



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΑΓΡΟΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ»

«Μελέτη της συμπεριφοράς και αποτελεσματικότητας της σύγχρονης δραστικής ουσίας με εντομοκτόνο δράση, Thiamethoxam, σε ανοικτό και κλειστό υδροπονικό σύστημα με εφαρμογή μέσω θρεπτικού διαλύματος σε καλλιέργειες κηπευτικών.»

Λώλη Π. Παναγιώτα
Τεχνολόγος Γεωπόνος Βιολογικής Γεωργίας

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Ιωάννινα 2009



Η παρούσα μεταπτυχιακή μελέτη εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Διατμηματικού προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Αγροχημεία και Βιολογικές Καλλιέργειες», το οποίο αποτελεί σύμπραξη του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με το Τ.Ε.Ι. Ηπείρου.

Το αντικείμενο αυτής της εργασίας προέκυψε από την διαρκώς αυξανόμενη ανάγκη προστασίας τόσο της ανθρώπινης υγείας όσο και του περιβάλλοντος, από τη χρήση των φυτοφαρμάκων. Για την καλλιέργεια των φυτικών ειδών έχουν αναπτυχθεί εναλλακτικοί τρόποι, κάποιιοι λιγότερο και κάποιιοι περισσότερο διαφορετικοί από την καλλιέργεια του εδάφους. Η υδροπονική καλλιέργεια αποτελεί έναν από αυτούς τους τρόπους και μάλιστα συνιστά ένα σχετικά νέο, αλλά δυναμικό και ταχύτατα εξελισσόμενο τρόπο. Αυτό το καινούργιο πεδίο άνοιξε νέους ορίζοντες σε βασικούς κλάδους της Γεωπονίας όπως η θρέψη, η λίπανση των φυτών αλλά και η φυτοπροστασία. Στον ελεγχόμενο χώρο του θερμοκηπίου δημιουργούνται διαφορετικά δεδομένα σε σχέση με τον αγρό. Επομένως είναι επιτακτική η ανάπτυξη της έρευνας σε αυτό τον τομέα της καλλιέργειας των φυτών.

Αναφορικά με τον κλάδο της φυτοπροστασίας στις υδροπονικές καλλιέργειες, προτάθηκε και εν συνεχεία εφαρμόστηκε η χορήγηση της φυτοπροστατευτικής ουσίας μέσω του θρεπτικού διαλύματος. Με τον τρόπο αυτό μειώθηκε η άμεση επαφή αυτών των ενώσεων με το προσωπικό και ταυτόχρονα η εξάτμισή τους κατά τη διάρκεια της εφαρμογής, η οποία είναι ιδιαίτερα έντονη στο χώρο του θερμοκηπίου.

Η ύπαρξη διαφορετικών υποστρωμάτων στις υδροπονικές καλλιέργειες μεταβάλλει την πορεία που ακολουθούν τα φυτοφάρμακα από τη στιγμή της εφαρμογής τους και μετά. Έτσι λοιπόν, ή δεν υφίστανται ή λαμβάνουν χώρα με τελείως διαφορετικό τρόπο οι φυσικές, χημικές και μικροβιακές διεργασίες που σχετίζονται με τη μεταφορά και τη διάσπαση των αγροχημικών. Επιπλέον η καλλιέργεια φυτικών ειδών σε υποστρώματα επηρεάζει τη χορηγούμενη δοσολογία της φυτοπροστατευτικής ουσίας συµμεταβάλλοντας με αυτό τον τρόπο την αποτελεσματικότητα αλλά και την παρουσία της στον περιβάλλοντα χώρο. Αναζητώντας πληροφορίες για την ποσότητα εφαρμογής και το χρονικό διάστημα από την τελευταία επέμβαση, διαπιστώθηκε ότι οι φαρμακευτικές εταιρίες όχι μόνο δεν έχουν τους αντιστοίχους καταλόγους για τις υδροπονικές καλλιέργειες αλλά επίσημα δεν συνιστούν την εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών προϊόντων μέσω του θρεπτικού διαλύματος.

Η παρούσα εργασία μελετά τη δραστική ουσία Thiamethoxam, η οποία ανήκει στην κατηγορία των Νεονικοτινοειδών. Τα τελευταία αποτελούν μια σημαντική κατηγορία εντομοκτόνων με ευρύ φάσμα εφαρμογών και ανάλογο πεδίο έρευνας. Η υπό μελέτη δραστική ουσία χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση των αφίδων, του φυλλοκνίστη και του αλευρώδη. Στην συγκεκριμένη μελέτη ερευνήθηκε η συμπεριφορά, η κινητικότητα, η υπολλειματικότητα του Thiamethoxam καθώς και η αποτελεσματικότητα του έναντι του Αλευρώδη του Θερμοκηπίου (*Trialeurodes vaporariorum*) σε θερμοκηπιακή καλλιέργεια τομάτας, σε υπόστρωμα περλίτη και πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Φαρμακολογίας και στο θερμοκήπιο του Τμήματος Ανθοκομίας & Αρχιτεκτονικής Τοπίου του Τ.Ε.Ι. Ηπείρου.

Σκοπός αυτής της διατριβής είναι να δώσει κάποιες πρώτες απαντήσεις, αρχικά για τη συμπεριφορά και αποτελεσματικότητα της συγκεκριμένης ένωσης αλλά και γενικότερα των φυτοφαρμάκων στις υδροπονικές καλλιέργειες.



Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Ανθοκομίας & Αρχιτεκτονικής Τοπίου του Τ.Ε.Ι. Ηπείρου κ. Πατακιούτα Γεώργιο για την ιδέα της συγκεκριμένης εργασίας, την καθοδήγηση και τη βοήθειά του, τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Αλμπάνη Τριαντάφυλλο για τη συμβολή του στην πραγματοποίηση της συγκεκριμένης εργασίας, την κα. Λαμπροπούλου Δήμητρα Δρ. Χημικό για τις συμβουλές της καθώς και τους Καθηγητές κ. Μάνο Γεώργιο του Τμήματος Φυτικής Παραγωγής του Τ.Ε.Ι. Ηπείρου και κ. Παπαδόπουλο Γεώργιο του Τμήματος Ανθοκομίας & Αρχιτεκτονικής Τοπίου για την παραχώρηση των απαραίτητων εργαστηριακών οργάνων για την εκτέλεση και ολοκλήρωση του αναλυτικού μέρους του πειράματος.

Επίσης ένα θερμό ευχαριστώ οφείλω στις συμφοιτήτριές μου Τσορλιανού Δήμητρα και Αναγνώστου Μυρτώ – Γλυκερία και στις φοιτήτριες του Τμήματος Ανθοκομίας & Αρχιτεκτονικής Τοπίου Λούτσου Βασιλική και Σακκά Αθανασία για την ουσιαστική συνεργασία που είχαμε.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς και τον αδελφό μου για την ηθική συμπαράσταση, τη βοήθεια την κατανόηση και την υποστήριξη που δείχνουν στις αποφάσεις μου όλα αυτά τα χρόνια.



Πίνακας Περιεχομένων

Κεφάλαιο 1ο Υδροπονία και Υδροπονικά Συστήματα

1.1 Εισαγωγή – Ορισμοί	8
1.2 Ιστορική Αναδρομή	9
1.3 Συστήματα και Μέθοδοι Υδροπονικών Καλλιεργειών	10
1.3.1 Μέθοδοι καλλιέργειας χωρίς στερεά υποστρώματα	10
1.3.1.1 Καλλιέργεια σε μεμβράνη θρεπτικού διαλύματος (NFT)	
– Καλλιέργεια σε ρέον θρεπτικό διάλυμα	10
1.3.1.2. Καλλιέργεια σε πολλαπλά κανάλια (NGS)	10
1.3.1.3. Καλλιέργεια σε λεκάνες θρεπτικού διαλύματος	11
1.3.1.4. Καλλιέργεια με τη μέθοδο της αεροπονίας	11
– Καλλιέργεια σε ψεκαζόμενο θρεπτικό διάλυμα	
1.3.2. Καλλιέργεια σε ανόργανα πορώδη υποστρώματα	11
1.3.2.1. Καλλιέργεια σε φυσικά αδρανή υλικά	11
1.3.2.2 .Καλλιέργεια σε λεκάνες με χαλίκια	12
1.3.2.3. Καλλιέργεια σε ανόργανα πορώδη υποστρώματα	12
1.4 Συστήματα κυκλοφορίας του θρεπτικού διαλύματος	13
1.4.1 Το Κλειστό Υδροπονικό Σύστημα (Closed / Recirculating)	13
1.4.2. Ανοιχτό Υδροπονικό Σύστημα (Open)	13

Κεφάλαιο 2^ο Υποστρώματα – Θρ. Διάλυμα – Φυτοφάρμακα

2.1 Το υπόστρωμα	15
2.1.1. Φυσικά Χαρακτηριστικά του υποστρώματος	15
2.1.2 Χημικά Χαρακτηριστικά του υποστρώματος	16
2.2 Το θρεπτικό διάλυμα	17

Κεφάλαιο 3^ο Φυτοφάρμακα και Υδροπονική Καλλιέργεια

3.1 Φυτοφάρμακα και Υδροπονία	19
3.2 Η τύχη των φυτοφαρμάκων στα κλειστά υδροπονικά συστήματα	19
3.2.1. Φυσικές διεργασίες	19
3.2.2. Χημικές, μικροβιακές και φωτοχημικές διεργασίες	20
3.3. Η τύχη των φυτοφαρμάκων στα ανοιχτά υδροπονικά συστήματα	21
3.4. Η τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον	21
3.5 Φυτοπροστατευτικά προϊόντα και επιφανειακά νερά	24
3.6. Φυτοπροστατευτικά προϊόντα και υπόγεια ύδατα	27
3.7. Τα εντομοκτόνα	29
3.8. Κατηγορίες Εντομοκτόνων	30
3.9. Έντομα και Εντομοκτόνα	31



Κεφάλαιο 4° Φυσικοχημικές Ιδιότητες του Thiamethoxam – Αναλυτικές Τεχνικές

4.1. Τα Νεονικοτινοειδή	32
4.1.1. Τρόπος δράσης των Νεονικοτινοειδών	33
4.1.2. Μεταβολική οδός των Νεονικοτινοειδών	35
4.2. Ταυτότητα, Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες του Thiamethoxam	36
4.3. Το φάσμα δράσης	40
4.4. Μέγιστο Όριο Υπολειμματικότητας (Maximum Residue Limits - MRLs)	42

Κεφάλαιο 5° - Πειραματικός Σχεδιασμός

5.1 Το θερμοκήπιο, το Υδροπονικό Σύστημα και η λειτουργία του	43
5.2. Το υπόστρωμα της καλλιέργειας	44
5.3. Πειραματικός σχεδιασμός – Εφαρμογή του Thiamethoxam	45
5.4. Το Θρεπτικό Διάλυμα	49
5.4.1. Η σύσταση του θρ. διαλύματος για το 1° πείραμα	50
5.4.2. Η σύσταση του θρ. διαλύματος για το 2° πείραμα	51
5.5. Αντιδραστήρια – Διαλύτες – Εξοπλισμός	53
5.6. Συνθήκες Λειτουργίας του Χρωματογράφου – Εσωτερικά πρότυπα	54
5.7. Διαδικασία Ανάλυσης Δειγμάτων	56
5.7.1. Διαδικασία ανάλυσης δειγμάτων φυτικών ιστών	56
5.7.2. Διαδικασία ανάλυσης δειγμάτων Θρεπτικού Διαλύματος Ρίζας και Διαλύματος Απορροής	57
5.7.3. Διαδικασία ανάλυσης δειγμάτων καρπού	58

Κεφάλαιο 6° Αποτελέσματα – Συζήτηση 1° Πείραμα

6.1. Συμπεριφορά Thiamethoxam στο θρεπτικό διάλυμα	59
6.2. Συμπεριφορά Thiamethoxam στους φυτικούς ιστούς της τομάτας	62
6.3. Αναλύσεις υπολειμμάτων Thiamethoxam στα δείγματα καρπού τομάτας	64
6.4 Αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας του Thiamethoxam ενάντια στον αλευρώδη των θερμοκηπίων (<i>Trialeurodes vaporariorum</i>)	67
6.5. Γενικά Συμπεράσματα 1 ^{ου} πειράματος	70



Κεφάλαιο 7^ο Αποτελέσματα – Συζήτηση 2^ο Πείραμα

7.1. Συμπεριφορά Thiamethoxam στο θρεπτικό διάλυμα	72
7.2. Συμπεριφορά Thiamethoxam στους φυτικούς ιστούς της τομάτας	75
7.3. Αναλύσεις υπολειμμάτων Thiamethoxam στα δείγματα καρπού τομάτας	78
7.4. Γενικά Συμπεράσματα 2ου πειράματος	81
Βιβλιογραφία	83



Κεφάλαιο 1^ο Υδροπονία και Υδροπονικά Συστήματα

1.1 Εισαγωγή - Ορισμοί

Με την ευρεία έννοια του όρου, **Υδροπονία (Hydroponics)** ή χωρίς έδαφος καλλιέργεια είναι η χρήση οποιασδήποτε μεθόδου καλλιέργειας φυτών που δεν έχει σχέση με το φυσικό έδαφος ή με ειδικά μείγματα εδάφους. Ορισμένες φορές αναφέρεται και ως τεχνητή καλλιέργεια και ανέδαφος γεωργία. Ειδικά ο τελευταίος όρος χρησιμοποιείται στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται οργανικά ή άλλα μη αδρανή υποστρώματα.

Με τη χρήση της υδροπονίας ως μέσο ανάπτυξης των φυτών, τα τελευταία καλλιεργούνται είτε επάνω σε πορώδη αδρανή υποστρώματα στα οποία προστίθεται θρεπτικό διάλυμα, είτε σε σκέτο θρεπτικό διάλυμα (Μαυρογιαννόπουλος., 2006).

Εκτός του όρου υδροπονία, έχουν επικρατήσει και άλλοι όροι όπως αυτός της **υδροκαλλιέργειας (water culture)**, που στα ελληνικά είναι ταυτόσημος με την υδροπονία. Στη διεθνή βιβλιογραφία όμως ο όρος **water culture** αναφέρεται σε καλλιέργειες που αναπτύσσονται σε καθαρό διάλυμα, ενώ ο όρος **hydroculture** αναφέρεται σε καλλιέργειες ανθοκομικών φυτών που αναπτύσσονται σε φυτοδοχεία με αδρανές υλικό που τροφοδοτούνται σε τακτά χρονικά διαστήματα με θρεπτικό διάλυμα (Καρράς., 2003).

Η υδροπονική καλλιέργεια αποτελεί μια επεκτεινόμενη δραστηριότητα, διότι επιτυγχάνει βελτιστοποίηση του περιβάλλοντος της ρίζας και οδηγεί αφενός σε αύξηση της απόδοσης των φυτών και αφετέρου σε βελτίωση της ποιότητας των παραγόμενων προϊόντων. Εξίσου σημαντική είναι και η δυνατότητα καλλιέργειας φυτών σε περιοχές με κακής ποιότητας εδάφη.

Εκτός από το βελτιωμένο περιβάλλον ανάπτυξης της ρίζας οι υδροπονικές καλλιέργειες παρουσιάζουν και άλλα πλεονεκτήματα όπως: η απαλλαγή των φυτών από τις ασθένειες του εδάφους και επομένως αποφυγή επιβάρυνσης της επιχείρησης με το κόστος της απολύμανσης. Εξοικονόμηση νερού και θρεπτικών στοιχείων, γιατί περιορίζονται οι απώλειες από επιφανειακές διαρροές και βαθιά διείσδυση του νερού στο έδαφος. Αποφυγή ρύπανσης του περιβάλλοντος και ιδιαίτερα του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα. Περιορισμός της σκληρής χειρωνακτικής εργασίας, που είναι αναγκαία στις καλλιέργειες εδάφους καθώς και απλοποίηση του προγράμματος των εργασιών της παραγωγικής επιχείρησης, γιατί δεν απαιτείται βελτίωση του εδάφους, όπως αυτή της κατεργασίας του εδάφους.

Τα σημαντικότερα μειονεκτήματα των υδροπονικών καλλιεργειών είναι τα ακόλουθα: χαρακτηρίζονται ως σχετικά ευαίσθητα συστήματα καλλιέργειας, χωρίς μεγάλες ανοχές λαθών. Επίσης για ένα καλό αποτέλεσμα απαιτούνται περισσότερες από τις συνήθεις γνώσεις του καλλιεργητή. Τέλος η υδροπονική καλλιέργεια απαιτεί μεγάλο βαθμό τεχνικής επιδεξιότητας και καλή γνώση των επιπτώσεων των παραγόντων του περιβάλλοντος στην ανάπτυξη και παραγωγή των φυτών (Μαυρογιαννόπουλος., 2006).



1.2 Ιστορική Αναδρομή

Από το Μεσαίωνα μέχρι το 18^ο αιώνα ήταν κοινή πίστη ότι τα φυτά τρεφόταν μόνο με το νερό και ότι το έδαφος τους προσέφερε μόνο στήριξη. Οι επιστημονικές βάσεις της υδροπονίας τέθηκαν από τους Γερμανούς φυσιολόγους Sachs και Κνορ κατά την περίοδο από το 1860 έως το 1900 (Καρράς., 2003). Η πυκνότητα των διαλυμάτων σε ανόργανα θρεπτικά στοιχεία κυμαινόταν από 0,1 – 0,6% και την εποχή αυτή προσδιορίστηκαν ως απαραίτητα 10 από τα αναγκαία ανόργανα στοιχεία για την ανάπτυξη των ριζών.

Μετά το 1900, εκτός από τις χημικές ιδιότητες των στοιχείων, δόθηκε προσοχή και στις φυσικές ιδιότητες του υποστρώματος ανάπτυξης και του περιβάλλοντος της ρίζας. Το 1914 ο W.E.Tottingham δημοσίευσε μια ερευνητική εργασία για την ποσοτική σύνθεση των στοιχείων του διαλύματος και τη φυσιολογική τους επίδραση στο φυτό, ενώ ο Hoagland το 1919 – 20 βρήκε ότι διαλύματα με συγκέντρωση στοιχείων αποτέλεσμα, αρκεί να γινόταν συχνή ανανέωση. Κατά την περίοδο αυτή όλες οι πειραματικές εργασίες γινόταν σε υπόστρωμα άμμου.

Με τις εργασίες τους το 1923 οι A.L Bakke και L.W.Erdman αποδεικνύουν ότι η ανάπτυξη των φυτών με υδροπονική μέθοδο ήταν πολύ καλύτερη από αυτήν του εδάφους. Λίγα χρόνια μετά, και συγκεκριμένα το 1938 αρχίζει η πρώτη εμπορική εκμετάλλευση υδροπονικών καλλιεργειών στις Η.Π.Α. και τη Β. Ευρώπη. Γρήγορα όμως εγκαταλείφθηκε λόγω διαφόρων τεχνικών προβλημάτων καθώς και της υψηλής τιμής των χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούσαν.

Η μεγάλη πρακτική εφαρμογή της υδροπονίας ξεκινά από το Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο, με σκοπό να καλύψει τις διατροφικές ανάγκες των αμερικανικών στρατευμάτων και πολιτών στα νησιά του Ειρηνικού Ωκεανού.

Από το 1950 και μετά ο Steiner ανέπτυξε την τεχνική της καλλιέργειας σε φιλμ θρεπτικού διαλύματος (NFT), που από το 1996 και έπειτα είχε σημαντική εξάπλωση στη Μ. Βρετανία, με τις προσπάθειες του Cooper. Το 1976 αναπτύχθηκε στη Δανία η τεχνική της καλλιέργειας με αδρανές υλικό τον ορυκτοβάμβακα, που είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη εμπορική μέθοδος στη Β. Ευρώπη σήμερα.

Η αύξηση του πληθυσμού της γης και η επιτακτική ανάγκη κάλυψης των διατροφικών του αναγκών αποτελεί έναν από τους βασικότερους λόγους για τους οποίους η υδροπονία κερδίζει συνεχώς έδαφος. Η ανάπτυξη των φυτών απουσία του φυσικού εδάφους, θα μπορούσε να αξιολογηθεί αρνητικά γιατί είναι μια διαδικασία που απομακρύνει την παραγωγή των τροφίμων από το φυσικό περιβάλλον. Από την άλλη μεριά όμως οι άνθρωποι προκείμενου να αυξήσουν το ποσοστό των καλλιεργήσιμων εκτάσεων προχωρούν σε εκχερσώσεις δασών, στην εντατική καλλιέργεια του εδάφους και στη χρησιμοποίηση μεγάλων ποσοτήτων χημικών φυτοφαρμάκων. Μέσα από αυτό το πρίσμα η καλλιέργεια των φυτών εκτός του φυσικού εδάφους προστατεύει το περιβάλλον και την υγεία. Επιπλέον οι σύγχρονες μέθοδοι επιτρέπουν τον ακριβή προσδιορισμό των απαραίτητων θρεπτικών στοιχείων για την ανάπτυξη των φυτών, χωρίς να υπάρχει επιβάρυνση τόσο του περιβάλλοντος όσο και της ανθρώπινης υγείας.



1.3 Συστήματα και Μέθοδοι Υδροπονικών Καλλιεργειών

Ανάλογα με την τεχνολογία και τα υλικά που χρησιμοποιούνται για αυτό το σκοπό, οι υδροπονικές καλλιέργειες ταξινομούνται σε διάφορα συστήματα και μεθόδους. Οι τρεις κυριότερες είναι: η καλλιέργεια χωρίς στερεό υπόστρωμα, η καλλιέργεια σε ανόργανο αδρανές υπόστρωμα και η καλλιέργεια σε οργανικό υπόστρωμα.

1.3.1. Μέθοδοι καλλιέργειας χωρίς στερεά υποστρώματα

1.3.1.1. Καλλιέργεια σε μεμβράνη θρεπτικού διαλύματος (NFT) – Καλλιέργεια σε ρέον θρεπτικό διάλυμα

Εδώ τα φυτά αναπτύσσονται σε μακριά αδιάβροχα κανάλια όπου ρέει ένα πολύ ρηχό ρεύμα ανακυκλούμενου θρεπτικού διαλύματος. Η ρίζα αναπτύσσεται επάνω στο θρεπτικό διάλυμα χωρίς να υπάρχει κάποιο πορώδες υπόστρωμα. Η ανάπτυξη της ρίζας οδηγεί στη δημιουργία ενός πλέγματος ριζών στο οποίο συμπλέκονται όλες οι ρίζες των φυτών του καναλιού και αυτό αποτελεί το κάτω στήριγμα των φυτών. Το ρηχό ρεύμα του θρεπτικού διαλύματος περνά κάτω από το ριζικό πλέγμα, ενώ το επάνω μέρος του ριζικού πλέγματος- αν και είναι υγρό - βρίσκεται περισσότερο στον αέρα, γεγονός που του επιτρέπει καλή οξυγόνωση. Το θρεπτικό διάλυμα τροφοδοτείται από το υψηλότερο σημείο του καναλιού και με τη βαρύτητα καταλήγει στο χαμηλότερο σημείο, απ' όπου με σωληνώσεις επιστρέφει στη δεξαμενή του θρεπτικού διαλύματος.

Για να έχει σωστή απόδοση η παραπάνω μέθοδος θα πρέπει το κανάλι να έχει ομοιόμορφη κλίση ώστε η ροή του νερού να μην παρουσιάζει ανωμαλίες, επίσης το πλάτος του καναλιού να είναι αρκετό προκειμένου το νερό να ρέει ομοιόμορφα σε όλο το μήκος. Η βάση του καναλιού να είναι τελείως επίπεδη και οριζόντια, και τέλος η παροχή του θρεπτικού διαλύματος να ρυθμίζεται συνεχώς κατά τέτοιο τρόπο ώστε, στο τέλος των καναλιών να υπάρχει πάντα μια μικρή ροή, χωρίς όμως να υψώνεται η στάθμη του διαλύματος στα κανάλια.

1.3.1.2. Καλλιέργεια σε πολλαπλά κανάλια (NGS)

Με τη μέθοδο αυτή τα φυτά αναπτύσσονται σε μακριά αδιάβροχα κανάλια κατασκευασμένα από πλαστικό φύλλο, λευκό από την έξω πλευρά και μαύρο από την εσωτερική, χωρίς πορώδες υπόστρωμα. Το κάθε κανάλι αποτελείται από τρία τουλάχιστον επίπεδα (το ένα κάτω από το άλλο), τα οποία επικοινωνούν μεταξύ τους με μεγάλες οπές. Το κάθε κανάλι κρέμεται από δύο οριζόντια σύρματα που στηρίζονται σε κατακόρυφα στηρίγματα μπηγμένα στο έδαφος, με τέτοιο τρόπο που το κανάλι να έχει μια κλίση 1,5%.

Το θρεπτικό διάλυμα απλώνεται στη βάση του πρώτου επιπέδου και ρέει με τη βαρύτητα στραγγίζοντας ως το κατώτερο επίπεδο, από όπου επιστρέφει στο δοχείο του θρεπτικού διαλύματος. Το θρεπτικό διάλυμα ανακυκλούται. Η ρίζα αναπτύσσεται στο θρεπτικό διάλυμα διεισδύοντας σε όλα τα επίπεδα. Αυτή η μέθοδος θεωρείται ότι πλεονεκτεί έναντι του NFT, γιατί επιτρέπει καλύτερη οξυγόνωση και υπάρχει η δυνατότητα μεγαλύτερης παροχής νερού από αυτό που απορροφά η ρίζα, χωρίς να δημιουργούνται προβλήματα αερισμού και γι' αυτό δεν απαιτείται συνεχής ρύθμιση της παροχής του νερού.



1.3.1.3. Καλλιέργεια σε λεκάνες θρεπτικού διαλύματος

Τα φυτά αναπτύσσονται σε λεκάνες πλάτους 80 εκατοστών και βάθους 20 – 30 εκατοστών. Οι λεκάνες είναι συνεχώς γεμάτες με θρεπτικό διάλυμα και τα φυτά έχουν συνεχώς εμβαπτισμένη τη ρίζα τους στο διάλυμα. Τα φυτά συνήθως τοποθετούνται σε πλάκες πολυστερίνης στις οποίες έχουν διανοιχτεί οπές για να περάσουν οι ρίζες. Σε αυτό το σύστημα αντλίες αέρα προωθούν συνεχώς αέρα μέσα στο θρεπτικό διάλυμα.

Ο αέρας κατανέμεται ομοιόμορφα σε όλη τη μάζα του θρεπτικού διαλύματος με σωλήνες που βρίσκονται στον πυθμένα της λεκάνης και φέρουν οπές κατά διαστήματα. Η συνεχής λειτουργία των αντλιών αέρα εξασφαλίζει την καλή οξυγόνωση της ρίζας, αυξάνοντας τη διάλυση του οξυγόνου στο διάλυμα και κυρίως με τη συσώρευση φυσαλίδων αέρα στην περιοχή της ρίζας. Σε αυτό το σύστημα απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στη ρύθμιση του pH, γιατί διαλύονται και μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα στο διάλυμα.

1.3.1.4. Καλλιέργεια με τη μέθοδο της αεροτονίας - Καλλιέργεια σε ψεκαζόμενο θρεπτικό διάλυμα

Είναι ένα κλειστό σύστημα, όπου τα φυτά αναπτύσσονται σε μακριά αδιάβροχα κανάλια σταθερού σχήματος, χωρίς πορώδες υπόστρωμα. Το ριζικό σύστημα των φυτών δε βρίσκεται συνεχώς μέσα στο θρεπτικό διάλυμα. Με το σύστημα αυτό γίνεται άριστη στράγγιση του πλεονάζοντος διαλύματος και επομένως πολύ καλή οξυγόνωση της ρίζας.

Τα κανάλια τοποθετούνται με κλίση 1 – 1,5% και στο επάνω μέρος είναι ανοικτά ή φέρουν οπές όπου τοποθετούνται πλάκα πολυστερίνης στην οποία ανοίγονται οπές και τοποθετούνται τα φυτά. Η στήριξη των φυτών στις οπές των κλειστών καναλιών γίνεται με σφουγγάρι πολυουρεάνης. Η στεγανοποίηση των καναλιών γίνεται με πλαστικό φύλλο. Σε αυτό το σύστημα απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στη ρύθμιση του pH, γιατί διαλύονται και μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα στο διάλυμα που μειώνει την οξύτητα του διαλύματος.

1.3.2. Καλλιέργεια σε ανόργανα πορώδη υποστρώματα

Διακρίνεται σε δύο υποκατηγορίες: την καλλιέργεια σε φυσικά αδρανή υλικά και την καλλιέργεια σε διογκωμένα ορυκτά.

1.3.2.1. Καλλιέργεια σε φυσικά αδρανή υλικά

Περιλαμβάνει την καλλιέργεια σε σάκους με ελαφρόπετρα, την καλλιέργεια σε άμμο, σε λεκάνες με χαλίκια και την καλλιέργεια σε βερμικουλίτη.

Η ελαφρόπετρα χαρακτηρίζεται από πορώδη δομή που προέρχεται από τη διαφυγή αερίων της λάβας κατά την απότομη ψύξη του μείγματος. Το pH της είναι σχεδόν ουδέτερο και η ηλεκτρική της αγωγιμότητα χαμηλή. Το βάρος της κυμαίνεται μεταξύ 720 kg/m³ και 550 kg/m³. Αποτελείται από οξείδιο του πυριτίου, οξείδιο του αργιλίου, τριοξείδιο του σιδήρου, οξείδιο του ασβεστίου, οξείδιο του μαγνησίου, οξείδιο του καλίου, οξείδιο του νατρίου. Η καλλιέργεια γίνεται σε δοχεία και υπερυψωμένα κανάλια καλλιέργειας, τα οποία δημιουργούνται με πολυστερίνη ή πλαστικό φύλλο στηριγμένο σε μεταλλικό σκελετό.



Η άμμος είναι ανόργανο υλικό με pH 7 (εξαρτάται πολύ από την προέλευση και το μητρικό υλικό). Δε χρησιμοποιείται η άμμος που προέρχεται από ασβεστόλιθο, γιατί με το όξινο θρεπτικό διάλυμα που χρησιμοποιείται στις υδροπονικές καλλιέργειες διαλυτοποιείται το ασβέστιο. Έχει χαμηλό πορώδες και παρουσιάζει υψηλή ικανότητα συγκράτησης νερού. Έχει χαμηλή ρυθμιστική και εναλλακτική ικανότητα. Η άμμος που προέρχεται από ποταμούς δεν περιέχει άλατα, αλλά πριν χρησιμοποιηθεί απαιτείται να αποστειρωθεί. Η καλλιέργεια γίνεται συνήθως με το ανοικτό σύστημα μέσα σε λεκάνες ή αυλάκια που δημιουργούνται στο έδαφος και απομονώνονται από το υπόλοιπο έδαφος με πλαστικό φύλλο.

1.3.2.2. Καλλιέργεια σε λεκάνες με χαλίκια

Τα φυτά αναπτύσσονται σε λεκάνες πλάτους 80 – 120 εκατοστών και βάθους 20 – 30 εκατοστών. Όταν η λεκάνη βρίσκεται στην επιφάνεια του εδάφους και καλλιεργούνται μικρού ύψους φυτά, επιλέγεται το μικρότερο πλάτος της λεκάνης, γιατί διευκολύνονται οι καλλιεργητικές εργασίες. Η τροφοδοσία του θρεπτικού διαλύματος γίνεται με συνεχή πλημμυρικά γεμίσματα της λεκάνης μέχρι ύψους 5 εκατοστών από το χείλος και στη συνέχεια, από το χαμηλότερο σημείο της λεκάνης, στραγγίζει το θρεπτικό διάλυμα πίσω στη δεξαμενή. Συνήθως χρησιμοποιείται χαλίκι από γρανίτη. Η ρίζα αναπτύσσεται συγκετρώνοντας στην επιφάνειά της νερό σε κάθε πλημμυρίδα. Η συχνότητα της άρδευσης ρυθμίζεται, έτσι ώστε η πλημμυρίδα να ξεκινά μόλις έχει γίνει πλήρης στράγγιση του θρεπτικού διαλύματος από τη λεκάνη. Η κατάληψη του χώρου της λεκάνης από το νερό και η απόσυρση του δρα και ως αντλία αέρα, διευκολύνοντας την καλή οξυγόνωση της ρίζας.

1.3.2.3. Καλλιέργεια σε ανόργανα πορώδη υποστρώματα

Περιλαμβάνει την καλλιέργεια σε ορυκτοβάμβακα και την καλλιέργεια σε σάκους περλίτη.

Ο ορυκτοβάμβακας είναι διογκωμένο ανόργανο υλικό και οι πρώτες ύλες από τις οποίες αποτελείται είναι ο βασάλτης, ασβεστόλιθος και γαιάνθρακας σε αναλογία 4:1:1. έχει βάρος 52 – 75 kg/m³, στην αρχή της καλλιέργειας αντιδρά αλκαλικά και το pH του είναι περίπου 7. παρουσιάζει πολύ χαμηλή ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Η καλλιέργεια γίνεται σε πλάκες μήκους 0,8 – 1,2 m με διάφορα πλάτη και πάχη, ανάλογα με τη διάρκεια ζωής της καλλιέργειας και το ρυθμό διαπνοής του φυτού. Χρησιμοποιείται για 1 – 3 χρόνια και μετά πρέπει να ανακυκλώνεται. Στην περίπτωση που η ανακύκλωσή του δεν είναι δυνατή, απορρίπτεται σε βάθος μέσα στο έδαφος και καλύπτεται με παχύ στρώμα χώματος. Η απόρριψή του σε ανοιχτό χώρο εγκυμονεί κινδύνους για τον άνθρωπο, γιατί όταν στεγνώσει οι λεπτές του ίνες παρασύρονται από τον άνεμο και αιωρούνται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την είσοδό τους στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου.

Η διαμόρφωση της καλλιέργειας μπορεί να γίνει όπως και στον ορυκτοβάμβακα. Και σε αυτή τη μέθοδο η καλλιέργεια μπορεί να γίνει με ανακύκλωση του διαλύματος ή χωρίς ανακύκλωση. Το μέγεθος των σάκων στις ετήσιες καλλιέργειες υπολογίζεται έτσι ώστε για κάθε φυτό να αντιστοιχούν 9 λίτρα περλίτη για καλλιέργειες με μέσο ρυθμό διαπνοής όπως η τομάτα και 11 λίτρα για φυτά με υψηλότερο ρυθμό όπως το αγγούρι.

1.4. Συστήματα κυκλοφορίας του θρεπτικού διαλύματος

Εδώ η διάκριση γίνεται ανάλογα με το αν το χρησιμοποιούμενο θρεπτικό διάλυμα που περισσεύει και απορρέει από το ριζόστρωμα μετά το πότισμα, συλλέγεται και επαναχρησιμοποιείται μετά από έλεγχο και διόρθωση των χαρακτηριστικών του ή απορρίπτεται στο περιβάλλον. Για τη διάθεση του θρεπτικού διαλύματος χρησιμοποιούνται δύο τρόποι:

1.4.1. Το Κλειστό Υδροπονικό Σύστημα (Closed / Recirculating)

Σε αυτή την περίπτωση το απορρέον θρεπτικό διάλυμα ή θρεπτικό διάλυμα απορροής επαναχρησιμοποιείται. Το θρεπτικό διάλυμα οδηγείται με το σύστημα άρδευσης στα φυτά και αυτό που στραγγίζει από το περιβάλλον της ρίζας τους οδηγείται πίσω στη δεξαμενή, διορθώνεται ως προς το pH και την ηλεκτρική αγωγιμότητα και τέλος ξαναχρησιμοποιείται για την τροφοδοσία των φυτών. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα το διάλυμα πρέπει να διορθώνεται και ως προς τη σωστή αναλογία των ιόντων του.

Όλα τα ιόντα που προσφέρονται με το θρεπτικό διάλυμα ή απορροφώνται από το ριζικό σύστημα των φυτών ή παραμένουν στο διάλυμα και αυξάνουν συνεχώς την αλατότητά του. Γι' αυτό στο κλειστό σύστημα απαιτείται καλής ποιότητας νερό γιατί τα ιόντα που πιθανόν να περιέχει το νερό δεν απορρίπτονται αλλά συσσωρεύονται στο διάλυμα. Επίσης κρίνεται αναγκαία η συχνή χημική ανάλυση του θρεπτικού διαλύματος. Αν η συγκέντρωση με χρησίμων ιόντων γίνει μεγάλη, ένα μέρος ή το σύνολο του θρεπτικού διαλύματος απορρίπτεται.

Στα κλειστά συστήματα μπορεί να χρησιμοποιηθεί πορώδες υπόστρωμα ή όχι. Όταν χρησιμοποιείται πορώδες υπόστρωμα, η ροή του θρεπτικού διαλύματος είναι συνήθως ασυνεχής, γιατί το υπόστρωμα παίζει το ρόλο μικρής δεξαμενής θρεπτικού διαλύματος για τη ρίζα. Όταν δε χρησιμοποιείται πορώδες υπόστρωμα, τότε η ροή του θρεπτικού διαλύματος στη ρίζα είναι συνήθως συνεχής. Ο ρυθμός ροής του θρεπτικού διαλύματος είναι μεγάλος, περίπου διπλάσια ροή νερού στο ριζικό σύστημα από την απορροφούμενη και έτσι δεν παρουσιάζεται έλλειψη θρεπτικών στοιχείων στο ριζικό σύστημα.

Είναι φανερό ότι με το κλειστό σύστημα γίνεται οικονομία τόσο στο νερό όσο και στα χρησιμοποιούμενα λιπάσματα, αν και απαιτεί ακριβότερο εξοπλισμό. Ωστόσο 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. Η απολύμανση του θρεπτικού διαλύματος μπορεί να γίνει με θέρμανση, με τη χρήση ακτινοβολίας, με χημικούς χειρισμούς όπως: εφαρμογή όζοντος, χλωρίου, ιωδίου και με φίλτρα όπως: μεμβράνες και βιολογικά φίλτρα.

1.4.2. Το Ανοιχτό Υδροπονικό Σύστημα (Open)

Εδώ το απορρέον θρεπτικό διάλυμα δεν επαναχρησιμοποιείται και αποβάλλεται στο περιβάλλον. Γενικά, οι απώλειες κατιόντων στα ανοιχτά υδροπονικά συστήματα είναι μεγαλύτερες των κλειστών και περίπου ίδιες με αυτές των αρδευόμενων καλλιεργειών του εδάφους. Τα συστήματα αυτά είναι ευκολότερο να τα διαχειριστεί κάποιος, γιατί το περιβάλλον της ρίζας επηρεάζεται περισσότερο από τη σύνθεση του θρεπτικού διαλύματος με το οποίο τροφοδοτούνται.

Κεφάλαιο 2^ο Υποστρώματα – Θρεπτικό Διάλυμα – Φυτοφάρμακα

Ιδιότητες υποστρωμάτων και θρεπτικού διαλύματος που επηρεάζουν τη συμπεριφορά και την τύχη των φυτοφαρμάκων

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων αλλά και του θρεπτικού διαλύματος επηρεάζουν τη συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων που εφαρμόζονται στις υδροπονικές καλλιέργειες.

2.1. Το υπόστρωμα

Στην υδροπονία ιδανικό υπόστρωμα για όλες τις καλλιέργειες είναι το χημικά αδρανές υπόστρωμα, γιατί μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια η προσφορά των θρεπτικών στοιχείων στα φυτά και είναι εύκολη η ρύθμιση της θρέψης τους μόνο μέσω του θρεπτικού διαλύματος. (Καρράς., 2003).

Η σταθερή δομή, η ομοιόμορφη σύσταση, η ευκολία στη χρήση, η χαμηλή τιμή αγοράς, το μεγάλο χρονικό διάστημα χρήσης και η απαλλαγή από παθογόνους μικροοργανισμούς και σπόρους ζιζανίων είναι από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει το υπόστρωμα, εκτός της χημικής αδράνειας. Η αξιολόγηση των υποστρωμάτων βασίζεται στην ικανότητα τους να αποθηκεύουν νερό και αέρα, αλλά και να εφοδιάζουν με αυτά το φυτό καθώς και στην επίδραση που έχουν στο θρεπτικό διάλυμα.

2.1.1. Φυσικά Χαρακτηριστικά του υποστρώματος

Τα σπουδαιότερα φυσικά χαρακτηριστικά που θα αναφερθούν παρακάτω είναι: η Φαινόμενη Πυκνότητα και το Διαθέσιμο Νερό.

Ως **Φαινόμενη Πυκνότητα ρ_B (Bulk Density)** ορίζεται η μάζα ενός πληθυσμού σωματιδίων ανά μονάδα όγκου. Είναι πάντα μικρότερη από την πραγματική πυκνότητα των ανεξάρτητων σωματιδίων. Η φαινόμενη πυκνότητα και το πορώδες είναι αντιστρόφως ανάλογα μεγέθη, όμως αυτή η σχέση δεν ισχύει όταν τα σωματίδια έχουν κλειστούς πόρους, όπως στην περίπτωση του περλίτη και της ελαφρόπετρας.

Στις θερμοκηπιακές καλλιέργειες επιζητείται μικρή φαινόμενη πυκνότητα, ώστε να είναι εύκολη η τοποθέτηση του υλικού, χωρίς μεγάλη δαπάνη εργασίας. Από την άλλη μεριά στην περίπτωση υδροκαλλιέργειας μεγάλων φυτών σε φυτοδοχεία η μεγάλη φαινόμενη πυκνότητα είναι απαραίτητη προκειμένου να είναι δυνατή η στήριξη του φυτού.

Ωφέλιμο Πορώδες (Effective Pore Space) είναι ο όγκος που καταλαμβάνει το νερό όταν συνολικά οι πόροι του υποστρώματος είναι κεκορεσμένοι. Το ωφέλιμο πορώδες ισούται με το ολικό όταν αφαιρεθεί ο όγκος των πόρων που δεν έχουν πληρωθεί με νερό (π.χ όταν κάποιοι πόροι είναι κλειστοί).

Αν μετά τον κορεσμό σε νερό επιτραπεί η ελεύθερη στράγγιση του υποστρώματος, μόνο με τη δράση της βαρύτητας, τότε μια ποσότητα νερού θα παραμείνει σε αυτό. Ο όγκος που καταλαμβάνει αυτό το νερό καλείται **υδατοϊκανότητα ή χωρητικότητα σε νερό (Container Capacity or Water Holding Capacity)**.

Αυτός ο όγκος εξαρτάται από πλήθος των μικρών πόρων που λειτουργούν ως τριχοειδή αγγεία, η συγκράτηση του νερού στους πόρους οφείλεται στις δυνάμεις συνάφειας μεταξύ του νερού και των τοιχωμάτων των πόρων και μεταξύ των μορίων του νερού, που είναι μεγαλύτερες από τη δύναμη της βαρύτητας. Η ισχύς με την οποία συγκρατείται το νερό στους πόρους αντιστοιχεί σε αρνητική πίεση και καλείται **μύζηση**. Από τον όγκο του νερού της υδατοϊκανότητας μέρος αυτού που συγκρατείται με μύζηση μεγαλύτερη των 5 kPa προσλαμβάνεται εύκολα από τα φυτά. Αυτή η ποσότητα είναι το διαθέσιμο νερό για τα φυτά (**Easily Available Water – EAW**) και ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της υδατοϊκανότητας μείον τον όγκο του νερού που συγκρατείται με μύζηση μεγαλύτερη των 5kPa ανά μονάδα όγκου υποστρώματος. Το ποσό του όγκου του νερού που συγκρατείται με μύζηση μεταξύ 5 - 10 kPa ορίζεται ως **ρυθμιστική ικανότητα ύδατος (Water Buffering Capacity)** και τέλος το νερό που συγκρατείται με πίεση μεγαλύτερη των 10 kPa είναι συνήθως δύσκολα διαθέσιμο για τα φυτά (Καρράς., 2003).

Για να θεωρηθεί ένα υπόστρωμα ως ιδανικό θα πρέπει το διαθέσιμο νερό για τα φυτά να κυμαίνεται σε ποσοστό 20 – 30% του πορώδους του. Τα φυτά που αναπτύσσονται σε υπόστρωμα με χαμηλό ποσοστό διαθέσιμου νερού, απορροφούν μικρή ποσότητα θρεπτικού διαλύματος ύστερα από κάθε πότισμα άρα και μικρή ποσότητα φυτοφαρμάκου, στην περίπτωση του το τελευταίο εφαρμόζεται μέσω του θρεπτικού διαλύματος. Αυτή η ιδιότητα του υποστρώματος σχετίζεται μόνο με την ποσότητα του φυτοφαρμάκου που απορροφάται από τα φυτά σε κάθε πότισμα. Η ποσότητα του θα απορροφηθεί εξαρτάται από τη συχνότητα των ποτισμάτων αλλά και το βαθμό υδρόλυσης του φυτοφαρμάκου.

Αυτό το χαρακτηριστικό αναμφισβήτητα, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στα ανοιχτά υδροπονικά συστήματα, προκειμένου για τον ορθό καθορισμό της χορηγούμενης δόσης του φυτοφαρμάκου. Στο κλειστό υδροπονικό σύστημα δεδομένου ότι το θρεπτικό διάλυμα επαναχρησιμοποιείται αυτό το χαρακτηριστικό δεν είναι μεγάλης σημασίας, αφού το μειονέκτημα της μικρής απορρόφησης αντιμετωπίζεται επιτυχώς με την αύξηση του αριθμού των ποτισμάτων. Στο ανοιχτό υδροπονικό σύστημα η αρχική ποσότητα του φυτοφαρμάκου που απορροφάται από το φυτό σχετίζεται κατά άμεσο τρόπο με το διαθέσιμο για τα φυτά νερό.

2.1.2. Χημικά Χαρακτηριστικά του υποστρώματος

Τα βασικότερα χημικά χαρακτηριστικά του υποστρώματος είναι το pH, και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων.

Το pH των υποστρωμάτων αφορά κυρίως στα μη αδρανή υποστρώματα και αποτελεί μέτρο της περιεκτικότητας τους σε ελεύθερα ιόντα υδρογόνου, άρα μπορεί να επιδράσει στο pH του συστήματος υπόστρωμα – διάλυμα. Αυτό με τη σειρά του ακολούθως, ασκεί σημαντική επίδραση στην υδρολυτική διάσπαση του φυτοφαρμάκου και στην προσρόφηση των δισταμένων φυτοφαρμάκων (Καρράς., 2003).

Η **Ικανότητα Αναταλλαγής Κατιόντων (Cation Exchange Capacity - CEC)** χαρακτηρίζει την ενεργή επιφάνεια του υποστρώματος και αποτελεί το μέτρο της ικανότητας των συστατικών του να συγκρατούν κατιόντα μέσω χαλαρής δέσμευσης αυτών σε διάφορες θέσεις αρνητικών φορτίων και να τα αποδίδουν πάλι στο διάλυμα, όταν η συγκέντρωσή τους μειώνεται, ανταλλάσσοντάς τα με κάποια άλλα.

Ακόμη και τα αδρανή υποστρώματα διαθέτουν μια μικρή CEC και επομένως μπορούν να προσροφήσουν ποσότητες φυτοφαρμάκων με τους ίδιους μηχανισμούς που απαντώνται στο έδαφος, είτε μέσω φυσικής προσρόφησης (δυνάμεις Van der Waals), είτε μέσω χημικής όπως με: ανταλλαγή κατιόντων, δεσμούς υδρογόνου, αλληλεπίδραση με μεταλλικά κατιόντα κ.α.

Ο μηχανισμός προσρόφησης εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων και των φυτοφαρμάκων όπως: ο χημικός τους χαρακτήρας, η στερεοχημική τους μορφή, η σταθερά διάσπασης, η διαλυτότητα στο νερό, η κατανομή φορτίων στα οργανικά μόρια, το μέγεθος και η πολικότητα των μορίων τους. Αν το υπόστρωμα έχει μεγάλη CEC τότε η προσρόφηση είναι σημαντική και πολλές φορές μεγαλύτερη από αυτή που συναντάται σε πολλούς τύπους εδαφών. Τα αδρανή υποστρώματα παρουσιάζουν ελάχιστη έως μηδενική προσρόφηση των φυτοφαρμάκων. Ακόμη και στην περίπτωση μιας αρχικής προσρόφησης στο υπόστρωμα, με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου στο θρεπτικό διάλυμα μειώνεται και ακολουθεί εκρόφηση και μέρος της προσροφημένης ποσότητας του φυτοφαρμάκου είναι εκ νέου διαθέσιμη.

2.2. Το θρεπτικό διάλυμα

Στις υδροπονικές καλλιέργειες η θρέψη των φυτών πραγματοποιείται αποκλειστικά μέσω του ποτίσματος. Εδώ το πότισμα ποτέ δε γίνεται με καθαρό νερό, αλλά με θρεπτικό διάλυμα, το οποίο περιέχει όλα τα απαραίτητα μακροστοιχεία και ιχνοστοιχεία για την ανάπτυξη του φυτού. Η πρόσληψη των αναγκαίων θρεπτικών στοιχείων από τα φυτά γίνεται υπό την μορφή ιόντων, με εξαίρεση το βόριο. Τα λιπάσματα που προστίθενται στο θρεπτικό διάλυμα είναι υδατοδιαλυτά και δίστανται σε ιόντα θρεπτικών στοιχείων.

Οι βασικότεροι παράγοντες που καθορίζουν την τύχη των φυτοφαρμάκων όταν τα τελευταία εφαρμόζονται στην καλλιέργεια μέσω του θρεπτικού διαλύματος είναι το pH, η σύσταση του θρεπτικού διαλύματος και η ηλεκτρική αγωγιμότητα του.

Το pH είναι ο καθοριστικός παράγοντας που σχετίζεται άμεσα με την απορρόφηση όχι μόνο των θρεπτικών στοιχείων αλλά κυρίως των ιχνοστοιχείων από τα φυτά της καλλιέργειας. Η απορρόφηση τους καθίσταται δυσκολότερη όταν το pH έχει υψηλή τιμή και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε τέτοιες τιμές pH τα θρεπτικά στοιχεία είναι δυσδιάλυτα. Τιμή pH που κυμαίνεται σε εύρος από 5.0 έως 6.0 θεωρείται ιδανική τιμή για το επίπεδο της ρίζας.

Επίσης ασκεί καταλυτική δράση τόσο στη χημική διάσπαση των φυτοφαρμάκων, όσο και στην προσρόφηση αυτών και κυρίως των ιονιζόμενων. Το pH επηρεάζει άμεσα την ανάπτυξη και το είδος των μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνοι για τη μικροβιακή αποσύνθεση των αγροχημικών.

Η πρώτη τιμή στο pH του θρεπτικού διαλύματος είναι εκείνη που υπάρχει πριν την τροφοδοσία της καλλιέργειας και η δεύτερη εκείνη που υπάρχει στο επίπεδο των ριζών και στο διάλυμα απορροής. Η τελευταία ρυθμίζεται από την αναλογία απορρόφησης ανιόντων – κατιόντων από τη ρίζα (Καρράς., 2003). Η απορρόφηση ενός ανιόντος από τη ρίζα οδηγεί σε αποβολή OH^- ή/και HCO_3^- , ενώ η απορρόφηση ενός κατιόντος προκαλεί αποβολή H^+ , με σκοπό τη διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας του θρεπτικού διαλύματος αλλά και των φυτικών χυμών.

Ο ρυθμός απορρόφησης των ανιόντων από τη ρίζα είναι μεγαλύτερος του αντίστοιχου ρυθμού των κατιόντων. Αυτό έχει ως συνέπεια την αύξηση της τιμής του pH στη ρίζα, ακόμη και κατά τιμή που υπερβαίνει τη μία μονάδα σε σχέση με το pH της τροφοδοσίας (Σάββας., 2002).

Το pH του διαλύματος απορροής είναι σημαντικότερο από άποψη χρόνου επίδρασης στη συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων, αφού αυτό της τροφοδοσίας επικρατεί 10 – 15 λεπτά για κάθε πότισμα. Δηλαδή περίπου για μισή έως μία ώρα, ανάλογα και με τον αριθμό των ποτισμάτων στη διάρκεια του 24ώρου (Καρράς., 2003). Τιμές pH από 4 – 7 έχουν τη μικρότερη επίδραση στο βαθμό υδρόλυσης του φυτοφαρμάκου.

Το θρεπτικό διάλυμα τροφοδοσίας περιλαμβάνει τα ακόλουθα μακροστοιχεία: το άζωτο (N), το φώσφορο (P), το θείο (S), το κάλιο (K), το ασβέστιο (Ca) και το μαγνήσιο (Mg). Αλλά και τα παρακάτω ιχνοστοιχεία: το σίδηρο (Fe), το μαγγάνιο (Mn), ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu), το βόριο (B), το μολυβδαίνιο (Mo) και τέλος το χλώριο (Cl). Απουσιάζουν όμως μακροστοιχεία όπως ο άνθρακας (C), το οξυγόνο (O) και το υδρογόνο (H). Το φυτό προσλαμβάνει τον άνθρακα ως διοξείδιο μέσω της ατμόσφαιρας, το οξυγόνο από το νερό και τον αέρα και το υδρογόνο από το νερό.

Το είδος του φυτού, το στάδιο ανάπτυξης, το είδος του υποστρώματος, η θερμοκρασία και η ποιότητα του νερού είναι μερικοί από τους παράγοντες που επηρεάζουν την ποσότητα και την αναλογία των λιπασμάτων στο θρεπτικό διάλυμα. Τις περισσότερες φορές στο θρεπτικό διάλυμα υπάρχουν κατιόντα που σχηματίζουν σύμπλοκα με ιονιζόμενα φυτοφάρμακα μέσω διαφόρων μηχανισμών (Αλμπάνης, 1997). Αν η σύσταση του θρεπτικού διαλύματος επιδρά στη συμπεριφορά και την τύχη του εφαρμοζόμενου φυτοφαρμάκου είναι αρκετά δύσκολο να προσδιοριστεί με ακρίβεια ο βαθμός της επίδρασης καθώς τα φυτά μπορούν και απορροφούν ορισμένα από αυτά τα σύμπλοκα.

Η **ηλεκτρική αγωγιμότητα (Electrical Conductivity)** αποτελεί ένα μέτρο περιεκτικότητας του θρεπτικού διαλύματος σε θρεπτικά στοιχεία και ανόργανα άλατα, παρέχει πληροφορίες για τη συνολική συγκέντρωση των αλάτων, όχι όμως και για το είδος τους. Η προσρόφηση των ιόντων – σε περίπτωση προσρόφησης ιονιζόμενων φυτοφαρμάκων- λόγω ιοντοανταλλαγής με το προσροφητικό υλικό μειώνεται εξαιτίας της αλατότητας (Αλμπάνης, 1996, Καρράς, 2003).

Κεφάλαιο 3^ο Φυτοφάρμακα και Υδροπονική Καλλιέργεια

3.1. Φυτοφάρμακα και Υδροπονία

Ο όρος φυτοφάρμακο χρησιμοποιείται για κάθε ουσία ή μίγμα ουσιών που χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση των ασθενειών και των εχθρών των φυτών. Οι δραστικές ουσίες που περιέχουν αυτά τα σκευάσματα προορίζονται για να επηρεάζουν τις βιολογικές διεργασίες των φυτών, διατηρούν τα φυτικά προϊόντα, καταστρέφουν τα ανεπιθύμητα φυτά και να επιβραδύνουν ή να παρεμποδίζουν την ανάπτυξή τους (Πατακιούτας., 2005).

Δύο είναι οι τρόποι εφαρμογής των φυτοφαρμάκων: με ψεκασμό και με εφαρμογή στο έδαφος, οπότε και απορροφώνται από το φυτό μέσω του ριζικού συστήματος.

Ο πρώτος τρόπος εφαρμογής δεν έχει καμία διαφορά στην υδροπονία αφού το σύστημα **φυτοφάρμακο – περιβάλλον – φυτό** παραμένει το ίδιο. Όμως για το δεύτερο τρόπο εφαρμογής υπάρχουν διαφορές, αφού η εφαρμογή του φυτοφαρμάκου γίνεται μέσω του θρεπτικού διαλύματος. Επομένως το σύστημα μεταβάλλεται ως εξής: **φυτοφάρμακο – θρεπτικό διάλυμα – φυτό**, ενώ στην περίπτωση των υδροπονικών καλλιεργειών σε στερεά υποστρώματα το σύστημα είναι: **φυτοφάρμακο – θρεπτικό διάλυμα – αδρανές υπόστρωμα – φυτό**. Αυτές οι αλλαγές επηρεάζουν την τύχη και τη συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων.

Όσα φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται στις υδροπονικές καλλιέργειες έχουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά που τα καθιστούν αποτελεσματικά για τον έλεγχο των ασθενειών και των εχθρών: είναι υδατοδιαλυτά, προκειμένου να καθίσταται εύκολη η πρόσληψή τους από το ριζικό σύστημα. Δεν υδρολύονται ή ο ρυθμός υδρόλυσης είναι ελάχιστος σε τιμές pH 4 -7 (συνήθεις τιμές των περισσότερων θρεπτικών διαλυμάτων), ώστε να μην καθίστανται ανενεργά σε σύντομο χρονικό διάστημα και τέλος έχουν διασυστηματική δράση και κινούνται μέσω του ανοδικού ρεύματος προς όλα τα φυτικά όργανα.

3.2. Η τύχη των φυτοφαρμάκων στα κλειστά υδροπονικά συστήματα

Στα κλειστά υδροπονικά συστήματα η τύχη των φυτοφαρμάκων διακρίνεται σε δύο μεγάλα σύνολα διεργασιών. Τις φυσικές διεργασίες που περιλαμβάνουν την προσρόφηση, την εξάτμιση, την έκπλυση, την απορροή και την απορρόφηση από τα φυτά, και τις χημικές, μικροβιακές και φωτοχημικές που αφορούν σε διεργασίες που διασπούν, αποσυνθέτουν ή αδραντοποιούν τα φυτοφάρμακα.

3.2.1. Φυσικές διεργασίες

Η έκπλυση και η επιφανειακή απορροή δεν ισχύουν στα κλειστά υδροπονικά συστήματα, καθώς το θρεπτικό διάλυμα εντός του οποίου προστίθεται το φυτοφάρμακο κυκλοφορεί σε κλειστό σύστημα σωλήνων και καναλιών.

Η διεργασία της εξάτμισης – εξάχνωσης, εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την τάση ατμών του φυτοφαρμάκου και την επιφάνεια εφαρμογής. Λόγω της μικρής επιφάνειας του διαλύματος η εξάτμιση είναι περιορισμένη.



Η μόνη περίπτωση εξάτμισης λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της παραμονής του φυτοφαρμάκου σε ανοιχτό κανάλι απορροής, όμως και εδώ η σκίαση που προσφέρεται από τη φυλλική επιφάνεια των φυτών στο κανάλι περιορίζει την ένταση του παραπάνω φαινομένου.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, στην υδροπονική καλλιέργεια με τη χρήση στερεών αδρανών υποστρωμάτων, η προσρόφηση είναι ελάχιστη (τα στερεά αδρανή υποστρώματα έχουν μικρής έκτασης ενεργή επιφάνεια) και πρακτικά δε λαμβάνεται υπόψη. Ένα από τα κυριότερα γνωρίσματα των φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται σε υδροπονικές καλλιέργειες είναι η διασυστηματική τους δράση. Ο όρος διασυστηματικό χρησιμοποιείται για να περιγράψει το φυτοφάρμακο που εισέρχεται στους φυτικούς ιστούς και κινείται μέσω του ανοδικού ή και του καθοδικού ρεύματος των χυμών προς άλλα σημεία ή φυτικά όργανα.

Η είσοδος του φυτοφαρμάκου στο φυτό γίνεται αποπλαστικά, δηλαδή ακολουθεί παθητικά την κίνηση του νερού. Άρα, ο ρυθμός της διαπνοής επηρεάζει την ταχύτητα και τη συγκέντρωσή του στους φυτικούς ιστούς. Φυτά που παρουσιάζουν έντονο και αυξημένο ρυθμό διαπνοής απορροφούν μεγαλύτερη ποσότητα νερού, επομένως και μεγαλύτερη ποσότητα φυτοφαρμάκου.

Τα φυτοφάρμακα που είναι διασυστηματικά και εφαρμόζονται μέσω ψεκασμού φυλλώματος μπορούν να κινούνται συμπλαστικά. Ακολουθούν την οδό μετακίνησης των προϊόντων της φωτοσύνθεσης μέσω των αγγείων του ηθμού και ανιχνεύονται ακόμη και σε όργανα που δε διαθέτουν στομάτια.

Μετά την είσοδό του στους φυτικούς ιστούς το φυτοφάρμακο είναι δυνατόν να απομακρυνθεί, να διασπαστεί ή να αδρανοποιηθεί. Η ταχύτητα των παραπάνω διεργασιών καθορίζεται από ένα σύνολο παραγόντων όπως: το είδος του φυτού, ο ρυθμός των λειτουργιών του, το είδος του φυτοφαρμάκου. Τελικά, η συγκέντρωση ενός φυτοφαρμάκου στους φυτικούς ιστούς είναι η διαφορά της ποσότητας που εισέρχεται σε αυτούς και της ποσότητας που απομακρύνεται ή διασπάται ή αδρανοποιείται μέσω των μηχανισμών λειτουργίας του κάθε φυτού.

3.2.2. Χημικές, μικροβιακές και φωτοχημικές διεργασίες

Η παρουσία μικροβιακής χλωρίδας σε κλειστό υδροπονικό σύστημα είναι σαφώς περιορισμένη, λόγω της απουσίας του εδάφους στο οποίο θα μπορούσαν να αναπτυχθούν οι αποικίες των μικροοργανισμών. Αναλογικά λοιπόν, εξίσου μειωμένη είναι και η μικροβιακή διάσπαση του φυτοφαρμάκου. Η απολύμανση του θρεπτικού διαλύματος αλλάζει ολοκληρωτικά τα παραπάνω δεδομένα, καθώς με το πέρας της απολύμανσης το σύνολο της μικροβιακής χλωρίδας έχει καταστραφεί, και επομένως η μικροβιακή διάσπαση είναι μηδενική. Σε αυτή την περίπτωση είναι αναγκαίο να ληφθεί υπόψη η διάσπαση του φυτοφαρμάκου που σχετίζεται με τον τρόπο απολύμανσης.

Στην άμεση φωτόλυση το φυτοφάρμακο απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία, η οποία αλληλεπιδρά με τα μόρια που εκτίθενται απ' ευθείας στο φως. Στην έμμεση φωτόλυση διάφορα συστατικά, απορροφούν το ηλιακό φως και μετατρέπονται σε δραστικές μορφές, που είτε μεταφέρουν την ενέργεια στο φυτοφάρμακο και το διασπούν, είτε παράγουν δραστικά ενδιάμεσα που αντιδρούν με το φυτοφάρμακο και το διασπούν. Προϋπόθεση για να πραγματοποιηθεί κάποια από τις παραπάνω διαδικασίες είναι η επαφή του θρεπτικού διαλύματος με το ηλιακό φως, κάτι που δεν ισχύει στο κλειστό υδροπονικό σύστημα.



Στο ανοιχτό υδροπονικό σύστημα λαμβάνει χώρα η διεργασία της φωτοδιάσπασης σε περιορισμένη όμως έκταση λόγω της σκίασης που παρέχεται από τα φυτά και της μικρής επιφάνειας των καναλιών. Στο κλειστό υδροπονικό σύστημα κυριαρχεί η διαδικασία της υδρόλυσης. Είναι η χημική αντίδραση ενός οργανικού μορίου RX με το νερό και αποτέλεσμα αυτής είναι η διάσπαση του ομοιοπολικού δεσμού του με την ομάδα X και το σχηματισμό ενός νέου με την υδροξυλική ομάδα. Εξαρτάται από το είδος του φυτοφαρμάκου. Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, στα κλειστά υδροπονικά συστήματα επιλέγονται φυτοφάρμακα με μικρό βαθμό υδρόλυσης. Αν το φυτοφάρμακο έχει μικρό βαθμό υδρόλυσης, τότε η ποσότητα πρόσληψης του από το φυτό είναι πολλαπλάσια της ανάλογης εφαρμογής στο έδαφος.

3.3. Η τύχη των φυτοφαρμάκων στα ανοιχτά υδροπονικά συστήματα

Στα ανοιχτά υδροπονικά συστήματα η τύχη των φυτοφαρμάκων ακολουθεί τα εξής δύο στάδια. Το πρώτο είναι ίδιο με αυτό των κλειστών υδροπονικών συστημάτων και ξεκινά από την αρχική εφαρμογή του φυτοφαρμάκου και ολοκληρώνεται με το πρώτο πότισμα. Εξέχουσα διαδικασία σε αυτό το σημείο κατέχει η απορρόφηση από τα φυτά, η οποία όμως εξαρτάται από το διαθέσιμο στα φυτά νερό. Μετά το πέρας του πρώτου ποτίσματος το απορρέον θρεπτικό διάλυμα, άρα και το φυτοφάρμακο που δεν απορροφήθηκε μπορεί να ακολουθήσει μία από τις παρακάτω πορείες: είτε καταλήγει απ' ευθείας στο έδαφος του θερμοκηπίου, είτε οδηγείται μέσω καναλιών εκτός αυτού. Στην τελευταία περίπτωση η τύχη των φυτοφαρμάκων είναι ανάλογη με αυτή των καλλιεργειών του εδάφους.

Επομένως, αν ληφθεί υπόψη ότι τα ανοιχτά υδροπονικά συστήματα είναι ως επί το πλείστον συστήματα σε υποστρώματα η τύχη των φυτοφαρμάκων προσομοιάζει με αυτή του εδάφους. Λόγω του μεγάλου όγκου του διοχετευόμενου θρεπτικού διαλύματος, απορροφάται συνήθως το 50 – 70% της αρχικής δόσης του φυτοφαρμάκου και εξαιτίας της απουσίας προσρόφησης οι απώλειες είναι μικρότερες σε σχέση με την αντίστοιχη εφαρμογή στο έδαφος. Γι' αυτό το λόγο η δόση εφαρμογής του φυτοφαρμάκου σε ένα ανοιχτό υδροπονικό σύστημα πρέπει να είναι μικρότερη από αυτή που συνίσταται για ριζοπότηση σε καλλιέργειες του εδάφους.

3.4. Η τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον

Κατά την εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, κάποιες ποσότητες παρασύρονται από τον άνεμο. Όμως και κατά την εφαρμογή τους, ένα μέρος του σκευάσματος εξατμίζεται ή εξαχνούται από το έδαφος ή τη φυτική επιφάνεια στην οποία εφαρμόστηκε. Σε κάθε περίπτωση οι ποσότητες αυτές εισέρχονται στην ατμόσφαιρα από όπου παρασύρονται με τον άνεμο ή τη βροχή και ρυπαίνουν τις γύρω περιοχές αλλά πολλές φορές και περιοχές αρκετά απομακρυσμένες.

Έτσι, στον αέρα ακόμη και αστικών περιοχών ανιχνεύονται φυτοπροστατευτικά προϊόντα. Σε αστικές περιοχές της Κολομβίας, βρέθηκε ότι η ρύπανση του αέρα από τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα DDT, aldrin και dieldrin, συνδεόταν με την εκτεταμένη χρήση τους σε γειτονικές αγροτικές περιοχές. Η ρύπανση από το DDT στην Κολομβία, ήταν 10 φορές υψηλότερη από ότι στην Κεντρική Ευρώπη. Σε συνοικίες μάλιστα με βιομηχανίες παραγωγής φυτοπροστατευτικών προϊόντων, η ρύπανση του αέρα βρέθηκε ότι ήταν ιδιαίτερα υψηλή.

Στον ατμοσφαιρικό αέρα του Ν. Δελχί, βρέθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις DDT και HCH. Στην Καλιφόρνια ανιχνεύθηκαν φυτοπροστατευτικά προϊόντα ακόμη και στην ομίχλη. Τα οργανοφωσφορικά και τα οξειδωμένα μεταβατικά τους προϊόντα (οξόνια) ανιχνευόταν συχνότερα καθώς και τα ζιζανιοκτόνα σιμαζίνη και ατραζίνη. Στον ατμοσφαιρικό αέρα τεσσάρων πόλεων της Καλιφόρνιας αλλά και σε απομακρυσμένες περιοχές του Καναδά, ανιχνεύθηκαν ακόμη και σήμερα ποσότητες DDT. Στους πάγους της Ανταρκτικής ανιχνεύθηκε DDT σε ποσότητες 40 μέρη ανά τρισεκατομμύριο. Αλλά και στην Ευρώπη, σε δύο περιοχές του Λονδίνου ανιχνεύτηκαν σε βρόχινο νερό υπολείμματα DDT, dieldrin και C_6H_6 . Σε σχέση με το DDT, τα ανωτέρω φαίνεται ότι είναι συνέπεια της εξαιρετικής κινητικότητας την οποία εμφανίζει (Πολυράκης., 2003). Έχει αποδειχθεί μείωση της βιοποικιλότητας από την εφαρμογή φυτοφαρμάκων η οποία κυμαίνεται από 15% έως 30% (Relyea et al., 2005).

Οι διεργασίες διάσπασης μιας χημικής ουσίας χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, στις αβιοτικές και τις βιοτικές. Ο Katagi (2006) αναφέρει χαρακτηριστικά ότι το pH, η θερμοκρασία και οι συγκεντρώσεις τις διαλυμένης και της αιωρούμενης οργανικής ουσίας, είναι από τους παράγοντες που ελέγχουν τις αβιοτικές διεργασίες.

Όταν τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα βρεθούν στο έδαφος, είτε λόγω απευθείας εφαρμογής, είτε λόγω κατάληξης σε αυτό ύστερα από επεμβάσεις διαφόρων τύπων, υφίστανται τις ακόλουθες διεργασίες:

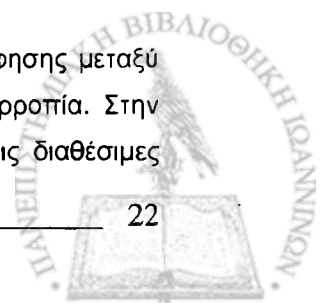
Εξάτμιση: η ιδιότητα αυτή είναι και ο λόγος που ορισμένα σκευάσματα, όπως το βρωμιούχο μεθύλιο, επιλέγονται επειδή εξαιτίας αυτής έχουν την ικανότητα εισχωρούν στο έδαφος και να το απολυμαίνουν από τα διάφορα εδαφοπαράσιτα.

Προσρόφηση: η προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων από τα ανόργανα και τα οργανικά συστατικά του εδάφους, εξαρτάται από την παρουσία ή μη στο μόριό τους, δραστικών ουσιών όπως $-CH$, NH_2 , NHR , $-CONH_2$, $-COOR$ και NR_3 καθώς και από τους δεσμούς H_2 και την πρωτονίωση των μορίων του σκευάσματος. Λίγα σχετικά φυτοφάρμακα που παράγονται υπό τη μορφή κατιόντων, προσροφώνται σχεδόν αποκλειστικά από τα ανόργανα κolloειδή του εδάφους. Το paraquat αλλά και το methyl – paraathion αναπτύσσουν τόσο ισχυρούς δεσμούς με τα ανόργανα κolloειδή του εδάφους ώστε είναι σχεδόν αδύνατο να αποσπάσει κανείς τους δραστικούς παράγοντες του φυτοφαρμάκου.

Η δέσμευση και συγκράτηση της αγροχημικής ουσίας από το έδαφος πραγματοποιείται με τη δημιουργία μιας λεπτής ταινίας γύρω από τα σωμάτια του εδάφους, είτε με επιφανειακή προσρόφηση, είτε με την απορρόφηση μέσω του πορώδους του εδάφους, μέσω της υδάτινης φάσης, μέσα στους μικρο ή νανοπόρους του εδάφους σε υγρή ή στερεά μορφή και τέλος με χημικούς δεσμούς (Verstraete et al., 1996).

Είναι λοιπόν σαφές ότι η προσρόφηση αποτελεί το σημαντικότερο λόγο εξαιτίας του οποίου τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα παραμένουν στο εδαφικό διάλυμα. Είναι το αποτέλεσμα πολλών μηχανισμών όπως: ο υδροφοβικός μηχανισμός, οι δυνάμεις van der Waals, οι δεσμοί υδρογόνου, η ανταλλαγή ανιόντων ή κατιόντων μεταξύ ρυπαντή και εδάφους, η μεταφορά ή η αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων, οι γέφυρες νερού και οι γέφυρες κατιόντων (Kah et al., 2006). Οι παράγοντες που καθορίζουν, ως ένα βαθμό, την προσρόφηση είναι: η οργανική ουσία του εδάφους, το ποσοστό χουμικών οξέων σε αυτή, η άργιλος του εδάφους με τις διαφορετικές μορφές κρυσταλλικής αργίλου (καοлинίτης, μοντοριλλονίτης, βερμικουλίτης ιλλίτης), τα υδροξειδία της αργίλου (Al, Fe), το pH εδάφους, η εδαφική θερμοκρασία και υγρασία (Chelme-Ayala et al., 2005).

Τρία είναι τα στάδια που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία προσρόφησης εκρόφησης μεταξύ προσροφημένης ουσίας (φυτοφάρμακο) και προσροφητικού μέσου (έδαφος) μέχρι την ισορροπία. Στην αρχή η διάχυση είναι γρήγορη και αντιστρεπτή και το φυτοφάρμακο καταλαμβάνει όλες τις διαθέσιμες



θέσεις του εδαφικού διαλύματος. Αύτη η γρήγορη διάχυση καταλήγει μέσα σε λίγα λεπτά σε ισορροπία. Ακολουθεί μια πιο αργή ανταλλαγή φυτοφαρμάκου ανάμεσα στο νερό και τη στερεά φάση του εδάφους ή οποία μπορεί να διαρκέσει από μερικές ώρες έως ημέρες για να φτάσει τελικά σε ισορροπία. Η ανταλλαγή αυτή είναι πλήρως αντιστρεπτή και επιτυγχάνεται ταυτόχρονα με τη γρήγορη προσρόφηση ή σαν συνέχεια αυτής. Η τελευταία χρονική κλίμακα είναι μια πολύ αργή διαδικασία κατά την οποία το φυτοφάρμακο μονοσήμαντα απομακρύνεται από το προσροφητικό μέσο (Wauchoppe et al., 2002).

Η φυσική πρόσβαση των μικροοργανισμών στις αγροχημικές ενώσεις, μέσα σε ένα υδάτινο σύστημα, και η κινητικότητα των τελευταίων καθορίζεται από την προσρόφηση και υπό προϋποθέσεις μπορεί να επιβραδυνθεί η διάσπαση του φυτοφαρμάκου επειδή απομακρύνονται τα ένζυμα, τα οποία συντελούν στη διάσπασή του, ενώ αντίθετως σε άλλες περιπτώσεις επιταχύνεται η διαδικασία της διάσπασης (Pehkonen et al., 2002). Η οργανική ουσία του ιζήματος αποτελεί το κύριο προσροφητικό μέσο του νερού. Η φύση της καθώς και οι χημικές ιδιότητες του υπόλοιπου προσροφητικού μέσου επηρεάζουν τη συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων στο ίζημα, μεταβάλλοντας ουσιαστικά το χρόνο εκρόφησης από το ίζημα (Chafetz et al., 2004).

Έκπλυση: πρόκειται για διεργασία αντίθετη της προσρόφησης. Μόρια ένωσης ισχυρώς προσροφημένα είναι δύσκολο να εκπλυθούν προς τα κατώτερα στρώματα του εδάφους. Προϋπόθεση της έκπλυσης είναι η καθοδική κίνηση του νερού, η ταχύτητά της είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του εδάφους σε άργιλο και οργανική ουσία. Τα ζιζανιοκτόνα παρουσιάζουν μεγαλύτερη ταχύτητα έκπλυσης σε σχέση με τα μυκητοκτόνα και τα εντομοκτόνα. Η έκπλυση είναι μεγαλύτερη σε εδάφη αμμώδη και φτωχά σε οργανική ουσία.

Χημική διάσπαση: με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, ορισμένα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, υφίστανται φωτοδιάσπαση. Άλλα διασπώνται χημικά με την καταλυτική και μόνο δράση του εδάφους χωρίς την παρεμβολή ενζύμων ή μικροβίων. Σε όξινα εδάφη, τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα και οι τριαζίνες που προσροφώνται στα ανόργανα κolloειδή του εδάφους, αρχικά υδρολύονται και στη συνέχεια διασπώνται.

Εκτός από την απευθείας επίδραση της προσρόφησης στο φυτοφάρμακο είναι συχνές οι περιπτώσεις όπου η πρώτη μπορεί να προκαλέσει μείωση στην φωτοδιάσπαση είτε μέσω της εξασθένησης του φωτός λόγω ανταγωνισμού, είτε με τη μεταφορά των προσροφημένων μορίων των ρυπαντών σε σημεία όπου δεν μπορεί να εισχωρήσει το φως, είτε κρατώντας προσροφημένες τις ενεργές ομάδες των φυτοφαρμάκων οι οποίες θα έπαιρναν μέρος στη φωτοδιάσπαση (Vela et al., 2004).

Μικροβιακή αποσύνθεση: αποτελεί τον κυριότερο τρόπο απομάκρυνσης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων από το εδαφικό περιβάλλον. Η ταχύτητα αποσύνθεσης εξαρτάται από την παρουσία στο μόριο της ένωσης ορισμένων χημικών ομάδων όπως: $-COO^-$, NH_2 , $-NO_2$.

Το DDT μπορεί να μετατραπεί με τη δράση ορισμένων μικροβίων ή βακτηρίων σε DDD υπο αναερόβιες συνθήκες με ταχύ ρυθμό ή σε DDE σε αερόβιες συνθήκες αλλά με αργό ρυθμό.

Τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα, τα ζιζανιοκτόνα, οι φαινολογίες, τα αλειφατικά οξέα και τα καρβαμίδια διασπώνται ταχύτερα με την επίδραση πλήθους μικροοργανισμών. Η μεταφορά του φυτοφαρμάκου έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση στον έλεγχο των εχθρών της καλλιέργειας, τη μόλυνση τόσο των επιφανειακών όσο και των υπογείων υδάτων αλλά και την εμφάνιση φυτοτοξικότητας σε φυτά – μη στόχους (Polati et al., 2006).



Η συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων στο εδαφικό διάλυμα εξαρτάται και τελικά προσδιορίζεται από τη διαδικασία της ρόφησης. Η τελευταία είναι συνάρτηση της αποδόμησης, η οποία πραγματοποιείται είτε μέσω της διάσπασης, είτε ως εξάτμιση / εξάχνωση, είτε ως υδρόλυση ή φωτόλυση (Muller et al., 2007). Οι ιδιότητες της διαδικασίας της αποδόμησης είναι γενικά ευεργετικές και αφορούν στη διάσπαση πολύπλοκων χημικών ουσιών σε απλούστερα μόρια, μέσω ενός συνόλου διαδικασιών (Brown et al., 1997, Beulke et al., 2001). Όμως οι αλογονομένες φαινολογίες, παρά το γεγονός ότι δεν χαρακτηρίζονται ως πολύ τοξική ομάδα φυτοφαρμάκων, όταν βρεθούν υπό την επίδραση της UV ακτινοβολίας αυξάνουν σε μεγάλο βαθμό την τοξικότητά τους. Στην παραπάνω διαπίστωση έρχεται να προστεθεί το γεγονός ότι σε πολλές περιπτώσεις τα προϊόντα διάσπασης μπορεί να είναι ίδιας τοξικότητας με τις αρχικές ενώσεις (Steen et al., 2001). Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη δημιουργία ενδιάμεσων τοξικών φωτοπροϊόντων τα οποία εξαφανίζονται γρήγορα. Σε συνθήκες περιβάλλοντος όμως η φωτοδιάσπαση είναι συνήθως αργή και τα φωτοπροϊόντα δεν μετακινούνται αρκετά μέσα στο έδαφος (Bonnemoy et al., 2004, Roberts and Hutson., 1999).

Το είδος, η ένταση και η συχνότητα των καλλιεργητικών εργασιών και επεμβάσεων μεταβάλλει τόσο τις βιολογικές, όσο και τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους, επηρεάζοντας με αυτό τον τρόπο την πορεία της αγροχημικής ουσίας σε αυτό (Gaynor et al., 1998).

Η χλωρή λίπανση μέσω της οποίας αυξάνεται η οργανική ύλη οδηγεί σε αύξηση του ισχυρού προσροφητικού μέσου του εδάφους (Lazowski et al., 1991). Το είδος χλωρής λίπανσης που θα χρησιμοποιηθεί μπορεί να αυξήσει την προσρόφηση μερικών ειδών χημικών ενώσεων στο έδαφος ή να μειώσει την εκρόφηση κάποιων άλλων (Delgado-Moreno et al., 2007).

Η ύπαρξη και δραστηριοποίηση της εδαφικής χλωρίδας και κυρίως της πανίδας (γαιοσκώληκες) οδηγεί την προσρόφηση του φυτοπροστατευτικού προϊόντος σε υψηλότερα επίπεδα. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της δημιουργίας στοών στο έδαφος καθώς μέσω της διάνοιξης στοών πραγματοποιείται ανάμιξη του φυτοφαρμάκου με το έδαφος (Farenhorst et al., 2000).

Οι παραπάνω διεργασίες που υφίστανται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα στο έδαφος, καθορίζουν την υπολειμματικότητά τους, δηλαδή τη διάρκεια παραμονής και δράσης τους στο έδαφος. Υπάρχουν μεγάλες διαφορές στην υπολειμματικότητα των φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Κατά τη διάρκεια της παραμονής τους στο έδαφος βρέθηκε ότι ορισμένα φυτοπροστατευτικά προϊόντα ασκούν δυσμενή επίδραση μικρής ή μεγάλης διάρκειας στη σύνθεση και το ύψος των μικροβιακών πληθυσμών, στη δράση των μικροβίων, στην ταχύτητα διάσπασης της οργανικής ουσίας, στους κύκλους στων στοιχείων N, S, και P, καθώς και στη μικροβιακή σύνθεση της ριζόσφαιρας (Καρράς 2003, Πολυράκης 2003,).

3.5. Φυτοπροστατευτικά προϊόντα και επιφανειακά νερά

Η παρουσία φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο υδάτινο περιβάλλον είχε διαπιστωθεί έμμεσα από ειδικούς της φυτοπροστασίας από τις αρχές της δεκαετίας του 1950. Παρατηρήθηκαν σε πολλές περιπτώσεις θάνατοι ψαριών σε ποταμούς, λίμνες, ρυάκια ή σε εκβολές ποταμών, ύστερα από τη χρήση εντομοκτόνων για την προστασία των καλλιεργειών. Οι θάνατοι αυτοί αποδόθηκαν στη ρύπανση των υδάτων από τα εντομοκτόνα που χρησιμοποιήθηκαν απευθείας στο υδάτινο περιβάλλον ή μέσω των νερών αποστράγγισης ή μέσω των επιφανειακών νερών προερχόμενων από γειτονικούς αγρούς. Σε ορισμένες περιπτώσεις η ανάλυση δειγμάτων νερού και νεκρών ψαριών, αποκάλυψε την παρουσία εντομοκτόνων.

Στην περίπτωση που η εφαρμογή της αγροχημικής ουσίας γίνεται κατά λανθασμένο τρόπο ή μέσω ψεκασμού απευθείας στο νερό η αλληλεπίδραση εδάφους – φυτοφαρμάκου είναι ταχεία και δε λαμβάνει

χώρα το φαινόμενο της βιοαποδόμησης. Αντιθέτως όταν η δραστική ουσία φτάσει στους υπόγειους υδάτινους αποδέκτες μέσω της φυσικής ροής του νερού, δημιουργούνται ενδιάμεσες χημικές ενώσεις, λόγω της βιοδιάσπασης και εξαιτίας του χαμηλού ρυθμού μετακίνησης της αρχικής δραστικής ουσίας (Guzzela et al., 2005, Eun et al., 2005)

Λεπτομερέστερη έρευνα έδειξε την παρουσία υπολειμμάτων των εντομοκτόνων όχι μόνο στο νερό αλλά και στη λάσπη καθώς και στη χλωρίδα και στη μικροπανίδα του υδάτινου περιβάλλοντος της περιοχής. Οι διαπιστώσεις αυτές μπορούν να θεωρηθούν ως φυσική συνέπεια του τρόπου με τον οποίο χρησιμοποιήθηκαν τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, γενικά στις δεκαετίες του 1950 και του 1960 αλλά και αργότερα. Η δοσολογία της δραστικής ουσίας ήταν όχι σπάνια μεγαλύτερη της συνιστώμενης, η δε απόρριψη του υπόλοιπου ψεκαστικού διαλύματος καθώς και του νερού πλουσίματος των ψεκαστικών μηχανημάτων και των δοχείων συσκευασίας, γινόταν σε ρυάκια, λίμνες κλπ.

Η μετακίνηση κατά οποιονδήποτε τρόπο ενός φυτοπροστατευτικού προϊόντος προς τις υδάτινες επιφάνειες είναι το αποτέλεσμα της συλλογικής δράσης παραγόντων όπως είναι οι φυσικοχημικές ιδιότητες της δραστικής ουσίας, ο τρόπος εφαρμογής της και οι καλλιεργητικές πρακτικές, η σύσταση και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, οι κλιματικές συνθήκες, η τοποθεσία και η απόσταση του υδάτινου όγκου από το σημείο εφαρμογής (Katagi., 2006).

Οι τρόποι ρύπανσης των επιφανειακών υδάτων από τη χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων είναι οι παρακάτω: με απευθείας εφαρμογή, από τα νερά της αποστράγγισης και τέλος από τα ρέοντα ύδατα.

Πολλές φορές στο παρελθόν αλλά και σήμερα γίνονται εφαρμογές φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην επιφάνεια των λιμνών και των παράκτιων περιοχών για την αντιμετώπιση επιβλαβών ειδών εντόμων ή για την καταστροφή των υδροχαρών φυτών. Η απευθείας εφαρμογή έχει ως συνέπεια τη διατάραξη της ισορροπίας στο οικοσύστημα και την καταστροφή της πανίδας και της χλωρίδας της περιοχής. Ένα κλασικό παράδειγμα αποτελεί εκείνο της Clear Lake στην Καλιφόρνια στην οποία έγιναν επεμβάσεις για την αντιμετώπιση της σκνίπας την περίοδο 1949 – 57. Χρησιμοποιήθηκε το DDD σε συγκέντρωση 14 – 20 μg/l που δεν είχε τοξική επίδραση στους υδρόβιους μικροοργανισμούς και τα ψάρια.

Όμως το 1954, παρατηρήθηκαν θάνατοι πουλιών που τρεφόταν με τα ψάρια της λίμνης, στο λιπώδη ιστό των οποίων ανιχνεύθηκε DDD σε συγκέντρωση που έφτανε τα 1600mg/Kg ζώντος βάρους πουλιού, που ήταν σαφώς θανατηφόρος και αποτελεί τυπικό παράδειγμα βιομεγέθυνσης της συγκέντρωσης των αγροχημικών.

Τα νερά αποστράγγισης εδαφών που δέχονται επεμβάσεις με φυτοπροστατευτικά προϊόντα άμεσα (στο έδαφος) ή έμμεσα (ψεκασμοί – επιπλάσεις των φυτών), αποτελούν τις κυριότερες πηγές ρύπανσης λιμνών, ποταμών, ρυακιών, θαλασσών που είναι και οι φυσικοί αποδέκτες αυτών των νερών. Σε πειράματα όπου εξετάστηκε η μετακίνηση του parathion από ένα αγρό σε παρακείμενα κανάλια αποστράγγισης και άρδευσης διαπιστώθηκε ότι αμέσως μετά την επέμβαση η συγκέντρωση της δραστικής ουσίας ήταν 30 mg/l, σε 24 ώρες μειώθηκε σε 3mg/l, διαπιστώθηκαν όμως υπολείμματά του σε αποστάσεις 45 – 100 μέτρα κατά μήκος των καναλιών. Σε άλλη περίπτωση η συγκέντρωση των ζιζανιοκτόνων atrazine και dicamba αυξανόταν κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου στα νερά αποστράγγισης και μειωνόταν στα διαστήματα μεταξύ των καλλιεργητικών περιόδων.

Στην Ολλανδία παρατηρήθηκε ότι νερά αποστράγγισης θερμοκηπίων όπου χρησιμοποιούνταν απολυμαντικά εδάφους, είχαν σε μεγάλη συγκέντρωση τα σκευάσματα αυτά, την εποχή κυρίως που χρησιμοποιούνταν στα θερμοκήπια.

Τα ρέοντα ύδατα, είναι νερά που προέρχονται από βροχοπτώσεις ή από αλόγιστη άρδευση και που κυλάνε επιφανειακά σε εδάφη που προηγουμένως δέχτηκαν επεμβάσεις με φυτοπροστατευτικά προϊόντα, παρασύρουν εδαφικό υλικό με υπολείμματα των αγροχημικών, ρυπαίνοντας τους φυσικούς τους αποδέκτες. Αυτό συμβαίνει επειδή σε πολλές περιπτώσεις η δραστική ουσία του σκευάσματος είναι προσροφημένη στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους και μεταφέρεται μαζί του όταν παρασύρεται με το νερό. Φαίνεται λοιπόν ότι η διάβρωση των εδαφών είναι μια από τις κύριες αιτίες μεταφοράς φυτοπροστατευτικών προϊόντων από το επιφανειακό έδαφος στους φυσικούς αποδέκτες των νερών που ρέουν επίσης επιφανειακά.

Πολλές έρευνες εξάλλου έδειξαν ότι συγκέντρωση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα ρέοντα επιφανειακά νερά σε εδάφη που προηγουμένως δέχθηκαν επεμβάσεις με αυτά, είναι σημαντικά μεγάλη και ότι τα νερά αυτά είναι μια κύρια πηγή ρύπανσης των επιφανειακών – αποδεκτών τους. Σε πολλές περιπτώσεις μάλιστα βρέθηκε μεγαλύτερη συγκέντρωση της δραστικής ουσίας ενός φυτοπροστατευτικού προϊόντος σε επιφανειακώς ρέοντα νερά από ότι σε νερά αποστράγγισης.

Είναι γνωστό ότι μετά την εφαρμογή του αγροχημικού και ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες στο περιβάλλον, μέρος της δραστικής ουσίας εξατμίζεται ή εξαχνώνεται ή υφίσταται διασπορά στο περιβάλλον με τη μορφή σταγονιδίων του ψεκαστικού υγρού ή κόκκων σκόνης του φαρμάκου. Σε νερό της βροχής έχουν ανιχνευθεί υπολείμματα φυτοφαρμάκων προερχομένων από τη διασπορά αυτή της δραστικής ουσίας του σκευάσματος προς το περιβάλλον. Μέσω της βροχής, τα υπολείμματα αυτά επιστρέφουν στη γη, ρυπαίνοντας μεταξύ άλλων και το υδάτινο περιβάλλον (Χουλιάρας., 2002).

Αλλά και με την άρδευση των καλλιεργειών που αποσκοπεί κατά βάση στην προμήθειά τους με την αναγκαία ποσότητα νερού, είναι δυνατή η ρύπανση των επιφανειακών νερών. Αυτό μπορεί να συμβεί σε περιπτώσεις όπου οι πηγές του αρδευτικού νερού (πηγάδια, γεωτρήσεις, λίμνες, ποτάμια, αποστραγγιστικά κανάλια), έχουν ρυπανθεί από φυτοπροστατευτικά προϊόντα από προηγούμενες χρήσεις. Σε περιοχές της Καλιφόρνιας όπου χρησιμοποιείται πληθώρα αγροχημικών σκευασμάτων και στις οποίες το νερό αποστράγγισης επαναχρησιμοποιείται για άρδευση καλλιεργειών διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση των εντομοκτόνων στο νερό άρδευσης αυξανόταν σημαντικά κατά την καλλιεργητική περίοδο και μειωνόταν σε οριακά επίπεδα στις ενδιάμεσες περιόδους. Σε περιπτώσεις επίσης όπου οι εφαρμογές φυτοπροστατευτικών προϊόντων γίνονται επιφανειακά σε εδάφη επικλινή και η άρδευση εφαρμόζεται με συστήματα επιφανειακής ροής και σε ρυθμούς εφαρμογής που υπερβαίνουν την ταχύτητα διήθησης του εδάφους, παρατηρείται μια σημαντική απορροή και μεταφορά των αγροχημικών μαζί με το νερό σε χαμηλότερα σημεία, με συνέπεια την κατάληξη της επιφανειακής απορροής στους όμορους φυσικούς αποδέκτες (Φιλιάς., 2003).

Πέραν όμως της ρύπανσης των επιφανειακών νερών λόγω της απορροής του νερού άρδευσης είναι δυνατόν να προκληθεί ρύπανση τόσο σε αυτά όσο και στα υπόγεια νερά λόγω της βαθιάς διήθησης του αρδευτικού νερού. Η βαθιά διήθηση είναι συνάρτηση της δόσης άρδευσης, της μηχανικής σύστασης του εδάφους, της διαλυτότητας του αγροχημικού και του είδους και της μορφής του σκευάσματος. Η δόση άρδευσης αποτελεί τον ουσιοδέστερο παράγοντα πρόκλησης της βαθιάς διήθησης. Υπερβολικές δόσεις αναγκάζουν το νερό να κινηθεί βαθύτερα και να μετατραπεί σε ρυπογόνο παράγοντα καθώς μεταφέρει στην πορεία του και τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα.

Η μέθοδος άρδευσης, καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το βάθος της διήθησης. Σε μέσης σύστασης εδάφη αρδευόμενα με λεκάνες ή αυλάκια, παρουσιάζονται αρκετές πιθανότητες για εμφάνιση βαθιάς διήθησης. Η άρδευση με κατάκλιση ή καταιονισμό παρουσιάζει ανάλογο κίνδυνο, τόσο λόγω της ανομοιομορφίας της αρδευόμενης έκτασης όσο λόγω της αδυναμίας υπολογισμού της δόσης που καλύπτει μόνο το ριζόστρωμα. Η άρδευση με σταγόνες ή μικροεκτοξευτήρες παρουσιάζει μεγαλύτερη καταλληλότητα όσον αφορά στον έλεγχο της εφαρμοζόμενης δόσης αλλά και στη μεγαλύτερη δυνατότητα εφαρμογής μικρών δόσεων με συνέπεια την ελαχιστοποίηση της πιθανότητας της έκπλυσης των αγροχημικών προς τα κάτω.

Εκτός από τον τρόπο ρύπανσης των νερών, οι επιβλαβείς επιπτώσεις των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, οφείλονται τόσο στη σταθερότητα όσο και στη μεγάλη διάρκεια παραμονής τους στο περιβάλλον που παρουσιάζουν πολλά από αυτά καθώς και στο φαινόμενο της βιομεγέθυνσης. (Πολυράκης., 2003).

Έχει αποδειχθεί ότι οι συγκεντρώσεις των προϊόντων διάσπασης των φυτοφαρμάκων είναι υψηλότερες στα υπόγεια ύδατα συγκρινόμενες με τις συγκεντρώσεις των αρχικών ενώσεων ενώ το αντίθετο συμβαίνει στα επιφανειακά ύδατα (Scriber et al., 2000).

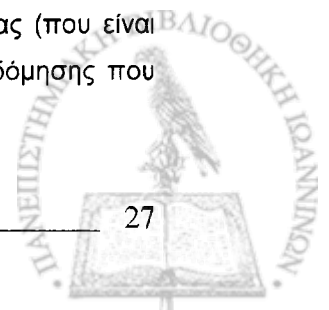
3.6. Φυτοπροστατευτικά προϊόντα και υπόγεια ύδατα

Υπόγεια ύδατα είναι εκείνα που βρίσκονται κάτω από την επιφάνεια του εδάφους σε ποικίλο βάθος και αποτελούν τον υδροφόρο ορίζοντα του υπεδάφους μιας περιοχής. Εκμεταλλεύσιμες μορφές των υπογείων υδάτων από τον άνθρωπο είναι τα πηγάδια, οι φυσικές πηγές και οι γεωτρήσεις. Το βάθος στο οποίο βρίσκονται τα υπόγεια νερά κυμαίνεται από λίγα μέτρα από την εδαφική επιφάνεια (κυρίως σε υγρές περιοχές ή κάτω από ορισμένες γεωλογικές συνθήκες), μέχρι και εκατοντάδες μέτρα (σε ξηροθερμικές περιοχές).

Η ρύπανση των υπογείων υδάτων γενικά, συνδέεται συχνά και προέρχεται -περισσότερο ή λιγότερο- από τη ρύπανση των επιφανειακών υδάτων του εδάφους και του αέρα. Κάθε ποταμός ή χειμάρρος ή έδαφος που ρυπάνθηκε είναι πιθανόν να τροφοδοτεί με νερό κάποια υπόγεια υδροφόρα στρώματα που βρίσκονται συχνά σε πολύ μακρινή απόσταση μεταξύ τους με συνέπεια να τα ρυπαίνει και αυτά. Αλλά και αντίστροφα, το νερό ενός υπόγειου υδροφορέα που έχει ρυπανθεί, μπορεί να ρυπάνει τα νερά εκεί όπου κατά την υπόγεια διαδρομή εκφορτώνεται όταν δηλαδή τροφοδοτεί πηγές, ποτάμια, χειμάρρους, λίμνες και θάλασσες. Από τους υπόγειους φυσικούς πόρους, το νερό είναι εκείνο που έχει το μειονέκτημα της ρύπανσης, σε αντίθεση με άλλους υπόγειους πόρους που δε ρυπαίνονται.

Από καθαρά τεχνική άποψη η ρύπανση συνίσταται στην επιβάρυνση των υπογείων υδάτων με ουσίες οργανικές ή ανόργανες, διαλυμένες ή αιωρούμενες που τα καθιστούν ακατάλληλα για οποιαδήποτε χρήση είτε άμεσα λόγω επιβλαβούς ή τοξικής δράσης είτε έμμεσα λόγω των διαταραχών που προκαλούν στη σύνθεση και την κατάσταση τους (Ferrer and Thurman., 2003, Πολυράκης., 2003).

Ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το νερό από την επιφάνεια του εδάφους μέχρι τον υδροφόρο ορίζοντα κυμαίνεται από λίγες ημέρες έως χρόνια και είναι συνάρτηση του βάθους στο οποίο ευρίσκεται, της περατότητας του εδάφους και της ποσότητας του προς τα κάτω διηθούμενου νερού. Ο χρόνος αυτός είναι καθοριστικής σημασίας όσον αφορά την ποσότητα μιας οργανικής ουσίας (που είναι διαλυμένη στο νερό) που θα φτάσει στα υπόγεια νερά και θα τα ρυπάνει, λόγω της αποδόμησης που υφίσταται στη διάρκεια του χρόνου αυτού.



Θα πρέπει να τονισθεί ότι οι χημικές ουσίες που φτάνουν στα υπόγεια νερά δεν αποδομούνται πλέον εύκολα λόγω των χαμηλών, της έλλειψης οξυγόνου και της απουσίας των μικροβιακών αποδομητών στο περιβάλλον του υπόγειου υδροφορέα (Κουϊμτζής., 1998, Πολυράκης., 2003).

Επίσης σύμφωνα με τους Thurman et al., (2000) φαίνεται πως το βάθος του υδάτινου όγκου είναι αντιστρόφως ανάλογο της ταχύτητας των αβιοτικών διεργασιών αλλά και του χρόνου ημίσειας ζωής.

Λόγω της ανησυχητικής διάστασης του φαινομένου εξεδώθηκε η σχετική οδηγία 80/778/ΕΟΚ στην οποία μεταξύ άλλων προβλέπεται η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο νερό είναι 0,1μg/l νερού για κάθε σκεύασμα και 0,5 μg/l νερού για το σύνολο των φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Στόχος της οδηγίας αυτής είναι η διατήρηση της καθαρότητας των υπογείων υδάτων από τις χημικές ουσίες και ειδικότερα τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα.

Αποτελέσματα ερευνών έδειξαν ότι οι πιθανότητες ρύπανσης υπογείων υδάτων σχετίζονται με πλήθος παραγόντων που αφορούν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των δραστικών ουσιών των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, τις κλιματικές συνθήκες και τα εδαφικά και γεωλογικά χαρακτηριστικά μιας περιοχής.

Οι παράγοντες αυτοί είναι:

- Η μεγάλη διαλυτότητα της δραστικής ουσίας.
- Η μικρή προσροφητικότητα της δραστικής ουσίας από τα εδαφικά κolloειδή.
- Η ημιπερίοδος ζωής κατά την υδρόλυση της δραστικής ουσίας μεγαλύτερης των 2 εβδομάδων.
- Η ημιπερίοδος ζωής στη φωτόλυση μεγαλύτερη από μία εβδομάδα.
- Η ημιπερίοδος παραμονής στο έδαφος μεγαλύτερη από 2 – 3 εβδομάδες.
- Η ποσότητα νερού έκπλυσης μεγαλύτερη των 250mm/έτος.
- Η μεγάλη ταχύτητα έκπλυσης.
- Το pH του εδάφους που εμποδίζει την αποδόμηση της δραστικής ουσίας ή των μεταβολιτών της.
- Ο αβαθής υπόγειος υδροφορέας και χωρίς κάλυψη με στρώσεις από υλικό αδιαπέραστο στο νερό (Βασιλικιώτης., 1999).

3.7. Τα εντομοκτόνα

Τα πρώτα εντομοκτόνα που χρησιμοποιήθηκαν από τους γεωργούς και μέχρι το 1940, ήταν διάφορες ενώσεις με βάση το αρσενικό, ορισμένα κλάσματα του πετρελαίου, η νικοτίνη, το πύρεθρο, η ροτερόνη, το θείο, κ.α. Μετά το 2^ο Παγκόσμιο πόλεμο άρχισε η εφαρμογή της χημικής καταπολέμησης των εντόμων, ακάρεων και νηματωδών με τη χρησιμοποίηση των πρώτων συνθετικών οργανικών εντομοκτόνων, από τα οποία το πιο γνωστό ήταν το DDT. Στην Ελλάδα σήμερα κυκλοφορούν πάνω από 100 διαφορετικές δραστικές ουσίες που εμπεριέχονται σε πάνω από 500 ιδιοσκευάσματα εντομοκτόνων (Γιανοπολίτης., 2005).

Για την αντιμετώπιση των επιβλαβών εντόμων χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι που στηρίζονται σε :

- Μηχανικά μέσα (συλλογή, παγίδες, τεχνητά εμπόδια κ.α.)
- Φυσικά μέσα (κατάκλιση, θερμότητα, κ.α.)
- Καλλιεργητικές τεχνικές (αμειψισπορά, καταστροφή αυτοφυών ξενιστών, ρύθμιση του χρόνου σποράς – συγκομιδής, ρήση ανθεκτικών ποικιλιών, κ.α.)
- Βιολογικές μέθοδοι
- Χημικά μέσα.

Εκτός των παραπάνω, ο έλεγχος του πληθυσμού των εντόμων επιτυγχάνεται και με μια σειρά βιοτικών και αβιοτικών παραγόντων του περιβάλλοντος που συνιστούν τη φυσική καταπολέμηση. Αυτοί οι παράγοντες, δρουν ανεξάρτητα από την επίδραση του ανθρώπου, επιδρούν ανασταλτικά στην εγκατάσταση και εξάπλωση διαφόρων ειδών εντόμων. Οι αβιοτικοί παράγοντες αφορούν στο κλίμα και στο ανάγλυφο του εδάφους. Στους βιοτικούς παράγοντες συγκαταλέγονται οι διάφοροι ζωικοί εχθροί αλλά και μύκητες, βακτήρια, πρωτοπλάσματα και ιοί που συχνά προκαλούν ασθένειες θανατηφόρες στα επιβλαβή έντομα.

Η χημική καταπολέμηση στηρίζεται στη χρήση φυσικών ή συνθετικών χημικών ουσιών οι οποίες, αυτούσιες ή σε μίγματα προκαλούν με την τοξική τους δράση τη θανάτωση των εντόμων. Η συνεχής χρήση των εντομοκτόνων παρουσιάζει και σημαντικά προβλήματα εκ των οποίων τα σημαντικότερα είναι τα ακόλουθα:

- Η επιβάρυνση του περιβάλλοντος με τα τοξικά υπολείμματα των δραστικών ουσιών των εντομοκτόνων και των τοξικών πολλές φορές μεταβολιτών τους με άμεση επίπτωση τόσο τη μόλυνση των υδάτων και του εδάφους, όσο και την καταστροφή της ωφέλιμης πανίδας.
- Προβλήματα τοξικότητας με άμεση επίπτωση στην υγεία των ανθρώπων και άλλων ανώτερων θηλαστικών ή άλλων ζώων και οργανισμών.
- Εμφάνιση ανθεκτικότητας των επιβλαβών εντόμων σε πολλά εντομοκτόνα, λόγω καταστροφής των ωφέλιμων φυσικών εχθρών τους αλλά και λόγω εμφάνισης ανθεκτικών γενετικά φυλών (Δημόπουλος., 1998, Πατακιούτας., 2002).

3.8. Κατηγορίες Εντομοκτόνων

Η ταξινόμηση των εντομοκτόνων μπορεί να γίνει με βάση δύο διαφορετικά κριτήρια και πιο συγκεκριμένα τον τρόπο εισόδου τους στον οργανισμό των εντόμων και τη χημική τους σύνθεση ή προέλευση. Έτσι με βάση τον τρόπο εισόδου τους διακρίνονται σε:

- Εντομοκτόνα επαφής
- Εντομοκτόνα στομάχου και
- Εντομοκτόνα ασφυκτικά ή καπνογόνου δράσης (Δημόπουλος., 1998).

Τα συστατικά ενός φυτοπροστατευτικού προϊόντος είναι: η δραστική ουσία, οι βοηθητικές ουσίες, και οι τασιενεργές ουσίες. Η δραστική ουσία είναι το ενεργό συστατικό. Πρέπει να έχει ορισμένα χαρακτηριστικά όπως: να παρουσιάζει γενική ή ειδική δράση εναντίων των επιβλαβών οργανισμών, να είναι όσο το δυνατόν λιγότερο τοξική για τους οργανισμούς μη στόχους, να είναι αποτελεσματική σε χαμηλή δόση, να αποδομείται στο έδαφος σε μη τοξικά προϊόντα και να μην αφήνει υπολείμματα στα γεωργικά προϊόντα. Οι βοηθητικές ουσίες είναι φορείς της δραστικής ουσίας, στερεοί φορείς (συνήθως αργιλλοπυριτικά ορυκτά) και υγροί φορείς (διάφοροι διαλύτες της δραστικής ουσίας). Χρησιμοποιούνται κατά την τυποποίηση του σκευάσματος.

Τέλος οι τασιενεργές ουσίες είναι προσκολλητικές (βοηθούν την προσκόλληση του ψεκαστικού υγρού στις ψεκαζόμενες επιφάνειες, με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η ικανότητα συγκράτησης), διαβρεχτικές ή εξαπλωτικές (μειώνουν την επιφανειακή τάση του ψεκαστικού υγρού ώστε να μην παραμένουν υπό μορφή σταγονιδίων στην κηρώδη επιφάνεια των φύλλων, επιδιώκοντας την πλήρη επαφή των σταγονιδίων με τις ισχυρά υδρόφοβες των φυτών και των παρασίτων και παρέχουν καλύτερη κάλυψη αφού επιτρέπουν τη μέγιστη δυνατή εξάπλωση των σταγονιδίων στις ψεκαζόμενες επιφάνειες), διασπορικές (μειώνουν τις δυνάμεις συνοχής μεταξύ των στερεών τεμαχιδίων κατά τη διασπορά σκόνης σε υγρό μέσο) και γαλακτοματοποιητικές ουσίες (διευκολύνουν τη διασπορά ελαιωδών συστατικών στο νερό σχηματίζοντας γαλάκτωμα). (Πατακιούτας., 2005).

Όσα εντομοκτόνα έχουν την ιδιότητα να διεισδύουν και να μετακινούνται προς το εσωτερικό των φυτικών ιστών είναι γνωστά και ως διασυστηματικά. Η χρήση των παραπάνω εντομοκτόνων παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα (πλημμελής αλλά αποτελεσματική εφαρμογή, αντιμετώπιση πολλών εντόμων χωρίς να έρθουν σε άμεση επαφή, προστασία νέας βλάστησης) αλλά και μειονεκτήματα (πιθανά υπολείμματα σε φυτικά μέρη που θα δοθούν για κατανάλωση) (Δημόπουλος., 1998, Γιανοπολίτης.,2005).

3.9. Έντομα και Εντομοκτόνα

Τα έντομα διέρχονται κατά τη διάρκεια του βιολογικού τους κύκλου από διάφορα στάδια, άλλα λιγότερο και άλλα περισσότερο ευαίσθητα στη χημική καταπολέμηση. Για να είναι αποτελεσματική και οικονομικά αποδεκτή η καταπολέμηση ενός εντόμου είναι αναγκαία τόσο η γνώση της βιοοικολογίας του, όσο και η εκλογή μιας δραστηκής ουσίας με τις κατάλληλες φυσικοχημικές ιδιότητες.

Στο στάδιο του αυγού η καταπολέμηση είναι σχετικά δύσκολη γιατί τα αυγά των εντόμων συνήθως περιβάλλονται από κέλυφος σχετικά αδιαπέραστο από τα περισσότερα εντομοκτόνα. Όμως μπορούν να χρησιμοποιηθούν σκευάσματα με μεγάλη διεισδυτική ικανότητα ή χειμερινοί πολτοί ορυκτελαίων. Όταν τα αυγά βρίσκονται στο έδαφος αντιμετωπίζονται με κατάλληλα πτητικά εντομοκτόνα, ενώ όταν βρίσκονται στο εσωτερικό των ιστών των καλλιεργούμενων φυτών η καταπολέμησή τους με χημικό τρόπο είναι αδύνατη.

Το στάδιο της προνύμφης είναι ίσως το πιο κατάλληλο για την εφαρμογή της χημικής καταπολέμησης. Προνύμφες που διαβιούν και τρέφονται στην εξωτερική επιφάνεια του ξενιστή, καταπολεμώνται σχετικά εύκολα με εντομοκτόνα επαφής ή στομάχου. Όταν διαβιούν εξωτερικά αλλά σε προσιτές θέσεις του ξενιστή τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατάλληλο διασυστηματικό εντομοκτόνο. Στις περιπτώσεις που η προνύμφη εισέρχεται στο εσωτερικό των ιστών αμέσως ή λίγο μετά την εκκόλαψη της μπορούν να χρησιμοποιηθούν εντομοκτόνα επαφής ή στομάχου πριν εισέλθει στους ιστούς του ξενιστή ή διασυστηματικά μετά την είσοδό της. Αν η προνύμφη εκκολάπτεται απ' ευθείας στο εσωτερικό των ιστών του ξενιστή τότε η καταπολέμηση μπορεί να γίνει στο στάδιο του ακμαίου ή να καταστραφεί ο ίδιος ο ξενιστής.

Στο στάδιο της νύμφωσης τα έντομα βρίσκονται σε αδράνεια, δε διατρέφονται και συνήθως περιβάλλονται από ανθεκτικό βομβύκιο, γι' αυτό και η χημική καταπολέμηση είναι αδύνατη.

Τα ακμαία έντομα όταν διατρέφονται εις βάρος των καλλιεργούμενων φυτών αντιμετωπίζονται με εντομοκτόνα επαφής, στομάχου ή διασυστηματικά. Όταν κινούνται πάνω στον ξενιστή αλλά χωρίς να διατρέφονται χρησιμοποιούνται εντομοκτόνα επαφής.

Σε κλειστούς χώρους (αποθήκες) η καταπολέμηση των εντόμων μπορεί να γίνει με την εφαρμογή πτητικών σκευασμάτων τα οποία συνήθως δρουν σε όλα τα στάδια του βιολογικού κύκλου (Δημόπουλος., 1998).



Κεφάλαιο 4^ο Φυσικοχημικές Ιδιότητες του Thiamethoxam – Αναλυτικές Τεχνικές

4.1. Τα Νεονικοτινοειδή

Η ανακάλυψη των νεονικοτινοειδών ως μία σημαντική τάξη των εντομοκτόνων (στην οποία ανήκει και η υπό μελέτη δραστική ουσία) θεωρείται ως ιστορική καμπή στην έρευνα για τα εντομοκτόνα τις τελευταίες τρεις δεκαετίες. Τα νεονικοτινοειδή αντιπροσωπεύουν μία ταχέως αναπτυσσόμενη τάξη εντομοκτόνων, που εισήχθη στην αγορά μετά την εμπορευματοποίηση των πυρεθρουνοειδών (Nauen and Bretschneider., 2002).

Όπως η νικοτίνη, έτσι και όλα τα νικοτινοειδή επιδρούν στο Κεντρικό Νευρικό Σύστημα (ΚΝΣ) του εντόμου ως ανταγωνιστές του μετασυναπτικού νικοτινικού υποδοχέα της ακετυλοχολίνης (Bai et al., 1991, Lin and Casida., 1993a, Yamamoto., 1996, Chao et al., 1997, Zhang et al., 2000, Nauen et al., 2001, Rill et al., 2007). Έχουν αξιοσημείωτη εκλεκτικότητα και δραστικότητα εναντίον των εντόμων, ενώ παράλληλα είναι ασφαλή για τα θηλαστικά. Ως αποτέλεσμα αυτού του τρόπου δράσης δεν υπάρχει διασταυρούμενη ανθεκτικότητα, όπως συμβαίνει με άλλες τάξεις εντομοκτόνων, και αυτός είναι ο κυριότερος λόγος της σταδιακής αντικατάστασης διαφόρων ειδών εντομοκτόνων από τα νικοτινοειδή (Denholm et al., 2002, Jones et al., 2007).

Τα νεονικοτινοειδή είναι ισχυρά και ευρέου φάσματος εντομοκτόνα τα οποία δρουν μέσω επαφής, κατάποσης και έχουν διασυστηματική δράση (Guzsvany and Madzgalj., 2007). Απορροφώνται στα φυτά από τα φύλλα και τις ρίζες και μεταφέρονται ακροπεταλικά στο φυτό. Καταπολεμούν μυζητικά έντομα, αφίδες, και αλευρώδη στα κηπευτικά θερμοκηπίου και υπαίθρου, αφίδες στα εσπεριδοειδή, πυρηνόκαρπα, γιγατόκαρπα, βαμβάκι, καπνό, καλλωπιστικά, αλλά και μασητικά έντομα όπως: ο δορυφόρος της πατάτας. Επίσης παρουσιάζουν σημαντική δράση εναντίον των κολεοπτέρων και των λεπιδοπτέρων. Λόγω των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων είναι χρήσιμα για ένα μεγάλο φάσμα τεχνικών εφαρμογής όπως: ο ψεκασμός, η εφαρμογή μέσω του ποτίσματος σε μερικά είδη καλλιεργειών. Εξαιτίας της ήπιας επίδρασης που έχουν στα θηλαστικά (Matsuda et al., 1998, Yamamoto and Casida., 1999, Yamamoto et al., 1998, Tomizawa et al., 2000) μπορεί να χρησιμοποιηθούν και για τον έλεγχο υπόγειων εντόμων καθώς και για κτηνιατρική χρήση.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του δακτυλίου και των μη – κυκλικών νεονικοτινοειδών παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξή τους. Επιπροσθέτως η φωτοσταθερότητα είναι βασικός παράγοντας για την ικανοποιητική απόδοση αυτής της κατηγορίας εντομοκτόνων στον αγρό. Το Nithiazine (το πρώτο νεονικοτινοειδές που παρασκευάστηκε) είχε υψηλότερη δραστικότητα έναντι του παραθείου στην αντιμετώπιση των ενηλίκων ατόμων της οικιακής μύγας (*Musca domestica*) και 1662 φορές υψηλότερη στη λάβα του *Helicoverpa zea* στο καλαμπόκι (Soloway et al., 1978,1979, Kolleneyer et al., 1999, Tomiza and Casida., 2003). Όμως εξαιτίας της μειωμένης φωτοσταθερότητας του Nithiazine σε δοκιμές στον αγρό το σκεύασμα δεν έφτασε στο στάδιο της εμπορευματοποίησης (Soloway et al., 1978,1979, Kagabu and Medej., 1995, Kagabu., 1997a, Kolleneyer et al., 1999).

Για την πρακτική εφαρμογή των νεονικοτινοειδών η πρόσληψη και η μετακίνηση της δραστικής ουσίας στα φυτά είναι κρίσιμο στοιχείο για την εντομοκτόνο δράση τους. Έτσι λοιπόν, όχι μόνο τα βιοισοστεροχημικά τμήματα αλλά και το συνολικό μοριακό τους τμήμα καθώς και η διαλυτότητά τους στο νερό πρέπει να ληφθούν υπόψη. Τα νεονικοτινοειδή είναι αλκένια που δημιουργήθηκαν από συζυγικούς δεσμούς ηλεκτρονίων (Kagabu., 1997a Guzsmany and Madzgalj., 2007). Τέτοια πολικά, μη πτητικά μόρια έχουν υψηλή διαλυτότητα στο νερό και χαμηλό Συντελεστή Κατανομής (Pow) σε σχέση με άλλα μη πολικά εντομοκτόνα (Elbert and Nauen., 2004).

Τα μη – κυκλικά νεονικοτινοειδή είναι λιγότερο λιποφιλικά συγκρινόμενα με αυτά που έχουν δακτύλιο. Η διαλυτότητα της ένωσης στο νερό αυξάνεται κατά αυτή τη σειρά $[=CH-NO_2] > [=N-CN] > [=N-NO_2]$ όταν στο μόριό της υπάρχουν τα παραπάνω τμήματα. Τέλος η λιποφιλικότητα αυξάνεται κατά αυτή τη σειρά $S > C > O > H$ (Kagabu., 1996,).

Τα πιο λιπόφιλα νεονικοτινοειδή έχουν καλύτερα αποτελέσματα όταν εφαρμόζονται μέσω των ριζών, γιατί η πρόσληψη τότε είναι περισσότερο αποτελεσματική απ' ότι στην περίπτωση των υδρόφιλων συστατικών (Briggs et al., 1982).

4.1.1. Τρόπος δράσης των Νεονικοτινοειδών

Ο τρόπος δράσης των νεονικοτινοειδών έχει μελετηθεί εδώ και δέκα χρόνια. Δρουν εκλεκτικά στα έντομα – στόχους. Έχουν ανταγωνιστική δράση, γιατί αντιδρούν με την πρωτεΐνη των νικοτινικών υποδοχέων της ακετυλοχολίνης που υπάρχουν στις νευρικές συνάψεις του ΚΝΣ. Η ακετυλοχολίνη είναι υποκαταστάτης στα ιονικά κανάλια του κυττάρου και είναι υπεύθυνη για τη γρήγορη μεταφορά των νευρικών ώσεων.

Η ακετυλοχολίνη είναι ένα πενταμερές trans σύμπλοκο και κάθε υπομονάδα του αποτελείται από έναν εξωκυττάριο τομέα, ο οποίος με τη σειρά του αποτελείται από έναν υποκαταστάτη και τέσσερις trans μεμβράνες (Nauen et al., 2001, Tomizawa and Casida., 2003). Τα νεονικοτινοειδή ενώνονται με την ακετυλοχολίνη και την αντικαθιστούν με αποτέλεσμα τη διακοπή της μεταφοράς των νευρικών ώσεων σε πρώτο στάδιο και τελικά το θάνατο του εντόμου – εχθρού. Αντιθέτως ανταγωνιστές της ακετυλοχολίνης στα θηλασικά έχουν δείξει λιγότερη εντομοκτόνο δράση (Nauen et al., 1999a). Τα νεονικοτινοειδή ούτε αναστέλλουν τη χολινιστεράση, ούτε σχετίζονται με το κανάλι Na και έτσι έχουν ένα διαφορετικό τρόπο δράσης από τις υπόλοιπες κατηγορίες εντομοκτόνων. Όλα τα νικοτινοειδή δρουν με νανομοριακή συγγένεια στην αντιμετώπιση της οικιακής μύγας εκτός του Thiamethoxam, το οποίο επιδεικνύει συγκριτικά χαμηλότερη συγγένεια από το Imidacloprid. Αυτή η χαμηλότερη συγγένεια οφείλεται στην προ – νεονικοτινοειδή φύση του και παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει και το Clothianidin (Nauen et al., 2003, Chen et al., 2005, Raymond – Delpech et al., 2005).

Η βιολογική δραστηριότητα και οι γεωργικές χρήσεις των νεονικοτινοειδών είναι πολλές και αυτή η κατηγορία των εντομοκτόνων αποκτά διαρκώς και περισσότερες (Elbert and Nauen., 2004). Εξαιτίας των μοναδικών ιδιοτήτων τους, υψηλή ενδογενή, υπολειμματική δράση ενάντια στα μυζητικά και μασητικά έντομα και άριστη ακροπεταλική συμπεριφορά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ένα ευρύ φάσμα εντόμων (Elbert et al., 1990, 1991). Νεονικοτινοειδή όπως το Imidacloprid και το Thiamethoxam ελέγχουν σημαντικά έντομα που είναι ξενιστές, άρα υπεύθυνα για τη μετάδοση ασθενειών ή ιώσεων.

Αυτός ο έλεγχος έχει παρατηρηθεί για τον Barley Yellow Dwarf Virus που μεταδίδεται από τα *Rhopalosiphum padi* και *Sitodion avenae* (Knaust and Roehling., 1992). Σε μία σειρά δοκιμών σε αγρούς της Βόρειας Αγγλίας η χρήση των παραπάνω εντομοκτόνων είχε καλά αποτελέσματα. Σακχαρότευτλα στα οποία εφαρμόστηκε το Thiamethoxam προστατεύθηκαν επιτυχώς από τον ιό Beet Mild Yellow Virus που μεταδίδεται μέσω της *Myzus persicae* (Dewar and Read., 1992).

Ηλεκτροφυσιολογικές μετρήσεις από αρκετές έρευνες αναφέρουν ότι η ακετυλοχολίνη εκφράζεται ευρέως στο ΚΝΣ του εντόμου τόσο στη μετασυναπτική όσο και την προσυναπτική νευρική ομάδα των κυτάρων, των διανευρώνων ή των δοπολικών νευρώνων, των κινητήριων και των αισθητήριων νευρώνων (Goodman and Spitzer., 1980, Harrow and Sattelle., 1983, Sattelle et al., 1983, Breer., 1998, Restifo and White., 1990). Οι Schroder και Flattum (1984) χρησιμοποιώντας εξωκυττάριας ηλεκτροφυσιολογικές διαδικασίες ήταν οι πρώτοι που αναγνώρισαν ότι ο χώρος δράσης του αζωτομεθυλίου του Nithiazine ήταν η χολινεργική σύναψη και ότι ο πρωταρχικός στόχος των νεονικοτινοειδών ήταν η ακετυλοχολίνη (Benson.,1989, Sattelle et al., 1989, Born et al., 1991, Leech et al., 1991, Cheung et al., 1992, Tomizawa and Yamamoto., 1992, 1993, Zwart et al., 1992, Lin and Casida., 1993a, Tomizawa et al., 1996).

Πρόσφατες έρευνες και μελέτες καταδεικνύουν ότι τα νεονικοτινοειδή δρουν ως ανταγωνιστές σε δύο ξεχωριστούς υποτύπους της ακετυλοχολίνης (Buckingham et al.,1997, Gupta and Gajbhiye., 2007), αυτός ο ανταγωνισμός των υποκαταστατών αποκάλυψε την παρουσία υψηλής και χαμηλής συγγένειας τμημάτων της ακετυλοχολίνης με τα νεονικοτινοειδή (Lind et al., 1998, Ihara et al., 2006). Η αναγνώριση πολλαπλών υπομονάδων της ακετυλοχολίνης, μέσω της μοριακής κλωνοποίησης είναι το αποτέλεσμα της υπαρκτής ποικιλίας της ακετυλοχολίνης στα έντομα (Gundelfinger., 1992). Προς το παρόν, το λιγότερο πέντε διαφορετικές υπομονάδες της ακετυλοχολίνης από τη *Drosophila melanogaster* (Schulz et al., 1998), τη *Logusta migratoria* (Hermsen et al., 1998) και τη *Myzus persicae* (Huang et al., 1999) έχουν κλωνοποιηθεί.

Παρά το σημαντικό αριθμό υπομονάδων που έχουν ταυτοποιηθεί μόνο λίγοι λειτουργούν ως υποδοχείς σε ικανοποιητικό βαθμό (Marshall et al., 1990, Amar et al., 1995, Sgard et al., 1998). Αυτά τα παραδείγματα δείχνουν ότι η γνώση και η κατανόηση της πολυπλοκότητας της ακετυλοχολίνης των εντόμων είναι ακόμη περιορισμένη και ότι η ηλεκτροφυσιολογία θα παίξει σημαντικό ρόλο στην κατανόηση της σπουδαιότητας των συγκεκριμένων υπομονάδων και στον τρόπο δράσης των νεονικοτινοειδών (Ihara et al., 2006).

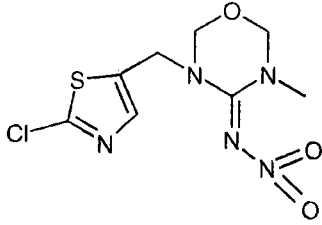
4.1.2. Μεταβολική οδός των Νεονικοτινοειδών

Τα νεονικοτινοειδή έχουν διαφορετική και μέτρια υδατοδιαλυτότητα. Δεν ιονίζονται και δεν υδρολύονται εύκολα σε φυσιολογικές τιμές pH. Οι ενώσεις αυτές υπόκεινται στην καταλυτική δράση των βακτηριδίων, είναι δηλαδή βιοδιασπώμενες, και γι' αυτό το λόγο δεν έχει παρατηρηθεί συσσώρευση αυτών των ενώσεων ούτε στα θηλαστικά, ούτε και στην τροφική αλυσίδα (Roberts and Hutson., 1999). Ο μεταβολισμός των νεονικοτινοειδών περιλαμβάνει κυρίως αντιδράσεις αποτοξίκωσης, που λαμβάνουν χώρα σε τρία στάδια (Tomizawa and Casida., 2003):

- Μια μικρή περίοδο δηλητηρίασης σε σχεδόν θανατηφόρες δόσεις για τα έντομα και τα θηλαστικά.
- Οι συνεργιστικές επιδράσεις της αποτοξίκωσης του αναστολέα στην εντομοκτόνο δράση.
- Και η ισχύς των μεταβολιτών που σχετίζονται με το μητρικό συστατικό της ακετυλοχολίνης.

Η φαρμακοκινητική των νεονικοτινοειδών έχει ερευνηθεί και από τα αποτελέσματα, προκύπτει ο υψηλός ρυθμός μεταβολισμού και ο σημαντικός ρόλος των ιστών – μη στόχων ως χώρος αποθήκευσης σε λιγότερο ανταποκρίσιμα είδη (Greenwood et al., 2002).

4.2. Ταυτότητα, Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες του Thiamethoxam

Κοινή Ονομασία (ISO)	Thiamethoxam
Κώδικας Ανάπτυξης (μόνο για νέες δραστικές ενώσεις)	CGA 293343
Χημική Ονομασία κατά IUPAC	(E,Z)-3-(2-chloro-thiazol-5-ylmethyl)-5-methyl-[1,3,5]oxadiazinan-4-ylidene-N-nitroamine
Χημική Ονομασία CA	3-[(2-chloro-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-5-methyl-N-nitro-4H-1,3,5-oxadiazin-4 imine
CIPAC No	637
CAS No	153719-23-4
EEC No	428-650-4
FAO SPECIFICATION	Μη διαθέσιμος
Ελάχιστη καθαρότητα	980 g/kg
Μοριακός Τύπος	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S
Μοριακό Βάρος	291.7
Χημικός Τύπος	
Σημείο Τήξεως	139.1°C (= 412.3 K) (Καθαρότητα: 99.7%)
Σημείο Ζέσεως	Η θερμική διάσπαση αρχίζει στους 147°C (πριν η θερμοκρασία φτάσει στο σημείο ζέσεως) (καθαρότητα: 99.3%)
Εμφάνιση	Ελαφρώς ωχρή ψιλή σκόνη (Καθαρότητα: 99.7%)
Σχετική Πυκνότητα	1.57 · 10 ³ kg / m ³ στους 20°C ανταποκρίνεται σε σχετική πυκνότητα 1.57. (Καθαρότητα : 99.7%)
Τάση Ατμών	Σε P [Pa] = - 15400.447 / T K + 32.81766 από εφαρμογή των μετρήσεων μεταξύ 90.5 και 121.0°C πίεση ατμών στους 25°C : 6.6·10 ⁻⁹ Pa (κατά προσέγγιση). (Καθαρότητα: 99.7%)
Σταθερά του Νόμου του Henry	4.7 · 10 ⁻¹⁰ Pa · m ³ / mol.
Διαλυτότητα στο νερό	Η διαλυτότητα σε καθαρό νερό προσδιορίστηκε σε : 4.1 g / l στους 25°C (Καθαρότητα: 99.7%)
Διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες	(Καθαρότητα: 98.2%) Ακετόνη: 48g / l Αιθυλικός Εστέρας 7.0g / l Διχλωρομεθάνιο 110g / l Εξάνιο < 1mg / l Τολουόλιο 680mg / l Μεθανόλη 13g / l n- Οκτάνιο 620mg / l
Συντελεστής Κατανομής (log P _{ow})	P _{ow} : 0.73 ± (0.0029) στους 25°C log P _{ow} : -0.13 ± (0.0017) στους 25°C (Καθαρότητα: 99.7%)
Σταθερά Διάστασης	Το Thiamethoxam δεν έχει σταθερά διάστασης για εύρος τιμών από 2 έως 12.
Αναφλεξιμότητα	Δε θεωρείται υψηλώς εύφλεκτο (Καθαρότητα: 98.2%)
Εκρηκτικές ιδιότητες	Δε θεωρείται εκρηκτικό (Καθαρότητα: 98.2%)
UV/VIS προσρόφηση (max.)	Στα 255 nm το ε = 16800 l / mol · cm έχει αυτή την τιμή σε ουδέτερα διαλύματα. Δεν παρατηρείται μέγιστη απορρόφηση ανάμεσα στα 290 nm και στα 750 nm. (Καθαρότητα: 99.7%)
Φωτοσταθερότητα στο νερό (DT ₅₀)	2.3 έως 3.1 ημέρες (25°C σε αποστειρωμένο περιβάλλον σε υδατικά ρυθμιστικά διαλύματα με pH 5) (Καθαρότητα: 97.3%)

Το Thiamethoxam είναι άοσμο κρυσταλλικό συστατικό με Σημείο Τήξεως 139.1°C. Έχει σχετικά υψηλή υδατοδιαλυτότητα 4.1 g/l στους 25°C και χαμηλό συντελεστή κατανομής P_{ow} – 0,13 σε pH 6,8. Δε δίσταται σε εύρος τιμών pH από 2 μέχρι 12, αυτό σημαίνει ότι το pH δεν έχει καμία επίδραση στην υδατοδιαλυτότητα της ένωσης σε τιμές pH από 4 έως 10 (Maienfinch et al., 2001a, Zhou et al., 2006). Αυτές οι ιδιότητες ευνοούν μια γρήγορη και επαρκή πρόσληψη από τα φυτά όπως και τη διασυστηματική δράση της ένωσης (Widmer et al., 1999). Σε αυτή τη διασυστηματική δραστηριότητα όλα τα μέρη του φυτού που κατατάσσονται ακροπεταλικά της εφαρμογής μπορούν να προστατευτούν (Maienfinch et al., 1999a, 2001a). Είναι υδρολυτικά πολύ σταθερό σε pH 5 με χρόνο ημίσειας ζωής μεγαλύτερο του ενός έτους σε θερμοκρασία δωματίου (Maienfinch et al., 2001a). Είναι περισσότερο ασταθές σε pH 9, με χρόνο ημίσειας ζωής μερικές ημέρες.

Αποικοδομείται ταχέως παρουσία φωτός με χρόνο ημίσειας ζωής μία ώρα. Δεν έχει παρατηρηθεί αποσύνθεση ή αλλοίωση της δραστικής ουσίας ύστερα από αποθήκευση στους 54°C για περίοδο δύο μηνών. Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 150°C λαμβάνει χώρα εξωθερμική αποσύνθεση. Σε εργαστηριακές εξετάσεις αποικοδομείται με αργό ρυθμό, ενώ σε συνθήκες αγρού η αποικοδόμηση πραγματοποιείται γρηγορότερα εξαιτίας της αυξημένης μικροβιακής δραστηριότητας και της έκθεσης στο φως (Maienfinch et al., 1999a, Maienfinch et al., 2001b, Singh et al., 2004, Singh and Kulshrestha., 2005).

Το Thiamethoxam δρα μέσω της επαφής και έχει ως αποτέλεσμα τη διακοπή της λήψης τροφής από το έντομο, εντός λίγων ωρών από τη στιγμή της επαφής και τελικά το θάνατο. Είναι διασυστηματικό εντομοκτόνο και ταχέως μετακινούμενο προς τους φυτικούς ιστούς. Περίπου το 15 – 40% της χορηγούμενης δόσης μεταφέρεται στο φύλλωμα σε σύντομο χρονικό διάστημα μετά την εφαρμογή. Σε καλλιέργεια τομάτας στον αγρό το 23% της χορηγούμενης δόσης μεταφέρθηκε στο φύλλωμα μέχρι να στεγνώσει η φυτοπροστατευτική ουσία.

Είναι ελαφρώς τοξικό όταν εφαρμόζεται μέσω της στοματικής οδού και χαμηλής τοξικότητας μέσω της δερματικής και αναπνευστικής έκθεσης. Ανήκει στην κατηγορία III από άποψη τοξικότητας για τη στοματική και δερματική έκθεση και στην κατηγορία IV για την αναπνευστική. Δεν είναι ερεθιστικό για το δέρμα, ενώ είναι ελάχιστα ερεθιστικό για τα μάτια. Επιπροσθέτως τα αποτελέσματα των ερευνών ήταν αρνητικά αναφορικά με την πρόκληση μεταλλάξεων και χρωμασωμικών αλλοιώσεων και ανωμαλιών (Antunes – Kenyon and Kennedy., 2001).

Επιφέρει υπατοκυτταρώδη αδενώματα και καρκινώματα στα αρσενικά και θηλυκά τρωκτικά και παράλληλα συμπληρωματικές έρευνες που εξέτασαν τις επιδράσεις του στον πολλαπλασιασμό των ηπατικών κύτταρων και τις βιοχημικές λειτουργίες του ήπατος των τρωκτικών παρέχουν στοιχεία που αποδεικνύουν ότι η πρόκληση καρκίνου σχετίζεται με μη γενετοξικές διεργασίες. Είναι ταξινομημένο ως πιθανόν καρκινογενετικό για τους ανθρώπους και αυτό οφείλεται στα διαρκώς αυξανόμενα περιστατικά των υπατο- αδενωμάτων και καρκινωμάτων στα τρωκτικά. Αν και παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στα ασπώνδουλα των υδάτινων οικοσυστημάτων και τις μέλισσες (Fidente et al., 2005, Secher and Freuler., 2003) είναι ουσιαστικά μη – τοξικό για τα ψάρια και τα μαλάκια και μετριώς τοξικό για τα πτηνά.

Έχει ιδιότητες και χαρακτηριστικά που συνδέονται με ενώσεις που έχουν ανιχνευθεί στα υπόγεια ύδατα. Η χαμηλή K_{ow} είναι χαρακτηριστική των χημικών ενώσεων που έχουν υψηλή υδατοδιαλυτότητα και χαμηλή βιοσυσσώρευση. Ο μέσος όρος του K_{oc} δείχνει χαμηλό επίπεδο απορρόφησης.



Το Thiamethoxam έχει από μέτρια έως υψηλή κινητικότητα σχεδόν σε όλα τα είδη των εδαφών. Η εφαρμογή αυτής της δραστικής ουσίας σε εδάφη που είναι περατά και που ο υδάτινος ορίζοντας είναι επιφανειακός δεν οδηγεί σε μόλυνση των υπόγειων υδάτων γιατί πραγματοποιείται έκπλυση (Antunes – Kenyon and Kennedy., 2001, Guang – Guo and Kookana., 2005, Guzsany et al., 2006). Η μελέτη και η έρευνα της συμπεριφοράς του Thiamethoxam δείχνουν ότι από τη στιγμή που θα απορροφηθεί από το έδαφος είναι μικρή η πιθανότητα μετακίνησης της ουσίας στην υδάτινη φάση και έκπλυσης στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα (Guang – Guo and Kookana., 2005).

Τα βασικά μονοπάτια αποικοδόμησης είναι :

- Η φωτοαποικοδόμηση στο νερό, με χρόνο ημίσειας ζωής 2,3 – 3,1 ημέρες.
- Η υδρόλυση σε αλκαλικό περιβάλλον με χρόνο ημίσειας ζωής 4,2 – 4,8 ημέρες.
- Η μικροβιακή αποδόμηση σε αερόβιο περιβάλλον υπό αλκαλικές συνθήκες χρόνο ημίσειας ζωής 8,3 – 16,2 ημέρες.

Στο έδαφος είναι μετρίως ανθεκτικό κατά τη διάρκεια της φωτοαποικοδόμησης με χρόνο ημίσειας ζωής 47 ημέρες, σε αερόβιες συνθήκες στο έδαφος έχει χρόνο ημίσειας ζωής το λιγότερο 385 ημέρες, ενώ σε αναερόβιες συνθήκες σε πλημμυρισμένο αργιλώδες έδαφος έχει χρόνο ημίσειας ζωής 35,5 ημέρες.

Υδρόλυση

Είναι σταθερό στην υδρόλυση σε όξινα και ουδέτερα ρυθμιστικά διαλύματα. Όμως σε αλκαλικές συνθήκες η υδρόλυση λαμβάνει χώρα ταχύτατα και οδηγεί στο σχηματισμό των τριών κύριων μεταβολικών προϊόντων. Σε pH 9 και στους 25° C ο χρόνος ημίσειας ζωής κυμαίνεται από 4,2 έως 8,4 ημέρες (Liqing et al., 2006).

Υδατική φωτόλυση

Η αποικοδόμηση στο νερό παρουσία φωτός είναι πρωτεύον μεταβολικό μονοπάτι. Σε ρυθμιστικό διάλυμα με pH 5 ο χρόνος ημίσειας ζωής της αρχικής ουσίας υπολογίστηκε σε 2,29 – 3,08 ημέρες. Η διάσπαση οδήγησε στο σχηματισμό τουλάχιστον 22 συστατικών (Barb et al., 2000).

Εδαφική φωτόλυση

Είναι μετρίως ανθεκτικό στο έδαφος σε συνθήκες φωτόλυσης. Υπό τεχνητό φως αποικοδομείται με χρόνο ημίσειας ζωής 47 ημέρες και σχηματίζονται συνολικά 14 μεταβολίτες. Από αυτούς μόνο 4 παράγονται σε επαρκείς ποσότητες καθώς και CO₂.

Αερόβιος εδαφικός μεταβολισμός

Το Thiamethoxam και ο βασικός του μεταβολίτης το CGA-355190 είναι ανθεκτικά σε αερόβιες συνθήκες στο έδαφος. Για το Thiamethoxam ο χρόνος ημίσειας ζωής είναι 385 ημέρες, ενώ ύστερα από 1 χρόνο περίπου το 57% της εφαρμοζόμενης δόσης είχε παραμείνει. Σε αργιλώδες έδαφος ο χρόνος ημίσειας ζωής ήταν 408 ημέρες και περίπου το 52% της αρχικής ουσίας εντοπίστηκε μετά το πέρας του πρώτου χρόνου (Karmakar et al., 2006).

Αερόβιος υδρόβιος μεταβολισμός

Διασπάται ταχύτατα εξαιτίας της μικροβιακής δράσης που υπάρχει στο σύστημα ίζημα/νερό, δίνοντας χρόνο ημίσειας ζωής 16,8 ημέρες. Σε νερό λίμνης ο χρόνος ημίσειας ζωής ήταν 21,9 ημέρες και ο κύριος μεταβολίτης που σχηματίστηκε ήταν το CGA-355190.

Αναερόβιος υδρόβιος μεταβολισμός

Σε υδρόβιο περιβάλλον υπό αναερόβιες συνθήκες είναι μετρίως ανθεκτικό με χρόνο ημίσειας ζωής 35,5 ημέρες σε πλημμυρισμένο αμμώδες έδαφος. Η διάσπαση οδήγησε στο σχηματισμό αρκετών μεταβολιτών, δύο εκ των οποίων ξεπέρασαν το 10% της αρχικής δόσης. Το NOA – 407475 έφτασε το 62% της εφαρμοζόμενης δόσης την 120^η ημέρα και την 360^η το ποσοστό είχε μειωθεί στο 57,5%.

Η μεταβολική οδός που έχει προταθεί για τη διάσπαση του Thiamethoxam υπό αναερόβιες συνθήκες στο έδαφος περιλαμβάνει την απώλεια της νιτροομάδας από το μόριο της ένωσης. Η υδρόλυση παίζει μικρό ρόλο στην αποδόμηση του CGA – 293343 σε πλημμυρισμένο έδαφος.

Στο σύστημα ίζημα/νερό και σε αναερόβιες συνθήκες με χορηγούμενη δόση 0,09 ppm ο χρόνος ημίσειας ζωής του Thiamethoxam υπολογίστηκε στις 44,3 ημέρες. Η αρχική οδός της αποικοδόμησης είναι η μικροβιακή αναγωγή της νιτροομάδας στο NOA – 407475. Το τελευταίο είχε μέσο όρο συγκέντρωσης ίσο με το 66% της αρχικής δόσης, 271 ημέρες μετά την εφαρμογή και μειώθηκε στο 62% στις 365 ημέρες. Το CGA-355190 που είναι και το προϊόν της υδρόλυσης ανιχνεύθηκε σε ποσοστό μικρότερο του 2%.

Σε νερό λίμνης η αποικοδόμηση ήταν ταχύτερη σε σχέση με το σύστημα ίζημα/νερό με χρόνο ημίσειας ζωής του CGA – 293343 τις 16,6 ημέρες και του Thiamethoxam τις 17. Επειδή το pH του νερού της λίμνης ήταν μεγαλύτερο του 9 η κύρια οδός διάσπασης ήταν η υδρόλυση του δακτυλίου της γουανιδίνης και ο σχηματισμός του NOA – 407475.

Κινητικότητα

Η Koc με τιμή ίση με 70 δείχνει πιθανότατα χαμηλή προσρόφηση, με μέτρια έως υψηλή κινητικότητα στο έδαφος. Η Koc της εκρόφησης ήταν υψηλότερη της προσρόφησης, καταδεικνύοντας ότι μόλις προσροφηθεί στο έδαφος η ουσία είναι μικρή η πιθανότητα μετακίνησής της προς την υδάτινη φάση, όπου η αποικοδόμηση λαμβάνει χώρα σχετικά γρήγορα ακολουθούμενη από διήθηση στο νερό.

Μεγαλύτερης διάρκειας έρευνα έδειξε υψηλότερη εκρόφηση με την τιμή της Koc να κυμαίνεται από 1301 έως 28837, αποδεικνύοντας από το στενό δεσμό. Περισσότερα στοιχεία που στηρίζουν αυτή την άποψη προέκυψαν από μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε κοπριά και άμμο.

Η Kd και η Koc για την άμμο και την κοπριά αυξήθηκαν με την πάροδο του χρόνου. Η Koc προσρόφησης στην άμμο αν και χαμηλή αυξήθηκε κατά 3,2 την 30 ημέρα της έρευνας. Η Koc της κοπριάς όπου το Thiamethoxam ήταν σχεδόν απόλυτα απορροφημένη την ημέρα εφαρμογής αυξήθηκε κατά 1,2. Η αρχική Kd της κοπριάς ήταν 10,9 την 9^η ημέρα, ενώ την 7^η είχε τιμή 16,7. Αυτή η αύξηση δε θεωρείται σημαντική εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας του εδάφους σε οργανική ουσία. Η αυξημένη ροφήσή του και στα δύο υποστρώματα οφείλεται στο χρόνο παραμονής στο έδαφος. Καθώς η συγκεκριμένη δραστική ουσία δεσμεύεται στα εδαφικά στρώματα μικραίνει η πιθανότητα έκπλυσης και διήθησης. Το υψηλότερο ποσοστό του ήταν συγκεντρωμένο στα 6 επιφανειακά εκατοστά του εδάφους.

4.3. Το φάσμα δράσης

Σύμφωνα με την υπ' αριθ. 126908/26-09-2005 Απόφαση του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων το φάσμα δράσης του Thiamethoxam απεικονίζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πεδίο εφαρμογής	γρ/στρ (max)	γρ/100 λίτρα ψεκ. Υγρού	Έντομο – Στόχος	Τρόπος και χρόνος εφαρμογής	Τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή (ημέρες)	Μέγιστος αριθμός εφαρμογών / καλλιεργητική περίοδο
Μηλιά Αχλαδιά	37,5	20-25	Αφίδες, <i>Ap. Rhomi</i>	Ψεκασμός φυλλώματος με την έναρξη το προσβολής.	14	2
Εσπεριδοειδή	30	12-15	Αφίδες <i>T. aurantii</i> , <i>Ap. Gossypii</i> <i>Ap. spiraecola</i> <i>M. persicae</i>	Ψεκασμός φυλλώματος με την έναρξη το προσβολής.	28	1
	50	20-25	Φυλλοκνίστης <i>P citrella</i>	Ψεκασμός φυλλώματος το καλοκαίρι στοχεύοντας το νέους τρυφερούς βλαστούς.		
Βαμβάκι	15	—	Αφίδες <i>Ap. Gossypii</i>	Ψεκασμός φυλλώματος με την έναρξη το προσβολής	28	2
Λαχανικά θερμοκηπίου	30	15-20	Αφίδες <i>Ap. Gossypii</i> <i>M. persicae</i>	Ψεκασμός φυλλώματος με την έναρξη το προσβολής.	3	2
	40	20-30	Αλευρώδης <i>M. tabaci</i> , <i>Trialeurodes vaporariorum</i>			
Καλλωπιστικά	20	20	Αφίδες <i>Ap. Gossypii</i> <i>M. persicae</i> <i>M. nicotianae</i>	Ψεκασμός φυλλώματος με την έναρξη το προσβολής.	—	2
Πυρηνόκαρπα	22,5	10-15	Αφίδες <i>M. persicae</i>	Ψεκασμός φυλλώματος με την έναρξη το προσβολής.	14	2

Πίνακας 4.1.: Το φάσμα δράσης του Thiamethoxam.

Το εύρος της δόσης είναι ανάλογο της πυκνότητας του πληθυσμού των εντόμων. Η διάρκεια προστασίας είναι 21 ημέρες όταν η δραστική ουσία εφαρμόζεται μέσω ψεκασμού του φυλλώματος και 30 – 45 ημέρες όταν πραγματοποιείται εφαρμογή από το έδαφος, ειδικότερα για τον καπνό 60 ημέρες. Η μέγιστη δόση για τα λαχανικά δεν πρέπει να ξεπερνά τα 40γρ / στρέμμα / εφαρμογή.

Η δραστική ουσία παραμένει σταθερά ενεργή για χρονικό διάστημα δύο (2) ετών όταν η αρχική συσκευασία είναι απαραβίαστη και διατηρείται σε χώρο ξηρό, δροσερό, καλά αεριζόμενο και με θερμοκρασία από -10°C έως 35°C .

Προκειμένου να μην παρουσιαστούν φαινόμενα ανθεκτικότητας δε συνίσταται η χρήση του ίδιου ή / και άλλου νικοτινοειδούς προϊόντος περισσότερες από δύο (2) φορές ανά καλλιεργητική περίοδο. Η υπ' αριθ 126908/26-09-2005 Απόφαση του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων με την οποία χορηγείται έγκριση για χρήση της δραστικής ουσίας Thiamethoxam ως φυτοπροστατευικό προϊόν είναι προσωρινή. Η ημερομηνία χορήγησης είναι η 26^η Σεπτεμβρίου του 2005 και ως ημερομηνία λήξης και απαγόρευσης χρήσης ορίστηκε η 26^η Σεπτεμβρίου του 2008.

4.4. Μέγιστο Όριο Υπολειμματικότητας (Maximum Residue Limits - MRLs)

Το μέγιστο όριο υπολειμματικότητας για την ασφαλή χρήση του Thiamethoxam ανά καλλιέργεια καθορίζεται βάσει της υπ' αριθ. 126908/26-09-2005 Απόφαση του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων και είναι το ακόλουθο:

A/A	Προϊόν	(MRLs)
1	Αγγούρι	0,3 mg/Kg
2	Αυγό	0,01 mg/Kg
3	Αχλάδι	0,2 mg/Kg
4	Βαμβακόσπορος	0,05 mg/Kg
5	Γάλα	0,01 mg/Kg
6	Καρπούζι	0,2 mg/Kg
7	Κολοκύθι	0,3 mg/Kg
8	Κρέας	0,01 mg/Kg
9	Λεμόνι	0,2 mg/Kg
10	Μανταρίνι	0,2 mg/Kg
11	Μαρούλι	0,2 mg/Kg
12	Μελιτζάνα	0,2 mg/Kg
13	Μήλο	0,2 mg/Kg
14	Οινοποιήσιμες ποικιλίες αμπέλου	0,5 mg/Kg
15	Επιτραπέζιες ποικιλίες αμπέλου	0,5 mg/Kg
16	Πατάτα	0,05 mg/Kg
17	Πεπόνι	0,2 mg/Kg
18	Πιπεριά	0,3 mg/Kg
19	Πορτοκάλι	0,2 mg/Kg
20	Ροδάκινο	0,2 mg/Kg
21	Τομάτα υπαίθρου	0,2 mg/Kg

Πίνακας 4.2.: Το μέγιστο όριο υπολειμματικότητας του Thiamethoxam ανά καλλιέργεια.

Κεφάλαιο 5^ο – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

5.1. Το Θερμοκήπιο, το Υδροπονικό Σύστημα και η λειτουργία του

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις του Τ.Ε.Ι Ηπείρου και πιο συγκεκριμένα στην πόλη της Άρτας, στο θερμοκήπιο υδροπονίας του Τμήματος Ανθοκομίας και Αρχιτεκτονικής Τοπίου. Ο καθαρός χώρος καλλιέργειας είναι 600m², ενώ στο βοηθητικό χώρο έκτασης 100 m² βρίσκονται τα μηχανήματα 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. Ο δροσισμός επιτυγχάνεται με κουρτίνα περιβάλλοντος και συστήματα ομίχλης και η θέρμανση εξασφαλίζεται από το κεντρικό σύστημα θέρμανσης.

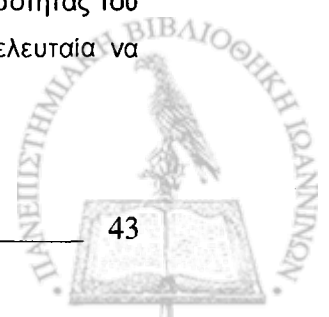
Η εφαρμογή του εξεταζόμενου εντομοκτόνου έγινε σε καλλιέργεια τομάτας (*Solanum lycopersicum*) ποικιλίας Primadona. Η καλλιέργεια έλαβε χώρα σε αυτοματοποιημένο κλειστό και ανοιχτό υδροπονικό σύστημα. Η εγκατάσταση περιελάμβανε δύο ανεξάρτητα τμήματα (κανάλια) με τέσσερα ζεύγη σειρών έκαστο. Σε κάθε κανάλι τοποθετήθηκαν 60 φυτά (15 x 4 =60). Το πρώτο κανάλι (Κανάλι C) αντιστοιχούσε στο κλειστό υδροπονικό σύστημα και το δεύτερο κανάλι (Κανάλι D) στο ανοιχτό. Κάθε κανάλι αφορά σε μία επανάληψη, οπότε συνολικά υπάρχουν τέσσερις επαναλήψεις.

Ο σχεδιασμός του συστήματος είναι τέτοιος που επιτρέπει την ανεξάρτητη λειτουργία του κάθε τμήματος. Το σύστημα ελέγχεται και κατευθύνεται από τον κεντρικό Η/Υ που βρίσκεται στο βοηθητικό χώρο. Για το κλειστό υδροπονικό σύστημα η θρέψη των φυτών επιτυγχάνεται αφού πραγματοποιηθεί στον υπολογιστή η εισαγωγή των παρακάτω δεδομένων: η συνολική ποσότητα του θρεπτικού διαλύματος που αναλογεί σε κάθε πότισμα, η αναλογία και το είδος των απαραίτητων θρεπτικών στοιχείων, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το pH και τέλος η συχνότητα των ποτισμάτων.

Μέσω του υπολογιστή δίνεται εντολή στην αντλία παροχής νερού και γεμίζει το δοχείο παρασκευής θρεπτικού διαλύματος με την ποσότητα κάθε ποτίσματος. Στη συνέχεια οι ηλεκτρικές δοσομετρικές αντλίες οι οποίες βρίσκονται στα δοχεία των πυκνών διαλυμάτων των επιμέρους θρεπτικών στοιχείων, προσθέτουν τις προγραμματισμένες ποσότητες λιπασμάτων στο δοχείο παρασκευής του θρεπτικού διαλύματος. Η αναλογία και οι ποσότητες των στοιχείων έχουν υπολογιστεί ώστε η ηλεκτρική αγωγιμότητα να είναι η επιθυμητή. Ακολουθεί ρύθμιση του pH με σταδιακή χορήγηση νιτρικού οξέος. Η παραπάνω διαδικασία ελέγχεται μέσω του υπολογιστή, βάσει των μετρήσεων του pH στο διάλυμα. Ο αριθμός των εφαρμογών άρδευσης ανά ημέρα ρυθμίζεται με βάση πάγιο προγραμματισμό που έχει εισαχθεί στον υπολογιστή. Το θρεπτικό διάλυμα μέσω των αντλιών προωθείται στα κανάλια.

Το απορρέον θρεπτικό διάλυμα δεν έχει ούτε το ίδιο pH, ούτε την ίδια ηλεκτρική αγωγιμότητα αλλά ούτε και την ίδια αναλογία θρεπτικών στοιχείων σε σχέση με το αρχικό. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα φυτά απορροφούν συνήθως θρεπτικά στοιχεία σε διαφορετική αναλογία από αυτή του θρεπτικού διαλύματος.

Το διάλυμα απορροής παραλαμβάνεται από το δοχείο συγκέντρωσης και επιστρέφει στο δοχείο παρασκευής του θρεπτικού διαλύματος. Ακολουθεί καταγραφή των προαναφερθέντων χαρακτηριστικών του και ακολουθείται εκ νέου η παραπάνω διαδικασία, με τη συμπλήρωση της απαραίτητης ποσότητας του θρεπτικού διαλύματος και τελικά τη διόρθωση των χαρακτηριστικών του προκειμένου τα τελευταία να φτάσουν στην επιθυμητή τιμή.



5.2. Το υπόστρωμα καλλιέργειας

Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε περλίτης. Είναι ορυκτό αργιλοπυριτικό, ηφαιστιογενούς προέλευσης με 3 – 4 % κρυσταλλικό νερό. Είναι ένα άμορφο ηφαιστειακό γυαλί με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε νερό. Βρίσκεται στη φύση και έχει την ασυνήθιστη ιδιότητα να διογκώνεται όταν βρεθεί σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία. Για την παρασκευή του διογκώμενου περλίτη θερμαίνονται οι κόκκοι του ορυκτού στους 1000 °C, όπου λόγω του κρυσταλλικού νερού διογκώνονται.

Στην υδροπονία χρησιμοποιούνται διογκώμενοι κόκκοι διαμέτρου 1,5 – 3 mm. Όταν φτάσει τους 850-900 °C, μαλακώνει (δεδομένου ότι είναι γυαλί) και το νερό το οποίο είναι παγιδευμένο στη δομή του, διαφεύγει και δημιουργεί τη διόγκωση του υλικού από 7 έως 15 φορές. Ο διογκωμένος περλίτης έχει εκτυφλωτικό λευκό χρώμα, λόγω της αντανάκλαστικότητας των παγιδευμένων φυσαλίδων. Η φαινόμενη πυκνότητα του αδιόγκωτου περλίτη είναι περίπου 1100 kg/m³ (1.1 g/cm³). Αντίστοιχα η πυκνότητα του διογκωμένου είναι μεταξύ των τιμών 30–150 kg/m³.

Λόγω της χαμηλής φαινόμενης πυκνότητας του διογκωμένου περλίτη, έχουν αναπτυχθεί πολλές εμπορικές εφαρμογές, στηριγμένες σε αυτή την ιδιότητα. Σε οικοδομικά υλικά χρησιμοποιείται σε ελαφροβαρή κονιάματα, μονωτικά υλικά, θερμο – ηχομονωτικές πλάκες οροφής και ως βοηθητικό υλικό φίλτρων. Σε αγροτικές εφαρμογές κάνει τα φυτοχώματα πιο χαλαρά, επιτρέποντας την είσοδο του αέρα, ενώ έχει αρκετά καλή κατακράτηση νερού. Είναι ιδανικό μέσο για υδροπονικές καλλιέργειες. Επίσης χρησιμοποιείται σε χυτήρια και σε κρουγενικές μονώσεις.

Έχει υψηλό πορώδες 65 – 82%, αλλά ένα μέρος του είναι κλειστό πορώδες. Το βάρος του είναι 94 – 128 kg/m³ και μπορεί να συγκρατήσει τριπλάσιο ή τετραπλάσιο νερό σε σχέση με το βάρος του. Το pH στην αρχή είναι 6,5 – 7,5 και δεν έχει σημαντική ρυθμιστική και εναλλακτική ικανότητα ιόντων ούτε περιέχει άλατα. Τόσο ο ορυκτοβάμβακας όσο και ο περλίτης, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που υφίστανται κατά την παρασκευή τους, θεωρούνται αποστειρωμένα υλικά, απαλλαγμένα μικροοργανισμών.

Πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή όμως, ώστε να μη μολύνονται κατά τους χειρισμούς της τοποθέτησής τους στο χώρο της καλλιέργειας. Το μέγεθος των σάκων, στις ετήσιες καλλιέργειες υπολογίζεται έτσι, ώστε για κάθε φυτό να αντιστοιχούν 9 λίτρα περλίτη για καλλιέργειες με μέσο ρυθμό διαπνοής όπως η τομάτα. Η διαμόρφωση της καλλιέργειας μπορεί να γίνει όπως και στον ορυκτοβάμβακα. Και σε αυτή τη μέθοδο η καλλιέργεια μπορεί να γίνει με ανακύκλωση του διαλύματος ή χωρίς ανακύκλωση. Το μέγεθος των σάκων στις ετήσιες καλλιέργειες υπολογίζεται έτσι ώστε για κάθε φυτό να αντιστοιχούν 9 λίτρα περλίτη για καλλιέργειες με μέσο ρυθμό διαπνοής όπως η τομάτα και 11 λίτρα για φυτά με υψηλότερο ρυθμό όπως το αγγούρι (Σάββας., 2000, Μαυρογιαννόπουλος., 2006).

Ακολουθεί μια τυπική χημική ανάλυση του περλίτη:

- 70-75% SiO₂ 12-15% Al₂O₃
- 3-4% Na₂O 3-5% K₂O
- 0.5-2% Fe₂ 0.2-0.7% MgO
- 0.5-1.5% CaO 3-5% απώλεια πύρωσης (χημικά δεσμευμένο / συνδυασμένο νερό).

5.3. Πειραματικός σχεδιασμός – Εφαρμογή του Thiamethoxam

1ο Πείραμα

Το πρώτο πείραμα αφορούσε τη διερεύνηση της κινητικότητας και της αποτελεσματικότητας της δ.ο. Thiamethoxam (εμπορικό σκεύασμα ACTARA 25 WG), όταν εφαρμόζεται σε θερμοκηπιακή υδροπονική καλλιέργεια τομάτας με εναλλακτικούς τρόπους μέσω του θρεπτικού διαλύματος. Το πείραμα έλαβε χώρα από τις 21/11/2006 (ημέρα της πρώτης εφαρμογής του εντομοκτόνου) και ολοκληρώθηκε στις 20/12/2006. Ο αρχικός σχεδιασμός του πειράματος περιελάμβανε δύο εφαρμογές του εντομοκτόνου, τελικά όμως πραγματοποιήθηκε μόνο η πρώτη λόγω προβλήματος που παρουσιάστηκε στην καλλιέργεια λόγω της υψηλής συγκέντρωσης χαλκού εξαιτίας των χρησιμοποιούμενων αντλιών. Στο πρώτο πείραμα πραγματοποιήθηκαν συνολικά έξι δειγματοληψίες (φυτικών ιστών, διαλύματος απορροής και θρεπτικού διαλύματος ρίζας).

Η εφαρμογή της δραστικής ουσίας πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονα και για τα δύο κανάλια (κλειστό και ανοιχτό υδροπονικό σύστημα), με διαφορετικά δοσολογικά σχήματα μέσω του θρεπτικού διαλύματος.

Στο πείραμα αυτό σχεδιάστηκαν και εγκαταστάθηκαν δύο μεταχειρίσεις. Η πρώτη μεταχείριση αφορούσε εφαρμογή του Thiamethoxam σε κλειστό υδροπονικό σύστημα καλλιέργειας τομάτας (Κανάλι C) με το ακόλουθο χαμηλό δοσολογικό σχήμα:

0,005 g ACTARA /φυτό, δηλαδή 0,075 g ACTARA /κανάλι (με 15 φυτά ανά κανάλι), ή 0,312 ppm Thiamethoxam ανά κανάλι καλλιέργειας (υπολογίζοντας ότι ο όγκος του ανακυκλούμενου θρεπτικού διαλύματος σε κάθε κανάλι είναι 60 L). Αυτή η δοσολογία αντιστοιχεί στη χαμηλή δόση, στο 1/6 της συνιστώμενης δοσολογίας μέσω ριζοποτίσματος στο έδαφος (80 g ACTARA /στρέμμα με 2.500 φυτά το στρέμμα).

Η δεύτερη μεταχείριση αφορούσε εφαρμογή του Thiamethoxam σε ανοιχτό υδροπονικό σύστημα καλλιέργειας τομάτας (Κανάλι D) με το ακόλουθο υψηλό δοσολογικό σχήμα:

0,01 g ACTARA /φυτό, δηλαδή 0,15 g ACTARA /κανάλι, (με 15 φυτά ανά κανάλι) ή 0,625 ppm Thiamethoxam ανά κανάλι καλλιέργειας (υπολογίζοντας ότι ο όγκος του ανακυκλούμενου θρεπτικού διαλύματος σε κάθε κανάλι είναι 60 L). Αυτή η δοσολογία αντιστοιχεί στην υψηλή δόση, δηλ στο 1/3 της συνιστώμενης δοσολογίας μέσω ριζοποτίσματος στο έδαφος και αυτό γιατί στο ανοιχτό υδροπονικό σύστημα το θρεπτικό διάλυμα δεν ανακυκλώνεται αλλά αποβάλλεται, ενώ το ίδιο συμβαίνει και με τη μεγαλύτερη ποσότητα του φαρμάκου.

Μετά την εφαρμογή της δραστικής ουσίας στο ανοιχτό σύστημα (κανάλι D), αυτό έμεινε κλειστό για μία ημέρα ώστε να απορροφηθεί το φυτοφάρμακο από τα φυτά. Την επόμενη ημέρα η άρδευση έγινε κανονικά.

Πραγματοποιήθηκαν έξι δειγματοληψίες. Την ημέρα εφαρμογής της δραστικής ουσίας και για τα δύο κανάλια πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων μόνο θρεπτικού διαλύματος και όχι φυτικών ιστών. Για τις δειγματοληψίες πρώτης, τέταρτης, όγδοης και δέκατης όγδοης ημέρας πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων φυτικών ιστών (παλαιάς και νέας βλάστησης) και συλλογή δειγμάτων Θρεπτικού Διαλύματος Ρίζας και Διαλύματος Απορροής για το κλειστό σύστημα, ενώ για το ανοιχτό Διαλύματος Απορροής. Στη δειγματοληψία της εικοστής πέμπτης ημέρας πραγματοποιήθηκε και συλλογή δειγμάτων καρπού.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίδονται οι ημερομηνίες και το είδος της κάθε δειγματοληψίας, από την έναρξη των επεμβάσεων με το Thiamethoxam, που πραγματοποιήθηκαν και στις δύο μεταχειρίσεις στις 21 Νοεμβρίου 2006. συνολικά η χρονική περίοδος των δειγματοληψιών για την ανίχνευση των υπολειμμάτων του διήρκεσε 29 ημέρες, ενώ την 30^η ημέρα από την έναρξη των επεμβάσεων τα φυτά αφαιρέθηκαν λόγω πολύ υψηλής παρουσίας χαλκού στην τροφοδοσία του θρεπτικού διαλύματος.

Α/Α	Χρόνος Δειγματοληψίας	Ημερομηνία	Είδος δειγματοληψίας	
			Κλειστό Υ.Σ.	Ανοικτό Υ.Σ.
	Εφαρμογή Thiamethoxam	21/11/2006	Co	Co
1	2 ώρες	21/11/2006	Δ.Α.,	Δ.Α.,
2	24 ώρες	22/11/2006	Δ.Α., Θ.Δ.Ρ., L, N.L,	Δ.Α., L, NL,
3	4 ^η ημέρα	25/11/2006	Δ.Α., Θ.Δ.Ρ, L, NL,	Δ.Α., L, NL,
4	8 ^η ημέρα	29/11/2006	Δ.Α., Θ.Δ.Ρ, L, NL,	Δ.Α., L, NL,
5	18 ^η ημέρα	09/12/2006	Δ.Α., Θ.Δ.Ρ, L, NL,	Δ.Α., L, NL,
6	25 ^η ημέρα	16/12/2006	CR	CR
7	29 ^η ημέρα	20/12/2006	Δ.Α., Θ.Δ.Ρ, L, NL, CR	Δ.Α., L, NL, CR

Πίνακας 5.1: Πραγματοποιούμενες δειγματοληψίες θρεπτικού διαλύματος, διαλύματος απορροής και φυτικών ιστών για την ανίχνευση των υπολειμμάτων του Thiamethoxam στο πλαίσιο του 1ου πειράματος.

Κωδικοί των δειγμάτων που ελήφθησαν την ανίχνευση των υπολειμμάτων του Thiamethoxam, ανάλογα με το είδος της δειγματοληψίας:

L =Δείγμα παλαιάς βλάστησης

NL =Δείγμα νέας βλάστησης

Θ.Δ.Ρ =Δείγμα από το Θρεπτικό Διάλυμα Ρίζας

Δ.Α =Δείγμα από το Διάλυμα Απορροής

CR= Δείγμα καρπού

Co = Δείγμα από το θρεπτικό διάλυμα για τον προσδιορισμό της αρχικής συγκέντρωσης (αμέσως μετά τη διάλυση της δ.ο. στο βαρέλι)

2^ο Πείραμα

Στο δεύτερο πείραμα που έλαβε χώρα πάλι με καλλιέργεια τομάτας η 1^η εφαρμογή του εντομοκτόνου ACTARA πραγματοποιήθηκε- χρονικά στο αντίστοιχο στάδιο ανάπτυξης των φυτών με το πρώτο πείραμα και με την εμφάνιση προσβολής από αλευρώδη σε επίπεδα πάνω από την κρίσιμη πυκνότητα πληθυσμού – στις 30 Μαρτίου 2007 και για τις δύο μεταχειρίσεις (κλειστό και ανοιχτό υδροπονικό σύστημα). Ακολούθησε μετά από ένα μήνα στις 30 Απριλίου 2007 η 2^η εφαρμογή του εντομοκτόνου στο ανοιχτό υδροπονικό σύστημα. Η επανάληψη της εφαρμογής στο ανοιχτό υδροπονικό σύστημα αποσκοπούσε στη διερεύνηση της συμπεριφοράς του Thiamethoxam όταν αυτό χορηγείται με χρονική διαφορά.

Στο 2^ο πείραμα σχεδιάστηκαν και εγκαταστάθηκαν επίσης δύο μεταχειρίσεις. Η πρώτη μεταχείριση αφορούσε μία μόνο εφαρμογή του Thiamethoxam σε κλειστό υδροπονικό σύστημα καλλιέργειας τομάτας (Κανάλι C) με το ακόλουθο δοσολογικό σχήμα:

0,01g ACTARA /φυτό δηλαδή 0,15 g ACTARA /κανάλι (με 15 φυτά ανά κανάλι), ή 0,625ppm Thiamethoxam ανά κανάλι καλλιέργειας (υπολογίζοντας ότι ο όγκος του ανακυκλούμενου θρεπτικού διαλύματος σε κάθε κανάλι είναι 60 L).

Η δεύτερη μεταχείριση αφορούσε εφαρμογή του Thiamethoxam στο ανοιχτό σύστημα (κανάλι D) με το ίδιο δοσολογικό σχήμα που εφαρμόστηκε στο κλειστό σύστημα με τη διαφορά ότι πραγματοποιήθηκε μία επιπλέον εφαρμογή του Thiamethoxam μετά από 30 ημέρες στο ίδιο επίσης δοσολογικό σχήμα ήτοι:

0,01g ACTARA /φυτό δηλαδή 0,15 g ACTARA /κανάλι (με 15 φυτά ανά κανάλι), ή 0,625ppm Thiamethoxam ανά κανάλι καλλιέργειας (υπολογίζοντας ότι ο όγκος του ανακυκλούμενου θρεπτικού διαλύματος σε κάθε κανάλι είναι 60 L). Μετά την εφαρμογή της δραστικής ουσίας στο ανοιχτό σύστημα, αυτό έμεινε κλειστό για μία ημέρα ώστε να απορροφηθεί το φυτοφάρμακο από τα φυτά. Την επόμενη ημέρα η άρδευση έγινε κανονικά.

Οι δειγματοληψίες στο πλαίσιο του συγκεκριμένου πειράματος, ολοκληρώθηκαν στις 18/05/2007. Για το δεύτερο πείραμα πραγματοποιήθηκαν συνολικά έντεκα δειγματοληψίες ενώ με το πέρας των προγραμματιζόμενων δειγματοληψιών, παρουσιάστηκε το ίδιο πρόβλημα με τα φυτά της καλλιέργειας λόγω της υψηλής συγκέντρωσης του χαλκού από τη διάβρωση των αντλιών.

Στον πίνακα 5.2 δίδονται οι ημερομηνίες και το είδος της κάθε δειγματοληψίας, από την έναρξη των επεμβάσεων με το Thiamethoxam που πραγματοποιήθηκαν και στις δύο μεταχειρίσεις κατά τη χρονική περίοδο από 30 Μαρτίου 2007 έως 16 Μαΐου του ίδιου έτους.

Κωδικοί των δειγμάτων που ελήφθησαν την ανίχνευση των υπολειμμάτων του Thiamethoxam , ανάλογα με το είδος της δειγματοληψίας:

L =Δείγμα παλαιάς βλάστησης

NL =Δείγμα νέας βλάστησης

Θ.Δ.Ρ =Δείγμα από το Θρεπτικό Διάλυμα Ρίζας

Δ.Α =Δείγμα από το Διάλυμα Απορροής

CR= Δείγμα καρπού

Co = Δείγμα από το θρεπτικό διάλυμα για τον προσδιορισμό της αρχικής συγκέντρωσης (αμέσως μετά τη διάλυση της δ.ο. στο βαρέλι)



Α/Α	Χρόνος Δειγματοληψίας	Ημερομηνία	Είδος δειγματοληψίας	
			Ανοικτό Υ.Σ.	Κλειστό Υ.Σ.
	1 ^η εφαρμογή Thiamethoxam	30/03/2007	Co	Co
1	2 ώρες	30/03/2007	Δ.Α.,	Θ.Δ.Ρ. Δ.Α., L, NL.
2	24 ώρες	31/03/2007	Δ.Α., L, NL,	Θ.Δ.Ρ. Δ.Α., L, NL,
3	4 ^η ημέρα	03/04/2007	Δ.Α., L, NL,	Θ.Δ.Ρ. Δ.Α., L, NL,
4	8 ^η ημέρα	07/04/2007	Δ.Α., L, NL,	Θ.Δ.Ρ. Δ.Α., L, NL,
5	16 ^η ημέρα	15/04/2007	Δ.Α., L, NL,	Θ.Δ.Ρ. Δ.Α., L, NL,
6	2 ^η εφαρμογή Thiamethoxam (διπλή δειγματοληψία για το ανοικτό σύστημα)	30/04/2007	Co, Δ.Α.,	Θ.Δ.Ρ, Δ.Α., L, NL,
7	32 ^η ημέρα	01/05/2007	Δ.Α., L, NL,	Θ.Δ.Ρ, Δ.Α., L, NL,
8	35 ^η ημέρα	04/05/2007	Δ.Α., L, NL, CR	Θ.Δ.Ρ, Δ.Α., L, NL, CR
9	39 ^η ημέρα	08/05/2007	Δ.Α., L, NL, CR	Θ.Δ.Ρ, Δ.Α., L, NL, CR
10	47 ^η ημέρα	16/05/2007	Δ.Α., L, NL, CR	Θ.Δ.Ρ. Δ.Α., L, NL, CR

Πίνακας 5.2: Πραγματοποιούμενες δειγματοληψίες θρεπτικού διαλύματος, διαλύματος απορροής και φυτικών ιστών για την ανίχνευση των υπολειμμάτων του Thiamethoxam στο πλαίσιο του 2ου πειράματος.

Τα αποτελέσματα των δειγματοληψιών και για τα δύο πειράματα και η ερμηνεία τους, δίδονται στο επόμενο κεφάλαιο.

5.4. Το Θρεπτικό Διαλύμα

Τα λιπάσματα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του θρεπτικού διαλύματος και στα δύο διεξαχθέντα πειράματα, εμφανίζονται στον πίνακα 5.3. Το κάθε λίπασμα παρασκευαζόταν αυτόματα σε ξεχωριστό βαρέλι με τη μορφή του πυκνού διαλύματος.

α/α	Είδος Λιπάσματος		Χημικός Τύπος
1	Νιτρικό αμμώνιο	Ammonium nitrate	NH_4NO_3
2	Νιτρικό ασβέστιο	Calcium nitrate	$5[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \text{NH}_4\text{NO}_3$
3	Νιτρικό κάλιο	Potassium nitrate	KNO_3
4	Θειικό μαγνήσιο	Magnesium sulphate	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
5	Νιτρικό μαγνήσιο	Magnesium nitrate	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6	Φωσφορικό μονοκάλιο	Monopotassium phosphate	KH_2PO_4
7	Νιτρικό οξύ	Nitric acid	HNO_3
8	Χηλικός σίδηρος	Iron chelate	
9	Θειικό μαγγάνιο	Manganese sulphate	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
10	Θειικός χαλκός	Copper sulphate	CuSO_4
11	Θειικός ψευδάργυρος	Zinc sulphate	ZnSO_4
12	Solubor	Sodium octaborate	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
13	Μολυβδαινικό αμμώνιο	Ammonium heptamolybdate	$(\text{NH}_4)_7\text{MO}_7\text{O}_{24}$
14	Χλωριούχο νάτριο	Sodium chloride	NaCl
15	Θειικό κάλιο	Potassium sulphate	K_2SO_4

Πίνακας 5.3.: Τα χρησιμοποιηθέντα είδη λιπασμάτων για την παρασκευή του θρεπτικού διαλύματος της ρίζας και του διαλύματος απορροής στην καλλιέργεια της τομάτας και για τα δύο πειράματα.

5.4.1. Η σύσταση του θρεπτικού διαλύματος για το 1^ο πείραμα

Στον πίνακα 5.4. δίνεται η περιεκτικότητα του αρχικού διαλύματος σε θρεπτικά στοιχεία. Πραγματοποιήθηκε και σύνθεση συμπληρωματικού διαλύματος καθώς η περιεκτικότητα σε θρεπτικά στοιχεία μεταβαλλόταν ύστερα από κάθε πότισμα. Η Ε.Σ. του νερού ήταν 0,58 dS/m και το pH 7,63. Χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 6 δοχεία των 100 λίτρων.

Δοχείο Α	100 λίτρων
Νιτρικό ασβέστιο	2,187 κιλά
Δοχείο Β	100 λίτρων
Νιτρική αμμωνία	0,228 κιλά
Δοχείο Γ	100 λίτρων
Χηλικός Fe (6%)	0,140 κιλά
Δοχείο Δ	100 λίτρων
Νιτρικό κάλιο	0,952 κιλά
Δοχείο Ε	100 λίτρων
Θειικό κάλιο	5,247 κιλά
Δοχείο ΣΤ	100 λίτρων
Θειικό μαγνήσιο	4,334 κιλά
Νιτρικό μαγνήσιο	0,000 κιλά
Φωσφορικό μονοκάλιο	2,081 κιλά
Νιτρικό οξύ 68%	2,000 λίτρα
Θειικό μαγγάνιο	14,9 γραμμάρια
Θειικός ψευδάργυρος	11,1 γραμμάρια
Θειικός χαλκός	1,9 γραμμάρια
Solubor	8,9 γραμμάρια
Μολυβδαινικό αμμώνιο	0,9 γραμμάρια

Πίνακας 5.4. Σύσταση αρχικού θρεπτικού διαλύματος στο υδροπονικό σύστημα της 1^{ης} καλλιέργειας τομάτας

Στον πίνακα 5.5 δίνεται η σύνθεση του συμπληρωματικού διαλύματος που παρασκευάστηκε προκειμένου η περιεκτικότητα των θρεπτικών στοιχείων να παραμείνει σταθερή, καθόλη τη διάρκεια της καλλιέργειας.

Δοχείο Α	100 λίτρων
Νιτρικό ασβέστιο	2,187 κιλά
Δοχείο Β	100 λίτρων
Νιτρική αμμωνία	0,228 κιλά
Δοχείο Γ	100 λίτρων
Χηλικός Fe (6%)	0,240 κιλά
Δοχείο Δ	100 λίτρων
Νιτρικό κάλιο	0,952 κιλά
Δοχείο Ε	100 λίτρων
Θειικό κάλιο	5,247 κιλά
Δοχείο ΣΤ	100 λίτρων
Θειικό μαγνήσιο	5,665 κιλά
Νιτρικό μαγνήσιο	2,818 κιλά
Φωσφορικό μονοκάλιο	7,077 κιλά
Νιτρικό οξύ 68%	7,696 λίτρα
Θειικό μαγγάνιο	93,3 γραμμάρια
Θειικός ψευδάργυρος	32,8 γραμμάρια
Θειικός χαλκός	0,0 γραμμάρια
Solubor	30,0 γραμμάρια
Μολυβδαινικό αμμώνιο	3,5 γραμμάρια

Πίνακας 5.5. Σύσταση συμπληρωματικού διαλύματος

Ενώ για την παρασκευή του αρχικού πυκνού διαλύματος έγινε προσθήκη 1,9 γραμμαρίων Θεικού χαλκού, στην παρασκευή του συμπληρωματικού διαλύματος δεν πραγματοποιήθηκε προσθήκη Θεικού χαλκού διότι η περιεκτικότητα του συγκεκριμένου ιχνοστοιχείου ήταν ήδη σε ήδη σε υψηλό επίπεδο. Η υψηλή συγκέντρωση οφείλεται όπως αποδείχθηκε αργότερα στις αντλίες τροφοδότησης των καναλιών με θρεπτικό διάλυμα. Οι πτερωτές των αντλιών ήταν επιστρωμένες με χαλκό, με αποτέλεσμα ύστερα από την πολυετή χρήση τους να υπάρξει διάβρωση και μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων χαλκού στο θρεπτικό διάλυμα και μάλιστα σε πολλαπλάσιες ποσότητες από τις ενδεικνυόμενες για την καλλιέργεια τομάτας. Το πρόβλημα ήταν μεγαλύτερο στα κανάλια του κλειστού συστήματος λόγω της διαρκούς ανακύκλωσης και μη ανανέωσης του θρεπτικού διαλύματος. Το ανοιχτό σύστημα δεν παρουσίασε το ανωτέρω πρόβλημα.

5.4.2. Η σύσταση του θρεπτικού διαλύματος για το 2^ο πείραμα

Στον πίνακα 5.6. δίνεται η περιεκτικότητα του αρχικού διαλύματος σε θρεπτικά στοιχεία του δεύτερου πειράματος. Πραγματοποιήθηκε και σύνθεση συμπληρωματικού διαλύματος καθώς η περιεκτικότητα σε θρεπτικά στοιχεία μεταβαλλόταν ύστερα από κάθε πότισμα. Η Ε.Σ. του νερού ήταν 0,58 dS/m και το pH 7,63 όπως και στο πρώτο πείραμα.

Δοχείο Α Νιτρικό ασβέστιο	100 λίτρων 2,187 κιλά
Δοχείο Β Νιτρική αμμωνία	100 λίτρων 0,228 κιλά
Δοχείο Γ Χηλικός Fe (6%)	100 λίτρων 0,140 κιλά
Δοχείο Δ Νιτρικό κάλιο	100 λίτρων 0,952 κιλά
Δοχείο Ε Θεικό κάλιο	100 λίτρων 5,247 κιλά
Δοχείο ΣΤ	30 λίτρων
Θεικό μαγνήσιο	1,300 κιλά
Νιτρικό μαγνήσιο	0,000 κιλά
Φωσφορικό μονοκάλιο	0,624 κιλά
Νιτρικό οξύ 68%	0,600 λίτρα
Θεικό μαγγάνιο	5,5 γραμμάρια
Θεικός ψευδάργυρος	2,9 γραμμάρια
Θεικός χαλκός	0,4 γραμμάρια
Solubor	2,7 γραμμάρια
Μολυβδαινικό αμμώνιο	0,3 γραμμάρια

Πίνακας 5.6. Σύσταση αρχικού διαλύματος στο υδροπονικό σύστημα της 2^{ης} καλλιέργειας τομάτας

Στον Πίνακα 5.7. που ακολουθεί, παρατίθεται η σύσταση του συμπληρωματικού διαλύματος του δεύτερου πειράματος.

Δοχείο Α Νιτρικό ασβέστιο	100 λίτρων 2,187 κιλά
Δοχείο Β Νιτρική αμμωνία	100 λίτρων 0,228 κιλά
Δοχείο Γ Χηλικός Fe (6%)	100 λίτρων 0,140 κιλά
Δοχείο Δ Νιτρικό κάλιο	100 λίτρων 0,952 κιλά
Δοχείο Ε Θειικό κάλιο	100 λίτρων 5,247 κιλά
Δοχείο ΣΤ Θειικό μαγνήσιο	100 λίτρων 3,459 κιλά
Νιτρικό μαγνήσιο	0,000 κιλά
Φωσφορικό μονοκάλιο	7,808 κιλά
Νιτρικό οξύ 68%	8,000 λίτρα
Θειικό μαγγάνιο	73,0 γραμμάρια
Θειικός ψευδάργυρος	32,8 γραμμάρια
Θειικός χαλκός	5,0 γραμμάρια
Solubor	35,5 γραμμάρια
Μολυβδανικό αμμώνιο	3,5 γραμμάρια

Πίνακας 5.7. Σύσταση συμπληρωματικού διαλύματος για την 2^η καλλιέργεια τομάτας.

5.5. Αντιδραστήρια – Διαλύτες – Εξοπλισμός

Για την υλοποίηση των πειραμάτων σχετικά με την ανίχνευση των υπολειμμάτων του Thiamethoxam, χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια και οι ακόλουθοι διαλύτες:

- Μεθανόλη Methanol (pestiscan), καθαρότητας 99,9% της εταιρίας Lab – scan.
- Αιθυλικός αιθέρας Ethylacetate, καθαρότητας 99,8 της εταιρίας Lab – scan.
- Δις απεσταγμένο νερό HPLC – grade (Merk), που χρησιμοποιείται ως συστατικό της κινητής φάσης.
- Ακετονιτρίλιο (Acetonitrile) της HPLC – grade (Merk), που χρησιμοποιείται ως συστατικό της ακίνητης φάσης.
- Sodium Sulfate Anhydrous καθαρότητας 99% της εταιρίας Riedel de Hauen.
- Carbon black (Superclean ENCI – Carb 120/400) της εταιρίας Supelco (U.S.A.).
- Αναλυτικός ζυγός του οίκου Precika XT120A, D99-09-030.
- Μηχανικός αναδευτήρας οριζόντιας παλινδρομικής κίνησης (IKA – Stone - Shaker).
- Φυγόκεντρος Biofuge Primo R, Heraeus.
- Συσκευή SPE (Solid – phase extraction).
- Rotary evaporator, Rotavapor R – 114 της BUCHI.
- Μηχανικός αναδευτήρας (Vortex).
- Σφαιρικές φιάλες των 25mm.
- Φίλτρα μεμβράνης διαμέτρου πόρων 0,45μm τύπου PTFE (Millex DG, Millipore).
- Συσκευή δημιουργίας ρεύματος αζώτου.
- Χρωματογράφος HPLC –DAD (Jasco 2000), αποτελούμενος από τα ακόλουθα μέρη:
 1. PU -2089 Plus, Quaternary gradient pump
 2. AS – 2055 Plus, intelligent sampler
 3. Intelligent UV/VIS Detector, UV – 2070 Plus.
 4. Στήλη C₈ – Agilent (4,6mm x 150mm x5 μm).

5.6. Συνθήκες Λειτουργίας του Χρωματογράφου - Εσωτερικά Πρότυπα

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της **Χρωματογραφίας Αντίστροφης Φάσης (Reversed Phase Chromatography)**. Στην περίπτωση αυτή η στατική φάση είναι λιγότερο πολική της κινητής. Η πρώτη αποτελείται κυρίως από silica, τα υδροξύλια της οποίας είναι δεσμευμένα με διάφορες ομάδες όπως τα αλκύλια, ενώ η κινητή φάση αποτελείται από μίγματα πολικών οργανικών διαλυτών με υδατικά διαλύματα ή νερό.

Η τεχνική αυτή οφείλει το όνομα της στο γεγονός ότι τα λιγότερο πολικά συστατικά του δείγματος κατακρατούνται ισχυρότερα από την σχετικά μη πολική στήλη και εκλούνται αργότερα από τα πολικά. Στη Χρωματογραφία Αντίστροφης Φάσης η επιφάνεια της silica καλύπτεται κυρίως με αλκυλομάδες με αλυσίδα 8 ή 18 ατόμων άνθρακα οι οποίες μετατρέπουν την πολική silica σε μη πολική. Αυτό δίνει στη συγκεκριμένη τεχνική μεγαλύτερη δυνατότητα προσέγγισης και μεγαλύτερη ευελιξία εφόσον οι παράγοντες που επηρεάζουν το διαχωρισμό είναι περισσότεροι.

Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση του διαχωρισμού της προς μελέτη ένωσης χρησιμοποιήθηκε η **βαθμιδωτή έκλυση (gradient elution)** για τη σύσταση της κινητής φάσης. Η βαθμιδωτή έκλυση μειώνει σημαντικά το χρόνο διαχωρισμού χωρίς όμως να μειώνεται η διάκριση των αρχικών κορυφών. Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν δύο συστήματα διαλυτών, που διαφέρουν σημαντικά ως προς την πολικότητα. Η κινητή φάση ήταν μίγμα ακετονιτριλίου και δις απεσταγμένου νερού. Μετά την έναρξη της έκλυσης, ο λόγος των διαλυτών μεταβαλλόταν κατά τρόπο προγραμματισμένο, με τη ακόλουθη διαβάθμιση:

Πρόγραμμα Βαθμιδωτής Έκλυσης (Gradient Elution Programm)				
A/A	Time (min)	Flow (ml / min)	Gradient 1: Acetonitrile (%)	Gradient 2: Water HPLC(%)
1	0	0,5 ml / min	10	90
2	3	0,5 ml / min	20	80
3	7	0,5 ml / min	30	70
4	15	0,5 ml / min	50	50
5	18	0,5 ml / min	10	90

Πίνακας 5.8. Πρόγραμμα Βαθμιδωτής Έκλυσης.

Ο όγκος έκχυσης του δείγματος ήταν 20 μl, ο ρυθμός ροής ήταν 0,5 ml/min και τέλος ο ανιχνευτής UV λειτουργούσε στα 255nm. Η ποσοτική ανάλυση του φυτοφαρμάκου έγινε με τη χρήση εσωτερικού προτύπου (internal standard). Ο υπολογισμός της άγνωστης συγκέντρωσης C, στο δείγμα μιας ένωσης X υπολογίζεται, κάνοντας χρήση της παρακάτω εξίσωσης:

$$C_X = RRF * E_X * C_S / E_S$$

Όπου:

E = Εμβαδόν

S = το εσωτερικό πρότυπο

X = η εκάστοτε υπό ανάλυση ένωση

C_X = η συγκέντρωση της υπό ανάλυσης ένωσης που προκύπτει από τον παραπάνω τύπο

E_X = το εμβαδό της υπό ανάλυσης ένωσης

C_S = η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου και

E_S = το εμβαδό του εσωτερικού προτύπου

RRF = Σχετικός παράγοντας απόκρισης (Relative Response Factor).

Ο συντελεστής RRF υπολογίζεται από διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης της υπό ανάλυση ένωσης (X) και του εσωτερικού προτύπου (IS), βάσει της παρακάτω εξίσωσης:

$$RRF = (E_S * C_X) / (E_X * C_S)$$

Στο 1^ο πείραμα ως εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιήθηκε η δ.ο. Dichloran. Το διάλυμα του εσωτερικού προτύπου παρασκευάστηκε από πρότυπο πυκνό διάλυμα. Η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου που χρησιμοποιήθηκε στα δείγματα ήταν 5 ppm και αντιστοιχούσε με προσθήκη όγκου 2,5μl ανά δείγμα ανάλυσης. Η συγκέντρωση του thiamethoxam στο δείγμα του εσωτερικού προτύπου ήταν 5 ppm. Ως εσωτερικό πρότυπο στο 2^ο πείραμα χρησιμοποιήθηκε η δ.ο. Oxamyl.

5.7. Διαδικασία Ανάλυσης Δειγμάτων

5.7.1. Διαδικασία ανάλυσης δειγμάτων φυτικών ιστών (παλαιά και νέα βλάστηση)

1. Συλλογή δειγμάτων παλαιάς και νέας βλάστησης και τοποθέτησή τους στον καταψύκτη σε θερμοκρασία -18°C .
 2. Τεμαχισμός των κατεψυγμένων δειγμάτων με χρήση ηλεκτρικής συσκευής σε μικρότερα τεμάχια ανάμειξη και ομογενοποίηση του δείγματος.
 3. Ζύγιση 15g εξ αυτών και προσθήκη 15g άνυδρου Na_2SO_4 .
 4. Άλεση του παραπάνω μίγματος και συλλογή του σε πλαστικό μπουκαλάκι.
 5. Προσθήκη 45ml ethylacetate και 0,5 ml NaOH.
 6. Εκχύλιση για 30 λεπτά στον οριζόντιο αναδευτήρα παλινδρομικής κίνησης.
 7. Τοποθέτηση του δείγματος στη φυγόκεντρο για 11 λεπτά.
 8. Μεταφορά της υπερκείμενης φάσης σε σφαιρική φιάλη των 250 ml και ξήρανση αυτών με 15g άνυδρου Na_2SO_4 μέσω ηθμού υαλοβάμβακα.
 9. Εκ νέου προσθήκη 0,5 ml NaOH και ethylacetate όμως τη δεύτερη φορά 40ml.
 10. Επανάληψη των σταδίων 6 και 7. Όμως τη δεύτερη φορά το δείγμα εκχειλίζεται στον οριζόντιο αναδευτήρα παλινδρομικής κίνησης για 20 λεπτά.
 11. Εκ νέου μεταφορά της υπερκείμενης φάσης στη σφαιρική φιάλη.
 12. Ογκομέτρηση 15ml ethylacetate και προσθήκη του στη σφαιρική φιάλη του δείγματος μέσω του ηθμού από υαλοβάμβακα.
 13. Συμπύκνωση του εκχυλίσματος στον Rotary Evaporator σε θερμοκρασία 60°C μέχρι όγκου 5 ml.
 14. Ακολουθεί η διαδικασία απομάκρυνσης των χρωστικών ουσιών από το δείγμα (clean up). Σε μια σύριγγα των 10 ml τοποθετείται λεπτή στρώση υαλοβάμβακα, 1g άνυδρου Na_2SO_4 , 1g carbon black και ξανά 1g άνυδρου Na_2SO_4 . Η σύριγγα τοποθετείται σε ογκομετρικό σωλήνα στην κορυφή του οποίου υπάρχει ένα μικρό χωνί. Με τη χρήση πιπέτας πραγματοποιείται μεταφορά του εκχυλίσματος από τη σφαιρική φιάλη στη σύριγγα.
 15. Μετά το τέλος της μεταφοράς του εκχυλίσματος ακολουθεί προσθήκη 5ml ethylacetate.
 16. Μετά τη διήθηση των 5ml του διαλύτη ακολουθεί επανάληψη του βήματος 15 για δύο ακόμη φορές.
 17. Στη συνέχεια το δείγμα μεταφέρεται εκ νέου για συμπύκνωση στον Rotary Evaporator σε θερμοκρασία 60°C μέχρι όγκου 5 ml.
 18. Συμπύκνωση του τελικού εκχυλίσματος με τη βοήθεια ήπιου ρεύματος Αζώτου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι ξηρού.
 19. Προσθήκη 1ml διαλύτη (CH_3CN HPLC ή H_2O HPLC).
 20. Φιλτράρισμα του δείγματος με φίλτρα Millipore 0,45.
- Το παραπάνω δείγμα χρησιμοποιείται για ανάλυση στην HPLC.

5.7.2. Διαδικασία ανάλυσης δειγμάτων Θρεπτικού Διαλύματος Ρίζας και Διαλύματος Απορροής

1. Ρύθμιση του pH του συνολικού όγκου του δείγματος (200 ή 500ml) με 2 –3 σταγόνες HCl 0,2M. Η τελική τιμή pH πρέπει να κυμαίνεται σε περιοχή τιμών από 2,7 – 3,5.
 2. Ογκομέτρηση 50 ml από τον συνολικό όγκο του δείγματος και τοποθέτησή του σε ειδικό γυάλινο μπουκάλι.
 3. Προσθήκη 25ml ethylacetate και 15g NaCl.
 4. Εκχύλιση για 30 λεπτά στον οριζόντιο αναδευτήρα παλινδρομικής κίνησης.
 5. Μεταφορά του δείγματος σε χοάνη διαχωρισμού. Στη συνέχεια το δείγμα αφήνεται σε ηρεμία ώστε να διαχωριστούν οι δύο φάσεις.
 6. Η κατώτερη φάση συλλέγεται στο γυάλινο μπουκάλι του δείγματος.
 7. Λήψη της υπερκείμενης φάσης σε σφαιρική φιάλη και ξήρανση αυτής με 15g άνυδρου Na_2SO_4 μέσω ηθμού υαλοβάμβακα.
 8. Εκ νέου προσθήκη 20 ml ethylacetate στο δείγμα και εκχύλιση (για δεύτερη φορά) για 30 λεπτά στον οριζόντιο αναδευτήρα παλινδρομικής κίνησης.
 9. Επανάληψη των σταδίων 5,6 και 7.
 10. Το εκχύλισμα όγκου 45 ml συμπυκνώνεται με χρήση Rotary Evaporator μέχρι όγκου 5 ml.
 11. Συμπύκνωση του τελικού εκχυλίσματος με τη βοήθεια ήπιου ρεύματος Αζώτου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι ξηρού.
 12. Προσθήκη 1ml διαλύτη (0,1 ml CH_3CN HPLC και 0,9 ml H_2O HPLC).
 13. Φιλτράρισμα του δείγματος με φίλτρα Millipore 0,45
- Το παραπάνω δείγμα χρησιμοποιείται για ανάλυση στην HPLC.

5.7.3. Διαδικασία ανάλυσης δειγμάτων καρπού

1. Συλλογή δειγμάτων καρπού και τοποθέτησή τους στον καταψύκτη σε θερμοκρασία – 18° C.
2. Τεμαχισμός των κατεψυγμένων δειγμάτων με χρήση ηλεκτρικής συσκευής σε μικρότερα τεμάχια ανάμειξη και ομογενοποίηση του δείγματος.
3. Ζύγιση 15g εξ αυτών και προσθήκη 15g άνυδρου Na_2SO_4 .
4. Άλεση του παραπάνω μίγματος και συλλογή του σε πλαστικό μπουκαλάκι.
5. Προσθήκη 45ml ethylacetate και 0,5 ml NaOH.
6. Εκχύλιση για 30 λεπτά στον οριζόντιο αναδευτήρα παλινδρομικής κίνησης.
7. Τοποθέτηση του δείγματος στη φυγόκεντρο για 11 λεπτά.
8. Μεταφορά της υπερκείμενης φάσης σε σφαιρική φιάλη των 250 ml και ξήρανση αυτών με 15g άνυδρου Na_2SO_4 μέσω ηθμού υαλοβάμβακα.
9. Εκ νέου προσθήκη 0,5 ml NaOH και ethylacetate όμως τη δεύτερη φορά 40ml.
10. Επανάληψη των σταδίων 6 και 7. Όμως τη δεύτερη φορά το δείγμα εκχειλίζεται στον οριζόντιο αναδευτήρα παλινδρομικής κίνησης για 20 λεπτά.
11. Εκ νέου μεταφορά της υπερκείμενης φάσης στη σφαιρική φιάλη.
12. Ογκομέτρηση 15ml ethylacetate και προσθήκη του στη σφαιρική φιάλη του δείγματος μέσω του ηθμού από υαλοβάμβακα.
13. Συμπύκνωση του εκχυλίσματος στον Rotary Evaporator σε θερμοκρασία 60° C μέχρι όγκου 5 ml.
14. Ακολουθεί η διαδικασία απομάκρυνσης των χρωστικών ουσιών από το δείγμα (clean up). Σε μια σύριγγα των 10 ml τοποθετείται λεπτή στρώση υαλοβάμβακα, 1g άνυδρου Na_2SO_4 , 1g carbon black και ξανά 1g άνυδρου Na_2SO_4 . Η σύριγγα τοποθετείται σε ογκομετρικό σωλήνα στην κορυφή του οποίου υπάρχει ένα μικρό χωνί. Με τη χρήση πιπέτας πραγματοποιείται μεταφορά του εκχυλίσματος από τη σφαιρική φιάλη στη σύριγγα.
15. Μετά το τέλος της μεταφοράς του εκχυλίσματος ακολουθεί προσθήκη 5ml ethylacetate.
16. Μετά τη διήθηση των 5ml του διαλύτη ακολουθεί επανάληψη του βήματος 15 για δύο ακόμη φορές.
17. Στη συνέχεια το δείγμα μεταφέρεται εκ νέου για συμπύκνωση στον Rotary Evaporator σε θερμοκρασία 60° C μέχρι όγκου 5 ml.
18. Συμπύκνωση του τελικού εκχυλίσματος με τη βοήθεια ήπιου ρεύματος Αζώτου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι ξηρού.
19. Προσθήκη 1ml διαλύτη (CH_3CN HPLC ή H_2O HPLC).
20. Φιλτράρισμα του δείγματος με φίλτρα Millipore 0,45.

Το παραπάνω δείγμα χρησιμοποιείται για ανάλυση στην HPLC.

Κεφάλαιο 6^ο Αποτελέσματα – Συζήτηση

1^ο πείραμα

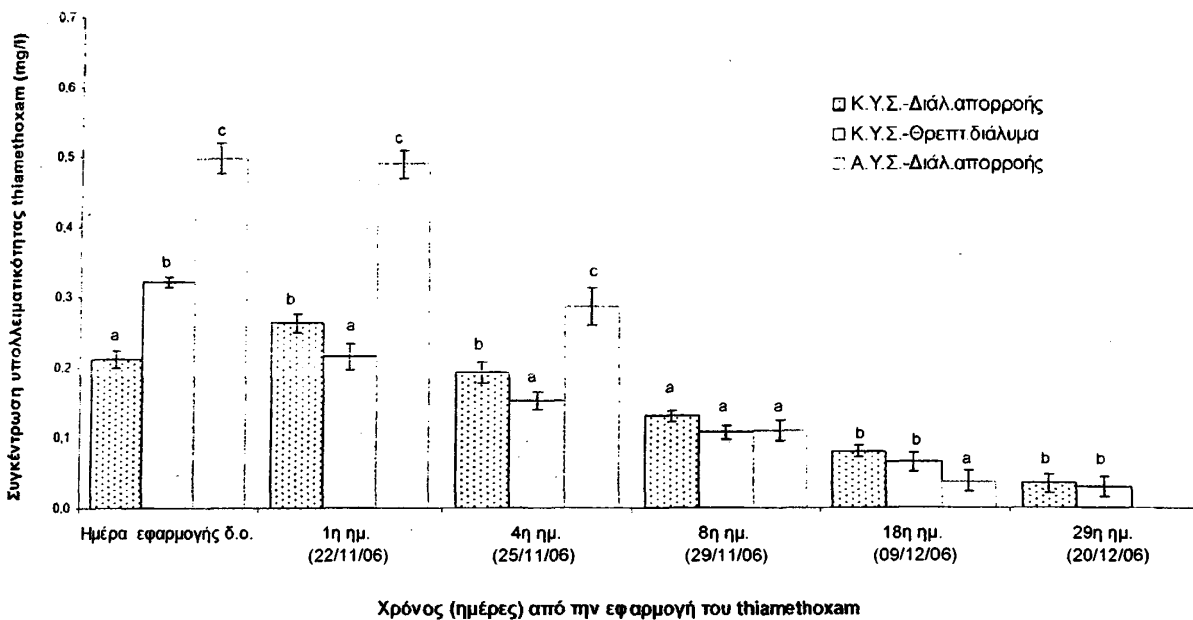
6.1. Συμπεριφορά Thiamethoxam στο θρεπτικό διάλυμα

Στον πίνακα 6.1 δίνονται τα αποτελέσματα προσδιορισμού της υπολειμματικότητας του thiamethoxam στο θρεπτικό διάλυμα ρίζας και στο διάλυμα απορροής για το κλειστό υδροπονικό σύστημα (Κ.Υ.Σ.) καθώς και στο διάλυμα απορροής για το ανοιχτό υδροπονικό σύστημα (Α.Υ.Σ.), από το σύνολο των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν σε μια χρονική περίοδο 30 ημερών περίπου από την εφαρμογή της δ.ο. στα φυτά τομάτας. Στο σχήμα 6.1 απεικονίζεται η συμπεριφορά του Thiamethoxam στις δύο μεταχειρίσεις. Για κάθε δειγματοληψία δίνεται ο μέσος όρος των 4 επαναλήψεων για τα δύο δοσολογικά σχήματα στις αντίστοιχες μεταχειρίσεις.

Χρόνος εφαρμογής	Χρόνος από την εφαρμογή της δ.ο. (ημέρες)	Κ.Υ.Σ. Διάλυμα Απορροής	Κ.Υ.Σ. Θρεπτικό διάλυμα	Α.Υ.Σ. Διάλυμα Απορροής
Ημέρα εφαρμογής δ.ο. (21/11/06)	0	0,21	0,32	0,50
22/11/2006	1	0,26	0,22	0,49
25/11/2006	4	0,19	0,15	0,29
29/11/2006	8	0,13	0,11	0,11
09/12/2006	18	0,08	0,06	0,04
20/12/2006	29	0,04	0,03	0,0

Πίνακας 6.1 : Συγκεντρώσεις υπολειμμάτων Thiamethoxam (mg/l) στο διάλυμα απορροής και στο θρεπτικό διάλυμα ρίζας του Κλειστού Υδροπονικού Συστήματος (Κ.Υ.Σ.) καθώς και στο διάλυμα απορροής για το Ανοιχτό Υδροπονικό Σύστημα (Α.Υ.Σ.). Οι τιμές αφορούν στο μέσο όρο (Μ.Ο) των τεσσάρων επαναλήψεων των δειγμάτων.

Όπως αναφέρεται σε προηγούμενο κεφάλαιο της παρούσης εργασίας το πείραμα δεν ολοκληρώθηκε σύμφωνα με τον προγραμματισμένο σχεδιασμό λόγω εμφάνισης φυτοτοξικότητας στην καλλιέργεια που όπως αποδείχθηκε αργότερα οφειλόταν στις αντλίες τροφοδότησης των καναλιών με θρεπτικό διάλυμα, οι πτερωτές των οποίων ήταν επιστρωμένες με χαλκό, με αποτέλεσμα από την πολυετή χρήση τους να υπάρξει διάβρωση και μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων του ιχνοστοιχείου στο θρεπτικό διάλυμα και μάλιστα σε πολλαπλάσιες ποσότητες από τις ενδεικνυόμενες για την καλλιέργεια τομάτας. Παρά τα προβλήματα αυτά, η συμπεριφορά και η κινητική του thiamethoxam στο κλειστό και ανοικτό υδροπονικό σύστημα στην καλλιέργεια της τομάτας παρέχει χρήσιμα και ασφαλή συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα των τρόπων εφαρμογής του, σε συνδυασμό και με την καταμέτρηση των προνυμφών του αλευρώδη κατά το ίδιο χρονικό διάστημα, η οποία αναλύεται σε επόμενη παράγραφο.



Σχήμα 6.1. Συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του thiamethoxam (mg/l) στο θρεπτικό διάλυμα ρίζας και διάλυμα απορροής για το κλειστό υδροπονικό σύστημα (Κ.Υ.Σ.) και στο διάλυμα απορροής για το ανοικτό υδροπονικό σύστημα (Α.Υ.Σ.), για χρονικό διάστημα 29 ημερών. Σε κάθε εφαρμογή οι μπάρες με το ίδιο γράμμα υποδεικνύουν ότι δεν υπάρχουν στατιστικές διαφορές σύμφωνα με τη δοκιμή πολλαπλού εύρους του Duncan ($P = 0.05$). Οι τιμές αφορούν τον Μ.Ο. των δειγμάτων ($n=4$).

Από το σχήμα 6.1 διαπιστώνεται ότι οι συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του thiamethoxam στο Κ.Υ.Σ. κυμάνθηκαν κατά την πρώτη δειγματοληψία -που πραγματοποιήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή της δ.ο. και μόλις υπήρξε απορροή στο τέλος του κάθε καναλιού άρδευσης- σε σημαντικά χαμηλότερα επίπεδα στο διάλυμα απορροής (0,21 mg/l) σε σχέση με το θρεπτικό διάλυμα στη ζώνη της ρίζας των φυτών (0,32 mg/l). Αυτή η διαφορά οφείλεται στο γεγονός ότι η μέτρηση για το διάλυμα απορροής γινόταν στο τέλος του καναλιού απορροής (εντός του βαρελιού συλλογής) και ύστερα από την ομογενοποίηση του εισερχόμενου νέου θρεπτικού διαλύματος με το προϋπάρχον στο κανάλι της καλλιέργειας, γεγονός που οδηγεί στην αραίωση της συγκέντρωσης του Thiamethoxam σε σχέση με τη συγκέντρωσή του στο θρεπτικό διάλυμα πλησίον του ριζικού συστήματος των φυτών.

Όμως από την επόμενη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε μετά από 24 ώρες και για όλες τις επόμενες δειγματοληψίες μέχρι την ολοκλήρωσή τους, παρατηρήθηκαν χαμηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων στο θρεπτικό διάλυμα της ρίζας σε σχέση με το διάλυμα απορροής. Έτσι, την 1^η ημέρα στο θρεπτικό διάλυμα ρίζας τα υπολείμματα της δ.ο. ήταν στη συγκέντρωση των 0,22 mg/l ενώ μετά από 4 ημέρες είχαν μειωθεί στα 0,15 mg/l, όταν οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις στο διάλυμα απορροής ήταν 0,26 και 0,19 mg/l, αντίστοιχα.

Από το σχήμα 6.1 διαπιστώνεται επίσης ότι στο κλειστό υδροπονικό σύστημα το Thiamethoxam μειώνεται με σταθερό ρυθμό, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι προσλαμβάνεται από τα φυτά συνεχώς και για μεγάλο χρονικό διάστημα με σταθερό ρυθμό και όχι κατά τις πρώτες ημέρες όπως συμβαίνει με άλλες δ.ο. των νεονικοτινοειδών (imidachlorpid, thiaachlorpid). Χαμηλές συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του Thiamethoxam ανιχνεύτηκαν και μετά από 29 ημέρες τόσο στο διάλυμα απορροής (0,04 mg/l), όσο και στο θρεπτικό διάλυμα της ρίζας (0,03 mg/l).



Όπως επίσης προκύπτει από το παραπάνω γράφημα, στο ανοιχτό υδροπονικό σύστημα (Α.Υ.Σ.) προσδιορίστηκαν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις του Thiamethoxam σε σύγκριση με το κλειστό σύστημα, κυρίως κατά τις πρώτες 3 δειγματοληψίες, δηλ. μέχρι και τη 4^η ημέρα από την εφαρμογή του. Έτσι, κατά την 1^η δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε 24 ώρες από την εφαρμογή της δ.ο. ενώ στο Κ.Υ.Σ. οι συγκεντρώσεις υπολειμματικότητάς του στο διάλυμα απορροής ήταν στα επίπεδα των 0,26 mg/l, οι αντίστοιχες στο Α.Υ.Σ. ήταν σχεδόν διπλάσιες (0,49 mg/l). Αυτό οφείλεται στο διπλάσιο δοσολογικό σχήμα που εφαρμόστηκε στο ανοικτό σε σχέση με το κλειστό υδροπονικό σύστημα. Κατά τις 2 όμως επόμενες δειγματοληψίες (8^η, 18^η ημέρα), στο Α.Υ.Σ. προσδιορίστηκαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με το Κ.Υ.Σ., ενώ στην τελευταία δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε την 29^η ημέρα δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα της δ.ο., γεγονός που αποδίδεται στις μεγαλύτερες απώλειες της δ.ο. στο ανοικτό σύστημα, λόγω μη ανακύκλωσης του διαλύματος. Για να διερευνηθεί όμως η αποτελεσματικότητα και η ασφάλεια ως προς την υπολειμματικότητα ενός δοσολογικού σχήματος στις μεταχειρίσεις του πειράματος, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη τόσο η επίδραση της δόσης της δ.ο. στις προνύμφες του αλευρώδη όσο και τα επίπεδα υπολειμμάτων της στους φυτικούς ιστούς της τομάτας και κυρίως στον καρπό της. Τα αποτελέσματα των ερευνήσεων αυτών δίδονται στις επόμενες παραγράφους του κεφαλαίου.

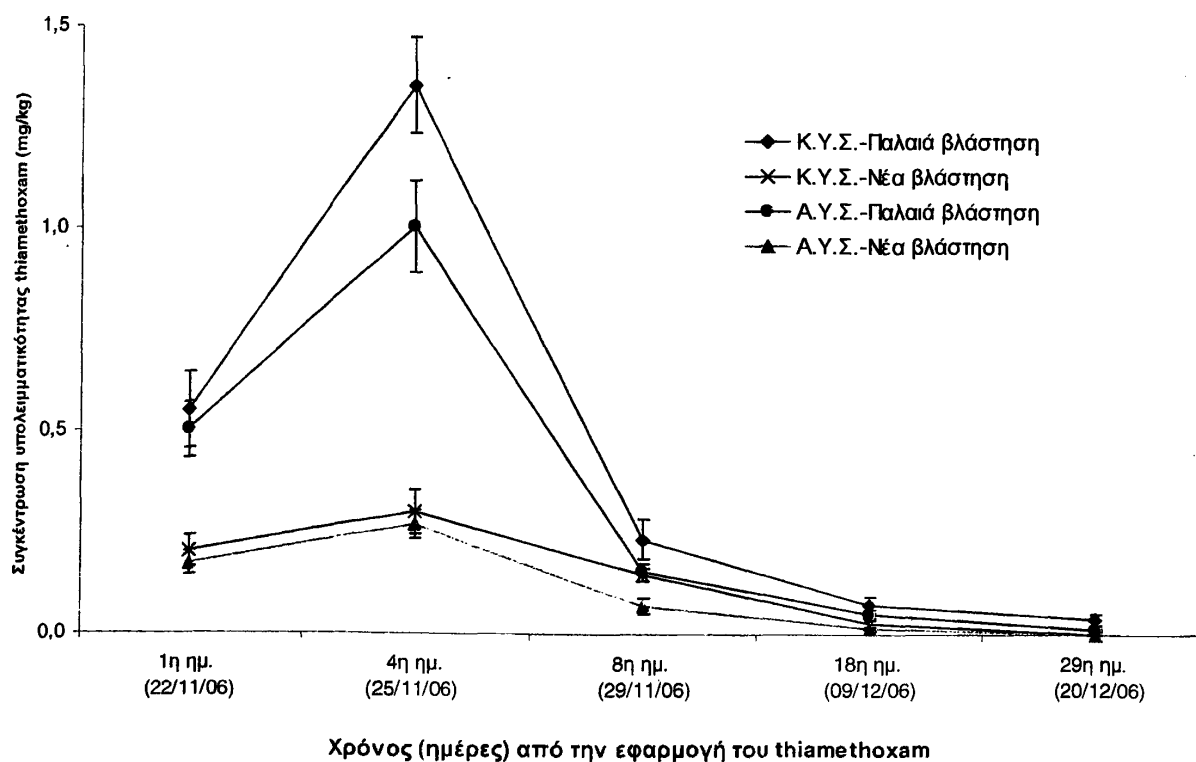
2. Συμπεριφορά Thiamethoxam στους φυτικούς ιστούς της τομάτας

Στα φύλλα τομάτας

Στον πίνακα 6.2 δίνονται τα αποτελέσματα προσδιορισμού της υπολειμματικότητας του Thiamethoxam στα φύλλα παλιάς και νέας βλάστησης των φυτών τομάτας, τόσο στο ανοικτό όσο και στο κλειστό δροπνικό σύστημα, για τις δύο μεταχειρίσεις του πειράματος, για μια χρονική περίοδο 30 ημερών ερίπου από την εφαρμογή της δ.ο. στα φυτά τομάτας. Για κάθε δειγματοληψία δίνεται ο μέσος όρος των 4 επαναλήψεων για τα δύο δοσολογικά σχήματα στις αντίστοιχες μεταχειρίσεις. Στο σχήμα 6.2 απεικονίζεται αντίστοιχα η συμπεριφορά του Thiamethoxam στις δύο μεταχειρίσεις, για την καλύτερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Χρόνος εφαρμογής	Χρόνος από την εφαρμογή της δ.ο. (ημέρες)	Κ.Υ.Σ. Παλαιά βλάστηση	Κ.Υ.Σ. Νέα βλάστηση	Α.Υ.Σ. Παλαιά βλάστηση	Α.Υ.Σ. Νέα βλάστηση
22/11/2006	1	0,55	0,20	0,50	0,17
25/11/2006	4	1,35	0,30	1,00	0,27
29/11/2006	8	0,24	0,15	0,16	0,07
09/12/2006	18	0,08	0,03	0,05	0,02
20/12/2006	29	0,04	0,00	0,01	0,00

Πίνακας 6.2 : Συγκεντρώσεις υπολειμμάτων Thiamethoxam (mg/kg) στα φύλλα (παλιάς και νέας βλάστησης) στο Κ.Υ.Σ. και Α.Υ.Σ. Οι τιμές αφορούν το μέσο όρο (Μ.Ο) των τεσσάρων επαναλήψεων των δειγμάτων.



Σχ. 6.2. Συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του Thiamethoxam (mg/Kg) σε δείγματα παλαιάς και νέας βλάστησης για το ανοικτό (Α.Υ.Σ.) και κλειστό (Κ.Υ.Σ.), για χρονικό διάστημα 29 ημερών. Οι τιμές αφορούν τον Μ.Ο. των δειγμάτων (n=4) και η στατιστική ανάλυση έγινε σύμφωνα με τη δοκιμή πολλαπλού εύρους του Duncan (P = 0.05).

Όπως προκύπτει από το σχήμα 6.2, οι συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του Thiamethoxam τόσο στο Α.Υ.Σ., όσο και στο Κ.Υ.Σ. στα φύλλα παλιάς βλάστησης είναι σε πολύ υψηλότερα επίπεδα σε σχέση με τις αντίστοιχες στα φύλλα νέας βλάστησης κατά τις 3 πρώτες δειγματοληψίες, δηλ. μέχρι την 8^η ημέρα από την εφαρμογή της δ.ο. Αντίθετα την 18^η και 29^η ημέρα, αν και παρατηρείται πάλι η ίδια τάση, εντούτοις οι διαφορές είναι πολύ μικρότερες. Έτσι, 24 ώρες μετά την εφαρμογή της δ.ο. στις δύο μεταχειρίσεις, ανιχνεύτηκαν επίπεδα υπολειμματικότητας της τάξεως του 1,35 mg/kg και 1,00 mg/kg στα φύλλα παλιάς βλάστησης στο κλειστό και ανοικτό υδροπονικό σύστημα, αντίστοιχα, όταν κατά την ίδια δειγματοληψία στα φύλλα νέας βλάστησης τα υπολείμματα ήταν αντίστοιχα 0,20 και 0,17 mg/kg. Το ίδιο παρατηρήθηκε και την 4^η ημέρα μετά την εφαρμογή της δ.ο. όπου ανιχνεύτηκαν επίπεδα υπολειμματικότητας της τάξεως του 0,55 mg/kg και 0,50 mg/kg στα φύλλα παλιάς βλάστησης στο κλειστό και ανοικτό υδροπονικό σύστημα, αντίστοιχα, όταν κατά την ίδια δειγματοληψία στα φύλλα νέας βλάστησης τα υπολείμματα ήταν αντίστοιχα 0,30 και 0,27 mg/kg. Αντίθετα, κατά την δειγματοληψία της 18^{ης} ημέρας από την εφαρμογή του φυτοφαρμάκου ανιχνεύτηκαν υπολείμματα της τάξεως του 0,08 mg/kg και 0,05 mg/kg στα φύλλα παλιάς βλάστησης στο κλειστό και ανοικτό υδροπονικό σύστημα, αντίστοιχα ενώ και στα φύλλα νέας βλάστησης τα υπολείμματα ήταν επίσης σε πολύ χαμηλά επίπεδα, ήτοι 0,03 και 0,02 mg/kg, αντίστοιχα.

Αναφορικά με την συμπεριφορά του Thiamethoxam στο χρόνο, αποδεικνύεται ότι η συγκεκριμένη δ.ο. προσλαμβάνεται γρήγορα από το φυτό και διανέμεται κυρίως στις πρώτες 2-3 ημέρες από την εφαρμογή της στη μεγαλύτερη ποσότητα, κυρίως στα παλιά φύλλα των φυτών τομάτας, τόσο στο υψηλό όσο και στο χαμηλό δοσολογικό σχήμα, αυτό αποδεικνύεται από τις 2 πρώτες δειγματοληψίες. Στη συνέχεια, σε όλες τις επόμενες δειγματοληψίες που διενεργήθηκαν, τα επίπεδα των υπολειμμάτων του thiamethoxam και στις δύο μεταχειρίσεις παρουσίασαν μείωση με σταθερό ρυθμό, φθάνοντας κατά τη τελευταία δειγματοληψία που διενεργήθηκε 29 ημέρες μετά την εφαρμογή του στα επίπεδα των 0,04 mg/kg και 0,01 mg/kg για τα δύο συστήματα, αντίστοιχα. Η παραπάνω διασυστηματική πορεία της δ.ο. από το θρεπτικό διάλυμα της ρίζας στα κατώτερα φύλλα του φυτού θεωρείται αναμενόμενη σύμφωνα με τις φυσικοχημικές ιδιότητές της και δικαιολογεί την εντομοτοξική δάση στις προνύμφες του αλευρώδη, όπως αναλύεται σε επόμενη παράγραφο.

Από το ίδιο γράφημα (σχήμα 6.2.), παρατηρούμε ότι η συμπεριφορά των συγκεντρώσεων του Thiamethoxam στη νέα βλάστηση τόσο στο κλειστό όσο και στο ανοικτό υδροπονικό σύστημα είναι διαφορετική μόνο κατά τις 2 πρώτες δειγματοληψίες. Έτσι ενώ κατά την 1^η δειγματοληψία (24 ώρες από την εφαρμογή της δ.ο.) οι συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας της ήταν 0,20 mg/kg και 0,17 mg/kg αντίστοιχα για το κλειστό και ανοικτό σύστημα, στην επόμενη δειγματοληψία μετά από 4 ημέρες από την εφαρμογή της, τα επίπεδα συγκεντρώσεων αυξήθηκαν περαιτέρω και έδωσαν τις μέγιστες συγκεντρώσεις και για τις δύο δειγματοληψίες, φθάνοντας στα 0,30 mg/kg και 0,27 mg/kg αντίστοιχα.

Αυτή η πορεία δικαιολογείται, αφού είναι γνωστό ότι το Thiamethoxam κινείται αποπ्लाστικά και ακροπεταλικά, δηλ. από την ρίζα μέσω των αγγείων του ξύλου προς την ακραία μεριστωματική βλάστηση των φυτών, η οποία είναι μεταβολικά πιο ενεργή. Επίσης διαπιστώνεται στην ίδια δειγματοληψία, ότι αν και στο Α.Υ.Σ. το δοσολογικό σχήμα ήταν υψηλότερο, εντούτοις οι ανιχνευόμενες συγκεντρώσεις σε αυτή την μεταχείριση ήταν σχετικά μικρότερες από την αντίστοιχη του Κ.Υ.Σ., πιθανόν λόγω των μεγαλύτερων απωλειών του φυτοφαρμάκου στην 1^η περίπτωση.

Σε όλες τις επόμενες δειγματοληψίες που διενεργήθηκαν στα φύλλα της νέας βλάστησης, παρατηρήθηκε και για τις δύο μεταχειρίσεις η ίδια συμπεριφορά όπως στην παλιά βλάστηση, δηλ. συνεχή μείωση με σταθερό ρυθμό των υπολειμμάτων του Thiamethoxam, φθάνοντας κατά τη τελευταία δειγματοληψία που διενεργήθηκε 29 ημέρες μετά την εφαρμογή του σε μη ανιχνεύσιμα επίπεδα. Και στις δύο μεταχειρίσεις (Α.Υ.Σ.- Κ.Υ.Σ.), η ένταση της μεταφοράς της δ.ο. και το χρονικό σημείο στο οποίο θα παρουσιαστεί η μέγιστη συσσώρευση στα φύλλα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό και από το ρυθμό της εξατμισοδιαπνοής των φυτών στις συνθήκες του πειράματος. Αυτό είναι λογικό από τη στιγμή που στο κλειστό κανάλι η δραστική ουσία μέσω του ανακυκλώμενου θρεπτικού διαλύματος χορηγείται καθημερινά στα φυτά.

6.3 Αναλύσεις υπολειμμάτων Thiamethoxam στα δείγματα καρπού τομάτας

Στον πίνακα 6.3 που ακολουθεί, δίνονται τα αποτελέσματα προσδιορισμού της υπολειμματικότητας του Thiamethoxam στον καρπό τομάτας, τόσο στο ανοικτό όσο και στο κλειστό υδροπονικό σύστημα, δηλ. για τις δύο συνολικά δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν, ήτοι κατά την 25^η ημέρα από την εφαρμογή της δ.ο. όταν ο καρπός τομάτας ήταν σχετικά ημιώριμος και κατά την 29^η ημέρα όταν αυτός ήταν πλέον ώριμος και κατάλληλος για συγκομιδή. Οι δειγματοληψίες αυτές απέβλεπαν να διερευνηθεί η ύπαρξη υπολειμμάτων της δ.ο. στον καρπό της τομάτας όταν αυτή εφαρμόζεται μέσω του θρεπτικού διαλύματος και να συγκριθούν τα επίπεδα υπολειμμάτων με αυτά που ισχύουν στο προϊόν κατανάλωσης για την συγκεκριμένη δ.ο., όπου τα MRLs που ισχύουν στην παρούσα φάση του πειράματος ήταν 0,2 mg/Kg νωπού προϊόντος τομάτας.

Χρόνος Εφαρμογής	Χρόνος από την εφαρμογή της δ.ο. (ημέρες)	Κ.Υ.Σ. Καρπός τομάτας	Α.Υ.Σ. Καρπός τομάτας
16/12/2006	25 ^η ημέρα	0,17	0,08
20/12/2006	29 ^η ημέρα	0,06	0,02

Πίνακας 6.3 : Συγκεντρώσεις υπολειμμάτων thiamethoxam (mg/kg) στον καρπό τομάτας στο Κ.Υ.Σ. και Α.Υ.Σ. Οι τιμές αφορούν το μέσο όρο (Μ.Ο) των τεσσάρων επαναλήψεων των δειγμάτων.

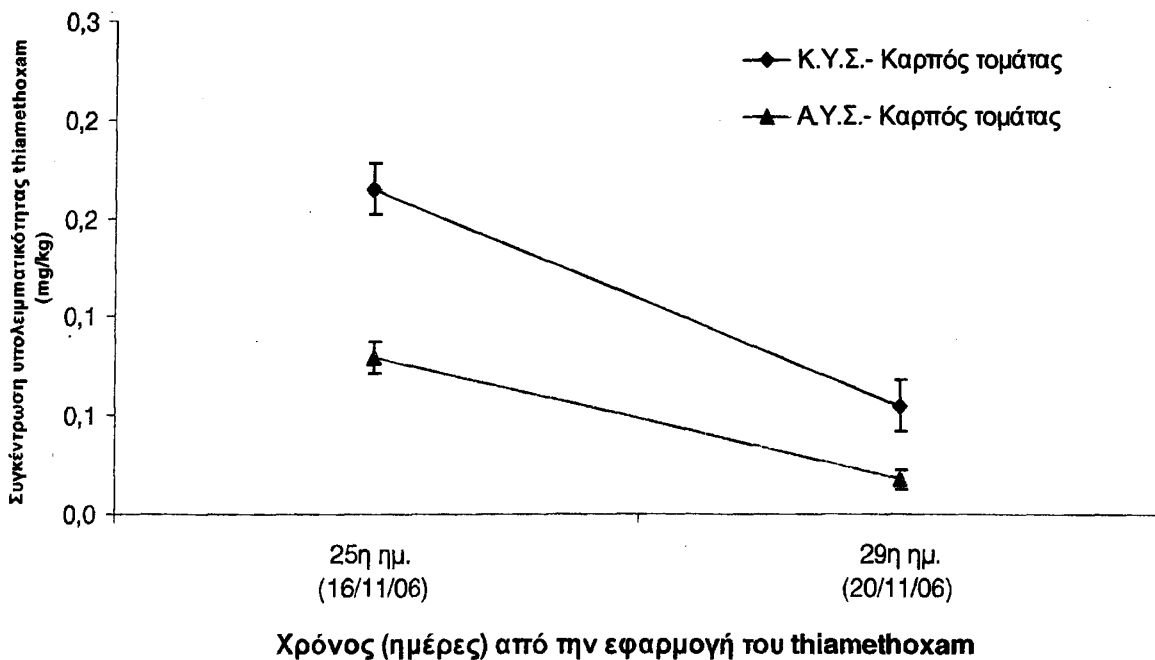
Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων της υπολειμματικότητας της υπό μελέτη ουσίας στα δείγματα καρπού απεικονίζεται στο σχήμα 6.3. Όπως διαπιστώνεται, και στις δύο μεταχειρίσεις του πειράματος όταν ο συγκομισθέν καρπός ήταν σε κατάλληλο στάδιο εμπορίας και όπως συμβαίνει στη συνήθη πρακτική, δηλ. να συγκομίζεται ημιώριμος ή ώριμος, τα υπολείμματα του Thiamethoxam, ήταν σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με αυτά του ισχύοντος για την καλλιέργεια της τομάτας MRL.

Έτσι την 25^η ημέρα που συλλέχθηκε ο καρπός ως ημιώριμος για το κλειστό και ανοικτό υδροπονικό σύστημα, τα υπολείμματα της δ.ο. ήταν της τάξεως των 0,17 mg/kg και 0,08 mg/kg αντίστοιχα. Και στις δύο δηλ. μεταχειρίσεις ήταν χαμηλότερα των 0,2 mg/kg που είναι το ανώτατο επιτρεπτό όριο.

Το σημαντικό όμως ήταν ότι στο Α.Υ.Σ., οι συγκεντρώσεις του Thiamethoxam ήταν υποδιπλάσιες σε σχέση με τα υπολείμματα στο Κ.Υ.Σ. Αυτό το γεγονός παρέχει καλύτερη ασφάλεια στο καταναλωτή τομάτας όταν η τομάτα προέρχεται από ανοικτά υδροπονικά συστήματα καλλιέργειας, όμως σε αυτή την περίπτωση θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η μεγαλύτερη επιβάρυνση στο περιβάλλον γενικά που επιφέρει το σύστημα αυτό καλλιέργειας.

Στην επόμενη και τελευταία δειγματοληψία καρπού που πραγματοποιήθηκε όταν ο πρώτος συγκομισθείς καρπός ήταν πλέον ώριμος (29^η ημέρα) και στα δύο συστήματα, τα υπολείμματα της δ.ο. ήταν υποπολλαπλάσια της προηγούμενης ημέρας, αν και το χρονικό διάστημα μεταξύ των 2 αυτών δειγματοληψιών ήταν πάρα πολύ μικρό, μόλις 4 ημέρες. Έτσι την 29^η ημέρα για το κλειστό και ανοικτό υδροπονικό σύστημα, τα υπολείμματα της δ.ο. ήταν της τάξεως των 0,06 mg/kg και 0,02 mg/kg, αντίστοιχα, δηλ. πολύ χαμηλότερα από το ισχύον MRL.

Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην γρήγορη αποδόμηση και ενζυμική διάσπαση της συγκεκριμένης ουσίας εντός του ώριμου καρπού της τομάτας, αν και η βασική αιτία μείωσης των συγκεντρώσεων υπολειμματικότητας θα πρέπει να αποδοθεί στην αραίωση που υφίσταται λόγω της γρήγορης αύξησης του βάρους του καρπού της τομάτας. Το γεγονός θα πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη από τους παραγωγούς τομάτας σε υδροπονικά γενικά συστήματα, ώστε όταν γίνεται χρήση της συγκεκριμένης δ.ο. να συλλέγετε τουλάχιστον η πρώτη ποσότητα καρπού όταν αυτός είναι απόλυτα ώριμος, ώστε τα υπολείμματα να είναι σε σχεδόν μηδενικά επίπεδα.



Σχήμα 6.3. Συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του thiamethoxam (mg/Kg) σε δείγματα καρπού τομάτας για το Ανοικτό (Α.Υ.Σ.) και κλειστό (Κ.Υ.Σ.) σύστημα, για τις δειγματοληψίες της 25^{ης} (σχεδόν ώριμος καρπός) και 29^{ης} (ώριμος καρπός) από την εφαρμογή της δ.ο. Οι τιμές αφορούν τον Μ.Ο. των δειγμάτων (n=4) και η στατιστική ανάλυση έγινε σύμφωνα με τη δοκιμή πολλαπλού εύρους του Duncan (P = 0.05).

Συμπερασματικά, σε ότι αφορά την συμπεριφορά των υπολειμμάτων του Thiamethoxam στους καρπούς και λαμβάνοντας υπόψη ότι το ισχύον MRL του Thiamethoxam είναι 0,2 mg/Kg, φαίνεται ότι δεν τίθεται θέμα ακαταλληλότητας των καρπών τομάτας σε κλειστά και ανοικτά υδροπονικά συστήματα, όταν αυτό εφαρμόζεται σύμφωνα με τις οδηγίες της ετικέτας σχετικά με το απαιτούμενο χρονικό όριο από την τελευταία εφαρμογή και στα προτεινόμενα στο πείραμα δοσολογικά σχήματα, καθώς καμία τιμή των συγκεντρώσεων υπολλειματικότητας της δραστικής ουσίας δεν υπερέβη το MRL. Αντιθέτως ήταν πολύ χαμηλότερη του Ανώτατου Ορίου Υπολλειματικότητας που έχει θεσπιστεί και στις δύο μεταχειρίσεις.

Σε κάθε όμως περίπτωση για να αξιολογηθεί και να προταθεί ένα πειραματιζόμενο δοσολογικό σχήμα ως κατάλληλο, θα πρέπει εκτός της συμπεριφοράς των υπολειμμάτων του στον βρώσιμο καρπό να διερευνηθεί ταυτόχρονα και η αποτελεσματικότητά τους ενάντια στο έντομο εχθρό, που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι ο αλευρώδης των θερμοκηπίων. Τα αποτελέσματα αυτής της διερεύνησης δίδονται στις επόμενες παραγράφους του παρόντος κεφαλαίου, ώστε να υπάρχει πλήρη αξιολόγηση ως προς την αποτελεσματικότητα του συγκεκριμένου φυτοφαρμάκου.

6.4 Αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας του Thiamethoxam ενάντια στον αλευρώδη των θερμοκηπίων (*Trialeurodes vaporariorum*).

Για την διερεύνηση της αποτελεσματικότητας της δ.ο. Thiamethoxam ενάντια στον αλευρώδη των θερμοκηπίων, όταν αυτό εφαρμόζεται στην καλλιέργεια μέσω του θρεπτικού διαλύματος σε ανοικτό και κλειστό υδροπονικό σύστημα, ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: σε κάθε κανάλι κάθε μεταχείρισης που περιλάμβανε 15 φυτά τομάτας, πραγματοποιούνταν δειγματοληψία σε φύλλα παλαιάς και νέας βλάστησης από πέντε διαφορετικά φυτά. Η συλλογή των δειγμάτων της βλάστησης γινόταν από το 1^ο, το 4^ο, το 8^ο, το 11^ο και το 15^ο φυτό. Σε κάθε φυτό δειγματοληψίας πραγματοποιούνταν συλλογή από 3 φύλλα παλαιάς και 3 φύλλα νέας βλάστησης. Στον πίνακα 6.4 που ακολουθεί, δίδεται το χρονοδιάγραμμα συνολικά των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν για τις ανάγκες του πειράματος. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 7 δειγματοληψίες.

A/A	Ημερομηνία	Δειγματοληψία
1	17/11/2006	1 ^η Δειγματοληψία πριν την εφαρμογή του Thiamethoxam
2	21/11/2006	Εφαρμογή του Thiamethoxam
3	25/11/2006	2 ^η Δειγματοληψία - 4 ^η ημέρα μετά την εφαρμογή
4	01/12/2006	3 ^η Δειγματοληψία - 10 ^η ημέρα μετά την εφαρμογή
5	07/12/2006	4 ^η Δειγματοληψία - 16 ^η ημέρα μετά την εφαρμογή
6	15/12/2006	5 ^η Δειγματοληψία - 24 ^η ημέρα μετά την εφαρμογή
7	20/12/2006	6 ^η Δειγματοληψία - 29 ^η ημέρα μετά την εφαρμογή

Πίνακας 6.4.: Χρονοδιάγραμμα διεξαγωγής των δειγματοληψιών για τις προνύμφες του *T.vaporariorum*.

Στον επόμενο πίνακα 6.5, δίδονται τα αποτελέσματα του αριθμού των καταγεγραμμένων προνυμφών του *T.vaporariorum* όπως μετρήθηκαν ανά φύλλο τομάτας στο κλειστό και ανοικτό υδροπονικό σύστημα ύστερα από την εφαρμογή του Thiamethoxam. Η παρατήρηση και η μέτρηση πραγματοποιήθηκαν σε ερευνητικό μικροσκόπιο του Εργαστηρίου Φυτοπροστασίας του τμήματος Α.Α.Τ. του ΤΕΙ Ηπείρου.

A/A δειγματοληψίας	Μ.Ο των προνυμφών του <i>T.vaporariorum</i>		
	Ημέρες από την εφαρμογή της Δ.Ο	Χαμηλή δόση (Κ.Υ.Σ.)	Υψηλή δόση (Α.Υ.Σ)
Πριν την εφαρμογή (17/11/06)	—	4,9	2,4
Εφαρμογή Δ.Ο (21/11/06)	0		
1 ^η μέτρηση (25/11/06)	4	5,3	2,4
2 ^η μέτρηση (01/12/06)	10	4,9	2,1
3 ^η μέτρηση (07/12/06)	16	2,7	2,6
4 ^η μέτρηση (15/12/06)	24	2,2	2,1
5 ^η μέτρηση (20/12/06)	29	0,9	1,1

Πίνακας 6.5.: Προνύμφες του *T.vaporariorum* ανά φύλλο τομάτας στο Κ.Υ.Σ. και στο Α.Υ.Σ. Οι τιμές αφορούν τον Μ.Ο. (20) συνολικά φυτών (παλιές και νέας βλάστησης μαζί) για κάθε μεταχείριση.

Η εφαρμοζόμενη ουσία πρέπει αρχικά να μεταφερθεί στο υπέργειο μέρος του φυτού (στα φύλλα στη συγκεκριμένη περίπτωση) και εν συνεχεία μέσω της τροφής να εισέλθει στο πεπτικό σύστημα των προνυμφών.

Στις δειγματοληψίες που ακολούθησαν για το κλειστό υδροπονικό σύστημα και ειδικά μετά από την 16^η ημέρα από την εφαρμογή της δ.ο., φαίνεται ότι η ουσία αρχίζει να δρα αποτελεσματικά και ως εκ τούτου παρατηρείται μείωση του πληθυσμού των προνυμφών. Αυτή η μείωση παρατηρείται ξεκάθαρα στις δύο τελευταίες δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν την 24^η και την 29^η ημέρα από την έναρξη του πειράματος, φθάνοντας στα χαμηλά επίπεδα των 2,2 και 0,9 προνυμφών ανά φυλλάριο. Όμως αυτή η τάση της συνεχούς μείωσης του πληθυσμού δε φαίνεται να ισχύει για τα φυτά του ανοιχτού υδροπονικού συστήματος. Εδώ παρατηρήθηκε σταθεροποίηση του πληθυσμού των προνυμφών στα ίδια περίπου επίπεδα με αυτά της 2^{ης} δειγματοληψίας, ενώ μόνο στην τελευταία δειγματοληψία της 29^{ης} ημέρας η μείωση ήταν σημαντική και από 2,1 προνύμφες ανά φυλλάριο που καταγράφηκαν κατά την 24 ημέρα της εφαρμογής της δ.ο., ο πληθυσμός τους μειώθηκε στις 1,1 προνύμφες αλευρώδη. Αυτά τα αποτελέσματα οφείλονται στην απώλεια μεγάλης ποσότητας της δραστικής ουσίας που συντελείται στο ανοιχτό υδροπονικό σύστημα, εν αντιθέσει με το κλειστό, παρά το γεγονός ότι η χορηγούμενη δόσολογία ήταν υψηλότερη στο Κ.Υ.Σ. είναι πολύ μεγαλύτερος σε σχέση με το Α.Υ.Σ., γεγονός που καταδεικνύει και την αποτελεσματικότερη δράση του αν και σε αυτή τη περίπτωση η δ.ο. εφαρμόστηκε μία φορά σε σχέση με το Α.Υ.Σ. και μάλιστα στο μισό δόσολογικό σχήμα.

Η σημαντική μείωση του πληθυσμού των προνυμφών που παρατηρήθηκε στις δύο μεταχειρίσεις, ειδικά κατά την τελευταία δειγματοληψία πιθανόν να οφείλεται σε άλλους παράγοντες (κυρίως κλιματολογικούς, όπως η θερμοκρασία και η υγρασία) και λιγότερο στην δράση του φυτοπροστατευτικού προϊόντος. Σε κάθε περίπτωση όμως αν συγκρίνουμε τον ρυθμό μείωσης των προνυμφών του αλευρώδη στις δύο μεταχειρίσεις και όχι τις απόλυτες τιμές, εύκολα διαπιστώνουμε ότι στο Κ.Υ.Σ.

Συμπερασματικά, λαμβάνοντας υπόψη την γενική συμπεριφορά των παρατηρούμενων ζωντανών προνυμφών του αλευρώδη και στις δύο μεταχειρίσεις αλλά πολύ περισσότερο τον ρυθμό μείωσης των προνυμφών του στις δύο μεταχειρίσεις του πειράματος, όπου το Thiamethoxam εφαρμόστηκε μέσω του θρεπτικού διαλύματος σε ανοιχτό υδροπονικό σύστημα με υψηλή δόσολογία και σε κλειστό υδροπονικό σύστημα με χαμηλή δόσολογία, η αποτελεσματικότητα της δ.ο. είναι πολύ μεγαλύτερη στο ανοικτό σύστημα.

6.5 Γενικά συμπεράσματα 1^{ου} πειράματος

Τα αποτελέσματα του εναλλακτικού τρόπου εφαρμογής της εντομοκτόνου δραστικής ουσίας Thiamethoxam μέσω του θρεπτικού διαλύματος σε υδροπονικό σύστημα καλλιέργειας έδειξαν ότι το δοσολογικό σχήμα των 0,005 g ACTARA /φυτό, στο κλειστό υδροπονικό σύστημα και των 0,01 g ACTARA / φυτό στο ανοιχτό, είχε διαφορετική συμπεριφορά στις δύο μεταχειρίσεις, τόσο ως προς την υπολειμματικότητα της δ.ο. στο θρεπτικό διάλυμα και στους φυτικούς ιστούς (φύλλα, καρπός τομάτας), όσο και ως προς την εντομοτοξική δράση στις προνύμφες του αλευρώδη.

Γενικά συμπεραίνεται ότι για να δράσει ενάντια στον αλευρώδη το συγκεκριμένο εντομοκτόνο, απαιτείται χρονικό διάστημα τουλάχιστον των τεσσάρων ημερών καθώς η χορήγηση πραγματοποιήθηκε μέσω του θρεπτικού διαλύματος και όχι με ψεκάσμο φυλλώματος.

Στο κλειστό υδροπονικό σύστημα, αν και το χορηγούμενο δοσολογικό σχήμα εφαρμόστηκε μία φορά και υποδιπλάσια ποσότητα σε σχέση με το Α.Υ.Σ., ο πληθυσμός του αλευρώδη παρουσίασε σημαντική μείωση και μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα. Αυτό οφείλεται στη σταθερή παρουσία της δραστικής ουσίας εξαιτίας της ανακύκλωσης του θρεπτικού διαλύματος. Αντιθέτως στο ανοιχτό σύστημα παρατηρήθηκε σταθεροποίηση του πληθυσμού του αλευρώδη στο επίπεδο των 2,7 ατόμων/φύλλο.

Η πρόσληψη της δραστικής ουσίας από το φυτό, και για τις δύο μεταχειρίσεις, πραγματοποιείται με γρήγορο ρυθμό κυρίως κατά τις τέσσερις πρώτες ημέρες μέσω του θρεπτικού διαλύματος. Οι απώλειες όμως για το Α.Υ.Σ. ήταν σαφώς μεγαλύτερες και αυτό επιβεβαιώθηκε τόσο με την χαμηλότερη παρουσία των υπολειμμάτων στους φυτικούς ιστούς όσο και με την χαμηλότερη αποτελεσματικότητα ενάντια στον αλευρώδη. Οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν στο θρεπτικό διάλυμα ήταν μέχρι και την 4^η ημέρα της εφαρμογής της δ.ο. πολύ μεγαλύτερες στο Α.Υ.Σ. λόγω υψηλότερου δοσολογικού σχήματος, αλλά στην συνέχεια δεν υπήρχαν μεγάλες διαφοροποιήσεις στα επίπεδα συγκεντρώσεων μεταξύ των 2 μεταχειρίσεων.

Η ίδια συμπεριφορά αναφορικά με το χρονικό διάστημα της μέγιστης πρόσληψης της δραστικής ουσίας από το φυτό παρατηρείται μόνο στα δείγματα της νέας βλάστησης και για τα δύο δοσολογικά σχήματα. Στην παλιά βλάστηση όμως υπήρχε μετά την 1^η ημέρα μια σταδιακή και συνεχή μείωση των υπολειμμάτων της δ.ο. και στις δύο μεταχειρίσεις. Στις 2 τελευταίες δειγματοληψίες οι διαφορές στα επίπεδα των συγκεντρώσεων του Thiamethoxam στα φύλλα παλιάς και νέας βλάστησης μεταξύ των δύο μεταχειρίσεων, ήταν πολύ μικρές.

Οι συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του Thiamethoxam στον καρπό της τομάτας έδειξαν ότι η ένωση μετακινείται και μεταφέρεται στους βρώσιμους καρπούς σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων σε σχέση με άλλα μέρη των φυτών τομάτας. Τα επίπεδα υπολειμματικότητας της δ.ο. κατά το στάδιο της συγκομιδής του καρπού τομάτας όταν πραγματοποιείται σε ώριμο προϊόν, ήταν και στις δύο περιπτώσεις πολύ χαμηλότερα σε σχέση με το ισχύον MRL του Thiamethoxam για την συγκεκριμένη καλλιέργεια. Όταν όμως ο καρπός της τομάτας συγκομίζεται σε ημιώριμο στάδιο, τα επίπεδα υπολειμματικότητας αν και χαμηλότερα του MRL, ανιχνεύτηκαν σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις, ειδικά στο Κ.Υ.Σ. Πρέπει τουλάχιστον σε κλειστά υδροπονικά συστήματα η πρώτη συγκομιδή τομάτας να αφορά μόνο ώριμο καρπό.

Η αποτελεσματικότητα της δ.ο. λαμβάνοντας υπόψη την εξέλιξη του πληθυσμού των προνυμφών του αλευρώδη σε σχέση με τα αρχικά επίπεδα, ήταν σαφώς μεγαλύτερη στο Κ.Υ.Σ. σε σχέση με το Α.Υ.Σ. αν και εφαρμόστηκε στη μισή ακριβώς συγκέντρωση. Αν ληφθεί υπόψη ότι τα ανιχνευόμενα υπολείμματα ήταν χαμηλότερα του MRL καθώς και η μικρότερη επιβάρυνση γενικά του περιβάλλοντος, μπορεί κάλλιστα να προταθεί και να χρησιμοποιηθεί μέσω του ανακυκλούμενου θρεπτικού διαλύματος ως εναλλακτική μέθοδος της εφαρμογής με ψεκασμό φυλλώματος, ελαχιστοποιώντας τις δυσμενείς επιπτώσεις όχι μόνο στο περιβάλλον αλλά και στους εργαζομένους στο χώρο των καλλιεργειών καθώς και στους καταναλωτές.

Σε κάθε περίπτωση κρίνεται απαραίτητη η συνέχιση της έρευνας για την ολική διερεύνηση της συμπεριφοράς του Thiamethoxam στις υδροπονικές καλλιέργειες. Με τον τρόπο αυτό θα υπολογιστούν με ακρίβεια οι απαιτούμενες και ταυτόχρονα ασφαλείς δοσολογίες καθώς και ο κατάλληλος χρόνος εφαρμογής τους λαμβάνοντας υπόψη το είδος της εκάστοτε καλλιέργειας και τις περιβαλλοντικές συνθήκες στο χώρο του θερμοκηπίου.



Κεφάλαιο 7^ο Αποτελέσματα – Συζήτηση

2^ο πείραμα

7.1. Συμπεριφορά Thiamethoxam στο θρεπτικό διάλυμα

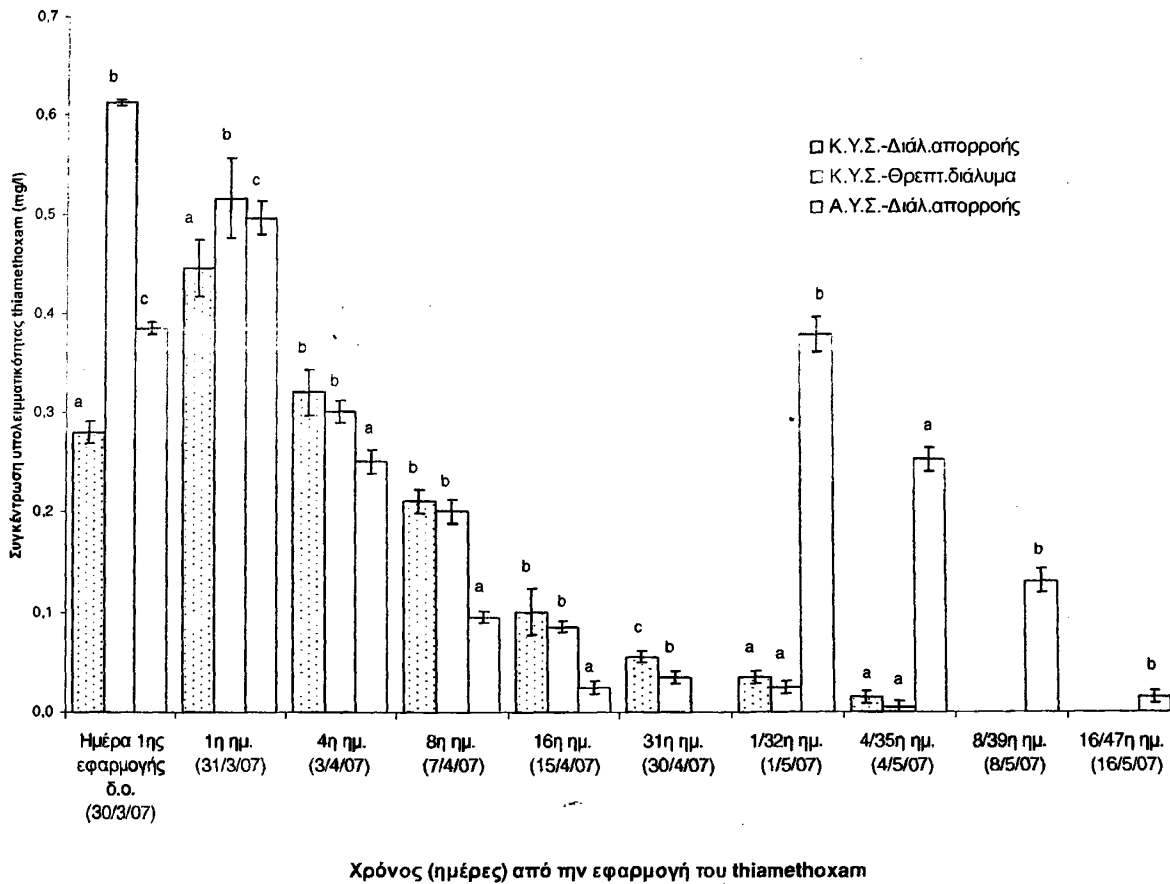
Στον πίνακα 7.1 δίνονται τα αποτελέσματα προσδιορισμού της υπολειμματικότητας του thiamethoxam στο θρεπτικό διάλυμα ρίζας και στο διάλυμα απορροής για το κλειστό υδροπονικό σύστημα (Κ.Υ.Σ.) καθώς και στο διάλυμα απορροής για το ανοιχτό υδροπονικό σύστημα (Α.Υ.Σ.), από το σύνολο των δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο του 2^{ου} πειράματος σε μια χρονική περίοδο 47 ημερών περίπου από την 1^η εφαρμογή της δ.ο. στα φυτά τομάτας. Η 2^η εφαρμογή της δ.ο. όπως περιγράφεται αναλυτικά στο 4^ο κεφάλαιο της παρούσης εργασίας πραγματοποιήθηκε μόνο στο ανοικτό υδροπονικό σύστημα μετά από 30 ημέρες από την 1^η εφαρμογή, στο ίδιο δοσολογικό σχήμα. Στο σχήμα 7.1 απεικονίζεται η συμπεριφορά του thiamethoxam στις δύο μεταχειρίσεις. Για κάθε δειγματοληψία δίνεται ο μέσος όρος των 4 επαναλήψεων για τα δύο δοσολογικά σχήματα στις αντίστοιχες μεταχειρίσεις.

Χρόνος εφαρμογής	Χρόνος από την εφαρμογή της δ.ο. (ημέρες)	Κ.Υ.Σ. Διάλυμα Απορροής	Κ.Υ.Σ Θρεπτικό διάλυμα	Α.Υ.Σ Διάλυμα Απορροής
Ημέρα 1 ^η εφαρμογής δ.ο. (30/03/07)	0	0,28	0,61	0,39
31/03/2007	1	0,45	0,52	0,50
03/04/2007	4	0,32	0,30	0,25
07/04/2007	8	0,21	0,20	0,10
15/04/2007	16	0,10	0,09	0,03
30/04/2007*	31*	0,06	0,04	0,00
01/05/2007	1/32	0,04	0,03	0,38
04/05/2007	4/35	0,02	0,01	0,25
08/05/2007	8/39	0,00	0,00	0,13
16/05/2007	16/47	0,00	0,00	0,02

Πίνακας 7.1 : Συγκεντρώσεις υπολειμμάτων thiamethoxam (mg/l) στο διάλυμα απορροής και στο θρεπτικό διάλυμα ρίζας του Κλειστού Υδροπονικού Συστήματος (Κ.Υ.Σ.) καθώς και στο διάλυμα απορροής για το Ανοιχτό Υδροπονικό Σύστημα (Α.Υ.Σ.). Οι τιμές αφορούν στο μέσο όρο (Μ.Ο) των τεσσάρων επαναλήψεων των δειγμάτων στο πλαίσιο του 2^{ου} πειράματος.

* Την 31^η ημέρα από την 1^η εφαρμογή της δ.ο. (30/04/2007), πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία και αμέσως μετά ακολούθησε η 2^η εφαρμογή της δ.ο. μόνο στο Α.Υ.Σ.

Όπως και στο 1^ο πείραμα έτσι και σε αυτό παρουσιάστηκαν προβλήματα στα φυτά τομάτας από τις υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού, αλλά παρόλα αυτά η συμπεριφορά και η κινητική του thiamethoxam στο κλειστό και ανοικτό υδροπονικό σύστημα στην καλλιέργεια της τομάτας παρέχει χρήσιμα και ασφαλή συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα των τρόπων εφαρμογής του.



Σχήμα 7.1. Συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του thiamethoxam (mg/l) στο θρεπτικό διάλυμα ρίζας και διάλυμα απορροής για το κλειστό υδροπονικό σύστημα (Κ.Υ.Σ.) και στο διάλυμα απορροής για το ανοικτό υδροπονικό σύστημα (Α.Υ.Σ.), για χρονικό διάστημα 47 ημερών. Σε κάθε εφαρμογή οι μπάρες με το ίδιο γράμμα υποδεικνύουν ότι δεν υπάρχουν στατιστικές διαφορές σύμφωνα με τη δοκιμή πολλαπλού εύρους του Duncan ($P = 0.05$). Οι τιμές αφορούν τον Μ.Ο. των δειγμάτων ($n=4$).

Από το σχήμα 7.1 διαπιστώνεται ότι οι συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του thiamethoxam στο Κ.Υ.Σ. κυμάνθηκαν κατά την πρώτη δειγματοληψία -που πραγματοποιήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή της δ.ο. και μόλις υπήρξε απορροή στο τέλος του κάθε καναλιού άρδευσης- σε σημαντικά χαμηλότερα επίπεδα στο διάλυμα απορροής (0,28 mg/l) σε σχέση με το θρεπτικό διάλυμα στη ζώνη της ρίζας των φυτών (0,61 mg/l). Αυτή η διαφορά οφείλεται στο γεγονός ότι η μέτρηση για το διάλυμα απορροής γινόταν στο τέλος του καναλιού απορροής (εντός του βαρελιού συλλογής) και ύστερα από την ομογενοποίηση του εισερχόμενου νέου θρεπτικού διαλύματος με το προϋπάρχον στο κανάλι της καλλιέργειας, γεγονός που οδηγεί στην αραίωση της συγκέντρωσης του Thiamethoxam σε σχέση με τη συγκέντρωση του στο θρεπτικό διάλυμα πλησίον του ριζικού συστήματος των φυτών.

Όμως από την επόμενη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε μετά από 24 ώρες και για όλες τις επόμενες δειγματοληψίες μέχρι την ολοκλήρωσή τους, παρατηρήθηκαν χαμηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων στο θρεπτικό διάλυμα της ρίζας σε σχέση με το διάλυμα απορροής. Έτσι, την 1^η ημέρα στο θρεπτικό διάλυμα ρίζας τα υπολείμματα της δ.ο. ήταν στη συγκέντρωση των 0,52 mg/l ενώ μετά από 4 ημέρες είχαν μειωθεί στα 0,30 mg/l, όταν οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις στο διάλυμα απορροής ήταν 0,45 και 0,32 mg/l, αντίστοιχα.



Σε κάθε περίπτωση όμως τα επίπεδα συγκεντρώσεων ήταν σε πολύ υψηλότερα επίπεδα τόσο στο θρεπτικό διάλυμα ρίζας όσο και στο διάλυμα απορροής από τα αντίστοιχα του 1^{ου} πειράματος και αυτό οφείλεται στο διπλάσιο δοσολογικό σχήμα που εφαρμόστηκε στο Κ.Υ.Σ. στο πλαίσιο του 2^{ου} πειράματος.

Από το σχήμα 7.1 διαπιστώνεται επίσης ότι στο κλειστό υδροπονικό σύστημα στο διάλυμα απορροής του thiamethoxam μετά από 24 ώρες από την εφαρμογή του παρουσίασε τα μέγιστα επίπεδα τιμών του φθάνοντας στα 0,45 mg/l. Στη συνέχεια όμως μειώνεται με σταθερό ρυθμό όπως συνέβη και στο 1^ο πείραμα, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι προσλαμβάνεται από τα φυτά συνεχώς και για μεγάλο χρονικό διάστημα με σταθερό ρυθμό και όχι κατά τις πρώτες ημέρες. Χαμηλές συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του thiamethoxam ανιχνεύτηκαν ακόμη και την 35^η ημέρα από την εφαρμογή του τόσο στο διάλυμα απορροής (0,02 mg/l), όσο και στο θρεπτικό διάλυμα της ρίζας (0,01 mg/l).

Όπως επίσης προκύπτει από το παραπάνω γράφημα, στο ανοιχτό υδροπονικό σύστημα (Α.Υ.Σ.) προσδιορίστηκαν σχετικά υψηλότερες συγκεντρώσεις του Thiamethoxam στο διάλυμα απορροής σε σύγκριση με το κλειστό σύστημα, μόνο κατά τις δύο πρώτες δειγματοληψίες, δηλ. μέχρι και 24 ώρες από την εφαρμογή του. Έτσι, κατά την 2^η δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε 24 ώρες από την εφαρμογή της δ.ο. ενώ στο Κ.Υ.Σ. οι συγκεντρώσεις υπολειμματικότητάς του στο διάλυμα απορροής ήταν στα επίπεδα των 0,45 mg/l, οι αντίστοιχες στο Α.Υ.Σ. ήταν λίγο υψηλότερες (0,50 mg/l). Κατά τις επόμενες όμως δειγματοληψίες που ακολούθησαν μέχρι την επανάληψη της εφαρμογής στο Α.Υ.Σ., τα επίπεδα των υπολειμμάτων της δ.ο. στο Α.Υ.Σ. προσδιορίστηκαν σε αρκετά χαμηλότερες τιμές σε σχέση με το Κ.Υ.Σ.. Μετά όμως από την 2^η εφαρμογή του thiamethoxam που πραγματοποιήθηκε στο Α.Υ.Σ. την 31^η ημέρα από την έναρξη των επεμβάσεων, στη μεταχείριση αυτή όπως αναμενόταν τα επίπεδα των συγκεντρώσεων προσδιορίστηκαν σε πολύ υψηλά επίπεδα τουλάχιστον για τις επόμενες 3 δειγματοληψίες που ακολούθησαν, όταν τα αντίστοιχα επίπεδα υπολειμμάτων στο Κ.Υ.Σ. ήταν σε πολύ χαμηλές τιμές έως μη ανιχνεύσιμα. Αυτός ήταν και ο λόγος της επανάληψης της εφαρμογής στο Α.Υ.Σ. όπου οι απώλειες της δ.ο. είναι μεγαλύτερες, ώστε το εντομοκτόνο να είναι σε υψηλές συγκεντρώσεις για να προστατέψει τα φυτά για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από τον αλευρώδη.

7.2. Συμπεριφορά thiamethoxam στους φυτικούς ιστούς της τομάτας

- Στα φύλλα τομάτας

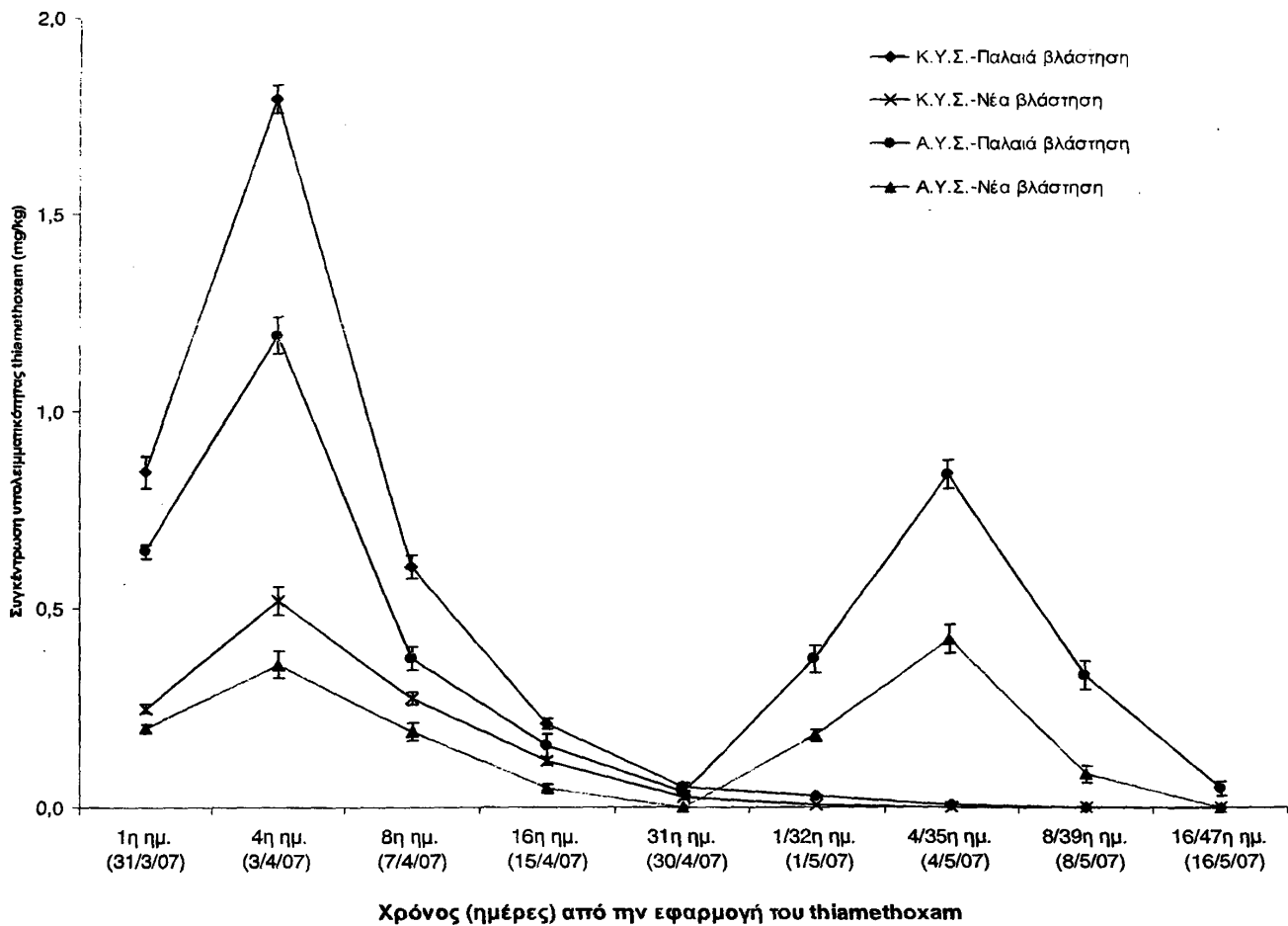
Στον πίνακα 7.2 δίνονται τα αποτελέσματα προσδιορισμού της υπολειμματικότητας του thiamethoxam στα φύλλα παλιάς και νέας βλάστησης των φυτών τομάτας, τόσο στο ανοικτό όσο και στο κλειστό υδροπονικό σύστημα, για τις δύο μεταχειρίσεις του πειράματος, για μια χρονική περίοδο 47 ημερών περίπου από την 1^η εφαρμογή της δ.ο. στα φυτά τομάτας και 16 ημέρες από την επανάληψη της εφαρμογής στο Α.Υ.Σ. Για κάθε δειγματοληψία δίνεται ο μέσος όρος των 4 επαναλήψεων για τα δύο δοσολογικά σχήματα στις αντίστοιχες μεταχειρίσεις. Στο σχήμα 7.2 απεικονίζεται αντίστοιχα η συμπεριφορά του thiamethoxam στις δύο μεταχειρίσεις στο πλαίσιο του 2^{ου} πειράματος, για την καλύτερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Χρόνος Δειγματοληψίας	Χρόνος από την εφαρμογή της δ.ο. (ημέρες)	Κ.Υ.Σ. Παλαιά βλάστηση	Κ.Υ.Σ. Νέα βλάστηση	Α.Υ.Σ. Παλαιά βλάστηση	Α.Υ.Σ. Νέα βλάστηση
31/03/07	1	0.85	0.25	0.65	0.20
03/04/07	4	1.79	0.52	1.19	0.36
07/04/07	8	0.61	0.28	0.38	0.19
15/04/07	16	0.21	0.12	0.16	0.05
30/04/07	31	0.05	0.03	0.04	0.00
01/05/07	1/32	0.03	0.01	0.37	0.18
04/05/07	4/35	0.01	0.00	0.83	0.42
08/05/07	8/39	0.00	0.00	0.33	0.08
16/05/07	16/47	0.00	0.00	0.05	0.00

Πίνακας 7.2 : Συγκεντρώσεις υπολειμμάτων thiamethoxam (mg/kg) στα φύλλα (παλιάς και νέας βλάστησης) στο Κ.Υ.Σ. και Α.Υ.Σ. Οι τιμές αφορούν το μέσο όρο (Μ.Ο) των τεσσάρων επαναλήψεων των δειγμάτων.

* Την 31^η ημέρα από την 1^η εφαρμογή της δ.ο. (30/04/2007), πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία και αμέσως μετά ακολούθησε η 2^η εφαρμογή της δ.ο. μόνο στο Α.Υ.Σ.

Όπως προκύπτει από το σχήμα 7.2 που ακολουθεί, οι συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του thiamethoxam τόσο στο Α.Υ.Σ., όσο και στο Κ.Υ.Σ. στα φύλλα παλιάς βλάστησης είναι σε πολύ υψηλότερα επίπεδα σε σχέση με τις αντίστοιχες στα φύλλα νέας βλάστησης σε όλες σχεδόν τις δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν. Η ίδια τάση παρατηρείται και μετά τη επανάληψη της εφαρμογής στο Α.Υ.Σ. Έτσι, 24 ώρες μετά την εφαρμογή της δ.ο. στις δύο μεταχειρίσεις, ανιχνεύτηκαν επίπεδα υπολειμματικότητας της τάξεως του 0.85 mg/kg και 0.65 mg/kg στα φύλλα παλιάς βλάστησης στο κλειστό και ανοικτό υδροπονικό σύστημα, αντίστοιχα, όταν κατά την ίδια δειγματοληψία στα φύλλα νέας βλάστησης τα υπολείμματα ήταν αντίστοιχα 0,25 και 0,20 mg/kg. Το ίδιο παρατηρήθηκε και την 4^η ημέρα μετά την εφαρμογή της δ.ο. όπου ανιχνεύτηκαν επίπεδα υπολειμματικότητας της τάξεως του 1.79 mg/kg και 1.19 mg/kg στα φύλλα παλιάς βλάστησης στο κλειστό και ανοικτό υδροπονικό σύστημα, αντίστοιχα, όταν κατά την ίδια δειγματοληψία στα φύλλα νέας βλάστησης τα υπολείμματα ήταν αντίστοιχα 0,52 και 0,36 mg/kg. Επίσης, στην δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε στις 4 Μαΐου 2007, δηλ. 4 ημέρες μετά την επανάληψη της εφαρμογής στο Α.Υ.Σ., ανιχνεύτηκαν υπολείμματα της τάξεως του 0,83 mg/kg στα φύλλα παλιάς βλάστησης ενώ στα φύλλα νέας βλάστησης τα υπολείμματα ήταν σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα, ήτοι 0,42 mg/kg, αντίστοιχα.



Σχήμα 7.2. Συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του Thiamethoxam (mg/Kg) σε δείγματα παλαιάς και νέας βλάστησης για το Ανοικτό (Α.Υ.Σ.) και κλειστό (Κ.Υ.Σ.), για χρονικό διάστημα 47 ημερών. Οι τιμές αφορούν τον Μ.Ο. των δειγμάτων (n=4) και η στατιστική ανάλυση έγινε σύμφωνα με τη δοκιμή πολλαπλού εύρους του Duncan (P = 0.05).

Παρατηρώντας προσεκτικά τη διακύμανση των υπολειμμάτων του thiamethoxam στο σχήμα 7.2 και λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω αλλά και την συμπεριφορά της δ.ο. στο 1^ο πείραμα, επιβεβαιώνεται πλέον ότι η συγκεκριμένη δ.ο. προσλαμβάνεται σχετικά γρήγορα από το φυτό και διανέμεται κυρίως στις πρώτες 2-4 ημέρες από την εφαρμογή της στη μεγαλύτερη ποσότητα πρώτα στα παλιά φύλλα και ιστούς των φυτών τομάτας και στη συνέχεια μεταφέρεται ακροπεταλικά σε μικρότερες ποσότητες και στα ανώτερα μεριστωματικά τμήματα των φυτών. Αυτό αποδεικνύεται από τις 2-3 πρώτες δειγματοληψίες που ακολούθησαν τόσο μετά την 1^η εφαρμογή του εντομοκτόνου όσο και μετά την 2^η εφαρμογή του στο Α.Υ.Σ.. Έτσι, ενώ στην 1^η δειγματοληψία που έγινε 24 ώρες μετά την 1^η εφαρμογή της δ.ο. στα παλιά και νέα φύλλα η συγκέντρωση της ήταν 0.85 mg/kg και 0.65 mg/kg αντίστοιχα για το κλειστό και ανοικτό σύστημα -με την διαφορά να αποδίδεται κυρίως τις μεγαλύτερες απώλειες στο Α.Υ.Σ.- στην επόμενη δειγματοληψία που έλαβε χώρα μετά από 4 ημέρες οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις ήταν σχεδόν διπλάσιες, δηλ. 1.79 mg/kg και 1.19 mg/kg αντίστοιχα. Στη συνέχεια, στην επόμενη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε 8 ημέρες από την 1^η εφαρμογή, τα επίπεδα των υπολειμμάτων του thiamethoxam και στις δύο μεταχειρίσεις παρουσίασαν σημαντική μείωση, φθάνοντας στα επίπεδα των 0.61 mg/kg και 0.38 mg/kg, αντίστοιχα. Στις επόμενες δειγματοληψίες η μείωση των υπολειμμάτων ακολούθησε την ίδια σταθερή πτωτική τάση. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στο Α.Υ.Σ. μετά την επανάληψη της εφαρμογής, τόσο στη παλιά όσο

και στη νέα βλάστηση. Το μέγιστο επίπεδο συγκεντρώσεων και στις δύο εφαρμογές τόσο στην παλιά βλάστηση όσο και στη νέα βλάστηση παρατηρήθηκε 4 ημέρες μετά την αντίστοιχη εφαρμογή της δ.ο.

Η παραπάνω απαιτούμενη διασυστηματική χρονική πορεία της δ.ο από το θρεπτικό διάλυμα της ρίζας στα κατώτερα φύλλα και στη συνέχεια στη νέα βλάστηση του φυτού θεωρείται αναμενόμενη σύμφωνα με τις φυσικοχημικές ιδιότητές της, δικαιολογεί την εντομοτοξική δράση στις προνύμφες του αλευρώδη και θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για την έγκαιρη εφαρμογή της στα φυτά που εφαρμόζεται.

Από το ίδιο γράφημα (σχήμα 7.2.), παρατηρούμε ότι μέχρι την 2^η εφαρμογή της δ.ο στο Α.Υ.Σ. οι συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας τόσο στη παλιά βλάστηση όσο και στη νέα βλάστηση είναι σημαντικά υψηλότερες στα φυτά του Κ.Υ.Σ. σε σχέση με αυτά του Α.Υ.Σ. για τις ίδιες δειγματοληψίες, αν και το εφαρμοζόμενο δοσολογικό σχήμα ήταν το ίδιο. Έτσι στη 2^η δειγματοληψία (4 ημέρες από την εφαρμογή της δ.ο.) οι συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας της δ.ο. στο Κ.Υ.Σ. ήταν 1.79 mg/kg και 0,52 mg/kg, αντίστοιχα για την παλιά και νέα βλάστηση των φυτών τομάτας, οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις για το Α.Υ.Σ. ήταν πολύ χαμηλότερες, ήτοι 1.19 mg/kg και 0.36 mg/kg, αντίστοιχα. Η ίδια διαφοροποίηση υπήρξε και στην επόμενη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε 8 ημέρες μετά την 1^η εφαρμογή της δ.ο., ήτοι στο Κ.Υ.Σ. ήταν 0.61 mg/kg και 0,28 mg/kg αντίστοιχα για την παλιά και νέα βλάστηση των φυτών τομάτας, οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις για το Α.Υ.Σ. ήταν πολύ χαμηλότερες, ήτοι 0.38 mg/kg και 0.19 mg/kg, αντίστοιχα.

Αυτή η διαφοροποίηση στα επίπεδα συγκεντρώσεων υπολειμματικότητας μεταξύ ανοικτού και κλειστού υδροπονικού συστήματος όταν εφαρμόζεται το ίδιο δοσολογικό σχήμα, εν μέρει δικαιολογείται λόγω των μεγαλύτερων απωλειών που υπάρχουν στο Α.Υ.Σ. και που οφείλεται στην συνεχή αντικατάσταση (ανανέωση) του χρησιμοποιούμενου θρεπτικού διαλύματος που φέρει και το εντομοκτόνο. Η μεγάλη όμως διαφορά στις συγκεντρώσεις της δ.ο. στα δύο συστήματα, αποτελεί ένα κρίσιμο σημείο σχετικά με την ορθολογική εκτίμηση της αποτελεσματικής δόσης του φυτοφαρμάκου που πρέπει να χρησιμοποιείται κάθε φορά τόσο για τον έλεγχο του εντόμου όσο και για την ύπαρξη υπολειμμάτων στο σύστημα της καλλιέργειας (θρεπτικό διάλυμα, φυτό, κ.λ.π.) αλλά και πιθανής φυτοτοξικότητας. Σε κάθε περίπτωση όμως η ένταση της μεταφοράς της δ.ο. και το χρονικό σημείο στο οποίο θα παρουσιαστεί η μέγιστη συσσώρευση στα φύλλα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό και από το ρυθμό της εξατμισοδιαπνοής των φυτών στις συνθήκες του πειράματος. Λαμβάνοντας όμως υπόψη και τα αποτελέσματα του 1^{ου} πειράματος που πραγματοποιήθηκε χρονικά 4 μήνες προγενέστερα, δηλ. σε περίοδο που η μέση θερμοκρασία στο χώρο καλλιέργειας ήταν αρκετά χαμηλότερη σε σχέση με το 2^ο πείραμα, φαίνεται πως όσον αφορά τη μέγιστη τιμή υπολειμματικότητας στο φυτό αυτή δεν διαφοροποιήθηκε στα δύο πειράματα λόγω μεγαλύτερου ρυθμού εξατμισοδιαπνοής που υπήρξε στο 2^ο πείραμα.

Τέλος, όπως διαπιστώνεται γενικά από τα επίπεδα των συγκεντρώσεων υπολειμματικότητας της δ.ο. thiamethoxam στα φύλλα των φυτών τομάτας τόσο στο Α.Υ.Σ. όσο και στο Κ.Υ.Σ., για να μπορέσει ένα δοσολογικό σχήμα που εφαρμόζεται σε υδροπονικά συστήματα μέσω θρεπτικού διαλύματος να ελέγξει ικανοποιητικά τον αλευρώδη των θερμοκηπίων, θα πρέπει να προγραμματίζεται επανάληψη της εφαρμογής μετά από 25-30 ημέρες, εφόσον τα επίπεδα του πληθυσμού του αλευρώδη συνεχίζουν να είναι σε υψηλά επίπεδα, δηλ. μεγαλύτερα της πυκνότητας πληθυσμού. Και αυτό γιατί φαίνεται ξεκάθαρα τόσο από το 1^ο όσο και από το 2^ο πείραμα ότι τα υπολείμματα του thiamethoxam ανιχνεύονται σε σημαντικά επίπεδα στο φυτό μόνο για 16-20 ημέρες.

Η αναγκαιότητα επανάληψης της εφαρμογής της δ.ο. είναι βέβαια σε κάθε περίπτωση επιτακτική στις καλλιέργειες τομάτας που πραγματοποιούνται σε Α.Υ.Σ. και αυτό είναι ίσως το σημαντικότερο συμπέρασμα των δύο πραγματοποιούμενων πειραμάτων της παρούσης ερευνητικής εργασίας.

7.3 Αναλύσεις υπολειμμάτων thiamethoxam στα δείγματα καρπού τομάτας

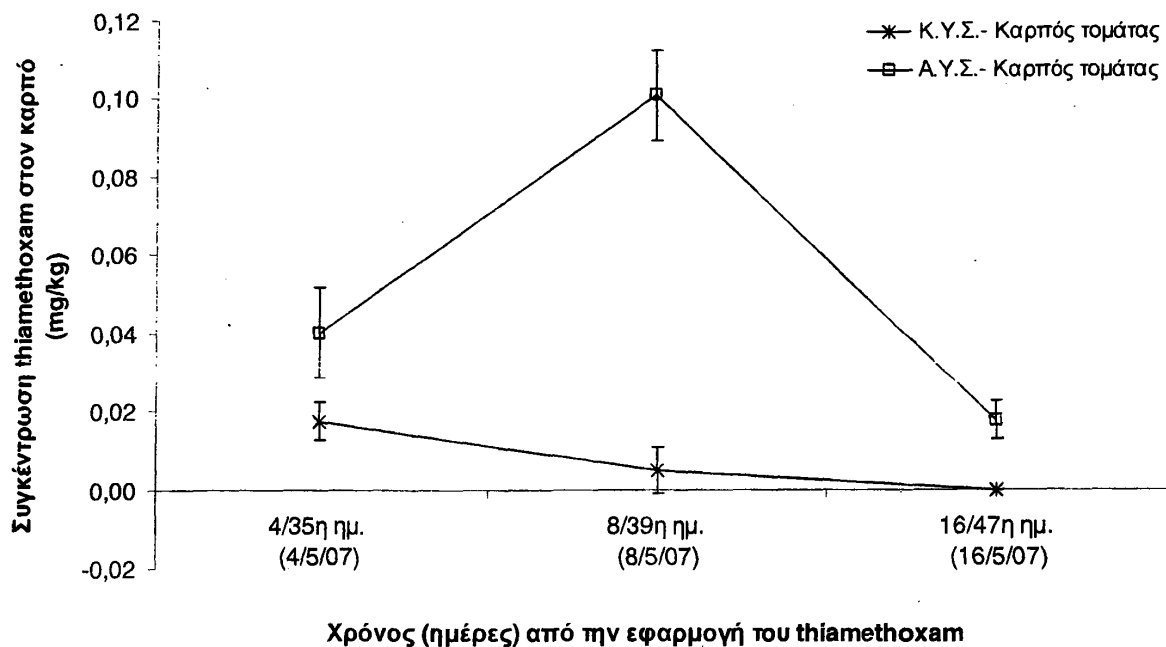
Στον πίνακα 7.3 που ακολουθεί, δίνονται τα αποτελέσματα προσδιορισμού της υπολειμματικότητας του thiamethoxam στον καρπό τομάτας, τόσο στο ανοικτό όσο και στο κλειστό υδροπονικό σύστημα, δηλ. για τις 3 συνολικά δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν μετά την πλήρη ωρίμανση των καρπών τομάτας, ήτοι κατά την 35^η ημέρα από την 1^η εφαρμογή της δ.ο., όπου πραγματοποιήθηκε η πρώτη συγκομιδή, την 39^η ημέρα όταν πραγματοποιήθηκε η 2^η συγκομιδή και κατά την 47^η ημέρα όταν πραγματοποιήθηκε η 3^η συγκομιδή. Οι δειγματοληψίες αυτές απέβλεπαν να διερευνηθεί η ύπαρξη υπολειμμάτων της δ.ο. στον καρπό της τομάτας όταν αυτή εφαρμόζεται μέσω του θρεπτικού διαλύματος τόσο στο Κ.Υ.Σ. με μία εφαρμογή του εντομοκτόνου όσο και στο Α.Υ.Σ. με επανάληψη της και να συγκριθούν τα επίπεδα υπολειμμάτων με αυτά που ισχύουν στο προϊόν κατανάλωσης για την συγκεκριμένη δ.ο., όπου τα MRLs που ισχύουν στην παρούσα φάση του πειράματος ήταν 0,2 mg/Kg νωπού προϊόντος τομάτας.

Χρόνος Εφαρμογής	Χρόνος από την εφαρμογή της δ.ο. (ημέρες)	Κ.Υ.Σ. Καρπός τομάτας	Α.Υ.Σ. Καρπός τομάτας
4/5/2007	4/35* ημέρες	0.02	0.04
8/5/2007	8/39 ημέρες	0.01	0.10
16/5/2007	16/47 ημέρες	0.00	0.02

Πίνακας 7.3 : Συγκεντρώσεις υπολειμμάτων thiamethoxam (mg/Kg) στον καρπό τομάτας στο Κ.Υ.Σ. και Α.Υ.Σ. Οι τιμές αφορούν το μέσο όρο (Μ.Ο) των τεσσάρων επαναλήψεων των δειγμάτων.

* Στο χρόνο από την εφαρμογή της δ.ο. στο θρεπτικό διάλυμα αναφέρεται τόσο ο χρόνος από την 2^η επανάληψη της στα φυτά του Α.Υ.Σ. όσο και ο χρόνος συνολικά από την 1^η εφαρμογή της.

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων της υπολειμματικότητας της υπό μελέτη ουσίας στα δείγματα καρπού απεικονίζονται στο σχήμα 7.3. Όπως διαπιστώνεται και στις δύο μεταχειρίσεις του πειράματος όταν ο συγκομισθέν καρπός ήταν σε ώριμο και εμπορεύσιμο στάδιο, τα υπολείμματα του thiamethoxam, ήταν σε όλες τις περιπτώσεις σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με αυτά του ισχύοντος για την καλλιέργεια της τομάτας MRL. Ειδικά στην μεταχείριση του Κ.Υ.Σ. όπου η δ.ο. εφαρμόστηκε μέσω θρεπτικού διαλύματος μία μόνο φορά, αν και το δοσολογικό σχήμα ήταν το υψηλότερο που θα μπορούσε να εφαρμοστεί, και στις 3 δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν τα επίπεδα των υπολειμμάτων του thiamethoxam στον καρπό της τομάτας ήταν χαμηλότερα από 0.02 mg/kg νωπού καρπού, δηλ. υποδεκαπλάσια του ισχύοντος στη χώρα μας MRL για το εντομοκτόνο στη τομάτα.



Σχήμα 7.3. Συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του thiamethoxam (mg/kg) σε δείγματα καρπού τομάτας για το Ανοικτό Α.Υ.Σ. και κλειστό (Κ.Υ.Σ.) σύστημα, για τις 3 πραγματοποιούμενες δειγματοληψίες στις αντίστοιχες συγκομιδές ώριμου καρπού. Οι τιμές αφορούν τον Μ.Ο. των δειγμάτων (n=4) και η στατιστική ανάλυση έγινε σύμφωνα με τη δοκιμή πολλαπλού ύρους του Duncan (P = 0.05).

Αντίθετα, στον καρπό τομάτας στα φυτά του Α.Υ.Σ. τα επίπεδα των υπολειμμάτων του thiamethoxam ενιχνεύτηκαν σε υψηλότερα επίπεδα σε σχέση με τον καρπό τομάτας του Κ.Υ.Σ. και στις 3 πραγματοποιούμενες δειγματοληψίες. Αυτό οφείλεται αποκλειστικά στη επανάληψη εφαρμογής του εντομοκτόνου μέσω του θρεπτικού διαλύματος στο Α.Υ.Σ. που πραγματοποιήθηκε την 31^η ημέρα από την 1^η εφαρμογή. Λαμβάνοντας υπόψη το μικρό χρονικό διάστημα που μεσολάβησε από την 2^η εφαρμογή της δ.ο. μέχρι την πραγματοποίηση των δειγματοληψιών καρπού (4, 8 και 16 ημέρες), αλλά και την πορεία μεταφοράς του φυτοφαρμάκου από την ρίζα πρώτα στα χαμηλότερα τμήματα του φυτού, μετά στα ανώτερα τμήματα και στον καρπό, η συμπεριφορά αυτή ήταν αναμενόμενη. Σε κάθε περίπτωση όμως, τα υπολείμματα ήταν πολύ χαμηλότερα από το επιτρεπτό MRL, ακόμη και στην 2^η δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε 8 ημέρες από την επανάληψη της εφαρμογής του thiamethoxam στο Α.Υ.Σ., όπου και παρατηρήθηκε το μέγιστο επίπεδο υπολειμμάτων στον καρπό. Έτσι στην 1^η συγκομιδή ώριμου καρπού που πραγματοποιήθηκε 35 ημέρες από την 1^η εφαρμογή του εντομοκτόνου και 4 ημέρες από την 2^η εφαρμογή του, τα υπολείμματα της δ.ο. ήταν της τάξεως των 0,04 mg/kg. Στην δειγματοληψία της 2^{ης} συγκομιδής που έγινε μετά από 4 ημέρες, τα επίπεδα υπολειμμάτων ήταν ελαφρώς αυξημένα, λόγω μεταφοράς του φυτοφαρμάκου από την παλιά βλάστηση στον καρπό, φθάνοντας στην τιμή των 0,10 mg/kg, όταν το όριο του MRL είναι 0,2 mg/kg. Τέλος, στην 3^η και τελευταία συγκομιδή που πραγματοποιήθηκε 47 και 16 ημέρες από την 1^η και 2^η εφαρμογή της δ.ο., αντίστοιχα, τα υπολείμματα του thiamethoxam ήταν ακόμη χαμηλότερα, πέφτοντας στην τιμή του 0,2 mg/kg νωπού καρπού.

Συμπερασματικά, σε ότι αφορά την συμπεριφορά των υπολειμμάτων του Thiamethoxam στους καρπούς τομάτας στις δύο μεταχειρίσεις του πειράματος και λαμβάνοντας υπόψη ότι το ισχύον MRL του εντομοκτόνου για την καλλιέργεια αυτή είναι 0,2 mg/Kg αλλά και τον αποτελεσματικό έλεγχο του αλευρώδη ο οποίος στην περίπτωση του πειράματος αντιμετωπίστηκε πλήρως, φαίνεται ότι η συγκεκριμένη δ.ο. μπορεί άφοβα να χρησιμοποιείται μέσω θρεπτικού διαλύματος τόσο σε Κ.Υ.Σ. όσο και σε Α.Υ.Σ. ακόμη και με επανάληψη της δόσης στην δεύτερη περίπτωση, στις εφαρμοζόμενες δοσολογίες του πειράματος, εφόσον τα ανιχνευόμενα υπολείμματα είναι πολύ χαμηλότερα του ισχύοντος επιτρεπτού ορίου. Σε κάθε όμως περίπτωση, αυτό πρέπει να εφαρμόζεται σύμφωνα με τις οδηγίες της ετικέτας αλλά και να αξιολογείται η αποτελεσματικότητα και γενικά η συμπεριφορά του ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες της καλλιέργειας.

7.4 Γενικά συμπεράσματα 2^{ου} πειράματος

- Τα αποτελέσματα του 2^{ου} πειράματος αν και τα εφαρμοζόμενα δοσολογικά σχήματα ήταν διαφορετικά σε σχέση με αυτά του 1^{ου}, επιβεβαιώνουν την συμπεριφορά της δ.ο. thiamethoxam όταν αυτή εφαρμόζεται μέσω του θρεπτικού διαλύματος, τόσο στο Α.Υ.Σ. και Κ.Υ.Σ., όσο και στα φυτά τομάτας.
- Στο διάλυμα απορροής, οι συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας μετά το 1^ο 24ωρο από την εφαρμογή τους παρουσίασαν σταθερή μείωση, τόσο στο κλειστό όσο και στο ανοικτό υδροπονικό σύστημα. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα υπολείμματα του thiamethoxam ήταν υψηλότερα στο Κ.Υ.Σ. ενώ σημαντικά επίπεδα υπολειμμάτων του ανιχνεύθηκαν και στις δύο περιπτώσεις ακόμη και μετά από 30 ημέρες από τη εφαρμογή του.
- Οι συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του Thiamethoxam ήταν πολύ υψηλότερες στο Κ.Υ.Σ. σε σχέση με το Α.Υ.Σ., τόσο στο θρεπτικό διάλυμα όσο και στους φυτικούς ιστούς παλιάς και νέας βλάστησης, αν και το εφαρμοζόμενο δοσολογικό σχήμα ήταν το ίδιο.
- Το μέγιστο των υπολειμμάτων της δ.ο. στην παλιά αλλά και νέα βλάστηση των φυτών τομάτας, παρατηρήθηκε 4 ημέρες μετά την εφαρμογή της και στις δύο μεταχειρίσεις του πειράματος.
- Ο εναλλακτικός αυτός τρόπος εφαρμογής της εντομοκτόνου δραστικής ουσίας Thiamethoxam έδειξε ότι όταν εφαρμόζεται το ίδιο δοσολογικό σχήμα των 0,01g ACTARA /φυτό τομάτας τόσο στο κλειστό υδροπονικό σύστημα όσο και στο ανοικτό σύστημα αλλά με επανάληψη της εφαρμογής σε αυτό μετά από 30 περίπου ημέρες, αφενός ελέγχει πλήρως τον αλευρώδη *Trialeurodes vaporariorum*, αφετέρου διασφαλίζει πλήρως τον καρπό τομάτας από ύπαρξη υπολειμμάτων του ενομοκτόνου πάνω από το επιτρεπτό όριο των 2 mg/kg νωπού καρπού.
- Συγκριτικά και τα δύο εφαρμοζόμενα σχήματα είχαν το ίδιο πρακτικό αποτέλεσμα στην αντιμετώπιση του αλευρώδη και στην ύπαρξη των υπολειμμάτων, γεγονός που αποδεικνύει ότι στα Α.Υ.Σ. για την ασφαλή και αποτελεσματική αντιμετώπιση του αλευρώδη των θερμοκηπίων θα πρέπει να γίνει επανάληψη της δ.ο. μέσω θρεπτικού διαλύματος, σε διάστημα 20-25 ημερών από την 1^η εφαρμογή του.
- Όπως και στο 1^ο πείραμα, επιβεβαιώθηκε ότι ανεξάρτητα από τις επικρατούσες στο χώρο καλλιέργειας κλιματικές συνθήκες για να δράσει ενάντια στον αλευρώδη το συγκεκριμένο εντομοκτόνο, απαιτείται χρονικό διάστημα τουλάχιστον τεσσάρων ημερών όταν η χορήγηση του πραγματοποιείται μέσω του θρεπτικού διαλύματος, τόσο σε ανοικτό όσο και σε κλειστό υδροπονικό σύστημα.
- Η πρόσληψη της δραστικής ουσίας από το φυτό, και για τις δύο μεταχειρίσεις, πραγματοποιείται με σχετικά γρήγορο ρυθμό αρχικά στα κατώτερα τμήματα του φυτού και στη συνέχεια στα ανώτερα τμήματα και στον καρπό.
- Αν και τα υπολείμματα της δ.ο. στην παλιά και νέα βλάστηση των φυτών τομάτας ήταν σε υψηλά επίπεδα για μεγάλο χρονικό διάστημα από την εφαρμογή της, εντούτοις στον ώριμο καρπό τομάτας μικρή μόνο ποσότητα μεταφέρεται και παραμένει ως υπόλειμμα, γεγονός που παρέχει πλήρη ασφάλεια όταν το εντομοκτόνο ACTARA εφαρμόζεται στις πειραματιζόμενες δοσολογίες και στο κατάλληλο στάδιο φυτού μέσω του θρεπτικού διαλύματος.

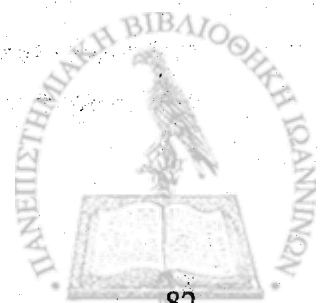
Βιολογία

Ο κύκλος του ζωοτροφικού υδροκυκλίου (αζώτου, φωσφόρου) στον αγροτικό οικοσυστήμα...

Ο ρόλος των μικροοργανισμών στην αποικοδόμηση οργανικών υλικών και στην κυκλοφορία των θρεπτικών στοιχείων...

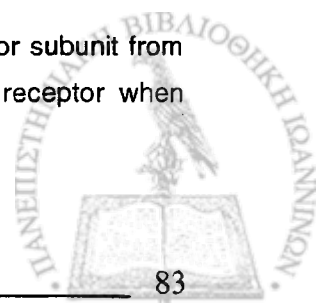
Παράγοντες που επηρεάζουν την αμοιβαιότητα των οικοσυστημάτων: κλίμα, εδαφολογία, ποικιλία ειδών...

Εφαρμογές των αρχών της βιολογίας στην βελτιστοποίηση της παραγωγής αγροτικών προϊόντων...



Βιβλιογραφία

- Αλμπάνης Τ. Α., 1997, Φυτοφάρμακα Χρήση, Επιπτώσεις και νομοθεσία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Βασιλικιώτης Γ. Σ., 1999, Χημεία περιβάλλοντος, Εκδόσεις University Studio Press.
- Γιαννοπολίτης Κ. Ν., 2005, Οδηγός Γεωργικών Φαρμάκων, Εκδόσεις Αγρότυπος.
- Δημόπουλος Β., 1998, Φυτοπροστατευτικά προϊόντα, Εκδόσεις Έμβρυο.
- Καρράς Γ., 2003, Διδακτορική διατριβή: «Συμπεριφορά φυτοφαρμάκων κατά την εφαρμογή τους σε φυτά σε κλειστό υδροπονικό σύστημα», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Κομνηνάκος Ι., 2000, Η καλλιέργεια της τομάτας στο θερμοκήπιο, Εκδόσεις Σταμούλης Α.Ε.
- Κουίμιτζής Θ., Φυτιανός Κ., Σαμαράς – Κωνσταντίνου Κ., 1998, Χημεία Περιβάλλοντος, Εκδόσεις University Studio Press.
- Παναγόπουλος Χ. Γ., 2000, Ασθένειες κηπευτικών καλλιεργειών, Εκδόσεις Σταμούλης Α.Ε.
- Πατακιούτας Γ., 2005, Σημειώσεις για το μάθημα Φυτοφάρμακα & Περιβάλλον για το Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Αγροχημεία και Βιολογικές Καλλιέργειες», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων – Τ.Ε.Ι. Ηπείρου.
- Πολυράκης Γ. Θ., 2003, Περιβαλλοντική Γεωργία, Εκδόσεις Ψυχάλου.
- Σάββας Δ., 2000, Παρασκευή Θρεπτικών Διαλυμάτων, Τ.Ε.Ι. Ηπείρου, Άρτα.
- Τσαπικούνης Φ., 1996, Βιολογική και Ολοκληρωμένη καταπολέμηση στο θερμοκήπιο, Εκδόσεις Σταμούλης Α.Ε.
- Φιλίος Α., 2003, Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Ιων.
- Χουλιάρης Ν., 2002, Γεωργική Χημεία, Εκδόσεις Ιων.
- Amar M., Thomas P., Wonnacott S., Lunt G. G., 1995, A nicotinic acetylcholine receptor subunit from insect brain forms a non – desensitizing homo – oligomeric nicotine acetylcholine receptor when expressed in *Xenopus oocytes*, *Neurosci Lett.* 199, pp 107 -110.



- Antunes – Keynon S. E., Kennedy G., 2001, Thiamethoxam, a new active ingredient review, Massachusetts Pesticide Broad.
- Bai D., Lummis S.C. R., Leicht W., Breer H., Sattelle D. B., 1991, Actions of imidacloprid and related nitromethylen on cholinergic receptors of an identified insect motor neuron, *Pestic Sci* 33, pp 197 – 204.
- Barb J. S., Sparrow F. K., Nian E., 2000, Simultaneous derivarization and trapping volatile products from aqueous photolysis of thiamethoxam insecticide, *J Agric Food Chem* 48, pp 4671 – 4675.
- Benson J. A., 1989, insect nicotinic acetylcholine receptors as targets for insecticides, In: McFarlane N. R., Farnham A. W., (Eds.), *Progress and Prospects in Insect Control*, BCPC Monograph, Vol 43, British Crop Protection Council, pp 59 – 70.
- Beulke S., Brown C. D., 2001, Evaluation of methods to derive pesticide degradation parameters for regulatory modeling , *Biol Fertil Soils* 33; 558 – 564.
- Bonnemoy F., Lavedrine B., Boulkamh A., 2004, Influence of irradiation on the toxicity of phenylurea herbicides using Microtox Test , *Chemosphere Vol* 54, pp 1183 – 1187.
- Born L., 1991, The molecular and crystal structure of imidacloprid (phase 2), *Pflanzenschutz – Nachrichten Bayer* 44, pp 137 – 144.
- Breer H., 1988, Receptors for acetylcholine in the nervous system of insects, *Neurotox 88: Molecular Basis of Drug and Pesticide Action*, *Excerpta Medica Amsterdam*, pp 301 – 309.
- Briggs G., Bromilow R. H., Evans A. A., 1982, Relationships between lipophilicity and root uptake translocation of non – ionized chemicals by barley, *Pestic Sci* 13, pp 495 – 504.
- Brown C.L., Hock W.K., Sanders D. P., Jarman J. H., 1997, *Pesticides and the Environment The Fate of Pesticides in the Environment and Groundwater Protection*, Extension Agrichemical Fact Sheet Number 8, Pennsylvania State University.
- Buckingham S. D., Lapied B., Le Corronec H., Grolleau F., Sattelle D. B., 1997, Imidacloprid actions on insect neuronal acetylcholine receptors, *J. Exp. Biol.* 200, pp 2685 – 2692.
- Chao S. L., Dennehy T. J., Casida J. E., 1997, Whitefly (Hemiptera : Aleurodidae) binding site of imidacloprid and related insecticides : a putative nicotinic acetylcholine receptor, *J Econ Entomol* 90, pp 879 – 882.
- Chefetz B., Bilkis Y. I., Polubesova T., 2004, Sorption – desorption behaviour of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments, *Water Research Vol* 38, pp 4383 – 4394.

Chelme – Ayala D., Gamal El – Din M., Smith D. W., Guest R. K., 2005, Pesticides and herbicides, Water Environment Research, Vol 77, No 6, pp 2021 – 2129.

Chen M. F., Huang J. W., Wong S. S., Li G. C., 2005, Analysis of Insecticide Clothianidin and its Metabolites in Rice with Liquid Chromatography with a UV Detector, Journal of Food and Drug Analysis, Vol 13, No 3 pp 279 – 283.

Cheung H., Clarke B. S., Beable D. J., 1992, A patch clamp study of the action of a nitromethylene heterocycle insecticide on cockroach neurons growing *in vitro*, Pestic Sci 34, pp 187 – 193.

Delgano – Moreno L., Sauchez – Moreno L., Pena A., 2007, Assessment of olive cake as soil amendment for controlled release of triazine herbicides, Science of the Total Environment , Vol 378, pp 119– 123.

Denholm I., Devine G., Foster S., Gorman K., Nauen R., 2002, Incidence and management of insecticide resistance to neonicotinoids, Proc Brighton Crop Protection Conference: Pests and Diseases 1, pp 161 – 168.

Dewar A. M., Read L. A., 1990, Evaluation of an insecticidal seed treatment , imidacloprid, for controlling aphids on sugar beet. Proc. Brighton Crop Protection Conference: Pest and Diseases 2, pp 721 – 726.

Elbert A., Overbeck H., Iwaya K., Tsuboi S., 1990, Imidacloprid a novel systemic nitromethylene analog insecticide for crop protection, Proc Brighton Crop Protection Conference : Pests and Disease 1, pp 21 – 28.

Elbert A., Becker B., Hartwig J., Erdelen C., 1991, Imidacloprid : a new systemic insecticide, Pflanzenschutz – Nachrichten Bayer 44, pp 113 – 116.

Elbert A., Nauen R., 2004, New applications for neonicotinoid insecticides using imidacloprid as an example, In : Horowitz A. R., Ishaaya I., (Eds.), Novel Approaches to Insect Pest Management in Field and Protected Crops, Springer, New York, pp 29 – 44.

Eun H., Arao T., Hokakubo S., et al., 2005, Food crop grouping for setting maximum residue limits and facilitating availability of pesticides for minor crop uses Cucurbit vegetables group, J Pestic Sci, 30; 145 – 152.

Farenhorst A., 2006, Importance of soil organic matter fractions in soil landscape and regional assessments of pesticide sorption and leaching in soil, Soil Science Society of America Journal 2006, Vol 70, pp 1005 – 1012.



Ferrer I., Thurman E. M., 2003, Liquid Chromatography Mass Spectrometry / Mass Spectrometry MS / MS and Time of Flight MS: Analysis of Emerging Contaminants American Chemical Society, Washington DC, No 850.

Fidente P., Seccia S., Vanni F., Morricà P., 2005, Analysis of nicotinoid pesticides residues in honey by solid matrix partition clean – up and liquid chromatography – electrospray mass spectrometry, Napoli, Italy.

Gaynor J. D., Mactarish D. C., Labaj A. B., 1998, Atrazine and Metolachlor residues in Brookston Cl following conventional and conservation tillage culture, Chemosphere Vol 36, No 15, pp 3199 – 3210.

Goodman C. S., Spitzer N. C., 1980, Embryonic development of neurotransmitter receptors in grasshoppers, In : Sattelle D. B., Hall L. M., Hidebrand J. G. (Eds.), Receptors for Neurotransmitters, Hormones and Pheromones in Insects, Elsevier Amsterdam, pp 195 – 307.

Greenwood R., Ford M. G., Scarr A., 2002, Neonicotinoid pharmacokinetics, Proc Brighton Crop Protection Conference : Pest and Diseases 1, pp 153 – 160.

Guang – Guo Ying and Rai S. Kookana, 2005, Simultaneous determination of imidacloprid and thiamethoxam in soil and water by high performance liquid chromatography with Diode – array detection, Journal of Environmental Science and Health, Vol B 39, No 5, pp 730 – 752.

Gundelfinger E. D., 1992, How complex is the nicotinic receptor system of insects?, Trends Neurosci 15, pp 206 – 211.

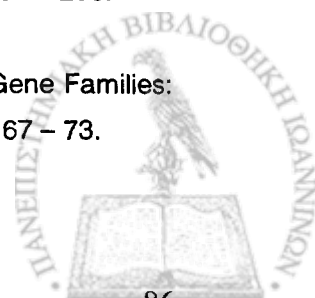
Gupta S., Gajbhiye V. T., 2007, Persistence of Acetamiprid in Soil, Bull Environ Contam Toxicol Vol 78, pp 349 – 352.

Guzzela L., Pozzari F., Giuliano G., 2005, Herbicide contamination of surficial ground water in Northern Italy, Environmental Pollution, Vol 142, pp 344 – 353.

Guzsvany V., Kadar M., Gaal F., Toth K., Bjelica L., 2006, Rapid Differential Pulse Polarographic Determination of Thiamethoxam in Commercial Formulations and some Real Samples, Microchim Acta Vol 154, pp 321 – 328.

Guzsvany V., Madzgalj A., 2007, Determination of selected neonicotinoid insecticides by liquid chromatography with thermal lens spectrometric detection, Environ Chem Lett Vol 5, pp 203 – 208.

Jones A. K., Brown L. A., Sattelle D. B., 2007, Insect Nicotinic Acetylcholine Receptor Gene Families: from genetic model organism to vector, pest and beneficial species, Invert Neurosci 7, pp 67 – 73.



Harrow I. D., Sattelle D. B., 1983, Acetylcholine receptors on the cell body membrane of giant interneurone 2 in the cockroach *Periplaneta Americana*, J Exp Biol 105, pp 339 – 350.

Hermesen B., Stetzer E., Thees R., Heiermann R., Schratzenholz A., et al., 1998, Neuronal nicotinic receptors in the locust *Locusta migratoria*, J Biol Chem 273, pp 18394 – 18404.

Huang Y., Williamson M. S., Devonshire A. L., Windass J. D., Lansdell S. J., et al., 1999, Molecular characterization and imidacloprid selectivity of nicotinic acetylcholine receptor subunits from the peach potato aphid *Myzus persicae*. J Neurochem 73, pp 380 – 389.

Ihara M., Brown L. A., Ishida C., Okuda H., Sattelle D. B., Matsuda K., 2006, Actions of imidacloprid, clothianidin and related neonicotinoids on nicotinic acetylcholine receptors on American cockroach neurons and their relationship with insecticidal potency, J Pestic Sci 31(1) pp 35 – 40.

Jones A. K., Brown L.A., Sattelle D. B., 2007, Insect nicotinic acetylcholine receptor gene families: from genetic model organism to vector, pest and beneficial species, Invert Neurosci. 7 pp 67 – 73.

Kagabu S., Medej S., 1995, Stability comparison of imidacloprid and related compounds under simulated sunlight, hydrolysis conditions and to oxygen, Biosci. Biotechnol. Biochem. 59, pp 980 – 985.

Kagabu S., 1996, Studies on the synthesis and insecticidal activity of neonicotinoid compounds, J Pestic Sci 21, pp 237 – 239.

Kagabu S., 1997a, Chloronicotinyl insecticides : discovery, application and future perspective, Rev Toxicol 1, pp 75 – 129.

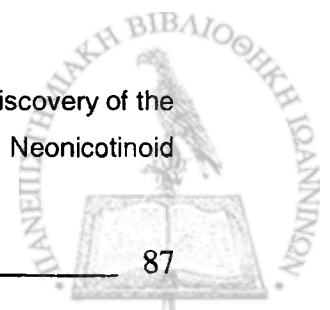
Kah M., Brown C. D., 2006, Adsorption of ionisable pesticides in soils, Ren. Environ. Contam. Toxicol., Vol 188, pp 149 - 217.

Karmakar R., Singh S. B., Kulshrestha G., 2006, Persistence and transformation of Thiamethoxam, a Neonicotinoid Insecticide, in Soil of Different Agroclimatic Zones of India, Bull Environ Contam Toxicol 76, pp 400 – 406.

Katagi T., 2006, Behavior of Pesticides in water sediment systems, Rev. Environ. Contam. Toxicol, Vol 187, pp 135 – 144.

Knaust H. J., Poehling H. M., 1992, Studies of the action of imidacloprid on grain aphids and their efficiency to transmit BYD virus, Pflanzenschutz – Nachrichten Bayer 45, pp 381 – 408.

Kollmeyer W. D., Flattum R. F., Foster J. P., Powel J. E., Schroeder M. E., et al., 1999, Discovery of the nitromethylene heterocycle insecticides, In : Yamamoto I., Casida J. E., (Eds.), Neonicotinoid Insecticides and the Nicotinic Acetylcholine Receptor, Springer, New York, pp 71 – 89.



- Lazowski E. J., Hall J. K., 1991, Triazine herbicide residues in corn production systems, effects of tillage application rate and liming on persistence, *Soil and Tillage Research*, Vol 21, pp 133 – 145.
- Leech C. A., Jewess P., Marshall J., Sattelle D. B., 1991, Nitromethylene actions on *in situ* and expressed insect nicotinic acetylcholine receptors, *FEBS Lett* 290, pp 90 – 94.
- Lind R. J., Clough M. S., Reynolds S. E., Early F. G. P., 1998, Imidacloprid labels high and low affinity nicotinic acetylcholine receptor – like binding sites in the aphid *Myzus persicae* (Hemiptera : Aphididae), *Pestic Biochem Physiol* 62, pp 3 – 14.
- Liqing Z., Guo- Guang L., Dezhi Z., Kun Y., 2006, Hydrolysis of Thiamethoxam, *Bull Environ Contam Toxicol* 76, pp 942 – 949.
- Liu M. Y., Casida J.E., 1993a, High affinity binding of imidacloprid in the insect acetylcholine receptor, *Pestic. Biochem. Physiol.*, pp 40 – 46.
- Maienfish P., Brandl F., Kobel W., Rindlisbacher A, Senn R., 1999a, CGA 293,343 : a novel broad - spectrum neonicotinoid insecticide, In : Yamamoto I., Casida J. E., (Eds.), *Neonicotinoid insecticides and the Nicotinic Acetylcholine Receptor*, Springer New York, pp 177 – 209.
- Maienfish P., Augst M., Brandl F., Fisher W., Hofer D., Kayser H., Kobel W., Rindlisbacher A., Senn R., Steinemann A., Widmer H., 2001a, Chemistry and biology of thiamethoxam, a second generation neonicotinoid, *Pest Management Science*, No 57, pp 906 – 913.
- Maienfish P., Huerlimann H., Rindlisbacher A., Gsell L., Dettwiler H., et al., 2001b, Chemistry and biology of thiamethoxam, a second generation neonicotinoid, *Pest Management Science*, No 57, pp 165 - 176.
- Marshall J., Buckingham S. D., Shingai R., Lunt G. G., Goosey M. W., et al., 1990, Sequence and functional expression of a single a subunit of an insect nicotinic acetylcholine receptor, *EMBO J* 9, 4391 – 4398.
- Matsuda K., Buckingham S. D., Freeman J. C., Squire M. D., Baylis H.A., et al., 1999, Role of the α subunit of nicotinic acetylcholine receptor in the selective action of imidacloprid. *Pestic Sci.* 55, pp 211 – 213.
- Millar N. S., Deenholm I., 2007, Nicotinic acetylcholine receptors: targets for commercially important insecticides, *Invert Neurosci* Vol 7, pp 53 – 66.

Muller K., Magesan G.N., Bolan N.S., 2007, A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, Vol. 120, pp. 93–116.

Nauen R., Ebbinghaus U., Tietjen K., 1999a, Ligands of the nicotinic acetylcholine receptor as insecticides, *Pestic Sci* 55, pp 608 – 610.

Nauen R., Ebbinghaus - Kintscher A., Elbert A, Jeschke P., Tietjen K., 2001, Acetylcholine receptors as sites for developing neonicotinoid insecticides, In : Ishaaya I., (Ed.), *Biochemical Sites of Insecticide Action and Resistance*, Springer New York, pp 77 – 105.

Nauen R., Bretschneider T., 2002, New modes of actions of insecticides, *Pestic Outlook* 12, 241 – 245.

Nauen R., Ebbinghaus - Kintscher A., Salgado V. L., Kausmann M., 2003, Thiamethoxam is a neonicotinoid precursor converted to clothianidin in insects and plants, *Pest Biochem Physiol* 76, pp 55 – 69.

Pehkonen S. O., Zhang Q., 2002, The degradation of organophosphorus pesticides in natural waters: a critical review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol 32, No 1 pp 17 – 72.

Polati S., Angioi S., Gianotti V., Gosetti F., Gennaro M. C., 2006, Sorption of Pesticides on Kaolinite and Montmorillonite as a Function of Hydrophilicity, *Journal of Environmental Science and Health Part B*, Vol. 41, pp. 333–344.

Raymond – Delpech V., Matsuda K., Sattelle B. M., Rauh J. J., Sattelle D. B., 2005, Ion channels : molecular targets of neuroactive insecticides, *Invert Neurosci* 5 , pp 119 - 133.

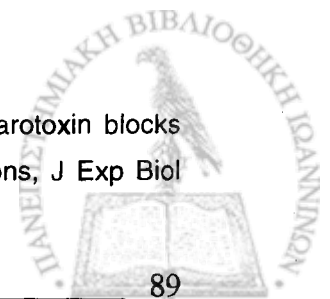
Relyea E. A., 2005, The Impact of Insecticides and Herbicides on the Biodiversity and Productivity of Aquatic Communities, *Ecological Application*, Vol 15, No 2.

Restifo L. L., White K., 1990, Molecular and genetic approaches to neurotransmitter and neuromodulator systems in *Drosophila*, *Adv Insect Physiol* 22, pp 115 – 129.

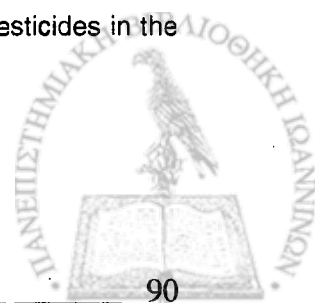
Rill S. M., Garfton – Cardwell E. E., Morse J. G., 2007, Effects of two growth regulators and a neonicotinoid on various life stages of *Aphytis melinus* (Hemiptera : Aphelinidae), *Bio Control* Springer New York.

Roberts T. R., Hutson D. H., (Eds.), 1999, *Metabolic Pathways of Agrochemicals, Part 2, Insecticides and Fungicides*, Cambridge University Press.

Sattelle D. B., Harrow I. D., Hue B., Pelhate M., Gepner J. I., et al., 1983, α – Bungarotoxin blocks excitatory synaptic transmission between cercal sensory neurons and giant interneurons, *J Exp Biol* 107, pp 473 – 489.



- Sattelle D. B., Buckingham S. D., Wafford K. A., Sherby S. M., Barky N. M., et al., 1989, Actions of the insecticide 2 (nitromethylene)tetrahydro - 1,3 - thiazine on insect and vertebrate nicotinic acetylcholine receptors, Proc Roy Soc B 237, 501 - 514.
- Sgard F., Fraser S. P., Katkowska M. J., Djamgoz M. B. A., et al., 1998., Cloning and functional characterization of two novel nicotinic acetylcholine receptors α subunits from the insect pest *Myzus persicae*, J Neurochem 71. pp 903 - 912.
- Schroder M. E., Flattum R. F., 1984, The mode of action and neurotoxic properties of the nitromethylene heterocycle insecticides, Pestic Biochem Physiol 22, pp 148 - 160.
- Schulz R., Sawruk E., Mulhardt C., Bertrand S., Baumann A., et al., 1998, D α 3, a new functional α subunit of nicotinic acetylcholine receptors from *Drosophila*, J Neurochem 71, pp 853 - 862.
- Scriber E. A., Thruman E. M., Zimmerman L., R., 2000, Analysis of selected herbicide metabolites in the surface and ground water og the U.S.A., The Science of the Total Environment , Vol 48, pp 157 - 167.
- Secher B., Freuler J., 2003, The Impact of Thiamethoxam on bumble bee broods (*Bombus terrestris* L.) following drip application in covered tomato crops, J. Pest Science Vol 76, pp 74 - 77.
- Singh S. B., Foster G. D., Knah S. U., 2004, Microwave assisted extraction for the simultaneous determination of thiamethoxam, imidacloprid and carbendazim residues in fresh hand cooked vegetable samples, Journal of Agric. Food Chem., Vol 52, pp 98 - 110.
- Singh S. B., Kulshrestha G., 2005, Residues of Thiamethoxam and Acetamaprid, twp Neonicotinoid Insecticides , in / on Orka Fruits (*Abelmoschus esculentus* L), Environmental Contamination and Toxicology Vol 75, pp 945 - 951.
- Soloway S. B., Henry A. C., Kollmeyer W. D., Padgett W. M., Powell J. E., et al., 1978, Nitormethylene heterocycles as insecticides, Pesticide and Venom Neurotoxicology, Plenum New York pp 153 - 158.
- Soloway S. B., Henry A. C., Kollmeyer W. D., Padgett W. M., Powell J. E., et al., 1978, Nitormethylene insecticides, Adv Pestic Sci 2, pp 206 - 217.
- Steen R. J. L. A., van der Vaart J et al, 2001, Grossfluxes and estuarine behaviour of pesticides in the Scheldt Estuany (1995 - 1997), Environmental Pollution, Vol 115, pp 65 - 79.



- Thurman E.M., Cromwell A.E., 2000, Atmospheric Transport, Deposition and Fate of Triazine Herbicides and Their Metabolites in Pristine Areas in Isle Royal National Park, Environmental Science & Technology, Vol. 34, pp.3079-3085.
- Tomizawa M., Yamamoto I., 1992, Binding of neonicotinoids and the related compounds to the insect nicotinic acetylcholine receptor, J. Pestic. Sci. 17, pp 231 – 236.
- Tomizawa M., Yamamoto I., 1993, Structure activity relationships of neonicotinoids and imidacloprid analogs, J. Pestic. Sci. 18, pp 91 – 98.
- Tomizawa M., Latli B., Casida J. E., 1996, Novel neonicotinoid - aragose affinity column for *Drosophila* and *Musca* nicotinic acetylcholine receptors, J. Neurochem. 67, pp 1669 – 1676.
- Tomizawa M., Lee D. L., Casida J. E., 2000, Neonicotinoid insecticides : molecular features conferring selectivity for insect versus mammalian nicotinic receptors, J Agric Food Chem 48, pp 6016 – 6024.
- Tomizawa M., Casida J. E., 2003, Selective toxicity of neonicotinoids attributable to specificity of insect and mammalian nicotinic receptors, Annul Rev Entomol 48, pp 339 – 364.
- Vela N., Navarro G., Gimenez M. J., Navarro S., 2004, Gradual fall of s – triazine herbicides in drinking water and waste water samples as influenced by light and temperature, Water Air and Soil Pollution, Vol 158, pp 3 – 19.
- Verstraete W., Devliegher W., 1996, Formation of non-bioavailable organic residues in soil: Perspectives for site Remediation, *Biodegradation*, Vol. 7, pp. 471-485.
- Wauchope R. D., et al, 2002, Review Pesticides Soil Sorption parameters : theory, measurement, uses, limitations and reliability, Pest Management Science, Vol 58 pp 419– 445.
- Widmer H., Steinemann A., Maeinfisch A., 1999, Chemical and Physical Properties of Thiamethoxam, In : Abstracts 218th Am Chem Sci Natl Mtg, p 134.
- Yamamoto I., 1996, Agrochemicals, Jpn Vol 68, p 14.
- Yamamoto I., Tomizawa M., Saito T., Miyamoto T., Walcott E. C., et al., 1998, Structural factors contributing to insecticidal and selective actions of neonicotinoids, Arch. Insect. Biochem. Physiol. 37, pp 24 – 32.
- Yamamoto I., Casida J. E., 1999, Nicotinoid Isecticides and the Nicotinic Acetylcholine Receptor, Tokyo Springer pp 1 – 300.



Zhang A., Kayser H., Maienfisch P., Casida J. E., 2000, Insect nicotinic acetylcholine receptor: conserved neonicotinoid specificity of Imidacloprid binding site. *J. Neurochem* 75, pp 1294 – 1303.

Zhou Q., Ding Y., Xiao J., 2006, Sensitive determination of thiamethoxam, imidacloprid and acetamiprid in environmental water samples with solid – phase extraction packed with multiwalled carbon nanotubes prior to high performance liquid chromatography, *Anal Bioanal Chem* Vol 385, pp 1520 – 1525.

Zwart R., Oortgiensen M., Vijverberg H. P., 1992, The nitromethylene heterocycle 1 – (pyridine – 3-yl-methyl) – 2 –nitromethylene – imidazolidine distinguishes mammalian from insect nicotinic receptor subtypes, *Eur J Pharmacol* 228, pp 165 -169.