



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ
ΝΗΜΑΤΩΔΟΚΤΟΝΟΥ ΦΟΣΤΗΙΑΖΑΤΕ ΣΤΟ ΝΕΡΟ ΑΡΔΕΥΣΗΣ ΚΑΙ
ΒΡΟΧΟΠΤΩΣΗΣ ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΛΙΕΡΓΕΙΩΝ ΠΑΤΑΤΑΣ ΤΗΣ ΧΡΥΣΟΒΙΤΣΑΣ ΣΤΟ
Ν.ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΑΠΠΑ Α ΜΑΡΙΑ

ΑΓΡΟΟΙΚΟΛΟΓΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ ΙΟΥΛΙΟΣ 2010



REF ID: A60092

[illegible][illegible]

**Αφιερώνεται στην οικογένειά μου
και στο σύζυγό μου**

Erreicht die Arbeit der Kommissionen von Zweck und Nutzen, so ist natürlich
ausgeschlossen, dass wir die ständige Arbeit der Kommissionen und die ständige
Arbeit der Kommissionen nicht nur in der Kommission, sondern auch in der Kommission
nicht nur in der Kommission, sondern auch in der Kommission nicht nur in der Kommission,
sondern auch in der Kommission nicht nur in der Kommission, sondern auch in der Kommission.

Второй пункт, на котором должна стоять комиссия по делу, не имеет никакого отношения к делу, и не может быть рассмотрен. В то же время, комиссия по делу, которая должна быть рассмотрена, не имеет никакого отношения к делу, и не может быть рассмотрена.

These documents have been in plain text since they were first received by the Agency and have not been converted to any other format.

DATE: 11/11/1964
 TIME: 11:11 AM



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Προστασίας Περιβάλλοντος - Τομέας Αναλυτικής Χημείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το διάστημα στο οποίο πραγματοποιήθηκε ήταν από τον Μάιο του 2008 έως τον Οκτώβριο του 2008 και σκοπός της ήταν η μελέτη των συγκεντρώσεων και υπολειμματικότητας του νηματωδοκτόνου Fosthiazate στο νερό άρδευσης και βροχόπτωσης καθώς και στο έδαφος πειραματικών καλλιεργειών πατάτας της Χρυσοβίτσας στο Ν.Ιωαννίνων.

Η επιλογή και η προσέγγιση του θέματος, έγινε κάτω από την συνεχή καθοδήγηση και παρακολούθηση του Καθηγητή Τριαντάφυλλου Αλμπάνη, τον οποίο ευχαριστώ θερμά, αφού χωρίς τις συμβουλές, τις υποδείξεις και την ηθική του υποστήριξη, η μεταπτυχιακή εργασία δεν θα είχε την παρούσα μορφή της.

Ευχαριστώ τον κ. Παπάζη Γεώργιο για τις ουσιαστικές υποδείξεις και για την ευγενική παραχώρηση στοιχείων για την περιοχή της Χρυσοβίτσας καθώς για τις πολύτιμες συμβουλές του στον σχεδιασμό της πειραματικής πορείας και τις εποικοδομητικές παρατηρήσεις του καθ' όλη την διάρκεια της μεταπτυχιακής εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Ζιώρη Ιωάννη, για τις χρήσιμες συμβουλές του και την εξεύρεση λύσεων σε κάθε πρόβλημα που αντιμετώπισα καθώς για την εύστοχη καθοδήγηση στη διάρκεια της βιβλιογραφικής αναζήτησης.

Ευχαριστώ ακόμη, τον κ. Μπακόλα Λεωνίδα κάτοικο Χρυσοβίτσας για την παραχώρηση των αγροτεμαχιών όπου πραγματοποιήθηκε το πείραμα.

Τέλος ευχαριστώ θερμά όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας, για την άριστη συνεργασία και κατανόησή τους.

Παππά Μαρία
Ιωάννινα, Ιούλιος 2010



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	4
<u>A. ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</u>	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
1. ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ	8
1.1. Γενικά περί φυτοφαρμάκων	8
1.2. Νηματωδοκτόνα	14
1.2.1 Γενικά	14
1.2.2 Κατάταξη των δραστικών ουσιών σε ομάδες	15
1.3 Παραγωγή και χρήση φυτοφαρμάκων	16
1.4 Εισροές Φυτικής Παραγωγής και Υδρολογικός Κύκλος	19
1.5 Η Τύχη των Φυτοφαρμάκων στο Περιβάλλον	20
1.6 Τα Φυτοφάρμακα και η Συμπεριφορά τους στο Εδαφικό και Υδάτινο Περιβάλλον	23
1.6.1. Εμμονή (Persistence)	23
1.6.2. Διαλυτότητα και Προσρόφηση	24
1.7 Διεργασίες μεταφοράς και διάσπασης των φυτοφαρμάκων	26
1.7.1 Διεργασίες μεταφοράς των φυτοφαρμάκων	27
1.7.1.1 Εξάτμιση – Εξάχνωση	27
1.7.1.2 Έκπλυση	27
1.7.1.3 Επιφανειακή απορροή	28
1.7.1.4 Απορρόφηση από τα φυτά	28
1.7.2 Διεργασίες διάσπασης των φυτοφαρμάκων	29
1.7.2.1 Υδρόλυση	29
1.7.2.2 Μικροβιακή διάσπαση (βιοδιάσπαση)	30
1.7.2.3 Φωτοδιάσπαση	34
1.8 Συσσώρευση των φυτοφαρμάκων στους οργανισμούς	35
1.9 Εκτίμηση της Τύχης των Φυτοφαρμάκων	36
2. ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΠΑΤΑΤΑΣ	38
2.1 Εισαγωγή	38
2.2 Κατάλληλες κλιματολογικές συνθήκες	40



2.3 Κατάλληλα εδάφη και προετοιμασία τους για φύτευση	40
2.4 Συνθήκες κατά τη φύτευση	41
2.5 Αποστάσεις και πυκνότητα φύτευσης	42
2.6 Παράχωμα	43
2.7 Εκμηχάνιση της πατατοκαλλιέργειας	44
2.8 Λίπανση των πατατών	46
2.9 Άρδευση των πατατών	47
2.9.1 Ανάγκες των πατατών σε νερό	48
2.10 Συγκομιδή πατατών	50
2.11 Αποθήκευση πατατών	50
2.12 Φυτοφάρμακα στην πατάτα και MRLs	51

3. ΒΙΟΠΟΙΚΙΛΟΤΗΤΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΧΡΥΣΟΒΙΤΣΑΣ ΤΕΧΝΗΤΗ ΛΙΜΝΗ

ΠΗΓΩΝ ΑΩΟΥ	55
3.1 Εισαγωγή	55
3.2 Η σημασία των τεχνητών λιμνών	57
3.2.1 Αώος	58
3.3 Μελέτη περιοχής Χρυσοβίτσας	60
3.3.1 Γεωγραφία περιοχής	60

4. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΝΗΜΑΤΩΔΟΚΤΟΝΟΥ

Fosthiazate (nemathorin)	62
4.1 Γενικά	62
4.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες	63
4.3 Τρόπος δράσης	65
4.4 Γενικά χαρακτηριστικά – Πλεονεκτήματα	66
4.5 Τρόπος εφαρμογής και δοσολογίας	67



5. ΥΛΙΚΑ – ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ****70**

5.1. Όργανα – Συσκευές

70

5.2. Υλικά & Αντιδραστήρια

71

5.2.1. Διαλύτες

71

5.2.2. Πρότυπα

71

5.2.3. Υλικά

71

5.2.4. Αντιδραστήρια

72

5.3 Πειραματικός Σχεδιασμός

72

6. ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ: ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**77**

6.1 Δειγματοληψία – Συντήρηση Δειγμάτων

77

6.1.1 Δείγματα νερού

77

6.2 Εφαρμογή της μεθόδου υγρής –στερεής εκχύλισης στα νερά

80

6.2.1 Εισαγωγή

80

6.2.2 Εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction – SPE)

81

6.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση SPE

81

6.2.4 Εκχύλιση δια της στερεάς φάσης στα υδάτινα δείγματα

84

6.2.5 Τα πλεονεκτήματα της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης σε σχέση με την υγρή – υγρή εκχύλιση

87

6.2.6 Αναλυτική πορεία υδατικών δειγμάτων

87

6.3 Χρωματογραφικές συνθήκες LC

90

6.3.1 Ανάπτυξη μεθόδου διαχωρισμού της ένωσης με χρήση υγρής χρωματογραφίας με φασματοόμετρο μαζών τετραπόλου (LC-MS)

90

6.4 Γραμμικότητα (linearity)

91

6.5 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης

93

6.6 Επαναληψιμότητα - Αναπαραγωγιμότητα- Ορθότητα

95

6.7 Προτυποποίηση καμπύλων (Υδάτινα δείγματα)

96

6.8 Πειράματα ανάκτησης –δειγμάτων νερού

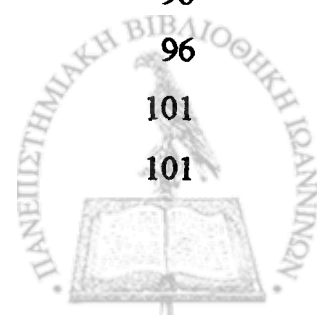
96

6.9 Αποτελέσματα αναλύσεων των υδατικών δειγμάτων

101

6.9.1 Φυσικοχημικές παράμετροι

101



6.10 Αποτελέσματα δειγματοληψίας στο νερό απορροής	104
7 ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ: ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	108
7.1 Δειγματοληψία – Συντήρηση Δειγμάτων	108
7.1.1 Εδαφικά Δείγματα	108
7.2 Φυτικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους του πειραματικού αγρού	110
7.3 Εφαρμογή της μεθόδου προσδιορισμού φυτοφαρμάκου Fosthiazate στο έδαφος	111
7.3.1 Γενικά	111
7.3.2 Ξήρανση ιζημάτων	112
7.3.3 Αναλυτική πορεία εδαφικών δειγμάτων	113
7.4 Χρωματογραφικές συνθήκες LC	115
7.4.1. Ανάπτυξη μεθόδου διαχωρισμού της ένωσης με χρήση υγρής χρωματογραφίας με φασματομέτρο μαζών τετραπόλου (LC-MS)	115
7.5 Προτυποποίηση καμπύλων (δείγματα εδάφους)	116
7.6 Πειράματα ανάκτησης –Εδαφικά δείγματα	117
7.7 Αποτελέσματα αναλύσεων των εδαφικών δειγμάτων	120
7.7.1 Προσδιορισμός pH	120
7.8 Αποτελέσματα δειγματοληψίας στα εδαφικά δείγματα	120
8.ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	126
8.1 Μελέτη υδάτινων δειγμάτων του πειραματικού αγρού για τον προσδιορισμό του νηματωδοκτόνου fosthiazate.	128
8.2 Μελέτη δειγμάτων εδάφους του πειραματικού αγρού για τον προσδιορισμό του νηματωδοκτόνου fosthiazate	131
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	133

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο οροπέδιο των «Πολιτσών», σε υψόμετρο 1350 μ. βρίσκεται η τεχνητή λίμνη του Αώου, η οποία ξεχωρίζει για την πλούσια χλωρίδα και πανίδα της καθώς έχει εξελιχθεί σε σημαντικό οικοσύστημα. Κριτήρια για την επιλογή της συγκεκριμένης περιοχής αποτέλεσαν η ιδιαίτερη περιβαλλοντική της αξία καθώς και η σπουδαιότητα της παραγωγής πατάτας για το νομό.

Σκοπός της παρούσας έρευνας ήταν ο προσδιορισμός των επιπέδων των συγκεντρώσεων υπολειμμάτων του φυτοφαρμάκου Fosthiazate σε υδατικά καθώς και σε εδαφικά δείγματα στην καλλιέργεια της πατάτας, η οποία αποτελεί μια σημαντική πηγή εισοδήματος για τους παραγωγούς.

Για το σκοπό του πειράματος επιλέχθηκε έκταση 6 στρεμμάτων στην περιοχή του κάμπου της Χρυσοβίτσας. Χρησιμοποιήθηκαν δυο αγροτεμάχια με διαφορετικές κλίσεις το καθένα, τα οποία καλλιεργούνταν επί σειρά ετών με πατάτες διαφόρων ποικιλιών. Η ποικιλία που καλλιεργήθηκε ήταν η Marabel.

Εφαρμόστηκαν πολύ-υπολειμματικές μέθοδοι για την ανίχνευση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων τόσο στα δείγματα νερών όσο και στα εδαφικά δείγματα και έγινε προσδιορισμός των επιπέδων των συγκεντρώσεών τους.

Στο νερό και στο έδαφος οι μετρήσεις έγιναν σε μηνιαία βάση με σκοπό την εύρεση της εποχιακής διακύμανσης των συγκεντρώσεων του φυτοφαρμάκου (Fosthiazate). Συνολικά συλλέχθηκαν 26 υδατικά και 60 εδαφικά δείγματα και έγινε εκτίμηση των αποτελεσμάτων.

SECRET

[illegible]

A. ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Α. ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

10-17-68
10-18-68
10-19-68
10-20-68
10-21-68
10-22-68
10-23-68
10-24-68
10-25-68
10-26-68
10-27-68
10-28-68
10-29-68
10-30-68
10-31-68

The following descriptions of the described subjects are
intended solely for identification purposes and are not intended to
discourage anyone from participating in future research or
otherwise contributing to the study. It also serves as a guide to
identify the subjects who have participated in the study and
to identify the subjects who have not participated in the study.

[illegible]

Η δράση του περιβαλλοντος ασκείται τόσο σε φυσικές όσο και σε ανθρωπογενείς φυσικές βιοσφαιρικές δραστηριότητες (βιοσφαίρα) όπως στην ατμόσφαιρα, υδροσφαίρα, στερεοσφαίρα κ.α.). Η ανεξέλεγκτη επέμβαση σ' ένα στοιχείο της βιοσφαίρας

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι επιστήμες του περιβάλλοντος είναι ένα πολυκλαδικό πεδίο και ασχολούνται με τις επιδράσεις της ανθρώπινης δραστηριότητας στο περιβάλλον καθώς και με τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις. Από τη σύγκρουση του ανθρώπου με το φυσικό περιβάλλον το αποτέλεσμα συχνά είναι η ρύπανση του δεύτερου.

Ο άνθρωπος έχει αναπτύξει την ικανότητα της παρασκευής και εκτεταμένης χρήσης μιας μεγάλης κατηγορίας χημικών ενώσεων, οι οποίες ήταν αρχικά ξένες προς το σώμα και το περιβάλλον του ανθρώπου. Οι συνθετικές αυτές οργανικές ενώσεις χρησιμοποιούνται κατά ποικίλους τρόπους: ως φάρμακα για τις ασθένειες, φυτοφάρμακα για διάφορα είδη καλλιεργειών, συστατικά χρωμάτων κ.α.

Η ανθρώπινη δραστηριότητα σ' ένα οικοσύστημα μεταβάλλει ή καταστρέφει κάποιες ισορροπίες μεταξύ των οργανισμών και των ουσιών. Τα οικοσυστήματα μπορούν να προσαρμοσθούν στις αλλαγές που επιφέρουν οι ανθρώπινες δραστηριότητες μέχρι ενός σημείου. Γι' αυτό σημαντικό είναι να γνωρίζουμε τη φύση των οικοσυστημάτων για να προλάβουμε εκείνες τις δραστηριότητες που είναι δυνατόν να αποβούν καταστροφικές.

Η κρίση στο περιβάλλον σήμερα αποδίδεται κυρίως στην αύξηση του πληθυσμού της γης και στην αυξημένη ως εκ τούτου βιομηχανική και αστική ρύπανση. Η πληθυσμιακή έκρηξη, όπως χαρακτηρίζεται η ραγδαία αύξηση του πληθυσμού, δημιουργεί σοβαρές ανησυχίες για το μέλλον του πλανήτη. Οι καλλιεργούμενες εκτάσεις είναι περιορισμένες και η εντατικοποίηση της παραγωγής τροφίμων θα οδηγήσει: α) στην γρήγορη κατανάλωση των φυσικών πόρων της γης και β) στην ταχεία αύξηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Η ρύπανση του περιβάλλοντος οφείλεται τόσο σε φυσικές διεργασίες (ηφαίστεια, πυρκαγιές, βιολογικές δραστηριότητες κ.α.) όσο και σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες (βιομηχανία, γεωργία, αυτοκίνητα, παραγωγή ενέργειας κ.α.). Η ανεξέλεγκτη εισαγωγή σ' ένα οικοσύστημα ανεπιθύμητων

στοιχείων (χημικών ουσιών ή μορφές ενέργειας) μειώνει τις ικανότητες του να αντιδρά ή να κινεί τους μηχανισμούς ανακύκλωσης, αναπαραγωγής και αυτοκαθαρισμού. Η ένταση που προκαλείται στο σύστημα μπορεί να φθάσει και στην καταστροφή, μόλυνση, ρύπανση, βλάβη, υποβάθμιση.

Όσον αφορά τις φυσικές πηγές ρύπανσης, η ίδια η φύση έχει αναπτύξει διάφορους μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού που εξισορροπούν τη ρύπανση που προκαλείται απ' αυτές. Αντίθετα, η ρύπανση από τις ανθρώπινες δραστηριότητες είναι επικίνδυνη επειδή συγκεντρώνεται συνήθως σε περιορισμένους χώρους (βιομηχανικές και αστικές περιοχές) όπου οι μεγάλες συγκεντρώσεις ρύπων προκαλούν μη αντιστρεπτές καταστάσεις.

Οι κυριότερες κατηγορίες ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης του περιβάλλοντος είναι από τις βιομηχανίες λόγω των αέριων, υγρών και στερεών αποβλήτων, τις αστικές δραστηριότητες, τις συγκοινωνίες, τα ατυχήματα που συμβαίνουν στις βιομηχανίες και από τις γεωργικές δραστηριότητες.

Η εκπομπή τοξικών ή άλλων ουσιών στο περιβάλλον δημιουργεί προβλήματα στις διάφορες βιολογικές διαδικασίες που είναι απαραίτητες για τη διατήρηση της ζωής. Οι κίνδυνοι από τις τοξικές και άλλες επιβλαβείς ουσίες γίνονται μεγαλύτεροι επειδή έχουν την ιδιότητα να συσσωρεύονται στους οργανισμούς.

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν ελευθερώσει στο περιβάλλον διάφορους ρυπαντές μεταξύ των οποίων τα βαρέα μέταλλα, τα χλωριομένα εντομοκτόνα, πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες, πολυχλωριομένα διφαινύλια και φαρμακευτικές ενώσεις. Η πρόσληψη των τοξικών ουσιών από τον άνθρωπο γίνεται κυρίως μέσω της αναπνοής και της τροφής. Η συσσώρευση μιας τοξικής ουσίας στον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται επικίνδυνη όταν ξεπεράσει κάποιο όριο συγκέντρωσης πέρα του οποίου μπορούν να προκληθούν βλάβες στον οργανισμό ή θάνατος. (Αλμπάνης Τ.Α., 1999).

1. ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

1.1. Γενικά περί φυτοφαρμάκων

Τα φυτοφάρμακα ή παρασιτοκτόνα ή φυτοπροστατευτικά προϊόντα, είναι χημικές ουσίες ή μίγματα ουσιών που έχουν την ιδιότητα να επιδρούν σε συγκεκριμένα βιολογικά υποστρώματα (φυτικά ή ζωικά) μεταβάλλοντας τη βιολογική τους συμπεριφορά. Είναι τοξικές ουσίες (γι' αυτό άλλωστε χρησιμοποιούνται) και το αποτέλεσμα της δράσης τους είναι ο θάνατος ή η παρεμπόδιση της αύξησης ή της αναπαραγωγής του ζωντανού οργανισμού (Δημόπουλος, 1998, Αλμπάνης, 1997).

Στα γεωργικά φάρμακα επίσης ανήκουν οι ρυθμιστές αύξησης των φυτών, ελκυστικές ουσίες εντόμων, πτηνών και άλλων ζώων, φερομόνες, αποφυλλωτικά και αποξηραντικά φυτών, μικροβιακά σκευάσματα ή και προϊόντα μεταβολισμού τα χρησιμοποιούμενα εναντίον των εχθρών και ασθενειών των φυτών, χημειοστεριωτικά εντόμων, απολυμαντικά (Παπαδοπούλου - Μουρκίδου Ε., 1990)

Η συμβολή των φυτοφαρμάκων από τα μέσα της δεκαετίας του '40 που άρχισαν να χρησιμοποιούνται για την προστασία και την αύξηση της γεωργικής παραγωγής ήταν σημαντική (Αλμπάνης Τ., 1997). Η αλματώδης αύξηση του πληθυσμού της γης και οι αυξανόμενες ανάγκες της ανθρωπότητας για την μεγαλύτερη παραγωγή γεωργικών προϊόντων οδήγησαν στην εντατικοποίηση των καλλιεργειών με την εκμηχάνισή τους, και την χρήση όλων εκείνων των μεθόδων που συντελούν στην προστασία των φυτικών και ζωικών προϊόντων. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την κατακόρυφη αύξηση της παραγωγής αλλά και την ανεξέλεγκτη χρήση των φυτοφαρμάκων για τρεις περίπου δεκαετίες.

Επιπλέον η βιομηχανική και τεχνολογική ανάπτυξη κατέστησε δυνατή την παραγωγή και χρήση και νέων συνθετικών μορφών οργανικών φυτοφαρμάκων ώστε να αντιμετωπιστούν πιο αποτελεσματικά τα προβλήματα φυτοπροστασίας που παρουσιάστηκαν στις καλλιέργειες από την ανάπτυξη ανθεκτικότητας των εντόμων, τους μύκητες, τα άλλα παράσιτα και τα ζιζάνια. Η συνεχής και αλόγιστη χρήση των παρασιτοκτόνων έχει σαν αποτέλεσμα την διαταραχή των



ισορροπιών στα φυσικά οικοσυστήματα και την παρουσία σοβαρών προβλημάτων στο περιβάλλον (Πατακιούτας Γ., 2000).

Τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων έχουν ανιχνευθεί σχεδόν παντού, στα επιφανειακά νερά και υπόγεια νερά, στο έδαφος, στα στελέχη, τα φύλλα των φυτών και στα συγκομιζόμενα γεωργικά προϊόντα, στην ατμόσφαιρα, στο σώμα των ψαριών, των πουλιών, και οστρακοειδών. Ειδικά στο έδαφος ανιχνεύονται υπολείμματα παρασιτοκτόνων, ακόμη και δεκαετίες μετά τη χρήση τους (Albanis T., et al., 1988). Έτσι έχει γίνει ορατός ο κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία από την ανεξέλεγκτη χρήση των παρασιτοκτόνων έχει αυξήσει τις αρνητικές επιπτώσεις αυτών στο περιβάλλον.

Η απαγόρευση σε πολλές χώρες της χρήσης μιας σειράς παρασιτοκτόνων για τα οποία έχει αποδεχθεί η μεγάλη αντοχή των υπολειμμάτων τους στο φυσικό περιβάλλον όπως τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα (DDT, Lindane, Heptachlor 2,4-D κ.α) καθώς και η τάση που επικρατεί τα τελευταία χρόνια για χρήση βελτιωμένων μορφών παρασιτοκτόνων με λιγότερα προβλήματα τοξικότητας στο περιβάλλον όπως τα σκευάσματα ελεγχόμενης απελευθέρωσης της δραστικής ουσίας (μικροκάψουλες), γενικά δεν είναι η λύση που θα μπορούσε να οδηγήσει στην οριστική αντιμετώπιση των προβλημάτων που έχουν δημιουργηθεί. Πολλά παρασιτοκτόνα που θεωρούνται ακόμη και σήμερα σημαντικά και σύγχρονα όπως αυτά που ανήκουν στις ομάδες των τριαζινών, χλωροακεταμιδίων, φαινοξυοξέων, εμφανίζουν μεγάλους χρόνους παρουσίας στο έδαφος και τα υδατικά οικοσυστήματα, με όποια μορφή σκευάσματος χρησιμοποιηθούν.

Για ν' αντιμετωπιστεί το πρόβλημα των ανεπιθύμητων επιπτώσεων από τα παρασιτοκτόνα πρέπει να γίνει κατανοητό ότι είναι αδύνατη η πλήρης αποφυγή τους, ενώ πρωταρχικός στόχος πρέπει να είναι η ορθολογική χρήση τους, χωρίς όμως να ελαττωθεί η απόδοση των γεωργικών καλλιεργειών. Η πρόταση της γεωργικής παραγωγής θα πρέπει να στηριχθεί στην εξεύρεση εναλλακτικών λύσεων όπως η συνδυασμένη χρησιμοποίηση βιολογικών, καλλιεργητικών και χημικών μεθόδων με χρήση λιγότερο τοξικών ενώσεων, όπου αυτό είναι απαραίτητο (Πατακιούτας Γ., 2000).



Το πλήθος των φυτοφαρμάκων μπορεί να καταταχθεί σε διάφορες χημικές ομάδες, ανάλογα με τη δραστική ουσία που περιέχουν και οι κυριότερες από αυτές είναι:

1) Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες: είναι τα πρώτα που χρησιμοποιήθηκαν σαν φυτοφάρμακα, τα πλέον τοξικά και σταθερά στο περιβάλλον, εμφανίζουν μεγάλη βιοσυσσώρευση και έχουν αποδεδειγμένη καρκινογόνο δράση. Σε αυτή την κατηγορία ανήκει και το γνωστό αλλά απαγορευμένο από το 1972, διχλωροδιφαινυλο-τριχλωροαιθάνιο (DDT), το οποίο έχει χρόνο ημίσειας ζωής >3.000 ημερών και ανιχνεύεται στο περιβάλλον δεκαετίες μετά την απαγόρευση της χρήσης του. Στη χώρα μας τα περισσότερα φυτοφάρμακα της κατηγορίας έχουν απαγορευτεί από το 1972, λόγω του υψηλού περιβαλλοντικού κινδύνου που συνεπάγεται η χρήση τους. Δρουν σαν εντομοκτόνα επαφής και εισέρχονται ταχέως στο σώμα των εντόμων λόγω της λιποδιαλυτής τους ικανότητας. Επιδρούν στο κεντρικό νευρικό σύστημα των εντόμων και παρουσιάζουν μεγάλη βιοσυσσώρευση στο λιπώδη ιστό τους, όπως επίσης και στο συκώτι των ανώτερων σπονδυλωτών, όπου και μένουν αναλλοίωτα για αρκετό χρόνο. Η συγκέντρωσή τους λόγω της αθροιστικής τους ιδιότητας μπορεί από μέρη στο τρισεκατομμύριο (ppt) στο υδάτινο περιβάλλον και διαμέσου της τροφικής αλυσίδας να φθάσει στους ιστούς του ανθρώπου σε μέρη στο εκατομμύριο (ppm) (Masserman et al, 1974).

2) Οργανοφωσφορικοί εστέρες: αποτελούν τη μεγαλύτερη κατηγορία εντομοκτόνων, είναι υψηλής τοξικότητας για τον άνθρωπο και τα ζώα, με τη διαφορά ότι δεν εμφανίζουν βιοσυσσώρευση και έχουν μικρή υπολειμματικότητα. Στη χώρα μας κυκλοφορούν περισσότερες από σαράντα δραστικές ουσίες και είναι κυρίως εστέρες του φωσφορικού οξέος (fenamiphos, monocrotophos), εστέρες του φωσφοροθειονικού οξέος (parathion, diazinon), εστέρες του φωσφοροδιθειονικού οξέος (malathion, azinphos) και εστέρες του φωσφοροθειολικού οξέος (demeton). Είναι εντομοκτόνα επαφής ή στομάχου και η κύρια δράση τους είναι ότι παρεμποδίζουν το ένζυμο ακετυλοχολινεράση με αποτέλεσμα τη μη κανονική λειτουργία του νευρικού συστήματος των εντόμων. Είναι ενώσεις μεγάλης τοξικότητας, σχετικά ασταθή σε αλκαλικό περιβάλλον και λόγω της μεγαλύτερης διαλυτότητάς τους στο νερό έχουν μικρό βαθμό

βιοσυσσώρευσης (Chau and Afgan, 1982). Τα φυτοφάρμακα αυτής της κατηγορίας απορροφούνται αμέσως από το δέρμα, τους πνεύμονες και το γαστρεντερικό σωλήνα και μεταφέρονται στο αίμα και στους ιστούς του ανθρώπινου σώματος (Καρακουλάκης, 1983).

3) Καρβαμιδικά και αλειφατικά οξέα και οι εστέρες τους: δρουν σαν εντομοκτόνα επαφής με άμεση δράση και είναι πολύ τοξικά για τις μέλισσες και τα ψάρια και ορισμένα από αυτά και για τον άνθρωπο· έχουν μικρή υπολειμματικότητα. Είναι τα πιο διαδεδομένα φυτοφάρμακα, αφού χρησιμοποιούνται και στις τρεις κυριότερες κατηγορίες (εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, μυκητοκτόνα). Στην ομάδα αυτή ανήκουν οι εστέρες ή οξίμες του καρβαμιδικού οξέος. Εισέρχονται στο σώμα των εντόμων όπως τα οργανοφωσφορικά, παρεμποδίζοντας το ένζυμο ακετυλοχολινεστεράση. Υπάρχουν πάνω από 50 ενώσεις στην κατηγορία αυτή. Είναι ενώσεις με χαμηλή έως μέτρια διαλυτότητα και αυξημένη πτητικότητα. Αντικατέστησαν σε πολλές περιπτώσεις τα χλωριωμένα εντομοκτόνα εξ αιτίας της μικρής υπολειμματικότητάς τους. Οι ζιζανιοκτόνες ιδιότητές τους οφείλονται κυρίως στην αναστολή της κυτταρικής διαίρεσης των μεριστωματικών ιστών, της σύνθεσης πρωτεϊνών και ριβονουκλεϊνικού οξέος (RNA) (Ελευθεροχωρινός, 1996). Είναι πολύ τοξικά για τις μέλισσες και τα ψάρια και μερικά από αυτά πολύ τοξικά για τον άνθρωπο. Τα σπουδαιότερα φυτοπροστατευτικά προϊόντα αυτής της κατηγορίας είναι τα εντομοκτόνα aldicarb, και carbaryl, τα ζιζανιοκτόνα EPTC, molinate, cycloate και τα μυκητοκτόνα thiram, ziram, zineb.

4) Ενώσεις της ομάδας των ουρίων και των ανιλιδίων: ζιζανιοκτόνα που δρουν στο σχηματισμό της κυτταροδιαίρεσης, προκαλώντας ανώμαλους πυρήνες. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα ζιζανιοκτόνα με χαρακτηριστική δραστική ομάδα την αμιδική. Θεωρούνται μαζί με την ομάδα των τριαζινών οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες ομάδες ζιζανιοκτόνων και οι κυριότεροι εκπρόσωποι της ομάδας αυτής είναι τα alachlor, metolachlor, propachlor, και propanil. Δρουν κυρίως με παρεμπόδιση στην πρωτεϊνική σύνθεση, στην κυτταρική διαίρεση, στην αύξηση των νεαρών φυτών, στην επιμήκυνση των



ριζών ή και στην αναστολή της φωτοσύνθεσης, προκαλώντας σημαντικές αλλαγές στην όξινη φωσφορυλίωση, στη σύνθεση χρωστικών, RNA, DNA, πρωτεϊνών και στο σχηματισμό δεσμών με τις ρυθμιστικές θέσεις της ανάπτυξης των φυτών. Η διάρκεια παραμονής τους στο έδαφος ποικίλει και κυμαίνεται από 2 – 6 εβδομάδες για το propachlor και alachlor έως και 10 – 14 εβδομάδες για το metolachlor (Buttle, 1990). Επίσης οι υψηλές τους διαλυτότητες και τα μεγάλα δυναμικά έκπλυσης τα κατατάσσουν ανάμεσα στους πιθανούς ρυπαντές των υπόγειων υδροφόρων (Πατακιούτας, 2000).

5) Πυρεθρινοειδή και φυσικές πυρεθρίνες: εντομοκτόνα επαφής και στομάχου ή του αναπνευστικού συστήματος, με σημαντική υπολειμματική δράση, ακίνδυνα όμως για τον άνθρωπο.

6) Φερομόνες

7) Ανόργανα άλατα των μετάλλων As, Zn, Cu, κ.ά. (Αλμπάνης Τ. & Καρράς Γ., 2000)

Τα παρασιτοκτόνα ανάλογα με την βιολογική τους δράση και με το είδος του οργανισμού που έχουν σχεδιαστεί να καταπολεμήσουν χωρίζονται σε:

1) Εντομοκτόνα: Είναι κάποιες χημικές, βιολογικές ή άλλες ουσίες που χρησιμοποιούνται για να καταπολεμηθούν τα έντομα, που τρώνε τα διάφορα μέρη των φυτών, χωρίς να βλάπτουν τα ίδια.

2) Ζιζανιοκτόνα: Είναι οι χημικές ουσίες που μπορούν να διαταράξουν τη φυσιολογία ενός φυτού με αποτέλεσμα την καταστροφή του. Διακρίνονται σε ζιζανιοκτόνα επαφής με οξεία δράση στα τμήματα των φυτών που ψεκάζονται, σε διασυστημικά ζιζανιοκτόνα που σε μικρό χρονικό διάστημα διαφοροποιούν την ανάπτυξη και τις λειτουργίες του φυτού και σε απολυμαντικά εδάφους που αναστέλλουν την ανάπτυξη των φυτών στο έδαφος. Επιδρούν στους οργανισμούς μετά από επαφή με το δέρμα και μέσω της αναπνευστικής οδού προκαλώντας ανορεξία, διαταραχές στην αναπνοή, δύσπνοια ακόμα και το θάνατο.

3) Μυκητοκτόνα: Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται για τη θανάτωση ή την αναστολή της ανάπτυξης των σπόρων ή των μυκήτων του ονομάζονται μυκητοκτόνα.

4) Βακτηριοκτόνα: είναι ουσίες, είτε φυσικής είτε συνθετικής προέλευσης, που δρουν καταστρεπτικά επί των βακτηρίων, ιδιαίτερα στην πράξη κατά των παθογόνων.

5) Ακαρεοκτόνα: Είναι χημικές ουσίες που χαρακτηρίζονται από εξειδικευμένη τοξική δράση εναντίον των ακάρεων και χρησιμοποιούνται αποκλειστικά σαν ακαρεοκτόνα.

6) Λειμανοκτόνα ή Τρωκτικόνα: Τα τρωκτικοκτόνα χρησιμοποιούνται για την εξόντωση των ποντικών και των αρουραίων (Δημητρίου Α., 2000).

7) Νηματωδοκτόνα.

1.2. Νηματωδοκτόνα

1.2.1 Γενικά

Οι νηματώδεις σήμερα σε πολλές καλλιέργειες αποτελούν ένα εξελισσόμενο πρόβλημα. Ως γνωστόν οι νηματώδεις είναι μικροσκοπικοί ζωντανοί οργανισμοί σκωληκόμορφοι που ζουν ελεύθεροι στο έδαφος ή και παρασιτούν τις ρίζες των φυτών (εικόνα 1.1). Τα θηλυκά γεννούν αυγά από τα οποία εκκολάπτονται οι νύμφες οι οποίες μοιάζουν μορφολογικά με τα ενήλικα.



Εικόνα

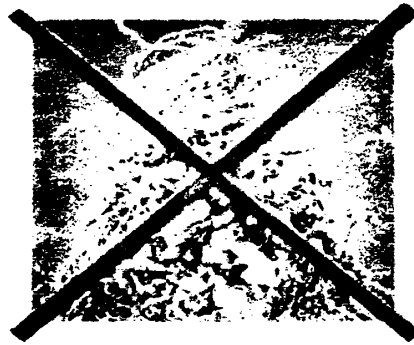
1.1 Νηματώδεις

Οι νύμφες όταν αναπτύσσονται υπόκεινται σε 4 εκδύσεις και στο τέλος έχουμε την εμφάνιση του τέλειου ατόμου. Οι ζημιές που προκαλούν γενικά οι νηματώδεις στις καλλιέργειες είναι πολλές και σημαντικές.

- καταστρέφουν τα ριζικά τριχίδια των φυτών με αποτέλεσμα να μη τρέφονται σωστά.
- δημιουργούν πληγές στο ριζικό σύστημα με συνέπεια την εμφάνιση δευτερογενών μολύνσεων από επιθετικούς μύκητες και βακτήρια.
- πολλά είδη νηματωδών μεταφέρουν ιώσεις στα φυτά.
- ανθεκτικά φυτά σε διάφορες ασθένειες εδάφους μπορούν να χάσουν την ανθεκτικότητά τους μετά από προσβολή νηματωδών.
- τέλος προκαλούν μείωση των αποδόσεων και καχεκτική ανάπτυξη των φυτών.

Οι νηματώδεις προκαλούν σημαντικές ζημιές στην πατάτα και στην τομάτα. Τα είδη των νηματωδών που προσβάλουν τις ρίζες της τομάτας είναι κυρίως του γένους των *Meloidogyne* και ειδικά στην Ελλάδα έχουν βρεθεί τα εξής είδη: *Meloidogyne incognita*, *M. Javanica*, *M. Arenaria* και ελάχιστα ο *M. Acrita*. Οι *Meloidogyne* και συγκεκριμένα οι νύμφες του 2^{ου} σταδίου προκαλούν εξογκώματα στις ρίζες.

Τα αποτελέσματα είναι το φυτό να μην μπορεί να απορροφήσει θρεπτικά στοιχεία και νερό από το έδαφος με συνέπεια τα φυτά να υποφέρουν από έλλειψη νερού. Τα μακροσκοπικά συμπτώματα αυτής της προσβολής είναι η μάρανση του φυτού κυρίως κατά την περίοδο της έντονης ανάπτυξής του, το μέγεθός του να είναι μικρότερο του κανονικού και τα φύλλα να εμφανίζουν χλωρωτικά συμπτώματα.



Εικόνα 1.2 Προσβολή ρίζας

Αν η προσβολή ξεκινήσει από τα νεαρά φυτά ένας αριθμός από αυτά νεκρώνεται. Εκτός όμως από τις άμεσες, οι νηματώδεις προκαλούν και έμμεσες ζημιές, όπως δευτερογενείς προσβολές των ριζών από παθογόνους μύκητες (*Fusarium*, *Verticillium*, *Rhizoctonia* και βακτήρια *Pseudomonas*) οι οποίοι προκαλούν σάπισμα των ριζών και νέκρωση των φυτών (εικόνα 1.2). Ειδικά η συνύπαρξη *Meloidogyne* και *Fusarium oxysporum* (συνεργισμός) μπορεί να νεκρώσει άμεσα τα φυτά της τομάτας, ακόμα και ποικιλίες ανθεκτικές στο μύκητα *Fusarium sp.*

Επίσης έχει παρατηρηθεί και συνεργισμός μεταξύ *Meloidogyne* και του βακτηρίου *Pseudomonas solanacearum*. Οι ζημιές στην τομάτα από τους νηματώδεις (κυρίως τους *Meloidogyne*) στην Ελλάδα εκτιμάται ότι ανέρχονται στο 12-15% της συνολικής παραγωγής.

1.2.2 Κατάταξη των δραστικών ουσιών σε ομάδες

A. Πτητικά νηματωδοκτόνα

Στην κατηγορία αυτή, εκτός του γνωστού βρωμιούχου μεθυλίου (του οποίου η χρήση είναι πλέον ελεγχόμενη και μόνο για ειδικές περιπτώσεις), υπάρχουν και δύο ακόμα εγκεκριμένες πτητικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές, μετά από έγχυση στο έδαφος, διαχέονται σε αέρια κατάσταση σχετικά εύκολα

(ανάλογα και με τις συνθήκες του εδάφους) και επιτυγχάνουν ομοιόμορφη κατανομή σε ικανοποιητικό για την καταπολέμηση των νηματωδών βάθος.

Αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες: 1,3 – dichloropropene, chloropicrin. Η πρώτη έχει καθαρά νηματωδοκτόνο δράση, ενώ η δεύτερη κυρίως μυκητοκτόνο και δευτερευόντως νηματωδοκτόνα δράση.

Β. Νηματωδοκτόνα που ελευθερώνουν πτητικές ενώσεις

Στην κατηγορία αυτή υπάγονται ορισμένες ενώσεις που οι ίδιες δεν είναι πτητικές, αλλά μετά την εφαρμογή τους στο έδαφος διασπώνται ελευθερώνοντας πτητικές νηματωδοκτόνες ουσίες (με δράση επίσης σε μύκητες, έντομα κλπ)

1) Ενώσεις που ελευθερώνουν ισοθειοκυανικό μεθύλιο: diazomet, metam, potassium-N-hydroxymethyl-N-methyldithiocarbamate.

2) Ενώσεις που ελευθερώνουν διθειάνθρακα: sodium tetrathiocarbonate.

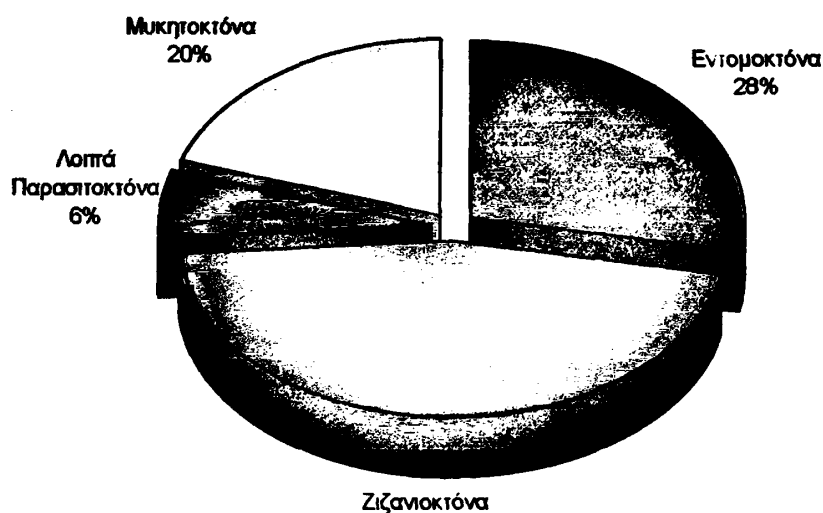
Γ. Μη πτητικά νηματωδοκτόνα

Δεν διαχέονται εύκολα στο έδαφος και για την κατανομή τους έχει ιδιαίτερη σημασία η καλή ενσωμάτωση. Έχουν δράση επαφής, ενώ ορισμένα είναι και διασυστηματικά (προσλαμβάνονται και κυκλοφορούν στο φυτό) καταπολεμώντας και έντομα φυλλώματος. (Γιαννοπολίτης Κ. Ν., 2005).

1.3 Παραγωγή και χρήση φυτοφαρμάκων

Τα παρασιτοκτόνα που χρησιμοποιούνται περισσότερο σε παγκόσμιο επίπεδο είναι τα εντομοκτόνα, τα ζιζανιοκτόνα και ακολουθούν τα μυκητοκτόνα ενώ οι υπόλοιπες κατηγορίες αντιπροσωπεύουν πολύ μικρό ποσοστό (σχήμα 1.3). Παγκοσμίως η παραγωγή και η κατανάλωση των οργανικών φυτοφαρμάκων έχει αυξηθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες και αυτό οφείλεται κυρίως στην εντατικοποίηση των καλλιεργειών, στην αξιοποίηση περισσότερων εκτάσεων από την μετατροπή τους σε αρδευόμενες, στην καθιέρωση ποικιλιών και υβριδίων με υψηλές αποδόσεις αλλά και μεγαλύτερες απαιτήσεις σε παρασιτοκτόνα και τέλος στην εμφάνιση ανθεκτικότητας σε πολλά είδη εντόμων,

ζιζανίων και μυκήτων. Η παγκόσμια κατανάλωση ξεπερνά τα 2,5 εκατομμύρια τόνους δραστικής ουσίας από ένα σύνολο 10000 σκευασμάτων που χρησιμοποιούν πάνω από 1000 δραστικές ουσίες ενώ κάθε χρόνο προστίθενται ύστερα από σχετικές εγκρίσεις εκατοντάδες νέα σκευάσματα. (Αλμπάνης και Καρράς, 2000).



Σχήμα 1.3 Η παγκόσμια κατανομή στην αγορά φυτοφαρμάκων κατά την περίοδο 2000 (Agrow, 2000)

Η μεγαλύτερη χρήση των ζιζανιοκτόνων σε γεωργικές και άλλες εφαρμογές οφείλεται στο γεγονός ότι τα ζιζάνια αποτελούν το σημαντικότερο παράγοντα στη μείωση της παραγωγής μιας καλλιέργειας αλλά και το μεγαλύτερο πρόβλημα σε κοινόχρηστους χώρους (δρόμοι, αεροδρόμια, γραμμές τρένων κ.τ.λ) (Sherma J., 1993).

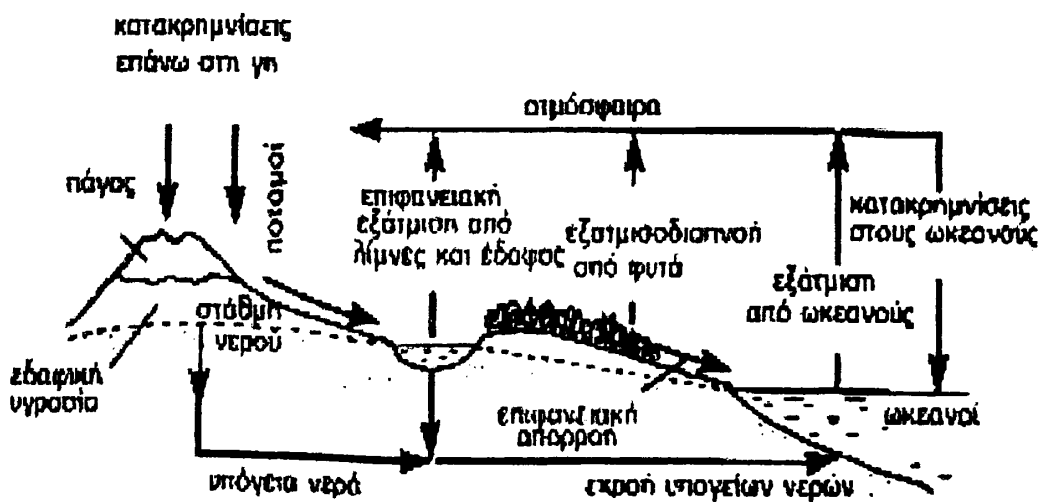
Η χρήση των φυτοφαρμάκων στη χώρα μας, κατά τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα. Στον Πίνακα 1.4 παρουσιάζονται οι ποσότητες των δραστικών ουσιών που πουλήθηκαν στην Ε.Ε. και στην χώρα μας κατά κατηγορία φυτοφαρμάκων, τα έτη 1991, 1996, 2001.

Πίνακας 1.4 Κατανάλωση φυτοφαρμάκων στην Ε.Ε. και την Ελλάδα σε τόνους (Πηγή Eurostat)

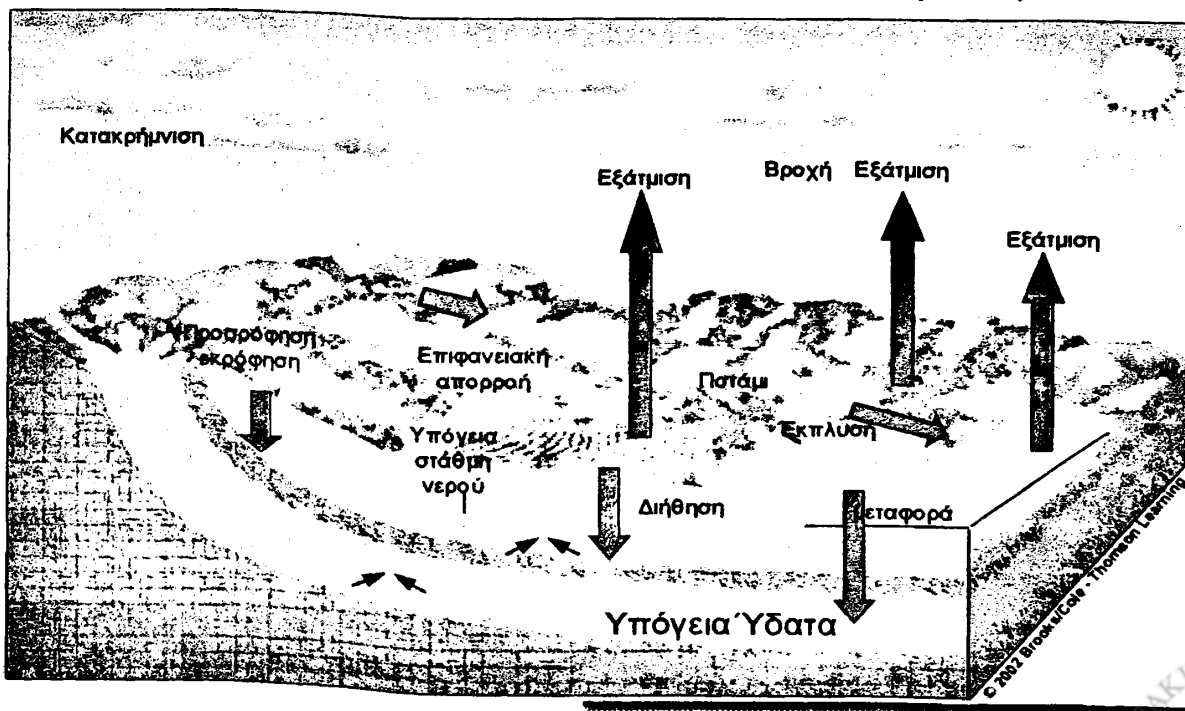
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟΥ	1991		1996		2001	
	Ε.Ε.	Ελλάδα	Ε.Ε.	Ελλάδα	Ε.Ε.	Ελλάδα
ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΑ	157000	2530	123395	3248	149094	4860
ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ	100480	2080	115884	2717	111597	2650
ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΑ	25120	2150	33548	2440	33538	2638
ΥΠΟΛΟΙΠΑ	31400	1100	28462	1465	33051	963
ΣΥΝΟΛΟ	314000	7860	301289	9870	327280	11111

1.4 Εισροές Φυτικής Παραγωγής και Υδρολογικός Κύκλος

Όπως φαίνεται και στη σχετική απεικόνιση του υδρολογικού κύκλου (Εικόνα 1.5), οι ποταμοί και οι λίμνες είναι αποδέκτες των νερών απορροής των λεκανών τους. Τα νερά αυτά προέρχονται είτε από άμεσες κατακρημνίσεις και λιώσιμο χιονιού ή πάγων, ή είναι νερά υπερχείλισης υπογείων υδροφόρων συστημάτων, επιφανειακής απορροής και στραγγίσεων γης. Η φυσική κατάσταση της ποιότητας των νερών ενός ποταμού ή μίας λίμνης σπάνια διατηρείται σταθερή και επηρεάζεται από τη βιομηχανική ή αγροτική χρήση της γης στη λεκάνη απορροής του.



Εικόνα 1.5 Υδρολογικός κύκλος (προσαρμογή από τον Gray, 1994)



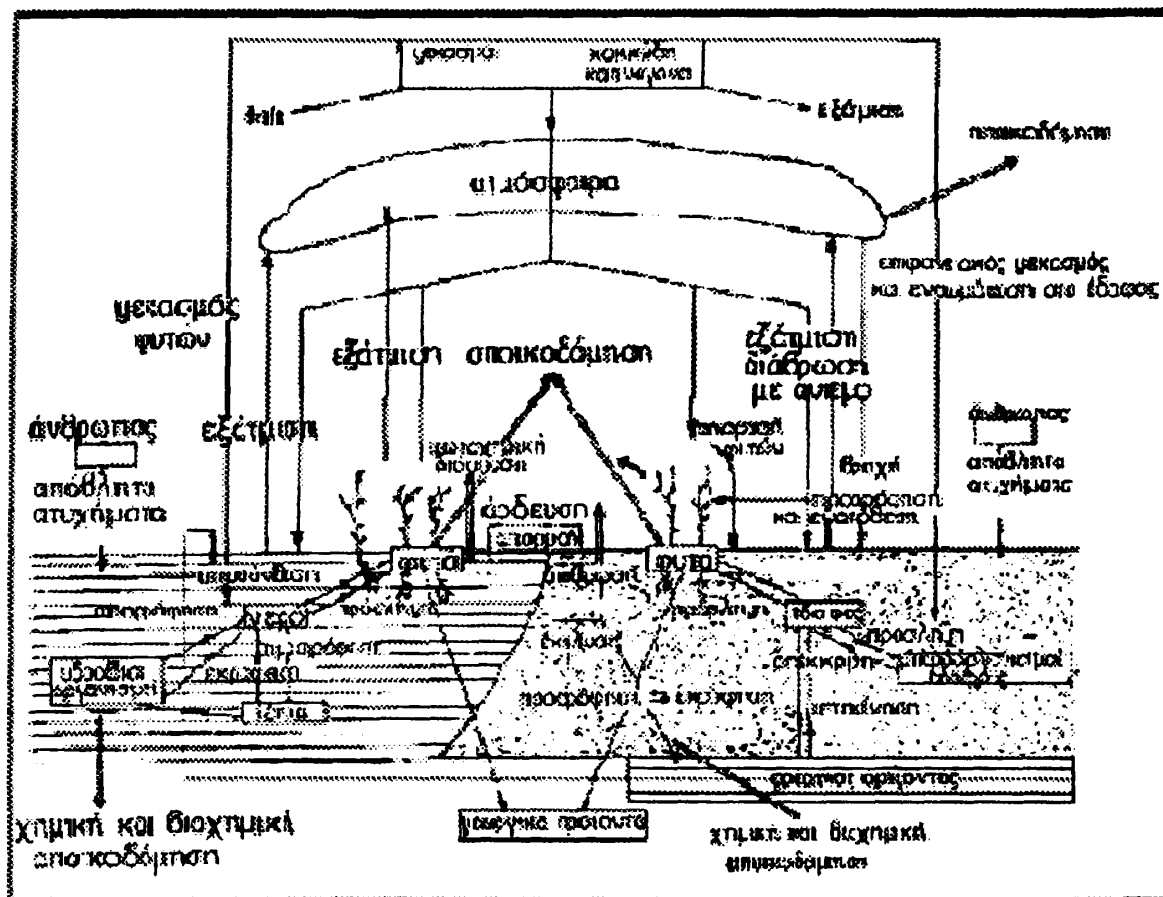
Τη δεκαετία του 60 παρουσιάσθηκαν οι πρώτες εργασίες που αναφέρονταν στην ύπαρξη υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων (οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων DDT) και στις τοξικές τους επιδράσεις στους υδρόβιους οργανισμούς (Carson 1962, Cope 1965). Οι αναφορές παρουσίας υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στα υπόγεια και επιφανειακά υδατικά συστήματα αυξήθηκαν σημαντικά τα επόμενα χρόνια. Τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα αντικαταστάθηκαν από τα λιγότερο υπολειμματικά και λιπόφιλα οργανοφωσφορικά και καρβαμιδικά εντομοκτόνα. Παρόλα αυτά υπολείμματα και των νεότερων αυτών ομάδων αγροχημικών αναφέρθηκαν στα υπόγεια και επιφανειακά νερά.

Για την προστασία της υγείας του ανθρώπου θεσπίστηκαν ανώτερα επιτρεπτά όρια υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων σε υπόγεια και επιφανειακά νερά. Τα όρια αυτά σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία των ΗΠΑ βασίστηκαν σε μελέτες αξιολόγησης των τοξικολογικών επιπτώσεων των διαφόρων γεωργικών φαρμάκων στον άνθρωπο και χαρακτηρίζονται με τον όρο HGLs (Health Guidance Levels) (Cohen et al, 1984), ενώ με την Οδηγία 778/80 της Ευρωπαϊκής Κοινότητας το όριο αυτό (MACs) είναι ενιαίο για όλα τα γεωργικά φάρμακα και καθορίστηκε στο 0.1 $\mu\text{g/l}$ για το κάθε φάρμακο και στο 0.5 $\mu\text{g/l}$ για τη συνολική συγκέντρωση γεωργικών φαρμάκων στο νερό. Με την εφαρμογή της πιο πάνω Κοινοτικής Οδηγίας υπόγεια νερά διαφόρων χωρών όπως της Δανίας, Ολλανδίας, Ιταλίας, Αγγλίας χαρακτηρίστηκαν ακατάλληλα για χρήση προς ύδρευση και στις χώρες αυτές ήδη απαγορεύτηκε η κυκλοφορία ορισμένων γεωργικών φαρμάκων στις περιοχές που διαπιστώθηκε το πρόβλημα ρύπανσης (π.χ. απαγόρευση της χρησιμοποίησης του ζιζανιοκτόνου atrazine στη Β. Ιταλία, Γερμανία, κ.ά.) (Carter 1999, Barbash et al, 2001: Li et al, 2001).

1.5 Η Τύχη των Φυτοφαρμάκων στο Περιβάλλον

Η μεταφορά, κατανομή και τύχη των γεωργικών φαρμάκων στο περιβάλλον παρουσιάζεται στην εικόνα 1.6 (Leonard et al., 1990). Όμως σήμερα, οι σημαντικότεροι τρόποι απομάκρυνσης γεωργικών φαρμάκων από τον τόπο εφαρμογής τους θεωρούνται:

- α) η έκπλυση (leaching) προς τα αβαθή και βαθιά υπόγεια νερά,
 β) η απορροή (runoff) με ταυτόχρονη διάβρωση εδαφών, προς τα επιφανειακά νερά,
 γ) η μεταφορά ψεκαστικού υγρού κατά τον ψεκασμό σε μεγάλες αποστάσεις (drift) και
 δ) η εξάτμιση γεωργικών φαρμάκων από τις ψεκασμένες επιφάνειες, μεταφορά αυτών δια της ατμόσφαιρας και επαναφορά στη γη δια των κατακρημνίσεων (βροχή, χιόνι) (Arnold 1995).



Εικόνα 1.6 Μεταφορά, κατανομή και τύχη γεωργικών φαρμάκων στο περιβάλλον (Leonard et al. 1976).

Σε αρκετές περιπτώσεις τα υπόγεια νερά καταλήγουν σε επιφανειακούς υδροφόρους ορίζοντες, όπως λίμνες ή ποτάμια της ευρύτερης περιοχής ή χρησιμοποιούνται για την ύδρευση παρακείμενων αστικών περιοχών (Spliid & Koppen, 1998). Η κάθετη μετακίνηση των γεωργικών φαρμάκων και λοιπών οργανικών και ανόργανων (νιτρικά) ρύπων στα βαθύτερα εδαφικά στρώματα ονομάζεται έκπλυση και έχει ως συνέπεια τη ρύπανση των υπόγειων

υδροφόρων οριζόντων. Η πιθανότητα έκπλυσης ενός γεωργικού φαρμάκου στα υπόγεια νερά εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του φαρμάκου (υδατοδιαλυτότητα, πτητικότητα), φυσικοχημικές ιδιότητες (σύσταση εδάφους, οργανική ουσία, pH) και υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά του εδάφους (βάθος υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα), τις κλιματικές συνθήκες (ύψος βροχόπτωσης) και τις αγροτικές πρακτικές που χρησιμοποιούνται (είδος καλλιέργειας, τρόπος και χρόνος εφαρμογής).

Κατά τη διάρκεια της επιφανειακής απορροής, νερό και διαλυμένα σε αυτό σωματίδια μετακινούνται επιφανειακά από αγρούς και μη καλλιεργήσιμες εκτάσεις σε παρακείμενα επιφανειακά υδροφόρα συστήματα (Leonard, 1990). Οι ποσότητες των οργανικών κυρίως ρύπων, που μεταφέρονται με το νερό απορροής στα επιφανειακά υδροφόρα συστήματα, εξαρτάται από τις συγκεκριμένες εδαφικές (σύσταση εδάφους, υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά) και κλιματικές συνθήκες (υψηλή βροχόπτωση), τις αγροτικές πρακτικές που χρησιμοποιούνται (επιφανειακή εφαρμογή φυτοφαρμάκων ή ενσωμάτωση στο έδαφος) και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες (πτητικότητα, υδατοδιαλυτότητα) και τις ποσότητες των φυτοφαρμάκων που εφαρμόζονται.

Οι παραπάνω παράγοντες δεν δρουν μεμονωμένα αλλά οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό τις ποσότητες των ρύπων που θα μεταφερθούν στα παρακείμενα υδατικά συστήματα. Έτσι, για παράδειγμα εάν μετά τη χρήση φυτοφαρμάκων που εφαρμόζονται επιφανειακά στο έδαφος και που χαρακτηρίζονται από υψηλή υδατοδιαλυτότητα, ακολουθεί υψηλή βροχόπτωση, υπάρχει κίνδυνος έντονης επιφανειακής απορροής με συνέπεια τη μεταφορά σημαντικών ποσοτήτων γεωργικών φαρμάκων στα παρακείμενα υδροφόρα συστήματα.

Γενικότερα, έχει πλέον αποδειχθεί ότι υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ των ποσοτήτων των γεωργικών φαρμάκων που χρησιμοποιούνται σε μία περιοχή και των συγκεντρώσεων τους που ανιχνεύονται στα παρακείμενα υδροφόρα συστήματα (Kreuger 1998, Battaglin et al., 2000). Το ποσοστό της εφαρμοζόμενης ποσότητας ενός γεωργικού φαρμάκου που μεταφέρεται στα επιφανειακά νερά λόγω απορροής κυμαίνεται συνήθως από 0.1-2% αναλόγως με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του φαρμάκου και της εδαφοκλιματικές συνθήκες (Larson et al., 1995, Hayo & van de Werf 1996, Kreuger 1998).



1.6 Τα Φυτοφάρμακα και η Συμπεριφορά τους στο Εδαφικό και Υδάτινο Περιβάλλον

Κατά τα τελευταία 40-50 χρόνια, μεγάλες σχετικά ποσότητες φυτοφαρμάκων έχουν προστεθεί στο έδαφος απ' ευθείας για την καταπολέμηση φυτοπαράσιτων που διαβιούν σ' αυτό, ή έμμεσα ως αποτέλεσμα απορροής, από επεμβάσεις στο υπέργειο μέρος των φυτών (Αλμπάνης Τ., 1997). Υπολογίζεται ότι περίπου το 50% της δραστικής ουσίας που ψεκάζεται στα φύλλα απολήγει τελικά στο έδαφος. Ο χρόνος που θα παραμείνει ένα φυτοφάρμακο στο έδαφος, μετά την εφαρμογή του (υπολειμματική διάρκεια), έχει μεγάλη σημασία από απόψεως προστασίας του περιβάλλοντος.

Η είσοδος και η αρχική κατανομή των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον καθορίζεται από τον τρόπο, χρόνο, σημείο εφαρμογής αλλά και από τη δοσολογία και συχνότητα επεμβάσεων. Οι παράμετροι αυτοί σε συνδυασμό με τις καιρικές συνθήκες κατά την εφαρμογή καθορίζουν την κατανομή του σε ένα οικοσύστημα. Σημαντικοί παράμετροι επίσης, είναι και η γειννίαση με υδάτινους όγκους, η διαμόρφωση και κατάσταση του εδάφους και ο τύπος βλάστησης. Ο συνδυασμός όλων αυτών των παραμέτρων καθορίζει την ποσότητα του φυτοπροστατευτικού προϊόντος στο έδαφος, φυτά, νερά, ζώα και αέρα.

Δύο είναι οι βασικοί τρόποι μέσω των οποίων μπορούν τα φυτοφάρμακα να φθάσουν στα επιφανειακά και στα υπόγεια νερά: η έκπλυση (leaching) προς τα αβαθή και βαθιά υπόγεια νερά και η απορροή (runoff) με ταυτόχρονη διάβρωση εδαφών, προς τα επιφανειακά νερά (Αλμπάνης Τ., 1997).

1.6.1. Εμμονή (Persistence)

Η εμμονή (Persistence) καθορίζει τη δυνατότητα προσρόφησης και συγκράτησης του γεωργικού φαρμάκου στο έδαφος. Τα περισσότερα φυτοφάρμακα αποδομούνται ως συνέπεια διαφορετικών χημικών και μικροβιολογικών διεργασιών στο έδαφος. Γενικά, οι χημικές διεργασίες οδηγούν μόνο σε μερική απενεργοποίηση των φυτοφαρμάκων ενώ οι 16 μικροοργανισμοί του εδάφους μπορούν να αποδομήσουν εντελώς πολλά φυτοφάρμακα σε

διοξειδίο του άνθρακα, νερό και άλλα ανόργανα συστατικά. Πολλά φυτοφάρμακα διασπώνται σε ενδιάμεσες ουσίες, τους μεταβολίτες. Η βιολογική δραστηριότητα αυτών των ουσιών μπορεί επίσης να έχει περιβαλλοντική σημασία. Επειδή οι πληθυσμοί των μικροοργανισμών μειώνονται ταχύτατα κάτω από τη «ζώνη» της ρίζας, τα φυτοφάρμακα που διηθούνται πέρα από αυτό το βάθος είναι λιγότερο πιθανό να αποδομηθούν (Rao & A.G. Hornsby 2001).

Η εμμονή εκφράζεται ως ημιπερίοδος ζωής (DT50) και είναι ο χρόνος (σε ημέρες, εβδομάδες ή έτη) που απαιτείται για να διασπασθεί το 50% της αρχικής συγκέντρωσης του φυτοπροστατευτικού προϊόντος και δίνεται συνήθως ως εύρος. Με βάση αυτόν το συντελεστή τα φυτοφάρμακα ταξινομούνται σε 3 κατηγορίες (μη-έμμονα με $DT50 < 30$ ημέρες, μετρίως έμμονα με $DT50 30-100$ ημέρες και έμμονα με $DT50 > 100$ ημέρες).

Οι τιμές DT50 υπολογίζονται ξεχωριστά για το έδαφος, το νερό (υδρόλυση) ή παρουσία φωτός (φωτόλυση) και συνεκτιμώνται για την πρόβλεψη ρύπανσης του υδάτινου περιβάλλοντος (Rao & A.G. Hornsby 2001).

1.6.2. Διαλυτότητα και Προσρόφηση

Πιθανότατα η πιο σημαντική ιδιότητα ενός φυτοφαρμάκου που επηρεάζει τη μετακίνησή του, μέσω του νερού να είναι η διαλυτότητά του (Solubility). Το έδαφος είναι ένα σύνθετο μείγμα στερεών, υγρών και αερίων συστατικών που παρέχει το βιολογικό υποστηρικτικό σύστημα στις ρίζες των αναπτυσσόμενων φυτών αλλά παρέχει και τη δυνατότητα ανάπτυξης σε μικροοργανισμούς όπως τα βακτήρια. Όταν ένα φυτοφάρμακο βρεθεί στο έδαφος ένα μέρος αυτού θα προσκολληθεί στα μόρια του εδάφους μέσω μια διαδικασίας που ονομάζεται προσρόφηση (Absorption) και ένα μέρος θα διαλυθεί και θα αναμειχθεί με το νερό ανάμεσα στα μόρια του εδάφους (εδαφοδιάλυμα). Καθώς όλο και περισσότερο νερό εισάγεται στο έδαφος μέσω της βροχής ή της άρδευσης, το προσροφημένο στα μόρια του εδάφους φυτοφάρμακο αποχωρίζεται μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται εκρόφηση (Desorption). Η διαλυτότητα ενός φυτοφαρμάκου και η προσρόφηση του στο χώμα σχετίζονται αντιστρόφως, δηλαδή η αυξανόμενη διαλυτότητα οδηγεί σε λιγότερη προσρόφηση (Χρυσάγη 2006; Rao & A.G. Hornsby 2001).

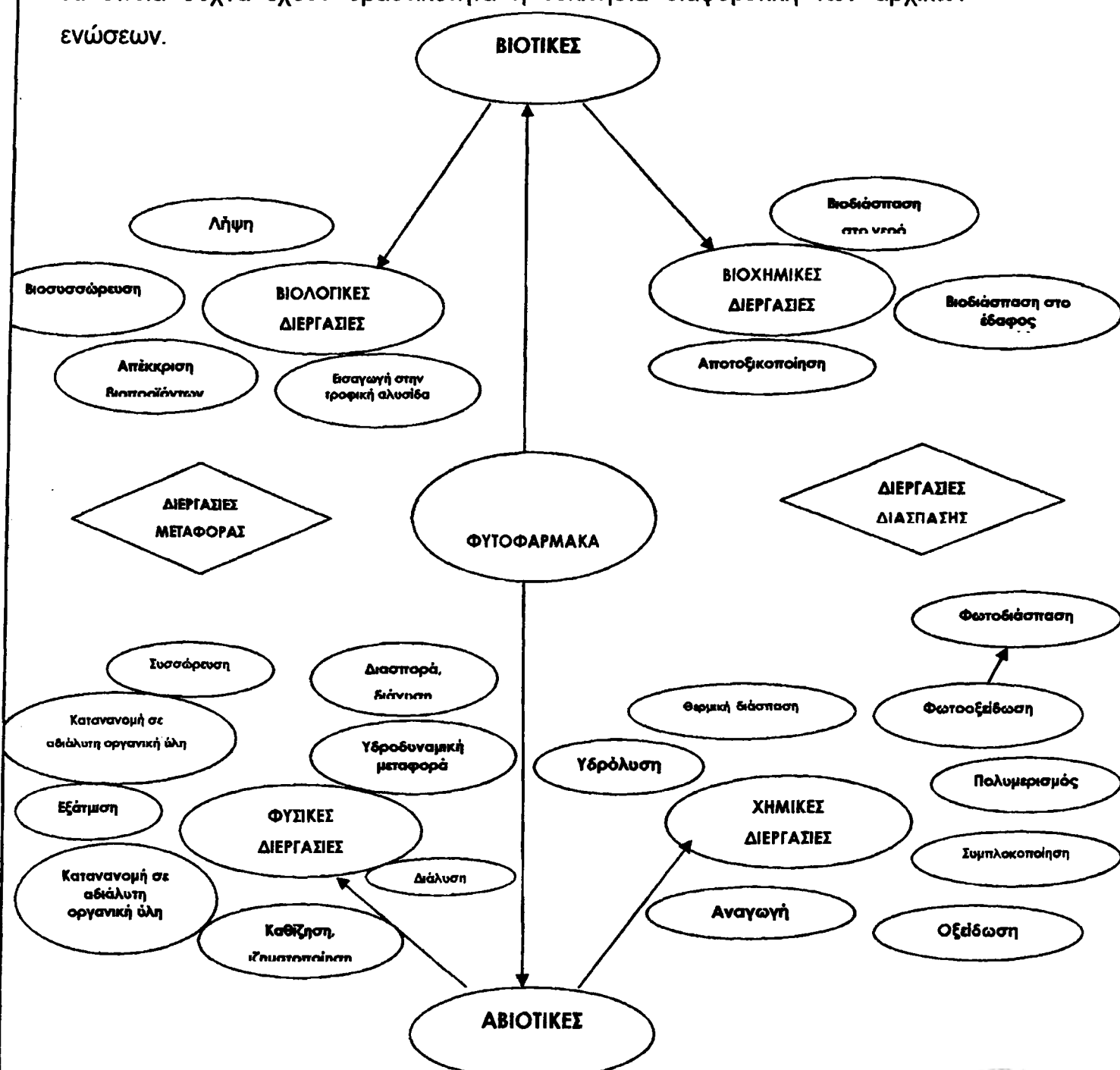
Ένας από τους πιο χρήσιμους δείκτες για τον ποσοτικό προσδιορισμό της προσρόφησης των φυτοφαρμάκων στο έδαφος είναι ο συντελεστής καταμερισμού (Partition Coefficient, PC). Ως συντελεστής καταμερισμού ορίζεται η αναλογία της συγκέντρωσης φυτοφαρμάκου στην κατάσταση προσρόφησης (το οποίο είναι συνδεδεμένο στα μόρια του εδάφους) και στην φάση της διάλυσης. Κατά συνέπεια, για ένα δεδομένο ποσό φυτοφαρμάκου που εφαρμόζεται, όσο μικρότερος είναι ο συντελεστής καταμερισμού (PC), τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση φυτοφαρμάκου στην φάση της διάλυσης. Ο συντελεστής καταμερισμού καθιστά δυνατόν να αξιολογήσουμε την πιθανότητα απώλειας ενός συγκεκριμένου φυτοφαρμάκου μέσω της απορροής ή της έκπλυσης σε ένα συγκεκριμένο χώμα, μέσω του τύπου:

$$K = (PC) (\%OM) (0.0058),$$

όπου το K είναι ο δείκτης προσρόφησης ενός δεδομένου φυτοφαρμάκου σε ένα συγκεκριμένο χώμα, % OM είναι το επί τοις εκατό της οργανικής ουσίας στο χώμα, όπως καθορίζεται από τη χημική ανάλυση του χώματος και PC είναι ο συντελεστής καταμερισμού του φυτοφαρμάκου. Σημειώνεται ότι για τα φυτοφάρμακα που δεν προσροφώνται στο χώμα, το PC είναι ίσο με μηδέν και ως εκ τούτου, $K = 0$. Τα ανόργανα ιόντα, όπως το νιτρικό άλας και το χλωρίδιο, δεν προσροφούνται από τα περισσότερα χώματα. Κατά συνέπεια, τα φυτοφάρμακα με PC ή $K = 0$ θα διυλισθούν κατά τρόπο παρόμοιο με το νιτρικό άλας ή το χλωρίδιο (Rao & A.G. Hornsby 2001).

1.7 Διεργασίες μεταφοράς και διάσπασης των φυτοφαρμάκων

Ένα φυτοφάρμακο ή ένας οργανικός μικρορυπαντής στο περιβάλλον μπορεί να υποστεί διάφορες αβιοτικές (φυσικές και χημικές), καθώς επίσης και βιοτικές (βιολογικές και βιοχημικές) διεργασίες διάσπασης (Σχήμα 1.7) που μπορούν να οδηγήσουν σύνθετες ενώσεις σε μια σειρά προϊόντων διάσπασης, τα οποία συχνά έχουν δραστηριότητα ή ευκινησία διαφορετική των αρχικών ενώσεων.



Σχήμα 1.7 Διεργασίες μεταφοράς και διάσπασης οργανικών ρυπαντών στο περιβάλλον (Δήμου, 2005)

1.7.1 Διεργασίες μεταφοράς των φυτοφαρμάκων

1.7.1.1 Εξάτμιση – Εξάχνωση

Με την εξάτμιση ή εξάχνωση πραγματοποιείται η μεταφορά ενός φυτοφαρμάκου από το έδαφος, τα φύλλα των φυτών και το νερό στον αέρα. Για μερικές κατηγορίες φυτοφαρμάκων αποτελεί μια σημαντική διεργασία απώλειάς τους και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η τάση ατμών, η διαλυτότητα, η μορφή του σκευάσματος και ο τρόπος εφαρμογής του φυτοφαρμάκου. Οι απώλειες λόγω αυτών των διεργασιών είναι σημαντικές και μπορούν να φθάσουν στο 20 – 50 % για φυτοφάρμακα με μεγάλη πτητικότητα. Σημαντικό ρόλο στην διεργασία αυτή μεταφοράς των φυτοφαρμάκων έχουν και διάφορα περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά όπως η θερμοκρασία, η ταχύτητα του αέρα, και η υγρασία καθώς και το είδος της επιφάνειας από την οποία εξατμίζεται αυτό (εδαφική, υδάτινη, φυλλική κλπ.)

1.7.1.2 Έκπλυση

Η έκπλυση είναι το φαινόμενο της μετακίνησης ενός φυτοφαρμάκου με τη ροή του νερού της βροχόπτωσης ή άρδευσης από την επιφάνεια προς τα βαθύτερα στρώματα του εδάφους και ενδεχόμενα στα υπόγεια νερά δια μέσω φιλτραρίσματος του νερού στο έδαφος η οποία είναι και η πιο ανησυχητική μορφή τοξικότητας. Ο βαθμός της έκπλυσης ποικίλει στις διάφορες κατηγορίες φυτοφαρμάκων και εξαρτάται κυρίως από τη διαλυτότητά τους, τη δομή, τη διαπερατότητα και την κλίση του εδάφους, το pH, το βαθμό προσρόφησής τους από τα κολλοειδή και την οργανική ουσία του εδάφους, από το ύψος και τη συχνότητα της βροχόπτωσης, καθώς και από τον τρόπο, την ποσότητα και τη συχνότητα της άρδευσης.

Γενικά φυτοφάρμακα με μικρή διαλυτότητα και προσρόφηση από το έδαφος έχουν μικρό βαθμό μετακίνησης προς τα κατώτερα στρώματα του εδάφους (Oliver G.R., et al, 1987). Η έκπλυση είναι μεγαλύτερη στα αμμώδη εδάφη τα οποία χαρακτηρίζονται από χαλαρή δομή και μεγάλη διαπερατότητα,

από ότι σε αργιλοπηλώδη εδάφη τα οποία είναι πιο συνεκτικά και έχουν μικρότερη διαπερατότητα. Από το σύνολο των φυτοφαρμάκων τα περισσότερα εμφανίζουν χαμηλή έως μέτρια κινητικότητα στο έδαφος και μόνο στα επιφανειακά του στρώματα, αν και πολλά από αυτά έχουν μεγάλη διαλυτότητα και μικρή συγγένεια ως προς την οργανική ύλη του εδάφους (συντελεστής K_{oc}) κατά την προσρόφησή τους.

1.7.1.3 Επιφανειακή απορροή

Η μετακίνηση των φυτοφαρμάκων με το νερό της επιφανειακής απορροής ή και του εδάφους είναι άλλη μία οδός μεταφοράς τους στο περιβάλλον δια μέσω των στραγγιστικών τάφρων. Αυτός ο τρόπος αποκτά εξέχουσα σημασία σε περιπτώσεις ισχυρών καταιγίδων αμέσως μετά την εφαρμογή των φυτοφαρμάκων, με αποτέλεσμα να παρασύρονται με τα συστατικά του εδάφους και ειδικά σε περιπτώσεις εδαφών με μεγάλες κλίσεις. Τέτοιου είδους φαινόμενα μπορούν να φθάσουν τη μεταφορά των φυτοφαρμάκων με επιφανειακή απορροή σε μεγάλα ποσοστά μέχρι και στο 6% της αρχικής δόσης (**Baker J.L., et al, 1976**).

Επιφανειακή απορροή, σε μικρότερο όμως βαθμό, έχουμε σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής των φυτοφαρμάκων σε καλλιέργειες. Αυτή λαμβάνει χώρα από την άρδευση των καλλιεργειών ή από μικρότερες εντάσεως βροχοπτώσεις. Το μέγεθος της απορροής εξαρτάται από τον τρόπο και την ποσότητα άρδευσης, τη χρονική διάρκεια και το ύψος της βροχόπτωσης, τη μέθοδο και το είδος της καλλιέργειας, τη μορφολογία, τον τύπο και την υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους, τη διαλυτότητα του φυτοφαρμάκου στο νερό και πολλών άλλων δευτερεύουσας σημασίας παραγόντων. Αν και οι εργασίες που έχουν σχέση με την επιφανειακή απορροή των φυτοφαρμάκων σε φυσικές συνθήκες είναι περιορισμένες, εν τούτοις η πλειονότητα αυτών επιβεβαιώνει το χαμηλό ποσοστό απορροής μικρότερο του 1% της εφαρμοζόμενης ποσότητας στις περιπτώσεις που δεν υπάρχουν έντονα καιρικά φαινόμενα (**Wauchope R. D., 1978**).

1.7.1.4 Απορρόφηση από τα φυτά

Η παρουσία του καλλιεργούμενου φυτού επιδρά στην απομάκρυνση ενός φυτοφαρμάκου από το έδαφος. Το μέγεθος της επίδρασης είναι αδύνατο να μετρηθεί και αυτό οφείλεται στη δυσκολία της απομόνωσης των έμμεσων επιδράσεων του φυτού στη θερμοκρασία, την υγρασία και μικροχλωρίδα του εδάφους, παράγοντες από τους οποίους επηρεάζεται σημαντικά η διάσπαση ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος (Ελευθεροχωρινός Η.Γ., 1996). Μία ποσότητα ενός φυτοφαρμάκου απορροφάται από τα φυτά και μεταβολίζεται μέσα σ' αυτά σε ανενεργό μορφή. Η ποσότητα αυτή με βάση την ποσότητα του διαπνεούμενου νερού από μια καλλιέργεια και τον βαθμό προσρόφησής τους από το έδαφος μπορεί να κυμαίνεται από 2,5 μέχρι 25% της αρχικής δόσης του φυτοφαρμάκου (Πατακιούτας Γ., 2000)

1.7.2 Διεργασίες διάσπασης των φυτοφαρμάκων

1.7.2.1 Υδρόλυση

Η υδρόλυση είναι από τις σημαντικές διεργασίες διάσπασης των φυτοφαρμάκων στο υδατικό περιβάλλον, ενώ για ορισμένες κατηγορίες από αυτά αποτελεί και τον κυριότερο μηχανισμό αποτοξικοποίησής τους. Ο μηχανισμός των φυτοφαρμάκων σε υδατικό περιβάλλον λαμβάνει χώρα σε όλες τις κατηγορίες φυτοφαρμάκων με διαφορετικούς ρυθμούς και μηχανισμούς με αποτέλεσμα ο χρόνος αντοχής τους (ημιπερίοδος ζωής) να κυμαίνεται από μερικές ημέρες έως και πολλούς μήνες (Πατακιούτας Γ., 2000)

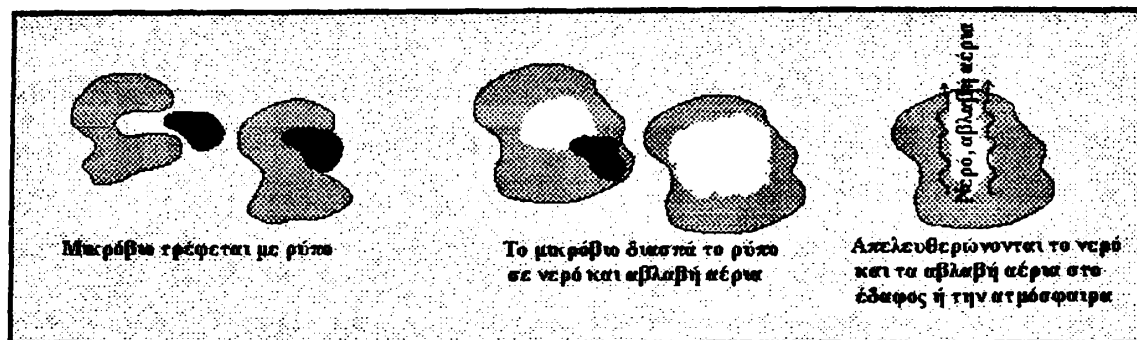
Οι ομάδες που υπόκεινται υδρόλυση σε περιβαλλοντικές συνθήκες είναι οι εξής: αμίδια, καρβαμίδια, εποξειδία, αλειφατικοί εστέρες, αλκυλ- και αρυλ- αλίδια, νιτρίλια, ενώ για ορισμένες ομάδες όπως τα εντομοκτόνα των οργανοφωσφορικών εστέρων η υδρολυτική διάσπαση είναι ο κυριότερος μηχανισμός αποτοξικοποίησής τους. Η υδρόλυση συνίσταται στη διάσπαση των μορίων του νερού σε H^+ και OH^- και την αντίδραση των παραπάνω ιόντων με τα

οργανικά μόρια. Το ποσοστό υδρόλυσης ενός φυτοφαρμάκου γενικά εκφράζεται μέσω του χρόνου ημιπεριόδου ζωής αυτού που για διάφορες κατηγορίες φυτοφαρμάκων μπορεί να ποικίλει από μερικά λεπτά μέχρι πολλούς μήνες (αμίδια). Οι παράγοντες που επηρεάζουν την υδρόλυση μιας χημικής ένωσης στα νερά, είναι η θερμοκρασία όπου συνήθως η αύξηση αυτής συνεπάγεται την αύξηση του ρυθμού υδρόλυσης, το pH, η παρουσία διαλυμένης οργανικής ουσίας (DOM), η παρουσία καταλυτικών επιφανειών στο έδαφος και τα μεταλλικά ιόντα (Yaron et al, 1985).

Η υδρολυτική διάσπαση ενός φυτοφαρμάκου εξαρτάται κυρίως από το pH και τη θερμοκρασία (Repetto R.G., et al, 1994). Σημαντικό ρόλο στους ρυθμούς υδρόλυσης σε πολυφασικά συστήματα όπως το έδαφος παίζουν και άλλοι παράγοντες. Έτσι η οργανική ουσία ενός εδάφους και κατ' επέκταση η προσρόφηση ενός φυτοφαρμάκου σε αυτό μπορεί να μειώσει σημαντικά τον ρυθμό υδρόλυσής του σε σχέση με αυτόν σε διάλυμα, (Macalady D.L., et al, 1985) ενώ η ύπαρξη διαφόρων μεταλλικών ιόντων όπως Cu^2 προκαλούν μεγαλύτερους ρυθμούς υδρολυτικής διάσπασης (Chapman R.A & Harris C.R., 1984). Επίσης η διεργασία της υδρόλυσης μπορεί να καταλυθεί και από τη δράση των ακινητοποιημένων ενζύμων που βρίσκονται προσροφημένα στο αργιλικό κλάσμα του εδάφους (Skujins J., 1976). Τα προϊόντα διάσπασης από την υδρόλυση των φυτοφαρμάκων μερικές φορές είναι πιο τοξικά από τα αρχικά προϊόντα.

1.7.2.2 Μικροβιακή διάσπαση (βιοδιάσπαση)

Όλα τα φυτοφάρμακα στο έδαφος υφίστανται μικροβιακή διάσπαση από τη δραστηριότητα ενός πλήθους μικροοργανισμών, μυκήτων, βακτηρίων. Βιοδιάσπαση είναι η διαδικασία με την οποία μικροοργανισμοί (κυρίως βακτήρια, μύκητες, και άλλα μικρόβια), διασπούν (μεταβολίζουν) φυτοφάρμακα ευρισκόμενα στο έδαφος, τα επιφανειακά και υπόγεια νερά, μετατρέποντάς τα σε αβλαβή τελικά προϊόντα, αέρια όπως CO_2 , CH_4 και σε H_2O (σχήμα 1.8) (Federal Remediation Technologies Roundtable, 1995).



Σχήμα 1.8 Αναπαράσταση της βιοδιάσπασης φυτοφαρμάκων από μικροοργανισμούς

Η βιοδιάσπαση περιλαμβάνει μετατροπές φυτοφαρμάκων από μικροοργανισμούς, προκειμένου να ικανοποιήσουν θρεπτικές ή ενεργειακές τους ανάγκες (καταβολισμός), ή προκύπτει τυχαία καθώς οι οργανισμοί δεν απολαμβάνουν κανένα θρεπτικό ή ενεργειακό όφελος (συνμεταβολισμός), καθιστώντας τα φυτοφάρμακα μη τοξικά για το περιβάλλον (EPA, 1996).

Η μικροβιακή αποσύνθεση προέρχεται από τη καταλυτική δράση των ειδικών ενζύμων που παράγονται από τους παραπάνω μικροοργανισμούς ή των ελεύθερων ενζύμων που υπάρχουν στο έδαφος. Ο ρυθμός της βιοδιάσπασης σε ένα εδαφικό υπόστρωμα εξαρτάται από τις συνθήκες εκείνες που ευνοούν την ανάπτυξη των παραπάνω οργανισμών όπως είναι η υψηλή θερμοκρασία και υγρασία, ο επαρκής αερισμός, το pH, καθώς και το πλούσιο σε ενέργεια, οργανικά και ανόργανα συστατικά υπόστρωμα, απαραίτητο για το μεταβολισμό τους. Θερμοκρασία 4 °C αναστέλλει την ανάπτυξή τους, ενώ η θερμοκρασία των 25 -32 °C την ευνοεί. Η έλλειψη υγρασίας προκαλεί λήθαργο ή θάνατο στους περισσότερους μικροοργανισμούς, ενώ οι αερόβιοι αδυνατούν να επιβιώσουν όταν υπάρχει έλλειψη οξυγόνου. Σε ουδέτερο ή αλκαλικό pH αναπτύσσονται καλύτερα βακτήρια και οι ακτινομύκητες, ενώ σε όξινο pH οι μύκητες.

Οι κυριότεροι μηχανισμοί βιολογικής διάσπασης των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον περιλαμβάνουν την οξειδωση, την υδροξυλίωση, την αποαλκυλίωση, την εποξειδίωση, την αναγωγή, τη σχάση δακτυλίων και το συμμεταβολισμό. Με τους παραπάνω μηχανισμούς διάσπασης σε ορισμένες περιπτώσεις οι μικροοργανισμοί μπορούν να αποσυνθέσουν πλήρως τα φυτοφάρμακα στα ανόργανα συστατικά τους (βιοδιάσπαση), ή να τις μετατρέψουν σε άλλες λιγότερο ή περισσότερο τοξικές ενώσεις. Επίσης μπορούν να τα μεταφέρουν

μέσω της τροφικής αλυσίδας σε άλλους ανώτερους οργανισμούς (βιομεγέθυνση), ενώ σ άλλες περιπτώσεις μπορούν να συσσωρευτούν στο σώμα των οργανισμών (βιοσυσσώρευση) με απευθείας πρόσληψη από τον περιβάλλοντα χώρο ή πρόσληψη μέσω της τροφής.

Τα περισσότερα είδη μικροοργανισμών μπορούν και διασπούν ένα ευρύ φάσμα χημικών ενώσεων και μόνο μερικά είδη μικροβίων μπορούν να διασπάσουν ειδικά μόνο μερικές ενώσεις. Αξιοσημείωτο είναι επίσης και το φαινόμενο κατά το οποίο αυξάνεται σημαντικά ο πληθυσμός μερικών μικροοργανισμών και κυρίως βακτηρίων κατά την χορήγηση φυτοφαρμάκων. Αυτό το φαινόμενο γνωστό και ως επταυξημένη βιοδιάσπαση δεν έχειδειχθεί αν οφείλεται στην επάρκεια τροφής από τους μικροοργανισμούς ή στην εξάλειψη ανταγωνιστικών ειδών, οδηγεί όμως στην έντονη διάσπαση των φυτοφαρμάκων μετά την εφαρμογή τους (Racke K.D. & Coats J.R., 1990). Η εκτίμηση της βιολογικής πρόσληψης των φυτοφαρμάκων βασίζεται στη χρήση του συντελεστή βιοσυγκέντρωσης BCF (Bioconcentration factor) που δίνεται από την εξίσωση:

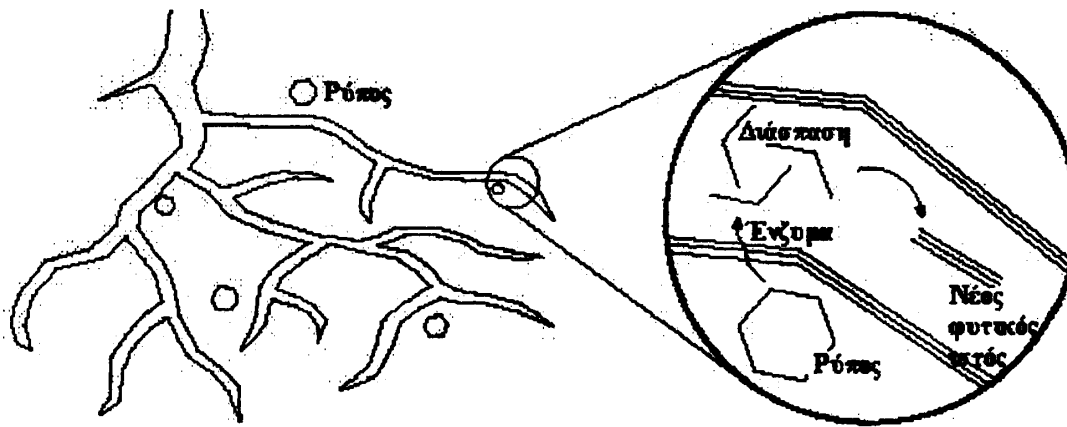
$$BCF = \frac{\text{Συγκέντρωση φυτοφαρμάκου στον ιστό οργανισμού}}{\text{Συγκέντρωση φυτοφαρμάκου στο νερό}}$$

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του παραπάνω συντελεστή τόσο αυξάνεται η ικανότητα βιοσυσσώρευσης του φυτοφαρμάκου και οι μακροχρόνιες επιπτώσεις στον οργανισμό (Reinert K.H. & Rogers J.R., 1987).

Η φυτοδιάσπαση αποτελεί έναν ακόμη μηχανισμό βιολογικής διάσπασης φυτοφαρμάκων. Η διάσπαση του ρυπαντή είναι δυνατόν να πραγματοποιείται είτε εντός του φυτού μέσω μεταβολικών διεργασιών, είτε εξωτερικά στην περιοχή της ρίζας μέσω της παραγωγής ενζύμων. Συνήθη ένζυμα που βοηθούν στην καταλυτική διάσπαση είναι η δεχαλογενάση και η οξυγενάση. Μετά τη διάσπαση του ρυπαντή, πραγματοποιείται η ενσωμάτωσή του στους φυτικούς ιστούς (σχήμα 1.9). Ο μηχανισμός της φυτοδιάσπασης χρησιμοποιείται σε ρυπασμένα εδάφη, επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Στην περίπτωση των υπόγειων υδάτων, θα πρέπει το ριζικό σύστημα του φυτού να βρίσκεται σε επαφή με τον υδροφόρα, διαφορετικά είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί άντληση και

τοποθέτηση του νερού σε δεξαμενές στις οποίες υπάρχουν κατάλληλα φυτικά είδη.

Οι έρευνες επικεντρώνονται στη δυνατότητα φυτοδιάσπασης αρωματικών και χλωριωμένων αλειφατικών ενώσεων, με ικανοποιητικά αποτελέσματα μέχρι σήμερα από τις μελέτες που γίνονται σε λεύκα, μουριά, σίκαλη και το ασιατικό βαμβάκι. (Boyajian and Devedjian, 1997).



Σχήμα 1.9 Ενζυμική διάσπαση ρύπων στη ρίζα ενός φυτού

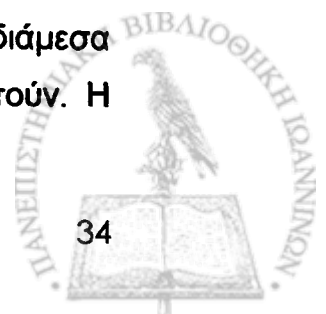
1.7.2.3 Φωτοδιάσπαση

Το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που απαιτείται για την πρόκληση περιβαλλοντικών μετατροπών των φυτοφαρμάκων προέρχεται απευθείας από την ηλιακή ακτινοβολία. Τα φυτοφάρμακα, τα οποία είναι διαλυμένα ή αιωρούμενα στην υδατική ή αέρια φάση, μπορούν να απορροφήσουν ακτινοβολία και να διασπαστούν αυθόρμητα ή να αντιδράσουν με κάποια δραστικά ενδιάμεσα όπως ρίζες ή ιόντα ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, $\cdot\text{O}_2^-$, H_2O_2 , $^1\text{O}_2$ κ.α.). Η φωτοδιάσπαση των φυτοφαρμάκων στο υδάτινο περιβάλλον εξαρτάται άμεσα από τη δυνατότητα διείσδυσης του φωτός στο νερό. Έτσι η φωτοδιάσπαση μειώνεται αντιστρόφως ανάλογα με το πάχος του στρώματος νερού που πρέπει να διεισδύσει και προχωρά σε πολύ μικρό βαθμό σε βάθος πέρα των 4 – 6 μέτρων. Άλλοι παράγοντες που επιδρούν στην φωτοχημική συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων είναι η ένταση και το μήκος κύματος του φωτός, η θολερότητα του νερού, το pH και οι περιεχόμενες χουμικές ενώσεις.

Τα περισσότερα φυτοφάρμακα που βρίσκονται είτε στο έδαφος είτε διαλυμένα στα φυσικά νερά και απορροφούν φως στην περιοχή της ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας υφίστανται κάποιο βαθμό φωτοδιάσπασης όταν εκτίθενται στο ηλιακό φως. Η απώλεια των φυτοφαρμάκων λόγω φωτοχημικής διάσπασης στον αγρό είναι δύσκολο να μετρηθεί, γιατί είναι σχεδόν αδύνατο να αποκλεισθούν οι άλλες διεργασίες απομάκρυνσής τους. Η φωτοδιάσπαση των φυτοφαρμάκων μπορεί να πραγματοποιηθεί με δυο μηχανισμούς, ήτοι την άμεση και έμμεση φωτόλυση.

Κατά την άμεση φωτόλυση το φυτοφάρμακο απορροφά απ' ευθείας την ηλιακή ακτινοβολία και στη συνέχεια ανάλογα με την ενέργεια απορροφήσεως αλληλεπιδρά με διάφορα περιβαλλοντικά αντιδρώντα με αποτέλεσμα τη διάσπασή του σε περιβάλλοντα.

Στην έμμεση φωτόλυση που είναι και η περισσότερο συνηθισμένη το ηλιακό φως απορροφάται από διάφορα συστατικά του εδάφους και των νερών όπως χουμικές ενώσεις, χρωστικές, οξειδία του TiO_2 , ZnO κ.α. Τα συστατικά αυτά μετασχηματίζονται σε δραστικές μορφές και είτε μεταφέρουν την ενέργεια στο φυτοφάρμακο και το διασπούν, είτε παράγουν αρχικά δραστικά ενδιάμεσα όπως ρίζες οξυγόνου ή υπεροξειδίου τα οποία στη συνέχεια το διασπούν. Η



φωτοδιάσπαση λαμβάνει χώρα κυρίως στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους και ο ρυθμός της εξαρτάται κυρίως από την περιεχόμενη οργανική ύλη. Στα επιφανειακά νερά η έντασή της μειώνεται επίσης με το βάθος και εξαρτάται και από άλλους παράγοντες όπως η αλατότητα, η θολερότητα, τα αιωρούμενα σωματίδια κ.α. (Πατακιούτας Γ., 2000).

1.8 Συσσώρευση των φυτοφαρμάκων στους οργανισμούς

Τα φυτοφάρμακα όταν βρεθούν στο υδατικό περιβάλλον προσλαμβάνονται από τους οργανισμούς. Η χλωρίδα και η πανίδα εμπλέκεται με τα φυτοφάρμακα με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους (Petit et al., 1995):

✓ Τα φυτοφάρμακα συσσωρεύονται στο σώμα και παρουσιάζουν τοξικότητα για τον οργανισμό ή ακόμα επιφέρουν και το θάνατο. Η διαδικασία συσώρευσης από το περιβάλλον είτε «άμεσα» από το νερό και το έδαφος, είτε και «έμμεσα» με την τροφή αναφέρεται με τον όρο βιοσυσσώρευση (bioaccumulation).

✓ Η συσώρευση των φυτοφαρμάκων στους οργανισμούς μόνο από το νερό περιγράφεται από τον όρο βιοσυγκέντρωση (bioconcentration). Ο όρος αποκλείει τη συσώρευση διαμέσου της τροφής.

✓ Μπορούν επίσης να μεταφερθούν και σε άλλους οργανισμούς μέσω της τροφικής αλυσίδας και να συσσωρευτούν, κυρίως σε οργανισμούς που βρίσκονται στην κορυφή της τροφικής αλυσίδας, όπως τα άγρια πουλιά και ο άνθρωπος. Τότε η συγκέντρωση βαίνει αυξανόμενη από τα κατώτερα προς τα ανώτερα τροφικά επίπεδα και η διεργασία καλείται βιομεγένθυση (biomagnification).

✓ Τέλος η μεταφορά των φυτοφαρμάκων ανάμεσα σε διαδοχικούς κρίκους της τροφικής αλυσίδας ορίζεται ως βιομεταφορά (biotransference) (Παπαστεργιάδου, 2002).

Η βιοσυσσώρευση εκτιμάται βάσει δύο παραγόντων: το συντελεστή βιοσυγκέντρωσης (Bioconcentration Factor, BCF) και το συντελεστή κατανομής οκτανόλης – νερού (K_{ow}). Ο πρώτος καθορίζει τη δυνατότητα μιας ένωσης για βιοσυσσώρευση σε έναν οργανισμό και ο δεύτερος αποτελεί το μέτρο μεταφοράς

της ένωσης από την υδατική στην οργανική φάση. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του BCF τόσο μεγαλύτερη η τάση της ένωσης να βιοσυσσωρεύεται και επίσης μεγαλύτερες οι μακροχρόνιες επιπτώσεις σε οργανισμούς και υδατικό περιβάλλον (**Reinert and Rogers, 1987**). Οι συντελεστές βιοσυγκέντρωσης μιας ένωσης διαφέρουν από οργανισμό σε οργανισμό και επίσης κάθε οργανισμός έχει διαφορετικούς συντελεστές βιοσυγκέντρωσης για διαφορετικές ενώσεις.

Οι παραπάνω συντελεστές δίδονται από τις εξής σχέσεις:

$$BCF = [C] \text{ ζωντανού οργανισμού} / [C] \text{ νερού}$$

$$Kow = [C] \text{ οκτανόλης} / [C] \text{ νερού}$$

όπου $[C]$ είναι η συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο αντίστοιχο υπόστρωμα.

1.9 Εκτίμηση της Τύχης των Φυτοφαρμάκων

Με την πάροδο του χρόνου ένα φυτοφάρμακο μπορεί, όπως προαναφέρθηκε, να αποδομηθεί ή να διακινηθεί (ανακατανομή στη θέση εφαρμογής ή μεταφορά μακριά από το σημείο εφαρμογής). Η παραμονή ενός φυτοφαρμάκου στο περιβάλλον εξαρτάται από την κινητικότητά του, δηλαδή από την δυνατότητά του να μετακινείται από το σημείο εφαρμογής σε άλλα σημεία του περιβάλλοντος.

Στην αξιολόγηση της δυνατότητας μόλυνσης του υδάτινου περιβάλλοντος ενός συγκεκριμένου φυτοφαρμάκου, είναι ουσιαστικό να εξεταστεί ο συντελεστής καταμερισμού (PC) και η ημιζωή του από κοινού. Παραδείγματος χάριν, ένα φυτοφάρμακο με ένα μικρό PC, για παράδειγμα λιγότερο από 100, και μια μακροχρόνια ημιζωή, για παράδειγμα περισσότερο από 100 ημέρες, αποτελεί την ιδιαίτερη απειλή για το υπόγειο νερό μέσω της έκλυσης. Αντιστοίχως, ένα μη πτητικό φυτοφάρμακο με ένα μεγάλο PC, για παράδειγμα 1000 ή περισσότερο, και μια μακροχρόνια ημιζωή (π.χ. περισσότερο από 100 ημέρες) είναι πιθανό να παραμείνει στην επιφάνεια του χώματος ή κοντά σε αυτή και αυξάνει τις πιθανότητες μεταφοράς του σε μια λίμνη ή ένα ρεύμα στην απορροή. Για φυτοφάρμακα με μικρή ημιζωή (λιγότερο από 30 ημέρες), η πιθανότητα ρύπανσης των επιφανειακών ή των υπογείων νερών εξαρτάται πρώτιστα από το



γεγονός εάν μετά από την εφαρμογή τους ακολουθούν άμεσα βροχές μεγάλης έντασης ή αρδεύσεις. Χωρίς κινούμενο νερό, φυτοφάρμακα με σύντομη ημιζωή παραμένουν στο χώμα που βρίσκεται στη βιολογικά ενεργή ζώνη της ρίζας και μπορούν να αποικοδομηθούν γρήγορα. Από την άποψη της ποιότητας νερού, τα φυτοφάρμακα με ενδιάμεσους συντελεστές καταμερισμού (PC) και σύντομες ημιζωές μπορούν να θεωρηθούν "ασφαλέστερα." Δεν διηθούνται εύκολα και αποδομούνται αρκετά γρήγορα (Rao et. al. 2001).

Σύμφωνα με τον **πίνακα 1.10**, είναι δυνατή μια ποιοτική αξιολόγηση της δυνατότητας ενός φυτοφαρμάκου να μολύνει επιφανειακά ή υπόγεια νερά. Η ποσοτική πρόβλεψη της απώλειας φυτοφαρμάκων μέσω της απορροής και της διήθησης απαιτεί σύνθετα πρότυπα υπολογιστών, που χρησιμοποιούν συγκεκριμένες πληροφορίες για το χώμα, τη συγκομιδή, και τις κλιματολογικές πληροφορίες. Τέτοιες είναι ο εδαφολογικός τύπος, η ημερομηνία, το ποσό και η μέθοδος εφαρμογής του φυτοφαρμάκου, το ποσό, η συχνότητα και η διάρκεια της βροχής ή η άρδευση μετά από την εφαρμογή.

Πίνακας 1.10 Συνδυασμός προσρόφησης και εμμόνης ενός φυτοφαρμάκου για προσδιορισμό της δυνατότητας μόλυνσής του

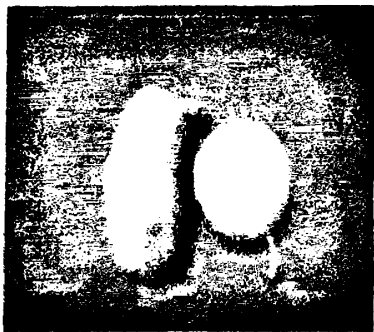
Συντελεστής καταμερισμού (PC)	Ημιζωή (DT50 ή T1/2)	Τρόπος απομάκρυνσης	Πιθανή μόλυνση
Μικρός	Μακρά	Έκπλυση	υπόγεια νερά
Μικρός	Σύντομη	Έκπλυση	υπόγεια νερά
Μεγάλος	Μακρά	Απορροή	επιφανειακά νερά
Μεγάλος	Σύντομη	Απορροή	επιφανειακά νερά

* Μόνο εάν ακολουθήσει άμεσα μετά την εφαρμογή του φυτοφαρμάκου δυνατή βροχή ή άρδευση.

2. ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΠΑΤΑΤΑΣ

2.1 Εισαγωγή

Η καλλιέργεια πατάτας στην Ελλάδα αποτελεί μια σημαντική πηγή εισοδήματος για τους παραγωγούς και εξίσου σημαντική πηγή συναλλάγματος για τον τόπο.



Η πατάτα είναι ετήσιο, ποώδες φυτό, ύψους 50-80 cm, που στο υπόγειο τμήμα του σχηματίζονται εδώδιμοι κόνδυλοι, στους οποίους αποταμιεύονται οι αποθησαυριστικές ουσίες του φυτού (κυρίως άμυλο και μικρές ποσότητες ζαχάρου και πρωτεϊνών) (σχήμα 2.1). Το μεγαλύτερο μέρος του ριζικού συστήματος του φυτού

Σχήμα 2.1 Φυτό πατάτας αναπτύσσεται στα ανώτερα 25-30 cm του εδάφους, στα ελαφρά όμως εδάφη φθάνει σε βάθος 80-100 cm.

Ο βλαστός είναι όρθιας ανάπτυξης, διακλαδιζόμενος, γωνιώδης και κοίλος (σχήμα 2.2). Φέρει φύλλα σύνθετα, αποτελούμενα από 7-11 φυλλάρια, που μόνο το ακραίο είναι χωρίς παράφυλλα. Τα φύλλα είναι με λίγο χνούδι, με οξύ άκρο, επιμήκη, λοξά ή καρδιόσχημα στη βάση (σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.2 Βλαστός πατάτας



Σχήμα 2.3 Φύλλα και άνθος πατάτας

Εκτός των υπέργειων βλαστών, η πατάτα αναπτύσσει και υπόγειους που ονομάζονται στόλωνες. Οι στόλωνες προκύπτουν από την εκβλάστηση οφθαλμών που βρίσκονται στη βάση των βλαστών του φυτού, κάτω από την επιφάνεια του εδάφους και αναπτύσσονται μόνο στο σκοτάδι και σε υγρή ατμόσφαιρα.

Η πατάτα έχει άνθη πενταμερή, ερμαφρόδιτα, συνήθως αυτογονιμοποιούμενα που φέρονται σε ταξιανθίες. Ο καρπός της πατάτας είναι ράγα με 200-300 σπόρους που χρησιμοποιούνται για τον πολλαπλασιασμό του φυτού μόνο στην έρευνα για τη βελτίωσή του.

Οι κόνδυλοι αρχίζουν να σχηματίζονται με διόγκωση των άκρων των στολώνων λίγο πριν από την άνθηση του φυτού και αναπτύσσονται καθώς αποταμιεύουν μέρος από τα προϊόντα φωτοσύνθεσης του φυτού. Οι κόνδυλοι (μεταμορφωμένοι βλαστοί) έχουν σε ελικοειδή διάταξη τα λεγόμενα "μάτια". Στην πραγματικότητα, κάθε "μάτι" είναι ομάδα 2-3 οφθαλμών, που βρίσκονται σε λήθαργο από το χρόνο διαφοροποίησής τους μέχρι και 2-3 μήνες μετά την ωρίμανση και συγκομιδή των κονδύλων. Στους νεαρούς (άγουρους) κονδύλους δεν είναι φελλοποιημένο το περίδερμα και γι' αυτό δεν προστατεύει επαρκώς το εσωτερικό του κονδύλου (ξεφλουδίζεται εύκολα). Καθώς ωριμάζει ο κόνδυλος και φθάνει το τελικό του μέγεθος, αυξάνεται το πάχος του περιδέρματος και ο βαθμός φελλοποίησής του. Κατά το φύτεμα των κονδύλων, το άμυλο μετατρέπεται σε σακχαρόζη και έπειτα σε γλυκόζη, γι' αυτό το λόγο οι βλαστάνοντες κόνδυλοι έχουν γλυκιά γεύση. Επίσης γλυκιά γεύση έχουν οι κόνδυλοι που παγώνουν μέσα στο έδαφος γεγονός που οφείλεται στη δραστηριότητα διαφόρων ενζύμων. Οι κόνδυλοι αφού εκτεθούν στο φως πρασινίζουν. Οι πράσινοι κόνδυλοι περιέχουν τη σολανίνη που τους δίνει πικρή γεύση. Είναι δυνατό να προκαλέσουν δηλητηρίαση στα ζώα, όταν αυτά τρέφονται με μεγάλες ποσότητες κονδύλων (Λατίφη Κ., 1987).

2.2 Κατάλληλες κλιματολογικές συνθήκες

Γενικά η πατάτα ευδοκimei σε σχετικά ψυχρά και δροσερά κλίματα. Η καλύτερη παραγωγή επιτυγχάνεται σε περιοχές σχετικά δροσερές με ομοιόμορφη θερμοκρασία, χωρίς μεγάλες διακυμάνσεις κατά την περίοδο της καλλιέργειας και με μέτριες ως συχνές βροχοπτώσεις.

Το φύτευμα των πατατών γίνεται σε 12-30 μέρες από τη φύτευση, όταν η μέση θερμοκρασία του αέρα είναι 12-13 βαθμοί Κελσίου. Γενικά, ψηλές θερμοκρασίες πέραν των 26-28 βαθμών Κελσίου, ευνοούν την ανάπτυξη του φυλλώματος, ενώ οι χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούν την κονδυλοποίηση. Όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλή (15-18 βαθμοί Κελσίου), η υγρασία αρκετή και ο φωτισμός άφθονος, περιορίζεται η ανάπτυξη του υπέργειου τμήματος των φυτών και ευνοείται η ανάπτυξη των κονδύλων. Όταν η θερμοκρασία πέσει κάτω από τους 3 βαθμούς Κελσίου, το φύλλωμα των φυτών υφίσταται ζημιές. Στους μείον 2 βαθμούς Κελσίου, τα φυτά παγώνουν και καταστρέφονται (Πάτσαλος Κ., 2005).

2.3 Κατάλληλα εδάφη και προετοιμασία τους για φύτευση

Τα πιο κατάλληλα εδάφη για πατάτες είναι τα βαθιά γόνιμα και καλά αποστραγγιζόμενα. Σε εδάφη που έχουν φτωχή αποστράγγιση ή είναι βαριά, όπως τα αργιλώδη, οι κόνδυλοι είναι συνήθως παραμορφωμένοι, έχουν ρωγμές και συνήθως είναι φτωχοί στην εμφάνιση. Αν και οι πατάτες μπορούν να καλλιεργηθούν σε ποικιλία εδαφών, οι πιο καλές αποδόσεις λαμβάνονται από εδάφη αμμοπηλώδη και αμμοαργιλώδη.

Το χωράφι που θα φυτευτεί την άνοιξη με πατάτες οργώνεται από το προηγούμενο καλοκαίρι. Ξαναοργώνεται μετά 1 ή 2 φορές, όταν ο καιρός δεν είναι βροχερός, για να προετοιμαστεί καλά και να καταστραφούν τα αγριόχορτα. Για τη φυτεία του φθινοπώρου η προετοιμασία του χωραφιού διαφέρει κατά τόπους,



συνήθως όμως γίνονται 1-2 οργώματα κατά τον Ιούνιο και Ιούλιο. Αν η προηγούμενη καλλιέργεια στο χωράφι δεν ήταν ποτιστική θα είναι καλά να ποτιστεί το χωράφι και κατόπιν να οργωθεί (Πάτσαλος Κ., 2005).

2.4 Συνθήκες κατά τη φύτευση

Για να εξασφαλίσουμε γρήγορη και κανονική ανάπτυξη του φυτού, πρέπει ο σπόρος να τοποθετείται σε ευνοϊκό περιβάλλον. Το έδαφος πρέπει να είναι σχετικά ψιλοχωματισμένο, να έχει κανονική υγρασία και να μην έχει μεγάλους σβόλους (σχήμα 2.4). Αν το έδαφος είναι πολύ στεγνό, τότε πρέπει να γίνει πριν την καλλιέργεια με περιστροφικές τσάπες ένα πότισμα του χωραφιού και να ακολουθήσει η φύτευση, όταν τούτο βρίσκεται σε κατάλληλη κατάσταση από πλευράς υγρασίας.



Σχήμα 2.4 Κατεργασία εδάφους στην περιοχή της Χρυσοβίτσας

Με την άρδευση εφαρμόζεται τόση ποσότητα νερού, ανάλογα με τον τύπο του εδάφους, το ποσοστό της εδαφικής υγρασίας που έχει εκείνη τη στιγμή κτλ., έτσι ώστε κατά την καλλιέργεια με περιστροφικές τσάπες να μη φαίνεται στην επιφάνεια ξηρό έδαφος. Σαν κανόνας, μπορεί να λεχθεί πως ξέβαθο φύτεμα (14-

18 εκατ.) προτιμάται κυρίως σε βαρετά εδάφη, ενώ στα ελαφρά ο πατατόσπορος φυτεύεται κάπως βαθύτερα (π.χ. 15-20 εκατ.).

Επίσης, ποικιλίες που κονδυλοποιούν ψηλά, όπως π.χ. Ντάιμα και Μαρφόνα, ή παράγουν μακριούς κονδύλους, όπως Τιμάτε, Σιαρλότ, Σπούντα, πρέπει να φυτεύονται πιο βαθιά π.χ. 18-20 εκ. Γενικά συστήνεται ένα βάθος φυτέματος μεταξύ 14 και 20 εκ. ανάλογα με την ποικιλία.

Η καλύτερη πρακτική φυτέματος που θα δημιουργούσε άριστες συνθήκες εδαφικής υγρασίας και οξυγόνου στο ριζόστρωμα και στο «φυτό» (πατατόσπορο) με μικρό ποσοστό σκάρτων πατατών (πράσινων κτλ.), είναι η φύτευση του «φυτού» ξέβαθα (π.χ. 12-15 εκατ.) και η διενέργεια συμπληρωματικού παραχώματος λίγο πριν την εμφάνιση των φυτών στην επιφάνεια του εδάφους (φύτρωμα) (Πάτσαλος Κ., 2005).

2.5 Αποστάσεις και πυκνότητα φύτευσης

Η εκλογή της πιο κατάλληλης απόστασης στο φύτεμα της πατάτας συμβάλλει όχι μόνο στην αύξηση της ποσότητας, αλλά και στη βελτίωση της ποιότητας της παραγωγής. Η απόσταση μεταξύ των γραμμών συνήθως είναι 60-65 εκατ. Η τάση τα τελευταία χρόνια, για λόγους εφαρμογής συμπληρωματικού παραχώματος με ειδικό μηχάνημα (π.χ. γραμμική σκαλιστική φρέζα με δίσκους ή υνία), για αυξημένη εμπορεύσιμη παραγωγή, είναι 75 εκατ. Πάνω στη γραμμή η απόσταση φύτευσης του πατατόσπορου είναι 15-20 εκατοστά (σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5 Γραμμική φύτευση πατάτας

Απαιτείται μια ποσότητα σπόρου 250-300 κιλά για ένα στρέμμα. Αυξάνοντας την πυκνότητα των φυτών αυξάνεται η απόδοση λόγω παραγωγής πιο πολλών, μέτριου μεγέθους κονδύλων. Με αυτό τον τρόπο έχουμε πιο ψηλή απόδοση εξαγώγιμης πατάτας ανά στρέμμα. Στις περιπτώσεις που θέλουμε μεγάλους κονδύλους π.χ. "Bakers" (Κάρα, Μαρφόνα, Σλάνει), οι αποστάσεις μεταξύ των φυτών πάνω στη γραμμή πρέπει να είναι 27-30 εκατοστά (10,5-12 ίντρες περίπου).

Στις περιπτώσεις παραγωγής σαλατοπατατών με ώριμη επιδερμίδα (babies salad potatoes with set skin) η ποσότητα πατατόσπορου κατά στρέμμα είναι 300 κιλά περίπου (διπλή γραμμή Ζικ-Ζακ ή μονή γραμμή με πυκνή φύτευση).

2.6 Παράχωμα

Το παράχωμα πρέπει να γίνεται με μεγάλη προσοχή ώστε να μαζεύεται αρκετό χώμα για να προστατευτούν οι κόνδυλοι από το πρασίνισμα και τις ψηλές θερμοκρασίες, καθώς και από τη λίτα. Όπου η φύτευση είναι ξέβαθη, κατά το παράχωμα πρέπει να μαζεύεται περισσότερο χώμα (ψηλότερα αναχώματα). Η εποχή που γίνεται το παράχωμα εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την υγρασία του εδάφους, αλλά πρέπει επίσης να λαμβάνεται υπόψη και η μέθοδος καταπολέμησης των ζιζανίων.

Αν χρησιμοποιούνται ζιζανιοκτόνα εδάφους (προφυτρωτικά ζιζανιοκτόνα), το παράχωμα πρέπει να γίνεται κατά τη φύτευση αμέσως μετά από αυτή. Αν όμως τα ζιζάνια καταστρέφονται με μηχανικά μέσα ή με ζιζανιοκτόνα επαφής ή στις περιπτώσεις παραγωγής σαλατοπατατών με ώριμη επιδερμίδα, το παράχωμα μπορεί να γίνει σε κάπως μεταγενέστερο στάδιο (Πάτσαλος Κ., 2005).

2.7 Εκμηχάνιση της πατατοκαλλιέργειας

Όπου η πατατοκαλλιέργεια καλύπτει μεγάλη έκταση, οι διάφορες καλλιεργητικές εργασίες επιβάλλεται να γίνονται με **μηχανικά μέσα**. Κατά τα τελευταία χρόνια έχουν εισαχθεί και δοκιμαστεί διάφοροι τύποι πατατοσπορέων. Καλά αποτελέσματα έδωσε ο αυτόματος τύπος που εφαρμόζεται σε ελκυστήρα. Ο τύπος αυτός φυτεύει 2 γραμμές ταυτόχρονα σε κανονικές αποστάσεις των 15-30 εκατοστών επί των γραμμών και σε γραμμές που απέχουν 60-65 εκατοστά ή 75 εκατοστά (νέου τύπου φυτευτήρες) μεταξύ τους.

Το λίπασμα τοποθετείται αυτόματα σε συνεχείς λωρίδες, αριστερά και δεξιά του πατατόσπορου. Με αυτό τον τρόπο ο πατατόσπορος δεν έρχεται σε επαφή με το λίπασμα και έτσι αποφεύγονται πιθανά εγκαύματα. Η κάλυψη του σπόρου και του λιπάσματος επιτυγχάνεται με τη βοήθεια των δίσκων που σχηματίζουν αυλακίες. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να φυτευτούν περί τα 15-20 δεκάρια την ημέρα.

Πριν τη βλάστηση του πατατόσπορου, αν υπάρχουν αγριόχορτα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη σκαλιστική φρέζα που ταυτόχρονα σκαλίζει, παραχώνει και αυλακώνει. Η πρακτική αυτή συστήνεται στις περιπτώσεις ποικιλιών που παράγουν μεγάλους κονδύλους π.χ. Σπούντα, Λιζέτα, Μοντιάλ, Κάρα κ.ά. Στις περιπτώσεις των φυτειών που προορίζονται για παραγωγή μικρών σαλατοπατατών εφαρμόζεται αμέσως μετά το κάψιμο του φυλλώματος.

Λόγω έλλειψης εργατικών χεριών, υπάρχει ανάγκη για χρησιμοποίηση εκριζωτήρων που αυτοματοποιούν πιο πολύ τη συγκομιδή των πατατών. Όμως,

παράλληλα, είναι πολύ σημαντικό να διατηρηθεί η ποιότητα των πατατών μας από τα κτυπήματα (μώλωπες, σχισίματα κτλ.). Γι' αυτό το λόγο χρειάζεται παραπέρα έρευνα και δοκιμή νεότερων βελτιωμένων εκριζωτικών μηχανών.

Η φόρτωση των δοχείων ή μεγάλων πλαστικών κιβωτίων με τις πατάτες στα αυτοκίνητα γίνεται πλέον με τα υδραυλικά των τράκτορς ή με ειδικά «Φορκ Λιφτς», με μεγάλη εξοικονόμηση εργατικών (Πατσαλος Κ., 2005).

2.8 Λίπανση των πατατών

Η πατάτα έχει σημαντικές ανάγκες σε Άζωτο, Φωσφόρο και Κάλι, η δε απρόσκοπτη προμήθεια τους είναι απαραίτητη προϋπόθεση για μια μεγάλη παραγωγή με άριστα ποιοτικά χαρακτηριστικά, ιδιαίτερα ψηλό ποσοστό ξηρής ουσίας και ικανοποιητική συγκέντρωση νιτρικών. Όμως, ταυτόχρονα, θα πρέπει να υπογραμμιστεί ότι με την κατάχρηση των λιπασμάτων, ιδιαίτερα των αζωτούχων, στα τελευταία στάδια ανάπτυξης των φυτών, προκαλείται υποβάθμιση της ποιότητας (μείωση της ξηράς ουσίας, αύξηση των νιτρικών, παραμόρφωση των κονδύλων κτλ.).

Με βάση τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων που γίνονται κατά καιρούς, φαίνεται ότι από τις υπερβολικές λιπάνσεις που έχουν γίνει στο παρελθόν, τα πλείστα παραδοσιακά πατατοχώραφα είναι εμπλουτισμένα με μεγάλες ποσότητες Φωσφόρου και Καλίου, σε αρκετές μάλιστα περιπτώσεις είναι εμπλουτισμένα και με πολύ σημαντικές ποσότητες Άζωτου, Φωσφόρου και Καλίου.

Σ' αυτές τις περιπτώσεις, αποδεικτικοί που έχουν εγκατασταθεί από το Τμήμα Γεωργίας χωρίς απολύτως καμιά λίπανση δεν υστέρησαν καθόλου σε ποσότητα και ποιότητα. Αυτό δείχνει καθαρά τη μεγάλη σημασία της ανάλυσης εδάφους και της αυστηρής τήρησης των οδηγιών λίπανσης που δίνονται, αν θέλουμε να μειώσουμε το κόστος παραγωγής, να αναβαθμίσουμε την ποιότητα του προϊόντος και ταυτόχρονα να προστατεύσουμε το περιβάλλον.

Μια άλλη σημαντική διαπίστωση που έχει προκύψει από τους αποδεικτικούς είναι ότι η ποσότητα των θρεπτικών στοιχείων που χρειάζεται μια πατατοφυτεία είναι ανάλογη με την ποσότητα της παραγωγής και ανάλογη με την πρωιμότητα της ποικιλίας. Όσο πιο πρώιμη και χαμηλότερη είναι η παραγωγή τόσο λιγότερες ποσότητες θρεπτικών στοιχείων θα αξιοποιηθούν και όσο μεγαλύτερη είναι η βλαστική περίοδος και όσο πιο μεγάλη είναι η παραγωγή, τόσο μεγαλύτερες είναι οι ανάγκες σε θρεπτικά στοιχεία.

Άλλη επίσης σημαντική διαπίστωση είναι η καθυστέρηση που παρατηρείται στη φυσιολογική ωρίμανση της πατάτας, σαν αποτέλεσμα της κατάχρησης των αζωτούχων λιπασμάτων. Το γεγονός αυτό, εκτός του ότι αυξάνει το κόστος παραγωγής, οδηγεί στη μείωση των εσόδων, γιατί, όπως είναι γνωστό, κατά κανόνα, ιδιαίτερα στις ανοιξιάτικες μέρες, με κάθε μέρα που περνά μειώνεται και η τιμή πληρωμής.

Από όσα έχουμε αναφέρει πιο πάνω προκύπτει η ανάγκη όπως ο κάθε καλλιεργητής φροντίζει έγκαιρα για τη χημική ανάλυση του εδάφους του, ώστε να λιπαίνει τη φυτεία ορθολογιστικά. Τούτο θεωρείται ακόμα πιο επιτακτικό για όσους γεωργούς θα εφαρμόσουν τη συνδυασμένη άρδευση-λίπανση στην πατατοφυτεία τους (Πάσσαλος Κ., 2005).

2.9 Άρδευση των πατατών

Σήμερα η άρδευση των πατατών γίνεται κατά 95% με το μοντέρνο σύστημα των **εκτοξευτήρων χαμηλής παροχής** και σε ελάχιστες περιπτώσεις με το παραδοσιακό σύστημα της **τεχνητής βροχής**. Το βελτιωμένο σύστημα άρδευσης των εκτοξευτήρων χαμηλής παροχής είναι μόνιμο και με αυτό επιτυγχάνεται εξοικονόμηση νερού και εργατικών και δημιουργία καλύτερων συνθηκών υγρασίας και αερισμού στο έδαφος.

Οι εκτοξευτήρες που χρησιμοποιούνται σήμερα έχουν παροχή νερού από 160-240 λίτρα/ώρα και για καλύτερα αποτελέσματα οι αποστάσεις εγκατάστασης τους πρέπει να είναι 5 x 5 μέτρα σε τριγωνική διάταξη. Για σωστή και αποδοτική λειτουργία του συστήματος, αυτό πρέπει πρώτα να εγκατασταθεί σωστά και να λειτουργεί με κανονική πίεση η οποία κυμαίνεται από 2-2,5 ατμόσφαιρες.

2.10 Ανάγκες των πατατών σε νερό

Οι πατάτες είναι καλλιέργεια πολύ ευαίσθητη στην έλλειψη εδαφικής υγρασίας. Οι ανάγκες των πατατών σε νερό εξαρτώνται από τις κλιματολογικές συνθήκες κάθε περιοχής και από το στάδιο ανάπτυξης της φυτείας. Οι ανάγκες αυτές είναι μικρότερες στα αρχικά στάδια ανάπτυξης και στο τελικό στάδιο ωρίμανσης της φυτείας και μεγαλύτερες στα στάδια κονδυλοποίησης και ανάπτυξης των κονδύλων (σχήμα 2.6 και 2.7).



Σχήμα 2.6 Πότισμα πατάτας



Σχήμα 2.7 Μπεκάκι ποτίσματος

Η ελάττωση της διαθέσιμης υγρασίας στο έδαφος δεν πρέπει να ξεπερνά το 50% ιδιαίτερα στα κρίσιμα στάδια ανάπτυξης της πατατοφυτείας και τούτο επιτυγχάνεται με το συχνό πότισμα.

Η **συχνότητα άρδευσης** εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους και το στάδιο ανάπτυξης των πατατών. Οι τρόποι προσδιορισμού της συχνότητας άρδευσης είναι τα τενσιόμετρα και το πότισμα με βάση την εξάτμιση. Οι συνολικές ετήσιες ανάγκες σε νερό των πατατών υπό κανονικές συνθήκες ανέρχονται σε 250-300 τόνους για τις πρώιμες ανοιξιάτικες, 350-400 τόνους για τις όψιμες

ανοιξιάτικες, 550-600 τόνους για την ποικιλία Κάρα και 400-450 τόνους για τις χειμερινές (Αύγουστος-Σεπτέμβριος), κατά στρέμμα. (Πάτσαλος Κ., 2005).

2.10 Συγκομιδή πατατών

Η συγκομιδή γίνεται όταν οι κόνδυλοι ωριμάσουν εντελώς, εκτός βέβαια αν πρόκειται οι πατάτες να εξαχθούν σαν πρώιμες, κοινώς "σκρέιπερς". Όταν πρόκειται για πατάτες που θα διατηρηθούν για αρκετό χρονικό διάστημα στην αποθήκη, η συγκομιδή μπορεί να αρχίσει μόνο όταν η επιδερμίδα των κονδύλων δεν ανασηκώνεται εύκολα με τη σχετική πίεση του αντίχειρα και όταν οι εδαφικές συνθήκες είναι κατάλληλες (όχι με πολύ ψηλή υγρασία). **Εικόνα 2.8**



Εικόνα 2.8 Συγκομιδή πατάτας

Για να ωριμάσει καλά η επιδερμίδα της πατάτας και για να μπορέσει έτσι να διατηρηθεί για αρκετό χρόνο γίνεται η λεγόμενη "αποφύλλωση" της πατατοφυτείας με χημικά ή φυσικά μέσα. Σ' αυτή την περίπτωση η καταστροφή του φυλλώματος γίνεται συνήθως 15-20 ημέρες πριν την εκρίζωση.

2.11 Αποθήκευση πατατών

Οι πρώιμες πατάτες ή σκρέιπερς, όπως είναι γνωστές στο εμπόριο, πατάτες δηλαδή που ξεφλουδίζονται εύκολα, διαλέγονται αμέσως μετά την εκρίζωσή τους και διατίθενται στο εμπόριο, συνήθως σε προσιτές τιμές. Οι πατάτες μαζεύονται όταν οι κόνδυλοι ωριμάσουν και μεταφέρονται στα συσκευαστήρια για εξαγωγή.

Οι πατάτες αποθηκεύονται με διάφορους τρόπους όπως:

- Διατήρηση σε σωρούς (Εικόνα 2.9)
- Διατήρηση σε αποθήκες
- Διατήρηση σε ψυκτικούς θαλάμους



Εικόνα 2.9 Διατήρηση σε σωρούς

2.12 Φυτοφάρμακα στην πατάτα και MRLs

Τα φυτοφάρμακα που έχουν χρησιμοποιηθεί στην καλλιέργεια της πατάτας στην Ελλάδα σύμφωνα με το Υπουργείο Αγροτικής ανάπτυξης και τροφίμων παρουσιάζονται στον πίνακα 2.10, ενώ στον πίνακα 2.11 φαίνονται τα μέγιστα επιτρεπτά όρια του φυτοφαρμάκου Fosthiazate στην καλλιέργεια της πατάτας.

Πίνακας 2.10 Φυτοφάρμακα στην πατάτα.

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ ΣΤΗΝ ΚΑΛΙΕΡΓΕΙΑ ΤΗΣ ΠΑΤΑΤΑΣ		
Κατηγορία	Εμπορικό όνομα	Δραστική ουσία
Εντομοκτόνα		
	ASSIST 10 EC	
	ASSIST 20 EC	Cypermethrin 20%
	BULLDOCK 025 SC	Beta-cyfluthrin 2,52%
	DIMETHOATE ALFA 40 EC	Dimethoate 40%
	DIMILIN 48 SC	Diflubenzuron 48%
	EFDAKON 40 EC	Dimethoate 40%
	KOHINOR 20 SL	Imidacloprid 20%
	METHOMEX 90 SP	Methomyl 90%
	METHOMYL MAKHTESHIM 20 SL	Methomyl 20%
	PLURAL 200 SL	Imidacloprid 20%
	PYRINEX 25 CS	Chlorpyrifos 25%
	PYRINEX 48 EC	Chlorpyrifos 48%
	RIMON 10 EC	Novaluron 10%
		Chlorpyrifos 5%
	PYRINEX 5 G	
Ζιζανιοκτόνα		
	AGIL 10 EC	Propaquizafop 10%
	ARROW 24 EC	Clethodim 24%
	ILLUSION 28,4 EC	Diclofop methyl 28,4%
	LINAGAN 50 SC	Linuron 50%
	LINURON AGAN 50 WP	Linuron 50%

MISTRAL 70 WG	Metribuzin 70%
PENDIGAN 33 EC	Pendimethalin 33%
QUIZALON 5 EC	Quizalofop-p-ethyl 5%
Μυκητοκτόνα	
BANJO 500 SC	Fluazinam 50%
BOUILLIE BORDELAISE CEREXAGRI 20 WP	Calcium copper sulfate, 20% Cu
CUPROFIX DISPERSS 20 WG	Calcium copper sulfate, 20% Cu
CUPROFIX ULTRA 40 WG	copper sulphate, tri-basic, 40% Cu
CURZATE M 4/40 WG	Cymoxanil 4% + mancozeb 40%
CURZATE R 4,2/39,75 WG	Cymoxanil 4,2% + μεταλλικός χαλκός 39,75% σε μορφή copper oxychloride
FOLPET MAKHTESHIM 80 WG	Folpet 80%
HIDROSTAR 40 WG	Μεταλλικός χαλκός 40% σε μορφή Υδροξειδίου του Χαλκού
JUPITAL 72 SC	Chlorothalonil 72%
KATANGA 80 WP	Fosetyl-al 80%
MANCOLAXYL 7,5/56 WP	Metalaxyl 7,5% + Mancozeb 56%
PENNFLUID 42 SC	Mancozeb 42%
RIDOMIL GOLD PLUS	Metalaxyl-m 2,5% + copper oxychloride 40%
TRIMANGOL 80 WP	Maneb 80%
TRIMANGOL 75 WG	Maneb 75%
TRIMANOC 72 WP BLUE	Mancozeb 72%
TRIMANOC 75 WG	Mancozeb 75%
TRIMANOC 80 WP	Mancozeb 80%

VALBON	Benthiavalicarb 1,75% Mancozeb 70%
Νημάτωδοκτόνα	
CONDOR	1,3 dicloropropene 91%
BASAMID GR	Dazomet 98%
Φυτορρυθμιστικές ουσίες	
GIBBERELIC ACID ΑΛΦΑ 10TB	Gibberellic acid 10%

Πίνακας 2.11 Μέγιστα επιτρεπτά όρια MRLs (mg/kg) φυτοφαρμάκου Fosthiazate στην πατάτα.

Φυτοφάρμακο	MRLs (mg/kg)
Fosthiazate	0.02

3. ΒΙΟΠΟΙΚΙΛΟΤΗΤΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΧΡΥΣΟΒΙΤΣΑΣ

ΤΕΧΝΗΤΗ ΛΙΜΝΗ ΠΗΓΩΝ ΑΩΟΥ

3.1 Εισαγωγή

Από τα μέσα της δεκαετίας του '50 μέχρι σήμερα, έχουν κατασκευαστεί από τη ΔΕΗ Α.Ε. και βρίσκονται σε λειτουργία, 15 μεγάλα και 9 μικρά Υδροηλεκτρικά Έργα σε όλη την Ελλάδα. Η κατασκευή των Υδροηλεκτρικών Έργων, ως έργα πολλαπλής σκοπιμότητας, εκτός από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, καλύπτει ζωτικές ανάγκες ευρύτερης εθνικής σημασίας, όπως ύδρευση, άρδευση, αντιπλημμυρική προστασία, διατήρηση οικοσυστημάτων ενώ παράλληλα συμβάλλει σημαντικά στη διαχείριση των υδατικών πόρων της χώρας. Εκτός των παραπάνω, οι τεχνητές λίμνες που δημιουργούνται συνδέονται και με άλλες δραστηριότητες, επιστημονικού και τουριστικού ενδιαφέροντος.

Η ΔΕΗ Α.Ε., εκμεταλλευόμενη το έντονο φυσικό ανάγλυφο της χώρας μας, κατασκευάζει φράγματα κατά τη ροή των ποταμών και δημιουργεί τεχνητές λίμνες ή αλλιώς ταμιευτήρες. Οι τεχνητές αυτές λίμνες έχοντας εξελιχθεί σε ωραιότατους υδροβιότοπους, αυξάνουν τη βιοποικιλότητα στην περιοχή επίδρασής τους.

Ο όρος βιοποικιλότητα εκφράζει την ποικιλία των μορφών ζωής σε μια περιοχή. Η ύπαρξη τέτοιων μεγάλων υδάτινων μαζών όπως είναι οι τεχνητές λίμνες, είναι φυσικό να έχουν επίδραση στο τοπικό περιβάλλον. Οι νέοι οικότοποι, με λιμναίες πλέον οικολογικές συνθήκες, ευνοούν την ανάπτυξη αρκετών υδρόβιων οργανισμών (ψαριών και αμφίβιων), που προσφέρουν τροφή και καταφύγιο σε μεγάλο αριθμό αποδημητικών ή μη πουλιών, με τα πρώτα να χρησιμοποιούν τους ταμιευτήρες ως ενδιάμεσους σταθμούς στο μακρύ τους

ταξίδι. Όλα τα παραπάνω αποτελούν σαφή ένδειξη της υγείας του υγροβιότοπου. (www.ptolemaida.org).

Οι υγράτοποι τους οποίους έχει δημιουργήσει η ΔΕΗ συντελούν στην περιβαλλοντική αναβάθμιση διαφόρων περιοχών και στη δημιουργία πόλων ανάπτυξης και νέων εισοδημάτων μέσω του ήπιου τουρισμού.

Η ΔΕΗ αποδίδει ιδιαίτερη σημασία στην αξιοποίηση των υδατίνων πόρων της χώρας με την κατασκευή μικρών και μεγάλων φραγμάτων τα οποία δημιουργούν τεχνητές λίμνες που επιτρέπουν, μεταξύ των άλλων, τη συγκέντρωση μεγάλων ποσοτήτων νερού που χρησιμοποιούνται για ύδρευση και άρδευση μεγάλων αγροτικών εκτάσεων.

Οι υγράτοποι είναι οικοσυστήματα που επιτελούν πολλαπλές φυσικές λειτουργίες, ενώ καθοριστικός παράγοντας ενός υγροτόπου είναι το υδρολογικό του καθεστώς. Μια περιοχή που κυριαρχείται μόνιμα ή εποχικά από νερό αναγνωρίζεται ως υγρότοπος όταν υπάρχουν:

- κατάλληλες υδρολογικές συνθήκες,
- υδρομορφικό έδαφος και
- υδροφυτική βλάστηση.

Σύμφωνα με την Σύμβαση Ραμσάρ (2 Φεβρουαρίου 1971) και την ταξινόμηση τύπων υγροτόπων που εγκρίθηκε, οι περιοχές αποθήκευσης νερού – ταμιευτήρες - που δημιουργούνται με φράγματα, ονομάζονται τεχνητοί υγράτοποι.

Η ΔΕΗ Α.Ε., εκμεταλλεούμενη το έντονο φυσικό ανάγλυφο της χώρας μας, έχει κατασκευάσει φράγματα τα οποία επιτρέπουν τη δημιουργία τεχνητών λιμνών ή αλλιώς ταμιευτήρων. Οι τεχνητές αυτές λίμνες εκτός από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας εξυπηρετούν και άλλες ανάγκες, όπως αντιπλημμυρική προστασία, άρδευση και ύδρευση, ενώ η αύξηση της βιοποικιλότητας που επιτυγχάνεται στην περιοχή των ταμιευτήρων, μετατρέπει τις περιοχές σε

ωραιότατους υγροτόπους. Επιπλέον στο όμορφο φυσικό περιβάλλον των λιμνών που δημιουργείται αναπτύσσεται ήπια τουριστική ανάπτυξη.

Οι νέοι αυτοί οικότοποι, με λιμναίες πλέον οικολογικές συνθήκες, ευνοούν την ανάπτυξη αρκετών υδρόβιων οργανισμών (ψαριών και αμφίβιων), που προσφέρουν τροφή και καταφύγιο σε μεγάλο αριθμό αποδημητικών ή μη πουλιών και παραποτάμιας βλάστησης. Επίσης δημιουργούνται άριστες συνθήκες διαβίωσης πολλών μικρών θηλαστικών και προστατευόμενων ειδών. Τα δέλτα των ποταμών τροφοδοτούνται ενώ συγχρόνως εμπλουτίζονται με άφθονο καθαρό νερό κατά τους ξηρούς μήνες του έτους. (www.hydropower-dams.com, www.dei.gr)

3.2 Η σημασία των τεχνητών λιμνών

Η δημιουργία μιας τεχνητής λίμνης στον ελληνικό χώρο αποτελεί μια σημαντική δράση για την ανάπτυξη της βιοποικιλότητας. Οι περιοχές αυτές από παραποτάμιας γίνονται παραλίμνιες. Αυτό επιδρά στη μορφή της βλάστησης και τον αριθμό των ειδών της περιοχής, αφ' ενός με την ανάπτυξη παρόχθιας χλωρίδας και αφ' ετέρου με την τόνωση της βλάστησης. Όλα αυτά αποτελούν σαφή ένδειξη της αξίας των υγροβιοτόπων.

Στην Ελλάδα, η ΔΕΗ Α.Ε. έχει κατασκευάσει τεχνητές λίμνες στους παρακάτω ποταμούς: Αχελώο, Αλιάκμονα, Νέστο, Αραχθό και Λούρο, Λάδωνα, Αώο, Άγρα και Εδεσσαίο.

3.2.1 Αώος

Ο ποταμός Αώος πηγάζει από τις κορυφές της βόρειας Πίνδου και αφού ενωθεί με τον Βοϊδομάτη και διανύσει 68 km προς ανατολάς, επί ελληνικού εδάφους, συνεχίζει την ροή του στο Αλβανικό έδαφος. Κοντά στις πηγές του Αώου, 15 km βορειοδυτικά του Μετσόβου, κατασκευάστηκε υδροηλεκτρικό έργο το οποίο αποπερατώθηκε τον Ιανουάριο του 1991.

Τα φράγματα που έχουν κατασκευαστεί στη λεκάνη απορροής του Αώου είναι το φράγμα των πηγών του Αώου. Το έργο είναι αρκετά σύνθετο και εκτός από τα 10 km που καλύπτουν οι εννέα σήραγγες προσαγωγής, περιλαμβάνει και επτά συνολικά φράγματα. (Πίνακας 3.1).

Η τεχνητή λίμνη των Πηγών Αώου (εικόνα 3.2) βρίσκεται μεταξύ δύο χαρακτηρισμένων προστατευόμενων εθνικών δρυμών, του Βίκου-Αώου και της Πίνδου, που εμπεριέχουν αναντικατάστατα σπάνια στοιχεία χλωρίδας. Η πανίδα της περιοχής είναι χαρακτηριστικά πλούσια. Μέσα στη λίμνη, συναντάμε πολλά είδη ιχθυοπανίδας όπως άγρια πέστροφα, χέλι, λαυράκι κ.ά. Η ευρύτερη περιοχή διαθέτει επίσης μια πλούσια σε ποικιλία ειδών ορνιθοπανίδα όπως κούκος, φάσσα, πετρίτης, γκιώνης, διάφορα είδη χελιδονιών καθώς και παρυδάτια όπως αλκυόνες κ.ά. (www.e-ecology.gr, www.ornithologiki.gr/gr/sppe/grpdie.htm)

Πίνακας 3.1 Υδροηλεκτρικό έργο Πηγών Αώου.

Ταμιευτήρας:	Πηγές Αώου	Ποτάμι:	Αώος
Υπηρεσία:	ΔΕΗ	Έτος λειτουργίας:	1991
Ανώτατη στάθμη πλημμύρας:		Ανώτατη στάθμη λειτουργίας:	
Στάθμη (m):	1343,00	Στάθμη (m):	1343
Επιφάνεια (m ²):	11.500.000	Επιφάνεια (m ²):	8.630.000
Χωρητικότητα (m ³):	260.000.000	Χωρητικότητα (m ³):	176.000.000
Στοιχεία φράγματος:		Στοιχεία στάσης:	

Τύπος:	χωμάτινο με αργιλικό πυρήνα	Μήκος (m):	300
Όγκος (m ³):	3.000.000	Πλάτος (m):	10
Μέγιστο ύψος:	78		
Στοιχεία υδροληψίας:			
Τύπος:	Κατακόρυφη με εσχάρες		
Υψόμετρο πυθμένα (m):	1306,5		
Στοιχεία υπερχειλιστή:		Στοιχεία εκκενωτή πυθμένα	
Τύπος:	Κεκλιμένη σήραγγα	Διάθεση:	Ναι
Μέγιστη παροχή (m ³ /s)	160	Τύπος:	Μεταλλικός αγωγός, σκυροδετημένος
		Μεγίστη	80
Μονάδες ενέργειας		Παραγωγή ενέργειας	
Αριθμός	2	Ετήσια συνολική ενέργεια (GWh)	198
Ονομαστική ισχύς (MW)	210		



Εικόνα 3.2 Αποψη από την τεχνητή λίμνη των Πηγών Αώου.

3.3 Μελέτη περιοχής Χρυσοβίτσας

3.3.1 Γεωγραφία περιοχής

Το χωριό Χρυσοβίτσα βρίσκεται στο 43^ο χλμ της Εθνικής οδού Ιωαννίνων - Τρικάλων. Έχει πληθυσμό περίπου 2000 κατοίκων. Ανήκει στον Δήμο Εγνατίας του Νομού Ιωαννίνων. Είναι από τα μεγαλύτερα χωριά σε έκταση της περιφέρειας Ηπείρου. Η έκταση του χωριού ξεκινά από το 40^ο χλμ της Εθνικής οδού Ιωαννίνων - Τρικάλων και φτάνει μέχρι το 45^ο χλμ. μέχρι την Βάλια Κάλντα και τον δρόμο προς το Γρεβενίτι και την Μηλιά. Πήρε το όνομα της από την Παναγία την Κρυσσοβίτσα, που βρίσκεται πάνω από την Φλώρινα, στην πόλη Κρούσοβο, στην περιοχή Μοναστήρι. Σε απόσταση μόνο 8 χλμ. από το χωριό, στο οροπέδιο της περιοχής βρίσκεται ένα γαλήνιο αλπικό σκηνικό με την πανέμορφη λίμνη της Χρυσοβίτσας (Πηγές Αώου), (εικόνα 3.3) στην οποία υπάρχουν τα γραφικά "νησάκια" με την ονομασία "Πολιτσές" (εικόνα 3.4), όπου παράγεται η ξακουστή πατάτα της Χρυσοβίτσας.

Στο οροπέδιο των «Πολιτσών», στους πρόποδες του Μαυροβουνίου σε υψόμετρο 1350 μ. βρίσκεται η τεχνητή λίμνη του Αώου, η οποία δημιουργήθηκε με την κατασκευή του υδροηλεκτρικού φράγματος της ΔΕΗ το 1987. Η λίμνη ξεχωρίζει για την πλούσια χλωρίδα και πανίδα της καθώς έχει εξελιχθεί σε σημαντικό οικοσύστημα. Ο περίπλους της Λίμνης των Πηγών Αώου διαρκεί περίπου 30 χιλιόμετρα. Ο ασφάλτινος δρόμος κάνει τον γύρο της τεχνητής λίμνης, που αιχμαλώτισε τα νερά των πηγών του ποταμού Αώου στα 1.350μ υψόμετρο και το αισθητικό αποτέλεσμα για πολλούς ξεπερνά σε σημασία το υδροηλεκτρικό φράγμα της ΔΕΗ. Το τοπίο γύρω από την λίμνη είναι μαγευτικό και αποτελεί καταφύγιο για πολλά αρπακτικά πουλιά. Η λίμνη περιβάλλεται από δασικές εκτάσεις κυρίως από μαύρη πεύκη και οξιές και η βλάστηση φθάνει μέχρι την στάθμη των νερών της.



Εικόνα 3.3 Τεχνητή λίμνη Πηγών Αώου.



Εικόνα 3.4 Περιοχή Πολιτσών.

4. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΝΗΜΑΤΩΔΟΚΤΟΝΟΥ

Fosthiazate (nemathorin)

4.1 Γενικά

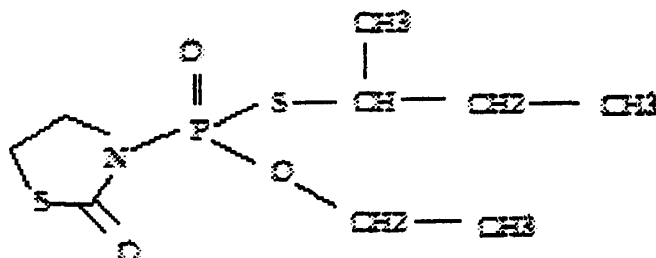
Για να μπορούν να χρησιμοποιούνται εύκολα και όσο το δυνατόν πιο ακίνδυνα τα παρασιτοκτόνα οι δραστικές τους ουσίες υφίστανται επεξεργασία /ανάμειξη με ορισμένες άλλες ουσίες, βιολογικά αδρανείς, που ονομάζονται βοηθητικές ουσίες ή και έκδοχα. Το προϊόν της ανάμειξης και επεξεργασίας μιας δραστικής ουσίας με τις βοηθητικές ουσίες είναι το τυποποιημένο σκεύασμα «φυτοφάρμακο», το οποίο έχει συγκεκριμένη εμπορική ονομασία.

Σε κάθε συσκευασία με φυτοφάρμακο πρέπει υποχρεωτικά να αναγράφεται το όνομα της δραστικής ουσίας που περιέχει. Η δραστική ουσία προσδιορίζεται με το πλήρες χημικό της όνομα, με το συντακτικό της τύπο και το κοινό της όνομα. Το κοινό όνομα μιας δραστικής ουσίας είναι το σύντομο όνομα που της δίνεται από ειδικές εθνικές επιτροπές ή διεθνείς οργανισμούς, όπως είναι ο Διεθνής Οργανισμός Τυποποιήσεων (International Standard Organization ή I.S.O.). Με την υιοθέτηση του κοινού ονόματος μιας δραστικής ουσίας που είναι συνήθως μονολεκτικό, παρακάμπτονται οι δυσκολίες της πολύπλοκης χημικής ονοματολογίας. Η ίδια δραστική ουσία μπορεί να έχει διαφορετικά εμπορικά ονόματα, έχει όμως μόνο ένα κοινό όνομα (Χρυσάγη, 2006).

Το κατώτερο επιτρεπτό όριο (MRL) στην υπολειμματικότητα του νηματωδοκτόνου Fosthiazate στο καρπό της πατάτας είναι 0,02 mg/Kg (COMMISSION DIRECTIVE 48/EC, 2005)

4.2 Φυτικοχημικές ιδιότητες

Συντακτικός τύπος:



Κοινή ονομασία: Fosthiazate

Χημικές ονομασίες:

(RS)-[S-(RS)-sec-butyl O-ethyl 2-oxo-2,3-thiazolidin-3-ylphosphonothioate]
(IUPAC)

(3RS)-3-[(RS)-sec-butylthio(ethoxy)phosphinoyl]-1,3-thiazolidin-2-one (IUPAC)

O-ethyl S-(1-methylpropyl) (2-oxo-3-thiazolidinyl)phosphonothioate (CA)

Εμπορικό όνομα: Nemathorin 10G

Χημική κατηγορία: Οργανοφωσφορικό

Μοριακός τύπος: C₉H₁₈NO₃PS₂

Μοριακό βάρος: 283.36 g/mol

Φυσική μορφή: Καφεκόκκινη απόχρωση

Εμπορική συσκευασία: Κοκκώδες συσκευασία (G)

Log P_{o/w}: 1.75

Σταθερότητα στο νερό: Σε pH 5, pH 7: σταθερό Σε pH 9: 3.2 d

Διαλυτότητα: Η διαλυτότητά του στο n-hexan είναι 13 g/l ενώ στο toluol είναι 10 g/l. Διαλύεται σε methanol, acetone, ethylacetat, n-octanol, acetonitril, dichlormethan

Χρήσεις: Χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση των κομβονηματωδών σε καλλιέργειες τομάτας (αγρού, θερμοκηπίου) και των κυστονηματωδών σε καλλιέργειες πατάτας.

Φυτοτοξικότητα: Το σκεύασμα δεν είναι φυτοτοξικό για τις καλλιέργειες της τομάτας και της πατάτας, εφόσον πληρούνται οι οδηγίες χρήσης που αναγράφονται στην ετικέτα.

Σήμανση τοξικότητας: Χn – επιβλαβές, N- επικίνδυνο για το περιβάλλον. Μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον.

Πιθανοί κίνδυνοι για τον άνθρωπο: Επιβλαβές σε περίπτωση καταπόσεως. Μπορεί να προκαλέσει ευαισθητοποίηση σε επαφή με το δέρμα.

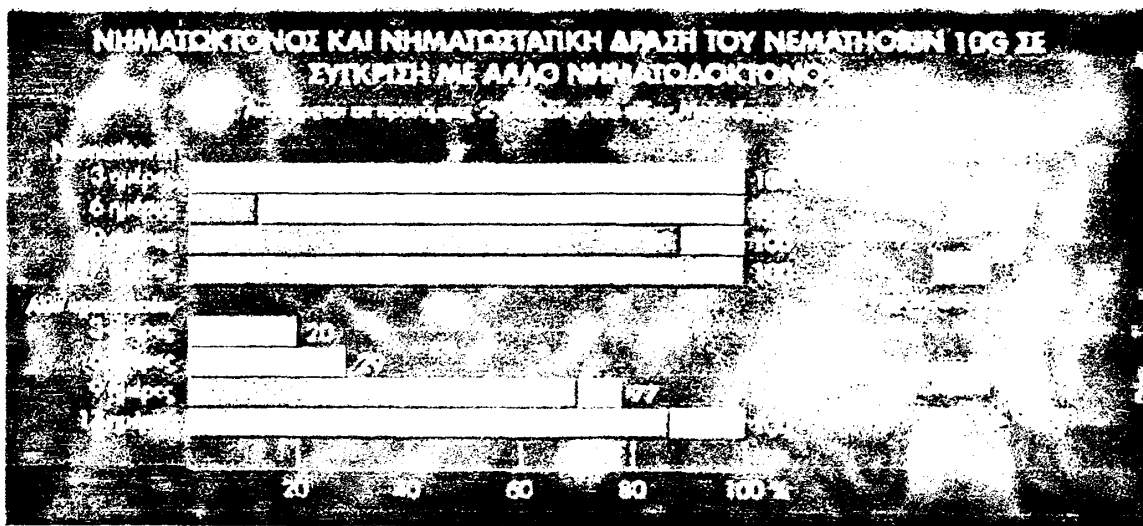
Πιθανοί κίνδυνοι για το περιβάλλον: Είναι επικίνδυνο για τα παραγωγικά ζώα. Κρατείστε τα παραγωγικά ζώα μακριά από την ψεκασμένη περιοχή για 13 εβδομάδες. Επικίνδυνο για τα άγρια ζώα και για τα πουλιά. Πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς. Μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον.

Περιορισμοί στην αμειψισπορά: Σε περίπτωση αποτυχίας της καλλιέργειας να αποφεύγεται η σπορά ή φύτευση στο ίδιο αγρό σόγιας, φασολιού ή αγγουριού.

(<http://footprint/fosthiazateinpotatoes.com>)

4.3 Τρόπος δράσης

Το Fosthiazate είναι οργανοφωσφορικό νηματωδοκτόνο επαφής και στομάχου. Αρχικά δρα ως νηματωδοστατικό προκαλώντας παράλυση των νηματωδών και στη συνέχεια σαν νηματωδοκτόνο. Θάνατοι των νηματωδών παρατηρούνται από την τρίτη ημέρα της εφαρμογής και μετά. Το μεγαλύτερο ποσοστό θανάτωσης νηματωδών παρατηρείται από την 9^η μέχρι την 17^η ημέρα από την εφαρμογή του. Και με τους δύο τρόπους δράσης το προϊόν εμποδίζει την προσβολή των ριζών ή εφόσον έχει ήδη συμβεί η προσβολή την περαιτέρω ανάπτυξή της. Το Fosthiazate είναι ένα νηματωδοκτόνο που συνδυάζει πολύ καλή δράση επαφής αλλά και διασυστηματική. (σχήμα 4.1)



Σχήμα 4.1 Νηματωκτόνος και νηματωστατική δράση του fosthiazate (E.O. nemathorin) σε σύγκριση με άλλο νηματωδοκτόνο.

Έτσι διαθέτει πολύ καλή δράση εναντίον των νηματωδών ανεξάρτητα αν αυτοί είναι ελεύθεροι ή ζουν μέσα και επί των ριζών των φυτών. Με τη σωστή κατανομή του Fosthiazate και με την ύπαρξη ικανοποιητικής υγρασίας του εδάφους, αντιμετωπίζονται και οι νηματώδεις που βρίσκονται σε βαθύτερα

στρώματα του εδάφους, μειώνοντας τους κινδύνους επαναμόλυνσης τριζών. (www.minagric.gr/nemathorin, www.hellafarm.gr)

Όταν το Fosthiazate εφαρμόζεται στο έδαφος πριν την φύτευση καλλιέργειας και ενσωματώνεται σε βάθος 10-15 εκ. αποτρέπει ισχυρά προσβολή των ριζών από τους νηματώδεις. (σχήμα 4.2 και 4.3)



Σχήμα 4.2 και 4.3 Περιορισμός της προσβολής των ριζών από τους νηματώδεις και ποσοστό fosthiazate σε φυτά τομάτας.

4.4 Γενικά χαρακτηριστικά – Πλεονεκτήματα

- Διαθέτει γρήγορη δράση, ελέγχοντας ταχύτατα τους νηματώδεις.
- Η προστασία που προσφέρει απέναντι στους κυστονηματώδεις και τριζών, είναι καλύτερη ή ισοδύναμη ανάλογα σκευάσματα.
- Η δράση του Fosthiazate είναι ανεξάρτητη του είδους του εδάφους και του pH (μεγάλο εύρος 5.0 – 8.5).

- Έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει την παραγωγή της πατάτας έως 15% σε περιπτώσεις υψηλών πληθυσμών και έως 25% σε περιπτώσεις μετρίων πληθυσμών νηματωδών.

- Ασφαλές όταν χρησιμοποιείται σύμφωνα με τις οδηγίες.
- Δράση εξ επαφής και διασυστηματική.
- Το Fosthiazate με τη δράση του ελέγχει τον πολλαπλασιασμό των νηματωδών αποτελώντας έτσι ένα πολύ καλό μέσο διαχείρισης και ελέγχου των πληθυσμών των νηματωδών.

- Λόγω του ότι εφαρμόζεται στην αρχή της καλλιεργητικής περιόδου δεν ορίζεται διάστημα ημερών πριν την συγκομιδή (PHI).

- Ελέγχει πάρα πολύ καλά τα δύο κύρια είδη κυστονηματωδών που προσβάλλουν την πατάτα: τον *Globodera rostochiensis* και τον *G. Pallida* καθώς και νηματώδεις του γένους *Meloidogyne*.

- Το Fosthiazate επιδεικνύει εξαιρετικό οικοτοξικολογικό και τοξικολογικό προφίλ, πράγμα που το κάνει ιδανικό προϊόν για χρήση σε προγράμματα ολοκληρωμένης διαχείρισης των εχθρών των καλλιεργειών.

(www.hellafarm.gr)

4.5 Τρόπος εφαρμογής και δοσολογίας

- Το Fosthiazate εφαρμόζεται πριν τη φύτευση με διασπορά σε όλη την επιφάνεια ή κατά μήκος των γραμμών και ενσωμάτωση αμέσως μετά την εφαρμογή σε βάθος 10-15 cm το πολύ.

- Εφαρμόζεται ομοιόμορφα σε γυμνό έδαφος με μηχανήματα διασποράς κοκκωδών σκευασμάτων. Σε μικρές εκτάσεις, μπορεί να εφαρμόζεται με το χέρι αρκεί να λαμβάνονται όλα τα μέτρα προστασίας του χρήστη.

- Οι κόκκοι δεν πρέπει να αφήνονται να βραχούν ή να υγρανθούν πριν την εφαρμογή τους στο έδαφος.

- Ο μέγιστος αριθμός εφαρμογών ανά καλλιεργητική περίοδο είναι μία (1).

- Η δόση που συνίσταται για την καταπολέμηση των νηματωδών σε καλλιέργειες πατάτας και τομάτας είναι 3Kg /στρέμμα, εφόσον η διασπορά γίνεται σε όλη την επιφάνεια του εδάφους. Σε περιπτώσεις που γίνεται γραμμική εφαρμογή, η δόση να προσαρμόζεται ανάλογα.

- Η φύτευση της πατάτας καλό είναι να ακολουθεί την ενσωμάτωση του Fosthiazate, στο συντομότερο χρονικό διάστημα. (www.hellafarm.gr, www.fosthiazate.com)

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. ΥΛΙΚΑ – ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

5.1. Όργανα – Συσκευές

Κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα όργανα και συσκευές:

- Συσκευή μέτρησης του pH μοντέλο C932, του οίκου Consort.
- Αγωγιμόμετρο, YSI τύπου 31, του οίκου Yellow Springs, Ohio.
- Συσκευή διήθησης του οίκου Millipore συνδεδεμένη με αντλία κενού του οίκου Millipore, μοντέλο για την εκχύλιση των υδατικών δειγμάτων.
- Λουτρό υπερήχων του οίκου Fritsch - Laborette, για την εκχύλιση των δειγμάτων εδάφους.
- Συσκευή συνεχούς ανακίνησης του οίκου Edmund Buhler P1, Tubigen.
- Περιστρεφόμενος εξατμιστής του οίκου Buchi, μοντέλο RE-111, για την εξάτμιση του διαλύτη μετά την εκχύλιση.
- Δειγματολήπτης νερού 4198-EA, της Lab Line Laboratory.
- Φορητή συσκευή GPS – Mio 410 της Garmin (Germany).
- Ζυγός ακριβείας για την ζύγιση των δειγμάτων.
- Συσκευή εξάτμισης αζώτου με θέρμανση.
- Περιτροφική φυγόκεντρος μοντέλο B4i του οίκου JOAN.

5.2. Υλικά & Αντιδραστήρια

5.2.1. Διαλύτες

- Ακετόνη, υψηλής καθαρότητας της Pestiscan
- Εξάνιο, υψηλής καθαρότητας της Pestiscan
- Μεθανόλη, υψηλής καθαρότητας της Pestiscan
- Διχλωρομεθάνιο, υψηλής καθαρότητας της Pestiscan
- Οξείκος Αιθυλεστέρας, υψηλής καθαρότητας της Pestiscan
- Δις – απιονισμένο νερό

5.2.2. Πρότυπα

Πρότυπο διάλυμα Fosthiazate από την Hellafarm. Δημιουργήθηκαν πρότυπες συγκεντρώσεις των 1000ppm, 100ppm, 50ppm, 10ppm, 5ppm, 1ppm, 0,1ppm, 0,05ppm. Τα διαλύματα μέχρι 50ppm διατηρήθηκαν στους -20 °C και τα υπόλοιπα στους 4 °C αφού δεν έχει παρατηρηθεί διάσπαση αυτών ακόμη και μετά από 6 μήνες (Van Hoof et al., 2002).

5.2.3. Υλικά

➤ Δίσκοι Εκχύλισης Empore SDB, του οίκου 3M, διαμέτρου 47mm και πάχους 0,5 mm που περιέχουν πορώδες πολυμερές (SDB, Styrenedivinylbenzene) προσροφητικό υλικό ($90 \pm 2 \%$) και $10 \pm 2 \%$ PTFE ως αδρανές υπόστρωμα. Οι δίσκοι αυτοί χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση μη πολικών και ενδιάμεσης πολικότητας οργανικών ενώσεων από το νερό.

➤ Δίσκοι Εκχύλισης Empore C18, του οίκου 3M, διαμέτρου 47mm και πάχους 0,5 mm που περιέχουν 500 mg SiO₂, μια κατάλληλα τροποποιημένη

ανθρακική αλυσίδα 18 ατόμων άνθρακα (C_{18}) ως προσροφητικό υλικό και 10 ± 2 % PTFE ως αδρανές υπόστρωμα.

- Υαλοβάμβακας αναλυτικά καθαρός του οίκου Serva.

5.2.4. Αντιδραστήρια

- Άνυδρο θειικό νάτριο αναλυτικά καθαρό, του οίκου Merck.
- Florisil για χρωματογραφία στήλης του οίκου Sigma-Aldrich.
- Καυστικό νάτριο ($NaOH$ 0,1 N).

5.3 Πειραματικός Σχεδιασμός

Για το σκοπό του πειράματος επιλέχθηκε έκταση 6 στρεμμάτων στην περιοχή του κάμπου της Χρυσοβίτσας, η οποία καλλιεργούνταν επί σειρά ετών με πατάτες διαφόρων ποικιλιών, όπως Sprunta, Florida, Agria, Monalisa και Marabel. Στην έκταση αυτή το έτος 2007 εφαρμόστηκαν κατά καιρούς διάφορα φυτοφάρμακα όπως φαίνεται παρακάτω:

Φυτοφάρμακο	Ποσότητα Εφαρμογής	Φυτοφάρμακο	Ποσότητα Εφαρμογής
Aphalon		Ridomil MZ Gold	200gr/στρ.
Nemathorin	2kg/στρ.	Tencop	5.14gr/στρ.
Desis	8gr/στρ.	Forum	300gr/στρ.
Daconil 50 SC	60gr/στρ.	Cupertin Super	700gr/στρ.

Επιλέχθηκαν δυο αγροτεμάχια με διαφορετικές κλίσεις το καθένα. Το ένα αγροτεμάχιο με κλίση 2% και διαστάσεις περίπου 30X20μ και το άλλο με κλίση 40% και διαστάσεις 30X50μ.

Στις 10 Μαΐου 2008 στα πιλοτικά τεμάχια, αφού διαμορφώθηκαν οι κλίσεις, ακολούθησε λίπανση με κουτσουλιά σε όλη την επιφάνεια. (Γ. Μάνος, 2000).

Στις 18 Μαΐου 2008 ακολούθησε ελαφρύ φρεζάρισμα για την ενσωμάτωση της λίπανσης στο έδαφος και έπειτα η χάραξη των αγρών όπως φαίνονται στα σχήματα 1 και 2 για το επίπεδο και το επικλινές τεμάχιο αντίστοιχα. Συγκεκριμένα το επίπεδο τεμάχιο χωρίστηκε σε τρία ίσα μέρη Α, Β και Γ (Σχήμα 5.1), ενώ το επικλινές τεμάχιο χωρίστηκε και αυτό σε τρία ίσα μέρη αλλά και σε τρία ίσα επίπεδα (πάνω επίπεδο Α1-Β1-Γ1, μεσαίο επίπεδο Α2-Β2-Γ2, και κάτω επίπεδο Α3-Β3-Γ3) (Σχήμα 5.2).

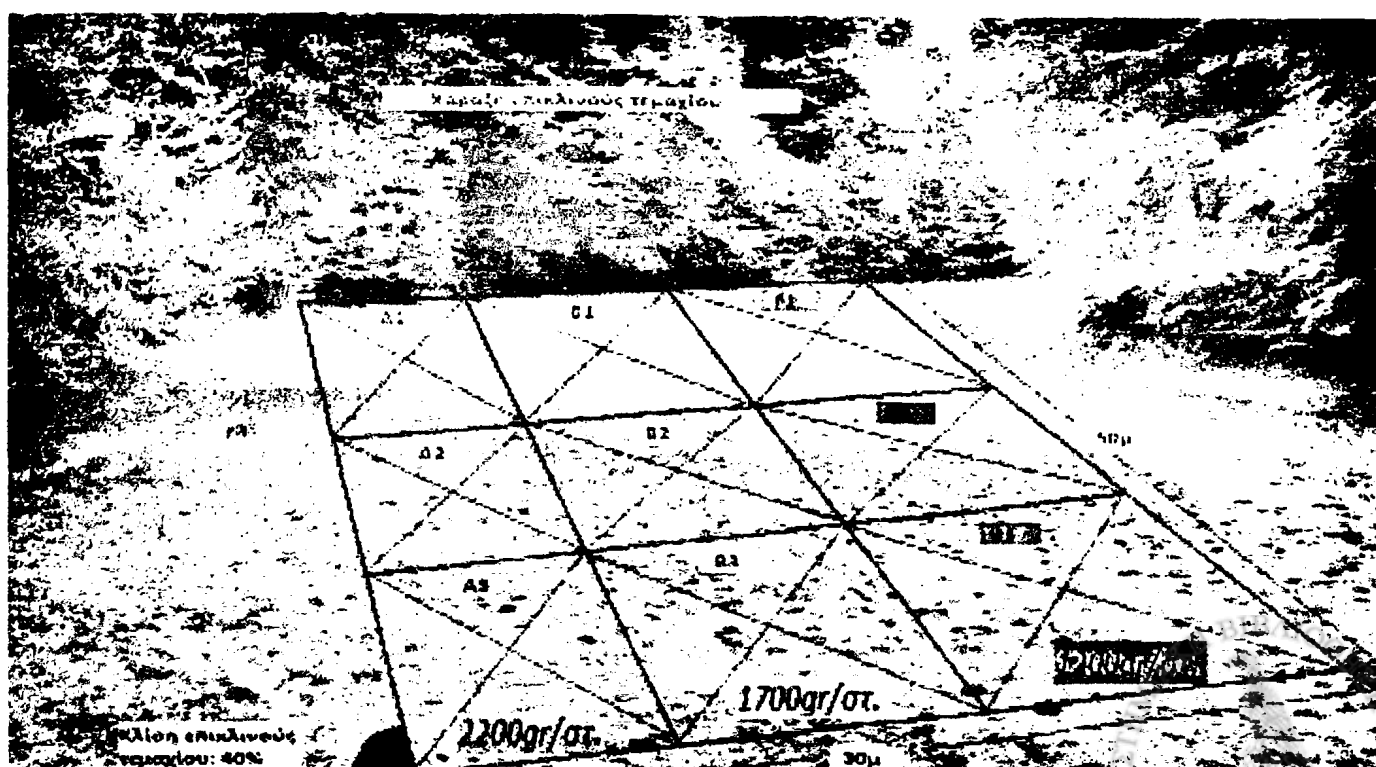
Στις 21 Μαΐου 2008 έγινε η πρώτη δειγματοληψία εδάφους. Το επίπεδο αγροτεμάχιο χωρίστηκε σε 3 πιλοτικά τεμάχια Α, Β, Γ. Καθένα από αυτά τα τεμάχια χωρίστηκε με δυο διαγώνιες πάνω στις οποίες ορίσαμε 5 σημεία (1 από το κέντρο και 4 από τη μέση των διαγωνίων) από τα οποία παίρναμε κάθε φορά τα δείγματά μας, όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.1. Συνολικά παίρναμε για κάθε τεμάχιο Α, Β, και Γ πέντε δείγματα από τα καθορισμένα σημεία μας και αφού τα δείγματα αναμειγνυόταν και ομογενοποιούνταν, παίρναμε ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα εδάφους περίπου 300γρ. και το αποθηκεύαμε σε αεροστεγείς σακούλες. Τα δείγματα πάρθηκαν από βάθος 5 έως 20εκ. με ειδικό αριθμημένο φτυαράκι.



Σχήμα 5.1 Χάραξη επίπεδου τεμαχίου (κλίση 2%).

Δόση Fosthiazate: A: 2200gr/στρ B: 1700gr/στρ Γ: 1200gr/στρ

Η ίδια διαδικασία με τις διαγώνιες ακολουθήθηκε και για το επικλινές αγροτεμάχιο, το οποίο χωρίστηκε σε 9 πιλοτικά τεμάχια (A1-A2-A3, B1-B2-B3, Γ1-Γ2-Γ3). Συνολικά τα δείγματα που πάρθηκαν από το επικλινές αγροτεμάχιο ήταν 9 **Σχήμα 5.2**



Σχήμα 5.2 Χάραξη επικλινούς τεμαχίου (κλίση 40%).

Δόση Fosthiazate: A: 2200gr/στο B: 1700gr/στο Γ: 1200gr/στο

Στον πίνακα 5.3 αναφέρονται οι ημερομηνίες δειγματοληψίας των δειγμάτων νερού και εδάφους, τα κλιματολογικά στοιχεία της περιοχής καθώς και οι εργασίες που πραγματοποιούνταν καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος στον αγρό.

Πίνακας 5.3 Ημερομηνίες δειγματοληψίας νερού και εδάφους, τα κλιματολογικά στοιχεία της περιοχής και οι εργασίες κατά τη διάρκεια του πειράματος.

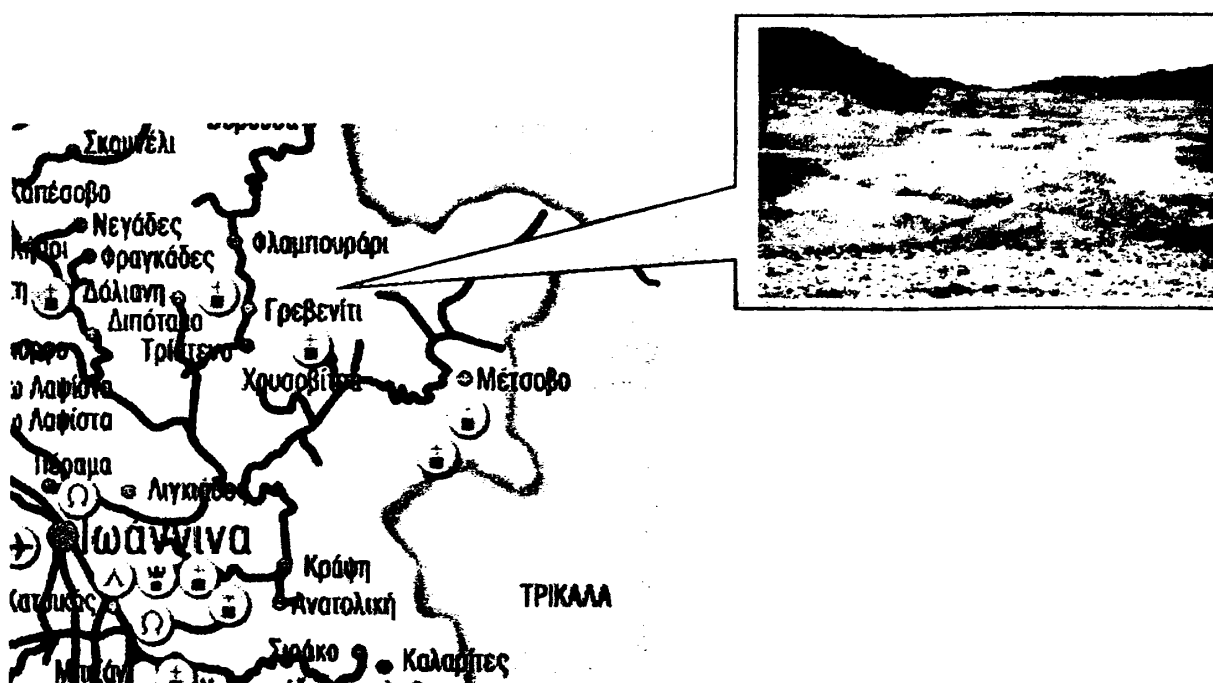
Ημερομηνία	Δειγματοληψία		Ημέρες	Κλιματολογικές συνθήκες	Εργασίες
	Νερό	Έδαφος			
10-Μαϊ-08		-	-	Σποραδικές βροχές άνεμοι ΝΑ 3-4 Β 8-25°C	Λίπανση με κουτσουλιά
18-Μαϊ-08		-	-	Ήπιος καιρός άνεμοι 4-5 Β	Φρεζάρισμα και χάραξη αγρού
21-Μαϊ-08		1°	1	Σποραδικές βροχές άνεμοι Δ 3-4 Β 13-28°C	Δειγματοληψία εδάφους
1-Ιουν-08				Αίθριος- τοπικές νεφώσεις άνεμοι ΒΔ 3-5 Β 15-33°C	Σπορά πατάτας MARABEL - Εφαρμογή Fosfiazate
2-Ιουν-08				Σποραδικές βροχές	
3-Ιουν-08		2°	13	Έντονη καταιγίδα	Τοποθέτηση συλλεκτών νερού
16-Ιουν-08	1°		26	Αίθριος-άνεμοι ΒΔ 2-4 Β 15-31°C	Δειγματοληψία νερού
25-Ιουν-08				Αίθριος-άνεμοι ΒΑ 2 Β 19-29°C	Ψεκασμός με ζιζανιοκτόνο CARTEX
30-Ιουν-08				Αραιή συννεφιά άνεμοι Δ 2 Β 17-22°C	Τοποθέτηση μπεκ ποτίσματος
3-Ιουλ-08	2°	3°	44	Καταιγίδα- άνεμοι ΒΔ 2 Β 19-27°C	Δειγματοληψία νερού, εδάφους
8-Ιουλ-08	3°		49	Ηλιοφάνεια-18-30°C	Δειγματοληψία νερού
10-Ιουλ-08				Ηλιοφάνεια-19-31°C	Πότισμα με μπεκάκια
24-Ιουλ-08				Αίθριος- τοπικές νεφώσεις άνεμοι Β 3-4 Β 20-32°C	Ψεκασμός με: Alette(300gr/100lt) για περονόσπορο Profit(200gr/100lt) για ριζικό σύστημα Beltanil(100gr/100lt)βακτηριοκτόνο
27-Ιουλ-08				Αίθριος- τοπικές νεφώσεις άνεμοι ΒΔ 3-5 Β 14-33°C	Πότισμα με μπεκάκια
29-Ιουλ-08	4°		70	Αίθριος- τοπικές νεφώσεις άνεμοι Β 2-4 Β 19-33°C	Δειγματοληψία νερού
3-Αυγ-08		4°	75	Βόρειοι άνεμοι 7 Β	Δειγματοληψία εδάφους
16-Αυγ-08	5°		88	Αίθριος-τοπικές νεφώσεις άνεμοι ΒΔ 4-5 Β 20-38°C	Δειγματοληψία νερού
17-Αυγ-08				Αίθριος-τοπικές νεφώσεις άνεμοι ΒΔ 4-5 Β 20-38°C	Πότισμα με μπεκάκια
20-Αυγ-08				Αίθριος-αραιές νεφώσεις άνεμοι ΒΔ 2-4 Β 12-39°C	Ψεκασμός με:μηκυτοκτόνο Acrobat και Tenp-cop
26-Αυγ-08					Πότισμα με μπεκάκια
31-Αυγ-08	6°		103		Δειγματοληψία νερού
2-Σεπ-08				Τοπικές νεφώσεις άνεμοι Δ 2-4 Β 20-32°C	Πότισμα με μπεκάκια
3-Σεπ-08		5°	106		Δειγματοληψία εδάφους
8-Σεπ-08					Ψεκασμός με:χαλκό Baia
14-Σεπ-08				Σποραδικές καταιγίδες Δ 3-4 μικρή πτώση θερμοκρ.	Πότισμα με μπεκάκια
27-Σεπ-08	7°	6°	130	Παροδικές νεφώσεις Άνεμοι 6-7 Β	Δειγματοληψία νερού, εδάφους
15-Οκτ-08				Αίθριος άνεμοι ΒΔ 3-4 Β 9-26 °C	Συγκομιδή πατάτας

6. ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ: ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Δειγματοληψία – Συντήρηση Δειγμάτων

6.1.1 Δείγματα νερού

Δείγματα νερού συλλέχθηκαν από τον πειραματικό αγρό την περίοδο Μάιος - Οκτώβριος του 2008. Η περιοχή της δειγματοληψίας που βρίσκεται στον κάμπο της Χρυσοβίτσας και πιο συγκεκριμένα στην περιοχή Πολιτσές φαίνεται στον ακόλουθο χάρτη της Ηπείρου (εικόνα 6.1).



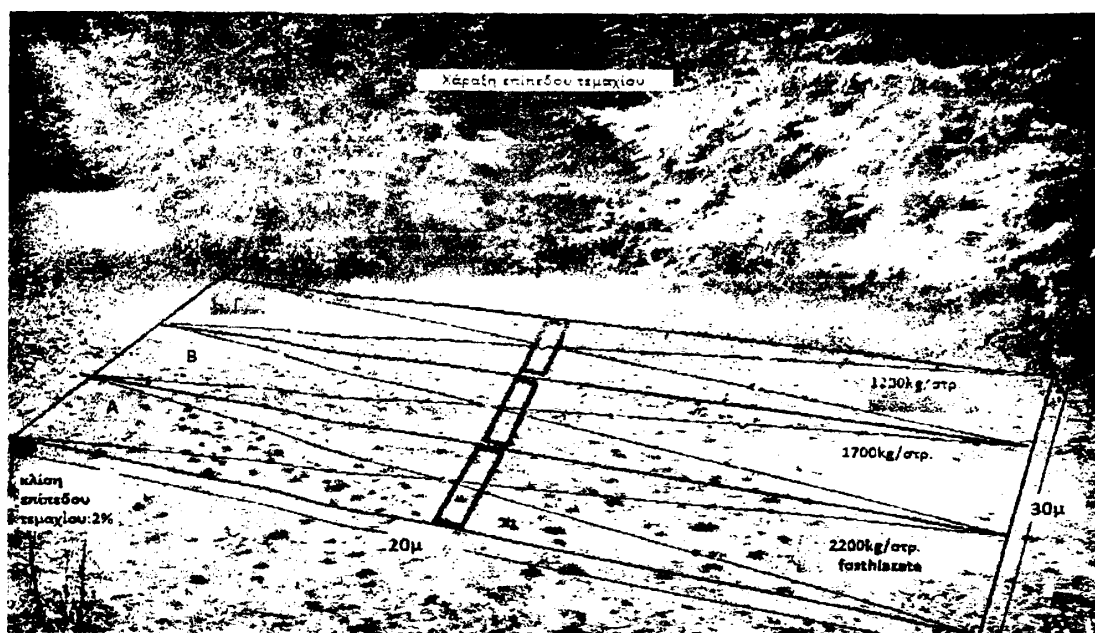
Εικόνα 6.1 Περιοχή Δειγματοληψίας

Τα δείγματα φυλάσσονταν στο ψυγείο στους 4 °C μέχρι την ανάλυσή τους, η οποία πραγματοποιούνταν σε διάστημα έως 48 ώρες από τη στιγμή της δειγματοληψίας. Για την πραγματοποίηση της δειγματοληψίας εφαρμόστηκε η αντίστοιχη κοινοτική οδηγία ΚΥΑ 91972/2003 (Β123-05/02/2003) προκειμένου τα δείγματα να είναι αντικειμενικά και οι ποσότητες

επαρκείς για την πραγματοποίηση των αναλύσεων. Όλα τα δείγματα μεταφέρονταν αυθημερόν σε φορητό ψυγείο από το χωράφι στο εργαστήριο.

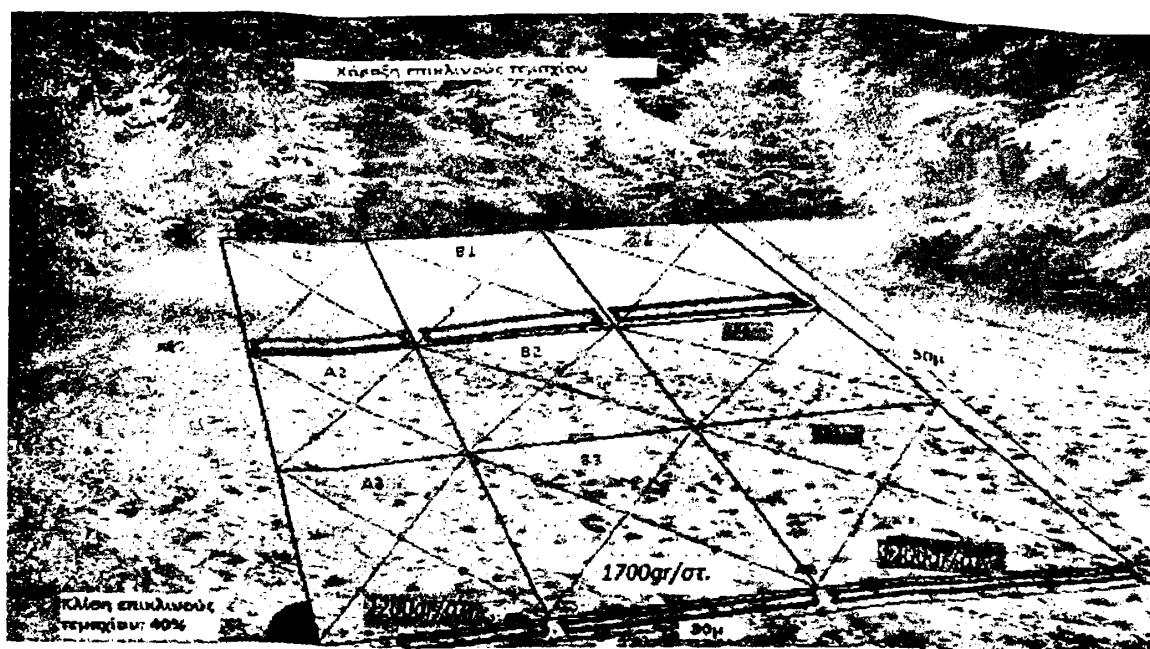
Τα δείγματα νερού συλλέχθηκαν από τα καθορισμένα σημεία του αγροτεμαχίου τη χρονική περίοδο Μάιος - Οκτώβριος του 2008. Τα προαναλυση δείγματα που λαμβάνονταν τοποθετούνταν σε γυάλινες φιάλες και στη ψύξη 4 °C μέχρι την μεταφορά τους στο εργαστήριο.

Στα πειραματικά τεμάχια τοποθετήθηκαν κατάλληλοι συλλέκτες νερού για τη συλλογή της επιφανειακής απορροής (άρδευσης και βροχοπτώσης). Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζονται οι θέσεις των συλλεκτών νερού τόσο για το επίπεδο (σχήμα 6.2) όσο και για το επικλινές τεμάχιο (σχήμα 6.3).



Σχήμα 6.2 Τα σημεία δειγματοληψίας στο επίπεδο τεμάχιο

Δόση Fosthiazate: A: 2200gr/στρ B: 1700gr/στρ Γ: 1200gr/στρ



Σχήμα 6.3 Τα σημεία δειγματοληψίας στο επικλινές τεμάχιο

Δόση Fosthiazate: A: 2200gr/στρ B: 1700gr/στρ Γ:1200gr/στρ

Ένα λίτρο (1 L) νερού συλλέγονταν από τα συγκεκριμένα σημεία δειγματοληψίας και μεταφέρονταν σε γυάλινες σκουρόχρωμες φιάλες με πώμα. Κάθε φιάλη εγκλιματιζόταν τρεις φορές με το δείγμα πριν να πληρωθεί με αυτό. Τα δείγματα φυλάσσονταν στο ψυγείο στους 4 °C μέχρι την εκχύλιση, η οποία πραγματοποιούνταν σε διάστημα έως 48 ώρες από τη στιγμή της δειγματοληψίας. Όλα τα δείγματα μεταφέρονταν αυθημερόν σε φορητό ψυγείο από το χωράφι στο εργαστήριο και εκχειλίζονταν εντός 48 ωρών.

6.2 Εφαρμογή της μεθόδου υγρής –στερεής εκχύλισης στα νερά

6.2.1 Εισαγωγή

Μία από τις πρώτες επιτυχείς προσπάθειες εφαρμογής της τεχνικής της εκχύλισης δια της στερεής φάσης πραγματοποιήθηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες το 1849, όταν χρησιμοποιήθηκε ένας μεταλλικός κύλινδρος πληρωμένος με κοκκώδη ενεργό άνθρακα, για τη συγκέντρωση οργανικών ενώσεων που περιέχονταν σε υδατικά δείγματα από τον ποταμό Ohio, ενώ η έκλυση των προσροφημένων ενώσεων έγινε με διαιθυλαιθέρα (Braus H. et al, 1951)

Με την εισαγωγή της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης στον τομέα της ανάλυσης εξαλείφθηκαν κάποια μειονεκτήματα που υπήρχαν με την μέχρι τότε χρήση της υγρής – υγρής εκχύλισης, όπως οι σχετικά χαμηλές ανακτήσεις, ο μη ικανοποιητικός διαχωρισμός των δύο φάσεων, ο σχηματισμός γαλακτώματος και η χρήση και διάθεση μεγάλης ποσότητας διαλυτών.

Η εκχύλιση δια της στερεάς φάσης είναι μια τεχνική εύχρηστη, με την οποία έχουμε:

- μεγαλύτερη προσυγκέντρωση,
- μείωση του χρόνου προετοιμασίας του δείγματος,
- αυτοματοποίηση της μεθόδου και
- αισθητά μικρότερες ποσότητες διαλυτών

Για αυτούς τους λόγους, η εκχύλιση δια της στερεάς φάσης, έχει καθιερωθεί ως μια από τις δημοφιλείς τεχνικές τα τελευταία χρόνια (Hennini M.C., 1999, Pichon V., 2000, Poole C.F. et al, 2000).

6.2.2 Εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction – SPE)

Η εκχύλιση πραγματοποιείται είτε σε μικροστήλες (extraction cartridges), οι οποίες περιέχουν κατάλληλο προσροφητικό υλικό, είτε σε δίσκους εκχύλισης (extraction disks), στους οποίους το προσροφητικό υλικό έχει ενσωματωθεί σε πολυμερή μεμβράνη.

Η εισαγωγή των δίσκων εκχύλισης αποτελεί ένα σημαντικό βήμα στην εξέλιξη της εκχύλισης της στερεάς φάσης, διότι με τη χρήση τους επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ροή και επομένως πολύ μικρότερος χρόνος εκχύλισης σε σχέση με τις μικροστήλες, χωρίς να επηρεάζεται το αποτέλεσμα. Επιπλέον, αποφεύγονται προβλήματα στόμωσης των πόρων του πληρωτικού υλικού και δημιουργίας καναλιών διαφυγής των προς εκχύλιση ουσιών. Τέλος όσον αφορά το οικονομικό, η εκχύλιση με τους δίσκους αποδεικνύεται 4 φορές οικονομικότερη από τη χρήση μικροστηλών (Poole C.F., 2003, Liska I., 2000). Πλεονέκτημα επίσης της συγκεκριμένης τεχνικής αποτελεί ο μικρός εξοπλισμός που απαιτεί, ο οποίος είναι εύκολο να μεταφερθεί και να χρησιμοποιηθεί στο πεδίο και επιπλέον υπάρχει δυνατότητα αποθήκευσης των δίσκων εκχύλισης για μεγάλο χρονικό διάστημα πριν τη τελική ανάλυση, χωρίς να καταστρέφονται οι ενώσεις που έχουν προσροφηθεί σε αυτούς. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η μεταφορά, συντήρηση και αποθήκευση μεγάλου όγκου δειγμάτων. (Albanis T.A. and Hela D.G., 1995)

6.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση SPE

Οι παράμετροι οι οποίοι επηρεάζουν την εκχύλιση στην SPE είναι ο όγκος του δείγματος, το pH, η ύπαρξη παρεμποδιζόντων ουσιών στο δείγμα και η ιονική ισχύς του δείγματος.

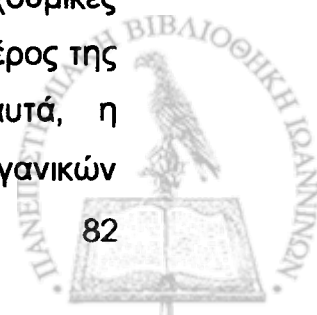
Ο όγκος του δείγματος έχει σημαντικό ρόλο στην ανάκτηση των φυτοφαρμάκων της SPE. Όσο το δυνατόν μεγαλύτεροι όγκοι περιβαλλοντικών



δειγμάτων και μικρότεροι τελικοί όγκοι χρειάζονται για να έχουμε μεγάλη προσυγκέντρωση, ώστε να γίνει εφικτή η ανίχνευση ενώσεων που περιέχονται σε ίχνη. Ο μέγιστος όγκος δείγματος, από τον οποίον μπορεί να επιτευχθεί 100% ανάκτηση για μια συγκεκριμένη ένωση και πέρα από τον οποίο η ένωση δεν συγκρατείται πλέον ποσοτικά από το προσροφητικό, καλείται όγκος διακοπής (breakthrough volume). Για τα προσροφητικά υλικά ανάστροφης φάσης (reverse phase sorbents) ο όγκος διακοπής εξαρτάται επιπλέον από τη λιποφιλία της ένωσης και τη μάζα του προσροφητικού που χρησιμοποιείται (Sykora D. et al., 1997)

Η ρύθμιση του pH των δειγμάτων που εκχυλίζονται, είναι απαραίτητη για την βελτιστοποίηση των συνθηκών συγκράτησης και έκλουσης των ενώσεων από το προσροφητικό υλικό. Η ρύθμιση του πρέπει να γίνεται με γνώμονα τόσο τη φύση των εκχυλιζόμενων ενώσεων, όσο και τη χημική σύνθεση της στερεάς φάσης του προσροφητικού που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί, δεδομένου ότι πολλά προσροφητικά είναι ασταθή σε ακραίες τιμές pH. Κατά την εκχύλιση με ιονανταλλαγή η επίδραση είναι πολύ σημαντική. Η τιμή του pH θα πρέπει να ρυθμίζεται προσεκτικά, ώστε οι ιονισμένες ενώσεις να είναι αντίθετα φορτισμένες από τις χαρακτηριστικές ομάδες στην επιφάνεια του προσροφητικού, προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική συγκράτηση των ενώσεων.

Η ύπαρξη παρεμποδιζόντων ουσιών στο δείγμα είναι μία ακόμα παράμετρος η οποία επηρεάζει την εκχύλιση στην SPE. Σε δείγματα που περιέχουν υψηλά ποσοστά διαλυμένου οργανικού άνθρακα έχουν παρατηρηθεί σημαντικά μειωμένες ανακτήσεις, φαινόμενο το οποίο αποδίδεται στον ανταγωνισμό μεταξύ μη πολικών ενώσεων και άλλων υδρόφοβων ομάδων που περιέχονται στο δείγμα για την κάλυψη των ενεργών θέσεων του προσροφητικού (Ζιώρης Ι., 2008). Η ύπαρξη χουμικών ενώσεων στο νερό έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνει τη φαινόμενη διαλυτότητα ορισμένων φυτοφαρμάκων, λόγω των δεσμών υδρογόνου, ομοιοπολικοί ή ηλεκτροστατικής φύσεως, που δημιουργούνται με αυτά. Οι χουμικές προσροφώνται στα αιωρούμενα στερεά και αποτελούν το οργανικό μέρος της αιωρούμενης φάσης (Chiou C.T. et al., 1986). Παρόλο αυτά, η παρεμποδιστική δράση χουμικών και φουβικών στην εκχύλιση οργανικών



ενώσεων από το νερό περιορίζεται με τη χρήση πολυμερών προσροφητικών υλικών (Barcelo D. and Hennion C., 1997).

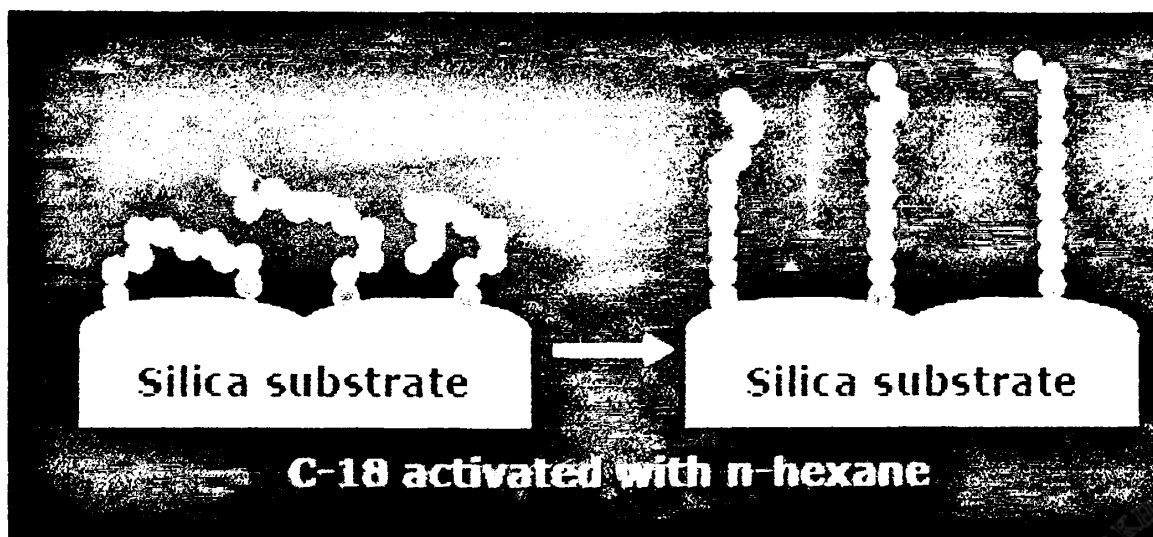
Η επίδραση της ιονικής ισχύος του δείγματος είναι τέλος μία παράμετρος η οποία επηρεάζει την εκχύλιση στην SPE. Έχει παρατηρηθεί (Akerblom M., 1985) ότι σε υδατικά δείγματα στα οποία προστίθεται ποσότητα άλατος (π.χ. NaCl, KCl κ.α.) ή σε δείγματα με εν γένει αυξημένη ιοντική ισχύ, όπως για παράδειγμα σε υδάτινα δείγματα ποταμών, οι ανακτήσεις της SPE αυξάνονται λόγω της εξασθένισης της αλληλεπιδράσεων μεταξύ των απεντοπισμένων μορίων και του νερό. Γενικά, η διαλυτότητα των οργανικών ενώσεων μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με το συντελεστή ενεργότητας του διαλύματος που περιέχονται, επηρεάζοντας έτσι διεργασίες όπως η προσρόφηση, η εξάτμιση και η βιοσυσσώρευση (Xie W. et al., 1997).

6.2.4 Εκχύλιση δια της στερεάς φάσης στα υδάτινα δείγματα

Η μεθοδολογία εκχύλισης δια της στερεάς φάσης περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

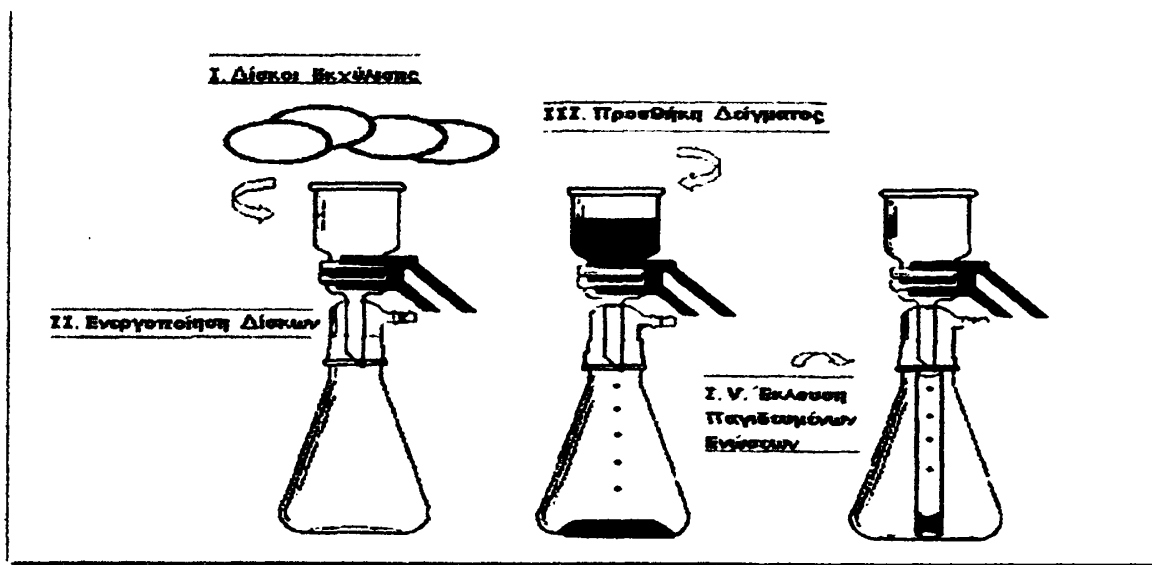
- (α) την ενεργοποίηση του προσροφητικού υλικού,
- (β) τη διήθηση του δείγματος,
- (γ) την έκπλυση για την απομάκρυνση πιθανών ουσιών που παρεμποδίζουν
- (δ) και τέλος την ανάκτηση των ενώσεων προς ανάλυση (εκρόφηση).

Το στάδιο της ενεργοποίησης του προσροφητικού υλικού είναι ιδιαίτερα σημαντικό κυρίως όταν πρόκειται για υδατικά δείγματα και η προσρόφηση γίνεται σε υλικό ενσωματωμένο σε κάποια μεμβράνη. Αυτό οφείλεται στο ότι η επιφανειακή τάση του νερού σε συνδυασμό με το μικροπορώδες των σωματιδίων της μεμβράνης οδηγούν σε ανώμαλη ροή του δείγματος από τη μεμβράνη με συνέπεια τις χαμηλές ανακτήσεις των ενώσεων (Poole C.F et al., 2000). Στο **σχήμα 6.4** βλέπουμε την μορφή που έχει η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού πριν την ενεργοποίησή της και μετά με χρήση n-Εξανίου.



Σχήμα 6.4 Επιφάνεια προσροφητικού υλικού πριν και μετά την ενεργοποίηση με Εξάνιο

Αρχικά το υδατικό δείγμα διέρχεται από το στερεό υλικό του δίσκου όπου και συγκρατούνται οι προς ανάλυση ενώσεις. Στη συνέχεια οι ενώσεις αυτές εκλούνται με τη βοήθεια ποσότητας οργανικού διαλύτη (σχήμα. 6.5).



Σχήμα 6.5. Τεχνική εκχύλισης δια της στερεής φάσης

Η προσρόφηση και η κατανομή είναι οι δύο μηχανισμοί στους οποίους βασίζεται η τεχνική της SPE. Η προσρόφηση πάνω σε στερεά υποστρώματα χρησιμοποιείται για την απομόνωση οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στο νερό, μεταξύ των οποίων είναι και τα φυτοφάρμακα (Ormad P. et al., 1996). Τα συνηθέστερα προσροφητικά είναι ο ενεργός άνθρακας και τα πορώδη πολυμερή. Το πλεονέκτημα του ενεργού άνθρακα ήταν η υψηλή συγκράτηση πολικών φυτοφαρμάκων με μικρό μοριακό βάρος, καθώς και των μεταβολιτών τους, ενώ τα πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν λόγω της ομοιογένειας στη δομή τους η οποία εξασφάλιζε την καλύτερη επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Η προσροφητική ικανότητά τους εξαρτάται τόσο από τις συνθήκες παρασκευής όσο και από τη σύστασή τους.

Η κατανομή της προς ανάλυση ένωσης μεταξύ της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού και του νερού είναι ο δεύτερος μηχανισμός στον οποίο βασίζεται η μέθοδος SPE. Η εκχύλιση είναι αποτέλεσμα των ανταγωνιστικών αλληλεπιδράσεων των ιοντικών δυνάμεων που συγκρατούν τις διαλυμένες ουσίες στο νερό και των δυνάμεων διάχυσης που προκαλούν τη μεταφορά των ενώσεων από το υδατικό μέσο στα προσδεμένα οργανικά μόρια που βρίσκονται στην προσροφητική επιφάνεια. Η κατακράτηση των ενώσεων επιτυγχάνεται με ισχυρές αλλά αντιστρεπτές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ενώσεων προς ανάλυση και της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού. Τυπικά είδη αυτών είναι οι υδρόφοβες δυνάμεις (δεσμοί Van der Waals), οι πολικές (δεσμοί υδρογόνου και δυνάμεις διπόλου-διπόλου) και οι επιδράσεις ιονανταλλαγής.

Η τροποποιημένη σίλικα με C18, υλικό προσρόφησης ανάστροφης φάσης, είναι το πιο δημοφιλές προσροφητικό υλικό λόγω της ικανότητας δέσμευσης οργανικών μορίων σε σχέση με άλλα υλικά δεσμευμένης σίλικας όπως τα C8 και CN (Ferrer I. and Barcelo D., 1999). Χρησιμοποιείται κυρίως για την απομάκρυνση των υδρόφοβων ενώσεων από τα υδατικά δείγματα (Fernandez-Alba A.R. et al., 1998). Ιδιαίτερα χρησιμοποιούνται και τα πολυμερή προσροφητικά υλικά όπως ο γραφίτοποιημένος άνθρακας (graphitised carbon black, GCB) (Slobodnik J. et al., 1996) και το συμπολυμερές styrene-divinylbenzene (SDB) (Ferrer I. and Barcelo D., 1999). Ο μηχανισμός κατακράτησης στηρίζεται στις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αναλυόμενων ουσιών και των ανθρακούχων αλκυλομάδων της αλυσίδας. Ο συντελεστής κατακράτησης των ενώσεων εξαρτάται από το συντελεστή κατανομής οκτανόλης – νερού (K_{ow}) αυτών. Τα φυτοφάρμακα εκροφώνονται από τα προσροφητικά υλικά με μικρή ποσότητα οργανικού διαλύτη. Η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη ή μίγματος διαλυτών εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του διαλύτη και της ένωσης που εκροφάται.

6.2.5 Τα πλεονεκτήματα της εκχύλισης δια της στερεής φάσης σε σχέση με την υγρή – υγρή εκχύλιση

Μπορούν να συνοψιστούν στα ακόλουθα:

- Επιτυγχάνονται υψηλότερες ανακτήσεις.
- Η ευκολότερη προσαρμογή σε αυτοματοποιημένη διαδικασία (Kataoka H., 2003).
- Γίνεται περιορισμένη χρήση οργανικού διαλύτη.
- Δεν εμφανίζονται προβλήματα σχηματισμού γαλακτωμάτων ή φυσαλίδων.
- Αποφεύγεται η καταστροφή ενώσεων από την δειγματοληψία μέχρι και την ανάλυση (Albanis T.A. et al., 1998).
- Η ευκολία και απλότητα των χειρισμών.
- Έχουμε πιο αποτελεσματική προσυγκέντρωση.
- Είναι σημαντικά μικρότερος ο χρόνος προετοιμασίας του δείγματος (Fritz J.S. and J.J. Masso, 2001).
- Μπορεί η μέθοδος να μεταφερθεί και να εφαρμοστεί στο πεδίο.

6.2.6 Αναλυτική πορεία υδατικών δειγμάτων

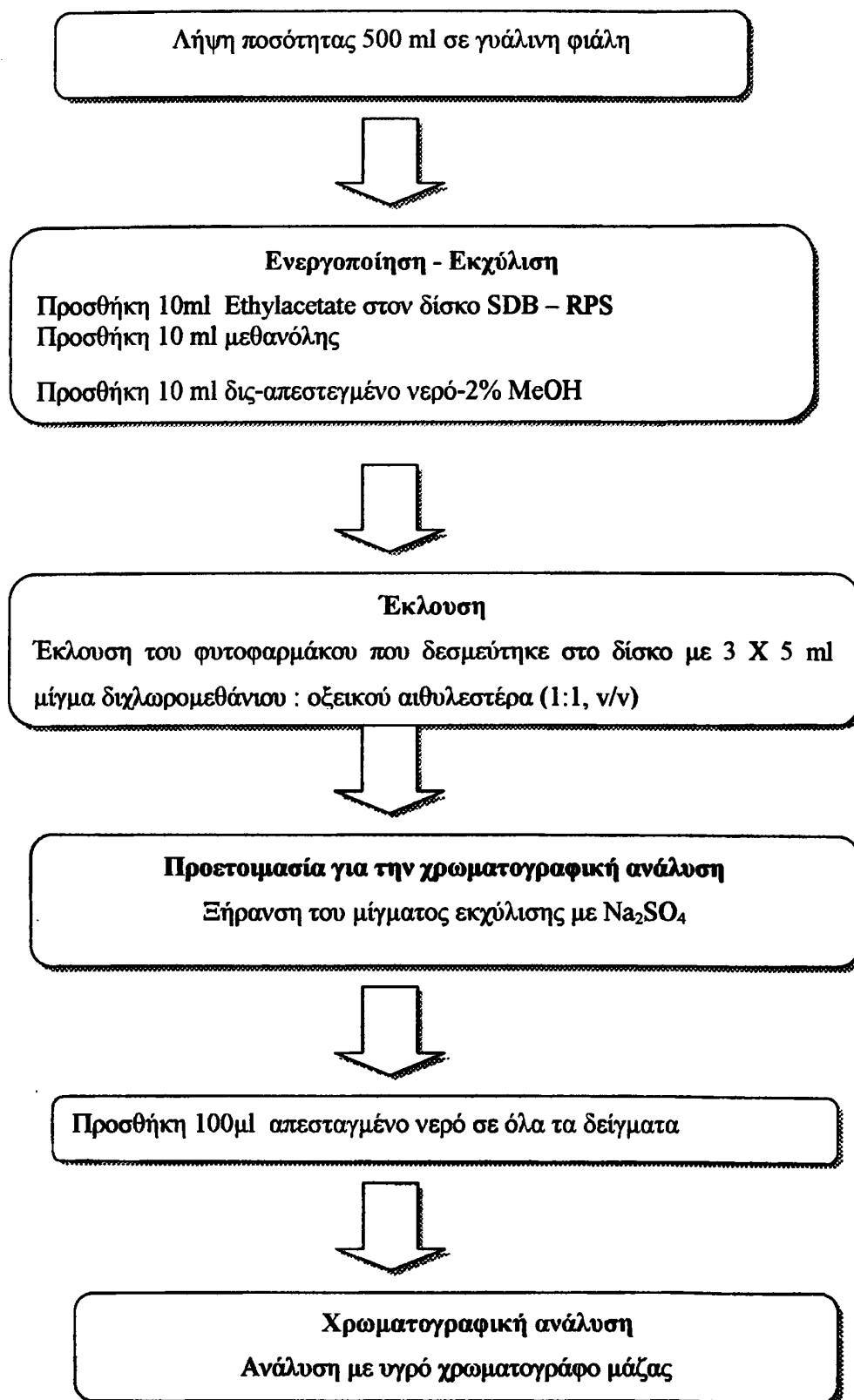
Από κάθε πιλοτικό εδαφοτεμάχιο συλλέχθηκε ποσότητα 1 λίτρου νερού απορροής (άρδευσης και βροχόπτωσης). Μετρήθηκαν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του H_2O (pH, αιωρούμενα σωματίδια, αλατότητα, αγωγιμότητα). Το pH ρυθμίστηκε, ώστε να βρίσκεται στην περιοχή 3 με προσθήκη H_2SO_4 .

Στη συνέχεια πάρθηκε ποσότητα 500 ml δείγματος και φυγοκεντρήθηκε για την απομάκρυνση των στερεών υπολειμμάτων. Ο δίσκος εκχύλισης τοποθετήθηκε σε συσκευή διήθησης Millipore συνδεδεμένη με αντλία κενού. Για την ενεργοποίηση του δίσκου προστέθηκαν 10 ml Ethylacetate και αφέθηκε να διαποτίσει το δίσκο για 3 λεπτά. Ο διαλύτης απομακρύνθηκε με τη βοήθεια του κενού και στη συνέχεια προστέθηκαν 10 ml

MeOH και αφέθηκαν και αυτά για 3 λεπτά. Με παρόμοιο τρόπο απομακρύνθηκε ο διαλύτης και προστέθηκαν 10 ml H₂O 2% MeOH που παρέμειναν στο δίσκο για 3 λεπτά. Με χρήση κενού και χωρίς να αφεθεί ο δίσκος να στεγνώσει προστέθηκαν 500 ml δείγματος νερού. Το δείγμα νερού διηθήθηκε με ρυθμό ροής 50 ml / min. Αφού διηθήθηκε όλο το δείγμα ο δίσκος αφέθηκε να στεγνώσει με τη βοήθεια του κενού για 20 λεπτά.

Το φυτοφάρμακο που συγκρατήθηκε στο δίσκο κατά την εκχύλιση, συλλέχθηκε στη συνέχεια διαδοχικά με 3 X 5 ml μίγμα διχλωρομεθάνιου: οξικού αιθυλεστέρα (1:1, v/v) που παρέμεινε στο δίσκο για 3 λεπτά πριν από κάθε έκλυση. Ακολούθησε απομάκρυνση της υγρασίας από το μίγμα εκχύλισης με Na₂SO₄ και στη συνέχεια το έκλυσμα συμπυκνώθηκε σε ήπιο ρεύμα αζώτου μέχρι ξηρού. Σε κάθε δείγμα προστέθηκαν 100μl απεσταγμένο νερό και ακολούθησε χρωματογραφική ανάλυση.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό των επιπέδων υπολειμματικότητας φυτοφαρμάκου στα δείγματα νερού φαίνεται στο διάγραμμα του ακόλουθου σχήματος 6.6



Σχήμα 6.6 Πειραματική διαδικασία εκχύλισης δια της στερεής φάσης φυτοφαρμάκων από υδατικά δείγματα με δίσκους SDB – RPS

6.3 Χρωματογραφικές συνθήκες LC

6.3.1. Ανάπτυξη μεθόδου διαχωρισμού της ένωσης με χρήση υγρής χρωματογραφίας με φασματόμετρο μαζών τετραπόλου (LC-MS)

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα ανίχνευσης και ταυτοποίησης της ένωσης, παρασκευάστηκε μίγμα της ένωσης σε συγκεντρώσεις από 0,01 mg/L έως 2 mg/L σε διαλύτη ακετονιτρίλιο με σκοπό την εύρεση των κατάλληλων χρωματογραφικών συνθηκών.

Για την ταυτοποίηση της ένωσης χρησιμοποιήθηκε σύστημα υγρής χρωματογραφίας με φασματόμετρο μαζών τετραπόλου και ο ιονισμός των μορίων έγινε στην θετική λειτουργία πρόσληψης πρωτονίου με ηλεκτροψεκασμό (Liquid chromatography–electrospray ionization–quatrople spectrometry, LC–ESI–quatropole –MS). Ο διαχωρισμός της ένωσης επιτεύχθηκε με χρήση ανάστροφης στήλης C8 μήκους 150 mm και πάχους 4.6 mm και 5 μ m μέγεθος σωματιδίων (Zorbax Eclipse XDB-C8). Η θερμοκρασία της στήλης ήταν σταθερή στους 40 °C και ο όγκος έγχυσης ήταν 40 μ l. Η κινητή φάση ήταν διάλυμα δις-απεσταγμένου νερού 50% με 0,1% φορμικό οξύ και ακετονιτρίλιο 50% και η έκλουση ήταν ισοκρατική. Ο ρυθμός ροής ήταν στα 0,5 ml/min και όλη η ποσότητα του δείγματος κατευθυνόταν στο φασματόμετρο μαζών διαμέσου της στήλης. Οι συνθήκες της πηγής ιονισμού ήταν ως εξής: θερμοκρασία πηγής 150 °C, πίεση ψεκασμού αερίου 100 kPa, ρυθμός ροής ξήρανσης αερίου (drying gas) (άζωτο) στα 9,1 ml/min και θερμοκρασία ξήρανσης αερίου στους 350 °C. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ της πηγής και του τριχοειδούς (capillary) ήταν στα 3500 V.

Με βάση τα χαρακτηριστικά ιόντα που επιλέχθηκαν για την ένωση, παρασκευάστηκε πρότυπο μίγμα αυτής με σκοπό την ανάπτυξη μεθόδου διαχωρισμού αυτής, στηριζόμενοι στην πολικότητα της ένωσης. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα ισοκρατικής έκλουσης των διαλυτών.

Η καταγραφή ενός ιόντος της ουσίας (Selected ion Monitoring, SIM) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ένωσης (Chaput, 1988, BS Kaphalia, 1990, Fillion et al, 1995). Η επιλογή των ιόντων βασίστηκε στα δομικά χαρακτηριστικά της ένωσης, στη σχετική ένταση του ιόντος στο φάσμα της ένωσης και στην απουσία παρεμφερών ιόντων άλλης ένωσης στην περιοχή ανίχνευσης. Για την ανάλυση με τη μέθοδο της ανίχνευσης επιλεγμένων ιόντων (SIM) επιλέχθηκαν 3 ιόντα για το συγκεκριμένο φυτοφάρμακο, το πρωτονιωμένο μοριακό ιόν 284 και τουλάχιστον άλλα δύο θραύσματα 347 και 306.

Διαχωρίστηκαν τρεις περιοχές ανίχνευσης βάση του χρόνου κατακράτησης κάθε ένωσης. Η ομάδα αυτή των ιόντων (284, 347, 306) στα δείγματα νερού ανιχνεύτηκε στα 7,35 λεπτά και η διάρκεια του προγράμματος διήρκεσε συνολικά 10 λεπτά. Στον πίνακα 6.7 φαίνονται τα χαρακτηριστικά ιόντα και οι χρόνοι κατακράτησης της ένωσης.

Πίνακας 6.7 Χαρακτηριστικά ιόντα και χρόνοι κατακράτησης της ένωσης που ταυτοποιούνται με LC-ESI-MS.

Ένωση	Ιόντα (m/z)	t_r
Fosthiazate (Υδάτινα δείγματα)	284,347,306	7,35

6.4 Γραμμικότητα (linearity)

Η γραμμικότητα (R^2) ορίζεται ως το μέτρο που εκφράζει την συγκέντρωση των σημείων ενός διαγράμματος διασποράς γύρω από την ευθεία παλινδρόμησης. Η γραμμικότητα του οργάνου για την επιλεγμένη ένωση ελέγχθηκε με σειρά ενέσεων πρότυπου διαλύματος σε διάφορες συγκεντρώσεις και έγιναν τα διαγράμματα του εμβαδού της απόκρισης του ανιχνευτή για την ένωση συναρτήσει των αντίστοιχων συγκεντρώσεων.



Η γραμμική περιοχή μέτρησης μιας μεθόδου είναι επιθυμητό να είναι μεγάλη, για να εξασφαλίζεται έτσι η μέτρηση με χρήση καμπύλης βαθμονόμησης (που μπορεί να χρησιμοποιείται για αρκετό χρόνο). Όμως ούτε όλοι οι ανιχνευτές είναι γραμμικοί, ούτε πάλι από τους γραμμικούς ανιχνευτές η γραμμικότητά τους είναι εξασφαλισμένη σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων.

Η γραμμικότητα δεν είναι προαπαιτούμενη, είναι όμως απαίτηση η επικύρωση να περιλαμβάνει έλεγχο γραμμικότητας. Ο έλεγχος της γίνεται σε 5 τουλάχιστον συγκεντρώσεις που να καλύπτουν όλο το εύρος των πιθανών μετρήσεων.

Αν υπάρχει επίδραση του υποστρώματος στη μέτρηση (matrix effect) θα πρέπει τα διαλύματα του προτύπου να περιέχουν το υπόστρωμα ώστε να αναιρείται η επίδραση. Κατασκευάζεται το διάγραμμα της μετρούμενης παραμέτρου (ψ-άξονας) ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του αναλύτη (χ-άξονας). Υπολογίζεται η εξίσωση της ευθείας παλινδρόμησης $y = a + bx$ και βρίσκονται ο συντελεστής συσχέτισης r (correlation coefficient) και οι τιμές των S_a και S_b .

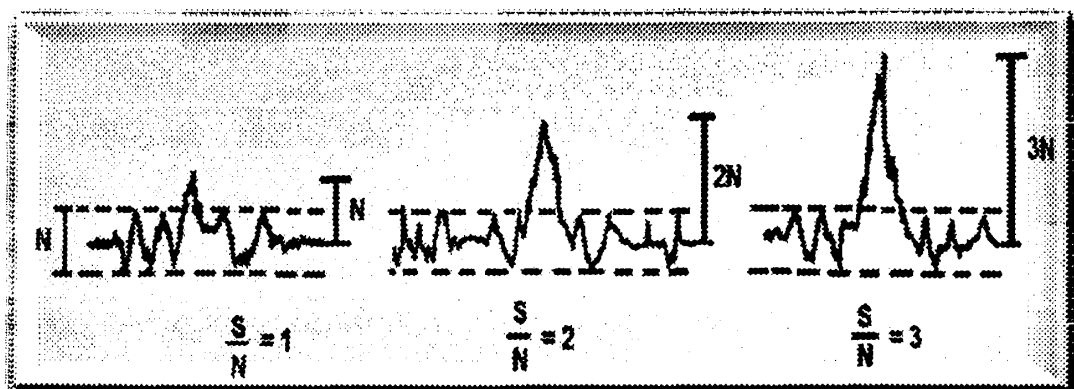
Για να θεωρήσουμε ότι υπάρχει γραμμική συσχέτιση και άρα να μπορούμε να πραγματοποιούμε τις μετρήσεις μας με χρήση της καμπύλης αναφοράς οι απαιτήσεις είναι:

➤ Για το συντελεστή συσχέτισης να είναι $r > 0,98$. Η απαίτηση αυτή όμως γίνεται πιο αυστηρή σε μεγάλες συγκεντρώσεις (π.χ. αναλύσεις σκευασμάτων όπου πρέπει $r > 0,99$), ή λιγότερο στην ιχνοανάλυση, όπου μπορούμε να δεχτούμε $r > 0,95$.

➤ Η ευθεία πρέπει να περνάει από την αρχή των αξόνων, οπότε για την τεταγμένη a και την τυπική απόκλιση της S_a οι τιμές τους πρέπει να είναι τέτοιες ώστε το μηδέν να περιλαμβάνεται στην περιοχή $a \pm t_{\theta\epsilon\omega\rho} \cdot S_a$.

6.5 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης

Το **όριο ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD)**, εκφράζει την απόκριση του ανιχνευτή στη μικρότερη ποσότητα δείγματος που μπορεί να ανιχνευθεί. Πρακτικά ως όριο ανίχνευσης θεωρείται η ποσότητα εκείνη του συστατικού, που δίνει σήμα τριπλάσιο ($3N$) από το σήμα του θορύβου σε τυφλό δείγμα, όπως φαίνεται και από το ακόλουθο **σχήμα 6.8**



Σχήμα 6.8 Τρόπος εύρεσης ορίων ανίχνευσης

Ως **όριο ποσοτικού προσδιορισμού (Limit of Quantitation, LOQ)**, ορίζεται η ελάχιστη συγκέντρωση που μπορεί να προσδιοριστεί αξιόπιστα, με αποδεκτή δηλαδή ακρίβεια και ορθότητα. Εξαρτώνται από τον αναλύτη, το υπόστρωμα και τον ανιχνευτή. Είναι η ποσότητα εκείνη του συστατικού που δίνει σήμα δεκαπλάσιο από το σήμα του θορύβου ή 3,3 από το όριο ανίχνευσης. Το εμβαδόν της καμπύλης κάθε φορά είναι ανάλογο με την ποσότητα του συστατικού που εκλούεται από τη στήλη και φτάνει στον ανιχνευτή και είναι ευκολότερο να αποτιμηθούν σωστά καμπύλες με μεγάλο ύψος και μικρό εύρος, από καμπύλες ίσου εμβαδού, αλλά με μικρό ύψος και μεγάλο εύρος.

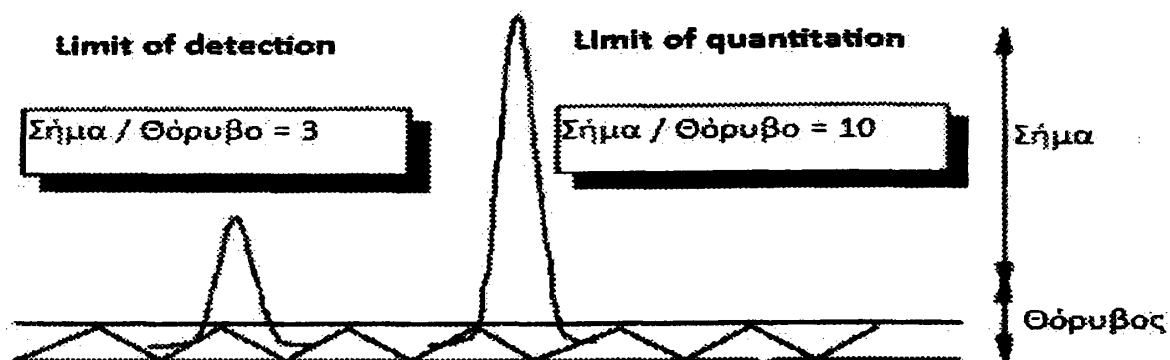
Τα όρια **LOD** και **LOQ** εκτιμώνται όταν αυτό είναι εφικτό, π.χ. δεν έχει εφαρμογή στις μεθόδους ανάλυσης φαρμάκων, ελαϊκών εστέρων σε λίπη – έλαια, κ.α.

Οι απαιτήσεις για τα όρια **LOD** και **LOQ** σχετίζονται με την ύπαρξη θεσπισμένων ανώτατων αποδεκτών ορίων **MRL**, π.χ. οι απαιτήσεις για τα **LOQ** σε αναλύσεις φυτοφαρμάκων σε τρόφιμα είναι:

MRL (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
>0,5	0,1
0,5 -0,05	0,1 -0,02
<0,05	MRL x 0,5

Ενώ στα **GMO** πρέπει να είναι **LOD <0,1%**. Το όριο ορίζεται ως η συγκέντρωση που προκύπτει ως $\chi + 3S_0$ που προκύπτει από πολλούς προσδιορισμούς (π.χ. $N=20$) λευκού δείγματος. Το **LOQ** μπορεί να βρεθεί από το **LOD** από τη σχέση **LOQ=3 LOD**. Άλλοι τρόποι υπολογισμού του **LOD** (και άρα και του **LOQ** ως 3 **LOD**) είναι:

- Ως η συγκέντρωση του αναλυτή στο δείγμα για την οποία ο λόγος σήμα προς θόρυβο (signal to noise, **S/N**) είναι 3:1. Αφορά μεθόδους που έχουν θόρυβο γραμμής βάσης.
- Από 6 επαναλήψεις αναλύσεων καθενός από 3 εμβολιασμένα δείγματα σε διαφορετικά μεταξύ τους επίπεδα συγκεντρώσεων κατασκευάζεται η γραφική παράσταση της τυπικής απόκλισης **s** ως προς τη συγκέντρωση και **LOD=3 S₀**, όπου **S₀** η τεταγμένη.



Το LOQ υπολογίζεται επίσης ως η ελάχιστη συγκέντρωση του αναλυτή στο δείγμα, για την οποία προκύπτουν ικανοποιητικές τιμές ορθότητας και πιστότητας της μεθόδου.

6.6 Επαναληψιμότητα - Αναπαραγωγιμότητα- Ορθότητα

Η επαναληψιμότητα (**repeatability RSD_r**) είναι το μέτρο διασποράς των αποτελεσμάτων διαδοχικών ελέγχων στο ίδιο δείγμα κάτω από τις ίδιες συνθήκες (ίδιο όργανο, ίδιος αναλυτής και σε ίδιο χρονικό διάστημα). Η επαναληψιμότητα της απόκρισης του ανιχνευτή προς τις ενώσεις προσδιορίστηκε με την πραγματοποίηση 5 διαδοχικών ενέσεων πρότυπου μίγματος συγκέντρωσης 10 mg/L την ίδια ημέρα.

Αναπαραγωγιμότητα (reproducibility), είναι το μέτρο διασποράς των αποτελεσμάτων διαδοχικών ελέγχων στο ίδιο δείγμα κάτω από διαφορετικές συνθήκες (αλλάζει ένας τουλάχιστον εκ των 3 παραγόντων επαναληψιμότητας).

Ορθότητα (trueness), η εγγύτητα μεταξύ της μέσης τιμής (πολλών επαναλήψεων) και της «αληθούς» τιμής.

Θεωρώντας μ την αληθή τιμή, χ_i μια μέτρηση, και $\bar{\chi}$ τη μέση τιμή, τότε:

- Ακρίβεια = $\chi_i - \mu$
- Ορθότητα = $\bar{\chi} - \mu$
- Πιστότητα = $\chi_i - \bar{\chi}$

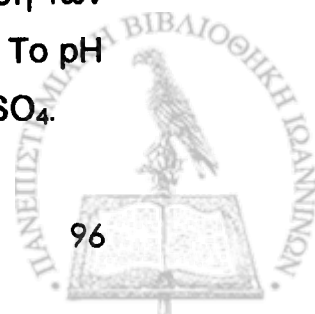
Και δεδομένου ότι : $\chi_i - \mu = (\chi - \mu) + (\chi_i - \chi)$ Δηλαδή: Ακρίβεια = ορθότητα + πιστότητα.

6.7 Προτυποποίηση καμπύλων (Υδάτινα δείγματα)

Τα πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για την καμπύλη αναφοράς δημιουργήθηκαν ως εξής: σε δείγματα νερού με μη ανιχνεύσιμες ποσότητες φυτοπροστατευτικής ένωσης ("τυφλά δείγματα") προστέθηκαν συγκεκριμένες ποσότητες της ένωσης από το πρότυπο διάλυμα των 100 mg/L ώστε να προκύψουν δείγματα με συγκεντρώσεις 2 mg/L, 1 mg/L, 0,5 mg/L, 0,05 mg/L και 0,01 mg/L και αναλύθηκαν όπως ακριβώς και τα άγνωστα δείγματα, σε πέντε επίπεδα επαναλήψεων. Τα επίπεδα του fosthiazate στα δείγματα προσδιορίστηκαν με βάση τη καμπύλη αναφοράς, που προερχόταν από τα 5 πρότυπα, τα οποία αναλύθηκαν σε ταυτόχρονη διαδικασία επεξεργασίας δείγματος και ανάλυσης.

6.8 Πειράματα ανάκτησης –δειγμάτων νερού

Η απόδοση (% ανάκτηση) και το όριο ανίχνευσης (LOD) της μεθόδου προετοιμασίας των δειγμάτων προσδιορίστηκε με τα πειράματα ανάκτησης. Το όριο ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD), εκφράζει την απόκριση του ανιχνευτή στη μικρότερη ποσότητα δείγματος που μπορεί να ανιχνευθεί. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε πέντε επαναλήψεις με προσθήκη σταθερών ποσοτήτων της συγκεκριμένης ένωσης στα δείγματα. Συγκεκριμένα σε "τυφλά δείγματα" όγκου 500 ml προστέθηκαν σταθερές ποσότητες της ένωσης από τα αντίστοιχα πρότυπα διαλύματα ώστε να προκύψουν τελικά δείγματα με συγκεντρώσεις 0,01 και 0,5 mg/l. Στη συνέχεια η ανάκτηση των ενώσεων προσδιορίστηκε με χρήση των μεθόδων που περιγράφηκαν. Το pH ρυθμίστηκε, ώστε να βρίσκεται στην περιοχή 3 – 3.5 με προσθήκη H_2SO_4 .



Για τις εργασίες ανακτήσεων συλλέχθηκαν 6 δείγματα φυσικού νερού από την πηγή. Στον **πίνακα 6.9** δίνονται οι μέσες τιμές των ανακτήσεων που προέκυψαν από την ανάλυση νερών της πηγής σε τελική συγκέντρωση 0,01 mg/l, ενώ στον **πίνακα 6.10** για τελική συγκέντρωση 0,5 mg/l.

Ο μέσος όρος των ανακτήσεων της συγκεκριμένης μεθόδου κυμαίνεται από 98% μέχρι 96% σε επίπεδα συγκεντρώσεων 0,01 και 0,5 mg/l αντίστοιχα.

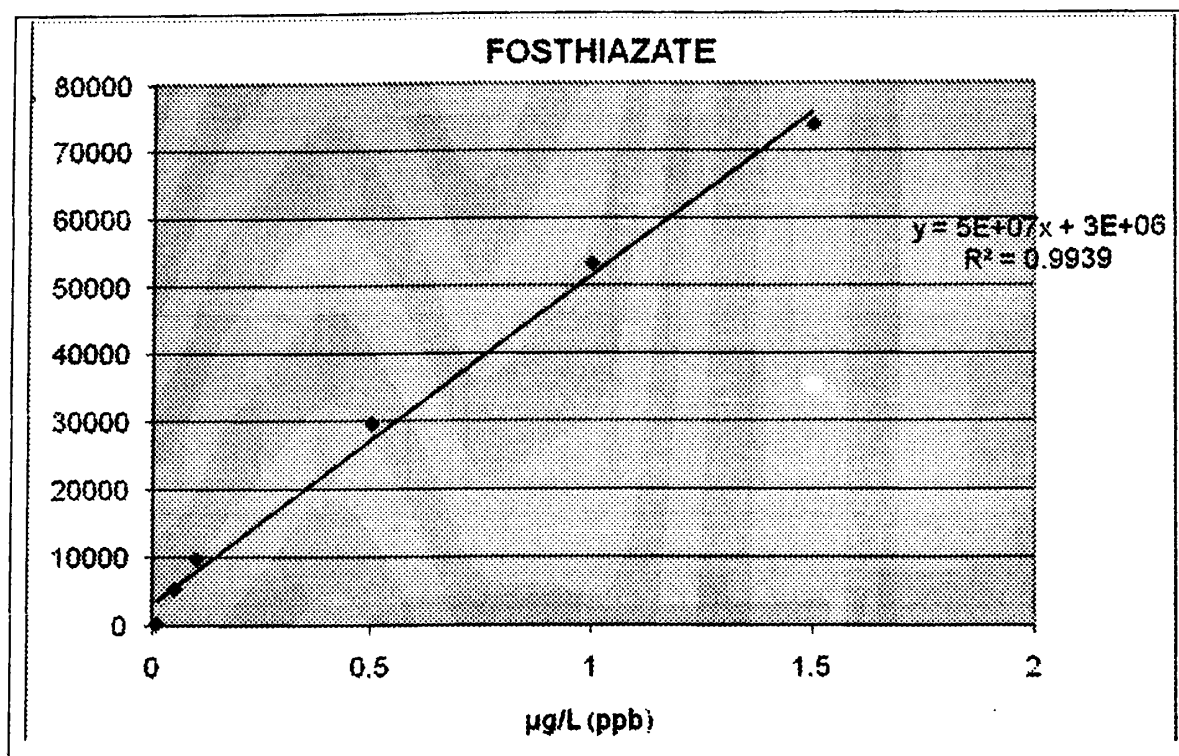
Πίνακας 6.9 % Ανακτήσεις και επαναληψιμότητα επιλεγμένου φυτοφαρμάκου σε LC-MS σε τελική συγκέντρωση 0,01 mg/l.

Φυτοφάρμακο	Ανάκτηση %	RSD, ±%
Fosthiazate	98	5

Πίνακας 6.10 % Ανακτήσεις και επαναληψιμότητα επιλεγμένου φυτοφαρμάκου σε LC-MS σε τελική συγκέντρωση 0,5 mg/l.

Φυτοφάρμακο	Ανάκτηση %	RSD, ±%
Fosthiazate	96	5

Η γραμμικότητα της μεθόδου για τα υδατικά δείγματα κινήθηκε σε πολύ καλά επίπεδα της τάξεως του $R^2 = 0,9939$.



Ο μέσος όρος των ανακτήσεων της συγκεκριμένης μεθόδου για τα υδατικά δείγματα κυμάνθηκε από 98% μέχρι 96% για 0,05 και 0,5 mg/l αντίστοιχα (πίνακας 6.10). Η επαναληψιμότητα (RSD_r) του δείγματος που πραγματοποιήθηκε πέντε φορές την ίδια ημέρα στον ίδιο υγρό χρωματογράφο και με τις ίδιες συνθήκες, ήταν $\pm 5\%$.

Πίνακα 6.10 % Ανακτήσεις επιλεγμένου φυτοφαρμάκου σε LC-MS σε τελική συγκέντρωση 0,05 και 0,5 μg/l.

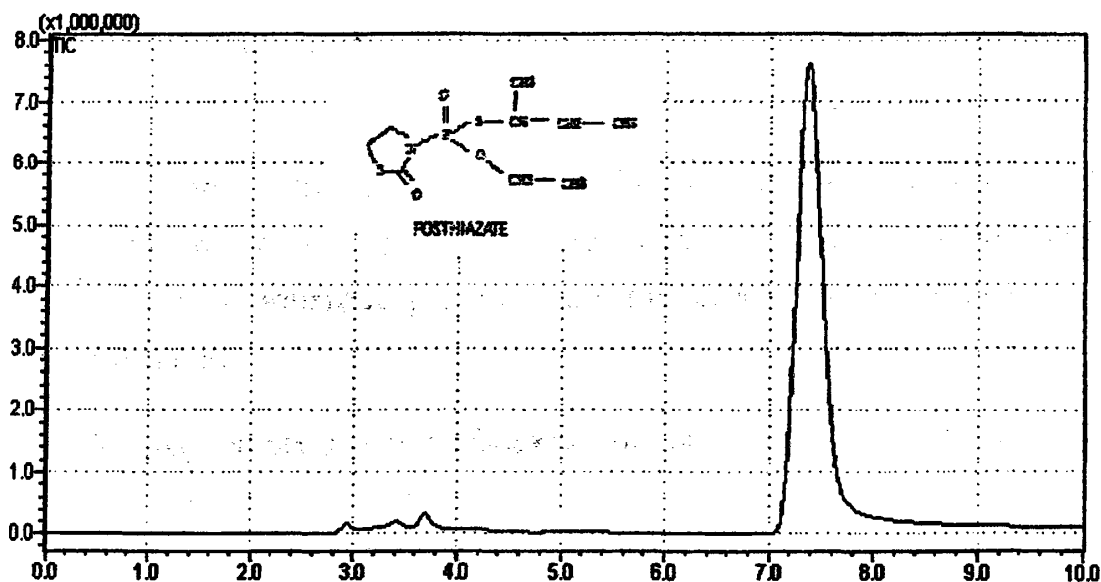
Φυτοφάρμακο	Ανάκτηση Fosthiazate (σε συγκέντρωση 0,05mg/l)%	Ανάκτηση Fosthiazate (σε συγκέντρωση 0,5mg/l)%	$\pm\%RSD_r$
Fosthiazate	98	96	5

Η εκχύλιση δια της στερεής φάσης (δίσκοι SDB-RPS) αποτελεί μια γρήγορη, απλή και αποτελεσματική μέθοδο ανάλυσης φυτοφαρμάκων σε υδατικά δείγματα. Τα όρια ανιχνευσιμότητας και τα όρια ποσοτικού προσδιορισμού για το Fosthiazate στα υδατικά δείγματα κυμαίνονται μεταξύ 2 και 6 $\mu\text{g/l}$ αντίστοιχα. (πίνακας 6.11)

Πίνακας 6.11 Τα όρια ανιχνευσιμότητας και τα όρια ποσοτικού προσδιορισμού για το Fosthiazate στα υδατικά δείγματα

Φυτοφάρμακο	LOD Υδατικών δειγμάτων (ng/l)	LOQ Υδατικών δειγμάτων (ng/l)
Fosthiazate	2	6

Στο σχήμα 6.12 απεικονίζεται ένα τυπικό LC-MS χρωματογράφημα υδατικού δείγματος που ανιχνεύθηκε το νηματωδοκτόνο Fosthiazate.



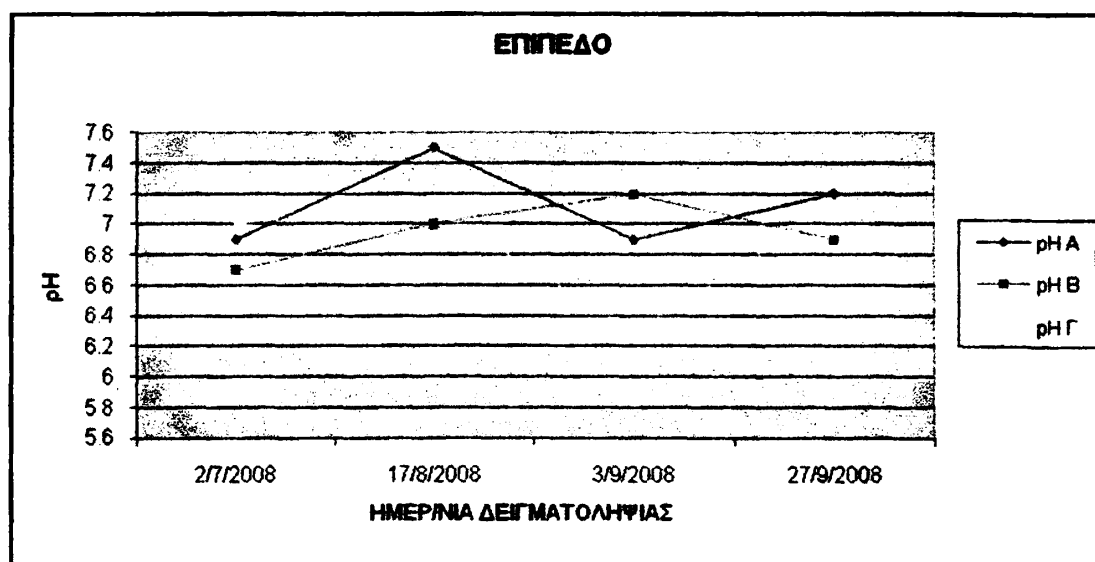
Σχήμα 6.12 Τυπικό χρωματογράφημα υδατικού δείγματος που ανιχνεύθηκε το νηματωδοκτόνο Fosthiazate.

6.9 Αποτελέσματα αναλύσεων των υδατικών δειγμάτων

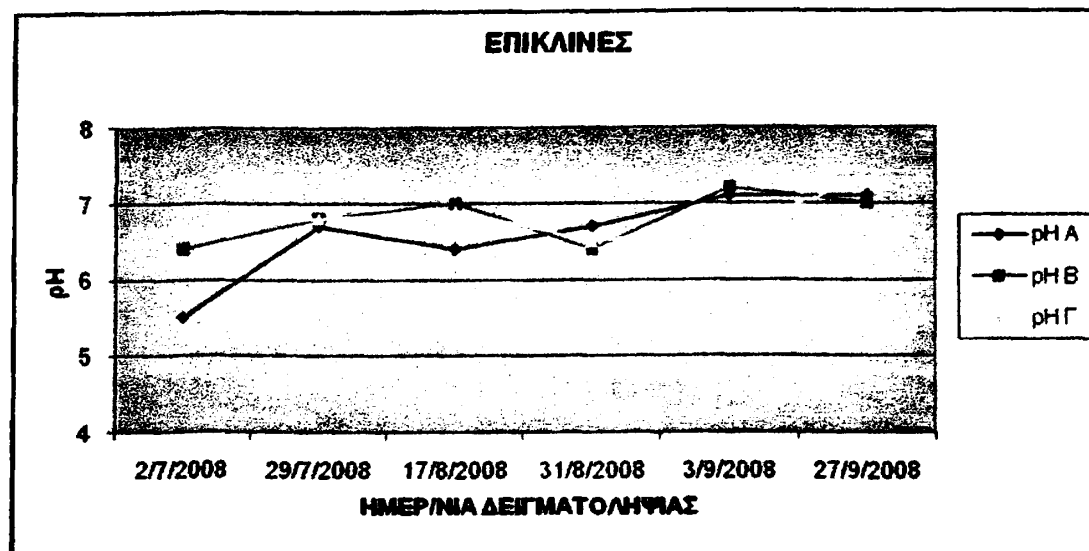
6.9.1 Φυσικοχημικές παράμετροι

Πριν από την ανάλυση των δειγμάτων για τη μελέτη της υπολειμματικότητας του φυτοφαρμάκου, προσδιορίστηκαν οι ακόλουθες φυσικοχημικές παράμετροι: pH, αγωγιμότητα, ολικά διαλυμένα στερεά, και αλατότητα νερού.

Οι τιμές του pH σε όλη τη διάρκεια των μετρήσεων κυμαίνονταν μεταξύ 5,5 (σημείο Α επικλινές, στις 2/7/08) μέχρι 7,5 (σημείο Α επίπεδο, στην 17/8/08). Τα γραφήματα 6.13 και 6.14 αναπαριστούν τη διακύμανση του pH του νερού καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής πορείας στο επίπεδο και στο επικλινές τεμάχιο αντίστοιχα.

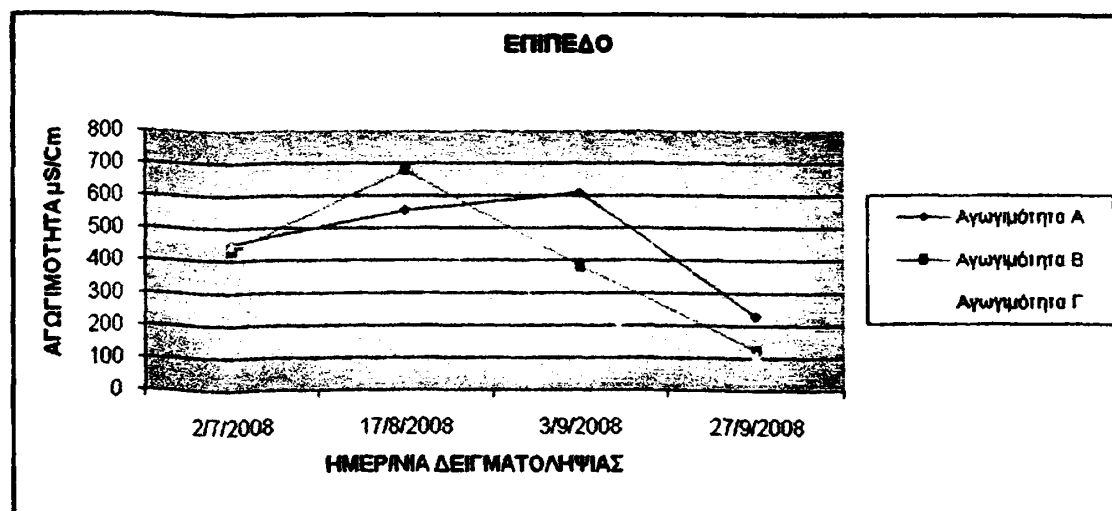


Γράφημα 6.13 Διακύμανση pH νερού στο επίπεδο τεμάχιο

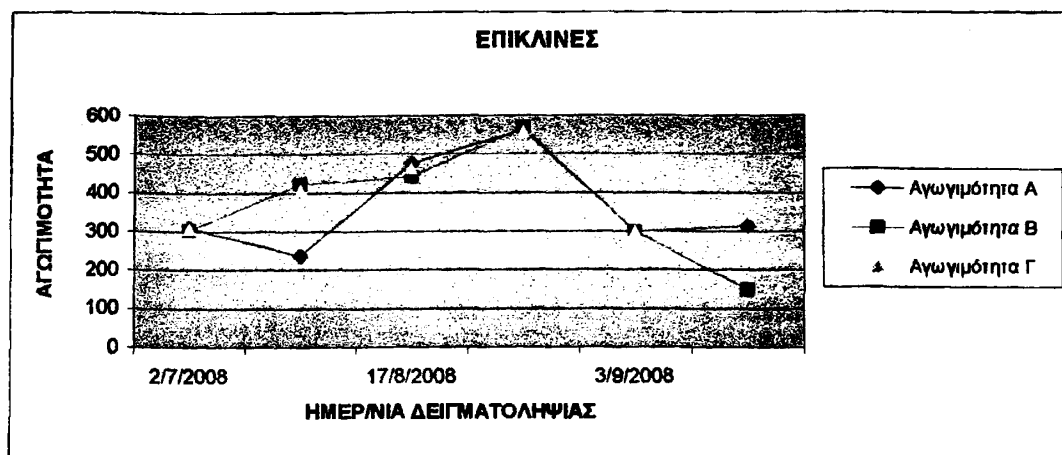


Γράφημα 6.14 Διακύμανση pH νερού στο επικλινές τεμάχιο

Οι τιμές της αγωγιμότητας κυμάνθηκαν από 126 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (σημείο B επίπεδο, στις 27/9/2008) μέχρι 681 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (σημείο B επίπεδο, στις 17/8/2008). Τα **γραφήματα 6.15** και **6.16** αναπαριστούν τη διακύμανση της αγωγιμότητας του νερού καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής πορείας στο επίπεδο και στο επικλινές τεμάχιο αντίστοιχα.

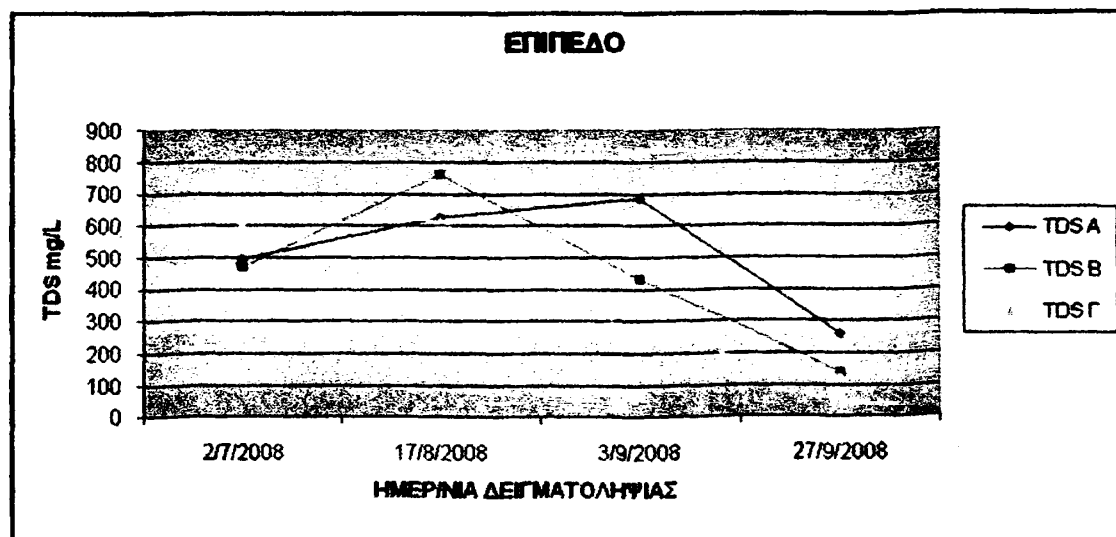


Γράφημα 6.15 Διακύμανση αγωγιμότητας νερού στο επίπεδο τεμάχιο

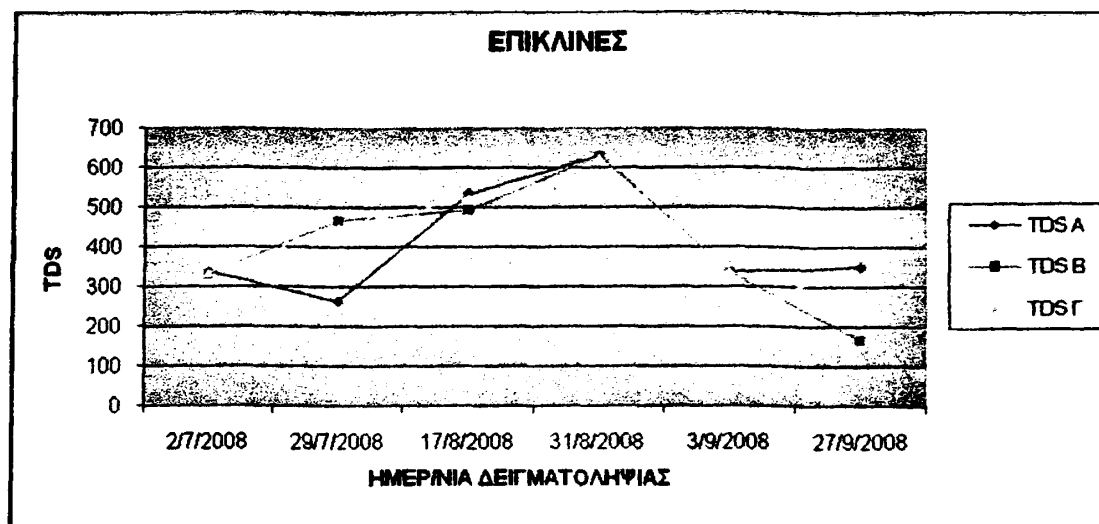


Γράφημα 6.16 Διακύμανση αγωγιμότητας νερού στο επικλινές τεμάχιο

Οι τιμές των ολικών διαλυμένων στερεών TDS στο νερό κυμάνθηκαν από 127 mg/l (σημείο Γ επίπεδο, στις 27/9/2008) μέχρι 763 mg/l (σημείο Β επίπεδο, στις 17/8/2008). Τα γραφήματα 6.17 και 6.18 αναπαριστούν τη διακύμανση των ολικών διαλυμένων στερεών του νερού καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής πορείας στο επίπεδο και στο επικλινές τεμάχιο αντίστοιχα.



Γράφημα 6.17 Διακύμανση TDS νερού στο επίπεδο τεμάχιο



Γράφημα 6.18 Διακύμανση TDS νερού στο επικλινές τεμάχιο

6.10 Αποτελέσματα δειγματοληψίας στο νερό απορροής

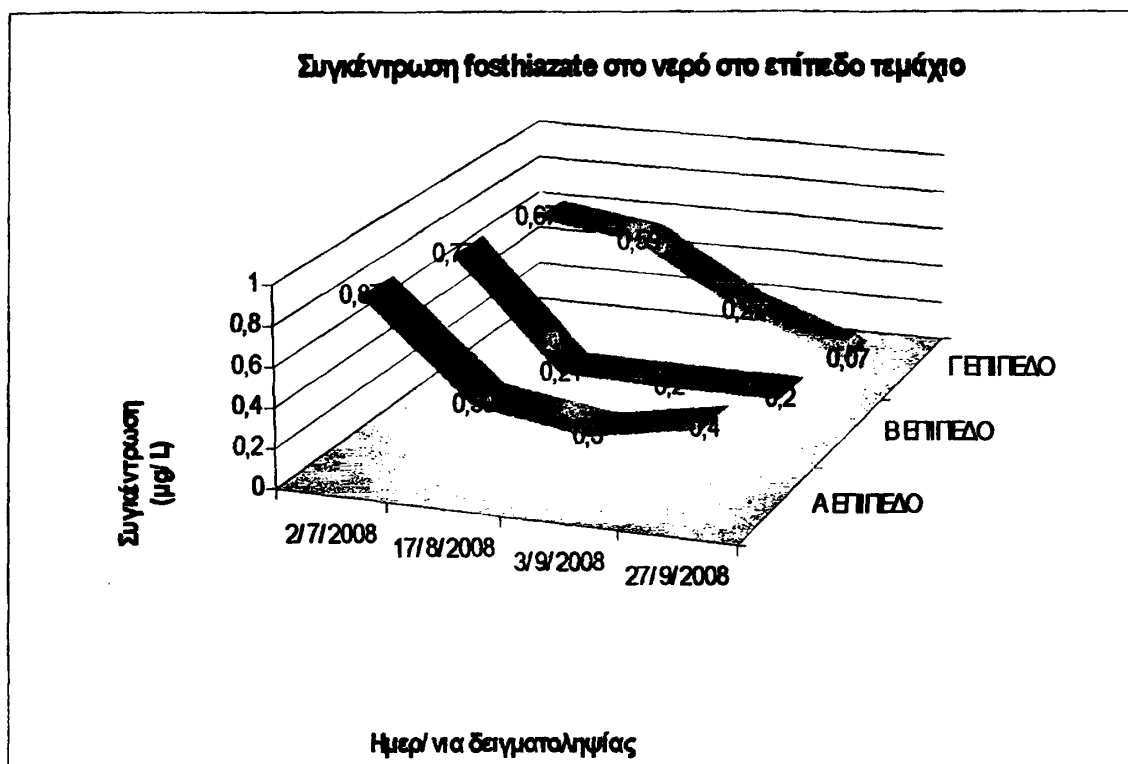
Τα πειραματικά αποτελέσματα των αναλύσεων των υδατικών δειγμάτων από τους συλλέκτες (απορροή νερού άρδευσης ή βροχόπτωσης) έδειξαν ότι για μεγάλο χρονικό διάστημα μετά την εφαρμογή του νηματωδοκτόνου Fosthiazate στο έδαφος, ανιχνεύθηκαν υπολείμματα του φυτοφαρμάκου τόσο στο επίπεδο όσο και στο επικλινές τεμάχιο.

Στους παρακάτω πίνακες και γραφήματα φαίνονται οι συγκεντρώσεις ανά δειγματοληψία καθώς και η διακύμανση του Fosthiazate στους διάφορους πειραματικούς αγρούς.

Ο πίνακας 6.12 δείχνει τις συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν κατά τη διάρκεια των τεσσάρων δειγματοληψιών στον επίπεδο πειραματικό αγρό και το γράφημα 6.19 αναπαριστά την διακύμανση του Fosthiazate και στα τρία επίπεδα.

Πίνακας 6.12 Συγκέντρωση ($\mu\text{g/L}$) Fosthiazate στο επίπεδο τεμάχιο

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ($\mu\text{g/L}$) FOSTHIAZATE ΣΤΟ ΝΕΡΟ ΣΤΟ ΕΠΙΠΕΔΟ ΤΕΜΑΧΙΟ				
ΤΕΜΑΧΙΟ	ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ			
	2/7/2008	17/8/2008	3/9/2008	27/9/2008
Α ΕΠΙΠΕΔΟ	0.87	0.39	0.30	0.40
Β ΕΠΙΠΕΔΟ	0.77	0.21	0.20	0.2
Γ ΕΠΙΠΕΔΟ	0.67	0.59	0.27	0.07

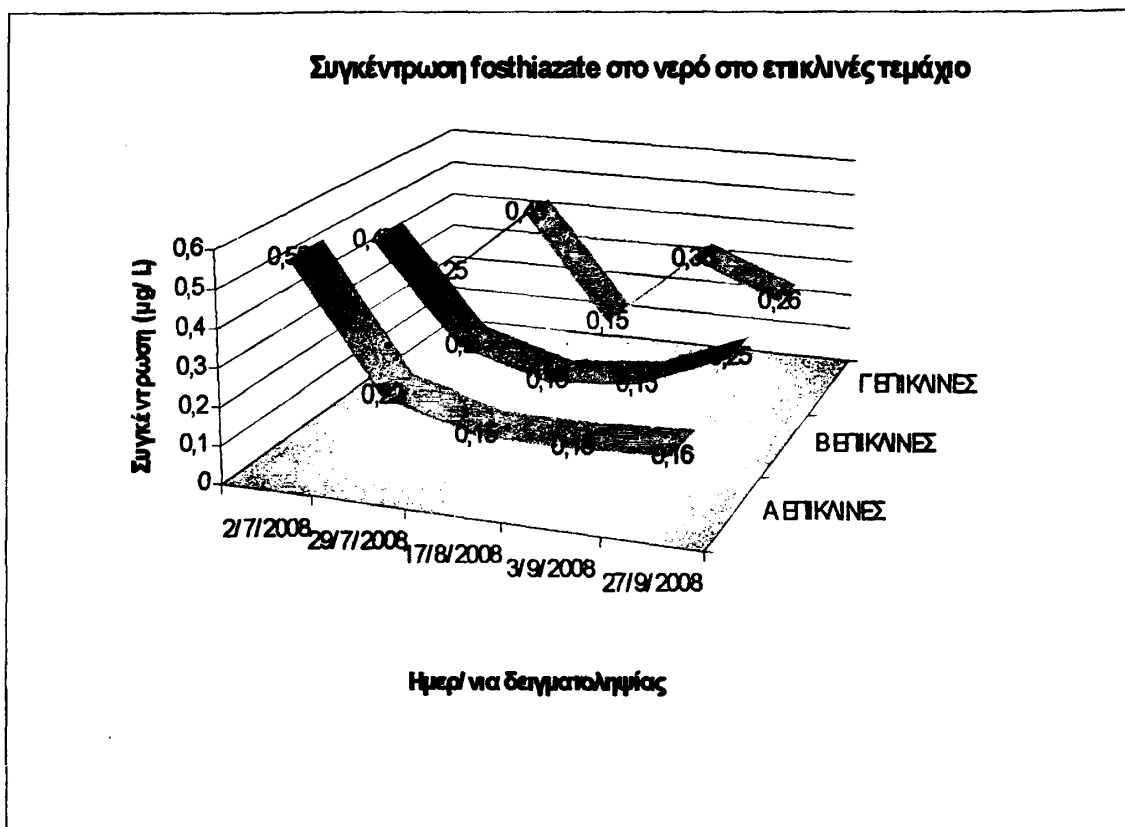


Γράφημα 6.19: Διακύμανση συγκέντρωσης fosthiazate στον επίπεδο αγρό

Ο πίνακας 6.13 δείχνει τις συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν κατά τη διάρκεια των τεσσάρων δειγματοληψιών στον επικλινή πειραματικό αγρό και το γράφημα 6.20 αναπαριστά την διακύμανση του Fosthiazate και στα τρία επίπεδα.

Πίνακας 6.13 Συγκέντρωση ($\mu\text{g/L}$) Fosthiazate στο επικλινές τεμάχιο

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ($\mu\text{g/L}$) FOSTHIAZATE ΣΤΟ ΝΕΡΟ ΣΤΟ ΕΠΙΚΛΙΝΕΣ ΤΕΜΑΧΙΟ					
ΤΕΜΑΧΙΟ	ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ				
	2/7/2008	29/7/2008	17/8/2008	3/9/2008	27/9/2008
A					
ΕΠΙΚΛΙΝΕΣ	0.55	0.22	0.15	0.15	0.16
B					
ΕΠΙΚΛΙΝΕΣ	0.47	0.20	0.13	0.15	0.25
Γ					
ΕΠΙΚΛΙΝΕΣ	0.25	0.45	0.15	0.38	0.26

**Γράφημα 6.20:** Διακύμανση συγκέντρωσης fosthiazate στον επικλινή αγρό

Ειδικότερα, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υπολειμμάτων ανιχνεύθηκαν στο Α τεμάχιο, όπου είχε προστεθεί και η μεγαλύτερη συγκέντρωση Fosthiazate 2200 gr/στρ στον επίπεδο αγρό, ενώ στον επικλινή αγρό οι συγκεντρώσεις του Fosthiazate κατά τις πρώτες δειγματοληψίες ανταποκρίνονται στις αρχικές ποσότητες του φυτοφαρμάκου που εφαρμόστηκε.

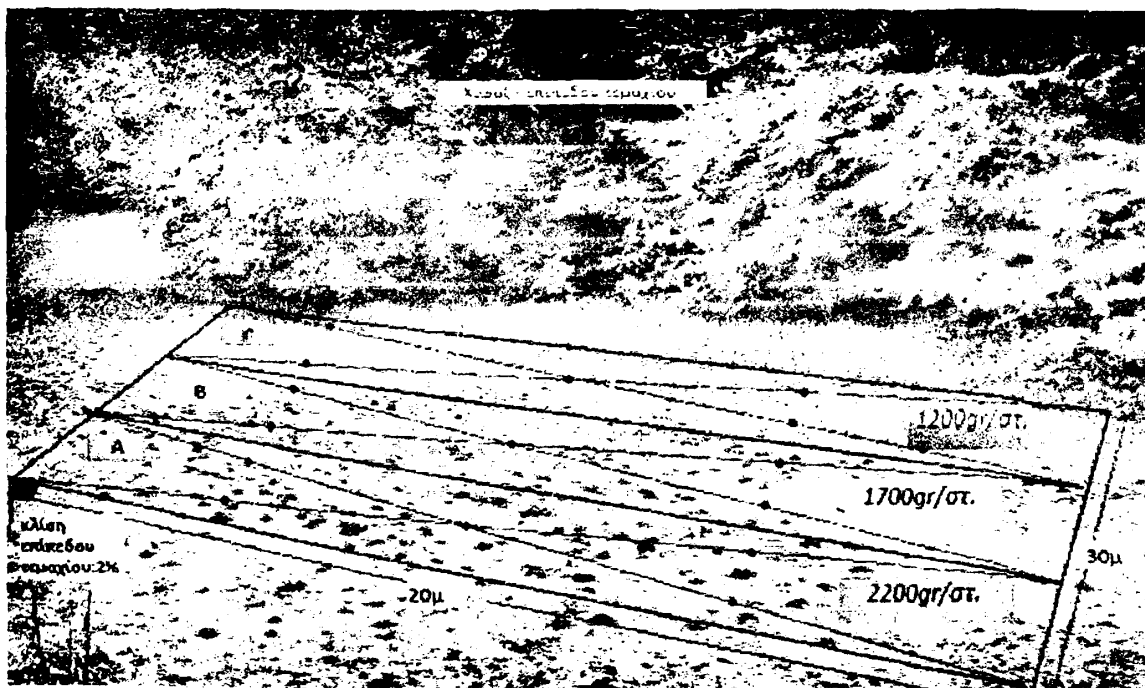
Οι συγκεντρώσεις του φυτοφαρμάκου ήταν μεγάλες κατά τις πρώτες δειγματοληψίες. Η βαθμιαία μείωση των υπολειμμάτων στο νερό παρατηρήθηκε μέχρι την 90^η ημέρα περίπου από την εφαρμογή του Fosthiazate στον αγρό. Αυτό οφείλεται στις βροχοπτώσεις που παρατηρήθηκαν στην συγκεκριμένη περιοχή, καθώς και στα συχνά ποτίσματα που έγιναν μέχρι και τα τέλη Αυγούστου.

7 ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ: ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.1 Δειγματοληψία – Συντήρηση Δειγμάτων

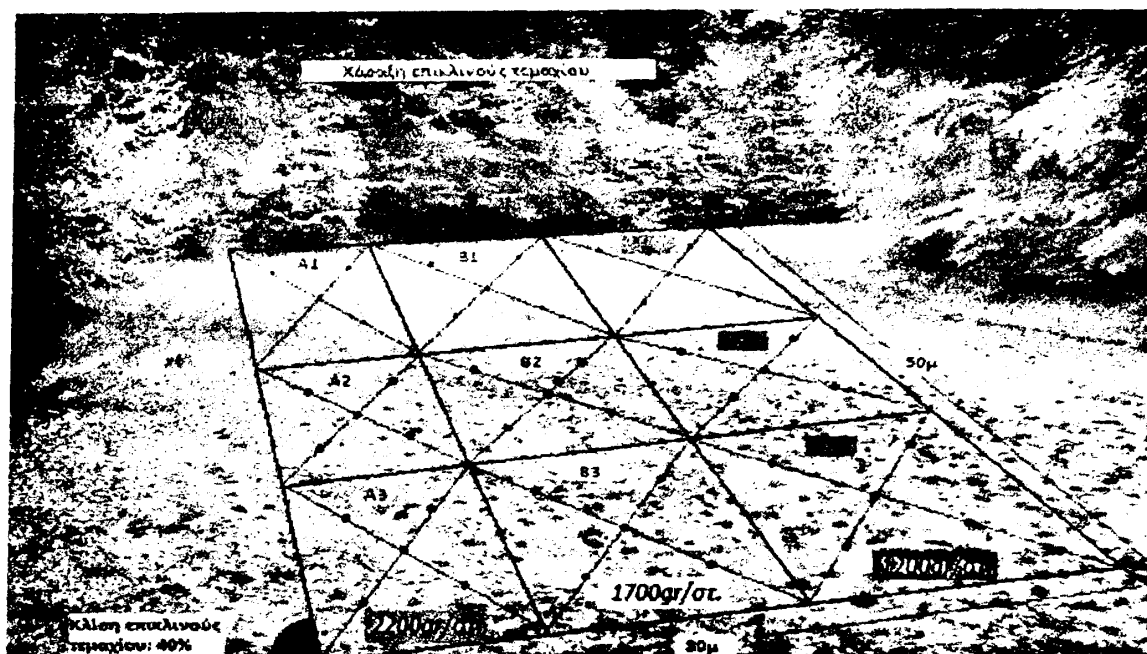
7.1.1 Εδαφικά Δείγματα

Τα δείγματα εδάφους συλλέχθηκαν από τα καθορισμένα σημεία του αγροτεμαχίου τη χρονική περίοδο Μάιος - Οκτώβριος του 2008. Η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με ειδικό αριθμημένο φτυαράκι. Το προς ανάλυση δείγμα λαμβανόταν από το επιφανειακό στρώμα των 1 – 20 cm του εδάφους και κατόπιν τοποθετούνταν σε αεροστεγή πλαστική σακούλα και σε ψύξη 4 °C μέχρι την μεταφορά του στο εργαστήριο. Τα δείγματα φυλάσσονταν σε βαθιά ψύξη (-20 °C), μέχρι την ανάλυσή τους. Στα παρακάτω σχήματα απεικονίζονται τα σημεία της δειγματοληψίας εδάφους από το επίπεδο (σχήμα 7.1) και το επικλινές τεμάχιο (σχήμα 7.2).



Σχήμα 7.1: Τα σημεία δειγματοληψίας στο επίπεδο τεμάχιο

Δόση Fosthiazate: Α: 2200gr/στρ Β: 1700gr/στρ Γ: 1200gr/στρ



Σχήμα 7.2: ● Τα σημεία δειγματοληψίας στο επικλινές τεμάχιο

Δόση Fosthiazate: A: 2200gr/στρ B: 1700gr/στρ Γ:1200gr/στρ

7.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους του πειραματικού αγρού

Στον πίνακα 7.3 αναφέρονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους του πειραματικού αγροτεμαχίου. Το έδαφος της επιλεγείσας έκτασης ήταν αμμοαργιλοπηλώδες.

Πίνακας 7.3 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά εδάφους

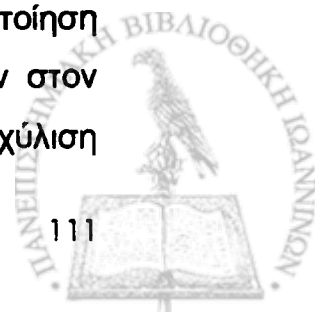
Μηχανική σύσταση	Άμμος = 53%
	Ιλύς = 26%
	Αργίλος= 21%
Οργανική ουσία(%)	2.3%
pH	5.6
Ανταλλάξιμα κατιόντα	Ca= 550ppm Mg=152ppm
	K = 233ppm Na= 23ppm
	P = 226ppm B= 1.1ppm
Ολικό ανθρακικό ασβέστιο	0.2%

7.3 Εφαρμογή της μεθόδου προσδιορισμού φυτοφαρμάκου Fosthiazate στο έδαφος

7.3.1 Γενικά

Τα ιζήματα αποτελούν ετερογενή μίγματα οργανικών και ανόργανων σωματιδίων με ευρύ φάσμα μεγέθους. Τα συστατικά του εδάφους προέρχονται από την πρωτογενή διάβρωση των πετρωμάτων, την επιφανειακή έκπλυση των εδαφών και τους υδρόβιους οργανισμούς. Στη διεπιφάνεια ιζήματος νερού αναπτύσσεται μικροβιακή δραστηριότητα η οποία ενισχύεται από την οργανική ύλη που καθιζάνει από την υπερκείμενη στήλη νερού. Λόγω της περιεχόμενης οργανικής ύλης αλλά και των αργιλικών συστατικών τα ιζήματα λειτουργούν ως παγίδες διάφορων οργανικών ρυπαντών και μετάλλων. Οι χλωριωμένες οργανικές ενώσεις, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, τα βαρέα μέταλλα και τα φυτοφάρμακα είναι οι συνήθεις ρύποι. Όλες αυτές οι ενώσεις διαμέσου των βενθικών και υδρόβιων οργανισμών μπορούν να περάσουν στην τροφική αλυσίδα και να αποτελέσουν απειλή για την ισορροπία του οικοσυστήματος της περιοχής.

Εύλογο είναι συνεπώς, το διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για την εκτίμηση της ρύπανσης των εδαφών, αν και οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για την εκχύλιση των οργανικών ρυπαντών παραμένουν πολύπλοκες, χρονοβόρες και με υψηλό κόστος. Η πολύπλοκη φύση των εδαφών, η ποικιλία των μηχανισμών προσρόφησης (φυσική – χημική) και η ανομοιόμορφη κατανομή των ρυπαντών είναι μερικοί μόνο από τους παράγοντες που δυσκολεύουν την ανάλυσή τους. Γενικά, η πορεία ανάλυσης που ακολουθείται βασίζεται στην γενικότερη διαδικασία εκχύλισης ενώσεων από στερεά υποστρώματα. Αυτή πραγματοποιείται σε πέντε στάδια (Camel, 2001): (α) στην εκρόφηση των ενώσεων προς ανάλυση από τα δραστικά μέρη του υποστρώματος, (β) στη διάχυση στο υπόστρωμα, (γ) στη διαλυτοποίηση των ενώσεων στο διαλύτη έκλυσης, (δ) στη διάχυση των ενώσεων στον διαλύτη έκλυσης και (ε) στη συλλογή του εκλούσματος. Για την εκχύλιση



φυτοφαρμάκων από το έδαφος, το πρώτο βήμα είναι συνήθως το καθοριστικό.

7.3.2 Ξήρανση εδαφών

Τα ξηρά ιζήματα ομογενοποιούνται καλύτερα καθιστώντας εφικτές τις παράλληλες αναλύσεις του ίδιου δείγματος, ενώ η απουσία του νερού βοηθά στην αποφυγή δημιουργίας υγρών φάσεων και επιτρέπει στους οργανικούς διαλύτες να είναι πιο αποτελεσματικοί στην εκχύλιση (**Smedes and Boer, 1997**). Κυριότερες τεχνικές για το διαχωρισμό του νερού από στερεά υποστρώματα είναι: η λυοφιλοποίηση, η ξήρανση στον αέρα και η λειοτρίβιση παρουσία ενός ξηραντικού συστατικού όπως είναι το άνυδρο θειικό νάτριο.

Η λυοφιλοποίηση αποτελεί όμοια τεχνική με την εξάτμιση, πραγματοποιείται όμως σε μειωμένη θερμοκρασία και υπό κενό. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά στην περίπτωση όπου οι ενώσεις που αναλύονται έχουν τάση ατμών αρκετά υψηλή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και συνεπώς απώλειες των ενώσεων υπό φυσιολογικές διαδικασίες εξάτμισης. Η τεχνική της λυοφιλοποίησης είναι πιο ήπια από τις άλλες διεργασίες εξάτμισης και για αυτόν τον λόγο χρησιμοποιείται πολλές φορές για βιολογικά δείγματα που είναι ασταθή και για θερμικά ευαίσθητα φυτοφάρμακα.

Η ξήρανση στον αέρα στους 35 – 45 °C, συνήθως εφαρμόζεται καλύτερα σε μεγαλύτερες ποσότητες εδαφών. Τα κυριότερα μειονεκτήματά της είναι: α) ότι μπορεί να υπάρξουν απώλειες ενώσεων ανάλογα με την πτητικότητά τους και τη φύση του ιζήματος και β) ότι το αποξηραμένο υλικό είναι ένα σκληρό συσσωμάτωμα το οποίο στη συνέχεια θα πρέπει να αλεστεί.

Η χημική ξήρανση λαμβάνει χώρα με πρόσθετα, όπως το άνυδρο θειικό νάτριο ή θειικό μαγνήσιο. Κατά την εφαρμογή θα πρέπει να προσεχθεί η δημιουργία συσσωματωμάτων, τα οποία θα περιέχουν ποσότητες νερού

που μπορεί να δυσχεραίνουν την εκχύλιση. Είναι απαραίτητη συνεπώς η έντονη άλεση και η προσθήκη αρκετής ποσότητας ξηραντικού μέσου.

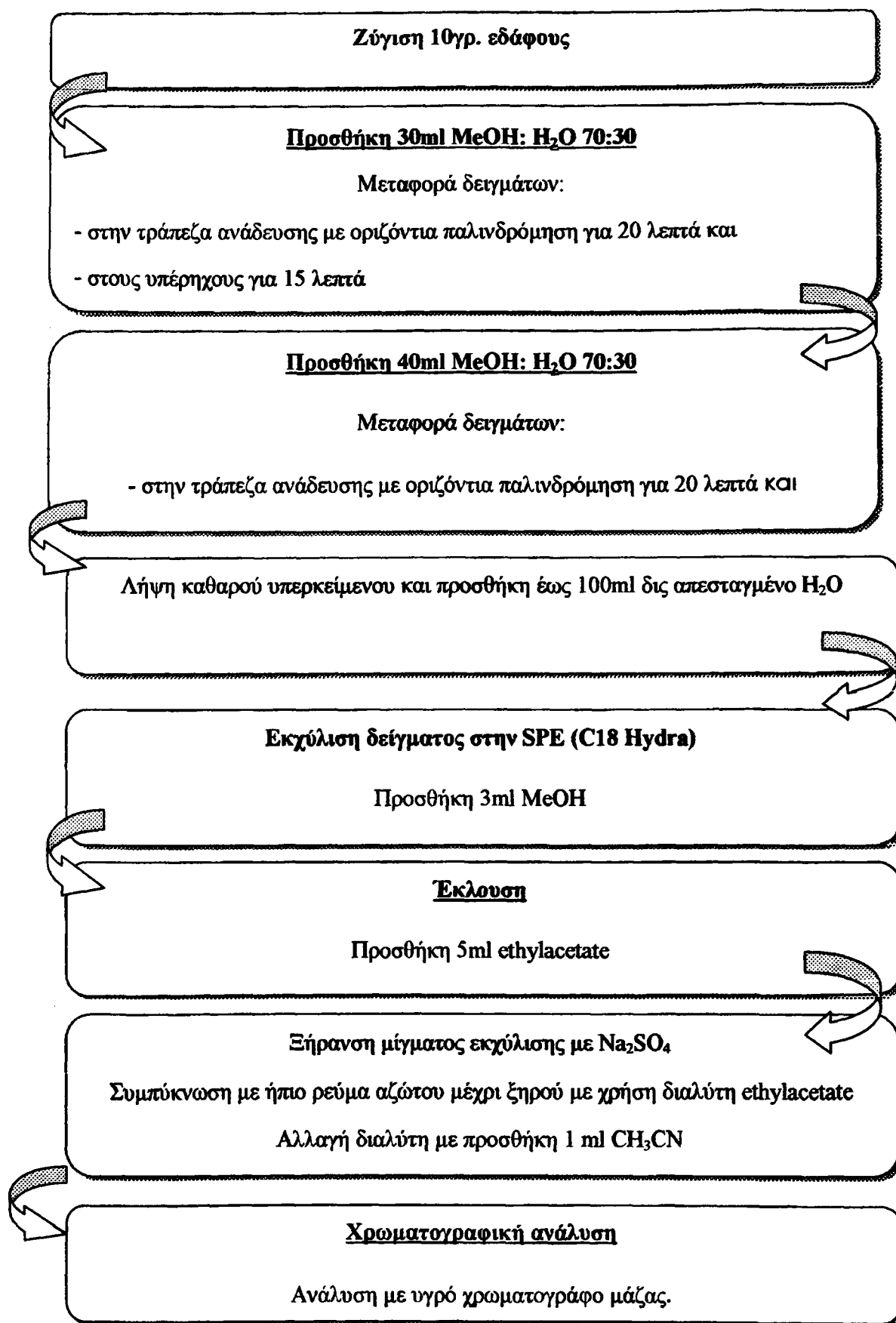
Στην παρούσα εργασία το 1Kg των δειγμάτων εδάφους που συλλέχθηκαν αρχικά, ξηραίνονταν στο πυριαντήριο στους 45 °C.

7.3.3 Αναλυτική πορεία εδαφικών δειγμάτων

Από κάθε εδαφικό τεμάχιο συλλέχθηκε δείγμα εδάφους από 5 διαφορετικά σημεία. Τα δείγματα έμειναν σε θερμοκρασία δωματίου για 1 ημέρα έως ότου ξεπαγώσουν. Από 1 Kg εδάφους που συλλέχθηκαν αρχικά έπειτα από ομογενοποίησή τους, ζυγίστηκαν 10gr δείγματος και τοποθετήθηκαν σε σκουρόχρωμα φιαλίδια. Προστέθηκαν 30ml μίγματος MeOH : H₂O 70:30. Τα δείγματα μεταφέρθηκαν στην τράπεζα ανάδευσης με οριζόντια παλινδρόμηση και παρέμειναν για 20 λεπτά. Έπειτα τοποθετήθηκαν στους υπερήχους για 15 λεπτά. Πάρθηκε το υπερκείμενο και μεταφέρθηκε σε δύο φυγοκεντρικούς σωλήνες των 50ml και φυγοκεντρήθηκε για 10 λεπτά στις 3500 στροφές. Στη συνέχεια προστέθηκαν άλλα 40 ml διαλύματος MeOH : H₂O 70:30 και επαναλήφθηκε η παραπάνω διαδικασία. Μετά τη φυγοκέντρηση συλλέχθηκε το καθαρό υπερκείμενο και προστέθηκε δις αποσταγμένο H₂O μέχρι τα 100ml. Το δείγμα εκχυλίστηκε στην SPE με δισκάκια CHROMABOND - C18 Hydra.

Το δισκάκι ενεργοποιήθηκε αρχικά με 3ml MeOH και αφέθηκε να διαποτίσει το δίσκο για 3 min. Ο διαλύτης απομακρύνθηκε με τη βοήθεια του κενού και στη συνέχεια προστέθηκαν 3ml δις H₂O και αφέθηκαν και αυτά για 3 λεπτά. Με χρήση κενού και χωρίς να αφεθεί ο δίσκος να στεγνώσει προστέθηκαν 100 ml δείγματος εδάφους. Ακολούθησε η έκλουση με προσθήκη 5ml Ethylacetate και απομάκρυνση της υγρασίας από το μίγμα εκχύλισης με Na₂SO₄. Στη συνέχεια το έκλουσμα συμπυκνώθηκε σε ήπιο ρεύμα αζώτου μέχρι ξηρού με τη χρήση διαλύτη Ethylacetate. Τέλος έγινε αλλαγή διαλύτη καθώς προστέθηκε 1ml CH₃CN και ακολούθησε η υγρή χρωματογραφική ανάλυση (σχήμα 7.4).





Σχήμα 7.4 Διάγραμμα πειραματικής πορείας ανάλυσης εδαφικών δειγμάτων

7.4 Χρωματογραφικές συνθήκες LC

7.4.1. Ανάπτυξη μεθόδου διαχωρισμού της ένωσης με χρήση υγρής χρωματογραφίας με φασματόμετρο μαζών τετραπόλου (LC-MS)

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα ανίχνευσης και ταυτοποίησης της ένωσης, παρασκευάστηκε μίγμα της ένωσης σε συγκεντρώσεις από 0,01 mg/L έως 2 mg/L σε διαλύτη ακετονιτρίλιο με σκοπό την εύρεση των κατάλληλων χρωματογραφικών συνθηκών.

Για την ταυτοποίηση της ένωσης χρησιμοποιήθηκε σύστημα υγρής χρωματογραφίας με φασματόμετρο μαζών τετραπόλου και ο ιονισμός των μορίων έγινε στην θετική λειτουργία πρόσληψης πρωτονίου με ηλεκτροψεκασμό (Liquid chromatography–electrospray ionization–quatropole mass spectrometry, LC–ESI–quatropole -MS). Ο διαχωρισμός της ένωσης επιτεύχθηκε με χρήση ανάστροφης στήλης C8 μήκους 150 mm και πάχους 4.6 mm και 5 μ m μέγεθος σωματιδίων (Zorbax Eclipse XDB-C8). Η θερμοκρασία της στήλης ήταν σταθερή στους 40 °C και ο όγκος έγχυσης ήταν 40 μ l. Η κινητή φάση ήταν διάλυμα δις-αποσταγμένου νερού 50% με 0,1% φορμικό οξύ και ακετονιτρίλιο 50% και η έκλουση ήταν ισοκρατική. Ο ρυθμός ροής ήταν στα 0,5 ml/min και όλη η ποσότητα του δείγματος κατευθυνόταν στο φασματόμετρο μαζών διαμέσου της στήλης. Οι συνθήκες της πηγής ιονισμού ήταν ως εξής: θερμοκρασία πηγής 150 °C, πίεση ψεκασμού αερίου 100 kPa, ρυθμός ροής ξήρανσης αερίου (drying gas) (άζωτο) στα 9,1 ml/min και θερμοκρασία ξήρανσης αερίου στους 350 °C. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ της πηγής και του τριχοειδούς (capillary) ήταν στα 3500 V.

Με βάση τα χαρακτηριστικά ιόντα που επιλέχθηκαν για την ένωση, παρασκευάστηκε πρότυπο μίγμα αυτής με σκοπό την ανάπτυξη μεθόδου διαχωρισμού αυτής, στηριζόμενοι στην πολικότητα της ένωσης. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα ισοκρατικής έκλουσης των διαλυτών.

Η καταγραφή ενός ιόντος της ουσίας (Selected ion Monitoring, SIM) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ένωσης (Chaput, 1988, BS Kaphalia, 1990, Fillion et al, 1995). Η επιλογή των ιόντων βασίστηκε στα δομικά χαρακτηριστικά της ένωσης, στη σχετική ένταση του ιόντος στο φάσμα της ένωσης και στην απουσία παρεμφερών ιόντων άλλης ένωσης στην περιοχή ανίχνευσης. Για την ανάλυση με τη μέθοδο της ανίχνευσης επιλεγμένων ιόντων (SIM) επιλέχθηκαν 3 ιόντα για το συγκεκριμένο φυτοφάρμακο, το πρωτονιωμένο μοριακό ιόν 284 και τουλάχιστον άλλα δύο θραύσματα 347 και 306.

Διαχωρίστηκαν τρεις περιοχές ανίχνευσης βάση του χρόνου κατακράτησης κάθε ένωσης. Η ομάδα αυτή των ιόντων (284, 347, 306) στα δείγματα των εδαφών ανιχνεύτηκε 7,22 λεπτά και η διάρκεια του προγράμματος διήρκεσε συνολικά 15 λεπτά. Στον πίνακα 7.5 φαίνονται τα χαρακτηριστικά ιόντα και οι χρόνοι κατακράτησης της ένωσης.

Πίνακας 7.5 Χαρακτηριστικά ιόντα και χρόνοι κατακράτησης της ένωσης που ταυτοποιούνται με LC-ESI-MS.

Ένωση	Ιόντα (m/z)	t _r
Fosthiazate (Ιζήματα)	284,347,306	7,22

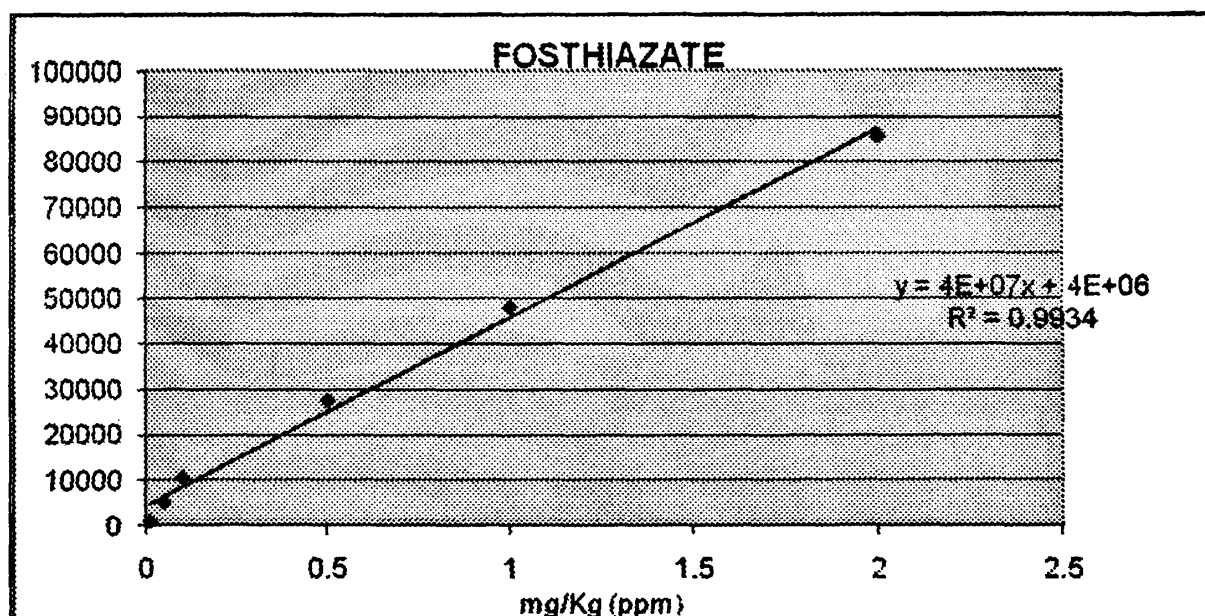
7.5 Προτυποποίηση καμπύλων (δείγματα εδάφους)

Τα πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για την καμπύλη αναφοράς δημιουργήθηκαν ως εξής: σε δείγματα εδάφους με μη ανιχνεύσιμες ποσότητες φυτοφαρμάκων ("τυφλά δείγματα") προστέθηκαν συγκεκριμένες ποσότητες της ένωσης από το πρότυπο διάλυμα των 100 mg/L ώστε να προκύψουν δείγματα με συγκεντρώσεις 2 mg/L, 1 mg/L, 0,5 mg/L, 0,05 mg/L και 0,01 mg/L και αναλύθηκαν όπως ακριβώς και τα άγνωστα δείγματα, σε

πέντε επίπεδα επαναλήψεων. Τα επίπεδα του Fosthiazate στα δείγματα προσδιορίστηκαν με βάση τη καμπύλη αναφοράς, που προερχόταν από τα 5 πρότυπα, τα οποία αναλύθηκαν σε ταυτόχρονη διαδικασία επεξεργασίας δείγματος και ανάλυσης.

7.6 Πειράματα ανάκτησης –Εδαφικά δείγματα

Όσον αφορά τα εδαφικά δείγματα ακολουθήθηκε η ίδια μέθοδος με αυτή των υδατικών δειγμάτων. Η γραμμικότητα της μεθόδου για τα εδαφικά δείγματα στις συγκεντρώσεις 2mg/Kg, 1mg/Kg, 0,5mg/Kg, 0,1 mg/Kg, 0,05mg/Kg και 0,01mg/Kg (κεφάλαιο 6.4) κινήθηκε στα επίπεδα της τάξεως του $R^2 = 0,9934$.



Ο μέσος όρος των ανακτήσεων της συγκεκριμένης μεθόδου για τα εδαφικά δείγματα κυμάνθηκε από 95% μέχρι 92% για 0,05 και 0,5 mg/Kg, αντίστοιχα. Η επαναληψιμότητα (RSD_r) των δειγμάτων που πραγματοποιήθηκε πέντε φορές την ίδια ημέρα στον ίδιο υγρό χρωματογράφο και με τις ίδιες συνθήκες, ήταν $\pm 7\%$ (πίνακας 7.6).

Πίνακα 7.6 % Ανακτήσεις επιλεγμένου φυτοφαρμάκου σε LC-MS σε τελική συγκέντρωση 0,05 και 0,5 mg/Kg

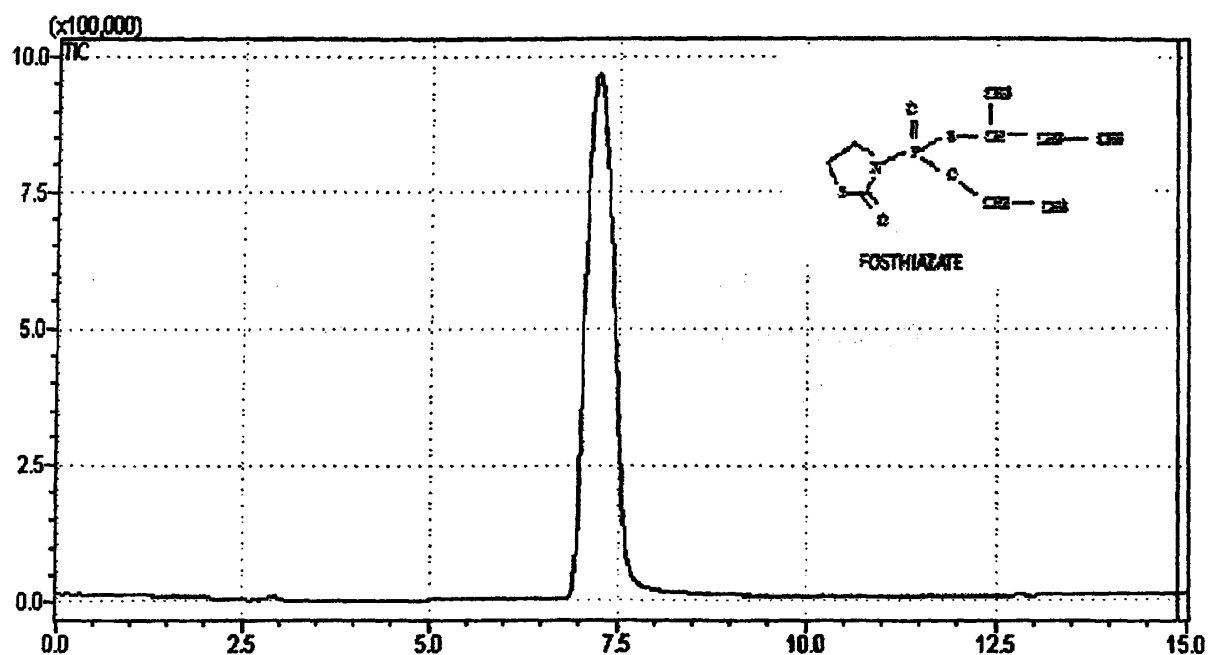
Φυτοφάρμακο	Ανάκτηση Fosthiazate (σε συγκέντρωση 0,05mg/Kg)%	Ανάκτηση Fosthiazate (σε συγκέντρωση 0,5mg/Kg)%	±%RSD _r
Fosthiazate	95	92	7

Τα όρια ανιχνευσιμότητας και τα όρια ποσοτικού προσδιορισμού για το Fosthiazate στα εδαφικά δείγματα κυμαίνονται μεταξύ 0,018 και 0,054 mg/Kg αντίστοιχα (πίνακας 7.7).

Πίνακας 7.7 Τα όρια ανιχνευσιμότητας και τα όρια ποσοτικού προσδιορισμού για το Fosthiazate στα εδαφικά δείγματα.

Φυτοφάρμακο	LOD Εδαφικών δειγμάτων (μg/Kg)	LOQ Εδαφικών δειγμάτων (μg/Kg)
Fosthiazate	0,018	0,054

Στο **σχήμα 7.8** απεικονίζεται ένα τυπικό LC-MS χρωματογράφημα εδαφικού δείγματος που ανιχνεύθηκε το νηματωδοκτόνο Fosthiazate.

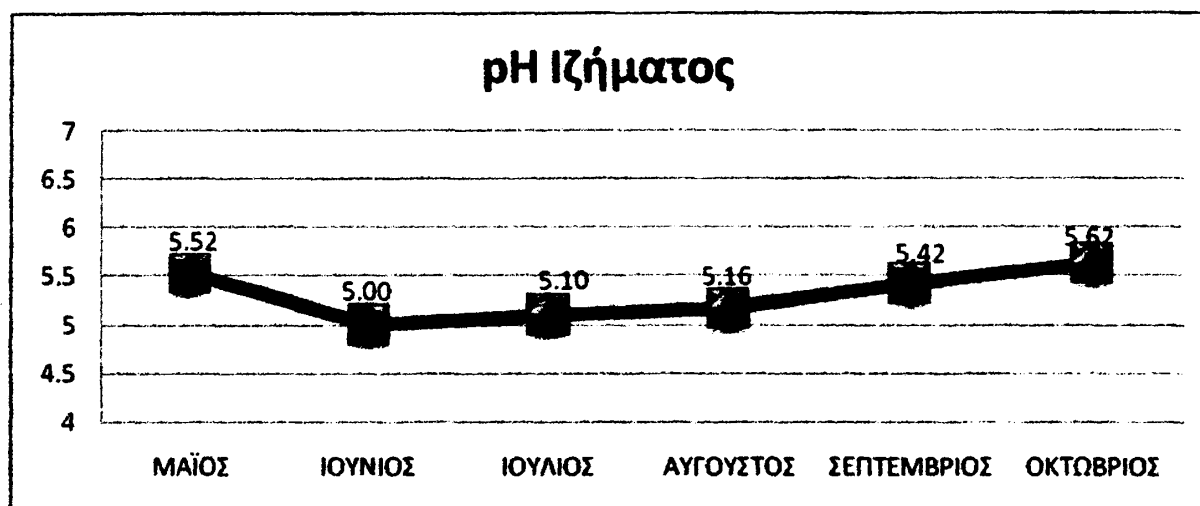


Σχήμα 7.8 Τυπικό χρωματογράφημα εδαφικού δείγματος που ανιχνεύθηκε το νηματωδοκτόνο Fosthiazate.

7.7 Αποτελέσματα αναλύσεων των εδαφικών δειγμάτων

7.7.1 Προσδιορισμός pH

Πριν από την ανάλυση των δειγμάτων για τη μελέτη της υπολειμματικότητας φυτοφαρμάκων, προσδιορίστηκαν οι τιμές του pH του εδάφους. Όπως αναμενόταν οι διακυμάνσεις του pH κυμάνθηκαν από 5,00 τον μήνα Ιούνιο μέχρι 5,62 τον Οκτώβριο (Γράφημα 7.9)



Γράφημα 7.9. Αναπαράσταση διακύμανσης pH εδάφους πειραματικού αγρού .

7.8 Αποτελέσματα δειγματοληψίας στα εδαφικά δείγματα

Τα εδαφικά δείγματα συλλέχθηκαν από τα καθορισμένα σημεία του αγροτεμαχίου τη χρονική περίοδο Μάιος - Οκτώβριος του 2008. Η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με ειδικό αριθμημένο φτυαράκι. Το προς ανάλυση δείγμα λαμβανόταν από το επιφανειακό στρώμα των 1 – 20 cm του

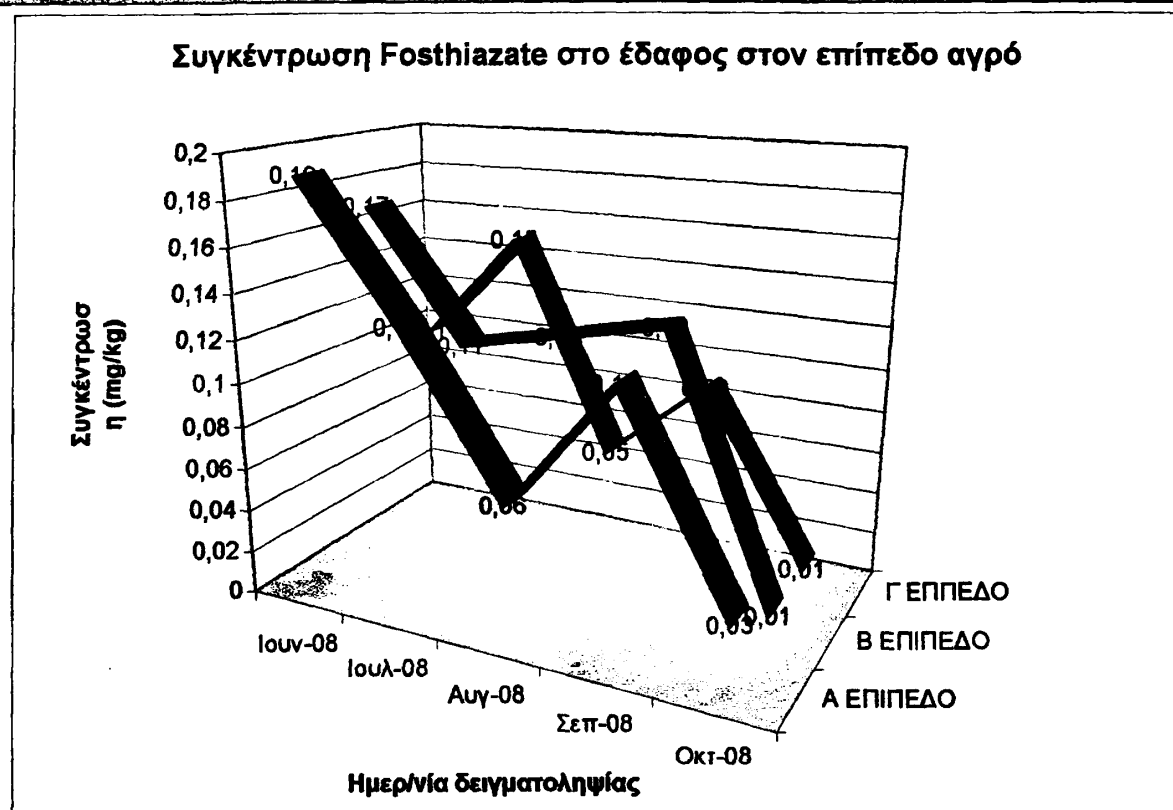
εδάφους και κατόπιν τοποθετούνταν σε αεροστεγή πλαστική σακούλα και σε ψύξη 4 οC μέχρι την μεταφορά του στο εργαστήριο.

Στους παρακάτω πίνακες και γραφήματα φαίνονται οι συγκεντρώσεις ανά δειγματοληψία καθώς και η διακύμανση του Fosthiazate στους διάφορους πειραματικούς αγρούς.

Ο πίνακας 7.8 δείχνει τις συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν κατά τη διάρκεια των πέντε δειγματοληψιών στον επίπεδο πειραματικό αγρό και το γράφημα 7.9 αναπαριστά την διακύμανση του Fosthiazate και στα τρία επίπεδα ανά δειγματοληψία.

Πίνακας 7.8 Συγκέντρωση (mg/L) Fosthiazate στο έδαφος στον επίπεδο αγρό

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/Kg) FOSTHIAZATE ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ ΣΤΟΝ ΕΠΙΠΕΔΟ ΑΓΡΟ					
ΤΕΜΑΧΙΟ	ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ				
	3/6/2008	3/7/2008	3/8/2008	3/9/2008	3/10/2008
Α ΕΠΙΠΕΔΟ	0.19	0.13	0.06	0.12	0.03
Β ΕΠΙΠΕΔΟ	0.17	0.11	0.12	0.13	0.01
Γ ΕΠΙΠΕΔΟ	0.10	0.15	0.05	0.09	0.01

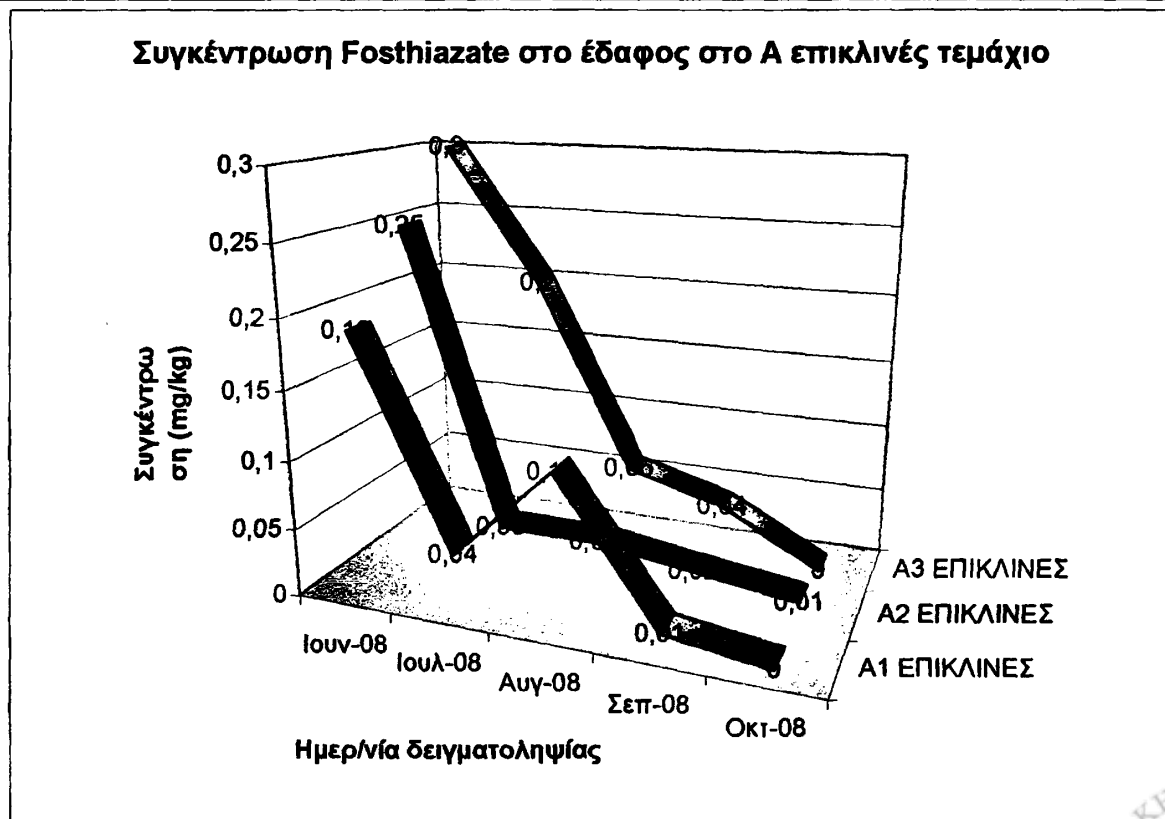


Γράφημα 7.9: Διακύμανση συγκέντρωσης fosthiazate στον επίπεδο αγρό ανά δειγματοληψία και επίπεδο αγρού

Ο πίνακας 7.10 δείχνει τις συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν κατά τη διάρκεια των πέντε δειγματοληψιών στον επικλινή πειραματικό αγρό στο Α επικλινές τεμάχιο και το γράφημα 7.11 αναπαριστά την διακύμανση του Fosthiazate και στα τρία επιμέρους τεμάχια ανά δειγματοληψία.

Πίνακας 7.10 Συγκέντρωση (mg/Kg) Fosthiazate στον επικλινή αγρό στο Α επικλινές τεμάχιο

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/Kg) FOSTHIAZATE ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ					
ΣΤΟ Α ΕΠΙΚΛΙΝΕΣ ΤΕΜΑΧΙΟ					
ΤΕΜΑΧΙΟ	ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ				
	3/6/2008	3/7/2008	3/8/2008	3/9/2008	3/10/2008
Α1 ΕΠΙΚΛΙΝΕΣ	0.19	0.04	0.11	0.01	0.00
Α2 ΕΠΙΚΛΙΝΕΣ	0.25	0.03	0.03	0.02	0.01
Α3 ΕΠΙΚΛΙΝΕΣ	0.30	0.20	0.06	0.04	0.00

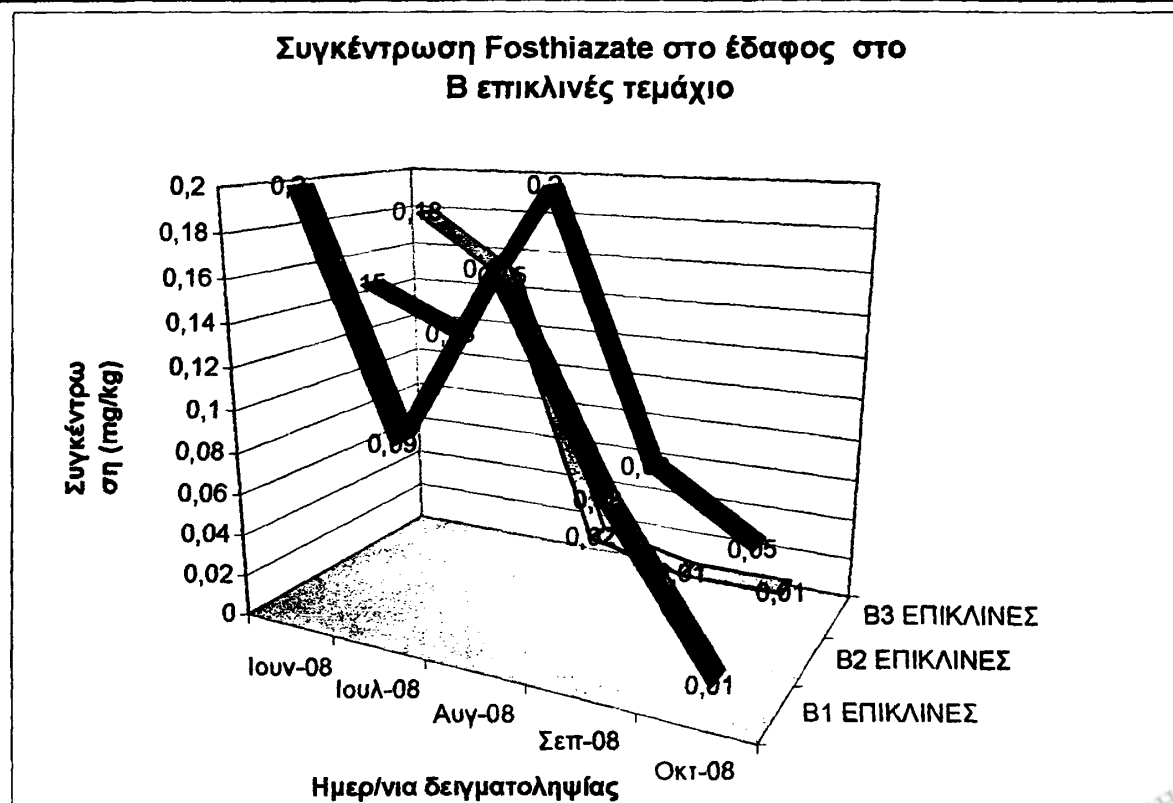


Γράφημα 7.11: Διακύμανση συγκέντρωσης fosthiazate στο Α επικλινές τεμάχιο ανά δειγματοληψία και επίπεδο αγρού

Ο πίνακας 7.12 δείχνει τις συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν κατά τη διάρκεια των πέντε δειγματοληψιών στον επικλινή πειραματικό αγρό στο Β επικλινές τεμάχιο και το γράφημα 7.13 αναπαριστά την διακύμανση του Fosthiazate και στα τρία επιμέρους τεμάχια του επιπέδου ανά δειγματοληψία.

Πίνακας 7.12 Συγκέντρωση (mg/L) Fosthiazate στο έδαφος στον Β επικλινές τεμάχιο

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/Kg) FOSTHIAZATE ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ					
ΣΤΟ Β ΕΠΙΚΛΙΝΕΣ ΤΕΜΑΧΙΟ					
ΤΕΜΑΧΙΟ	ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ				
	3/6/2008	3/7/2008	3/8/2008	3/9/2008	3/10/2008
B1 ΕΠΙΚΛΙΝΕΣ	0.20	0.09	0.17	0.08	0.01
B2 ΕΠΙΚΛΙΝΕΣ	0.15	0.13	0.20	0.08	0.05
B3 ΕΠΙΚΛΙΝΕΣ	0.18	0.15	0.02	0.01	0.01

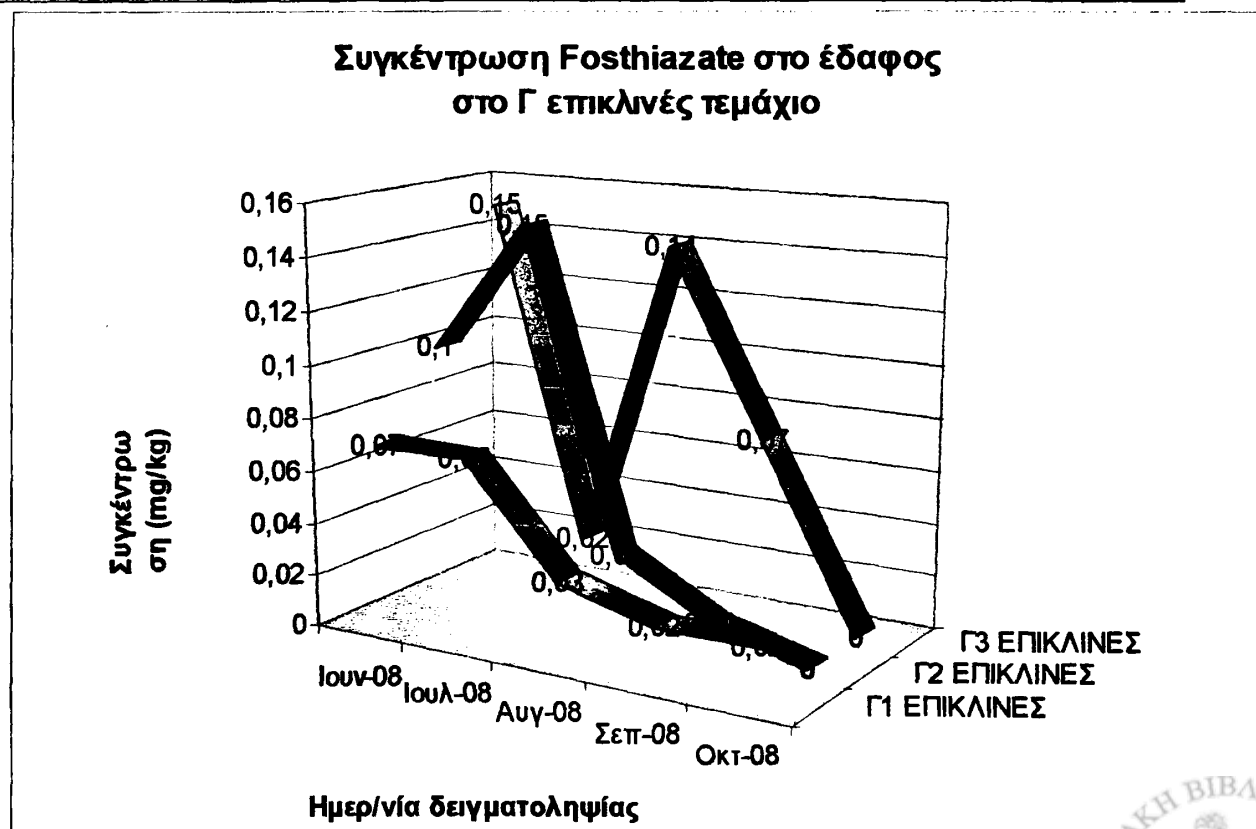


Γράφημα 7.13: Διακύμανση συγκέντρωσης fosthiazate στο Β επικλινές τεμάχιο ανά δειγματοληψία και επίπεδο αγρού

Ο πίνακας 7.14 δείχνει τις συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν κατά τη διάρκεια των πέντε δειγματοληψιών στον επικλινή πειραματικό αγρό στο Γ επικλινές τεμάχιο και το γράφημα 7.15 αναπαριστά την διακύμανση του Fosthiazate και στα τρία επιμέρους τεμάχια του επιπέδου ανά δειγματοληψία.

Πίνακας 7.14 Συγκέντρωση (mg/Kg) Fosthiazate στο έδαφος στο Γ επικλινές τεμάχιο

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mg/Kg) FOSTHIAZATE ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ					
ΣΤΟ Γ ΕΠΙΚΛΙΝΕΣ ΤΕΜΑΧΙΟ					
ΤΕΜΑΧΙΟ	ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ				
	3/6/2008	3/7/2008	3/8/2008	3/9/2008	3/10/2008
Γ1 ΕΠΙΚΛΙΝΕΣ	0.07	0.07	0.03	0.02	0.02
Γ2 ΕΠΙΚΛΙΝΕΣ	0.10	0.15	0.03	0.01	0.00
Γ3 ΕΠΙΚΛΙΝΕΣ	0.15	0.02	0.14	0.07	0.00



Γράφημα 7.15: Διακύμανση συγκέντρωσης fosthiazate στο Γ επικλινές τεμάχιο αγρό ανά δειγματοληψία και επίπεδο αγρού

8.ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η τεχνική της εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (SPE) σε συνδυασμό με υγρή χρωματογραφία μάζας (LC-MS) παρουσιάζει μεγάλη ακρίβεια και επαναληψιμότητα τόσο για την ανίχνευση όσο και για τον ποσοτικό προσδιορισμό του νηματωδοκτόνου fosthiazate τόσο σε δείγματα νερού όσο και σε εδαφικά δείγματα. Η μεγάλη ευαισθησία, η ταχύτητα της ανάλυσης, η αυτοματοποίηση, το χαμηλό κόστος και η εκλεκτικότητα της μεθοδολογίας αυτής την καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστική για αναλύσεις σε υδατικά και φυτικά δείγματα.

Το Fosthiazate είναι οργανοφωσφορικό νηματωδοκτόνο επαφής και στομάχου. Αρχικά δρα ως νηματωδοστατικό προκαλώντας παράλυση των νηματωδών και στη συνέχεια σαν νηματωδοκτόνο. Θάνατοι των νηματωδών παρατηρούνται από την τρίτη ημέρα της εφαρμογής και μετά. Το μεγαλύτερο ποσοστό θανάτωσης νηματωδών παρατηρείται από την 9^η μέχρι την 17^η ημέρα από την εφαρμογή του. Και με τους δύο τρόπους δράσης το προϊόν εμποδίζει την προσβολή των ριζών ή εφόσον έχει ήδη συμβεί η προσβολή την περαιτέρω ανάπτυξή της.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μια εκτεταμένη έρευνα πεδίου με σκοπό να προσδιοριστεί η συμπεριφορά του νηματωδοκτόνου fosthiazate στην καλλιέργεια πατάτας, η οποία αποτελεί μια σημαντική πηγή εισοδήματος για τους παραγωγούς και εξίσου σημαντική πηγή συναλλάγματος για την Ελλάδα.

Σε δύο πειραματικούς αγρούς καλλιέργειας πατάτας, έναν επίπεδο και έναν επικλινή, μελετήθηκε η συμπεριφορά και η υπολειμματικότητα του fosthiazate σε δείγματα υδάτων και εδάφους. Τα πειραματικά αγροτεμάχια βρισκόταν στην Δήμο Εγνατίας, στην Χρυσοβίτσα Ιωαννίνων και το μεγάλο υψόμετρο αλλά και η έλλειψη άλλων καλλιεργειών στην περιοχή τα καθιστούσε ιδανικά για την παρούσα έρευνα.

Το γεγονός ότι το fosthiazate (Nemathorin) είναι ένα από τα λίγα σκευάσματα που παρασκευάζονται εξ ολοκλήρου στην Ελλάδα (Hellafarm)



και πλέον εξάγεται και σε άλλες χώρες, το καθιστά ιδιαίτερα ενδιαφέρον για την μελέτη της συμπεριφοράς του, τόσο στο περιβάλλον όσο και στο τελικό παραγόμενο προϊόν.

Ο τρόπος με τον οποίο ένα φυτοφάρμακο εισέρχεται στο περιβάλλον καθορίζει την πορεία του αργότερα. Η αρχική κατανομή του στο περιβάλλον καθορίζεται από τον τρόπο εφαρμογής του, το ποσό του φυτοφαρμάκου που χρησιμοποιείται, τη χρονική διάρκεια, τη συχνότητα και τον τόπο. Άλλοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την τύχη του φυτοφαρμάκου είναι οι κλιματικές συνθήκες, η τοπογραφία της περιοχής όπου εφαρμόζεται το φυτοφάρμακο, η βλάστηση και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του εδάφους (πορώδες, μέγεθος κόκκων, χημική σύσταση, pH κ.τ.λ.)

Με το χρόνο, το φυτοφάρμακο μπορεί να διασπαστεί, να ανακατανεμηθεί μέσα σε μια περιοχή ή να κινηθεί εκτός της περιοχής στην οποία έχει εφαρμοστεί. Η μετακίνηση εκτός της περιοχής στην οποία έχει εφαρμοστεί περιλαμβάνει τη μετακίνηση στα, υπόγεια νερά, στα επιφανειακά νερά, στην ατμόσφαιρα ακόμη και τη μετακίνηση του φυτοφαρμάκου που προκύπτει όταν αυτό αφαιρείται από την περιοχή μέσω της συγκομιδής.

8.1 Μελέτη υδάτινων δειγμάτων του πειραματικού αγρού για τον προσδιορισμό του νηματωδοκτόνου fosthiazate.

1. Σε έναν επιλεγμένο αγρό στον Δήμο Εγνατίας πραγματοποιήθηκε ένα ετήσιο πείραμα για την μελέτη της συμπεριφοράς του νηματωδοκτόνου fosthiazate στην καλλιέργεια της πατάτας. Η καλλιέργεια αποτελεί μια σημαντική πηγή εισοδήματος για τους παραγωγούς και εξίσου σημαντική πηγή συναλλάγματος για τον τόπο.

2. Το Fosthiazate εφαρμόζεται πριν τη φύτευση με διασπορά σε όλη την επιφάνεια ή κατά μήκος των γραμμών και ενσωμάτωση αμέσως μετά την εφαρμογή σε βάθος 10-15 cm το πολύ. Εφαρμόζεται ομοιόμορφα σε γυμνό έδαφος με μηχανήματα διασποράς κοκκωδών σκευασμάτων. Σε μικρές εκτάσεις, μπορεί να εφαρμόζεται με το χέρι αρκεί να λαμβάνονται όλα τα μέτρα προστασίας του χρήστη. Η δόση που συνίσταται για την καταπολέμηση των νηματωδών σε καλλιέργειες πατάτας και τομάτας είναι 3Kg /στρέμμα, εφόσον η διασπορά γίνεται σε όλη την επιφάνεια του εδάφους. Σε περιπτώσεις που γίνεται γραμμική εφαρμογή, η δόση να προσαρμόζεται ανάλογα.

3. Στο συγκεκριμένο πείραμα αγρού εφαρμόστηκαν 3 συγκεντρώσεις του fosthiazate, στο Α επίπεδο 2,200 gr/στρέμμα, στο Β επίπεδο 1,700 gr/στρέμμα και στο Γ επίπεδο 1,200 gr/στρέμμα. Συλλέχθηκαν δείγματα νερού τόσο βρόχινου όσο και αρδευτικού.

4. Συλλέχθηκαν συνολικά 26 δείγματα ύδατος από τον πειραματικό αγρό. Τα δείγματα νερού συλλέχθηκαν από τα καθορισμένα σημεία του αγροτεμαχίου τη χρονική περίοδο Μάιος - Οκτώβριος του 2008. Στα πειραματικά τεμάχια τοποθετήθηκαν κατάλληλοι συλλέκτες νερού για τη συλλογή της επιφανειακής απορροής (άρδευσης και βροχόπτωσης). Ένα λίτρο (1 L) νερού συλλέγονταν από τα συγκεκριμένα σημεία δειγματοληψίας και μεταφέρονταν σε γυάλινες σκουρόχρωμες φιάλες με πώμα. Τα προς

ανάλυση δείγματα που λαμβάνονταν τοποθετούνταν σε γυάλινες φιάλες και σε ψύξη 4 °C μέχρι την μεταφορά τους στο εργαστήριο.

5. Η εφαρμογή της τεχνικής εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) με τη χρήση SDB – RPS δίσκων εκχύλισης σε συνδυασμό με υγρή χρωματογραφία με ανιχνευτή μάζας, βρέθηκε ότι παρουσιάζει μεγαλύτερη ακρίβεια και επαναληψιμότητα για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε υδάτινα δείγματα.

6. Τα πειραματικά αποτελέσματα των αναλύσεων των υδατικών δειγμάτων από τους συλλέκτες (απορροή νερού άρδευσης ή βροχόπτωσης) έδειξαν ότι για μεγάλο χρονικό διάστημα μετά την εφαρμογή του νηματωδοκτόνου Fosthiazate στο έδαφος, ανιχνεύθηκαν υπολείμματα του φυτοφαρμάκου τόσο στο επίπεδο όσο και στο επικλινές τεμάχιο.

7. Στον επίπεδο αγρό οι συγκεντρώσεις του fosthiazate κατά τη διάρκεια της πρώτης δειγματοληψίας στις 2/7/2008 ήταν 0,87 $\mu\text{g/L}$ στο δείγμα του Α επιπέδου, 0,77 $\mu\text{g/L}$ στο δείγμα του Β επιπέδου και 0,67 $\mu\text{g/L}$ στο δείγμα του Γ επιπέδου.

8. Κατά τη διάρκεια των 120 ημερών που διήρκησε το πείραμα οι συγκεντρώσεις του fosthiazate μειώθηκαν μέχρι τις τελικές τους συγκεντρώσεις για το Α επίπεδο 0,4 $\mu\text{g/L}$, για το Β επίπεδο 0,2 $\mu\text{g/L}$ και για το Γ επίπεδο 0,07 $\mu\text{g/L}$.

9. Αντιθέτως στον επικλινή αγρό δεν μπορούν να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα για τον ρυθμό μείωσης της συγκέντρωσης του. Παρόλο που παρατηρείται μια μείωση σε όλες τις συγκεντρώσεις, μόνο στο Α επικλινές επίπεδο οι ρυθμοί μείωσης ταυτίζονται με αυτούς που παρατηρήθηκαν στον επίπεδο αγρό.

10. Η ελάττωση των υπολειμμάτων του Fosthiazate στο νερό απορροής οφείλεται κυρίως στην απώλεια νερού με διήθηση, στην προσρόφησή τους στην οργανική ουσία του εδάφους, στην χημική ή βιολογική του διάσπαση, στη συγκράτηση και πρόσληψή του από τα καλλιεργούμενα



φυτά καθώς και στην απομάκρυνσή τους με τα ιζήματα που προκαλείται από την διάβρωση των εδαφικών τεμαχίων ανάλογα με την κλίση τους.

11. Η επιφανειακή απορροή που παρατηρείται στον επικλινή πειραματικό αγρό είναι σαφώς πιο έντονη σε σχέση με τον επίπεδο αγρό γι' αυτό το λόγο οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν κατά τη διάρκεια της πρώτης δειγματοληψίας ήταν σαφώς μικρότερες από αυτές του επιπέδου αγρού.

Με την επιφανειακή απορροή μετακινείται το νερό πάνω στην επιφάνεια του εδάφους όταν η ποσότητα της βροχής είναι μεγαλύτερη από αυτή που μπορεί να απορροφηθεί ή μετακινείται πάνω σε μια επικλινή επιφάνεια. Η επιφανειακή απώλεια εξαρτάται από πολλούς παράγοντες:

-Το είδος του χώματος (μεγαλύτερη σε αργιλώδη εδάφη, μικρότερη σε αμμώδη)

-Την κλίση της επιφάνειας (όσο πιο απότομο το έδαφος τόσο πιο ισχυρή είναι η επιφανειακή απορροή.

-Την κατάσταση της επιφάνειας του εδάφους (περισσότερη επιφανειακή απώλεια σε γυμνά εδάφη σε σχέση με καλλιεργημένα εδάφη)

-Το ποσό της εδαφικής υγρασίας (όσο πιο υγρό το έδαφος τόσο πιο λίγο νερό μπορεί να απορροφήσει)

-Το μέγεθος και την ένταση της βροχόπτωσης.

12. Παρόλο λοιπόν που οι συγκεντρώσεις στον επικλινή αγρό ήταν αισθητά μικρότερες, αντιθέτως ο ρυθμός της μείωσης είναι μεγαλύτερος στο επίπεδο τεμάχιο.

8.2 Μελέτη δειγμάτων εδάφους του πειραματικού αγρού για τον προσδιορισμό του νηματωδοκτόνου *fosthiazate*

1. Τα εδαφικά δείγματα συλλέχθηκαν από τα καθορισμένα σημεία του αγροτεμαχίου τη χρονική περίοδο Μάιος - Οκτώβριος του 2008. Η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με ειδικό αριθμημένο φτυαράκι. Το προς ανάλυση δείγμα λαμβανόταν από το επιφανειακό στρώμα των 1 – 20 cm του εδάφους και κατόπιν τοποθετούνταν σε αεροστεγή πλαστική σακούλα και σε ψύξη 4 °C μέχρι την μεταφορά του στο εργαστήριο.

2. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους παίζουν τον πιο σημαντικό ρόλο για την συμπεριφορά του *fosthiazate* στο έδαφος.

3. Η εφαρμογή της τεχνικής εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) με τη χρήση C18 δίσκων εκχύλισης σε συνδυασμό με υγρή χρωματογραφία με ανιχνευτή μάζας, βρέθηκε ότι παρουσιάζει μεγαλύτερη ακρίβεια και επαναληψιμότητα για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε εδαφικά δείγματα.

4. Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα εδαφικά δείγματα, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υπολειμμάτων ανιχνεύθηκαν στο Α τεμάχιο, όπου είχε προστεθεί και η μεγαλύτερη συγκέντρωση *Fosthiazate* 2200 gr/στρ στον επίπεδο αγρό, ενώ αντιθέτως στο Β και Γ τεμάχιο οι συγκεντρώσεις ήταν αρκετά μικρότερες.

5. Στον επίπεδο αγρό οι συγκεντρώσεις στην πρώτη δειγματοληψία τον Ιούνιο του 2008 ήταν 0,19 mg/Kg για το Α επίπεδο, 0,17 mg/Kg για το Β επίπεδο και 0,10 mg/Kg για το Γ επίπεδο.

6. Όπως αναμενόταν έπειτα από 120 ημέρες οι συγκεντρώσεις στο έδαφος ήταν της τάξης των ppb. Αυτό ανταποκρίνεται και από προηγούμενες μελέτες (D. G. Karpouzas et al., 2007) (I. Pantelidis et al., 2006) οι οποίες αναφέρουν ότι η ημιπερίοδος ζωής του *fosthiazate* σε αγρό με όμοια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά είναι 55,4 ημέρες



7. Στον επικλινή αγρό, στα τρία τεμάχια και στα επιμέρους 3 τμήματα του κάθε τεμαχίου στις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν, τα αποτελέσματα ανταποκρίνονται στην συμπεριφορά του fosthiazate στο έδαφος.

Παρατηρήθηκε ότι στις περισσότερες αναλύσεις, τα χαμηλότερα τμήματα και των 3 επιπέδων είχαν και την μεγαλύτερη συγκέντρωση του fosthiazate κάτι το οποίο οφείλεται στην επιφανειακή απορροή και στην έκπλυση. . Οι συγκεντρώσεις του fosthiazate τον μήνα Οκτώβριο στην τελευταία δειγματοληψία ήταν πολύ χαμηλότερες από τις αρχικές τιμές. Σε τέσσερα εδαφικά δείγματα δεν ανιχνεύτηκε καθόλου ενώ στα υπόλοιπα οχτώ η μεγαλύτερη συγκέντρωση ήταν 0,05 mg/Kg.

8. Από την ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων παρατηρήθηκε ότι υπάρχει μια βαθμιαία μείωση της συγκέντρωσης του νηματωδοκτόνου fosthiazate στο έδαφος σε συνάρτηση με το χρόνο. Οι συγκεντρώσεις του fosthiazate τον μήνα Οκτώβριο στην τελευταία δειγματοληψία ήταν πολύ χαμηλότερες από τις αρχικές τιμές. Σε τέσσερα εδαφικά δείγματα δεν ανιχνεύτηκε καθόλου ενώ στα υπόλοιπα οχτώ η μεγαλύτερη συγκέντρωση ήταν 0,05 mg/Kg.

9. Η σταδιακή μείωση των τιμών των συγκεντρώσεων του fosthiazate στο έδαφος οφείλεται σε πολλούς παράγοντες, όπως η φυσική μεταφορά των μορίων του φυτοφαρμάκου στο έδαφος με το νερό των αρδεύσεων και βροχοπτώσεων, η χημική διάσπαση του φυτοφαρμάκου και η μικροβιακή αποικοδόμησή του που λαμβάνει χώρα στο έδαφος από τους διάφορους μικροοργανισμούς που υπάρχουν σε αυτό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Agrow, 2000, «PANNA'S online Resources, World Crop Protection News»,

March 2. Buttle J.M., 1990, «Metolachlor Transport in Surface

Runoff», *Journal of Environmental Quality*, 19, pp 531 – 538.

Akerblom M., Simple precolumn sample enrichment in high-performance

liquid chromatography for determination of phenoxy acid

herbicides in water samples from exposure studies, *Journal of*

Chromatography A, 319 (1985) 427-431.

Albanis T.A. and Hela D.G., Multiresidue analysis of pesticides in various

enviromental simulates samples using solid-phase extraction

disks followed by gas chromatography techniques with FTD and

MSD, *Journal of Chromatography A*, 707 (1995) 283-292.

Albanis T.A. Hela D.G., Sakellarides T.M., Konstantinou I.K., Monitoring of

pesticide residues and their metabolites in surface and

underground waters of Imathia by means of solid phase

extraction disks and gas chromatography, *Journal of*

Chromatography A. 823 (1998) 59 – 71

Barcelo D. and Hennion C., Sampling of polar pesticides from water

matricesu *Analytica Chimica Acta*, 338 (1997) 3-18.

Braus H. Middleton F.M., Walton G., *Anal. Chem.* (1951) pp 1160.



Chau S.Y.A. and Afgan B.K., 1982, «Analysis of pesticides in water», Vol 1,2., CRC Press Inc, Florida.

Chiou C.T. Malcolm T.I. and Kile D.E., Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved and fulvic acids, *Environ. Science Technology*, 20 (1986) 502-508.

EPA/625/K-96/001, May 1996, «Seminars on Bioremediation of Hazardous Waste Sites: Practical Approaches to Implementation».

Federal Remediation Technologies Roundtable, 1995, «Remediation Case Studies: Bioremediation», EPA/542/R-95/002.

Fernandez-Alba A.R. Aguera A., Contreras M., Penuela G., Ferrer I., Barcelo D., Comparison of various sample handling and analytical procedures for the monitoring of pesticides and metabolites in ground waters, *Journal of Chromatography A*, 823 (1998) 35 – 47.

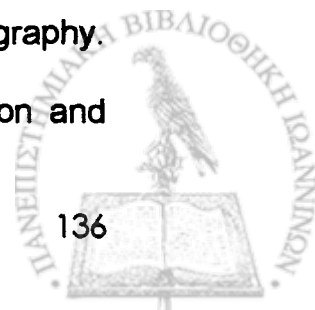
Ferrer I. and Barcelo D., Validation of new solid - phase extraction materials for the selective enrichment of organic contaminants from environmental samples, *Trends in Analytical Chemistry*, 18 (1999) 180-192.

Fritz J.S. and J.J. Masso., Miniaturized solid-phase extraction with resin disks, *Journal of Chromatography A*. 909 (2001) 79 – 85.



- Hennini M.C.**, Solid - Phase extraction method development, sorbents and coupling with liquid chromatography, *Journal of chromatography A*, 856 (1999) 3-54.
- Kataoka H.**, New trends in sample preparation for clinical and pharmaceutical analysis, *Trends in Analytical Chemistry*, 22 (2003) 232 - 243.
- Liska I.**, Fifty years of solid-phase extraction in water analysis-historical development and overview, *Journal of Chromatography A*, 885 (2000) 3-16.
- Masserman M., Tomatis L., Wassermann D.**, 1974, «Organochlorine compounds in the General Population of the seventies and some of their biological effects», IUPAC – Pesticide Chem-3, Helsinki.
- Ormad P. Cortes S., Sarasa J., Martin A., Puig A., Ovelleiro J.L.**, Characterization of organic micropollutants in the River Cinca (Spain) by using granular activated carbon and liquid-liquid extraction, *Journal of Chromatography A*, 733 (1996) 159 – 169.
- Petit V., Cabridenc R., Swannell R.P.J., Sokhi R.S.**, 1995, «Review of strategies for modelling the environmental fate of pesticides discharged into riverine systems», *Environment International*, 21, pp 167-176.

- Pichon V.**, Solid - phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water, *Journal of Chromatography A*, 885, (2000), 195-215.
- Poole C.F. Gunatilleka A.D., Sethuraman A.**, Contributions of theory to method development in solid-phase extraction, *Journal of Chromatography A*, 885 (2000) 17 – 39.
- Poole C.F.**, New trends in solid-phase extraction, *Trends in analytical Chemistry*, 22 (2003).
- Racke K.D., and Coats J.R.**, 1990, «Enhanced Biodegradation of Pesticides in the Environment», ACS Symposium Series 426, American Chemical Society Washington, D.C.
- Reinert K.H. and Rogers J.H.**, 1987, «Fate and persistence of aquatic herbicides», Review of Environmental Contaminant Toxicology 98, p.p. 61-98.
- Slobodnik J. Oztezkizan O., Lingeman H., Brinkman U.A.Th.**, Solid-phase extraction of polar pesticides from environmental water samples on graphitized carbon and Empore-activated carbon disks and on-line coupling to octadecyl-bonded silica analytical columns, *Journal of Chromatography A*. 750 (1996) 227 – 238.
- Sykoraa D. Tesaovaa E., Popl M.**, Interactions of basic compounds in reversed phase high - performance liquid chromatography. Influence of sorbent character, mobile phase composition and



pH on retention of basic compounds, *Journal of Chromatography A*, 758 (1997) 37-51.

Van Hoof F. and Van Wiele P., Acobas F. and Guinamant J., Bruchet A. and Schmitz I., Bobeldijk I., Sacher F., Ventura F. and Boleda R., 2002, «Multiresidue Determination of Pesticides in Drinking and Related Waters by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection», Interlaboratory Study, *Journal of AOAC International*, 85, pp 375 – 383.

Yaron B., Gerstl Z., Spencer W.F., 1985, «Behavior of herbicides in irrigated soils», In B.A. Stewart " Advances in soil science", Springer-Verlag, New York, Vol 3.

Xie W. Shiub W. and Donald Mackayb., A Review of the Effect of Salts on the Solubility of Organic Compounds in Seawater, *Marine Environment Res*, 44 (1997) 429-444.

Zaag, Άρδευση καλλιεργειών πατάτας, εκδόθηκε από The Netherlands Potato Consultative

Αλμπάνης Α. Τ., Ρύπανση και τεχνολογία προστασίας περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2005, Ιωάννινα 2005.

Αλμπάνης Τ., 1997, «ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ – Χρήση, Επιπτώσεις και Νομοθεσία», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας.

Αλμπάνης Τ., Καρράς Γ., 2000, «ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ – Υπολείμματα στα τρόφιμα, τάσεις και προβληματισμοί», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Π.Σ.Ε. ΑΓΡΟΟΙΚΟΛΟΓΙΑΣ.

Γιαννοπολίτης Κ. Ν, Φυτοπροστατευτικά προϊόντα 2005. Αθήνα: Αγροτύπος, 2005.

Δημάκης Θ., 1995, λίπανση των πατατών.

Δημητρίου Α., 2000, « Αγωγή Υγείας και περιβάλλοντος, έκθεση και προστασία από τις επικίνδυνες ουσίες» .

Δημόπουλος Β., 1998, «Φυτοπροστατευτικά προϊόντα», Εκδόσεις ΕΜΒΡΥΟ.

Δήμου Α., 2005, «Μελέτη της φωτόλυσης και φωτοκαταλυτικής διάσπασης επιλεγμένων ζιζανιοκτόνων σε εδαφικά και υδατικά συστήματα για την ανάπτυξη μεθοδολογίας αντιρύπανσης», Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Ελευθεροχωρινός Η., 1996, «Ζιζανιολογία», Εκδόσεις Αγρότυπος, Αθήνα.

Ζιώρης Ι., «Εφαρμογή της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) σε υδάτινα δείγματα του ποταμού Αλιάκμονα & σε νωπά ροδάκινα του Νομού Ημαθίας» Ιωάννινα: Π.Μ.Σ. Αγροχημεία & Βιολογικές καλλιέργειες, 2008. Μεταπτυχιακή Εργασία.

- Καρακουλάκης Γ.Δ.**, 1983, «Οξεία και χρόνια Δηλητηρίαση από Παρασιτοκτόνα
- Λατίφη Κ.**, 1987, Οι ελληνικές εξαγωγές ανοιξιάτικης πατάτας
- Μπαρέλος Δ.**, «Προσδιορισμός επιπέδων υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε επιφανειακά νερά & ιζήματα του υδάτινου συστήματος Αράχθου ποταμού –Αμβρακικού κολπou & των λιμνοθαλασσών Ροδιάς – Τσουκαλίου – Λογαρού» Ιωάννινα: Π.Μ.Σ. Αγροχημεία & Βιολογικές Καλλιέργειες, 2006. Μεταπτυχιακή Εργασία.
- Μπεχράκης Ν.**, Ανάπτυξη και εφαρμογές μεθοδολογίας ελέγχου υπολειμμάτων φαρμακευτικών ενώσεων σε επιφανειακά ύδατα της Ηπείρου και επεξεργασμένα αστικά και νοσοκομειακά λύματα, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2006.
- Παπαστεργιάδου Ε.**, **Παπαγιάννης Ι.**, 2002, «Σημειώσεις Οικοτοξικολογίας», Π.Σ.Ε. Εφαρμοσμένης Αγροοικολογίας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Πατακιούτας Γ.**, 2000, «Μελέτη της διάσπασης, κατανομής και μεταφοράς των υπολειμμάτων νέων φυτοφαρμάκων σε υδατικά και εδαφικά συστήματα», Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Πάσσαλος Κ.**, 2005, « Η καλλιέργεια της πατάτας », Έκδοση 9/2005, Λευκωσία – Κύπρος

ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

<http://epp.eurostat.ec.europa.eu/>

<http://extoxnet.orst.edu/pips/ghindex.html>

<http://sis.nlm.nih.gov/chemical.html>

<http://www.agrotypos.gr>

<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>

<http://www.eaps.gr/modules.php?pa=showpage&pid=135&name=content>

[http://www.ekby.gr/ekby/el/EKBY Greek Wetlands el.html](http://www.ekby.gr/ekby/el/EKBY_Greek_Wetlands_el.html)

<http://www.epa.gov/pesticides/>

<http://footprint/fosthiazateinpotatoes.com>

<http://www.inchem.org/pages/pds.html>

<http://www.minagric.gr/nemathorin>

<http://www.hellafarm.gr>

<http://www.intox.org/databank/pages/chemical.html>

<http://www.minagric.gr>

<http://www.minenv.gr>

<http://www.ornithologiki.gr/gr/sppe/grpdie.htm>

<http://www.pesticideinfo.org/Index.html>

<http://www.statistics.gr/>

<http://www.dei.gr>

<http://www.hydropower-dams.com>

<http://www.ptolemaida.org.gr>

<http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/>

<http://diffusionsampler.itrcweb.org/>

<http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/>

<http://www.artapress.gr/article.asp?id=168>

<http://www.sciencedirect.com/>

<http://www.fosthiazate.com>

<http://www.syrres.com/esc/physprop.htm>

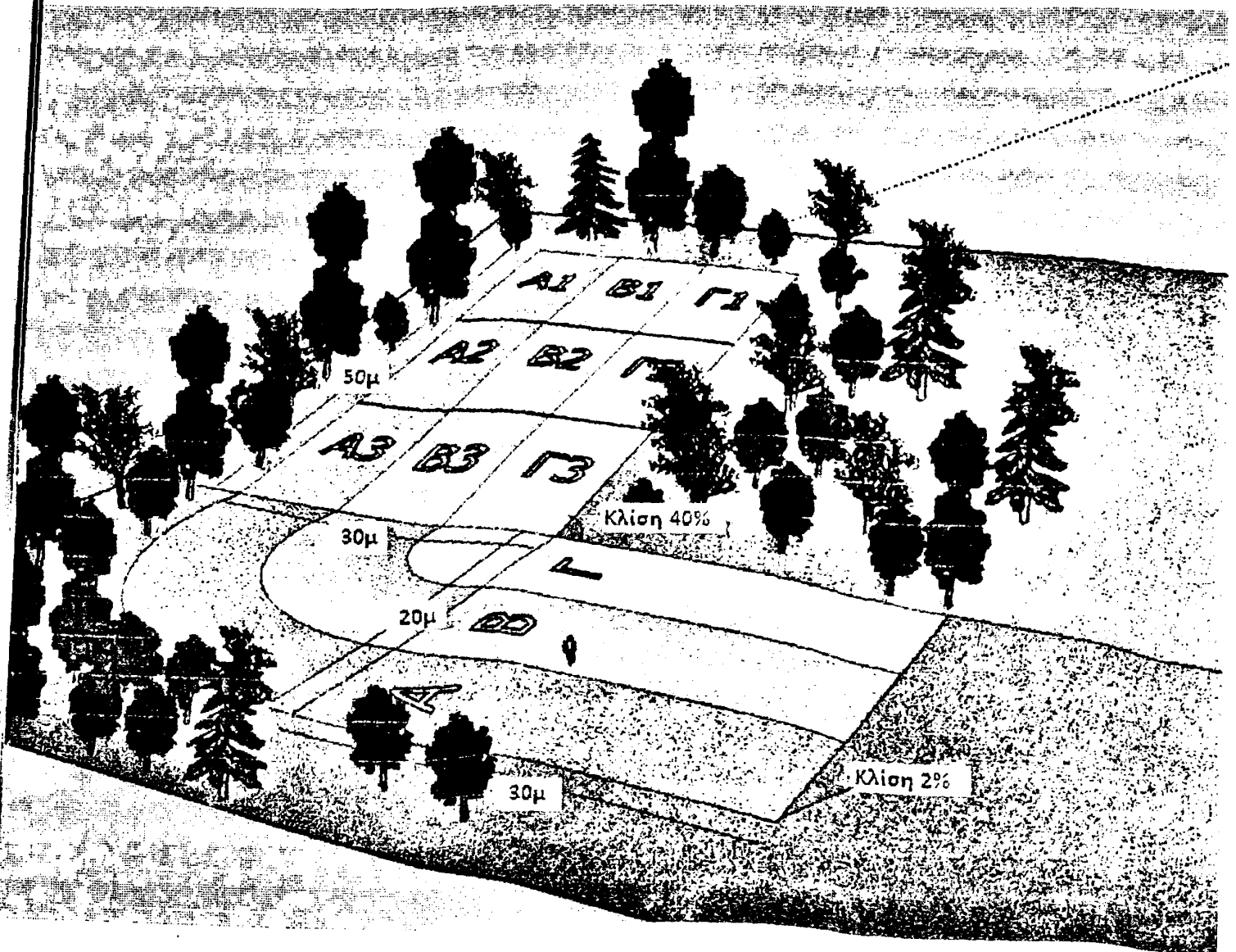
<http://www.e-ecology.gr>

<http://www.ornithologiki.gr/gr/sppe/grpdie.htm>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



ΣΧΕΔΙΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΑΓΡΟΥ ΣΤΟΝ ΚΑΜΠΟ ΤΗΣ ΧΡΥΣΟΒΙΤΣΑΣ
 ΑΡΑΞΗ ΕΠΙΠΕΔΟΥ ΚΑΙ ΕΠΙΚΛΙΝΟΥΣ ΤΕΜΑΧΙΟΥ ΚΑΙ ΚΛΙΣΕΙΣ ΤΟΥ ΚΑΘ
 ΑΓΡΟΤΕΜΑΧΙΟΥ

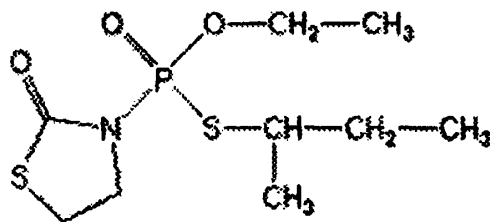


fosthiazate

CHINESE: 噻唑磷; FRENCH: fosthiazate (n.m.); RUSSIAN: фостиазат

STATUS: ISO 1750 (published)
(*RS*)-[*S*-(*RS*)-*sec*-butyl O-ethyl 2-oxo-1,3-thiazolidin-3-ylphosphonothioate]
or
(*3RS*)-3-[(*RS*)-*sec*-butylthio(ethoxy)phosphinoyl]-1,3-thiazolidin-2-one
IUPAC: O-ethyl *S*-(1-methylpropyl) (2-oxo-3-thiazolidinyl)phosphonothioate
CAS: 98886-44-3
REG. NO.: 98886-44-3
FORMULA: $C_9H_{18}NO_3PS_2$
ACTIVITY: nematocides (organothiophosphate nematocides)
NOTES:

STRUCTURE:



PRONUNCIATION: fös-thī-a-zāt Guide to British pronunciation

INCHI: $lv\psi\eta l=1/\psi 9H18NO3\P\Sigma 2/\psi 1-4-8(3)16-14(12,13-5-2)10-6-7-15-9(10)11/\eta 8H,4-7H2,1-3H3$





ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΓΕΝΙΚΗ Δ/ΝΣΗ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
Δ/ΝΣΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΦΥΤ. ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ

Αθήνα 4 - 8 - 2004
Αριθ. πρωτ.: 119519

Ταχ. Δ/ση: Ιπποκράτους 3-5
Τ.Κ.: 10164 ΑΘΗΝΑ
Πληρ.: Α. Σωτηροπούλου
Τηλέφωνο: 210 21 24 509
FAX: 10 36 17 103
E-mail: h.papagoroulou@minagr.gr

ΠΡΟΣ:

1. ΧΕΛΛΑΦΑΡΜ Α.Ε.
Φλέμγκ 15
151 23 - Μαρούσι
(με απόδειξη)
2. Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις
α) Διευθύνσεις Γεωργίας
Έδρες τους
β) Διευθύνσεις Εμπορίου
3. Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό
Ινστιτούτο
Τμήμα Ελέγχου Γεωργικών
Φαρμάκων
4. Π.Κ.Π.Φ. & Π.Ε.
Έδρες τους
5. ΕΣΥΦ
Πατησίων 53, 10433 Αθήνα
6. Εσωτερική διανομή
Τμήματα Β', Γ', Δ' & Ε'
7. Γραμματεία της Δ/σης μας
(για ενημέρωση του αρχείου)

ΘΕΜΑ: "Έγκριση οριστικής διάθεσης στην αγορά στο φυτοπροστατευτικό προϊόν
NEMATHORIN 10 G (νηματωδοκτόνο)"



ΑΠΟΦΑΣΗ
Ο
ΥΠΟΥΡΓΟΣ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Έχοντας υπόψη¹:

1. Τις διατάξεις του Π.Δ. 115 (ΦΕΚ 104/Α/30.5.1997) «Έγκριση, διάθεση στην αγορά και έλεγχος φυτοπροστατευτικών προϊόντων, σε συμμόρφωση προς την οδηγία 91/414/ΕΟΚ του Συμβουλίου όπως έχει συμπληρωθεί» και ειδικότερα το άρθρο 4 αυτής.
2. Την Απόφαση του Υπ. Γεωργίας με αριθ. 83345/28-7-88 (ΦΕΚ 599/Β/24-8-88) όσον αφορά «τον καθορισμό και την τυποποίηση της σήμανσης και των προφυλάξεων των γεωργικών φαρμάκων» η οποία ισχύει σήμερα και την Απόφαση του Υπ. Οικονομίας και Οικονομικών με αριθ. 265/3-9-2002 (ΦΕΚ 1214/Β/19-9-2002) περί «Ταξινόμησης, συσκευασίας και επισήμανσης των επικίνδυνων παρασκευασμάτων σε εναρμόνιση προς την Οδηγία 1999/45 (ΕΕ L 200 της 30.7.1999) του Ευ. Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου και της Οδ. 2001/60/ΕΚ (ΕΕ L 226 της 22.8.2002) της Επιτροπής της Ευ. Κοινότητας η οποία θα αντικαταστήσει την προηγούμενη από 30.7.2004.
3. Τις διατάξεις του Π.Δ. 290 (ΦΕΚ 209/Α/9.9.1998) και ιδιαίτερα τις Ενιαίες Αρχές για την αξιολόγηση και λήψη απόφασης για χορήγηση έγκρισης κυκλοφορίας
4. Την Απόφαση του Υπ. Οικονομίας και Γεωργίας 90276/8-1-2004 (Β' 47) με την οποία ενσωματώθηκε η Οδηγία της Επιτροπής 2003/84-25.9.2003 για καταχώρηση στο Παρ/μα Ι της Οδηγίας 91/414/ΕΟΚ της δραστικής ουσίας fosphiazate.
5. Την υπ. αριθ. 98938/26-9-2000 εγκύκλιο με την οποία καθορίζεται η διαδικασία και τα δικαιολογητικά για την χορήγηση εγκρίσεων κυκλοφορίας
6. Την υπ. αριθ. 102838/2-6-2003 εγκύκλιο με την οποία καθορίζεται η νέα μορφή των Υπουργικών Αποφάσεων για χορήγηση εγκρίσεων σε φυτοπροστατευτικό προϊόν σύμφωνα με το Π.Δ. 115/97.
7. Τη γνωμοδότηση για το 1^ο θέμα της 2^{ης}/2004 Συνεδρίασης του Α.ΣΥ.ΓΕ.Φ.
8. Τη με αριθ. 230642/15-3-2004 (ΦΕΚ 525/23-3-2004) κοινή Απόφαση του Πρωθυπουργού και του Υπουργού Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων καθώς και την τροποποίηση και συμπλήρωση για «Ανάθεση αρμοδιοτήτων στους Υφυπουργούς Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων Ευάγγελο Μπασιάκο και Αλέξανδρο Κοντό».
9. Την με αριθ. πρωτ 115026/4-11-2003 αίτηση της ενδιαφερόμενης εταιρείας.

ΑΠΟΦΑΣΙΖΟΥΜΕ

Χορηγούμε οριστική έγκριση διάθεσης στην αγορά στο φυτοπροστατευτικό προϊόν με τα ακόλουθα στοιχεία:

¹ Μπορούν να μεταβάλλονται ανάλογα με την περίπτωση



Νομοθεσία

Η παρούσα έγκριση χορηγείται σύμφωνα με το άρθρο 4 (1) του ΠΔ 115/1997

Ταυτότητα του σκευάσματος

2.1 Αριθμός Έγκρισης Κυκλοφορίας 3027/31-12-2013
(ΑΕΚ)/Ημερομηνία λήξης²

2.2 Εμπορικό όνομα NEMATHORIN 10 G

2.3 Σκεύασμα

(α) Μορφή του σκευάσματος: 1)κατά G
GIFAP

2)ολογράφως³

Λεπτοί κόκκοι

(β) Κοινή ονομασία της δραστικής ουσίας ή κατά IUPAC, CAS:

Fosthiazate
(χημική ομάδα δρόντος
οργανοφωσφορικά)

(γ) Περιεκτικότητα σε τεχνικά καθαρή δραστική ουσία:

Fosthiazate 93% min

(δ) Παρασκευαστής της δ.ο.:

ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD
3-15, Edobori 1-Chome
Nishi-Ku
Osaka 550-0002
Japan

(ε) Εργοστάσιο παρασκευής των δ.ο.

Όνομασία: Nippon Chemical
Industrial Co., Ltd.
Περιοχή/χώρα: Japan
Δ/ση εργοστασίου: 3, Aza
Tennoumae, Miharu-cho Tamura-gun,
Fukushima-ken, 977 Japan
Ταχ. Δ/ση: 15-1, 9-chome, Kameido,
koto-ku, Tokyo, 136 Japana
Τηλ.: +81 3 3636 8103
FAX: + 81 3 3636 8132
E-mail: shunichi.kanazawa@nippon-
chem.co.jp

² Η έγκριση χορηγείται μέχρι την ημερομηνία καταχώρησης της δραστικής ουσίας στο Παρ/μα Ι της Οδηγίας 91/414/ΕΟΚ. Προκειμένου για μείγματα δύο ή περισσότερων δραστικών ουσιών η ημερομηνία λήξης δεν μπορεί να υπερβαίνει την ημερομηνία λήξης της καταχώρησης της δραστικής ουσίας που καταχωρήθηκε τελευταία στο Παρ/μα Ι της Οδηγίας 91/414/ΕΟΚ.

³ π.χ. υδατοδιαλυτή σκόνη, υγρό γαλακτοποιήσιμο κ.λ.π.

(θ) Εργοστάσια συσκευασίας του σκευάσματος

1) Crack Processing Ltd

Διεύθυνση εργοστασίου: Tannery Lane, Send, Near Woking GB-Surrey GU23 7EF

Ταχ. Δ/ση: Tannery Lane, Send, Near Woking GB-Surrey GU23 7EF

Τηλ.: +44 1 483 22 35 01

Fax: +44 1 483 22 47 45

E-mail: eng@crackprocessing.co.uk

2) Calliope

Διεύθυνση εργοστασίου: BP 80 Route d'Atrix, F-64150 Nogueres

Ταχ. Δ/ση: BP 80 Route d'Atrix, F-64150 Nogueres

Τηλ.: +33 559 60 92 92

Fax: +33 559 60 92 99

E-mail: hcalleja@calliope-sa.com

(ι) Εγγυημένη σύνθεση του σκευάσματος

Fosthiazate 10% β/β

βοηθητικές ουσίες 89,25% β/β

εγγυημένη σύνθεση του σκευάσματος όπως προσδιορίζεται στο Τμήμα 14 της αίτησης για οριστική έγκριση με ημερομηνία 4-11-2003 (Αρ. Πρ. ΥΓ 115026) και παραμένει στα αρχεία της Αρμόδιας Αρχής

Όροι και προϋποθέσεις για την διάθεση του σκευάσματος

3.1 Η ετικέτα του σκευάσματος είναι σύμφωνη με το συνημμένο στο Παράρτημα I σχέδιο

3.2 Συσκευασία(ες):

3.2.1 Μέγεθος

6 Kg ανά 4 συσκευασίες και 15 Kg ανά μία συσκευασία

3.2.2 Υλικό

i. Επενδεδυμένο με EVOH χάρτινο κουτί (EVOH paper bag) (RD 011) .Σφραγισμένο καφέ χάρτινο κουτί
Σύνθεση: P7/E7 (EVOH λαμιναρισμένο (EVOH paper bag)

Εσωτερικό υλικό:
(έρχεται σε επαφή με το σκεύασμα)

-Χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (low density polyethylene)
-EVOH (ethyl vinyl alcohol)
-Χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο
-Χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο

Σε μορφή sandwich

(στ) Τεχνικές προδιαγραφές της δραστικής ουσίας:

τεχνικές προδιαγραφές της δραστικής ουσίας fosthiazate όπως προσδιορίζονται στο Τμήμα 8 της αίτησης για οριστική έγκριση με ημερομηνία 4-11-2003 (Αρ. Πρ. ΥΓ 115026) και παραμένουν στα αρχεία της Αρμόδιας Αρχής

(ζ) Κάτοχος της έγκρισης⁴:

ISK BIOSCIENCE EUROPE S.A.

AME⁵:

T.K. B-1050, Brussels

Τηλ.: 32 2 627.86.11

Fax: 32 2 627.86.00

E-mail: isk-ENE@isk.be

Εκπρόσωπος (contact point):

ΧΕΛΛΑΦΑΡΜ Α.Ε.

Φλέμινγκ 15

TK 151 23, Μαρούσι

Τηλ: 210 6800900

Fax: 210 6833488

E-mail: info@hellafarm.gr

(η) Εργοστάσιο παρασκευής του σκευάσματος

Εταιρεία: Calliope

Διεύθυνση εργοστασίου: BP 80, Route d'Artix, F-64150 Nogueres

Ταχ. Δ/ση: BP 80, Route d'Artix, F-64150 Nogueres

Τηλ.: +33 559 60 92 92

FAX: + 33 559 60 92 99

E-mail: hcalleja@calliope-sa.com

⁴ Είναι ο αιτών και έχει έδρα σε κάποιο ΚΜ της ΕΕ

⁵ Αριθμός Μητρώου Εταιρείας (ΑΜΕ)



Εξωτερικό υλικό:	Μη ξασπρισμένο κυματοειδές kraft χαρτί (Extensible non-bleach Kraft paper)
ii. Επενδεδυμένο με αλουμίνιο χάρτινο κουτί (aluminium paper bag) (RD 002) Σφραγισμένο άσπρο χάρτινο κουτί Σύνθεση: PB7/A7 {(Kraft αλουμίνιο λαμναρισμένο (kraft aluminium laminate))}	
Εσωτερικό υλικό: (έρχεται σε επαφή με το σκεύασμα)	-Χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (low density polyethylene) -Λεπτό φύλλο αλουμινίου (micron aluminium foil) -Χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (low density polyethylene)
Εξωτερικό υλικό:	Ξασπρισμένο κυματοειδές Kraft χαρτί (bleached extensible Kraft paper)

3.2.3 Είδος

Κουτί

Διαφήμιση

Η διαφήμιση του σκευάσματος επιτρέπεται μόνο εφ'όσον είναι σύμφωνη με τους όρους της έγκρισής του.

Ορθή Γεωργική Πρακτική

Η Ορθή Γεωργική Πρακτική να είναι σύμφωνη με το συνημμένο Περ/μα II το οποίο αποτελεί αναπόσπαστο τμήμα της παρούσας

6.1 Μέγιστα Όρια Υπολειμμάτων (MRL's)

Fosthiazate

* όριο αναλυτικού προσδιορισμού

Φυτά ή φυτικά προϊόντα / Ζωικά προϊόντα	Προσωρινό mg/kg	Οριστικό mg/kg
Πατάτα	0,05*	
Τομάτα	0,05*	

**6.2 Τελευταία επέμβαση
πριν την συγκομδή**

Καλλιέργεια/αποθηκευμένο προϊόν	Ημέρες
Πατάτα	-
Τομάτα	-

Υποβληθέντα στοιχεία-μελέτες

Η Αρμόδια Αρχή προκειμένου να χορηγήσει την παρούσα έγκριση στηρίχθηκε στον κατάλογο των μελετών που αναφέρονται στο Παρ/μα ΙΙΙ της παρούσας. Οι μελέτες αυτές, πλην των εμπιστευτικών, παραμένουν στα αρχεία της Αρμόδιας Αρχής στην διάθεση των ενδιαφερομένων.

Ανάκληση της έγκρισης-παράταση της έγκρισης

Η παρούσα έγκριση μπορεί να ανακληθεί οποιαδήποτε στιγμή εάν οι όροι για την απόκτηση της έγκρισης δεν πληρούνται ή έπαψαν να πληρούνται ή παρασχέθηκαν πλαστά ή παραπλανητικά στοιχεία βάσει των οποίων χορηγήθηκε αυτή.

Η διάρκεια ισχύος της παρούσας έγκρισης μπορεί να παραταθεί εάν υπάρχει σχετική απόφαση της Επιτροπής για παράταση των εγκρίσεων σκευασμάτων που περιέχουν την εν λόγω δραστική ουσία.

Γενικές υποχρεώσεις

- 9.1 Οι κάτοχοι των εγκρίσεων είναι υποχρεωμένοι σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή να ενημερώσουν την Αρμόδια Αρχή για οποιοδήποτε δυσμενείς επιπτώσεις στον άνθρωπο ή/και το περιβάλλον που περιήλθε σε γνώση τους από την χρήση του προϊόντος. Τυχόν απόκρυψη μιας τέτοιας πληροφορίας αποτελεί αδίκημα και τιμωρείται ποινικά ενώ παράλληλα ανακαλείται η έγκριση.
- 9.2 Οι κάτοχοι των εγκρίσεων θα πρέπει να διατηρούν συνεχώς ενημερωμένους τους φακέλους με βάση τα νεότερα επιστημονικά δεδομένα για οποιαδήποτε μελλοντική επανεξέταση

**Ο ΥΦΥΠΟΥΡΓΟΣ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ
ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

Ε. ΜΠΑΣΙΑΚΟΣ

