Η μοναδικότητα του ποικιλιακού πλούτου που έχει να παρουσιάσει ο αμπελώνας μας. Καμιά άλλη χώρα του κόσμου δεν έχει τόσες πολλές και τέτοιας ποιότητας γηγενείς ποικιλίες όπως η Ελλάδα.
- Η κλιματολογική και εδαφολογική ιδιαιτερότητα του ελλαδικού χώρου διαφοροποιούν την παραγωγή ακόμη και μέσα στην ίδια τη μικροπεριοχή.
- Η πολιτισμική σχέση των Ελλήνων με το κρασί σε όλες τις εκφάνσεις και εκδηλώσεις της ανθρώπινης συμπεριφοράς καταγράφεται παγκόσμια σαν μοναδικό φαινόμενο.
- Το ελληνικό διατροφικό πρότυπο (μεσογειακή διαίτα), στο οποίο κυριαρχεί το κρασί, αποτελεί ξεχωριστό συγκριτικό πλεονέκτημα για την ανθρώπινη υγεία.
- Η σύγχρονη τουριστική ανάπτυξη της χώρας αποτελεί εν πολλοίς ανεκμετάλλευτη ευκαιρία για ουσιώδη προώθηση των εξαγωγών των ποιοτικών ελληνικών κρασιών και την εισαγωγή τους σε νέες δυναμικές αγορές.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση συναντάμε χώρες με δυναμική παρουσία στον κλάδο αμπέλι – κρασί όπως η Πορτογαλία, η Γαλλία, η Ιταλία και η Ισπανία, ενώ ακόμη και βόρειες χώρες, όπως η Γερμανία και η Αυστρία, αναπτύσσουν την αμπελοκαλλιέργεια και την οινοποιία χωρίς όμως να μπορούν να ανταγωνιστούν τις προαναφερθείσες Μεσογειακές χώρες. Είναι φανερό ότι ο κλάδος είναι σημαντικότερος για την Ε.Ε. ενώ η Ελλάδα παρά τα σημαντικά συγκριτικά πλεονεκτήματα που διαθέτει δεν έχει βρει ακόμη την θέση που της αξίζει.

1. 1. Υπάρχουσα κατάσταση στην Ελλάδα και στην Ευρώπη.

Το ιστορικό του κλάδου της οινοποιίας είναι άμεσα συνυφασμένο με την αμπελοκαλλιέργεια, δραστηριότητα που είναι γνωστή από τα βάθη της αρχαιότητας. Όσον

αφορά τη σύγχρονη Ελληνική οινοποιία, η ουσιαστική ανάπτυξη του εμφιαλωμένου κρασιού στην Ελλάδα τοποθετείται στη δεκαετία του 1960. Από τη δεκαετία του 1960 γίνονται οι πρώτες ουσιαστικές επενδύσεις σε εγκαταστάσεις και σε μηχανικό εξοπλισμό. Την τελευταία δεκαεπταετία οι προσπάθειες ανάπτυξης παρουσίασαν θεαματική βελτίωση των εγχώριων εμφιαλωμένων κρασιών. Παράλληλα θεσμοθετούνται από το Υπουργείο Γεωργίας και οι περιοχές για παραγωγή οίνων ονομασίας προελεύσεως (ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ. ΑΜΠΕΛΙ – ΚΡΑΣΙ. ΣΥΝΤΟΝΙΣΤΗΣ : ANEM A.E.ΒΟΛΟΣ 2003).

1. 2. Εκτάσεις αμπελώνων.

Διαχρονικά οι εκτάσεις των ελληνικών αμπελώνων παρουσιάζουν αυξομειώσεις. Από τα διαθέσιμα στοιχεία του Υπουργείου Γεωργίας , το 1988 σε όλη την επικράτεια υπήρχαν 1.613.308στρεμ. αμπελώνων ενώ το 1989 παρουσιάζεται μια οριακή αύξηση 2.000στρεμ. περίπου. Από το 1990 μέχρι και σήμερα η έκταση των αμπελώνων μειώνεται ενώ σύμφωνα με στοιχεία του 1997 η συνολική έκταση των αμπελώνων ήταν 1.323.175στρεμ.. Οι προαναφερόμενοι πτωτικοί ρυθμοί της αμπελοκαλλιέργειας είναι της τάξης του 10% την τελευταία πενταετία έως το 1998.

Συγκρίνοντας τα διαθέσιμα στοιχεία για τις εκτάσεις των αμπελώνων της Ελλάδας (132.000ha) με τις αντίστοιχες χωρών μελών της Ένωσης, η χώρα μας βρίσκεται στις τελευταίες θέσεις απέχοντας κατά πολύ από τις εκτάσεις χωρών όπως η Ισπανία (1.210.000ha) και η Γαλλία (978.000ha) .

Όσον αφορά την γεωγραφική κατανομή των ελληνικών εκτάσεων, ο μεγαλύτερος αριθμός αμπελώνων με βάση τα στοιχεία του 1996, βρίσκεται στην Κρήτη με 293.482στρεμ. ενώ ακολουθούν η Πελοπόννησος με 259.567στρεμ. και η περιφέρεια της Δυτικής Ελλάδας με 195.804στρεμ., ενώ η Θεσσαλία είναι πολύ πιο πίσω με 62.330στρεμ.

Σχετικά με τις εκτάσεις των καλλιεργούμενων ποικιλιών στη χώρα μας, οι οινάμπελοι κατέχουν περίπου το 45% των αμπελώνων, ενώ οι υπόλοιπες εκτάσεις καλλιεργούνται με επιτραπέζιες ποικιλίες και σταφίδα. Η μέση έκταση για την Ελλάδα είναι περίπου 5 στρεμ. για τις ποικιλίες κρασιού “ονομασίας προέλευσης” ή V.Q.P.R.D. όπως είναι διεθνώς γνωστά και για τις επιτραπέζιες ποικιλίες 4 στρεμ.

Οι ποικιλίες που προορίζονται για επιτραπέζια κρασιά καταλαμβάνουν το 80% περίπου της συνολικής έκτασης των οινάμπελων, σημειώνοντας πτώση της τάξης του 13,4 % από το

1988. Παράλληλα ένα σημαντικό στοιχείο είναι ότι ενισχύεται το μερίδιο των ποικιλιών για κρασιά ποιότητας, αν και παρουσιάζουν μια πτώση της τάξης του 2,6% αντίστοιχα. Η πτώση αυτή οφείλεται κατά κύριο λόγο στο μέτρο των επιδοτούμενων εκριζώσεων που εφάρμοσε η Κοινότητα, με σκοπό τον περιορισμό της υψηλής παραγωγής και των συσσωρευμένων αποθεμάτων.

Πίνακας 1: Εξέλιξη της καλλιέργειας επιτραπέζιων σταφυλιών

ΕΤΟΣ	ΕΚΤΑΣΗ (στρέμματα)	ΠΑΡΑΓΩΓΗ (τόνοι) *
1961	167.680	130.508
1970	196.390	179.370
1980	206.000	253.000
1990	183.473	220.299
2000	134.236	209.050

*Ως παραγωγή υπολογίζεται η νωπή χρήση των επιτραπέζιων σταφυλιών και της σουλτανίνας. Δεν συμπεριλαμβάνονται στην παραγωγή τα σταφύλια άλλων χρήσεων.

Πηγή: Υπουργείο Γεωργίας

1. 3. Ποικιλίες αμπελιού που καλλιεργούνται στην Ελλάδα.

Το σύνολο σχεδόν της αμπελοοινικής μας παραγωγής το συνθέτουν οι ποικιλίες που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και καλλιεργούνται σε μεγάλες εκτάσεις στη χώρα μας:

Πίνακας 2: Ποικιλίες σταφυλιού που καλλιεργούνται στη χώρα μας

Επιτραπέζιες ποικιλίες	Ποικιλίες οινοποιίας		Ποικιλίες σταφιδοποιίας
	Λευκές ποικιλίες	Ερυθρές ποικιλίες	
Κάρντιναλ, Βικτόρια, Ροζακί, Σουλτανίνα, Μοσχάτο, Αμβούργου, Ριμπιέ, Ιτάλια, Φράουλα και σε μικρότερες εκτάσεις οι ποικιλίες Αττική και Φλέιμ Σίντλες.	Ντεμπίνα, Μοσχάτο Αλεξανδρείας, Μοσχάτο άσπρο(Σάμου), Σαββατιανό, Ασύρτικο, Αθήρι, Αϊδανί άσπρο, Βηλάνα, Μονεμβασιά, Γλυκερήθρα, Μοσχάτο Τράνι, Ρομπόλα, Ροδίτης, Μοσχοφίλερο.	Ξυνόμαυρο, Νεγκόσκα, Κρασάτο, Σταυρωτό, Αγιωρίτικο, Μανδηλαριά, Λιάτικο, Κοτσιφάλι, Μαυροδάφνη, Ροδίτης, Κορινθιακή σταφίδα. Λημνιό, Μαύρο Μεσινικόλα, Καμπερνέ Σοβινό, Καμπερνέ Γράνκ, Συράχ,	Σουλτανίνα Κορινθιακή

Από τις πιο σημαντικές οινοποιήσιμες ποικιλίες για την Ελλάδα είναι ο Ροδίτης, με συνώνυμα Ρογδίτης, Ροϊδίτης, Αλεπού, Ροδομούσι κ.α. Πρόκειται για ποικιλία που καλλιεργείται από παλιά στη χώρα μας. Καλλιεργείται σε όλη την αμπελουργική Ελλάδα και είναι ιδιαίτερα εντοπισμένη στην Αττική, την Εύβοια, τη Βοιωτία, τη Βόρεια, τη Δυτική Πελοπόννησο και τη Ν. Αγχίαλο Μαγνησίας. Ο Σταύρακας (1997 β) δίνει τα παρακάτω στοιχεία για την ποικιλία ροδίτης: Δίνει σταφυλή μεγάλη, κυλινδροκωνική και καμία φορά πτερυγωτή, μέσης πυκνότητας. Ράγα μέτρια προς μεγάλη, σφαιροκωνοειδή, χρώματος λευκορόδινου ανομοιογενούς, έως ρόδινου. Είναι ποικιλία ζωνρή, παραγωγική, με στρεμματική απόδοση που μπορεί να ξεπεράσει τα 2.000 κιλά. Προτιμά εδάφη βαρεία, πλούσια, δροσερά και αργιλοασβεστώδη. Είναι ευαίσθητη στον περονόσπορο, στο μολυσματικό εκφυλισμό και στην ανθόροια. Φθάνει στο στάδιο της βιομηχανικής ωρίμανσης από τα μέσα Σεπτεμβρίου έως τα μέσα Οκτωβρίου, ανάλογα με την περιοχή. Από την ποικιλία Ροδίτης παράγονται εκλεκτής ποιότητας ξηροί, λευκοί και ρόδινοι οίνοι, καθώς και ρετσίνες. Σταφύλια του Ροδίτη από κλώνους με τραγανή σάρκα χρησιμοποιούνται σε ορισμένες περιοχές και για επιτραπέζια χρήση.

2. ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΑΣΘΕΝΕΙΩΝ, ΖΙΖΑΝΙΩΝ ΚΑΙ ΕΧΘΡΩΝ ΤΗΣ ΑΜΠΕΛΟΥ.

Η ολοκληρωμένη αντιμετώπιση ασθενειών, ζιζανίων και εχθρών των φυτών δεν είναι απλά μια μέθοδος ελέγχου των φυτικών και ζωικών εχθρών της αμπέλου, αλλά μια διαφορετική αντίληψη και προσέγγιση στην αντιμετώπιση τους. Συγκεκριμένα η ολοκληρωμένη αντιμετώπιση των διαφόρων ασθενειών, ζιζανίων και εχθρών των φυτών μπορεί να οριστεί ως: *Η τακτική στην οποία αρχές, πρακτικές, μέθοδοι, αγροχημικά και στρατηγικές χρησιμοποιούνται συνδυασμένες για τον έλεγχο των εχθρών στις καλλιέργειες με σκοπό την εξασφάλιση της γεωργικής παραγωγής και ταυτόχρονα περιορισμό στο ελάχιστο των ανεπιθύμητων επιπτώσεων στο περιβάλλον.*

Σε κάθε σύστημα ολοκληρωμένης αντιμετώπισης οι μέθοδοι και οι πρακτικές που χρησιμοποιούνται επιλέγονται με κριτήρια οικονομικά, οικολογικά και κοινωνικά .

Είναι χρήσιμο να τονισθεί ότι η ολοκληρωμένη αντιμετώπιση αξιοποιεί τόσο προληπτικά μέτρα (σπόρος καλλιεργειών χωρίς ζιζάνια, έλεγχος φυτωρίων για ιώσεις πριν τη μεταφύτευση κ.τ.λ.) όσο και καλλιεργητικά όπως αμειψισπορά, ημερομηνία σποράς, ποικιλίες γρήγορης ανάπτυξης, ποικιλίες ανθεκτικές, τη βιολογική αντιμετώπιση εντόμων, ζιζανίων και ασθενειών και τέλος τις δυνατότητες της βιοτεχνολογίας (Λόλας, 2003). Η εφαρμογή των μεθόδων ολοκληρωμένης αντιμετώπισης των διαφόρων ασθενειών, ζιζανίων και εχθρών έχει ως σκοπό

- Την παραγωγή αμπελοοινικών προϊόντων υψηλής ποιότητας σε συνδυασμό με μειωμένα ποσοστά υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων που μπορεί να είναι επιζήμια για την ανθρώπινη υγεία.
- Ελαχιστοποίηση των κινδύνων στους οποίους εκτίθενται οι αμπελουργοί κατά την εφαρμογή των μέσων παραγωγής
- Εφαρμογή μιας αμπελουργίας οικονομικά βιώσιμης και παράλληλα φιλική προς το περιβάλλον.
- Ύπαρξη ενός πλούσιου βιολογικά οικοσυστήματος μέσα στον αμπελώνα και γύρω από αυτόν.
- Χρήση πριν από όλα των φυσικών πηγών και μηχανισμών.
- Διατήρηση της γονιμότητας και των ιδιοτήτων του εδάφους.
- Ελαχιστοποίηση της μόλυνσης του νερού, του εδάφους, του αέρα και των βιοτόπων βελτιώνοντας στο μέγιστο τη χρήση των μέσων παραγωγής.

Για την εφαρμογή των μεθόδων της ολοκληρωμένης αντιμετώπισης πρέπει να εφαρμόζονται κάποιες διαδικασίες με κάθε σχολαστικότητα. Κατά πρώτο λόγο, ο αμπελουργός απαιτείται να γνωρίζει καλά τη φυσιολογία και τις ανάγκες της καλλιέργειας του, να είναι ενήμερος και να συνδράμει για τις νέες μεθόδους και απόψεις της ολοκληρωμένης αντιμετώπισης. Επιπλέον, για λόγους προφίλ και πιστοποίησης διασφάλισης της ποιότητας των προϊόντων που παράγει ένας αμπελουργός κρίνεται σκόπιμο να είναι εγγεγραμμένος σε μια αναγνωρισμένη ομάδα αμπελουργών που παράγουν σύμφωνα με την ολοκληρωμένη αντιμετώπιση.

Κατά την εγκατάσταση του αμπελώνα η επιλογή της ποικιλίας, του κλώνου και του υποκειμένου πρέπει με γίνεται με κριτήριο τις κλιματολογικές συνθήκες της εκάστοτε περιοχής, την ευαισθησία τους στις ασθένειες, να γίνεται χρήση υγιούς πολλαπλασιαστικού υλικού κ.λ.π. Το έδαφος που πρόκειται να γίνει η φύτευση θεωρείται απαραίτητο να έχει υποστεί εδαφολογική ανάλυση και να έχει απολυμανθεί μόνο όταν κριθεί αναγκαίο. Επιπλέον, το σύστημα κλαδέματος πρέπει να είναι σύμφωνο με τους κανονισμούς της κάθε περιοχής και γενικά να εφαρμόζονται συστήματα που να διευκολύνουν τις καλλιεργητικές εργασίες και να ευνοούν τη δημιουργία ενός πλούσιου βιολογικού οικοσυστήματος.

Οι καλλιεργητικές εργασίες που θα ακολουθήσουν πρέπει και αυτές να γίνονται με κάθε σχολαστικότητα και με αυστηρό προγραμματισμό. Για την λίπανση του αμπελώνα πρέπει να έχει προηγηθεί ανάλυση του εδάφους και φυλλοδιαγνωστική ώστε να καθοριστούν οι ποσότητες των λιπάνσεων. Συνίσταται και η χλωρά λίπανση αφού περιορίζει το ξέπλυμα και τη διάβρωση του εδάφους. Η απομάκρυνση των άρρωστων πρέμων, το ξεφύλλισμα για τον αερισμό και την έκθεση των σταφυλιών στο φως καθώς και η εξασφάλιση λογικού φορτίου σταφυλιών αυξάνουν την παραγωγικότητα του αμπελώνα

Για την φυτοπροστασία του αμπελώνα προηγούνται τα προληπτικά μέτρα, οι καλλιεργητικές μέθοδοι και η ανάπτυξη των ωφέλιμων. Για τους εχθρούς της αμπέλου ορίζονται τα όρια κινδύνου ανά περιοχή και για τις ασθένειες χρησιμοποιούνται τα μοντέλα πρόγνωσης. Η επιλογή των φυτοφαρμάκων πρέπει να γίνεται σύμφωνα με τις δραστηκές τους ιδιότητες τους, την αποτελεσματικότητά τους, το βαθμό εκλεκτικότητάς τους και την τοξικότητά τους. Σήμερα προωθούνται φυτοφάρμακα που να επιβαρύνουν λιγότερο το περιβάλλον και να εντάσσονται στο πρόγραμμα ολοκληρωμένης αντιμετώπισης (Ρούμπος, 1996).

2. 1. Ασθένειες της αμπέλου.

Οι σοβαρότερες μυκητολογικές ασθένειες της αμπέλου είναι ο περονόσπορος (*Plasmopara viticola*), το ωίδιο (*Oidium tuckeri*), η φώμοψη (*Phomopsis viticola*) και τεφρά σήψη (*Botrytis cinerea*). Ο περονόσπορος ευδοκimeί στις υγρές και με συχνές βροχοπτώσεις περιφέρειες. Οι ξηρές περιοχές δε κινδυνεύουν από την ασθένεια π.χ. η Αττική. Το ωίδιο της αμπέλου αποτελεί μια από τις σοβαρότερες ασθένειες της αμπέλου στη χώρα μας. Σοβαρά προβλήματα παρατηρούνται συνήθως κάθε χρόνο σε περιοχές της Πελοποννήσου καθώς και στα νησιά (Κρήτη, Σάμος, κ.λ.π.). Η φώμοψη που προκαλεί κυρίως νέκρωση των βραχιόνων και των κεφαλών διαπιστώθηκε για πρώτη φορά στη περιοχή της Θεσσαλονίκης και αργότερα σε Μακεδονία, Χαλκιδική, Πελοπόννησο και Κρήτη. Ο βοτρυτής παρατηρείται κυρίως σε βροχερές περιοχές (Παναγόπουλους, 1997).

Επιπλέον, παρατηρούνται μερικές προκαρυωτικές ασθένειες όπως η Βακτηριακή νέκρωση, ο Καρκίνος, ο Ίκτερος, η Ασθένεια Pierce και μερικές ιολογικές όπως ο Μολυσματικός εκφυλισμός, το Καρούλιασμα των φύλλων, η Νέκρωση των νεύρων, Γλωσσίδια ή Εκφύσεις, Βοθρίωση του ξύλου, και η Στίξη της αμπέλου.

Στη χώρα μας η αντιμετώπιση των ασθενειών γίνεται με ένα πρόγραμμα προληπτικών ψεκασμών το οποίο βασίζεται στα στάδια βλαστήσεως της αμπέλου, τις καιρικές συνθήκες των αμπελουργικών περιοχών και την πορεία της ασθένειας. Κρίσιμες επεμβάσεις για την αντιμετώπιση π.χ. της ασθένειας του περονόσπορου είναι στη περίοδο της προανθήσεως – ανθήσεως – γονιμοποιήσεως. Επίσης, η εφαρμογή καλλιεργητικών μέτρων που αναφέρθηκαν παραπάνω κρίνονται αναγκαία να εφαρμοσθούν πριν τη χρήση φυτοφαρμάκων.

2. 2. Ζιζάνια της αμπέλου.

Με τον όρο ολοκληρωμένη αντιμετώπιση ζιζανίων ορίζεται ‘‘ο συνδυασμός χημικών, βιολογικών, καλλιεργητικών, νομοθετικών και γενικά όλων εκείνων των μέσων που η εφαρμογή τους βραχυπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα σε ένα αγροοικοσύστημα έχει σαν αποτέλεσμα αφενός μεν τη διατήρηση του πληθυσμού των ζιζανίων σε τέτοιο επίπεδο που η παρουσία τους δεν είναι ανταγωνιστική για την καλλιέργεια, αφετέρου δε τη μη διατάραξη της περιβαλλοντικής ισορροπίας του αγροοικοσυστήματος’’

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ένα πρόγραμμα ολοκληρωμένης αντιμετώπισης περιλαμβάνει διάφορα μέτρα όπως: Προληπτικά μέτρα, δηλαδή αντιμετώπιση των ζιζανίων πριν την

εγκατάσταση του αμπελώνα., Μηχανική καταπολέμηση, Χημική καταπολέμηση, Βιολογική καταπολέμηση, Ηλιοαπολύμανση, Αλληλοπάθεια και Βιοτεχνολογικά μέσα.

Μερικά από τα σπουδαιότερα ζιζάνια που συναντώνται σε μια αμπελοκαλλιέργεια είναι: βλήτα, δρακοντιές, λουβουδία, καλεντούλα, χαμομήλι, αγριομαργαρίτα, κίρσιο, μαρτιάκος, ζωχός, περικοκλάδα, ζωχός, κ.α. (Λόλας,2003).

2. 3. Εχθροί της αμπέλου.

Ένας από του κυριότερους εχθρούς του αμπελιού είναι η ευδεμίδα της αμπέλου (*Lobesia botrana*). Στην Ελλάδα έχει τρεις γενεές, στις πλείστες περιοχές και τέσσερις σε ορισμένες. Διαχειμάζει ως νύμφη, μέσα σε λευκό βομβύκιο, κάτω από ξερούς φλοιούς των πρέμων, σε άλλα φυσικά καταφύγια πάνω ή κοντά σε φυτά-ξενιστές, ή στο έδαφος σε μικρό βάθος. Τα ενήλικα της γενεάς που διαχειμάσε (συνήθως της 3ης) εμφανίζονται τον Απρίλιο και τον Μάιο. Η πρώτη γενεά είναι κατά κανόνα ανθοφάγος, ενώ οι προνύμφες της 2ης και 3ης γενεάς είναι καρποφάγες (Τζανακάκης-Κατσόγιαννος,1998).



Ο
Σχήμα 1:
Προσβολή ράγας
από ευδεμίδα



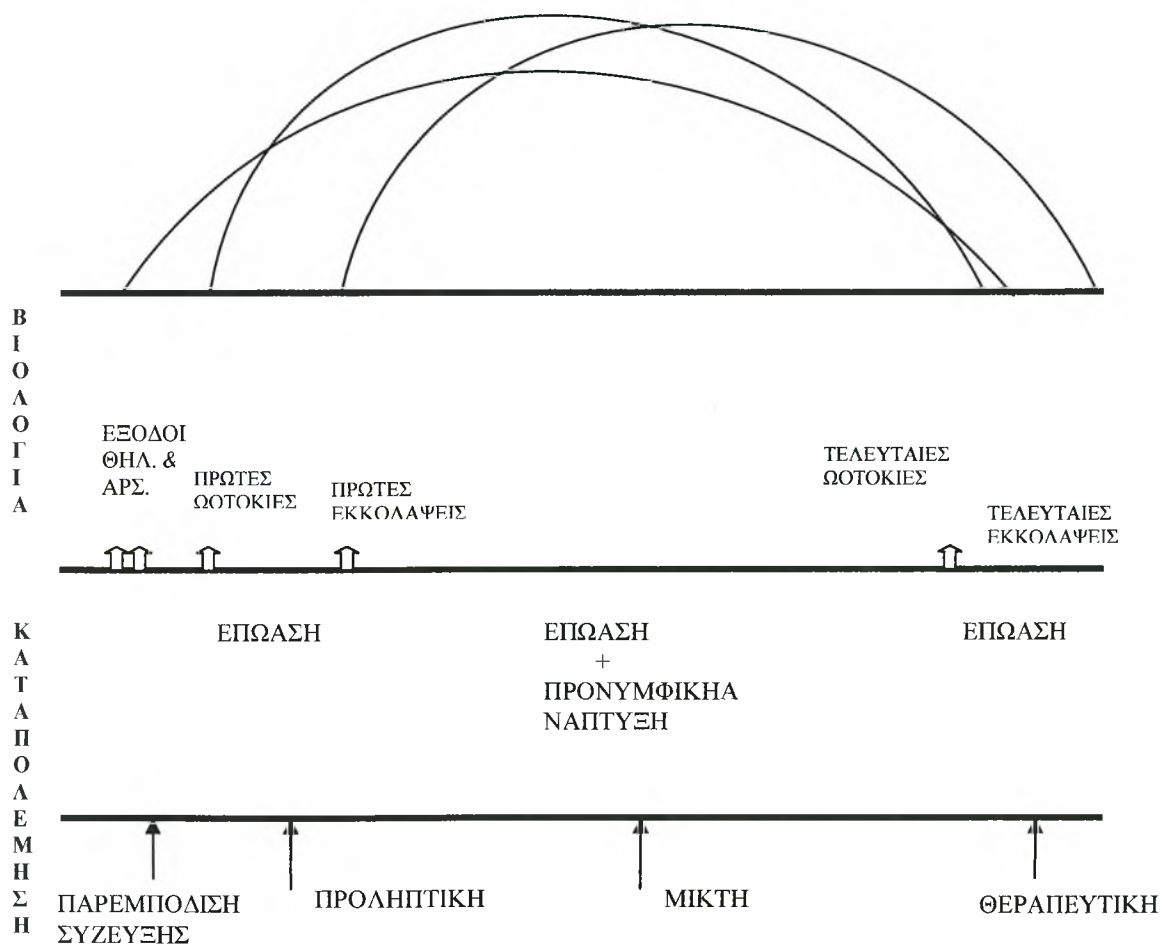
Σχήμα 2: Ακμαίο
ευδεμίδας



Σχήμα 3: Ευδεμίδα
στο αμπέλι

Οι περίοδοι παρουσίας ενηλίκων της γενεάς που διαχειμάσε (συνήθως της 3ης), της 1ης και της 2ης όπως προκύπτει από συλλήψεις σε φερομονικές παγίδες, ήταν αντίστοιχα, Απρίλιος-Μάιος, Ιούνιος-Ιούλιος και Αύγουστος-Σεπτέμβριος για τις περιοχές του Ηρακλείου (Ροδιτάκης 1987), της Αττικής και της Λάρισας (Μπρούμας και συνεργάτες 1994,1995). Για το Αμύνταιο Φλώρινας, οι αντίστοιχοι περίοδοι ήταν κυρίως Απρίλιος-Μάιος, Ιούλιος και Αύγουστος-Σεπτέμβριος μία πρώιμη χρονιά, αλλά Ιούνιος, Ιούλιος-Αύγουστος και Σεπτέμβριος μια όψιμη χρονιά (Κυπαρισσούδας 1990b). Στο νομό Καβάλας, σε Ροζάκι, οι περίοδοι ήταν Απρίλιος-Μάιος, Ιούνιος και Αύγουστος (Stavraki et al. 1987).

Για την αντιμετώπιση της ευδεμίδας λαμβάνονται διάφορα μέτρα όπως η παρακολούθηση της πτήσης των ακμαίων με τροφικές ή φερομονικές παγίδες, η καταγραφή των φαινολογικών σταδίων της αμπέλου, ο έλεγχος ωοτοκίων, εκκολάψεων και προνυμφικών σταδίων, η συγκέντρωση και αξιολόγηση των μετεωρολογικών δεδομένων, διάφορες φυσικές εκτροφές και μαθηματικά υποδείγματα καθώς και η χημική καταπολέμηση. Οι παράγοντες που καθορίζουν την αποτελεσματικότητα των χημικών επεμβάσεων εξαρτώνται από το έντομο και από το εντομοκτόνο (Ρούμπος 1996). Ανάλογα με το σκοπό που επιδιώκεται, η στρατηγική καταπολέμησης διακρίνεται (Stockel, 1989) σε μικτή, προληπτική, μικτή ή θεραπευτική (Σχήμα 4):



Σχήμα 4: Στρατηγική καταπολέμησης της ευδεμίδας του αμπελιού

Για την καταπολέμηση της ευδεμίδας χρησιμοποιούνται διάφορα εντομοκτόνα, όπως:

- Οι ρυθμιστές ανάπτυξης των εντόμων όπως το fenoxycarb, που εφαρμόζεται κατά την έναρξη των συλλήψεων των ακμαίων στις παγίδες και είναι ουδέτερο στα ωφέλιμα και σχετικά μη τοξικό στις μέλισσες, καθώς και τα tebufenozide, flufenoxuron, lufenuron και teflubenzuron που ανήκουν στην ομάδα των βενζουλουριών. Ανήκουν στην κατηγορία των φυτοπροστατευτικών προϊόντων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα πλαίσια της ολοκληρωμένης καταπολέμησης.
- Το *Bacillus thuringensis* που χρησιμοποιείται για τη βιολογική αντιμετώπιση και εφαρμόζεται με την έναρξη των πρώτων εκκολάψεων και είναι ουδέτερο στα ωφέλιμα έντομα και στις μέλισσες (Τζανακάκης-Κατσόγιαννος, 1998).
- Διάφορα νευροτοξικά εντομοκτόνα μέλη της ομάδας των πυρεθρινών, των καρβαμιδικών και των οργανοφωσφορικών (Ρούμπος 1996):

ΠΥΡΕΘΡΙΝΕΣ Έχουν τοξική δράση στα ωφέλιμα ακάρεα και τα περισσότερα είναι πολύ τοξικά στις μέλισσες.	ΚΑΡΒΑΜΙΔΙΚΑ Πολύ τοξικά για τις μέλισσες και τοξικά για τα ωφέλιμα ακάρεα	ΟΡΓΑΝΟΦΩΣΦΟΡΙΚΑ Ουδέτερα έως μέτρια τοξικά για τα ωφέλιμα και τοξικά για τις μέλισσες.
Alphamethrin, alphacypermethrin, bifenthrin, cyfluthrin, cypermethrin, deltamethrin, fenpropathrin, fenvalerate, permethrin	Carbaryl, methomyl, thiodicarb	Επαφής: chlorpyrifos-methyl, diazinon, dichlorvos, fenitrothion, malathion, methidathion, parathion ethyl, phosalone, phosmet, quinalphos Διασυστηματικά: acephate, dimethoate, formothion.

- Από τα χλωριωμένα εντομοκτόνα χρησιμοποιείται το endosulfan μόνο του ή μαζί με θερινό ορυκτέλαιο (Τσανακάκης-Κατσόγιαννος). Τα χλωριωμένα εντομοκτόνα είναι πιο σταθερά από εκείνα της ομάδας των οργανοφωσφορικών και μερικοί από τους μεταβολίτες τους μπορεί να παραμείνουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στο έδαφος και τους φυτικούς ιστούς. Για το λόγο αυτό τα περισσότερα είναι απαγορευμένα.

Από τους υπόλοιπους εχθρούς της αμπέλου ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η φυλλοξήρα της αμπέλου (*Viteus vitifoliae*) που παρατηρείται σε περιοχές της Θεσσαλονίκης, στην ηπειρωτική Ελλάδα, σε μεγάλο μέρος της Κρήτης και σε ορισμένα νησιά του Αιγαίου.

2. 4. Οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα.

Τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα είναι η πλέον πολυπληθής ομάδα εντομοκτόνων. Από τα 200 περίπου δραστικά συστατικά εντομοκτόνων που κυκλοφορούν στη χώρα μας τα 90 ανήκουν στην ομάδα των οργανοφωσφορικών. Πρόκειται για φωσφορούχα εντομοκτόνα, που τα πιο πολλά είναι φωσφορικοί, φωσφοροθειονικοί, φωσφοροδιθειονικοί και φωσφοροθειολικοί εστέρες.

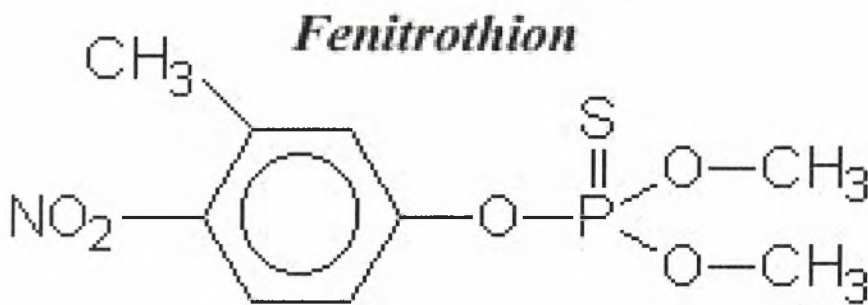
Τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα είναι δηλητήρια του νευρικού συστήματος που δρουν στις χοληνεργικές συνάψεις. Στον άνθρωπο και τα ανώτερα ζώα, χοληνεργικές είναι οι συνάψεις του κεντρικού νευρικού συστήματος, οι νευρομυϊκές συνάψεις των κινητηρίων νευρών, οι προαγγλιονικές συνάψεις του συμπαθητικού νευρικού συστήματος και οι μετααγγλιονικές και νευρομυϊκές συνάψεις του παρασυμπαθητικού νευρικού συστήματος. Στα έντομα, μόνο οι συνάψεις του κεντρικού νευρικού συστήματος είναι χοληνεργικές. Η παρεμβολή των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων στις χοληνεργικές συνάψεις των ζώων έχει σαν συνέπεια : τη σύμπτυξη βρογχιόλων, μείωση της πίεσης του αίματος, παράλυση του διαφράγματος, παράλυση του αναπνευστικού κέντρου του εγκεφάλου και τελικά πρόκληση θανάτου από ασφυξία λόγω παράλυσης του αναπνευστικού συστήματος.

Τα περισσότερα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα είναι υγρά με χαρακτηριστική ισχυρή οσμή. Έχουν μέτρια τάση ατμών και μέτρια έως σημαντική υδατοδιαλυτότητα. Ορισμένα οργανοφωσφορικά είναι πολύ πτητικά. Ο μεταβολισμός οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων περιλαμβάνει α) αντιδράσεις ενεργοποίησης (π.χ. οξειδώσεις), που οδηγούν στο σχηματισμό μεταβολιτών περισσότερο βιολογικά ενεργών συγκριτικά με τις μητρικές ουσίες από τις οποίες προέρχονται και β) αντιδράσεις καταβολισμού δηλαδή υδροξυλιώσεις, απαλκυλιώσεις κτλ.

Τα οργανοφωσφορικά είναι εντομοκτόνα επαφής, ορισμένα δε είναι και διασυστηματικά. Η εντομοκτόνος δράσης τους εκδηλώνεται σχετικά γρήγορα, μέσα σε λίγες ώρες ή και κλάσμα της ώρας. Έχουν ευρύ φάσμα εντομοτοξικότητας και πολλά μέλη της ομάδας έχουν και ακαρεοκτόνο δράση. Η υπολειμματική τους διάρκεια είναι από μικρή έως σχετικά μεγάλη. Ορισμένα έχουν διεισδυτική ικανότητα σε φύλλα και καρπούς (Παπαδοπούλου- Μουρκίδου Ε.,1991).

2. 5. Το Fenitrothion.

Το Fenitrothion παρασκευάστηκε αρχικά στην Τσεχοσλοβακία το 1956. Αργότερα, προετοιμάστηκε ανεξάρτητα από την εταιρεία Sumitomo Chemical Co και το 1959 από την Bayer A.G. και λίγο αργότερα από την American Cyanamid Co. Το fenitrothion (διμεθυλο-3, μέθυλο-4,νιτροφαίνυλο-φωσφοροθειονικός εστέρας) ανήκει στην κατηγορία των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων, είναι εντομοκτόνο επαφής και χρησιμοποιείται επίσης και ως εκλεκτικό ακαρεοκτόνο ([http 3](#)).



Τοξική δράση

Οξεία τοξικότητα: Η οξεία τοξικότητα του fenitrothion στα θηλαστικά θεωρείται χαμηλή. Η τιμή LD₅₀ από του στόματος για τους αρουραίους είναι μεταξύ 250-800 mg/kg, για τα ποντίκια 715-870 mg/kg. Η οξεία τοξικότητα από του δέρματος για τους αρουραίους είναι >890 mg/kg και >3,000 mg/kg για τα ποντίκια. Η τιμή LC₅₀ για τους αρουραίους είναι 5.0 mg/l.

Χρόνια τοξικότητα: Χρόνια συμπτώματα στους ανθρώπους είναι μερικά από τα εξής: κούραση, πονοκέφαλος, απώλεια μνήμης, αδυναμία συγκέντρωσης, ανορεξία, ναυτία, δίψα, απώλεια βάρους, κράμπες, αδυναμία μυών και τρέμουλο. Μελέτες σε αγελάδες και πρόβατα στις οποίες παρέχονταν 100 mg/kg σωματικού βάρους/ μέρα για πάνω από 60-90 ημέρες, έδειξαν ότι δεν επηρέασε την παραγωγή γάλακτος. Άλλες μελέτες έδειξαν αναστολή ανάπτυξης και ποικίλα χοληνεργικά συμπτώματα σε αρουραίους 2 με 3 εβδομάδες μετά την παροχή 500ppm fenitrothion. Η τιμή NOEL για τη χοληνεστεράση εγκεφάλου και των ερυθρών αιμοσφαιρίων είναι 10ppm, ενώ για την αναστολή πλάσματος στα σκυλιά 5ppm. Sumithion 50EC θεωρείται υπεύθυνο για νευροτοξικότητα σε ενήλικους αρουραίους και σε ανθρώπους ([http 1](#)).

Αποσύνθεση στο χώμα και τα υπόγεια νερά: Το προκαταρκτικά στοιχεία δείχνουν ότι το fenitrothion αποσυντίθεται αρκετά γρήγορα στο χώμα με χρόνο ημιζωής λιγότερο από μια εβδομάδα στα γόνιμα και στα αμμώδη εδάφη.

Μεταβολισμός

Το κύριο προϊόν μεταβολισμού του είναι το fenitrooxon αλλά και τα 3,μέθυλ-4,νιτροφαινόλη και διμέθυλ-παράγωγα. Όπως συμβαίνει με όλα τα οργανοφωσφορικά, έτσι και το fenitrothion δρα, όπως προαναφέρθηκε, παρεμποδίζοντας τη χοληνεστεράση πιθανότατα μετά από τη μετατροπή του στο οξυγονούχο ανάλογό του. Στοιχεία της EXTOXNET PIP δείχνουν ότι η δράση του στον εγκέφαλο εξαρτάται περισσότερο από το ποσοστό διείσδυσης σε αυτόν, παρά από το ποσοστό οξείδωσης και αποδόμησης του fenitrothion (Σχήμα 5).

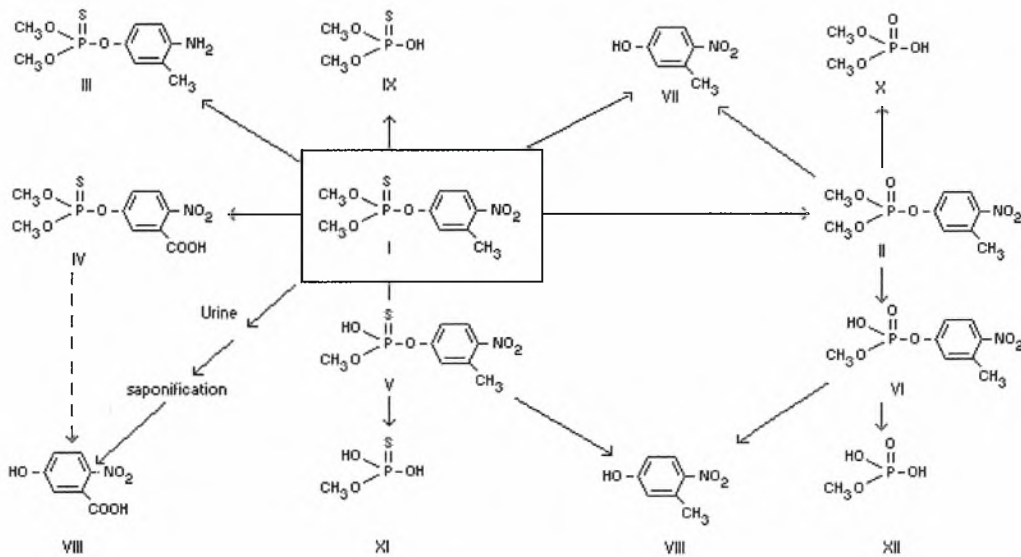


Figure 1.
Metabolism of fenitrothion

Σχήμα 5: Ο μεταβολισμός του fenitrothion

3. ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ

Φυτοπροστατευτικό προϊόν (Φ. Π.) ή γεωργικό φάρμακο είναι κάθε ουσία ή μίγμα ουσιών, συμπεριλαμβανομένων και επεξεργασμένων ή μη φυτικών προϊόντων, δυναμένη να χρησιμοποιηθεί ως μέσον καταπολέμησης των εχθρών και των ασθενειών των φυτών ή να βελτιώσει την αποτελεσματικότητα των εν λόγω ουσιών, (Νόμος 721/1977).

Με βάση τον παραπάνω ορισμό, τα Φ.Π. διακρίνονται στις εξής βασικές ομάδες: Εντομοκτόνα, ακαρεοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, μυκητοκτόνα, βακτηριοκτόνα, νηματωδοκτόνα, ρυθμιστές αύξησης φυτών κ.τ.λ. . Τα Φ.Π. διατίθενται σε σκευάσματα με διάφορες μορφές (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 1991), όπως:

- Υγρά σκευάσματα

Υδατικά διαλύματα (WS), Βρέξιμες σκόνες (WP), Πυκνά γαλακτοποιήσιμα σκευάσματα (EC), Κάψουλες ή μικροκάψουλες μεγέθους 10μm, Σκευάσματα τύπου ULV (πάρα μικρού όγκου)

- Ξηρά σκευάσματα

Σκόνες , Κοκκώδη, Ξηρά φυράματα, Ξηρά καπνογόνα,

- Καπνογόνα

- Αεροζόλ

- Λοιπά σκευάσματα: Δενδροκομικοί κηροί κ.λ.π.

3. 1. Τοξικότητα και αποτελεσματικότητα.

Τοξικότητα είναι το σύνολο των μη επιθυμητών, δυσμενών επιδράσεων, των Φ.Π. στους διάφορους οργανισμούς (ζωικούς και φυτικούς) που είναι εκτός του στόχου εφαρμογής των Φ.Π.. Ειδικότερα η τοξικότητα ή οι δυσμενείς επιδράσεις στα καλλιεργούμενα φυτά χαρακτηρίζονται ως φυτοτοξικότητα.

Ως αποτελεσματικότητα ενός Φ.Π. θεωρείται το σύνολο των τοξικών ή δυσμενών επιδράσεων του, που προκαλείται στους στόχους επί των οποίων εφαρμόζονται τα ΦΠ.

Προκειμένου να καθοριστεί η τοξικότητα των χημικών ουσιών χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες έννοιες (Λέντζα – Ρίζου Χ., 1996):

- Ελάχιστη θανατηφόρα δόση (MLD) : η δόση (σε mg / kg βάρους πειραματόζωου) που αν χορηγηθεί σε μια ομάδα πειραματόζωων βάρους 1 kg προκαλεί το θάνατο ενός πειραματόζωου.
- Μέση θανατηφόρα δόση (LD₅₀) : η δόση (σε mg / kg σωματικού βάρους πειραματόζωου) που αναμένεται να προκαλέσει το θάνατο του 50 % των εκτιθέντων πειραματόζωων.
- Μέση θανατηφόρα συγκέντρωση (LC₅₀) : η συγκέντρωση της ουσίας στον περιβάλλοντα αέρα ή νερό που περιβάλλει τα πειραματόζωα και η οποία αναμένεται να προκαλέσει το θάνατο κατά την έκθεση σε 50 % των εκτεθέντων πειραματόζωων.
- ED₅₀ ή EC₅₀ : η μέση δόση ή η συγκέντρωση η οποία προκαλεί τοξικά φαινόμενα και ανεπιθύμητες ενέργειες στο 50 % των ελεγχόμενων ατόμων ή πειραματόζωων (ως κριτήριο τοξικότητας δε λαμβάνεται ο θάνατος του οργανισμού).

Υπάρχουν δύο μορφές τοξικότητας η οξεία και η χρόνια τοξικότητα. Στη πρώτη περίπτωση αυτή της **οξείας τοξικότητας**, οι δυσμενείς επιδράσεις εμφανίζονται αμέσως μετά τη επαφή του οργανισμού με μία μόνο δόση του δηλητηρίου. Η οξεία τοξικότητα είναι ανατρέψιμη και οφείλεται στην αναστολή λειτουργίας ενός φυσιολογικού συστήματος του οργανισμού και προσδιορίζεται ποσοτικά με τα LD₅₀, LC₅₀, EC₅₀, LD₅₀.

Στη **χρόνια τοξικότητα** οι δυσμενείς επιδράσεις εμφανίζονται μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα ως αποτέλεσμα της επαναλαμβανόμενης επαφής ενός οργανισμού με μικρές και μη θανατηφόρες δόσεις του δηλητηρίου. Η χρόνια τοξικότητα είναι μη ανατρέψιμη και εμφανίζεται με τη μορφή ορμονικών και εγκεφαλικών διαταραχών, καρκινογένεσης ή μεταλλαξογένεσης και τερατογένεσης (Καρπούζας, 2003). Ο προσδιορισμός της χρόνιας τοξικότητας γίνεται με τον υπολογισμό των παρακάτω παραμέτρων:

- Non Observed Effect Level (NOEL, mg/kg σωματικού βάρους / ημέρα) που είναι η υψηλότερη δόση ενός φαρμάκου, κατά την οποία κάποιος πληθυσμός ενός οργανισμού τρέφεται για χρονικό διάστημα με ποικιλία συγκεντρώσεων του φαρμάκου και δεν προκαλεί κανένα πρόβλημα στο υπό εξέταση είδος.
- Lowest Observed Effect Level (LOEL, mg/kg σωματικού βάρους / ημέρα) που είναι η χαμηλότερη ημερήσια δόση που προκαλεί συμπτώματα τοξικότητας στο υπό εξέταση είδος.
- Acceptable Daily Intake (ADI mg/kg/ ημέρα): Η ADI είναι ο λόγος NOEL προς τη λεγόμενη παράμετρο ασφαλείας. Η παράμετρος ασφαλείς κυμαίνεται συνήθως (10-1000)

και η τιμή της εξαρτάται από την παραλλακτικότητα μεταξύ των ειδών και την παραλλακτικότητα μεταξύ ατόμων του ίδιο είδους

3.2. Οικοτοξικολογία.

Ο όρος οικοτοξικολογία επινοήθηκε από τον Truhaut το 1969 ως φυσική επέκταση της τοξικολογίας, της επιστήμης που εξετάζει τις επιπτώσεις τοξικότητας μεμονωμένων οργανισμών καθώς και τις οικολογικές επιδράσεις ρυπογόνων ουσιών. Ο ορισμός της οικοτοξικολογίας μπορεί να επεκταθεί ακόμη περισσότερο ως η επιστήμη που προβλέπει τα αποτελέσματα πιθανών τοξικών ουσιών στα φυσικά οικοσυστήματα και στα είδη μη στόχους. Η οικοτοξικολογία χρησιμοποιεί οικολογικές παραμέτρους για την εκτίμηση της τοξικότητας με απώτερο στόχο την προστασία ολοκληρωμένων οικοσυστημάτων και όχι μόνο μεμονωμένων συστημάτων. Γενικά στο τομέα της υδρόβιας τοξικολογίας έχει γίνει αποδεκτό πως η παρουσία ή απουσία ειδών (κυρίως πληθυσμών ή κοινωνιών) που ζουν σε ένα συγκεκριμένο υδρόβιο οικοσύστημα, προσφέρει ένα ευαίσθητο και αξιόπιστο δείκτη για την καταλληλότητα των περιβαλλοντικών συνθηκών, από ότι αποκλειστικά και μόνο οι φυσικές και οι χημικές μετρήσεις.

Η Οδηγία 91/414 της Ευρωπαϊκής Κοινότητας, η οποία είναι δεσμευτική για όλα τα κράτη μέλη, περιλαμβάνει σειρά απαιτήσεων τοξικολογικών δοκιμών ως μέρος της περιβαντολογικής εκτίμησης του κινδύνου για τους οργανισμούς μη στόχους. Οι δοκιμές οξείας τοξικότητας συνήθως σχεδιάζονται για να αξιολογήσουν τη σχέση συγκέντρωσης-αντίδρασης ως προς την επιβίωση των δοκιμαζόμενων οργανισμών, ενώ οι μελέτες χρόνιας τοξικότητας αξιολογούν υποθανατηφόρες επιπτώσεις στο επίπεδο της ανάπτυξης, της αναπαραγωγής, της συμπεριφοράς ή της βιοχημικής ισορροπίας και συνήθως παρέχουν μια εκτίμηση της μεγαλύτερης συγκέντρωσης που δεν παράγει δυσμενή αποτελέσματα (Λουτσέτη, 2000).

3.3. Επιπτώσεις των Φ.Π. στα ωφέλιμα αρθρόποδα.

Η ανάγκη της χρήσης των φυτοπροστατευτικών ουσιών αφενός και η σπουδαιότητα του ρόλου των ωφελίμων οργανισμών αφετέρου, στην αντιμετώπιση των εχθρών των καλλιεργούμενων φυτών, οδήγησαν στην εξεύρεση χημικών ουσιών με εκλεκτική δράση. Με την εκλεκτικότητα της δράσης μιας χημικής ουσίας π.χ. ενός εντομοκτόνου, επιτυγχάνεται η

κατά το δυνατόν περιορισμένη τοξικότητα της ουσίας αυτής μόνο κατά των επιβλαβών εντόμων στόχων και όχι σε άλλους οργανισμούς της πανίδας του αγροοικοσυστήματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις, όταν η αύξηση του πληθυσμού ενός βλαβερού εντόμου φθάνει το επίπεδο οικονομικής ζημιάς, πολύ λίγες άλλες λύσεις πλην της χρήσης φυτοπροστατευτικών ουσιών υπάρχουν. Στην ολοκληρωμένη καταπολέμηση, η επιζήτηση εκλεκτικότητας των φυτοπροστατευτικών ουσιών, στοχεύει αφενός στη μειωμένη τοξικότητα αυτής καθαυτής της χημικής ουσίας, αλλά και στην εξεύρεση των καταλληλότερων μεθόδων κατά την εφαρμογή της, ώστε να περιοριστούν όσο το δυνατόν περισσότερο οι τοξικές παρενέργειες στους ωφέλιμους οργανισμούς. Η μελέτη αυτών των μεθόδων εφαρμογής αφορά στην έρευνα της δυνατότητας χρησιμοποίησης δολοματικών ψεκασμών, στην εύρεση του καταλληλότερου χρόνου εφαρμογής των ψεκασμών, όπου το επιβλαβές θα βρίσκεται σε στάδιο ανάπτυξης ευαίσθητο στη χημική ουσία και τα ωφέλιμα σε τέτοιο στάδιο ανάπτυξης που η χημική ουσία θα τους επιφέρει μικρή μόνο θνησιμότητα.

Στα πλαίσια των πιο πάνω επιδιώξεων περιορισμού των τοξικών παρενεργειών των χημικών ουσιών στα ωφέλιμα αρθρόποδα, συστήθηκε από το Διεθνή Οργανισμό Βιολογικής Καταπολέμησης το 1974, η ομάδα εργασίας «Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα Και Ωφέλιμα Αρθρόποδα» με σκοπό την ανάπτυξη κανονισμένων μεθόδων βιοδοκιμών για εντομοφάγα (αρπακτικά και παρασιτοειδή) έντομα και ακάρεα, καθώς και την εφαρμογή των δοκιμών αυτών προς εξασφάλιση πληροφοριών για τις παρενέργειες φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε ωφέλιμα αρθρόποδα. Από την πιο πάνω ομάδα εργασίας αναπτύχθηκαν και περιγράφηκαν μέθοδοι δοκιμών για μελέτη της άμεσης τοξικότητας φυτοπροστατευτικών ουσιών σε λιγότερο ή περισσότερο εκτεθειμένες στις φυτοπροστατευτικές ουσίες μορφές των ωφελίμων αρθροπόδων, υπό συνθήκες εργαστηρίου, ημιηπαίθρου και υπαίθρου, καθώς και της διάρκειας της υπολειμματικής τοξικής τους δράσης σε δοκιμές ημιηπαίθρου και υπαίθρου. Οι δοκιμές αυτές έγιναν σε 103 φυτοπροστατευτικές ουσίες (εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και φυτορυθμιστικές ουσίες) κατά την περίοδο 1977 -1994 . Τα εντομοκτόνα βρέθηκαν να έχουν τη μέγιστη τοξικότητα στα ωφέλιμα έντομα. (Αθανασόπουλος, 1998).

3.4. Υπολείμματα.

Σύμφωνα με την Ελληνική νομοθεσία ως υπόλειμμα φυτοπροστατευτικού προϊόντος ή γεωργικού φαρμάκου ορίζεται η, μετά την εφαρμογή, παραμένουσα, επί ή εντός του φυτού

φερομένου προς κατανάλωσιν, ποσότης δρώντος συστατικού ή και των επιβλαβών προϊόντων αποικοδόμησης του και γενικώς χημικής μετατροπής (Νόμος 721/1977, άρθρο 1/ιγ). Ως σχετικοί μεταβολίτες θεωρούνται όλα τα παράγωγα της δραστικής ουσίας τα οποία σχηματίζονται μετά από την εφαρμογή του φαρμάκου και τα οποία είτε έχουν το ίδιο τοξικολογικό μηχανισμό δράσης με τη δραστική ουσία, είτε έχουν χαρακτηριστεί βιολογικώς ενεργά σε τοξικολογικές μελέτες, είτε προκύπτουν σε ποσότητες μεγαλύτερες από το 10% των αρχικών δόσεων που εφαρμόστηκαν.

Μέγιστο ή Ανώτατο Αποδεκτό Όριο Υπολειμμάτων

Για να ελέγχεται αν τα φάρμακα χρησιμοποιούνται στις ενδεικνυόμενες δόσεις ώστε να προστατεύεται η υγεία των καταναλωτών και να διευκολύνεται το διεθνές εμπόριο, καθιερώθηκε ο όρος Μέγιστο Αποδεκτό Όριο Υπολειμμάτων (Maximum Residue Limit, **MRL**) που εκφράζεται σε mg δραστικής ουσίας/kg προϊόντος για κάθε συνδυασμό καλλιέργειας και φυτοφαρμάκου. Η τιμή MRL είναι η μέγιστη ποσότητα του γεωργικού φαρμάκου που παραμένει μετά από χρήση σύμφωνα με την Ορθή Γεωργική Πρακτική (Good Agricultural Practice, GAP) δηλαδή χρήση σύμφωνα με τις ενδείξεις της ετικέτας και φυσικά με βάση την έγκριση του σκευάσματος. Πάντως για τη διαπίστωση της έκτασης που μπορεί να έχει η παρουσία ενός γεωργικού φαρμάκου και των μεταβολιτών του στα τρόφιμα γίνονται μελέτες σε όλα τα είδη προϊόντων τόσο για την περίπτωση που έγινε επέμβαση με την προτεινόμενη δόση, όσο και για περιπτώσεις υψηλότερων δόσεων (Λιάπης, 1997, Παπαδοπούλου-Μουρκίδου 1991).

Οι τιμές MRLs προκύπτουν από στοιχεία από εποπτευόμενα πειράματα αγρού (supervised trials). Θα πρέπει να τονιστεί ότι τα MRLs και τα ADIs προκύπτουν από τελείως διαφορετικές βάσεις δεδομένων, πειράματα στον αγρό τα πρώτα και τοξικολογικά δεδομένα τα δεύτερα. Γενικά ισχύει ότι τα MRLs πρέπει να είναι αποδεκτά από τοξικολογικής άποψης, αν για παράδειγμα δεν έχει καθοριστεί ADI για μια ουσία δεν συνιστώνται MRLs.

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, 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 MRLs θα έπρεπε να καθοριστούν σε διαφορετικό ύψος, αφού ο ελληνικός λαός

καταναλώνει πολύ μεγαλύτερες ποσότητες τομάτας και μάλιστα καθ' όλη τη διάρκεια του έτους. Για να μην δημιουργούνται προβλήματα στο εμπόριο, διεθνείς οργανισμοί έχουν αναλάβει τον εναρμονισμό των MRLs ώστε να εξυπηρετεί μεν το εμπόριο αλλά χωρίς αυτό να αποβαίνει εις βάρος του λαού ενός κράτους. Τέλος, το άθροισμα MRLs ενός φαρμάκου στα διάφορα προϊόντα μια χώρας δε πρέπει να υπερβαίνει την ADI .

Η όλη διαδικασία καθορισμού των κοινοτικών MRLs δίνεται σχηματικά στο παρακάτω διάγραμμα (ΕΟΚ,1991. Preliminary draft guidelines for establishing Community MRLs, Document αριθμ.3411/VI/91-EN rev. 2).



Το συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης έχει εκδώσει σχετικές οδηγίες. Με τις οδηγίες αυτές καθορίζονται ανώτατα όρια υπολειμμάτων για πολλά φυτοφάρμακα σε διάφορα γεωργικά προϊόντα. Επιπλέον επιβάλλεται στα Κράτη-Μέλη να προβαίνουν σε συστηματικούς ελέγχους σε εγχώρια και σε εισαγόμενα προϊόντα και να κοινοποιούν τα αποτελέσματα αναλυτικά στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Η κοινοποίηση αυτή πρέπει να περιλαμβάνει τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν, τα φυτοφάρμακα τα οποία ήταν δυνατόν να ανιχνευθούν και να προσδιορισθούν, τον αριθμό των δειγμάτων που αναλύθηκαν, το ποσοστό δειγμάτων με συγκεντρώσεις που υπερέβαιναν τα κοινοτικά όρια καθώς και τα προϊόντα στα οποία βρέθηκαν πολλαπλά υπολείμματα. Η εξέταση των αποτελεσμάτων αυτών μπορεί να δώσει χρήσιμα στοιχεία για την ασφάλεια των τροφίμων. Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας (Πίνακας 3)

με υπερβάσεις των MRLs που παρατηρήθηκαν σε ευρωπαϊκό επίπεδο (Λέντζα - Ρίζου Χ.,1996).

Πίνακας 3: Υπερβάσεις MRLs σε ευρωπαϊκό επίπεδο για το έτος 1996

ΠΡΟΪΟΝ	ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ
αγγούρια	διθειοκαρβαμιδικά, acephate, captan, folpet
αχλάδια	διθειοκαρβαμιδικά
καρότα	chlorfenvinphos, chlorpyrifos, iprodione, linuron, procymidone, vinclozolin
καρπούζια	methamidophos
λάχανα	chlorpyrifos, pyrazophos, quinalphos
μανταρίνια	carbaryl, chlorfenvinphos, chlorpyrifos
μαρούλια	βρωμιούχα, διθειοκαρβαμιδικά, captan, chlorothalonil, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, chlozolinat, dimethoate, fenvalerate, imazalil, iprodione, metalaxyl, methamidophos, pirimicarb, permethrin, propamocarb, tolclofos-methyl, vinclozolin
μήλα	carbendazim, daminozide, diphenylamine
πατάτες	aldicarb, chlorpropham, methamidophos, tecnazene, thiabendazole
πεπόνια	bromopropylate, carbendazim, folpet, imazalil, methamidophos
πιπεριές	διθειοκαρβαμιδικά, chlorpyrifos, methamidophos
πορτοκάλια	carbaryl, imazalil, parathion-methyl, pirimiphos-methyl, thiabendazole
πράσα	διθειοκαρβαμιδικά, bifenthrin, chlorothalonil, dicloran, dieldrin, vinelozolin
ροδάκινα	azinphos-ethyl, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, lindane, phosmet, quinalphos
σέλινο	βρωμιούχα, διθειοκαρβαμιδικά, acephate, captan, chlorothalonil, chlorpyrifos, parathion, tolclofos-methyl, vinclozolin
σπανάκι	διθειοκαρβαμιδικά, bromophos-ethyl, captan, cypermethrin, deltamethrin, diniconazole, iprodione, permethrin
σταφύλια	acephate, azinphos-ethyl, chlorpyrifos, chlozolinat, methomyl, monocrotophos, parathion-methyl, pyrazophos
τομάτες	βρωμιούχα, διθειοκαρβαμιδικά, imazalil, methamidophos, permethrin, procymidone
φράουλες	acephate, bupirimate, captafol, captan, carbofuran, chlozolinat, dichlorvos, dimethoate, endosulfan, folpet, methiocarb, pyrazophos, tchiorfon

Στο Πίνακα 4 αναφέρονται τα Κοινοτικά MRLs (mg/kg) για τα περισσότερα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα για επιτραπέζια και οινοποιήσιμα σταφύλια (Υπουργείο Γεωργίας, 27 Αυγούστου 2004 Informal coordination of MRLs established in Directives 76/895/EEC, 86/362/EEC, 86/363/EEC, and 90/642/EEC).

Πίνακα 4: Κοινοτικά MRLs (mg/kg) για οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα στο σταφύλι

Επιτραπέζια σταφύλια		Οινοποιήσιμα σταφύλια	
Acephate	0,02	Acephate	0,02
Azinphos-ethyl	0,05	Azinphos-ethyl	0,05
Azinphos-methyl	1	Azinphos-methyl	1
Bromophos-ethyl	0,05	Bromophos-ethyl	0,05
Chlorpyrifos	0,5	Chlorpyrifos	0,5
Chlorpyrifos-methyl	0,2	Chlorpyrifos-methyl	0,2
Diazinon	0,02	Diazinon	0,02
Dichlorvos	0,1	Dichlorvos	0,1
Dimethoate	0,02	Dimethoate	0,02
Dioxathion	0,05	Dioxathion	0,05
Disulfoton	0,02	Disulfoton	0,02
Fenitrothion	0,5	Fenitrothion	0,5
Formothion	0,02	Formothion	0,02
Malathion	0,5	Malathion	0,5
Mecarbam	0,05	Mecarbam	0,05
Methacrifos	0,05	Methacrifos	0,05
Methamidophos	0,01	Methamidophos	0,01
Methidathion	0,5	Methidathion	0,5
Mevinphos	0,1	Mevinphos	0,1
Omethoate	0,1	Omethoate	0,1
Oxydemeton-methyl	0,02	Oxydemeton-methyl	0,02
Parathion	0,05	Parathion	0,05
Parathion-methyl	0,2	Parathion-methyl	0,2
Phorate	0,05	Phorate	0,05
Phosalone	1	Phosalone	1
Phosphamidon	0,15	Phosphamidon	0,15
Pirimiphos-methyl	0,05	Pirimiphos-methyl	2
Profenofos	0,05	Profenofos	0,05
Quinalphos	0,05	Quinalphos	0,05
Triazophos	0,02	Triazophos	0,02
Trichlorfon	0,5	Trichlorfon	0,5
Vamidothion	0,05	Vamidothion	0,05

3. 5. Υπολειμματικότητα Φ.Π. στο αμπέλι.

Τα προϊόντα που λαμβάνονται από την άμπελο είναι τα σταφύλια και τα επεξεργασμένα προϊόντα όπως η σταφίδα, ο χυμός σταφυλιών, το κρασί, το κονιάκ, το τσίπουρο, το ρακί και το μπράντυ. Για να είναι το σταφύλι καλής ποιότητας, η άμπελος πρέπει να προστατευθεί από τις επιθέσεις παρασίτων έως ότου ωριμάσει. Τα κύρια παράσιτα της αμπέλου στις μεσογειακές χώρες είναι η ευδεμίδα (*Lobesia botrana*), ο περονόσπορος (*Plasmopora viticola*), το οίδιο (*Uncinula necator*) και ο βοτρυτής (*Botrytis cinerea*).

Για να ελεγχθούν τα παράσιτα αυτά, χρησιμοποιούνται φυτοπροστατευτικά προϊόντα, αλλά υπολείμματα τους μπορεί να βρεθούν είτε στα σταφύλια αρχικά, είτε στη συνέχεια στα επεξεργασμένα προϊόντα ανάλογα με την τεχνολογική διαδικασία που ακολουθείται και τον παράγοντα συγκέντρωσης των φρούτων. Οι περισσότερες μελέτες για τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων εξετάζουν την πορεία τους από την άμπελο στο κρασί, ενώ μόνο μερικές μελέτες έχουν αφιερωθεί στο χυμό φρούτων, τις σταφίδες, ή τα οινοπνευματώδη ποτά. Η πρώτη εργασία ανασκόπησης για τα υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο κρασί ήταν από τον Lemperle το 1975 και ακολούθησαν και άλλες από τους Cabras et al, 1987, Zironi et al, 1991, Farris et al, 1992 και Cabras and Angioni, 2000. Αυτές οι εργασίες ανασκόπησης ασχολούνται κυρίως με την πορεία των χρησιμοποιούμενων μυκητοκτόνων (π.χ. EBCD, acylalanines, phthalimides, dichlofluanid, cymoxanil, bezimidazoles, thiophanates και dicarboximides) στο αμπέλι και στην οινοποίηση. Σύμφωνα με τα αναφερόμενα αποτελέσματα παρουσιάζεται καλή γνώση της τύχης τους κατά τη διάρκεια της οινοποίησης και της επιρροής κάθε οινοποιητικής τεχνολογικής διαδικασίας στην εξέλιξη των υπολειμμάτων τους.

Οι παρατεταμένες και επαναλαμβανόμενες χρήσεις αυτών των μυκητοκτόνων προκάλεσαν την ανθεκτικότητα των παρασίτων, μειώνοντας κατά συνέπεια την

Χημική τάξη	Δραστική ουσία
Anilopyrimidine	Cyprodinil
	Mepanipyrim
	Pyrimethanil
Dinitroaniline	Fluazinam
Phenylpirrole	Fludioxonil
Strobilurines	Azoxystrobin
	Kresoxim-methyl

αποτελεσματικότητά τους (Cabras and Angioni, 2000) και γι αυτό τη δεκαετία του 1990 εμφανίστηκαν νέα μυκητοκτόνα τα οποία ελέγχθηκαν για την υπολειμματικότητά τους στο σταφύλι και στα προϊόντα της οινοποίησης. Μεταξύ των εξεταζόμενων μυκητοκτόνων της ομάδας των ανιλινοπυριμιδινών τα cyprodinil

και meraniryrim παρουσίασαν ίδιο χρόνο, ημιζωής ($t_{1/2} = 12$ ημέρες), ενώ το pyrimethanil βρέθηκε να είναι σταθερό μέχρι και τη συγκομιδή. Το Fluazinam παρουσιάζεται να μειώνεται πολύ γρήγορα ($t_{1/2} = 4,3$ ημέρες) ενώ τα azoxystrobin και fludioxonil με χρόνο ημιζωής στο αμπέλι περίπου 15 και 24 ημέρες, αντίστοιχα παρουσίασαν χαμηλότερο ρυθμό υποβάθμισης.

Όσον αφορά την υπολειμματικότητα των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων στο αμπέλι και την πορεία τους στην οινοποίηση τα ποσοστά μείωσης τους είναι πολύ γρήγορα, με εύρος μεταξύ 0,97 και 3,34 ημερών (Πίνακας 5). Μόνο το dimethoate παρουσιάζει ιδιαίτερη συμπεριφορά καθώς οι συγκεντρώσεις του μειώνονται γρήγορα κατά τη διάρκεια της πρώτης εβδομάδας, αλλά παρουσιάζονται να είναι σταθερές στις επόμενες δύο εβδομάδες. Επίσης, τα υπολείμματα του azinphos-methyl φαίνεται να είναι σταθερά στις δύο εβδομάδες μετά από την εφαρμογή (Cabras and Angioni, 2000).

Πίνακας 5. Υπολείμματα εντομοκτόνων (mg/kg και τυπική απόκλιση) σε σταφύλια σε διάφορα χρονικά διαστήματα από την εφαρμογή επιλεγμένων εντομοκτόνων και χρόνοι ημιζωής τους.

Δραστική Ουσία	Ημέρες από την εφαρμογή				$T_{1/2}$ (ημέρες)
	0	1-2	5-7	21	
Azinphos-methyl			0.71±0.21	0.72±0.045	
Chlorpyrifos-methyl	0,16±0,07	0.06±0.02	0.01±0.00		1.28
Dimethoate	1,13±0,36		0.21±0.08	0.28±0.07	
Fenitrothion	2,40	0.23	0.07	0.02	3.84
Fenthion	0,28±0,07	0.18±0.07	0.06±0.02		3.27
Malathion	2,90	0.73	0.03		1.05
Methidathion	0,56±0,13	0.25±0.07	0.04±0.01		1.46
Parathion/methyl	0,37±0,04	0.07±0.03	0.01±0.00		0.97
Parathion/methyl	0,64	0.08	0.02		1.20
Quinalphos	0,39±0,04	0.018±0.002	0.05±0.02		1.73

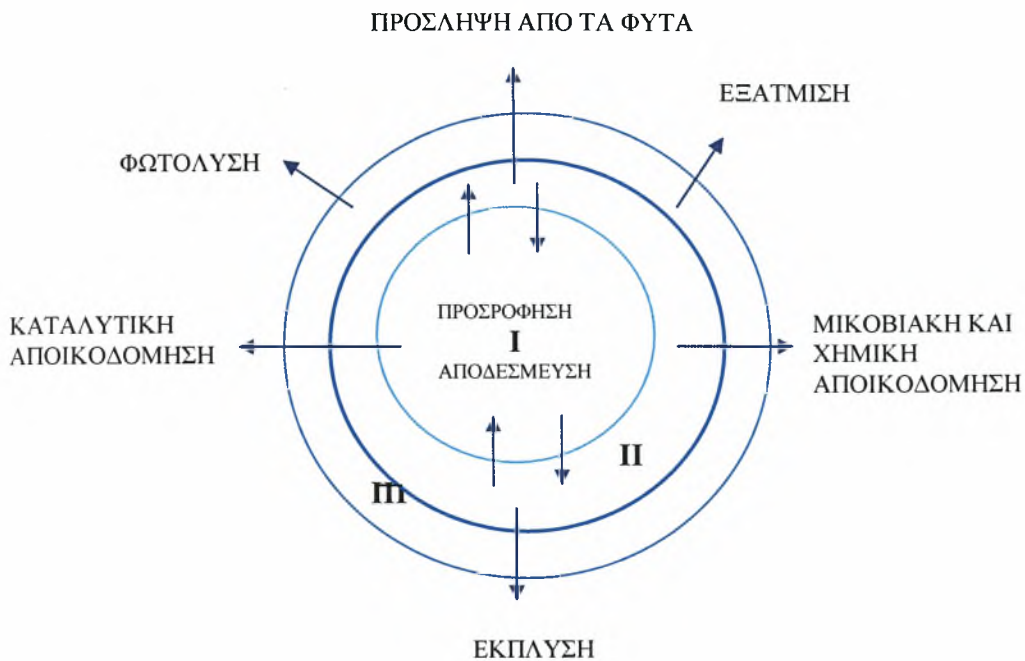
3. 6. Τύχη των φυτοφαρμάκων στο έδαφος.

Το έδαφος είναι ένα ετερογενές μίγμα το οποίο αποτελείται από τέσσερις φάσεις:

- Τη ζώσα φάση: Στη φάση αυτή ανήκουν όλοι οι μικροοργανισμοί του εδάφους δηλαδή μύκητες, βακτήρια, ακτινομύκητες, πρωτόζωα, μυξομύκητες και φύκη.
- Την υγρή φάση: Καλείται επίσης και εδαφικό διάλυμα ή εδαφική υγρασία και αποτελείται από νερό και διαλυμένες ουσίες που μπορεί να είναι στερεές ή αέριες κα κolloειδή υλικά.
- Την αέρια φάση: Ορίζεται ο εδαφικός αέρας που βρίσκεται στους πόρους του εδάφους που δεν καλύπτονται από νερό.
- Στερεά φάση: Αποτελείται από ανόργανα και οργανικά υλικά, που αποτελούν το σκελετό του εδάφους. Τα ανόργανα συστατικά διακρίνονται με βάση το μέγεθος τους σε λίθους, χαλίκια, άμμο, ιλύ και άργιλο. Τα οργανικά συστατικά αποτελούν το οργανικό κλάσμα του εδάφους που ονομάζεται επίσης οργανική ουσία και το οποίο αποτελείται από νεκρούς και ζωντανούς οργανισμούς που υπάρχουν στο έδαφος.

Τα συστατικά του εδάφους έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια με πολλές ενεργές θέσεις προσροφήσεως. Κατά την επέμβαση ενός γεωργικού φαρμάκου στον αγρό, το μεγαλύτερο μέρος της ποσότητάς του έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του εδάφους. Μεταξύ των μορίων του γεωργικού φαρμάκου, του εδαφικού διαλύματος και της επιφάνειας των κolloειδών του εδάφους αποκαθίσταται σύντομα ισορροπία (Τσαντήλας, 2002).

Το έδαφος δρα ως ρυθμιστικό διάλυμα και ως σύστημα χημικών και βιολογικών μετασχηματισμών. Συγκεκριμένα ένα φυτοφάρμακο μπορεί να υποστεί διάφορες διεργασίες (αποδόμηση) και να διασπαστεί σε διάφορες υποενώσεις. Οι διεργασίες αυτές μπορεί να οφείλονται σε ζώντες οργανισμούς (βιολογική αποσύνθεση), σε διάφορες χημικές αντιδράσεις (χημική αποσύνθεση) ή σε χημική διάσπαση που οφείλεται στη επίδραση του φωτός (φωτοαποσύνθεση) (Μηλιάδης, 1997) .Η τύχη ενός φυτοφαρμάκου από τη στιγμή που θα εφαρμοσθεί σε έναν αγρό απεικονίζεται στο Σχήμα 6 .



Σχήμα 6: Σχηματική απεικόνιση της τύχης των γεωργικών φαρμάκων στο έδαφος.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την υπολειμματικότητα ενός γεωργικού φαρμάκου στο έδαφος (Λόλας 2003) είναι:

- Η μηχανική σύσταση και το pH του εδάφους:

Η εμμονή ενός γεωργικού φαρμάκου στο έδαφος επηρεάζεται άμεσα από τη μηχανική σύσταση αυτού και την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, όπως επίσης και από την χημική του σύσταση. Κατά κανόνα εδάφη με μεγαλύτερο ποσοστό σε οργανική ουσία προσροφούν περισσότερο τα φυτοφάρμακα, λόγω της μεγάλης εναλλακτικής ιδιότητας και της ειδικής επιφάνειας των οργανικών συστατικών.

Ο τρόπος που το pH του εδάφους επηρεάζει τη διάσπαση των γεωργικών φαρμάκων εξαρτάται από το είδος του γεωργικού φαρμάκου και του εδάφους όπως επίσης, και από το μηχανισμό προσρόφησης. Γενικά, η επίδραση του pH, θεωρείται πολύπλοκη γιατί επιπλέον επηρεάζει τη σταθερότητα των ορυκτών της αργίλου, την ικανότητα ιονταλλαγής και τις ταχύτερες χημικής και βιολογικής αποδέσμευσης.

- Οι μικροοργανισμοί του εδάφους

Οι μικροοργανισμοί του εδάφους αποτελούν την κύρια αιτία αποικοδόμησης των περισσότερων γεωργικών φαρμάκων στο έδαφος. Υπάρχουν περιπτώσεις εξειδικευμένης δράσης μικροοργανισμών σε ένα συγκεκριμένο γεωργικό φάρμακο, αλλά συνήθως η αποικοδόμηση γεωργικών φαρμάκων είναι μη εξειδικευμένη, έτσι ώστε τα περισσότερα είδη των βακτηρίων, ακτινομυκήτων και μυκήτων να μπορούν να προκαλέσουν αποικοδόμηση των γεωργικών φαρμάκων.

- Η χημική δομή της δραστικής ουσίας, η μορφή του σκευάσματος και ο τρόπος δράσης.

Η χημική δομή του γεωργικού φαρμάκου είναι καθοριστική για τη σταθερότητα του άρα και την παραμονή του στο έδαφος. Μερικές φορές, οι μεταβολιτές είναι ιδιαίτερα σταθερές ενώσεις όπως τα σουλφοξειδία και οι σουλφόνες των aldicarb και phorate, το υδοξυλιωμένο carbofuran που είναι σταθερότερα από τις μητρικές ενώσεις. Η μορφή του σκευάσματος επίσης, επηρεάζει τη σταθερότητα του γεωργικού φαρμάκου. Έτσι, η υπολειμματική διάρκεια στα εντομοκτόνα ακολουθεί την εξής φθίνουσα σειρά: κοκκώδη, γαλακτοποιήσιμα, βρέξιμες σκόνες, ευδιάλυτα υγρά. Αυτό συμβαίνει διότι τα κοκκώδη, όπως και οι μικροκάψουλες, είναι ειδικά σχεδιασμένα ώστε να απελευθερώνουν βραδέως το γεωργικό φάρμακο.

- Έκπλυση.

Μία σημαντική διαδικασία απομάκρυνσης ενός γεωργικού φαρμάκου από το έδαφος είναι η εκπλυσή του προς τα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατανομής και η κατάληξή του στις λεκάνες απορροής ή τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα.

- Κλιματικοί παράγοντες.

Η θερμοκρασία είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει την προσρόφηση και την έκπλυση από το έδαφος των γεωργικών φαρμάκων. Αυξημένη θερμοκρασία αυξάνει την εξάτμιση του φυτοφαρμάκου, τη διαλυτότητα του στο νερό και την ταχύτερη αποικοδόμηση του, μειώνει τη προσρόφηση του από το έδαφος, ενώ ταυτόχρονα αυξάνει τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών στο έδαφος. Η ηλιακή ακτινοβολία διασπά φωτολυτικά τα γεωργικά φάρμακα που βρίσκονται στην επιφάνεια του εδάφους, ο άνεμος επηρεάζει την εξάτμισή τους, ενώ η βροχή την εκπλυσή τους. Τέλος, η εδαφική υγρασία επηρεάζει τη δράση των μικροοργανισμών του εδάφους και την κίνηση του εδαφικού νερού.

Μικρή παραμονή
(χρόνος ημίσειας ζωής
30 ημέρες)

- Aldicarb
- Captan
- Dalapon
- Dicamba
- Malathion
- Methyl Parathion
- Oxamyl
- 2,4-D
- 2,4,5-T

Μέτρια παραμονή (χρόνος ημίσειας ζωής 30-100 ημέρες)

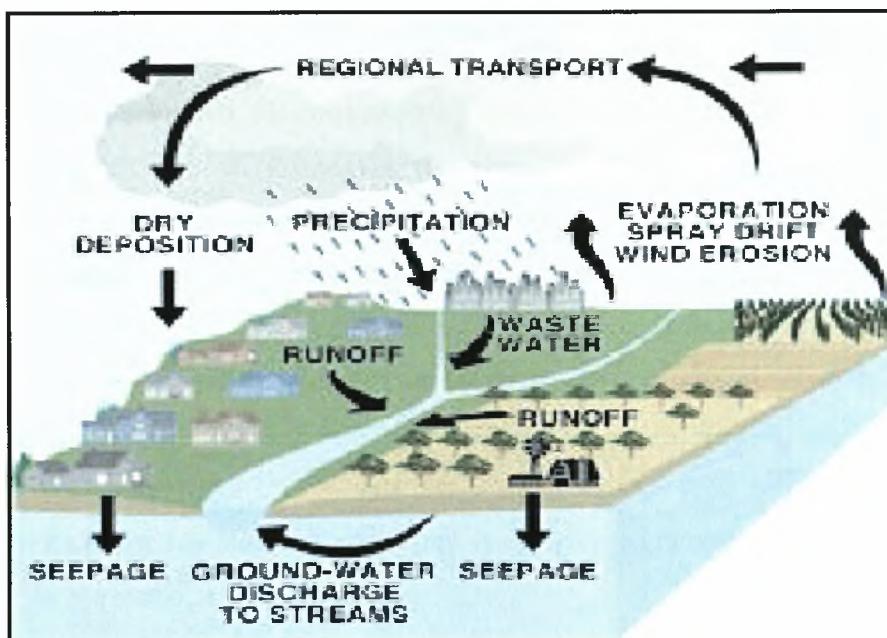
- Aldrin
- Atrazine
- Carbaryl
- Carbofuran
- Diazinon
- Endrin
- Fonofos
- Glyphosate
- Heptachlor
- Linuron
- Parathion
- Phorate
- Simazine

Υψηλή παραμονή (χρόνος ημίσειας ζωής >100 ημέρες)

- TCA
- Picloram
- Bromacil
- Trifluralin
- Chlordane
- Paraquat
- Lindane

Πίνακας 6 : Χρόνος παραμονής επιλεγμένων Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων στο έδαφος

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζεται ο χρόνος παραμονής κάποιων ΦΠ στο έδαφος (E X T O X N E T. MOVEMENT OF PESTICIDES IN THE ENVIRONMENT).



Σχήμα 7: Τα φυτοφάρμακα δεν παραμένουν πάντα εκεί όπου εφαρμόζονται αλλά μεταφέρονται μέσω αέρα και του νερού. Καθώς αυτά εξατμίζονται, μεταφέρονται με τον άνεμο και επανέρχονται στο έδαφος με υγρή ή και ξηρή απόθεση. Επίσης, μέσω της έκλυσης μπορούν να μεταφερθούν στα υπόγεια νερά. Απομακρύνονται λοιπόν από τις γεωργικές και αστικές περιοχές μολύνοντας το έδαφος, τα επιφανειακά νερά και τα υπόγεια νερά. Πηγή: U.S. Geological Survey.

3. 7. Τύχη των φυτοφαρμάκων στο φυτό.

Η απορρόφηση των φυτοφαρμάκων στους ιστούς των φυτών γίνεται από τα φύλλα, τους βλαστούς, τους καρπούς ή από τις ρίζες. Τα ιδιαίτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά τα φυτού καθορίζουν την απορρόφηση και τη κατανομή του γεωργικού φαρμάκου. Μικρά, στενά, όρθια φύλλα με κηρώδη επικάλυψη στην επιφάνεια ή φύλλα με πλούσιο τρίχωμα ή δερματώδη συκκρατούν ένα πολύ μικρό μέρος από το ψεκαστικό διάλυμα. Σε τέτοια φύλλα η είσοδος των ζιζανιοκτόνων είναι πολύ περιορισμένη. Αντίθετα σε μεγάλα φύλλα, λεία, τρυφερά και με οριζόντια θέση τα γεωργικά φάρμακα διεισδύουν ευκολότερα και με μεγαλύτερο ποσοστό. Επιπλέον, το πάχος της επιδερμίδας, το μέγεθος ή ο αριθμός των στομάτων, η υγρασιακή κατάσταση του φυτού καθώς επίσης και στάδιο αύξησης ανάπτυξης του φυτού αποτελούν παράγοντες που καθορίζουν τη μετακίνηση του φαρμάκου στο φυτό (Λόλας, 2003).

Το είδος του γεωργικού φαρμάκου καθορίζει επίσης την ευκολία διείσδυσης του στο φυτό. Τα μη ιονιζόμενα γεωργικά φάρμακα διαλύονται στα φυτικά έλαια και κηρούς, προσροφώνται και διεισδύουν στα επιδερμικά κύτταρα. Όσα από αυτά είναι διασυστηματικά, στη συνέχεια μετακινούνται μέσα στους φυτικούς ιστούς, σε αντίθεση με τα φάρμακα επαφής που έχουν μικρή κινητικότητα. Επιπλέον, η παρουσία μέσα στα σκευάσματα τασενεργών ή προσκολλητικών ουσιών αυξάνει την προσρόφηση τους από τους φυτικούς ιστούς, με αύξηση της επιφάνειας επαφής.

Τα γεωργικά φάρμακα εδάφους προσλαμβάνονται μέσω των ριζών των φυτών, από το εδαφικό διάλυμα και από τα κολλοειδή του εδάφους. Η ποσότητα που προσλαμβάνεται εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους και το είδος του φυτού. Έτσι στα αργιλώδη εδάφη, που προσροφούν ισχυρά τα γεωργικά φάρμακα, η πρόσληψη τους από τα φυτά είναι μειωμένη, ενώ τα καρότα προσλαμβάνουν ευκολότερα χλωριωμένα γεωργικά φάρμακα από τις πατάτες ή τα τεύτλα. Τα φυτοφάρμακα στη συνέχεια μετακινούνται με το ρεύμα του νερού διαπνοής και τα θρεπτικά στοιχεία προς τα πάνω και καταλήγουν στο πρωτόπλασμα των κυττάρων του φυλλώματος.

Η συγκέντρωση των υπολειμμάτων των γεωργικών φαρμάκων στα φυτά μειώνεται με μια από τις εξής διεργασίες:

- I. Εξάτμιση: Τις πρώτες ημέρες μετά την επέμβαση έχει παρατηρηθεί από μελέτες στην Ελλάδα και αλλού, ότι ορισμένα γεωργικά φάρμακα παρουσιάζουν σημαντική μείωση των υπολειμμάτων τους σε ποσοστό 60% ή και παραπάνω και οφείλεται στο

γεγονός ότι το γεωργικό φάρμακο παραμένει ακόμα στην επιφάνεια του φυτού και δεν έχει διεισδύσει στους φυτικούς ιστούς. Η μείωση αυτή των υπολειμμάτων, λόγω εξάτμισης, γίνεται μικρότερη με την πάροδο του χρόνου.

II. Ανάπτυξη του φυτού: Ο ρυθμός ανάπτυξης του φυτού επηρεάζει τα υπολείμματα των γεωργικών φαρμάκων. Έτσι με τον διπλασιασμό του βάρους ενός καρπού υποδιπλασιάζεται η συγκέντρωση των γεωργικών φαρμάκων ακόμα και αν δεν υπάρχει καμία αποικοδόμηση τους (φυσιολογική αραίωση). Η διεργασία αυτή έχει σημασία σε γεωργικά προϊόντα με γρήγορη ανάπτυξη καρπού, όπως στα κολοκυνθοειδή. Επίσης με την αύξηση του μεγέθους των καρπών, των φύλλων και των άλλων τμημάτων του φυτού, τα υπολείμματα των γεωργικών φαρμάκων επαφής εκτείνονται πλέον σε πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια και εκτίθενται έτσι περισσότερο στους κλιματικούς παράγοντες που τα επηρεάζουν (Μηλιάδης, 1997).

III. Μεταβολισμός: Μέσα στο φυτό, τα γεωργικά φάρμακα υπόκεινται σε μεταβολισμό και μετατρέπονται σε μία ή περισσότερες υποενώσεις (μεταβολίτες) που άλλες είναι λιγότερες τοξικές από τη μητρική ένωση και άλλες όχι. Ο μεταβολισμός μπορεί να οφείλεται σε χημικές αντιδράσεις με τα συστατικά του φυτού ή σε ενζυματικές αντιδράσεις. Η διάσπαση μπορεί να συμβεί σε διάφορα σημεία του μορίου, με απόσπαση χαρακτηριστικών ομάδων. Εκτός από αντιδράσεις απόσπασης, ο μεταβολισμός γίνεται με οξείδωση, αναγωγή, υδροξυλίωση, υδρόλυση και άλλες πυρηνόφιλες αντιδράσεις.

4. ΜΙΚΡΟΚΑΨΟΥΛΕΣ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗ ΑΠΟΔΕΣΜΕΥΣΗ

Πολλές πρωτότυπες ιδέες εφαρμόζονται στους εργαστηριακούς πάγκους στο τομέα της τυποποίησης φυτοφαρμάκων (<http> 4), μερικές από τις οποίες είναι βιολογικά πολύ ενδιαφέρουσες, αλλά μόνο αυτές οι οποίες συμμορφώνονται με τα αυστηρά κριτήρια των διεθνών υπηρεσιών και υπόσχονται εμπορική βιωσιμότητα, υλοποιούνται και περνούν στο εμπόριο. Από τις πρόσφατες εξελίξεις, τα εναιωρήματα μικροκαψουλών (CS) έχουν πρακτικά εμφανίσει προοπτικές για το μέλλον.

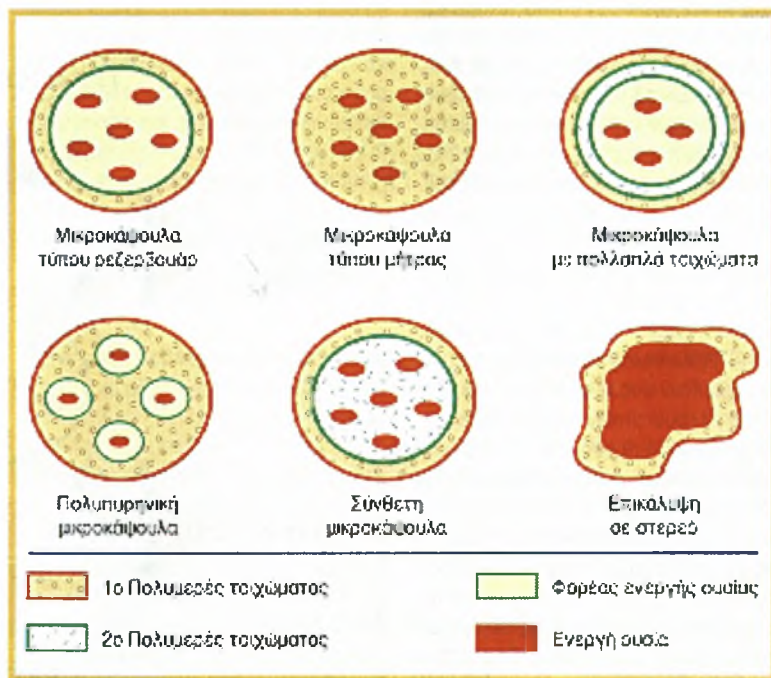
Η διαδικασία αργής αποδέσμευσης έχει πρόσφατα προσελκύσει το ενδιαφέρον λόγω των ποικίλων διαθέσιμων δυνατοτήτων όπως η ελεγχόμενη ή και η σταθερή αποδέσμευση αγροχημικών, φαρμάκων, εντομοκτόνων, ζιζανιοκτόνων κ.α. Μια από τις πιο βασικές τεχνικές στο τομέα της ελεγχόμενης αποδέσμευσης είναι η **μικροενθυλάκωση**. Με εφαρμογή των μεθόδων της μικροενθυλάκωσης στην τεχνολογία ελεγχόμενης απελευθέρωσης λιπασμάτων και γεωργικών φαρμάκων αναπτύσσεται ένας νέος τύπος αγροχημικών προϊόντων με σκοπό την αποτελεσματικότερη λίπανση και προστασία της αγροτικής παραγωγής και τη συμβατότητα των λιπασμάτων και των γεωργικών φαρμάκων με το περιβάλλον. Από τη χρήση τους προκύπτουν τεχνικά και οικονομικά οφέλη με ταυτόχρονη ικανοποίηση της γενικότερης απαίτησης της εποχής μας για καλύτερη προστασία του περιβάλλοντος και την ασφάλεια των χρηστών. Η ανάπτυξη αυτή κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική δεδομένου ότι στην Ελλάδα δεν έχει ακόμα αναπτυχθεί ευρέως η παραπάνω τεχνολογία και κυρίως δεν έχει μεταφερθεί σε επίπεδο παραγωγής.

Με τη μικροενθυλάκωση και τη χρήση επιλεγμένων πολυμερών είναι εφικτό να ελέγξουμε το σημείο της απελευθέρωσης -απόδοσης της δραστικής ουσίας, την έναρξη της απόδοσης, την ένταση και τη διάρκεια της δράσης του φαρμάκου. Ο έλεγχος της διάχυσης του φαρμάκου είναι μια ενδιαφέρουσα φαρμακολογική προσέγγιση για φάρμακα που απαιτούν συχνή δοσολογία προκειμένου να διατηρήσουν επιθυμητά θεραπευτικά επίπεδα στους διάφορους ιστούς και όργανα, παρέχοντας ένα επαναλαμβανόμενο και παρατεταμένο ρυθμό απελευθέρωσης.

Η διάμετρος της μικροκάψουλας είναι της τάξης των 10^{-3} με 10^{-9} m και αποτελείται από ένα κεντρικό σωματίο (δραστική ουσία) και ένα εξωτερικό τοίχωμα (μια πορώδης μεμβράνη) που επιτρέπει τη σταδιακή ελευθέρωση της δραστικής ουσίας. Το εξωτερικό τοίχωμα

απομονώνει το κεντρικό σωματίο από το περιβάλλον και το προστατεύει από τις επιδράσεις του περιβάλλοντος (π.χ. διάσπαση από την υπεριώδη ακτινοβολία, από υδρόλυση, από χημική αποδόμηση) και την αλληλεπίδρασή του με άλλα υλικά. Διάφορα είδη πολυμερών χρησιμοποιούνται για το εξωτερικό τοιχώματα οποία πρέπει να πληρούν (Perrin B., 2004) τις παρακάτω προϋποθέσεις:

1. Το πολυμερές πρέπει να έχει το κατάλληλο μοριακό βάρος και τέτοια χημική δομή που να επιτρέπει τα απαιτούμενα ποσοστά απελευθέρωσης του φυτοφαρμάκου.
2. Να μην αντιδρά με τη δραστική ουσία.
3. Το πολυμερές και τα συστατικά αποικοδόμησης του πρέπει να είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιούνται προϊόντα φυσικών πολυμερών, όπως η σελλουλόζη, το άμυλο, το πολυγαλακτικό οξύ, το πολυγλυκολικό οξύ. Επίσης, τελευταία χρησιμοποιούνται και πολλά ανόργανα υλικά.
4. Να είναι σταθερό κατά την αποθήκευση και τη χρήση του φυτοφαρμάκου.
5. Να είναι οικονομικό



Σχημάτα τύπου μικροκάψουλας διαφόρων ειδών

Σχήμα 8: Τύποι μικροκάψουλας διαφόρων ειδών

Μια νέα μέθοδος εφαρμόζεται σήμερα για την μικροενθυλάκωση των φυτοφαρμάκων. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη μίξη αμύλου – φυτοφαρμάκου - νερού, με ταυτόχρονη προσθήκη αλκάλεος ώστε να ζελατινοποιηθεί το άμυλο. Το όλο μίγμα επεξεργάζεται με βορικό οξύ. Το στερεό παράγωγο είναι ένα σύμπλεγμα βορικού αμύλου, εγκλωβίζοντας το φυτοφάρμακο σε μικρά κελιά (http 5).

Ένα άλλο χαρακτηριστικό των νέων αυτών προϊόντων είναι η απουσία οργανικού διαλύτη. Οι μικροκάψουλες επίσης, μπορούν να συσκευαστούν και ως στεγνές σκόνες, που χρησιμοποιούνται ως δόλωμα, ή ως βρέξιμη σκόνη ή ως πυκνά διαλύματα από μικροκάψουλες σε νερό. Το νερό που περιβάλλει τις κάψουλες εμποδίζει τη διάχυση της δραστικής ουσίας. Μετά την εφαρμογή του προϊόντος στη φυτική επιφάνεια και την εξάτμιση του νερού, το ενεργό συστατικό αρχίζει να διαχέεται μέσα από το τοίχωμα της κάψουλας (Ρούμπος, 1996). Η διάχυση συνεχίζεται μέχρι να αδειάσει τελείως η κάψουλα (Σχήμα 9).



Σχήμα 9 :Μηχανισμός δράσης των μικροκαψουλών

Τα ποσοστά αποδέσμευσης επηρεάζονται από το μέγεθος της κάψουλας, το πάχος και την διαπερατότητα του εξωτερικού τοιχώματος. Μικρές κάψες με λεπτά τοιχώματα και με χαμηλή πυκνότητα στο σημείο σύνδεσης του πολυμερούς (εξωτερικό τοίχωμα και κεντρικό σωματίο), επιτρέπουν την ταχύτερη αποδέσμευση. Είναι λοιπόν δυνατό, ελέγχοντας τα παραπάνω χαρακτηριστικά και εφαρμόζοντας διάφορους συνδυασμούς να παράγονται φυτοφάρμακα με ποικίλα ποσοστά αποδέσμευσης. Σήμερα, έχει γεννηθεί η ιδέα της παραγωγής εντομοκτόνων που να περιέχουν μικροκάψουλες με διαφορετικά ποσοστά αποδέσμευσης, για παράδειγμα μια αναλογία που να αποδεσμεύεται αμέσως με στιγμιαία εξόντωση του ζωικού

εχθρού και άλλη μια αναλογία με μειωμένο βαθμό αποδέσμευσης που να παρέχει υπολειμματική δραστηριότητα (Bob Perrin, 2004).

Σε μία έρευνα που έγινε για τη μηχανική αντοχή μικροκαψουλών που περιείχε fenitrothion που συσκευάστηκε σε μικροκάψουλες μαζί με πολυουρεθάνη διαμέσου μεσοφασικού πολυμερισμού, μελετήθηκε η σχέση μεταξύ των παραγόντων τυποποίησης, όπως η μέση διάμετρος των μικροκαψουλών (D) και η λεπτότητα των τοιχωμάτων των μικροκαψουλών (T), σε συνάρτηση με τη φυσική δύναμη των κάψουλων. Βρέθηκε ότι όσο μεγαλύτερη ήταν η αναλογία D/T τόσο μικρότερη πίεση απαιτήθηκε για το σπάσιμο του 50% των μικροκαψουλών. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σύμφωνο με τη θεωρία της καταστροφής μιας άδειας σφαίρας με λεπτό τοίχωμα (Toshiro Ohtsubo et al., 1990).

Με σκοπό να γίνει βιολογικά ενεργό το εντομοκτόνο θα πρέπει να αποδεσμευτεί από την μικροκάψουλα. Υπάρχουν δύο μηχανισμοί αποδέσμευσης αυτός της διάχυσης μέσω του τοιχώματος της κάψουλας και αυτός της καταστροφής του τοιχώματος της κάψουλας, είτε από φυσική καταστροφή, όπως μείωση μηχανικής αντοχής, είτε από χημική καταστροφή, όπως υδρόλυση, βιοαποικοδόμηση, θερμική αποικοδόμηση κ.α. Τα περισσότερα διαθέσιμα φυτοφάρμακα σε μικροκάψουλες που κυκλοφορούν σήμερα αποδεσμεύονται με το μηχανισμό της χημικής καταστροφής με υδρόλυση.

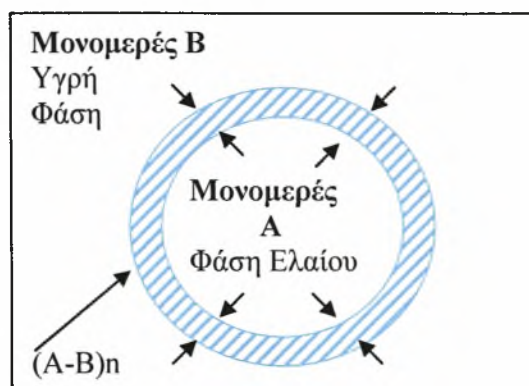
4.1. Μέθοδοι προετοιμασίας μικροκαψουλών.

Οι μέθοδοι προετοιμασίας μικροκαψουλών (<http> 2) διακρίνονται σε:

- Χημικές μεθόδους (Μεσοφασικός πολυμερισμός, Πολυμερισμός επί τόπου (in situ), Διεργασίες πολυμερισμού σε αιώρημα / γαλάκτωμα).
- Φυσικές μεθόδους (Διεργασίες διαχωρισμού των φάσεων, Μέθοδος εξάτμισης διαλύτη από σύνθετο γαλάκτωμα)
- Μηχανικές μεθόδους (Ξήρανση με πήξη και εκνέφωση, Μέθοδος ακροφυσίου, εμβλαπτισμένης εκβολής, Μέθοδος ρευστοστερεάς κλίνης)

Από τις παραπάνω μεθόδους αυτή του μεσοφασικού πολυμερισμού χρησιμοποιείται πιο συχνά. Μία φάση ελαίου, που περιέχει το διαλυτό-έλαιο μονομερές A, διασκορπίζεται σε μια υγρή φάση, που περιέχει διαλυτό-υδατικό μονομερές B (Σχήμα 10). Το φαινόμενο πολυμερισμού των μονομερών A και B λαμβάνει χώρα στη μεσόφαση ύδατος-ελαίου με

αποτέλεσμα τη τυποποίηση ενός πολυμερούς φιλμ $-(A-B)-$. Έτσι, η φάση ελαίου ενθυλακώνετε στο πολυμερισμένο τοίχωμα. Τα A και B είναι πολυλειτουργικά μονομερή τα οποία μπορούν να πολυμερίζονται από αντιδράσεις πολυπροσθήκης ή πολυσυμπύκνωσης (Kozo Tsuji, 1987).



Σχήμα 10: Μικροενθυλάκωση με τη μέθοδο του μεσοφασικού πολυμερισμού.

4. 2. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης Φ.Π. συσκευασμένων σε μορφή μικροκαψουλών.

Γενικά τα πλεονεκτήματα της χρήσης εντομοκτόνων που βρίσκονται συσκευασμένα σε μορφής μικροκάψουλας (<http> 6)είναι:

- Η ελεγχόμενη ή αργή αποδέσμευση της δραστικής ουσίας με αποτέλεσμα τη βελτίωση της υπολειμματικής δράσης του εντομοκτόνου και παράλληλα του μεγαλύτερου διαστήματος μεταξύ των δόσεων εφαρμογής αλλά και της εφαρμογής μικρότερων δόσεων φυτοφαρμάκου.
- Η σημαντική μείωση της οξείας τοξικότητας για τον άνθρωπο και τα θηλαστικά. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μεμβράνη που περιβάλλει τις μικροκάψουλες και η οποία παίζει το ρόλο του μονωτικού περιορίζοντας την άμεση επαφή της δραστικής ουσίας με το δέρμα και το γαστρεντερικό σύστημα. Φαίνεται, μάλιστα, ότι οι μικροκάψουλες περνούν μέσα από το γαστρεντερικό σωλήνα και αποβάλλονται ανέπαφες μέσω της φυσικής απεκκριτικής οδού. Σε συνδυασμό με το γεγονός ότι έχουν ως βάση το νερό μειώνουν ακόμη περισσότερο τις πιθανότητες εμφάνισης ερεθισμάτων στο δέρμα και στα μάτια, καθώς και τους κινδύνους στην έκθεση από εισπνοή.

- Η μειωμένη φυτοτοξικότητα που παρουσιάζουν.
- Η μειωμένη επίδραση στην ωφέλιμη εντομοπανίδα. Λόγω της σταδιακής απελευθέρωσης του ενεργού παράγοντα, της απουσίας οργανικού διαλύτη και της συμπεριφοράς των ωφέλιμων, τα οποία δε τρέφονται από τους φυτικούς ιστούς και συνεπώς δε κινδυνεύουν από την κατάποση του προϊόντος, τα εντομοκτόνα της κατηγορίας αυτής έχουν μειωμένη επίδραση στα ωφέλιμα αρπακτικά, όπως είναι το άκαρι *Typhlodromus sp.*, η πασχαλίτσα και άλλα (προνύμφες λεπιδόπτερον κ.α.).
- Η μειωμένη επίδραση στο περιβάλλον. Η τυποποίηση σε μορφή μικροκάψουλας μειώνει τον κίνδυνο της έκπλυσης και της ρύπανσης των υπόγειων υδάτων. Οι κάψουλες φιλτράρονται από το έδαφος και παραμένουν στο ανώτερο στρώμα της εδαφικής επιφάνειας (σε βάθος μικρότερο από 5 εκ.). Το ενεργό συστατικό αποδεσμεύεται αργά ή διασπάται με φυσικό τρόπο. Οι άδειες κάψουλες δεν αποτελούν απειλή για το περιβάλλον, επειδή είναι από πολυμερές τύπου νάιλον και εξαιρούνται από την υποχρέωση υποβολής ανεκτών ορίων υπολειμμάτων από τον οργανισμό προστασίας περιβάλλοντος των Η.Π.Α (USEPA).
- Η καταλληλότητα για χρήση τους στην Ολοκληρωμένη Καταπολέμηση.

Μελέτη της πορείας του fenitrothion σε μικροκάψουλα ενάντια στο έντομο *Blattella germanica*.

Το τοίχωμα της μικροκάψουλας ήταν πολυουρεθάνη και η δραστική ουσία του πυρήνα 20% fenitrothion και οι μηχανισμοί της απελευθέρωσης της είναι με διάχυση, με βάδιση και με βρώση. Οι μικροκάψουλες τοποθετήθηκαν σε δοχείο petri και διατηρήθηκαν στους 20⁰ C και στους 40⁰ C και το πείραμα διήρκεσε 12 εβδομάδες. Η ποσότητα του fenitrothion που απελευθερώθηκε ήταν ασήμαντη, αποδεικνύοντας ότι το υλικό του πυρήνα δεν διαχύθηκε διαμέσου του πολυμερούς. Μετά από το πέρασμα των κατσαρίδων πάνω από το δοχείο petri, οι μικροκάψουλες καταστράφηκαν, όπως φάνηκε με μικροσκοπική παρατήρηση. Η ποσότητα του fenitrothion στο σώμα του και στα εντόσθιά του εντόμου βρέθηκε περίπου 200 και 20 φορές, αντίστοιχα μεγαλύτερη από την τιμή LD₅₀ (0,2 μg ανά έντομο). Εάν το πάχος του τοιχώματος είναι μεγάλο ή το μέγεθος του μορίου πολύ μικρό, η επαφή με την κατσαρίδα δε θα έχει το επιθυμητό αποτέλεσμα. Αντιθέτως, αν το τοίχωμα είναι πολύ λεπτό θα χαθεί η αναμενόμενη μακροχρόνια υπολειμματική δραστικότητα. Οι μικροκάψουλες θα καταστρέφονται πολύ

εύκολα και η δραστική ουσία θα αποσυντίθεται ταχύτατα. Ακόμη, όσο μικρότερη είναι η μέση διάμετρος (mass median diameter) τόσο ανθεκτικότερη είναι η μικροκάψουλα. Το σκεύασμα παρουσιάζεται να έχει μικρή οξεία τοξικότητα στα θηλαστικά, και να είναι ασφαλές κατά την εφαρμογή του. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι οι κάψουλες δεν καταστρέφονται κατά τον ψεκασμό γιατί το τοίχωμα είναι μαλακό και εύκαμπτο στο νερό (Καρπούζας, 2003).

5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Πείραμα αγρού. Το πειραματικό μέρος αγρού πραγματοποιήθηκε σε αμπελώνα ποικιλίας λευκού Ροδίτη στην περιοχή Νέα Αγχίαλος του Νομού Μαγνησίας. Τα πρέμνα του αμπελιού απείχαν 1,2m μεταξύ των και 1,8m μεταξύ των γραμμών. Κατά τη διάρκεια του πειράματος ακολουθήθηκαν οι καθιερωμένες καλλιεργητικές φροντίδες στο αμπέλι. Σε κάθε επέμβαση, στα πειραματικά τεμάχια των 48 (4 x 12) πρέμνων το καθένα, έγιναν τρεις επαναλήψεις με τα δύο σκευάσματα και τον ασφέκαστο μάρτυρα.

Στο πείραμα αγρού του 2002 ο ψεκασμός πραγματοποιήθηκε στις 10-9-2002 με το σκεύασμα IPM 40% CS στη συνιστώμενη δόση 190 mL/100L ψεκαστικού υγρού. Το πείραμα αγρού του 2003 περιελάμβανε δύο επεμβάσεις που έγιναν στις 28-8-2003, η μία με το σκεύασμα IPM 40% CS στη συνιστώμενη δόση 190 mL/100L ψεκαστικού υγρού και η άλλη με το σκεύασμα Fenthron EC 50% στη συνιστώμενη δόση 150 mL/100L ψεκαστικού υγρού. Ο ψεκασμός των σταφυλιών έγινε μέχρι απορροής με χειροκίνητο ψεκαστήρα πλάτης σε ρυθμό που αντιστοιχεί σε περίπου 100 L ψεκαστικού υγρού το στρέμμα.

Οι εφαρμογές του εντομοκτόνου έγιναν μετά την πλήρη ολοκλήρωση της ανάπτυξης της ράγας των σταφυλιών και 20-30 ημέρες πριν της αναμενόμενης συγκομιδής για οινοποίηση των σταφυλιών. Στην περίπτωση αυτή ελαχιστοποιείται το φαινόμενο της μείωσης των υπολειμμάτων που οφείλεται στην αραίωση λόγω μεγέθυνσης του καρπού.

Οι κλιματολογικές συνθήκες που επικράτησαν την περίοδο των δειγματοληψιών παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7: Κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούσαν στον αμπελώνα κατά τις χρονικές περιόδους του πειράματος

Έτος	Μέση ημερήσια Θερμοκρασία °C	Ύψος βροχής mm	Μέση ημερήσια σχετική υγρασία %
2002	19,2	14,8	81,9
2003	20,2	6,8	62,9

Λειψυατοληψία. Η δειγματοληψία σταφυλιών για ανάλυση υπολειμμάτων έγινε σύμφωνα με τις απαιτήσεις FAO/WHO. Το λαμβανόμενο δείγμα από κάθε πειραματικό τεμάχιο ήταν τουλάχιστον 1kg και κάθε δείγμα περιελάμβανε τμήμα από τουλάχιστον 12 τσαμπιά σταφυλιών διαφορετικών πρέμων. Τα δείγματα τοποθετούνταν σε χάρτινες σακούλες, μεταφέρονταν αυθημερόν στο εργαστήριο όπου ομογενοποιούνταν (ράγες και κοτσάνια) και αποθηκεύονταν σε κατάψυξη -18°C μέχρι την ανάλυση τους. Για τη μελέτη της αποικοδόμησης του fenitrothion στα σταφύλια συλλέχθηκαν δείγματα από τα πειραματικά τεμάχια ακριβώς πριν την εφαρμογή (0 ημέρες) και μερικές ώρες μετά τον ψεκασμό από στεγνά πρέμνα (δείγμα 0 ημερών) και σε διάφορα χρονικά διαστήματα (2, 7, 11, 15, 20, 25 και 30 ημέρες) μετά την εφαρμογή. Τα δείγματα φύλλων και εδάφους συλλέχθηκαν κατά τα χρονικά διαστήματα των 0, 7, 15, 30, 45 και 60 ημέρες μετά την εφαρμογή.

Υλικά-γημικά αντιδραστήρια-διαλύματα.

Πρότυπη ουσία : Χρησιμοποιήθηκε πρότυπη ουσία fenitrothion (καθαρότητας 97.6%) της εταιρείας Riedel de Haen.

Πρότυπα διαλύματα : Παρασκευάστηκε μητρικό (stock) πρότυπο διάλυμα 1000μg/mL σε ακετόνη το οποίο αποθηκεύτηκε στους -20°C . Από το μητρικό πρότυπο διάλυμα παρασκευάστηκαν με τις κατάλληλες αραιώσεις ενδιάμεσα διαλύματα εργασίας σε ακετόνη για τα πειράματα ανάκτησης.

Επίσης παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή της καμπύλης αναφοράς.

Διαλύτες: Ακετόνη, διχλωρομεθάνιο, πετρελαϊκός αιθέρας, τριμεθυλοπεντάνιο, τολουόλιο, οξικός αιθυλεστερας. Οι χρησιμοποιούμενοι διαλύτες ήταν βαθμού καθαρότητας Pestiscan της Lab-Scan.

Μέθοδοι εκχύλισης.

Η μέθοδος εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε για το σταφύλι και τα φύλλα ήταν η ακόλουθη:

Σε υάλινο σωλήνα φυγοκέντρου ζυγίζονται ποσότητα 15g ιστού σταφυλιού, προστίθενται 30mL ακετόνης και ομογενοποιούνται σε ομογενοποιητή Ultra Turrax σε χαμηλές στροφές για 30sec. Κατόπιν προσθέτονται 30mL διχλωρομεθάνιο και 30mL πετρελαϊκού αιθέρα και ομογενοποιούνται για επιπλέον 30sec. Ακολουθείτε φυγοκέντρωση στις 3500 στρ/min για 3 min Ποσότητα 25mL εκχυλίσματος συμπυκνώνονται μέχρι ξηρού σε περιστροφικό εξατμιστήρα υπό κενό και παραλαμβάνεται με 5mL μίγματος ισοοκτάνιο/τουλουόλιο (9/1) (ενέσιμο διάλυμα).

Η μέθοδος εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του fenitrothion στο χόμα ήταν η ακόλουθη:

Ποσότητα 10 g ξηρού εδάφους εκχυλίζεται με 20mL ακετόνης σε υάλινο φιαλίδιο με βιδωτό πώμα από teflon με ανακίνηση για 90min. Ακολουθεί φυγοκέντρωση στις 3500στρ/min για 15 λεπτά και 5mL από την υπερκείμενη οργανική φάση συμπυκνώνονται σε περιστροφικό εξατμιστήρα υπό κενό μέχρι ξηρού. Το υπόλειμμα επαναδιαλύεται και επανασυμπυκνώνεται διαδοχικά με 2x5mL οξικού αιθυλεστέρα και παραλαμβάνεται τελικά με 2mL οξικού αιθυλεστέρα. (ενέσιμο διάλυμα).

Χρωματογραφική ανάλυση.

Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων του fenitrothion στα δείγματα σταφυλιού, φύλλων και εδάφους έγινε με αεριοχρωματογραφία. Χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος Hewlett Packard 6890 με ανιχνευτή NPD και στήλη τύπου BPX-5 30m x 0,32mm x 0,25μm. Η θερμοκρασία του εκχυτή ήταν 230°C και του ανιχνευτή 310°C.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ακόλουθο: αρχική θερμοκρασία 60°C για 1,2min, άνοδος της θερμοκρασίας με ρυθμό αύξησης 14°C/min μέχρι τους 220°C (παραμονή για 2min) και ακολούθως με ρυθμό 30°C/min μέχρι τους 290°C και παραμονή στη θερμοκρασία αυτή για 5min. Το φέρον αέριο ήταν ήλιο με ροή 1,4 mL/min. Ο ενέσιμος όγκος ήταν 2μL σε σύστημα έκχυσης pulsed splitless. Η επεξεργασία του χρωματογραφικού σήματος γινόταν με το πρόγραμμα Chemstation της Hewlett Packard μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή.

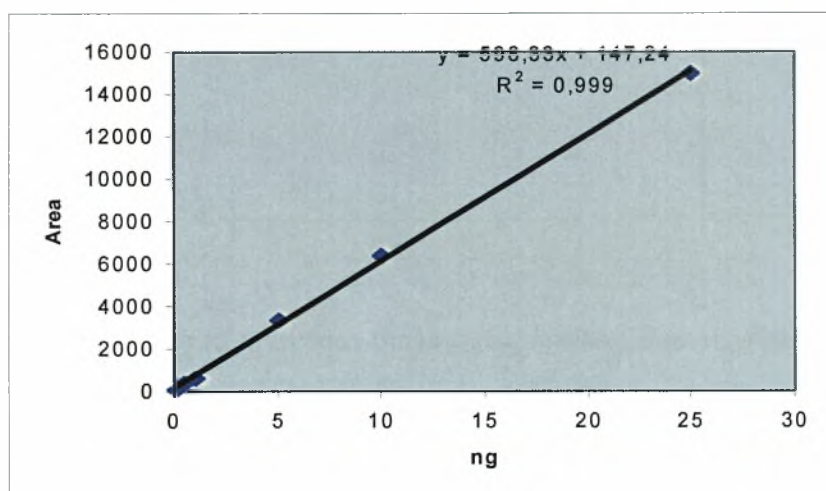
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ –ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6. 1. Ποιοτικός προσδιορισμός.

Η ταυτοποίηση του εντομοκτόνου στα χρωματογραφήματα έγινε με βάση το χρόνο κατακράτησης του. Ο χρόνος κατακράτησης του fenitrothion με τις εφαρμοζόμενες χρωματογραφικές συνθήκες είναι 15,10 min (Σχήματα 12, 15). Τα δείγματα του μάρτυρα δεν εμφάνισαν καμία παρεμπόδιση στο χρόνο κατακράτησης του fenitrothion τόσο στα σταφύλια όσο και στα δείγματα φύλλων και εδάφους (Σχήματα 11, 13, 14).

6. 2. Ποσοτικός προσδιορισμός.

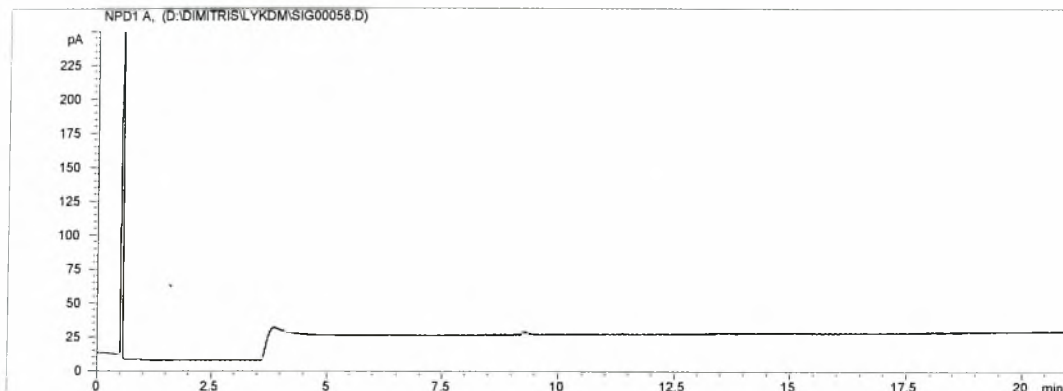
Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του fenitrothion στα δείγματα έγινε με την τεχνική του εξωτερικού προτύπου με χρήση καμπύλης αναφοράς (Σχήμα 10).



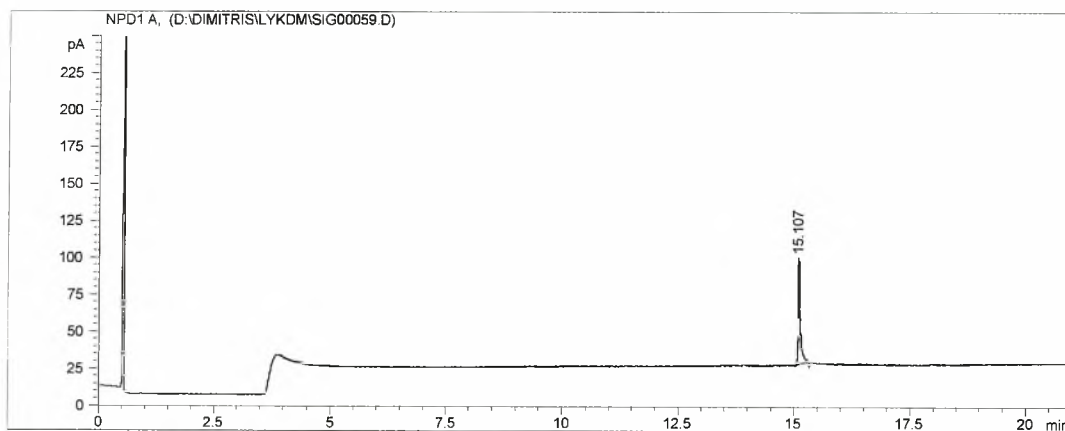
Σχήμα 10: Καμπύλη αναφοράς για το fenitrothion στο σύστημα GC-NPD

Η απόκριση του ανιχνευτή στην περιοχή από 0,1 - 25ng fenitrothion βρέθηκε γραμμική, με τιμή του συντελεστή συσχέτισης $r= 0,999$.

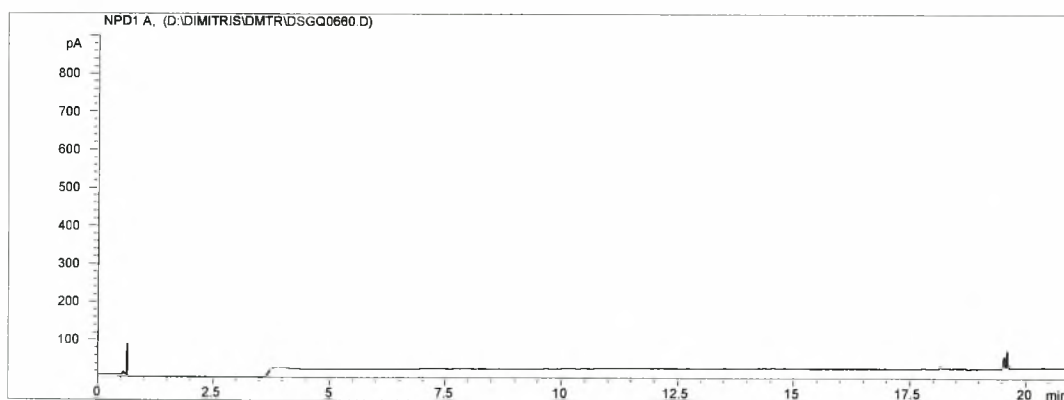
Το όριο ποσοτικού προσδιορισμού για το fenitrothion στους φυτικούς ιστούς (σταφύλι και φύλλα) και στο έδαφος εκτιμήθηκε σε 0,01 και 0,02 mg/kg, αντίστοιχα.



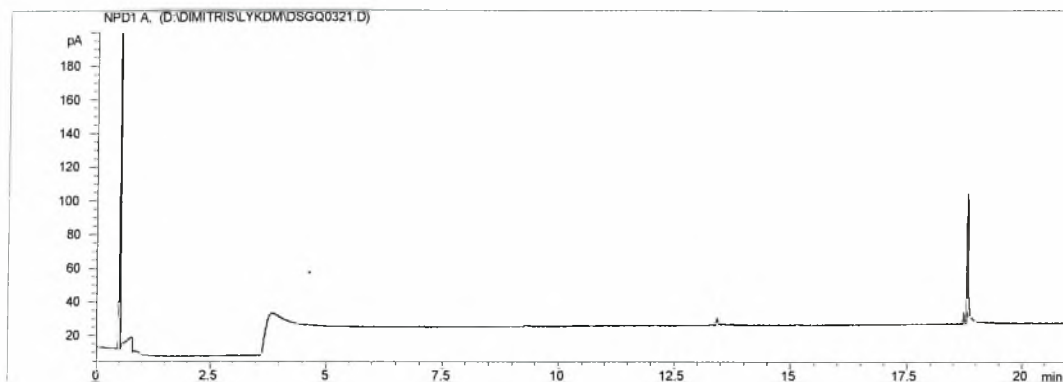
Σχήμα 11: Χρωματογράφημα εκχυλίσματος από δείγμα σταφυλιού μάρτυρα.



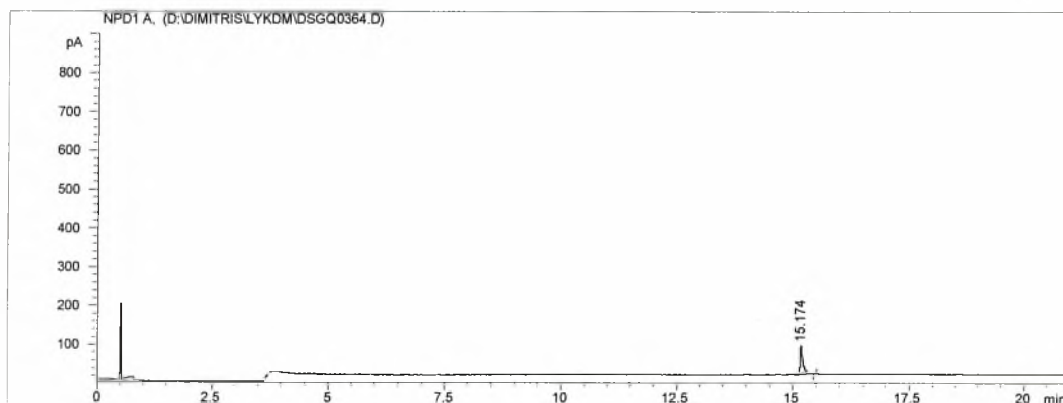
Σχήμα 12: Χρωματογράφημα προτύπου διαλύματος fenitrothion σε εκχύλισμα σταφυλιού.



Σχήμα 13 : Χρωματογράφημα εκχυλίσματος φύλλων αμπέλου μάρτυρα.



Σχήμα 14 : Χρωματογράφημα από εκχύλιση δείγματος χόματος μάρτυρα.



Σχήμα 15 : Χρωματογράφημα προτύπου διαλύματος fenitrothion 0,5 mg/L .

6.3. Έλεγχος της μεθόδου.

Η μέθοδος εκχύλισης και χρωματογραφικού προσδιορισμού του fenitrothion ελέγχθηκε ως προς την αξιοπιστία της με πειράματα ανάκτησης. Δείγματα μάρτυρα φορτίστηκαν με γνωστή ποσότητα προτύπου διαλύματος fenitrothion έτσι ώστε να προκύψουν δείγματα φορτισμένα σε διάφορα επίπεδα συγκεντρώσεων. Στη συνέχεια ακολουθήθηκαν οι προαναφερόμενες για κάθε τύπο υποστρώματος, τεχνικές εκχύλισης και χρωματογραφικής ανάλυσης και προσδιορίστηκε η ποσότητα του εντομοκτόνου που ανακτήθηκε σε σχέση με αυτή που εφαρμόστηκε με τη φόρτιση.

Οι δοκιμές ανάκτησης έγιναν εις τριπλούν και τα αποτελέσματα , δηλαδή η % ανάκτηση και η επαναληψιμότητα (ως σχετική τυπική απόκλιση, ΣΤΑ) της μεθόδου παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

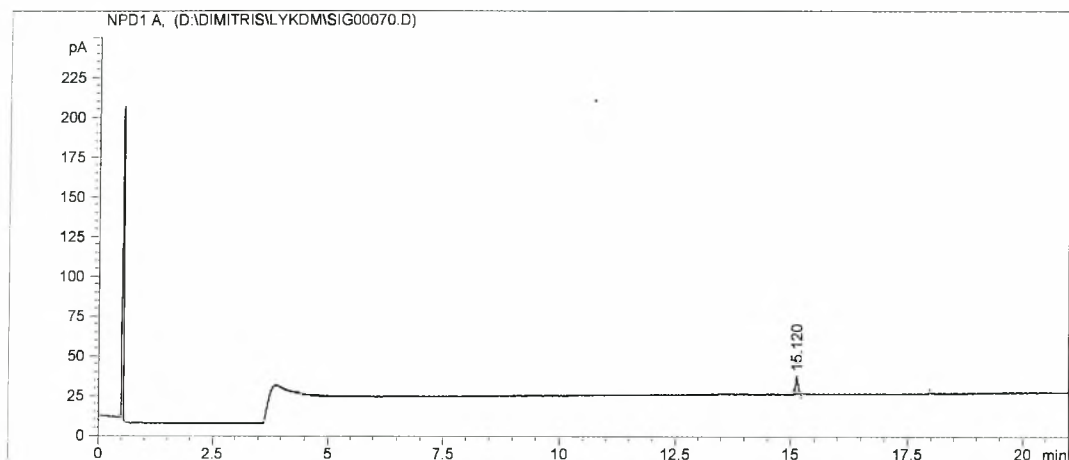
Πίνακας 8: Αποτελέσματα ανακτήσεις fenitrothion (Μέσος όρος Ανακτήσεων του fenitrothion - % \pm Σχετική Τυπική Απόκλιση – ΣΤΑ) για σταφύλια για διάφορα επίπεδα φόρτισης.					
Υπόστρωμα	Εκχυλιστικό μέσο	0,10 mg/Kg	0,50 mg/Kg	2,0 mg/Kg	20 mg/Kg
Σταφύλι	AC/DCM/PE	94 \pm 3	101 \pm 3	95 \pm 4	--
Φύλλα	AC/DCM/PE	89 \pm 3	91 \pm 3	98 \pm 4	79 \pm 10
Έδαφος	AC	93 \pm 7	81 \pm 5	101 \pm 6	

AC:Ακετόνη, DCM:Διχλωρομεθάνιο, PE:Πετρελαϊκός αιθέρας,

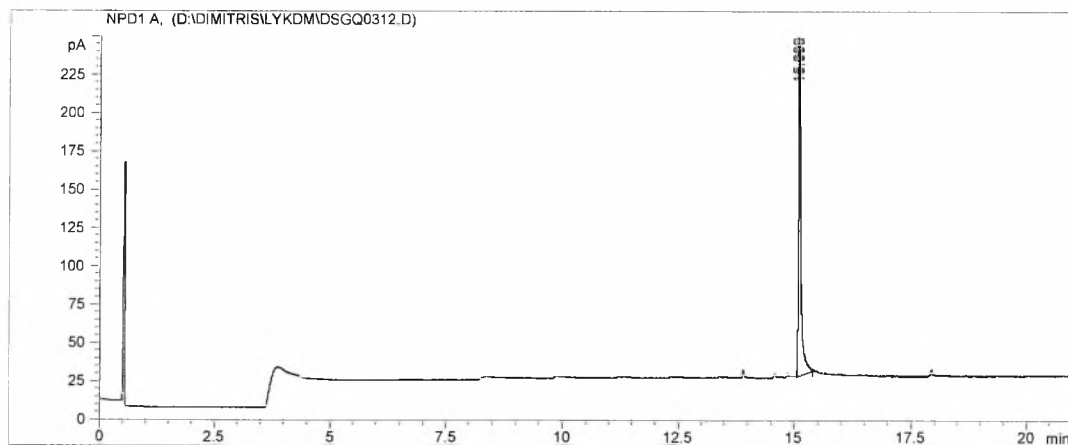
Οι τιμές ανάκτησης που προέκυψαν είναι ικανοποιητικές, καθώς είναι γνωστό ότι όταν η ανάκτηση κυμαίνεται μεταξύ 70% και 110% της συγκέντρωσης με την οποία φορτίστηκε ο μάρτυρας τότε θεωρείται αποδεκτή και τα αποτελέσματα αξιόπιστα (Council Directive 94/43/EC, Greve, 1984). Επίσης, οι τιμές των σχετικών τυπικών αποκλίσεων είναι πολύ καλές και οδηγούν στο συμπέρασμα, ότι η μέθοδος που εφαρμόστηκε παρουσιάζει καλή επαναληψιμότητα.

6. 4. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του fenitrothion σε σταφύλια και φύλλα.

Στα Σχήματα 16 και 17 παρουσιάζονται χρωματογραφήματα από ανάλυση δειγμάτων σταφυλιού που συλλέχθηκαν 15 ΗΑΕ από τα πειραματικά τεμάχια που ψεκάστηκαν με Fenthron 50 EC και με Fenitrothion IPM 40 CS, αντίστοιχα.

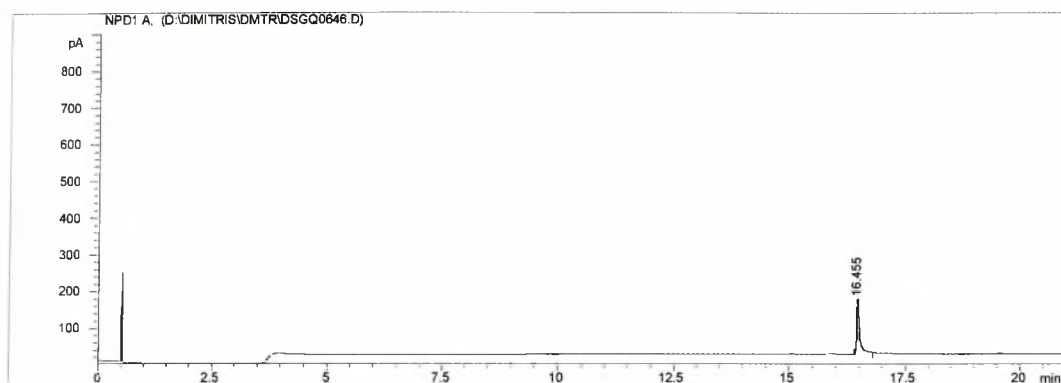


Σχήμα 16 : Χρωματογράφημα εκχυλίσματος δείγματος σταφυλιού 15 ΗΑΕ από το πειραματικό τεμάχιο αμπελιού που δέχθηκε ψεκασμό με Fenthron 50 EC.

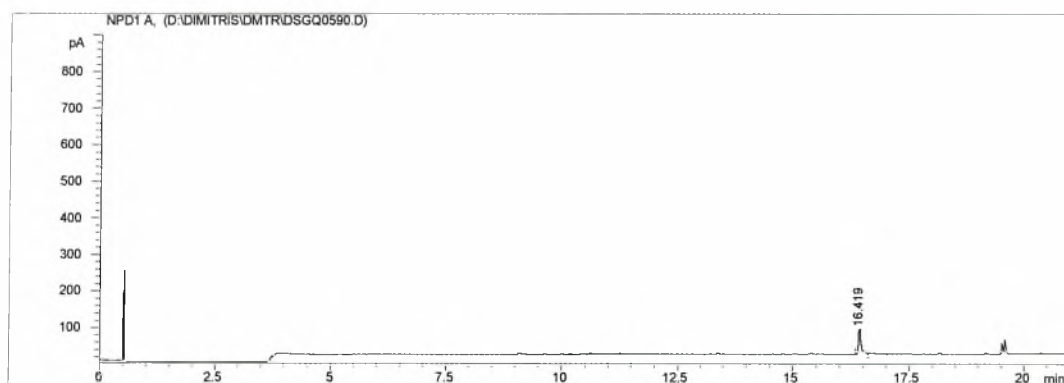


Σχήμα 17 : Χρωματογράφημα εκχυλίσματος δείγματος σταφυλιού 15 ΗΑΕ από το πειραματικό τεμάχιο αμπελιού που δέχθηκε ψεκασμό με Fenitrothion IPM 40 CS.

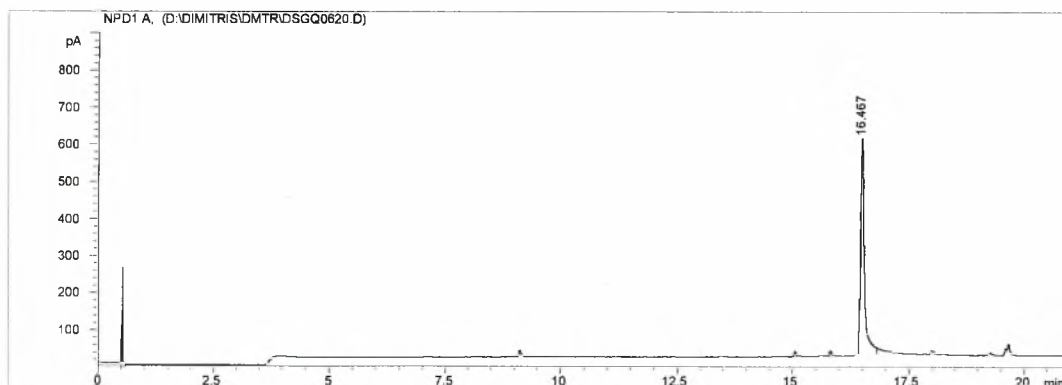
Στα Σχήματα 18, 19 και 20 παρουσιάζονται χρωματογραφήματα από ανάλυση δειγμάτων φύλλων αμπελιού που συλλέχθηκαν 15 ΗΑΕ από τα πειραματικά τεμάχια που ψεκάστηκαν με Fenthron 50 EC και με Fenitrothion IPM 40 CS, αντίστοιχα.



Σχήμα 18 : Χρωματογράφημα προτύπου διαλύματος fenitrothion 1 mg/L σε εκχύλισμα φύλλων



Σχήμα 19: Χρωματογράφημα εκχυλίσματος δείγματος φύλλων από αμπέλι που δέχθηκε ψεκάσμο με Fenthron 50 EC.



Σχήμα 20: Χρωματογράφημα εκχυλίσματος δείγματος φύλλων από αμπέλι που δέχθηκε ψεκάσμο με Fenitrothion IPM 40 CS .

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων σταφυλιών και των φύλλων αμπέλου του πειράματος για διάφορα χρονικά διαστήματα μετά την εφαρμογή του fenitrothion παρουσιάζονται στους Πίνακες 9 και 10.

Πίνακας 9: Υπολείμματα fenitrothion (Μέση τιμή και σχετική τυπική απόκλιση) σε σταφύλια ποικιλίας Ροδίτης σε διάφορα χρονικά διαστήματα (ΗΑΕ) από την εφαρμογή των σκευασμάτων Fenitrothion IPM 40 CS και Fenthron 50 EC .

ΗΑΕ	2003 Fenitrothion 50 EC		2003 Fenitrothion IPM CS		2002 Fenitrothion IPM CS	
	Μέσος όρος mg/kg	ΣΤΑ %	Μέσος όρος mg/kg	ΣΤΑ %	Μέσος όρος mg/kg	ΣΤΑ %
-0	M.A.		M.A.		M.A.	
0	4,6	14	4,4	7	5,1	16
2	1,1	11	3,4	16	3,5	11
7	0,18	21	3,1	11	3,3	3
11	0,13	11	2,1	8	2,5	9
15	0,06	24	1,0	13	2,0	6
20	0,06	13	1,1	8	1,6	18
25	0,03	13	0,82	10	1,3	6
30	0,02	22	0,72	9	ΔΕΝ Μετρήθηκε	

(-0): Δείγματα που συλλέχθηκαν πριν την επέμβαση του εντομοκτόνου

Μ.Π. : Μη Ανιχνεύσιμα

Η αρχική συγκέντρωση του fenitrothion στα σταφύλια που ψεκάστηκαν με το σκεύασμα IPM CS ήταν 4,4 και 5,1 mg/kg για το 2003 και 2002, αντίστοιχα ενώ η συγκέντρωση στις 15 ημέρες από την εφαρμογή (ΗΑΕ) βρέθηκε 1,0 και 2,0 mg/Kg, τιμές πάνω από τα ανώτερα επιτρεπτά όρια (0,5 mg/kg) στο σταφύλι. Και για τις δύο χρονιές παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις του fenitrothion στα σταφύλια δεν βρέθηκαν κάτω

από την τιμή 0,5 mg/kg ούτε και μετά την παρέλευση 30 (το 2003) και 25 (το 2002) ημερών από τον ψεκασμό οπότε και μετρήθηκαν 0,72 και 1,3 mg/kg, αντίστοιχα.

Οι συγκεντρώσεις του fenitrothion στα σταφύλια που ψεκάστηκαν με το σκεύασμα EC ήταν 4,6 και 0,06 mg/Kg για 0 και 15 ΗΑΕ, αντίστοιχα. Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται γρήγορη υποβάθμιση του fenitrothion, τέτοια που στις 7 ΗΑΕ οι μετρούμενες συγκεντρώσεις να είναι καθαρά κάτω από τα ανώτερα επιτρεπτά όρια (0,5 mg/kg) στο σταφύλι.

Πίνακας 10 : Υπολείμματα fenitrothion (Μέση τιμή και σχετική τυπική απόκλιση) σε φύλλα ποικιλίας Ροδίτης σε διάφορα χρονικά διαστήματα (ΗΑΕ) από την εφαρμογή των σκευασμάτων Fenitrothion IPM 40 CS και Fenthron 50 EC.

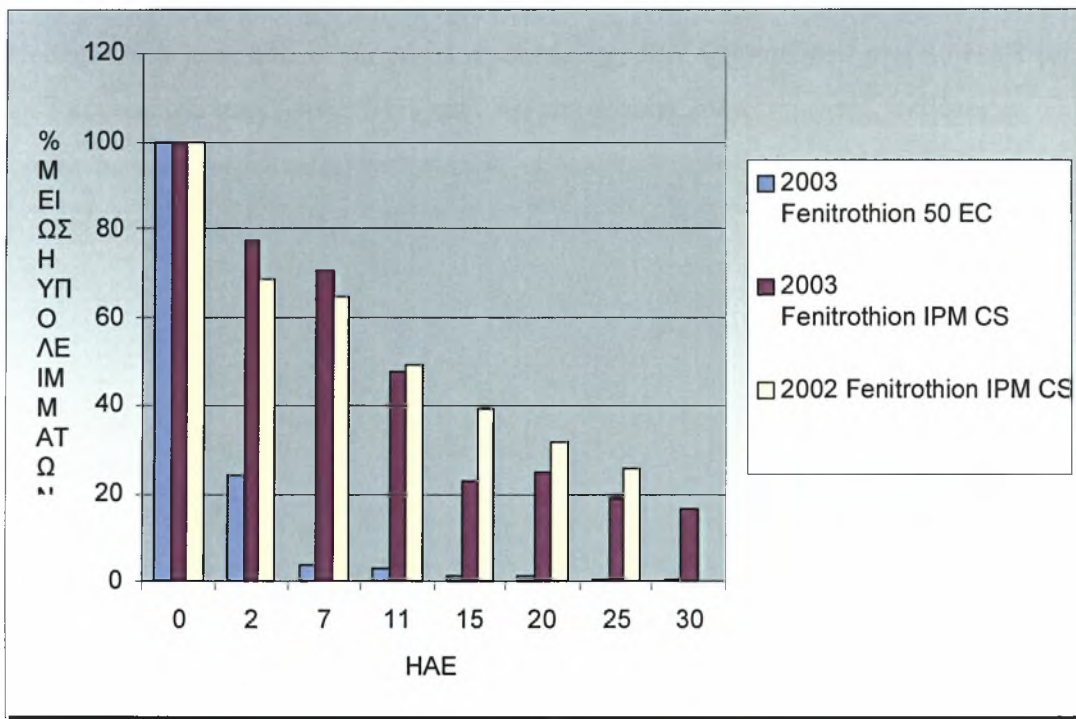
HAE	2003 Fenitrothion 50 EC		2003 Fenitrothion IPM CS		2002 Fenitrothion IPM CS	
	Μέσος όρος mg/kg	RSD	Μέσος όρος mg/kg	RSD %	Μέσος όρος mg/kg	RSD %
(-0)	M.A.		M.A.		M.A.	
0	97	14	111	10	103	10
7	2,6	23	49	12	77	5
15	0,70	14	31	22	53	24
30	0,15	14	16	13	17	33
45	0,16	21	15	13	12	34
60	0,20	33	11	24	ΔΕΝ Μετρήθηκε	

(-0): Δείγματα που συλλέχθηκαν πριν την επέμβαση του εντομοκτόνου

M.Π. : Μη Ανιχνεύσιμα

Οι αρχικές συγκεντρώσεις του fenitrothion στα φύλλα που ψεκάστηκαν με το σκεύασμα IPM CS ήταν 111 και 103 mg/kg για το 2003 και 2002, αντίστοιχα, ενώ η συγκέντρωση στις 15 ημέρες από την εφαρμογή (HAE) βρέθηκε 31 και 53 mg/kg. Οι συγκεντρώσεις του fenitrothion στα φύλλα που ψεκάστηκαν με το σκεύασμα EC ήταν 97 και 0,70 mg/kg στις 0 και 20 HAE, αντίστοιχα.

Στα Σχήματα 21 και 22 παρουσιάζεται η εκατοστιαία (επί της αρχικής συγκέντρωσης) μείωση που παρατηρήθηκε για τα δύο έτη και για τα δύο σκευάσματα στο σταφύλι και στα φύλλα, αντίστοιχα σε σχέση με το χρόνο από την εφαρμογή των σκευασμάτων.

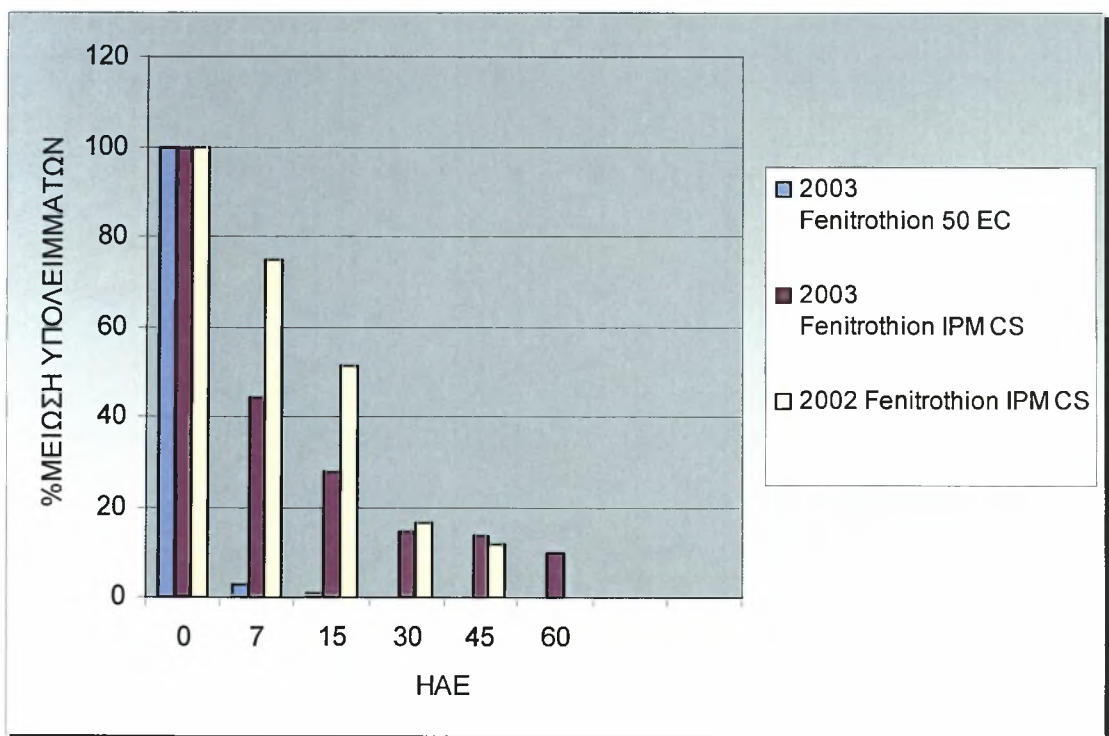


Σχήμα 21: Η εκατοστιαία μείωση της συγκέντρωσης που παρατηρήθηκε για τα δύο έτη και για τα δύο σκευάσματα στο σταφύλι σε σχέση με τις ημέρες από την εφαρμογή των σκευασμάτων (HAE).

Σημειώνεται ότι στην περίπτωση της εφαρμογής του σκευάσματος EC στα σταφύλια σε 15 HAE βρέθηκε περίπου το 1% των αρχικών επιπέδων fenitrothion ενώ

στην περίπτωση της εφαρμογής του σκευάσματος της μικροκάψουλας (IPM CS) βρέθηκε περίπου το 23% και 40% για τα έτη 2003 και 2002, αντίστοιχα.. Επίσης στη δεύτερη περίπτωση (σκεύασμα IPM CS) τα επίπεδα των υπολειμμάτων του fenitrothion δεν έπεσαν κάτω από το 10% της αρχικής συγκέντρωσης ακόμη και στις τελευταίες μετρήσεις 30 και 25 ΗΑΕ και για τις δύο χρονιές.

Όσον αφορά τα φύλλα σημειώνεται ότι ενώ στην περίπτωση της εφαρμογής του σκευάσματος της μικροκάψουλας (IPM CS) και για τις δυο χρονιές τα επίπεδα των υπολειμμάτων του fenitrothion δεν έπεσαν κάτω από το 10% της αρχικής συγκέντρωσης ακόμη και 60 ΗΑΕ, στην περίπτωση της εφαρμογής του σκευάσματος EC τα υπολείμματα βρέθηκαν κάτω από το 1% της αρχικής συγκέντρωσης σε 15 ΗΑΕ. Επίσης παρατηρείται μια διαφοροποίηση ανάμεσα στις δύο χρονιές που αφορά το ρυθμό μείωσης των υπολειμμάτων μετά από ψεκασμό με το σκεύασμα IPM CS καθόσον στις 15 ΗΑΕ για το 2002 και το 2003 παρέμειναν 51% και 28% της αρχικής συγκέντρωσης, αντίστοιχα.

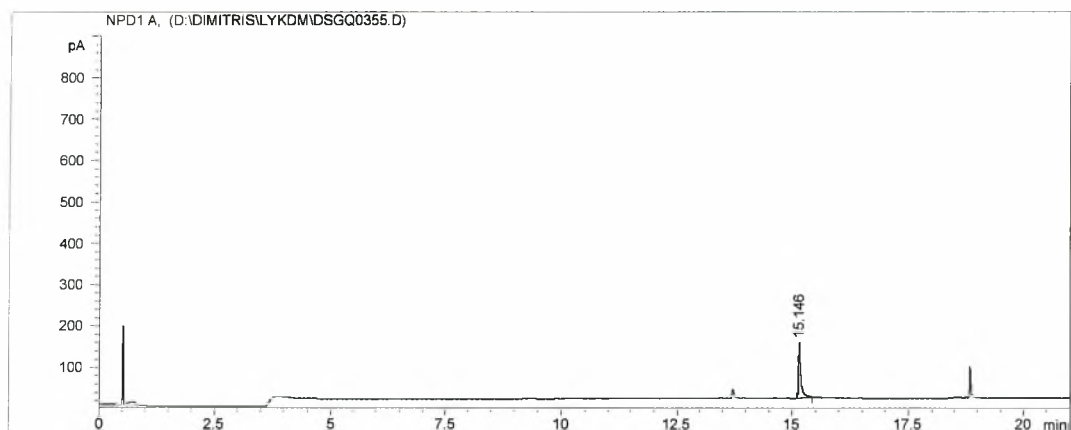


Σχήμα 22: Η εκατοστιαία μείωση της συγκέντρωσης που παρατηρήθηκε για τα δύο έτη και για τα δύο σκευάσματα στα φύλλα σε σχέση με τις ημέρες από την εφαρμογή των σκευασμάτων (ΗΑΕ).

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων του fenitrothion, δραστικής ουσίας του σκευάσματος IPM CS, παρατηρήθηκαν και στις δύο χρονιές εφαρμογής του πειράματος με αποκλίσεις που μπορούν να αποδώθούν στις διαφορετικές κλιματολογικές συνθήκες που επικράτησαν στην περιοχή για τις δύο χρονιές (Πίνακας 7). Η διαφοροποίηση της υποβάθμισης των υπολειμμάτων για τα δύο έτη του πειράματος ακολουθεί τις κλιματολογικές συνθήκες που επικράτησαν την περίοδο του πειράματος με αποτέλεσμα το περισσότερο υγρό 2002 να παρατηρείται μειωμένη υποβάθμιση υπολειμμάτων θα μπορούσε να αποδοθεί σε ταχύτατη απελευθέρωση της δραστικής ουσίας από τις μικροκάψουλες.

6. 5. Υποβάθμιση των υπολειμμάτων του fenitrothion στο έδαφος.

Στο Σχήμα 23 παρουσιάζεται το χρωματογράφημα από ανάλυση δειγμάτων εδάφους του αμπελώνα που συλλέχθηκαν από τα πειραματικά τεμάχια που ψεκάστηκαν με Fenthron 50 EC και με Fenitrothion IPM 40 CS, αντίστοιχα.



Σχήμα 23 : Χρωματογράφημα εκχυλίσματος από δείγμα εδάφους σε αμπέλι που δέχτηκε ψεκάσμο με Fenitrothion IPM 40 CS.

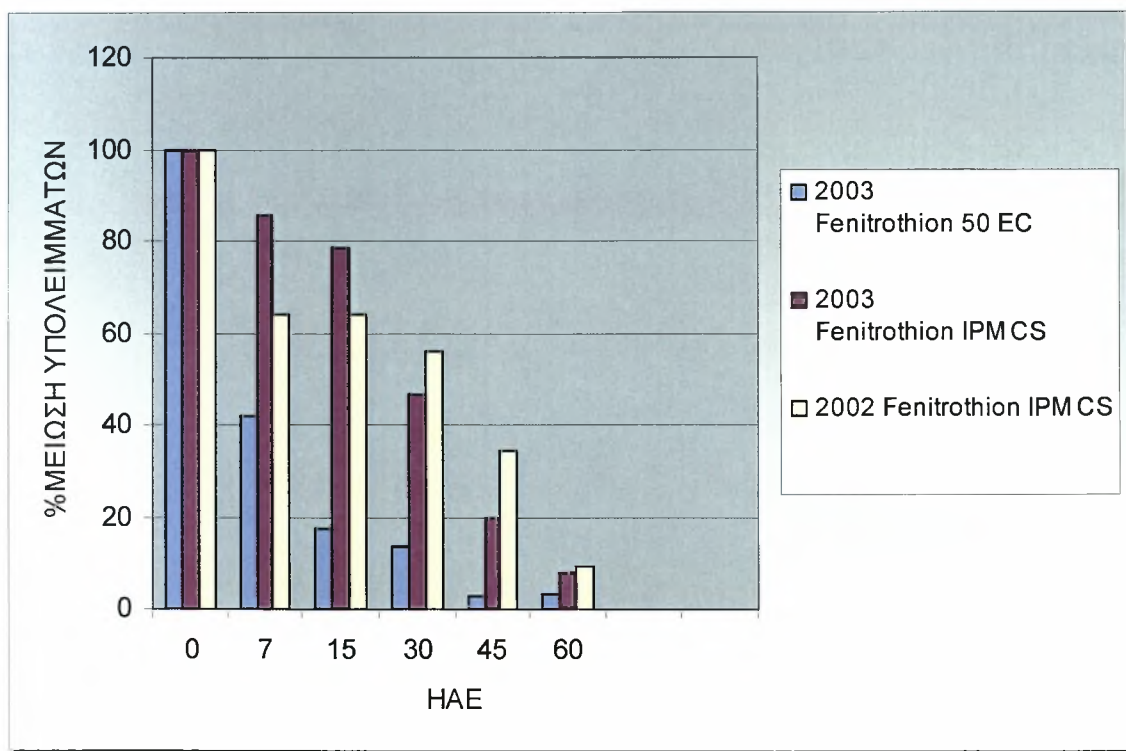
Στον πίνακα 11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολειμμάτων του fenitrothion σε δείγματα χώματος του πειραματικού αγρού.

Πίνακας 11: Υπολείμματα fenitrothion (Μέση τιμή και σχετική τυπική απόκλιση) στο χώμα του αγρού στον οποίο πραγματοποιήθηκε το πείραμα σε διάφορα χρονικά διαστήματα (ΗΑΕ) από την εφαρμογή των σκευασμάτων Fenitrothion IPM 40 CS και Fenthron 50 EC.

ΗΑΕ	2003 Fenitrothion 50 EC		2003 Fenitrothion IPM CS		2002 Fenitrothion IPM CS	
	Μέσος όρος mg/kg	RSD	Μέσος όρος mg/kg	RSD %	Μέσος όρος mg/kg	RSD %
0	3,8	16	2,8	22	2,5	42
7	1,6	14	2,4	21	1,6	19
15	0,66	41	2,2	31	1,6	16
30	0,51	17	1,3	14	1,4	49
45	0,11	18	0,55	44	0,86	28
60	0,12	26	0,23	29	0,24	26

Η αρχική συγκέντρωση του fenitrothion, από την ανάλυση δειγμάτων εδάφους της αμπελοκαλλιέργειας που συλλέχθηκαν από τα πειραματικά τεμάχια που ψεκάστηκαν με το σκεύασμα IPM CS ήταν 2,8 και 2,5 mg/kg για το 2003 και 2002, αντίστοιχα ενώ η συγκέντρωση στις 60 ημέρες από την εφαρμογή (ΗΑΕ) βρέθηκε 0,23 και 0,24 mg/kg. Στη περίπτωση ψεκασμού με το σκεύασμα EC, οι συγκεντρώσεις του στο χώμα ήταν 3,8 και 0,12mg/kg στις 0 και 60 ΗΑΕ, αντίστοιχα.

Στο σχήμα 24 παρουσιάζεται η εκατοστιαία (επί της αρχικής συγκέντρωσης) μείωση που παρατηρήθηκε για τα δύο έτη και για τα δύο σκευάσματα σε δείγματα εδάφους που συλλέχθηκαν από τα πειραματικά τεμάχια του αμπελώνα σε σχέση με το χρόνο από την εφαρμογή των σκευασμάτων.



Σχήμα 24: Η εκατοστιαία μείωση της συγκέντρωσης που παρατηρήθηκε για τα δύο έτη και για τα δύο σκευάσματα στο έδαφος σε σχέση με τις ημέρες από την εφαρμογή των σκευασμάτων.

Σημειώνεται ότι στην περίπτωση της εφαρμογής του σκευάσματος EC στον αμπελώνα στις 15 ΗΑΕ βρέθηκε περίπου το 17,5% των αρχικών επιπέδων fenitrothion σε δείγματα εδάφους, ενώ στην περίπτωση της εφαρμογής του σκευάσματος της μικροκάψουλας (IPM CS) βρέθηκε περίπου το 79% και 64% για τα έτη 2003 και 2002, αντίστοιχα.. Επίσης στη δεύτερη περίπτωση (σκεύασμα IPM CS) τα επίπεδα των υπολειμμάτων του fenitrothion δεν έπεσαν κάτω από το 19,5% της αρχικής συγκέντρωσης ακόμη και στις τελευταίες μετρήσεις 30 και 45 ΗΑΕ και για τις δύο χρονιές. Στην περίπτωση του σκευάσματος EC, σε 45 ΗΑΕ βρέθηκε περίπου το 3% των αρχικών επιπέδων.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τα προκύπτοντα αποτελέσματα της συγκριτικής παρακολούθησης των υπολειμμάτων του fenitrothion σε αμπελώνα μετά από επεμβάσεις με δύο διαφορετικά εμπορικά σκευάσματα (ένα βραδείας αποδέσμευσης, το IPM CS 40% σε μορφή μικροκάψουλας και το άλλο, το Fenthron EC 50%, σε μορφή γαλακτώματος) παρουσιάζεται μια διαφορετική πορεία υποβάθμισης τους ανάλογα με το σκεύασμα του fenitrothion με το οποίο έγινε η επέμβαση.

Ταχύς ρυθμός υποβάθμισης των υπολειμμάτων τόσο στο σταφύλι όσο και στα φύλλα και το έδαφος παρατηρήθηκε στην περίπτωση της επέμβασης με το Fenthron EC 50%, όπως ήταν αναμενόμενο καθώς το fenitrothion είναι μια δραστική ουσία με μικρό χρόνο παραμονής σε φυτικούς ιστούς. Αντίθετα στις περιπτώσεις επέμβασης με το IPM CS 40% παρατηρήθηκε μια εμμονή των υπολειμμάτων του fenitrothion, που φαίνεται να είναι αφενός επιδιωκόμενη καθόσον το σκεύασμα είναι βραδείας αποδέσμευσης, αλλά αφ' ετέρου είναι αρκετά έντονη ώστε τα επίπεδα των υπολειμμάτων του fenitrothion στα φύλλα ακόμη και 60 ημέρες από την επέμβαση (HAE) να μην μειώνονται κάτω από το 10% της αρχικής συγκέντρωσης τους. Αντίθετα, αναφερόμενοι στην περίπτωση της εφαρμογής του σκευάσματος EC τα επίπεδα των υπολειμμάτων του fenitrothion στα φύλλα βρέθηκαν κάτω από το 1% της αρχικής συγκέντρωσης σε 15 HAE. Στην περίπτωση της εφαρμογής του σκευάσματος EC τα υπολείμματα στα σταφύλια στις 15 HAE ήταν περίπου το 1% των αρχικών επιπέδων fenitrothion ενώ στην περίπτωση της εφαρμογής του σκευάσματος της μικροκάψουλας (IPM CS) βρέθηκε περίπου το 28% και 40% για τα έτη 2003 και 2002, αντίστοιχα.. Ακόμη και στις τελευταίες μετρήσεις, 30 και

25 ΗΑΕ ήταν σαφής η διαπίστωση της παρουσίας υψηλότερων επιπέδων καθόσον δεν έπεσαν κάτω από το 10% της αρχικής συγκέντρωσης.

Οι αναλύσεις των δειγμάτων σταφυλιών του πειραματικού αμπελώνα και τις δύο χρονιές εφαρμογής του σκευάσματος ελεγχόμενης αποδέσμευσης, έδειξαν συγκεντρώσεις fenitrothion πάνω από τα Ανώτατα Επιτρεπτά Όρια (MRLs: 0,5mg/kg) στις 14 ημέρες που είναι το προτεινόμενο ΤΕΠΣ (τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή). Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων παρέμειναν υψηλές ακόμη και πέραν των 30 ΗΑΕ αναδεικνύοντας την ανάγκη διαφορετικού χειρισμού στην περίπτωση του σκευάσματος ελεγχόμενης αποδέσμευσης.

Από τις παρατηρήσεις των δύο ετών διαφαίνεται επίσης μια πιθανή εξάρτηση του ρυθμού μείωσης των υπολειμμάτων του fenitrothion από τις επικρατούσες κλιματολογικές συνθήκες καθόσον αυξημένα ποσοστά σχετικής υγρασίας μπορεί να έχουν σαν αποτέλεσμα μειωμένη αποδέσμευση της δραστικής ουσίας από τη μικροκάψουλα του σκευάσματος, με συνέπεια να έχουμε παραμονή και αυξημένες συγκεντρώσεις του fenitrothion στα φυτικά δείγματα.

Προκύπτει λοιπόν η ανάγκη περαιτέρω έρευνας πάνω στο αντικείμενο της συμπεριφοράς του fenitrothion με την μορφή της μικροκάψουλας IPM CS 40% όπως επέμβαση με διαφορετικό ρυθμό ψεκασμού (L ψεκαστικού υγρού / str), επέμβαση με διαφορετική τεχνική ψεκασμού (π.χ. χρήση μηχανοκίνητου ψεκαστήρα υψηλής πίεσης αντί ψεκαστήρα πλάτης), επέμβαση και σε άλλες χρονικές περιόδους (π.χ. πριν το γυάλισμα της ράγας αλλά και σε πιο ξηροθερμικές συνθήκες όπως τον Ιούλιο) αλλά και επεμβάσεις σε διαφορετικές ποικιλίες αμπέλου.

Α. Ελληνική

- Αθανασόπουλος Β., 1998. Πτυχιακή Εργασία. Προσδιορισμός Υπολειμμάτων Δικαρβοξυμιδικών μυκητοκτόνων σε σταφύλια περιοχής Νέας Αγχιάλου Μαγνησίας. Βόλος. Αναγνωριστική Έκθεση Αμπέλι-Κρασί. Συντονιστής: ANEM Α.Ε. Βόλος, 2003.
- Δημητρίου Α. Έκθεση και Προστασία από τις επικίνδυνες ουσίες. Θεσσαλονίκη.
- Καρπούζας Δ., 2003. Γεωργική Φαρμακολογία. Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Βόλος.
- Λέντζα-Ρίζου Χ., 1996. Έρευνα στην Ευρωπαϊκή ένωση για υπολείμματα φυτοφαρμάκων. 8^ο Πανελλήνιο Φυτοπαθολογικό συνέδριο, Ηράκλειο Κρήτης, 22-24.
- Λόλας Π., 2003. Ζιζανιολογία. Ζιζάνια-Ζιζανιοκτόνα. Τύχη και συμπεριφορά στο έδαφος. Εκδόσεις Σύγχρονη Παιδεία, Θεσσαλονίκη.
- Λουτσέτη Σ., 2000. Οι φυτοπροστατευτικές ουσίες τον 21^ο αιώνα. Περιοδικό Γεωπονικά, Τεύχος 386.
- Μηλιάδης Γ., 1997 Παράγοντες που επηρεάζουν την τύχη των γεωργικών φαρμάκων στο περιβάλλον. Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο. Τεχνικό δελτίο Αρ.12. Κηφισιά.
- Μπρούμας Θ., Σουλιώτης Κ., Μόσχος Θ. και Τσουργιάννη Α., 1995. Καταπολέμηση της Ευδεμίδας της Αμπέλου *Lobesia botrana* με παρασκευάσματα του *Bacillus thuringiensis* και εκλεκτικά εντομοκτόνα. Πρακτικά. 5^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Εντομολογίας, Αθήνα, 8-10 Νοεμβρίου 1993.
- Παναγόπουλος Χ. Ασθένειες Καρποφόρων Δέντρων και Αμπέλου., 1997. Εκδόσεις Α.Σταμούλης, Αθήνα.
- Παπαδοπούλου-Μουρκίδου Ε., 1991. Γεωργικά Φάρμακα. Διδακτικές Σημειώσεις. Θεσσαλονίκη.
- Ροδιτάκης Ν. 1987. Αξιολόγηση Εννέα Εντομοκτόνων για την Καταπολέμηση της Ευδεμίδας της Αμπέλου *Lobesia botrana*. Γεωργική Έρευνα.
- Ρούμπος Ι., 1996 Οδηγός Φυτοπροστασίας Αμπέλου. Βόλος.

- Ρούμπος Ι., 1996. Σύγχρονη αμπελουργία. Βιολογική και Ολοκληρωμένη Αντιμετώπιση των Εχθρών και Ασθενειών της Αμπέλου. Βόλος.
- Σταύρακας Δ., 1997. Μαθήματα Γενικής Αμπελουργίας.
- Τζανακάκης Μ. – Κατσόγιαννος Β., 1998. Έντομα Καρποφόρων Δέντρων και Αμπέλου. Εκδόσεις Αγρότυπος,.
- Τσαντήλας Χ., 2002. Ρύπανση εδαφών. Βελτίωση και διαχείριση προβληματικών εδαφών. Βόλος (Σημειώσεις).

B. Ξενόγλωσση

- Cabras P. and Angioni A., 2000 Pesticides residues in grapes, wine, and their processing products. *J. Agric. Food Chem., Vol. 48, Number 4.*
- Cabras P., Meloni M., Pirisi F. M., 1987. Pesticide fade from vine to wine. *Rev. Environ. Contam. Toxicol., 83-117.*
- E X T O X N E T. Extension Toxicology Network. Toxicology Information Briefs. MOVEMENT OF PESTICIDES IN THE ENVIRONMENT., 1993. A Pesticide Information Project of Cooperative Extension Offices of Cornell University, Oregon State University, the University of Idaho, and the University of California at Davis and the Institute for Environmental Toxicology, Michigan State University.
- FAO/WHO., 1986. Recommended method of sampling for the determination of pesticide residues. *Codex Alimentarius Commission of the Joint FAO/WHO Food Standards Programme; 2nd ed.; Food and Agricultural Organization/World Health Organization: Rome, Vol. XIII, PartVI.*
- Greve, P.A., 1984. Pesticide Residue Analysis. A. Ambrus and R. Greenhalgh (Eds), WHC Copenhagen, FAO Rome, pp. 281-303.
- Farris G. A., Cabras P., Spanedda L., 1992. Pesticide residues in food Processing. *Ital. J. Food Sci, 149-169.*
- Hall H. & Pondell R., 1977. Chemical Specialties Manufacturers Association Meeting, 1977 CONTROLLED RELEASE OF PESTICIDES.

- Perrin B., 2000. Improving insecticides through encapsulation, Jealotts Hill International Research Station. Pesticide Outlook.
- The NRA Review of Fenitrothion, 1999. Interim Report, Vol. 1. Existing Chemicals Review Program National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals, Canberra, Australia.
- Toshiro Ohtsubo, Shigenori Tsuda and Kozo Tsuji Takatsukasa., 1991. A study of the physical strength of fenitrothion microcapsules. *Polymer*, 32, 13, 2395-2399.
- Trimnell, D, Shasha, B.S., Wing, R. H., Otey, F.H., Pesticide encapsulation using a starch-borate complex as wall material, *J. Appl. Polym., Sci.*, 27, 10, 3919 – 3928.
- Tsuji K. Tsuda S., Ohtsubo T., Kawada H., Manabe Y., Kishibuchi N., Shinjo G., 1987. Journal of Pesticide Science. Preparation of microencapsulated insecticides and their release mechanisms (12,23-7,43-7).
- Zironi R., Farris G.A., Cabras P., Fatichenti F., 1991. Pesticide residues from vine to wine. Proc. Acc. Ital. Vite vino, 351-369.

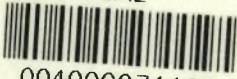
Γ. Διαδίκτυο

1. www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc133.htm#PartNumber:1
2. <http://www.entom.agrsci.unibo.it/Convegno%20api/Final%20programme.pdf>
3. <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/dienochlor-glyphosate/fenitrothion-ext.html>
Fenitrothion Publication Date: 9/95. Pesticide Information Profile
4. www.cecon.com/res/microencap.html
5. <http://www.swri.edu/3pubs/today/summer95/microeng.htm>
6. www.3m.com/CA/english/market/mec/about.html .





ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000074467