

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΔΠΜΣ «ΑΓΡΟΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ
ΚΑΛΛΙΕΡΓΙΕΣ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΤΗΣ
ΠΑΠΑΒΑΣΙΛΕΙΟΥ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗΣ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΟΥ ΓΕΩΠΟΝΟΥ

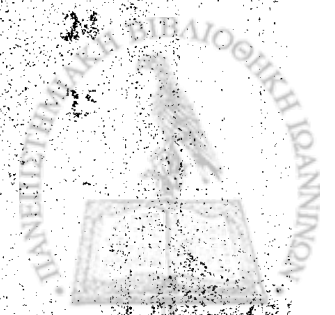
«ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ
ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΟΥ IMIDACLOPRID ΣΕ
ΚΛΕΙΣΤΟ ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ»

Ιωάννινα 2006



THE UNIVERSITY OF CHICAGO

Στους γονείς μου



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	σελ.
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	5
1.1 Εισαγωγή	5
1.2 Γενικά για την υδροπονία	6
1.3 Η υδροπονία μέσα στο χρόνο	7
1.4 Κατηγορίες υδροπονικών συστημάτων	9
1.4.1 Διάκριση υδροπονικών συστημάτων με βάση την τύχη του απορρέοντος θρεπτικού διαλύματος	9
1.4.2 Διάκριση υδροπονικών συστημάτων με βάση το μέσο ανάπτυξης.	11
1.5 Εξοπλισμός υδροπονικών εγκαταστάσεων	16
1.6 Θρέψη υδροπονικών καλλιεργειών	17
1.6.1 Γενικά	17
1.6.2 Χρησιμοποιούμενα λιπάσματα	17
1.6.3 Σύνθεση θρεπτικών διαλυμάτων	19
1.6.4 Τεχνική παρασκευής θρεπτικού διαλύματος	20
1.6.5 Χαρακτηριστικά θρεπτικών διαλυμάτων	22
1.6.5.1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) θρεπτικών διαλυμάτων	22
1.6.5.2 Το pH των θρεπτικών διαλυμάτων	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ	24
2.1 Γενικά για τα φυτοφάρμακα	24
2.2 Κατηγορίες των φυτοφαρμάκων	25



2.3 Παραγωγή και κατανάλωση φυτοφαρμάκων	26
2.4 Δραστικότητα και τοξικότητα των παρασιτοκτόνων	28
2.4.1 Γενικά	28
2.4.2 Τα κυριότερα παρασιτοκτόνα -Μηχανισμοί δράσης τους	31
2.5 Η τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον	34
2.6 Τα φυτοφάρμακα στην υδροπονία	36
2.7 Απορρόφηση από τα φυτά	36
2.8 Φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται στην υδροπονία-χαρακτηριστικά τους.	37
2.9 Η τύχη των φυτοφαρμάκων στα κλειστά υδροπονικά συστήματα	41
2.9.1 Έκπλυση και Επιφανειακή απορροή	41
2.9.2 Εξάτμιση-Εξάχνωση	41
2.9.3 Μικροβιακή διάσπαση	42
2.9.4 Προσρόφηση	42
2.9.5 Φωτοδιάσπαση	43
2.9.6 Χημική διάσπαση	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	45
3.1 Το θερμοκήπιο.	45
3.2 Η καλλιέργεια και το υπόστρωμα	45
3.3 Το θρεπτικό διάλυμα	46
3.4 Περιγραφή πειράματος	48
3.4.1 Εφαρμογή φυτοφαρμάκου	48
3.4.2 Δειγματοληψίες	48
3.4.3 Είδος και αριθμός δειγμάτων	49



3.5 Αντιδραστήρια–Διαλύτες και εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε.	50
3.6 Συνθήκες λειτουργίας χρωματογράφου – χρόνοι κατακράτησης	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΟΥ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	53
4.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες Imidacloprid	53
4.2 Ανάλυση δειγμάτων	59
4.2.1 Διαδικασία ανάλυσης δειγμάτων θρεπτικών διαλυμάτων τροφοδοσίας – απορροής	59
4.2.2 Διαδικασία ανάλυσης δειγμάτων νέων και παλιών φύλλων	59
4.2.3 Διαδικασία ανάλυσης δειγμάτων ριζών.	60
4.3 Ανακτήσεις-όρια ανίχνευσης	64
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	65
5.1 Αποτελέσματα και συζήτηση του imidacloprid στο θρεπτικό διάλυμα και στους φυτικούς ιστούς	65
5.2 Ποσοτική κατανομή του imidacloprid στους φυτικούς ιστούς	80
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	85
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	87
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	90



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στην παρούσα εργασία γίνεται μελέτη της συμπεριφοράς των φυτοφαρμάκων στην υδροπονία. Αναζητώντας πληροφορίες για της ποσότητες της εφαρμογής και το διάστημα της τελευταίας επέμβασης, διαπιστώθηκε ότι δεν υπάρχει φαρμακευτική εταιρία που επίσημα να συνιστά την εφαρμογή προϊόντων της στην υδροπονία μέσω του θρεπτικού διαλύματος και να δίνει σχετικές πληροφορίες. Επίσης για το θέμα αυτό δεν υπάρχουν αρκετές πληροφορίες στη βιβλιογραφία.

Η εργασία επικεντρώθηκε στον τρόπο με τον οποίο δρα στους φυτικούς ιστούς του μαρουλιού το εντομοκτόνο imidacloprid, όπως επίσης και την παραμονή του στο θρεπτικό διάλυμα απορροής σε κλειστό υδροπονικό σύστημα καλλιέργειας.

Σαν αντικείμενα της μελέτης ορίστηκαν τα παρακάτω:

- Η απορρόφηση του φυτοφαρμάκου από τα φυτά
- Η κατανομή του στους φυτικούς ιστούς
- Η μέγιστη συγκέντρωση σε αυτούς
- Η μέγιστη συγκέντρωση στο θρεπτικό διάλυμα απορροής
- Η παραμονή του σε αυτό.

Η πειραματική καλλιέργεια έλαβε χώρα στο θερμοκήπιο του Τμήματος της Ανθοκομίας – Αρχιτεκτονικής Τοπίου στο ΤΕΙ Ηπείρου στην Άρτα. Οι αναλύσεις έγιναν στο εργαστήριο Φυτικής Παραγωγής του Τμήματος Οργάνωσης και Διαχείρισης Αγροτικών Εκμεταλλεύσεων της Σχολής Διαχείρισης Φυσικών Πόρων και Επιχειρήσεων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στο Αγρίνιο.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΥΔΡΟΠΟΝΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

1.1 Εισαγωγή

Η συνεχής χρήση του εδάφους σε εντατική μορφή και με το ίδιο είδος φυτού, όπως συμβαίνει στα θερμοκήπια, αλλά και πολλές φορές στις υπαίθριες καλλιέργειες, οδηγεί σε κούραση των εδαφών λόγω συμπίεσης και υποβάθμισης της δομής τους καθώς και της εξάντλησης των αποθεμάτων τους σε ορισμένα θρεπτικά στοιχεία, αλλά κυρίως λόγω συσσώρευσης παθογόνων μικροοργανισμών. Αυτό οδήγησε στην ανάγκη για καθιέρωση δαπανηρών και επιβλαβών για το περιβάλλον απολυμάνσεων του εδάφους με χημικά μέσα, αλλά και στη χρήση συστημάτων παροχής θρεπτικών στοιχείων μέσω του νερού άρδευσης, τα οποία είναι γνωστά ως συστήματα υδρολίπανσης. Ταυτόχρονα, οι συνεχώς αυξανόμενες απαιτήσεις της αγοράς για παραγωγή ποιοτικών προϊόντων και ο ανταγωνισμός από χώρες με πιο ευνοϊκό κλίμα για εκτός εποχής καλλιέργειες (Ισραήλ, Μαρόκο, κ.λπ.) οδήγησαν στην αύξηση του κόστους παραγωγής και στη βαθμιαία μείωση του κέρδους για τον παραγωγό. Ως εκ τούτου, κρίνεται επιτακτική η εφαρμογή σύγχρονων τεχνολογιών και καλλιεργητικών μεθόδων που αποσκοπούν στην παραγωγή ποιοτικών προϊόντων, στην ελαχιστοποίηση του κόστους παραγωγής και στην προστασία του περιβάλλοντος.

Η χρήση της υδροπονικής καλλιέργειας των φυτών σε θερμοκήπια, είναι δυνατόν να οδηγήσει στην επίτευξη των παραπάνω στόχων. Επιπλέον, με την εφαρμογή της υδροπονικής καλλιέργειας των φυτών σε ένα πλήρως αυτοματοποιημένο θερμοκήπιο, είναι δυνατή η ολοκληρωμένη διαχείριση



του συστήματος παραγωγής θερμοκήπιο – κλίμα - καλλιέργεια, για παραγωγή πιστοποιημένων προϊόντων.

Για τη διάδοση της υδροπονίας στην Ελλάδα είναι απαραίτητη η διάχυση της τεχνογνωσίας και η ενημέρωση των παραγωγών για τα πλεονεκτήματα και τις οικονομικές προοπτικές και δυνατότητες της. Ο πλέον αποτελεσματικός τρόπος για να διασφαλισθούν τα ανωτέρω, είναι η εκπαίδευση

1.2 Γενικά για την υδροπονία

Υδροπονία καλείται κάθε μέθοδος καλλιέργειας φυτών εκτός εδάφους, με ή χωρίς την χρήση κάποιου στερεού υποστρώματος ως μέσου ανάπτυξης των ριζών των φυτών η οποία για την κάλυψη των υδατικών και διατροφικών αναγκών των φυτών βασίζεται στην χορήγηση τεχνητά παρασκευασμένων, ανόργανων θρεπτικών διαλυμάτων.

Στη διεθνή βιβλιογραφία όλες οι υδροπονικές μέθοδοι καλλιέργειας, συνήθως χαρακτηρίζονται με τους όρους "καλλιέργειες εκτός εδάφους" (soilless culture) και "υδροπονία" (hydroponics) Στην ελληνική γλώσσα οι δύο αυτοί όροι συνήθως χρησιμοποιούνται ως ταυτόσημοι (Savvas 2002). Στην ελληνική ειδική βιβλιογραφία όμως έχει καθιερωθεί κυρίως ο όρος "υδροπονία", ο οποίος είναι περιγραφικός αλλά και σύντομος.

Ένας άλλος όρος που χρησιμοποιείται στην ειδική βιβλιογραφία είναι η λέξη υδροκαλλιέργεια (στα αγγλικά water culture και hydroculture) Στην ελληνική γλώσσα ο όρος υδροκαλλιέργεια συνήθως χρησιμοποιείται ως ταυτόσημος με τους όρους "υδροπονία" και "καλλιέργειες εκτός εδάφους". Στην διεθνή βιβλιογραφία όμως οι όροι "υδροπονία" και "καλλιέργειες εκτός εδάφους" δεν ταυτίζονται ούτε μεταξύ τους, ούτε με τον ελληνικό όρο "υδροκαλλιέργεια". Ο όρος "water culture" αναφέρεται σε καλλιέργειες που αναπτύσσονται μέσα σε καθαρό θρεπτικό διάλυμα, ενώ ο όρος hydroculture αναφέρεται σε καλλιέργειες ανθοκομικών φυτών, τα οποία αναπτύσσονται μέσα σε φυτοδοχεία γεμισμένα με πορώδη αδρανή

υλικά, όπως άργιλλος, περλίτης, βερμικουλίτης, κ.λπ. (Σάββας 1998).

1.3 Η υδροπονία μέσα στο χρόνο

Η καλλιέργεια φυτών εκτός του φυσικού εδάφους είναι γνωστή και έχει χρησιμοποιηθεί από την αρχαιότητα. Οι Κρεμαστοί Κήποι της Βαβυλώνας, είναι η πιο γνωστή περίπτωση, αν και όχι η μοναδική, στην οποία τα φυτά αναπτυσσόταν πάνω σε αναβαθμίδες γεμισμένες με μείγμα άμμου και χώματος. Στα νεώτερα χρόνια, η πρώτη αναφορά σε καλλιέργεια φυτών εκτός εδάφους γίνεται από τον Ιρλανδό Robert Boyle κατά το 1666 ο οποίος κατάφερε να καλλιεργήσει ορισμένα είδη φυτών (*Raphanus aquaticus*, μέντα, κ.λπ.) σε φυτοδοχεία γεμισμένα μόνο με φυσικό νερό, χωρίς να υπάρχει κάποιο στερεό μέσο στον χώρο ανάπτυξης των ριζών στο οποίο και να στηρίζεται το ριζικό σύστημα και κατ' επέκταση το φυτό.

Οι επιστημονικές βάσεις της υδροπονίας τέθηκαν από τους Γερμανούς φυσιολόγους Sachs(1859, 1861) και Knor (1859). Αυτοί καλλιεργήσαν φυτά μέσα σε τεχνητό θρεπτικό διάλυμα του οποίου καθόρισαν τη σύσταση σε ανόργανα θρεπτικά στοιχεία, με στόχο τους να προσδιορίσουν ποια ανόργανα στοιχεία και σε τι ποσότητες είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη και την ολοκλήρωση του βιολογικού κύκλου των φυτών

Οι έρευνες αυτές των Sachs και Knor δεν βοήθησαν μόνο στην ανάπτυξη της υδροπονίας αλλά ήταν μία γενικότερη επανάσταση στην επιστήμη της διατροφής των φυτών και γι' αυτό το λόγο γρήγορα συνεχίσθηκαν και από άλλους επιστήμονες. Ο McCall(1916), ασχολούμενος πειραματικά με την θρέψη των φυτών, ανέπτυξε μία μέθοδο καλλιέργειας σε φυτοδοχεία γεμισμένα με αδρανή άμμο. Η μέθοδος αυτή καθιερώθηκε διεθνώς με τον όρο sand culture (καλλιέργεια σε άμμο) και χρησιμοποιείται ευρύτατα και σήμερα με διάφορες βελτιώσεις και παραλλαγές τόσο σε πειράματα διατροφής φυτών όσο και σε εμπορικής κλίμακας καλλιέργειες



Ο πρώτος που επιχείρησε να αναπτύξει σύστημα καλλιέργειας με θρέψη των φυτών αποκλειστικά και μόνο μέσω θρεπτικών διαλυμάτων σε εμπορική κλίμακα ήταν ο αμερικάνος καθηγητής Gericke(1929) στο πανεπιστήμιο της Καλιφόρνιας. Το σύστημα όμως αυτό παρουσίασε αρκετά μειονεκτήματα. Ένα από τα σοβαρότερα προβλήματα ήταν οι δυσκολίες με τον αερισμό του διαλύματος και τον εμπλουτισμό του με οξυγόνο.

Πολλοί άλλοι επιστήμονες τη επόμενη δεκαετία, ασχολήθηκαν ερευνητικά με την υδροπονία και ανέπτυξαν συστήματα καλλιέργειας εκτός εδάφους παραπλήσια με αυτά του Gericke, όπως ο Laurie(1931) ο Eaton (1936) οι Shive και Robbins (1937), οι Mullard και Stoughton(1939), οι Arnon και Hoagland(1940), κ.λ.π.

Για πρώτη φορά η υδροπονία βρήκε πρακτική εφαρμογή σε εκτεταμένη κλίμακα κατά την διάρκεια του 2ου παγκοσμίου πολέμου από τον αμερικανικό στρατό στα άγονα νησιά του Ειρηνικού. με σκοπό την κάλυψη των διατροφικών αναγκών των Αμερικανών στρατιωτών στην περιοχή (Cooper,1979;Jones,1982).

Αμέσως μετά τον πόλεμο η επιστημονική έρευνα και η πρακτική εφαρμογή της υδροπονίας σε παραγωγικές καλλιέργειες λαχανικών και ανθέων συνεχίσθηκαν με αργούς ρυθμούς μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του '60. Από τις αρχές της δεκαετίας του '70 το ενδιαφέρον για την χρήση υδροπονικών συστημάτων σε εμπορική κλίμακα αναζωπυρώθηκε κυρίως στην Αγγλία, τις Σκανδιναβικές χώρες και την Ολλανδία Στην Αγγλία αναπτύχθηκε επιτυχώς από τον Cooper (1975,1979) η τεχνική της λεπτής θρεπτικής στοιβάδας (Nutrient Film Technique), γνωστή ως NFT.

Στην Ολλανδία κυριάρχησε η καλλιέργεια σε αδρανή στερεά υποστρώματα, κυρίως σε πετροβάμβακα δίνοντας λύση έτσι στο πρόβλημα της κόπωσης των εδαφών από την εντατική καλλιέργεια και της έξαρσης των εδαφογενών ασθενειών

Στις μέρες μας η υδροπονία κερδίζει συνεχώς έδαφος. Οι λόγοι που



συντελούν σε αυτή την εξέλιξη είναι τα προβλήματα από την κόπωση των εδαφών και την έξαρση των εδαφογενών ασθενειών, καθώς επίσης η απαγόρευση της χρήσης του βρωμιούχου μεθυλίου ως χημικού απολυμαντικού του εδάφους σε εφαρμογή του πρωτοκόλλου του Μοντρεαλ (Julian et al., 1998), αλλά και η προσπάθεια επίτευξης όσο το δυνατόν υψηλότερων αποδόσεων. Ακόμη, τα τελευταία χρόνια υπάρχουν σύγχρονες μέθοδοι και συσκευές χημικών αναλύσεων, που επιτρέπουν τον ακριβή ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των θρεπτικών στοιχείων. Εκτός αυτού δίνεται η δυνατότητα της τακτικής ανάλυσης και διόρθωσης των θρεπτικών διαλυμάτων κατά την χρήση τους, επιτυγχάνοντας έτσι των πλήρη έλεγχο της διαδικασίας θρέψης.

1.4 Κατηγορίες υδροπονικών συστημάτων

1.4.1 Διάκριση υδροπονικών συστημάτων με βάση την τύχη του απορρέοντος θρεπτικού διαλύματος

Τα υδροπονικά συστήματα αρχικά και με βάση τον τρόπο διαχείρισης του θρεπτικού διαλύματος που απορρέει από το ριζόστρωμα, χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, στα ανοιχτά υδροπονικά (open) και στα κλειστά υδροπονικά (closed) συστήματα. Ένα υδροπονικό σύστημα ονομάζεται ανοιχτό, όταν το θρεπτικό διάλυμα που δεν έχει χρησιμοποιηθεί από τα φυτά και απορρέει από το ριζόστρωμα δεν συλλέγεται αλλά απορρίπτεται στο έδαφος του θερμοκηπίου και τον περιβάλλοντα χώρο και απορροφάται από αυτά. Κλειστό αντίθετα καλείται το υδροπονικό σύστημα, στο οποίο το πλεονάζον θρεπτικό διάλυμα συλλέγεται, ανανεώνεται, συμπληρώνεται και επαναχρησιμοποιείται. Στα κλειστά συστήματα δηλαδή, έχουμε μία συνεχή κυκλική ροή (ανακύκλωση) του θρεπτικού διαλύματος.

Τα κλειστά υδροπονικά συστήματα έχουν το πλεονέκτημα ότι δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον με νιτρικά ή φωσφορικά ιόντα., αφού τα λιπάσματα που περιέχονται στο διάλυμα που περισσεύει και απορρέει από



τον χώρο των ριζών ανακυκλώνονται (Van Os et al, 2002, Adams, 2002).

Επίσης χάρις στην ανακύκλωση του απορρέοντος διαλύματος γίνεται σημαντική εξοικονόμηση στο νερό και στα λιπάσματα (Van Os et al, 2002, Savvas, 2002).

Υπάρχουν όμως και σημαντικά μειονεκτήματα τα οποία δυσκολεύουν στην εφαρμογή τον παραγωγό ενώ παράλληλα αυξάνουν και τους κινδύνους για την καλλιέργεια. Υπάρχει ο κίνδυνος μόλυνσης όλης της καλλιέργειας αν προσβληθεί έστω και ένα φυτό, αφού με την ανακύκλωση του θρεπτικού διαλύματος το παθογόνο μπορεί να εξαπλωθεί σε όλο το σύστημα (Van Os et al. 2002, Wohanka, 2002).

Ακόμη, η συνεχής ανακύκλωση του ίδιου διαλύματος, το οποίο συμπληρώνεται με νέο διάλυμα για αντικατάσταση των ποσοτήτων που καταναλώνονται από τα φυτά, έχει ως αποτέλεσμα:

α) την συσσώρευση ορισμένων ανόργανων ιόντων που δεν προσλαμβάνονται ευχερώς από τα φυτά όπως του Na^+ και Cl^- , όταν αυτά περιέχονται σε μεγάλες ποσότητες στο νερό (Σάββας 1998, Adams 2002).

β) στην βαθμιαία αλλαγή της σύστασης του, δεδομένου ότι τα φυτά διακρίνονται από την εκλεκτικότητα κατά την απορρόφηση των ιόντων με συνέπεια η αναλογία απορρόφησης νερού και θρεπτικών στοιχείων να μην συμπίπτει με την αναλογία που υφίστανται στο διάλυμα (Σάββας 1998, Adams 2002).

Τα παραπάνω μειονεκτήματα αντιμετωπίζονται με συνεχή παρακολούθηση των αλλαγών στην σύσταση του θρεπτικού διαλύματος ώστε να γίνονται οι κατάλληλες διορθωτικές παρεμβάσεις στις αναλογίες των θρεπτικών στοιχείων που εισάγονται στο σύστημα. Επίσης, αν χρειαστεί, θα μπορεί να γίνεται ολοκληρωτική αντικατάσταση του ανακυκλούμενου θρεπτικού διαλύματος με νέο διάλυμα σε ορισμένες φάσεις της καλλιέργειας.



1.4.2 Διάκριση υδροπονικών συστημάτων με βάση το μέσο ανάπτυξης.

Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό με βάση το οποίο γίνεται διάκριση των υδροπονικών συστημάτων είναι η ύπαρξη ή όχι στερεού υποστρώματος, όπου αναπτύσσεται το ριζικό σύστημα. Έτσι έχουμε:

- Υδροπονικά συστήματα σε καθαρό θρεπτικό διάλυμα και
- Υδροπονικά συστήματα σε στερεά υποστρώματα

Α) Υδροπονικά συστήματα σε καθαρό θρεπτικό διάλυμα

Τα κυριότερα συστήματα αυτής της κατηγορίας είναι:

Συστήματα Deep flow Hydroponics

Τα συστήματα αυτά βασίζονται στο σύστημα που εφάρμοσε ο Gericke (1929, 1937, 1938). Κοινό τους χαρακτηριστικό είναι η εμβάπτιση μέρους ή ολοκλήρου του ριζικού συστήματος στο θρεπτικό διάλυμα το οποίο μπορεί να είναι στατικό ή να ρέει και να επαναχρησιμοποιείται.

Τα συστήματα αυτά μπορεί επίσης να διαφέρουν στην τεχνική συγκράτησης των φυτών, και στην οξυγόνωση του θρεπτικού διαλύματος (Maloura 2002). Σε αυτή την ομάδα ανήκουν τα εξής συστήματα:

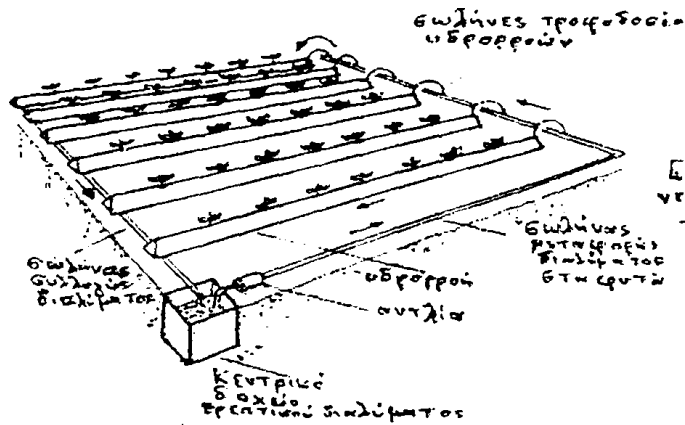
Σύστημα NFT. (Nutrient Film Technique)

Το NFT που σε ελεύθερη μετάφραση θα μπορούσε να ονομαστεί «τεχνική λεπτής θρεπτικής στιβάδας», αναπτύχθηκε στο Glasshouse Crop Research Institute στην Αγγλία από τον Allen Cooper (1975, 1979) (Winsor et al 1979, Graves 1983). Στο σύστημα αυτό, οι ρίζες των φυτών αναπτύσσονται μέσα σε καθαρό θρεπτικό διάλυμα που ρέει σε ένα σύστημα παράλληλων καναλιών από πλαστικό ή μέταλλο, επιστρωμένων με λεπτή ταινία από υλικό με τριχοειδείς ιδιότητες (π.χ. απορροφητικό χαρτί) και ελαφριά κλίση (περίπου 1-1,5%). Το διάλυμα δεν ξεπερνά σε



βάθος το 1 cm, είναι τρεχούμενο με ρυθμό ροής 1-2 l/h. (Maloupa 2002).

Το NFT είναι ένα κλειστό υδροπονικό σύστημα διότι το θρεπτικό διάλυμα ανακυκλώνεται συνεχώς και επαναχρησιμοποιείται



Σχήμα 1.1: Σύστημα NFT

Αεροπονία

Η αεροπονία είναι μια παραλλαγή της υδροπονίας σε καθαρό θρεπτικό διάλυμα. Κατά τη μέθοδο αυτή, σύμφωνα με τον Steiner (1976), τα φυτά στερεώνονται σε ένα πλαίσιο που καλύπτει το πάνω μέρος ενός μακρόστενου κουτιού που συνήθως έχει σχήμα ορθογωνίου παραλληλογράμμου. Με αυτό τον τρόπο οι ρίζες των φυτών αιωρούνται ελεύθερα στο κλειστό δοχείο. Η παροχή θρεπτικού διαλύματος γίνεται με σύστημα ψεκασμού λεπτής σταγόνας, όπου αυτό ψεκάζεται πάνω στη ρίζα με συχνότητα λίγα δευτερόλεπτα κάθε 2-3 λεπτά (Jensen, 1991, Maloupa 2002). Συνήθως εφαρμόζεται κλειστό υδροπονικό σύστημα με όλα τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κλειστών υδροπονικών συστημάτων (Σάββας 1998).



Επιδαπέδια υδροπονία (Plant plane hydroponics)

Το σύστημα αυτό είναι μια παραλλαγή του NFT, με την διαφορά ότι εδώ δεν γίνεται χρήση καναλιών αλλά όλο το έδαφος του θερμοκηπίου αποτελεί μια μεγάλη υδρορροή (Schroder, 1994, 1999). Η επιδαπέδια υδροπονία, μπορεί να λειτουργήσει σαν ανοικτό αλλά και σαν κλειστό σύστημα (Maloura, 2002).

Β) Υδροπονικά συστήματα σε στερεά υποστρώματα.

Η καλλιέργεια σε στερεά υποστρώματα εκτός εδάφους δεν είναι νέα ιδέα. Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν υλικά όπως η τύρφη και άλλα οργανικά υποστρώματα που έχουν υψηλή ανταλλακτική ικανότητα με συνέπεια να απορροφούν θρεπτικά στοιχεία και να λειτουργούν ρυθμιστικά στην διαθεσιμότητα αυτών (Σάββας 1998, Ravin et al 2002). Σήμερα για τους παραπάνω λόγους αποφεύγονται τέτοιου είδους υλικά και προτιμούνται χημικός αδρανή υποστρώματα ώστε να είναι εύκολη η ρύθμιση της θρέψης μόνο μέσω του θρεπτικού διαλύματος.

Τα κυριότερα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι:

Ανόργανα φυσικά που δεν έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία όπως:

Η άμμος (sand), που είναι χημικά αδρανής, (da Silva et al., 1991, Ravin et al. 2002).

Η ελαφρόπετρα (pumice) και άλλα παρόμοια ηφαιστειογενή υλικά (π.χ. tuff), τα οποία είναι πορώδη και διαθέτουν μικρή (pumice) ή μεγάλη (tuff) ανταλλακτική ικανότητα (Ravin et al 2002).

Οι ζεόλιθοι (Zeolite) οι οποίοι έχουν υψηλή ανταλλακτική ικανότητα, (Mumpton 1999).



Ανόργανα φυσικά υλικά που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία, όπως:

Πετροβάμβακας και ναλοβάμβακας (Rockwool, Glasswool), που είναι χημικά αδρανή, (da Silva 1991, da Silva et al. 1995, Wever and van Leeuwen 1995).

Διογκωμένος περλίτης(perlite), ο οποίος είναι χημικά αδρανής (Raviv et al 2002, Malupa 1999).

Διογκωμένη άργιλος (expanded clay granules), που είναι χημικά αδρανής (Raviv et al 2002, Wever and van Leeuwen 1995).

Βερμικουλίτης (Vermiculite), με αξιόλογη ανταλλακτική ικανότητα, (Raviv et al 2002).

Οργανικά φυσικά όπως:

Διάφορες τύρφες (peat), με αξιόλογη ανταλλακτική ικανότητα, (Heiskanen 1993).

Κοκοτύρφη (coir), με μικρότερη ανταλλακτική ικανότητα από το προηγούμενο, (Evans et al 1996, Prasad 1997, Raviv et al 2001).

Φλοιός δένδρων (Tree bark), (Michel and Riviere 1999, Coetzee et al 1993)

Πριονίδι και διάφορα υποπροϊόντα ξύλου, (Benoit and Ceystermans 1995)

Οργανικά τεχνητά όπως: Αφρός πολυουρεθάνης (Polyurethane foam), που είναι χημικά αδρανής, (Kipp et al 2000).

Συστήματα με λεκάνες καλλιέργειας

Στο σύστημα αυτό δημιουργούνται είτε λεκάνες καλλιέργειας υπερυψωμένες, είτε στο επίπεδο του εδάφους όπου το υπόστρωμα διαχωρίζεται από το έδαφος με διπλό φύλλο πολυαιθυλενίου. (Jensen 1991). Το πλάτος των λεκανών είναι ανάλογο των φυτών που

καλλιεργούνται, ενώ το ελάχιστο βάθος είναι 30 cm. Η τροφοδοσία του θρεπτικού διαλύματος γίνεται με μικροσωλήνες ή σταλάκτες. Στον πυθμένα των λεκανών τοποθετείται σωλήνας αποστράγγισης για τη συλλογή ή απόρριψη του πλεονάζοντος θρεπτικού διαλύματος.

Τα συνήθη υποστρώματα που χρησιμοποιούνται είναι η άμμος, ο Βερμικουλίτης, ο περλίτης, ηφαιστειογενή υλικά, ή μίγματα των παραπάνω με οργανικά υποστρώματα (Jensen, 1991)

Συστήματα καλλιέργειας σε σάκους

Στο σύστημα αυτό τοποθετούνται σάκοι είτε πάνω στο έδαφος είτε πάνω σε πλαστικά ή μεταλλικά κανάλια, που μπορεί να τοποθετηθούν στο έδαφος ή σε πάγκους (Maloura et al 1999). Οι σάκοι αυτοί είναι λευκοί απ' έξω, ώστε να αντανakλούν την ηλιακή ακτινοβολία, και μαύροι από μέσα, ώστε να αποτρέπουν την δημιουργία αλγών (Mavrogianopoulos and Papadakis 1987). Οι διαστάσεις τους είναι ανάλογες του υποστρώματος και του είδους του φυτού. Το υπόστρωμα που μπορεί να είναι περλίτης, άμμος, βερμικουλίτης, ελαφρόπετρα ή μίγματα με οργανικά υποστρώματα τοποθετείται σε αυτούς.

Η παροχή του θρεπτικού διαλύματος στα φυτά γίνεται συνήθως με μικροσωλήνες. Με σχισμή που γίνεται στο κάτω μέρος των σάκων το επιπλέον θρεπτικό διάλυμα απορρέει από το ριζόστρωμα προς τα κανάλια και από κει είτε ανακυκλώνεται ή απορρίπτεται

Σύστημα καλλιέργειας σε φυτοδοχεία

Στο σύστημα αυτό γίνεται αντικατάσταση των σάκων με ανάλογα φυτοδοχεία (Maloura 2002). Τα δοχεία συνήθως τοποθετούνται σε πλαστικά ή μεταλλικά κανάλια δύο σειρών για ανακύκλωση ή απόρριψη του θρεπτικού διαλύματος. Για λόγους μείωσης του κόστους όμως, συχνά τα φυτοδοχεία τοποθετούνται απευθείας πάνω στο δάπεδο του



θερμοκηπίου, το οποίο όμως πρώτα έχει επιστρωθεί με αδιαφανές φύλλο πλαστικού. Η τροφοδοσία γίνεται συνήθως με συστήματα στάγδην άρδευσης από την πάνω επιφάνεια του φυτοδοχείου (Malura 2002).

Στο σύστημα αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα: η άμμος, η ελαφρόπετρα, ο περλίτης, ο βερμικουλίτης, η διογκωμένη άργιλος και γενικά τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται και σε συστήματα σε σάκους (Savvas et al 2002, Malura 2002, Σάββας 1998).

Καλλιέργεια σε πετροβάμβακα.

Ο πετροβάμβακας κυκλοφορεί στην αγορά σε πλάκες ή κύβους σε διάφορες διαστάσεις, ανάλογα με την καλλιέργεια για την οποία προορίζεται. Οι πλάκες είναι τυλιγμένες με λεπτό φύλλο πολυαιθυλενίου και τοποθετούνται σε σειρές, απλές ή διπλές, πάνω σε φύλλα διογκωμένης πολυστερίνης που λειτουργεί ως μονωτικό μεταξύ εδάφους και πετροβάμβακα.. Αν επιδιώκουμε κλειστό σύστημα τότε οι πλάκες πετροβάμβακα τοποθετούνται μέσα σε κανάλια απορροής.

Το πότισμα γίνεται συνήθως με μικροσωλήνες ατομικά για κάθε φυτό. Ένας εναλλακτικός τρόπος ποτίσματος είναι η τοποθέτηση του πετροβάμβακα σε κλειστά κανάλια όπου κατακλύζονται με το θρεπτικό διάλυμα και λόγω τριχοειδούς ανύψωσης του νερού στο υπόστρωμα επιτυγχάνεται η θρέψη (Van Os 1981).

1.5 Εξοπλισμός υδροπονικών εγκαταστάσεων

Μία υδροπονική εγκατάσταση από άποψη εξοπλισμού μπορεί να διακριθεί σε τέσσερα επιμέρους τμήματα:

- α) το σύστημα παρασκευής του θρεπτικού διαλύματος.
- β) το σύστημα παροχής του θρεπτικού διαλύματος στα φυτά.
- γ) τους υποδοχείς των φυτών και των υποστρωμάτων που είναι



τοποθετημένοι μέσα στο θερμοκήπιο (σάκκοι, φυτοδοχεία, κανάλια, κ.λπ.).

δ) το υπόστρωμα καλλιέργειας

1.6 Θρέψη υδροπονικών καλλιεργειών

1.6.1 Γενικά

Στις υδροπονικές καλλιέργειες η λίπανση και η ανόργανη θρέψη των φυτών πραγματοποιείται αποκλειστικά και μόνο μέσω του θρεπτικού διαλύματος που παρέχεται στα φυτά. Εφόσον τα θρεπτικά διαλύματα περιέχουν όλα τα θρεπτικά στοιχεία (μακροστοιχεία, ιχνοστοιχεία) που χρειάζονται τα φυτά για να αναπτυχθούν και να συμπληρώσουν τον βιολογικό τους κύκλο, μπορούν να υποκαθιστούν πλήρως το έδαφος ως μέσο ανάπτυξης των καλλιεργειών

1.6.2 Χρησιμοποιούμενα λιπάσματα

Τα λιπάσματα που συνήθως χρησιμοποιούνται για την παρασκευή θρεπτικών διαλυμάτων, είναι κυρίως απλά υδατοδιαλυτά άλατα καθώς επίσης και ορισμένα οξέα, ενώ ειδικά ο σίδηρος χορηγείται σε μορφή οργανομεταλλικών συμπλοκών (χηλικές ενώσεις σιδήρου). Τα απλά υδατοδιαλυτά λιπάσματα συνίστανται μόνο από μία χημική ένωση (με εξαίρεση το νιτρικό ασβέστιο), συνοδευόμενη συνήθως και από νερό, είτε σε κρυσταλλική μορφή (άλατα), είτε ως διαλύτη (οξέα).

Όλα σχεδόν τα λιπάσματα που χρησιμοποιούνται ως πηγές μακροστοιχείων αποτελούνται από δύο ιόντα θρεπτικών στοιχείων, ένα κατιόν και ένα ανιόν. Σχεδόν ποτέ δεν χρησιμοποιούνται ως λιπάσματα μακροστοιχείων υδατοδιαλυτά άλατα, των οποίων το ένα ιόν είναι θρεπτικό μακροστοιχείο ενώ το άλλο όχι, λόγω της επιβάρυνσης του διαλύματος με ένα ανεπιθύμητο ιόν σε υψηλές σχετικά συγκεντρώσεις.



Για τα ιχνοστοιχεία δεν υπάρχει τέτοιο πρόβλημα, γιατί οι ποσότητες που προστίθενται στο διάλυμα είναι πολύ χαμηλές. Τα λιπάσματα που χρησιμοποιούνται συνήθως για την παρασκευή θρεπτικών διαλυμάτων παρατίθενται στον Πίνακα 1.1

Πίνακας 1.1: Τα κυριότερα απλά υδατοδιαλυτά λιπάσματα που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή θρεπτικών διαλυμάτων.

Λίπασμα	χημικός τύπος	θρεπτικά στοιχεία (%)	μοριακό βάρος	διαλυτότητα (Kg/l, 0° C)
νιτρικό αμμώνιο	NH_4NO_3	N: 35	80,0	1,18
νιτρικό ασβέστιο	$5[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	N: 15,5, Ca: 19	1080,5	1,02
νιτρικό κάλιο	KNO_3	N: 13, K: 38	101,1	0,13
νιτρικό μαγνήσιο	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	N: 11, Mg: 9	256,3	2,79 (20° C)
νιτρικό οξύ	HNO_3	N: 22	63,0	-
φωσφορικό μονοαμμώνιο	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	N: 12, P: 27	115,0	0,23
φωσφορικό μονοκάλιο	KH_2PO_4	P: 23, K: 28	136,1	1,67
φωσφορικό οξύ	H_3PO_4	P: 32	98,0	-
Θειικό κάλιο	K_2SO_4	K: 45, S: 18	174,3	0,12
Θειικό μαγνήσιο	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Mg: 9,7, S: 13	246,3	0,26
Χηλικός σίδηρος	διαφόρων τύπων	Fe: 6-13	—	-
Θειικό μαγγάνιο	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mn: 32	169,0	1,05
Θειικός ψευδάργυρος	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Zn: 23	287,5	0,62
Θειικός χαλκός	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Cu: 25	249,7	0,32
Βόρακας	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	B: 11	381,2	0,016
Βορικό οξύ	H_3BO_3	B: 17,5	61,8	0,050
Οκταβορικό νάτριο	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	B: 20,5	412,4	0,045
μολυβδαινικό αμμώνιο	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mo: 54	1235,9	0,43
Μολυβδαινικό νάτριο	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Mo: 40	241,9	0,56



1.6.3 Σύνθεση θρεπτικών διαλυμάτων

Όταν πρόκειται να παρασκευασθεί ένα θρεπτικό διάλυμα θα πρέπει να γίνεται επιλογή της κατάλληλης σύνθεσης η οποία να αντιστοιχεί στις ανάγκες της συγκεκριμένης καλλιέργειας για την οποία προορίζεται (είδος φυτού, στάδιο ανάπτυξης, κλιματικές συνθήκες της εποχής). Η σύνθεση των θρεπτικών διαλυμάτων διαφοροποιείται ανάλογα με το ύψος των συγκεντρώσεων των επιμέρους θρεπτικών στοιχείων αλλά και με τις αναλογίες αυτών μεταξύ τους. (Savvas and Adamidis 1999). Αν οι μεταξύ τους αναλογίες δεν είναι ισορροπημένες, είναι δυνατόν να εμφανισθούν σοβαρά προβλήματα τροφопενιών λόγω φαινομένων ανταγωνισμού μεταξύ ορισμένων θρεπτικών στοιχείων όπως επίσης και συσσώρευση ή εξάντληση κάποιων θρεπτικών στοιχείων στο διάλυμα που βρίσκεται στον χώρο των ριζών(Σάββας 2000).

Το νερό που χρησιμοποιείται συνήθως για την παρασκευή θρεπτικών διαλυμάτων προέρχεται από γεωτρήσεις, φράγματα ή φυσικές πηγές, οπότε περιέχει σημαντικές ποσότητες ανόργανων ιόντων. Επομένως, είναι απαραίτητο να είναι γνωστή και η περιεκτικότητα του χρησιμοποιούμενου νερού σε ανόργανα στοιχεία Γι' αυτό, από τις ποσότητες λιπασμάτων που θα έπρεπε να προστεθούν σε απεσταγμένο νερό για να παρασκευαστεί θρεπτικό διάλυμα, αφαιρούνται οι ποσότητες των θρεπτικών στοιχείων που περιέχονται διαλυμένες σε αυτό.

Κάθε προτεινόμενη σύνθεση θρεπτικού διαλύματος για να είναι εφαρμόσιμη θα πρέπει να είναι ισοσκελισμένη ως προς τις συγκεντρώσεις ανιόντων και κατιόντων που δίνονται, διότι σε όλα τα υδατικά διαλύματα ισχύει η αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας (το σύνολο των θετικών φορτίων ισούται με το σύνολο των αρνητικών φορτίων των ιόντων)

Στον πίνακα 1.2 δίδονται οι μορφές των θρεπτικών στοιχείων στα θρεπτικά διαλύματα (Σάββας 2000, Adams 2002)

Από τον πίνακα αυτό απουσιάζουν τα μακροστοιχεία άνθρακας, υδρογόνο και οξυγόνο, αφού ο C λαμβάνεται ως CO₂ από την



ατμόσφαιρα, το υδρογόνο από το νερό και το οξυγόνο από το νερό και τον αέρα.

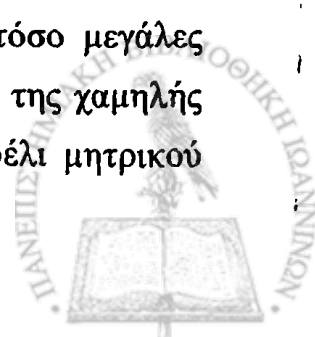
Πίνακας 1.2:

Μακροστοιχεία	Χημική μορφή	Ιχνοστοιχεία	Χημική μορφή
N	NO_3^- , NH_4^+	Fe	Fe^{2+}
P	H_2PO_4^-	Mn	Mn^{2+}
S	SO_4^{2-}	Zn	Zn^{2+}
K	K^+	Cu	Cu^{2+}
Ca	Ca^{2+}	B	H_3BO_3
Mg	Mg^{2+}	Mo	MoO_4^{2-}
		Cl	Cl^-

1.6.4 Τεχνική παρασκευής θρεπτικού διαλύματος

Όταν μία καλλιέργεια φυτών τροφοδοτείται για ένα σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα με θρεπτικό διάλυμα, οι ποσότητες που θα χρειαστεί να καταναλωθούν μπορεί να είναι σχετικά μεγάλες. Στην περίπτωση αυτή, παρασκευάζονται πυκνά διαλύματα (μητρικά διαλύματα) τα οποία είναι 100-200 ή και περισσότερες φορές πυκνότερα από το θρεπτικό διάλυμα με το οποίο θα τροφοδοτηθούν τα φυτά. Αυτά αραιώνονται σε μία καθορισμένη αναλογία με το νερό άρδευσης μέσω κατάλληλου εξοπλισμού (δοσομετρητής), οπότε τελικά προκύπτει το κανονικό διάλυμα με το οποίο τροφοδοτούνται τα φυτά.

Πρέπει απαραίτητα να χρησιμοποιούνται δύο τουλάχιστον δοχεία πυκνών διαλυμάτων, γιατί το νιτρικό ασβέστιο δεν μπορεί να τοποθετηθεί στο ίδιο δοχείο με φωσφορικά και θειικά λιπάσματα σε τόσο μεγάλες συγκεντρώσεις (κατακρήμνιση $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ και CaSO_4 λόγω της χαμηλής διαλυτότητας). Συνήθως χρησιμοποιείται και ένα τρίτο βαρέλι μητρικού



διαλύματος, στο οποίο τοποθετείται αποκλειστικά και μόνο οξύ (κατά κανόνα HNO_3), για τον έλεγχο του pH του διαλύματος.

Στο πρώτο δοχείο πυκνού διαλύματος (δοχείο Α) προστίθεται το νιτρικό ασβέστιο. Συνήθως, στο δοχείο Α προστίθεται ακόμη το νιτρικό αμμώνιο, ένα μέρος του νιτρικού καλίου και ο σίδηρος. Στο δεύτερο δοχείο (δοχείο Β) προστίθεται το θειικό κάλιο, το θειικό μαγνήσιο, το φωσφορικό μονοαμμώνιο, το φωσφορικό μονοκάλιο, το φωσφορικό οξύ και τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία εκτός του σιδήρου. Το νιτρικό μαγνήσιο (αν πρόκειται να γίνει χρήση του) μπορεί να προστεθεί σε οποιοδήποτε από τα δύο δοχεία πυκνών διαλυμάτων. Αν δεν υπάρχει ξεχωριστό βαρέλι για το οξύ, τότε το νιτρικό οξύ μπορεί να προστεθεί είτε στο δοχείο Α, είτε στο δοχείο Β, είτε ισόποσα και στα δύο.

Τα δοχεία των πυκνών διαλυμάτων συνδέονται με ένα σύστημα μίξης, το οποίο αραιώνει (συνήθως στην ίδια αναλογία) τα δύο πυκνά διαλύματα Α και Β με νερό. Η αναλογία αραιώσης είναι τόση, όσες φορές πιο πυκνά έχουν παρασκευασθεί τα μητρικά διαλύματα αναφορικά με το αραιό διάλυμα, με το οποίο θα τροφοδοτηθούν τα φυτά. Οι συνήθεις αναλογίες συγκέντρωσης των θρεπτικών στοιχείων μεταξύ των αραιών και των μητρικών διαλυμάτων στην υδροπονία είναι 1:100 ή 1:200. Το αραιό διάλυμα που προκύπτει οδηγείται στον χώρο ανάπτυξης των φυτών με την βοήθεια μιας αντλίας. Αν υπάρχει ειδικό δοχείο για το οξύ, το σύστημα μίξης των πυκνών διαλυμάτων διοχετεύει την απαιτούμενη κάθε φορά ποσότητα οξέος στο αραιό διάλυμα είτε αυτόματα είτε μετά από ρύθμιση, ώστε το pH να συγκρατείται μεταξύ 5,5 και 6,0 (Σάββας 2000).



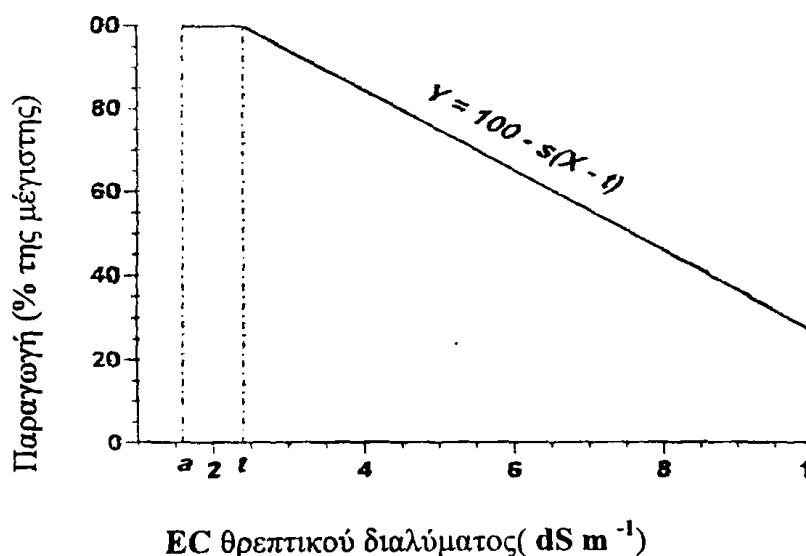
1.6.5 Χαρακτηριστικά θρεπτικών διαλυμάτων

1.6.5.1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) θρεπτικών διαλυμάτων(Electrical Conductivity)

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός υδατικού διαλύματος σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία αποτελεί ένα μέτρο της περιεκτικότητας του σε θρεπτικά στοιχεία κι άλλα ανόργανα άλατα. Είναι εμφανές ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα δεν μας δίνει καμία πληροφορία για το είδος των αλάτων αλλά μόνο για την συνολική τους συγκέντρωση. Όμως, λόγω της ευκολίας με την οποία μετράται στην πράξη, χρησιμοποιείται σαν βασικό μέγεθος αναφοράς, τόσο κατά την παρασκευή όσο και κατά τον έλεγχο της σύνθεσης των θρεπτικών διαλυμάτων.

Για τα περισσότερα καλλιεργούμενα φυτά η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι καθοριστικός παράγοντας καταλληλότητας των θρεπτικών διαλυμάτων και κυμαίνεται μεταξύ 1,5-2,5 dS/m.

Στο σχήμα 1.2 απεικονίζεται γραφικά το μοντέλο σχέσης που συνδέει το ύψος της παραγωγής με την ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος σε μία υδροκαλλιέργεια.(Σάββας 2000).



Σχήμα 1.2



1.6.5.2 Το pH των θρεπτικών διαλυμάτων

Το pH του θρεπτικού διαλύματος αποτελεί μέτρο της περιεκτικότητας του σε ιόντα υδρογόνου. Είναι ένα μέγεθος καθοριστικής σημασίας για την κανονική απορρόφηση των στοιχείων από τα φυτά.

Όταν το pH είναι υψηλότερο ή χαμηλότερο από κάποιες τιμές που θεωρούνται επιθυμητά όρια, πολλά θρεπτικά στοιχεία καθίστανται δυσδιάλυτα οπότε η απορρόφηση τους από τα φυτά δυσχεραίνεται, ενώ άλλα καθίστανται ευδιάλυτα με συνέπεια αύξηση της συγκέντρωσής τους. Το αποτέλεσμα είναι να εμφανίζονται διαταραχές θρέψης των φυτών (τροφοπενίες, τοξικότητες κ.λ.π.). Το ιδανικό pH στο χώρο των ριζών κατά τον Sonneveld (2002) για τις περισσότερες καλλιέργειες κυμαίνεται από 5.0 έως 6.0.

Είναι γνωστό (Ben-Zioni et al. 1971, Graves 1983) ότι η απορρόφηση ενός ανιόντος από τη ρίζα προκαλεί την αποβολή OH^- ή/και HCO_3^- ενώ η απορρόφηση ενός κατιόντος προκαλεί την αποβολή H^+ ώστε να μπορέσει να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα τόσο του θρεπτικού διαλύματος όσο και των χυμών. Κατά κανόνα ο ρυθμός απορρόφησης ανιόντων από τη ρίζα είναι μεγαλύτερος από αυτόν των κατιόντων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής του pH, στο επίπεδο των ριζών, που μπορεί να ξεπεράσει την 1 μονάδα σε σύγκριση με το pH τροφοδοσίας (Savvas 2002). Φυσικά αν η πηγή αζώτου είναι κατά ένα μέρος το NH_4^+ το pH στο επίπεδο των ριζών θα κατέβει σε σύγκριση με το pH τροφοδοσίας αφού θα έχουμε αποβολή H^+ .

Το οξύ που χρησιμοποιείται για την ρύθμιση του pH των θρεπτικών διαλυμάτων είναι κατά κανόνα το νιτρικό οξύ το οποίο αποτελεί παράλληλα και μία από τις πηγές νιτρικού αζώτου. Μερικές φορές όμως, εκτός αντί για νιτρικό οξύ, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και φωσφορικό ή ακόμη και θειικό οξύ.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

2.1 Γενικά για τα φυτοφάρμακα (παρασιτοκτόνα)

Η συμβολή των παρασιτοκτόνων από τα μέσα της δεκαετίας του '40 που άρχισαν να χρησιμοποιούνται για την προστασία και την αύξηση της γεωργικής παραγωγής ήταν σημαντική.

Η μεγάλη αύξηση του πληθυσμού της γης και οι συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες της ανθρωπότητας για τροφή είχαν σαν αποτέλεσμα την εντατικοποίηση των καλλιεργειών με την εκμηχάνιση τους και τη χρήση όλων εκείνων των μεθόδων που συντελούν στην προστασία των καλλιεργειών και την αύξηση της παραγωγής. 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 σε έντομα, μύκητες και άλλα παράσιτα και ζιζάνια. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την κατακόρυφη αύξηση της παραγωγής αλλά και την ανεξέλεγκτη χρήση των φυτοφαρμάκων.

Η συνεχής και αλόγιστη χρήση των παρασιτοκτόνων είχε σαν αποτέλεσμα την παρουσία σοβαρών προβλημάτων στο περιβάλλον. Τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων έχουν ανιχνευθεί σχεδόν παντού, στα επιφανειακά και στα υπόγεια νερά (Croll 1991, Fiesel 1986), στο έδαφος (Carey 1979), στα στελέχη, τα φύλλα των φυτών και στα συγκομιζόμενα γεωργικά προϊόντα (Neidert et al 1994, Fytianos et al 1988, Singh et al 1997), στην ατμόσφαιρα (Conzalet et al. 1997, Huskes and Levensen 1997),

στο σώμα των ψαριών (Goutner et al 1996), των οστρακοειδών (Albanis 1995) και πουλιών (Lehotay et al 1998). Ειδικά στο έδαφος ανιχνεύονται υπολείμματα παρασιτοκτόνων ακόμη και δεκαετίες μετά τη χρήση τους.

Η εισαγωγή στο περιβάλλον τοξικών ουσιών, εκτός από το επιθυμητό αποτέλεσμα που είναι κυρίως η καταπολέμηση των παρασίτων για τους ζωντανούς οργανισμούς έχει και αρνητικές συνέπειες όπως είναι: η ελάττωση της βιοποικιλότητας, η ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων καθώς και η αύξηση του κινδύνου της ανθρώπινης υγείας. Ο κίνδυνος αυτός μπορεί να προέρχεται είτε από την απευθείας έκθεση στα φυτοφάρμακα είτε από τα υπολείμματα τους στις τροφές και στο νερό, ενώ τα μεγαλύτερα ποσοστά επικινδυνότητας εμφανίζονται στο σύνολο των ανθρώπων που απαρτίζουν τον αγροτικό πληθυσμό. Η απαγόρευση μιας σειράς παρασιτοκτόνων για τα οποία έχει αποδειχθεί η μεγάλη παραμονή των υπολειμμάτων τους στο περιβάλλον, όπως τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα (DDT, Lindane, 2,4-D, κ.α.), καθώς και η χρήση βελτιωμένων παρασιτοκτόνων με λιγότερα προβλήματα τοξικότητας όπως τα σκευάσματα ελεγχόμενης απελευθέρωσης της δραστικής ουσίας (μικροκάψουλες), δε δίνουν οριστική λύση στο πρόβλημα

2.2 Κατηγορίες των φυτοφαρμάκων

Τα φυτοφάρμακα είναι χημικές ουσίες ή μίγματα ουσιών που έχουν την ιδιότητα να ενεργούν σε συγκεκριμένα φυτικά ή ζωικά (βιολογικά) υποστρώματα μεταβάλλοντας τη βιολογική τους συμπεριφορά. Ανάλογα με τη χημική ομάδα στην οποία ανήκουν ποικίλει και δραστηριότητα τους. Πρόκειται ουσίες τοξικές οι οποίες δρουν είτε έμμεσα παρεμποδίζοντας την αύξηση ή την αναπαραγωγή του οργανισμού στο οποίο εφαρμόζονται είτε άμεσα προκαλώντας το θάνατο σε αυτόν (Αλμπάνης 1997, Δημόπουλος 1998). Οι κατηγορίες που μπορούν να καταταχθούν ανάλογα με το σκοπό της χρήσης τους είναι οι εξής:



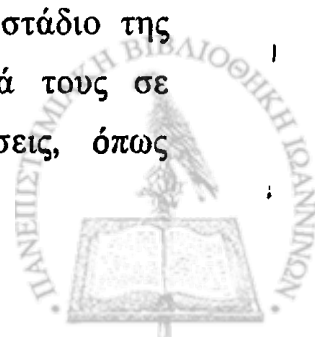
- Ζιζανιοκτόνα
- Εντομοκτόνα
- Μυκητοκτόνα
- Ακαρεοκτόνα
- Βακτηριοκτόνα
- Νηματωδοκτόνα
- Λοιπά (τρωκτικοκτόνα κλπ)

2.3 Παραγωγή και κατανάλωση φυτοφαρμάκων

Τις τελευταίες δεκαετίες, η αξιοποίηση περισσότερων εκτάσεων, η εντατικοποίηση των καλλιεργειών, η καθιέρωση ποικιλιών και υβριδίων με υψηλές αποδόσεις, καθώς επίσης και η εμφάνιση ανθεκτικότητας σε πολλά είδη εντόμων, μυκήτων και ζιζανίων επέφεραν παγκοσμίως σημαντική αύξηση στην παραγωγή και κατανάλωση των φυτοφαρμάκων.

Τα παρασιτοκτόνα που χρησιμοποιούνται περισσότερο είναι τα ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα. Ακολουθούν τα μυκητοκτόνα, ενώ σε πολύ μικρότερο ποσοστό οι υπόλοιπες κατηγορίες.

Η παγκόσμια κατανάλωση ξεπερνά τα 2,5 εκατομμύρια τόνους δραστικής ουσίας από ένα σύνολο 10.000 σκευασμάτων που χρησιμοποιούν πάνω από 1000 δραστικές ουσίες (Χριστοδουλάκης 1998), ενώ κάθε χρόνο προστίθενται πολλά νέα σκευάσματα. Το συνολικό κόστος χρήσης των φυτοφαρμάκων υπολογίζεται σε 29 δισεκατομμύρια δολάρια, το 2000 (CPA 2002) και από αυτά το 48% αποτελούν τα ζιζανιοκτόνα, το 27% αποτελούν τα εντομοκτόνα, το 19% τα μυκητοκτόνα και το 6% άλλα. Από τα παραπάνω σκευάσματα πολλά δεν χρησιμοποιούνται μόνο κατά την παραγωγή αλλά και στο στάδιο της αποθήκευσης γεωργικών προϊόντων ή κατά την μεταφορά τους σε μακρινές αποστάσεις. Επίσης, έχουν πολλές άλλες χρήσεις, όπως



συντηρήσεις πάρκων, σε κοινόχρηστους χώρους, για καταπολέμηση κουνουπιών, μυρμηγκιών και άλλων εντόμων.

Η μεγάλη χρήση των ζιζανιοκτόνων οφείλεται στο γεγονός ότι τα ζιζάνια αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες στην μείωση της παραγωγής αλλά και μεγάλο πρόβλημα σε κοινόχρηστους χώρους (δρόμοι, αεροδρόμια, γραμμές τρένων, κλπ.). Σε μερικές χώρες η χρήση των ζιζανιοκτόνων είναι πολύ μεγαλύτερη και φθάνει στο 70-80% της συνολικής χρήσης των παρασιτοκτόνων (Sherma 1993).

Ανάλογα με τη δραστική ουσία που περιέχουν τα παρασιτοκτόνα, διακρίνονται στις εξής κύριες χημικές ομάδες:

Ζιζανιοκτόνα: Είναι από τις πιο σημαντικές κατηγορίες φυτοφαρμάκων με κυριότερες τις ομάδες των χλωρο-τριαζινών, των χλωροακεταμιδίων, τα παράγωγα της ουρίας, των σουλφονυλουριών, των διπυριδυλίων, ενώ σημαντική δράση ως ζιζανιοκτόνα έχουν και οι διφαινυλικοί αιθέρες, τα νιτρίλια, τα χλωριωμένα αλειφατικά, βενζοϊκά παράγωγα, διάφορα πολυκυκλικά αλκανοϊκά οξέα, ιμιδαζολίνες, ορισμένα καρβαμιδικά κλπ.

Εντομοκτόνα: Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται κυρίως ομάδες χλωριωμένων υδρογονανθράκων, οργανοφωσφορικών εστέρων, καρβαμιδικών οξέων και εστέρων και πυρεθρινοειδών.

Μυκητοκτόνα: Στην αυτή κατηγορία περιλαμβάνονται ομάδες όπως καρβαμιδικές ενώσεις, φθαλιμίδια, εστέρες αλειφατικών οξέων, βενζιμιδαζολικά, καρβοξαμιδικά, φαινυλαμίδια κλπ.

Συνολικά από τις 300 περίπου δραστικές ουσίες που κυκλοφορούν στην ελληνική αγορά, οι 39 ανήκουν στα εντομοκτόνα, 79 ουσίες στα ζιζανιοκτόνα και 60 περίπου ενώσεις στα μυκητοκτόνα, ενώ 48 είναι ύποπτες για καρκινογένεση (Saethre 1999).



2.4 Δραστικότητα και τοξικότητα των παρασιτοκτόνων

2.4.1 Γενικά

Οι κίνδυνοι από την τοξικότητα των χημικών ομάδων που χρησιμοποιούνται στα παρασιτοκτόνα προέρχονται από την ιδιότητα αυτών να συσσωρεύονται στους οργανισμούς. Η συσσώρευση αυτή οφείλεται κυρίως στην κατανομή των ουσιών αυτών μεταξύ νερού και οργανικών διαλυτών. Τη μεγαλύτερη βιοσυσσώρευση στους ιστούς των οργανισμών παρουσιάζουν οι ενώσεις που είναι διαλυτές σε οργανικούς διαλύτες και σχεδόν αδιάλυτες στο νερό. Το φαινόμενο της βιοσυσσώρευσης λαμβάνει χώρα κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας. Έτσι καθώς ανεβαίνουμε στην τροφική αλυσίδα οι τοξικές ουσίες των φυτοφαρμάκων δεν αποβάλλονται από τους οργανισμούς, λόγω έλλειψης κατάλληλων βιολογικών μηχανισμών, αλλά συσσωρεύονται στους ιστούς με αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων τους φαινόμενο που είναι γνωστό ως «βιολογική μεγέθυνση» (bioamplification) ή «βιοσυσσώρευση» (bioaccumulation). (Αλμπάνης 1999)

Η πρόσληψη των τοξικών ενώσεων από τον άνθρωπο γίνεται κυρίως μέσω της αναπνοής και της τροφής, αλλά και του δέρματος από τους χρήστες παρασιτοκτόνων. Η συσσώρευση τους στον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται επικίνδυνη όταν ξεπεράσουν κάποιο όριο συγκέντρωσης πέρα του οποίου μπορούν να προκληθούν βλάβες στον οργανισμό μη αναστρέψιμες, ή ακόμη και θανατηφόρες.

Η τοξικότητα μιας ουσίας εκφράζεται σε τιμές μέσης θανατηφόρας δόσης LD_{50} , που εκφράζει την μικρότερη δόση της τοξικής ουσίας που προκαλεί θάνατο στο 50% του πληθυσμού των πειραματόζων που εφαρμόσθηκε, συνήθως ποντίκια. Η τιμή του LD_{50} δίνεται σε mg ουσίας/kg ζώντος βάρους του πειραματόζου. Στον πίνακα 2.1 δίνονται οι διάφορες κατηγορίες τοξικότητας ουσιών (Αλμπάνης 1999).



Πίνακας 2.1: Κατηγορίες τοξικότητας

Μέγεθος σχετικής τοξικότητας	LD ₅₀ σε ποντίκια (mg/kg)	
	Στοματική δόση	Δερματική δόση
Άκρως τοξικό	<5	<5
Πολύ τοξικό	5-50	5-50
Μέτρια τοξικό	50-500	5-350
Λίγο τοξικό	500-5.000	350-3.000
Πρακτικά μη τοξικό	5.000-15.000	3.000-25.000
Ακίνδυνο	> 15.000	> 25.000

Τα κύρια χαρακτηριστικά τοξικότητας στον ανθρώπινο οργανισμό από χρήση παρασιτοκτόνων είναι τα εξής:

- 1.Επίδραση στο κεντρικό νευρικό σύστημα
- 2.Δερματίτιδες, εγκαύματα και άλλες δερματικές ασθένειες
- 3.Στομαχικές διαταραχές και ελαφρές δηλητηριάσεις
- 4.Αδυναμία, ζαλάδες, παράλυση των κάτω άκρων
- 5.Βλάβες στο αναπνευστικό σύστημα, ερεθισμός βρόγχων και πνευμόνων
- 6.Επίδραση στην λειτουργία του συκωτιού και των νεφρών
- 7.Συσσώρευση στο αίμα πολλών τοξικών μεταβολιτών
- 8.Μεταλλαξιγόνος και καρκινογόνος δράση (επίδραση σε αναπτυσσόμενα έμβρυα)
- 9.Διάφοροι καρκίνοι (προστάτη, στομάχου, λέμφωμα, οισοφάγου, πνευμόνων, στόματος, δέρματος και αναπνευστικού συστήματος)



10. Αναστολή πολλών βιολογικών λειτουργιών του ανθρώπινου σώματος

11. Συνεργική δράση πολλών παρασιτοκτόνων με το κάπνισμα και τα οινοπνευματώδη.(Αλμπάνης 1999)

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται μερικές από τις δραστικές ουσίες για τις οποίες υπάρχουν ενδείξεις ότι προκαλούν καρκινογένεση.

Πίνακας 2.2:

Ισχυρές ενδείξεις	Μέσες ενδείξεις	Ασθενείς ενδείξεις
Alachlor	Aldrin	Chlordecone
Cadmium compounds	Chlordane	Daminozide
Captafol	Coal tar	1,2-Dichloropropane
Captan	Creosote	Dimethoate
Chlordimeform	2,4-D	Igran
Chlorothalonil	13-Dichloropropene	Oxadiazon
Carbon tetrachloride	Dieldrin	Paraquat
Didromochloropropane	EDBCs (maneb, mancozeb, zineb, matiram, nabam, amobam)	Pemethrin
Ethylene Dibromide		Profuralin
Ethylene Oxide	Endrin	Pronamide
	Pentachlorophenol	
	Toxaphene	



2.4.2 Τα κυριότερα παρασιτοκτόνα -Μηχανισμοί δράσης τους

- Οργανοχλωριομένα εντομοκτόνα

Σ' αυτή την κατηγορία ανήκει και το γνωστότερο αλλά απαγορευμένο πλέον DDD. Στην Ελλάδα τα περισσότερα παρασιτοκτόνα της κατηγορίας αυτής έχουν απαγορευτεί ενώ ορισμένα επιτρέπονται με πολλούς περιορισμούς. Είναι από τα σταθερότερα χημικά οργανικά εντομοκτόνα και διατηρούνται στο έδαφος για χρόνια ή και δεκαετίες μετά τη χρήση τους. Δρουν σαν εντομοκτόνα επαφής και εισέρχονται πολύ γρήγορα στο σώμα των εντόμων λόγω της λιποδιαλυτής τους ικανότητας. Συσσωρεύονται στο λιπώδη ιστό των εντόμων και των άλλων ζώων και στο συκώτι των ανώτερων σπονδυλωτών, όπου μένουν αναλλοίωτα για αρκετό χρόνο. Οι ενώσεις της ; αυτής επιδρούν στο νευρικό σύστημα των εντόμων. Η συγκέντρωση 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) (Αλμπάνης 1999, Masserman 1974)

- Οργανοφωσφορικοί εστέρες

Κυκλοφορούν σαράντα δραστικές ουσίες της κατηγορίας των οργανοφωσφορικών εστέρων. Αποτελούν τη μεγαλύτερη κατηγορία των εντομοκτόνων με τα μισά περίπου οργανικά εντομοκτόνα να ανήκουν στην ομάδα αυτή. Είναι κυρίως εστέρες του φωσφορικού οξέος (fenamiphos monocrotophos), εστέρες του σφοροθειονικού οξέος (parathion, pirimiphos methyl, diazinon), εστέρες του φωσφοροδιθειονικού οξέος (malathion, azinphos) και εστέρες του φωσφοροθειολικού οξέος (demeton). Είναι ενώσεις μεγάλης τοξικότητας, σχετικά ασταθείς σε αλκαλικό περιβάλλον και λόγω της μεγάλης διαλυτότητάς τους στο νερό έχουν μικρό βαθμό βιοσυσσωρεύσης. Είναι εντομοκτόνα επαφής ή στομάχου και η κύρια δράση τους είναι ότι



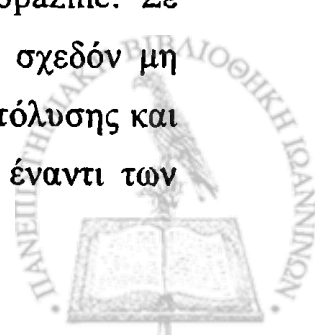
παρεμποδίζουν το ένζυμο ακετυλοχολινεστεράση με αποτέλεσμα τη μη κανονική λειτουργία του νευρικού συστήματος των εντόμων.. Τα παρασιτοκτόνα της κατηγορίας αυτής απορροφούνται αμέσως από το δέρμα, τους πνεύμονες και το γαστρεντερικό σωλήνα και μεταφέρονται στο αίμα και στους ιστούς του ανθρώπινου σώματος (Αλμπάνης 1999, Καρακουλάκης 1983)

- Καρβαμιδικά και θειοκαρβαμιδικά παρασιτοκτόνα.

Είναι τα πιο διαδεδομένα παρασιτοκτόνα. Χρησιμοποιούνται και στις τρεις κύριες κατηγορίες παρασιτοκτόνων (εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, μυκητοκτόνα). Στην ομάδα αυτή ανήκουν οι εστέρες ή οξίμες του καρβαμιδικού οξέος. Εισέρχονται στο σώμα των εντόμων, παρεμποδίζοντας το ένζυμο ακετυλοχολινεστεράση όπως τα οργανοφωσφορικά. Υπάρχουν πάνω από 50 ενώσεις στην κατηγορία αυτή. Είναι ενώσεις με χαμηλή έως μέτρια διαλυτότητα και αυξημένη πτητικότητα. Αντικατέστησαν σε πολλές περιπτώσεις τα χλωριομένα εντομοκτόνα εξ αιτίας της μικρής υπολειμματικότητάς τους. Οι ζιζανιοκτόνες ιδιότητες τους οφείλονται κυρίως στην αναστολή της κυτταρικής διαίρεσης των μεριστωματικών ιστών, της σύνθεσης πρωτεϊνών και ΚΝΑ (Ελευθεροχωρινός 1996) Είναι πολύ τοξικά για τις μέλισσες και τα ψάρια και μερικά από αυτά πολύ τοξικά για τον άνθρωπο.

- Τριαζίνες

Οι ενώσεις αυτές αποτελούν τα κυριότερα ζιζανιοκτόνα η χρήση των οποίων στην γεωργία αυξάνει συνεχώς. Το atrazine (2-χλωρο-4(αιθυλαμινο)-6-ισοπροπυλάμινο, S-τριαζίνη) είναι το πιο σημαντικό μέλος αυτής της όπως και τα simazine, cyanazine και propazine. Σε υδατικά διαλύματα συμπεριφέρονται ως βάσεις, θεωρούνται σχεδόν μη πτητικές και σταθερές ενώσεις στις διεργασίες υδρόλυσης, φωτόλυσης και βιοδιάσπασης. Παρουσιάζουν μεγάλη διαλυτότητα στο νερό έναντι των



άλλων ομάδων ζιζανιοκτόνων και μικρή βιοσυσώρευση στους βιολογικούς ιστούς (Solomon et al.1996). Απορροφούνται κυρίως από το ριζικό σύστημα των φυτών και μεταφέρονται στα φύλλα διαμέσου του αποπλάστη, ενώ η ζιζανιοκτόνος δράση τους οφείλεται στην παρεμπόδιση της λειτουργίας της φωτοσύνθεσης (αναστέλλουν την αντίδραση Hill) (Ελευθεροχωρινός 1996). Πολλά μέλη της ομάδας αυτής προκαλούν μεταλλαξιογόνα και αρκετά παθογενετικά φαινόμενα στους ζωικούς οργανισμούς.

- Ιμιδαζόλες νεονικοτινοειδή

Μιας νέας γενιάς εντομοκτόνα βασισμένα στην νικοτίνη αποτελούν την ομάδα αυτή των παρασιτοκτόνων. Μερικές φορές τα νικοτινοειδή κατέχουν είτε ομάδες, νίτρο μεθυλίων, νιτροαμίνων ή κυανοαμίνων. Τα νιτρομεθύλια προέρχονται από 2-(νιτρομεθύλια) πυριδινικής δομής που από μόνα τους δίνουν ασθενή εντομοκτόνο δραστηριότητα. Η πρόιμη αυτή δομική δραστηριότητα αποτέλεσε τη βάση της μελέτης, η οποία οδήγησε στην ανακάλυψη του 2-(nitromethylene)-tetrahydro-1,3-thiazine (nithiazin) (Soloway et al 1979). Τελικά το nithiazin έχοντας όντως εντομοκτόνο δράση δεν παρασκευάστηκε σε εμπορική κλίμακα λόγω της έντονης φωτοδιάσπασης του (Mullins 1993, Kagabu 1997). Υποκατάστατο του nithiazin ήταν η παρασκευή του PMNI [1-(3-pyridylmethyl)-2nitromethylene-imidazolidine] το οποίο επαύξησε την δραστικότητα του συγκριτικά με το nithiazin και στη συνέχεια ήρθε το imidacloprid, το οποίο πρώτα σύνθεσε ο Kagabu, και άλλες συγγενείς νιτροαμίνες, οι οποίες κατείχαν επαυξημένη φωτοσταθερότητα. Το εμπορικό ενδιαφέρον των νικοτινοειδών άρχισε με τα imidacloprid, nitenpyram και acetamiprid, όλες αυτές οι ενώσεις περιέχουν 6-χλωρό-3πυριδυλ επόμενος προσομοιάζουν τις ιδιότητες της νικοτίνης και της epibatidine, όπου και οι δύο μαζί είναι η δραστικές ουσίες για τους δέκτες της νικοτινικής ακετυλογγολίνης (nAChRs). Ο Liu et al., 1993 και ο Buckingham, 1995 έδειξαν ότι αρκετά νικοτινοειδή δρουν στον ακετυλογγολικό νικοτινοειδή υποδοχέα (nAChR) όπου και είναι η αρχική θέση δράσης αυτών των



σκευασμάτων στα σπονδυλωτά έντομα. Στην ομάδα αυτή περιλαμβάνονται ετεροκυκλικές ενώσεις. Η επιλεκτική τοξικότητα τους για τα έντομα κατά την έρευνα εστιάστηκε στο να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των μορίων καθώς και η δραστικότητα τους. Οι αρχικές μελέτες περιορίστηκαν στον πέμπτο, έκτο και έβδομο μέλος των ετεροκυκλικών ενώσεων. Αναγνωρίστηκαν δύο χαρακτηριστικά γνωρίσματα, τα οποία και σχετίζονται με την δραστικότητα. Ο αριθμός των ατόμων του άνθρακα στον δακτύλιο (δακτύλιοι με πέντε άτομα άνθρακα είχαν μικρότερη δραστικότητα από αυτή με δακτύλιο έξι ατόμων άνθρακα) καθώς επίσης η παρουσία με την ακόλουθη σειρά άζωτο>άνθρακας>θείο>οξυγόνο επηρέαζαν ανάλογα την δραστικότητα του μορίου (Soloway et al., 1979).

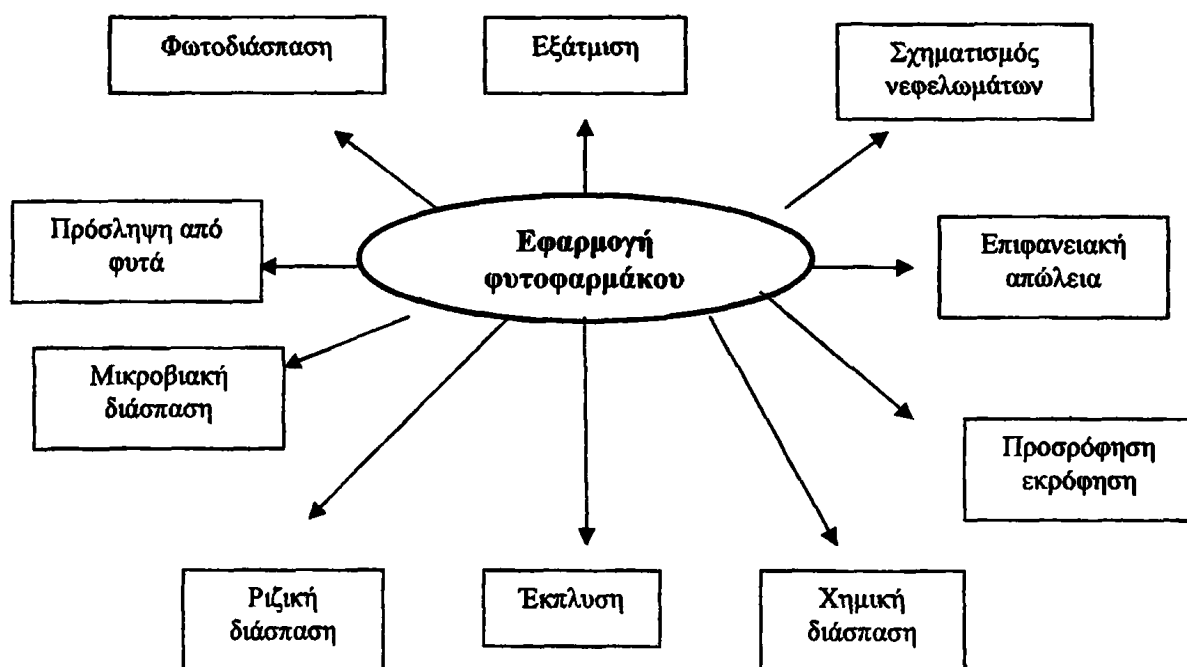
Η μεγάλη τους βιολογική τους δραστηριότητα τα κατατάσσει ως συστατικά αρκετών φυτοφαρμάκων. Η χρήση των νικοτενοειδών αυξάνει ταχέως στην παγκόσμια αγορά, εν συγκρίσει με αυτή των οργανοφωσφορικών και των καρβαμιδικών εντομοκτόνων [τα οποία προκαλούν ανασχεση της ακετυλογχολινεστεράσης (AchEs), Corbett et al., 1984] και αυτήν των πυρεθρίνων (οι οποίες προεκτείνουν το άνοιγμα της αντλίας Na^+), αυτό συμπεραίνεται από τις πωλήσεις σε US δολάρια (Matsuda et al., 2001). Στην κατηγορία αυτή ανήκει και το εντομοκτόνο imidacloprid.

2.5 Η τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον

Τα διάφορα παρασιτοκτόνα μετά τη χρήση τους σε γεωργικές ή άλλες δραστηριότητες μπορούν να βρεθούν σε εδαφικά συστήματα. Η παρουσία τους στο έδαφος οφείλεται κυρίως στην άμεση επαφή τους με αυτό ύστερα από εφαρμογή τους στα διάφορα στάδια ανάπτυξης των φυτών και σε μικρότερο βαθμό στη μεταφορά τους διαμέσου του αέρα (διασπορά, παράσυρση, εξάτμιση) από γειτονικές χρήσεις. Τα φυτοφάρμακα μετά την εφαρμογή τους στα φυτά ή στο έδαφος υφίστανται μια σειρά διαδικασιών



φυσικών, χημικών και βιολογικών (υδρόλυση, οξείδωση, προσρόφηση, διάσπαση, μεταφορά, εξάτμιση, απορρόφηση από τα φυτά) και αρχίζουν να ρυπαίνουν το έδαφος, τα νερά των ποταμών, των λιμνών και των θαλασσών, ενώ εμφανίζονται σε επικίνδυνες συγκεντρώσεις στα τρόφιμα, το γάλα και τα λιπαρά μέρη του ανθρώπινου σώματος(Αλμπάνης 1999).



Σχήμα 2.1: Οι διαδικασίες που επιδρούν στην τύχη φυτοφαρμάκων στο έδαφος(Αλμπάνης 1999)

Με τις παραπάνω διαδικασίες τα φυτοφάρμακα μπορούν να μετατραπούν από σύνθετες ενώσεις σε μια σειρά προϊόντων διάσπασης με δραστικότητα και τοξικότητα συχνά διαφορετική της αρχικής ένωσης.



2.6 Τα φυτοφάρμακα στην υδροπονία

Οι υδροπονικές καλλιέργειες γίνονται μέσα σε θερμοκήπια, τα οποία εξασφαλίζουν ιδανικό περιβάλλον ανάπτυξης για τα φυτά, αλλά και ευνοϊκό για την ανάπτυξη εχθρών και ασθενειών. Επομένως οι καλλιέργειες έχουν τα ίδια προβλήματα με τις ασθένειες και τους εχθρούς φυλλώματος που έχουν και οι συμβατικές καλλιέργειες στον ίδιο χώρο. Οι υδροπονικές καλλιέργειες πλεονεκτούν στις ασθένειες του ριζικού συστήματος, αφού η μη ύπαρξη εδάφους τις απαλλάσσει από μια σειρά παθογόνων μικροοργανισμών. Παρ' όλα αυτά, έχουν αναφερθεί και στην υδροπονία παθογόνα του ριζικού συστήματος που συναντώνται και στο έδαφος.

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

2.7 Απορρόφηση από τα φυτά

Τα φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται σε θρεπτικό διάλυμα περιέχουν δραστικές ουσίες κυρίως με διασυστηματική δράση. Σαν διασυστηματικό ορίζεται το παρασιτοκτόνο που όχι μόνο εισέρχεται στους φυτικούς ιστούς, αλλά κινείται μέσω του ανοδικού ή και του καθοδικού ρεύματος των χυμών προς άλλα σημεία ή φυτικά όργανα. Όταν απορροφάται από τα φύλλα, η ικανότητα εισόδου στους φυτικούς ιστούς εξαρτάται από την ύπαρξη υδρόφιλης και υδρόφοβης ισορροπίας στο μόριο του παρασιτοκτόνου ώστε να περάσουν πρώτα από τα κηρώδη υδρόφοβα στρώματα της εφυμενίδας και στη συνέχεια τις υδρόφιλες κυτταρίνες και ημικυτταρίνες της επιδερμίδας. Όταν η απορρόφηση γίνεται από το ριζικό σύστημα δεν παίζει σημαντικό ρόλο επειδή τα ριζικά τριχίδια στερούνται εφυμενίδας (Δημόπουλος 1998).

Η κίνηση των φυτοφαρμάκων όταν αυτά απορροφούνται από την ρίζα, στην υδροπονία είναι αποπλαστική, ακολουθούν δηλαδή παθητικά την



κίνηση του νερού. Η ταχύτητα επομένως και η συγκέντρωση τους στους φυτικούς ιστούς, εξαρτάται από τον ρυθμό της διαπνοής, που με την σειρά της εξαρτάται από το είδος του φυτού, την θερμοκρασία, την σχετική υγρασία και τον φωτισμό. Αυτό συμβαίνει επειδή όταν τα φυτά έχουν έντονο ρυθμό διαπνοής απορροφούν μεγαλύτερες ποσότητες νερού, άρα και μεγαλύτερες ποσότητες φυτοφαρμάκου (Ελευθεροχωρινός 1996).

Όσα φυτοφάρμακα όμως είναι διασυστηματικά, μπορούν να εφαρμοστούν και με ψεκασμούς φυλλώματος, οπότε κινούνται και συμπλαστικά. Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να ακολουθήσουν την οδό μετακίνησης των προϊόντων της φωτοσύνθεσης μέσω των αγγείων του ηθμού και να ανιχνευτούν σε όργανα που δεν διαθέτουν στομάτια.

Μέσα στους φυτικούς ιστούς τα φυτοφάρμακα δεν παραμένουν σταθερά. Είναι δυνατόν να αδρανοποιηθούν, να διασπαστούν, ή να απομακρυνθούν. Η ταχύτητα των παραπάνω διεργασιών εξαρτάται από το παρασιτοκτόνο, το είδος του φυτού και τον ρυθμό των λειτουργιών του που με τη σειρά του εξαρτάται από τις συνθήκες περιβάλλοντος. Επομένως, η συγκέντρωση ενός φυτοφαρμάκου στους φυτικούς ιστούς είναι η διαφορά της ποσότητας που εισέρχεται σε αυτούς, και της ποσότητας που απομακρύνεται, διασπάται ή αδρανοποιείται με τους μηχανισμούς που ενεργοποιούνται στο φυτό.

2.8 Φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται στην υδροπονία-χαρακτηριστικά τους.

Τα φυτοφάρμακα που έχουν χρησιμοποιηθεί στην πράξη και υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές παρουσιάζονται στον Πίνακα (Καρράς 2003)

Στον πίνακα αυτό, φαίνεται ότι τα περισσότερα από τα αναφερόμενα φυτοφάρμακα είναι διασυστηματικά μυκητοκτόνα και σκοπό έχουν, σύμφωνα με το αντικείμενο της έρευνας, τον έλεγχο μυκητολογικών ασθενειών του ριζικού συστήματος. Στην πράξη όμως τα ίδια μυκητοκτόνα χρησιμοποιούνται και για ασθένειες φυλλώματος



(περονόσπορος, βοτρυτής, ωίδιο κλπ.)

Εκτός όμως των φυτοφαρμάκων του Πίνακα 2.3, είναι γνωστό (με βάση τις διατιθέμενες πληροφορίες από το ΤΕΙ Ηπείρου, λόγω του συμβουλευτικού του ρόλου σε ανθοκομικές και λαχανοκομικές εκμεταλλεύσεις, ότι χρησιμοποιούνται και εντομοκτόνα για έλεγχο εχθρών του φυλλώματος όπως το cyromazine για την λιριόμυζα, το imidacloprid για τις αφίδες και άλλα (Καρράς 2003).

Υπάρχουν κάποια χαρακτηριστικά των φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται στην υδροπονία, που τα καθιστούν αποτελεσματικά στον έλεγχο των ασθενειών και εχθρών (Καρράς 2003) και είναι τα εξής:

α) Είναι υδατοδιαλυτά ώστε μέσω του θρεπτικού διαλύματος να προσλαμβάνονται εύκολα από το ριζικό σύστημα.

β) Δεν υδρολύονται ή ο ρυθμός υδρόλυσης είναι ελάχιστος σε pH 4-7 (συνήθεις τιμές του θρεπτικού διαλύματος) ώστε να μην καθίστανται ανενεργά σε σύντομο χρονικό διάστημα και

γ) Έχουν διασυστηματική δράση ώστε να κινούνται μέσω του ανοδικού ρεύματος προς όλα τα φυτικά όργανα



ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3: Βιβλιογραφικές αναφορές Φυτοφαρμάκων στην Υδροπονία

A/A	ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ*	ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΗΣ**	ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΕΡΕΥΝΑΣ	ΣΥΓΓΡΑΦΕΙΣ
	Δραστική ουσία(Εμπορική ονομασία)				
1	Propamocarb(PREVICUR)	M	ΔΣ	Χρήση των Φ/Μ για τον έλεγχο μυκητολογικών ασθενειών (Pythium) του ριζικού συστήματος σε Κ.Υ.Σ.	Wood and Laing(1993)
2	Fentin-acetate(BRESTAN)	M	Π		
3	Metalaxy1(RIDOMIL)	M	ΔΣ		
4	Propamocarb(PREVICUR)	M	ΔΣ	Υπολείμματα Φ/Μ σε καρπούς ντομάτας σε NFT	Banasiak and Schenke (1990)
5	Fosetyl AL(ALIETT-AL)	M	ΔΣ		
6	Benomy1(BENLATE)	M	ΔΣ	Έλεγχος του Fuzarium σε καλλιέργεια τομάτας σε υπόστρωμα πετροβάμβακα	Mihuta-Grimm et al (1990)
7	Carbofuran(FURADAN,CURATER κλπ)	E	ΔΣ	Μέθοδος ανίχνευσης του Φ/Μ σε θρεπτικό διάλυμα	Ling et al (1990)
8	Propamocarb (PREVICUR)	M	ΔΣ	Σύγκριση του Φ/Μ με βιολογική καταπολέμηση Phytophthora σε Κ.Υ.Σ. σε καλλιέργεια τομάτας	Grosch and Grote (1998)
9	Fosetyl AL(ALIETT-AL)	M	ΔΣ	Χρήση του Φ/Μ για τον έλεγχο μυκητολογικών ασθενειών (Phytophthora) του ριζικού συστήματος σε Κ.Υ.Σ.	Grote and Busci(1998)

10	MetlaxyI(RIDOMIL)		M	ΔΣ	Χρήση του Φ/Μ για τον έλεγχο μυκητολογικών ασθενειών (Phytophthora) του ριζικού συστήματος σε Κ.Υ.Σ.	Grote and Busci(1992)
11	Zineb(ZINEB κ.λ.π.)		M	Π		
12	Propamocarb(PREVICUR)		M	ΔΣ	Χρήση του Φ/Μ για τον έλεγχο μυκητολογικών ασθενειών (Pythium) του ριζικού συστήματος σε Κ.Υ.Σ. και έλεγχος υπολειμμάτων	Grote et al. (1992)
13	OxamyI(VYDATE)		E	ΔΣ	Κατανομή και υπολείμματα σε καλλιέργεια μελιτζάνας, και πετροβάμβακα σε Α.Υ.Σ.	Runia et al. (1995)
14	OxamyI(VYDATE)		E	ΔΣ	Κατανομή και υπολείμματα των Φ/Μ σε καλλιέργεια μελιτζάνας,σε πετροβάμβακα σε Α.Υ.Σ.και Κ.Υ.Σ.	Dekker and Runia (1995)
15	Propamocarb(PREVICUR)		M	ΔΣ		
16	Ethoprophos(MOCAP)		E	E	Προσρόφηση των Φ/Μ σε πετροβάμβακα και σύγκρισή τους με προσρόφηση στο έδαφος.	Crum et al. (1984)
17	Tetrachlorvinphos(GARDONA)		E	E,Σ		
18	Etridiazole(TERRAZOLE)		M	ΔΣ		

* Μ:μυκητοκτόνο, Ε:εντομοκτόνο.

** ΔΣ:διασυστηματικό, Ε:επαφής, Π:προστατευτικό, Σ:στομάχου.



2.9 Η τύχη των φυτοφαρμάκων στα κλειστά υδροπονικά συστήματα

2.9.1 Έκπλυση και Επιφανειακή απορροή

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 στα υπόγεια νερά.

Η μετακίνηση των φυτοφαρμάκων με το νερό της επιφανειακής απορροής είναι ένας άλλος τρόπος μεταφοράς τους στο περιβάλλον μέσω των στραγγιστικών τάφρων και ειδικά σε περιπτώσεις εδαφών με μεγάλες κλίσεις.

Στα κλειστά υδροπονικά συστήματα δεν ισχύουν αυτές οι διεργασίες αφού το θρεπτικό διάλυμα, μέσα στο οποίο προστίθεται το φυτοφάρμακο, κυκλοφορεί σε κλειστό σύστημα σωλήνων και καναλιών, το δε απορρέον συλλέγεται και επαναχρησιμοποιείται

2.9.2 Εξάτμιση-Εξάχνωση

Με την εξάτμιση ή εξάχνωση πραγματοποιείται η μεταφορά ενός φυτοφαρμάκου από το έδαφος, τα φύλλα των φυτών και το νερό στον αέρα. Η διεργασία αυτή εξαρτάται κυρίως από την τάση ατμών του φυτοφαρμάκου και την επιφάνεια εφαρμογής. Για τα κλειστά υδροπονικά συστήματα είναι περιορισμένη σε σχέση με το έδαφος, διότι το διάλυμα προσφέρει πολύ μικρή επιφάνεια για εξάτμιση αφού κινείται σε κλειστό σύστημα. Μόνη περίπτωση εξάτμισης είναι κατά την διάρκεια παραμονής του φυτοφαρμάκου στα ανοικτά κανάλια απορροής αλλά περιορίζεται από την σκίαση που δημιουργούν τα φυτά.



2.9.3 Μικροβιακή διάσπαση

Όλα τα φυτοφάρμακα στο έδαφος υφίστανται μικροβιακή διάσπαση από τη δραστηριότητα ενός πλήθους μικροοργανισμών, μυκήτων και βακτηρίων. Η μικροβιακή αποσύνθεση προέρχεται από την καταλυτική δράση των ειδικών ενζύμων που παράγονται από τους παραπάνω μικροοργανισμούς ή των ελεύθερων ενζύμων που υπάρχουν στο έδαφος. Ο ρυθμός της 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

Στην υδροπονία (χρήση υποστρώματος), υπάρχει μικροβιακή χλωρίδα αλλά η απουσία εδάφους μειώνει τον αριθμό και το είδος των μικροοργανισμών που διασπούν τα φυτοφάρμακα (Paulitz 1997, Grosh and Crote 1998, Brand et al 2001). Στην περίπτωση της χρήσης μόνο καθαρού θρεπτικού διαλύματος η μικροβιακή χλωρίδα είναι πολύ μικρότερη αφού δεν υπάρχει υπόστρωμα επάνω στο οποίο θα μπορούσαν να δημιουργηθούν αποικίες μικροοργανισμών. Σε περιπτώσεις απολύμανσης του θρεπτικού διαλύματος καταστρέφεται σχεδόν το σύνολο των μικροοργανισμών και η μικροβιακή διάσπαση μηδενίζεται. Σε αυτή την περίπτωση έχουμε διάσπαση του φυτοφαρμάκου που σχετίζεται με τον τρόπο απολύμανσης (παστερίωση, υπεριώδης ακτινοβολία κλπ.)

2.9.4 Προσρόφηση

Στην περίπτωση των υδροπονικών συστημάτων σε καθαρό θρεπτικό διάλυμα δεν υπάρχει προσρόφηση. Εφόσον γίνεται χρήση υποστρωμάτων υπάρχει περίπτωση προσρόφησης. Αυτό γιατί τα ίδια διαθέτουν εξαρχής ενεργή επιφάνεια μικρής έκτασης ή γιατί αυτή δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Πρακτικά η προσρόφηση στα αδρανή υποστρώματα αναμένεται να είναι ελάχιστη και δεν λαμβάνεται υπόψη.



Σημαντικό ρόλο αντίθετα έχει η προσρόφηση στα ενεργά υποστρώματα όπως η τύρφη, που σε πολλές περιπτώσεις είναι ισχυρότερη από αρκετούς τύπους εδαφών.

2.9.5 Φωτοδιάσπαση

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 απομάκρυνσης τους. Η φωτοδιάσπαση των φυτοφαρμάκων μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο μηχανισμούς, την άμεση και έμμεση φωτόλυση.

Στην άμεση φωτόλυση το φυτοφάρμακο απορροφά απ' ευθείας την ηλιακή ακτινοβολία ($\lambda > 2200\text{nm}$) η οποία αλληλεπιδρά μετα μόρια που εκτίθενται κατ' ευθείαν στο φως. Στην έμμεση φωτόλυση (φωτοκατάλυση) διάφορα συστατικά (χρωστικές, οργανικές ενώσεις, κλπ) απορροφούν το ηλιακό φως και μετατρέπονται σε δραστικές μορφές που είτε μεταφέρουν την ενέργεια στο φυτοφάρμακο και το διασπούν, είτε παράγουν δραστικά ενδιάμεσα (ρίζες οξυγόνου, υπεροξειδίου κλπ), που αντιδρούν με το φυτοφάρμακο και το διασπούν (Goutailler et al 2001). Στην υδροπονία για να συμβούν τα παραπάνω θα πρέπει το θρεπτικό διάλυμα να έρθει σε επαφή με το ηλιακό φως το οποίο δεν συμβαίνει εύκολα. Η μόνη περίπτωση να συμβεί αυτό είναι στα ανοικτά κανάλια απορροής του θρεπτικού διαλύματος, καθώς και την στιγμή του ποτίσματος στην επιφάνεια του υποστρώματος. Και σε αυτές όμως τις περιπτώσεις, η επιφάνεια και τα κανάλια σκιάζονται συνήθως από τα φυτά. Στη φωτοδιάσπαση θα πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη και το υλικό κάλυψης του θερμοκηπίου, γυαλί ή πλαστικό, το οποίο φιλτράρει την UV ακτινοβολία. Με βάση τα παραπάνω, μπορούμε να θεωρήσουμε τη



φωτοδιάσπαση μια διεργασία με περιορισμένη επίδραση στην τύχη του φυτοφαρμάκου στις υδροπονικές καλλιέργειες.

2.9.6 Χημική διάσπαση

Στα κλειστά υδροπονικά συστήματα, εκτός των διάφορων πιθανών διεργασιών δημιουργίας συμπλόκων, η μόνη χημική διεργασία που κυριαρχεί είναι αυτή της υδρόλυσης. Αυτή ορίζεται σαν ως η χημική αντίδραση ενός οργανικού μορίου R με το νερό, αποτέλεσμα της οποίας είναι το σπάσιμο του ομοιοπολικού δεσμού του με την ομάδα X (αποχωρούσα ομάδα) και το σχηματισμό ενός νέου με την ομάδα OH. Η τελική αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί ως αντικατάσταση του X από την ομάδα OH (Harris 1981, Mill and Mabey 1988).



Η διαδικασία της υδρόλυσης περικλείει διάφορους μηχανισμούς και εξαρτάται από τον τύπο του ατόμου που φέρει την ομάδα X, στο οποίο συμβαίνει η υδρόλυση. Εξαρτάται δηλαδή από το είδος του φυτοφαρμάκου. Αυτός είναι και ο λόγος που στην εφαρμογή φυτοφαρμάκων στα κλειστά υδροπονικά συστήματα επιλέγονται δραστικές ουσίες που δεν υδρολύονται εύκολα.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.

3.1 Το θερμοκήπιο.

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις του ΤΕΙ Ηπείρου στην Άρτα και συγκεκριμένα στο θερμοκήπιο υδροπονίας του Τμήματος Ανθοκομίας και Αρχιτεκτονικής Τοπίου. Ο καθαρός χώρος καλλιέργειας αυτού είναι 600 m^2 , ενώ σε βοηθητικό χώρο 100 m^2 είναι τοποθετημένα τα συστήματα θέρμανσης και υδρολίπανσης των φυτών. Το θερμοκήπιο είναι αμφίρρικτο πολλαπλό και το υλικό κάλυψης είναι από γυαλί. Ο αερισμός είναι φυσικός και επιτυγχάνεται με πλαϊνά ανοίγματα και ανοίγματα οροφής, ενώ ο δροσισμός επιτυγχάνεται με κουρτίνα περιβάλλοντος και σύστημα ομίχλης. Η θέρμανση εξασφαλίζεται από κεντρικό σύστημα θέρμανσης.

3.2 Η καλλιέργεια και το υπόστρωμα

Η εφαρμογή του επιλεγμένου φυτοφαρμάκου έγινε σε καλλιέργεια μαρουλιού (*Lactuca sativa*), ποικιλίας «Vardac». Η καλλιέργεια έλαβε χώρα σε αυτοματοποιημένο κλειστό υδροπονικό σύστημα. Η υδροπονική εγκατάσταση περιελάμβανε 12 ανεξάρτητα υδροπονικά συστήματα τα οποία αντιστοιχούν σε 12 πειραματικές μονάδες. Κάθε πειραματική μονάδα (τραπέζια καλλιέργειας) αποτελούνταν από δύο κανάλια μήκους 5 m και πλάτους 25 cm γεμισμένα με ελαφρόπετρα (0-5mm) μέχρι ένα ύψος 8 cm. Σε κάθε κανάλι τοποθετήθηκαν 40 φυτά και ο όγκος υποστρώματος που αναλογούσε σε κάθε φυτό ήταν 2,5 λίτρα. Όλα τα κανάλια



καλύφθηκαν με ασπρόμαυρα φύλλα πολυαιθυλενίου και έτσι η εξάτμιση του νερού ήταν αμελητέα. Στο διάγραμμα 3.1 φαίνεται ο σχεδιασμός του πειράματος.

Ανά 4 τα τραπέζια καλλιέργειας λάμβαναν την ίδια δόση φυτοφαρμάκου (α:υψηλή, β:χαμηλή, γ:μεσαία).

3.3 Το θρεπτικό διάλυμα

Δημιουργήθηκαν τέσσερα διαφορετικά θρεπτικά διαλύματα με διαφορετικές αναλογίες $\text{NH}_4\text{-N}/\text{total-N}$, όπως 0.0, 0.1, 0.2, και 0.3 σε μοριακή βάση. Η συγκέντρωση του καθαρού N ήταν σε όλα τα θρεπτικά διαλύματα 11,7 mM. Οι συγκεντρώσεις όλων των θρεπτικών διαλυμάτων ήταν οι εξής: 9,2mM K, 2,0mM Ca, 1,0mM Mg, 1,3 mM P, 40μM Fe, 5μM Mn, 4μM Zn, 0,75μM Cu, 30μM B, και 0,5μM Mo. Για να επιτευχθούν οι ίδιες συγκεντρώσεις K, Ca, Mg, total-N και P, σε όλα τα θρεπτικά διαλύματα η αναλογία $\text{NH}_4\text{-N}/\text{total-N}$ ήταν από 0,8 έως 4,2 mM και η ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν από 1,78 έως 2,14 dS/m. Σε όλες τις πειραματικές μονάδες, το απορρέων διάλυμα συμπληρωνόταν με φρέσκο θρεπτικό διάλυμα, με σύγχρονη ρύθμιση του pH στο 5,6.



T.K.1a

K	
K	

T.K.3a

K	
K	

T.K.2b

K	
K	

T.K.4b

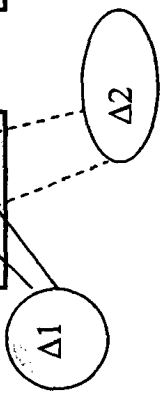
K	
K	

T.K.3c

K	
K	

T.K.4c

K	
K	



T.K.4a

K	
K	

T.K.2a

K	
K	

T.K.1b

K	
K	

T.K.3b

K	
K	

T.K.2c

K	
K	

T.K.1c

K	
K	

3.4 Περιγραφή πειράματος

3.4.1 Εφαρμογή φυτοφαρμάκου

Το βασικό πείραμα έλαβε χώρα από 8-3-2005, με την εφαρμογή του σκευάσματος σε φυτάρια που μεταφυτεύτηκαν στις 21/2/05 έως 8-4-2005 και διήρκεσε συνολικά 31 ημέρες.

Το σκεύασμα το οποίο χρησιμοποιήθηκε ήταν το Confidor 200 SL που περιέχει 20,6% β/ο imidacloprid. Η εφαρμογή έγινε απ' ευθείας στους κάδους τροφοδοσίας των θρεπτικών διαλυμάτων.

Πραγματοποιήθηκαν τρία (3) δοσολογικά σχήματα, ένα για κάθε 4 πειραματικές μονάδες του υδροπονικού συστήματος. Συγκεκριμένα:

- **Υψηλή δοσολογία (a):**

2,4ml (2,688gr) Confidor 200 SL σε 60L θρεπτικού διαλύματος (8,59 ppm imidacloprid)

- **Χαμηλή δοσολογία (b):**

0,8ml (0,896gr) Confidor 200 SL σε 60L θρεπτικού διαλύματος (2,54 ppm imidacloprid)

- **Μεσαία δοσολογία (c):**

1,6ml (1,792gr) Confidor 200 SL σε 60L θρεπτικού διαλύματος (5,1 ppm imidacloprid)

3.4.2 Δειγματοληψίες

Έγιναν επτά (7) συνολικά δειγματοληψίες. Στον πίνακα 3.1 εμφανίζεται η ημερομηνία κάθε δειγματοληψίας και η ημέρα από την αρχική εφαρμογή του φυτοφαρμάκου.



Πίνακας 3.1:

Δειγματοληψία	Ημερομηνία	ημέρα από την αρχική εφαρμογή
0	8/3/2005	0 ημέρα
1	9/3/2005	1 ^η ημέρα
2	11/3/2005	3 ^η ημέρα
3	15/3/2005	7 ^η ημέρα
4	22/3/2005	14 ^η ημέρα
5	1/4/2005	24 ^η ημέρα
6	8/4/2005	31 ^η ημέρα

3.4.3 Είδος και αριθμός δειγμάτων

Σε κάθε δειγματοληψία ελήφθη από κάθε τραπέζι καλλιέργειας (2 κανάλια, 80 φυτά) ένα δείγμα. Είπαμε παραπάνω ότι ανά 4 οι πειραματικές μονάδες λάμβαναν την ίδια δόση φυτοφαρμάκου. Επομένως έχουμε 4 επαναλήψεις για κάθε δόση:

- Υψηλή δοσολογία a (1a,2a,3a,4a, επαναλήψεις)
- Χαμηλή δοσολογία b (1b,2b,3b,4b, επαναλήψεις)
- Μεσαία δοσολογία c (1c,2c,3c,4c, επαναλήψεις)

Τα είδη των δειγμάτων είναι τα εξής:

❖ Θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας.

Την ημέρα εφαρμογής του φυτοφαρμάκου 8-3-2005 (ημέρα 0), ληφθήκαν μόνο δείγματα των θρεπτικών διαλυμάτων απευθείας από τα δοχεία τροφοδοσίας. Στις επόμενες δειγματοληψίες δεν πήραμε δείγματα των διαλυμάτων τροφοδοσίας



❖ **Θρεπτικό διάλυμα απορροής.**

Από την επόμενη ημέρα 9-3-2005 (ημέρα1) και για έξη (6) συνολικά δειγματοληψίες, τα δείγματα προέρχονταν από την απορροή.

❖ **Ρίζα και φύλλα του φυτού.**

Όσον αφορά τα φυτά πήραμε ένα φυτό από κάθε τραπέζι καλλιέργειας(ζεύγος καναλιών), συνολικά 12 φυτά και για έξη (6) συνολικά δειγματοληψίες

Κατά τις 2 πρώτες δειγματοληψίες, αποκόπτονταν το υπέργειο μέρος του φυτού και συλλέγονταν όλα τα φύλλα ως ένα δείγμα (νέα φύλλα).

Στις επόμενες 4 δειγματοληψίες, αποκόπτονταν το υπέργειο μέρος του φυτού το οποίο χωρίζονταν σε δύο μέρη, το εσωτερικό τμήμα του φυτού (4-5φύλλα), αποτελούσε το δείγμα **νέα φύλλα**, και το υπόλοιπο τμήμα αποτελούσε το δείγμα **παλιά φύλλα**.

Το ριζικό σύστημα αφαιρούνταν προσεχτικά από το υπόστρωμα και καθαρίζονταν επίσης προσεχτικά από τα τεμάχια της ελαφρόπετρας (6 δειγματοληψίες).

Τέλος όλα τα δείγματα ζυγίστηκαν ξεχωριστά, ώστε να είναι δυνατόν να γίνει αναγωγή κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των συγκεντρώσεων του φυτοφαρμάκου στις τελικές ποσότητες αυτού.

3.5 Αντιδραστήρια–Διαλύτες και εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε.

1. Πρότυπη ουσία imidacloprid καθαρότητας >98% της Riedel de Haen (Seelze- Hanove, Germany).

2. Ακετονιτρίλιο που χρησιμοποιείται σαν συστατικό της κινητής φάσης είναι HPLC-grade (Merck).

3. Δις απεσταγμένο νερό που χρησιμοποιείται σαν συστατικό της κινητής φάσης είναι HPLC-grade (Merck).



4. Ακετόνη, διαλύτης εκχύλισης (Merck).
5. Διχλωρομεθάνιο, διαλύτης εκχύλισης (Merck).
6. Πετρελαϊκός αιθέρας, διαλύτης εκχύλισης (Merck).
7. Ακετονιτρίλιο, διαλύτης εκχύλισης, αναλυτικού βαθμού Pestiscan (Merc).
8. Θειικό νάτριο Na_2SO_4 95-97% της Merck.
9. Αναλυτικός ζυγός, του οίκου Scaltec
10. Συσκευή ομογενοποίησης του οίκου Stuart
11. Μηχανικός ανακινητής του οίκου Stuart,
12. Λουτρό υπερήχων, του οίκου Ney.
13. Χωνιά Buchner
14. Χάρτινοι ηθμοί Watmann
15. Διαχωριστικές χοάνες.
16. Σφαιρικές φιάλες
17. Περιστροφικός συμπυκνωτής, Laborata 4000WB, Heidolph.
18. Μηχανικός αναδευτήρας (Vortex)
19. Φίλτρα μεμβράνης διαμέτρου πόρων 0.45 μm τύπου HVLP, Millipore.
20. Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης, DIONEX αποτελούμενο από τα εξής μέρη:
 - P 680 HPLC Pump
 - PDA-100 (Photodiode Array Detector)
 - TCC-100 (Thermostatted Column Compartment)
 - Πρόγραμμα H/Y Chromeleon, Version 6,50



- Στήλη Discovery C18-Supelco, μήκους 25cm, με διάμετρο κόκκων πληρωτικού υλικού 5 μm

3.6 Συνθήκες λειτουργίας χρωματογράφου – χρόνοι κατακράτησης

Για την ανάλυση της δραστικής ουσίας imidacloprid χρησιμοποιήθηκε υγρή χρωματογραφία του οίκου Dionex. Οι συνθήκες λειτουργίας έχουν ως εξής:

- Υγρή χρωματογραφία Dionex με φασματοφωτομετρικό ανιχνευτή διπλής δέσμης (PDA-100,DAD)
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα στήλης: σταθερό θερμοκρασιακό πρόγραμμα (ισόθερμο) στους 40°C.
- Διαλύτες: Ακετονιτρίλιο (AcN) και Δις απεσταγμένο νερό (H₂O) υγρής χρωματογραφίας (Merk)
- Πρόγραμμα βαθμωτής έκλουσης μίγματος διαλυτών:
 - Στα 2 λεπτά AcN : H₂O σε αναλογία 25%:75%
 - Στα 5 λεπτά AcN : H₂O σε αναλογία 50%:50%
 - Στα 10 λεπτά AcN : H₂O σε αναλογία 50%:50%
 - Στα 12 λεπτά AcN : H₂O σε αναλογία 90%:10%
 - Στα 12,5 λεπτά AcN : H₂O σε αναλογία 25%:75%
 - Στα 15 λεπτά AcN : H₂O σε αναλογία 25%:75%
- Όγκος έγχυσης δείγματος :20 μl
- Περιοχή φάσματος:240- 270nm
- Μήκος κύματος ανίχνευσης: 270 nm

Ο χρόνος κατακράτησης (t_R) της ένωσης imidacloprid στη στήλη με το αντίστοιχο πρόγραμμα που αναφέρθηκε ήταν 6,8 λεπτά.

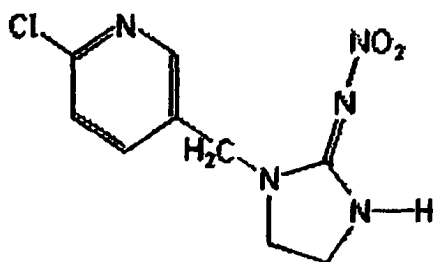


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΟΥ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

4.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες Imidacloprid

Συντακτικός τύπος:



Κοινή ονομασία: imidacloprid (Bayer 2004)

Χημικές ονομασίες: 2-imidazolidinimine

1-[(6-chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N-nitro-

Εμπορικά σκευάσματα: Confidor, Merit^R, Admire^R, Provado^R,
ImicideTM, GauchoTM, Premise^R, AdvantageTM

Χημική κατηγορία: ιμιδαζόλη

Μοριακός τύπος: C₉H₁₀ClN₅O₂

Μοριακό βάρος: 255,7 g/mole (Krohn and Hellpointer, 2002).



Φυσική μορφή: άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημείο τήξεως: 144 °C (Krohn and Hellpointer, 2002).

Τάση ατμών: 4×10^{-10} Pa σε 20 °C (Krohn and Hellpointer, 2002).

K_{ow}: 3,72 σε 21 °C (Log K_{ow}=0,57) (χαμηλό) (Krohn and Hellpointer, 2002).

K_{oc}: 225 ± 82 μπορεί να καταταχθεί ως μεσαία κινητικό στο έδαφος (Krohn and Hellpointer, 2002).

Kd: από 0.956 έως 4.18 ml/g (Krohn and Hellpointer, 2002).

Σταθερά Henry's: $6,5 \times 10^{-11}$ atm m³/mole (20 °C)

Σταθερότητα: πολύ ασθενείς βασικές ιδιότητες.

Διαλυτότητα: η διαλυτότητα του στο νερό στους 20 °C είναι 610 mg/l (μεγάλη).

Τρόπος δράσης: επιδρά στο νευρικό σύστημα των εντόμων. Ο θάνατος επέρχεται είτε διά της επαφής ή της κατάποσης τους από τα έντομα. Ελέγχει τα μυζητικά έντομα, ενήλικα ή στο στάδιο της κάμπιας διαφόρων ειδών. Δρα ως ανασταλτικός παράγοντας της ακετυλοχολίνης, καταλαμβάνοντας την θέση στους νικοτινεργικούς δέκτες της, παρεμποδίζοντας την μετάδοση νευρικών σημάτων, με συνέπεια την εξασθένηση του νευρικού συστήματος. Είναι εντομοκτόνο στομάχου κυρίως και δευτερευόντως επαφής.

Εμπορικές συσκευασίες: κοκκώδες, εμπλουτισμένο στο σπόρο, υγρό, συσκευασίες για την φροντίδα οικιακών ζώων, συσκευασίες για έντομα αποθηκών.

Διάσπαση και μεταβολισμός:

Κατά τον Kollman και Segawa, 1995 η ημιζωή του imidacloprid έχει ως εξής:

Χρόνος ημιζωής υδρόλυσης: >30 days (25 °C at pH 7)



Χρόνος ημιζωής φωτόλυσης στο νερό: 3.98×10^{-2} days (24 °C at pH 7)

Χρόνος ημιζωής σε αναερόβιες συνθήκες: 27.1 days

Χρόνος ημιζωής σε αερόβιες συνθήκες: 9.97×10^2 days

Χρόνος ημιζωής φωτόλυσης στο έδαφος: 38.9 days

Χρόνος ημιζωής στον αγρό: 26.5 to 229

Στο περιβάλλον: Η μεταφορά του στον αέρα είναι μικρή. Η χαμηλή πίεση ατμών δείχνει ότι το Imidacloprid είναι σχετικά μη πτητικό. Επίσης υπάρχει μικρή πιθανότητα να μεταφερθεί μακριά από τον τόπο εφαρμογής του από τεμάχια εδάφους που παρασύρονται από τον άνεμο λόγω του μικρού συντελεστή εδαφικής προσρόφησης. Τέλος η σταθερά Henry φανερώνει αδυναμία εξάτμισης του από το νερό. Πολλά σκευάσματα που περιέχουν Imidacloprid εφαρμόζονται στον αγρό μέσω ψεκασμού, τεχνική που ελλοχεύει τον κίνδυνο να παρασυρθεί το φυτοφάρμακο από τον άνεμο.

Η μέση τιμή του συντελεστή K_{ow} εάν συνδυαστεί με την γρήγορη φωτοδιάσπαση της ουσίας σε νερό και έδαφος, υποδηλώνει λιγοστές πιθανότητες για βιοσυσσώρευση του φυτοφαρμάκου.

Ο Sarkar et al., 1999, ανέφερε ότι ο χρόνος υδρόλυσης του imidacloprid ποικίλει μεταξύ 33-44 μέρες σε ίδιο pH και θερμοκρασία. Η υδρόλυση του Imidacloprid μεγαλώνει μετά το πέρας 30 ημερών σε pH 7 και στους 25 °C. Το Imidacloprid έχει βρεθεί να είναι σταθερό σε όξινο και ουδέτερο pH στο νερό αλλά υδρολύεται εύκολα σε νερό με αλκαλικό pH (Zheng et al., 1999). Η παραμονή του φυτοφαρμάκου στο νερό επίσης εξαρτάται από τον τρόπο εφαρμογής του. Η διάρκεια παραμονής αυξάνεται από 3-6 ημέρες αν το φυτοφάρμακο εφαρμοστεί σε μορφή σκόνης με επίταση σε αντίθεση με εφαρμογή του σε υγρή μορφή (Sarkar et al, 1999).

Τα κύρια προϊόντα διάσπασης του Imidacloprid από την φωτόλυση στο νερό έχουν βρεθεί ότι είναι:

1-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]-2-imidazolidonoe



6- chloro-nicotinaldehyde

N-methylnicotinacidamide

6-chloro-3-pyridyl-methylethylendiamine

Οι Scholz and Splitter, 1992 βρήκαν ότι η διάσπαση του Imidacloprid είναι ταχύτερη κατά την παρουσία βλάστησης εν αντιθέσει χωρίς την παρουσία βλάστησης (χρόνο ημιζωής 39 με 190 ημέρες αντίστοιχα). Ο χρόνος ημιζωής του Imidacloprid με διάσπαση του από την φωτόλυση είναι 39 ημέρες. Ο χρόνος αυτός αυξάνεται σε 229 (στον αγρό) όταν επικρατούν συνθήκες σκότους. Η ιδιότητα αυτή χρήζει το Imidacloprid ιδιαίτερα κατάλληλο για χρήση σε σπόρους και εφαρμογή του με ενσωμάτωση στο χώμα μιας και θα είναι για αρκετό καιρό διαθέσιμο να προσληφθεί από τα φυτά μέσω των ριζών.

Πειράματα σε αγρό έδειξαν ότι η σχέση του βαθμού χρήσης του (ποσότητα χρήσης) είναι ανεξάρτητη της προσροφησής του από το έδαφος. (Cox et al., 1998). Η προσρόφηση του Imidacloprid εξαρτάται επίσης από την δομή του εδάφους και την περιεκτικότητα του σε οργανική ουσία. Σε αργιλλώδη εδάφη με αυξημένο ποσό οργανικής ουσίας το imidacloprid είναι δύσκολο να εκπλυθεί, ενώ λιπάνσεις με οργανική ουσία αυξάνουν την προσρόφηση του από οργανικά υλικά και τον χρόνο ημιζωής του. Στην Μινεσότα, την Καλιφόρνια, το Αρκάνσας και σε άλλες περιοχές των ΗΠΑ, προσδιορίστηκαν τιμές DT_{50} από 7-146 ημέρες. Η επίδραση παραγόντων όπως η βλάστηση, η εδαφική υγρασία, η θερμοκρασία επηρεάζουν την ημίσεια ζωή του imidacloprid. Στην βόρεια Ευρώπη μελέτες έδειξαν ότι το DT_{50} ήταν κατά μέσο όρο 174 ημέρες σε γυμνό έδαφος, σε καλλιεργημένο έδαφος οι τιμές ήταν 83 και 124 ημέρες. Στην νότια Ευρώπη το DT_{50} κατά μέσο όρο είναι 110 ημέρες σε γυμνό έδαφος, σε καλλιεργημένο έδαφος το DT_{50} ήταν 74 ημέρες (Rouchaud et al., 1994). Η κινητικότητα του imidacloprid επηρεάζεται από το ύψος των βροχοπτώσεων, την κλίση του εδάφους και γενικά την τοπογραφία της έκτασης, την βλάστηση και την δομή του εδάφους. Τα ιδιαίτερα



χαρακτηριστικά του εδάφους όπως η οργανική ουσία, η μηχανική σύσταση του εδάφους επηρεάζουν την προσρόφηση και εν τέλει τη διάσπαση του imidacloprid.

Όσο αφορά την μεταφορά του στο νερό, πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι Imidacloprid βρέθηκε σε υπόγεια νερά σε βάθος 18 ποδιών κάτω από την επιφάνεια ιλυοαργιλώδους εδάφους (Bayer Corporation 1998), με συγκεντρώσεις από 0,1 ppm έως 1 ppm. Κατά τους Krohn and Hellpointer, 2002, η κάθετη μεταφορά του imidacloprid (leaching) και η τελική άφιξη του στα υπόγεια νερά φαίνεται να είναι αμελητέα της τάξης 0,18 ppb εκ των οποίων μόνο το 0,01 ppb αποτελεί την αρχική δραστική ουσία, τα άλλα υπολείμματα αποτελούν μεταβολίτες. Κατά τον Felsot et al., 2003 οι αλλαγές και οι πρακτικές της άρδευσης επιφέρουν διαφορές στην κάθετη ή επιφανειακή μεταφορά του imidacloprid.

Μελέτες σχετικά με τον μεταβολισμό του Imidacloprid έδειξαν ότι το φυτοφάρμακο είναι πλήρως μεταβολίσιμο φτάνοντας στον σχηματισμό του CO₂. Οι κύριοι μεταβολίτες του Imidacloprid στο έδαφος είναι:

1-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]-2-imidazolidonoe (Imidacloprid ουρία)

6-chloronicotinic οξύ

6-hydroxynicotinic οξύ

Μεταβολισμός στα φυτά και στα ζώα: Westwood et al., 1998 έδειξαν ότι μετά από 97 ημέρες στα ζαχαρότευτλα το 44,5% της αρχικής δόσης του imidacloprid αποτελούσαν μεταβολίτες του. Οι κύριοι μεταβολίτες ήταν το 6-hydroxynicotinic οξύ, ολεφινικά παράγωγα και μη αναγνωρίσιμοι μεταβολίτες. Ο Koester, 1992 έδειξε ότι οι κύριοι μεταβολίτες είναι 1-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]-5-hydroxyl-4,5-dihydro-N-nitro-1H-imidazol-2-amine και 1-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]-N-nitro-1H-imidazol-2-amine.



Σε ποντίκια το imidacloprid φαίνεται να εξέρχεται με τα ούρα. Περίπου το 90% της δόσης αποβάλλεται σε 24 ώρες και το 96% σε 48 ώρες. Το 75% αποβάλλεται με τα ούρα και το 21% με τα κόπρανα. Η δραστική ουσία μεταβολίζεται και εξέρχεται από το σώμα υπό μορφή μεταβολιτών.

Τοξικότητα: Στα θηλαστικά: δια στόματος εισαγωγή στους αρουραίους ο δείκτης LD₅₀ βρέθηκε 450 ppm (Bacey, 2000).

Στα πτηνά: σε πάπιες ο δείκτης LD₅₀ βρέθηκε στα 283 mg/Kg και στα ορτύκια *colinus virginianus* βρέθηκε περίπου 152 mg/Kg (Bacey, 2000).

Στις μέλισσες: μετά από 48 ώρες ο δείκτης LD₅₀ βρέθηκε 0,008 ug/bee. (Bacey, 2000). Για την προστασία των μελισσών, δεν ενδείκνυται ψεκασμός κατά την άνθηση.

Τοξικότητα στα ψάρια: ο δείκτης LC₅₀ για την ιριδίζουσα πέστροφα βρέθηκε 85 mg/Kg μετά από 48 ώρες (Bacey, 2000).

Αντίδοτα: κανένα ειδικό γνωστό αντίδοτο για το imidacloprid. Συμπτωματική θεραπεία. Σε περίπτωση κατάποσης μην επιφέρετε εμετό.

Χρήσεις: Το Imidacloprid είναι ένα διασυστηματικό εντομοκτόνο, παράγωγο χλωρινικοτινιλίων με χρήσεις στον αγρό, στον σπόρο και στο φύλλωμα των φυτών. Χρησιμοποιείται εναντίων μυζητικών εντόμων, εντόμων του εδάφους, μασητικών εντόμων και τερμιτών όπως: Αφίδες, Αλευρώδεις, Εριώδης αλευρώδης, Φυλλοκνίστης, Δορυφόρος και είναι αποτελεσματικό τόσο στο στάδιο των προνυμφών όσο και στα τέλεια έντομα. Επίσης χρησιμοποιείται και στα οικόσιτα ζώα για την καταπολέμηση των ψύλλων. Χρησιμοποιείται κυρίως για την καταπολέμηση μυζητικών εντόμων.

Εφαρμόζεται σε καλλιέργειες ρυζιού, αραβόσιτου, πατάτας, βαμβακιού, καπνού, ζαχαρότευτλων, και λαχανικών (τομάτα , αγγούρι).

Τρόπος εφαρμογής: α) ψεκασμός φυλλώματος με την έναρξη της προσβολής. β) ριζοπότισμα με το νερό της άρδευσης.



Το εμπορικό σκεύασμα CONFIDOR όπου και χρησιμοποιήθηκε κατά την παρούσα μελέτη, περιέχει τη δραστική ουσία imidacloprid σε ποσοστό 20,6%.

4.2 Ανάλυση δειγμάτων

4.2.1 Διαδικασία ανάλυσης δειγμάτων θρεπτικών διαλυμάτων τροφοδοσίας - απορροής

Ακολουθήθηκε η παρακάτω πορεία εργασιών:

1. Δειγματοληψία των διαλυμάτων τροφοδοσίας και απορροής όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο X από το θερμοκήπιο καλλιέργειας.
2. Φιλτράρισμα με φίλτρα μεμβράνης τύπου HVLP .
3. Ποσότητα 10ml από το παραπάνω δείγμα χρησιμοποιείται για ανάλυση στην υγρή χρωματογραφία.

4.2.2 Διαδικασία ανάλυσης δειγμάτων νέων και παλιών φύλλων.

Ακολουθήθηκε η παρακάτω πορεία εργασιών:

1. Συλλογή δειγμάτων φυτικών ιστών (νέα φύλλα, παλαιά φύλλα) όπως περιγράφονται στο Κεφάλαιο 3 από το θερμοκήπιο καλλιέργειας και τοποθέτησή τους σε καταψύκτη.
2. Τεμαχισμός με πίεση δια χειρός των κατεψυγμένων δειγμάτων σε μικρά τεμάχια.
3. Ομογενοποίηση των παραπάνω και λήψη 20gr από αυτά .Σε περίπτωση που το βάρος του δείγματος ήταν λιγότερο από 20gr χρησιμοποιούνταν όλο το δείγμα.
4. Τοποθέτησή τους σε μπλέντερ και προσθήκη 40ml ακετόνη (για δείγματα άνω των 15gr), για 5 λεπτά. Για δείγματα λιγότερο των 15gr



προσθήκη 20ml ακετόνη και ανάδευσή τους για 20 λεπτά στον οριζόντιο αναδευτήρα παλινδρομικής κίνησης.

5. Τοποθέτηση των δειγμάτων στη συσκευή υπερήχων για 10 λεπτά.

6. Διήθηση του εκχυλίσματος μέσω ηθμού Buchner, στο οποίο είχε τοποθετηθεί Na_2SO_4 . Ξέπλυμα με 20 ml ακετόνη (10ml για δείγματα λιγότερο των 15 gr).

7. Μεταφορά του εκχυλίσματος σε διαχωριστική χοάνη και προσθήκη 40ml διχλωρομεθάνιο και 40ml πετρελαϊκό αιθέρα.(20ml αντίστοιχα για δείγματα έως 15 gr).

8. Ανακίνηση της διαχωριστικής χοάνης για 1 λεπτό, τοποθέτησή της σε ηρεμία μέχρι να διαχωριστούν οι φάσεις.

9. Λήψη της οργανικής φάσης και διήθηση μέσω στρώματος Na_2SO_4 . Μεταφορά του εκχυλίσματος σε σφαιρική φιάλη και συμπύκνωση στον περιστρεφόμενο εξατμιστήρα στους 39°C μέχρι ξηρού;

10. Επαναδιάλυση με προσθήκη 0,5 ml ακετονιτρίλιο και 1ml H_2O , χρήση vortex. Ένα τελικό φιλτράρισμα με φίλτρο μεμβράνης τύπου HVLP.

11. Η ποσότητα 1,5ml του παραπάνω δείγματος χρησιμοποιείται για ανάλυση στην υγρή χρωματογραφία.

4.2.3 Διαδικασία ανάλυσης δειγμάτων ριζών.

Ακολουθήθηκε η παρακάτω πορεία εργασιών:

1. Συλλογή των ριζών όπως περιγράφονται στο Κεφάλαιο 3 από το θερμοκήπιο καλλιέργειας και και τοποθέτησή τους σε καταψύκτη.

2. Τεμαχισμός με πίεση δια χειρός των κατεψυγμένων δειγμάτων σε μικρά τεμάχια

3. Ομογενοποίηση των παραπάνω και λήψη 20gr από αυτά .Σε περίπτωση που το βάρος του δείγματος ήταν λιγότερο από 20gr χρησιμοποιούνταν όλο το δείγμα.

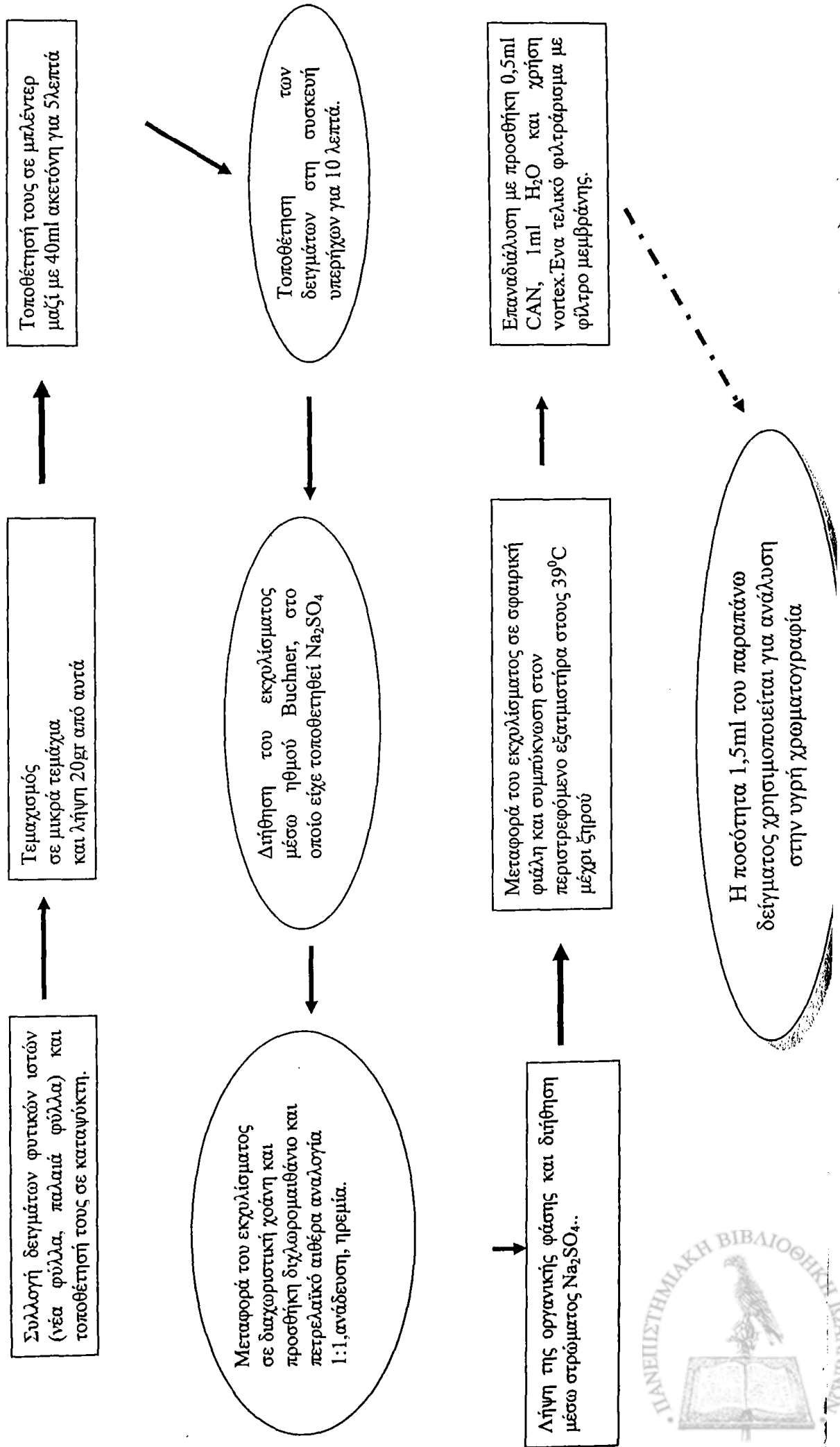


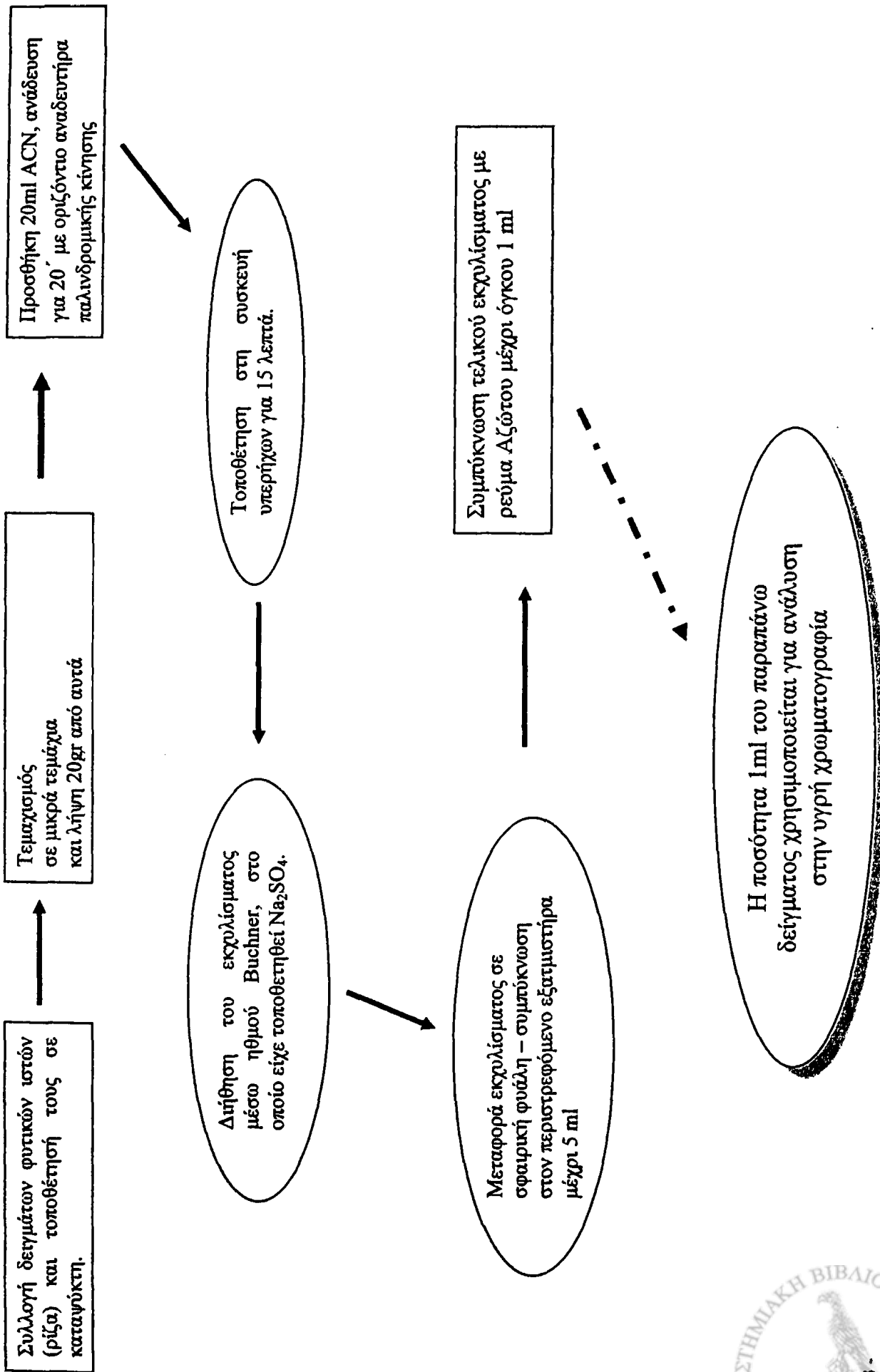
4. Προσθήκη 20ml ακετονιτρίλιο και ανάδευσή τους για 20 λεπτά στον οριζόντιο αναδευτήρα παλινδρομικής κίνησης.
5. Τοποθέτηση των δειγμάτων στη συσκευή υπερήχων για 15 λεπτά.
6. Διήθηση του εκχυλίσματος μέσω ηθμού Buchner, στο οποίο είχε τοποθετηθεί Na_2SO_4 . Ξέπλυμα με 10ml ακετονιτρίλιο.
7. Μεταφορά του εκχυλίσματος σε σφαιρική φιάλη και συμπύκνωση στον περιστρεφόμενο εξατμιστήρα στους 39°C μέχρι 5ml.
8. Συμπύκνωση του τελικού εκχυλίσματος με τη βοήθεια ήπιου ρεύματος Αζώτου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι όγκου 1ml.
9. Η ποσότητα 1ml του παραπάνω δείγματος χρησιμοποιείται για ανάλυση στην υγρή χρωματογραφία.

Στα σχήματα 4.1 και 4.2 δίνεται παραστατικά η πορεία ανάλυσης των δειγμάτων.



Σχήμα 4.1: Πορεία ανάλυσης δειγμάτων νέων και παλιών φύλλων





4.3 Ανακτήσεις-όρια ανίχνευσης

Το imidacloprid εμφανίζει ικανοποιητικά επίπεδα ανάκτησης. Στον πίνακα 4.1 εμφανίζονται οι ανακτήσεις σε δείγματα φύλλων μαρουλιού.

Τα όρια ανίχνευσης ήταν 0,01 ppm για τους φυτικούς ιστούς και 0,1ng/μl για το θρεπτικό διάλυμα.

Πίνακας 4.1

ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ppm)	ΑΝΑΚΤΗΣΗ (%)	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΗΣΗ (RSD %)	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ (%)
0,1	88	4,0	91,67
0,5	93	2,7	
1	94	3,5	



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Αποτελέσματα και συζήτηση του imidacloprid στο θρεπτικό διάλυμα και στους φυτικούς ιστούς

Στους πίνακες 5.1 – 5.12 δίνονται τα αποτελέσματα του προσδιορισμού του imidacloprid στα θρεπτικά διαλύματα απορροής, στα νέα φύλλα, στα παλιά φύλλα και στις ρίζες, για κάθε ένα από τα τρία δοσολογικά σχήματα. Συγκεκριμένα δίδεται για κάθε δειγματοληψία ο μέσος όρος των επαναλήψεων.

Μετά από επεξεργασία των αποτελεσμάτων των παραπάνω πινάκων προκύπτουν τα γραφήματα 5.1 – 5.4, στα οποία δίδεται η πορεία της μέσης περιεκτικότητας των επαναλήψεων και μάλιστα συγκριτικά για τα τρία δοσολογικά σχήματα

Από το γράφημα 5.1 φαίνεται ένα μέγιστο της συγκέντρωσης του διαλύματος απορροής την 14^η ημέρα (4^η δειγματοληψία) από την εφαρμογή, για την υψηλή και μέση δοσολογία ο μέσος όρος φτάνει τα 1,98 µg/ml και 1,33 µg/ml αντίστοιχα. Για την τη χαμηλή δοσολογία παρατηρείται μέγιστο της συγκέντρωσης την 7^η ημέρα (3^η δειγματοληψία), με μέσο όρο 0,79 µg/ml. Μετά από 31 ημέρες από την εφαρμογή του imidacloprid έχουμε ανίχνευση υπολειμάτων στα διαλύματα απορροής σε όλα τα δοσολογικά σχήματα. Για την υψηλή, μέση και χαμηλή δοσολογία ανιχνεύτηκαν 1,26µg/ml, 0,69 µg/ml και 0,32 µg/ml αντίστοιχα.



Από τα γραφήματα 5.2, 5.3, 5.4 είναι η άμεση απορρόφηση του imidacloprid από το ριζικό σύστημα του μαρουλιού και η μετάδοσή του στα φύλλα μέσω του ρεύματος της διαπνοής.

Το μέγιστο της συγκέντρωσης στη ρίζα (γράφημα 5.4) παρατηρείται την 3^η ημέρα (2^η δειγματοληψία) και για τις τρεις δοσολογίες. Ο μέσος όρος για την υψηλή δοσολογία φτάνει τα 2,58 μg/gr, για τη μέση τα 2 μg/gr και για τη χαμηλή τα 3,71 μg/gr. Επίσης φαίνεται μια άμεση απορρόφηση του imidacloprid από τη ρίζα από την 1^η κιόλας δειγματοληψία (1^η ημέρα μετά την εφαρμογή), με τιμές που ανέρχονται 1,49 μg/gr για την υψηλή, 1,77 μg/gr για τη μέση και 2,70 μg/gr για τη χαμηλή δόση.

Στα παλιά φύλλα στα οποία έγιναν τέσσερις συνολικά δειγματοληψίες (γράφημα 5.3), όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3, το μέγιστο της συγκέντρωσης για την υψηλή και μέση δοσολογία παρουσιάζεται την 14^η ημέρα (4^η δειγματοληψία) και φτάνει τα 2,33 μg/gr και 1,39 μg/gr, ενώ για τη χαμηλή δοσολογία την 7^η ημέρα (3^η δειγματοληψία), 1,61 μg/gr

Στα νέα φύλλα το μέγιστο της συγκέντρωσης (γράφημα 5.2) παρατηρείται την 3^η ημέρα (2^η δειγματοληψία) και στα τρία δοσολογικά σχήματα. Ο μέσος όρος είναι για την υψηλή δοσολογία 2,98 μg/gr, μέση 1,57 μg/gr και χαμηλή 0,70 μg/gr. Θα πρέπει να σημειωθεί όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3, ότι κατά την 1^η και 2^η δειγματοληψία ως δείγμα-νέα φύλλα θεωρούνταν όλο το υπέργειο μέρος του φυτού.

Τέλος στο γράφημα 5.5 φαίνεται το ποσοστό του Imidacloprid που απορροφήθηκε από τα νέα φύλλα μαρουλιού στο σύνολο των φυτών (80 φυτά) στις δύο πρώτες δειγματοληψίες και στα τρία δοσολογικά σχήματα. Κατά την ημέρα εφαρμογής του φυτοφαρμάκου στο θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας, οι ποσότητες που δόθηκαν ήταν, 2,4ml (2,688gr) Confidor 200 SL σε 60L θρεπτικού διαλύματος (8,59 ppm imidacloprid) για την υψηλή δοσολογία, 1,6ml (1,792gr) Confidor 200 SL σε 60L θρεπτικού



διαλύματος (5,1 ppm imidacloprid) για τη μεσαία και 0,8ml (0,896gr) Confidor 200 SL σε 60L θρεπτικού διαλύματος (2,54 ppm imidacloprid) για τη χαμηλή δοσολογία. Το ποσοστό το οποίο απορροφήθηκε την επόμενη μέρα (1^η δειγματοληψία) ανέρχεται στο 0,11% για την υψηλή δοσολογία, στο 0,08% για τη μεσαία και στο 0,06% για τη χαμηλή δοσολογία. Αντίστοιχα την 3^η ημέρα μετά την εφαρμογή (2^η δειγματοληψία), τα ποσοστά είναι 0,62%, 0,48% και 0,37%.

Πίνακας 5.1: Συγκέντρωση (μg/ml) Imidacloprid στο θρεπτικό διάλυμα απορροής *υψηλού δοσολογικού σχήματος*, τυπική απόκλιση(SD).

ΧΡΟΝΟΣ	M.O	ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ*	S.D.
1 ημέρα	0,78	0,76-0,80	0,03
3 ημέρες	1,27	1,11-1,41	0,15
7 ημέρες	1,64	1,39-2,11	0,40
14 ημέρες	1,98	1,79-2,38	0,26
24 ημέρες	1,47	1,25-1,73	0,25
31 ημέρες	1,26	1,22-1,30	0,04

* αριθμός επαναλήψεων (4)



Πίνακας 5.2: Συγκέντρωση (μg/ml) Imidacloprid στο θεραπευτικό διάλυμα απορροής *χαμηλού δοσολογικού σχήματος*, τυπική απόκλιση(SD).

ΧΡΟΝΟΣ	M.O	ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ*	S.D.
1 ημέρα	0,17	0,15-0,20	0,03
3 ημέρες	0,46	0,42-0,50	0,05
7 ημέρες	0,79	0,47-1,57	0,50
14 ημέρες	0,67	0,42-0,84	0,18
24 ημέρες	0,42	0,44-0,40	0,03
31 ημέρες	0,32	0,26-0,40	0,07

* αριθμός επαναλήψεων (4)

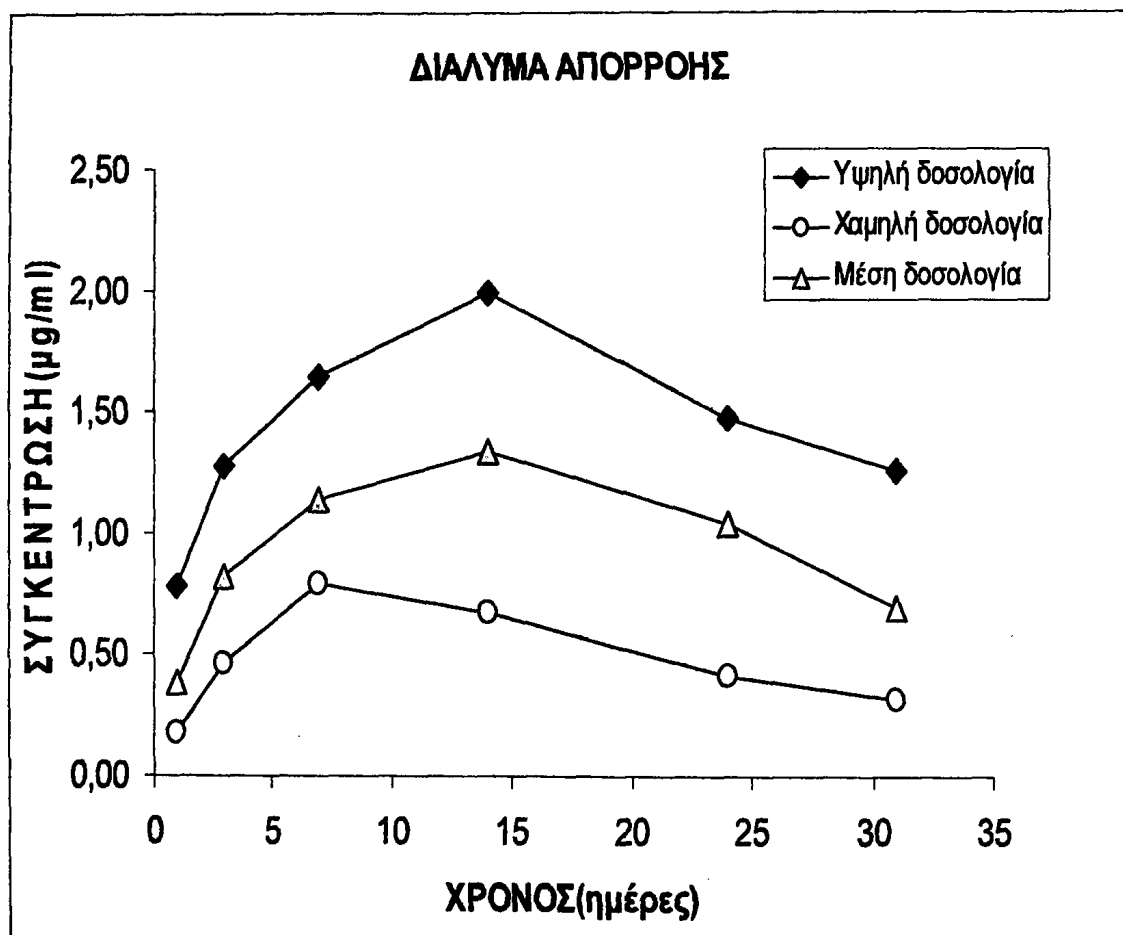
Πίνακας 5.3: Συγκέντρωση (μg/ml) Imidacloprid στο θεραπευτικό διάλυμα απορροής *μεσαίου δοσολογικού σχήματος*, τυπική απόκλιση(SD).

ΧΡΟΝΟΣ	M.O	ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ*	S.D.
1 ημέρα	0,38	0,37-0,39	0,03
3 ημέρες	0,82	0,74-0,91	0,12
7 ημέρες	1,14	1,10-1,35	0,15
14 ημέρες	1,33	1,10-1,45	0,18
24 ημέρες	1,04	0,98-1,15	0,20
31 ημέρες	0,69	0,64-0,74	0,05

* αριθμός επαναλήψεων (4)



Γράφημα 5.1: Μέσες συγκεντρώσεις ($\mu\text{g/ml}$) Imidacloprid στο θρεπτικό διάλυμα απορρόης



Πίνακας 5.4: Συγκέντρωση (μg/gr) Imidacloprid στα νέα φύλλα μαρουλιού στο *υψηλό δοσολογικό σχήμα*, τυπική απόκλιση(SD).

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΣΤΑ ΝΕΑ ΦΥΛΛΑ				
ΧΡΟΝΟΣ	M.O	ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ		S.D.
1 ημέρα	0,77	0,24	1,30	0,75
3 ημέρες	2,98	2,20	3,76	1,1
7 ημέρες	0,46	0,45	0,47	0,003
14 ημέρες	0,42	0,32	0,53	0,15
24 ημέρες	0,19	0,18	0,20	0,02
31 ημέρες	0,25	0,17	0,32	0,10

Πίνακας 5.5: Συγκέντρωση (μg/gr) Imidacloprid στα νέα φύλλα μαρουλιού στο *χαμηλό δοσολογικό σχήμα*, τυπική απόκλιση(SD).

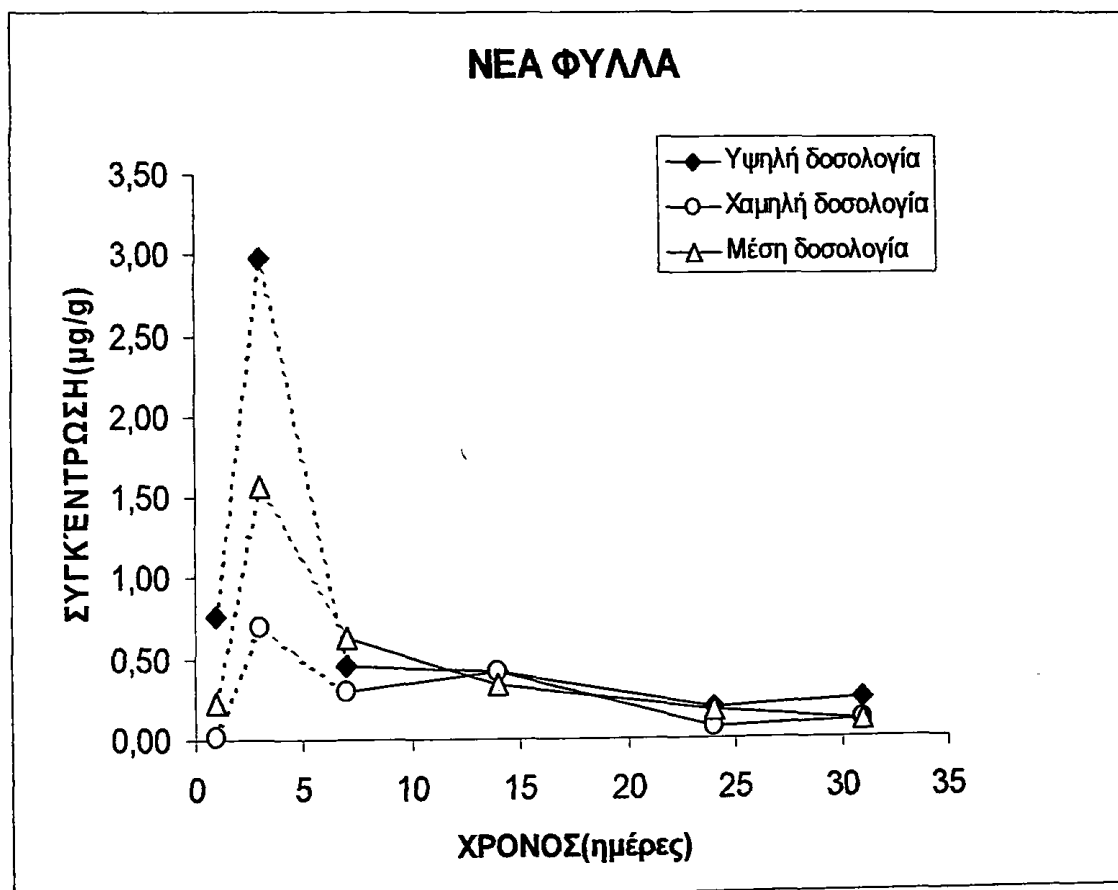
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΣΤΑ ΝΕΑ ΦΥΛΛΑ				
ΧΡΟΝΟΣ	M.O	ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ		S.D.
1 ημέρα	0,02	0,014	0,018	0,003
3 ημέρες	0,70	0,44	0,96	0,36
7 ημέρες	0,30	0,24	0,38	0,09
14 ημέρες	0,41	0,38	0,44	0,04
24 ημέρες	0,06	0,034	0,089	0,04
31 ημέρες	0,11	0,08	1,15	1,03



Πίνακας 5.6: Συγκέντρωση (μg/gr) Imidacloprid στα νέα φύλλα μαρουλιού στο *μεσαίο δοσολογικό σχήμα*, τυπική απόκλιση(SD).

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΣΤΑ ΝΕΑ ΦΥΛΛΑ				
ΧΡΟΝΟΣ	Μ.Ο	ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ		S.D.
1 ημέρα	0,23	0,02	0,44	0,30
3 ημέρες	1,57	1,35	1,79	0,31
7 ημέρες	0,63	0,52	0,73	0,15
14 ημέρες	0,33	0,09	0,56	0,33
24 ημέρες	0,18	0,03	0,33	0,21
31 ημέρες	0,11	0,10	0,12	0,01

Γράφημα 5.2: Μέσες συγκεντρώσεις (μg/gr) Imidacloprid στα νέα φύλλα μαρουλιού



Πίνακας 5.7: Συγκέντρωση ($\mu\text{g/gr}$) Imidacloprid στα παλιά φύλλα μαρουλιού στο *υψηλό δοσολογικό σχήμα*, τυπική απόκλιση(SD).

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΣΤΑ ΠΑΛΙΑ ΦΥΛΛΑ				
ΧΡΟΝΟΣ	M.O	ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ		S.D.
1 ημέρα	-	-	-	-
3 ημέρες	-	-	-	-
7 ημέρες	2,28	1,82	2,72	0,64
14 ημέρες	2,33	2,02	2,64	0,44
24 ημέρες	1,83	1,77	1,88	0,07
31 ημέρες	1,31	0,88	1,74	0,01

Πίνακας 5.8: Συγκέντρωση ($\mu\text{g/gr}$) Imidacloprid στα παλιά φύλλα μαρουλιού στο *χαμηλό δοσολογικό σχήμα*, τυπική απόκλιση(SD).

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΣΤΑ ΠΑΛΙΑ ΦΥΛΛΑ				
ΧΡΟΝΟΣ	M.O	ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ		S.D.
1 ημέρα	-	-	-	-
3 ημέρες	-	-	-	-
7 ημέρες	1,61	0,73	2,49	1,2
14 ημέρες	0,94	0,92	0,96	0,004
24 ημέρες	0,33	0,32	0,34	0,001
31 ημέρες	0,27	0,25	0,31	0,18

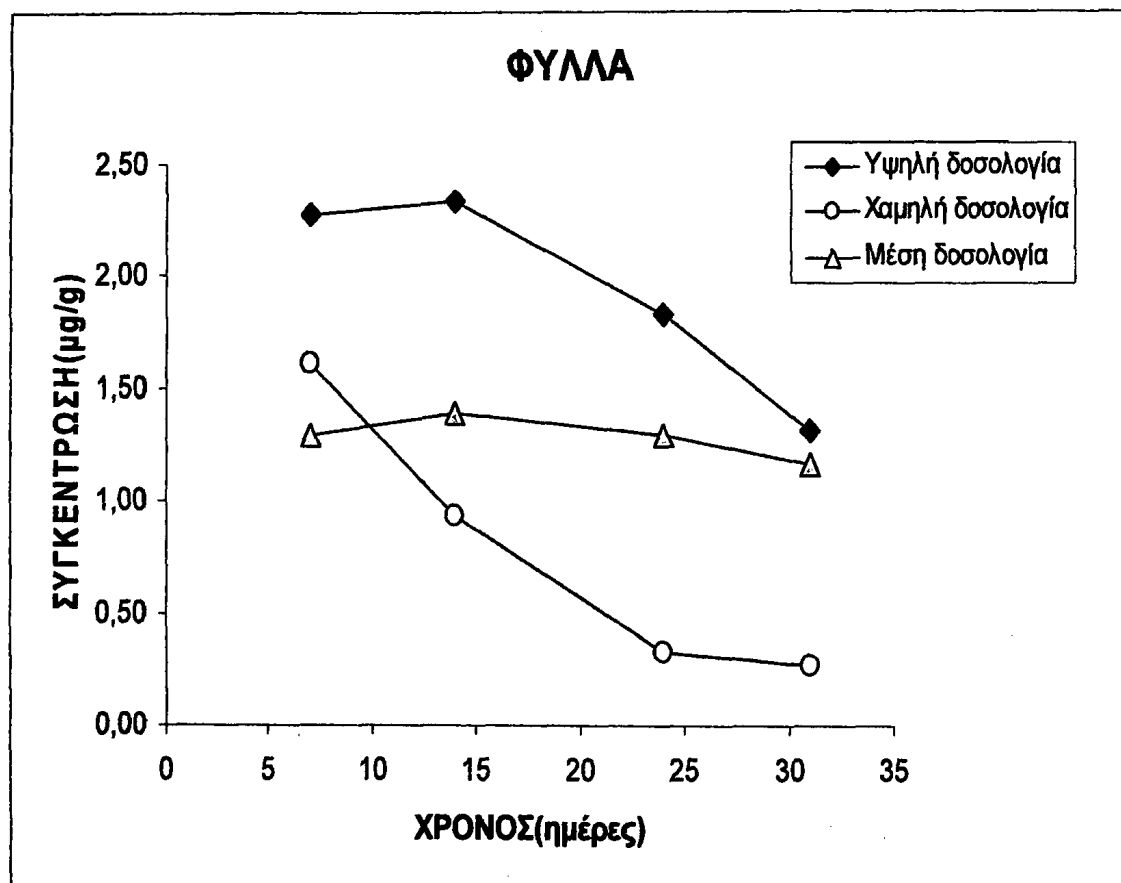


Πίνακας 5.9: Συγκέντρωση ($\mu\text{g/gr}$) Imidacloprid στα παλιά φύλλα μαρουλιού στο *μεσαίο δοσολογικό σχήμα*, τυπική απόκλιση(SD).

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΣΤΑ ΠΑΛΙΑ ΦΥΛΛΑ				
ΧΡΟΝΟΣ	Μ.Ο	ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ		S.D.
1 ημέρα	-	-	-	-
3 ημέρες	-	-	-	-
7 ημέρες	1,29	1,27	1,31	0,001
14 ημέρες	1,39	1,37	1,41	0,02
24 ημέρες	1,29	1,16	1,43	0,2
31 ημέρες	1,16	1,14	1,19	0,03



Γράφημα 5.3: Μέσες συγκεντρώσεις (μg/gr) Imidacloprid στα παλιά φύλλα μαρουλιού



Πίνακας 5.10: Συγκέντρωση (μg/gr) Imidacloprid στις ρίζες μαρουλιού στο *υψηλό δοσολογικό σχήμα*, τυπική απόκλιση(SD).

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΣΤΙΣ ΡΙΖΕΣ				
ΧΡΟΝΟΣ	M.O.	ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ		S.D.
1 ημέρα	1,49	0,38	2,59	1,50
3 ημέρες	2,58	1,23	3,93	0,95
7 ημέρες	0,81	0,55	1,07	0,37
14 ημέρες	0,30	0,26	0,35	0,06
24 ημέρες	0,15	0,12	0,18	0,05
31 ημέρες	0,28	0,24	0,32	0,05

Πίνακας 5.11: Συγκέντρωση (μg/gr) Imidacloprid στις ρίζες μαρουλιού στο *χαμηλό δοσολογικό σχήμα*, τυπική απόκλιση(SD).

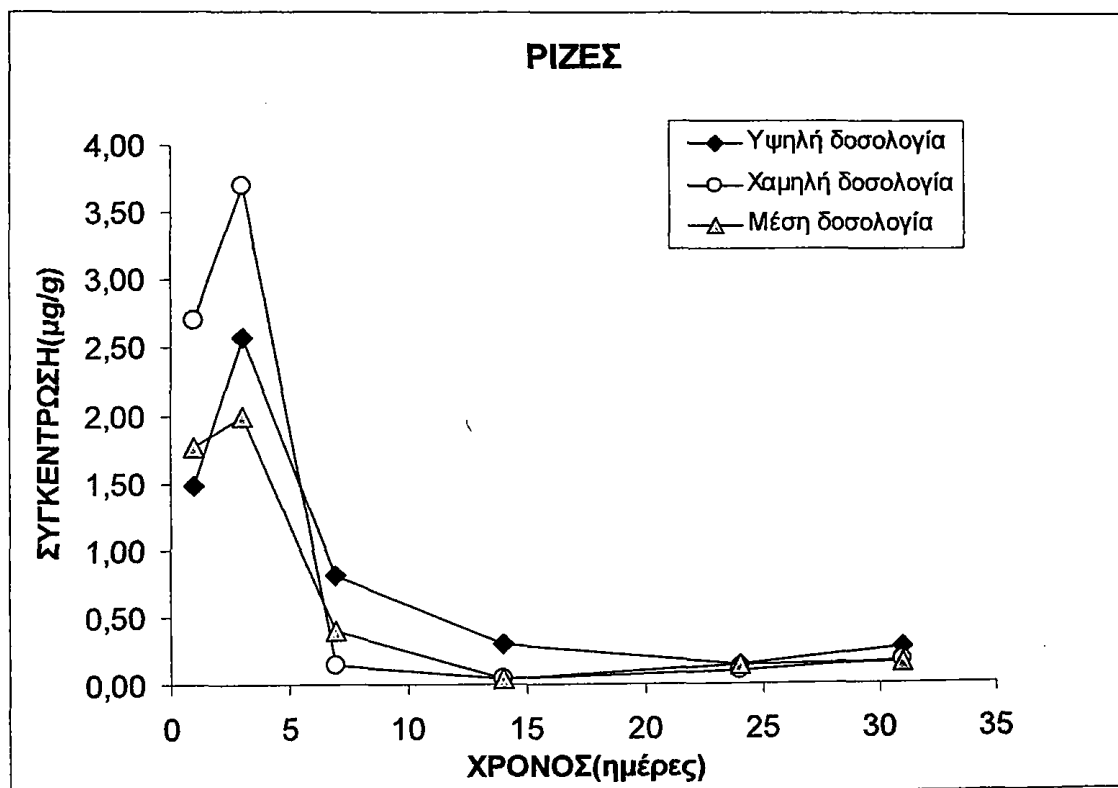
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΣΤΙΣ ΡΙΖΕΣ				
ΧΡΟΝΟΣ	M.O	ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ		S.D.
1 ημέρα	2,70	2,03	3,37	0,95
3 ημέρες	3,71	3	4,42	1,00
7 ημέρες	0,14	0,02	0,26	0,17
14 ημέρες	0,04	0,02	0,07	0,04
24 ημέρες	0,10	0,09	0,11	0,01
31 ημέρες	0,17	0,04	0,29	0,18



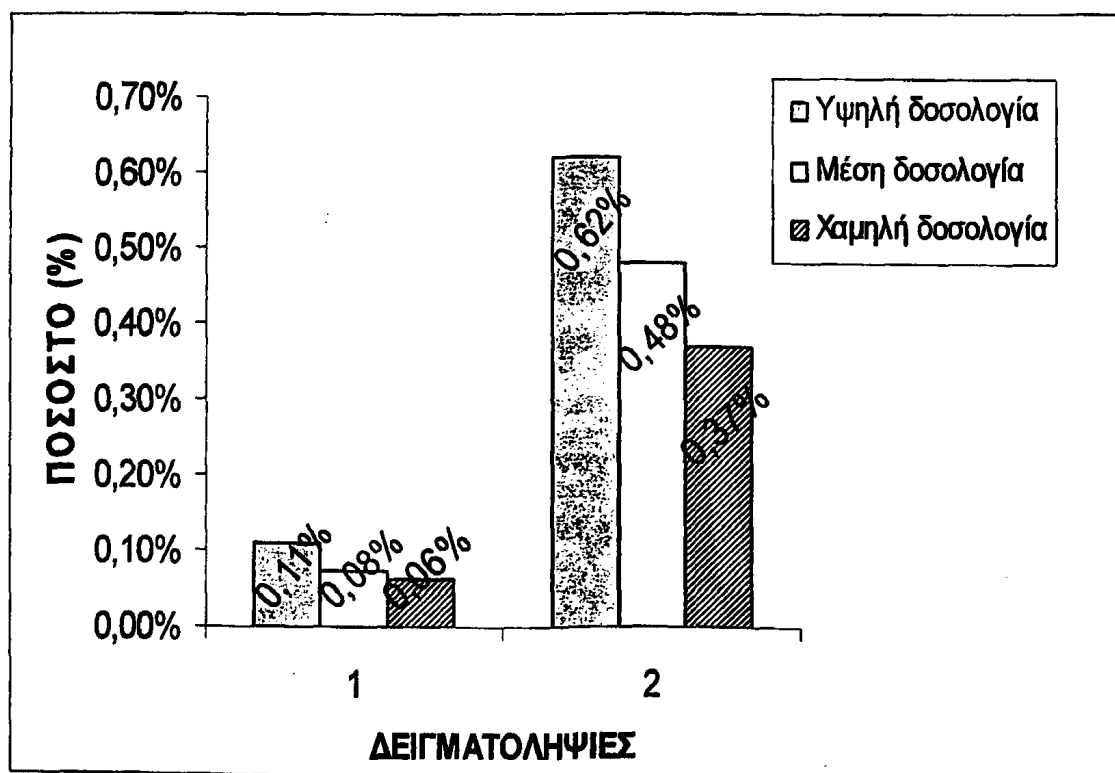
Πίνακας 5.12: Συγκέντρωση (μg/gr) Imidacloprid στις ρίζες μαρουλιού στο μεσαίο δοσολογικό σχήμα, τυπική απόκλιση(SD).

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΣΤΙΣ ΡΙΖΕΣ				
ΧΡΟΝΟΣ	M.O	ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ		S.D.
1 ημέρα	1,77	1,68	1,88	0,14
3 ημέρες	2	1,73	2,25	0,37
7 ημέρες	0,40	0,21	0,58	0,26
14 ημέρες	0,04	0,02	0,05	0,02
24 ημέρες	0,14	0,12	0,16	0,03
31 ημέρες	0,16	0,05	0,27	0,16

Γράφημα 5.4: Μέσες συγκεντρώσεις (μg/gr) Imidacloprid στις ρίζες μαρουλιού



Γράφημα 5.5: Ποσοστό του Imidacloprid που απορροφήθηκε από τα νέα φύλλα μαρουλιού (80 φυτά), στις δύο πρώτες δειγματοληψίες και στα τρία δοσολογικά σχήματα.



5.2 Ποσοτική κατανομή του imidacloprid στους φυτικούς ιστούς

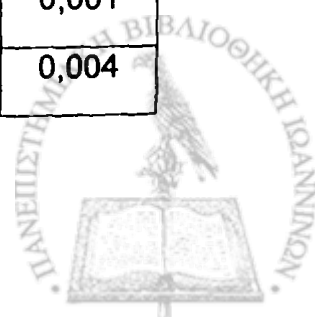
Οι πίνακες και τα γραφήματα της προηγούμενης ενότητας δίνουν την εικόνα της συγκέντρωσης του φυτοφαρμάκου στους φυτικούς ιστούς του μαρουλιού και όχι την ποσότητα αυτού.

Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό απαιτείται η αναγωγή των συγκεντρώσεων στο μέσο όρο της μάζας των φύλλων (παλαιών και νέων) και της ρίζας που συλλέχθηκε.

Με βάση το μέσο όρο της νωπής μάζας των φυτικών ιστών ανά δειγματοληψία και ανά δοσολογικό σχήμα καθώς επίσης και των μέσων όρων των συγκεντρώσεων της δραστικής ουσίας (πίνακες 5.4-5.12), υπολογίζεται η ποσοτική κατανομή του φυτοφαρμάκου στα διάφορα μέρη του φυτού. Τα αποτελέσματα φαίνονται στους πίνακες 5.13-5.15 βάση των οποίων προκύπτουν τα αντίστοιχα γραφήματα 5.6-5.8.

Πίνακας 5.13: Αναγωγή των συγκεντρώσεων του imidacloprid στο υψηλό δοσολογικό σχήμα σε ποσότητες (mg) στα νέα φύλλα, παλαιά φύλλα και ρίζες.

ΔΕΙΓ/ΨΙΕΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (μg/gr)			ΠΟΣΟΤΗΤΑ (mg)		
	ΝΕΑ ΦΥΛΛΑ	ΠΑΛΑΙΑ ΦΥΛΛΑ	ΡΙΖΕΣ	ΝΕΑ ΦΥΛΛΑ	ΠΑΛΑΙΑ ΦΥΛΛΑ	ΡΙΖΕΣ
1 ^η	0,77	-	1,49	0,006	-	0,001
2 ^η	2,98	-	2,58	0,037	-	0,002
3 ^η	0,46	2,28	0,81	0,001	0,066	0,001
4 ^η	0,42	2,33	0,30	0,003	0,146	0,002
5 ^η	0,19	1,83	0,15	0,002	0,423	0,001
6 ^η	0,25	1,31	0,28	0,002	0,381	0,004

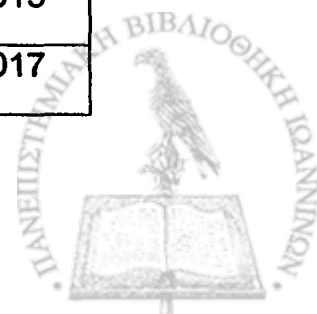


Πίνακας 5.14: Αναγωγή των συγκεντρώσεων του imidacloprid στο χαμηλό δοσολογικό σχήμα σε ποσότητες (mg) στα νέα φύλλα, παλαιά φύλλα και ρίζες.

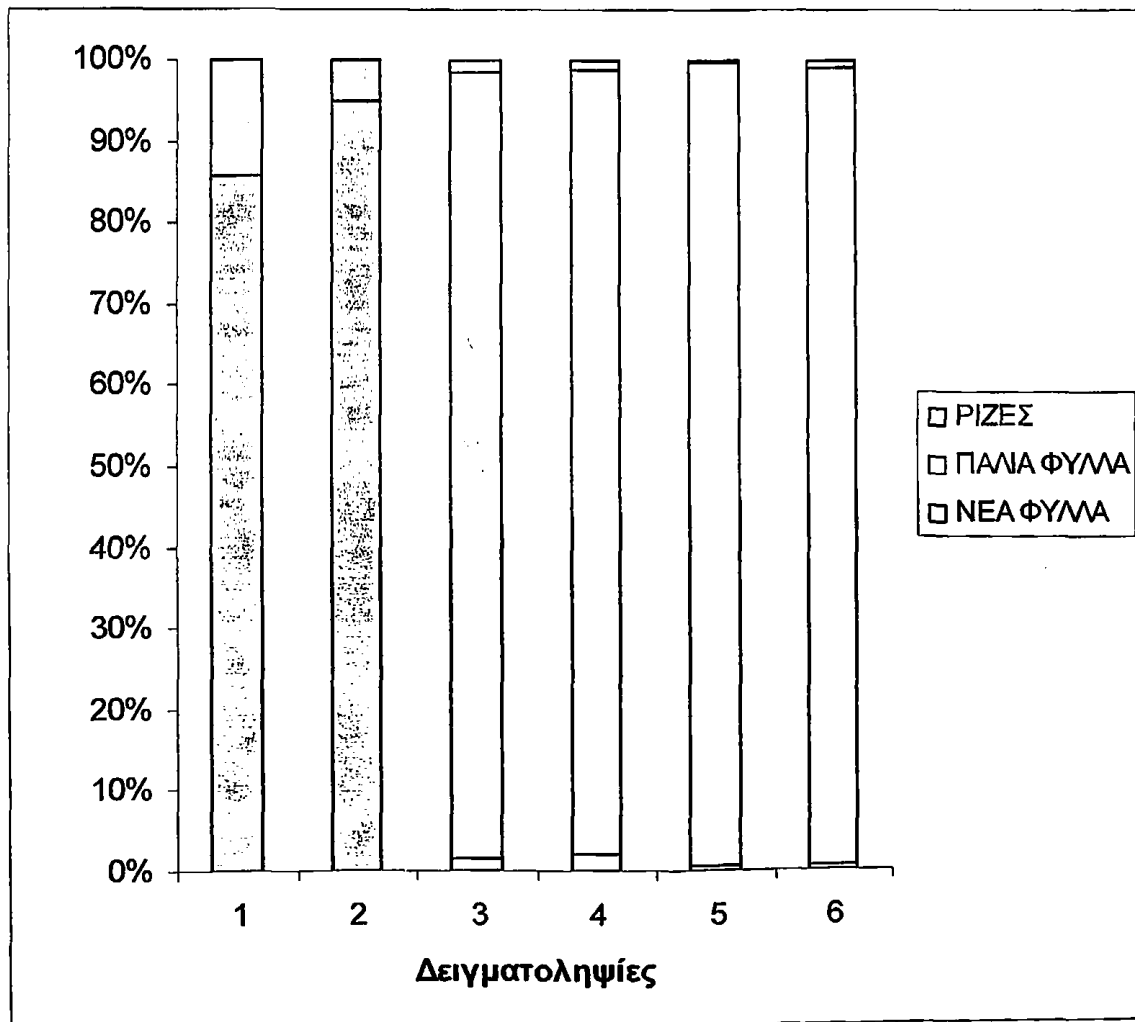
ΔΕΙΓ/ΨΙΕΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (μg/gr)			ΠΟΣΟΤΗΤΑ (mg)		
	ΝΕΑ ΦΥΛΛΑ	ΠΑΛΑΙΑ ΦΥΛΛΑ	ΡΙΖΕΣ	ΝΕΑ ΦΥΛΛΑ	ΠΑΛΑΙΑ ΦΥΛΛΑ	ΡΙΖΕΣ
1 ^η	0,02	-	2,70	0,0001	-	0,0012
2 ^η	0,70	-	3,71	0,0062	-	0,0014
3 ^η	0,30	1,61	0,14	0,001	0,036	0,0002
4 ^η	0,41	0,94	0,04	0,0026	0,067	0,0002
5 ^η	0,06	0,33	0,10	0,0006	0,067	0,0009
6 ^η	0,11	0,27	0,17	0,0007	0,077	0,0021

Πίνακας 5.15: Αναγωγή των συγκεντρώσεων του imidacloprid στο μεσαίο δοσολογικό σχήμα σε ποσότητες (mg) στα νέα φύλλα, παλαιά φύλλα και ρίζες.

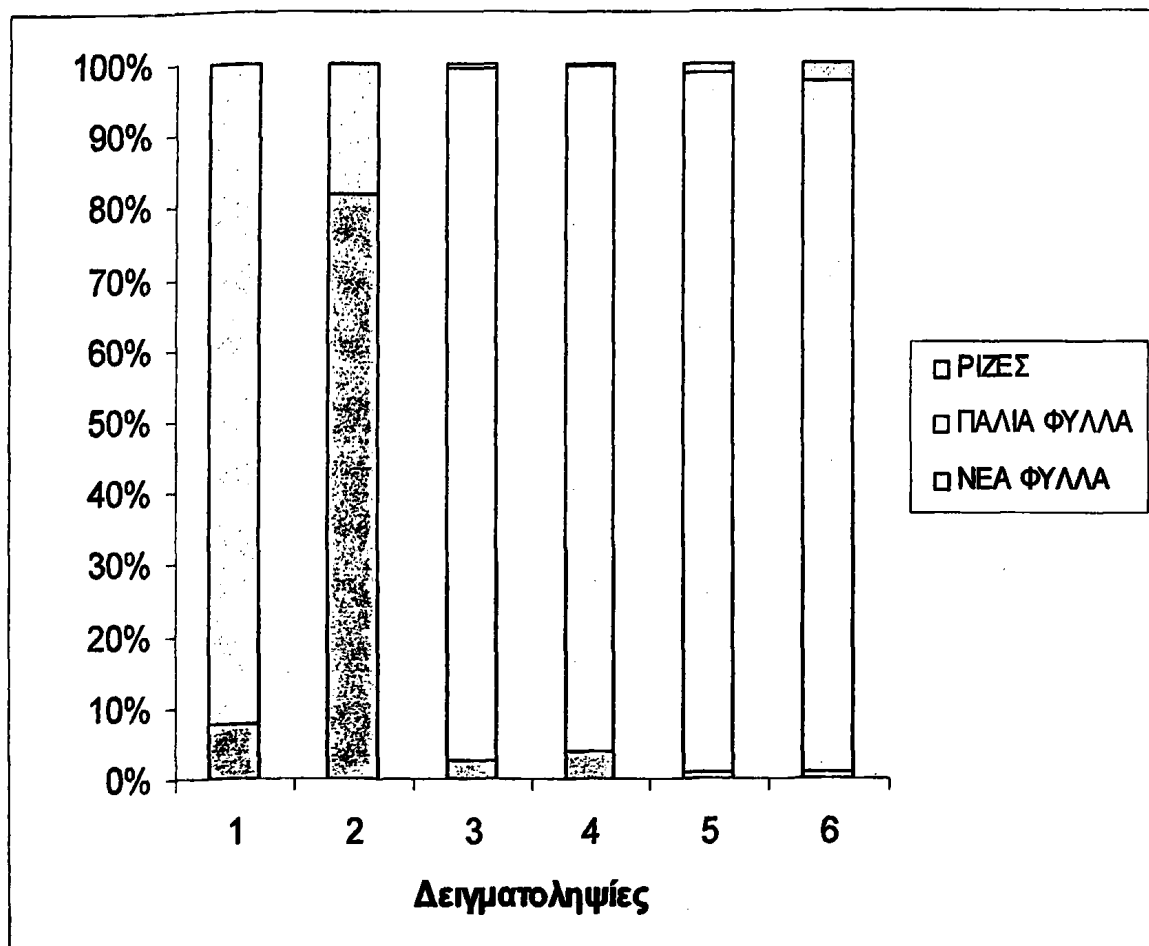
ΔΕΙΓ/ΨΙΕΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (μg/gr)			ΠΟΣΟΤΗΤΑ (mg)		
	ΝΕΑ ΦΥΛΛΑ	ΠΑΛΑΙΑ ΦΥΛΛΑ	ΡΙΖΕΣ	ΝΕΑ ΦΥΛΛΑ	ΠΑΛΑΙΑ ΦΥΛΛΑ	ΡΙΖΕΣ
1 ^η	0,23	-	1,77	0,0015	-	0,0016
2 ^η	1,57	-	2	0,0185	-	0,0013
3 ^η	0,63	1,29	0,40	0,0016	0,038	0,0004
4 ^η	0,33	1,39	0,04	0,0025	0,11	0,0003
5 ^η	0,18	1,29	0,14	0,0015	0,301	0,0013
6 ^η	0,11	1,16	0,16	0,0006	0,257	0,0017



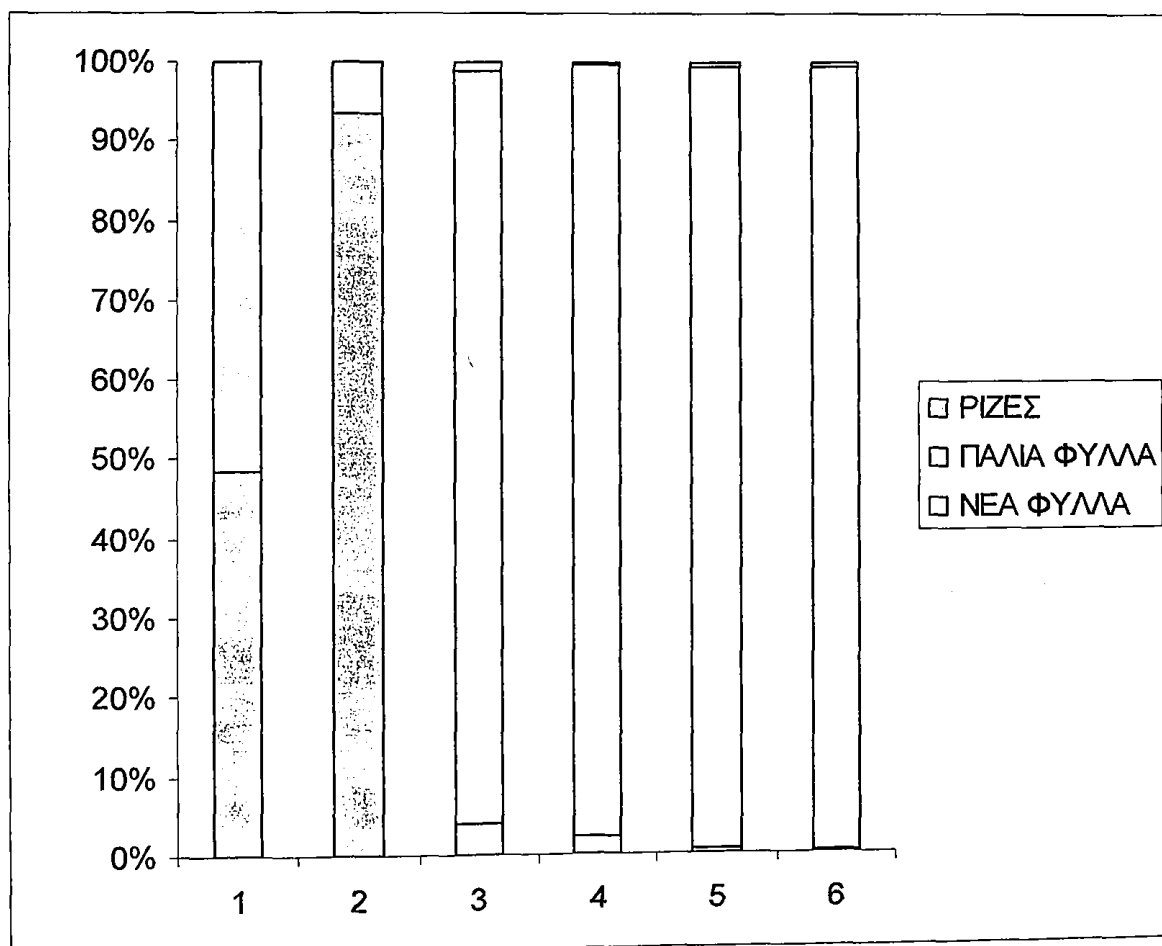
Γράφημα 5.6: Κατανομή του imidacloprid στα νέα φύλλα, παλαιά φύλλα και ρίζες, στο *υψηλό δοσολογικό σχήμα* με ποσοστιαία συνεισφορά στο σύνολο.



Γράφημα 5.7: Κατανομή του imidacloprid στα νέα φύλλα, παλαιά φύλλα και ρίζες, στο χαμηλό δοσολογικό σχήμα με ποσοστιαία συνεισφορά στο σύνολο.



Γράφημα 5.8: Κατανομή του imidacloprid στα νέα φύλλα, παλαιά φύλλα και ρίζες, στο *μεσαίο δοσολογικό σχήμα* με ποσοστιαία συνεισφορά στο σύνολο.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι συγκεντρώσεις του εντομοκτόνου imidacloprid στο θρεπτικό διάλυμα απορροής για την υψηλή (2,4ml (2,688gr) Confidor 200 SL σε 60L θρεπτικού διαλύματος) και μέση (1,6ml (1,792gr) Confidor 200 SL σε 60L θρεπτικού διαλύματος) δοσολογία ακολουθούν την ίδια αυξητική πορεία και φτάνουν στο ανώτερο σημείο (1,98 $\mu\text{g/ml}$ και 1,33 $\mu\text{g/ml}$ αντίστοιχα) ταυτόχρονα την 14^η ημέρα από την εφαρμογή. Στη χαμηλή δοσολογία (0,8ml (0,896gr) Confidor 200 SL σε 60L θρεπτικού διαλύματος) η συγκέντρωση παίρνει τη μεγαλύτερη τιμή της (0,79 $\mu\text{g/ml}$) την 7^η ημέρα από την εφαρμογή. Τελικά και οι τρεις δοσολογίες ακολουθώντας πτωτική τάση φτάνουν μετά από τριανταμία ημέρες σε τιμές αρκετά υψηλές σε σχέση με το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο υπολειμματικής συγκέντρωσης για το πόσιμο νερό 0,1 $\mu\text{g/l}$.

Στο ριζικό σύστημα παρατηρούμε άμεση απορρόφηση του φυτοφαρμάκου και για τα τρία δοσολογικά σχήματα όπως επίσης ταυτόχρονη εμφάνιση του μέγιστου της συγκέντρωσης (3^η ημέρα μετά την εφαρμογή). Συγκεκριμένα για την υψηλή, μέση και χαμηλή δοσολογία έχουμε μέγιστες τιμές συγκέντρωσης 2,58 $\mu\text{g/gr}$, 2 $\mu\text{g/gr}$ και 3,71 $\mu\text{g/gr}$ αντίστοιχα. Στη συνέχεια και οι τρεις δοσολογίες ακολουθούν πτωτική τάση μέχρι και την τελευταία δειγματοληψία (31^η ημέρα)

Όμοια τάση με τη ρίζα παρατηρείται για τις συγκεντρώσεις στα νέα φύλλα, τα οποία όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο κατά τις δύο πρώτες δειγματοληψίες αποτελούν ολόκληρο το υπέργειο τμήμα του φυτού. Εμφανίζουν το μέγιστο ταυτόχρονα (3^η ημέρα από την εφαρμογή)



και τα τρία δοσολογικά σχήματα, και στον ίδιο χρόνο με τη ρίζα. Συγκεκριμένα για την υψηλή, μέση και χαμηλή δοσολογία έχουμε μέγιστες τιμές συγκέντρωσης 2,98 $\mu\text{g/gr}$, 1,57 $\mu\text{g/gr}$ και 0,70 $\mu\text{g/gr}$ αντίστοιχα. Στη συνέχεια έχουμε εκθετική μείωση και οι τελικές συγκεντρώσεις που εμφανίζονται μετά από 31 ημέρες είναι αρκετά χαμηλές.

Στα παλιά φύλλα οι συγκεντρώσεις του υψηλού και μεσαίου δοσολογικού σχήματος έχουν την ίδια πορεία φτάνοντας στο μέγιστο (2,33 $\mu\text{g/gr}$ και 1,39 $\mu\text{g/gr}$) την 14^η ημέρα μετά την εφαρμογή (2^η δειγματοληψία για τα παλιά φύλλα). Στη συνέχεια εμφανίζουν πτωτική τάση, ως την 31η ημέρα, μέχρι ενός ορίου σχετικά υψηλού (1,31 $\mu\text{g/gr}$ για την υψηλή δόση και 1,16 $\mu\text{g/gr}$ για τη χαμηλή) σε σχέση με το MRL (maximum residue levels) το οποίο είναι 1mg/Kg (FAO 2005). Στη χαμηλή δοσολογία παρατηρείται η ανώτερη τιμή της συγκέντρωσης (1,61 $\mu\text{g/gr}$) νωρίτερα και συνεχίζει με πτωτική τάση έως ορίου αρκετά χαμηλότερου (0,27 $\mu\text{g/gr}$) των παραπάνω δοσολογικών σχημάτων και του MRL.



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς του φυτοφαρμάκου imidacloprid σε κλειστό υδροπονικό σύστημα σε καλλιέργεια μαρουλιού.

Συγκεκριμένα εξετάζεται:

- Η απορρόφηση του φυτοφαρμάκου από τα φυτά
- Η κατανομή του στους φυτικούς ιστούς
- Η μέγιστη συγκέντρωση σε αυτούς
- Η μέγιστη συγκέντρωση στο θρεπτικό διάλυμα απορροής
- Η παραμονή του σε αυτό.

Το βασικό πείραμα έλαβε χώρα στο θερμοκήπιο του Τμήματος της Ανθοκομίας – Αρχιτεκτονικής Τοπίου στο ΤΕΙ Ηπείρου στην Άρτα και διήρκεσε συνολικά 31 ημέρες από 8-3-2005 έως 8-4-2005.

Ως υπόστρωμα ανάπτυξης των φυτών χρησιμοποιήθηκε η ελαφρόπετρα. Η υδροπονική εγκατάσταση περιελάμβανε 12 ανεξάρτητα υδροπονικά συστήματα τα οποία αντιστοιχούν σε 12 πειραματικές μονάδες.

Η δραστική ουσία (imidacloprid) χορηγήθηκε μέσω του θρεπτικού διαλύματος. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το σκεύασμα Confidor 200 SL που περιέχει 20,6% β/ο imidacloprid.

Εφαρμόστηκαν τρία δοσολογικά σχήματα ένα για κάθε 4 πειραματικές μονάδες του υδροπονικού συστήματος. Συγκεκριμένα:

▪ **Υψηλή δοσολογία (α):**

2,4ml (2,688gr) Confidor 200 SL σε 60L θρεπτικού διαλύματος (8,59 ppm imidacloprid)



▪ **Χαμηλή δοσολογία (b):**

0,8ml (0,896gr) Confidor 200 SL σε 60L θρεπτικού διαλύματος (2,54 ppm imidacloprid)

▪ **Μεσαία δοσολογία (c):**

1,6ml (1,792gr) Confidor 200 SL σε 60L θρεπτικού διαλύματος (5,1 ppm imidacloprid)

Έγιναν επτά (7) συνολικά δειγματοληψίες Την ημέρα εφαρμογής του φυτοφαρμάκου ληφθήκαν μόνο δείγματα των θρεπτικών διαλυμάτων απευθείας από τα δοχεία τροφοδοσίας. Στη συνέχεια έγιναν άλλες 6 δειγματοληψίες και τα δείγματα προέρχονταν από το θρεπτικό διάλυμα απορροής, την ρίζα των φυτών τα νέα φύλλα, τα οποία για τις δύο πρώτες δειγματοληψίες αποτελούσαν όλο το υπέργειο τμήμα του φυτού, και τα παλιά φύλλα. Οι δειγματοληψίες έγιναν μετά από 1,3,7,14,24,31 ημέρες από την εφαρμογή. Από κάθε πειραματική μονάδα λήφθηκε ένα δείγμα διαλύματος απορροής και ένα φυτό το οποίο χωριζόταν σε ρίζα νέα και παλιά φύλλα.

Τα θρεπτικά διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν για ανάλυση στην υγρή χρωματογραφία μετά από φιλτράρισμα. Για την εκχύλιση των φυτικών ιστών χρησιμοποιήθηκαν Ακετόνη, Διχλωρομεθάνιο, Πετρελαϊκός αιθέρας, Ακετονιτρίλιο.

Ο χρωματογραφικός προσδιορισμός της δραστικής ουσίας έγινε με Υγρή χρωματογραφία Dionex με φασματοφωτομετρικό ανιχνευτή διπλής δέσμης (PDA-100,DAD).

Τα όρια ανίχνευσης ήταν 0,01 ppm για τους φυτικούς ιστούς και 0,1ng/μl για το θρεπτικό διάλυμα.

Οι συγκεντρώσεις του εντομοκτόνου imidacloprid στο θρεπτικό διάλυμα απορροής και για τις τρεις δοσολογίες μετά από τριανταμία ημέρες ήταν σε τιμές αρκετά υψηλές σε σχέση με το ανώτατο



επιτρεπόμενο όριο υπολειμματικής συγκέντρωσης για το πόσιμο νερό 0,1 µg/l .

Στο ριζικό σύστημα παρατηρούμε το μέγιστο της συγκέντρωσης την 3^η ημέρα μετά την εφαρμογή και για τα τρία δοσολογικά σχήματα. Στην τελευταία δειγματοληψία (31^η ημέρα) οι τιμές των συγκεντρώσεων είναι αρκετά χαμηλές.

Στα νέα φύλλα, τα οποία όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο κατά τις δύο πρώτες δειγματοληψίες αποτελούν ολόκληρο το υπέργειο τμήμα του φυτού, εμφανίζεται το μέγιστο ταυτόχρονα (3^η ημέρα από την εφαρμογή) και για τα τρία δοσολογικά σχήματα. Οι τελικές συγκεντρώσεις μετά από 31 ημέρες είναι αρκετά χαμηλές.

Στα παλιά φύλλα οι συγκεντρώσεις του υψηλού και μεσαίου δοσολογικού εμφανίζουν μέγιστο την 14^η ημέρα μετά την εφαρμογή (2^η δειγματοληψία για τα παλιά φύλλα). Στη χαμηλή δοσολογία παρατηρείται η ανώτερη τιμή της συγκέντρωσης νωρίτερα (7^η ημέρα μετά την εφαρμογή). Μετά από 31 ημέρες η υψηλή και η μέση δοσολογία μας δίνουν συγκεντρώσεις αρκετά μεγάλες ,ενώ η χαμηλή δοσολογία αρκετά μικρή συγκέντρωση.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Αλμπάνης Τ.Α., 1997, Φυτοφάρμακα-Χρήση, Επιπτώσεις και Νομοθεσία, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Αλμπάνης Τ.Α., 1999, Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Δημόπουλος, Β., 1998. Φυτοπροστατευτικά προϊόντα. Εκδόσεις ΕΜΒΡΥΟ. Αθήνα.
- Ελευθεροχορινός Η.Γ., 1996, Ζιζανιολογία, Αθήνα.
- Καρακουλάκης Γ.Δ.(1983), "Οξεία και χρόνια Δηλητηρίαση από παρασιτοκτόνα Φάρμακα", Θεσσαλονίκη
- Καρράς Γ.,2003, Συμπεριφορά φυτοφαρμάκων κατά την εφαρμογή τους σε φυτά σε κλειστό υδροπονικό σύστημα. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Σάββας,Δ.,1998.Υδροπονία Φυτών. Άρτα
- Σάββας,Δ., 2000. Παρασκευή θρεπτικών διαλυμάτων. Άρτα
- Χριστοδουλάκης Π., 998, Φυτοφάρμακα-Περιβάλλον, Πρακτικά 2ης Πανελλήνιας Συνάντησης Φυτοπροστασίας
- Adams, P. 2002 Nutritional Control in Hydroponics. In: Hydroponic Production Vegetables and Ornamentals. Savvas D &Passam H. (Eds): Embryo Publications, Athens.
- Albanis T.A. and Manos G., 1995, Intern. J. Environ. Anal Chem., 58, 265-273.
- Bacey J. 2000, Environmental Fate of Imidacloprid
- Bayer Corporation, 1998, Imidacloprid memo to USERA



Bayer CropScience AG, 2002, Environmental Fate of Imidacloprid Vol.55
Special Edition J. Krohn and E. Hellpointner.

Bayer CropScience <http://www.bayercropscience.com>

Benoit, F., and N. Ceustermans, 1995 ; A decade of research on
ecologically sound substrates. Acta. Hort.. 408: 17-29

Ben-Zioni, A.Y., Vadia, Y., and Lips, S.H., 1971. Nitrate uptake by roots
as regulated by nitrate reduction products of the shoots. *Physiol.*
Plant, 24: 288-290.

Brand, Th., Wohanka, W., and Alsanius, B.W., 2001. Enzyme activity
assays for nutrient solution from closed irrigation systems. *Scienta*
Hort. 92, pp: 329-338.

Buckingham S.D. et al., 1995, *Rev. Physiol* 57, 521-546.

Coetzee, J.G.K., Holtzhausen, L.C., and Barnard, R.O., 1993. Optimal air
filled porosity of substrates for citrus nurseries. *Applied Plant Sci.*
7:51-55

Conzales E.F., Cano CM., Vidal M.j., and Galera M.M., 1997, *AOAC*
international, vol.80, No. 5, 1091-1097

Corbett J.R et al, 1984 The biochemical mode of action of pesticides.

Cox L., Koskinen W.C, Yen. P.Y., 1998, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol 62,
342-347.

Cox L. Koskinen W. Yen P, 1998. *Soil Sci. Soc. Am. J.* Vol 62, 911-915

CPA, 2002, <http://www.baa.org.uk/content/knowledgebase/6prod/peswor.asp>

Croll, B.T, 1991, *J. Inst. Wat. Envir. Mangt.*, 5, 389-395



- da Silva, F.F., 1991. Static and dynamic Characterization of container media for irrigation management. M.Sc. Thesis. Faculty of Agriculture. The Hebrew University of Jerusalem, (in English)
- da Silva, F.F., Wallach, R., and Chen, Y., 1995. Hydraulic properties of rockwool slabs used as substrates in horticulture. *Acta Hort.* 401: 71-75.
- Evans, M.R., Konduru, S., and Stamps, R.H., 1996. Source variation in physical and chemical properties of coconut coir dust. *HortSci.* 31 : 965-967.
- Felsot A.S., Evans R.G. and Ruppert J.R., 2003, Chapter 13, American Chemical Society.
- Friesel, P., Milde, G., Stock, R., and Ahlsdorf B., 1986 *Proc. 13th Congr. International Soil Sci. Soc, Hamburg*, pp. 856-871.
- Fytianos K., Konstantinou J., Kalaitzis J., Albanis T., 1988, *Bull. Env. Contam. Toxicol.*, 61,684-689.
- Goutailler, G., Valkte, J.C.,Guillard. C., Paisse, O., and Foure R. 2001. Photocatalyzed degradation of cyromazine in aqueous titanium dioxide suspensions: comparison with photolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology.,A Chemistry* 141, 79-84.
- Goutner V., Charalambidou I., Albanis T.A., 1996, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 58.61-66.
- Greves,C.J., 1983. The Nutrient Film Technique. *Hortic. Rev.*, 5: 1-44.
- Grosch. R.. and Grote, D., 1998. Suppression of *Fytophthora nicotianae* by application of *Bacillus subtilis* in closed soilless culture of tomato plants. *Gartenbauwissenschaft.* 63:3, 103-109



- Harris, J.C., 1981. Rate of hydrolysis. Environmental Behavior of Organic Compounds. In Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Lyman W.J., Reehl, W.F., and Rosenblatt, D.H. (Eds). McGraw-hill New York.
- Heiskanen, J., 1993. Variation in water retention characteristics of peat growth media used in tree nurseries. *Silva Fennica*, 27: 77-97
- Huskes R., and Levsen K., 1997, *Chemosphere*, Vol. 35, No. 12, 3013-3024
- Jensen, M.H. 1991. Hydroponic Culture for the Tropics: Opportunities and Alternatives. Food & Fertilizer Technology Centre, Taiwan.
- Jensen, M.H. and Collins, W.L. 1985. Hydroponic vegetable production. *Hort. Rev.* 7: 483-558.
- Kagabu S. 1997, *Rev. Toxicol* 1, 75-129
- Kipp, J.A., Wever, G., de Kreij, C., 2000. International Substrate Manual. Elsevier, The Netherlands.
- Kollman and Segawa, 1995, data from the DPR RestChem Database
- Krohn J., Hellpointner E., 2002, *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer*, 55, 1-20.
- Lahotay S.J., Harman-Fetcho J.A., and McConnell L.L., 1998, *Marine Pollution Bulletin*, Vol.37, Nos 1-2, 32-34.
- Liu M.Y., and Casida J.E., 1993, *Pestic. Biochem. Physiol.* 46, 40-6
- Malupa, E. 2002, Hydroponic systems In: Hydroponics. In: Hydroponic Production of Vegetables and Ornamentals. Savvas D & Passam H. (Eds): Embryo Publications, Athens.



- Malupa, E., Gerasopoulos, D., Zervaki, D, and Traka-Mavrona, A., 1999. Evolution of soiless culture technique in Greece. A look into the future. In: Regional Working group Greenhouse Crop Production in the Mediterranean Region. Proc. 1st Meeting FAO Thematic Working Group Soiless Culture. Technical Publication No 3. Halkidiki, Greece. pp46-63.
- Masserman M., Tomatis L., Wassermann D. (1974), "Organoclorine compounds in the General Population of the seventies and some of their biological effects", IUPAC-Pesticite Chem-3, Helsinki.
- Matsuda K., Buckingham S.D., Kleier D., Rauh J.J., Grauso M., and Sattelle D.M., 2001, Pharmacological Sciences Vol. 22 No. 11.
- Mavrogianopoulos, G.N., Papadakis, J.G., 1987. The effect of bag size on tomatoes in bags of perlite. Soiless culture 3: 71-76
- Michel, J.C., and Riviere, L.M., 1999; La mouillabilite des substrats organiques. RHM-Revue-Horticol, 406:72-74,76
- Mill. T., Mabey, W., 1988. Hydrolysis of organic chemicals. In The Hanbook of Environmental Chemistry. Volume 2D: Reaction and Processes. Hutzinger, O., (Ed). Springer - Verlag, New York.
- Mullins J.W. 1993, ACS Symposium Series 254, 183-198
- Mumpton, F.A., 1999. La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. Proc. Nat. Acad. Sci. USA., 96 3463-3471
- Neidert E., Trotman R.B., Saschenbrecker P.W., 1994, AOAC International, Vol. 77, No. 1, 18-33.
- Paulitz, T.C., 1997. Biological Control of Root Pathogens in Soiless and Hydroponic Systems. HortScience, Vol. 32(2), pp: 193-196.



- Prasad, M., 1997. Physical chemical and biological properties of coir dust. *Acta Hort.*, 450: 21-29
- Raviv, M., Wallach, R., Silber, A., and Bar, A., 2002. Substrates and their analysis. In: *Hydroponic Production of Vegetables and Ornamentals*. Savvas D & Passam H. (Eds): Embryo Publications, Athens.
- Raviv, M., Wallach, R., Silber, A., Medina, S., and Krasnovsky, A., 1999. The effect of hydraulic characteristics of volcanic materials on yield of roses grown in soilless culture. *J. Am. Soc. Hort. Sci.*, 124: 205-209.
- Raviv, M., Lieth, J.H., Burger, D.W., Wallach, R., 2001. Optimization of transpiration and potential growth rates of "Cardinal" rose with respect to root-zone physical properties. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 126: 638-645.
- Saethre M.G., Orpen H.M., Hofsvang T., (1999), *Crop protection*, 18, 207-215.
- Sarkar M.A., Biswas P.K., Roy S., Kole R.K., Clowdhury A., 1999, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 63:604-609
- Savvas, D. and K. Adamidis. 1999. Automated management of nutrient solutions based on target electrical conductivity, pH, and nutrient concentration ratios. *Journal of Plant Nutrition* 22: 1415-1432.
- Savvas, D., 2002. General Introduction. In: *Hydroponic Production of Vegetables and Ornamentals*. Savvas D & Passam H. (Eds): Embryo Publications, Athens.
- Scholz K. and Splitter M, 1992 *Brighton Crop Prot. Conl. - Pests Dis.* 2. 883-888.



- Schroder, F.G. 1994. Technological development, plant growth and root environment of the Plant Plane Hydroponic System. *Acta Hort.* 361: 201-209
- Schroder, F.G. 1999. Alternative vegetables growth in Hydroponic systems. *Acta Hort.* 481:213-220.
- Sherma J., 1993, *Anal. Chem.* 65, 40R-54R
- Singh S.B., Yaduraju N.T., Kulshrestha G., 1997, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 59, 216-221.
- Solomon K.R., Baker D.B., Richards R.P., Dixon K.R., Klaine S.J., La Point T.W., Kendall R.J., Weisskopf C.P., Giddings J.M., Giesy J.P., Hall L.W., and Williams W.M., (1996), *Environ. Toxicol. Chemistry*, 15, 31-76.
- Soloway S.B. et al., 1979, In *Advances in Pesticide Science Part II* Geissbuhler, H. et al., eds, pp. 206-217, Pergamon Press.
- Sonneveld, C., 2002. Composition of Nutrient Solutions. In: *Hydroponic Production of Vegetables and Ornamentals*. Savvas D & Passam H. (Eds): Embryo Publications, Athens.
- Steiner, A.A., 1976. Nomenclature with Hydroponics. In: *Proc. 4th Inter. Congr. Soilless Culture. IWOSC*, Wageningen: pp19-20.
- Van Os E.A., Gieling, Th.H., Ruijs, M.N.A., 2002. Equipment for hydroponic installation. In: *Hydroponic Production of Vegetables and Ornamentals*. Savvas D & Passam H. (Eds): Embryo Publications, Athens
- Van Os, E.A., 1981. The stationary water growing system opens possibilities to alternative watering methods. *Acta Hort.*, 126: 281-286



- Weswood F., Bean K., Dewar A., Bromilow R., Chamberlain K., 1998, Pesticide Science Vol 55 4, 482-485
- Wever, G., van Leeuwen, A.A., 1995. Measuring mechanical properties of growing media. Acta Hort.. 401: 561-567.
- Winsor, G.W., Hurd, R.g., Price, D. 1979. Nutrient Film Technique. Glasshouse Crop Research Institute, Littlehampton.48pp
- Wohanka, W., 2002. Nutrient Solution Disinfection. In: Hydroponic Production of Vegetables and Ornamentals. Sawas D & Passam H. (Eds): Embryo Publications, Athens.
- Zheng W., Liu W., 1999, Pesticide Science, 554,482-485.

