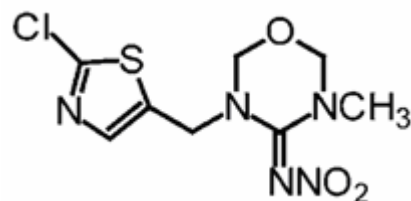


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«Συμπεριφορά φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε
υδροπονική καλλιέργεια τομάτας»



ΡΟΔΙΝΟΥ ΕΛΠΙΔΑ

Βόλος, Ιούνιος 2008

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

«Συμπεριφορά φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε
υδροπονική καλλιέργεια τομάτας»

Μεταπτυχιακή διατριβή

Ελπίδα Ροδινού

Εξεταστική επιτροπή:

Τσιρόπουλος Ν.

Κατσούλας Ν.

Καρπούζας Δ.

Αναπληρωτής καθηγητής

Λέκτορας

Λέκτορας

Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

Επιβλέπων

Μέλος

Μέλος

ΒΟΛΟΣ, Ιούνιος 2008

*Στους γονείς μου, Ηλία και Αθηνά
και στα αδέρφια μου, Γιάννη και Αθηνά...*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της μεταπτυχιακής διατριβής Αναπληρωτή Καθηγητή και Διευθυντή του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας κ. Νικόλαο Τσιρόπουλο για τη συνεχή καθοδήγηση και τις συμβουλές του στο πειραματικό μέρος αυτής της εργασίας. Η συμβολή του ήταν καθοριστική τόσο για την εξοικείωση μου με το χώρο του εργαστηρίου, όσο και για την απόκτηση νέων γνώσεων πάνω σε ένα καινούριο για μένα αντικείμενο. Επίσης, οι συμβουλές του ήταν σημαντικές για τη συγγραφή αυτής της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής τον Λέκτορα του Τμήματος Φυτικής παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος κ. Νικόλαο Κατσούλα και τον Λέκτορα του Τμήματος Βιοχημείας και Βιοτεχνολογίας κ. Δημήτριο Καρπούζα για τις χρήσιμες υποδείξεις τους στη συγγραφή αυτής της εργασίας.

Τις ευχαριστίες μου ακόμα στον κ. Χ. Λύκα, Δρ. Γεωπόνο για τη βοήθεια του στο πειραματικό μέρος της εργασίας και τις υποδείξεις του.

Ακόμα ευχαριστώ την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την συμπαράσταση και την κατανόησή τους όλα τα χρόνια των σπουδών μου. Τέλος, ένα ευχαριστώ σε όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας, ο καθένας με το δικό του τρόπο...

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
1. Η ΤΟΜΑΤΑ (<i>Lycopersicon esculentum</i> Mill).....	3
1.1 ΚΑΤΑΓΩΓΗ - ΒΟΤΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΤΑΞΗ.....	3
1.2 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ.....	3
1.3 ΒΟΤΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ.....	5
1.4 ΘΡΕΠΤΙΚΗ ΑΞΙΑ – ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΤΟΜΑΤΑΣ.....	7
1.5 ΕΧΘΡΟΙ ΚΑΙ ΑΣΘΕΝΕΙΕΣ ΠΟΥ ΠΡΟΣΒΑΛΛΟΥΝ ΤΗΝ ΤΟΜΑΤΑ.....	8
2. ΥΔΡΟΠΟΝΙΑ ΚΑΙ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	9
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
2.2 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	9
2.3 ΚΑΛΛΙΕΡΓΟΥΜΕΝΗ ΕΚΤΑΣΗ ΜΕ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ.....	11
2.4 ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΥΔΡΟΠΟΝΙΑ.....	12
2.5 ΑΡΧΕΣ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΗΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ.....	14
2.6 ΤΥΠΟΙ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ.....	15
2.6.1 Ανοιχτά υδροπονικά συστήματα.....	15
2.6.2 Κλειστά υδροπονικά συστήματα.....	16
2.7 ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ.....	17
2.7.1 Static Aerated Technique (SAT).....	17
2.7.2 Edd and Flow Technique (EFT).....	17
2.7.3 Deep Flow Technique (DFT).....	17
2.7.4 Aerated Flow Technique (AFT).....	18
2.7.5 Nutrient Film Technique (NFT).....	18
2.7.6 Drip Irrigation Technique (DIP).....	18
2.7.7 Room Mist Technique (RMT).....	18
2.7.8 Fog Feed Technique (FFT).....	18
2.8 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ.....	19

2.9 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΤΙΣ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ.....	20
3. ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΑ ΠΟΥ ΑΝΗΚΟΥΝ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ ΤΩΝ ΝΕΟΝΙΚΟΤΙΝΟΕΙΔΩΝ.....	22
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	22
3.2 Η ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΤΩΝ ΝΕΟΝΙΚΟΤΙΝΟΕΙΔΩΝ.....	23
3.3 ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΝΕΟΝΙΚΟΤΙΝΟΕΙΔΩΝ.....	23
3.4 ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	25
3.5 ΤΟ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΟ ΘΙΑΜΕΤΗΟΧΑΜ.....	26
3.6 ΔΟΣΕΙΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥ ΘΙΑΜΕΤΗΟΧΑΜ.....	29
3.7 ΤΥΧΗ ΤΟΥ ΘΙΑΜΕΤΗΟΧΑΜ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	30
4. ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ.....	34
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	34
4.2 ΜΕΓΙΣΤΑ ΕΠΙΤΡΕΠΤΑ ΟΡΙΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ (MRLs).....	35
4.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ.....	37
4.4 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.....	38
4.5 ΟΡΟΛΟΓΙΑ.....	40
4.6 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ.....	40
4.6.1 Προετοιμασία δειγμάτων και ανάλυση.....	40
4.6.2 Εκχύλιση.....	41
4.6.3 Καθαρισμός εκχυλίσματος.....	42
4.6.3.1 Κατανομή υγρού – υγρού (LLE).....	42
4.6.3.2 Εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE).....	43
4.6.3.3 Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME).....	44
4.6.4 Συμπύκνωση.....	45
4.6.5 Προσδιορισμός των υπολειμμάτων.....	45
4.6.5.1 Αέρια χρωματογραφία (GC).....	46
4.6.5.2 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC).....	47
4.6.5.3 Φασματομετρία μάζας (MS).....	50
4.7 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	50
4.7.1 Ποιοτική ανάλυση (Qualification).....	50
4.7.2 Ποσοτική ανάλυση (Quantification).....	51

4.7.2.1 Μέθοδος εξωτερικού προτύπου.....	51
4.7.2.2 Μέθοδος εσωτερικού προτύπου.....	52
4.8 ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ.....	52
4.9 ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ.....	54
4.10 ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΕ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ.....	54
5. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	60
6. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	61
6.1 ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ.....	61
6.2 ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ.....	62
6.3 ΤΟ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟ.....	63
6.4 ΤΟ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ.....	63
6.5 ΑΛΛΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΗΤΙΚΕΣ ΦΡΟΝΤΙΔΕΣ.....	64
6.6 ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΚΑΙ ΔΟΣΕΙΣ.....	65
6.7 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.....	66
6.7.1 Δειγματοληψία θρεπτικού διαλύματος.....	66
6.7.2 Δειγματοληψία φύλλων και καρπών.....	67
6.8 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	67
6.9 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	68
6.10 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	68
6.10.1 Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων θρεπτικού διαλύματος	68
6.10.1 Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων φύλλων.....	69
6.10.1 Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων καρπών.....	69
6.11 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ	70
6.12 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	70
6.13 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	70
7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	71
7.1 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	71
7.2. ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	71

7.3 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ.....	73
7.4 ΜΕΛΕΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΘΙΑΜΕΤΗΟΧΑΜ ΣΤΟ ΘΡΕΠΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ.....	74
7.5 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΛΙΤΗ.....	76
7.6 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΘΙΑΜΕΤΗΟΧΑΜ ΣΤΟ ΘΡΕΠΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΤΗΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ.....	77
7.7 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΘΙΑΜΕΤΗΟΧΑΜ ΣΤΗΝ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΤΗΣ ΤΟΜΑΤΑΣ.....	83
7.7.1 Παρακολούθηση υπολειμμάτων thiamethoxam σε φύλλα τομάτας.....	84
7.7.2 Παρακολούθηση υπολειμμάτων thiamethoxam σε καρπούς τομάτας...	89
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	95
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	99
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	104

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της υποβάθμισης των υπολειμμάτων του εντομοκτόνου thiamethoxam σε υδροπονική καλλιέργεια τομάτας ποικιλίας Belladonna με κλειστό υδροπονικό σύστημα. Η μελέτη των υπολειμμάτων έγινε τόσο στο διάλυμα τροφοδοσίας και απορροής του υδροπονικού συστήματος, όσο και σε φυτικούς ιστούς (φύλλα και καρπούς) που λαμβάνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα μετά την εφαρμογή του φαρμάκου. Επίσης, μελετάται σταθερότητα της δραστικής ουσίας στο περιβάλλον καθώς και σε θρεπτικό διάλυμα που περιέχει άγλη καθώς και η προσροφητική ικανότητα του περλίτη.

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε δύο χρονικές περιόδους (εαρινή και χειμερινή) και τα φυτά μεταχειρίστηκαν με δύο δόσεις φαρμάκου, οι οποίες δόθηκαν στην καλλιέργεια μία φορά μέσω του θρεπτικού διαλύματος. Εφαρμογή του thiamethoxam έγινε και με ψεκάσμό φυλλώματος σε διαφορετικά φυτά τομάτας στο ίδιο θερμοκήπιο. Τα νερά της απορροής μαζεύονταν σε δεξαμενές απορροής, οι οποίες άδειαζαν με τη βοήθεια αεραντλίας όταν ήταν απαραίτητο, ενώ οι δεξαμενές τροφοδοσίας γεμίζονταν με νέο θρεπτικό διάλυμα, χωρίς φάρμακο, όταν άδειαζαν.

Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων έγινε με το σύστημα της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC). Η εκχύλιση των δειγμάτων του θρεπτικού διαλύματος έγινε με εκχύλιση στερεάς φάσης (solid phase extraction) με φυσίγγια C₁₈ και ελέγχθηκε ως προς την ακρίβεια και την ορθότητα με ικανοποιητικά αποτελέσματα, <8% και 75-86% αντίστοιχα. Η εκχύλιση των δειγμάτων του φυτικού ιστού έγινε με κατανομή υγρού – υγρού (liquid – liquid extraction) και ελέγχθηκε ως προς την ακρίβεια και την ορθότητα με ικανοποιητικά αποτελέσματα, 13-17% και 71-87% αντίστοιχα. Το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) για το thiamethoxam στο θρεπτικό διάλυμα θεωρήθηκε το 0,01 mg/l, ενώ για το φυτικό ιστό θεωρήθηκε το 0,02 mg/Kg.

Από τα πειράματα που διεξήχθησαν προκύπτει ότι το thiamethoxam είναι ένα αρκετά σταθερό μόριο στις διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες (φως, υψηλή θερμοκρασία) και η συγκέντρωσή του δεν μεταβάλλεται παρουσία αλγών.

Η συγκέντρωση του thiamethoxam στο διάλυμα τροφοδοσίας παραμένει σταθερή και στα επίπεδα που ήταν η αρχική δόση, ενώ μειώνεται ραγδαία όταν η δεξαμενή γεμίζεται με νέο θρεπτικό διάλυμα χωρίς δραστική ουσία. Η συγκέντρωση στο διάλυμα της απορροής αυξάνεται σταδιακά και φτάνει σε επίπεδα

συγκεντρώσεων υψηλότερα από εκείνα της δεξαμενής τροφοδοσίας την 4^η μέρα του πειράματος. Σε όλη τη διάρκεια του πειράματος η συγκέντρωση στο διάλυμα απορροής είναι υψηλότερη από εκείνη στο διάλυμα τροφοδοσίας, πράγμα που δεν συμβαίνει κατά την χειμερινή περίοδο, όπου οι συγκεντρώσεις των δύο διαλυμάτων κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα.

Η συγκέντρωση του thiamethoxam στα φύλλα των φυτών που έλαβαν τα φάρμακα μέσω του θρεπτικού διαλύματος κατά την εαρινή περίοδο κυμαίνεται μεταξύ 0,04-0,28 mg/Kg και 0,1-0,52 mg/Kg για τη μεταχείριση με τη χαμηλή και την υψηλή δόση, αντίστοιχα. Για την χειμερινή περίοδο η συγκέντρωσή του κυμαίνεται μεταξύ 0,14-0,7 mg/Kg. Για τα φυτά στα οποία έγινε ψεκάσμος με το thiamethoxam η συγκέντρωση στα φύλλα της τομάτας είναι μεταξύ 9-10 mg/Kg, ενώ μέχρι στο τέλος του πειράματος οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύονται είναι της τάξης των 3-4 mg/Kg.

Όσον αφορά τους καρπούς της εαρινής περιόδου που μεταχειριστήκαν με τη χαμηλή δόση του thiamethoxam, δεν κατέστη δυνατό να ανιχνευθούν υπολείμματα με τις μεθόδους εκχύλισης που δοκιμάστηκαν. Για τους καρπούς της εαρινής περιόδου που μεταχειριστήκαν με την υψηλή δόση, η συγκέντρωση του thiamethoxam τις πρώτες μέρες είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα (μη ανιχνεύσιμα), ενώ η μέγιστη συγκέντρωση (0,08 mg/Kg) παρατηρείται την 7^η ημέρα από την εφαρμογή του φαρμάκου. Στη συνέχεια η συγκέντρωση κυμαίνεται σε επίπεδα περίπου 0,03 mg/Kg μέχρι το τέλος του πειράματος. Όσον αφορά την χειμερινή περίοδο, το thiamethoxam ανιχνεύεται στους καρπούς από τη 2^η μέρα, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση (0,09 mg/Kg) παρατηρείται την 5^η μέρα μετά την εφαρμογή. Σε μετρήσεις που έγιναν κατά την χειμερινή περίοδο σε μη ώριμους καρπούς τομάτας, υπολείμματα thiamethoxam δεν ανιχνεύονται τις πρώτες μέρες μετά την εφαρμογή, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση (0,05 mg/Kg) παρατηρείται την 13^η μέρα.

Για τους καρπούς των φυτών, στα οποία έγινε ψεκάσμος φυλλώματος, το πλείστο των μετρήσεων κατά την εαρινή περίοδο κυμαίνεται μεταξύ 0,05-0,07 mg/Kg, ενώ κατά τη χειμερινή περίοδο είναι 0,03-0,06 mg/Kg. Η συγκέντρωση του thiamethoxam στους καρπούς, τόσο για τα φυτά που έλαβαν το thiamethoxam μέσω του θρεπτικού διαλύματος, όσο και για εκείνα στα οποία εφαρμόστηκε δια ψεκάσμου, δεν ξεπέρασε το MRL, το οποίο είναι 0,2 mg/Kg.

1. Η ΤΟΜΑΤΑ (*Lycopersicon esculentum* Mill)

1.1 ΚΑΤΑΓΩΓΗ - ΒΟΤΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΤΑΞΗ

Η τομάτα (*Lycopersicon esculentum* Mill) ανήκει στην οικογένεια Solanaceae. Άλλες ονομασίες είναι πομιδόρο και πομιλορκό (Ολύμπιος, 2001). Κατάγεται από το Περού από όπου μεταφέρθηκε το 1544 στην Ευρώπη. Το 1553 καλλιεργήθηκε για πρώτη φορά στη Γερμανία και στη συνέχεια διαδόθηκε σε όλες τις περιοχές της γης (Haman, 1998). Στην Ελλάδα η εισαγωγή της έγινε αρχικά στην Αθήνα περίπου το 1818.

Η τομάτα καλλιεργείται για τον καρπό της, ο οποίος έχει διαφορετικά σχήματα και χρώματα ανάλογα την ποικιλία. Ο καρπός της τομάτας καταναλώνεται ώριμος, νωπός, αποξηραμένος, σε άλμη, ακέραιος ή σε πολτό. Οι άωροι καρποί συντηρούνται σε άλμη ή ξύδι (τουρσί), ενώ είναι τοξικοί αν καταναλωθούν νωποί (Ολύμπιος, 2001).

1.2 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ

Η τομάτα είναι κατά κανόνα ετήσιο λαχανικό, αρκετά διαδεδομένο και πολύ δημοφιλές. Σε διεθνή κλίμακα η καλλιέργεια της τομάτας καταλαμβάνει την τρίτη θέση μετά την πατάτα και τη γλυκοπατάτα. Στην Ελλάδα η επιτραπέζια τομάτα καταλαμβάνει τη δεύτερη θέση, μετά την πατάτα. Η δημοτικότητα της ποικίλει στις διάφορες χώρες, αλλά είναι πολύ λίγες οι περιοχές της γης όπου η τομάτα δεν καλλιεργείται με κάποια από τις μορφές καλλιέργειάς της (Ολύμπιος, 2001). Στη συνέχεια παρουσιάζονται στατιστικά στοιχεία που αφορούν την καλλιέργεια της τομάτας στην Ελλάδα (**πίνακας 1**) καθώς και τη διακίνησή της στον κόσμο (**πίνακες 2 και 3**).

Πίνακας 1. Στοιχεία σχετικά με την καλλιέργεια της τομάτας στην Ελλάδα (Υπουργείο αγροτικής ανάπτυξης και τροφίμων).

ΕΤΟΣ	ΕΚΤΑΣΗ (στρ)	ΠΑΡΑΓΩΓΗ (ton)	ΑΠΟΔΟΣΗ (Kg/στρ)
1996	373.100	1.932.824	5.180
1997	375.224	1.990.477	5.305
1998	369.710	1.956.331	5.292
1999	353.060	1.831.890	5.189
2000	374.232	1.863.687	4.980
2001	325.631	1.704.996	5.236
2002	335.833	1.707.676	5.085
2003	353.621	1.973.040	5.580

Πίνακας 2. Διακίνηση της τομάτας στον κόσμο. Οι 10 κυριότερες χώρες σε εισαγωγές και εξαγωγές το 2004 (FAO, 2004).

ΕΙΣΑΓΩΓΕΣ		
ΧΩΡΕΣ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ (Mt)	ΑΞΙΑ (1000\$)
ΗΠΑ	931.972	1.126.683
Γερμανία	660.792	794.181
Γαλλία	434.293	381.707
Αγγλία	386.443	575.714
Ρωσία	291.413	139.478
Ολλανδία	174.787	208.607
Καναδάς	174.183	199.506
Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα	90.830	30.603
Ιταλία	84.870	85.545
Σουηδία	78.644	107.656
ΕΞΑΓΩΓΕΣ		
ΧΩΡΕΣ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ (Mt)	ΑΞΙΑ (1000\$)
Ισπανία	1.023.028	971.948
Μεξικό	895.126	909.388
Ολλανδία	771.848	969.001
Ιορδανία	237.859	74.844
Τουρκία	235.364	109.563
ΗΠΑ	212.279	233.858
Βέλγιο	204.503	222.361
Καναδάς	137.163	271.805
Μαρόκο	107.365	60.030
Ιταλία	107.115	165.525

Πίνακας 3. Κυριότερες χώρες εισαγωγής και εξαγωγής τομάτας για την Ελλάδα κατά το έτος 2006 (Περιοδικό Φρουτονέα, 2007).

ΕΞΑΓΩΓΕΣ		ΕΙΣΑΓΩΓΕΣ	
ΧΩΡΕΣ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ (Kg)	ΧΩΡΕΣ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ (Kg)
Αλβανία	2.648.803	Υγrom	9.836.667
Βουλγαρία	696.265	Τουρκία	4.153.238
Υγrom	83.427	Γερμανία	3.694.074
Ρουμανία	43.214	Βέλγιο	1.276.970
Γερμανία	17.001	Κάτω χώρες	560.520
Σερβία	9.077	Ιταλία	494.466
Τσεχία	4.209		
Ρωσία	1.727		

1.3 ΒΟΤΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

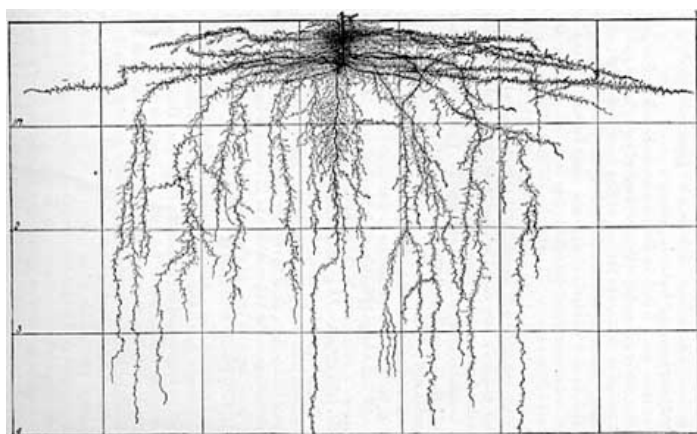
Οι χαρακτήρες αυτού του είδους καθορίζονται από γονίδια $2n=24$ χρωμοσωμάτων και πολύ σπάνια έχουν αναφερθεί περιπτώσεις αυτοπολυπλοϊδίας. Η τομάτα είναι γενικά αυτογονιμοποιούμενο είδος, ενώ σταυρογονιμοποίηση έχουμε στις περιοχές όπου αυτοφύεται και σε κάποιες υποτροπικές περιοχές. Το φυτό είναι ποώδες, ετήσιο ή διετές, αλλά και σπανιότερα πολυετές. Η τομάτα μπορεί να διασταυρωθεί με μικρή ή μεγάλη δυσκολία με όλα τα είδη του γένους και να δημιουργήσει υβρίδια. Η διαδικασία αυτή έχει αναπτυχθεί αρκετά τα τελευταία 50 χρόνια με αποτέλεσμα τη δημιουργία ποικιλιών με επιθυμητά χαρακτηριστικά.

Ρίζα: Το φυτό της τομάτας αναπτύσσει ευδιάκριτη κεντρική ρίζα, αρκετές δευτερεύουσες ρίζες και ριζικά τριχίδια, όταν ο σπόρος σπέρνεται απευθείας στην τελική του θέση (**εικόνα 1**). Κατά κανόνα η τομάτα μεταφυτεύεται μια ή περισσότερες φορές οπότε η κεντρική ρίζα κόβεται, καταστρέφεται και το φυτό αρχίζει εύκολα να παράγει πολλές δευτερεύουσες ρίζες, ακόμα και από το λαιμό του φυτού. Αυτό θεωρείται μεγάλο πλεονέκτημα για την καλλιέργεια της τομάτας καθώς μας επιτρέπει την εύκολη μεταφύτευσή της.

Βλαστός: Ο κεντρικός βλαστός δημιουργείται μετά την οριζοντιοποίηση των κοτυληδόνων από το αρχέφυτο που βρίσκεται μεταξύ τους. Φέρει τα πραγματικά φύλλα στις μασχάλες όπου υπάρχουν οφθαλμοί οι οποίοι δίνουν τους πλευρικούς βλαστούς. Η τομάτα έχει την τάση να σχηματίζει πολλούς βλαστούς με αποτέλεσμα οι πλευρικοί βλαστοί που βρίσκονται κοντά στην κορυφή του φυτού να είναι τόσο ζωντοί που με δυσκολία διαχωρίζονται οι πλευρικοί από τον κεντρικό βλαστό. Το σχήμα του βλαστού είναι κυλινδρικό και εσωτερικά είναι πλήρης. Ο βλαστός στο πρώτο στάδιο της ανάπτυξής του είναι τρυφερός, εύθραυστος, χυμώδης και αργότερα γίνεται σκληρός, αποκτά μηχανική αντοχή χωρίς να ξυλοποιείται και είναι σχετικά εύθραυστος. Η ανάπτυξη του βλαστού, όσον αφορά το μήκος του, καθορίζεται από γενετικούς παράγοντες.

Φύλλα: Τα πραγματικά φύλλα της τομάτας είναι σύνθετα και κάθε φύλλο αποτελείται από ζεύγη φυλλαρίων και παραφύλλων με ένα μόνο φυλλάριο στην άκρη (**εικόνα 2**). Ο αριθμός ζευγών φυλλαρίων σε κάθε φύλλο ποικίλει ανάλογα με την ποικιλία και την θέση του φύλλου επί του βλαστού. Τα πρώτα πραγματικά φύλλα έχουν μικρό αριθμό ζευγών. Εκτός από τον αριθμό των ζευγών και το μέγεθος των φύλλων, που είναι χαρακτηριστικά της κάθε ποικιλίας, επηρεάζεται και από τις

συνθήκες καλλιέργειας. Τα φύλλα εμφανίζονται σε ελικοειδή διάταξη πάνω στον βλαστό. Η πάνω επιφάνεια των φύλλων έχει χρώμα λαμπερό βαθύ πράσινο, ενώ η κάτω ελαιώδες ανοιχτό πράσινο.



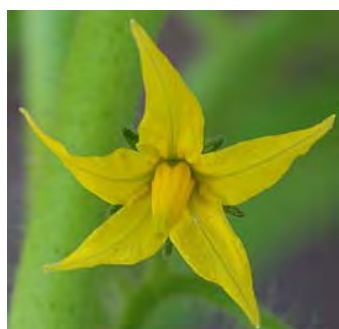
Εικόνα 1. Ρίζα της τομάτας.



Εικόνα 2: Φύλλο τομάτας.

Άνθη – ταξιανθία: τα άνθη της τομάτας εμφανίζονται σε ταξιανθίες από 2-3 άνθη ανά ταξιανθία μέχρι 20 ή περισσότερα, ενώ ο μέσος επιθυμητός αριθμός είναι 6-8 άνθη (**εικόνα 3**). Οι ταξιανθίες εμφανίζονται επί των βλαστών του φυτού και διακλαδίζονται συμμετρικά ή ασύμμετρα, ανάλογα την ποικιλία. Στο άκρο κάθε διακλάδωσης υπάρχει ένα άνθος. Το άνθος φέρει πράσινο δερματώδες κάλυμμα, το οποίο αποτελείται από 5 ή περισσότερα σέπαλα, στεφάνη κίτρινη με 5 ή περισσότερα ενωμένα πέταλα και 5 ή περισσότερους στήμονες ενωμένους στη βάση τους με τη στεφάνη και ενωμένους κατά μήκος μεταξύ τους ώστε να σχηματίζουν κώνο γύρω από το στυλό, ο οποίος είναι συνήθως πιο κοντός και εγκλωβισμένος από τους ανθήρες. Η ωοθήκη είναι πολύχωρη και κάθε χώρος έχει πολλά ωάρια.

Καρπός: Ο καρπός της τομάτας είναι πολύχωρος ράγα με ποικίλα σχήματα (**εικόνα 4**). Ο καρπός των ποικιλιών με δύο χωρίσματα είναι συνήθως στρογγυλός, ενώ εκείνων με 3,4,5 ή περισσότερα χωρίσματα είναι πεπλατυσμένος και πιθανόν ακανόνιστος.



Εικόνα 3. Άνθος τομάτας.



Εικόνα 4: Καρπός τομάτας.

Σπόρος: είναι ωοειδής, πεπλατυσμένος, χρώματος κίτρινο – καφέ και η επιφάνεια του καλύπτεται με τριχοειδείς αποφύσεις που του δίνουν μεταξώδη επιφάνεια. Οι σπόροι έχουν διάμετρο 3-5mm. Ο σπόρος της τομάτας διατηρεί,



υπό κανονικές συνθήκες, τη βλαστικότητα του για 4 χρόνια μετά την συγκομιδή του, όμως, σε συνθήκες αποθήκευσης (χαμηλή θερμοκρασία) μπορεί να διατηρηθεί για πάνω από 10 χρόνια. Το βάρος 450 σπόρων τομάτας ζυγίζει 1g (Ολύμπιος, 2001).

1.4 ΘΡΕΠΤΙΚΗ ΑΞΙΑ - ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΜΑΤΑΣ

Τα λαχανικά έχουν πάρει σήμερα ξεχωριστή θέση στη διατροφή του ανθρώπου καθώς εφοδιάζουν τον οργανισμό με στοιχεία που άλλες τροφές δεν προσφέρουν σε ικανοποιητικές ποσότητες. Με την άνοδο του βιοτικού επιπέδου του ανθρώπου, τη βελτίωση στην παραγωγική διαδικασία και την βελτίωση στις συγκοινωνίες τα λαχανικά κατέχουν σήμερα σημαντική θέση στο διαιτολόγιο των ανθρώπων. Στον **πίνακα 4** παρουσιάζεται η χημική σύσταση των καρπών της τομάτας σε 100g νωπού προϊόντος (Ολύμπιος, 1996).

Πίνακας 4. Χημική σύσταση της τομάτας σε 100g νωπού προϊόντος.

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΡΤΙΩΝ	ΜΟΝΑΔΕΣ
Νερό	93,5	Ποσοστό (%)
Ενέργεια	22	KJ
Πρωτεΐνες	1,1	g
Λίπη	0,2	g
Υδατάνθρακες	4,7	g
Ca	13	mg/100g
P	27	mg/100g
Fe	0.5	mg/100g
Na	3	mg/100g
K	244	mg/100g
Mg	22.8	mg/100g
Se	0.8	mg/100g
Cu	Ίχνη	
Zn	Ίχνη	
Mn	Ίχνη	
Βιταμίνη A	900	IU
Θειαμίνη	0,6	mg/100g
Ριβοφλαβίνη	0,4	mg/100g
Νιασίνη	0.7	mg/100g
Βιταμίνη C	23	mg/100g

1.5 ΕΧΘΡΟΙ ΚΑΙ ΑΣΘΕΝΕΙΕΣ ΠΟΥ ΠΡΟΣΒΑΛΛΟΥΝ ΤΗΝ ΤΟΜΑΤΑ

Η τομάτα είναι φυτό πολύ επιρρεπές σε εχθρούς και ασθένειες. Ενδεικτικά θα αναφερθούν εκείνες που προκαλούν τα πιο σοβαρά προβλήματα. Όσον αφορά τις ασθένειες που προσβάλουν την τομάτα αναφέρουμε κατά κύριο λόγο τον περονόσπορο (*Phytophthora infestans*), το ωίδιο (*Leveillula taurica*), τη σεπτορίωση (*Septoria lycopersici*), την αλτερνάρια (*Alternaria solani*), την κλαδοσπορίωση (*Fulvia fulva*). Επίσης, η τομάτα προσβάλλεται από ασθένειες του λαιμού και των καρπών, όπως η φυτόφθορα (*Phytophthora* sp), η ριζοκτόνια (*Rhizoctonia solani*) και η σκληροτινίαση (*Sclerotinia sclerotiorum*). Οι αδρομυκώσεις, όπως η βερτισιλίωση (*Verticillium dahliae*) και η φουζαρίωση (*Fusarium oxysporum*) είναι συχνές ασθένειες της τομάτας. Τέλος, η τεφρά σήψη ή βοτρυτής (*Botrytis cinerea*) είναι μια σοβαρή ασθένεια της τομάτας, ειδικά σε καλλιέργειες υποκάλυψη. Η ασθένεια αυτή προκαλεί και σοβαρά μετασυλλεκτικά προβλήματα (Παναγόπουλος, 2000).

Την τομάτα προσβάλουν και ασθένειες, οι οποίες αποδίδονται σε βακτήρια, όπως το βακτηριακό έλκος (*Clavibacter michiganensis*), η βακτηριακή μάρανση (*Ralstonia solanacearum*) καθώς και ασθένειες που αποδίδονται σε είδη του γένους *Pseudomonas* sp. Οι ιώσεις που προσβάλουν την τομάτα είναι κυρίως το μωσαϊκό του καπνού (TMV), το μωσαϊκό της αγγουριάς (CMV) και το κίτρινο καρούλλιασμα των φύλλων (TYLCV) (Παναγόπουλος, 2000).

Οι εχθροί που προσβάλουν την τομάτα είναι κυρίως αφίδες και θρίπες, ενώ προσβάλλεται και από τον φυλλορύκτη (*Liriomyza solani*) και τους αλευρώδεις (*Trialeurodes vaporariorum*). Οι τετράνυχτοι (*Tetranychus urticae*), επίσης, προκαλούν προβλήματα στην τομάτα, ενώ τα μέρη του φυτού που βρίσκονται κάτω από το χώμα προσβάλλονται από νηματώδεις (κυρίως τα γένη *Meloidogyne* και *Heterodera*) και σιδηροσκώλικες (Ολύμπιος, 2001).

2. ΥΔΡΟΠΟΝΙΑ ΚΑΙ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με τον όρο «**υδροπονία**» εννοούμε την καλλιέργεια ενός φυτού χωρίς έδαφος (soiless), ενώ η θρέψη των φυτών σε όλες τις περιπτώσεις γίνεται με ειδικά θρεπτικά διαλύματα (Haman, 1998). Η υδροπονία είναι μια προηγμένη και εξελιγμένη τεχνική καλλιέργειας με την οποία τα φυτά αναπτύσσονται χωρίς τη χρήση εδάφους ή εδαφικών μιγμάτων. Στην Ελλάδα η μορφή αυτή καλλιέργειας δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη, πράγμα που δεν συμβαίνει στον υπόλοιπο κόσμο.

Με τη μέθοδο της υδροπονίας τα φυτά καλλιεργούνται είτε πάνω σε αδρανή υποστρώματα στα οποία προστίθεται θρεπτικό διάλυμα και έχουν πολύ λίγα ή καθόλου θρεπτικά και μικρή ικανότητα ανταλλαγής ιόντων, είτε μόνο σε θρεπτικό διάλυμα (Μαυρογιαννόπουλος, 1994). Υπάρχουν δύο τρόποι ποτίσματος, το περιοδικό και το συνεχές πότισμα. Συνδυάζοντας αυτές τις δύο μεθόδους μπορούμε να χορηγήσουμε το νερό μέσα ή κάτω από το υπόστρωμα και να χρησιμοποιήσουμε ειδικά φιλτράκια για τη σταδιακή απορρόφηση και τη διανομή του νερού (Ευσταθιάδης, 1987). Οι περιποιήσεις των φυτών που καλλιεργούνται υδροπονικά διαφέρουν από αυτές των φυτών που καλλιεργούνται στο έδαφος ως προς τη δημιουργία του περιβάλλοντος της ρίζας, είναι, όμως, ίδιες ως προς τη δημιουργία του περιβάλλοντος της κόμης και στις καλλιεργητικές εργασίες, όπως το κλάδεμα, η γονιμοποίηση και η καταπολέμηση των παρασίτων (Μαυρογιαννόπουλος, 1994).

Τα προϊόντα της υδροπονικής καλλιέργειας δεν διαφέρουν σε γεύση και άρωμα από αυτά που καλλιεργούνται συμβατικά στο έδαφος, μάλιστα περιέχουν ανόργανα στοιχεία και βιταμίνες στην ίδια ποσότητα με τα υψηλής ποιότητας προϊόντα εδάφους (Μαυρογιαννόπουλος, 1994).

2.2 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η υδροπονική καλλιέργεια είναι μια πολύ παλιά τεχνική που την συναντάμε στους κρεμαστούς κήπους της Βαβυλώνας και στους πλημμυρισμένους κήπους του Μεξικού. Η καλλιέργεια σε νερό συνέβαλε στην έρευνα το 17^ο αιώνα, ενώ τις τελευταίες δυο δεκαετίες τα υδροπονικά συστήματα χρησιμοποιούνται για εμπορική παραγωγή προϊόντων (Haman, 1998).

Οι Ίνκας χρησιμοποίησαν την τεχνική αυτή για να καλλιεργήσουν φυτά πάνω σε σχεδίες στις όχθες των λιμνών. Σε αιγυπτιακά ιερογλυφικά, τα οποία χρονολογούνται πριν από εκατοντάδες χρόνια, αναφέρεται η καλλιέργεια των φυτών σε νερό, ενώ ο Θεόφραστος (372-287 π.Χ.) αναφέρει πολλά πειράματα για τη θρέψη των φυτών. Στον πρώτο αιώνα μ.Χ. ο Διοσκουρίδης αναφέρει παρόμοια βοτανικά πειράματα (Resh, 2002).

Το 1600 ο Βέλγος Jan van Helmont αποδεικνύει ότι τα φυτά προσλαμβάνουν τα θρεπτικά συστατικά που χρειάζονται για την ανάπτυξή τους από το νερό, ενώ το 1699 ο Άγγλος John Woodward πετυχαίνει την ανάπτυξη φυτών σε υπόστρωμα που περιείχε διάφορους τύπους εδαφών, χωρίς όμως να είναι σε θέση να καθορίσει επακριβώς τα θρεπτικά στοιχεία του χώματος που συνέλαβαν στην ανάπτυξη των φυτών. Το 1804, και εφόσον η τεχνολογία είχε αναπτυχθεί αρκετά, ο De Sature εξέφρασε την άποψη ότι τα φυτά αποτελούνται από διάφορα στοιχεία, τα οποία λαμβάνουν από το νερό, το έδαφος και τον αέρα και απέδειξε την αναγκαιότητα των περισσότερων στοιχείων που είναι σήμερα απαραίτητα για τη θρέψη των φυτών. Το 1851, ο Γάλλος χημικός Jean Baptiste Boussingault επαλήθευσε την άποψη του De Sature καλλιεργώντας φυτά σε ανόργανο υπόστρωμα με την προσθήκη διαλύματος στοιχείων (Resh, 2002).

Το 1856 ο Salm – Horsman ανέπτυξε διάφορες τεχνικές καλλιέργειας των φυτών σε αδρανές υπόστρωμα, ενώ το 1860 ο καθηγητής Julius von Sachs δημοσιεύει για πρώτη φορά τη σύνθεση του θρεπτικού διαλύματος, το οποίο μπορεί να εφαρμοστεί σε αδρανές υπόστρωμα και στο οποίο μπορούν να αναπτυχθούν φυτά, ενώ το 1861 ο W. Κνορ αποκαλείται «πατέρας της καλλιέργειας των φυτών σε νερό». Στις αρχές τις δεκαετίας του 1930 ο Dr. W.F. Gericke στο Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνιας άρχισε να κάνει πειράματα για την εφαρμογή της τεχνικής σε εμπορική κλίμακα, την οποία ονόμασε «υδροπονία». Το 1936 οι Dr. W.F. Gericke και J.R. Traverneti στο Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνιας δημοσίευσαν μια εργασία πετυχημένης καλλιέργειας τομάτας σε υδροπονικό σύστημα που περιείχε μόνο θρεπτικό διάλυμα χωρίς υπόστρωμα (Κίττας, 2001).

Στην νεότερη ιστορία η υδροπονία έχει χρησιμοποιηθεί στη διάρκεια του 2^{ου} Παγκόσμιου πολέμου για να καλύψει τις ανάγκες του στρατού των Η.Π.Α., ενώ σήμερα μια παραλλαγή της υδροπονίας, η «αεροπονία», έχει χρησιμοποιηθεί από τη ΝΑΣΑ με σκοπό την καλλιέργεια φυτών στο διάστημα (Φρουτονέα, 2007).

2.3 ΚΑΛΛΙΕΡΓΟΥΜΕΝΗ ΕΚΤΑΣΗ ΜΕ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ

Στην Ελλάδα έχουν αναπτυχθεί πολύ λίγες μονάδες με υδροπονικές καλλιέργειες. Σύμφωνα με εκτιμήσεις, οι μονάδες αυτές καταλαμβάνουν μια έκταση περίπου 2000στρ, εκ των οποίων στα 1500-1700στρ καλλιεργούνται διάφορα είδη κηπευτικών, ενώ την υπόλοιπη έκταση καλύπτουν ανθοκομικά φυτά και μονάδες πολλαπλασιαστικού υλικού. Οι υδροπονικές μονάδες που αναφέρθηκαν ποικίλουν σε έκταση, καθώς υπάρχουν μονάδες που καλύπτουν έκταση 5στρ ή μονάδες που καλύπτουν έκταση 100στρ. Ο κύριος όγκος, όμως, των μονάδων κυμαίνεται μεταξύ 5-10στρ (Φρουτονέα, 2007). Η συνολική έκταση στον κόσμο με υδροπονικές καλλιέργειες εκτιμάται κάπως μικρότερη από 600.000στρ. Στον **πίνακα 5** παρουσιάζεται η καλλιεργούμενη έκταση με υδροπονικές καλλιέργειες σε διάφορες χώρες μέχρι σήμερα (Μαυρογιαννόπουλος, 2006).

Πίνακας 5. Καλλιεργούμενη έκταση με υδροπονικές καλλιέργειες σε διάφορες χώρες

ΧΩΡΕΣ	ΕΚΤΑΣΗ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΩΝ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ (στρ)
Ιαπωνία	120.000
Αυστραλία	100.000
Ολλανδία	100.000
Ισπανία	40.000
Γαλλία	20.000
Καναδάς	15.000
Μ. Βρετανία	8.000
Η.Π.Α.	5.000
Ιταλία, Βέλγιο, Δανία	5.000
Ισραήλ	5.000
Κίνα	1.500

2.4 ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΥΔΡΟΠΟΝΙΑ

Από τις φυσικές και φυσιολογικές συνθήκες που επιδρούν στην ανάπτυξη των φυτών, σημαντικές είναι οι συνθήκες που έχουν σχέση με την ανάπτυξη της ρίζας. Γι' αυτό το λόγο, το υπόστρωμα, στο οποίο καλλιεργείται το φυτό, επηρεάζει σημαντικά την ανάπτυξη της ρίζας του φυτού.

Τα υποστρώματα πρέπει να μπορούν να αποθηκεύουν αρκετή ποσότητα νερού και όταν χρειάζεται να την αποδίδουν στο φυτό. Επίσης, θα πρέπει οι ρίζες να μπορούν να διαπερνούν εύκολα το υπόστρωμα ώστε οι σπόροι να μπορούν να βλαστήσουν εύκολα. Ένα καλό υπόστρωμα δεν θα πρέπει να είναι πολύ υγρό, διότι οι ρίζες θα υποφέρουν από ανεπάρκεια οξυγόνου, ενώ ένα πολύ συμπαγές υπόστρωμα δεν επιτρέπει στο οξυγόνο να φτάνει στις ρίζες. Το υπόστρωμα πρέπει να διατηρεί μια ιδανική ποσότητα νερού και αέρα, τόσο στον πυθμένα όσο και στην επιφάνειά του (Ευσταθιάδης, 1987). Επίσης, το κατάλληλο υπόστρωμα είναι εκείνο που έχει σταθερή δομή και ομοιόμορφη σύσταση. Θα πρέπει να είναι ελεύθερο παθογόνων και σπόρων ζιζανίων, να είναι εύκολο στη χρήση και να έχει χαμηλό κόστος και μεγάλη διάρκεια χρήσης (Καρράς, 2003).

Στα περισσότερα υδροπονικά συστήματα τα φυτά αναπτύσσονται σε τεχνητά υποστρώματα, τα οποία έχουν φυσικές και μηχανικές ιδιότητες ώστε να διατηρούν ιδανικές αναλογίες νερού και αέρα για την καλύτερη ανάπτυξη του ριζικού συστήματος. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως αδρανή και έχουν αξιοσημείωτη C.E.C., πράγμα που σημαίνει ότι διατηρούνται σε ουδέτερο pH όταν συμβεί οποιαδήποτε αλλαγή στο περιεχόμενο των θρεπτικών.

Τα συνηθέστερα υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα ως υπόστρωμα στην υδροπονία, μπορεί να είναι απολύτως αδρανή υλικά ή να είναι οργανικά υλικά. Τα αδρανή υλικά είναι ο περλίτης, ο πετροβάμβακας, ο βερμικουλίτης, η ελαφρόπετρα, η κρυσταλλική άμμος και το χαλίκι, ενώ τα οργανικά υλικά είναι η τύρφη και ο φλοιός. Στη συνέχεια γίνεται εκτενής αναφορά σε κάποια από τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται στις υδροπονικές καλλιέργειες.

Περλίτης: είναι ορυκτό, αργιλοπυριτικό, ηφαιστιογενούς προελεύσεως, το οποίο εξάγεται από την ηφαιστιογενή λάβα και περιέχει 3-4% κρυσταλλικό νερό. Για την παρασκευή του διογκωμένου περλίτη θερμαίνονται οι κόκκοι του ορυκτού στους 1000°C, όπου λόγω του κρυσταλλικού νερού διογκώνονται. Στην υδροπονία χρησιμοποιούνται διογκωμένοι κόκκοι διαμέτρου 1,5-3mm. Ο περλίτης έχει υψηλό

πορώδες 65-82%, το ειδικό βάρος του είναι 94-128 Kg/m³ και μπορεί να συγκρατήσει τριπλάσιο ή τετραπλάσιο νερό σε σχέση με το βάρος του. Η υψηλή θερμοκρασία κατεργασίας του τον καθιστά αποστειρωμένο. Ο περλίτης έχει υψηλή υδατοϊκανότητα και pH 6,5 έως 7,5. Στερείται ρυθμιστικής και εναλλακτικής ικανότητας και δεν περιέχει ανόργανα στοιχεία και άλατα (Μαυρογιαννόπουλος, 2006).

Βερμικουλίτης: είναι μαρμαριγιώδες ορυκτό, το οποίο έχει την ιδιότητα να διαστέλλεται με τη θέρμανση στους 1094°C περίπου. Το ορυκτό σχηματίζεται από πολλά λεπτά φύλλα αργίλλο – πυρολίθου που συγκρατούνται δια των μορίων του νερού. Όταν το ορυκτό αυτό θερμανθεί, τα μόρια του παγιδευμένου νερού διαστέλλονται, εξατμίζονται και το ορυκτό κατατεμαχίζεται σε ένα ελαφρό χνουώδες προϊόν που ποικίλει πολύ σε μέγεθος. Το pH του βερμικουλίτη είναι 7-7,8, έχει υψηλή ικανότητα συγκράτησης του νερού, υψηλό πορώδες (74-85%) και χαμηλή πυκνότητα (107-158 Kg/m³). Ο βερμικουλίτης δεν περιέχει άλατα και έχει υψηλή ρυθμιστική και εναλλακτική ικανότητα. Επειδή οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά την παραγωγή του βερμικουλίτη είναι πολύ υψηλές, το τελικό προϊόν είναι σχεδόν αποστειρωμένο.

Πετροβάμβακας: είναι διογκωμένο ανόργανο υλικό. Οι πρώτες ύλες από τις οποίες γίνεται είναι ο βαλσάτης, ο ασβεστόλιθος και ο γαιάνθρακας σε αναλογία 4:1:1. Τα υλικά θερμαίνονται μέχρι να λιώσουν σε θερμοκρασία 1500-1600°C και εξωθούνται έτσι ώστε να διαμορφωθούν σε ίνες. Κατά την ψύξη προστίθενται φαινολικές ρητίνες που μειώνουν την επιφανειακή τάση και αυξάνουν τη διαβρεκτικότητα του πετροβάμβακα. Έχει ειδικό βάρος 75 Kg/m³ και οι πόροι του καταλαμβάνουν 87-96% του όγκου του. Στην αρχή της καλλιέργειας αντιδρά αλκαλικά και χρησιμοποιείται τόσο σε κλειστά όσο και σε ανοιχτά υδροπονικά συστήματα (Μαυρογιαννόπουλος, 1994).

Ελαφρόπετρα: είναι προϊόν δράσης ηφαιστειών. Χαρακτηρίζεται από πορώδη δομή που προέρχεται από τη διαφυγή αερίων της λάβας κατά την απότομη ψύξη του μείγματος. Το pH της ελαφρόπετρας είναι ουδέτερο, η ηλεκτρική αγωγιμότητα χαμηλή και το ειδικό βάρος κυμαίνεται μεταξύ 550-720Kg/m³ (Μαυρογιαννόπουλος, 2006)

Κρυσταλλική άμμος: είναι ανόργανο υλικό με pH 7 και χαμηλό πορώδες (36-38%). Έχει υψηλή ικανότητα συγκράτησης του νερού, είναι βαρύ υλικό (1503-1822 Kg/m³) και έχει χαμηλή ρυθμιστική και εναλλακτική ικανότητα (Μαυρογιαννόπουλος, 2006).

Χαλίκι: το χαλίκι που χρησιμοποιείται προέρχεται από γρανίτη διαμέτρου 3-12mm, ενώ δεν χρησιμοποιείται χαλίκι από ασβεστόλιθο διότι το ασβέστιο διαλυτοποιείται από το όξινο θρεπτικό διάλυμα (Μαυρογιαννόπουλος, 2006).

Τύρφη: είναι υλικό οργανικής προέλευσης και αποτελείται από λεπτά και χονδρά υλικά, όπως αποσυντετημένους φλοιούς, βλαστούς και κλάδους από διάφορα φυτικά υλικά. Η τύρφη έχει μεγάλη υδατοϊκανότητα και είναι απαλλαγμένη από σπόρους ζιζανίων (Ποντίκης, 1994).

Φλοιός: ο φλοιός που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα στην υδροπονία προέρχεται από το φλοιό καρπών του κοκκοφοίνικα. Είναι ελαφρά σκουρόχρωμο υλικό με ινώδη μορφή και περιέχει μεγάλη ποσότητα άνθρακα (50%) και μικρή ποσότητα αζώτου (0,1%). Όταν αρχίσει η αποσύνθεση του υλικού τα βακτήρια που συμμετέχουν σ' αυτήν αφομοιώνουν το άζωτο ευκολότερα απ' ότι το αφομοιώνουν τα φυτά, με αποτέλεσμα την πιθανή εμφάνιση τροφοπενίας αζώτου στα φυτά. Το υπόστρωμα αυτό μπορεί να συγκρατήσει ποσότητα νερού εξαπλάσια του όγκου του, ενώ ο όγκος του αέρα που περιέχεται στους πόρους του υλικού είναι μεγαλύτερος από αυτόν του πετροβάμβακα. Το pH του υποστρώματος είναι ουδέτερο (Κίττας, 2001).

2.5 ΑΡΧΕΣ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΗΣ ΚΑΛΙΕΡΓΕΙΑΣ

Για τη δημιουργία ενός σωστού υδροπονικού συστήματος θα πρέπει να ακολουθούνται βασικοί κανόνες υγιεινής ώστε να πάρουμε τη μέγιστη δυνατή παραγωγή. Το υπόστρωμα πρέπει να είναι τέτοιο, ώστε να είναι εύκολη η απομάκρυνση των βλαστών από το σύστημα μετά τη συγκομιδή. Τα φυτά θα πρέπει να στηρίζονται καλά στο υπόστρωμα, αλλά χωρίς να τραυματίζεται ο λαιμός τους, ο οποίος θα πρέπει να διατηρείται στεγνός. Μεταξύ της επιφάνειας του νερού και της κορυφής του δοχείου πρέπει να υπάρχει καλός αερισμός, ώστε να εμποδίζεται η προσβολή από μύκητες. Θα πρέπει να υπάρχει καλή αποχέτευση και φιλτράρισμα, ενώ απαιτείται ανακυκλοφορία των υγρών, ώστε να διασφαλίζεται απομάκρυνση των άχρηστων προϊόντων, και άφθονος εφοδιασμός με οξυγόνο και θρεπτικές ουσίες.

Τεχνητά μέσα για τη θέρμανση ή το δροσισμό των ριζών είναι απαραίτητο να υπάρχουν, καθώς επίσης και η δυνατότητα ρύθμισης της ταχύτητας ροής. Ο θάλαμος της ρίζας θα πρέπει να διατηρείται σκοτεινός, ώστε να αποφεύγεται η ανάπτυξη αλγών. Το σύστημα θα πρέπει να απολυμαίνεται και να διατηρείται το κατάλληλο pH και η συγκέντρωση του διαλύματος των θρεπτικών ουσιών. Τέλος θα πρέπει να υπάρχει επαρκής ποσότητα νερού στο σύστημα (Ευσταθιάδης, 1987).

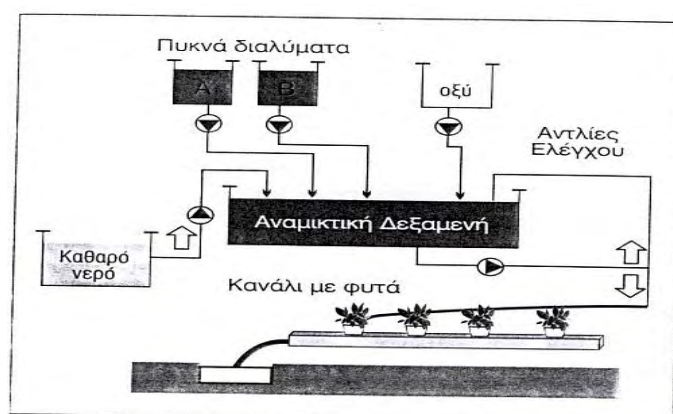
Για τη σωστή ανάπτυξη των φυτών είναι απαραίτητο στη ρίζα τους να υπάρχει άφθονο οξυγόνο και ταυτόχρονα άφθονο νερό που να έχει διαλυμένα τα απαραίτητα ανόργανα θρεπτικά στοιχεία στη σωστή τους αναλογία. Όλα αυτά είναι εύκολο να εφαρμοστούν στις υδροπονικές καλλιέργειες καθώς ρυθμίζεται η τροφοδοσία του θρεπτικού διαλύματος και χρησιμοποιούνται υλικά χημικώς αδρανή και με πολύ υψηλό πορώδες (Μαυρογιαννόπουλος, 1994).

2.6 ΤΥΠΟΙ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Υπάρχουν διάφοροι τύποι υδροπονικών συστημάτων. Σε γενικές γραμμές διαχωρίζονται σε ανοικτά και κλειστά (ανακυκλωμένα) συστήματα:

2.6.1 Ανοικτά υδροπονικά συστήματα

Τα ανοικτά υδροπονικά συστήματα είναι τα πιο απλά και τα πρώτα που αναπτύχθηκαν (εικόνα 5). Έχουν διαδοθεί περισσότερο και έχουν λιγότερες απαιτήσεις.

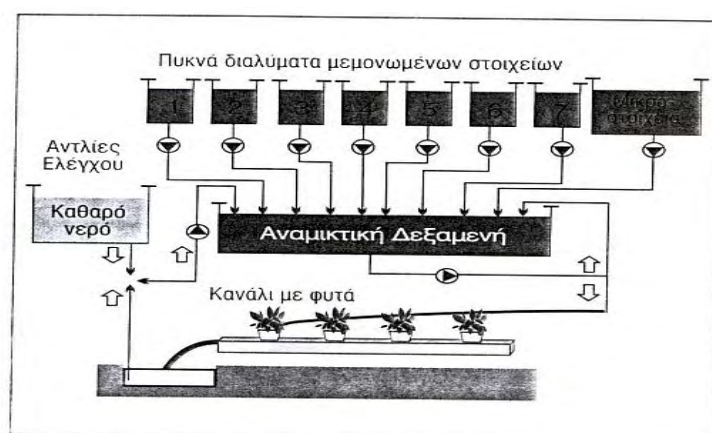


Εικόνα 5. Σχηματική απεικόνιση ανοικτού υδροπονικού συστήματος.

Στα ανοικτά συστήματα τα υγρά της αποστράγγισης δεν ανακυκλώνονται, αλλά απορρίπτονται. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα αυξημένες απώλειες λιπασμάτων με την απορροή και ρύπανση του εδάφους και του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα. Οι δύο αυτοί λόγοι οδήγησαν στην ανάπτυξη των κλειστών υδροπονικών συστημάτων, τα οποία αναφέρονται στη συνέχεια (Αναστασίου, 1999).

2.6.2 Κλειστά υδροπονικά συστήματα

Στα κλειστά συστήματα το διάλυμα της απορροής ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται σε ποσοστό 10-15% (εικόνα 6). Πιο συγκεκριμένα, τα νερά της απορροής οδηγούνται στη δεξαμενή, η οποία τροφοδοτεί το σύστημα. Στη συνέχεια το θρεπτικό διάλυμα διορθώνεται ως προς το pH και την ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) και ξαναχρησιμοποιείται για την τροφοδοσία των φυτών. Με τον τρόπο αυτό έχουμε οικονομία στην κατανάλωση λιπασμάτων και σημαντική μείωση της ρύπανσης. Για λόγους συγκράτησης και ισορροπίας στο θρεπτικό διάλυμα ένα μικρό ποσοστό πρέπει πάντα να απορρίπτεται. Αυτό επιτυγχάνεται είτε με συνεχή ποσοστιαία απόρριψη, είτε με ολική απόρριψη του διαλύματος κατά αραιά χρονικά διαστήματα. Τα κλειστά συστήματα είναι πιο ευαίσθητα και ένα σημαντικό μειονέκτημα είναι η πιθανή εξάπλωση ασθενειών σε όλα τα φυτά της καλλιέργειας. Το υψηλό κόστος επένδυσης σε εξοπλισμό απολύμανσης της ανακυκλοφορίας είναι ένας από τους περιοριστικούς παράγοντες εξάπλωσης αυτού του τύπου συστημάτων (Μαυρογιαννόπουλος, 2007 και Αναστασίου, 1999).



Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση κλειστού υδροπονικού συστήματος.

Από μελέτες οικονομικών, τεχνικών και περιβαλλοντικών στοιχείων, οι οποίες αφορούν τα κλειστά υδροπονικά συστήματα για διάφορες ομάδες φυτών, έγινε ξεκάθαρο το γεγονός ότι με τα κλειστά συστήματα η κατανάλωση νερού και λιπασμάτων μπορεί να μειωθεί σημαντικά. Η διατήρηση εύρωστων φυτών, κατάλληλου αέριου και ριζικού περιβάλλοντος, καθώς και η προσεκτική ρύθμιση της ανακύκλωσης είναι τρόποι μείωσης της πιθανότητας ρύπανσης. Στην περίπτωση αυτή απαιτείται καλή γνώση και συνεχής παρακολούθηση ώστε να γίνεται ελάχιστη χρήση χημικών απολυμαντικών και μόνο όταν οι συνθήκες επιβάλλουν προληπτικά μέτρα. Σε πολλές χώρες η νομοθεσία θα οδηγήσει στην υποχρεωτική χρήση κλειστών υδροπονικών συστημάτων, αποβλέποντας στην μείωση της ρύπανσης των εδαφών και των υπόγειων υδάτων (Αναστασίου, 1999).

2.7 ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η εφαρμογή του θρεπτικού διαλύματος στην καλλιέργεια, ανεξάρτητα με το σύστημα που ακολουθείται (ανοιχτό ή κλειστό) χαρακτηρίζεται ως «**μέθοδος της υδροπονικής καλλιέργειας**». Στη συνέχεια αναφέρονται οι σημαντικότερες μέθοδοι που εφαρμόζονται διεθνώς στις υδροπονικές καλλιέργειες (Κίττας, 2001).

2.7.1 Static Aerated Technique (SAT)

Στη μέθοδο αυτή όλο το ριζικό σύστημα των φυτών έρχεται σε επαφή με το θρεπτικό διάλυμα, το οποίο παραμένει στάσιμο. Στη δεξαμενή τροφοδοσίας του συστήματος, μια αντλία αέρος χρησιμοποιείται για να εμπλουτίσει το θρεπτικό διάλυμα με την απαραίτητη ποσότητα οξυγόνου που είναι αναγκαία για την αναπνοή των ριζών. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται χωρίς τη χρήση υποστρώματος.

2.7.2 Edd and Flow Technique (EFT)

Η μέθοδος αυτή είναι ίδια με την προηγούμενη (SAT), το θρεπτικό διάλυμα, όμως, απομακρύνεται 3-4 φορές τη μέρα από το ριζικό περιβάλλον των φυτών με αποστράγγιση, επιτρέποντας την αναπνοή του ριζικού συστήματος.

2.7.3 Deep Flow Technique (DFT)

Στη μέθοδο αυτή η καλλιέργεια τροφοδοτείται συνεχώς με θρεπτικό διάλυμα μέσω αντλίας. Η συνεχής απομάκρυνση του θρεπτικού διαλύματος από το ριζικό

σύστημα των φυτών γίνεται με τη βαρύτητα. Το θρεπτικό διάλυμα καλύπτει όλα το ριζικό σύστημα του φυτού. Στη μέθοδο αυτή δεν απαιτείται υπόστρωμα. Απαραίτητη είναι η πρόβλεψη σωστής κλίσης (2-3%) του δαπέδου όπου έχει εγκατασταθεί η υδροπονική καλλιέργεια, ώστε να γίνεται η απορροή του θρεπτικού διαλύματος.

2.7.4 Aerated Flow Technique (AFT)

Η μέθοδος αυτή είναι ίδια με την DFT, όπου γίνεται ταυτόχρονα και προσθήκη οξυγόνου στο θρεπτικό διάλυμα μέσω μιας αντλίας αέρος.

2.7.5 Nutrient Film Technique (NFT)

Στη μέθοδο αυτή ένα πολύ λεπτό στρώμα θρεπτικού διαλύματος έρχεται σε συνεχή επαφή με το ριζικό σύστημα του φυτού. Το θρεπτικό διάλυμα ανακυκλώνεται συνεχώς επιτρέποντας την έκθεση των ριζών στον αέρα, ώστε να υποβοηθείται η αναπνοή του ριζικού συστήματος.

2.7.6 Drip Irrigation Technique (DIP)

Στη μέθοδο αυτή είναι απαραίτητη η χρήση υποστρώματος. Η τροφοδοσία της καλλιέργειας με θρεπτικό διάλυμα γίνεται από σταλάκτες. Η συχνότητα των αρδεύσεων εξαρτάται από το ρυθμό διαπνοής των φυτών και το στάδιο ανάπτυξης της καλλιέργειας. Ο χρόνος που διαρκεί η άρδευση είναι συνήθως 1-2min ανά κύκλο άρδευσης. Η απορροή του θρεπτικού διαλύματος από το υπόστρωμα γίνεται με τη βαρύτητα.

2.7.7 Room Mist Technique (RMT)

Στη μέθοδο αυτή το θρεπτικό διάλυμα ψεκάζεται συνεχώς στο ριζικό σύστημα των φυτών, ώστε να σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα θρεπτικού διαλύματος στην επιφάνεια της ρίζας. Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται ως «αεροπονία». Στη μέθοδο αυτή δεν απαιτείται χρήση θρεπτικού διαλύματος και εφαρμόζεται κυρίως για την υποκίνηση ανάπτυξης του ριζικού συστήματος από μοσχεύματα ή για την εξαγωγή φυτοχημικών ουσιών από το ριζικό σύστημα των φυτών.

2.7.8 Fog Feed Technique (FFT)

Η μέθοδος αυτή είναι παρόμοια με την RMT, το μέγεθος, όμως, των σταγονιδίων του θρεπτικού διαλύματος είναι τόσο μικρό ώστε να σχηματίζεται ομίχλη στο χώρο του ριζικού συστήματος των φυτών. Στη μέθοδο αυτή δεν απαιτείται χρήση υποστρώματος και εφαρμόζεται σε καλλιέργειες που παρουσιάζουν συμπτώματα ασφυξίας όταν καλλιεργούνται με μία από τις παραπάνω μεθόδους.

2.8 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Η υδροπονία θεωρείται μια μέθοδος φιλική στο περιβάλλον, καθώς μειώνει τα παθογόνα του εδάφους και τη χρήση των χημικών για την απολύμανση του εδάφους. Καθώς η λίπανση που χρησιμοποιείται είναι πλούσια σε άζωτο και φώσφορο μπορεί να ανακυκλωθεί. Στα υδροπονικά συστήματα έχουμε πιο αποτελεσματικό έλεγχο του περιβάλλοντος και καλύτερο χειρισμό του φωτός, της θερμοκρασίας και της υγρασίας, αλλά και καλύτερη διαχείριση του νερού που περιέχει υψηλές ποσότητες αλάτων.

Στην υδροπονική καλλιέργεια πετυχαίνουμε βελτιστοποίηση του περιβάλλοντος της ρίζας, με αποτέλεσμα την αύξηση των αποδόσεων και τη βελτίωση της ποιότητας των παραγόμενων προϊόντων. Επίσης, παρέχεται η δυνατότητα να καλλιεργηθούν φυτά σε περιοχές με πολύ κακής ποιότητας εδάφη (πολύ αλατούχα, πολύ συνεκτικά κ.λ.π.) ή σε θέσεις χωρίς φυσικό έδαφος.

Άλλα πλεονεκτήματα των υδροπονικών καλλιεργειών είναι η απαλλαγή από ασθένειες εδάφους και από το κόστος της απολύμανσης που είναι συνήθως σημαντικό. Επίσης, διευκολύνεται η αυτοματοποίηση της άρδευσης και της λίπανσης και δημιουργείται ευχάριστο περιβάλλον για τους εργαζόμενους με την απομόνωση του εδάφους και επομένως της απουσία οσμών και σκόνης. Στις υδροπονικές καλλιέργειες επιτυγχάνεται εξοικονόμηση νερού και θρεπτικών στοιχείων, γιατί περιορίζονται οι απώλειες από επιφανειακές διαρροές και η βαθιά διείσδυση του νερού στο έδαφος. Συνάμα, απλοποιούνται τα προγράμματα των εργασιών της παραγωγικής επιχείρησης, καθώς δεν απαιτείται η δημιουργία ειδικών εδαφικών μιγμάτων για την ανάπτυξη των νεαρών φυτών. Ακόμα, περιορίζεται η σκληρή χειρωνακτική εργασία που είναι αναγκαία στις καλλιέργειες εδάφους, όπως η κατεργασία του εδάφους, το φύτεμα, η ζιζανιοκτονία κ.α.

Τέλος, ένα βασικό πλεονέκτημα είναι ότι στο θρεπτικό διάλυμα μπορούμε, εκτός από τα θρεπτικά στοιχεία, να προσθέσουμε και φυτοφάρμακα (μυκητοκτόνα ή εντομοκτόνα). Η προαναφερθείσα εφαρμογή, όταν χρησιμοποιείται σε κλειστά υδροπονικά συστήματα, είναι μια μέθοδος φιλική στο περιβάλλον διότι η ανακύκλωση του διαλύματος απορροής μειώνει τα υπολείμματα που διηθούνται στο έδαφος, καθώς τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα απορροφώνται και μεταβολίζονται από τα φυτά. Σε αυτό συμβάλει η απουσία του εδάφους στα υδροπονικά συστήματα, με συνέπεια να μειώνεται η απορροή και η διοχέτευση των φαρμάκων σε βαθύτερα εδαφικά στρώματα. Η εφαρμογή των φυτοφαρμάκων μέσω του συστήματος της άρδευσης στα κλειστά υδροπονικά συστήματα μειώνει και την έκθεση των ανθρώπων στα σταγονίδια των φυτοφαρμάκων και επίσης, μειώνει την εμφάνιση κηλίδων στα φύλλα και στους καρπούς από τα σταγονίδια των φαρμάκων. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς η υπολειμματικότητα των φυτοφαρμάκων δεν συνιστά κίνδυνο για την υγεία των καταναλωτών. Έρευνες έχουν δείξει ότι σε περιπτώσεις εφαρμογής των φυτοπροστατευτικών προϊόντων μέσω του θρεπτικού διαλύματος μερικά φυτοφάρμακα μπορούν να εμμένουν για αρκετές εβδομάδες στη ζώνη της ρίζας και στους φυτικούς ιστούς όταν εφαρμόζονται σε κλειστά υδροπονικά συστήματα. Εντούτοις, τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων σε ιστούς καλλωπιστικών φυτών δεν αποτελούν απειλή για την ανθρώπινη υγεία, καθώς τα φυτά αυτά δεν είναι εδώδιμα (Patakioutas *et al*, 2007).

Από την άλλη μεριά, όμως, τα υδροπονικά συστήματα παρουσιάζουν βασικά μειονεκτήματα που να πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν. Ένα υδροπονικό σύστημα απαιτεί αρκετά υψηλό αρχικό κόστος επένδυσης, είναι σχετικά ευαίσθητο σύστημα καλλιέργειας χωρίς μεγάλες ανοχές λαθών και απαιτούνται περισσότερες γνώσεις από τον καλλιεργητή για τη λειτουργία του συστήματος και τη διαχείριση των απαραίτητων για τα φυτά θρεπτικών στοιχείων. Η υδροπονική καλλιέργεια απαιτεί μεγάλο βαθμό τεχνικής επιδεξιότητας και καθημερινή παρακολούθηση του συστήματος ώστε να διαπιστώνεται η ομαλή λειτουργία του. Επίσης, τα φυτά θα πρέπει να παρακολουθούνται καθημερινά καθώς η αντίδρασή τους στη λίπανση είναι άμεση. Η εισαγωγή και εξάπλωση μιας ασθένειας ή ενός νηματώδη σε ένα κλειστό υδροπονικό σύστημα μπορεί να είναι ταχεία.

2.9 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΤΙΣ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ

Ο έλεγχος των εντόμων και των ασθενειών στα υδροπονικά συστήματα είναι πολύ σημαντικός, καθώς τα συστήματα αυτά παρέχουν ένα ιδανικό περιβάλλον για την ανάπτυξη εντομολογικών και μυκητολογικών προβλημάτων. Βασική προϋπόθεση για την αποφυγή τέτοιων προβλημάτων είναι η διατήρηση του χώρου του θερμοκηπίου καθαρού με εφαρμογή κατάλληλων πρακτικών υγιεινής. Επίσης, η επιλογή ανθεκτικών φυτικών ποικιλιών και η χρήση παγίδων για τα έντομα είναι βασικά μέτρα για την αντιμετώπιση των εντόμων. Τέλος, ο χημικός ή βιολογικός έλεγχος εντόμων και ασθενειών είναι ο πιο συνηθισμένος τρόπος αντιμετώπισης σε περιπτώσεις προσβολών. Η εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών προϊόντων γίνεται τόσο προστατευτικά, όσο και θεραπευτικά (Jones, 2005).

Στη συνέχεια αναφέρονται οι μέθοδοι με τις οποίες εφαρμόζονται τα διάφορα φυτοπροστατευτικά προϊόντα στα υδροπονικά συστήματα:

- **Ψεκασμός φυλλώματος** με το κατάλληλο φυτοπροστατευτικό προϊόν. Η μέθοδος αυτή σήμερα αποφεύγεται καθώς μπορεί να βλάψει τους φυσικούς εχθρούς των εντόμων (Dunne, 1978).

- Εφαρμογή του φυτοπροστατευτικού προϊόντος **μέσω του θρεπτικού διαλύματος**. Η εφαρμογή μπορεί να γίνει τόσο σε κλειστά υδροπονικά συστήματα, όσο και σε ανοικτά. Σύμφωνα με τον Price (1975) η προσθήκη των φυτοφαρμάκων σε ένα υδροπονικό σύστημα σε δόσεις πολύ χαμηλότερες από τις συνιστώμενες δόσεις ψεκασμού, παρέχει αποτελεσματικό έλεγχο των παρασίτων και δεν βλάπτει του φυσικούς εχθρούς (Dunne, 1978).

- **Ριζοπότισμα (spot treatment)**. Η μέθοδος αυτή είναι επίπονη καθώς μπορεί να χρειαστεί να επαναληφθεί αρκετές φορές ώστε να έχουμε τα επιθυμητά αποτελέσματα (Dunne, 1978).

- **Root drench**. Η μέθοδος αυτή συνιστά την εμβάπτιση του ριζικού συστήματος των φυτών σε υδατικό διάλυμα που περιέχει φάρμακο. Η μέθοδος απαιτεί μεγάλο κόστος και είναι εξαιρετικά επίπονη στην εφαρμογή λόγω της υψηλής ποσότητας ύδατος που χρειάζεται. Επίσης, η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε γυμνόριζα φυτά, πράγμα όχι συνηθισμένο στα υδροπονικά συστήματα. Εντούτοις, είναι μέθοδος φιλική στο περιβάλλον καθώς δεν βλάπτει τους φυσικούς εχθρούς (Dunne, 1978).

- **Σχηματισμός νέφους (fogging).** Στην περίπτωση αυτή το φυτοπροστατευτικό προϊόν εφαρμόζεται με τη μορφή σταγονιδίων που αιωρούνται στο θερμοκήπιο (Jones, 2005).

3. ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΑ ΠΟΥ ΑΝΗΚΟΥΝ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ ΤΩΝ ΝΕΟΝΙΚΟΤΙΝΟΕΙΔΩΝ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα νεονικοτινοειδή είναι η νεότερη σημαντική κατηγορία εντομοκτόνων και είναι τα πρώτα εντομοκτόνα που παρήχθησαν από φυτά. Η ανακάλυψή τους ως σημαντικά νέα εντομοκτόνα αντιπροσωπεύει ένα κύριο σημείο στην έρευνα των εντομοκτόνων κατά τη διάρκεια των προηγούμενων τριών δεκαετιών. Το πρώτο εντομοκτόνο που ανήκει στην οικογένεια αυτή εισήχθη στην αγορά το 1991 και ήταν το imidacloprid. Κατόπιν ακολούθησαν και άλλα εντομοκτόνα που ανήκουν στην ίδια χημική κατηγορία και έχουν τον ίδιο τρόπο δράσης, όπως το nitenpyram, το thiacloprid, το nitiazine, το thiamethoxam, το acetamiprid κ.α.

Οι παγκόσμιες ετήσιες πωλήσεις των νεονικοτινοειδών είναι περίπου ένα δισεκατομμύριο δολάρια και αποτελούν το 11%-15% της συνολικής αγοράς εντομοκτόνων, δηλαδή αρκετά παραπάνω από 600 εκατομμύρια ευρώ ετησίως, με το imidacloprid να είναι πρώτο σε πωλήσεις παγκοσμίως. Σαν διασυστηματικά εντομοκτόνα αντικαθιστούν όλο και περισσότερο τα οργανοφωσφορικά και τα καρβαμιδικά στον έλεγχο μυζητικών εντόμων.

Η ανάπτυξη των νεονικοτινοειδών παρέχει στους καλλιεργητές ένα χρήσιμο εργαλείο για μερικά από τα πιο επικίνδυνα έντομα παγκοσμίως, όπως τα Ημίπτερα και τα Κολεόπτερα, συμπεριλαμβανομένων ειδών στα οποία έχει αναπτυχθεί ανθεκτικότητα από προηγούμενη χρήση άλλων προϊόντων.

Τα νεονικοτινοειδή έχουν άριστη αποτελεσματικότητα και έχουν καθιερωθεί ως βασικά συστατικά των εντομοκτόνων λόγω της εκλεκτικότητάς τους, η οποία οφείλεται στον τρόπο δράσης τους (αναφορά στην παράγραφο 3.3). Τα νεονικοτινοειδή παρέχουν προστασία ευρέος φάσματος από μυζητικά και μασητικά έντομα. Χρησιμοποιούνται πρώτιστα ως διασυστηματικά εντομοκτόνα στις

καλλιέργειες και εφαρμόζονται σε σπόρους, στο χώμα ή στο φύλλωμα. Απορροφώνται εύκολα από τα φυτά και ενεργούν γρήγορα σε χαμηλές δόσεις για μυζητικά έντομα (π.χ. αφίδες και τζιτζίκια) σημαντικών καλλιεργειών. Τα νεονικοτινοειδή είναι λιγότερο αποτελεσματικά ως εντομοκτόνα επαφής και για τον έλεγχο των προνυμφών λεπιδοπτέρων.

Μέχρι σήμερα, η ανθεκτικότητα που εμφανίζουν τα έντομα στα νεονικοτινοειδή είναι σχετικά χαμηλή και έχουν αποδειχθεί ελαστικά στην ανάπτυξη ανθεκτικότητας ειδικά για αφίδες, όπως η *Myzus persicae* και το *Phorodon humuli*. Ως αποτέλεσμα του τρόπου δράσης των νεονικοτινοειδών, υπάρχει ελάχιστη ή καθόλου διασταυρωτή ανθεκτικότητα σε παλαιότερες κατηγορίες εντομοκτόνων, όπως τα πυρεθροειδή, οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, τα οργανοφωσφορικά (OPs) και τα καρβαμιδικά, τα οποία αντικαθίστανται σήμερα από τα νεονικοτινοειδή για τον έλεγχο εντόμων σε πολλές σημαντικές καλλιέργειες.

3.2 Η ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΤΩΝ ΝΕΟΝΙΚΟΤΙΝΟΕΙΔΩΝ

Η νικοτίνη υπό μορφή εκχυλισμάτων του καπνού αναφέρθηκε το 1690 ως το πρώτο εντομοκτόνο που παράχθηκε από φυτά. Το 1970, η Shell Development Company στην Καλιφόρνια έλαβε το 2-dibromonitromethyl-3-methylpyridine από τον καθηγητή Henry Feuer του πανεπιστημίου Purdue. Κατά τη διάρκεια της αρχικής δοκιμής αυτή η ένωση παρουσίασε αδύνατη εντομοκτόνο δραστηριότητα ενάντια στα κοινά παράσιτα, αλλά η χημική και βιολογική εξερεύνηση αυτής της ένωσης οδήγησε στην ανακάλυψη του «nitromethylene heterocycles». Η καλύτερη σύνθεση που ανακαλύφθηκε κατά τη διάρκεια του προγράμματος βελτιστοποίησής του ήταν η nithiazine 7, αλλά δεν παράχθηκε ποτέ εμπορικά. Το 1983, η Nihon Bayer εισήγαγε μια νιτροομάδα heteroarylmethyl ως υποκατάτατο και αυτό οδήγησε στην αυξανόμενη εντομοκτόνο δραστηριότητα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων τους. Αυτή η ένωση οδήγησε τελικά στην ανακάλυψη του imidacloprid, που ακολουθήθηκε από το nitenpyram (1987), το acetamiprid (1989) και το thiamethoxam (1992). Τώρα, τρία ακόμα νεονικοτινοειδή, το thiacloprid από τη Bayer, το clothianidin από την Takeda και το dinotefuran από τις χημικές ουσίες Mitshui είναι στο στάδιο της ανάπτυξης (Kim, 2006).

3.3 ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΗΣ ΝΕΟΝΙΚΟΤΙΝΟΕΙΔΩΝ

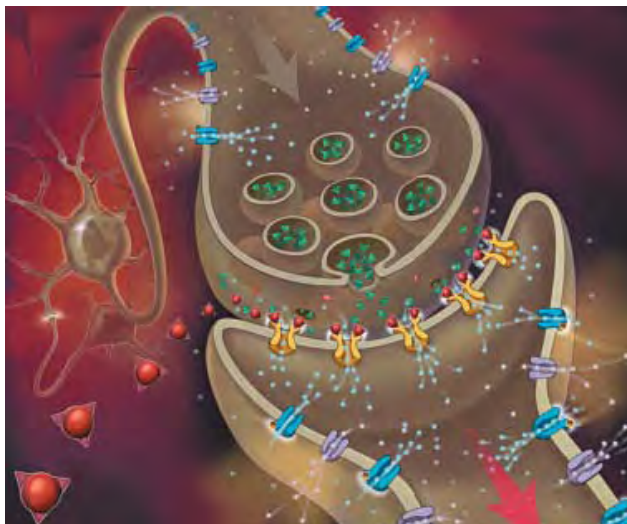
Η ακετυλοχολίνη είναι ένας από τους σημαντικότερους νευροδιαβιβαστές στο κεντρικό νευρικό σύστημα των εντόμων. Στα έντομα υπάρχουν τρεις τύποι υποδοχέων της ακετυλοχολίνης: οι νικοτινικοί υποδοχείς (nAChR), οι μουσκαρινικοί υποδοχείς (mAChR) και οι μικτοί υποδοχείς.

Οι νικοτινικοί υποδοχείς της ακετυλοχολίνης (nAChRs), οι οποίοι βρίσκονται στο κεντρικό νευρικό σύστημα εντόμων (ΚΝΣ), είναι περιορισμένα ιονικά κανάλια ανταγωνιστών αρμόδια για τη νευροδιαβίβαση. Η ακετυλοχολίνη μεσολαβεί για τη διέγερση σε όλους τους νικοτινικούς υποδοχείς (nAChRs) που εκφράζονται στο κεντρικό νευρικό σύστημα εντόμων και στις συνάψεις των νευρώνων των κινητήριων νευρώνων, των ενδιάμεσων νευρώνων και των αισθητήριων νευρώνων (Ambrose, 2003). Τα έντομα έχουν περισσότερους νικοτινικούς υποδοχείς στο κεντρικό νευρικό σύστημα, οι οποίοι δεσμεύουν την ακετυλοχολίνη. Αυτή η υψηλή πυκνότητα των νικοτινικών υποδοχέων είναι σημαντική, καθώς είναι ο μοριακός στόχος της δράσης των νεονικοτινοειδών.

Όλα τα νεονικοτινοειδή ενεργούν στο κεντρικό νευρικό σύστημα εντόμων και ανταγωνίζονται την ακετυλοχολίνη για τη δέσμευσή τους στους νικοτινικούς υποδοχείς στις μετασυναπτικές μεμβράνες των χολινεργικών συνάψεων του κεντρικού νευρικού συστήματος των εντόμων (Nauen *et al*, 2005). Πιο συγκεκριμένα, τα νεονικοτινοειδή δεσμεύονται ανταγωνιστικά στους nAChRs στο κεντρικό νευρικό σύστημα των εντόμων. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας μιμούνται την ακετυλοχολίνη και προκαλούν μη ομαλή υπερδιέγερση στα έντομα με τη διακοπή της κανονικής συναπτικής μετάδοσης. Η δέσμευση της ακετυλοχολίνης στους νικοτινικούς υποδοχείς (nAChRs) οδηγεί στο άνοιγμα των ιονικών καναλιών νατρίου και προκαλεί μια εκπόλωση της μεμβράνης των κυττάρων των νευρώνων που μεταφέρουν τη νευρική ώση. Η ακετυλοχολινεστεράση (AChE), η οποία υδρολύει την ακετυλοχολίνη ώστε να την «καθαρίσει» και να είναι ικανή για νέα ώση, δεν έχει επιπτώσεις στα νεονικοτινοειδή, τα οποία συνεχίζουν να προκαλούν πρόσθετη διέγερση των νευρώνων (Ambrose, 2003).

Στην **εικόνα 7** παρουσιάζεται σχηματικά η δράση των νεονικοτινοειδών. Με κόκκινο χρώμα παριστάνονται τα μόρια του φαρμάκου, ενώ με πράσινο χρώμα τα μόρια της ακετυλοχολίνης. Το φάρμακο δεσμεύεται στους νικοτινικούς υποδοχείς της μετασυναπτικής μεμβράνης, τους οποίους «μπλοκάρει» ώστε να παραμείνουν ανοιχτοί. Έτσι, η νευρική ώση μεταδίδεται συνεχώς με αποτέλεσμα να προκαλεί στο έντομο υπερδιέγερση και στη συνέχεια το θάνατο.

Ο τρόπος αυτός δράσης των νεονικοτινοειδών έχει σαν αποτέλεσμα τη νευρομυϊκή καταστροφή και την καταστροφή των γαγγλίων του εγκεφάλου και του θώρακα. Συνεπώς, το έντομο πάσχει από υπερδιέγερση και παράλυση, συμπτώματα τα οποία ακολουθούνται από το θάνατο (Ambrose, 2003).



Εικόνα 7. Τρόπος δράσης νεονικοτινοειδών.

Σε μοριακό επίπεδο, η περιοχή συνδέσεων στους νικοτινικούς υποδοχείς αποτελείται από έξι βρόχους (Α έως F) μέσα σε διάφορες υπομονάδες. Όταν τα νεονικοτινοειδή δεσμευτούν στην περιοχή συνδέσεων του εντόμου, η ηλεκτροαρνητική άκρη τους, η οποία είναι μια νιτρο- ή κυανο- ομάδα, αλληλεπιδρά με μία μοναδική κατιονική περιοχή του υποδοχέα των εντόμων. Αυτή η ηλεκτραρνητική άκρη των φαρμάκων παρουσιάζει εντομοκτόνες ιδιότητες και τους επιτρέπει να δεσμευτούν στους υποδοχείς (Kim, 2006).

Η δραστηριότητα των νεονικοτινοειδών ενάντια στα έντομα είναι ιδιαίτερα γρήγορη και ισχυρή. Ο τρόπος δράσης των νεονικοτινοειδών είναι μοναδικός μεταξύ των διαφόρων ομάδων εντομοκτόνων και για αυτό το λόγο δεν έχουν παρατηρηθεί φαινόμενα διασταυρωτής ανθεκτικότητας με τα συμβατικά εντομοκτόνα. Έτσι, τα νεονικοτινοειδή έχουν καθιερωθεί ως χρήσιμες ενώσεις για την αντιμετώπιση των εντόμων. Η μεγάλη αφθονία και η ουσιαστική φυσιολογική λειτουργία των nAChRs μέσα στον εγκέφαλο των εντόμων τους καθιστούν καλές περιοχές στόχων για την ανάπτυξη εντομοκτόνων (Ambrose, 2003).

3.4 ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Τα νεονικοτεινοδή είναι σχετικά νέες χημικές ουσίες, αλλά έχουν καθιερωθεί ως βασικά συστατικά των εντομοκτόνων λόγω της εκλεκτικότητάς τους. Τα νεονικοτινοειδή έχουν γενικά χαμηλή οξεία τοξικότητα στα θηλαστικά, στα πουλιά και στα ψάρια, αλλά έχουν καταγραφεί και περιπτώσεις χρόνιας τοξικότητας στα θηλαστικά. Ακόμα κι αν πρόσφατες μελέτες παρουσίασαν ανησυχία για την ασφάλεια των νεονικοτινοειδών στο περιβάλλον, αυτά είναι συγκριτικά ασφαλέστερα από οποιοδήποτε άλλο εντομοκτόνο.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα έντομα έχουν περισσότερους νικοτινικούς υποδοχείς στις μετασυναπτικές μεμβράνες των χολινεργικών συνάψεων του κεντρικού νευρικού συστήματος. Αντίθετα, τα θηλαστικά έχουν περισσότερους μουσκαρινικούς υποδοχείς της ακετυλοχολίνης στις αντίστοιχες θέσεις. Επίσης, στα έντομα έχουμε μια κατιονική αντίδραση για τη δέσμευση του φαρμάκου στον υποδοχέα. Συνάμα, παρόλο που η δομή των νικοτινικών υποδοχέων της ακετυλοχολίνης (nAChRs) στα έντομα και τα σπονδυλωτά είναι παρόμοια, διαφέρουν σε συγκεκριμένες λεπτομέρειες και αυτό σε συνδυασμό με το γεγονός ότι τα νεονικοτινοειδή είναι πιο συγγενείς χημικά με την ακετυλοχολίνη των εντόμων από ότι με εκείνη των θηλαστικών, αυξάνει τις εκλεκτικές ιδιότητες τους.

Για τους λόγους που προαναφέρθηκαν τα νεονικοτινοειδή καθίστανται εκλεκτικά ως προς τη δράση τους στα ασπόνδυλα. Εκτενείς τοξικολογικές μελέτες ασφαλείας δεν έχουν καταδείξει ουσιαστικά καμία επίδραση στα σπονδυλωτά και τα θηλαστικά και φαίνεται ότι δεν παρουσιάζουν για αυτά κανένα κίνδυνο.

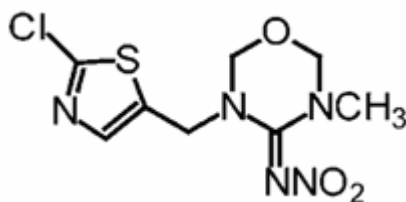
Σε πειράματα που έγιναν με διάφορα φάρμακα της οικογένειας των νεονικοτινοειδών προέκυψε ότι το acetamiprid, το imidacloprid και το thiacloprid είναι τα πιο τοξικά για τα πουλιά, ενώ το thiacloprid είναι τοξικό για τα ψάρια. Διάφορα νεονικοτινοειδή είναι επιβλαβή στις μέλισσες, είτε με άμεση επαφή είτε με κατάποση, αλλά τα πιθανά προβλήματα μπορούν να ελαχιστοποιηθούν ή να αποφευχθούν με τη μεταχείριση των σπόρων και την αποφυγή εφαρμογής ψεκασμών σε ανθισμένες καλλιέργειες (Tomizana *et al*, 2005).

3.5 ΤΟ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΟ ΘΙΑΜΕΤΗΟΧΑΜ

Το εντομοκτόνο thiamethoxam ανήκει στην οικογένεια των νεονικοτινοειδών. Το εμπορικό του σκεύασμα είναι Actara (25% WP), το οποίο περιέχει 25% δραστική ουσία υπό μορφή σκόνης (υδατοδιασπειρώμενοι κόκκοι). Το thiamethoxam

συντέθηκε για πρώτη φορά το 1991. Το χημικό του όνομα είναι 3-(2-chloro-thiazol-5-ylmethyl)-5-methyl-[1,3,5]oxadiazinan-4-ylidene-*N*-nitroamine, ο χημικός τύπος είναι $C_8H_{10}ClN_5O_3S$, ενώ ο μοριακός τύπος φαίνεται στην **εικόνα 8**. Το μοριακό βάρος του thiamethoxam είναι 291,7.

Το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων στις 16-1-2007 με ανακοίνωση του εγκρίνει την διάθεση στην αγορά του φυτοπροστατευτικού προϊόντος Actara 25WG, το οποίο περιέχει τη δραστική ουσία thiamethoxam σε ποσοστό 25% καθώς και βοηθητικές ουσίες σε ποσοστό 74,5 %. Η παρασκευάστρια εταιρία της δραστικής ουσίας είναι η Syngenta Crop Protection AG στην Ελβετία. Στην ίδια ανακοίνωση αναφέρονται και τα MRLs για το thiamethoxam σε διάφορες καλλιέργειες.



Εικόνα 8. Ο μοριακός τύπος του εντομοκτόνου thiamethoxam.

Το thiamethoxam είναι διασυστηματικό εντομοκτόνο ευρέως φάσματος για εφαρμογή στο έδαφος με ριζοπότισμα ή μέσω του συστήματος στάγδην άρδευσης, όσο αλλά και στο φύλλωμα με ψεκασμό σε πολλές καλλιέργειες. Οι εφαρμογές με ριζοπότισμα συνίσταται να γίνονται στην αρχή της καλλιέργειας σε νεαρά φυτά ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη διάρκεια δράσης. Όσον αφορά τον ψεκασμό φυλλώματος συνίσταται η πολύ καλή κάλυψη του φυλλώματος και η αποφυγή ψεκασμών κατά την διάρκεια των ζεστών ωρών της ημέρας ή όταν αναμένονται βροχές μέσα στις επόμενες τέσσερις ώρες.

Το thiamethoxam καταπολεμά μυζητικά έντομα, όπως αφίδες και αλευρώδεις σε κηπευτικά θερμοκηπίου και υπαίθρου, αφίδες σε πολυετείς καλλιέργειες (εσπεριδοειδή, πυρηνόκαρπα, γιγαρτόκαρπα), αφίδες σε ετήσιες καλλιέργειες (καπνός, βαμβάκι και καλλωπιστικά φυτά), τον δορυφόρο της πατάτας (*Lepinotarsa decemlineata*), τα τζιτζικάκια στο αμπέλι και τον φυλλοκνίστη των εσπεριδοειδών (*Phyllocnistis citrella*).

Δρα στα έντομα τόσο με επαφή (διαπερνά την επιδερμίδα των εντόμων), όσο και από στομάχου με κατάποση (μέσω των φυτικών χυμών), επιδρώντας στο νευρικό

τους σύστημα. Την πρώτη ώρα μετά την εφαρμογή τα έντομα παύουν να τρέφονται και σύντομα νεκρώνονται. Είναι ισχυρά διασυστηματικό, απορροφάται από τα φύλλα και τις ρίζες, μετακινείται μέσω του αγγειακού συστήματος και μεταφέρεται σε όλα τα μέρη του φυτού. Είναι πολύ αποτελεσματικό και προσφέρει μεγάλη διάρκεια δράσης, ιδιαίτερα όταν εφαρμόζεται από εδάφους με ριζοπότισμα.

Το Actara έχει χαμηλή τοξικότητα για τα θηλαστικά και δεν είναι ερεθιστικό για τα μάτια και το δέρμα. Δεν είναι τοξικό για τα πουλιά, είναι, όμως, πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς και τις μέλισσες. Σε μελέτες σίτισης σε ποντίκια, αρουραίους και σκύλους βρέθηκε ότι τα όργανα τα οποία εμφάνισαν συμπτώματα τοξικότητας ήταν το συκώτι και τα νεφρά, αλλά αυτό συνέβη μόνο σε υψηλές δόσεις του φαρμάκου. Στους σκύλους υπήρξε μια ένδειξη αλλαγών στα αναπαραγωγικά όργανα, αλλά ειδικές μελέτες δεν έδωσαν καμία ένδειξη ότι το thiamethoxam προκαλεί οποιαδήποτε ζημία στο γενετικό υλικό. Μελέτες έκθεσης της διάρκειας ζωής σε ποντίκια και σε αρουραίους αποκάλυψαν ότι υπήρξε εμφάνιση καρκίνου του συκωτιού στα ποντίκια αλλά αυτό εμφανίστηκε μόνο σε υψηλές συγκεντρώσεις. Εργαστηριακές δοκιμές που έγιναν με γαιοσκώληκες (*Eisenia foetida*) έδειξαν ότι το thiamethoxam ήταν σχεδόν μη τοξικό κατά τη διάρκεια μιας περιόδου έκθεσης 14 ημερών σε μια συγκέντρωση ξηρού εδάφους 1000mg/Kg, αν και υπήρξαν σημαντικές διαφορές στην απώλεια βάρους στους εκτεθειμένους γαιοσκώληκες. Η τιμή log Pow για το thiamethoxam είναι -0,13 και αποδεικνύει ότι το thiamethoxam δεν είναι λιποδιαλυτό και τα υπολείμματά του δεν βιοσυσσωρεύονται στο λίπος ή τους ιστούς (National Registration Authority, 2001).

Τέλος, με βάση την αξιολόγηση της τοξικότητας θεωρήθηκε ότι δεν θα υπάρξει καμία δυσμενής συνέπεια στην ανθρώπινη υγεία από τη χρήση αυτού του προϊόντος όταν χρησιμοποιείται σύμφωνα με τις οδηγίες χρήσης (National Registration Authority, 2001).

Το thiamethoxam είναι ασφαλές στις καλλιέργειες, όταν χρησιμοποιείται σύμφωνα με τις οδηγίες χρήσης και δεν συνδυάζεται με πολύ αλκαλικά σκευάσματα. Για να μην υπάρξουν προβλήματα ανθεκτικότητας των εντόμων στη συγκεκριμένη δραστική ουσία θα πρέπει να χρησιμοποιείται σε εναλλαγή με άλλα προϊόντα διαφορετικού τρόπου δράσης και να αποφεύγονται εφαρμογές φυλλώματος με το Actara ή προϊόντων με παρόμοιο τρόπο δράσης μετά από την εφαρμογή του στο έδαφος.

3.6 ΔΟΣΕΙΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥ ΘΙΑΜΕΤΗΟΧΑΜ

Σύμφωνα με τις οδηγίες της κατασκευάστριας εταιρίας, συνίσταται οι μεγαλύτερες δόσεις να εφαρμόζονται όταν οι πληθυσμοί των εντόμων είναι υψηλοί. Η διάρκεια προστασίας που προσφέρει το Actara φθάνει τις 21 ημέρες με ψεκάσμο φυλλώματος και τις 30-45 ημέρες όταν εφαρμόζεται με ριζοπότισμα στα λαχανικά. Στον καπνό με ένα ριζοπότισμα κατά τη μεταφύτευση η διάρκεια προστασίας των φυτών από τις αφίδες φθάνει τις 60 ημέρες. Στα θερμοκήπια, όπου γίνεται εξαπόλυση επικονιαστών, συνιστάται η εφαρμογή του Actara νωρίς με ριζοπότισμα. Σε αυτή την περίπτωση οι επικονιαστές θα πρέπει να μην είναι παρόντες κατά την διάρκεια της εφαρμογής και να εξαπολύονται δύο ημέρες αργότερα. Το Actara θα πρέπει να εφαρμόζεται μια μόνο φορά με ριζοπότισμα και μέχρι 2 φορές ανά καλλιεργητική περίοδο με ψεκάσμο φυλλώματος (εσπεριδοειδή μόνο μία εφαρμογή).

Τα ανώτατα επιτρεπτά όρια (MRLs) του thiamathoxam, όπως αυτά καθιερώθηκαν για την Ελλάδα το 2007, είναι 0,2 mg/Kg για τα περισσότερα οπωροκηπευτικά (τομάτες, μελιτζάνες, μαρούλι, εσπεριδοειδή, πεπόνια, βερίκοκα), με εξαίρεση τις πατάτες και τον βαμβακόσπορο για τα οποία τα MRLs είναι 0,05 mg/Kg. Επίσης, για τα κολοκυνθοειδή και τις πιπεριές τα MRLs είναι 0,3 mg/Kg, ενώ για το σταφύλι είναι 0,5 mg/Kg. Για τα προϊόντα ζωικών τροφών το MRL είναι 0,5 mg/Kg για το ξηρό άχυρο, τη χορτονομή και το σανό από αραβόσιτο, γλυκό καλαμπόκι, σόργο και βαμβάκι. Για τα αυγά τα MRLs είναι 0,005 mg/Kg, για το κρέας 0,01 mg/Kg και για το γάλα 0,005 mg/Kg.

Σύμφωνα με τα MRLs που αναφέρθηκαν, τα υπολείμματα στους μύες, στο λίπος, στο συκώτι, στα νεφρά ή στο γάλα δεν θα πρέπει να είναι υψηλότερα από 0,008 mg/Kg. Τα αρχικά συστατικά υπολογίζονται στους μύες, στο λίπος, στο συκώτι, στα νεφρά και το γάλα 0,0006, 0,0014, 0,008 και 0,002 mg/Kg, αντίστοιχα. Το όριο του ποσοτικού προσδιορισμού και για την ουσία και για το μεταβολίτη της είναι 0,02mg/Kg για εδώδιμους και 0,05 mg/Kg για μη εδώδιμους φυτικούς ιστούς.

Η Αποδεκτή Ημερήσια Δόση (ADI) για το thiamethoxam είναι 0,02 mg/Kg/bw/day, βασισμένη σε NOEL των 2 mg/Kg/bw/day σε μια μελέτη αναπαραγωγής δύο γενεών σε αρουραίους και με ένα παράγοντα ασφάλειας 100. Ο

παράγοντας ασφάλειας επιλέχθηκε βασισμένος στην παρουσία μιας επαρκούς βάσης δεδομένων τοξικολογίας.

3.7 ΤΥΧΗ ΤΟΥ ΘΙΑΜΕΤΗΟΧΑΜ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Το thiamethoxam είναι πολύ υδατοδιαλυτό μόριο, πράγμα που επιβεβαιώνεται και από το συντελεστή K_{ow} , αλλά και από την τιμή υδατοδιαλυτότητας που είναι 4,1 g/l. Επίσης, έχει χαμηλή δυνατότητα για βιοσυσσώρευση, εδαφολογική προσρόφηση και τοξικότητα.

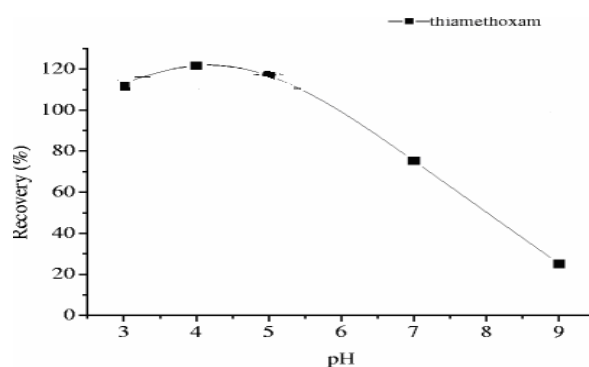
Η ένωση θεωρείται σχετικά μη πτητική σε συνθήκες αγρού καθώς και όταν βρεθεί σε περιβάλλοντα με υψηλή υγρασία (νερό ή υγρό χώμα) (Submission Management and Information Division, 2001).

Στη συνέχεια αναφέρονται οι μεταβολές που μπορεί να υποστεί το thiamethoxam μετά την εφαρμογή του, σύμφωνα με το «National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals» της Αυστραλίας (2001).

- **Υδρόλυση και φωτόλυση**

Το thiamethoxam ενώ είναι σταθερό σε pH=1-5 στους 25°C, υδρολύεται αργά σε pH=7, με αναφερόμενο χρόνο ημιζωής 572 και 644 ημερών, όπως αυτός προέκυψε από μελέτες. Σε pH=9 η υδρόλυση είναι γρήγορη, με χρόνο ημιζωής 4,2 και 8,4 ημερών. Η υδρόλυση είναι μια πιθανή διαδρομή υποβάθμισης σε αλκαλικά μέσα (National Registration Authority, 2001).

Στην **εικόνα 9** παρουσιάζεται η επίδραση του pH στη συγκέντρωση διαλύματος thiamethoxam ονομαστική συγκέντρωσης 5ng/ml (Zhou, 2006).



Εικόνα 9. Επίδραση της συγκέντρωσης δειγμάτων ανάλογα με το pH.

Η φωτόλυση του thiamethoxam σε pH=5 και 25°C με φυσικό φως (ήλιου) έδειξε ότι το thiamethoxam υποβαθμίζεται εύκολα με χρόνο ημιζωής 2,3 ημερών. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, το thiamethoxam αναμένεται να υποβαθμίζεται αρκετά

εύκολα από τη φωτόλυση στο νερό. Εντούτοις, σε θολά ύδατα είναι πιθανό να επιβραδύνεται η φωτοϋποβάθμιση. Ενώ η φωτόλυση φαίνεται ότι αυξάνει το ποσοστό υποβάθμισης στο χώμα, δεν έδωσε νέα προϊόντα υποβάθμισης. Η απορρόφηση στο UV του thiamethoxam έδειξε ότι η ένωση δεν είναι πιθανό να φωτοδιασπάται (phototransform) σε μήκη κύματος φωτός αντίστοιχα με τα περιβαλλοντικά (environmentally relevant wavelengths) (Submission Management and Information Division, 2001).

- **Εδαφολογικός μεταβολισμός**

Σε έδαφος με αερόβιες συνθήκες που μεταχειρίστηκε με το thiamethoxam βρέθηκε ότι είναι εύκολα διασπώμενο (DT50<20ημέρες) τις πρώτες 30 ημέρες στην υποβάθμιση, αλλά πολύ λίγο διασπώμενο (DT50>180 ημέρες) για τις υπόλοιπες ημέρες (30-200 ημέρες). Δεδομένου ότι η πρώτη φάση περιλαμβάνει μόνο μερικά ποσοστά υποβάθμισης, στο έδαφος υπό αεροβικές συνθήκες, το thiamethoxam αναμένεται να έχει πολύ μικρή ικανότητα διάσπασης.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μελέτες σε εδάφη που περιέχουν υψηλά ποσά ύδατος, όπως αγροί που καλλιεργούνται με ρύζι. Βρέθηκε ότι το thiamethoxam κινείται γρήγορα από την αεροβική φάση του ύδατος προς το αναερόβιο ίζημα και η κίνηση του σταματά εκεί. Μετά από τρεις ημέρες περίπου ανιχνεύεται μόνο το 50% του φαρμάκου στην υδατική φάση (National Registration Authority, 2001).

Όταν το thiamethoxam βρεθεί σε εδάφη που περιέχουν ποσότητες ύδατος θα κινηθεί από την υδατική φάση στα ιζήματα και μετά από ένα χρόνο ανιχνεύεται λιγότερο από 4% στο ύδωρ. Στα ιζήματα ανιχνεύεται περίπου 67-74% της αρχικής ποσότητας. Αυτό σημαίνει ότι σε αναερόβιες συνθήκες η κίνηση του thiamethoxam από τα ύδατα στα ιζήματα είναι πολύ αργή σε σχέση με αερόβιες συνθήκες.

- **Κινητικότητα**

Το thiamethoxam είναι σταθερό μόριο στο νερό. Μελέτες για την προσρόφηση του thiamethoxam δείχνουν πως έχει πολύ υψηλή κινητικότητα στο έδαφος, πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχει πιθανότητα να φθάνει στα υπόγεια ύδατα πριν την υποβάθμιση του.

- **Υποβάθμιση στο έδαφος σε πειράματα αγρού (field dissipation)**

Σε τριετές πείραμα αγρού με καλλιέργεια πατάτας σε αμμοπηλώδες έδαφος αποδείχτηκε ότι το 3% της εφαρμοσμένης δόσης (200g/ha) διηθήθηκε, ενώ περίπου το 66% της εφαρμοσμένης που δεν ανακτήθηκε αποδόθηκε στην ανοργανοποίηση (mineralisation) από το έδαφος κατά τη διάρκεια του πειράματος. Τα ποσά του thiamethoxam που διηθήθηκαν κατά τη διάρκεια των τριών ετών ήταν 0,002-0,1 μg/L με σημαντικότερο υπόλειμμα το μεταβολίτη CGA 322704 σε συγκέντρωση 0,01-0,27 μg/L. Στο έδαφος μετά από τρία έτη, τα υπολείμματα του thiamethoxam ήταν <5 μg/Kg, εκτός από μία μεταχείριση στην οποία ήταν 5,3 μg/Kg σε στρώμα εδάφους βάθους 10-20cm. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται δείχνουν ότι το thiamethoxam δεν αναμένεται να βρεθεί στα προϊόντα διήθησης υπό συνθήκες αγρού, ούτε σε εδάφη που μεταχειρίστηκαν για μεγάλες περιόδους με το φάρμακο.

Επιπλέον στοιχεία για την έλλειψη μετακίνησης του thiamethoxam στο έδαφος παρήχθησαν από μια σειρά πειραμάτων, από όπου προέκυψε ότι τα υπολείμματα του thiamethoxam σε έδαφος χωρίς καλλιέργεια δεν παρουσίασαν καμία σημαντική μετακίνηση μετά από βάθος εδαφολογικού στρώματος 0-10cm. Οι συγκεντρώσεις σε βαθύτερα εδαφικά στρώματα ήταν περίπου 0,01 mg/Kg, όταν η αρχική συγκέντρωση ήταν περίπου 0,14-0,16 mg/Kg. Η συγκέντρωση αυτή μειώνεται σε λιγότερο από 0,01 mg/Kg μετά από ένα έτος με χρόνο ημιζωής (DT₅₀) 51 ημέρες. Σε μία σειρά μελετών υπολειμματικότητας του thiamethoxam σε αγρούς φάνηκε από τα αποτελέσματα ότι το thiamethoxam δεν μετακινείται εύκολα σε εδαφικά στρώματα βαθύτερα από 10cm και η συγκέντρωση μειώνεται στα 0,02 mg/Kg (ξηρό βάρος χώματος) μετά από ένα περίπου έτος με τιμές DT₅₀ 6,8-109 ημέρες. Τιμές DT₅₀ 20-86 ημέρες αναφέρθηκαν σε μια σειρά μελετών εδαφολογικών τομέων, που επιβεβαιώνουν την υπόθεση ότι το thiamethoxam δεν εμμένει για μεγάλες περιόδους στο έδαφος.

- **Συσώρευση και βιοσυσώρευση**

Αν και το thiamethoxam έχει περιορισμένη υπολειμματικότητα στα εδάφη, υποβάλλεται σε υποβάθμιση και, έτσι, η εδαφολογική συσώρευση δεν αναμένεται σε οποιαδήποτε σημαντική έκταση. Το thiamethoxam στα υδατικά συστήματα και το έδαφος αναμένεται να κινηθεί γρήγορα προς τα εδαφολογικά στρώματα. Επίσης, δεν αναμένεται να εμφανιστεί βιοσυσώρευση λόγω της υψηλής διαλυτότητας του thiamethoxam στο ύδωρ.

- **Μεταβολισμός στα φυτά**

Ο μεταβολισμός του thiamethoxam σε κάθε καλλιέργεια γενικά περιλαμβάνει: (I) άνοιγμα του δαχτυλίου oxadiazine λόγω υδρόλυσης, (II) απώλεια νιτρο-ομάδας, (III) υδρόλυση μέρους της κυανιδίνης σε παράγωγα ουρίας, (IV) διαχωρισμό της γέφυρας αζώτου – άνθρακα (N-C) μεταξύ των δύο συστημάτων δαχτυλίων και (V) απομεθυλίωση του δαχτυλίου oxadiazine ή των παραγώγων του (Submission Management and Information Division, 2001).

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν για την τύχη του thiamethoxam μετά την εφαρμογή του στους αγρούς δεν είναι πιθανό τα προϊόντα μεταβολισμού του thiamethoxam, ως αποτέλεσμα της περιβαλλοντικής υδρόλυσης και της αερόβιας και αναερόβιας βιολογικής αποδόμησης στο χώμα, να οδηγήσουν στη συσσώρευση των μεταβολιτών στα τρόφιμα. Επίσης, στοιχεία από μελέτες σταθερότητας του thiamethoxam σε συνθήκες αποθήκευσης δείχνουν ότι τα υπολείμματα είναι σταθερά στον πολτό της τομάτας μέχρι και τέσσερις μήνες στους -20°C (Submission Management and Information Division, 2001).

4. ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένας μεγάλος αριθμός φυτοπροστατευτικών προϊόντων χρησιμοποιείται σήμερα για να ελέγξει τους εχθρούς και τις ασθένειες που προσβάλλουν τα φυτά. Τα υπολείμματα των προϊόντων αυτών που παραμένουν μετά την εφαρμογή στα φυτά μπορούν να διαπεράσουν τους ιστούς των φρούτων και των λαχανικών και να εμφανιστούν στη σάρκα και στο χυμό τους (Albero, 2004). Ως «**υπόλειμμα**» γεωργικού φαρμάκου ορίζεται οποιασδήποτε ουσία πάνω ή μέσα σε κάποιο τρόφιμο, σε γεωργικά προϊόντα ή στη ζωική τροφή ως αποτέλεσμα της χρήσης ενός φυτοφαρμάκου. Ο όρος αυτός περιλαμβάνει οποιαδήποτε παράγωγα ενός φυτοφαρμάκου, όπως προϊόντα μετατροπής, μεταβολίτες, προϊόντα αντίδρασης και προσμίξεις που θεωρούνται τοξικολογικής σημασίας. Ο όρος «**υπόλειμμα φυτοφαρμάκου**» περιλαμβάνει υπολείμματα από άγνωστες ή αναπόφευκτες πηγές (π.χ. περιβαλλοντικές) καθώς και από γνωστές χρήσεις της χημικής ουσίας (FAO, 2003).

Η παρουσία υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα προκαλεί ανησυχία στους καταναλωτές, λόγω των πιθανών μακροχρόνιων δυσμενών τους επιπτώσεων στην υγεία. Η ανησυχία των καταναλωτών είναι πιο έντονη για τη διατροφή των παιδιών, δεδομένου ότι καταναλώνουν μεγαλύτερη ποσότητα φρούτων και λαχανικών σε σχέση με το σωματικό τους βάρος και είναι πιο ευαίσθητα στις χημικές ουσίες καθώς είναι στα αρχικά στάδια της ανάπτυξής τους (Albero, 2004).

Σε πολλές χώρες η έκθεση των καταναλωτών σε υπολείμματα μελετάται μέσω της συνολικής διαίτας την οποία ακολουθούν. Οι μελέτες πραγματοποιούνται σε πειραματόζωα και όχι στον άνθρωπο και υποδεικνύουν τις ενδεχόμενες επιδράσεις των φαρμάκων στον άνθρωπο. Τα στοιχεία από τις μελέτες αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εκτιμηθεί η έκθεση του πληθυσμού σε συγκεκριμένα υπολείμματα στις τροφές. Τέτοια στοιχεία επιτρέπουν τον υπολογισμό μιας μέσης έκθεσης του πληθυσμού σε ένα εύρος χημικών ουσιών στις τροφές (Keffe, 2000).

Για την έγκριση κυκλοφορίας οπουδήποτε γεωργικού φαρμάκου απαιτείται μια σειρά από ελέγχους, δεδομένα ασφαλείας και περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Η τοξικολογία αφορά τις επιπτώσεις των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στον άνθρωπο. Στην τοξικολογία η επικινδυνότητα ενός φαρμάκου εκφράζεται ως

συνάρτηση της τοξικότητάς του και της έκθεσης του ανθρώπου σε αυτό. Με την τοξικότητα μετριέται η ποσότητα ενός φαρμάκου, η οποία βλάπτει τον άνθρωπο ή είναι θανατηφόρα, ενώ με τον όρο έκθεση εκτιμάται η πιθανότητα να δεχθεί ο άνθρωπος μια βλαπτική – θανατηφόρα δόση ενός φαρμάκου. Η τοξικότητα ενός φαρμάκου στον άνθρωπο μπορεί να είναι οξεία, χρόνια ή υποχρόνια (Λόλας, 2003).

4.2 ΜΕΓΙΣΤΑ ΕΠΙΤΡΕΠΤΑ ΟΡΙΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ (MRLs)

Η χρήση των αγροχημικών στα διάφορα στάδια της καλλιέργειας και κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης των γεωργικών προϊόντων μετά τη συγκομιδή τους διαδραματίζει έναν σημαντικό ρόλο στην προστασία των τροφίμων και την ποιοτική συντήρηση. Επομένως, ο έλεγχος των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων είναι κρίσιμος για την κατάλληλη αξιολόγηση της έκθεσης των καταναλωτών στα φυτοφάρμακα μέσω των τροφίμων. Οι διάφορες κυβερνητικές αντιπροσωπείες και η Επιτροπή της Ευρωπαϊκής Ένωσης έχοντας θέσει ως στόχο την εγγύηση της καταναλωτικής ασφάλειας και τη ρύθμιση του διεθνούς εμπορίου έχουν θεσπίσει τα μέγιστα επιτρεπτά όρια υπολειμμάτων στα τρόφιμα (Di Muccio *et al*, 2006).

Σύμφωνα με το FAO, ως «**Μέγιστο Επιτρεπτό Όριο Υπολειμμάτων**» (**MRL**) ορίζεται η μέγιστη συγκέντρωση των υπολειμμάτων που μπορεί να εμφανιστεί σε τρόφιμα ή προϊόντα τροφίμων μετά από εφαρμογή ορθών γεωργικών πρακτικών στις καλλιέργειες. Τα μέγιστα επιτρεπτά όρια υπολειμμάτων εκφράζονται σε μικρογραμμάρια δραστικής ουσίας ανά κιλό φυτικού προϊόντος (mg/Kg) (FAO, 2002).

Τα θεμελιώδη στοιχεία, πάνω στα οποία βασίζονται τα MRLs είναι η Αποδεκτή Ημερήσια Δόση (ADI) και η ορθή γεωργική πρακτική (GAP) (Λέτζα – Ρίζου, 1994).

Η **Αποδεκτή Ημερήσια Δόση (ADI)** μιας χημικής ουσίας είναι η εκτίμηση της ποσότητας μιας ουσίας στα τρόφιμα ή στο πόσιμο νερό, σε σχέση με το σωματικό βάρος, η οποία ποσότητα μπορεί να λαμβάνεται καθημερινά για όλη τη διάρκεια της ζωής ενός οργανισμού χωρίς αξιόλογο κίνδυνο στην υγεία του καταναλωτή, βάσει όλων των γνωστών γεγονότων κατά την διάρκεια της αξιολόγησης. Ο όρος αυτός μας δίνει την εκτίμηση της τοξικότητας για κάθε ουσία και εκφράζεται σε μικρογραμμάρια χημικής ουσίας ανά κιλό σωματικού βάρους (mg/Kg) (WHO, 1997a).

Η **Ορθή Γεωργική Πρακτική (GAP)** ορίζεται από τον FAO ως η συνιστώμενη από τις αρμόδιες υπηρεσίες ή η εγκεκριμένη χρήση της κάθε ουσίας υπό συνθήκες πράξης, σε κάθε στάδιο της παραγωγής, αποθήκευσης, μεταφοράς, διανομής ή επεξεργασίας των τροφίμων, των γεωργικών προϊόντων ή των ζωοτροφών, υπολογίζοντας τις διαφορές μεταξύ ή και εντός των διαφόρων περιοχών και λαμβάνοντας υπόψη τις ελάχιστες ποσότητες που απαιτούνται για την επίτευξη επαρκούς ελέγχου των εχθρών και τον τρόπο εφαρμογής που πρέπει να συμβάλει ώστε να καταλείπονται όσο το δυνατόν λιγότερα υπολείμματα της εν λόγω ουσίας και σε επίπεδα που να είναι τοξικολογικά αποδεκτά (Λέτζα – Ρίζου, 1994).

Τα MRLs ορίζονται με στόχο τη διευκόλυνση του εμπορίου μεταξύ των Κρατών Μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.), καθώς και μεταξύ της Ε.Ε. και των Τρίτων Χωρών και δεν αποτελούν τοξικολογική παράμετρο της υπό έλεγχο ουσίας. Αντιθέτως, η ύπαρξη τους εξασφαλίζει την υγεία των καταναλωτών από τη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Τα MRLs συνδέονται με τη διαδικασία έγκρισης κυκλοφορίας των φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε ευρωπαϊκό και σε εθνικό επίπεδο και ορίζονται είτε σε ευρωπαϊκό επίπεδο, οπότε ισχύει υποχρεωτικά για όλα τα Κράτη Μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, είτε σε επίπεδο ενός Κράτους Μέλους και ισχύει για τις συναλλαγές του συγκεκριμένου Κράτους Μέλους με όλες τις υπόλοιπες χώρες (Ε.Σ.Υ.Φ., 2007).

Τα **Ευρωπαϊκά MRLs** ορίζονται με σχετικές οδηγίες από την Ευρωπαϊκή Ένωση και ισχύουν σε όλα τα Κράτη Μέλη από την αναφερόμενη ημερομηνία έναρξης εφαρμογής τους και εφόσον ενσωματωθούν στις εθνικές νομοθεσίες. Ευρωπαϊκά MRLs έχουν ορισθεί για σχεδόν 250 δραστικές ουσίες από τις 1.000 περίπου που υπάρχουν στην Ε.Ε., συμπεριλαμβανομένων των δραστικών ουσιών που, ενώ έχουν αποσυρθεί από την Ε.Ε., κυκλοφορούν σε τρίτες χώρες από όπου εισάγονται γεωργικά προϊόντα. Για τις λοιπές δραστικές ουσίες, πέραν των 250 που προαναφέρθηκαν, ορίζονται **Εθνικά MRLs** σε κάθε Κράτος Μέλος ξεχωριστά. Τα εθνικά MRLs ορίζονται ακολουθώντας διαδικασίες και απαιτήσεις που διαφέρουν ανάμεσα στα Κράτη Μέλη και οι οποίες αντικατοπτρίζουν τη συγκεκριμένη Ορθή Γεωργική Πρακτική (GAP) στην κάθε χώρα. Σε αυτήν την περίπτωση τα εθνικά MRLs δεν είναι κοινώς αποδεκτά από όλα τα Κράτη Μέλη της Ε.Ε., με αποτέλεσμα να δημιουργείται μεγάλο πρόβλημα στο εμπόριο γεωργικών προϊόντων (Ε.Σ.Υ.Φ., 2007).

Η Ελλάδα, εκτός από τα Ευρωπαϊκά MRLs που υιοθετεί με αντίστοιχες Υπουργικές Αποφάσεις, καθορίζει και εθνικά MRLs που συμπεριλαμβάνονται σε Υπουργικές Αποφάσεις εγκρίσεων κυκλοφορίας. Για τις δραστικές ουσίες που δεν έχουν ευρωπαϊκά ή εθνικά MRLs, η Ελλάδα αναγνωρίζει και αποδέχεται αυτά που ορίζονται από το CODEX Alimentarius του FAO Παγκόσμιου Οργανισμού Τροφίμων. Όταν δεν έχει ορισθεί Ευρωπαϊκό MRL για συγκεκριμένο ζευγάρι ουσίας – φυτικού προϊόντος, τα Κράτη Μέλη της Ε.Ε. είναι ελεύθερα να ακολουθήσουν την εθνική τους νομοθεσία και πολιτική σχετικά με τα αποδεκτά υπολείμματα, στις εμπορικές συναλλαγές που πραγματοποιούνται στην επικράτειά τους. Τα υπολείμματα του φορτίου οφείλουν κατά κανόνα να συμφωνούν με τα MRLs της χώρας εισαγωγής, ακόμα και εάν αυτά είναι καθορισμένα σε επίπεδα χαμηλότερα, μέχρι και στο όριο αναλυτικού προσδιορισμού (LOD) αυτών της χώρας εξαγωγής. Αυτό δεν εφαρμόζεται πάντα, ενώ υπάρχουν διαφορές αντιμετώπισης από χώρα σε χώρα (Ε.Σ.Υ.Φ., 2007).

Σύμφωνα με την οδηγία 88/298/ΕΟΚ, τα κράτη μέλη δεν μπορούν να απαγορεύουν ή να εμποδίζουν την εισαγωγή στην επικράτειά τους προϊόντων που περιέχουν υπολείμματα φυτοφαρμάκων, εάν η περιεκτικότητά τους σε υπολείμματα δεν υπερβαίνει τα προσωρινά μέγιστα όρια που έχουν οριστεί και τα κράτη μέλη πρέπει να εξασφαλίζουν ότι οι όροι έγκρισης εφαρμόζονται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να μην υπερβαίνουν τα προσωρινά μέγιστα όρια (Matsumura, 1985).

4.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ

Ως «**ανάλυση υπολειμμάτων**» αναφέρεται η ανίχνευση και ο προσδιορισμός των φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε φυτικά υποστρώματα (προϊόντα), έτσι ώστε να μπορεί να γίνει η αξιολόγησή τους, όσον αφορά στην ασφάλεια του καταναλωτή και την τήρηση της νομοθεσίας (Ε.Σ.Υ.Φ., 2007).

Οι μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων των γεωργικών φαρμάκων διακρίνονται σε πολυδύναμες και εξειδικευμένες. Οι **πολυδύναμες μέθοδοι (multi – residue methods)** επιτρέπουν τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών γεωργικών φαρμάκων ταυτόχρονα, ενώ οι εξειδικευμένες μέθοδοι (**specific methods**) ανιχνεύουν ένα μόνο φυτοφάρμακο ή ορισμένες μόνο συγγενείς ουσίες.

Όλες οι αναλυτικές μέθοδοι έχουν ως βασικό στόχο να καθορίσουν εάν ένα τρόφιμο είναι ασφαλές ή όχι για ανθρώπινη κατανάλωση, είτε εφαρμόζονται για

μελέτες που αφορούν την υπολειμματικότητα των αγροχημικών, είτε για την μελέτη των μεταβολιών στα τρόφιμα (Keffe, 2000).

Η επιλογή της αναλυτικής μεθόδου που θα ακολουθηθεί για την ανάλυση ενός δείγματος εξαρτάται από τη φύση του αναλύτη (π.χ. πολικότητα, πτητικότητα, κ.α.), τη φύση του υποστρώματος, το επίπεδο της συμπύκνωσης που απαιτείται και τον υπάρχοντα εργαστηριακό εξοπλισμό.

Μία ανάλυση υπολειμμάτων πρέπει να γίνεται βάσει των απαιτήσεων του πελάτη και χρειάζεται πάντα να εμπεριέχει τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα που εφαρμόστηκαν κατά την τρέχουσα καλλιεργητική περίοδο στο υπό εξέταση φυτικό προϊόν. Η συχνή εφαρμογή των διαφορετικών τύπων φυτοφαρμάκων καθιστά απαραίτητο τον προσδιορισμό όσο το δυνατόν περισσότερων ενώσεων σε μια ενιαία ανάλυση.

4.4 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Με τον όρο **δειγματοληψία** ορίζεται η διαδικασία με την οποία λαμβάνεται μια ή περισσότερες ποσότητες (δείγματα) από ένα προϊόν, με σκοπό να υποβληθεί στη συνέχεια σε χημική ανάλυση στο εργαστήριο (Ε.Σ.Υ.Φ., 2007).

Η δειγματοληψία που θα γίνει για την ανάλυση των υπολειμμάτων εξαρτάται από το προς προσδιορισμό συστατικό, την μεταφορά του, από το μεταβολισμό του και από τη μέθοδο που θα χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων. Τα συλλεχθέντα δείγματα συνήθως χωρίζονται σε δύο ή τρία μέρη ώστε να επιτραπεί η ανάλυση σε περίπτωση αναλυτικών προβλημάτων στο εργαστήριο κατά την πρώτη ανάλυση (Keffe, 2000).

Τα στερεά δείγματα έχουν ένα βασικό χαρακτηριστικό: την ετερογένεια. Η σταθερότητα των δειγμάτων δεν έχει μεγάλο ενδιαφέρον, εντούτοις, η οξείδωση ή η υγρασία του αέρα μπορούν να προκαλέσουν αλλοίωση στο δείγμα. Για τη λήψη στερεών δειγμάτων χρησιμοποιούνται μέθοδοι, οι οποίες εξαρτώνται από το είδος του υλικού (συμπαγές, λεπτόκοκκο ή σε συσσωματώματα) (Taylor, 1996).

Τα υγρά δείγματα είναι πιο εύκολο να μεταχειριστούν από ότι τα στερεά, καθώς η διασπορά των υπολειμμάτων στα υγρά δείγματα είναι πιο ομογενοποιημένη. Παρόλα αυτά, μπορεί να συμβεί διαχωρισμός των φάσεων ως αποτέλεσμα αλλαγής θερμοκρασίας, ψύξης ή λόγω μακράς παραμονής στο δοχείο. Βασικό ενδιαφέρον προκαλεί η σταθερότητα του δείγματος και η αλληλεπίδραση του με τα δοχεία.

Τα αέρια δείγματα θεωρούνται ομοιογενή, εντούτοις, τα αέρια στην ατμόσφαιρα μπορούν να στρωματοποιηθούν λόγω εκπομπών και των διαφορών στην πυκνότητα των συστατικών. Η δειγματοληψία των αερίων δειγμάτων θα πρέπει να γίνεται με προσοχή καθώς ενδέχεται τα συστατικά του αερίου να αντιδράσουν με τα δοχεία στα οποία συλλέγονται (Taylor, 1996).

Στην περίπτωση κατά την οποία έχουμε πολυφασικά δείγματα (συνύπαρξη δύο ή περισσότερων φάσεων ταυτόχρονα) το σχέδιο δειγματοληψίας που θα εφαρμοστεί εξαρτάται από το προς εξέταση συστατικό, από την ανάλυση που θα ακολουθηθεί, κ.α. Στα πολυφασικά δείγματα θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή καθώς μπορεί να υπάρξουν αλλαγές που να επηρεάσουν το προς εξέταση συστατικό, μπορεί η αλλαγή να μην γίνει αντιληπτή και, τέλος, μπορεί να χρειαστεί να γίνει διαχωρισμός φάσεων πριν την ανάλυση (Taylor, 1996).

Απαραίτητη προϋπόθεση της δειγματοληψίας είναι τα δείγματα που λαμβάνονται να περιέχουν αντιπροσωπευτική ποσότητα της ουσίας ή των ουσιών που πρόκειται να προσδιορισθούν, ώστε το τελικό αποτέλεσμα και συμπέρασμα της χημικής ανάλυσης να εκφράζεται για όλο το αρχικό προϊόν (Ε.Σ.Υ.Φ., 2007).

Η δειγματοληψία αποτελεί βασική διαδικασία για την εύρεση, με χημική ανάλυση, ενός σωστού αποτελέσματος. Κατά τη λήψη των δειγμάτων θα πρέπει να ισχύουν κάποιοι βασικοί κανόνες, όπως ότι τα δείγματα θα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικά. Για να επιτευχθεί αυτό θα πρέπει η δειγματοληψία να είναι τυχαία. Επίσης, θα πρέπει να λαμβάνεται επαρκής αριθμός δειγμάτων και σε επαρκή ποσότητα, ώστε το αποτέλεσμα να είναι αξιόπιστο. Κατά τη δειγματοληψία θα πρέπει να λαμβάνονται προφυλάξεις ώστε να αποφεύγονται αλλοιώσεις, που μπορεί να τροποποιήσουν την περιεκτικότητα του δείγματος σε υπολείμματα και να επηρεάσουν την ανάλυση και την αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος. Τα μέσα στα οποία τοποθετούνται τα δείγματα θα πρέπει να είναι καθαρά, από αδρανή υλικά και να προστατεύουν το δείγμα από πιθανή μόλυνση. Προϊόντα που είναι μερικώς ή πλήρως αλλοιωμένα δεν μπορούν να αποτελέσουν αντικείμενο δειγματοληψίας. Τα δείγματα του «μάρτυρα» θα πρέπει να συλλέγονται πριν από τα υπόλοιπα δείγματα ώστε να αποφεύγεται η επιμόλυνση τους. Τέλος, τα δείγματα θα πρέπει να έχουν σωστή και σαφή σήμανση, ώστε να μπορούν να αναγνωριστούν επακριβώς όταν φτάσουν στο εργαστήριο.

4.5 ΟΡΟΛΟΓΙΑ

Στη συνέχεια αναφέρονται κάποιοι βασικοί όροι που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση των υπολειμμάτων:

- **Αναλύτης (analyte):** το προσδιοριζόμενο συστατικό σε μια ανάλυση
- **Υπόστρωμα (matrix):** τα συστατικά του δείγματος, εκτός από την προσδιοριζόμενη ουσία
- **Χρωματογράφημα:** η καταγραφή από τους ανιχνευτές του χρωματογραφικού συστήματος που παρέχει την κατανομή των ουσιών κατά την έξοδο τους από τη χρωματογραφική στήλη σε συνάρτηση με τη διανυθείσα απόσταση των ουσιών από τη στιγμή της έγχυσης του δείγματος στη στήλη
- **Χρόνος κατακράτησης ή χρόνος ανάσχεσης (retention time)** μιας ουσίας είναι ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ της έγχυσης μιας ουσίας στη στήλη μέχρι την έκλουσή της από το σύστημα
- **Ύψος κορυφής (peak height - h):** η απόσταση μεταξύ του μέγιστου της κορυφής και της γραμμής βάσης του χρωματογραφήματος
- **Επιφάνεια κορυφής:** το εμβαδόν της κορυφής του χρωματογραφήματος

4.6 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ

Από τη στιγμή που ένα δείγμα φτάνει στο εργαστήριο και μέχρι τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων ακολουθείται μια διαδικασία που περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Προετοιμασία αναλυτικών δειγμάτων και αποθήκευση
- Εκχύλιση
- Καθαρισμός
- Συμπύκνωση
- Προσδιορισμός των υπολειμμάτων

4.6.1 Προετοιμασία δειγμάτων και αποθήκευση

Μετά τη συλλογή των δειγμάτων αυτά μεταφέρονται στο εργαστήριο όπου θα ακολουθήσει η ανάλυσή τους. Τα δείγματα κατά τη μεταφορά τους στο εργαστήριο θα πρέπει να αποθηκευτούν σε τέτοιες συνθήκες ώστε να αποφευχθεί η διάσπαση του αναλύτη (π.χ. χαμηλή θερμοκρασία) (Keffe, 2000).

Συχνά τα δείγματα δεν αναλύονται αμέσως μετά τη συλλογή τους είτε επειδή είναι πολλά, είτε γιατί δεν υπάρχει αρκετός χρόνος, είτε γιατί η μέθοδος ανάλυσης είναι χρονοβόρα. Για τους λόγους αυτούς τα δείγματα είτε ολόκληρα, είτε μέρος αυτών, ομογενοποιούνται και τοποθετούνται σε ειδικά σακουλάκια με κατάλληλη σήμανση και στη συνέχεια αποθηκεύονται (**αναλυτικό δείγμα**). Η ομογενοποίηση των δειγμάτων είναι απαραίτητη για στερεά δείγματα (π.χ. καρποί, φύλλα), ενώ δεν είναι απαραίτητη για τα υγρά δείγματα (π.χ. γάλα). Η ομογενοποίηση δειγμάτων φυτικών ιστών γίνεται συνήθως με κοινό ηλεκτρικό blender. Οι συνθήκες αποθήκευσης θα πρέπει να εξασφαλίζουν χαμηλές θερμοκρασίες (-20°C) και προστασία από το φως (Keffe, 2000).

Το διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ της δειγματοληψίας και της ανάλυσης θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερο. Υπάρχουν βέβαια και περιπτώσεις όπου απαιτείται η ανάλυση να γίνει αμέσως μόλις τα δείγματα φτάσουν στο εργαστήριο, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση που οι αναλύτες είναι ασταθή μόρια (Dean, 1998).

Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αξιοπιστία των αναλυτικών αποτελεσμάτων εξαρτάται από την ποιότητα του δείγματος, τη μεταφορά και τις συνθήκες αποθήκευσης του.

4.6.2 Εκχύλιση

Η **εκχύλιση (extraction)** είναι μια μέθοδος διαχωρισμού, στην οποία μια ουσία κατανέμεται μεταξύ δύο υγρών που δεν αναμιγνύονται (Pecsok *et al*, 1980).

Ως «**συντελεστής κατανομής**» ορίζεται ο λόγος των συγκεντρώσεων της ουσίας σε διαλύτες και με αυτόν δηλώνεται η σχετική διαλυτότητα μιας ουσίας στον ένα διαλύτη σε σχέση με τον άλλο. Αν ο συντελεστής κατανομής είναι πολύ μεγάλος (>1000) μια απλή εκχύλιση θα μετακινήσει όλη την ουσία από τη μια φάση στην άλλη, με αποτέλεσμα να έχουμε ένα καλό διαχωρισμό. Στην περίπτωση που θέλουμε να διαχωρίσουμε δύο ή περισσότερες ουσίες, ο διαχωρισμός βασίζεται στους διαφορετικούς συντελεστές κατανομής. Αν δύο ουσίες έχουν συντελεστές κατανομής η μία μεγαλύτερο και η άλλη μικρότερο από τη μονάδα αντίστοιχα, τότε μια απλή εκχύλιση θα έχει σαν αποτέλεσμα τον πλήρη διαχωρισμό των ουσιών. Η προαναφερθείσα περίπτωση, όμως, μπορεί να συμβεί μόνο σε περιπτώσεις που οι δύο ουσίες διαφέρουν μεταξύ τους χημικά. Για το διαχωρισμό ουσιών που δε διαφέρουν

χημικά μεταξύ τους χρησιμοποιείται η τεχνική των πολλαπλών διαδοχικών εκχυλίσεων (Pecsok *et al*, 1980).

Η επιλογή των εκχυλιστικών μέσων είναι καθοριστικής σημασίας για την επιτυχία της ανάλυσης και θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν παράγοντες όπως, η διαλυτότητα των αναλυτών και των συνεκχυλισμάτων, η καθαρότητα, η τοξικότητα και το κόστος των εκχυλιστικών μέσων. Επίσης, η αναμειξιμότητα των εκχυλιστικών μέσων με το υπόστρωμα και η συμβατότητα τους με το σύστημα προσδιορισμού των αναλυτών που θα χρησιμοποιηθεί, συμβάλλουν στην επιλογή του εκχυλιστικού μέσου (Prichard *et al*, 1996). Τα εκχυλιστικά μέσα που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση των υπολειμμάτων είναι οργανικοί διαλύτες, όπως εξάνιο, διχλωρομεθάνιο, κυκλοεξάνιο, πετρελαϊκός αιθέρας, ακετόνη, μεθανόλη, οξικός αιθυλεστέρας κ.α.

4.6.3 Καθαρισμός εκχυλίσματος

Μετά την εκχύλιση, τα στερεά συστατικά του αιωρήματος αφαιρούνται με φυγοκέντριση ή διήθηση. Η παρουσία, όμως, νερού, λιπιδίων, πρωτεϊνών ή συνεκχυλισμάτων (co - extractives) στο υπόστρωμα είναι συχνά πηγή προβλημάτων κατά το στάδιο της εκχύλισης ή κατά τα επόμενα στάδια, κυρίως κατά τη χρωματογραφική ανάλυση. Για την αφαίρεση όλων των ανεπιθύμητων συστατικών από το εκχύλισμα ακολουθείται το στάδιο του **καθαρισμού (clean – up)** του εκχυλίσματος (Keffe, 2000).

Οι βασικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση ή μείωση των συνεκχυλισμάτων είναι η εκχύλιση υγρού – υγρού, η εκχύλιση στερεάς φάσης και η μικρο – εκχύλιση στερεάς φάσης (Keffe, 2000).

4.6.3.1 Κατανομή υγρού – υγρού (Liquid – Liquid Extraction – LLE)

Στην **κατανομή υγρού – υγρού (Liquid – Liquid Extraction – LLE)** ο αναλύτης βρίσκεται μέσα σε διάλυμα, στο οποίο προστίθεται ένας μη αναμειξιμος οργανικός διαλύτης. Στη συνέχεια διαλύτης και δείγμα ανακινούνται είτε χειροκίνητα, είτε μηχανικά και αφήνονται να «ηρεμήσουν» ώστε να διαχωριστούν οι δυο φάσεις (οργανική και υδατική). Οι αναλύτες είτε παραμένουν στην υδατική φάση, είτε περνάνε στην οργανική, ανάλογα με το συντελεστή κατανομής του κάθε αναλύτη στην κάθε φάση.

Η επιλογή του διαλύτη εξαρτάται από τη φύση του προς ανάλυση συστατικού, ενώ η αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυτής εξαρτάται από τη χημική συγγένεια του αναλύτη προς τον διαλύτη (Barcelo, 1997).

Η κατανομή υγρού – υγρού πλεονεκτεί ως προς το μεγάλο εύρος διαθεσιμότητας οργανικών διαλυτών, από την άλλη μεριά, όμως, οι διαλύτες αυτοί είναι συχνά τοξικοί. Επίσης, η μέθοδος αυτή οδηγεί εύκολα στην απώλεια αναλυτών και η προετοιμασία δειγμάτων είναι συχνά η σημαντικότερη πηγή λάθους στην ανάλυση. Τέλος, είναι δαπανηρή, κοπιαστική και χρονοβόρα μέθοδος και εφαρμόζεται δύσκολα σε μεγάλες παρτίδες δειγμάτων (Keffe, 2000, Barcelo, 1997 και Zhou, 2006).

4.6.3.2 Εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction - SPE)

Η εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase extraction – SPE) είναι μια από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των οργανικών εκχυλισμάτων φυτικών και ζωικών υποστρωμάτων. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην επαφή ενός υγρού δείγματος με μια στερεά φάση, όπου ο αναλύτης προσροφάται επιλεκτικά στη στερεά φάση (Dean, 1998). Η στερεά φάση της SPE αποτελείται από προσροφητικά υλικά, τα οποία συγκρατούν τους αναλύτες. Τέτοια υλικά είναι αλουμίνια (Al_2O_3), Florisil, Silica (SiO_2), Silica gel (H_2SiO_3), κ.α. Τα προσροφητικά υλικά είναι τοποθετημένα σε πλαστικά ή γυάλινα φουσίγια, δίσκους από Teflon ή σε γυάλινους ινώδεις δίσκους, ώστε να διευκολύνεται η διέλευση του δείγματος από το προσροφητικό μέσο. Η διέλευση αυτή γίνεται με βαρύτητα, με πίεση από έμβολο, με υποπίεση ή με φυγοκέντριση.

Η εφαρμογή της εκχύλισης στερεάς φάσης γίνεται με τέσσερα βασικά στάδια:

1. Ενεργοποίηση του προσροφητικού υλικού με τη χρήση κατάλληλου διαλύτη ώστε να προετοιμαστεί η στήλη να δεχθεί το δείγμα.
2. Διέλευση του δείγματος από τη στερεά φάση ώστε αυτή να συγκρατήσει τον αναλύτη. Παράλληλα, όμως, συγκρατούνται και κάποιες ουσίες του υποστρώματος.
3. Έκλυση του προσροφητικού υλικού με διέλευση κατάλληλων διαλυτών ή συστήματος διαλυτών για να απομακρυνθούν ανεπιθύμητες ουσίες του υποστρώματος, χωρίς όμως να απομακρυνθούν οι αναλύτες.

4. Έκλυση και παραλαβή του αναλύτη με διέλευση μικρής ποσότητας οργανικού διαλύτη.

Η εκχύλιση στερεάς φάσης μπορεί να διαχωριστεί σε τρεις τύπους ανάλογα με το μηχανισμό που χρησιμοποιείται (Dean, 1998 και Barcelo, 1997):

1. Αντίστροφης φάσης (Reversed Phase, RP): στην περίπτωση αυτή η κινητή φάση είναι πολική (π.χ. νερό), ενώ η στατική φάση είναι μη πολική και αποτελείται από αλυσίδες άνθρακα (C-18, C-8, κ.ά.) προσδεδεμένες σε υπόστρωμα γέλης πυριτίου.

2. Κανονικής φάσης (Normal Phase, NP): στην περίπτωση αυτή η κινητή φάση είναι μη πολική (π.χ. εξανικό εκχύλισμα), ενώ η στατική φάση είναι πολική (Silica, Florisil, Alumina).

3. Ιοντοανταλλαγής: στην περίπτωση αυτή η κινητή φάση είναι ιονική (π.χ. ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών), ενώ η στατική φάση είναι ιοντοανταλλαγής.

Η SPE έχει αποδειχθεί μια αποτελεσματική μέθοδος χειρισμού του δείγματος με πλεονεκτήματα, όπως η υψηλή αποδοτικότητα, το χαμηλό κόστος των οργανικών διαλυτών, η απλότητα και η εύκολη λειτουργία. Επίσης, με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνονται ταυτόχρονα η απομόνωση των αναλυτών, η συμπύκνωση και ο καθαρισμός του δείγματος (Zhou *et al*, 2006).

4.6.3.3 Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Micro Extraction – SPME)

Η **μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Micro Extraction – SPME)** είναι μια νέα, γρήγορη και απλή αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιεί ίνες επικαλυμμένες με διάφορα πολυμερή υλικά για την εξαγωγή των αναλυτών από υδατικά δείγματα. Οι αναλύτες προσροφώνται από τις ίνες και στη συνέχεια απελευθερώνονται με θερμοεκκρόφιση στον εισαγωγέα ενός αέριου χρωματογραφικού συστήματος κατάλληλου για τον διαχωρισμό και την ποσοτικοποίησή τους.

Η SPME φαίνεται να είναι μια αρκετά αποδοτική τεχνική προεπεξεργασίας που συνδυάζει την εξαγωγή, προσυγκέντρωση και την εκρόφιση των αναλυτών από αέρια, υδατικά και στερεά υποστρώματα σε ένα και μοναδικό στάδιο, δεν απαιτεί τη χρήση οργανικού διαλύτη αλλά έχει μερικούς περιορισμούς, όπως ότι οι ίνες είναι

εύθραυστες και το επίστρωμα των ινών φθείρεται εύκολα κατά τη διάρκεια της εκχύλισης. Τελευταία για να αποθευχθεί η φθορά των ινών έχει αναπτυχθεί η μικροεκχύλιση head space (Zhou *et al*, 2006).

4.6.4 Συμπύκνωση

Όπως αναφέρθηκε, οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα διάφορα δείγματα είναι πολύ μικρές. Αυτό συνεπάγεται ότι οι συγκεντρώσεις τους θα είναι χαμηλές και στο τελικό ενέσιμο εκχύλισμα. Για αυτό το λόγο, απαιτείται πριν από την ανάλυση του δείγματος ένα στάδιο προσυγκέντρωσης (**preconcentration**) του δείγματος (Μαργαρίτη, 2004). Η συμπύκνωση (**concentration**) του εκχυλίσματος γίνεται κυρίως με τους παρακάτω τρόπους:

1. Με ρεύμα αζώτου. Το εκχύλισμα βρίσκεται σε φιαλίδιο και με τη βοήθεια του αζώτου εξατμίζεται ο διαλύτης ενώ στο φιαλίδιο παραμένει η δραστική ουσία. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για συμπύκνωση μικρών όγκων εκχυλισμάτων (0,5-5ml) και είναι μια χρήσιμη μέθοδος σε περιπτώσεις που επιβάλλεται η αλλαγή του διαλύτη στο τελικό εκχύλισμα (ενέσιμο διάλυμα).

2. Με περιστροφικό εξατμιστήρα υπό ελαττωμένη πίεση (rotary evaporator). Το διάλυμα βρίσκεται μέσα σε σφαιρική φιάλη που βυθίζεται σε υδατόλουτρο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας (περίπου 30-50°C). Οι διαλύτες αποστάζουν και συλλέγονται σε ξεχωριστή φιάλη. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για συμπύκνωση εκχυλισμάτων με μεγάλους όγκους (1-500ml).

3. Με συσκευή εξάτμισης Kuderna - Danish. Με τη μέθοδο αυτή η εξάτμιση γίνεται με τη βοήθεια ατμοσφαιρικού αέρα (Dean, 1998).

4.6.5 Προσδιορισμός των υπολειμμάτων

Για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο τελικό εκχύλισμα χρησιμοποιούνται ενόργανες αναλυτικές τεχνικές. Μία από τις πιο εύχρηστες τεχνικές είναι η **χρωματογραφία**. Με τον όρο χρωματογραφία ορίζουμε την τεχνική που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των συστατικών ενός μίγματος κατά την οποία τα συστατικά του κατανέμονται μεταξύ μιας στατικής (stationary) και μιας κινητής (mobile) φάσης (IUPAC). Η πρώτη μορφή

χρωματογραφίας εισήχθη από το Ρώσο βοτανολόγο Michael Tswett το 1906 και ήταν μια μορφή υγρής χρωματογραφίας σε στήλη.

Η χρωματογραφία βασίζεται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας κινητής και μιας στατικής φάσης. Η συνεχής παροχή της κινητής φάσης μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος διαμέσου της στατικής φάσης και όταν τα συστατικά αυτά έρχονται σε επαφή με την στατική φάση κατανέμονται μεταξύ των δύο φάσεων ανάλογα με τη συγγένειά τους με αυτές. Η χρωματογραφία είναι μια τεχνική διαχωρισμού πολύπλοκων οργανικών μιγμάτων που βρίσκονται στο έδαφος, στα τρόφιμα, στους φυτικούς ιστούς, ή στο νερό (Λιοδάκης, 2001).

Όλες οι χρωματογραφικές μέθοδοι απαιτούν μία στατική και μία κινητή φάση. Αν η κινητή φάση είναι αέρια, τότε έχουμε την αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography – GC), αν είναι υγρή, τότε έχουμε την υγρή χρωματογραφία (Liquid Chromatography – LC) και αν είναι αέρια σε υπερκείμενη κατάσταση, τότε έχουμε την υπερκρίσιμη ρευστή χρωματογραφία (Supercritical Fluid Chromatography – SFC) (Λιοδάκης, 2001).

4.6.5.1 Αέρια χρωματογραφία (GC)

Στην **αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography – GC)**, όπως προαναφέρθηκε, η κινητή φάση είναι αέρια ενώ η στατική είναι είτε υγρή, είτε στερεή. Το φέρον αέριο για την αέρια φάση πρέπει να είναι αδρανές (συνήθως He, N₂ ή Ar), η φύση του δεν επηρεάζει το χρόνο κατακράτησης και επιλέγεται με βάση τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή. Η στατική φάση ή χρωματογραφική στήλη όταν είναι υγρή μπορεί να είναι είτε πληρωμένη, είτε τριχοειδής, ενώ όταν είναι στερεή αποτελείται από πορώδη υλικά πυριτικής βάσης. Η επιλογή της στατικής φάσης γίνεται με βάση τη χημική συγγένεια της στατικής φάσης και του δείγματος.

Ποσότητα από το εκχύλισμα (1-2μl) εισάγεται στην αρχή της στήλης με μικροσύριγγα. Η εισαγωγή του δείγματος μπορεί να είναι είτε άμεση (κατευθείαν στη στήλη), είτε έμμεση (εισαγωγή του δείγματος σε εξατμιστήρα και στη συνέχεια μεταφορά του αεροποιηθέντος δείγματος στη στήλη). Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος θερμαίνεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τη θερμοκρασία της στήλης, ώστε να διασφαλιστεί η πλήρης εξαέρωση του δείγματος. Η θερμοστάτιση της στήλης επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη διαδικασία διαχωρισμού, γι' αυτό η

θερμοκρασία της στήλης ελέγχεται σε μεγάλη ακρίβεια καθ' όλη τη διάρκεια της χρωματογραφικής ανάλυσης.

Για τον προσδιορισμό των ουσιών που διαχωρίζονται στη χρωματογραφική στήλη χρησιμοποιούνται διαφόρων τύπων ανιχνευτές, όπως ο **ανιχνευτής δέσμευσης ηλεκτρονίων (ECD)**, ο **ανιχνευτής αζώτου – φωσφόρου (NPD)**, ο **ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID)**, ο **φασματομετρικός ανιχνευτής (MSD)**, ο **ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD)** κ.α.. Από αυτούς τους ανιχνευτές για την ανάλυση υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων χρησιμοποιούνται ο ECD για οργανοαλογονούχα γεωργικά φάρμακα, ο NPD για γεωργικά φάρμακα που περιέχουν N ή P (π.χ. οργανοφωσφορικά, τριαζίνες) και ο MSD που είναι γενικός ανιχνευτής.

Με την αέρια χρωματογραφία διαχωρίζονται ενώσεις με σχετικά χαμηλό σημείο ζέσεως (πητικές και μέσης πητικότητας) και μη θερμοευαίσθητες. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατός ο ταυτόχρονος διαχωρισμός μεγάλου αριθμού ενώσεων, ενώ με τη βοήθεια των σύγχρονων ανιχνευτών ανιχνεύονται πολύ μικρές ποσότητες ουσιών (ng και pg).

4.6.5.2 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)

Η **υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography – HPLC)** αναπτύχθηκε στη δεκαετία του 1960. Στην HPLC η κινητή φάση είναι υγρή, ενώ η στατική φάση είναι στερεά ή υγρή. Στην HPLC διακρίνουμε δύο τεχνικές, την υγρή χρωματογραφία κανονικής φάσης και την υγρή χρωματογραφία αντίστροφης φάσης. Στην πρώτη περίπτωση η στατική φάση είναι περισσότερο πολική σε σχέση με την κινητή φάση, ενώ στη δεύτερη η στατική φάση είναι λιγότερο πολική (Λιοδάκης, 2001).

Η χρωματογραφία κανονικής φάσης γίνεται με στήλες προσρόφησης silica gel, αλουμίνες, γη των διατόμων (florisil), ή με χημικά προσδεδεμένη στατική φάση (-CN, -NH₂, -OH), η οποία έχει μεγαλύτερη επαναληψιμότητα και ανταποκρίνεται ταχύτερα σε αλλαγές της σύστασης της κινητής φάσης. Στη χρωματογραφία αντίστροφης φάσης χρησιμοποιούνται στήλες με στατική φάση που περιέχει χημικά προσδεδεμένη πλευρική αλυσίδα οκτυλίου ή δεκαοκτυλίου (C₈, C₁₈).

Η κινητή φάση είναι μίγμα δύο ή περισσότερων διαλυτών (συνήθως μέχρι τεσσάρων) με ή χωρίς προσθήκη πρόσθετων ουσιών (πχ. ρυθμιστικά διαλύματα). Η επιλογή των διαλυτών εξαρτάται από την πολικότητα και την εκλεκτικότητά τους

(πίνακας 6). Η πολικότητα της κινητής φάσης θα πρέπει να διαφέρει από αυτή της στατικής φάσης ώστε να υπάρχει ικανοποιητικός διαχωρισμός στα συστατικά του δείγματος που αναλύονται. Επίσης, η ισχύς της κινητής φάσης αυξάνεται με την αύξηση της πολικότητάς της, ενώ στη χρωματογραφία αντίστροφης φάσης συμβαίνει το αντίθετο.

Πίνακας 6. Ιδιότητες διαλυτών που χρησιμοποιούνται στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC).

Διαλύτης	Δείκτης πολικότητας (P)	Σημείο ζέσεως (°C)	Ιξώδες (cP)
Ισοοκτάνιο	-0,4	99	0,47
Κ-εξάνιο	0,0	69	0,30
Διχλωρομεθάνιο	3,4	40	0,41
Προπανόλη-2	4,3	82	2,3
Χλωροφόρμιο	4,4	61	0,53
Ακετόνη	5,4	56	0,3
Ακετονιτρίλιο	6,2	82	0,34
Μεθανόλη	6,6	65	0,54
Νερό	9,0	100	0,89

Οι χρωματογραφικές στήλες, οι οποίες αποτελούν τη στατική φάση, κατασκευάζονται από ανοξείδωτο χάλυβα, έχουν συνήθως μήκος 3-25cm, εσωτερική διάμετρο 0,5-5mm και είναι πληρωμένες με μικρά σωματίδια στατικής φάσης παρόμοιου μεγέθους (3-10μm). Η πορώδης ουσία χρησιμοποιείται σε μια στερεή ακίνητη φάση ή καλύπτεται με ένα πολύ λεπτό στρώμα υγρής ακίνητης φάσης με πολύ μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας.

Η έκλυση γίνεται είτε ισοκρατικά, όπου η σύσταση της κινητής φάσης δεν μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, είτε βαθμωτά, όπου η εκλουστική ισχύς της κινητής φάσης μεταβάλλεται επιτυχάνοντας καλύτερο διαχωρισμό. Με την ισοκρατική έκλυση, όταν το δείγμα περιέχει πολλά συστατικά είναι δύσκολο να διαχωριστούν, ενώ παράλληλα τα συστατικά του δείγματος που συγκρατούνται ισχυρά από τη στήλη, εκλούνται πολύ αργά με αποτέλεσμα τη διεύρυνση των χρωματογραφικών κορυφών τους. Με τη βαθμωτή έκλυση γίνεται ανάμειξη ενός ασθενούς με έναν ισχυρό διαλύτη σε ποσοστά που μπορεί να μεταβάλλονται με το

χρόνο. Έτσι αρχικά διαχωρίζονται οι ουσίες που έχουν μικρό χρόνο συγκράτησης στη στήλη, ενώ με την επερχόμενη αύξηση της εκλουστικής ισχύος της κινητής φάσης εκλούνται και όσες συγκρατούνται ισχυρότερα..

Η μεγαλύτερη απόδοση στην υγρή χρωματογραφία επιτυγχάνεται με την εφαρμογή υψηλής πίεσης, τη χρήση μικρότερων σωματιδίων σαν υλικών πλήρωσης της στήλης και με χαμηλές ταχύτητες ροής, πράγμα που συνεπάγεται μεγάλη διάρκεια διαχωρισμού. Το εύρος ροής της κινητής φάσης στην υγρή χρωματογραφία είναι μεταξύ 0,5-5ml/min και επιτυγχάνεται με αντλίες που λειτουργούν σε πιέσεις 300-7500psi. Οι συνηθισμένες στήλες με υλικό πλήρωσης 5 μ m, λειτουργούν με ροή 1ml/min και πιέσεις 1000-2000psi.

Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης είναι:

- ο **ανιχνευτής υπεριώδους – ορατού (UV-VIS)**, ο οποίος είναι ευαίσθητος στην περιοχή 10^{-6} έως 10^{-10} g/mL για αρκετές ενώσεις
- ο **ανιχνευτής φθορισμού (FD)** που χρησιμοποιείται μόνο για φθορίζουσες ουσίες και είναι 2 με 3 φορές πιο ευαίσθητος από τους ανιχνευτές UV, ενώ παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτικότητα, αφού οι περισσότερες ουσίες δε φθορίζουν
- οι **ηλεκτροχημικοί ανιχνευτές**, οι οποίοι έχουν εφαρμογή στην χρωματογραφία ιόντων και μετράνε είτε την αγωγιμότητα της κινητής φάσης (ανιχνευτές αγωγιμότητας) είτε το ρεύμα που σχετίζεται με τη οξείδωση ή την αναγωγή του δείγματος (αμπερομετρικοί ή βολταμετρικοί, αγωγιμομετρικοί, κ.α.)
- ο **ανιχνευτής υπεριώδους με σειρά φωτοδιοδίων (UV-DAD)**, όπου η ανίχνευση μπορεί να γίνει σε ένα ή περισσότερα μήκη κύματος ταυτόχρονα, ενώ η καθαρότητα μιας χρωματογραφικής κορυφής, δηλαδή το κατά πόσον πρόκειται για μία ουσία ή όχι, μπορεί να ελεγχθεί από τους λόγους των απορροφήσεων σε επιλεγμένα μήκη κύματος

Με την υγρή χρωματογραφία είναι δυνατός ο διαχωρισμός και ο ποσοτικός προσδιορισμός πολικών, μη πτητικών ή θερμοευαίσθητων ενώσεων, οι οποίες δεν μπορούν να αναλυθούν απευθείας με την αέρια χρωματογραφία, καθώς δε μπορούν να εξαερωθούν χωρίς να διασπαστούν. Επίσης, η υγρή χρωματογραφία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για δείγματα με μεγάλα μόρια ή ιονισμένα συγκροτήματα με χαμηλή τάση ατμών και χρησιμοποιείται για συστατικά που ανταποκρίνονται καλά σε ένα ιδιαίτερο σύστημα καθορισμού (π.χ. αναλύτες που απορροφώνται σε ασυνήθιστα μήκη

κύματος ή που φθορίζουν ή που παράγουν φθορίζον παράγωγο). Τέλος, η υγρή χρωματογραφία βρίσκει καλή εφαρμογή στην ανάλυση φαρμακευτικών προϊόντων, βιταμινών, ορμονών και συναφών προϊόντων (Blau *et al*, 1993 και Prichard *et al*, 1996).

4.6.5.3 Φασματομετρία μάζας (MS)

Η **φασματομετρία μάζας (Mass Spectrometry – MS)** είναι μια μέθοδος που περιλαμβάνει την παραγωγή ιόντων σε αέρια φάση από ένα δείγμα και στη συνέχεια το διαχωρισμό τους σύμφωνα με το λόγο της μάζας προς το φορτίο τους (m/z) (Pecsok, 1980). Το πρώτο σύστημα MS κατασκευάστηκε από το Βρετανό F. Aston το 1918. Η MS είναι μια δημοφιλής αναλυτική τεχνική, η οποία βρίσκει εφαρμογή στην ανάλυση ανόργανων ενώσεων καθώς και σε αναλύσεις επιφάνειας.

Το δείγμα εισάγεται στο σύστημα και προετοιμάζεται με θέρμανση υπό κενό ώστε να μεταφερθεί στο χώρο του ιονισμού σε αέρια κατάσταση και υπό σταθερές συνθήκες ροής. Κατόπιν, τα μόρια του δείγματος αφού έχουν εισαχθεί στο σύστημα ιονισμού, θρυμματίζονται σε ιόντα με διάφορες τεχνικές. Στη συνέχεια τα ιόντα επιταχύνονται, διαχωρίζονται ανάλογα με τη μάζα τους και τέλος, ανιχνεύονται με βάση το φάσμα μάζας του κάθε μορίου (Λιοδάκης, 2001).

Η φασματομετρία μάζας συνδυάζεται και με άλλες τεχνικές, όπως η αέρια και η υγρή χρωματογραφία, οπότε έχουμε τα εξής συζευγμένα συστήματα GC – MS και LC – MS. Ο συνδυασμός αυτών των τεχνικών παρέχει τη δυνατότητα περισσότερων πληροφοριών για το κάθε δείγμα.

4.7 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων έγκειται στην ταυτοποίηση των προσδιοριζόμενων συστατικών. Οι ουσίες προσδιορίζονται τόσο ποιοτικά, όσο και ποσοτικά.

4.7.1 Ποιοτική ανάλυση (Qualification)

Η ποιοτική ανάλυση μιας ουσίας αφορά την ταυτοποίησή της και γίνεται με βάση τον χρόνο κατακράτησης της (retention time). Ο χρόνος κατακράτησης είναι σημαντικός και χαρακτηριστικός της κάθε ουσίας, καθώς η κάθε ουσία εξέρχεται από τη στήλη σε διαφορετικό χρόνο με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η ταυτοποίησή της. Ο

απλούστερος τρόπος ταυτοποίησης μιας ουσίας είναι η σύγκριση του χρόνου κατακράτησής της με χρόνους κατακράτησης πρότυπων ουσιών, υπό τις ίδιες χρωματογραφικές συνθήκες.

Υπάρχουν, βέβαια, και περιπτώσεις όπου δύο ή περισσότερες ουσίες έχουν τον ίδιο χρόνο κατακράτησης υπό τις ίδιες χρωματογραφικές συνθήκες, ή ακόμα και περιπτώσεις όπου οι κορυφές των ουσιών αλληλοεπικαλύπτονται μερικώς ή ολικώς. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να επιλυθεί αλλάζοντας τις χρωματογραφικές συνθήκες (αλλαγή στήλης, αλλαγή χρωματογραφικού συστήματος, αλλαγή θερμοκρασίας, κ.α.) ώστε η κάθε ουσία να έχει διαφορετικό χρόνο κατακράτησης. Ένας άλλος τρόπος επίλυσης του προβλήματος, πιο σύγχρονος και πιο έγκυρος σε σχέση με τον προηγούμενο, είναι η χρησιμοποίηση ενός φασματογράφου μάζας. Το σύστημα έχει την ικανότητα να δημιουργεί ιόντα, να τα διαχωρίζει με βάση το λόγο της μάζας προς το φορτίο τους (m/z) και να τα ανιχνεύει ανάλογα με το φάσμα της μάζας του κάθε μορίου. Με το σύστημα αυτό μπορούν να δημιουργηθούν βιβλιοθήκες φασμάτων από πρότυπες ουσίες, οι οποίες συγκρινόμενες με φάσματα άγνωστων ουσιών θα μπορούν τις ταυτοποιήσουν. Το μειονέκτημα των βιβλιοθηκών φασμάτων έγκειται στην έλλειψη φασμάτων νέων ουσιών.

4.7.2 Ποσοτική ανάλυση (Quantification)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ουσιών αφορά τη μετατροπή των αποτελεσμάτων του χρωματογραφήματος σε στοιχεία για τον ποσοτικό προσδιορισμό μιας ουσίας σε ένα δείγμα. Η ποσοτικοποίηση μιας ουσίας γίνεται με τις μεθόδους που αναφέρονται στη συνέχεια.

4.7.2.1 Μέθοδος εξωτερικού προτύπου

Ο προσδιορισμός γίνεται με τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων (standard solution) γνωστών συγκεντρώσεων. Τα πρότυπα διαλύματα αναλύονται χρωματογραφικά και στη συνέχεια προκύπτει η καμπύλη αναφοράς (calibration curve), η οποία περιγράφει τη μεταβολή του μεγέθους των κορυφών, ως προς το εμβαδόν και το ύψος της κορυφής, σε συνάρτηση με την εγγεόμενη μάζα της ουσίας αναφοράς. Η καμπύλη αναφοράς περιγράφεται από την εξίσωση:

$$y = ax + b$$

- y: η επιφάνεια ή το ύψος της κορυφής της ουσίας στο χρωματογράφημα
- x: η συγκέντρωση της ουσίας στα πρότυπα διαλύματα
- a,b: σταθερές

4.7.2.2 Μέθοδος εσωτερικού προτύπου

Η μέθοδος εσωτερικού προτύπου βασίζεται στην προσθήκη γνωστής ποσότητας από πρότυπο διάλυμα στο υπό εξέταση δείγμα. Η πρότυπη ουσία, με την οποία θα φορτίσουμε το δείγμα, θα πρέπει να μην υπάρχει σε αυτό. Στη συνέχεια γίνεται ποσοτικοποίηση με την καμπύλη αναφοράς που προκύπτει, όπως στη μέθοδο του εξωτερικού προτύπου.

4.8 ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ

Οι μέθοδοι προσδιορισμού της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, τόσο σε φυτικούς ιστούς, όσο και σε νερό, που εφαρμόζονται στα διάφορα εργαστήρια είναι μέθοδοι που έχουν καταστεί πρότυπες από την εθνική ή την κοινοτική νομοθεσία.

Για να επικυρωθεί μια μέθοδος ως κατάλληλη για την ανάλυση των υπολειμμάτων απαιτείται σαφής καθορισμός των ενώσεων που προσδιορίζονται καθώς και του υποστρώματος, το οποίο αναλύεται για προσδιορισμό των υπολειμμάτων. Επίσης, θα πρέπει να καθοριστεί το εύρος των συγκεντρώσεων για τις οποίες εφαρμόζεται η μέθοδος και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης. Συνάμα, θα πρέπει να επιβεβαιωθούν η ακρίβεια και η ορθότητα των αποτελεσμάτων της μεθόδου και να οριστεί ο τρόπος έκφρασης των αποτελεσμάτων (μονάδες) (Μηλιάδης, 2001).

Οι αναλυτικές μεθοδολογίες που υιοθετούνται πρέπει να είναι ικανές να μετρούν υπολείμματα σε πολύ χαμηλά επίπεδα και να παρέχουν σαφή στοιχεία ώστε να επιβεβαιωθεί η ταυτότητα και η ποσότητα οποιονδήποτε υπολειμμάτων που ανιχνεύονται (Muccio, 2006).

Η επιλογή μιας αναλυτικής μεθόδου γίνεται με βάση τα στοιχεία αξιοπιστίας της, τα οποία καθορίζονται από παράγοντες, οι οποίοι αναφέρονται στη συνέχεια και είναι:

1. Ορθότητα της μεθόδου (accuracy): η διαφορά μεταξύ του μέσου όρου μιας σειράς μετρήσεων και της αληθούς τιμής της μετρούμενης ποσότητας. Η ορθότητα

ελέγχεται από πειράματα ανάκτησης, όπου δείγματα μάρτυρα φορτίζονται με γνωστή ποσότητα φαρμάκου. Οι επιθυμητές τιμές ανακτήσεως είναι 70-110%.

2. Ακρίβεια (precision): η ακρίβεια μετριέται με την επαναληψιμότητα, η οποία είναι μέτρο της διασποράς μιας σειράς μετρήσεων μεταξύ τους και εκφράζεται με κάποιο στατιστικό μέτρο διασποράς. Η ενδοεργαστηριακή επαναληψιμότητα εκφράζει τη διασπορά των αποτελεσμάτων διαδοχικών ελέγχων στο ίδιο δείγμα που εκτελούνται κάτω από τις ίδιες συνθήκες (ίδια μέθοδος ελέγχου, ίδιος αναλυτής, ίδια συσκευή, ίδιο εργαστήριο και βραχύ χρονικό διάστημα). Η αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου είναι μέτρο της διασποράς μεταξύ των αποτελεσμάτων ελέγχων που λαμβάνονται με την ίδια μέθοδο, στο ίδιο δείγμα και κάτω από διαφορετικές συνθήκες.

3. Όρια ανίχνευσης (limit of detection): είναι το κατώτερο όριο κάτω από το οποίο δεν ανιχνεύονται υπολείμματα μίας ουσίας σε συγκεκριμένο φυτικό προϊόν, υπό τις ορισμένες αναλυτικές συνθήκες της μεθόδου ανάλυσης που ακολουθείται. Η τιμή του ορίου εξαρτάται από την υπό έλεγχο ουσία, την εφαρμοζόμενη μέθοδο ανάλυσης, τον χρησιμοποιούμενο εργαστηριακό εξοπλισμό καθώς και την υφή του φυτικού προϊόντος.

Οι περιπτώσεις κατά τις οποίες τα MRLs ορίζονται στο επίπεδο του LOD σε ευρωπαϊκό ή εθνικό επίπεδο σύμφωνα με τον Ε.Σ.Υ.Φ είναι η μη εγκεκριμένη χρήση της ουσίας σε ευρωπαϊκό ή εθνικό επίπεδο και η περίπτωση κατά την οποία τα υπολείμματα στο φυτικό προϊόν, λόγω της εγκεκριμένης εφαρμοζόμενης κρίσιμης Ορθής Γεωργικής Πρακτικής, να αναμένονται κάτω του LOD (π.χ. εφαρμογή εδάφους, επένδυση σπόρων, γρήγορη αποικοδόμηση υπολειμμάτων)

4. Όρια ποσοτικοποίησης (limit of quantitation): είναι το ελάχιστο επίπεδο συγκέντρωσης του αναλύτη, το οποίο μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά με δεδομένη και αποδεκτή ακρίβεια και ορθότητα. Το όριο ποσοτικοποίησης αναφέρεται για συγκεκριμένη μέθοδο, υπόστρωμα και αναλύτη και εξαρτάται από τον αναλύτη, την εφαρμοζόμενη προεπεξεργασία στο δείγμα, το υπόστρωμα και τον ανιχνευτή.

5. Ευαισθησία της μεθόδου (sensitivity): δηλώνει τη μικρότερη ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί να ανιχνευθεί από ένα συγκεκριμένο ανιχνευτή.

6. Ειδικότητα της μεθόδου (specificity): συνίσταται στην ικανότητα μιας μεθόδου να μπορεί να διακρίνει τον αναλύτη από γνωστές προσμίξεις, μεταβολίτες, προϊόντα διάσπασης και συστατικά του υποστρώματος του δείγματος.

7. Ανθεκτικότητα (robustness): συνίσταται στον καθορισμό των επιδράσεων των συνθηκών, οι οποίες μπορούν να ελεγχθούν προσεκτικά και στην εύρεση των συνθηκών κάτω απ' τις οποίες θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή.

4.9 ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ

Ο Εσωτερικός Έλεγχος Ποιότητας αποσκοπεί στη συνεχή παρακολούθηση των στοιχείων αξιοπιστίας της μεθόδου και της σωστής εκτέλεσης των αναλύσεων ώστε να εξασφαλίζεται η ακρίβεια και η ορθότητα των αποτελεσμάτων. Για τον Εσωτερικό Έλεγχο Ποιότητας χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές για τον εντοπισμό των αιτιών που προκαλούν σφάλματα. Οι τεχνικές αυτές είναι οι ακόλουθες:

- **Ανάλυση λευκών (blanks):** το λευκό αντιδραστήριο αποτελείται από όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στην αναλυτική διαδικασία και το διαλύτη χωρίς να περιέχει το υπόστρωμα του δείγματος και το προς μέτρηση συστατικό.

- **Ανάλυση μάρτυρα (control sample):** είναι δείγμα στο οποίο δεν έχουν γίνει επεμβάσεις με φυτοπροστατευτικά προϊόντα.

- **Ανάλυση εμβολιασμένων δειγμάτων (QC):** είναι τα δείγματα τα οποία φορτίζονται με γνωστή ποσότητα φαρμάκου ώστε να μπορούν να εντοπιστούν εύκολα συστηματικά σφάλματα που προκύπτουν από την αναλυτική διαδικασία. Για να είναι αποδεκτή μια αναλυτική μέθοδος θα πρέπει οι ανακτήσεις να είναι τις τάξεως του 70-110%, όπως αυτό ορίστηκε με την οδηγία 96/46/EC της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Σε κάποιες περιπτώσεις οι μέσες ανακτήσεις μπορούν να είναι εκτός των προαναφερθέντων ορίων, αλλά παρόλα αυτά κάποιες φορές μπορούν να γίνουν δεκτές.

4.10 ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΕ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ

Σε πείραμα που έγινε από το Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης σε υδροπονική καλλιέργεια ζέρμπερας μελετήθηκε η τύχη και η συμπεριφορά φυτοπροστατευτικών προϊόντων που εφαρμόζονται ευρέως στην καλλιέργεια της ζέρμπερας (Hatzilazarou, 2004 και 2005). Συγκεκριμένα εξετάστηκαν τρία οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα (endosulfan, dicofol, tetradifon) και τέσσερα πυρεθροειδή (permethrin, bifenthrin, cypermethrin, deltamethrin), τα οποία

εφαρμόστηκαν με ψεκασμό φυλλώματος. Οι δόσεις που εφαρμόστηκαν φαίνονται στον **πίνακα 7**. Η μελέτη αφορούσε υπολειμματικότητα των φαρμάκων αυτών στον αέρα του θερμοκηπίου καθώς και στο θρεπτικό διάλυμα με το οποίο ποτίζονταν τα φυτά.

Βρέθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο θρεπτικό διάλυμα ανοικτού υδροπονικού συστήματος ήταν σχετικά υψηλές αμέσως μετά από την εφαρμογή και μειώθηκαν γρήγορα κατά τη διάρκεια των επόμενων 3 ημερών. Σε κλειστό υδροπονικό σύστημα, όλα τα φυτοφάρμακα συσσωρεύονται στο θρεπτικό διάλυμα κατά τη διάρκεια των πρώτων 24ώρων μετά από την εφαρμογή και στη συνέχεια η συγκέντρωσή τους μειώνεται αργά στη διάρκεια των επόμενων 3 ημερών.

Πίνακας 7. Δόσεις των ΦΠ που εφαρμόστηκαν στην καλλιέργεια της ζέρμερας.

ΦΠ	ΕΜΠΟΡΙΚΟ ΟΝΟΜΑ	ΔΟΣΗ (g/l)
bifenthrin	Talstar 10	100
dicofol + tetradifon	Tetrafol 16/6	160+60
endosulfan	Thiodan 35.2	325
cypermethrin	Polytrin 200	200
permethrin	Imperator 25	250
deltamethrin	Decis 2.5	25

Συγκεκριμένα, το endosulfan μετρήθηκε στον αέρα σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις από τα άλλα φυτοφάρμακα. Το dicofol βρέθηκε να είναι το σταθερότερο φάρμακο, δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις του μειώθηκαν λίγο κατά τη διάρκεια των 24-72hrs μετά την εφαρμογή του. Αντίθετα, το tetradifon μειώθηκε γρήγορα κατά τη διάρκεια της ίδιας περιόδου. Οι συγκεντρώσεις των permethrin και cypermethrin αυξήθηκαν κατά τη διάρκεια των πρώτων 24hrs μετά από την εφαρμογή και μειώθηκαν έπειτα γρήγορα κατά τη διάρκεια των επόμενων τριών ημερών. Το bifenthrin βρέθηκε μόνο τις πρώτες 24hrs μετά από την εφαρμογή και το deltamethrin δεν ανιχνεύθηκε.

Η περιβαλλοντική ρύπανση από τα υγρά απόβλητα του θερμοκηπίου ήταν υψηλότερη στο ανοικτό υδροπονικό σύστημα από ότι το κλειστό. Η αργή μείωση των επιπέδων των υπολειμμάτων των οργανοχλωριωμένων κατά τη διάρκεια της πρώτης

μέρας μετά την εφαρμογή και κατά τη διάρκεια των επόμενων τριών ημερών θα μπορούσε να εξηγηθεί από την υποβάθμιση αυτών των φαρμάκων στο θρεπτικό μέσο καθώς και από τη λήψη μικρών ποσών υπολειμμάτων από το σύστημα της ρίζας των φυτών. Η μάλλον γρήγορη πτώση των πυρεθροειδών κατά τη διάρκεια της ίδιας περιόδου θα μπορούσε να εξηγηθεί από την προσρόφηση αυτών των ενώσεων επάνω στα αιωρούμενα στερεά του θρεπτικού διαλύματος και τις ρίζες των φυτών καθώς επίσης και της χημικής, φωτοχημικής και μικροβιακής αποδόμησης. Δεδομένου ότι το θρεπτικό διάλυμα του κλειστού υδροπονικού συστήματος αλλάζονταν κάθε 15-20 ημέρες, φαίνεται ότι η ρύπανση από τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων στα υγρά απόβλητα αυτού του συστήματος ήταν πολύ περιορισμένη.

Σε έρευνα που έγινε στο ΤΕΙ Ηπείρου μελετήθηκε η τύχη του cyromazine σε κλειστό υδροπονικό σύστημα καλλιέργειας φασολιού (Patatioutas *et al*, 2007). Οι δόσεις του cyromazine που εφαρμόστηκαν ήταν 20, 40 και 60mg δ.ο./φυτό και η εφαρμογή έγινε μία φορά μέσω του θρεπτικού διαλύματος 15 μέρες μετά τη φύτευση της καλλιέργειας. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις του cyromazine στο θρεπτικό διάλυμα (17–46 mg/l) παρατηρήθηκαν 8 ημέρες μετά την εφαρμογή του φαρμάκου, στις ρίζες παρατηρήθηκαν 16 ημέρες μετά την εφαρμογή (1,1–2,4 mg/Kg νωπού βάρους), στο φυτικό βλαστό 16 ημέρες μετά την εφαρμογή (4,5–9,5 mg/Kg νωπού βάρους) και στους λοβούς 24 ημέρες από την εφαρμογή (2,6–4,1 mg/Kg νωπού βάρους). Εντούτοις, τα υπολείμματα cyromazine στους λοβούς ήταν σαφώς κάτω από το μέγιστο αποδεκτό επίπεδο (MRL), το οποίο για το φασόλι είναι 5mg/Kg, όπως αυτό ορίζεται από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Το cyromazine αποδείχθηκε ιδιαίτερα υπολειμματικό, όπως υποδεικνύεται από τα υψηλά υπολείμματα που μετρήθηκαν τόσο στο θρεπτικό διάλυμα, όσο και στους ιστούς των φυτών, ακόμα και 99 ημέρες μετά από την εφαρμογή.

Να σημειωθεί ότι τα ποσά του cyromazine που προσροφήθηκαν από το υπόστρωμα (ελαφρόπετρα) θεωρήθηκαν αμελητέα (<0,02mg/Kg), βάση αποτελεσμάτων μιας προηγούμενης μελέτης (Karras *et al*, 2007). Επίσης, η ανάλυση των λοβών των φασολιών άρχισε 16 ημέρες μετά από την εφαρμογή του εντομοκτόνου στο θρεπτικό διάλυμα, όταν συγκομίστηκαν τα πρώτα εμπορικά αποδεκτά προϊόντα. Αρχικά οι συγκεντρώσεις του cyromazine κυμάνθηκαν από 2,4 έως 3,5 mg/Kg νωπού βάρους και αυξήθηκαν σε 2,7-4mg/Kg νωπού βάρους 8 ημέρες αργότερα. Έκτοτε, τα υπολείμματα μειώθηκαν βαθμιαία, αλλά 99 ημέρες μετά από

την εφαρμογή, το εντομοκτόνο ήταν ακόμα ανιχνεύσιμο σε επίπεδα 0,8-1,6mg/Kg ωπού βάρους.

Η μακροχρόνια υπολειμματικότητα του cyromazine στο θρεπτικό διάλυμα και στους ιστούς των φυτών οφείλεται στην εφαρμογή του εντομοκτόνου μέσω του θρεπτικού διαλύματος σε κλειστό υδροπονικό σύστημα, όπου δεν παρατηρούνται απώλειες από το θρεπτικό διάλυμα και από το υλικό του υποστρώματος (ελαφρόπετρα), το οποίο εμφανίζει αμελητέα ικανότητα προσρόφησης. Ως εκ τούτου, η απώλεια του cyromazine από το ανακυκλούμενο θρεπτικό διάλυμα ήταν το αποτέλεσμα της λήψης από τα φυτά, πράγμα που φαίνεται και από τα ανιχνεύσιμα υπολείμματα στους φυτικούς ιστούς. Επίσης, η αεριοποίηση, η αποδόμηση από το φως και τους μικροοργανισμούς συμβάλλουν στην απομάκρυνση του φαρμάκου από το θρεπτικό διάλυμα. Τα θρεπτικά διαλύματα αποτελούν ένα βέλτιστο μέσο για τη μικροβιακή δραστηριότητα και συμβάλλουν στη γρήγορη υποβάθμιση των φυτοφαρμάκων. Η βιοδιάσπαση του cyromazine αποδίδεται κυρίως σε βακτήρια του γένους *Pseudomonas* sp, τα οποία χρησιμοποιούν το cyromazine ως πηγή αζώτου.

Επίσης, το ΤΕΙ Ηπείρου παρουσίασε έρευνα για την υπολειμματικότητα του cyromazine σε υδροπονική καλλιέργεια ζέρμπερας (*Gerbera jamesonii*) με κλειστό υδροπονικό σύστημα (Karras, G., 2007). Τα αποτελέσματα συμπίπτουν σε πολλά σημεία με την καλλιέργεια του φασολιού που προαναφέρθηκε. Στην περίπτωση της ζέρμπερας εφαρμόστηκαν δύο δόσεις του φαρμάκου: 375 και 750mg/l στο θρεπτικό διάλυμα. Η υψηλή δόση του φαρμάκου που εφαρμόστηκε δεν προκάλεσε συμπτώματα φυτοτοξικότητας, ενώ τα υπολείμματα του cyromazine στο θρεπτικό διάλυμα μπορούσαν να ανιχνευθούν ακόμα και 121 ημέρες μετά από την εφαρμογή, που σημαίνει ότι το εντομοκτόνο είναι ιδιαίτερα υπολειμματικό στα κλειστά υδροπονικά συστήματα.

Τα επίπεδα υπολειμμάτων του cyromazine στους φυτικούς ιστούς αυξήθηκαν πολύ μετά από την εφαρμογή του. Αυτό σημαίνει ότι το ποσοστό υποβάθμισης είναι πολύ μικρό στους φυτικούς ιστούς, πράγμα που συνεπάγεται ότι η ζέρμπερα δεν έχει ένα αποδοτικό ενζυματικό σύστημα ώστε να αποσυνθέσει βιολογικά αυτό το εντομοκτόνο. Πιθανώς, τα υπολείμματα μεταφέρονται κυρίως μέσω του συμπλάστη, όπου δεν υποβάλλονται σε φωτοαποδόμηση, αεριοποίηση ή μικροβιακή αποσύνθεση. Η πτώση στη μέση συγκέντρωση του cyromazine στα φύλλα και στα άνθη άρχισε πιθανώς μόνο όταν το επίπεδό του στο θρεπτικό διάλυμα έγινε πάρα πολύ χαμηλό

ώστε να διατηρήσει τα υψηλά επίπεδα του cyromazine τόσο στη νέα βλάστηση, όσο και στην παλιά. Στο παρόν πείραμα, η συγκέντρωση cyromazine στους ιστούς έφθασε σε πολύ υψηλά επίπεδα με το χρόνο, που δείχνει μια υψηλή κινητικότητα και δυνατότητα κίνησης μέσα στα φυτά που αποδίδονται στη σχετικά χαμηλή λιποφιλικότητα της ουσίας, όπως υποδεικνύεται από το συντελεστή οκτανόλης για το cyromazine ($K_{ow}=-0.36$ σε $pH=7.4$ και $T=25^{\circ}C$).

Όταν το cyromazine εφαρμόστηκε τον Ιούνιο, το μέγιστο συγκέντρωσής του στα φύλλα της ζέρμπερας παρατηρήθηκε πολύ νωρίτερα σε σύγκριση με την εφαρμογή το Νοέμβριο στην ίδια δόση. Στο βόρειο ημισφαίριο, όλες οι διαδικασίες που συμβάλλουν στην απώλεια του cyromazine στο θρεπτικό διάλυμα (μικροβιακές δραστηριότητα, φωτοαποικοδόμηση, εξάτμιση, κ.λ.π.) γίνονται εντατικότερες κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του καλοκαιριού λόγω της αυξανόμενης θερμοκρασίας, της έντασης του φωτός κατά τη διάρκεια της ημέρας. Αυτές οι περιβαλλοντικές συνθήκες ενισχύουν το μεταβολισμό και τη διαπνοή των φυτών συμβάλλοντας έμμεσα στην αυξανόμενη μεταφορά του cyromazine από τις ρίζες στο βλαστό. Ως εκ τούτου, στο εαρινό πείραμα η συγκέντρωση του cyromazine στους ιστούς αυξήθηκε αρχικά σε πιο υψηλά επίπεδα από ότι το χειμώνα λόγω της αύξησης του μεταβολισμού και της διαπνοής των φυτών, αλλά η συγκέντρωση μειώθηκε γρηγορότερα έκτοτε, πιθανώς ως αποτέλεσμα της μειωμένης συγκέντρωσης στο θρεπτικό διάλυμα.

Η ποσότητα του cyromazine που απορροφήθηκε από τα φυτά δεν ήταν ανάλογη προς τη δόση εφαρμογής, πράγμα που σημαίνει ότι στις χαμηλότερες δόσεις το ενεργό συστατικό χρησιμοποιείται αποτελεσματικότερα από τα φυτά. Αυτά τα αποτελέσματα υπονοούν ότι τα φυτά που μεταχειρίζονται το cyromazine μέσω του θρεπτικού διαλύματος σε κλειστά υδροπονικά συστήματα μπορούν να απορροφήσουν ικανοποιητικά ποσά ενεργού συστατικού ακόμη και σε πολύ χαμηλότερες δόσεις εφαρμογής, αφήνοντας παράλληλα λιγότερα υπολείμματα.

Σε υδροπονική καλλιέργεια τομάτας με κλειστό υδροπονικό σύστημα μελετήθηκε η υπολειμματικότητα του διασυστηματικού εντομοκτόνου thiacloprid, το οποίο εφαρμόστηκε τόσο μέσω του θρεπτικού διαλύματος, όσο και δια ψεκασμού (Πατακιούτας, 2007). Η δόση εφαρμογής μέσω του θρεπτικού διαλύματος ήταν 14mg δ.ο ανά φυτό και το διάλυμα απορροής συλλέγονταν στο τέλος κάθε καναλιού και αφού συμπληρωνόταν με φρέσκο διάλυμα, επανατροφοδοτούσε το κανάλι. Επίσης,

έγινε ψεκάσμος φυλλώματος στη δόση των 144mg δ.ο. ανά λίτρο ψεκαστικού υγρού (25mg δ.ο ανά φυτό), εφαρμογή που επαναλήφθηκε ύστερα από 14 ημέρες.

Τα υπολείμματα στο διάλυμα απορροής, όπου η αρχική δόση ήταν 4,2mg/l (14mg δ.ο ανά φυτό), μειώθηκαν γρήγορα από τις πρώτες μέρες μετά την εφαρμογή του φαρμάκου και τέσσερις μέρες μετά ανιχνεύτηκαν σε συγκέντρωση 0,35 mg/l. Μετά από 32 μέρες τα υπολείμματα του thiacloprid στο διάλυμα απορροής μειώθηκαν σε επίπεδα 0,04 mg/l, ενώ την τελευταία ημέρα των δειγματοληψιών οι συγκεντρώσεις του ήταν σχεδόν στα όρια ανίχνευσης (0,001 mg/l) της μεθόδου προσδιορισμού του thiacloprid.

Οι αναλύσεις των φυτικών ιστών έδειξαν ότι το thiacloprid προσλαμβάνεται εύκολα από το φυτό και μεταφέρεται με γρήγορους ρυθμούς στο υπέργειο μέρος κυρίως τις πρώτες 4-8 ημέρες μετά την εφαρμογή του, όταν εφαρμόζεται μέσω του θρεπτικού διαλύματος. Η μέγιστη συσσώρευση του thiacloprid στα φύλλα των φυτών της τομάτας παρατηρήθηκε την 24^η μέρα (7,7 mg/Kg), ενώ στη συνέχεια ακολούθησε σταδιακή μείωση. Στις δειγματοληψίες ώριμων καρπών τομάτας που πραγματοποιήθηκαν 32 μέρες μετά την εφαρμογή του φαρμάκου, η συγκέντρωση υπολειμμάτων ανερχόταν σε 0,23 mg/Kg νωπού βάρους τομάτας, αν και μόλις 8 μέρες νωρίτερα σε άωρο καρπό ανιχνεύτηκε η σχετικά υψηλή ποσότητα των 2,20 mg/Kg νωπού βάρους τομάτας. Το MRL για το thiacloprid στην τομάτα είναι 3 mg/Kg, γεγονός που φανερώνει ότι στον ώριμο καρπό που συλλέγεται 30-32 τουλάχιστον μέρες μετά την εφαρμογή του μέσω ριζοποτίσματος, τα υπολείμματα του είναι πολύ χαμηλότερα από τα επιτρεπτά επίπεδα.

Στην εφαρμογή με ψεκάσμο φυλλώματος τα επίπεδα υπολειμματικότητας του thiacloprid στα φύλλα ήταν πολύ υψηλότερα σε όλη τη διάρκεια του πειράματος σε σύγκριση με αυτά που μετρήθηκαν στη μεταχείριση με εφαρμογή μέσω του θρεπτικού διαλύματος. Η διαφορά αυξήθηκε περαιτέρω μετά τη 2^η εφαρμογή (14 μέρες μετά την 1^η εφαρμογή). Συγκριτικά, την 32^η μέρα μετά την εφαρμογή οι συγκεντρώσεις του thiacloprid στα φύλλα που ψεκάστηκαν ήταν 26,1 mg/Kg, ενώ στα φυτά που αυτό εφαρμόστηκε μέσω του θρεπτικού διαλύματος ήταν μόλις 0,42 mg/Kg, πολύ χαμηλότερα από την τιμή MRL.

5. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της υποβάθμισης των υπολειμμάτων του εντομοκτόνου thiamethoxam (εμπορικό σκεύασμα Actara 25% WP) σε υδροπονική καλλιέργεια τομάτας με κλειστό υδροπονικό σύστημα. Η παρακολούθηση της πορείας των υπολειμμάτων έγινε τόσο στο διάλυμα της δεξαμενής (**διάλυμα τροφοδοσίας**) και της απορροής του θρεπτικού διαλύματος (**διάλυμα απορροής**), όσο και σε φυτικούς ιστούς (φύλλα και καρπούς) των φυτών της καλλιέργειας. Επίσης, μελετήθηκε η υποβάθμιση των υπολειμμάτων σε φυτά τομάτας, στα οποία η εφαρμογή του thiamethoxam έγινε με ψεκάσμο φυλλώματος. Στη μεταχείριση αυτή ελέγχθηκαν τα υπολείμματα μόνο σε φυτικούς ιστούς (φύλλα και καρπούς).

Παράλληλα, με το κεντρικό πείραμα έγιναν πειράματα για τον έλεγχο της σταθερότητας του thiamethoxam στο θρεπτικό διάλυμα χωρίς την ύπαρξη καλλιέργειας. Επίσης, μελετήθηκε η συμπεριφορά του thiamethoxam σε θρεπτικό διάλυμα παρουσία αλγών, αλλά και η συμπεριφορά του σε σχέση με το υπόστρωμα της καλλιέργειας (περλίτης).

6. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε υδροπονικό θερμοκήπιο στο αγρόκτημα του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, στην περιοχή του Βελεστίνου.

6.1 ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Το πείραμα διεξήχθη σε υδροπονικό θερμοκήπιο, όπου πραγματοποιήθηκε εφαρμογή του διασυστηματικού εντομοκτόνου thiamethoxam σε καλλιέργεια τομάτας, ποικιλίας Belladonna. Το υδροπονικό σύστημα ήταν κλειστό και το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε δύο χρονικές περιόδους (μια εαρινή και μια χειμερινή). Το φυτοπροστατευτικό σκεύασμα εφαρμόστηκε μια φορά μέσω του συστήματος άρδευσης, στο θρεπτικό υγρό. Επιλέχθηκαν δύο διαφορετικές δόσεις του γεωργικού φαρμάκου, οι οποίες εφαρμόστηκαν εφάπαξ σε δύο διαφορετικές σειρές φυτών στο θερμοκήπιο. Η κάθε σειρά φυτών τροφοδοτούνταν με θρεπτικό διάλυμα από δεξαμενή χωρητικότητας 800l. Όταν οι δεξαμενές άδειαζαν, γεμίζονταν ξανά με θρεπτικό διάλυμα, (χωρίς δραστική ουσία). Τα νερά της απορροής μαζεύονταν σε διαφορετικές δεξαμενές απορροής (μια για κάθε σειρά), οι οποίες άδειαζαν με τη βοήθεια αεραντλίας, και επανέρχονταν στις αντίστοιχες δεξαμενές τροφοδοσίας, καθώς το υδροπονικό σύστημα ήταν κλειστό. Η κάθε σειρά φυτών χωρίστηκε σε τρία μέρη, τα οποία αποτελούσαν τις επαναλήψεις του πειράματος.

Σε τακτά χρονικά διαστήματα υπολογίζονταν ο όγκος των δεξαμενών τροφοδοσίας (η μέτρηση γινόταν μετά την επιστροφή των νερών της απορροής). Από τις μετρήσεις αυτές εκτιμήθηκε η ποσότητα της δραστικής ουσίας που βρίσκονταν σε διάφορες χρονικές στιγμές στις δεξαμενές τροφοδοσίας.

Εκτός από την υδροπονική εφαρμογή του εντομοκτόνου έγινε και εφαρμογή με ψεκασμό φυλλώματος σε διαφορετική σειρά φυτών τομάτας στο ίδιο θερμοκήπιο, η οποία τροφοδοτούνταν με θρεπτικό διάλυμα από διαφορετική δεξαμενή τροφοδοσίας χωρητικότητας 800l. Τα φυτά απομακρύνθηκαν από το θερμοκήπιο, ψεκάστηκαν και στη συνέχεια επανατοποθετήθηκαν στο θερμοκήπιο, ώστε ο ψεκασμός να μην επηρεάσει τα υπόλοιπα φυτά. Η σειρά αυτή των φυτών χωρίστηκε σε τρία, τα οποία αποτελούσαν τις επαναλήψεις του πειράματος.

Σε τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν δειγματοληψίες από το διάλυμα τροφοδοσίας καθώς και από το διάλυμα απορροής, όπου εφαρμόστηκε το

εντομοκτόνο. Επίσης, δείγματα φύλλων και καρπών συλλέχθηκαν από τα φυτά που έλαβαν το φάρμακο μέσω του θρεπτικού διαλύματος, αλλά και από τα φυτά που ψεκάστηκαν με το φαρμακευτικό σκεύασμα. Τα δείγματα στη συνέχεια μεταφέρονταν στο εργαστήριο, όπου αποθηκεύονταν προσωρινά μέχρι να αναλυθούν.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν παράπλευρα πειράματα ώστε να μελετηθεί η σταθερότητα της δραστικής ουσίας στο θρεπτικό διάλυμα. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε δύο χρονικές περιόδους (εαρινή και χειμερινή) και έγινε σε υδροπονικά δοχεία με θρεπτικά διαλύματα χωρίς την παρουσία φυτών. Το θρεπτικό διάλυμα με το φυτοπροστατευτικό προϊόν παρασκευάστηκε αρχικά σε μια μεγάλη δεξαμενή των 40l, ώστε κάθε δοχείο να περιέχει την ίδια σύνθεση, το ίδιο pH, την ίδια ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) και την ίδια ποσότητα δραστικής ουσίας. Κατά την εαρινή περίοδο το θρεπτικό διάλυμα με το γεωργικό φάρμακο προστέθηκε σε 10 υδροπονικά δοχεία των 2,5l. Κατά τη χειμερινή περίοδο χρησιμοποιήθηκαν 10 υδροπονικά δοχεία, εκ των οποίων τα 5 περιείχαν άλγη, ώστε να διαπιστωθεί εάν τα άλγη επηρεάζουν τη σταθερότητα της δραστικής ουσίας, ενώ τα υπόλοιπα 5 ήταν καθαρά, χωρίς ίχνη αλγών.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε παράπλευρο πείραμα προσρόφησης ώστε να μελετηθεί η προσροφητική ικανότητα του περλίτη ως προς το thiamethoxam. Σε φιαλίδια των 40ml τοποθετήθηκε ποσότητα περλίτη και ποσότητα θρεπτικού διαλύματος, το οποίο περιείχε γνωστή ποσότητα δραστικής ουσίας thiamethoxam.

Για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων του thiamethoxam στα διάφορα υποστρώματα (θρεπτικό υγρό, φύλλα και καρποί τομάτας) αναπτύχθηκαν αναλυτικές μέθοδοι που περιλαμβάνουν εκχύλιση, καθαρισμό και χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC – High Performance liquid chromatography).

6.2 ΧΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Στην πρώτη χρονική περίοδο (**εαρινή περίοδος**) τα φυτά τοποθετήθηκαν στο θερμοκήπιο στις 3-5-2007. Στις 18-7-2007 και όταν τα φυτά είχαν αποκτήσει επαρκή φυλλική επιφάνεια έγινε η εφαρμογή του thiamethoxam διαμέσου του θρεπτικού διαλύματος και το πείραμα διήρκησε έως της 5-8-2008. Παράλληλα, στις 19-7-2007 έγινε ψεκάσμος φυλλώματος σε διαφορετικά φυτά τομάτας με το φαρμακευτικό σκεύασμα και το πείραμα διήρκησε 10 ημέρες (έως τις 28-7-2007).

Στην δεύτερη χρονική περίοδο (**χειμερινή περίοδος**) τα φυτά τοποθετήθηκαν στο θερμοκήπιο στις 24-8-2007. Στις 21-11-2007, όταν απέκτησαν επαρκή φυλλική επιφάνεια, έγινε η εφαρμογή του γεωργικού φαρμάκου στο θρεπτικό διάλυμα με το οποίο ποτίζονταν τα φυτά. Την ίδια ημέρα έγινε ψεκασμός φυλλώματος σε διαφορετικά φυτά τομάτας. Το πρώτο πείραμα διήρκησε 45 ημέρες (έως τις 5-1-2008), ενώ το δεύτερο 30 (έως τις 21-12-2008).

Το πείραμα μελέτης της σταθερότητας του φαρμάκου πραγματοποιήθηκε στις 19-6-2007 και διήρκησε δέκα μέρες. Επανάληψη του πειράματος έγινε στις 18-1-2008 με διάρκεια 12 ημερών.

6.3 ΤΟ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟ

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε γυάλινο θερμοκήπιο έκτασης 200m³ (**εικόνα 10**). Ο τύπος του θερμοκηπίου είναι αμφίρρικτο και ο αερισμός γινόταν φυσικά και με παράθυρα οροφής. Η θέρμανση του θερμοκηπίου κατά τη διάρκεια του χειμώνα γινόταν με σωλήνες ζεστού νερού.



Εικόνα 10. Το πειραματικό θερμοκήπιο.

6.4 ΤΟ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Το υδροπονικό σύστημα ήταν κλειστό. Το υπόστρωμα στο οποίο αναπτύχθηκαν τα φυτά ήταν σάκοι περλίτη, χωρητικότητας 2 φυτών τομάτας ανά σάκο (**εικόνα 11**). Το θερμοκήπιο είχε πέντε σειρές φυτών και η κάθε σειρά αποτελούταν από 50 φυτά. Από τις πέντε σειρές φυτών δεν χρησιμοποιήθηκαν οι δύο ακριανές σειρές, ώστε να αποφευχθούν τυχόν λάθη.



Εικόνα 11. Σάκοι με περλίτη, χωρητικότητας δύο φυτών τομάτας.

Η άρδευση γινόταν καθημερινά, κάθε μία ώρα και η διάρκεια της ήταν 15min κατά την εαρινή περίοδο και 7min κατά τη χειμερινή περίοδο. Οι αρδεύσεις ξεκινούσαν στις 8:00 και σταματούσαν στις 21:00. Η σύνθεση του θρεπτικού διαλύματος με το οποίο λιπαίνονταν και ποτίζονταν τα φυτά παρουσιάζεται στον **πίνακα 8**. Το pH του θρεπτικού διαλύματος ήταν μεταξύ 5,5-6,5 και η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) μεταξύ 2,5-3 dSm⁻¹.

Πίνακας 8. Σύνθεση θρεπτικού διαλύματος που εφαρμόστηκε στην καλλιέργεια.

ΘΡΕΠΤΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/l)
NO ₃ ⁻	131,4
NH ₄ ⁺	33,6
PO ₄ ⁻	48
K ⁺	495
Ca ⁺²	259,2
Mg ⁺²	69,9

6.5 ΑΛΛΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΗΤΙΚΕΣ ΦΡΟΝΤΙΔΕΣ

Οι τομάτες υποστυλώθηκαν και διαμορφώθηκαν σε μονοστέλεχο σχήμα με βλαστολόγημα. Το βλαστολόγημα γινόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα ώστε να μην αναπτύσσονται πλάγιοι βλαστοί. Επίσης, όταν τα πρώτα φύλλα άρχισαν να «γερνούν» πραγματοποιήθηκε αποφύλλωση των φυτών (αφαίρεση φύλλων κάτω από την πρώτη ταξικαρπία) ώστε να αερίζονται επαρκώς και να επιτυγχάνεται καλύτερος φωτισμός των καρπών.

6.6 ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΚΑΙ ΔΟΣΕΙΣ

Στο παρόν πείραμα χρησιμοποιήθηκε το διασυστηματικό εντομοκτόνο thiamethoxam, το οποίο ανήκει στην οικογένεια των νεονικοτινοειδών (αναφορά στην παράγραφο 3). Το εμπορικό όνομα είναι Actara (25% WP) και περιέχει 25% δραστική ουσία υπό μορφή σκόνης (υδατοδιασπειρώμενοι κόκκοι).

Στο παρόν πείραμα εφαρμόστηκε η συνιστώμενη από την κατασκευάστρια εταιρία δόση του thiamethoxam. Υπολογίστηκε η ποσότητα της δραστικής ουσίας που αντιστοιχεί στα 50 φυτά που είχαμε σε κάθε σειρά, σύμφωνα με τις οδηγίες της ετικέτας του σκευάσματος για τη χρήση του με ριζοπότισμα. Με τον παραπάνω υπολογισμό εφαρμόστηκε 1g φυτοπροστατευτικού σκευάσματος ανά 50 φυτά. Η ποσότητα αυτή προστέθηκε στο θρεπτικό διάλυμα της δεξαμενής που τροφοδοτούσε τη μια σειρά και θεωρήθηκε ως χαμηλή δόση (1g/800l), ενώ η διπλάσια ποσότητα προστέθηκε στη δεξαμενή που τροφοδοτούσε την άλλη σειρά φυτών και θεωρήθηκε ως υψηλή δόση (2g/800l). Έτσι κατά την εαρινή περίοδο εφαρμόστηκαν μέσω του συστήματος άρδευσης οι δόσεις: 1g/800l και 2g/800l, οι οποίες αντιστοιχούν σε 5mg δ.ο./φυτό και 10mg δ.ο./φυτό, αντίστοιχα. Κατά την χειμερινή περίοδο εφαρμόστηκε μόνο η υψηλή δόση του thiamethoxam σε 100 φυτά τομάτας και με δεξαμενή τροφοδοσίας 1000l. Αυτό σημαίνει ότι η δόση του thiamethoxam ήταν 4g/1000l και αντιστοιχεί σε 10mg δ.ο./φυτό. Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν και με δεδομένο ότι το Actara περιέχει 25% δραστική ουσία οι αρχικές συγκεντρώσεις στα διαλύματα τροφοδοσίας ήταν 0,3 mg δ.ο./l, 0,6mg δ.ο./l και 1mg δ.ο./l για την χαμηλή και την υψηλή δόση της εαρινής περιόδου καθώς και τη δόση της χειμερινής, αντίστοιχα.

Όσον αφορά τα φυτά στα οποία έγινε εφαρμογή του thiamethoxam με ψεκασμό φυλλώματος η δόση στο ψεκαστικό υγρό ήταν 1,7g σκευάσματος σε 8l νερό, που αντιστοιχεί σε 10 mg δ.ο./φυτό και ο ψεκασμός έγινε μέχρις απορροής με ψεκαστικό πλάτης.

Τα πειράματα μελέτης της σταθερότητας του φαρμάκου πραγματοποιήθηκαν σε δύο επίπεδα, 200mg/l κατά την εαρινή περίοδο και 0,9mg/l κατά τη χειμερινή περίοδο.

Η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του περλίτη ελέγχθηκε σε δύο συγκεντρώσεις του thiamethoxam στο θρεπτικό υγρό, 0,5 mg/l και 1 mg/l. Σε φιαλίδια των 40ml τοποθετήθηκε 1g περλίτη και 20ml θρεπτικού διαλύματος. Σε κάθε μεταχείριση είχαμε 4 επαναλήψεις. Τα φιαλίδια ανακινήθηκαν για 12hrs και

ακολούθησε φυγοκέντριση, διήθηση και εκχύλιση του θρεπτικού διαλύματος, ώστε να διαπιστωθεί η ποσότητα του thiamethoxam που προσροφήθηκε από τον περλίτη.

6.7 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Στο παρόν πείραμα έγινε δειγματοληψία από το διάλυμα τροφοδοσίας και από το διάλυμα απορροής του υδροπονικού συστήματος. Επίσης, δείγματα πάρθηκαν από φύλλα και καρπούς φυτών τομάτας, τα οποία έλαβαν το γεωργικό φάρμακο μέσω του θρεπτικού διαλύματος, καθώς και από φυτά στα οποία έγινε εφαρμογή του φάρμακο με ψεκάσμο φυλλώματος.

6.7.1 Δειγματοληψία Θρεπτικού διαλύματος

Μετά την εφαρμογή του φαρμάκου στο διάλυμα τροφοδοσίας πάρθηκαν δείγματα θρεπτικού διαλύματος (περίπου 250ml), τόσο απ' το διάλυμα τροφοδοσίας, όσο και από το διάλυμα απορροής μετά το πότισμα. Τα δείγματα του διαλύματος τροφοδοσίας πάρθηκαν κατά τη διάρκεια του ποτίσματος από το διάλυμα τροφοδοσίας που έφτανε στον πρώτο σταλάκτη. Την πρώτη μέρα της εφαρμογής του φυτοπροστατευτικού προϊόντος δείγματα θρεπτικού διαλύματος πάρθηκαν κάθε 2 ώρες, τόσο από το διάλυμα τροφοδοσίας, όσο και από το διάλυμα απορροής, ενώ τις υπόλοιπες μέρες η δειγματοληψία γινόταν καθημερινά μετά το πρώτο πότισμα κατά την εαρινή περίοδο, ενώ μετά το δεύτερο πότισμα κατά τη χειμερινή περίοδο. Δείγματα πάρθηκαν και από τις δύο μεταχειρίσεις του πειράματος (χαμηλή και υψηλή δόση). Να τονίσουμε εδώ ότι οι δειγματοληψίες των διαλυμάτων τροφοδοσίας και απορροής γινόταν μετά την επιστροφή των νερών απορροής από τις δεξαμενές απορροής στις δεξαμενές τροφοδοσίας.

Για τα πειράματα μελέτης της σταθερότητας του thiamethoxam, τα οποία πραγματοποιήθηκαν σε υδροπονικά δοχεία, οι δειγματοληψίες ξεκίνησαν μετά την εφαρμογή του φυτοπροστατευτικού προϊόντος στο θρεπτικό διάλυμα και συνεχίστηκαν σε τακτά χρονικά διαστήματα μέχρι τη λήξη του πειράματος. Οι ποσότητες των δειγμάτων του θρεπτικού διαλύματος ήταν 5-10ml.

6.7.2 Δειγματοληψία φύλλων και καρπών

Για τα φυτά που έλαβαν το γεωργικό φάρμακο μέσω του θρεπτικού διαλύματος η δειγματοληψία των φύλλων και των καρπών ξεκίνησε την επόμενη μέρα από την εφαρμογή του και συνεχίστηκε σε τακτά χρονικά διαστήματα. Επιλέχθηκαν φύλλα νεαρά, πλήρους ανάπτυξης, δηλαδή φύλλα μεταξύ της πρώτης ταξικαρπίας και της τελευταίας ανοιχτής ταξιανθίας. Οι καρποί που επιλεχτήκαν ήταν ώριμοι ή στο στάδιο του γαλανώματος, δηλαδή είχαν ολοκληρώσει την ανάπτυξη τους. Κατά την χειμερινή περίοδο που πραγματοποιήθηκε το πείραμα λήφθηκαν, εκτός από τους ώριμους καρπούς, και καρποί μη ώριμοι που μόλις είχαν «δέσει» όταν έγινε η εφαρμογή του γεωργικού φαρμάκου και βρίσκονταν σε ανάπτυξη. Κατά τις μέρες στις οποίες η δεξαμενή τροφοδοσίας άδειαζε και πληρώνονταν με νέο θρεπτικό διάλυμα χωρίς δραστική ουσία οι δειγματοληψίες των φύλλων και των καρπών πραγματοποιούνταν πριν το πότισμα της καλλιέργειας με το νέο θρεπτικό διάλυμα.

Όσον αφορά τα φυτά στα οποία εφαρμόστηκε το γεωργικό σκεύασμα με ψεκάσμο φυλλώματος, τα πρώτα δείγματα πάρθηκαν λίγες ώρες μετά τον ψεκάσμο και οι δειγματοληψίες συνεχίστηκαν σε τακτά χρονικά διαστήματα.

Κάθε δειγματοληψία περιλάμβανε ένα δείγμα φύλλων και ένα καρπών από καθεμία επανάληψη (σύνολο 3 επαναλήψεις), τόσο από τα φυτά που λάμβαναν το εντομοκτόνο μέσω του θρεπτικού διαλύματος, όσο και από τα φυτά που ψεκάστηκαν. Το κάθε δείγμα φύλλων και καρπών αποτελούνταν από 5 φύλλα και 6-8 καρπούς από διαφορετικά φυτά.

6.8 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ

Τα συλλεχθέντα δείγματα του διαλύματος τροφοδοσίας και απορροής, μεταφέρονταν στο εργαστήριο και η ανάλυσή τους γινόταν αυθημερόν.

Τα δείγματα των φύλλων μεταφέρονταν στο εργαστήριο, όπου τεμαχίζονταν και ομογενοποιούνταν σε κοινό Blender. Οι καρποί τεμαχίζονταν σε τέσσερα μέρη, εκ των οποίων τα δύο απέναντι ομογενοποιούνταν σε κοινό Blender. Κατόπιν, μέρος του δείγματος των φύλλων και των καρπών (περίπου 50g) φυλάσσονταν σε ειδικό σακουλάκι (**αναλυτικό δείγμα**). Τα σακουλάκια έφεραν την κατάλληλη σήμανση και φυλάσσονταν στην κατάψυξη σε θερμοκρασία -20°C μέχρι την ανάλυσή τους. Η δειγματοληψία, η μεταφορά των δειγμάτων στο εργαστήριο, ο τεμαχισμός, η

ομογενοποίηση και η αποθήκευση των αναλυτικών δειγμάτων γινόταν εντός της ημέρας δειγματοληψίας.

Τα δείγματα θρεπτικού διαλύματος από τα πειράματα σταθερότητας του εντομοκτόνου συλλέγονταν σε γυάλινα φιαλίδια των 40ml, μεταφέρονταν στο εργαστήριο και η ανάλυσή τους γινόταν αμέσως.

6.9 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- **Διαλύτες:** οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: μεθανόλη τύπου analytical reagent, διχλωρομεθάνιο τύπου analytical reagent, νερό τύπου HPLC και ακετονιτρίλιο τύπου HPLC
- **Πρότυπη ουσία** thiamethoxam (καθαρότητας 99%)
- **Πρότυπα διαλύματα** της παραπάνω ουσίας. Παρασκευάστηκε μητρικό διάλυμα σε μεθανόλη συγκέντρωσης 550,4mg/l και από αυτό παρασκευάστηκαν διαλύματα εργασίας και πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης με αραιώση. Τα πρότυπα διαλύματα και τα διαλύματα εργασίας παρασκευάστηκαν σε νερό/ακετονιτρίλιο (9:1)
- **Φυσίγγια** εκχύλισης στερεάς φάσης τύπου C-18 (50 mg/6ml) της εταιρίας IST Isolute.

6.10 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την εκχύλιση δειγμάτων των διαλυμάτων τροφοδοσίας και απορροής και των δειγμάτων φυτικού ιστού (φύλλα και καρποί). Επίσης παρουσιάζονται οι μέθοδοι εκχύλισης του θρεπτικού διαλύματος στα πειράματα σταθερότητας του thiamethoxam.

6.10.1 Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων θρεπτικού διαλύματος

Για την ανάλυση των δειγμάτων του θρεπτικού διαλύματος ακολουθήθηκε είτε η εκχύλιση υγρού – υγρού για δείγματα που περιείχαν υψηλή ποσότητα δραστικής ουσίας (π.χ. διάλυμα τροφοδοσίας και απορροής, μελέτη σταθερότητας του thiamethoxam), είτε η εκχύλιση στερεάς φάσης (solid phase extraction) με φυσίγγια C₁₈ για δείγματα που περιείχαν μικρή ποσότητα δραστικής ουσίας (π.χ. διάλυμα τροφοδοσίας και απορροής, μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του περλίτη).

Εκχύλιση υγρού – υγρού (liquid – liquid extraction)

Σε γυάλινο φιαλίδιο των 40ml τοποθετείται δείγμα 10ml, προστίθεται 10ml διχλωρομεθάνιο και αναδεύεται για 10 λεπτά. Το διάλυμα αφήνεται να «ηρεμήσει» ώστε να διαχωριστούν οι δύο φάσεις, η οργανική και η υδατική (ο αναλύτης βρίσκεται στην οργανική φάση). Στη συνέχεια λαμβάνονται 250μl από την οργανική φάση και τα ξηραίνονται σε άζωτο. Τέλος, προστίθεται 1,5ml διαλύτη νερό/ακετονιτρίλιο (9/1).

Εκχύλιση στερεάς φάσης (solid phase extraction)

- Ενεργοποίηση φυσιγγίου στερεάς φάσης C-18 με διαδοχική διέλευση 5ml μεθανόλης και 10ml νερού
- Διέλευση 5-25ml δείγματος ακολουθούμενη από 5ml νερό
- Ξήρανση φυσιγγίου με διέλευση αέρα για περίπου 15min
- Έκλουση του φυσιγγίου με 1ml μεθανόλη για την παραλαβή του αναλύτη
- Ξήρανση του εκχυλίσματος σε άζωτο
- Αλλαγή του διαλύτη με προσθήκη 1ml νερό/ακετονιτρίλιο (9/1)

6.10.2 Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων φύλλων

Σε σωλήνα φυγοκέντρου τοποθετούνται 2-5g δείγματος και προστίθενται 15-25ml διαλύματος νερό/μεθανόλη 1/1. Ακολουθεί ομογενοποίηση στο Ultra turrax για 30sec και έπειτα φυγοκέντρωση για 10min. Στη συνέχεια, 10-20ml από το υπερκείμενο, 10-20ml νερό και 20-25ml διχλωρομεθάνιο τοποθετούνται σε διαχωριστική χοάνη, η οποία ανακινείται με το χέρι και αφήνεται λίγα λεπτά ώστε να «ηρεμήσει» το διάλυμα. Τέλος, 15-20ml από την οργανική φάση ξηραίνονται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, προστίθεται 1ml νερό/ακετονιτρίλιο (9/1) και παραλαμβάνεται σε φιαλίδιο χρωματογραφίας για έκχυση.

Οι ποσότητες των διαλυτών κυμαίνονται ανάλογα τη συγκέντρωση του thiamethoxam στα φύλλα.

6.10.3 Διαδικασία εκχύλισης δειγμάτων καρπών

Σε σωλήνα φυγοκέντρου τοποθετούνται 5g δείγματος και προστίθενται 25ml διαλύματος νερό/μεθανόλη 1/1. Ακολουθεί ομογενοποίηση στο Ultra turrax για 30sec και έπειτα φυγοκέντρωση για 10min. Στη συνέχεια, 20ml από το υπερκείμενο, 20ml

νερό και 25ml διχλωρομεθάνιο τοποθετούνται σε διαχωριστική χοάνη, η οποία ανακινείται και αφήνεται λίγα λεπτά ώστε να «ηρεμήσει» το διάλυμα. Έπειτα, 20ml από την οργανική φάση ξηραίνονται στον περιστροφικό εξατμιστήρα. Το υπόλειμμα συλλέγεται με διχλωρομεθάνιο σε γυάλινο φιαλίδιο όπου συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού με ρεύμα αζώτου. Ακολουθεί ξήρανση σε άζωτο και τέλος προστίθεται 0,5ml νερό/ακετονιτρίλιο (9/1).

6.11 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ

Οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων του thiamethoxam ελέγχθηκαν ως προς την αξιοπιστία τους (ακρίβεια και η ορθότητα) με πειράματα ανάκτησης.

Δείγματα μάρτυρα θρεπτικού διαλύματος εμβολιάστηκαν με ποσότητα δραστικής ουσίας σε επίπεδα 0,01, 0,025, 0,10 και 1,0 mg/l. Η αξιοπιστία των αναλυτικών μεθόδων που εφαρμόστηκαν σε φύλλα τομάτας ελέγχθηκε σε επίπεδο 0,2 και 5,0 mg/l, ενώ δείγματα μάρτυρα καρπών τομάτας φορτίστηκαν σε επίπεδο 0,02, 0,08 και 0,16mg/l. Σε κάθε επίπεδο φόρτισης έγιναν 5 επαναλήψεις (n=5).

6.12 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

Για την ανίχνευση του thiamethoxam στα τελικά εκχυλίσματα (**ενέσιμο διάλυμα**) των δειγμάτων (φύλλα, καρποί και θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας και απορροής) χρησιμοποιήθηκε σύστημα της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC – High Performance liquid chromatography), HP-1100 με ανιχνευτή UV και με βρόγχο έκχυσης 20μl. Η επεξεργασία έγινε με το πρόγραμμα HP Chem Station. Η κινητή φάση ήταν νερό και ακετονιτρίλιο σε αναλογία 9:1 και το μήκος κύματος 255nm.

6.13 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

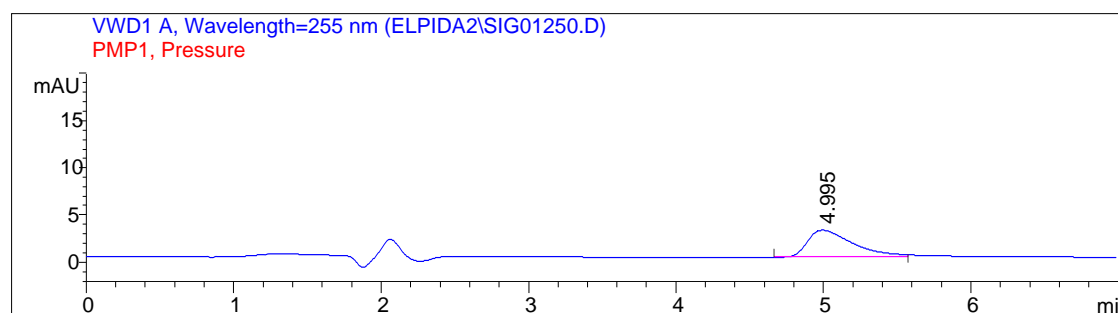
Για τη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό πακέτο SPSS for windows (έκδοση 12.0). Έγινε ανάλυση (One way – ANOVA) και καταγράφηκαν οι στατιστικώς σημαντικές διαφορές για επίπεδο σημαντικότητας 5% (p=0,05).

7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

7.1 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η ταυτοποίηση του εντομοκτόνου thiamethoxam έγινε με βάση τον χρόνο κατακράτησης του (retention time), ο οποίος ήταν 4,9min (**εικόνα 12**).

Τα δείγματα του μάρτυρα (θεραπευτικό διάλυμα, φύλλα και καρποί) δεν εμφάνισαν κορυφές, όπως ήταν αναμενόμενο, στον συγκεκριμένο χρόνο κατακράτησης οπότε δεν υπήρχε δυσκολία στην επεξεργασία των χρωματογραφημάτων για τα δείγματα που αναλύθηκαν.

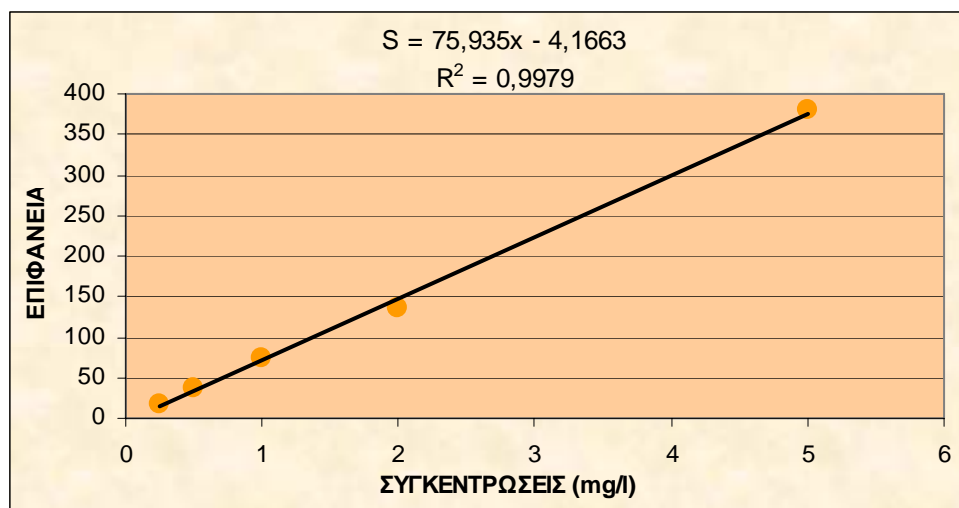


Εικόνα 12. Χρωματογράφημα πρότυπης ουσίας thiamethoxam συγκέντρωσης 1mg/l σε διαλύτη νερό/ακετονιτρίλιο (9/1).

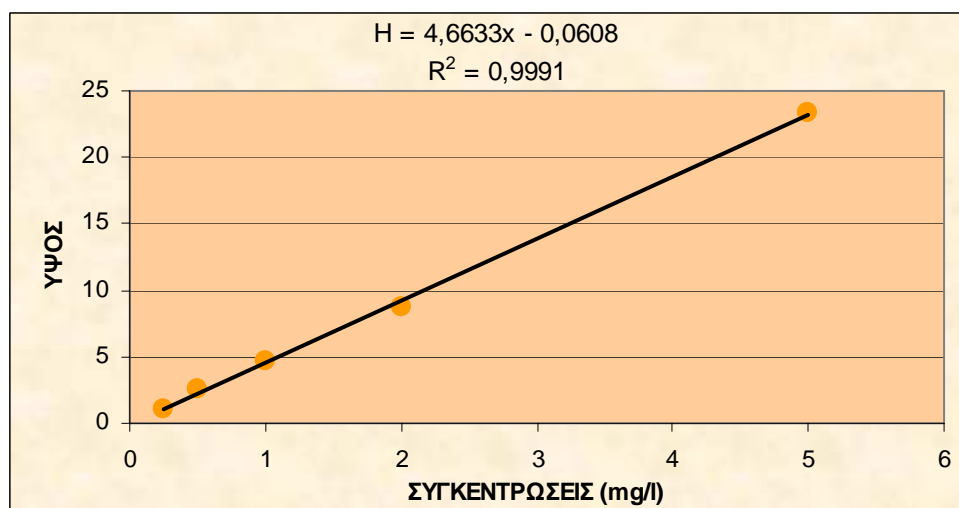
7.2 ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του thiamethoxam έγινε με τη μέθοδο του εξωτερικού προτύπου, χρησιμοποιώντας την καμπύλη αναφοράς (**calibration curve**), η οποία κατασκευάστηκε με τα πρότυπα διαλύματα (**standards solutions**) της εν λόγω ουσίας σε διαλύτη νερό:ακετονιτρίλιο (9:1) και σε συγκεντρώσεις 0,25 mg/l, 0,5 mg/l, 1 mg/l, 2 mg/l και 5 mg/l. Οι συγκεντρώσεις αυτές επιλέχτηκαν με βάση τα MRLs που δίνονται για το thiamethoxam στην καλλιέργεια της τομάτας.

Η καμπύλη αναφοράς περιγράφει τη μεταβολή του μεγέθους των κορυφών (εμβαδόν και ύψος κορυφής) σε συνάρτηση με την εγχεόμενη μάζα της ουσίας αναφοράς (αναφορά στην παράγραφο 4.7). Η καμπύλες αναφοράς παρουσιάζονται στα διαγράμματα 1 και 2. Στο **διάγραμμα 1** παρουσιάζεται η καμπύλη αναφοράς που δημιουργήθηκε με βάση το εμβαδόν της κορυφής της ουσίας που προκύπτει από το χρωματογράφημα, ενώ στο **διάγραμμα 2** η καμπύλη αναφοράς προκύπτει από το ύψος της κορυφής.



Διάγραμμα 1. Καμπύλη αναφοράς για το thiamethoxam με βάση το εμβαδόν της κορυφής.



Διάγραμμα 2. Καμπύλη αναφοράς για το thiamethoxam με βάση το ύψος της κορυφής.

Οι εξισώσεις των ευθειών και οι συντελεστές συσχέτισης (correlation coefficient – R^2) που παρουσιάζονται στα διαγράμματα προκύπτουν από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης είναι 0,99 και θεωρούνται πολύ καλές καθώς επιβεβαιώνουν τη γραμμικότητα του σήματος του ανιχνευτή.

Σε ένα χρωματογράφημα το εμβαδόν και το ύψος της κορυφής αποτελεί μέτρο της ποσότητας του προς εξέταση συστατικού σε ένα δείγμα. Έτσι, η συγκέντρωση του thiamethoxam στα δείγματα του θρεπτικού διαλύματος, των φύλλων και των καρπών υπολογίστηκε από την επιφάνεια και το ύψος των κορυφών του χρωματογραφήματος, με τη χρήση της καμπύλης αναφοράς. Οι συγκεντρώσεις του γεωργικού σκευάσματος στους καρπούς και τα φύλλα της τομάτας εκφράζονται σε mg δ.ο./Kg νεπού βάρους (ppm w/w).

Σαν όριο ποσοτικού προσδιορισμού (Limit of Quantification – LOQ) της μεθόδου θεωρήθηκε το 0,01 mg/l για τα δείγματα του θρεπτικού διαλύματος και 0,02 mg/Kg για τα δείγματα του φυτικού ιστού (φύλλα και καρποί).

7.3 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

Στον **πίνακα 9** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων ανάκτησης. Σε κάθε επίπεδο φόρτισης είχαμε 5 επαναλήψεις (n=5) και οι τιμές ανάκτησης εκφράζονται σε ποσοστά.

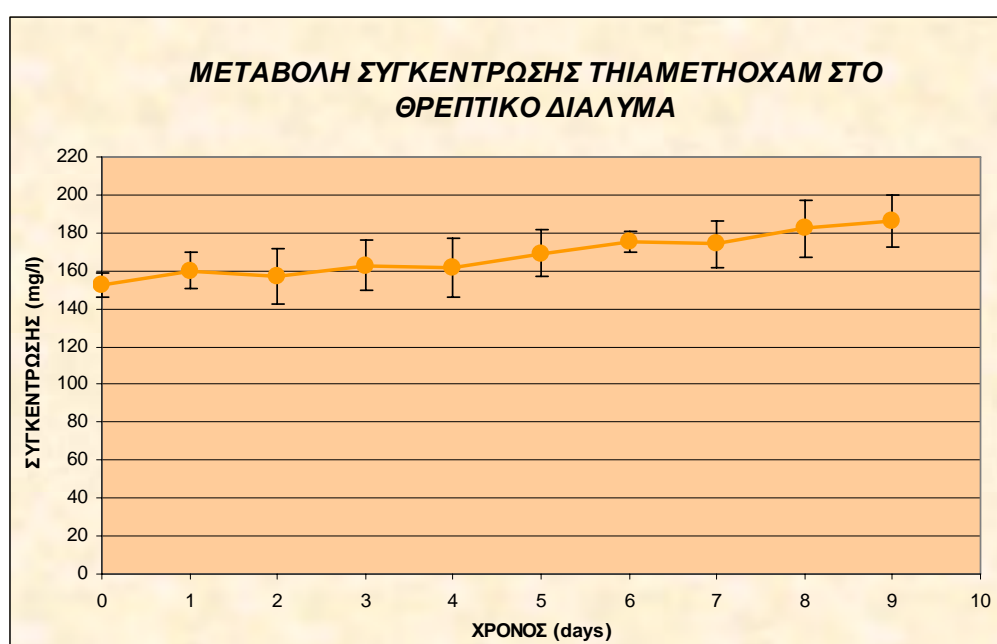
Πίνακας 9. Παρουσίαση αποτελεσμάτων από πειράματα ανάκτησης για το θρεπτικό διάλυμα, τα φύλλα και τους καρπούς.

Thiamethoxam στο Θρεπτικό διάλυμα			
ΕΠΙΠΕΔΟ ΦΟΡΤΙΣΗΣ	n	ΑΝΑΚΤΗΣΗ (%)	RSD
0,01	5	84,3	7,76
0,025	5	86,7	5,08
0,1	5	75,7	3,77
1	5	74,8	4,64
Thiamethoxam στα φύλλα			
ΕΠΙΠΕΔΟ ΦΟΡΤΙΣΗΣ	n	ΑΝΑΚΤΗΣΗ (%)	RSD
0,2	5	75,5	17,3
5	5	71,3	17,6
Thiamethoxam στους καρπούς			
ΕΠΙΠΕΔΟ ΦΟΡΤΙΣΗΣ	n	ΑΝΑΚΤΗΣΗ (%)	RSD
0,02	5	87,5	5,50
0,08	5	78,2	13,9
0,16	5	84,8	6,8

Όπως προκύπτει από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων οι τιμές των ανακτήσεων, εκφρασμένες σε ποσοστά (%), θεωρούνται ικανοποιητικές (μεταξύ 70-110%) και οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν παρουσιάζουν καλή ορθότητα. Επίσης, η ακρίβεια των αποτελεσμάτων θεωρείται ικανοποιητική, καθώς οι τιμές RSD κυμαίνονται σε επίπεδα μικρότερα του 20%.

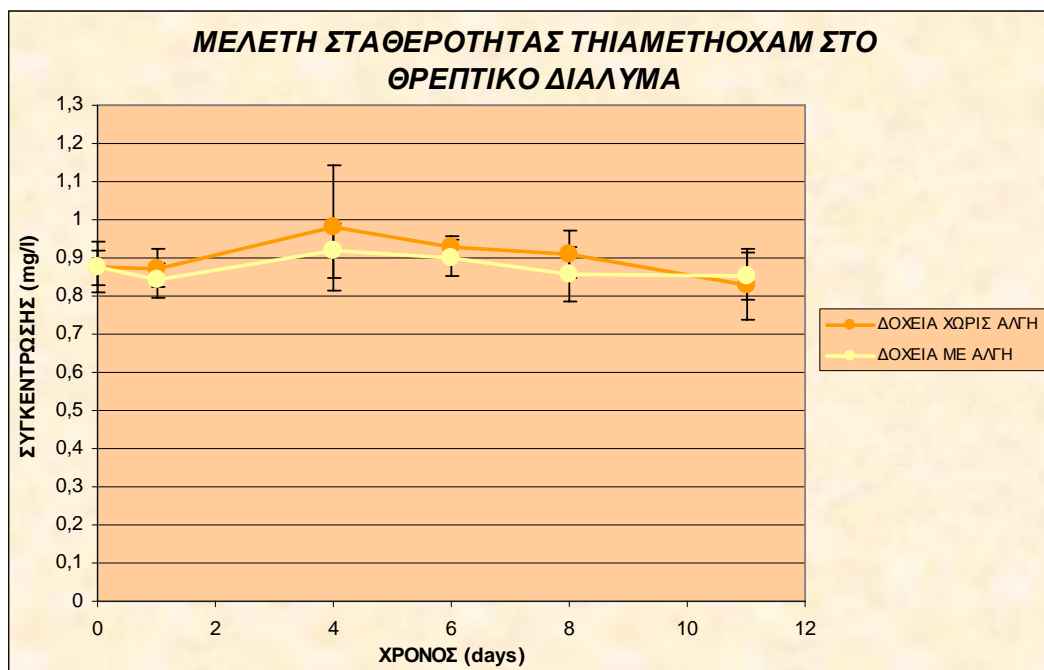
7.4 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΤΗΙΑΜΕΤΗΟΧΑΜ ΣΤΟ ΘΡΕΠΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Η μελέτη της σταθερότητας του thiamethoxam στο θρεπτικό διάλυμα της καλλιέργειας έγινε σε δύο χρονικές περιόδους, σε καθεμία από τις οποίες εφαρμόστηκε διαφορετική δόση φυτοπροστατευτικού προϊόντος. Στο **διάγραμμα 3** παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του thiamethoxam κατά την εαρινή περίοδο διεξαγωγής του πειράματος, η διάρκειά του οποίου ήταν 10 ημέρες.



Διάγραμμα 3. Μελέτη σταθερότητας του thiamethoxam στο θρεπτικό διάλυμα κατά την εαρινή περίοδο.

Στο **διάγραμμα 4** παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του thiamethoxam στο θρεπτικό διάλυμα κατά την χειμερινή περίοδο, όπου η διάρκεια του πειράματος ήταν 12 ημέρες. Το διάγραμμα αυτό αφορά τόσο τα δοχεία με άλγη, όσο και τα δοχεία χωρίς άλγη.



Διάγραμμα 4. Μελέτη σταθερότητας του thiamethoxam στο θρεπτικό διάλυμα κατά την χειμερινή περίοδο.

Οι συγκεντρώσεις του thiamethoxam που αφορούν την υψηλή δόση εφαρμογής κυμαίνονται μεταξύ 152-186 mg/l. Οι συγκεντρώσεις του thiamethoxam που αφορούν τη χαμηλή δόση του γεωργικού φαρμάκου κυμαίνονται σε ένα εύρος τιμών από 0,83 έως 0,98 mg/l για τα δοχεία που δεν είχαν άλγη, ενώ για τα δοχεία που περιείχαν άλγη η συγκέντρωση κυμαίνεται μεταξύ 0,84-0,92 mg/l.

Όπως προκύπτει από τη στατιστική επεξεργασία (πίνακες 6, 7 και 8, παράρτημα) η συγκέντρωση του thiamethoxam διατηρείται σταθερή κατά τη διάρκεια των 10 και 12 ημερών, αντίστοιχα, κατά την οποία το θρεπτικό διάλυμα παρέμενε στα δοχεία. Στους πίνακες αυτούς φαίνεται ότι η σημαντικότητα (significance) είναι αρκετά πάνω από το επίπεδο 0,05, πράγμα που σημαίνει ότι δεν υπάρχουν στατιστικώς σημαντικές διαφορές και άρα μπορούμε να πούμε ότι η συγκέντρωση του thiamethoxam διατηρείται σταθερή με την πάροδο του χρόνου τόσο για την υψηλή και τη χαμηλή δόση, όσο και για τα δοχεία που περιείχαν άλγη. Εντούτοις, η συγκέντρωση του thiamethoxam στα δοχεία με άλγη βρίσκεται σταθερά χαμηλότερα από τη συγκέντρωση του thiamethoxam στα δοχεία χωρίς άλγη.

Σύμφωνα με στοιχεία του National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals της Αυστραλίας (2001), η υδρόλυση του thiamethoxam σε

pH=7 συμβαίνει αργά, με αναφερόμενο χρόνο ημιζωής 572 και 644 ημερών. Επίσης, η φωτόλυση είναι μια διαδικασία που μπορεί να συμβεί. Συγκεκριμένα, σε συνθήκες φυσικού φωτισμού (ήλιος) με pH=5 και 25°C για 30 ημέρες το thiamethoxam υποβαθμίζεται εύκολα με χρόνο ημιζωής 2,3 ημερών.

Με βάση όσα αναφέρθηκαν και τις μετρήσεις που αφορούν την εαρινή περίοδο εφαρμογής του πειράματος (πίνακας 4, παράρτημα) προκύπτει ότι η υδρόλυση δεν επηρεάζει τη συγκέντρωση του thiamethoxam στις συγκεκριμένες συνθήκες του πειράματος. Αντίθετα, η φωτόλυση μπορεί να επηρεάσει τη σταθερότητα του thiamethoxam καθώς οι θερμοκρασίες στο θρεπτικό διάλυμα που βρισκόταν η δραστική ουσία ήταν μεταξύ 28-38°C, αρκετά πάνω από τις θερμοκρασίες που μπορεί να συμβεί φωτόλυση. Παρόλα αυτά θεωρούμε ότι η επίδρασή της είναι μικρή καθώς το πείραμα διήρκησε λίγες μέρες σε σχέση με το χρόνο που χρειάζεται ώστε να έχουμε φωτόλυση. Επίσης, το θρεπτικό διάλυμα ήταν μέσα στα υδροπονικά δοχεία, τα οποία βρισκόταν στο θερμοκήπιο, με αποτέλεσμα να μην είναι άμεσα εκτεθειμένο στο ηλιακό φως.

7.5 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΛΙΤΗ

Επειδή το υπόστρωμα της καλλιέργειας ήταν περλίτης μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητά του ώστε να είμαστε σε θέση να αιτιολογήσουμε τυχόν απώλειες της δραστικής ουσίας από το θρεπτικό διάλυμα.

Στον **πίνακα 10** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος για τα δύο επίπεδα φόρτισης (0,5 mg/l και 1 mg/l). Ο μέσος όρος προκύπτει από τις 4 επαναλήψεις του πειράματος (n=4). Στον πίνακα αυτό παρουσιάζεται το ποσοστό της δραστικής ουσίας που δεν προσροφήθηκε από τον περλίτη και παράμεινε στο θρεπτικό διάλυμα. Από τα ποσοστά που παρουσιάζονται προκύπτει ότι το ποσοστό προσρόφησης είναι μηδενικό, πράγμα αναμενόμενο καθώς ο περλίτης είναι αδρανές υλικό. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν και άλλες πειραματικές μελέτες (Karras *et al*, 2007).

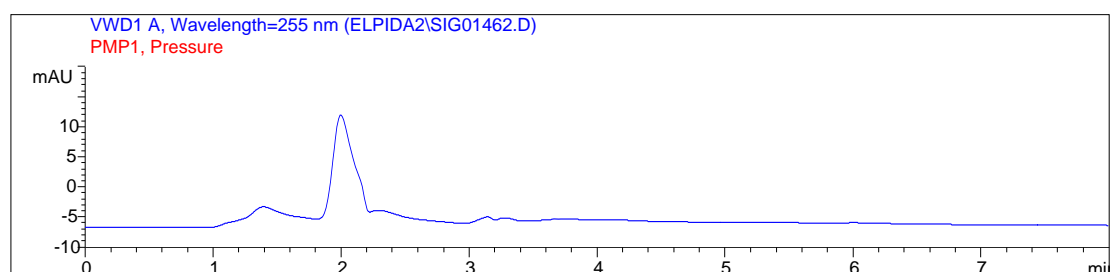
Πίνακας 10. Μελέτη προσροφητικής ικανότητας του περλίτη.

	M.O.	SD	RSD	% thiamethoxam στο θρεπτικό διάλυμα
ΕΠΙΠΕΔΟ 0,5mg/l	0,47	0,01	2,64	97,2
ΕΠΙΠΕΔΟ 1mg/l	1,03	0,00	0,38	101,3

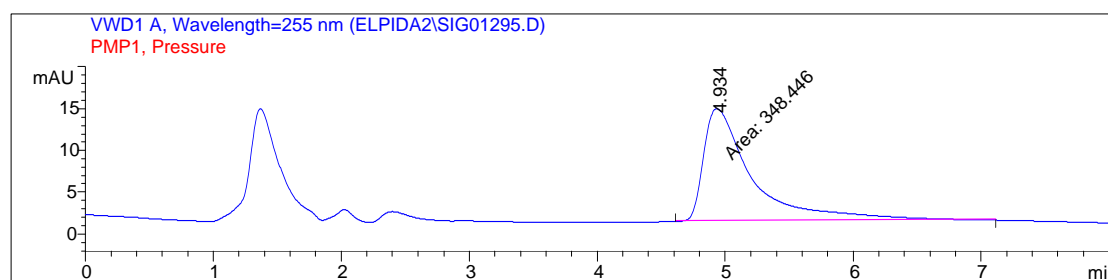
7.6 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΤΗΙΑΜΕΤΗΟΧΑΜ ΣΤΟ ΘΡΕΠΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΤΗΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ

Για την παρακολούθηση των υπολειμμάτων του thiamethoxam στο θρεπτικό διάλυμα της καλλιέργειας θα πρέπει να τονίσουμε ότι η δραστική ουσία προστέθηκε στο θρεπτικό διάλυμα που υπήρχε ήδη στο υδροπονικό σύστημα, δηλαδή στους σάκους του περλίτη και στα κανάλια απορροής.

Στην **εικόνα 13** παρουσιάζεται το χρωματογράφημα δείγματος μάρτυρα θρεπτικού διαλύματος και όπως προκύπτει σε χρόνο κατακράτησης περίπου 5min δεν εμφανίζεται κορυφή. Αντίθετα, στο χρωματογράφημα δείγματος θρεπτικού διαλύματος εμφανίζεται κορυφή σε χρόνο 4,9min (**εικόνα 14**).



Εικόνα 13. Χρωματογράφημα δείγματος μάρτυρα σε θρεπτικό διάλυμα.

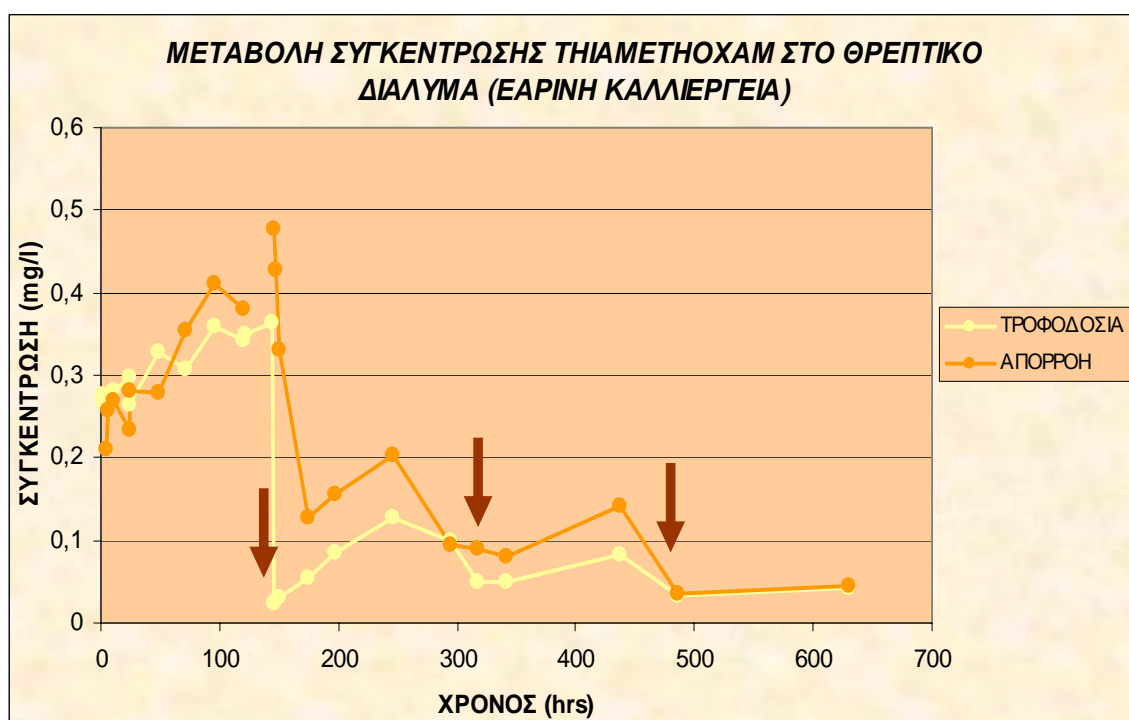


Εικόνα 14. Χρωματογράφημα δείγματος θρεπτικού διαλύματος.

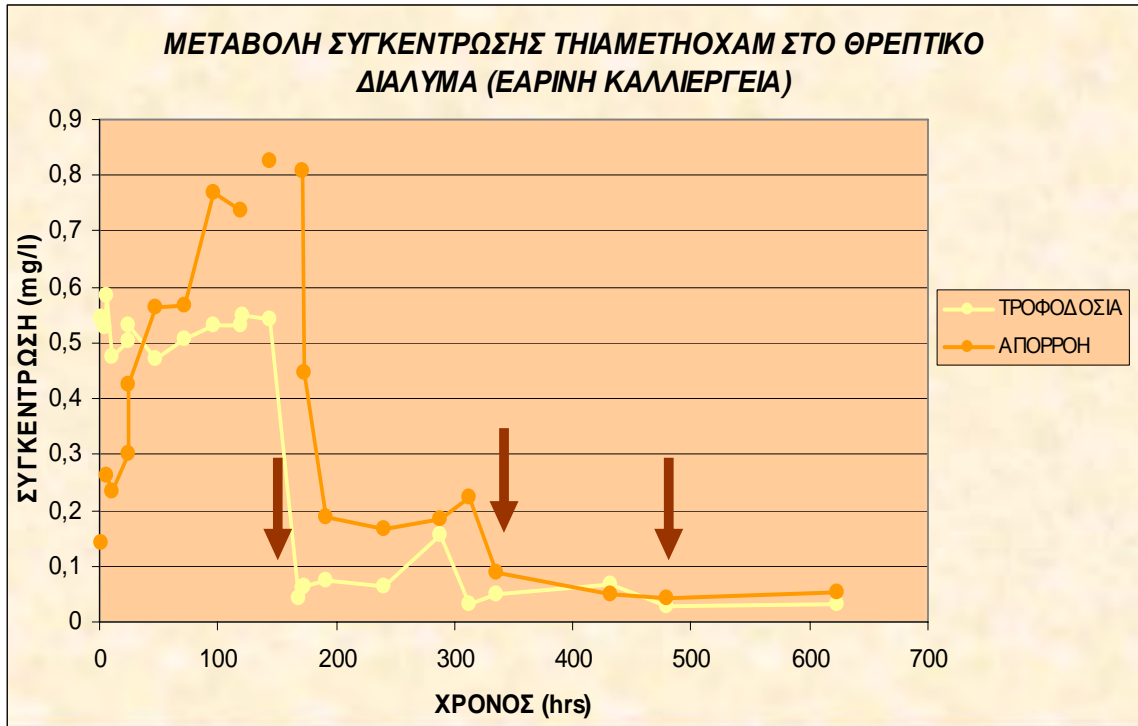
Στα διαγράμματα 5, 6 και 7 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του thiamethoxam στα διαλύματα τροφοδοσίας και απορροής. Τα **διαγράμματα 5** και **6** αφορούν τις μεταχειρίσεις στην εαρινή καλλιέργεια για τη χαμηλή και την υψηλή δόση, αντίστοιχα, ενώ το **διάγραμμα 7** αφορά την χειμερινή καλλιέργεια. Ο χρόνος στον άξονα x ξεκινά από τη στιγμή της εφαρμογής του γεωργικού φαρμάκου στη δεξαμενή τροφοδοσίας και η συγκέντρωση εκφράζεται σε mg/l. Υπενθυμίζουμε σε

αυτό το σημείο ότι οι αρχικές ονομαστικές συγκεντρώσεις στα διαλύματα τροφοδοσίας ήταν 0,3 mg δ.ο./l, 0,6 mg δ.ο./l και 1 mg δ.ο./l για την χαμηλή και την υψηλή δόση της εαρινής περιόδου καθώς και τη δόση της χειμερινής, αντίστοιχα. Τα βέλη πάνω στα διαγράμματα δηλώνουν τις μέρες στις οποίες επαναπληρώνονταν οι δεξαμενές τροφοδοσίας με νέο θρεπτικό διάλυμα χωρίς φάρμακο.

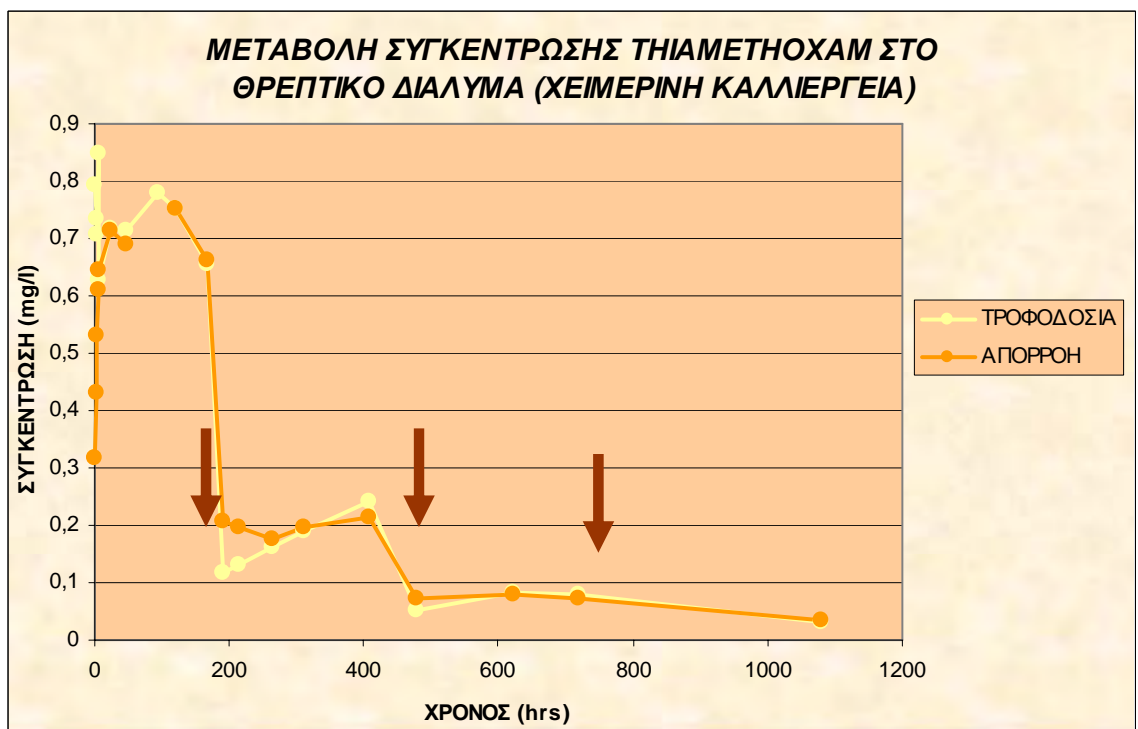
Στο **διάγραμμα 8** παρουσιάζεται η μεταβολή της δραστικής ουσίας στις δεξαμενές τροφοδοσίας. Το διάγραμμα αυτό αφορά και τις δύο περιόδους διεξαγωγής του πειράματος, την εαρινή και την χειμερινή. Κατά την εαρινή περίοδο φαίνεται η μεταβολή της δραστικής ουσίας τόσο στην δεξαμενή που εφαρμόστηκε η χαμηλή δόση του γεωργικού φαρμάκου (Χ.Σ. ΕΑΡΙΝΗ), όσο και στην δεξαμενή που εφαρμόστηκε η υψηλή δόση (Υ.Σ. ΕΑΡΙΝΗ). Κατά την χειμερινή περίοδο είχαμε μόνο μια δόση εφαρμογής (ΧΕΙΜΕΡΙΝΗ).



Διάγραμμα 5. Μεταβολή της συγκέντρωσης του thiamethoxam στο θρεπτικό διάλυμα κατά την εαρινή περίοδο για τη μεταχείριση με τη χαμηλή δόση.



Διάγραμμα 6. Μεταβολή της συγκέντρωσης του thiamethoxam στο θρεπτικό διάλυμα για τη μεταχείριση με την υψηλή δόση κατά την εαρινή περίοδο.



Διάγραμμα 7. Μεταβολή της συγκέντρωσης του thiamethoxam στο θρεπτικό διάλυμα κατά την χειμερινή περίοδο.



Διάγραμμα 8. Μεταβολή της δραστικής ουσίας στις δεξαμενές τροφοδοσίας κατά τις δύο περιόδους διεξαγωγής του πειράματος και για τις δύο μεταχειρίσεις.

Τις πρώτες επτά ημέρες από την έναρξη του πειράματος τα φυτά καταναλώνουν όλο το θρεπτικό διάλυμα που υπάρχει στις δεξαμενές τροφοδοσίας (800l κατά την εαρινή περίοδο και 1000l κατά την χειμερινή περίοδο). Στο χρονικό αυτό διάστημα η συγκέντρωση του thiamethoxam στη δεξαμενή τροφοδοσίας παραμένει περίπου σταθερή και στα επίπεδα που ήταν η αρχική δόση. Με την πάροδο, όμως, του χρόνου παρουσιάζεται μια μικρή αύξηση στη συγκέντρωση του thiamethoxam στο διάλυμα τροφοδοσίας. Τις πρώτες ημέρες στο εν λόγω διάλυμα η συγκέντρωση της δραστικής ουσίας δεν μπορεί να μεταβληθεί από τη συγκέντρωση του thiamethoxam στο διάλυμα απορροής που επιστρέφει στη δεξαμενή τροφοδοσίας, διότι η ποσότητα της δραστικής ουσίας που επιστρέφει είναι πολύ μικρή σε σχέση με τον όγκο του διαλύματος τροφοδοσίας και δεν μπορεί να αλλάξει σημαντικά τη συγκέντρωσή του. Όσο, όμως, ο όγκος του διαλύματος τροφοδοσίας μειώνεται (καθώς απορροφάται από τα φυτά) και η συγκέντρωση του thiamethoxam στο διάλυμα απορροής αυξάνεται, παρατηρείται μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του thiamethoxam στο διάλυμα τροφοδοσίας.

Κατόπιν, η δεξαμενή τροφοδοσίας γεμίζεται με νέο θρεπτικό διάλυμα χωρίς δραστική ουσία (περίπου 170-180 ώρες από την εφαρμογή) και παρατηρείται η

πρώτη και σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του thiamethoxam στα διαλύματα τροφοδοσίας και απορροής που οφείλεται στην επελθούσα αραίωση. Να σημειωθεί ότι τα ποσά του thiamethoxam που προσροφήθηκαν από το υπόστρωμα (περλίτης) θεωρήθηκαν αμελητέα, βάση των αποτελεσμάτων της μελέτης που κάναμε (παράγραφος 7.5).

Η συγκέντρωση του thiamethoxam στο διάλυμα της απορροής ξεκινά από χαμηλά επίπεδα, αυξάνεται σταδιακά και φτάνει σε επίπεδα συγκεντρώσεων υψηλότερα από εκείνα της δεξαμενής τροφοδοσίας. Αυτό συμβαίνει διότι οι σάκοι με περλίτη, όπου είναι τοποθετημένα τα φυτά, είναι γεμάτοι με θρεπτικό διάλυμα χωρίς φάρμακο πριν την εφαρμογή του thiamethoxam με αποτέλεσμα η συγκέντρωση της δραστικής ουσίας στο διάλυμα απορροής να είναι μικρότερη από εκείνη στο διάλυμα τροφοδοσίας. Όσο οι σάκοι γεμίζονται με θρεπτικό διάλυμα που περιέχει φάρμακο, η συγκέντρωση του thiamethoxam αυξάνεται και φτάνει να γίνει ίση με την συγκέντρωση του διαλύματος τροφοδοσίας την 2^η ημέρα του πειράματος. Την 4^η μέρα του πειράματος η συγκέντρωση του φαρμάκου στη δεξαμενή απορροής φτάνει σε επίπεδα μεγαλύτερα από την αρχική συγκέντρωση του γεωργικού φαρμάκου που δόθηκε στις δεξαμενές τροφοδοσίας, πράγμα αναμενόμενο με βάση τα όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλη τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος η συγκέντρωση του thiamethoxam στις δεξαμενές απορροής είναι υψηλότερη από εκείνη των δεξαμενών τροφοδοσίας. Αυτό συμβαίνει διότι τα φυτά με τις ρίζες τους λαμβάνουν μεγαλύτερη ποσότητα νερού από ότι δραστικής ουσίας, με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του εντομοκτόνου στο νερό της απορροής. Το γεγονός αυτό δεν οφείλεται σε εκλεκτική απορρόφηση νερού από τα φυτά, αλλά στο ότι η ποσότητα της δραστικής ουσίας που απορροφούν τα φυτά είναι μικρότερη σε σχέση με εκείνη του νερού που απορροφούν, με αποτέλεσμα στα νερά της απορροής να ανιχνεύεται περισσότερη δραστική ουσία σε σχέση με την τροφοδοσία. Επίσης, θα μπορούσαμε να υποθέσουμε την πιθανή ύπαρξη συνθηκών κορεσμού στην απορρόφηση του φαρμάκου. Η ίδια συμπεριφορά των διαλυμάτων τροφοδοσίας και απορροής έχει παρατηρηθεί και από άλλες πειραματικές μελέτες (Καρράς, 2003).

Από το **διάγραμμα 7** προκύπτει ότι κατά την χειμερινή περίοδο δεν συμβαίνει το φαινόμενο που αναφέρθηκε, δηλαδή η συγκέντρωση του thiamethoxam στο διάλυμα απορροής δεν ξεπερνά εκείνη του διαλύματος τροφοδοσίας. Για να εξηγηθεί

αυτό θα πρέπει να λάβουμε υπόψιν ότι κατά την χειμερινή περίοδο η δειγματοληψία γινόταν από το δεύτερο πότισμα της ημέρας και όχι από το πρώτο όπως γινόταν κατά την εαρινή περίοδο. Αυτό συνεπάγεται ότι κατά το πρώτο πότισμα οι σάκοι του περλίτη πληρώνονταν με θρεπτικό διάλυμα με αποτέλεσμα κατά το δεύτερο πότισμα να έχουμε ποσότητα απορροής περίπου ίση με την ποσότητα τροφοδοσίας. Επίσης, πρέπει να λάβουμε υπόψιν τις διαφορετικές κλιματικές συνθήκες που επικρατούσαν κατά την χειμερινή περίοδο (**διαγράμματα 1 και 2**, παράρτημα) και οι οποίες δεν επέτρεπαν στα φυτά να λαμβάνουν υψηλές ποσότητες θρεπτικού διαλύματος άρα και δραστικής ουσίας, παρόλο που τα ποτίσματα κατά τη χειμερινή περίοδο είχαν μικρότερη χρονική διάρκεια (7min τη χειμερινή περίοδο και 15min την εαρινή). Τέλος, πρέπει να λάβουμε υπόψιν ότι κατά τη χειμερινή περίοδο ο τρόπος δειγματοληψίας του διαλύματος απορροής ήταν διαφορετικός. Κατά την εαρινή περίοδο η δειγματοληψία του νερού απορροής γινόταν μετά από 5min από την έναρξη του ποτίσματος και συλλέγονταν ποσότητα δείγματος περίπου 250ml. Αντίθετα, κατά την χειμερινή περίοδο συλλέγονταν όλο το νερό της απορροής, ομογενοποιούνταν και κατόπιν λαμβάνονταν το δείγμα (250ml). Αυτό σε συνδυασμό με όσα προαναφέρθηκαν εξηγεί τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

Όπως προαναφέρθηκε, μετά το γέμισμα της δεξαμενής τροφοδοσίας με νέο θρεπτικό διάλυμα (χωρίς δραστική ουσία) η συγκέντρωση του thiamethoxam στη δεξαμενή τροφοδοσίας μειώνεται απότομα και σημαντικά, πράγμα αναμενόμενο καθώς το εναπομείναν διάλυμα τροφοδοσίας αραιώνεται σημαντικά (περίπου 8 φορές). Η αντίστοιχη μείωση της συγκέντρωσης του thiamethoxam στο διάλυμα απορροής παρατηρείται την επόμενη μέρα για την εαρινή περίοδο και την ίδια μέρα για τη χειμερινή περίοδο, λόγω των διαφορετικών κλιματικών συνθηκών, όπως προαναφέρθηκε. Η υστέρηση αυτή παρατηρείται διότι οι σάκοι με περλίτη έχουν ήδη κατακρατημένο διάλυμα με υψηλή συγκέντρωση thiamethoxam και χρειάζεται να περάσει κάποιο χρονικό διάστημα ώστε οι σάκοι να γεμίσουν με το νέο θρεπτικό διάλυμα και να παρατηρηθεί η αναμενόμενη μεταβολή στη συγκέντρωση. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται κάθε φορά που η δεξαμενή τροφοδοσίας γεμίζεται με νέο θρεπτικό διάλυμα (χωρίς φάρμακο), όχι όμως σε τόσο αισθητά επίπεδα. Η μείωση της έντασης αυτού του φαινομένου καθυστέρησης αποδίδεται στο ότι για κάθε φορά που επαναπληρώνεται η δεξαμενή τροφοδοσίας η διαφορά μεταξύ των επιπέδων των συγκεντρώσεων του thiamethoxam στα διαλύματα τροφοδοσίας και απορροής είναι μικρότερη.

Όπως φαίνεται από τα **διαγράμματα 5, 6 και 7**, μετά από κάθε γέμισμα της δεξαμενής τροφοδοσίας παρατηρείται μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του thiamethoxam τόσο στο διάλυμα απορροής, όσο και σε εκείνο της τροφοδοσίας. Η παρατηρούμενη αυτή αύξηση στο διάλυμα τροφοδοσίας προκύπτει από την αύξηση στο διάλυμα απορροής, σύμφωνα και με όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Συμπερασματικά, η απώλεια του thiamethoxam από το ανακυκλούμενο θρεπτικό διάλυμα ήταν αποτέλεσμα της λήψης του από τα φυτά, πράγμα που φαίνεται και από τα ανιχνεύσιμα υπολείμματα στους φυτικούς ιστούς. Επίσης, από τα αποτελέσματα των πειραμάτων, στα οποία μελετήθηκε η σταθερότητα του thiamethoxam (παράγραφος 7.4), θεωρούμε ότι διαδικασίες όπως η αεριοποίηση, η αποδόμηση από το φως και τα άλγη δεν συμβάλλουν στην απώλεια του φαρμάκου από το θρεπτικό διάλυμα. Τέλος, απώλειες της δραστικής ουσίας λόγω διαρροών του θρεπτικού διαλύματος πριν φτάσει στη δεξαμενή απορροής ή λόγω κακής εφαρμογής των σταλακτών στους σάκους του περλίτη θεωρούνται αμελητέες.

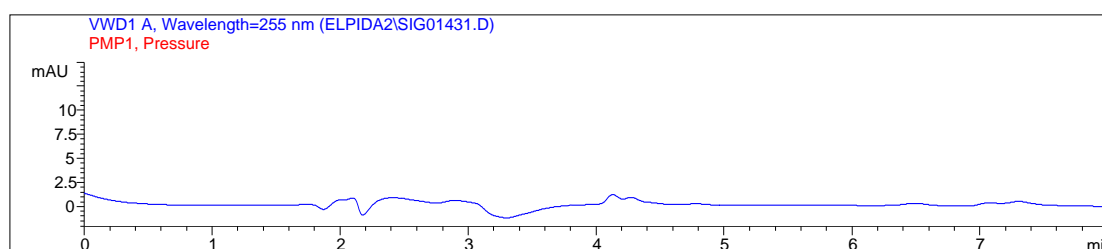
Τα παραπάνω συμπεράσματα επιβεβαιώνονται και από το **διάγραμμα 8**. Να τονίσουμε εδώ ότι οι μετρήσεις του όγκου των δεξαμενών τροφοδοσίας (**πίνακες 1, 2 και 3**, παράρτημα) γίνονταν μετά την επιστροφή του διαλύματος απορροής από τις δεξαμενές απορροής στις δεξαμενές τροφοδοσίας. Από τις μετρήσεις αυτές προκύπτει ότι η ποσότητα της δραστικής ουσίας στις δεξαμενές τροφοδοσίας αρχικά είναι υψηλή και με την πάροδο του χρόνου η ποσότητα αυτή μειώνεται σταδιακά καθώς τα φυτά απορροφούν θρεπτικό διάλυμα που περιέχει τη δραστική ουσία. Επίσης, επιβεβαιώνεται και η αύξηση στη συγκέντρωση του διαλύματος τροφοδοσίας λίγες μέρες μετά το γέμισμα των δεξαμενών με νέο θρεπτικό διάλυμα χωρίς φάρμακο, όπως έχει αιτιολογηθεί παραπάνω.

7.7 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΤΗΙΑΜΕΤΗΟΧΑΜ ΣΤΗΝ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΤΗΣ ΤΟΜΑΤΑΣ

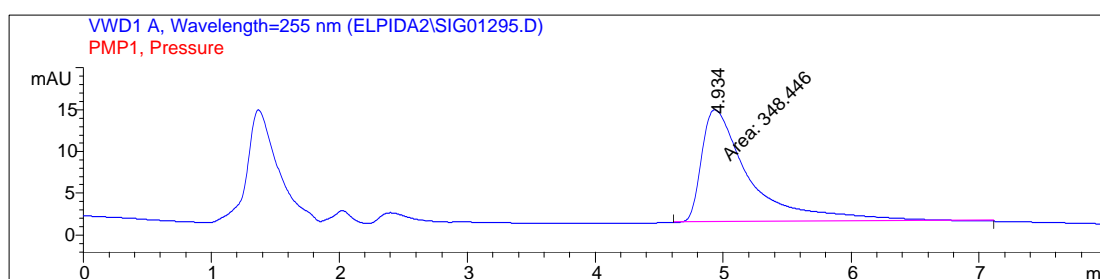
Η παρακολούθηση των υπολειμμάτων του εντομοκτόνου thiamethoxam στην καλλιέργεια της τομάτας έγινε σε φύλλα και σε καρπούς τομάτας. Εξετάστηκαν δείγματα φυτικού ιστού, τα οποία ψεκάστηκαν με το εν λόγω σκεύασμα, καθώς και δείγματα από φυτά που έλαβαν το φάρμακο μέσω του θρεπτικού διαλύματος.

7.7.1 Παρακολούθηση υπολειμμάτων thiamethoxam σε φύλλα τομάτας

Στην **εικόνα 15** παρουσιάζεται το χρωματογράφημα δείγματος μάρτυρα φύλλων τομάτας και όπως προκύπτει σε χρόνο κατακράτησης 4,9min δεν εμφανίζεται κορυφή. Αντίθετα, στο χρωματογράφημα δείγματος φύλλων εμφανίζεται κορυφή σε χρόνο περίπου 5min (**εικόνα 16**).

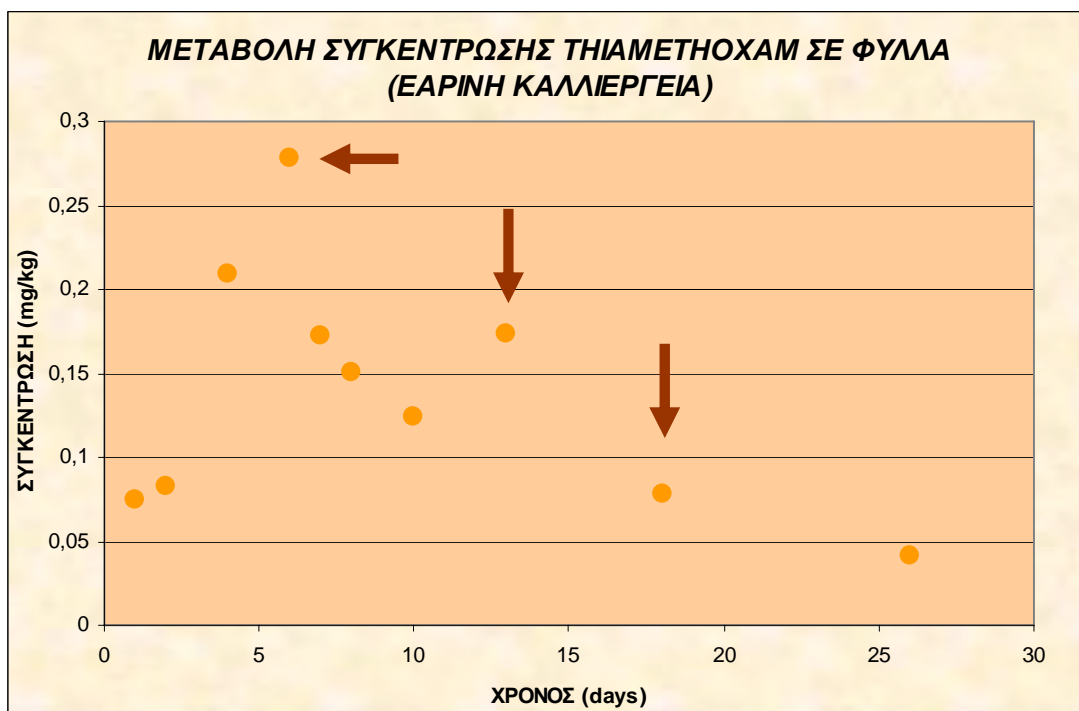


Εικόνα 15. Χρωματογράφημα δείγματος μάρτυρα σε φύλλα τομάτας.

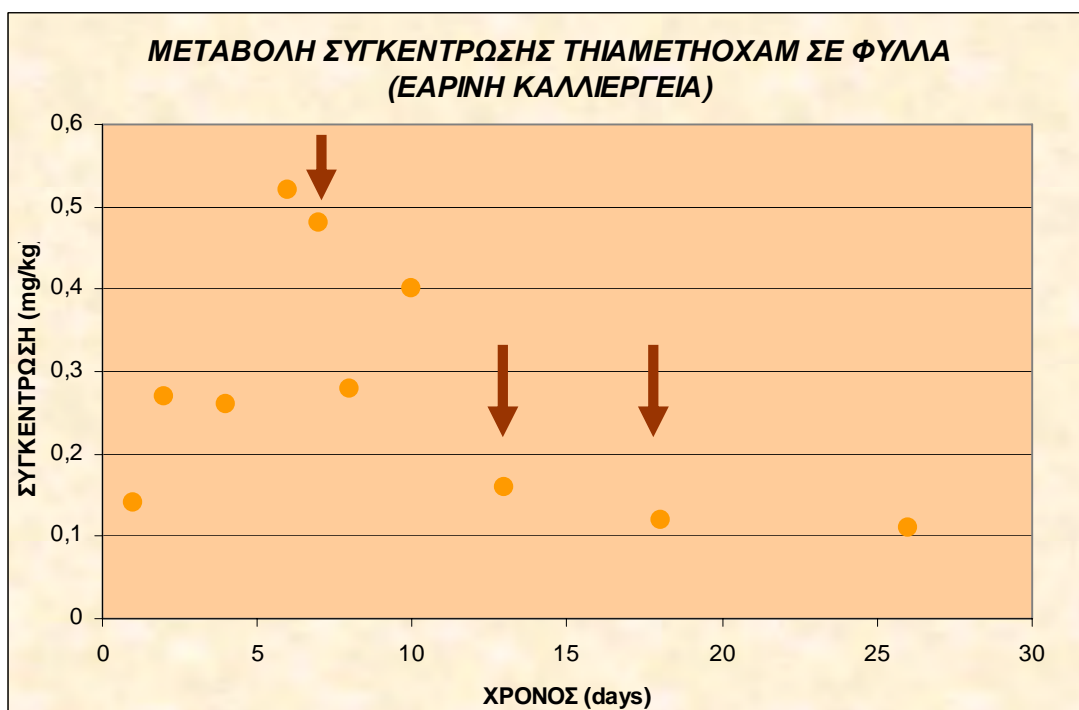


Εικόνα 16. Χρωματογράφημα δείγματος σε φύλλα τομάτας.

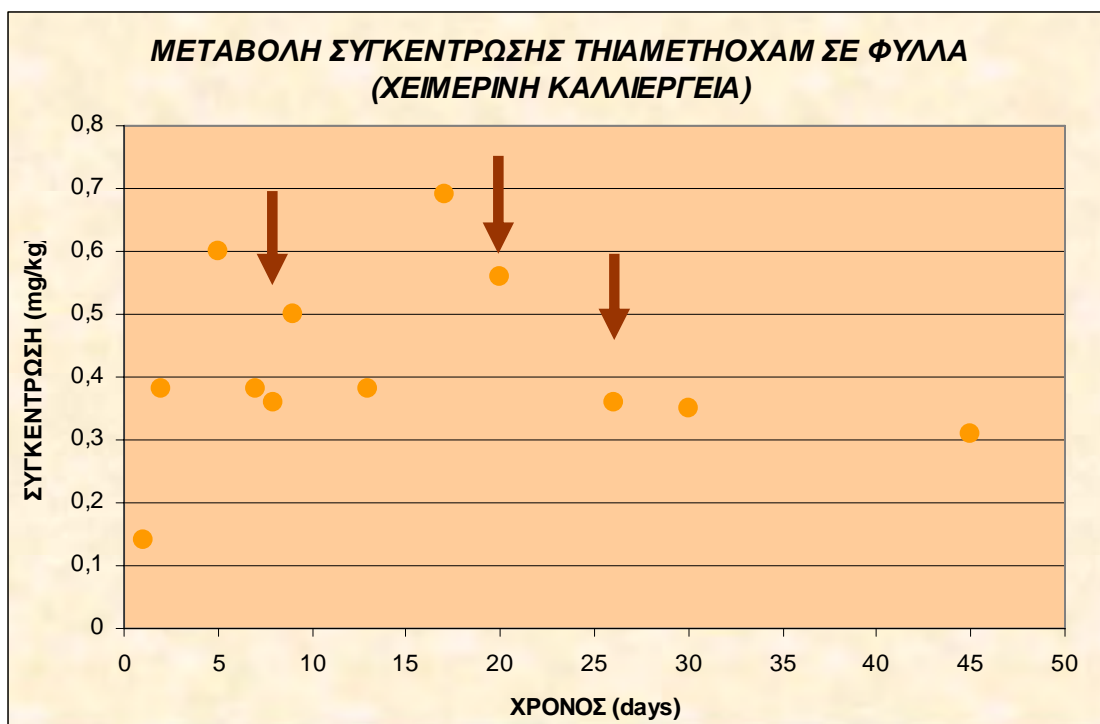
Στα **διαγράμματα 9** και **10** παρουσιάζεται η μεταβολή της μέσης τιμής της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του εντομοκτόνου σε φύλλα φυτών τομάτας που έλαβαν το thiamethoxam μέσω του θρεπτικού διαλύματος για τις δύο μεταχειρίσεις (χαμηλή και υψηλή δόση) της εαρινής περιόδου, αντίστοιχα. Το **διάγραμμα 11** αφορά την παρουσίαση της μεταβολής της μέσης τιμής της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του εντομοκτόνου σε φύλλα φυτών τομάτας που έλαβαν το φάρμακο μέσω του θρεπτικού διαλύματος κατά τη χειμερινή περίοδο. Η τιμή του χρόνου 0 αντιστοιχεί στην ημέρα της εφαρμογής του φαρμάκου στη δεξαμενή τροφοδοσίας και η συγκέντρωση των υπολειμμάτων thiamethoxam στα φύλλα (mg/Kg) προκύπτει από το μέσο όρο των τριών επαναλήψεων του πειράματος. Τα βέλη πάνω στα διαγράμματα δηλώνουν τις μέρες στις οποίες επαναπληρώνονταν οι δεξαμενές τροφοδοσίας με νέο θρεπτικό διάλυμα χωρίς δραστική ουσία. Στον **πίνακα 5** του παραρτήματος παρουσιάζονται οι τυπικές αποκλίσεις των παρακάτω τιμών.



Διάγραμμα 9. Μεταβολή της συγκέντρωσης* του thiamethoxam σε φύλλα τομάτας, τα οποία δέχτηκαν την χαμηλή δόση thiamethoxam μέσω του θρεπτικού διαλύματος κατά την εαρινή περίοδο. *μέση τιμή (n=3)



Διάγραμμα 10. Μεταβολή της συγκέντρωσης* του thiamethoxam σε φύλλα φυτών τομάτας, τα οποία δέχθηκαν την υψηλή δόση thiamethoxam μέσω του θρεπτικού διαλύματος κατά την εαρινή περίοδο. *μέση τιμή (n=3)



Διάγραμμα 11. Μεταβολή της συγκέντρωσης* του thiamethoxam σε φύλλα φυτών τομάτας, τα οποία έλαβαν το φάρμακο μέσω του θρεπτικού διαλύματος κατά την χειμερινή περίοδο.

*μέση τιμή (n=4)

Το εντομοκτόνο thiamethoxam είναι διασυστηματικό, δηλαδή έχει την ικανότητα να μεταφέρεται από το ριζικό σύστημα μέσω του ρεύματος της διαπνοής στα υπόλοιπα φυτικά μέρη, όπως τα φύλλα και οι καρποί. Αυτό προκύπτει και από τις αναλύσεις των φυτικών ιστών, οι οποίες επιβεβαιώνουν ότι το thiamethoxam ανιχνεύεται στα φύλλα και στους καρπούς.

Η συγκέντρωση του thiamethoxam στα φύλλα των φυτών που έλαβαν τα φάρμακα μέσω του θρεπτικού διαλύματος κατά την εαρινή περίοδο κυμαίνεται μεταξύ 0,04-0,28 mg/Kg και 0,1-0,52 mg/Kg για τη μεταχείριση με τη χαμηλή και την υψηλή δόση, αντίστοιχα. Για την χειμερινή περίοδο η συγκέντρωσή του κυμαίνεται μεταξύ 0,14-0,7 mg/Kg (πίνακας 5, παράρτημα).

Ισχύει ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της δραστικής ουσίας στο θρεπτικό διάλυμα, τόσο αυξάνεται και η συγκέντρωσή της στους φυτικούς ιστούς. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το παρόν πείραμα, όπου στις μεταχειρίσεις των υψηλών

δόσεων (**διαγράμματα 10 και 11**) η συγκέντρωση του thiamethoxam στους φυτικούς ιστούς είναι υψηλότερη (σχεδόν διπλάσια), σε σχέση με εκείνη της χαμηλής δόσης (**διάγραμμα 9**).

Γενικά, παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης του thiamethoxam μετά την εφαρμογή του, η οποία φτάνει σε μια μέγιστη τιμή την 5^η-6^η ημέρα για την εαρινή καλλιέργεια και τη χειμερινή καλλιέργεια. Στη συνέχεια η συγκέντρωση μειώνεται πάλι σταδιακά μέχρι το τέλος του πειράματος. Πιο συγκεκριμένα, η αρχική αύξηση της συγκέντρωσης του φυτοπροστατευτικού προϊόντος στα φύλλα είναι αναμενόμενη καθώς η δεξαμενή τροφοδοσίας παρέχει στα φυτά συνεχώς σταθερή ποσότητα φάρμακου. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την ικανότητα των φυτών να απορροφούν τη δραστική ουσία στους ιστούς τους αιτιολογεί την παρατηρούμενη αύξηση. Κατόπιν η συγκέντρωση του εντομοκτόνου στα φύλλα μειώνεται σταδιακά. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται καθώς από την 6-8^η ημέρα η δεξαμενή τροφοδοσίας γεμίζει με καθαρό (χωρίς δραστική ουσία) θρεπτικό διάλυμα, πράγμα που συνεπάγεται την απότομη μείωση της συγκέντρωσης του γεωργικού φαρμάκου στο θρεπτικό διάλυμα με το οποίο αρδεύονται τα φυτά με αποτέλεσμα να παρέχεται στα φυτά λιγότερη ποσότητα δραστικής ουσίας σε κάθε πότισμα.

Στα **διαγράμματα 12 και 13** παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του εντομοκτόνου σε φύλλα φυτών τομάτας, όπου έγινε ψεκασμός φυλλώματος με το thiamethoxam κατά την εαρινή περίοδο και τη χειμερινή περίοδο, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 12. Μεταβολή της συγκέντρωσης* του thiamethoxam σε φύλλα φυτών τομάτας, τα οποία δέχτηκαν ψεκάσμο φυλλώματος με το thiamethoxam κατά την εαρινή περίοδο.
*μέση τιμή (n=3)



Διάγραμμα 13. Μεταβολή της συγκέντρωσης* του thiamethoxam σε φύλλα φυτών τομάτας, τα οποία δέχτηκαν ψεκάσμο φυλλώματος με το thiamethoxam κατά την χειμερινή περίοδο.
*μέση τιμή (n=3)

Η συγκέντρωση του thiamethoxam στα φύλλα των φυτών που έλαβαν το εντομοκτόνο με ψεκάσμο φυλλώματος είναι σε πολύ υψηλά επίπεδα την μέρα της εφαρμογής (περίπου 9 mg/Kg). Με το πέρασμα των ημερών η συγκέντρωση ακολουθεί πτωτική πορεία μέχρι την τελευταία δειγματοληψία (3-4 mg/Kg). Η διακύμανση αυτή της συγκέντρωσης του thiamethoxam είναι αναμενόμενη καθώς με την πάροδο των ημερών το φάρμακο μεταβολίζεται από το φυτό.

Οι τιμές της συγκέντρωσης του thiamethoxam στα φύλλα των φυτών τομάτας που δέχθηκαν ψεκάσμο φυλλώματος είναι σχεδόν δεκαπλάσια αυτών στα φύλλα φυτών τομάτας στα οποία το φυτοπροστατευτικό σκεύασμα εφαρμόστηκε μέσω του θρεπτικού διαλύματος. Συγκεκριμένα την ημέρα της εφαρμογής, μερικές ώρες μετά τον ψεκάσμο (0 ΗΑΕ, Ημέρες Από την Εφαρμογή), οι μέσες συγκεντρώσεις που παρατηρήθηκαν ήταν κοντά στα 10 mg/Kg με εύρος τιμών από 8,5-9,9 mg/Kg. Με το πέρασμα των ημερών η συγκέντρωση ακολουθεί πτωτική πορεία μέχρι την τελευταία δειγματοληψία (3-4 mg/Kg). Η μισή της αρχικής συγκέντρωσης εμφανίζεται μετά από 5-10 ημέρες από την εφαρμογή του γεωργικού φαρμάκου. Η πορεία αυτή μείωσης των υπολειμμάτων του thiamethoxam, οφείλεται αφενός στο μεταβολισμό του thiamethoxam εντός του φυτού και αφετέρου στην έκθεσή του σε περιβαλλοντικούς παράγοντες στο θερμοκήπιο.

7.7.2 Παρακολούθηση υπολειμμάτων thiamethoxam σε καρπούς τομάτας

Στον **πίνακα 11** παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του εντομοκτόνου σε καρπούς φυτών τομάτας. Ο πίνακας αυτός αφορά μόνο τα φυτά που έλαβαν το thiamethoxam μέσω του θρεπτικού διαλύματος. Επίσης, παρουσιάζονται η τυπική απόκλιση (SD) και το RSD, ενώ σε περιπτώσεις όπου δεν παρουσιάζονται οι τιμές αυτές έχουμε μόνο μια επανάληψη.

Η πρώτη δειγματοληψία έγινε την επόμενη μέρα από την εφαρμογή του φυτοπροστατευτικού προϊόντος στη δεξαμενή τροφοδοσίας (1 ΗΑΕ, Ημέρες Από την Εφαρμογή), η συγκέντρωση του thiamethoxam στους καρπούς προκύπτει από το μέσο όρο των τριών επαναλήψεων του πειράματος και εκφράζεται σε mg/Kg.

Σε καρπούς φυτών που αναπτύχθηκαν κατά την εαρινή περίοδο και στους οποίους εφαρμόστηκε η χαμηλή δόση του thiamethoxam (5 mg δ.ο./φυτό) δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα με την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου εκχύλισης.

Τα υπολείμματα του thiamethoxam ήταν κάτω από το όριο ποσοτικού προσδιορισμού και κυμάνθηκαν σε επίπεδα μικρότερα από 0,02 mg/Kg.

Πίνακας 11. Μετρήσεις που αφορούν τη μεταβολή της συγκέντρωσης του thiamethoxam σε καρπούς φυτών που έλαβαν το thiamethoxam μέσω του θρεπτικού διαλύματος.

ΕΑΡΙΝΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ – ΥΨΗΛΗ ΔΟΣΗ				
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	M.M.E.	M.O	SD	RSD
22/7/2007	4	0,02	-	-
25/7/2007	7	0,08	0,02	21,73
28/7/2007	10	0,03	0,00	11,34
5/8/2007	18	0,03	0,00	11,01
13/8/2007	26	0,03	0,01	28,28
ΧΕΙΜΕΡΙΝΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ - ΩΡΙΜΟΙ ΚΑΡΠΟΙ				
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	M.M.E.	M.O	SD	RSD
23/11/2007	2	0,02	0,00	17,04
25/11/2007	4	0,03	0,00	16,50
26/11/2007	5	0,09	0,02	18,01
ΧΕΙΜΕΡΙΝΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ - ΜΗ ΩΡΙΜΟΙ ΚΑΡΠΟΙ				
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	M.M.E.	M.O	SD	RSD
26/11/2007	5	0,02	0,00	15,27
28/11/2007	7	0,04	0,00	0,00
4/12/2007	13	0,05	0,01	15,71
11/12/2007	20	0,04	0,01	18,13
17/12/2007	26	0,04	0,00	5,84
5/1/2008	45	0,02	0,00	15,26

Από τον **πίνακα 11** για τις τομάτες της εαρινής καλλιέργειας που μεταχειρίστηκαν με την υψηλή δόση προκύπτει ότι η συγκέντρωση του thiamethoxam τις πρώτες μέρες είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα (μη ανιχνεύσιμα) καθώς ο περλίτης δεν έχει πληρωθεί με τη δραστική ουσία. Την 4^η μέρα ανιχνεύονται για πρώτη φορά υπολείμματα γεωργικού φαρμάκου, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση του thiamethoxam (περίπου 0,08 mg/Kg) παρατηρείται την 5^η-7^η ημέρα από την εφαρμογή του. Στην συνέχεια ακολουθεί πτώση σε επίπεδα περίπου 0,03 mg/Kg και παραμένει στα επίπεδα αυτά μέχρι το τέλος του πειράματος. Η πτώση αυτή είναι αναμενόμενη, καθώς την 7^η ημέρα στη δεξαμενή τροφοδοσίας με το εναπομείνων θρεπτικό διάλυμα προστίθεται νέο θρεπτικό διάλυμα χωρίς δραστική ουσία μέχρι ο όγκος του να φτάσει τα 800l (**διάγραμμα 6**). Αυτό έχει ως συνέπεια τη δραματική

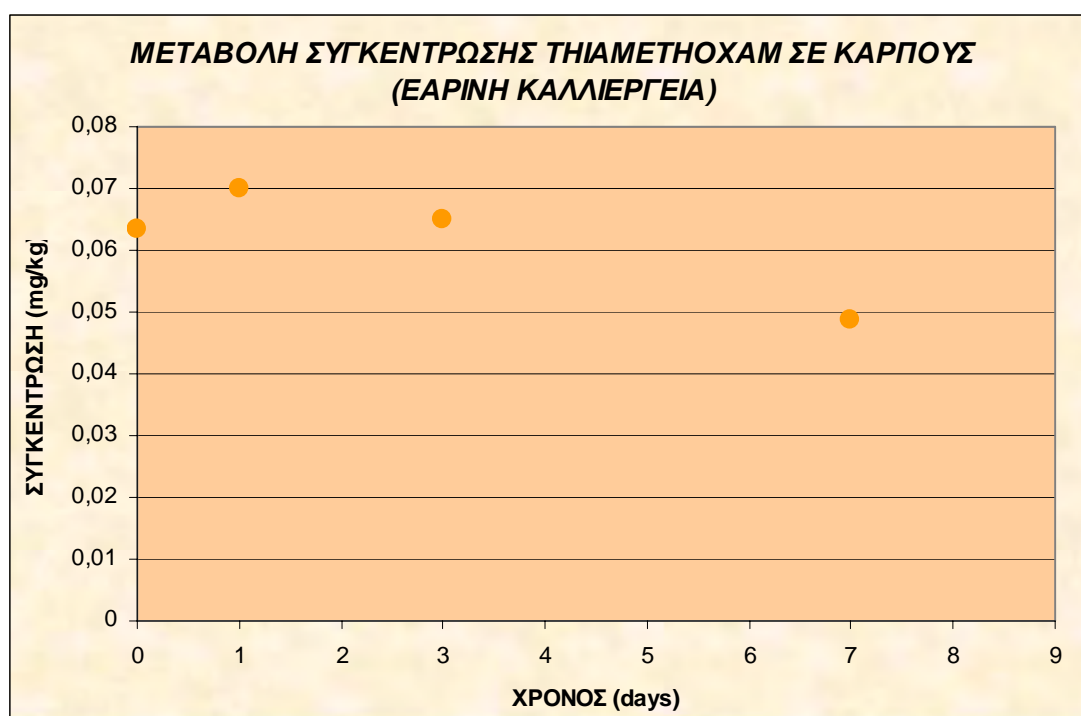
μείωση της συγκέντρωσης του thiamethoxam στη δεξαμενή τροφοδοσίας και άρα και στους ιστούς των φυτών.

Αντίθετα, κατά την χειμερινή περίοδο, το thiamethoxam ανιχνεύτηκε στους καρπούς από τη δεύτερη κιόλας μέρα, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση (περίπου 0,09 mg/Kg) παρατηρήθηκε την 5^η μέρα μετά την εφαρμογή (**πίνακας 11**). Εκτοτε και μέχρι το τέλος του πειράματος, δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα στους ώριμους καρπούς τομάτας και προφανώς οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται σε επίπεδα μικρότερα από το όριο ποσοτικού προσδιορισμού της μεθόδου (0,02 mg/Kg). Αυτό αποδίδεται στο μεταβολισμό του thiamethoxam από το φυτό. Επιπλέον, η αύξηση του μεγέθους των καρπών συνεπάγεται τη μείωση της συγκέντρωσης του γεωργικού φαρμάκου στους ιστούς των φυτών, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η ανίχνευσή του, παρά την προσεκτική επιλογή των καρπών.

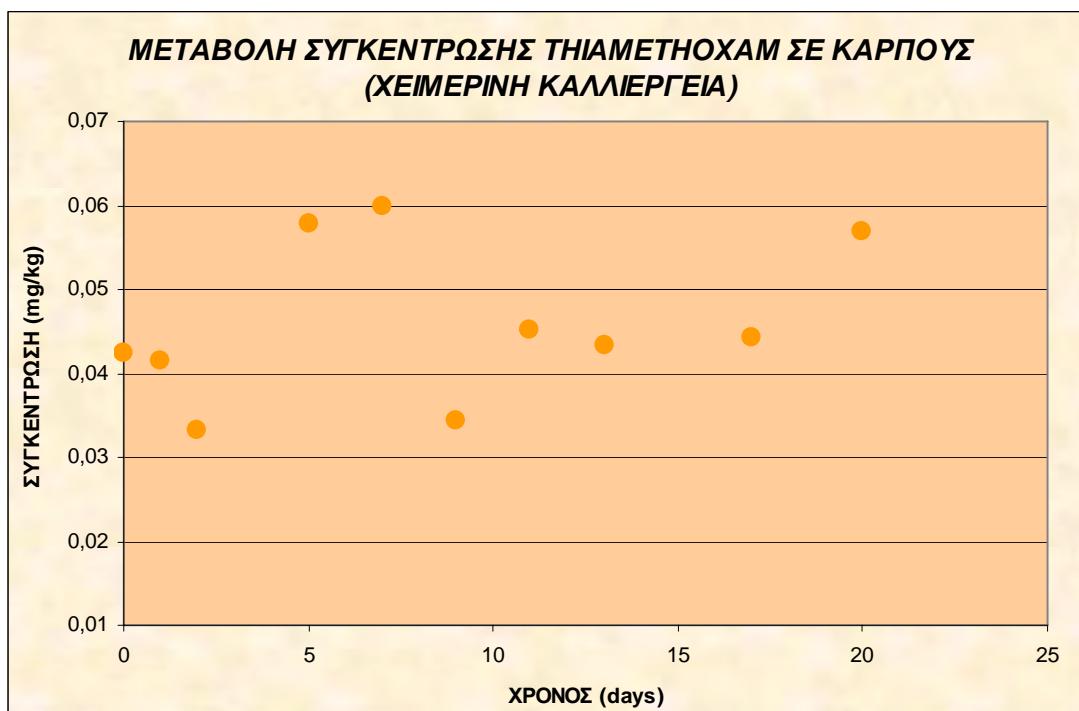
Στους μη ώριμους καρπούς τομάτας που συλλέχθηκαν κατά τη χειμερινή περίοδο η συγκέντρωση του thiamethoxam παραμένει γενικά σε χαμηλότερα από το MRL επίπεδα σε όλη τη διάρκεια του πειράματος (**πίνακας 11**). Τις πρώτες μέρες μετά την εφαρμογή του γεωργικού φαρμάκου δεν ανιχνεύονται υπολείμματα, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση (0,05 mg/Kg) παρατηρείται την 13^η μέρα από την εφαρμογή του στη δεξαμενή τροφοδοσίας. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι στους μη ώριμους καρπούς ανιχνεύονται υπολείμματα σε χρονική στιγμή κατά την οποία στους ώριμους καρπούς δεν ανιχνεύονται υπολείμματα (κάτω από το LOQ=0,02 mg/Kg). Αυτό συμβαίνει διότι οι μη ώριμοι καρποί συνεχίζουν την ανάπτυξη και την αύξησή τους σε σχέση με τους ώριμους καρπούς. Κατά συνέπεια, καταναλώνουν μεγαλύτερες ποσότητες θρεπτικού διαλύματος με αποτέλεσμα να συσσωρεύεται εκεί περισσότερη ποσότητα δραστικής ουσίας, ακόμα και σε περίοδο που η συγκέντρωση του thiamethoxam στη δεξαμενή τροφοδοσίας είναι πολύ χαμηλή. Επίσης, οι καρποί αυτοί είναι μικροί σε μέγεθος με αποτέλεσμα να ανιχνεύονται εκεί μεγαλύτερες ποσότητες δραστικής ουσίας.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση του thiamethoxam στους ώριμους και στους μη ώριμους καρπούς τομάτας, οι οποίοι έλαβαν το γεωργικό φάρμακο μέσω του θρεπτικού διαλύματος και μεταχειρίστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις και σε διαφορετικές εποχές, δεν ξεπέρασε το MRL, το οποίο είναι 0,2 mg/Kg.

Στα **διαγράμματα 17** και **18** παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του εντομοκτόνου σε καρπούς φυτών τομάτας, όπου έγινε ψεκασμός φυλλώματος με το εντομοκτόνο την εαρινή και τη χειμερινή περίοδο, αντίστοιχα, ακολουθώντας τη συνήθη τακτική που εφαρμόζουν οι παραγωγοί στα θερμοκήπια. Η συγκέντρωση του thiamethoxam που εφαρμόστηκε ήταν ίδια (10 mg δ.ο./φυτό) και στις δύο περιόδους που διεξήχθη το πείραμα και οι δειγματοληψίες ξεκίνησαν λίγες ώρες μετά τον ψεκασμό (0 HAE). Η συγκέντρωση του thiamethoxam στους καρπούς προκύπτει από το μέσο όρο των τριών επαναλήψεων του πειράματος και εκφράζεται σε mg/Kg.



Διάγραμμα 17. Μεταβολή της συγκέντρωσης* του thiamethoxam σε καρπούς τομάτας από φυτά που ψεκάστηκαν με το εντομοκτόνο σκεύασμα κατά την εαρινή περίοδο. *μέσες τιμές (n=3)



Διάγραμμα 18. Μεταβολή της συγκέντρωσης* του thiamethoxam σε καρπούς τομάτας από φυτά που ψεκάστηκαν με το εντομοκτόνο σκεύασμα κατά την χειμερινή περίοδο. *μέσες τιμές (n=3)

Για τα φυτά, στα οποία έγινε ψεκασμός φυλλώματος, προκύπτει ότι τα υπολείμματα του thiamethoxam στους καρπούς που συλλέχθηκαν και στις δύο χρονικές περιόδους κυμαίνονται στα ίδια περίπου επίπεδα, πράγμα αναμενόμενο καθώς εφαρμόστηκε η ίδια δόση του γεωργικού φαρμάκου. Το πλείστο των μετρήσεων κατά την εαρινή περίοδο κυμαίνεται μεταξύ 0,05 - 0,07 mg/Kg, ενώ κατά τη χειμερινή περίοδο είναι μεταξύ 0,03-0,06 mg/Kg. Επίσης, με τον ψεκασμό φυλλώματος η συγκέντρωση του thiamethoxam στους καρπούς δεν ξεπέρασε το MRL, το οποίο είναι 0,2 mg/Kg, ακόμα και για τα δείγματα που συλλέχθηκαν τη μέρα που έγινε ο ψεκασμός.

Τέλος να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις των καρπών ήταν στα ίδια περίπου επίπεδα, τόσο για τα φυτά που έλαβαν το φάρμακο μέσω του θρεπτικού διαλύματος, όσο και για τα φυτά στα οποία έγινε ψεκασμός φυλλώματος.

Η ποσότητα της δραστικής ουσίας thiamethoxam (mg δ.ο./Kg) που ανιχνεύεται στους φυτικούς ιστούς (φύλλα και καρποί) είναι μικρή σε σχέση με εκείνη που χορηγήθηκε αρχικά, τόσο για την υψηλή, όσο και για την χαμηλή δόση

και στις δύο περιόδους που διεξήχθη το πείραμα. Από την αρχική δόση μια μικρή ποσότητα δραστικής ουσίας παραμένει στο διάλυμα τροφοδοσίας (περίπου 1,5 mg δ.ο.) και στο διάλυμα απορροής μετά το τέλος του πειράματος. Επίσης, μια ποσότητα δραστικής ουσίας παραμένει στο θρεπτικό διάλυμα το οποίο συγκρατείται από τον περλίτη μέσα στους σάκους, ενώ απώλειες της δραστικής ουσίας λόγω προσροφητικής ικανότητας του περλίτη θεωρούνται αμελητέες, σύμφωνα με τα πειράματα που έγιναν στο εργαστήριο. Για την παρουσία του φυτοπροστατευτικού προϊόντος στο βλαστό και τις ρίζες των φυτών δεν υπάρχουν στοιχεία στο παρόν πείραμα.

Συμπερασματικά, η απώλεια αυτή πιθανώς οφείλεται στο μεταβολισμό της δραστικής ουσίας από το φυτό καθώς διαδικασίες όπως η αεριοποίηση, η αποδόμηση από το φως και τα άλγη δεν συμβάλλουν στην απώλεια της δραστικής ουσίας, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Εντούτοις, φαίνεται ότι η υπολειμματικότητα του thiamethoxam στα φύλλα διατηρείται για μεγάλο χρονικό διάστημα (περισσότερο από 45 ημέρες).

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η υποβάθμιση των υπολειμμάτων του εντομοκτόνου thiamethoxam, το οποίο ανήκει στην οικογένεια των νεονικοτινοειδών, σε υδροπονική καλλιέργεια τομάτας με κλειστό υδροπονικό σύστημα.

Από τα πειράματα ανάκτησης προκύπτει ότι οι αναλυτικές μέθοδοι που ακολουθήθηκαν για τον προσδιορισμό του thiamethoxam είναι αξιόπιστες, καθώς παρουσιάζουν καλή ακρίβεια και ορθότητα. Αυτό επιβεβαιώνεται από τα πειράματα ανάκτησης που έγιναν και από τα οποία προκύπτουν υψηλά ποσοστά ανακτήσεως και καλή επαναληψιμότητα, τόσο στο θρεπτικό διάλυμα, όσο και στο φυτικό ιστό (φύλλα και καρποί).

Όσον αφορά τη μελέτη της σταθερότητας του φαρμάκου στο θρεπτικό διάλυμα προκύπτει ότι η δραστική ουσία παραμένει σταθερή και δεν μεταβάλλεται στις περιβαλλοντικές συνθήκες (π.χ. pH θρεπτικού διαλύματος, θερμοκρασία, ακτινοβολία στο θερμοκήπιο, κ.α.) του πειράματος. Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και σε θρεπτικό διάλυμα σε υδροπονικά δοχεία που περιείχαν άγλη.

Το thiamethoxam μπορεί να εφαρμοστεί μέσω του θρεπτικού διαλύματος με το οποίο ποτίζονται τα φυτά σε κλειστά υδροπονικά συστήματα και είναι πιθανό να παρέχει προστασία από εχθρούς για μεγάλο χρονικό διάστημα αφού η παρουσία του στα φύλλα παρέμεινε σταθερή για διάστημα περίπου 45 ημερών. Με τη μορφή αυτή τα φυτά μπορούν να το λάβουν μέσω του ριζικού τους συστήματος καθώς το thiamethoxam είναι διασυστηματικό εντομοκτόνο.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας η συγκέντρωση του thiamethoxam στο διάλυμα τροφοδοσίας, με το οποίο εφαρμόζεται στην καλλιέργεια, είναι αρχικά σχεδόν σε σταθερά επίπεδα. Όταν τα φυτά της καλλιέργειας προσλάβουν όλο το θρεπτικό διάλυμα η δεξαμενή τροφοδοσίας αδειάζει (σε χρονικό διάστημα περίπου 7 ημερών) και μετά το γέμισμά της με θρεπτικό διάλυμα, χωρίς φυτοπροστατευτικό προϊόν, η συγκέντρωση του thiamethoxam στο νέο διάλυμα τροφοδοσίας που προκύπτει μειώνεται απότομα και αισθητά, λόγω της αραίωσης που προκύπτει.

Στο θρεπτικό διάλυμα απορροής, η ουσία (thiamethoxam) ανιχνεύεται αρχικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις και με την πάροδο του χρόνου οι συγκεντρώσεις αυξάνονται και ξεπερνούν τη συγκέντρωση του διαλύματος τροφοδοσίας την 4^η

ημέρα από την εφαρμογή του thiamethoxam. Μετά το γέμισμα της δεξαμενής τροφοδοσίας με νέο θρεπτικό διάλυμα χωρίς δραστική ουσία η συγκέντρωση του διαλύματος απορροής μειώνεται αντίστοιχα με τη μείωση του διαλύματος τροφοδοσίας.

Η συγκέντρωση του thiamethoxam στα φύλλα των φυτών της καλλιέργειας αυξάνεται σταδιακά μετά την εφαρμογή του και φτάνει σε ένα μέγιστο επίπεδο την 5^η-6^η ημέρα κατά την εαρινή και τη χειμερινή περίοδο. Στη συνέχεια η συγκέντρωση του thiamethoxam μειώνεται πάλι σταδιακά μέχρι το τέλος του πειράματος, αλλά παραμένει σε σχεδόν σταθερά επίπεδα 0,12 -0,30 mg/Kg για διάστημα πέραν του μήνα.

Γενικά, η συγκέντρωση του thiamethoxam στα φύλλα των φυτών που έλαβαν τα φάρμακα μέσω του θρεπτικού διαλύματος κατά την εαρινή περίοδο κυμαίνεται μεταξύ 0,04-0,28 mg/Kg και 0,10-0,52 mg/Kg για τη μεταχείριση με τη χαμηλή και την υψηλή δόση, αντίστοιχα. Για την χειμερινή περίοδο η συγκέντρωσή του κυμαίνεται μεταξύ 0,14-0,7 mg/Kg.

Για τα φυτά στα οποία έγινε ψεκάσμος φυλλώματος, η συγκέντρωση του thiamethoxam στα φύλλα είναι σε πολύ υψηλότερα επίπεδα τόσο την ημέρα της εφαρμογής (περίπου 9-10 mg/Kg) όσο και ε το πέρασμα των ημερών όταν η συγκέντρωση του thiamethoxam ακολουθεί πτωτική πορεία μέχρι την τελευταία δειγματοληψία (3-4 mg/Kg).

Συμπερασματικά, η συγκέντρωση του thiamethoxam στα φύλλα των φυτών που δέχθηκαν ψεκάσμο φυλλώματος είναι εμφανώς υψηλότερη από τα φύλλα των φυτών που έλαβαν το φάρμακο μέσω του θρεπτικού διαλύματος για όλη τη χρονική διάρκεια του πειράματος (30 ημέρες).

Η συγκέντρωση του thiamethoxam στους καρπούς της τομάτας είναι μείζονος σημασίας καθώς δεν θα πρέπει να ξεπερνά την τιμή MRLs που ορίζει η Ευρωπαϊκή Ένωση. Από την παρούσα εργασία προκύπτει ότι στην περίπτωση που εφαρμόστηκε μέσω του θρεπτικού διαλύματος τόσο στη χαμηλή (5mg δ.ο./φυτό) όσο και στην υψηλή δόση (10mg δ.ο./φυτό) αλλά και στην περίπτωση που εφαρμόστηκε με ψεκάσμο φυλλώματος (10mg δ.ο./φυτό) οι τιμές υπολειμμάτων του thiamethoxam που μετρήθηκαν στους εμπορικά ώριμους καρπούς των φυτών του πειράματος μας σε

καμία περίπτωση δεν ξεπερνούν την τιμή MRL, η οποία για το thiamethoxam στην τομάτα είναι 0,2 mg/Kg.

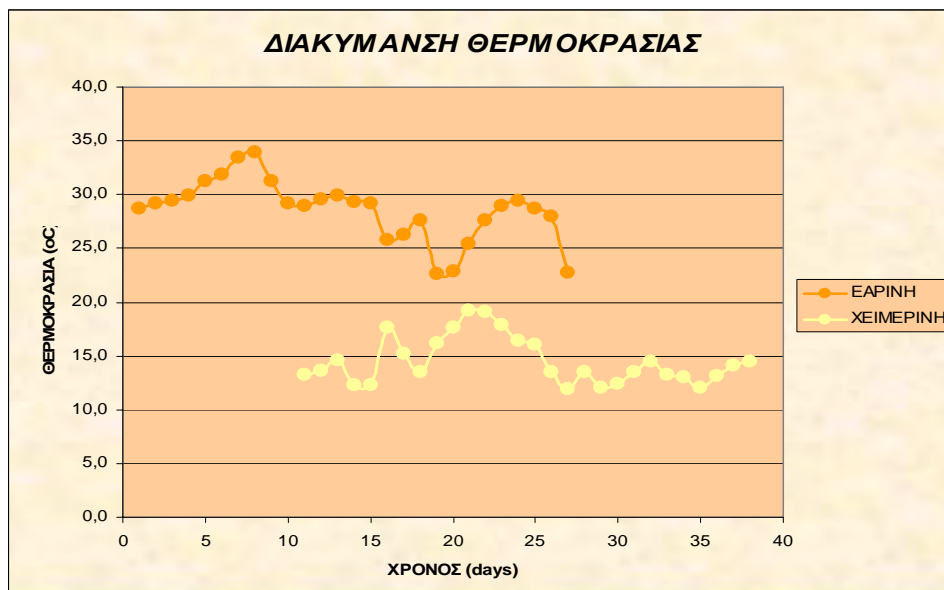
Συγκεκριμένα, στους καρπούς της εαρινής περιόδου που μεταχειρίστηκαν με τη χαμηλή δόση, δεν κατέστη δυνατό να προσδιοριστούν υπολείμματα thiamethoxam με την ακολουθούμενη μέθοδο καθώς δεν βρέθηκαν τιμές μεγαλύτερες ή ίσες με το όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου, το οποίο είναι 0,02 mg/Kg. Όσον αφορά τους καρπούς τομάτας φυτών που δέχθηκαν την υψηλή δόση κατά την εαρινή περίοδο, τις πρώτες μέρες από την εφαρμογή του γεωργικού φαρμάκου οι τιμές υπολειμμάτων thiamethoxam ήταν <0,02 mg/Kg, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση του thiamethoxam που παρατηρήθηκε ήταν 0,08 mg/Kg μετά από 7 ημέρες από την εφαρμογή του φυτοπροστατευτικού προϊόντος. Τις υπόλοιπες μέρες η συγκέντρωση του thiamethoxam κυμαίνεται σε επίπεδα περίπου 0,03 mg/Kg. Αντίθετα, κατά την χειμερινή περίοδο, το thiamethoxam προσδιορίζεται στους καρπούς από τη 2^η μέρα, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση παρατηρείται την 5^η μέρα μετά την εφαρμογή (0,09 mg/Kg). Έκτοτε και μέχρι το τέλος του πειράματος, δεν προσδιορίστηκαν υπολείμματα στους ώριμους καρπούς τομάτας και προφανώς κυμαίνονται σε επίπεδα μικρότερα από το όριο ποσοτικού προσδιορισμού της μεθόδου. Για τους μη ώριμους καρπούς που μελετήθηκαν κατά τη χειμερινή περίοδο, η συγκέντρωση του thiamethoxam τις πρώτες μέρες μετά την εφαρμογή είναι πολύ χαμηλή και δεν προσδιορίζονται υπολείμματα thiamethoxam, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση (0,05 mg/Kg) παρατηρείται την 13^η μέρα του πειράματος.

Για τα φυτά, στα οποία έγινε ψεκάσμος φυλλώματος οι συγκεντρώσεις του thiamethoxam στους καρπούς και στις δύο χρονικές περιόδους κυμαίνονται στα ίδια περίπου επίπεδα, πράγμα αναμενόμενο καθώς εφαρμόστηκε η ίδια δόση του φαρμάκου. Τα υπολείμματα thiamethoxam στους καρπούς κατά την εαρινή περίοδο κυμαίνεται μεταξύ 0,05 - 0,07 mg/Kg, ενώ κατά τη χειμερινή περίοδο είναι μεταξύ 0,03-0,6 mg/Kg. Αξιοσημείωτο είναι ότι στη δόση που εφαρμόστηκε με τον ψεκάσμο φυλλώματος η συγκέντρωση του thiamethoxam στους καρπούς δεν ξεπέρασε την τιμή MRL, ακόμα και για τα δείγματα που συλλέχθηκαν την μέρα που έγινε ο ψεκάσμος, λίγες ώρες μετά τον ψεκάσμο. Τέλος, οι συγκεντρώσεις του thiamethoxam στους καρπούς ήταν στα ίδια περίπου επίπεδα, τόσο για τα φυτά που έλαβαν το φυτοπροστατευτικό προϊόν μέσω του θρεπτικού διαλύματος, όσο και για τα φυτά στα οποία έγινε ψεκάσμος φυλλώματος, με την εφαρμογή των συγκεκριμένων δόσεων.

Συμπερασματικά, η υπολειμματικότητα του thiamethoxam στα φύλλα διατηρείται για μεγάλο χρονικό διάστημα (περισσότερο από 45 ημέρες), γεγονός πιθανώς να επιτρέπει την προστασία των φυτών από τους εχθρούς για μεγάλο χρονικό διάστημα. Παράλληλα οι καρποί που συλλέχθηκαν από τα φυτά αυτά δε βρέθηκε να φέρουν υπολείμματα thiamethoxam που να ξεπερνούν την τιμή MRLs για την τομάτα, γεγονός που επιτρέπει την κατανάλωσή τους ακόμα και την ημέρα που εφαρμόζεται το thiamethoxam.

Η παρούσα εργασία δίνει το έναυσμα για μελλοντική έρευνα στην εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε κλειστά υδροπονικά συστήματα. Η υπάρχουσα βιβλιογραφία δεν παρέχει επαρκή στοιχεία για τη χρήση των φυτοπροστατευτικών σκευασμάτων μέσω του θρεπτικού διαλύματος. Η χρήση αυτή είναι περιορισμένη καθώς καθιστά αδύνατο τον υπολογισμό της τοξικότητας απουσία εδάφους, το οποίο λειτουργεί ως ρυθμιστής. Επίσης, εφαρμόζοντας τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα μέσω του θρεπτικού διαλύματος δεν είναι δυνατόν να γνωρίζουμε τον ελάχιστο χρόνο επέμβασης πριν τη συγκομιδή.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



Διάγραμμα 1. Διακύμανση θερμοκρασίας κατά τις δύο περιόδους που διεξήχθη το πείραμα. Ο χρόνος αφορά μέρες μετά την εφαρμογή του thiamethoxam στη δεξαμενή τροφοδοσίας, ενώ οι τιμές θερμοκρασίας που παρουσιάζονται είναι οι μέσες τιμές κάθε ημέρας.



Διάγραμμα 2. Διακύμανση υγρασίας κατά τις δύο περιόδους που διεξήχθη το πείραμα. Ο χρόνος αφορά μέρες μετά την εφαρμογή του thiamethoxam στη δεξαμενή τροφοδοσίας, ενώ οι τιμές υγρασίας που παρουσιάζονται είναι οι μέσες τιμές κάθε ημέρας.

Πίνακας 1. Μετρήσεις στο θρεπτικό διάλυμα της δεξαμενής τροφοδοσίας κατά την χειμερινή περίοδο. Οι τιμές με αστερίσκο (*) δηλώνουν τις μέρες στις οποίες γεμίζονταν η δεξαμενή τροφοδοσίας (ΜΜΕ: ημέρες μετά την εφαρμογή).

ΧΕΙΜΕΡΙΝΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ		
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	ΜΜΕ	ΟΓΚΟΣ ΔΕΞΑΜΕΝΗΣ
21/11/2007	0	1013
22/11/2007	1	864
23/11/2007	2	742
25/11/2007	4	493
26/11/2007	5	387
28/11/2007	7	249
29/11/2007	8	180*
30/11/2007	9	997
2/12/2007	11	636
4/12/2007	13	355
8/12/2007	17	1050*
11/12/2007	21	880
17/12/2007	26	445
21/12/2007	30	1013
5/1/2008	45	864

Πίνακας 2. Μετρήσεις στο θρεπτικό διάλυμα της δεξαμενής τροφοδοσίας κατά την εαρινή περίοδο. Οι τιμές με αστερίσκο (*) δηλώνουν τις μέρες στις οποίες γεμίζονταν οι δεξαμενές τροφοδοσίας (ΜΜΕ: μέρες μετά την εφαρμογή).

ΧΑΜΗΛΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ - ΕΑΡΙΝΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ				
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	ΜΜΕ	pH	EC	ΟΓΚΟΣ ΔΕΞΑΜΕΝΗΣ
18/7/2007	0	5,8	2,34	800
19/7/2007	1	-	-	550
20/7/2007	2	6,7	3	410
21/7/2007	3	-	-	300
22/7/2007	4	7,36	3,4	150
23/7/2007	5	7,35	4,4	100
24/7/2007	6	5,95	3,8	50*
25/7/2007	7	6,1	2,8	650
26/7/2007	8	6,4	3,3	450
28/7/2007	10	-	-	310
30/7/2007	12	-	-	120
31/7/2007	13	6,15	2,2	800*
1/8/2007	14			510
3/8/2007	16	6,87	4,3	310
5/8/2007	18	-	-	80
6/8/2007	19	-	-	800*
7/8/2007	20	-	-	640
13/8/2007	26	-	-	

Πίνακας 3. Μετρήσεις στο θρεπτικό διάλυμα της δεξαμενής τροφοδοσίας κατά την εαρινή περίοδο. Οι τιμές με αστερίσκο (*) δηλώνουν τις μέρες στις οποίες γεμίζονταν οι δεξαμενές τροφοδοσίας.

ΥΨΗΛΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ - ΕΑΡΙΝΗ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ				
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	MME	pH	EC	ΟΓΚΟΣ ΔΕΞΑΜΕΝΗΣ
18/7/2007	0	5,87	2,34	800
19/7/2007	1	-	-	650
20/7/2007	2	6,86	2,8	550
21/7/2007	3	-	-	420
22/7/2007	4	7,27	3	355
23/7/2007	5	7,32		280
24/7/2007	6	6,95	2,8	150
25/7/2007	7	6,1	2,3	50*
26/7/2007	8	6,5	2,9	650
28/7/2007	10	-	-	490
30/7/2007	12	-	-	210
31/7/2007	13	5,78	2,4	800*
1/8/2007	14	-	-	675
3/8/2007	16	6,58	3,2	510
5/8/2007	18	-	-	370
6/8/2007	19	-	-	800*
7/8/2007	20	-	-	720
13/8/2007	26	-	-	

Πίνακας 4. Μετρήσεις που αφορούν τη σταθερότητα του thiamethoxam σε υδροπονικά δοχεία που περιέχουν θρεπτικό διάλυμα και φάρμακο. Οι μετρήσεις προκύπτουν από το μέσο όρο των 10 επαναλήψεων και αφορούν την εαρινή περίοδο.

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	M.M.E.	pH	EC	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)
21/7/2007	2	5,5	-	-
22/7/2007	3	6,1	3,9	34,5
23/7/2007	4	6,3	3,2	30,4
24/7/2007	5	6,5	3,1	29,8
25/7/2007	6	6,6	3,3	27,9
26/7/2007	7	6,4	3,6	38,7
27/7/2007	8	6,4	3,6	38,7
28/7/2007	9	6,3	3,4	33,9

Πίνακας 5. Μετρήσεις που αφορούν τη μεταβολή της συγκέντρωσης του thiamethoxam σε φύλλα φυτών που έλαβαν το thiamethoxam μέσω του θρεπτικού διαλύματος.

ΕΑΡΙΝΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ – ΧΑΜΗΛΗ ΔΟΣΗ				
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	M.M.E.	M.O	SD	RSD
19/7/2007	1	0,04	0,01	25,00
20/7/2007	2	0,25	-	-
22/7/2007	4	0,21	0,02	8,70
24/7/2007	6	0,29	0,06	20,52
25/7/2007	7	0,17	-	-
26/7/2007	8	0,17	0,01	8,91
28/7/2007	10	0,15	0,00	1,12
31/7/2007	13	0,17	0,03	19,53
5/8/2007	18	0,08	0,01	8,91
13/8/2007	26	0,04	0,01	19,86
ΕΑΡΙΝΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ – ΥΨΗΛΗ ΔΟΣΗ				
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	M.M.E.	M.O	SD	RSD
19/7/2007	1	0,14	0,02	18,10
20/7/2007	2	0,27	-	-
22/7/2007	4	0,26	0,01	4,50
24/7/2007	6	0,52	-	-
25/7/2007	7	0,48	0,09	19,53
26/7/2007	8	0,28	0,04	12,86
28/7/2007	10	0,40	0,12	24,34
31/7/2007	13	0,16	0,02	13,34
5/8/2007	18	0,12	-	-
13/8/2007	26	0,11	0,01	9,16
ΧΕΙΜΕΡΙΝΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ				
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ	M.M.E.	M.O	SD	RSD
22/11/2007	1	0,14	-	-
23/11/2007	2	0,38	0,01	3,22
26/11/2007	5	0,60	0,11	18,01
28/11/2007	7	0,38	0,07	19,06
29/11/2007	8	0,36	0,06	15,42
30/11/2007	9	0,50	0,04	8,29
4/12/2007	13	0,38	0,05	14,26
8/12/2007	17	0,69	0,06	8,13
11/12/2007	20	0,56	0,12	20,55
17/12/2007	26	0,36	0,07	20,54
21/12/2007	30	0,35	0,07	19,68
5/1/2008	45	0,31	0,06	19,05

Πίνακας 6. Στατιστική επεξεργασία που αφορά την υψηλή συγκέντρωση του thiamethoxam που εφαρμόστηκε κατά την εαρινή περίοδο.

ANOVA

VAR00003

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	14654,015	9	1628,224	1,030	,423
Within Groups	142331,080	90	1581,456		
Total	156985,095	99			

Πίνακας 7. Στατιστική επεξεργασία που αφορά τη χαμηλή συγκέντρωση του thiamethoxam που εφαρμόστηκε κατά την χειμερινή περίοδο σε δοχεία χωρίς άγλη.

ANOVA

VAR00004

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	,068	5	,014	1,827	,146
Within Groups	,178	24	,007		
Total	,246	29			

Πίνακας 8. Στατιστική επεξεργασία που αφορά τη χαμηλή συγκέντρωση του thiamethoxam που εφαρμόστηκε κατά την χειμερινή περίοδο σε δοχεία με άγλη.

ANOVA

VAR00004

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	,022	5	,004	1,149	,363
Within Groups	,092	24	,004		
Total	,114	29			



Εικόνα 1. Υδροπονικά δοχεία με φυτά τομάτας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Αναστασίου Α. και Παπαγεωργίου Γ.**, 1999. Υδροπονικά συστήματα καλλιέργειας και έλεγχος της θρέψης. Περιοδικό Γεωργία – Κτηνοτροφία, εκδόσεις Αγρότυπος.
2. **Ελληνικός Σύνδεσμος φυτοπροστασίας (ΕΣΥΦ)**, 2007. Οδηγός για τα Υπολείμματα Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων στα Προϊόντα Φυτικής Προέλευσης.
3. **Ευσταθιάδης, Σ. Θ.**, 1987. Θερμοκήπια: στοιχεία κατασκευής, λειτουργίας και καλλιέργειας. Εκδόσεις Εκδοτική Αγροτεχνική, Αθήνα. Σελ. 213-217.
4. **Καρράς, Γ.**, 2003. Συμπεριφορά φυτοφαρμάκων κατά την εφαρμογή τους σε φυτά σε κλειστό υδροπονικό σύστημα. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
5. **Κίττας, Κ.**, 2001. Υδροπονία και υδροπονικές καλλιέργειες. Πανεπιστημιακές εκδόσεις, Βόλος.
6. **Λέτζα – Ρίζου, Χ.**, 1994. Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στα αγροτικά προϊόντα. Ρυθμίσεις στην Ευρωπαϊκή Ένωση για την προστασία των καταναλωτών και την διευκόλυνση των εμπορικών συναλλαγών. Έκδοση της συγγραφέως, Αθήνα. Σελ. 33, 87, 89.
7. **Λιοδάκης, Σ.**, 2001. Αναλυτική χημεία. Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα. Σελ. 297-338.
8. **Λόλας, Π.**, 2003. Ζιζάνια – Ζιζανιοκτόνα. Τύχη και συμπεριφορά στο περιβάλλον. Εκδόσεις Σύγχρονη παιδεία. Σελ. 391.
9. **Μαργαρίτη, Μ.**, 2004. Ανάπτυξη Μεθόδου Υγρής Χρωματογραφίας σε Συνδυασμό με Διαδοχική Φασματομετρία Μαζών για τον Προσδιορισμό Υπολειμμάτων Γεωργικών Φαρμάκων σε Εκχυλίσματα Ντομάτας, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης.
10. **Μαυρογιαννόπουλος, Ν. Γ.**, 1994. Υδροπονικές καλλιέργειες και θρεπτικά διαλύματα. Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα.
11. **Μαυρογιαννόπουλος, Ν. Γ.**, 2006. Υδροπονικές εγκαταστάσεις. Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα.

12. **Μηλιάδης, Ε. Γ.**, 2001. Επικύρωση αναλυτικών μεθόδων για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Σεμινάριο από το ανθρώπινο δίκτυο διάδοσης της E&T Γνώσης – ΕΠΕΤ II, 98 ΑΔ60.
13. **Ολύμπιος, Μ. Χ.**, 2001. Η τεχνική της καλλιέργειας της τομάτας στα θερμοκήπια. Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα. Σελ. 39-44, 52-56.
14. **Παναγόπουλος, Γ. Χ.**, 2000. Ασθένειες κηπευτικών καλλιεργειών. Εκδόσεις Σταμούλης.
15. **Πατακιούτας, Γ., Αναγνώστου, Μ., Λούτσου, Β., Σάββας, Δ., Σακαλερίδης, Θ.**, 2007. Διερεύνηση της συμπεριφοράς της φυτοπροστατευτικής ουσίας thiacloprid σε καλλιέργεια τομάτας σε κλειστό υδροπονικό σύστημα. Πρακτικά 23^{ου} επιστημονικού συνεδρίου Ε.Ε.Ε.Ο.
16. **Ποντίκης, Κ. Α.**, 1994. Πολλαπλασιασμός καρποφόρων δένδρων και θάμνων. Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα.
17. **ΦΡΟΥΤΟΝΕΑ**, Απρίλιος 2007. Τεύχος 99, σελ. 22-33.
18. **ΦΡΟΥΤΟΝΕΑ**, Αύγουστος 2007. Τεύχος 103, σελ. 42.

ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Ambrose, Margery Lee**, 2003. Characterization of the insecticidal properties of acetamiprid under field and laboratory conditions.
2. **Alfonso Di Muccio, Paola Fidente, Danilo Attard Barbini, Roberto Dommarco, Serenella Seccia, Patrizia Morrica**, 2006. Application of solid-phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry to the determination of neonicotinoid pesticide residues in fruit and vegetables. *Journal of Chromatography A*, 1108, 1–6.
3. **Barcelo, D., Hennion, C. M.**, 1997. Trace determination of pesticides and their degradation products in water. Εκδόσεις Elsevier.
4. **Albero, B., Sanchez-Brunete, C., Tadeo, J.L.**, 2005. Multiresidue determination of pesticides in juice by solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta*, 66 (4), p.917-924.
5. **Blau, K., Halket, J.**, 1993. Handbook of derivatives for chromatography. Εκδόσεις Thomson press, London.
6. **Brown, E. A.**, 2005. Mode of Action of Insecticides and Related Pest Control Chemicals for Production Agriculture, Ornamentals, and Turf. Maryland cooperative extension, Pesticide Information Leaflet No. 43.
7. **Dean, R.J.**, 1998. Extraction methods for environmental analysis. Εκδόσεις Wiley.
8. **Dunne, R., Donovan, M.**, 1978. Aphid control on tomatoes in a hydroponic system. *Acta Horticulturae (SHS)*, 82: 137-140.
9. **European Commission**, Directorate General Health and Consumer Protection, 2004. Guidance document on residue analytical methods.
10. **FAO**, 2002a. Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed. *FAO Plant Production and Protection Paper*, 170.
11. **FAO**, 2003. International code of conduct on the distribution and use of pesticides (revised version), Food and Agriculture Organization of the United Nations.
12. **FAO**, 2006. Updating the Principles and Methods of Risk Assessment: MRLs for Pesticides and Veterinary Drug. Rome.
13. **Guang-Guo Ying και Rai S. Kookana**, 2004. Simultaneous Determination of Imidacloprid, Thiacloprid, and Thiamethoxam in Soil and Water by High-

- performance Liquid Chromatography with Diode-array Detection. Journal of environmental science and health, Vol. B39, Nos. 5–6, pp. 737–746.
14. **Haman, J. J.**, 1998. Greenhouses: advanced technology for protected horticulture. Εκδόσεις CRC Press, New York. Σελ. 315-329.
 15. **Hatzilazarou P.S., Charizopoulos, T. E., Papadopoulou – Mourkidou, E. και Economou, S.A.**, 2004. Dissipation of three organochlorine and four pyrethroid pesticides sprayed in a greenhouse environment during hydroponic cultivation of gerbera. Pest Management Science, 60:1197–1204.
 16. **Hatzilazarou P.S., Charizopoulos, T. E., Papadopoulou – Mourkidou, E. και Economou, S.A.**, 2005. Persistence of chlorpyrifos, diazinon and dimethoate sprayed in the greenhouse environment during hydroponic cultivation of Gerbera. Agron. Sustain. Dev. 25 pp 193–199.
 17. **Hipotaka Obana, Masahiro Okihashi, Kazuhiko Akutsu, Yoko Kitagawa και Shinjiro Hori**, 2003. Determination of Neonicotinoid Pesticide Residues in Vegetables and Fruits with Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography Mass Spectrometry. Journal of Agricultural Food and Chemistry, 51, pp 2501-2505.
 18. **JMPR**, 2002. Further guidance on derivation of the acute RfD, in Pesticide residues in food. FAO Plant Production and Protection Paper 172:4–8.
 19. **Jones J. B.**, 1997. Hydroponics: a practical guide for the soilless grower. Εκδόσεις St. Lucie Press, Florida.
 20. **Jones J. B.**, 2005. Hydroponics: a practical guide for the soilless grower. Εκδόσεις CRC Press.
 21. **Karras, G., Savvas, D., Patakoutas, G., Pomonis, P., Albanis, T.**, 2005. Fate of metalaxyl applied in nutrient solution to gerbera (*Gerbera jamesonii*) grown in a “closed” hydroponic system. Journal of horticultural science and biology, 1: 111-115.
 22. **Karras, G., Savvas, D., Patakioutas, G., Pomonis, P., Albanis, T.**, 2007. Fate of cyromazine applied in nutrient solution to a gerbera (*Gerbera jamesonii*) crop grown in a closed hydroponic system. Crop Protection, 26: 721–728.
 23. **Keffe, M.**, 2000. Residue analysis in food, principles and applications. Εκδόσεις Harwood academic publishers. Σελ. 2, 5, 17-27.
 24. **Kim, U.**, 2006. Neonicotinoid Insecticides. Basic Biotechnology Journal, Vol. 2, pp 46-52.

25. **Kovganko, V. N., Kashkan, N. Z.**, 2004. Advances in the Synthesis of Neonicotinoids. Russian Journal of Organic Chemistry, Vol. 40, No. 12, pp. 1709–1726.
26. **Matsumura, F.**, 1985. Toxicology of insecticides. Εκδόσεις Plenum Press, New York. Σελ. 383.
27. **National Registration Authority** for Agricultural and Veterinary Chemicals, January 2001. Evaluation of the new active thiamethoxam in the product. Cruiser 350 FS insecticide seed treatment, Australia.
28. **Nauen, R., Denholm, I.**, 2005. Resistance of Insect Pests to Neonicotinoid Insecticides: Current Status and Future Prospects. Archives of Insect Biochemistry and Physiology 58:200–215.
29. **Nauen, R., Bretschneider, T.**, 2002. New modes of actions of insecticides. The Royal Society of Chemistry, pp 241-245.
30. **Patakioutas, G., Savvas, D., Matakoulis, C., Sakellarides, T., & Albanis, T.**, 2007. Application and Fate of Cyromazine in a Closed-Cycle Hydroponic Cultivation of Bean (*Phaseolus vulgaris* L.). Journal of Agricultural and Food Chemistry.
31. **Pecsok, L. R., Shields, L. D., Cairns, T., McWilliam, G. I.**, 1980. Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση, Απόδοση στα Ελληνικά Σ. Βολιώτης. Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός, Αθήνα. Σελ. 31.
32. **Prichard, E., Mackay, M. And Points, J.**, 1996. Trace analysis: A structured approach to obtaining reliable results. Εκδόσεις, The Royal Society of Chemistry, UK.
33. **Qingxiang Zhou, Yujie Ding και Junping Xiao**, 2006. Sensitive determination of thiamethoxam, imidacloprid and acetamiprid in environmental water samples with solid-phase extraction packed with multiwalled carbon nanotubes prior to high-performance liquid chromatography. Analytical and bioanalytical chemistry, 385 (8), p.1520-1525.
34. **Resh, H. M.**, 2002. Hydroponic Food Production. Εκδόσεις Woodbridge Press Published Company. Σελ. 25-30.
35. **Singsh, B.S., Foster, D.G. και Khan, U.S.**, 2004. Microwave Assisted Extraction for the Simultaneous Determination of Thiamethoxam, Imidacloprid, and Carbendazim Residues in Fresh and Cooked Vegetable Samples. J. Agric. Food Chem., 52, 105-109.

36. **Submission Management and Information Division, Pest Management Regulatory Agency, Canada** 2001. Regulatory Note, Thiamethoxam Helix, Helix XTra.
37. **Taylor, K. J.**, 1996. Διασφάλιση ποιότητας των χημικών μετρήσεων. Εκδόσεις ΕΛ.ΚΕ.ΠΑ., Αθήνα.
38. **Tomizawa, T., Casida, E. J.**, 2005. Neonicotinoid insecticide toxicology: Mechanisms of Selective Action. Annual Review of Pharmacology and Toxicology vol. 45, 247–68.
39. **WHO**, 1997a. Guidelines for predicting dietary intake of pesticides residues (revised). GEMS/Food Geneva: World Health Organization, Programme of Food Safety and Food Aid, 1997. (WHO/FSF/FOS/97.7.).

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΕΥΘΥΝΣΕΙΣ

1. <http://www.fao.org/statistics/toptrade/trade.asp?disp=countrybycomm&resource=388&year=2004>
2. <http://www.uga.edu/vegetable/tomato.html>
3. http://www.minagric.gr/greek/agro_pol/tomates.htm
4. <http://www.healthalternatives2000.com/fruit-nutrition-chart.html>
5. <http://www.syngenta.gr/products/fproducts.asp>
6. www.env.uoi.gr
7. http://www.who.int/foodsafety/publications/chem/en/pesticide_en.pdf
8. www.esyf.gr