



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**«Υπολειμματική δράση του εντομοκτόνου chlorfenapyr κατά
του *Sitophilus oryzae* σε διάφορες επιφάνειες»**

Σπαράγγης Κ. Παναγιώτης

Επιβλέπων: Τσιρόπουλος Νικόλαος, Καθηγητής Π.Θ.

ΒΟΛΟΣ 2019

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«Υπολειμματική δράση του εντομοκτόνου chlorfenapyr κατά του *Sitophilus oryzae* σε διάφορες επιφάνειες»

« Residual efficacy of chlorfenapyr against *Sitophilus oryzae*, in different surfaces».

Επιβλέπων:

Τσιρόπουλος Νικόλαος, Καθηγητής Π.Θ.

Μέλη επιτροπής:

Αθανασίου Χρήστος, Καθηγητής Π.Θ.

Παπαδόπουλος Νικόλαος, Καθηγητής Π.Θ.

Στη μνήμη του παππού μου

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ ΠΕΡΙ ΜΗ ΛΟΓΟΚΛΟΠΗΣ

Βεβαιώνω ότι είμαι συγγραφέας αυτής της εργασίας η οποία εκπονήθηκε, σύμφωνα με τον Κανονισμό Εκπόνησης Πτυχιακής Εργασίας του ΤΓΦΠΑΠ. Κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της, είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, έχω αναφέρει τις όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε αυτές αναφέρονται ακριβώς είτε παραφρασμένες. Ακόμα δηλώνω ότι αυτή η γραπτή εργασία προετοιμάστηκε από εμένα προσωπικά και αποκλειστικά και ειδικά για την συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία και ότι θα αναλάβω πλήρως τις συνέπειες εάν η εργασία αυτή αποδειχθεί ότι δεν μου ανήκει.

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ ΣΠΟΥΔΑΣΤΗ

ΑΜ

ΥΠΟΓΡΑΦΗ

.....

.....

.....

Ευχαριστίες

Για την περάτωση της παρούσας πτυχιακής διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα, Καθηγητή κ. Νικόλαο Τσιρόπουλο για την ανάθεση του θέματος, την εμπύχωση, την επίβλεψη, την καθοδήγηση σε όλα τα στάδια του πειράματος καθώς και για τις διορθώσεις του στο κείμενο και στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το μέλος της επιτροπής, Καθηγητή κ. Χρήστο Αθανασίου για την καθοδήγηση και την επίλυση όλων των αποριών τόσο για το εντομολογικό μέρος όσο και για ολόκληρο το πείραμα καθώς και για τις διορθώσεις και τη συζήτηση των αποτελεσμάτων. Ακόμα ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Νικόλαο Παπαδόπουλο για την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή και για τις πολύτιμες υποδείξεις και διορθώσεις που οδήγησαν στη βελτίωση της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα άτομα του εργαστηρίου Εντομολογίας για την πολύτιμη βοήθεια τους και την όμορφη συνεργασία κατά την παρουσία μου στο εργαστήριο. Ιδιαίτερα όμως αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω τον Δρ. Χρήστο Ρούμπο και την Υποψήφια Διδάκτορα κα. Παρασκευή Αγραφιώτη που διέθεσαν τον πολύτιμο χρόνο τους, δίνοντας λύση σε ό,τι προβλήματα και απορίες παρουσιάστηκαν καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος καθώς και για τη συνεχή εμπύχωση και την ευχάριστη ατμόσφαιρα της συνεργασίας μας που έκανε πιο εύκολη την ολοκλήρωσή της. Ακόμα οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην φίλη και συνοδοιπόρο Χριστίνα Αδαμάκη-Σωτηράκη με την οποία συμπορευθήκαμε στην εκπόνηση των πτυχιακών μας εργασιών ανταλλάσσοντας απόψεις και προβληματισμούς και εμπυχώνοντας ο ένας τον άλλον.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου για την εμπιστοσύνη και τη συμπαράσταση τους όλα αυτά τα χρόνια καθώς και στους φίλους μου, παλιούς και νέους, για τα υπέροχα φοιτητικά μου χρόνια.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	8
Abstract	9
Κατάλογος εικόνων.....	10
Κατάλογος Πινάκων	10
Κατάλογος Γραφημάτων	12
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	14
1.1 Γενικά.....	14
1.2 Αποθήκευση προϊόντων.....	15
1.2.1 Εγκαταστάσεις αποθήκευσης προϊόντων.....	15
1.2.2 Συνθήκες αποθήκευσης.....	15
1.3 Εχθροί αποθηκευμένων τροφίμων	16
1.3.1 Έντομα αποθηκών	16
1.3.2 Κολεόπτερα.....	17
1.3.3 <i>Sitophilus oryzae</i>	17
1.4. Μέθοδοι αντιμετώπισης εντόμων αποθηκών	19
1.4.1 Χημική καταπολέμηση	20
1.4.2 Chlorfenapyr.....	21
1.4.2.1 Γενικά.....	21
1.4.2.2 Μηχανισμός δράσης.....	22
1.4.2.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	22
1.4.2.4 Χρήσεις	23
1.4.3 Φυσική – Μηχανική καταπολέμηση.....	23
1.4.4 Βιολογική καταπολέμηση	24
1.5 Χρωματογραφία	26
1.6 Σκοπός της παρούσας μελέτης.....	26
Κεφάλαιο 2: Υλικά και μέθοδοι.....	28
2.1 Γενικά.....	28
2.2 Εκτροφή εντόμων.....	28
2.3 Παρασκευή και εφαρμογή ψεκαστικού διαλύματος.....	29

2.3.1 Παρασκευή ψεκαστικού διαλύματος.....	29
2.3.2 Διαδικασία ψεκασμού.....	29
2.4 Προετοιμασία τρυβλίων-Επιφάνειες και Συνθήκες.....	30
2.5 Βιοδοκιμές	31
2.6 Παρακολούθηση πορείας υπολειμμάτων του chlorfenapyr	32
2.7 Στατιστική ανάλυση	33
Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα και Συζήτηση	35
3.1 Πορεία υπολειμμάτων chlorfenapyr στις επιφάνειες.....	35
3.2 Αποτελέσματα βιοδοκιμών	42
3.3 Συζήτηση	57
Βιβλιογραφία	62

Περίληψη

Στην παρούσα πτυχιακή διατριβή αξιολογήθηκε σε επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου αφενός η πορεία των υπολειμμάτων και αφετέρου η άμεση και υπολειμματική εντομοκτόνος δράση του chlorfenapyr με τη μορφή συμπυκνωμένου εναιωρήματος (Mythic 10 SC) εναντίον ενήλικων ατόμων *Sitophilus oryzae*. Η δόση που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0,016 mg δ.ο./cm² ή 0,95 mg δ.ο./petri. Συγκεκριμένα εξετάστηκε η θνησιμότητα και το ποσοστό ημιθανών ατόμων (knockdown) των εντόμων μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου, οι οποίες αποθηκεύτηκαν για 0, 1, 2 και 3 μήνες στο σκοτάδι ή ήταν εκτεθειμένες στο φως. Υπήρχαν 6 επαναλήψεις για κάθε μεταχείριση, ενώ ως μάρτυρες χρησιμοποιήθηκαν τρυβλία ψεκασμένα με απεσταγμένο νερό. Παράλληλα, καταγράφηκε η πορεία των υπολειμμάτων του chlorfenapyr στις επιφάνειες σε χρονικά διαστήματα (0, 3, 7, 15, 30, 60, 90, 120 ημέρες) μετά την εφαρμογή του ψεκαστικού διαλύματος. Για την ανάλυση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των υπολειμμάτων του chlorfenapyr χρησιμοποιήθηκε σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή υπεριώδους (HPLC-UV). Με βάση τα αποτελέσματα, η συγκέντρωση του chlorfenapyr στις μεταλλικές επιφάνειες παρέμεινε σχετικά σταθερή για όλο το διάστημα των 120 ημερών και στις δύο συνθήκες φωτισμού, ενώ σε αυτές του τσιμέντου καταγράφηκε μια αρχική μείωση 20-35% στις 3 ημέρες και για το υπόλοιπο διάστημα, έως τις 120 ημέρες, παρέμεινε σταθερή ανεξάρτητα από τις συνθήκες φωτισμού. Ως προς την εντομοκτόνο δράση του chlorfenapyr τα ποσοστά θνησιμότητας στις επιφάνειες τσιμέντου έπειτα από την άμεση έκθεση των ενήλικων ατόμων *S. oryzae* ήταν υψηλά, έως 100% στο τέλος της βιοδοκιμής, όμως με την αύξηση του διαστήματος αποθήκευσης παρατηρήθηκε βαθμιαία μείωση της θνησιμότητας. Αντίθετα, στις επιφάνειες μετάλλου τα ποσοστά θνησιμότητας ήταν σε όλες τις περιπτώσεις υψηλά και έφτασαν στο 100% από την 7η ημέρα έκθεσης σε όλες τις βιοδοκιμές που πραγματοποιήθηκαν. Τα ποσοστά knockdown κυμάνθηκαν σε χαμηλά επίπεδα και δεν ξεπέρασαν το 3% σε όλες τις περιπτώσεις.

Λέξεις κλειδιά: chlorfenapyr, *Sitophilus oryzae*, θνησιμότητα, knockdown, συνθήκες φωτισμού, επιφάνειες, υπολείμματα

Abstract

In this study, both the immediate and residual insecticidal effect of chlorfenapyr at the suspended concentrate formulation (Mythic 10 SC) were evaluated as surface treatment against adult *Sitophilus oryzae* individuals on both cement and metal surfaces. The dose used was 0.016 mg a.i./cm² or 0.95 mg a.i./petri. In particular, mortality and knocked down insects (%) were examined after exposure for 3, 7 and 14 days to cement and metal surfaces, which were stored for 0, 1, 2 and 3 months in the dark or exposed to light. There were 6 replicates for each treatment, while petri dishes sprayed with distilled water were used as controls. At the same time, the fate of chlorfenapyr residues on the surfaces (Petri dishes) was recorded at different time intervals (0, 3, 7, 15, 30, 60, 90, 120 days) after application of the spraying solution. For the analysis and quantitation of chlorfenapyr residues a high-performance liquid chromatography system was used with a UV-detector (HPLC-UV). According to the results, the concentration of chlorfenapyr on the metal surfaces remained relatively constant for the entire 120 day period in both lighting conditions, while those in the cement surfaces recorded an initial reduction of 20-35% over the first 3 days and for the rest of the period (until 120 days) remained constant irrespectively of lighting conditions. Concerning the insecticidal effect of chlorfenapyr, mortality rates on cement surfaces after direct exposure of *S. oryzae* adults were high reaching 100% at the end of the first bioassay, but with the increase in storage interval there was a gradual reduction in mortality. On the contrary, the mortality rates on metal surfaces were high in all cases and reached 100% from the 7th day of exposure to all bioassays. Knockdown rates were low and did not exceed 3% in all cases.

Key words: chlorfenapyr, *Sitophilus oryzae*, mortality, knockdown, lighting conditions, surface treatment, residues, stored product insects

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1. Ενήλικο <i>Sitophilus oryzae</i> με εμφανείς τις 4 ανοιχτόχρωμες χαρακτηριστικές κηλίδες. (φωτ. A. Polednicek)	18
Εικόνα 2. Δομή του μορίου του chlorfenapyr (πηγή: from PubChem)	22
Εικόνα 3. Ψεκαστικά διαλύματα (A, B, C) σε ογκομετρικές φιάλες των 100mL.	29
Εικόνα 4. Διαδικασία ψεκασμού σε απομονωμένο περιβάλλον με την χρήση αερογράφου.....	30
Εικόνα 5. Αποθήκευση και έκθεση ψεκασμένων τρυβλίων στο φως.	30
Εικόνα 6. Τρυβλίο Petri με επιφάνεια μετάλλου στον πυθμένα και περιφερειακό σφράγισμα με σιλκόνη.	31
Εικόνα 7. Ενήλικα <i>S. oryzae</i> σε χαρακτηριστική θέση θανάτου με ανασηκωμένα τα άκρα.	32
Εικόνα 8. Χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος chlorfenapyr συγκέντρωσης 40 μg/mL.	37
Εικόνα 9. Χρωματογράφημα μεθανολικού εκχυλίσματος επιφάνειας μετάλλου παρουσία φωτός (60 HME).	37
Εικόνα 10. Χρωματογράφημα μεθανολικού εκχυλίσματος επιφάνειας τσιμέντου παρουσία φωτός (60 HME).	37

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Πορεία υπολειμμάτων (mg δ.ο./petri και % της αρχικής συγκέντρωσης) του chlorfenapyr σε επιφάνειες τσιμέντου υπό συνθήκες φωτισμού με την πάροδο του χρόνου μετά τον ψεκασμό. Κάθε τιμή απεικονίζει το μέσο όρο τριών μετρήσεων – επαναλήψεων.	38
Πίνακας 2. Πορεία υπολειμμάτων (mg δ.ο./petri και % της αρχικής συγκέντρωσης) του chlorfenapyr σε επιφάνειες μετάλλου υπό συνθήκες φωτισμού με την πάροδο του χρόνου μετά τον ψεκασμό. Κάθε τιμή απεικονίζει το μέσο όρο τριών μετρήσεων – επαναλήψεων.	38

Πίνακας 3. Πορεία υπολειμμάτων (mg δ.ο./petri και % της αρχικής συγκέντρωσης) του chlorfenapyr σε επιφάνειες τσιμέντου απουσία φωτός με την πάροδο του χρόνου μετά τον ψεκασμό. Κάθε τιμή απεικονίζει το μέσο όρο τριών μετρήσεων – επαναλήψεων.	39
Πίνακας 4. Πορεία υπολειμμάτων (mg δ.ο./petri και % της αρχικής συγκέντρωσης) του chlorfenapyr σε επιφάνειες μετάλλου απουσία φωτός με την πάροδο του χρόνου μετά τον ψεκασμό. Κάθε τιμή απεικονίζει το μέσο όρο τριών μετρήσεων – επαναλήψεων.....	39
Πίνακας 5. Παράμετροι της πολλαπλής ανάλυσης διακύμανσης επαναλαμβανόμενων μετρήσεων (Repeated measures MANOVA) για τα ποσοστά θνησιμότητας και knockdown ενηλίκων των <i>Sitophilus oryzae</i> , μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες (διαστήματα έκθεσης) σε επιφάνειες μετάλλου και τσιμέντου (επιφάνεια) καθώς και σε συνθήκες παρουσίας ή όχι φωτός (συνθήκες φωτισμού) ψεκασμένους με chlorfenapyr και αποθηκευμένους για 0, 1, 2 και 3 μήνες (διαστήματα αποθήκευσης) [βαθμοί ελευθερίας του σφάλματος (error df) = 80]......	44
Πίνακας 6. Μέση θνησιμότητα (\pm τυπικό σφάλμα) ενηλίκων <i>Sitophilus oryzae</i> μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου ψεκασμένες με chlorfenapyr ή απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) μετά από 0, 1, 2 και 3 μήνες αποθήκευσης των επιφανειών σε φως (n = 6).	45
Πίνακας 7. Μέση θνησιμότητα (\pm τυπικό σφάλμα) ενηλίκων <i>Sitophilus oryzae</i> μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου ψεκασμένες με chlorfenapyr ή απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) μετά από 0, 1, 2 και 3 μήνες αποθήκευσης των επιφανειών σε σκοτάδι (n = 6).	48
Πίνακας 8. Μέσο ποσοστό knockdown (\pm τυπικό σφάλμα) ενηλίκων <i>Sitophilus oryzae</i> μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου ψεκασμένες με chlorfenapyr ή απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) μετά από 0, 1, 2 και 3 μήνες αποθήκευσης των επιφανειών σε φως (n = 6).	52
Πίνακας 9. Μέσο ποσοστό knockdown (\pm τυπικό σφάλμα) ενηλίκων <i>Sitophilus oryzae</i> μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου ψεκασμένες με chlorfenapyr ή απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) μετά από 0, 1, 2 και 3 μήνες αποθήκευσης των επιφανειών σε σκοτάδι (n = 6).	55

Κατάλογος Γραφημάτων

Γράφημα 1. Συγκεντρώσεις (μέση τιμή ± τυπική απόκλιση, n=3) του chlorfenapyr στις επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου παρουσία φωτός με την πάροδο του χρόνου.	40
Γράφημα 2. Συγκεντρώσεις (μέση τιμή ± τυπική απόκλιση, n=3) του chlorfenapyr στις επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου απουσία φωτός με την πάροδο του χρόνου.	40
Γράφημα 3. Συγκεντρώσεις (μέση τιμή ± τυπική απόκλιση, n=3) του chlorfenapyr στις επιφάνειες μετάλλου παρουσία και απουσία φωτός με την πάροδο του χρόνου.	41
Γράφημα 4. Συγκεντρώσεις (μέση τιμή ± τυπική απόκλιση, n=3) του chlorfenapyr στις επιφάνειες τσιμέντου παρουσία και απουσία φωτός με την πάροδο του χρόνου.	41
Γράφημα 5. Ποσοστό θνησιμότητας (± τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων <i>Sitophilus oryzae</i> μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας τσιμέντου ψεκασμένα με απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, παρουσία φωτός (n = 6).	46
Γράφημα 6. Ποσοστό θνησιμότητας (± τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων <i>Sitophilus oryzae</i> μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας τσιμέντου ψεκασμένα με chlorfenapyr και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, παρουσία φωτός (n = 6).	46
Γράφημα 7. Ποσοστό θνησιμότητας (± τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων <i>Sitophilus oryzae</i> μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας μετάλλου ψεκασμένα με απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, παρουσία φωτός (n = 6).	47
Γράφημα 8. Ποσοστό θνησιμότητας (± τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων <i>Sitophilus oryzae</i> μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας μετάλλου ψεκασμένα με chlorfenapyr και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, παρουσία φωτός (n = 6).	47
Γράφημα 9. Ποσοστό θνησιμότητας (± τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων <i>Sitophilus oryzae</i> μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας τσιμέντου ψεκασμένα με απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, απουσία φωτός (n = 6).	49
Γράφημα 10. Ποσοστό θνησιμότητας (± τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων <i>Sitophilus oryzae</i> μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας τσιμέντου	

ψεκασμένα με chlorfenapyr και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, απουσία φωτός (n = 6).	49
Γράφημα 11. Ποσοστό θνησιμότητας (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων <i>Sitophilus oryzae</i> μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας μετάλλου ψεκασμένα με απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, απουσία φωτός (n = 6).....	50
Γράφημα 12. Ποσοστό θνησιμότητας (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων <i>Sitophilus oryzae</i> μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας μετάλλου ψεκασμένα με chlorfenapyr και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, απουσία φωτός (n = 6).	50
Γράφημα 13. Ποσοστό Knockdown (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων <i>Sitophilus oryzae</i> μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας τσιμέντου ψεκασμένα με απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, παρουσία φωτός (n = 6).....	53
Γράφημα 14. Ποσοστό Knockdown (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων <i>Sitophilus oryzae</i> μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας τσιμέντου ψεκασμένα με chlorfenapyr και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, παρουσία φωτός (n = 6).....	53
Γράφημα 15. Ποσοστό Knockdown (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων <i>Sitophilus oryzae</i> μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας μετάλλου ψεκασμένα με απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, παρουσία φωτός (n = 6).....	54
Γράφημα 16. Ποσοστό Knockdown (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων <i>Sitophilus oryzae</i> μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας μετάλλου ψεκασμένα με chlorfenapyr και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, παρουσία φωτός (n = 6).....	54
Γράφημα 17. Ποσοστό Knockdown (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων <i>Sitophilus oryzae</i> μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας τσιμέντου ψεκασμένα με απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, απουσία φωτός (n = 6).	56
Γράφημα 18. Ποσοστό Knockdown (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων <i>Sitophilus oryzae</i> μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας τσιμέντου ψεκασμένα με chlorfenapyr και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, απουσία φωτός (n = 6).....	56

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Γενικά

Ο έλεγχος των ζημιών των προϊόντων, που προορίζεται για κατανάλωση είτε από τους ανθρώπους είτε από τα εκτρεφόμενα ζώα, αποτελεί έναν αναπόδραστο στόχο για την επιστημονική κοινότητα. Ζημιές που οφείλονται σε βιοτικούς αλλά και αβιοτικούς παράγοντες κατά την παραγωγή, την αποθήκευση, την μεταφορά και την επεξεργασία των τροφίμων παγκοσμίως, καλούνται να αντιμετωπιστούν άμεσα. Σε έναν κόσμο που ο πληθυσμός του αυξάνεται συνεχώς, παράλληλα με αυτόν αυξάνονται και οι ανάγκες του σε τροφή για επιβίωση. Ο άνθρωπος κατέφυγε λοιπόν, στην μεγάλη παραγωγή τροφής για να καλύψει τις καταναλωτικές ανάγκες του πληθυσμού της γης αλλά και στην παράταση της αποθηκευτικής ζωής της. Η παραμικρή απώλεια αυτής της παραγωγής μπορεί να αποδειχθεί κρίσιμη για την παγκόσμια σίτιση.

Σύμφωνα με τον F.A.O (Food and Agriculture Organization, Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών), οι απώλειες σε κάθε είδους εδώδιμους σπόρους εξαιτίας των εχθρών των αποθηκευμένων προϊόντων που έχουν οι αναπτυσσόμενες χώρες ανέρχονται περίπου σε 810 εκ. τόνους. Υπολογίζεται γενικά πως το 10% της παγκόσμιας παραγωγής δημητριακών χάνεται κάθε χρόνο εξ' αιτίας των εντόμων αποθηκευμένων προϊόντων. Με κάθε ποσοστό που θα κερδίζεται σε βάρος των εχθρών των καλλιεργειών θα εξασφαλίζεται περισσότερη τροφή για την ανθρωπότητα και περιορισμός των απωλειών σε ενεργειακούς και εδαφικούς πόρους (Σταμόπουλος, 2013).

Ο κίνδυνος από αυτούς τους εχθρούς μπορεί να είναι από συνεχής μέχρι παρωδικός και οι ζημιές τους από αμελητέες ως ανεπανόρθωτες. Γι' αυτό το λόγο η αντιμετώπιση τον εν λόγω εχθρών προϋποθέτει την εμπειριστατωμένη μελέτη αλλά και την στρατηγική υλοποίηση των βημάτων που θα ακολουθηθούν, προκειμένου να υπάρξει περιβαλλοντικά φιλική και οικονομική εκτέλεση.

Οι χώροι που φιλοξενούν τα προϊόντα για την αποθήκευση και την επεξεργασία τους, πρέπει να προστατεύονται κατάλληλα για την διατήρηση της ποιότητας των προϊόντων. Τα σκευάσματα είτε φυσικά είτε συνθετικά που επιτρέπονται να χορηγηθούν για την προστασία τους εξελίσσονται με την πάροδο του χρόνου. Αρκετά αποσύρονται και νέα

έρχονται στην αγορά που υπόσχονται καλύτερα αποτελέσματα παράλληλα με την ασφαλέστερη προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον δράση τους.

1.2 Αποθήκευση προϊόντων

Κάθε προϊόν αμέσως μετά την συγκομιδή ή την επεξεργασία του αποθηκεύεται σε ειδικούς χώρους για την διασφάλιση της ποιότητάς του. Οι εγκαταστάσεις αυτές μπορεί να είναι αποθήκες, σιλό ή ακόμα και προθάλαμοι για την περαιτέρω επεξεργασία και μεταφορά τους.

1.2.1 Εγκαταστάσεις αποθήκευσης προϊόντων

Για να θεωρηθεί ένας αποθηκευτικός χώρος κατάλληλος πρέπει να μπορεί να δεχθεί μεγάλες ποσότητες προϊόντων και να μπορεί να τα συντηρεί, με όσο το δυνατόν λιγότερες αλλοιώσεις, για ένα ή περισσότερα χρόνια. Πρέπει να έχει την δυνατότητα να ελέγχει τις συνθήκες που επικρατούν σε αυτό (Θερμοκρασία, Σχετική Υγρασία), παράλληλα να είναι στεγανό και να αποτρέπει την προσβολή εξωτερικούς οργανισμούς (Ακριτίδης, 1993).

Ένας σωστά σχεδιασμένος αποθηκευτικός χώρος πρέπει να απέχει από άλλους, χώρους πιθανές εστίες μόλυνσης, αρκετή απόσταση ώστε να αποφευχθεί ο κίνδυνος εξάπλωσης και μόλυνσης. Για αυτό τον λόγο πρέπει επίσης να διατηρούνται σε καλή κατάσταση οι εσωτερικοί αλλά και οι εξωτερικοί χώροι. Οι τοίχοι που τους περιβάλλουν, τα ταβάνια και οι οροφές δεν πρέπει να έχουν χαραμάδες ή ανοίγματα που θα αφήνουν το προϊόν εκτεθειμένο από εχθρούς (Σταμόπουλος, 2013). Όσο αφορά τα υλικά κατασκευής τους συνήθως οι αποθήκες είναι μεταλλικές, από τσιμέντο, από τούβλο ακόμα και από ξύλο.

1.2.2 Συνθήκες αποθήκευσης

Οι συνθήκες αποθήκευσης ποικίλουν για κάθε προϊόν. Η θερμοκρασία περιβάλλοντος και η περιεχομένη υγρασία του προϊόντος αποτελούν τους κύριους παράγοντες για την αποθήκευση τους. Αυτό συμβαίνει διότι το προϊόν εξακολουθεί να αλληλεπιδρά με το περιβάλλον μέσω των βιολογικών του διεργασιών (αναπνοή, παραγωγή αιθυλενίου κ.α.) και να αλλάζει συνεχώς κατάσταση. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί πως και οι οργανισμοί που βρίσκονται εντός του αποθηκευτικού χώρου επηρεάζουν τις συνθήκες του περιβάλλοντος του με τις δικές τους βιολογικές διεργασίες. Για αυτό το λόγο

κρίνεται αναγκαία η ρύθμιση της σχετικής υγρασίας και της θερμοκρασίας των αποθηκευτικών χώρων. Η θερμοκρασία επηρεάζει εκτός από τα ίδια τα προϊόντα και τους οργανισμούς που βρίσκονται στον αποθηκευτικό χώρο, έτσι μπορεί να αποτελέσει ευνοϊκή κατάσταση για την ανάπτυξη μικροοργανισμών και εντόμων επηρεάζοντας το μέγεθος της προσβολής (Σταμόπουλος, 2013; Papanikolaou et al., 2014, 2018). Η σχετική υγρασία αποτελεί εξίσου σημαντικό παράγοντα για την κατάσταση των προϊόντων αλλά και την ανάπτυξη εντόμων και μικροοργανισμών. Ο συνδυασμός υψηλής υγρασίας και υψηλής θερμοκρασίας δημιουργεί ευνοϊκό περιβάλλον για την ανάπτυξη μυκήτων και εντόμων (Ακριτίδης, 1993; Papanikolaou et al., 2018).

1.3 Εχθροί αποθηκευμένων τροφίμων

Ο όρος εχθροί αποθηκευμένων προϊόντων προσδιορίζει τους οργανισμούς που προσβάλλουν εδώδιμα ή μη προϊόντα που βρίσκονται σε επεξεργασία ή αποθήκευση. Ο κίνδυνος προσβολής υπάρχει από τον αγρό μέχρι και το ράφι του καταναλωτή. Οι εχθροί μπορεί να είναι αρθρόποδα, τρωκτικά, μικροοργανισμοί αλλά και άλλοι οργανισμοί όπως νυχτερίδες και πουλιά. Στην κατηγορία αυτή, υπάγονται πάρα πολλά έντομα, με τα περισσότερα να ανήκουν στην τάξη των Κολεόπτερων και Λεπιδόπτερων, ακολουθούν με πολύ λιγότερα είδη, οι τάξεις Δίπτερων, Υμενόπτερων κ.α.. Έχουν πολύ μεγάλο βαθμό επικινδυνότητας διότι προκαλούν εκτός από τη καταστροφή των προϊόντων, την μεταφορά ασθενειών και εκτοπαρασίτων στον άνθρωπο καθώς και σε άλλους οργανισμούς (Σταμόπουλος, 2013).

1.3.1 Έντομα αποθηκών

Έντομα αποθηκών θεωρούνται όσα είδη εντόμων προσβάλλουν και ζημιώνουν ένα προϊόν και μπορούν να αναπτυχθούν και να αναπαραχθούν στο χώρο που το φιλοξενεί (Μπουχέλος, 2005). Τα έντομα αποθηκών αποτελούν τον κυριότερο εχθρό των αποθηκευμένων προϊόντων, με καταστροφικές ζημιές στην παγκόσμια παραγωγή, τόσο ποσοτικά όσο και ποιοτικά. Ένα ποιοτικά υποβαθμισμένο προϊόν μπορεί να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου. Εκτός από την άμεση επικινδυνότητα μέσω σκόνης, τριχών και εκδυμάτων που μπορούν να προκαλέσουν αλλεργικές αντιδράσεις στους ανθρώπους (Alanko et al., 2000), ορισμένα έντομα μπορούν να παραγάγουν καρκινογόνες χημικές ουσίες όπως οι κινόνες, από έντομα την οικογένειας

Tenebrionidae (El-Mofty et al., 1992), είτε να γίνουν φορείς μυκήτων, βοηθώντας την ανάπτυξη, την εξάπλωση και την επιμόλυνση των αποθηκευμένων προϊόντων με αφλατοξίνες και οχρατοξίνες, προκαλώντας σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου (Gabarty & El Nour, 2016).

1.3.2 Κολεόπτερα

Τα Κολεόπτερα αποτελούν την μεγαλύτερη, σε πλήθος ειδών, τάξη εντόμων. Υπολογίζεται ότι ανέρχονται περίπου στα 330.000 είδη. Αρκετά από αυτά είναι βλαβερά για την γεωργία όμως ταυτοχρόνως είναι ευπαθή στην χημική αντιμετώπιση τους από αρκετά οργανικά συνθετικά εντομοκτόνα. Εξαιτίας του πλήθους των ειδών που υπάρχουν σε αυτή την τάξη, υπάρχει μεγάλη παραλλακτικότητα στα χαρακτηριστικά τους. Κύριο χαρακτηριστικό των περισσότερων ειδών αυτής της τάξης είναι τα έλυτρα, οι σκληρές πρόσθιες πτέρυγες που προστατεύουν τα νώτα του μεταθώρακα και της κοιλίας (Τζανακάκης, 1995).

1.3.3 *Sitophilus oryzae*

Το *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) είναι ένα οικονομικής σημασίας παράσιτο των αποθηκευμένων προϊόντων που εμφανίζεται σε αποθηκευτικούς χώρους και χώρους επεξεργασίας φυτικών προϊόντων (Coombs & Porter, 1986). Χαρακτηρίζεται ως κοσμοπολίτικο είδος, κυρίως όμως τροπικών και υποτροπικών περιοχών (Σταμόπουλος, 2013) με ιδιαίτερα σημαντική παρουσία στην Κίνα (Wu & Yan, 2018). Στην Ελλάδα αποτελεί εχθρός μείζονος σημασίας καθώς φαίνεται να βρίσκεται με μεγάλους πληθυσμούς στις αποθήκες δημητριακών. Μάλιστα οι Athanassiou et al. 2017 παρατήρησαν πως το *S. oryzae* είναι πολύ πιο ανταγωνιστικό από τα συγγενικά του είδη *Sitophilus granarius* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) και *Sitophilus zeamais* Mots. (Coleoptera: Curculionidae), ενώ ταυτόχρονα προκαλεί και την υψηλότερη ζημιά στο προϊόν.



Εικόνα 1. Ενήλικο *Sitophilus oryzae* με εμφανείς τις 4 ανοιχτόχρωμες χαρακτηριστικές κηλίδες. (φωτ. A. Polednicek)

Η σύζευξη του *S. oryzae* ξεκινά 3-4 μέρες από την έξοδο των θηλυκών ατόμων από τους σπόρους. Τα αυγά τοποθετούνται σε οπές, που δημιουργούν με τα στοματικά τους μόρια τα θηλυκά, στο ενδοσπέρμιο ή και στο έμβρυο των σπόρων. Αμέσως μετά την εναπόθεση, οι οπές σφραγίζονται με μια ζελατινώδη ουσία, η οποία σκληραίνει προστατεύοντας έτσι τα αυγά εντός του σπόρου. Μετά το στάδιο των αυγών που διαρκεί περίπου 5-6 ημέρες στους 28°C, ακολουθούν 4 προνυμφικά στάδια τα οποία ολοκληρώνουν όλη την περίοδο ανάπτυξης τους εντός των σπόρων. Συνήθως ένα ενήλικο άτομο καταφέρνει να βγει από τον σπόρο αλλά έχει παρατηρηθεί πως στο 30% των περιπτώσεων στο *S. oryzae* 2 με 3 ενήλικα καταφέρνουν να αναδυθούν από έναν σπόρο (Campbell, 2002; Athanassiou et al., 2017; Rita Devi et al., 2017). Ο βιολογικός τους κύκλος διαρκεί 38-40 ημέρες σε θερμοκρασία 24-30°C και 70-80% σχετική υγρασία, πρακτικά όμως πρέπει να υπολογισθεί γύρω στις 6-7 εβδομάδες εξαιτίας της επιρροής του περιβάλλοντος. Παρουσιάζει αντοχή σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε θερμές περιοχές μπορεί να φτάσει τις 4 γενεές ανά έτος. Το ενήλικο *S. oryzae* δεν μπορεί να ζήσει περισσότερο από 8 μήνες. Η παρουσία του εντός του αποθηκευμένου προϊόντος παρουσιάζει ενδιαφέρον, καθώς συσσωρεύεται σε ορισμένα σημεία που υπάρχει υψηλότερη υγρασία, προκαλώντας τοπική άνοδο της θερμοκρασίας, τα λεγόμενα hot-spots, δημιουργώντας ιδανικές συνθήκες για την ανάπτυξη μυκήτων στο ήδη προσβεβλημένο προϊόν (Μπούχελος, 2005; Σταμόπουλος 2013; Rita Devi et al., 2017).

Όσον αφορά τα μορφολογικά χαρακτηριστικά, το *S. oryzae* έχει την μορφολογία των ειδών της οικογένειας Curculionidae. Τα ενήλικα είναι 2-3mm ενώ το ρύγχος του είναι μακρύ γύρω στο 1mm, όσο είναι και ο προθώρακας ή τα έλυτρα. Έχει μεμβρανώδεις πτέρυγες και τα κοιλώματα του προθώρακα είναι πυκνά πολυγωνικά ή κυκλικά. Το χρώμα του είναι καστανό σκούρο προς μαύρο ενώ φέρει 4 ανοιχτόχρωμες χαρακτηριστικές κηλίδες, 2 σε κάθε έλυτρο (Εικόνα 1). Τα ενήλικα μπορούν να πετάξουν και τα προσελκύει το φως. Τέλος αξιοσημείωτη είναι η συμπεριφορά του είδους όταν νιώθει ότι βρίσκεται υπό απειλή, τότε πέφτουν στο έδαφος μαζεύοντας τα πόδια προσποιούμενα τον θάνατο (Σταμόπουλος, 2005; Ναβροζίδης & Ανδρεάδης 2012; Rita Devi et al., 2017; Koehler 2012).

1.4. Μέθοδοι αντιμετώπισης εντόμων αποθηκών

Η αντιμετώπιση των εντόμων αποθηκών αποτελεί έναν σταθερό στόχο της επιστημονικής κοινότητας σήμερα. Οι τρόποι αντιμετώπισης τους ποικίλουν και συνεχώς αυξάνονται και αλλάζουν. Η μηχανική, η βιολογική και η χημική καταπολέμηση απαρτίζουν τις βασικές μεθόδους αντιμετώπισης των εχθρών αυτών, πολλές φορές και συνδυαστικά. Κάθε μέθοδος παρουσιάζει θετικά και αρνητικά χαρακτηριστικά και η επιλογή της εξαρτάται από πολλούς παράγοντες (εχθρός-οί προς καταπολέμηση, μέγεθος προσβολής κ.α.). Πρώτη μέριμνα, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, για την αντιμετώπιση και την πρόληψη εντομολογικών προσβολών σε αποθηκευτικούς χώρους, αποτελεί ο κατάλληλος σχεδιασμός τους, καθώς και η ενδεδειγμένη καθαριότητα τόσο των εσωτερικών όσο και των εξωτερικών χώρων. Ακόμα, πρέπει να είναι κατάλληλα εξοπλισμένοι με εντομολογικές παγίδες για την άμεση διαπίστωση τυχόν προσβολών. Σε περίπτωση προσβολής πρέπει να προσδιοριστεί το είδος ή τα είδη των εχθρών που υπάρχουν, να εντοπιστούν τα σημεία και ο τρόπος μόλυνσης καθώς και η συμπεριφορά τους (συγκέντρωση ατόμων, προτιμήσεις). Η επιλογή του κατάλληλου τρόπου αντιμετώπισης εξαρτάται από το μέγεθος και την ένταση της προσβολής, το είδος του μολυσμένου προϊόντος, την πιθανή μόλυνση και την ποιοτική υποβάθμιση του προϊόντος από τον κάθε τρόπο αντιμετώπισης, τις εγκαταστάσεις, την ασφάλεια των εργαζομένων αλλά και το κόστος της κάθε μεθόδου παράλληλα με την πιθανή οικονομική απώλεια από την παραγωγή (Μπουχέλος, 2005; Σταμόπουλος, 2013).

1.4.1 Χημική καταπολέμηση

Η χημική καταπολέμηση των εχθρών των αποθηκευμένων προϊόντων αποτελεί σήμερα την μέθοδο με την πιο ευρεία χρήση. Η αποτελεσματικότητα της στηρίζεται στη χρήση εντομοτοξικών χημικών ουσιών οι οποίες χορηγούνται στον χώρο με υποκαπνισμό, με εφαρμογή πάνω στις επιφάνειες ακόμα και στο ίδιο το προϊόν. Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν ανόργανες ουσίες όπως το βορικό οξύ (H_3BO_3), ο βόρακας ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) και το silica gel (SiO_2). Πλέον όμως έχουν αντικατασταθεί κυρίως από εντομοτοξικές ουσίες οργανικής προέλευσης (Σταμόπουλος, 2013)

Εντομοκτόνα που εφαρμόζονται ως υποκαπνιστικά χρησιμοποιούνται ευρέως για την αντιμετώπιση εντόμων αποθηκών. Αυτό συμβαίνει διότι έχουν αυξημένη εντομοτοξικότητα σε όλα τα στάδια ανάπτυξης των εντόμων αλλά και μεγάλη διεισδυτική δράση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η φωσφίνη (PH_3), μια ανόργανη ουσία, η οποία εισέρχεται στον οργανισμό μέσω του αναπνευστικού συστήματος. Παρουσιάζει όλα τα χαρακτηριστικά ενός ιδανικού καπνιστικού (δεν αφήνει υπολείμματα στο προϊόν, αποτελεσματική δράση, σχετικά οικονομική), έχοντας όμως βασικά μειονεκτήματα όπως η υψηλή τοξικότητα σε οργανισμού μη στόχους ακόμη και θηλαστικά, μικρή υπολειμματική δράση, διάβρωση μετάλλων (χρυσός, χαλκός κ.α.) και την ταχεία ανάπτυξη ανθεκτικότητας εντόμων. Συνήθως δεν χρησιμοποιείται αυτούσια, αλλά με την μορφή άλλων ενώσεων που όταν έρχονται σε επαφή με την ατμοσφαιρική υγρασία, την απελευθερώνουν (Phillips et al., 2012; Fields & White 2002; Σταμόπουλος, 2013). Μια άλλη υποκαπνιστική ουσία που είχε παλαιότερα κύρια χρήση είναι το βρωμιούχο μεθύλιο, το οποίο όμως απαγορεύθηκε επειδή φαίνεται να ευθύνεται για την καταστροφή της στιβάδας του όζοντος (Fields & White, 2002).

Εναλλακτικά από την χρήση της φωσφίνης εισήλθαν στην αγορά εντομοκτόνα που εφαρμόζονται σε επιφάνειες και στο προϊόν. Οι δύο σημαντικότερες ομάδες με αυτή την εφαρμογή είναι τα οργανοφωσφορικά με βασικό εκπρόσωπο το pirimiphos-methyl και τα συνθετικά πυρεθροειδή όπως το deltamethrin. Τα οργανοφωσφορικά παρεμποδίζουν το ένζυμο ακετυλοχολινεστεράση (AChE) και δεν επιτρέπουν την υδρόλυση της ακετυλοχολίνης (ACh), έχοντας ως αποτέλεσμα εκείνη να παραμένει δεσμευμένη στους υποδοχείς της μετασυναπτικής μεμβράνης, προκαλώντας διαρκείς νευρικούς ερεθισμούς

από τη συνεχή παραγωγή δυναμικών ενέργειας. Έτσι μπλοκάρεται το κεντρικό νευρικό σύστημα με αποτέλεσμα την παράλυση και τελικά τον θάνατο του οργανισμού. Ο μηχανισμός δράσης των πυρεθρινοειδών επικεντρώνεται στο περιφερειακό νευρικό σύστημα των εντόμων. Παρεμποδίζουν την ομαλή λειτουργία των διόδων Na^+ προκαλώντας παρατεταγμένο άνοιγμα με αποτέλεσμα το μπλοκάρισμα του νευρικού συστήματος (Ζιώγας και Μάρκογλου, 2017). Μελέτες πάνω στην υπολειμματική δράση και στην αποτελεσματικότητα των οργανοφωσφορικών πραγματοποιούνται διαρκώς στα έντομα αποθηκών ιδίως για το pirimiphos-methyl (Kavallieratos et al., 2017; Agrafioti & Athanassiou, 2018; Rumbos et al., 2018). Όσο αφορά τα πυρεθρινοειδή μελέτες έχουν γίνει κυρίως στην απόκριση των εντόμων αποθηκών στο deltamethrin αλλά και σε πλήθος άλλων εκπροσώπων αυτής της ομάδας (Kavallieratos et al., 2017; Arthur, 2018; Arthur et al., 2018).

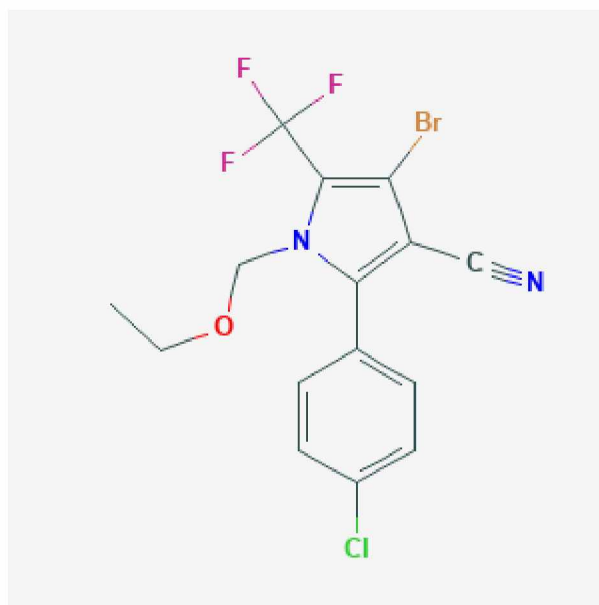
Ακόμα μία μεγάλη κατηγορία εντομοκτόνων που έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται τελευταία είναι εκείνη των ρυθμιστών ανάπτυξης. Χημικές ουσίες που παρεμποδίζουν την ανάπτυξη και την εξέλιξη των εντόμων και πιο συγκεκριμένα δρουν παρεμποδίζοντας την βιοσύνθεση της χιτίνης, δομικό συστατικό του εξωσκελετού των εντόμων, όπως το diflubenzuron και επηρεάζοντας την λειτουργία του ενδοκρινικού συστήματος μιμούμενες της ορμόνες νεότητας. Μέλη της τελευταίας κατηγορίας αποτελούν το pyriprooxyfen και το hydroprene που διακόπτουν την μεταμόρφωση των εντόμων (Arthur et al., 2009). Υπάρχουν πάρα πολλές ακόμα ουσίες φυσικές και χημικές που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση των εντόμων αποθηκών αλλά δεν θα αναπτυχθούν περαιτέρω σε αυτή την μελέτη.

1.4.2 Chlorfenapyr

1.4.2.1 Γενικά

Η ουσία που διερευνείται στην παρούσα μελέτη είναι το chlorfenapyr (με ονομασία κατά IUPAC: 4-bromo-2-(4-chlorophenyl)-1-ethoxymethyl-5-trifluoromethyl-1H-pyrrole-3-carbonitrile και χημικό τύπο: $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrClF}_3\text{N}_2\text{O}$) (Εικόνα 2), το οποίο έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια για την αντιμετώπιση των εντόμων υγειονομικής σημασίας. Χρησιμοποιείται για την προστασία των προϊόντων με εφαρμογή σε διάφορες επιφάνειες χωρίς να έρχεται σε άμεση επαφή με το προϊόν (Arthur, 2008). Το

chlorfenapyr είναι μία εντομοκτόνος και ακαρεοκτόνος ουσία στομάχου αλλά και επαφής με χαρακτηριστική διελασματική κίνηση. Είναι παράγωγο του αρυλοπυρρολικού διοχαρυγτολομυσίν, ένα μεταβολικό προϊόν του ακτινομύκητα *Streptomyces fumanus*. Θεωρείται εξέλιξη του διοχαρυγτολομυσίν, καθώς δεν εμφανίζει υψηλή τοξικότητα στα θηλαστικά που είναι χαρακτηριστικό της ένωσης αυτής (Ζιώγας & Μάρκογλου, 2017).



Εικόνα 2. Δομή του μορίου του chlorfenapyr (πηγή: from PubChem)

1.4.2.2 Μηχανισμός δράσης

Το chlorfenapyr μετατρέπεται σε έναν ενεργό μεταβολίτη από τη δράση της οξειδάσης. Ο μεταβολίτης αυτός προκαλεί αποσύνδεση του συστήματος της οξειδωτικής φωσφορλίωσης διακόπτοντας την ροή των ηλεκτρονίων δια μέσου των μιτοχονδριακών μεμβρανών, με αποτέλεσμα την διακοπή σύνθεσης της ATP από ADP και την απώλεια παραγωγής ενέργειας που οδηγεί στην δυσλειτουργία του κυττάρου και τον θάνατο του οργανισμού (Treacy et al., 1994; Rand, 2004; Ζιώγας & Μάρκογλου, 2017).

1.4.2.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Το chlorfenapyr έχει μοριακό βάρος 407.6, χαμηλή υδατοδιαλυτότητα (0.12-0.14 mg/L), θεωρείται ως λιπόφιλο από τον λογαριθμικό συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού ($\log P = 4.83$). Έχει χαμηλή πτητικότητα (4.05×10^{-8} Torr στους 25°C). Επιπλέον έχει συντελεστή κατανομής οργανικού άνθρακα (K_{oc}) γύρω στις 11,500, συνεπώς προσκολλά

σε οργανικά σωματίδια και παραμένει αμετάβλητο στο έδαφος. Δεν είναι εκρηκτικό, εύφλεκτο ή οξειδωτικό και έχει παρατηρηθεί σταθερό ακόμα και μετά από 2 χρόνια αποθήκευση. Η συμπεριφορά του στο νερό είναι σχετικά σταθερή στο σκοτάδι με χρόνο ημιζωής περισσότερο από 30 ημέρες, ενώ παρουσία φωτός η υδρολύεται με χρόνο ημιζωής τις 5-7 ημέρες. Στο έδαφος είναι σταθερό και ο χρόνος ημιζωής του ανεξάρτητα από την παρουσία ή όχι φωτός κυμαίνεται στις 230-250 ημέρες. Η ημερήσια αποδεκτή πρόσληψη (ADI) από τους οργανισμούς είναι 0.015mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα σύμφωνα με την βάση δεδομένων για παρασιτοκτόνα της Ευρωπαϊκής ένωσης (EU Pesticides database). Είναι ελαφρώς τοξικό στα θηλαστικά (κατάποση, επαφή με το δέρμα) και αρκετά τοξικό στα πτηνά και στους υδρόβιους οργανισμούς (Rand, 2004; Horwood, 2007).

1.4.2.4 Χρήσεις

Έχει εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα του έναντι αρκετών εντόμων που έχουν αποκτήσει ανθεκτικότητα σε πολλά ευρείας χρήσης εντομοκτόνα (Raghavendra et al., 2011). Είναι αποτελεσματικό έναντι πολλών εχθρών των αποθηκευμένων προϊόντων όπως το *Tribolium castaneum* (Herbst), το *Tribolium confusum* Jacquelin Duval (Coleoptera: Tenebrionidae), τα *Sitophilus spp.*, το *Rhyzopertha dominica* (F.) ,το *Prostephanus truncates* (Horn) (Coleoptera: Bostrychidae) και το *Liposcelis bostrychophila* Badonnel (Psocoptera: Liposcelididae) (Arthur, 2008, 2009, 2015; Kavallieratos et al., 2011; Athanassiou et al., 2014). Στον αγρό χρησιμοποιείται και ως ακαρεοκτόνο κυρίως ενάντια της οικογένειας Tetranychidae (Seyed-Talebi et al., 2012; Kumari et al., 2017).

1.4.3 Φυσική – Μηχανική καταπολέμηση

Ο περιορισμός και ο έλεγχος των εντόμων αποθηκών μπορεί να επέλθει με διάφορους μηχανικούς και φυσικούς τρόπους. Ο έλεγχος της υγρασίας και της θερμοκρασίας στους αποθηκευτικούς χώρους, η εφαρμογή ακτινοβολίας και αδρανών σκονών καθώς και η φυσική απομάκρυνση των εντόμων αποτελούν τις πιο κοινές φυσικές-μηχανικές μεθόδους αντιμετώπισης εντόμων αποθηκών. Προτιμούνται συχνά από την χημική καταπολέμηση καθώς είναι μέθοδοι φιλικό προς το περιβάλλον χωρίς να επηρεάζουν την ποιότητα του προϊόντος αφήνοντας υπολείμματα. Βέβαια το μεγάλο αρνητικό αυτών

των μεθόδων είναι το κόστος εφαρμογής που συχνά είναι περιοριστικός παράγοντας για την εφαρμογή τους.

Είναι γνωστό ότι στα έντομα η θερμοκρασία λαμβάνει σημαντικό ρόλο στον βιολογικό τους κύκλο (Paranikolaou et al., 2014). Η εφαρμογή ακραίων θερμοκρασιών και ο συνδυασμός τους με την κατάλληλη υγρασία μπορεί από μόνη της να προκαλέσει τον θάνατο, σε συνδυασμό μάλιστα με άλλους τρόπους αντιμετώπισης έχει ακόμα καλύτερα αποτελέσματα (Fields, 1992; Fields & White, 2002; Opit et al., 2011). Γενικότερα ο έλεγχος των συνθηκών του αποθηκευτικού χώρου επηρεάζει τον έλεγχο των εντόμων. Η μείωση των συγκεντρώσεων του οξυγόνου (O_2) και η αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) φαίνεται έχει τοξική επίδραση στα έντομα αποθηκών. Η χρήση λοιπόν της ελεγχόμενης ατμόσφαιρας έχει αυξηθεί καθότι συμβαδίζει με την διατήρηση ποιότητας των βιολογικών προϊόντων και φέρει τα επιθυμητά αποτελέσματα για τον έλεγχο των παρασίτων (Phillips & Throne, 2010).

Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι η χρήση ιονίζουσων και μη ακτινοβολιών και η εφαρμογή αδρανών σκονών (γη διατόμων) έχει αναπτυχθεί τελευταία διότι φαίνεται να αντιμετωπίζει σε σημαντικό βαθμό τους εχθρούς αποθηκευμένων προϊόντων. Ακόμα καλύτερα αποτελέσματα μπορούν να επέλθουν με την ταυτόχρονη ρύθμιση θερμοκρασίας και υγρασίας (Dowdy & Fields, 2002; Hallman & Phillips, 2008; Phillips & Throne, 2010). Βέβαια ο πιο φυσικός τρόπος είναι η απομάκρυνση των εντόμων από το προϊόν με την χρήση κοσκίνων και φυγοκεντρικών συσκευών. Σε μεγάλη κλίμακα βέβαια, αυτός ο τρόπος δεν είναι εφικτός.

1.4.4 Βιολογική καταπολέμηση

Στην κατηγορία των βιολογικών μεθόδων καταπολέμησης ανήκουν η χρήση φυσικών εχθρών και εντομοπαθογόνων, η χρήση φερομονών για την παρεμπόδιση της σύζευξης των εντόμων καθώς και αιθέρια έλαια με εντομοτοξική ή εντομοαπωθητική δράση. Από μόνες τους οι βιολογικές μέθοδοι δεν μπορούν να αντιμετωπίσουν ικανοποιητικά τους εχθρούς αποθηκών και για αυτό τον λόγο συνήθως συνδυάζονται με άλλες μεθόδους καταπολέμησης.

Η βιολογική καταπολέμηση δια μέσου φυσικών εχθρών και μικροοργανισμών φαίνεται να έχει σημαντικά αποτελέσματα στην αντιμετώπιση των εχθρών αποθηκών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα έντομα της οικογένειας Anthoridae που χαρακτηρίζονται ως αρπακτικά και μπορούν να μειώσουν τους πληθυσμούς των εντόμων χωρίς να επηρεάσουν τα προϊόντα. Παρασιτοειδή όπως το *Theocolax elegans* μπορεί να περιορίσει ικανοποιητικά το μέγεθος του πληθυσμού των εντόμων καθώς παρασιτεί στις προνύμφες τους. Για την επίτευξη των μεθόδων αυτών απαιτείται η εφαρμογή του φυσικού εχθρού την κατάλληλη χρονικά περίοδο (Flinn & Hagstrum, 2001; Ballal & Yamada, 2016). Όσον αφορά τα μικρόβια που χρησιμοποιούνται για την βιολογική καταπολέμηση, μπορούν να είναι μύκητες, βακτήρια, πρωτόζωα, ιοί, νηματώδεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το βακτήριο *Bacillus thuringiensis* το οποίο παράγει ενδοτοξίνες, που ενεργοποιούνται στον πεπτικό σωλήνα των εντόμων μετά την κατάποση και καταστρέφουν τα επιθηλιακά κύτταρα του μεσεντέρου (Ζιώγας & Μάρκογλου, 2017).

Οι φερομόνες που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση των εντόμων αποθηκών έχουν κυρίως ελκυστική δράση δηλαδή, προσελκύουν άτομα που δεν έχουν προλάβει να συζευχθούν και παρεμποδίζει την επικείμενη σύζευξη και την αύξηση του πληθυσμού τους. Η χρήση τους γίνεται συνήθως για την παρακολούθηση των πληθυσμών αλλά έχουν παρατηρηθεί τρόποι μαζικής παγίδευσης που ελέγχουν τον πληθυσμό των εντόμων (Τζανακάκης, 1995; Phillips & Throne, 2010).

Τα αιθέρια έλαια και άλλα παράγωγα φυτικών οργανισμών όπως σκόνες και υδάτινα εκχυλίσματα έχουν βρεθεί αποτελεσματικά έναντι πλήθους εντόμων. Όμως η χρήση τους παραμένει περιορισμένη καθώς τα περισσότερα είναι ασταθείς ενώσεις και διασπώνται εύκολα στο περιβάλλον μετά από την έκθεση τους σε υψηλές θερμοκρασίες, φως, και αέρα. Βέβαια υπάρχουν πάρα πολλές οικογένειες φυτών που έχουν μελετηθεί για την εντομοτοξική και εντομοαπωθητική δράση τους μέσω των παραγώγων τους, εκ των οποίων αξίζουν να επισημανθούν οι οικογένειες Myrtaceae, Lamiaceae και Asteraceae (Polatoğlu & Karakoç, 2015; Kłys et al., 2017).

1.5 Χρωματογραφία

Η ανάλυση της υπολειματικότητας των γεωργικών φαρμάκων επιτυγχάνεται κυρίως με τεχνικές ενόργανης χημικής ανάλυσης, με συνηθέστερες τις χρωματογραφικές μεθόδους ανάλυσης. Χρωματογραφία ορίζεται η μέθοδος διαχωρισμού των συστατικών ενός μίγματος, τα οποία έχουν διαφορετική κατανομή μεταξύ μιας ακίνητης (stationary) και μιας κινητής φάσης. Ο βασικός διαχωρισμός των χρωματογραφικών τεχνικών πραγματοποιείται ανάλογα με την φύση της κινητής φάσης, έτσι η χρωματογραφία χωρίζεται σε αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC), υγρή χρωματογραφία (Liquid Chromatography, LC) και χρωματογραφία ρευστού σε υπερκρίσιμη κατάσταση (Supercritical Fluid Chromatography, SFC). Σήμερα όμως χρησιμοποιούνται κυρίως η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC), η χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (Thin Layer Chromatography, TLC), η GC και η SFC. Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για ποιοτική, ποσοτική ανάλυση και παράλληλα για την ταυτοποίηση και τον προσδιορισμό οργανικών ουσιών πολύπλοκων δειγμάτων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η ανάλυση εντομοκτόνων, πετρελαιοειδών, φυσικών προϊόντων κ.α. Η υγρή χρωματογραφία υψηλής εκτέλεσης (HPLC) χρησιμοποιείται συνήθως για την ποσοτική ανάλυση μιγμάτων με πολύπλοκη σύσταση και αποτελεί την βασικότερη τεχνική φαρμακευτικής και βιολογικής ανάλυσης, ακόμα και σε ουσίες με πολύ μικρές συγκεντρώσεις (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου & Πατσιάς, 2009).

1.6 Σκοπός της παρούσας μελέτης

Η ανάγκη για την αντιμετώπιση των εντόμων αποθηκών είναι μεγάλη, πόσο μάλλον για το *S. oryzae* που αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους εχθρούς των αποθηκευμένων προϊόντων και παρουσιάζει την τάση να κυριαρχεί έναντι των συγγενικών του ειδών στους χώρους αποθήκευσης, ενώ εξαπλώνεται σε ποικιλία κλιματικών περιοχών. Το chlorfenapyr είναι μια νέα σχετικά εντομοτοξική ουσία με παρουσία μόλις 20 χρόνια. Η έλλειψη και η σύγχυση των δεδομένων για το chlorfenapyr έχουν στερήσει την έγκριση του στην Ευρωπαϊκή Ένωση, παρά την εκτενή χρήση του σε άλλες ηπείρους. Για αυτό το λόγο είναι αναγκαία η περαιτέρω διερεύνηση της χρήσης του. Με βάση τα παραπάνω, σκοπός της παρούσας μελέτης είναι:

1. Η αξιολόγηση της άμεσης και υπολειμματικής δράσης του chlorfenapyr ως εντομοκτόνο επαφής ενάντια στα ενήλικα του *S. oryzae* σε επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου παρουσία ή απουσία φωτός.
2. Ο έλεγχος της πορείας των υπολειμμάτων του chlorfenapyr σε επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου παρουσία ή απουσία φωτός.

Κεφάλαιο 2: Υλικά και μέθοδοι

2.1 Γενικά

Η εκπόνηση του πειράματος πραγματοποιήθηκε με τη συνεργασία των Εργαστηρίων Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας και Εντομολογίας και Γεωργικής Ζωολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Το πείραμα διήρκεσε συνολικά 10 μήνες, από τον Νοέμβριο του 2017 μέχρι τον Αύγουστο του 2018. Αφορούσε αφενός την πραγματοποίηση εργαστηριακών βιοδοκιμών με το εντομοκτόνο σκεύασμα Mythic SC 10 (chlorfenapyr 10% β/ο) για να μελετηθεί η αποτελεσματικότητα του σκευάσματος σε διαφορετικές επιφάνειες (τσιμέντο και μέταλλο) για 90 μέρες έναντι του *Sitophilus oryzae* και αφετέρου την παρακολούθηση των υπολειμμάτων του chlorfenapyr σε επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου και σε συνθήκες παρουσίας ή μη φωτός για χρονικό διάστημα 120 ημερών.

2.2 Εκτροφή εντόμων

Για την εκπόνηση του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 3.840 ενήλικα *S. oryzae*, η εκτροφή των οποίων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Εντομολογίας. Από παλαιότερες εκτροφές συλλέχθηκαν περίπου 1.000 ενήλικα, τα οποία διαμοιράστηκαν σε γυάλινα βάζα ποικίλων μεγεθών που περιείχαν σκληρό σιτάρι (*Triticum durum*) ως θρεπτικό υπόστρωμα. Της χρησιμοποίησης του σιταριού προηγήθηκε η κατάψυξη των απαιτούμενων ποσοτήτων στους -20 °C για 2 μέρες ώστε να επιτευχθεί η θανάτωση των εναπομεινάντων ωών. Τα στόμια των βάζων καλύφθηκαν με Fluon (Northern Products, Rhode Island, USA) για να παρεμποδιστεί η διαφυγή των εντόμων, ενώ στη συνέχεια τα βάζα καλύφθηκαν με διπλή υφασμάτινη σίτα που επέτρεπε τον αερισμό τους. Οι εκτροφές τοποθετήθηκαν σε ειδικό θάλαμο (25 °C και 55% σχετική υγρασία), όπου αφέθηκαν να συζευχθούν και να ωοτοκήσουν. Έπειτα από 4-6 εβδομάδες, διάστημα αρκετό για την ενηλικίωση των εντόμων (38-40 ημέρες βιολογικός κύκλος στους 28 °C), συλλέχθηκε ένας ικανοποιητικός αριθμός ενηλίκων για την αρχή των βιοδοκιμών. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβανόταν καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος, ώστε να υπάρχουν συνεχώς διαθέσιμα έντομα για τις βιοδοκιμές σε μηνιαία βάση.

2.3 Παρασκευή και εφαρμογή ψεκαστικού διαλύματος

2.3.1 Παρασκευή ψεκαστικού διαλύματος

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε το εμπορικό σκεύασμα Mythic 10 SC (BASF Hellas) Το σκεύασμα περιέχει τη δραστική chlorfenapyr σε περιεκτικότητα 10% β/ο (89,36% β/β βοηθητικές ουσίες) σε μορφή συμπυκνωμένου εναιωρήματος (SC). Προκειμένου να εκμηδενιστούν οι πιθανότητες σφαλμάτων κατά την εφαρμογή του εντομοκτόνου στις επιφάνειες παρασκευάστηκαν 3 ψεκαστικά διαλύματα (A, B, C) σε ογκομετρικές φιάλες των 100mL το καθένα (Εικόνα 3). Το κάθε ψεκαστικό διάλυμα περιείχε 0,95 mL σκευάσματος (Mythic 10 SC) και αντιστοιχεί σε συγκέντρωση ψεκαστικού διαλύματος 0,95 mg Active Ingredient/mL. Η δόση εφαρμογής σκευάσματος που χρησιμοποιήθηκε (0,016 mg a.i./cm²), συστήνεται για περιπτώσεις σοβαρής προσβολής ή σε πολύ απορροφητικές επιφάνειες.



Εικόνα 3. Ψεκαστικά διαλύματα (A, B, C) σε ογκομετρικές φιάλες των 100mL.

2.3.2 Διαδικασία ψεκασμού

Ο όγκος ψεκαστικού διαλύματος που εφαρμόστηκε σε κάθε τρυβλίο με τη χρήση αερογράφου (Εικόνα 4) ήταν 1mL. Η διαδικασία του ψεκασμού των τρυβλίων πραγματοποιήθηκε σε απομονωμένο χώρο και κατά τη διάρκεια του οποίου τα φιαλίδια με το ψεκαστικό διάλυμα ανακινούνταν συχνά. Παράλληλα, ψεκάστηκαν τρυβλία μόνο με απεσταγμένο νερό για να χρησιμοποιηθούν ως μάρτυρες. Έπειτα, τα τρυβλία αφέθηκαν σε συνθήκες δωματίου για 24 ώρες να στεγνώσουν. Όλα τα τρυβλία παρέμειναν καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος κάτω

από ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας (25 °C) και σχετικής υγρασίας (55% Σ.Υ). Τα μισά τρυβλία αποθηκεύτηκαν σε συνθήκες πλήρους σκότους, ενώ τα υπόλοιπα εκτέθηκαν στο φως (περίπου 600 lux) με φωτοπερίοδο 12 ώρες φως:12 ώρες σκοτάδι (Εικόνα 5).



Εικόνα 4. Διαδικασία ψεκασμού σε απομονωμένο περιβάλλον με την χρήση αερογράφου.



Εικόνα 5. Αποθήκευση και έκθεση ψεκασμένων τρυβλίων στο φως.

2.4 Προετοιμασία τρυβλίων-Επιφάνειες και Συνθήκες

Η τύχη και η υπολειμματική δράση του εντομοκτόνου μελετήθηκε σε επιφάνειες τσιμέντου (cement) και μετάλλου (galvanized steel): υλικά ιδιαίτερης υγειονομικής σημασίας, καθώς

χρησιμοποιούνται ευρέως σε αποθήκες σιτηρών, βιομηχανικές εγκαταστάσεις και χώρους επεξεργασίας τροφίμων. Χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά τρυβλία (Petri dishes) διαμέτρου 9cm και επιφάνειας πυθμένα 59,4cm². Τα προαναφερθέντα υλικά (τσιμέντο, μέταλλο) κάλυπταν τον πυθμένα των τρυβλίων και αποτέλεσαν την περιοχή ψεκασμού του εντομοκτόνου.

Για την παρασκευή του τσιμέντου χρησιμοποιήθηκε τσιμεντόσκονη (Heraclès Ενισχυμένο, Lafarge) και νερό σε αναλογία 2:1. Σταδιακά έγινε ανάδευση μέχρι να ομογενοποιηθεί το μίγμα και να αποκτήσει την επιθυμητή υφή (απουσία σβόλων και φυσαλίδων). Χρησιμοποιήθηκαν περίπου 15mL από το μίγμα για να καλυφθεί ο πυθμένας κάθε τρυβλίου.

Οι μεταλλικές επιφάνειες (διάμετρος 8,5 cm) εφαρμόστηκαν στον πυθμένα των τρυβλίων με την βοήθεια κόλλας σιλικόνης (Morris, USA). Σιλικόνη επίσης χρησιμοποιήθηκε περιφερειακά των μεταλλικών επιφανειών επιφάνειας για την κάλυψη στα σημεία επαφής της με τα πλαστικά τοιχώματα του τρυβλίου (Εικόνα 6), ώστε να παραμένουν τα έντομα πάντα στην επιφάνεια του μετάλλου. Σε όλα τα τρυβλία που φιλοξενούσαν έντομα τοποθετήθηκε περιφερειακά των τοιχωμάτων τους Fluon, προκειμένου να αποτραπεί η διαφυγή τους εκτός τρυβλίων. Τέλος, όλα τα τρυβλία στα οποία χρησιμοποιήθηκε σιλικόνη αφήθηκαν 24 ώρες να στεγνώσουν ώστε να αποφευχθεί ο εγκλωβισμός της έντονης οσμής της, που πιθανώς να έβλαπτε τα έντομα και να αλλοίωνε τα αποτελέσματα του πειράματος.



Εικόνα 6. Τρυβλίο Petri με επιφάνεια μετάλλου στον πυθμένα και περιφερειακό σφράγισμα με σιλικόνη.

2.5 Βιοδοκιμές

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 4 σειρές βιοδοκιμών. Οι βιοδοκιμές ξεκίνησαν 24 ώρες μετά τον ψεκασμό ώστε να έχουν στεγνώσει οι επιφάνειες από το ψεκαστικό υγρό και επαναλαμβάνονταν

κάθε 4 εβδομάδες για διάστημα 3 μηνών. Παράλληλα, με τα ψεκασμένα με chlorfenapyr τρυβλία έγιναν βιοδοκιμές και σε ίδιο αριθμό τρυβλίων ψεκασμένων με απεσταγμένο νερό (μάρτυρες). Οι βιοδοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου (επιφάνεια) και σε συνθήκες παρουσίας ή όχι φωτός (συνθήκες φωτισμού). Σε κάθε τρυβλίο (192 τρυβλία συνολικά) τοποθετήθηκαν τυχαία 20 ακμαία *S. oryzae* (3.840 συνολικά άτομα), μαζί με 4-5 σπόρους σκληρού σιταριού. Η αξιολόγηση της θνησιμότητας και του ποσοστού ημιθανών ατόμων (knockdown) των εντόμων έγινε μετά από 3, 7 και 14 ημέρες έκθεσης. Μετά από κάθε έλεγχο όσα άτομα του *S. oryzae* δεν είχαν επιβιώσει (Εικόνα 7), αφαιρούνταν από τα τρυβλία. Υπήρχαν δύο επαναλήψεις για κάθε μεταχείριση, ενώ η όλη διαδικασία επαναλήφθηκε 3 φορές (3 x 2 = 6 τρυβλία για κάθε μεταχείριση).



Εικόνα 7. Ενήλικα *S. oryzae* σε χαρακτηριστική θέση θανάτου με ανασηκωμένα τα άκρα.

2.6 Παρακολούθηση πορείας υπολειμμάτων του chlorfenapyr

Η πορεία των υπολειμμάτων του chlorfenapyr στις επιφάνειες καταγράφηκε με τον προσδιορισμό τους σε χρονικά διαστήματα (0, 3, 7, 15, 30, 60, 90, 120 ημέρες) μετά την εφαρμογή του ψεκαστικού διαλύματος στα τρυβλία. Η πρώτη μέρα μέτρησης (ημέρα 0) πραγματοποιήθηκε 24 ώρες μετά τον ψεκασμό ώστε να έχουν στεγνώσει οι επιφάνειες από το

ψεκαστικό υγρό. Ο προσδιορισμός του chlorfenapyr πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης μετά την εκχύλισή τους από τις επιφάνειες. Κάθε τρυβλίο (96 συνολικά) εκχυλίστηκε με 15mL μεθανόλης (analytical MeOH) με ανακίνηση για 15 λεπτά. Ακολουθούσε ογκομέτρηση του εκχυλίσματος, μεταφορά μέρους του εκχυλίσματος σε φιαλίδια χρωματογραφίας και αποθήκευση των εκχυλισμάτων μέχρι την έγχυση τους στο χρωματογραφικό σύστημα.

Για την ανάλυση και τον προσδιορισμό του chlorfenapyr χρησιμοποιήθηκε σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή υπεριώδους (HPLC-UV), Hewlett Packard 1100. Η καταγραφή και η επεξεργασία του χρωματογραφικού συστήματος έγινε με το πρόγραμμα HP Chem Station. Ο όγκος έκχυσης ήταν 20 μ L και η χρωματογραφική ανάλυση έγινε ισοκρατικά. Η κινητή φάση αποτελούνταν από μίγμα νερού (με φορμικό οξύ 0,1%) και μεθανόλης σε αναλογία 22% και 78%, αντίστοιχα. Η ροή της κινητής φάσης 1 mL/min. Για το διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφική στήλη Zorbax SB-C18 (4,6 x 150 mm, 5 μ m) της Agilent. Η θερμοκρασία της στήλης ήταν 40°C. Το μήκος κύματος το οποίο επιλέχτηκε για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό του chlorfenapyr ήταν τα 260 nm. Ο χρόνος καταγραφής του χρωματογραφικού συστήματος ρυθμίστηκε στα 10 λεπτά.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του chlorfenapyr έγινε με την τεχνική του εξωτερικού προτύπου χρησιμοποιώντας την καμπύλη αναφοράς (calibration curve) που παράχθηκε από εκχύσεις σειράς προτύπων διαλυμάτων chlorfenapyr (10 – 20 – 40 - 60 μ g/mL σε μεθανόλη), τα οποία παρασκευάστηκαν με συνεχείς αραιώσεις από μητρικό διάλυμα chlorfenapyr συγκέντρωσης 1000 μ g/mL σε ακετόνη. Η καμπύλη αναφοράς (μεταβολή της επιφάνειας των χρωματογραφικών κορυφών του chlorfenapyr σε συνάρτηση της συγκέντρωσης των εγχυόμενων προτύπων) έχει την μορφή $y=ax+b$, όπου y: η επιφάνεια της κορυφής της δραστικής ουσίας, x: η συγκέντρωση της ουσίας στα πρότυπα διαλύματα. Η παραπάνω επεξεργασία έγινε με την βοήθεια του προγράμματος Microsoft Excel 2010 (Microsoft).

2.7 Στατιστική ανάλυση

Οι μέσοι όροι των ποσοστών θνησιμότητας και ημιθανών ατόμων αναλύθηκαν με την μέθοδο ανάλυσης διακύμανσης επαναλαμβανόμενων μετρήσεων (Repeated Measures MANOVA), με το χρόνο έκθεσης σαν επαναλαμβανόμενο παράγοντα και την επιφάνεια, το διάστημα αποθήκευσης

και τις συνθήκες φωτισμού σαν κύριους παράγοντες. Αυτή η επιλογή κρίθηκε κατάλληλη καθώς, οι επαναλαμβανόμενες μετρήσεις θνησιμότητας και knockdown πραγματοποιήθηκαν στα ίδια τρυβλία μετά από 3, 7 και 14 ημέρες έκθεσης. Ακόμα, οι μέσοι όροι θνησιμότητας και knockdown για το *S. oryzae*, για κάθε μεταχείριση (μάρτυρας, chlorfenapyr) και χρονικό διάστημα αποθήκευσης (Μήνας 0, 1, 2 και 3), υποβλήθηκαν σε ανάλυση διακύμανσης (ANOVA), προκειμένου να εντοπιστούν οι διαφορές μεταξύ των διαφορετικών χρόνων έκθεσης (3, 7 και 14 ημέρες). Όμοια, οι μέσοι όροι θνησιμότητας και knockdown για το *S. oryzae* για κάθε μεταχείριση (μάρτυρας, chlorfenapyr) και χρόνους έκθεσης (3, 7 και 14 ημέρες) υποβλήθηκαν σε ανάλυση διακύμανσης (ANOVA), για να εντοπιστούν διαφορές μεταξύ των διαφορετικών διαστημάτων αποθήκευσης (0, 1, 2 και 3 μήνες). Σε όλες τις περιπτώσεις, οι πολλαπλές συγκρίσεις των μέσων όρων έγιναν σύμφωνα με το κριτήριο Tukey-Kramer HSD σε επίπεδο σημαντικότητας 5% ($P < 0.05$). Οι μέσοι όροι που αφορούν τη θνησιμότητα και τα knockdown που καταγράφηκαν σε τρυβλία επιφανειών μετάλλου ψεκασμένα με chlorfenapyr, συγκρίθηκαν με τους αντίστοιχους μέσους όρους που καταγράφηκαν σε τρυβλία επιφανειών τσιμέντου ψεκασμένα με chlorfenapyr σύμφωνα με το Student's t-test στο επίπεδο σημαντικότητας 5% ($P < 0.05$). Η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων για τις βιοδοκιμές έγινε με τη βοήθεια του στατιστικού πακέτου JMP 8 (SAS Institute Inc., Cary, North Carolina, USA). Η επεξεργασία για την παραγωγή της καμπύλης αναφοράς καθώς και της παραγωγής της κινητικής εξίσωσης της πορείας του chlorfenapyr έγινε με την βοήθεια του προγράμματος Microsoft Excel 2010 (Microsoft).

Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1 Πορεία υπολειμμάτων chlorfenapyr στις επιφάνειες

Η συγκέντρωση του Chlorfenapyr βρέθηκε ($0,98 \pm 0,09$ mg δ.ο./mL) στο ψεκαστικό υγρό που παρασκευάστηκε. Με βάση τον όγκο ψεκασμού ανά τρυβλίο η αναμενόμενη συγκέντρωση του chlorfenapyr υπολογίστηκε σε $0,98$ mg δ.ο./petri ή $0,017$ mg δ.ο./cm². Ο χρόνος κατακράτησης του εντομοκτόνου chlorfenapyr με βάση το πρότυπο ενέσιμο διάλυμα ήταν 5,2 λεπτά (Εικόνες 8, 9 και 10).

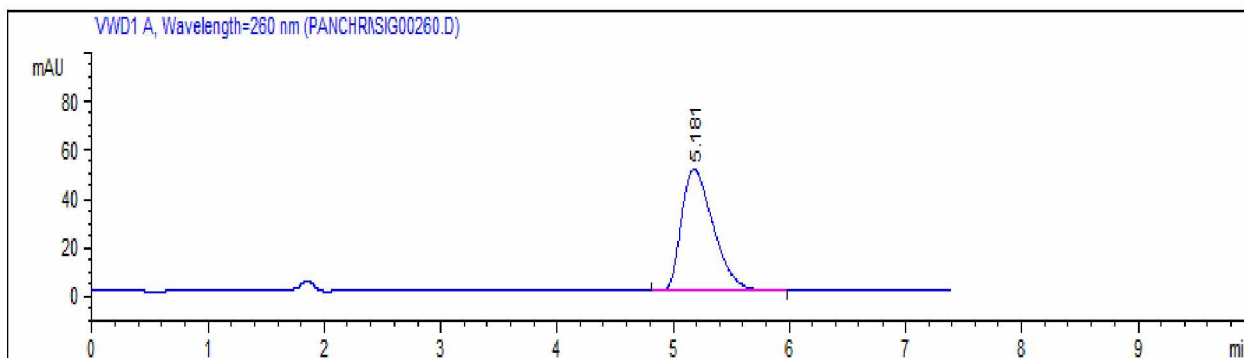
Η αρχική συγκέντρωση του chlorfenapyr βρέθηκε $0,70 \pm 0,23$ mg δ.ο./petri στα τρυβλία με τσιμέντο 24 ώρες μετά τον ψεκασμό (Ημέρα 0). Συγκρίνοντας την αρχική συγκέντρωση με την αναμενόμενη που θα αντιστοιχούσε ανά τρυβλίο με βάση τη συγκέντρωση του ψεκαστικού διαλύματος και τον όγκο του διαλύματος που εφαρμόστηκε ($0,98$ mg δ.ο./mL x 1 mL δ.ο./petri = $0,98$ mg δ.ο./petri) είναι εμφανές ότι η μετρηθείσα αρχική συγκέντρωση υπολείπεται κατά 30% της αναμενόμενης. Αντίθετα στις επιφάνειες μετάλλου δεν παρατηρήθηκε σημαντική μείωση. Πιο συγκεκριμένα την ημέρα 0 στο μέταλλο μετρήθηκαν $0,89 \pm 0,08$ mg δ.ο./petri και στο τσιμέντο $0,70 \pm 0,23$ mg δ.ο./petri (Πίνακες 1 και 2, Διαγράμματα 1 έως 4).

Στις επιφάνειες τσιμέντου σε συνθήκες φωτισμού παρατηρήθηκε μια μείωση της συγκέντρωσης του chlorfenapyr περίπου 35% στις τρεις πρώτες ημέρες μετά την εφαρμογή. Για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα της μελέτης (μέχρι 120 ημέρες) η συγκέντρωση του chlorfenapyr παρέμεινε σχετικά σταθερή, παρουσιάζοντας μικρές αυξομειώσεις (Πίνακας 1, Διαγράμματα 1 έως 4).

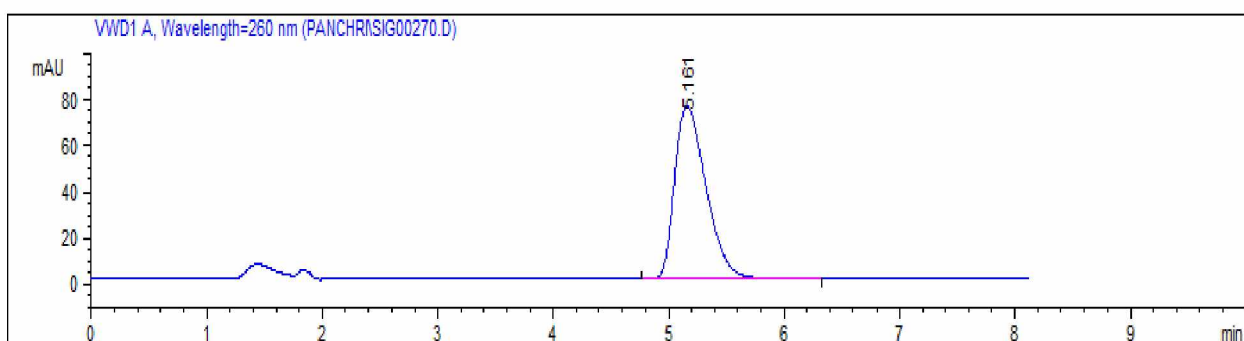
Στις επιφάνειες μετάλλου σε συνθήκες φωτισμού δεν καταγράφηκε σημαντική μείωση των υπολειμμάτων του chlorfenapyr καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος. Συγκεκριμένα στην ημέρα 3 η συγκέντρωση του chlorfenapyr βρέθηκε $0,89 \pm 0,1$ mg δ.ο./petri και στις 120 ημέρες $0,89 \pm 0,06$ mg δ.ο./petri (Πίνακας 2, Διαγράμματα 1 έως 4).

Όσον αφορά τις συνθήκες σκότους, στις επιφάνειες τσιμέντου παρατηρήθηκε μια μείωση της συγκέντρωσης του chlorfenapyr περίπου 20% στις τρεις πρώτες μέρες μετά την εφαρμογή. Όμοια με τις συνθήκες φωτισμού η συγκέντρωση του chlorfenapyr παρέμεινε σταθερή για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα της μελέτης (μέχρι 120 ημέρες), παρουσιάζοντας μικρές αυξομειώσεις (Πίνακας 3, Διαγράμματα 1 έως 4).

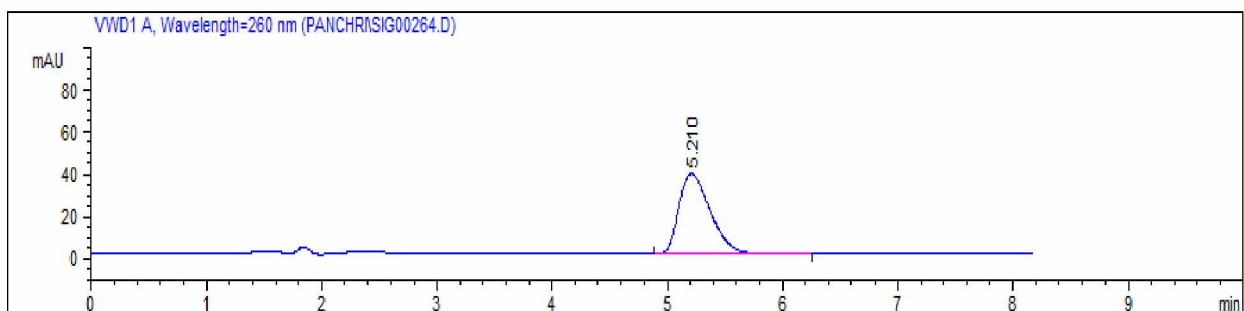
Στις επιφάνειες μετάλλου σε συνθήκες σκότους η συγκέντρωση των υπολειμμάτων του chlorfenapyr παρέμεινε σχετικά σταθερή καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος. Πιο συγκεκριμένα στην ημέρα 3 η συγκέντρωση του chlorfenapyr βρέθηκε $0,97 \pm 0,12$ mg δ.ο./petri και στις 120 ημέρες $0,95 \pm 0,08$ mg δ.ο./petri (Πίνακας 4, Διαγράμματα 1 έως 4).



Εικόνα 8. Χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος chlorfenapyr συγκέντρωσης 40 µg/mL.



Εικόνα 9. Χρωματογράφημα μεθανολικού εκχυλίσματος επιφάνειας μετάλλου παρουσία φωτός (60 HME).



Εικόνα 10. Χρωματογράφημα μεθανολικού εκχυλίσματος επιφάνειας τσιμέντου παρουσία φωτός (60 HME).

Πίνακας 1. Πορεία υπολειμμάτων (mg δ.ο./petri και % της αρχικής συγκέντρωσης) του chlorfenapyr σε επιφάνειες τσιμέντου υπό συνθήκες φωτισμού με την πάροδο του χρόνου μετά τον ψεκασμό. Κάθε τιμή απεικονίζει το μέσο όρο τριών μετρήσεων – επαναλήψεων.

Ημέρες μετά τον ψεκασμό	mg/petri μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	%
Θεωρητική	0,95	-	-
Πραγματική	0,98	0,09	-
Ημέρα 0 (Αρχική)	0,70	0,23	100
Ημέρα 3	0,46	0,07	66
Ημέρα 7	0,41	0,06	59
Ημέρα 15	0,47	0,10	68
Ημέρα 30	0,49	0,13	70
Ημέρα 60	0,41	0,09	59
Ημέρα 90	0,49	0,25	70
Ημέρα 120	0,37	0,18	53

Πίνακας 2. Πορεία υπολειμμάτων (mg δ.ο./petri και % της αρχικής συγκέντρωσης) του chlorfenapyr σε επιφάνειες μετάλλου υπό συνθήκες φωτισμού με την πάροδο του χρόνου μετά τον ψεκασμό. Κάθε τιμή απεικονίζει το μέσο όρο τριών μετρήσεων – επαναλήψεων.

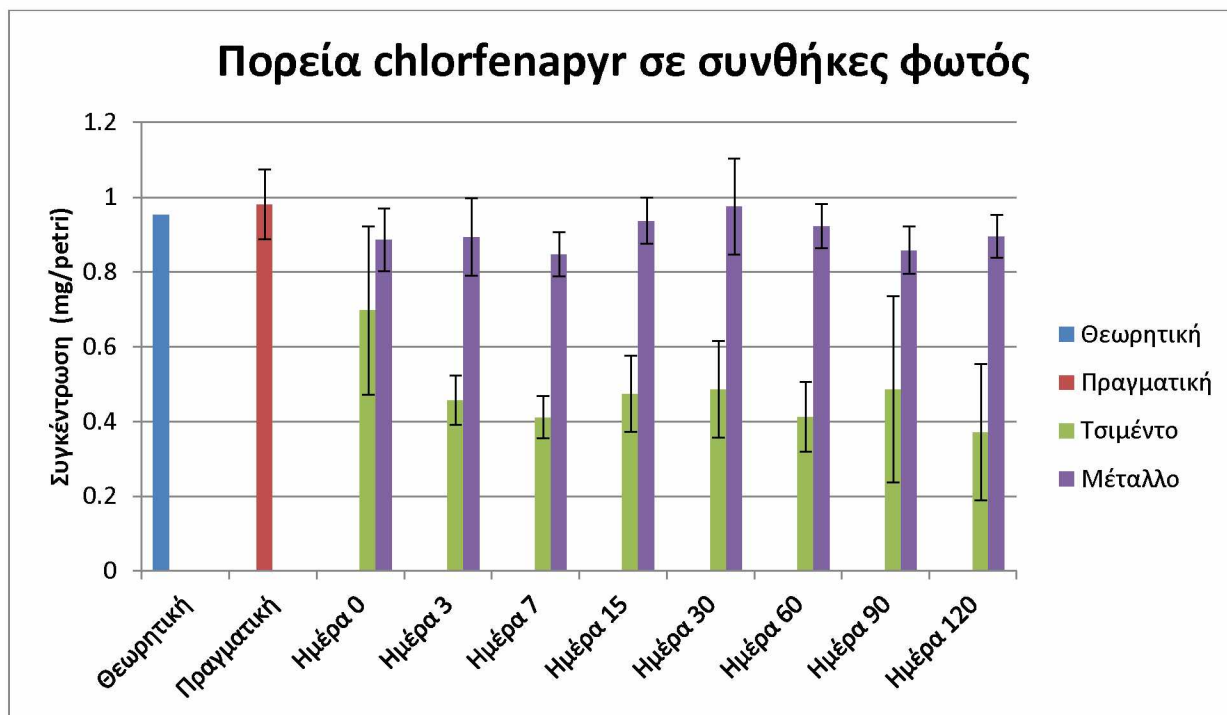
Ημέρες μετά τον ψεκασμό	mg/petri μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	%
Θεωρητική	0,95	-	-
Πραγματική	0,98	0,09	-
Ημέρα 0 (Αρχική)	0,89	0,08	100
Ημέρα 3	0,89	0,10	101
Ημέρα 7	0,85	0,06	96
Ημέρα 15	0,94	0,06	106
Ημέρα 30	0,97	0,13	110
Ημέρα 60	0,92	0,06	104
Ημέρα 90	0,86	0,06	97
Ημέρα 120	0,89	0,06	101

Πίνακας 3. Πορεία υπολειμμάτων (mg δ.ο./petri και % της αρχικής συγκέντρωσης) του chlorfenapyr σε επιφάνειες τσιμέντου απουσία φωτός με την πάροδο του χρόνου μετά τον ψεκάσμο. Κάθε τιμή απεικονίζει το μέσο όρο τριών μετρήσεων – επαναλήψεων.

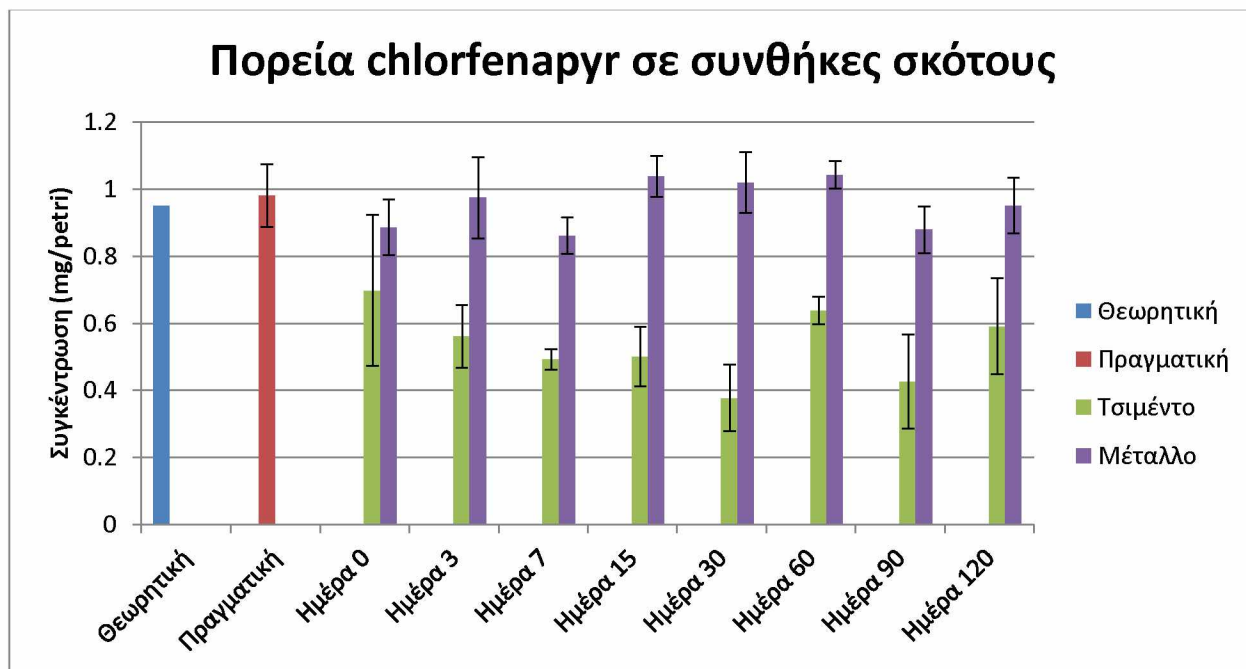
Ημέρες μετά τον ψεκάσμο	mg/petri μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	%
Θεωρητική	0,95	-	-
Πραγματική	0,98	0,09	-
Ημέρα 0 (Αρχική)	0,70	0,23	100
Ημέρα 3	0,56	0,09	80
Ημέρα 7	0,49	0,03	71
Ημέρα 15	0,50	0,09	72
Ημέρα 30	0,38	0,10	54
Ημέρα 60	0,64	0,04	92
Ημέρα 90	0,43	0,14	61
Ημέρα 120	0,59	0,14	85

Πίνακας 4. Πορεία υπολειμμάτων (mg δ.ο./petri και % της αρχικής συγκέντρωσης) του chlorfenapyr σε επιφάνειες μετάλλου απουσία φωτός με την πάροδο του χρόνου μετά τον ψεκάσμο. Κάθε τιμή απεικονίζει το μέσο όρο τριών μετρήσεων – επαναλήψεων.

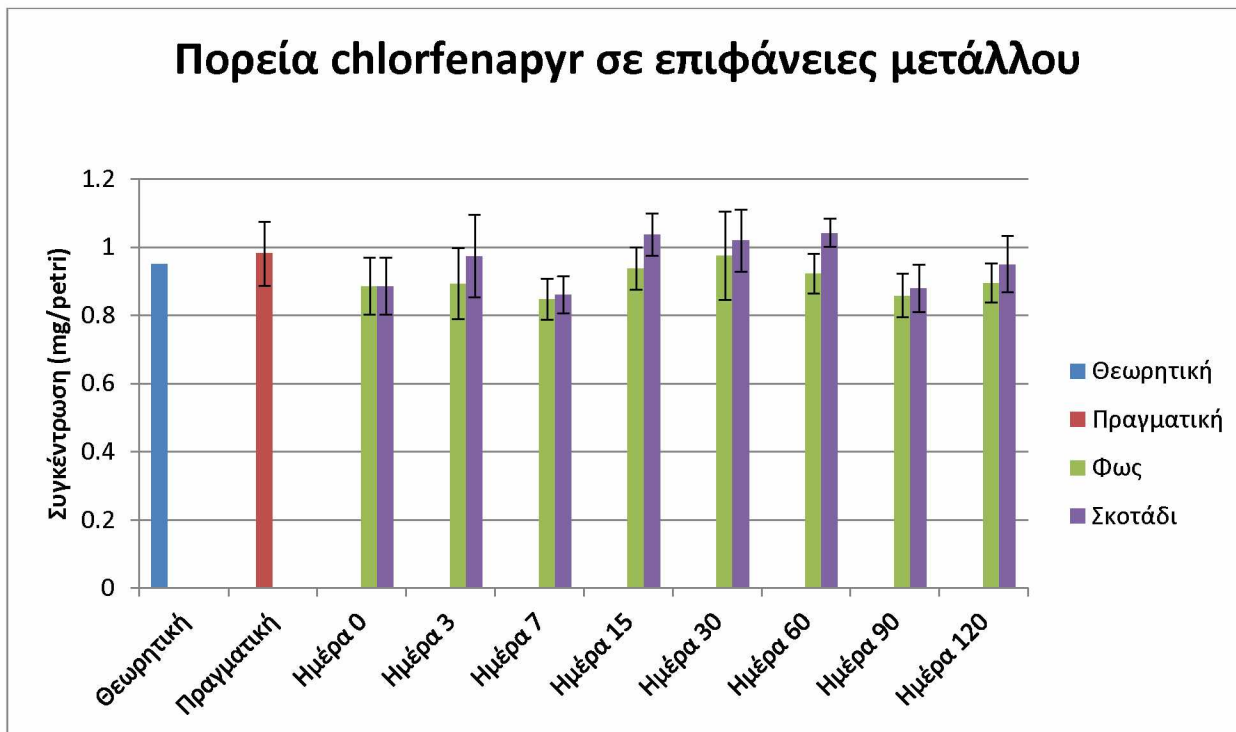
Ημέρες μετά τον ψεκάσμο	mg/petri μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	%
Θεωρητική	0,95	-	-
Πραγματική	0,98	0,09	-
Ημέρα 0 (Αρχική)	0,89	0,08	100
Ημέρα 3	0,97	0,12	110
Ημέρα 7	0,86	0,05	97
Ημέρα 15	1,04	0,06	117
Ημέρα 30	1,02	0,09	115
Ημέρα 60	1,04	0,04	118
Ημέρα 90	0,88	0,07	99
Ημέρα 120	0,95	0,08	107



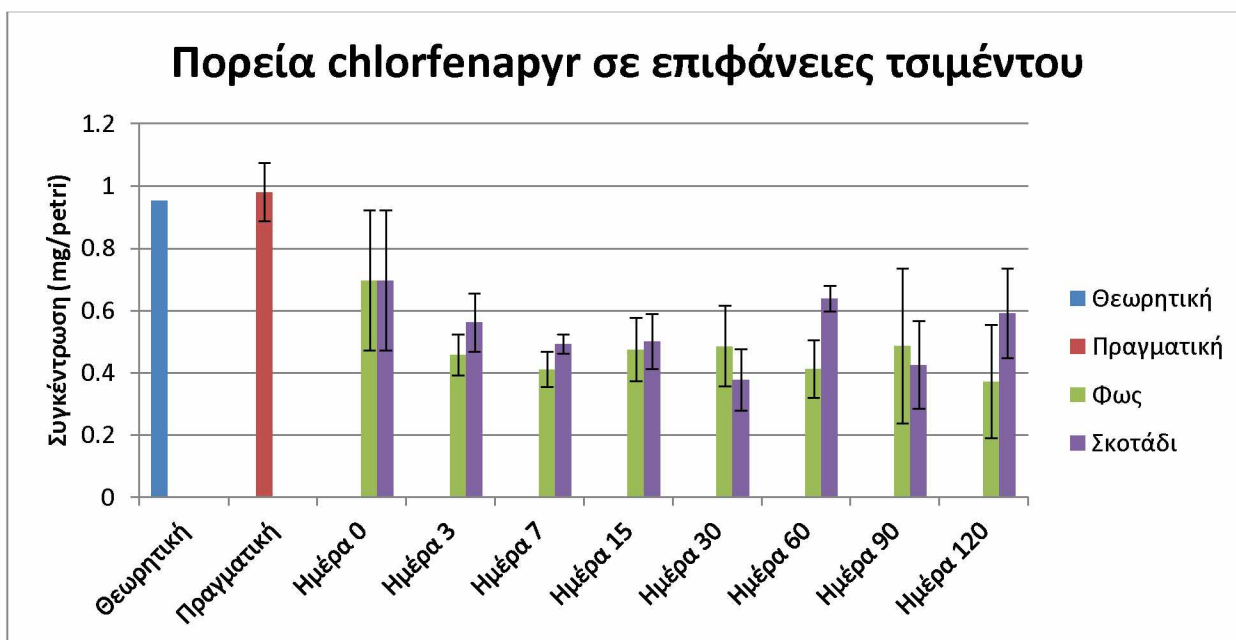
Γράφημα 1. Συγκεντρώσεις (μέση τιμή ± τυπική απόκλιση, n=3) του chlorfenarug στις επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου **παρουσία φωτός** με την πάροδο του χρόνου.



Γράφημα 2. Συγκεντρώσεις (μέση τιμή ± τυπική απόκλιση, n=3) του chlorfenarug στις επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου **απουσία φωτός** με την πάροδο του χρόνου.



Γράφημα 3. Συγκεντρώσεις (μέση τιμή ± τυπική απόκλιση, n=3) του chlorfenaryg στις επιφάνειες μετάλλου παρουσία και απουσία φωτός με την πάροδο του χρόνου.



Γράφημα 4. Συγκεντρώσεις (μέση τιμή ± τυπική απόκλιση, n=3) του chlorfenaryg στις επιφάνειες τσιμέντου παρουσία και απουσία φωτός με την πάροδο του χρόνου.

3.2 Αποτελέσματα βιοδοκιμών

Η θνησιμότητα των ενήλικων *S. oryzae* επηρεάστηκε στατιστικώς σημαντικά από το διάστημα αποθήκευσης, το είδος της επιφάνειας και τον χρόνο έκθεσης, ενώ δεν ήταν στατιστικώς σημαντική η επίδραση της έκθεσης στο φως (Πίνακας 5). Ακόμα, ήταν στατιστικώς σημαντικές σε όλες τις περιπτώσεις οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων, με εξαίρεση τις αλληλεπιδράσεις των συνθηκών φωτισμού με τους άλλους παράγοντες (Πίνακας 5). Η μέση θνησιμότητα των ενήλικων ατόμων *S. oryzae* έπειτα από 3, 7 και 14 ημέρες έκθεσης σε επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου, ψεκασμένες με chlorfenapyr ή απεσταγμένο νερό (Μάρτυρας), για διάστημα αποθήκευσης 0, 1, 2 και 3 μηνών στο φως παρουσιάζονται στον Πίνακα 6 και στα Διαγράμματα 5 έως 8. Τα αντίστοιχα ποσοστά θνησιμότητας που μετρήθηκαν στο σκοτάδι παρουσιάζονται στον Πίνακα 7 και στα Διαγράμματα 9 έως 12. Η θνησιμότητα στις επιφάνειες τσιμέντου παρουσία φωτός για το μάρτυρα μετά από 3 ημέρες έκθεσης ήταν αρκετά χαμηλή (<10%) για τους Μήνες 0, 2 και 3 και για το Μήνα 1 έφθασε το 17,5%. Μετά από 7 και 14 ημέρες έκθεσης, η θνησιμότητα στους μάρτυρες του τσιμέντου στο φως κυμάνθηκε στις περισσότερες περιπτώσεις σε φυσιολογικά επίπεδα (14-28%), με εξαίρεση κάποιες ακραίες τιμές [14 ημέρες έκθεσης στον Μήνα 0 (40%), 7 και 14 ημέρες έκθεσης στον Μήνα 1 (38 και 52% αντίστοιχα)]. Η θνησιμότητα στα τρυβλία τσιμέντου που είχαν ψεκασθεί με chlorfenapyr ήταν αρκετά ανεβασμένη (63,3%) ακόμα και μετά από μόλις 3 ημέρες έκθεσης στην πρώτη σειρά βιοδοκιμών (Μήνας 0), ενώ έφτασε το 92,5% στο τέλος της βιοδοκιμής (Ημέρα 14). Όμως, ακόμα και μετά από ένα μήνα αποθήκευσης των τρυβλίων στο φως τα ποσοστά θνησιμότητας μειώθηκαν και έφτασαν να είναι παραπλήσια με εκείνα των αντίστοιχων μαρτύρων, ενώ μειώθηκε περαιτέρω με την αύξηση του διαστήματος αποθήκευσης φτάνοντας ως το 15,8% (Ημέρα 14, Μήνας 3) (Πίνακας 6, Διαγράμματα 5 και 6). Τα τρυβλία μάρτυρες στις επιφάνειες μετάλλου που εκτέθηκαν στο φως είχαν χαμηλά ποσοστά θνησιμότητας, τα οποία δεν ξεπέρασαν το 20% στο τέλος κάθε βιοδοκιμής (Ημέρα 14, Μήνες 1, 2 και 3), με εξαίρεση τον Μήνα 0, οπότε καταγράφηκε θνησιμότητα στο μάρτυρα της τάξης του 42,5% μετά από 14 ημέρες έκθεση. Όσον αφορά τις ψεκασμένες με chlorfenapyr επιφάνειες μετάλλου παρουσία φωτός, παρουσιάστηκε αυξημένη θνησιμότητα (>95%) ακόμα και στο μικρότερο διάστημα έκθεσης (Ημέρα 3) για όλους τους μήνες, ενώ ήταν πλήρης (100%) σε κάθε βιοδοκιμή μετά από μόλις 7 ημέρες έκθεσης (Πίνακας 6, Διαγράμματα 7 και 8).

Όσον αφορά στα τρυβλία που αποθηκεύτηκαν στο σκοτάδι, η θνησιμότητα στους μάρτυρες τσιμέντου μετά το πέρας της 3 ημέρας ήταν σε όλες τις περιπτώσεις <10%, ακόμα και 0% (Μήνας 3). Στο τέλος των βιοδοκιμών (Ημέρα 14) η θνησιμότητα έφτασε μέχρι 39,2% (Μήνας 0). Όπως είχε παρατηρηθεί και στα τρυβλία που εκτέθηκαν στο φως, στα ψεκασμένα με chlorfenapyr τρυβλία τσιμέντου αμέσως μετά την εφαρμογή (Μήνας 0) παρατηρήθηκε υψηλή θνησιμότητα (75%) μετά από 3 ημέρες έκθεσης, η οποία έφτασε και το 100% στο τέλος της βιοδοκιμής. Με την αύξηση όμως του διαστήματος αποθήκευσης παρατηρήθηκε βαθμιαία μείωση της θνησιμότητας (Πίνακας 7, Διαγράμματα 9 και 10). Ενδεικτικά, στις βιοδοκιμές που πραγματοποιήθηκαν 1, 2 και 3 μήνες μετά την αποθήκευση η θνησιμότητα ήταν 72,5, 26,7 και 10,8%, αντίστοιχα, στο τέλος της κάθε βιοδοκιμής του μήνα 3. Ειδικά στους Μήνες 2 και 3 τα ποσοστά θνησιμότητας στα ψεκασμένα τρυβλία τσιμέντου κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα με εκείνα των αντίστοιχων μαρτύρων (Πίνακας 7, Διαγράμματα 9 και 10). Τα ποσοστά θνησιμότητας στις επιφάνειες μετάλλου στους μάρτυρες κυμάνθηκαν χαμηλά (<10%) τις πρώτες μέρες της κάθε βιοδοκιμής (Ημέρα 3) και έφτασαν έως το 33,3% (Μήνας 0) στο τέλος των βιοδοκιμών (Ημέρα 14). Όπως και στην περίπτωση των τρυβλίων που εκτέθηκαν στο φως, η θνησιμότητα στις ψεκασμένες με chlorfenapyr επιφάνειες μετάλλου ήταν αρκετά υψηλή (>95%) από τις 3 πρώτες ημέρες κάθε βιοδοκιμής και έφτασαν το 100% από την 7 ημέρα σε όλες τις βιοδοκιμές (Πίνακας 7, Διαγράμματα 11 και 12).

Πίνακας 5. Παράμετροι της πολλαπλής ανάλυσης διακύμανσης επαναλαμβανόμενων μετρήσεων (Repeated measures MANOVA) για τα ποσοστά θνησιμότητας και knockdown ενηλίκων των *Sitophilus oryzae*, μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες (διαστήματα έκθεσης) σε επιφάνειες μετάλλου και τσιμέντου (επιφάνεια) καθώς και σε συνθήκες παρουσίας ή όχι φωτός (συνθήκες φωτισμού) ψεκασμένους με chlorfenapyr και αποθηκευμένους για 0, 1, 2 και 3 μήνες (διαστήματα αποθήκευσης) [βαθμοί ελευθερίας του σφάλματος (error df) = 80].

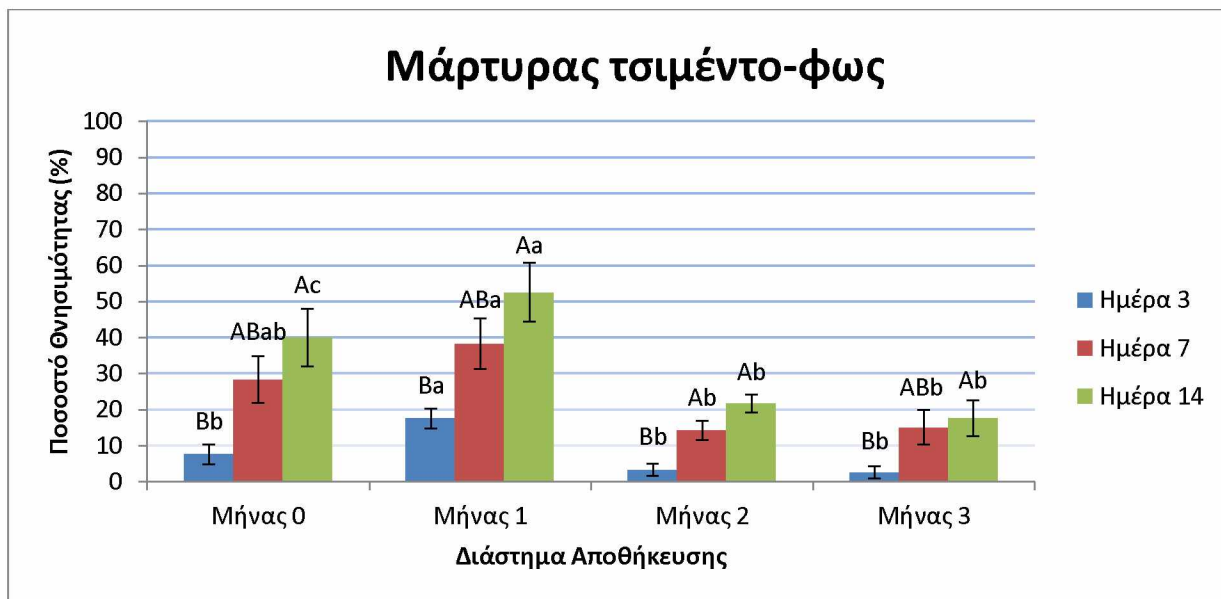
Πηγή παραλλακτικότητας	Knockdown			Θνησιμότητα	
	df	F	P	F	P
<i>Μεταξύ μεταβλητών</i>	15	1,5	0,143	129,1	<,0001
Τιμή αποκοπής	1	7,3	0,009	6512,0	<,0001
Επιφάνεια	1	7,3	0,009	1302,1	<,0001
Συνθήκες φωτισμού	1	0,5	0,502	1,2	0,284
Διάστημα αποθήκευσης	3	2,1	0,104	106,3	<,0001
Επιφάνεια x Συνθήκες φωτισμού	1	0,5	0,502	1,1	0,302
Επιφάνεια x Διάστημα αποθήκευσης	3	2,1	0,104	101,3	<,0001
Συνθήκες φωτισμού x Διάστημα αποθήκευσης	3	0,2	0,928	1,5	0,212
Επιφάνεια x Συνθήκες φωτισμού x Διάστημα αποθήκευσης	3	0,2	0,928	1,6	0,197
<i>Μέσα στις μεταβλητές*</i>	30	1,3	0,161	8,1	<,0001
Διάστημα έκθεσης	2	3,6	0,032	93,8	<,0001
Διάστημα έκθεσης x Επιφάνεια	2	3,6	0,032	83,7	<,0001
Διάστημα έκθεσης x Συνθήκες φωτισμού	2	0,6	0,575	0,6	0,547
Διάστημα έκθεσης x Διάστημα αποθήκευσης*	6	1,9	0,087	8,2	<,0001
Διάστημα έκθεσης x Επιφάνεια x Συνθήκες φωτισμού	2	0,6	0,575	0,6	0,542
Διάστημα έκθεσης x Επιφάνεια x Διάστημα αποθήκευσης*	6	1,9	0,087	10,4	<,0001
Διάστημα έκθεσης x Συνθήκες φωτισμού x Διάστημα αποθήκευσης*	6	0,6	0,767	1,1	0,373
Διάστημα έκθεσης x Επιφάνεια x Συνθήκες φωτισμού x Διάστημα αποθήκευσης*	6	0,6	0,767	1,0	0,424

* Wilks' Lamda approximate *F* value

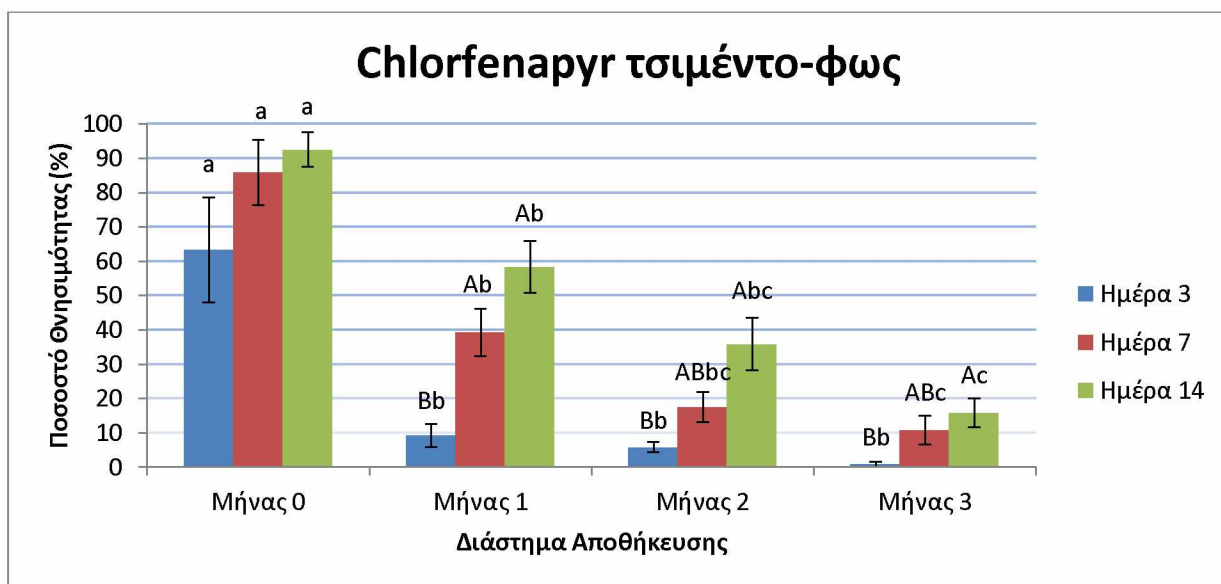
Πίνακας 6. Μέση θνησιμότητα (\pm τυπικό σφάλμα) ενήλικων *Sitophilus oryzae* μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου ψεκασμένες με chlorfenapyr ή απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) μετά από 0, 1, 2 και 3 μήνες αποθήκευσης των επιφανειών σε φως ($n = 6$).

Διάστημα αποθήκευσης & έκθεσης	Θνησιμότητα (%)			
	Τσιμέντο		Μέταλλο	
	Μάρτυρας	chlorfenapyr	Μάρτυρας	chlorfenapyr
<i>Μήνας 0</i>				
Ημέρα 3	7,5 \pm 2,8 Bb	63,3 \pm 15,3 a*	11,7 \pm 3,3 Ba	100,0 \pm 0,0
Ημέρα 7	28,3 \pm 6,4 ABab	85,8 \pm 9,5 a	33,3 \pm 5,1 Aa	100,0 \pm 0,0
Ημέρα 14	40,0 \pm 8,0 Ac	92,5 \pm 5,1 a	42,5 \pm 3,1 Aa	100,0 \pm 0,0
<i>Μήνας 1</i>				
Ημέρα 3	17,5 \pm 2,8 Ba	9,2 \pm 3,3 Bb*	2,5 \pm 1,1 Bb	100,0 \pm 0,0
Ημέρα 7	38,3 \pm 7,0 ABa	39,2 \pm 6,9 Ab*	8,3 \pm 3,3 ABb	100,0 \pm 0,0
Ημέρα 14	52,5 \pm 8,2 Aa	58,3 \pm 7,6 Ab*	17,5 \pm 4,6 Ab	100,0 \pm 0,0
<i>Μήνας 2</i>				
Ημέρα 3	3,3 \pm 1,7 Bb	5,8 \pm 1,5 Bb*	0,8 \pm 0,8 b	99,2 \pm 0,8
Ημέρα 7	14,2 \pm 2,7 Ab	17,5 \pm 4,4 ABbc*	7,5 \pm 3,8 b	100,0 \pm 0,0
Ημέρα 14	21,7 \pm 2,5 Ab	35,8 \pm 7,7 Abc*	16,7 \pm 7,3 b	100,0 \pm 0,0
<i>Μήνας 3</i>				
Ημέρα 3	2,5 \pm 1,7 Bb	0,8 \pm 0,8 Bb*	2,5 \pm 1,7 Bb	95,8 \pm 2,0
Ημέρα 7	15,0 \pm 4,8 ABb	10,8 \pm 4,2 ABc*	14,2 \pm 2,7 Ab	100,0 \pm 0,0
Ημέρα 14	17,5 \pm 5,0 Ab	15,8 \pm 4,2 Ac*	17,5 \pm 2,1 Ab	100,0 \pm 0,0

Για κάθε μεταχείριση (μάρτυρας, chlorfenapyr) και χρονικό διάστημα αποθήκευσης (Μήνας 0, 1, 2 και 3), μέσοι όροι θνησιμότητας που ακολουθούνται από το ίδιο κεφαλαίο γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Για κάθε μεταχείριση και χρονικό διάστημα έκθεσης (Ημέρα 3, 7 και 14), μέσοι όροι θνησιμότητας που ακολουθούνται από το ίδιο μικρό γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Μέσοι όροι με αστερίσκο, που αφορούν στη θνησιμότητα που καταγράφηκε μετά από έκθεση σε επιφάνεια τσιμέντου ψεκασμένη με chlorfenapyr, είναι στατιστικώς σημαντικά διαφορετικοί από τους αντίστοιχους μέσους όρους που καταγράφηκαν σε ψεκασμένη επιφάνεια μετάλλου. Όπου δεν υπάρχουν γράμματα ή αστερίσκοι, δεν καταγράφηκαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές.

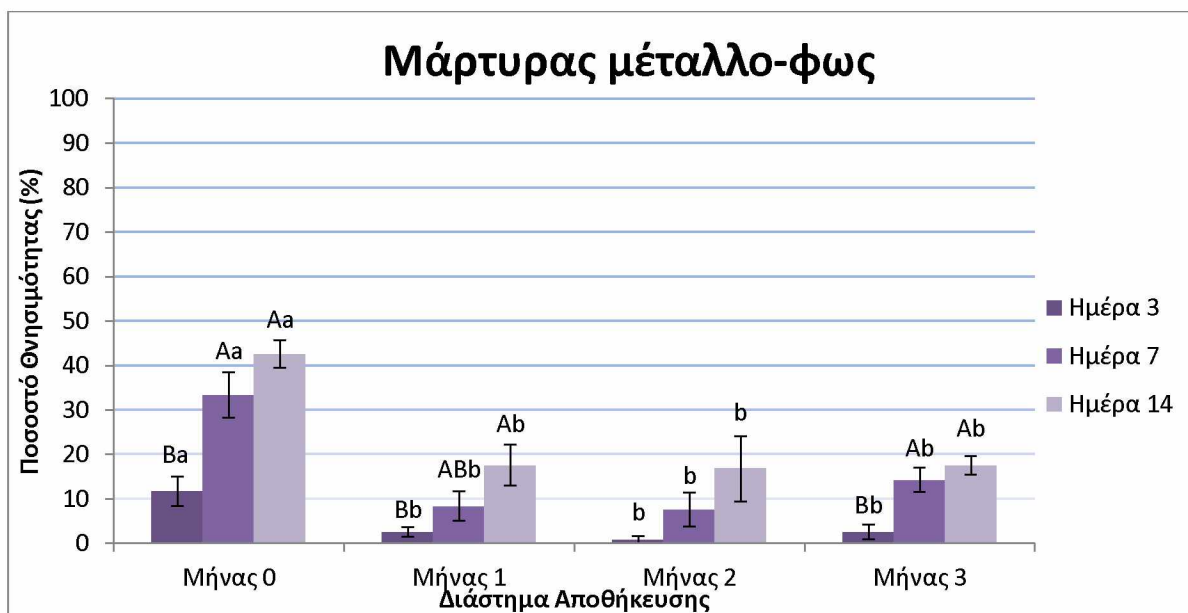


Γράφημα 5. Ποσοστό θνησιμότητας (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων *Sitophilus oryzae* μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας τσιμέντου ψεκασμένα με απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, παρουσία φωτός (n = 6).

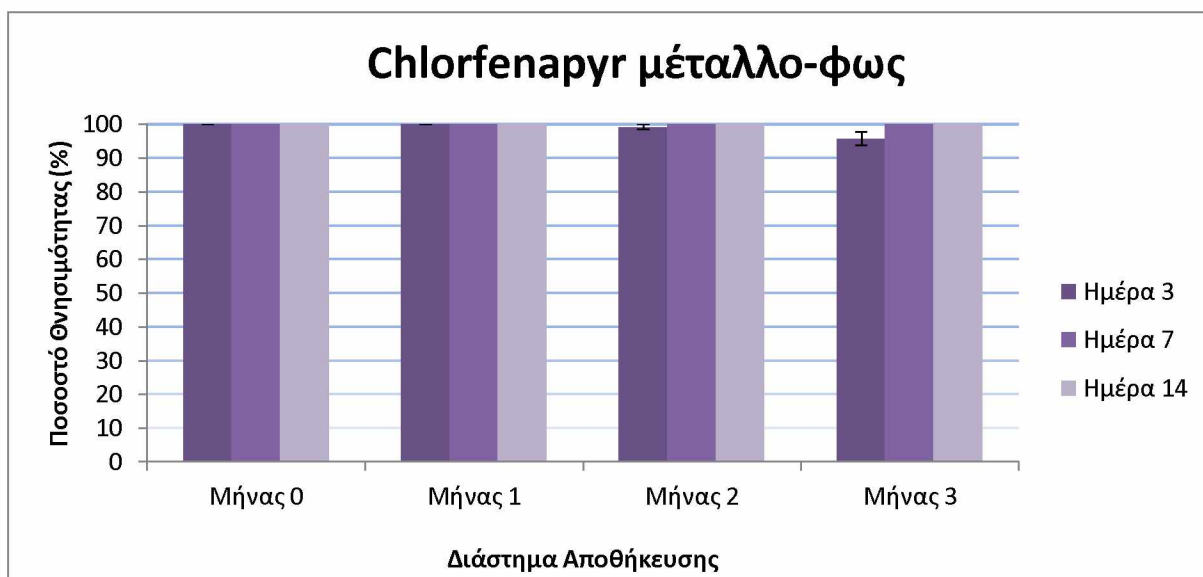


Γράφημα 6. Ποσοστό θνησιμότητας (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων *Sitophilus oryzae* μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας τσιμέντου ψεκασμένα με chlorfenapyr και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, παρουσία φωτός (n = 6).

Μέσοι όροι θνησιμότητας που ακολουθούνται από το ίδιο κεφαλαίο γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους για χρονικό διάστημα αποθήκευσης (Μήνας 0, 1, 2 και 3) σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Μέσοι όροι θνησιμότητας που ακολουθούνται από το ίδιο μικρό γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς για χρονικό διάστημα έκθεσης (Ημέρα 3, 7 και 14) σημαντικά μεταξύ τους σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Όπου δεν υπάρχουν γράμματα δεν καταγράφηκαν στατιστικές σημαντικές διαφορές.



Γράφημα 7. Ποσοστό θνησιμότητας (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων *Sitophilus oryzae* μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας μετάλλου ψεκασμένα με απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, παρουσία φωτός (n = 6).



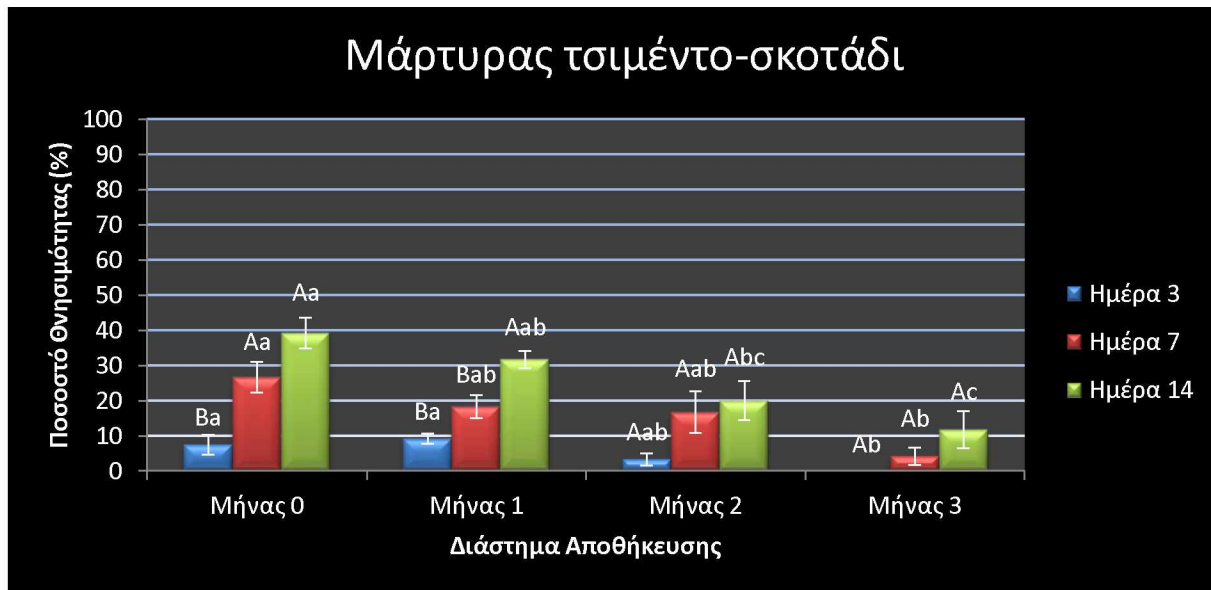
Γράφημα 8. Ποσοστό θνησιμότητας (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων *Sitophilus oryzae* μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας μετάλλου ψεκασμένα με chlorfenapyr και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, παρουσία φωτός (n = 6).

Μέσοι όροι θνησιμότητας που ακολουθούνται από το ίδιο κεφαλαίο γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους για χρονικό διάστημα αποθήκευσης (Μήνας 0, 1, 2 και 3) σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Μέσοι όροι θνησιμότητας που ακολουθούνται από το ίδιο μικρό γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς για χρονικό διάστημα έκθεσης (Ημέρα 3, 7 και 14) σημαντικά μεταξύ τους σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Όπου δεν υπάρχουν γράμματα δεν καταγράφηκαν στατιστικές σημαντικές διαφορές.

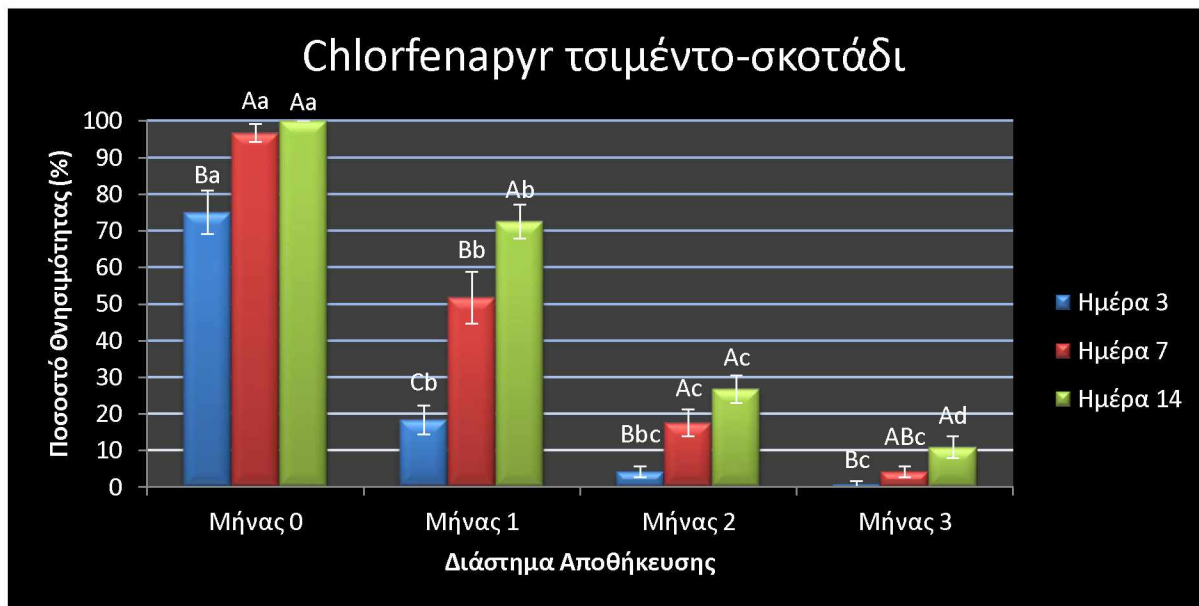
Πίνακας 7. Μέση θνησιμότητα (\pm τυπικό σφάλμα) ενηλίκων *Sitophilus oryzae* μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου ψεκασμένες με chlorfenapyr ή απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) μετά από 0, 1, 2 και 3 μήνες αποθήκευσης των επιφανειών σε σκοτάδι (n = 6).

Διάστημα αποθήκευσης & έκθεσης	Θνησιμότητα (%)			
	Τσιμέντο		Μέταλλο	
	Μάρτυρας	chlorfenapyr	Μάρτυρας	chlorfenapyr
<i>Μήνας 0</i>				
Ημέρα 3	7,5 \pm 2,8 Ba	75,0 \pm 5,9 Ba*	6,7 \pm 2,5 Ba	100,0 \pm 0,0
Ημέρα 7	26,7 \pm 4,4 Aa	96,7 \pm 2,5 Aa	24,2 \pm 4,2 Aa	100,0 \pm 0,0
Ημέρα 14	39,2 \pm 4,4 Aa	100,0 \pm 0,0 Aa	33,3 \pm 5,9 Aa	100,0 \pm 0,0
<i>Μήνας 1</i>				
Ημέρα 3	9,2 \pm 1,5 Ba	18,3 \pm 4,0 Cb*	4,2 \pm 1,5 Bab	100,0 \pm 0,0
Ημέρα 7	18,3 \pm 3,3 Bab	51,7 \pm 7,1 Bb*	13,3 \pm 3,1 ABab	100,0 \pm 0,0
Ημέρα 14	31,7 \pm 2,5 Aab	72,5 \pm 4,6 Ab*	21,7 \pm 3,8 Aab	100,0 \pm 0,0
<i>Μήνας 2</i>				
Ημέρα 3	3,3 \pm 1,7 Aab	4,2 \pm 1,5 Bbc*	0,0 \pm 0,0 Bb	99,2 \pm 0,8
Ημέρα 7	16,7 \pm 5,9 Aab	17,5 \pm 3,6 Ac*	8,3 \pm 2,1 Ab	100,0 \pm 0,0
Ημέρα 14	20,0 \pm 5,6 Abc	26,7 \pm 3,8 Ac*	15,8 \pm 3,0 Ab	100,0 \pm 0,0
<i>Μήνας 3</i>				
Ημέρα 3	0,0 \pm 0,0 Ab	0,8 \pm 0,8 Bc*	0,8 \pm 0,8 Bab	96,7 \pm 1,7
Ημέρα 7	4,2 \pm 2,4 Ab	4,2 \pm 1,5 ABc*	6,7 \pm 1,7 ABb	100,0 \pm 0,0
Ημέρα 14	11,7 \pm 5,3 Ac	10,8 \pm 3,0 Ad*	9,2 \pm 2,4 Ab	100,0 \pm 0,0

Για κάθε μεταχείριση (μάρτυρας, chlorfenapyr) και χρονικό διάστημα αποθήκευσης (Μήνας 0, 1, 2 και 3), μέσοι όροι θνησιμότητας που ακολουθούνται από το ίδιο κεφαλαίο γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Για κάθε μεταχείριση και χρονικό διάστημα έκθεσης (Ημέρα 3, 7 και 14), μέσοι όροι θνησιμότητας που ακολουθούνται από το ίδιο μικρό γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Μέσοι όροι με αστερίσκο, που αφορούν στη θνησιμότητα που καταγράφηκε μετά από έκθεση σε επιφάνεια τσιμέντου ψεκασμένη με chlorfenapyr, είναι στατιστικώς σημαντικά διαφορετικοί από τους αντίστοιχους μέσους όρους που καταγράφηκαν σε ψεκασμένη επιφάνεια μετάλλου. Όπου δεν υπάρχουν γράμματα ή αστερίσκοι, δεν καταγράφηκαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές

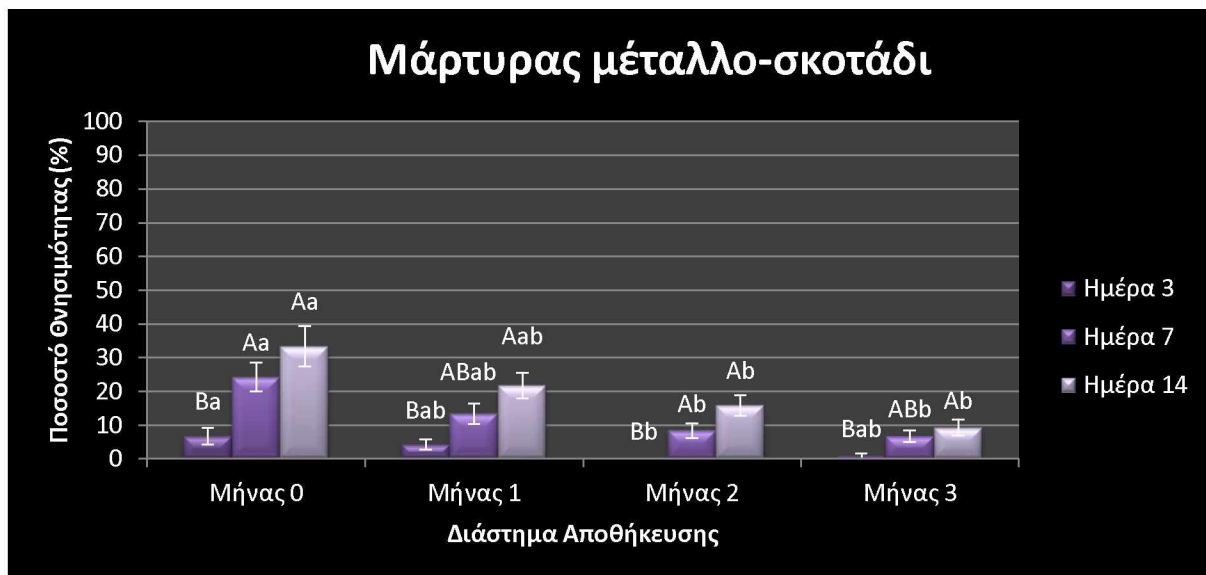


Γράφημα 9. Ποσοστό θνησιμότητας (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων *Sitophilus oryzae* μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας τσιμέντου ψεκασμένα με απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, απουσία φωτός (n = 6).

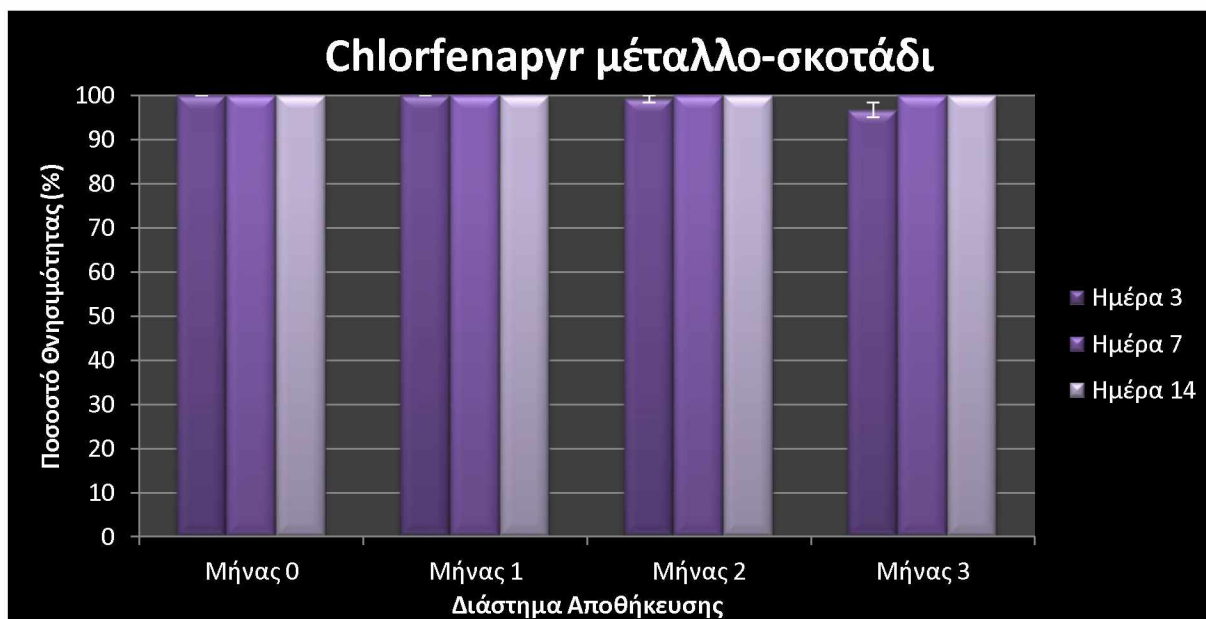


Γράφημα 10. Ποσοστό θνησιμότητας (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων *Sitophilus oryzae* μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας τσιμέντου ψεκασμένα με chlorfenapyr και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, απουσία φωτός (n = 6).

Μέσοι όροι θνησιμότητας που ακολουθούνται από το ίδιο κεφαλαίο γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους για χρονικό διάστημα αποθήκευσης (Μήνας 0, 1, 2 και 3) σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Μέσοι όροι θνησιμότητας που ακολουθούνται από το ίδιο μικρό γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς για χρονικό διάστημα έκθεσης (Ημέρα 3, 7 και 14) σημαντικά μεταξύ τους σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Όπου δεν υπάρχουν γράμματα δεν καταγράφηκαν στατιστικές σημαντικές διαφορές.



Γράφημα 11. Ποσοστό θνησιμότητας (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων *Sitophilus oryzae* μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας μετάλλου ψεκασμένα με απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, απουσία φωτός (n = 6).



Γράφημα 12. Ποσοστό θνησιμότητας (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων *Sitophilus oryzae* μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας μετάλλου ψεκασμένα με chlorfenapyr και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, απουσία φωτός (n = 6).

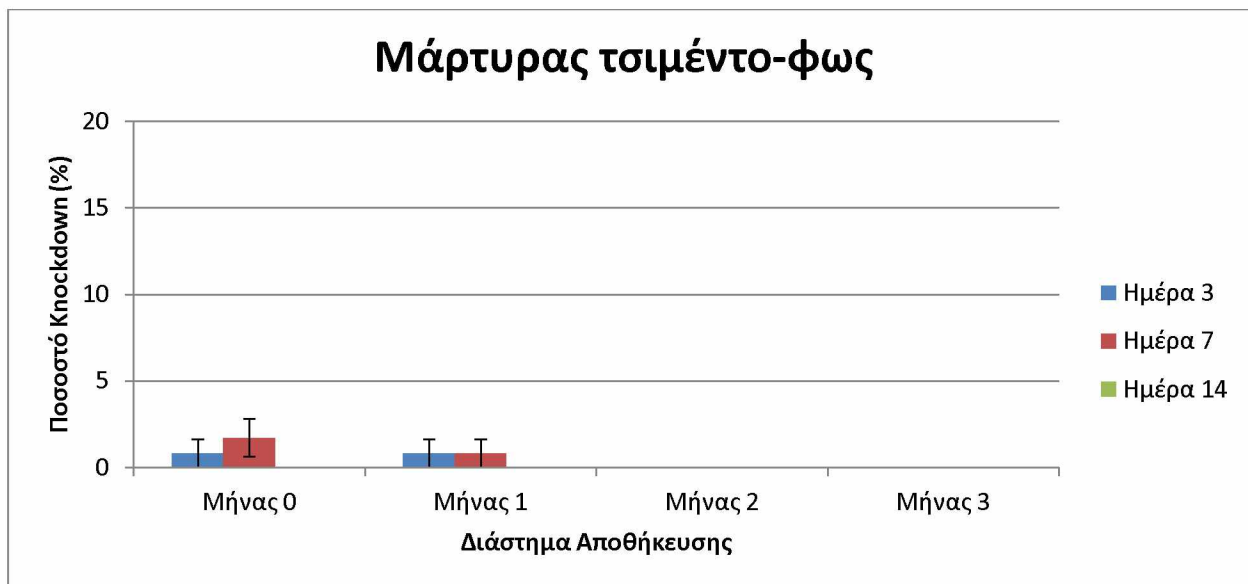
Μέσοι όροι θνησιμότητας που ακολουθούνται από το ίδιο κεφαλαίο γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους για χρονικό διάστημα αποθήκευσης (Μήνας 0, 1, 2 και 3) σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Μέσοι όροι θνησιμότητας που ακολουθούνται από το ίδιο μικρό γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς για χρονικό διάστημα έκθεσης (Ημέρα 3, 7 και 14) σημαντικά μεταξύ τους σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Όπου δεν υπάρχουν γράμματα δεν καταγράφηκαν στατιστικές σημαντικές διαφορές.

Το ποσοστό knockdown των ενήλικων ατόμων *S. oryzae* επηρεάστηκε στατιστικώς σημαντικά μόνο από τον τύπο της επιφάνειας, το διάστημα έκθεσης και την μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Αντιθέτως, δεν υπήρχε κάποια στατιστικώς σημαντική επίδραση των συνθηκών φωτισμού, του διαστήματος αποθήκευσης και των υπόλοιπων αλληλεπιδράσεων πλην της αλληλεπίδρασης του τύπου της επιφάνειας με το διάστημα έκθεσης (Πίνακας 5). Τα ποσοστά knockdown των ενήλικων *S. oryzae* έπειτα από 3, 7 και 14 ημέρες έκθεσης σε επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου ψεκασμένες με chlorfenapyr ή απεσταγμένο νερό (Μάρτυρας) μετά από αποθήκευση για 0, 1, 2 και 3 μήνες στο φως παρουσιάζονται στον Πίνακα 8 και στα Διαγράμματα 13 έως 16, ενώ τα αντίστοιχα ποσοστά στο σκοτάδι στον Πίνακα 9 και στα Διαγράμματα 17 και 18. Γενικά, τα ποσοστά knockdown σε όλες τις μετρήσεις ήταν πολύ χαμηλά και δεν ξεπέρασαν το 3% (Πίνακες 8 και 9, Διαγράμματα 13 έως 18). Ειδικότερα, στις επιφάνειες μετάλλου που αποθηκεύτηκαν στο σκοτάδι το ποσοστό knockdown ήταν σε όλες τις περιπτώσεις 0%, για το λόγο αυτό δεν αποτυπώθηκαν σε διάγραμμα (Πίνακας 9).

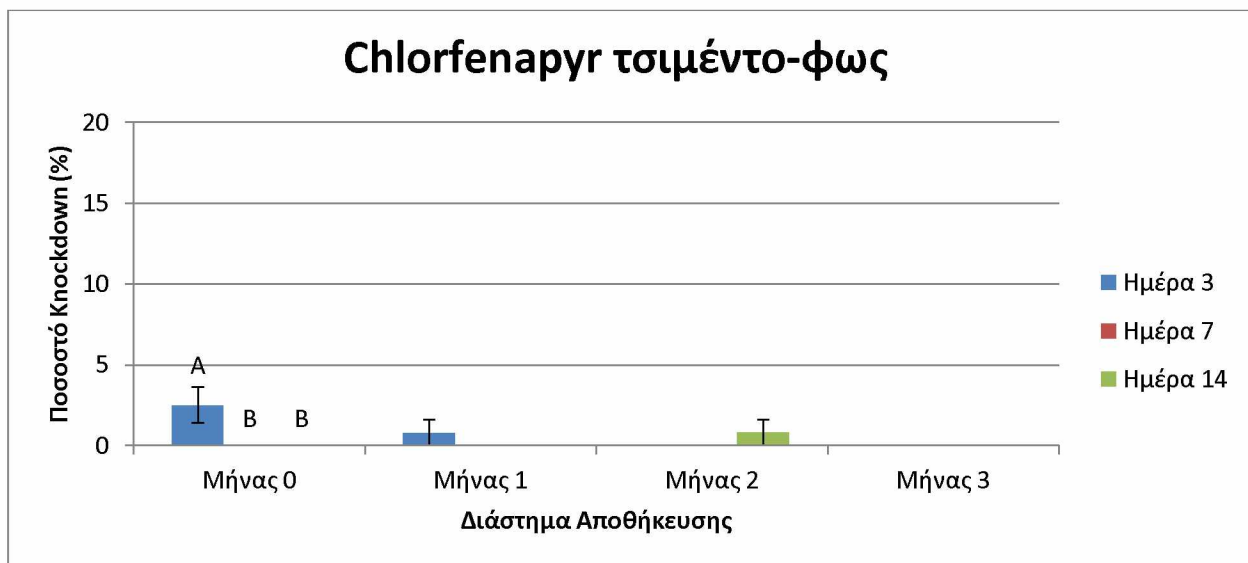
Πίνακας 8. Μέσο ποσοστό knockdown (\pm τυπικό σφάλμα) ενηλίκων *Sitophilus oryzae* μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου ψεκασμένες με chlorfenapyr ή απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) μετά από 0, 1, 2 και 3 μήνες αποθήκευσης των επιφανειών σε φως (n = 6).

Διάστημα αποθήκευσης & έκθεσης	Knockdown (%)			
	Τσιμέντο		Μέταλλο	
	Μάρτυρας	chlorfenapyr	Μάρτυρας	chlorfenapyr
<i>Μήνας 0</i>				
Ημέρα 3	0,8 \pm 0,8	2,5 \pm 1,1 A	0,8 \pm 0,8	0,0 \pm 0,0 *
Ημέρα 7	1,7 \pm 1,1	0,0 \pm 0,0 B	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
Ημέρα 14	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0 B	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
<i>Μήνας 1</i>				
Ημέρα 3	0,8 \pm 0,8	0,8 \pm 0,8	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
Ημέρα 7	0,8 \pm 0,8	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
Ημέρα 14	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
<i>Μήνας 2</i>				
Ημέρα 3	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
Ημέρα 7	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
Ημέρα 14	0,0 \pm 0,0	0,8 \pm 0,8	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
<i>Μήνας 3</i>				
Ημέρα 3	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
Ημέρα 7	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
Ημέρα 14	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0

Για κάθε μεταχείριση (μάρτυρας, chlorfenapyr) και χρονικό διάστημα αποθήκευσης (Μήνας 0, 1, 2 και 3), μέσοι όροι Knockdown που ακολουθούνται από το ίδιο κεφαλαίο γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Για κάθε μεταχείριση και χρονικό διάστημα έκθεσης (Ημέρα 3, 7 και 14), μέσοι όροι knockdown που ακολουθούνται από το ίδιο μικρό γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Μέσοι όροι με αστερίσκο, που αφορούν τα knockdown που καταγράφηκαν μετά από έκθεση σε επιφάνεια τσιμέντου ψεκασμένη με chlorfenapyr, είναι στατιστικώς σημαντικά διαφορετικοί από τους αντίστοιχους μέσους όρους που καταγράφηκαν σε ψεκασμένη επιφάνεια μετάλλου. Όπου δεν υπάρχουν γράμματα ή αστερίσκοι, δεν καταγράφηκαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές.

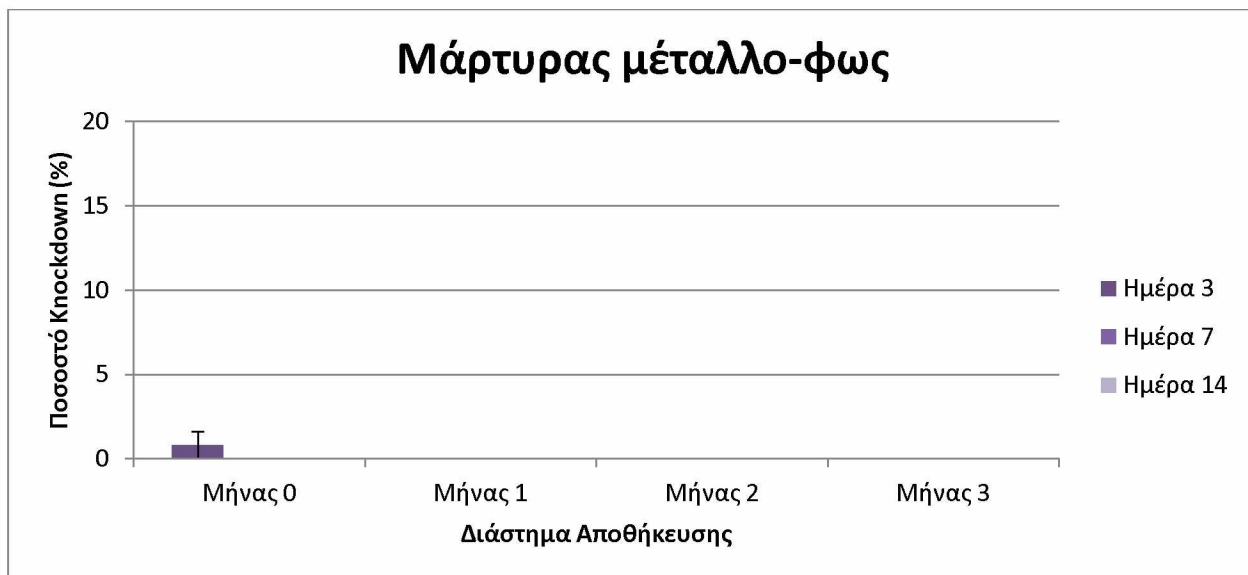


Γράφημα 13. Ποσοστό knockdown (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων *Sitophilus oryzae* μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας τσιμέντου ψεκασμένα με απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, παρουσία φωτός (n = 6).

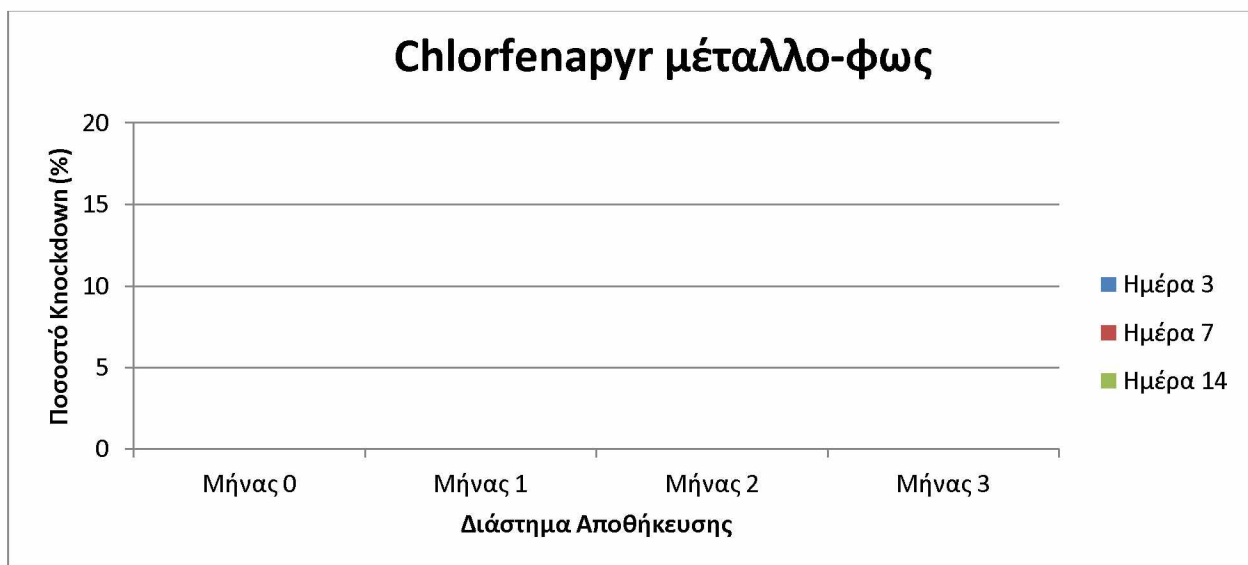


Γράφημα 14. Ποσοστό knockdown (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων *Sitophilus oryzae* μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας τσιμέντου ψεκασμένα με chlorfenapyr και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, παρουσία φωτός (n = 6).

Μέσοι όροι knockdown που ακολουθούνται από το ίδιο κεφαλαίο γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους για χρονικό διάστημα αποθήκευσης (Μήνας 0, 1, 2 και 3) σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Μέσοι όροι knockdown που ακολουθούνται από το ίδιο μικρό γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς για χρονικό διάστημα έκθεσης (Ημέρα 3, 7 και 14) σημαντικά μεταξύ τους σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Όπου δεν υπάρχουν γράμματα δεν καταγράφηκαν στατιστικές σημαντικές διαφορές.



Γράφημα 15. Ποσοστό knockdown (\pm τυπικό σφάλμα) των ενήλικων *Sitophilus oryzae* μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας μετάλλου ψεκασμένα με απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, παρουσία φωτός (n = 6).



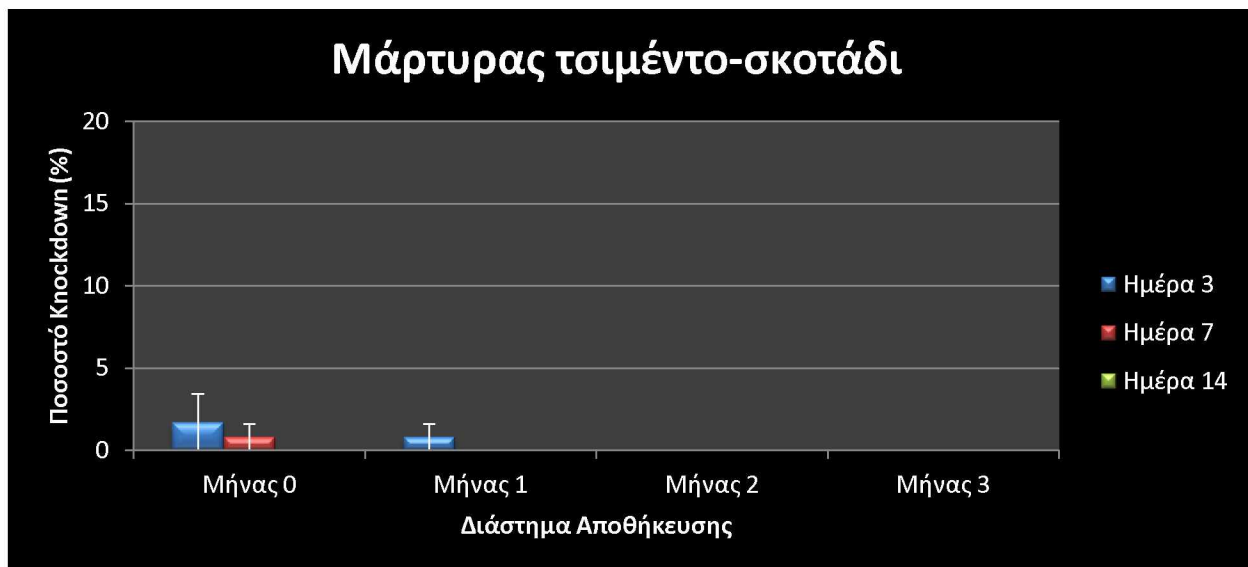
Γράφημα 16. Ποσοστό knockdown (\pm τυπικό σφάλμα) των ενήλικων *Sitophilus oryzae* μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας μετάλλου ψεκασμένα με chlorfenapyr και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, παρουσία φωτός (n = 6).

Μέσοι όροι knockdown που ακολουθούνται από το ίδιο κεφαλαίο γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους για χρονικό διάστημα αποθήκευσης (Μήνας 0, 1, 2 και 3) σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Μέσοι όροι knockdown που ακολουθούνται από το ίδιο μικρό γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς για χρονικό διάστημα έκθεσης (Ημέρα 3, 7 και 14) σημαντικά μεταξύ τους σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Όπου δεν υπάρχουν γράμματα δεν καταγράφηκαν στατιστικές σημαντικές διαφορές.

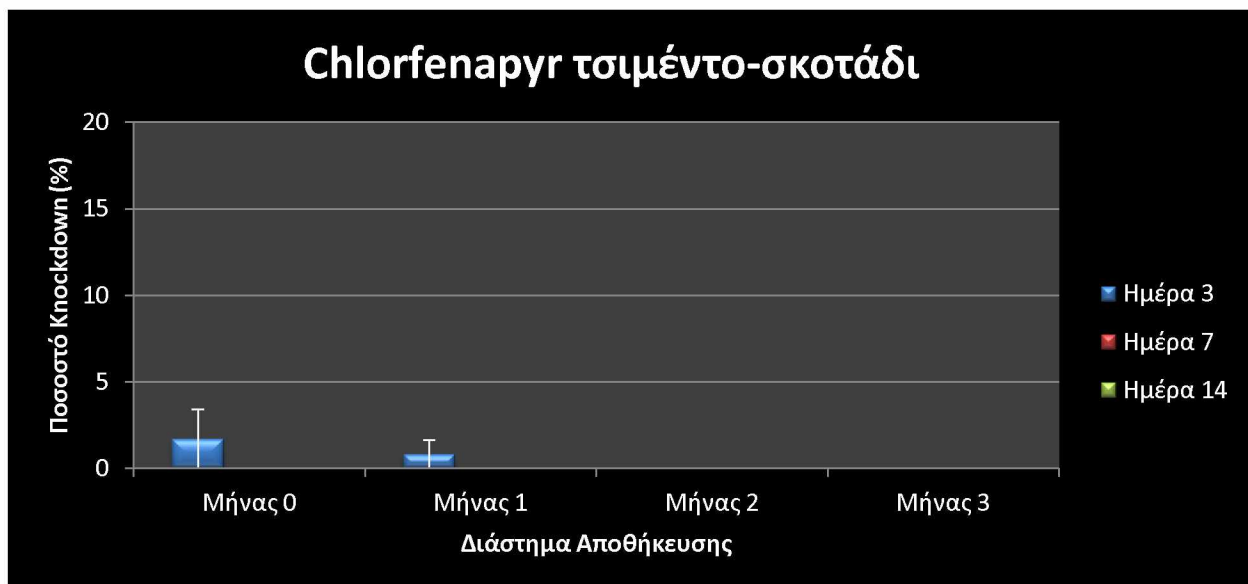
Πίνακας 9. Μέσο ποσοστό knockdown (\pm τυπικό σφάλμα) ενηλίκων *Sitophilus oryzae* μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου ψεκασμένες με chlorfenapyr ή απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) μετά από 0, 1, 2 και 3 μήνες αποθήκευσης των επιφανειών σε σκοτάδι (n = 6).

Διάστημα αποθήκευσης & έκθεσης	Knockdown (%)			
	Τσιμέντο		Μέταλλο	
	Μάρτυρας	chlorfenapyr	Μάρτυρας	chlorfenapyr
<i>Μήνας 0</i>				
Ημέρα 3	1,7 \pm 1,7	1,7 \pm 1,7	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
Ημέρα 7	0,8 \pm 0,8	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
Ημέρα 14	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
<i>Μήνας 1</i>				
Ημέρα 3	0,8 \pm 0,8	0,8 \pm 0,8	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
Ημέρα 7	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
Ημέρα 14	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
<i>Μήνας 2</i>				
Ημέρα 3	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
Ημέρα 7	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
Ημέρα 14	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
<i>Μήνας 3</i>				
Ημέρα 3	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
Ημέρα 7	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0
Ημέρα 14	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0

Για κάθε μεταχείριση (μάρτυρας, chlorfenapyr) και χρονικό διάστημα αποθήκευσης (Μήνας 0, 1, 2 και 3), μέσοι όροι Knockdown που ακολουθούνται από το ίδιο κεφαλαίο γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Για κάθε μεταχείριση και χρονικό διάστημα έκθεσης (Ημέρα 3, 7 και 14), μέσοι όροι knockdown που ακολουθούνται από το ίδιο μικρό γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Μέσοι όροι με αστερίσκο, που αφορούν τα knockdown που καταγράφηκαν μετά από έκθεση σε επιφάνεια τσιμέντου ψεκασμένη με chlorfenapyr, είναι στατιστικώς σημαντικά διαφορετικοί από τους αντίστοιχους μέσους όρους που καταγράφηκαν σε ψεκασμένη επιφάνεια μετάλλου. Όπου δεν υπάρχουν γράμματα ή αστερίσκοι, δεν καταγράφηκαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές.



Γράφημα 17. Ποσοστό knockdown (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων *Sitophilus oryzae* μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας τσιμέντου ψεκασμένα με απεσταγμένο νερό (μάρτυρας) και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, απουσία φωτός ($n = 6$).



Γράφημα 18. Ποσοστό knockdown (\pm τυπικό σφάλμα) των ενηλίκων *Sitophilus oryzae* μετά από έκθεση για 3, 7 και 14 ημέρες σε τρυβλία επιφάνειας τσιμέντου ψεκασμένα με chlorfenapyr και αποθηκευμένα για 0, 1, 2 και 3 μήνες, απουσία φωτός ($n = 6$).

Μέσοι όροι knockdown που ακολουθούνται από το ίδιο κεφαλαίο γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους για χρονικό διάστημα αποθήκευσης (Μήνας 0, 1, 2 και 3) σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Μέσοι όροι knockdown που ακολουθούνται από το ίδιο μικρό γράμμα δεν διαφέρουν στατιστικώς για χρονικό διάστημα έκθεσης (Ημέρα 3, 7 και 14) σημαντικά μεταξύ τους σύμφωνα με το Tukey HSD test στο επίπεδο σημαντικότητας $\alpha = 0.05$. Όπου δεν υπάρχουν γράμματα δεν καταγράφηκαν στατιστικές σημαντικές διαφορές.

3.3 Συζήτηση

Η αποτελεσματικότητα του chlorfenapyr εναντίον διαφόρων εχθρών αποθηκευμένων προϊόντων έχει αξιολογηθεί τόσο μετά από εφαρμογή του απευθείας πάνω στο προϊόν (grain protectant) (Kavallieratos et al., 2011) όσο και μετά από εφαρμογή στις επιφάνειες των αποθηκευτικών χώρων (Guedes et al., 2008; Hubert et al., 2013; Arthur, 2008, 2009, 2013, 2015; Arthur & Fontenot, 2012; Athanassiou et al., 2014; Agrafioti et al., 2015; Ghimire et al., 2017; Kavallieratos et al., 2017; Baliota et al., 2018). Για παράδειγμα, ο Arthur (2013) μελέτησε την επίδραση της δόσης, της θερμοκρασίας και της παρουσίας τροφής στην εντομοκτόνο δράση του chlorfenapyr εναντίον ενηλίκων των *T. confusum* και *T. castaneum* μετά από ψεκασμό σε επιφάνειες τσιμέντου και ανέφερε υψηλά επίπεδα αποτελεσματικότητας εναντίον και των δύο ειδών εντόμων που εξετάστηκαν. Μεγάλη αποτελεσματικότητα του chlorfenapyr αναφέρεται και σε μια πρόσφατη μελέτη, στην οποία αξιολογήθηκε σε εργαστηριακές βιοδοκιμές η δράση του εναντίον ενηλίκων των *S. oryzae*, *T. confusum* και *O. surinamensis* μετά από ψεκασμό σε επιφάνεια τσιμέντου (Baliota et al., 2018). Στη μοναδική, εν γνώσει μας, μελέτη για την εφαρμογή του chlorfenapyr απευθείας πάνω στο προϊόν οι Kavallieratos et al. (2011) αξιολόγησαν την αποτελεσματικότητα του ενός μεγάλου εύρους δόσεων (0,01 έως 10 ppm) εναντίον ενηλίκων των ειδών *S. oryzae*, *R. dominica*, *T. confusum*, *P. truncatus* και *L. bostrychophila* μετά από απευθείας εφαρμογή στο σπόρο και ανέφεραν ότι η αποτελεσματικότητα του παρουσίαζε μεγάλη παραλλακτικότητα ανάλογα με το είδος του εντόμου και τις συνθήκες της βιοδοκιμής. Μάλιστα εναντίον του *S. oryzae*, το οποίο ήταν το έντομο-στόχος και στην παρούσα εργασία, ανέφερε υψηλά ποσοστά θνησιμότητας ακόμα και σε σχετικά χαμηλές δόσεις της τάξης των 0,5 ppm. Οι περισσότερες, όμως, από τις παραπάνω μελέτες αφορούσαν στην αξιολόγηση του γαλακτωματοποιήσιμου συμπυκνώματος (emulsifiable concentrate, EC) του chlorfenapyr (Arthur, 2008, 2009, 2015, Kavallieratos et al., 2011; Athanassiou et al., 2014). Για παράδειγμα, ο Arthur (2008) χρησιμοποίησε το σκεύασμα Phantom EC, για την αξιολόγηση της δράσης του έναντι ενηλίκων ατόμων των *T. castaneum* και *T. confusum* σε διάφορους τύπους επιφανειών. Αντίθετα, η αποτελεσματικότητα του συμπυκνωμένου εναιωρήματος του chlorfenapyr δεν έχει διερευνηθεί εκτενώς. Στην παρούσα μελέτη αξιολογήθηκε η υπολειμματική δράση του chlorfenapyr με την μορφή συμπυκνωμένου

εναιωρήματος (Mythic 10 SC) σε συνδυασμό με την ταυτόχρονη παρακολούθηση της συγκέντρωσης του εντομοκτόνου στο χρόνο σε δύο τύπους επιφανειών (τσιμέντο, μέταλλο).

Στην παρούσα μελέτη αξιολογήθηκε η δράση του chlorfenapyr ενάντια στο *S. oryzae* στην μέγιστη αναγραφόμενη δόση (0,016 mg A.I./cm²). Με βάση τα αποτελέσματα η εφαρμογή του είχε σαν αποτέλεσμα υψηλά επίπεδα θνησιμότητας των ενήλικων *S. oryzae* και στις δύο επιφάνειες στην πρώτη σειρά βιοδοκιμών (Μήνας 0) που διενεργήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή. Παρόμοια υψηλά ποσοστά θνησιμότητας από την τρίτη κιόλας μέρα έκθεσης ανέφεραν και οι Athanassiou et al. (2014) έναντι ψωκόπτερων μετά από εφαρμογή σε επιφάνεια τσιμέντου, χρησιμοποιώντας μια παραπλήσια δόση (0,011 mg A.I./cm²) με εκείνη που αξιολογήθηκε στην παρούσα μελέτη. Η αυξημένη θνησιμότητα που εμφανίστηκε σε τρυβλία μαρτύρων οφείλεται στο ότι οι μελετηθείσες επιφάνειες δεν είναι το φυσικό περιβάλλον των εντόμων, δυσκολεύουν την βάδιση τους και τα εμποδίζουν να σπασουν τους σπόρους για να τραφουν.

Στους ψεκασμούς επιφανειών, ο τύπος της επιφάνειας στην οποία γίνεται η εφαρμογή επηρεάζει σε πολλές περιπτώσεις την αποτελεσματικότητα των εντομοκτόνων (Arthur, 2008, 2015; Rumbos et al., 2014). Στην παρούσα μελέτη το chlorfenapyr παρουσίασε μεγάλη υπολειμματική εντομοκτόνο δράση καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος στις επιφάνειες μετάλλου, καθώς η θνησιμότητα των ενήλικων *S. oryzae* ήταν πλήρης ακόμα και μετά από 90 ημέρες αποθήκευσης των ψεκασμένων τρυβλίων. Αντίθετα, στις επιφάνειες τσιμέντου η εντομοκτόνος του δράση μειωνόταν συνεχώς με την αύξηση του διαστήματος αποθήκευσης, ενώ μετά από δύο μήνες αποθήκευσης τα επίπεδα θνησιμότητας στα ψεκασμένα τρυβλία ήταν παραπλήσια με τα αντίστοιχα στους μάρτυρες. Σύμφωνα με τον Chadwick (1985) μια πιθανή αιτία για τη μείωση της αποτελεσματικότητας των εντομοκτόνων μετά από εφαρμογή σε πορώδεις επιφάνειες, όπως το τσιμέντο, μπορεί να είναι το γεγονός ότι το τσιμέντο, ως πορώδες υλικό, συγκρατεί ένα μέρος της δραστικής ουσίας καθιστώντας την μη διαθέσιμη στα έντομα που θα έρθουν σε επαφή με την επιφάνεια. Αντίθετα, ο Arthur (2008) παρατήρησε πως η άμεση σύντομη έκθεση με την ψεκασμένη επιφάνεια τσιμέντου ήταν αποτελεσματική εναντίον ενήλικων των *T. confusum* και *T. castaneum*, τονίζοντας πως, παρά την πορώδη φύση του, το τσιμέντο δεν επηρέασε τη δράση του chlorfenapyr. Θέλοντας να διερευνήσει περαιτέρω την επίδραση της πορώδους φύσης του τσιμέντου στην αποτελεσματικότητα του chlorfenapyr, ο Arthur (2015) ήλεγξε την

υπολειμματική του δράση εναντίον ενηλίκων του *T. castaneum* σε απλό τσιμέντο και σε τσιμέντο που είχαν μπλοκαριστεί οι πόροι του και δεν απορροφούσε το ίδιο εύκολα νερό και άλλες ουσίες. Προς έκπληξη του, το τσιμέντο με δεσμευμένους πόρους δεν παρουσίασε καλύτερη υπολειμματική δράση σε σχέση με το απλό. Οι Rumbos et al. (2014) σύγκριναν την αποτελεσματικότητα δύο τύπων σκευάσματος (EC και CS) του pirimiphos-methyl σε διάφορες επιφάνειες και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το αιώρημα μικροκαψουλών (CS) του pirimiphos-methyl είχε μεγαλύτερη υπολειμματική δράση από το γαλακτωματοποίησιμο ελαιώρημα (EC) σε επιφάνεια τσιμέντου. Αντίθετα, δεν βρέθηκαν σημαντικές διαφορές στην θνησιμότητα των εντόμων σε επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου αμέσως μετά την εφαρμογή (άμεση θνησιμότητα). Οι διαφορές αυτές μεταξύ των μελετών στην αποτελεσματικότητα εντομοκτόνων δραστικών ουσιών μετά από εφαρμογή σε επιφάνεια τσιμέντου μπορεί να οφείλονται στον διαφορετικό τύπο τσιμέντου, στις διαφορετικές αναλογίες τσιμέντου-νερού, καθώς και στο διαφορετικό τύπο σκευάσματος, που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε μελέτη.

Στην παρούσα εργασία τα ενήλικα άτομα του *S. oryzae* βρίσκονταν καθ' όλη την διάρκεια της κάθε βιοδοκιμής σε επαφή με τα ψεκασμένα τρυβλία και άρα σε συνεχή έκθεση στο φάρμακο. Σε προηγούμενες μελέτες είχε ερευνηθεί η σύντομη έκθεση των εντόμων στο chlorfenapyr και η μετέπειτα καθυστερημένη θνησιμότητα των εντόμων (Arthur, 2008, 2009). Για παράδειγμα, ο Arthur (2009) παρατήρησε πως τα ενήλικα *T. castaneum* είχαν πολύ μικρότερα ποσοστά επιβίωσης μετά από 8 ώρες έκθεσης σε σχέση με εκείνα που είχαν εκτεθεί για 2 και 4 ώρες. Ακόμα, επισήμανε πως η παρουσία τροφής (αλεύρι) μετά την έκθεση επηρέαζε τα ποσοστά επιβίωσης καθώς, όπου δεν υπήρχε τροφή τα έντομα πέθαιναν σε μεγάλο ποσοστό από την δεύτερη κιόλας ημέρα (Arthur, 2009). Στην παρούσα διατριβή σε όλα τα τρυβλία είχαν τοποθετηθεί 4-5 σπόροι σιταριού προκειμένου να αποφευχθεί η επιρροή της πείνας στα αποτελέσματα.

Όσο αφορά τα ποσοστά knockdown, στην παρούσα μελέτη είναι πολύ χαμηλά και αρκετές φορές μηδαμινά. Μια πιθανή εξήγηση γι' αυτό μπορεί να είναι το ότι η δόση που χρησιμοποιήθηκε ενάντια στα *S. oryzae* ήταν πάρα πολύ υψηλή και πιθανώς να προκαλούσε άμεσα τον θάνατο τους. Επιπλέον, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η πρώτη αξιολόγηση στις βιοδοκιμές γίνονταν μετά από 3 ημέρες έκθεσης, πράγμα που σημαίνει ότι πιθανώς το προηγούμενο διάστημα (1 και 2 ημέρες έκθεσης) ίσως να μπορούσαν να παρατηρηθούν

συμπτώματα knockdown στα έντομα. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με εκείνα της μελέτης των Baliota et al. (2018), στην οποία στις περισσότερες περιπτώσεις δεν καταγράφηκε υψηλό knockdown για το *S. oryzae*. Στο μέταλλο, καθώς η θνησιμότητα ήταν σχεδόν πλήρης σε όλες τις περιπτώσεις ακόμα και μετά από το μικρότερο διάστημα έκθεσης (Ημέρα 3), είναι λογικό ότι δεν παρατηρήθηκαν έντομα σε κατάσταση knockdown. Ομοίως και στο τσιμέντο τα ποσοστά knockdown ήταν μικρά, παρατηρήθηκε όμως μόνο μια μικρή δυσκινησία στη συμπεριφορά τους. Ο Arthur (2015) παρατήρησε τα ποσοστά knockdown κατά τη διάρκεια των πειραμάτων του με chlorfenapyr ήταν υψηλά όταν υπήρχε το αλεύρι ως τροφή ενώ σχεδόν μηδαμινά όταν απουσίαζε. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στη διαφορά στον τρόπο πρόσληψης του εντομοκτόνου από τα έντομα. Στην παρούσα μελέτη θεωρούμε ότι η δράση του chlorfenapyr ήταν κυρίως ως εντομοκτόνου επαφής και όχι ως στομάχου (καθώς θεωρούμε πως οι σπόροι που τοποθετήθηκαν στα τρυβλία είχαν σύντομη έκθεση στην ουσία).

Υπάρχουν αρκετά εντομοκτόνα με εξίσου καλή αποτελεσματικότητα ενάντια στο *S. oryzae*. Για παράδειγμα, ο Βασιλάκος (2016) στα πλαίσια της διδακτορικής του διατριβής παρατήρησε πως έπειτα από 7 ημέρες έκθεσης των ενηλίκων σε 1 ppm spinetoram, η θνησιμότητα κυμαινόταν μεταξύ 85 και 100%. Ακόμα, οι Agrafioti et al. (2018) αναφέρουν ότι ενάντια στο *S. oryzae* το alpha-cypermethrin, το pirimiphos-methyl και το spinetoram είναι πολύ αποτελεσματικά και σε συνθήκες εργαστηρίου αλλά και στο πεδίο. Τέλος, οι Karanika et al. (2019) αξιολόγησαν την συνδυαστική δράση του cyphenothrin και το prallethrin ως εντομοκτόνα επιφάνειας και παρατήρησαν πως το *S. oryzae* αντιμετωπίζεται ικανοποιητικά από αυτό τον συνδυασμό στις επιφάνειες που δοκιμάστηκαν.

Όσο αφορά την υπολειμματική συγκέντρωση του chlorfenapyr στις επιφάνειες τσιμέντου και μετάλλου δεν βρέθηκε κάποια παλαιότερη δημοσίευση στη βιβλιογραφία. Μόνο ο Rand (2004) υπέδειξε την τύχη του εντομοκτόνου στα υδρόβια οικοσυστήματα, και ανέφερε ότι παρά τον μικρό χρόνο ημιζωής του παρουσία φωτός (5 -7 ημέρες), αποτελεί κίνδυνο τοξικότητας για εκείνα. Ο χρόνος ημιζωής του chlorfenapyr στο έδαφος είναι περίπου 250 ημέρες (Rand, 2004). Θα πρέπει να συνυπολογίσουμε ότι στη βιοαποικοδόμηση του chlorfenapyr στο έδαφος συμμετέχουν διάφοροι φυσικοί και χημικοί παράγοντες (δέσμευση και απορρόφηση του από το έδαφος, βιοαποικοδομητικοί οργανισμοί όπως βακτήρια κ). Με βάση τα παραπάνω μπορούμε να υποθέσουμε ότι στις συνθήκες τσιμέντου και μετάλλου σε εργαστηριακό περιβάλλον και

απουσία υδάτινου περιβάλλοντος ο χρόνος ημιζωής του είναι πολύ μεγαλύτερος, σε αυτό συνηγορεί και η παρατηρηθείσα σταθερότητα του chlorfenapyr όπως αυτή αποτυπώθηκε από τις μετρήσεις του πειράματος τόσο στις επιφάνειες τσιμέντου όσο και σε αυτές του μετάλλου. Όσο αφορά την απότομη μείωση της συγκέντρωσης του chlorfenapyr στις επιφάνειες τσιμέντου τις πρώτες μέρες μετά την εφαρμογή, μπορεί να αποδοθεί στην φύση των επιφανειών τσιμέντου, οι οποίες μπορεί να συγκρατούν μέρος του εντομοκτόνου δεσμευμένο στους πόρους τους.

Συμπερασματικά, φαίνεται πως το chlorfenapyr έχει πολύ καλή υπολειμματική δράση εναντίον ενηλίκων του *S. oryzae* στις επιφάνειες μετάλλου τουλάχιστον για το διάστημα των 3 μηνών που εξετάστηκε σε αυτή την εργασία. Στο τσιμέντο όμως, το chlorfenapyr ήταν αποτελεσματικό μόνο αμέσως μετά τον ψεκασμό. Η μειωμένη υπολειμματική εντομοκτόνος δράση του chlorfenapyr που έδειξαν τα αποτελέσματα των βιοδοκιμών με τσιμέντο φανερώνει ότι η εφαρμογή του σε επιφάνειες τσιμέντου δεν ενδείκνυται για προστασία εναντίον των εντόμων αποθηκών σε βάθος χρόνου. Η παρουσία φωτός δεν επηρέασε την αποτελεσματικότητα του chlorfenapyr σε καμία από τις δύο επιφάνειες που εξετάστηκαν. Όσον αφορά την πορεία της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων στις ψεκασμένες επιφάνειες, το chlorfenapyr παρέμεινε σταθερό τουλάχιστον για το διάστημα των 3 μηνών που εξετάστηκε.

Βιβλιογραφία

Ξένη Βιβλιογραφία

Agrafioti, P., Athanassiou, C.G., Vassilakos, T.N., Vlontzos, G., Arthur, F.H. (2015) Using a lethality index to assess susceptibility of *Tribolium confusum* and *Oryzaephilus surinamensis* to insecticides. PLOS ONE, 10(11), e0142044. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0142044>

Agrafioti, P., & Athanassiou, C. G. (2018). Insecticidal effect of contact insecticides against stored product beetle populations with different susceptibility to phosphine. Journal of Stored Products Research, 79, 9–15. doi:10.1016/j.jspr.2018.06.002

Alanko, K., Tuomi, T., Vanhanen, M., Pajari-Backas, M., Kanerva, L., Havu, K., Bruynzeel, D. P. (2000). Occupational IgE-mediated allergy to *Tribolium confusum* (confused flour beetle). Allergy, 55(9), 879–882. doi:10.1034/j.1398-9995.2000.00572.x

Arthur, F. H. (2008). Efficacy of chlorfenapyr against *Tribolium castaneum* and *Tribolium confusum* (Coleoptera: Tenebrionidae) adults exposed on concrete, vinyl tile, and plywood surfaces. Journal of Stored Products Research, 44(2), 145–151. doi:10.1016/j.jspr.2007.08.005

Arthur, F. H. (2009). Efficacy of chlorfenapyr against adult *Tribolium castaneum* exposed on concrete: effects of exposure interval, concentration and the presence of a food source after exposure. Insect Science, 16(2), 157–163. doi:10.1111/j.1744-7917.2009.00267.x

Arthur, F.H. (2013). Dosage rate, temperature, and food source provisioning affect susceptibility of *Tribolium castaneum* and *Tribolium confusum* to chlorfenapyr. Journal of Pest Science, 86(3), 507–513. doi: 10.1007/s10340-013-0495-9

Arthur, F. H. (2015). Food source effect and residual efficacy of chlorfenapyr as a surface treatment on sealed and unsealed concrete. Journal of Stored Products Research, 64, 65–71. doi:10.1016/j.jspr.2015.08.007

Arthur, F. H. (2018). Residual efficacy of deltamethrin as assessed by rapidity of knockdown of *Tribolium castaneum* on a treated surface: Temperature and seasonal effects in field and laboratory settings. Journal of Stored Products Research, 76, 151–160. doi:10.1016/j.jspr.2018.02.001

Arthur, F. H., Liu, S., Zhao, B., & Phillips, T. W. (2009). Residual efficacy of pyriproxyfen and hydroprene applied to wood, metal and concrete for control of stored-product insects. Pest Management Science, 65(7), 791–797. doi:10.1002/ps.1756

Arthur, F. H., & Fontenot, E. A. (2012). Food source provisioning and susceptibility of immature and adult *Tribolium castaneum* on concrete partially treated with chlorfenapyr (Phantom®). Journal of Pest Science, 85(2), 277–282. doi:10.1007/s10340-011-0380-3

Arthur, F. H., Ghimire, M. N., Myers, S. W., & Phillips, T. W. (2018). Evaluation of pyrethroid insecticides and insect growth regulators applied to different surfaces for control of *Trogoderma*

granarium (Coleoptera: Dermestidae) the Khapra beetle. Journal of Economic Entomology, 111(2), 612–619. doi:10.1093/jee/toy040

Athanassiou, C. G., Kavallieratos, N. G., Arthur, F. H., & Throne, J. E. (2014). Residual efficacy of chlorfenapyr for control of stored-product Psocids (Psocoptera). Journal of Economic Entomology, 107(2), 854–859. doi:10.1603/ec13376

Athanassiou, C. G., Kavallieratos, N. G., & Campbell, J. F. (2017). Competition of three species of *Sitophilus* on rice and maize. PLOS ONE, 12(3), e0173377. doi:10.1371/journal.pone.0173377

Baliota, G., Rumbos, C. I., & Athanassiou, C. G. (2018). From lethality to mortality: exploring the “grey area” of knockdown as an efficacy indicator of different insecticides against major storage insects using a lethality index. Journal of Pest Science, 91(4), 1371–1380. doi:10.1007/s10340-018-0983-z

Ballal, C. R., & Yamada, K. (2016). Anthocorid Predators. Ecofriendly Pest Management for Food Security, 183–216. doi:10.1016/b978-0-12-803265-7.00006-3

Campbell, J. F. (2002) Influence of seed size on exploitation by the rice weevil, *Sitophilus oryzae*, Journal of Insect Behavior, 15(3), 429–445. doi: 10.1023/A:1016225427886.

Chadwick, P. R. (1985). Surfaces and other factors modifying the effectiveness of pyrethroids against insects in public health. Pesticide Science, 16(4), 383–391. doi:10.1002/ps.2780160413

Coombs, C. W., & Porter, J. E. (1986). Some factors affecting the infestation of wheat and maize by *Sitophilus oryzae* (L.) and *Sitophilus zeamais* Mots. (Coleoptera: Curculionidae). Journal of Stored Products Research, 22(1), 33–41. doi:10.1016/0022-474x(86)90045-7

Dowdy, A. K., & Fields, P. G. (2002). Heat combined with diatomaceous earth to control the confused flour beetle (Coleoptera: Tenebrionidae) in a flour mill. Journal of Stored Products Research, 38(1), 11–22. doi:10.1016/s0022-474x(00)00037-0

El-Mofty, M. M., Khudoley, V. V., Sakr, S. A., & Fathala, N. G. (1992). Flour infested with *Tribolium castaneum*, biscuits made of this flour, and 1,4-benzoquinone induce neoplastic lesions in Swiss albino mice. Nutrition and Cancer, 17(1), 97–104. doi:10.1080/01635589209514176

Fields, P. G. (1992). The control of stored-product insects and mites with extreme temperatures. Journal of Stored Products Research, 28(2), 89–118. doi:10.1016/0022-474x(92)90018-1

Fields, P. G. & White, N. D. G. (2002). Alternatives to methyl bromide treatments for stored-product and quarantine insect, Annual Review of Entomology. 47, 331–59 doi: 10.1146/annurev.ento.47.091201.145217.

Flinn, P. W., & Hagstrum, D. W. (2002). Temperature-mediated functional response of *Theocolax elegans* (Hymenoptera: Pteromalidae) parasitizing *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae) in stored wheat. Journal of Stored Products Research, 38(2), 185–190. doi:10.1016/s0022-474x(01)00019-4

Gabarty, A. & El Nour, S. A. (2016) Impact of wheat flour infestation by some insects on its

quantity and quality loss, fungal contamination and mycotoxins, *International Journal of Agriculture and Biology*, 18(6), 1122–1130. doi: 10.17957/IJAB/15.0233.

Ghimire, M. N., Myers, S. W., Arthur, F. H., & Phillips, T. W. (2017). Susceptibility of *Trogoderma granarium* Everts and *Trogoderma inclusum* LeConte (Coleoptera: Dermestidae) to residual contact insecticides. *Journal of Stored Products Research*, 72, 75–82. doi:10.1016/j.jspr.2017.02.006

Guedes, R. N. C., Campbell, J. F., Arthur, F. H., Opit, G. P., Zhu, K. Y., & Throne, J. E. (2008). Acute lethal and behavioral sublethal responses of two stored-product psocids to surface insecticides. *Pest Management Science*, 64, 1314 – 1322. doi:10.1002/ps.1634

Hallman, G. J. & Phillips, T. W. (2008). Ionizing irradiation of adults of angoumois grain moth (Lepidoptera: Gelechiidae) and indianmeal moth (Lepidoptera: Pyralidae) to prevent reproduction, and implications for a generic irradiation treatment for insects, *Journal of Economic Entomology*, 101(4), 1051–1056. doi:10.1603/0022-0493(2008)101[1051:IIOAOA]2.0.CO;2.

Horwood, M. A. (2007). Rapid degradation of termiticides under field conditions. *Australian Journal of Entomology*, 46(1), 75–78. doi:10.1111/j.1440-6055.2007.00543.x

Hubert, J., Nesvorna, M., Klubal, R., & Stejskal, V. (2013). A laboratory comparison of the effect of acetone-diluted chlorfenapyr standards with a commercial suspension formulation on four domestic mites (ACARI: Astigmata). *International Journal of Acarology*, 39(8), 649–652. doi:10.1080/01647954.2013.866159

Karanika, C., Rumbos, C.I., Agrafioti, P., & Athanassiou, C.G. (2019). Insecticidal efficacy of a binary combination of cyphenothrin and prallethrin, applied as surface treatment against four major stored product insects. *Journal of Stored Products Research*, 80, 41-49. doi:10.1016/j.jspr.2018.10.008

Kavallieratos, N. G., Athanassiou, C. G., Hatzikonstantinou, A. N., & Kavallieratou, H. N. (2011). Abiotic and biotic factors affect efficacy of chlorfenapyr for control of stored-product insect pests. *Journal of Food Protection*, 74(8), 1288–1299. doi:10.4315/0362-028x.jfp-10-575

Kavallieratos, N. G., Athanassiou, C. G., Nika, E. P., & Boukouvala, M. C. (2017). Efficacy of alpha-cypermethrin, chlorfenapyr and pirimiphos-methyl applied on polypropylene bags for the control of *Prostephanus truncatus* (Horn), *Rhyzopertha dominica* (F.) and *Sitophilus oryzae* (L.). *Journal of Stored Products Research*, 73, 54–61. doi:10.1016/j.jspr.2017.06.005

Kłysz, M., Malejky, N., & Nowak-Chmura, M. (2017). The repellent effect of plants and their active substances against the beetle storage pests. *Journal of Stored Products Research*, 74, 66–77. doi:10.1016/j.jspr.2017.10.006

Koehler, P. G. (2012). Rice Weevil, *Sitophilus oryzae* (Coleoptera: Curculionidae). University of Florida's Institute of Food and Agricultural Sciences Extension. ENY261

Kumari, S., Chauhan, U., Kumari, A., & Nadda, G. (2017). Comparative toxicities of novel and conventional acaricides against different stages of *Tetranychus urticae* Koch (Acarina:

Tetranychidae). *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 16(2), 191–196. doi:10.1016/j.jssas.2015.06.003

Opit, G. P., Arthur, F. H., Bonjour, E. L., Jones, C. L., & Phillips, T. W. (2011). Efficacy of Heat Treatment for Disinfestation of Concrete Grain Silos. *Journal of Economic Entomology*, 104(4), 1415–1422. doi:10.1603/ec11104

Papanikolaou, N. E., Milonas, P. G., Kontodimas, D. C., Demiris, N., & Matsinos, Y. G. (2014). Life table analysis of *Propylea quatuordecimpunctata* (Coleoptera: Coccinellidae) at constant temperatures. *Annals of the Entomological Society of America*, 107(1), 158–162. doi:10.1603/an13130

Papanikolaou, N. E., Kavallieratos, N. G., Boukouvala, M. C., & Malesios, C. (2018). Do temperature, relative humidity and interspecific competition alter the population size and the damage potential of stored-product insect pests? A hierarchical multilevel modeling approach. *Journal of Thermal Biology*, 78, 415–422. doi:10.1016/j.jtherbio.2018.10.022

Phillips, T. W., & Throne, J. E. (2010). Biorational Approaches to Managing Stored-Product Insects. *Annual Review of Entomology*, 55(1), 375–397. doi:10.1146/annurev.ento.54.110807.090451

Phillips, T. W., Thoms, E.M., DeMark, J., Walse, S., 2012. Fumigation, in: Hagstrum, D.W., Phillips, T.W., Cuperus, G. (Eds), *Stored Product Protection*. Kansas State University S156, Manhattan, Kansas, 157-179.

Polatoğlu, K., & Karakoç, Ö. C. (2016). Biologically active essential oils against stored product pests. *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety*, 39–59.

Raghavendra, K., Barik, T. K., Bhatt, R. M., Srivastava, H. C., Sreehari, U., & Dash, A. P. (2011). Evaluation of the pyrrole insecticide chlorfenapyr for the control of *Culex quinquefasciatus* Say. *Acta Tropica*, 118(1), 50–55. doi:10.1016/j.actatropica.2011.02.001

Rand, G. (2004). Fate and effects of the insecticide–miticide chlorfenapyr in outdoor aquatic microcosms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 58(1), 50–60. doi:10.1016/j.ecoenv.2003.11.001

Rita Devi, S., Thomas, A., Rebijith, K. B., & Ramamurthy, V. V. (2017). Biology, morphology and molecular characterization of *Sitophilus oryzae* and *S. zeamais* (Coleoptera: Curculionidae). *Journal of Stored Products Research*, 73, 135–141. doi:10.1016/j.jspr.2017.08.004

Rumbos, C. I., Dutton, A. C., & Athanassiou, C. G. (2014). Efficacy of two formulations of pirimiphos-methyl as surface treatment against *Sitophilus granarius*, *Rhyzopertha dominica*, and *Tribolium confusum*. *Journal of Pest Science*, 87(3), 507–519. doi:10.1007/s10340-014-0599-x

Rumbos, C. I., Dutton, A. C., Tsiropoulos, N. G., & Athanassiou, C. G. (2018). Persistence and residual toxicity of two pirimiphos-methyl formulations on wheat against three stored-product pests. *Journal of Stored Products Research*, 76, 14–21. doi:10.1016/j.jspr.2017.10.011

Seyed-Talebi, F.-S., Kheradmand, K., Talaei-Hassanloui, R., & Talebi-Jahromi, K. (2012). Sublethal effects of *Beauveria bassiana* on life table parameters of two-spotted spider mite,

Tetranychus urticae (Acari: Tetranychidae). *Biocontrol Science and Technology*, 22(3), 293–303. doi:10.1080/09583157.2012.655709

Treacy, M., Miller, T., Black, B., Gard, I., Hunt, D., & Hollingworth, R. M. (1994). Uncoupling activity and pesticidal properties of pyrroles. *Biochemical Society Transactions*, 22(1), 244–247. doi:10.1042/bst0220244

Wu, F., & Yan, X. P. (2018). Distribution of the related Weevil species *Sitophilus oryzae* and *S. zeamais* (Coleoptera: Curculionidae) in farmer stored grains of China. *Journal of Economic Entomology*, 111(3), 1461–1468. doi:10.1093/jee/toy061

Ελληνική Βιβλιογραφία

Ακριτίδης, Κ.Β., (1993). Ξήρανση-Αποθήκευση Γεωργικών Προϊόντων. Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη.

Βασιλάκος, Θ.Ν., (2016). Αξιολόγηση του spinetoram για την αντιμετώπιση εντόμων αποθηκευμένων γεωργικών προϊόντων και τροφίμων. Διδακτορική Διατριβή, Βόλος

Ζιώγας, Β.Ν., & Μάρκογλου, Α.Ν., (2017). Γεωργική Φαρμακολογία: Βιοχημεία, Φυσιολογία, Μηχανισμοί Δράσης και Χρήσεις των Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων. Greenbooks publications, Αθήνα.

Μπουχέλος, Κ.Θ., (2005). Έντομα Αποθηκευμένων Γεωργικών Προϊόντων και Τροφίμων. Πανεπιστημιακές παραδόσεις, Αθήνα.

Ναβροζίδης, Ε.Ι., & Ανδρεάδης, Σ.Σ., (2012). Ειδική Γεωργική Εντομολογία. Εκδόσεις PublishCity, Θεσσαλονίκη.

Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, Ε., & Πατσιάς, Ι., (2009). Χρωματογραφία και Εργαστηριακές τεχνικές μελέτης φυσικοχημικών και βιολογικών ιδιοτήτων και αναλύσεων υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων. Εκδόσεις Μέθεξις, Θεσσαλονίκη.

Σταμόπουλος, Δ.Κ., (2013). Εχθροί Αποθηκευμένων Προϊόντων, Μουσείων και Κατοικιών. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Θεσσαλίας, Βόλος.

Τζανακάκης, Μ.Ε., (1995). Εντομολογία. Εκδόσεις University Studio Press, Θεσσαλονίκη.