



ΣΟΥΛΤΑΝΑ-ΚΥΡΙΑΚΗ Δ. ΚΩΒΑΙΟΥ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ
ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΟΦΩΝ ΚΑΙ Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗ
ΤΗΣ ΩΟΤΟΚΙΑΣ ΤΟΥ ΔΑΚΟΥ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ ΣΕ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ: 'ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ', ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ: 'ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ'



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2021





ΣΟΥΛΤΑΝΑ-ΚΥΡΙΑΚΗ Δ. ΚΩΒΑΙΟΥ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ
ΤΟΦΩΝ ΚΑΙ Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗ ΤΗΣ ΩΟΤΟΚΙΑΣ ΤΟΥ
ΔΑΚΟΥ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ ΣΕ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του
Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών 'Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία',
Ειδίκευση 'Ορυκτοί Πόροι – Περιβάλλον'

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 30/8/2021

Τριμελής Συμβουλευτική και Εξεταστική Επιτροπή

Ν. Καντηράνης, Αν. Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ., Επιβλέπων
Α. Φιλιππίδης, Καθηγητής Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ., Μέλος
Ν. Κουλούσης, Καθηγητής Τμήματος Γεωπονίας Α.Π.Θ., Μέλος



© Σουλτάνα-Κυριακή Δ. Κωβαίου, Γεωλόγος, 2021

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΟΦΩΝ ΚΑΙ Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΗ ΤΗΣ ΩΟΤΟΚΙΑΣ ΤΟΥ ΔΑΚΟΥ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ ΣΕ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥΣ – *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία*

© Soultana-Kyriaki D. Kovaïou, Geologist, 2021

All rights reserved.

MINERALOGICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF GREEK ZEOLITIC TUFFS AND THEIR INHIBITORY EFFECT ON OVIPOSITION OF THE OLIVE FRUIT FLY BACTROCERA OLEAE – *Master Thesis*

Citation:

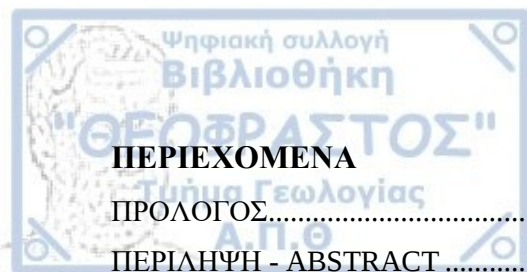
Κωβαίου Σ.-Κ.Δ., 2021. – Ορυκτολογικά και χημικά χαρακτηριστικά Ελληνικών ζεολιθικών τόφων και η επίδρασή τους στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιοκαρπούς. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 70 σελ.

Kovaïou S.-K.D., 2021. – Mineralogical and chemical characteristics of Greek zeolitic tuffs and their inhibitory effect on oviposition of the olive fruit fly Bactrocera Oleae. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 70 pp.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

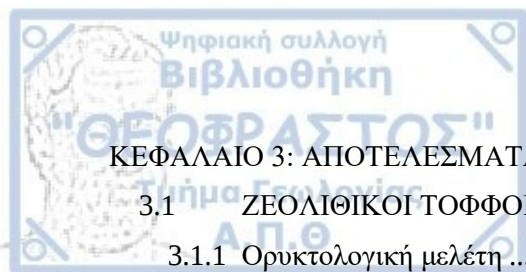
Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Εικόνα Εξωφύλλου: Παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιοκάρπους μετά την εφαρμογή ζεολιθικού τόφου. Ελαιοκάρποι με νύγματα ωοτοκίας μετά από έκθεση σε ενήλικα θηλυκά του δάκου της ελιάς για μία ημέρα α) με εφαρμογή ζεολιθικού τόφου και β) μάρτυρας (νερό) (Κωβαίου Σουλτάνα Κυριακή).



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	vii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ - ABSTRACT	ix
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1. ΦΥΣΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ	1
1.2. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ ΚΑΙ ΟΙ ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΝ ΕΛΛΑΔΙΚΟ ΧΩΡΟ	5
1.3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ	7
1.4. ΦΥΣΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΕΝΤΟΜΩΝ	10
1.5. ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΤΟΥ ΔΑΚΟΥ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	15
2.1. ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΙ ΤΟΦΦΟΙ	15
2.1.1. Δειγματοληψία	15
2.1.2. Ορυκτολογική μελέτη	15
2.1.3. Ορυκτοχημική και μορφολογική μελέτη.....	17
2.1.4. Δεσμευτική ικανότητα.....	19
2.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΝΤΟΜΟΑΠΟΤΡΕΠΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ.....	20
2.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων ζεολιθικών τόφφων	20
2.2.2 Πειραματικά έντομα εργαστηριακής αποικίας.....	21
2.2.3 Επίδραση των ζεολιθικών τόφφων στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους	21
2.2.4 Επίδραση διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών σε ανάμιξη με ζεολιθικούς τόφφους στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους.....	22
2.2.5 Επίδραση της συγκέντρωσης των επιφανειοδραστικών ουσιών σε ανάμιξη με ζεολιθικό τόφφο στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους.....	23
2.2.6 Υπολειμματική διάρκεια δράσης των ζεολιθικών τόφφων στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους.....	23
2.2.7 Επίδραση της θερμοκρασίας στην αποτελεσματικότητα των ζεολιθικών τόφφων, στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους	24
2.2.8 Επίδραση της σχετικής υγρασίας στην αποτελεσματικότητα των ζεολιθικών τόφφων στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους	24
2.2.9 Επίδραση της τεχνητής βροχής στην αποτελεσματικότητα των ζεολιθικών τόφφων στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους	25
2.2.10 Στατιστική ανάλυση	26



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	27
3.1 ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΙ ΤΟΦΦΟΙ	27
3.1.1 Ορυκτολογική μελέτη	27
3.1.2 Ορυκτοχημική μελέτη	38
3.1.3 Δεσμευτική ικανότητα.....	39
3.2 ΕΝΤΟΜΟΑΠΩΘΗΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΖΕΟΛΙΘΩΝ	40
3.2.1 Επίδραση των ζεολιθικών τόφφων στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους	40
3.2.2 Επίδραση διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών σε ανάμιξη με ζεολιθικούς τόφφους στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους.....	42
3.2.3 Επίδραση της συγκέντρωσης των επιφανειοδραστικών ουσιών σε ανάμιξη με ζεολιθικό τόφφο στην παρεμπόδιση του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους.....	44
3.2.4 Υπολειμματική διάρκεια δράσης (παρεμπόδισης της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς) των ζεολιθικών τόφφων στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους .	48
3.2.6 Επίδραση της σχετικής υγρασίας στην αποτελεσματικότητα των ζεολιθικού τόφφου στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους	50
3.2.7 Επίδραση της τεχνητής βροχής στην αποτελεσματικότητα του ζεολιθικού τόφφου στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	55
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	61

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

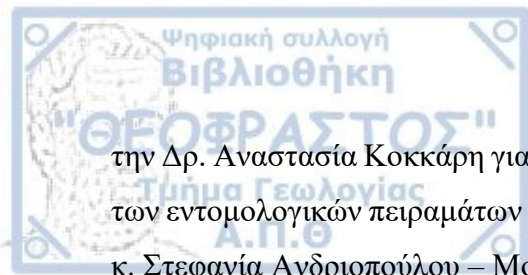
Στη Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (ΜΔΕ) προσδιορίστηκαν τα ορυκτολογικά και χημικά χαρακτηριστικά πέντε ζεολιθικών τόφφων από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδος και μελετήθηκε η εντομοκτόνος δράση τους, για την αντιμετώπιση του δάκου της ελιάς. Τα δείγματα προέρχονται από συγκεκριμένα στρώματα των ζεολιθικών τόφφων από την περιοχή των Πετρωτών (4 δείγματα) της ΠΕ Έβρου, καθώς και ένα δείγμα από και από το νησί της Σάμου. Τα δείγματα μελετήθηκαν ως προς την ορυκτολογική, χημική και ορυκτοχημική τους σύσταση, καθώς και τη δεσμευτική τους ικανότητα. Στη συνέχεια, μετά από κατάλληλη επεξεργασία των δειγμάτων, αξιολογήθηκε η δράση των υδατικών διαλυμάτων τους στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς, όταν εφαρμόστηκαν στην επιφάνεια του ελαιοκάρπου σε συνδυασμό με επιφανειοδραστικές ουσίες. Απώτερος στόχος ήταν η καταπολέμηση του δάκου της ελιάς.

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (ΜΔΕ) υπήρξε αναμφίβολα ένα από τα πιο ενδιαφέροντα και σημαντικά σημεία με τα οποία ασχολήθηκα στη διάρκεια των σπουδών μου, λόγω του μεγάλου ενδιαφέροντος του αντικειμένου, αλλά και λόγω της εξαιρετικής συνεργασίας μου με συναδέλφους των Τμημάτων Γεωλογίας και Γεωπονίας του Α.Π.Θ.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. και επιβλέποντα της μεταπτυχιακής διπλωματικής μου εργασίας, κ. Νικόλαο Καντηράνη, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του, καθώς και εμπιστοσύνη που μου έδειξε σε όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας στις προπτυχιακές, και μετέπειτα μεταπτυχιακές μου σπουδές. Τον ευχαριστώ θερμά για την άψογη συνεργασία μας, τις γνώσεις που μου προσέφερε και το ενδιαφέρον που έδειξε σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Ευχαριστώ επίσης θερμά τον Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. κ. Ανέστη Φιλιππίδη και τον Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Α.Π.Θ. κ. Νικόλαο Κουλούση για τη συμμετοχή τους στη τριμελή συμβουλευτική επιτροπή.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φοιτητές και τις φοιτήτριες του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. και του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Ζωολογίας και Παρασιτολογίας, του Τμήματος Γεωπονίας Α.Π.Θ. για την υποστήριξη και τη βοήθειά τους σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, αλλά και για τις παραγωγικές και ουσιαστικές συζητήσεις μας. Ιδιαίτερως, θα ήθελα να ευχαριστήσω



την Δρ. Αναστασία Κοκκάρη για τη βοήθειά της και την άψογη συνεργασία μας στην εκτέλεση των εντομολογικών πειραμάτων καθώς και την υποψήφια διδάκτορα Χριστίνα Μυτιγλάκη, την κ. Στεφανία Ανδριοπούλου – Μουντεάνου και τον κ. Φώτιο Κυριακίδη.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλη την οικογένειά μου και τους πολύ κοντινούς μου ανθρώπους ιδιαίτερα τους γονείς και τα αδέλφια μου, για την αμέριστη βοήθεια και στήριξή τους, τη συνεχή καθοδήγηση, τις συμβουλές τους και τη διαρκή υποστήριξη, υπομονή και αδιάκοπη συμπαράστασή τους.

Θεσσαλονίκη Αύγουστος 2021

ΠΕΡΙΛΗΨΗ - ABSTRACT

Προσδιορίστηκαν τα ορυκτολογικά και χημικά χαρακτηριστικά πέντε διαφορετικών δειγμάτων Ελληνικών ζεολιθικών τόφων, και διερευνήθηκε η δράση τους στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς *Bactrocera oleae* (Diptera: Terphritidae) σε ελαιόκαρπους.

Τα δείγματα Z1-Z4 συλλέχθηκαν από συγκεκριμένα στρώματα των ζεολιθικών τόφων της ευρύτερης περιοχής Πετρωτών της ΠΕ Έβρου, ενώ το δείγμα Z5 από συγκεκριμένο στρώμα των ζεολιθικών τόφων της Νήσου Σάμου. Οι ζεολιθικοί τόφοι έχουν πορφυροβλαστικό ιστό. Στα δείγματα των Πετρωτών Έβρου (Z1-Z4) παρατηρήθηκαν τα ορυκτά κλινοπτιλόλιθος (ζεόλιθος), άστριοι (Κ-άστριος+πλαγιοκλάστο), χριστοβαλίτης+χαλαζίας, μαρμαρυγίες (μοσχοβίτης, βιοτίτης), σελαδονίτης, ± χλωρίτης, θραύσματα μεταμορφωμένων πετρωμάτων και υαλώδης μάζα. Στο δείγμα της Νήσου Σάμος (Z5) παρατηρήθηκε έντονη εξαλλοίωση του πετρώματος, με αποτέλεσμα να διακρίνεται εξαλλοιωμένο ζεολιθικό και αργιλικό υλικό, τα ορυκτά ανάλκιμο (ζεόλιθος), Κ-άστριος, χαλαζίας, καθώς και υαλώδης μάζα.

Οι ζεολιθικοί τόφοι των Πετρωτών ΠΕ Έβρου (Z1-Z4) περιέχουν, 54-68 %κ.β. κλινοπτιλόλιθο (ζεόλιθος), 0-2 %κ.β. μαρμαρυγία, 0-1 %κ.β. χλωρίτη, 2-4 %κ.β. χριστοβαλίτη, 0-2 %κ.β. χαλαζία, 7-16 %κ.β. αστρίους (Κ-άστριο ± πλαγιόκλαστο), και 18-25 %κ.β. άμορφα υλικά. Ο ζεολιθικός τόφος της Νήσου Σάμος (Z5) περιέχει, 53 %κ.β. ανάλκιμο (ζεόλιθος), 1 %κ.β. μαρμαρυγία, 5 %κ.β. χαλαζία, 13 %κ.β. Κ-άστριο και 28 %κ.β. άμορφα υλικά.

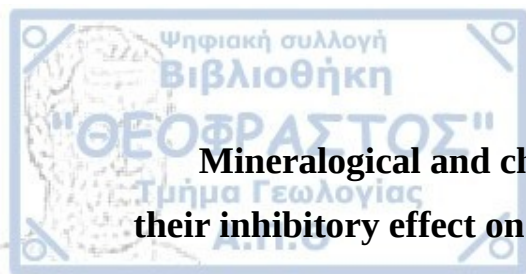
Ο κλινοπτιλόλιθος (ζεόλιθος) των ζεολιθικών τόφων της ΠΕ Έβρου, παρουσιάζει διαφορετική ορυκτοχημεία, κυρίως ως προς την περιεκτικότητα των ανταλλάξιμων κατιόντων (K, Ca, Na και Mg). Ο χημικός τύπος του κλινοπτιλόλιθου με βάση τα 72 οξυγόνα είναι: για το δείγμα (Z1) $K_{2,9}Na_{2,0}Ca_{0,5}Mg_{0,1}Al_{6,5}Si_{29,9}O_{72} \cdot 22H_2O$, για το δείγμα (Z2) $Ca_{1,6}K_{1,2}Mg_{0,6}Na_{0,4}Al_{6,5}Si_{29,7}O_{72} \cdot 19H_2O$, για το δείγμα (Z3) $Ca_{1,7}K_{1,2}Mg_{0,6}Al_{6,3}Si_{29,8}O_{72} \cdot 20H_2O$ και για το δείγμα (Z4) $K_{3,0}Na_{1,3}Ca_{0,8}Al_{6,7}Si_{29,5}O_{72} \cdot 23H_2O$. Ο χημικός τύπος του ανάλκιμου (ζεόλιθος) με βάση τα 96 οξυγόνα είναι $Na_{14,9}K_{0,6}Ca_{0,3}Mg_{0,2}Fe_{0,2}Al_{15,8}Si_{31,9}O_{96} \cdot 17H_2O$.

Η δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθικών τόφων της ΠΕ Έβρου, μετρήθηκε σε 161 meq/100g για τον ζεολιθικό τόφο Z1 (66 %κ.β. κλινοπτιλόλιθο), 132 meq/100g για τον ζεολιθικό τόφο Z2 (54 %κ.β. κλινοπτιλόλιθο), 193 meq/100g για τον ζεολιθικό τόφο Z3 (67 %κ.β. κλινοπτιλόλιθο) και 181 meq/100g για τον ζεολιθικό τόφο Z4 (68 %κ.β. κλινοπτιλόλιθο), και για τον ζεολιθικό τόφο Z5 (53 %κ.β. ανάλκιμο) της Σάμου μετρήθηκε σε 285 meq/100g.

Πειραματικά, διερευνήθηκε η επίδραση των πέντε διαφορετικών Ελληνικών ζεολιθικών τόφφων, μετά από κονιοποίηση και κοσκίνιση ($<63 \mu\text{m}$), όταν εφαρμόστηκαν ως υδατικά διαλύματα μόνοι τους ή σε ανάμιξη με επιφανειοδραστικές ουσίες σε ελαιόκαρπους, στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς. Οι ζεολιθικοί τόφφοι βρέθηκε να παρεμποδίζουν σε αξιόλογο βαθμό την ωοτοκία του εντόμου. Επιπλέον, μελετήθηκε η δράση πέντε διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών σε συνδυασμό με τα δείγματα ζεολιθικών τόφφων Z1 και Z3, τα οποία ήταν τα πιο αποτελεσματικά. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες, και ιδιαίτερα η ουσία NU-FILM-P, βελτιώνουν σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητα των ζεολιθικών τόφφων για την προστασία των καρπών από την προσβολή του δάκου της ελιάς.

Προσδιορίστηκαν επίσης η επίδραση της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας, η υπολειμματική διάρκεια δράσης, καθώς και η επίδραση της τεχνητής βροχής στην αποτελεσματικότητα των ζεολιθικών τόφφων για την παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς. Ο ζεολιθικός τόφος Z3 παρεμποδίζει σημαντικά την απόθεση αυγών σε όλες τις θερμοκρασίες (20°C , 25°C , 27°C και 30°C) και τα διαφορετικά επίπεδα σχετικής υγρασίας (23%, 33%, 55%, 75% και 94%) που δοκιμάστηκαν. Συνεπώς, ανεξάρτητα από τα επίπεδα θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας, η δράση των ζεολιθικών τόφφων υψηλή. Ο ζεολιθικός τόφος Z3 παρεμποδίζει την ωοτοκία του δάκου σε ελαιόκαρπους, για 7, 14 και 21 ημέρες μετά την εφαρμογή του. Ακόμη και μετά από την έκθεση των καρπών σε τεχνητή βροχή, ο ζεολιθικός τόφος διατηρεί τη δράση του και παρεμποδίζει σε σημαντικό βαθμό την απόθεση των αυγών σε ελαιόκαρπους. Είναι άξιο αναφοράς, ότι στα πειράματά μας βρέθηκε ότι η δράση του ζεολιθικού τόφφου είναι παραπλήσια με εκείνη του ευρέως χρησιμοποιούμενου εντομοκτόνου Deltamethrin.

Συμπερασματικά, ορισμένοι Ελληνικοί ζεολιθικοί τόφφοι παρεμποδίζουν αποτελεσματικά την ωοτοκία του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους. Η παρεμπόδιση αυτή φαίνεται να οφείλεται στη δημιουργία ενός λεπτού στρώματος (υμενίου) ζεολιθικού τόφφου στην επιφάνεια των ελαιόκαρπων, που αποτρέπει και εμποδίζει τα ενήλικα θηλυκά του εντόμου να αποθέσουν αυγά. Μελλοντικά πειράματα είναι απαραίτητο να γίνουν, ώστε τα αποτελέσματα των εργαστηριακών πειραμάτων της παρούσης διατριβής να επιβεβαιωθούν σε συνθήκες αγρού και να υπάρξει η δυνατότητα ευρείας εφαρμογής των ζεολιθικών τόφφων για την προστασία της ελαιοπαραγωγής από τον δάκο της ελιάς.



Mineralogical and chemical characteristics of Greek zeolitic tuffs and their inhibitory effect on oviposition of the olive fruit fly *Bactrocera oleae*

By Soultana-Kyriaki D. Kovaïou

(MSc-thesis, Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, Greece)

The mineralogical and chemical characteristics of five different samples of Greek zeolitic tuffs (Z1, Z2, Z3, Z4, Z5) and their inhibitory effect on oviposition of the olive fruit fly *Bactrocera oleae* (Diptera: Terphritidae), after appropriate processing and mixing with spreader and sticker adjuvants and application on olives, was evaluated.

Samples Z1-Z4 were collected from specific layers of zeolite-rich sediments in the surrounding area of Petrota of Evros region, whereas sample Z5 was collected from zeolite-rich sediments of the island of Samos in East Aegean. The samples have porphyroblastic texture. Samples Z1-Z4 of Petrota contain clinoptilolite (zeolite), feldspars (potassium+plagioclase), cristobalite+quartz, micas (muscovite, biotite), celadonite, $\pm$ chlorite, fragments, and amorphous/vitreous mass. Sample Z5 of Samos Island contains altered zeolitic and clay material, analcime, potassium-feldspars, quartz, and amorphous/vitreous mass.

Zeolitic tuff samples Z1-Z4 of Petrota consist of 54-68 wt % clinoptilolite (zeolite), 0-2 wt% micas, 0-1 wt% chlorite, 2-4 wt% cristobalite, 0-2 wt% quartz, 7-16 wt% feldspars (kali $\pm$ plagioclase), and 18-25 wt% amorphous. Zeolitic tuff sample Z5 consists of 53 wt% analcime (zeolite), 1 wt% micas, 5 wt% quartz, 13 wt% kali-feldspars, and 28 wt% amorphous.

The clinoptilolite (zeolite) of the zeolitic tuffs of the Evros region presents different mineral chemistry, mainly in terms of exchangeable cations (K, Ca, Na and Mg). The chemical formulae on the basis of 72 oxygens for each sample is: $K_{2,9}Na_{2,0}Ca_{0,5}Mg_{0,1}Al_{6,5}Si_{29,9}O_{72} \cdot 22H_2O$ for sample Z1, $Ca_{1,6}K_{1,2}Mg_{0,6}Na_{0,4}Al_{6,5}Si_{29,7}O_{72} \cdot 19H_2O$ for sample Z2, $Ca_{1,7}K_{1,2}Mg_{0,6}Al_{6,3}Si_{29,8}O_{72} \cdot 20H_2O$ for sample Z3, and $K_{3,0}Na_{1,3}Ca_{0,8}Mg_{0,2}Al_{6,7}Si_{29,5}O_{72} \cdot 23H_2O$ for sample Z4. The chemical formulae on the basis of 96 oxygens for sample Z5 is $Na_{14,9}K_{0,6}Ca_{0,3}Mg_{0,2}Fe_{0,15}Al_{5,8}Si_{31,9}O_{96} \cdot 17H_2O$.

The uptake ability of the zeolitic tuff samples of Evros region was measured and the measured value for the sample Z1 (66 wt% clinoptilolite) is 161 meq/100gr, for the sample Z2

(54 wt% clinoptilolite) is 132 meq/100gr, for the sample Z3 (67 wt% clinoptilolite) is 193 meq/100gr, for the sample Z4 (67 wt% clinoptilolite) is 181 meq/100gr and for the sample Z5 (53 wt% analcime) is 285 meq/100gr.

In the laboratory, we studied the effect of five different zeolitic tuffs, after appropriate processing (grain size $<63\ \mu\text{m}$) and their application as aqueous solutions alone or mixed with spreader and sticker adjuvants, on the inhibition of egg laying by females of the olive fruit fly. After their application as aquatic solutions on the surface of olive fruits, zeolitic tuffs had a deterrent effect on oviposition of olive fruit fly.

Moreover, the effect of five different spreader and sticker adjuvants mixed with zeolitic tuff samples Z1 and Z3, which were the most effective, was studied. These, especially NU-FILM-P, were found to significantly improve the effectiveness of zeolitic tuffs in the protection of fruits from olive fruit flies.

Furthermore, we determined the effect of temperature, relative humidity, and artificial rain as well as the residual activity, i.e., the time period after application for which the zeolitic tuff is active and inhibits oviposition of the fly on olive fruit. It was found that zeolitic tuffs inhibited females of the olive fly to lay their eggs on olive fruits, in all different levels of temperature (20°C, 25°C, 27°C and 30°C) and relative humidity (23%, 33%, 55%, 75% and 94%) tested. Consequently, it appears that the effect of zeolitic tuff in the inhibition of olive fly oviposition on the olive fruit is significant, irrespective of temperature and relative humidity.

Zeolitic tuff Z3 was found to inhibit oviposition 7, 14 and 21 days after its application. Moreover, after exposure of the olive fruits in artificial rain, zeolitic tuff maintains its effect and considerably inhibits egg laying. It is worth mentioning that in our experiments, the effect of zeolitic tuff in inhibition of egg laying and fruit protection was found to be similar to that of the widely used insecticide Deltamethrin.

The results of this thesis show that certain Greek zeolitic tuffs when applied on olives have a significant oviposition deterrent effect for adult females of the olive fruit fly. This deterrent effect seems to be attributed to the creation of a thin layer (hymen) of zeolitic tuff on the surface of the fruits. Future research is necessary in order to investigate the validity of the results of this thesis in field conditions and for a perspective of wide applications of zeolitic tuff in the protection of olive production from the olive fruit fly.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. ΦΥΣΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ

Ο όρος «ζεόλιθος» προτάθηκε από τον Axel F. Cronstedt, Σουηδό κοιτασματολόγο, το 1756. Ο Cronstedt παρατήρησε ότι με την θέρμανση του ορυκτού, προκαλείται βρασμός, και με βάση αυτό το γεγονός ονόμασε το ορυκτό ζεόλιθο, από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» (βράζω) και «λίθος».

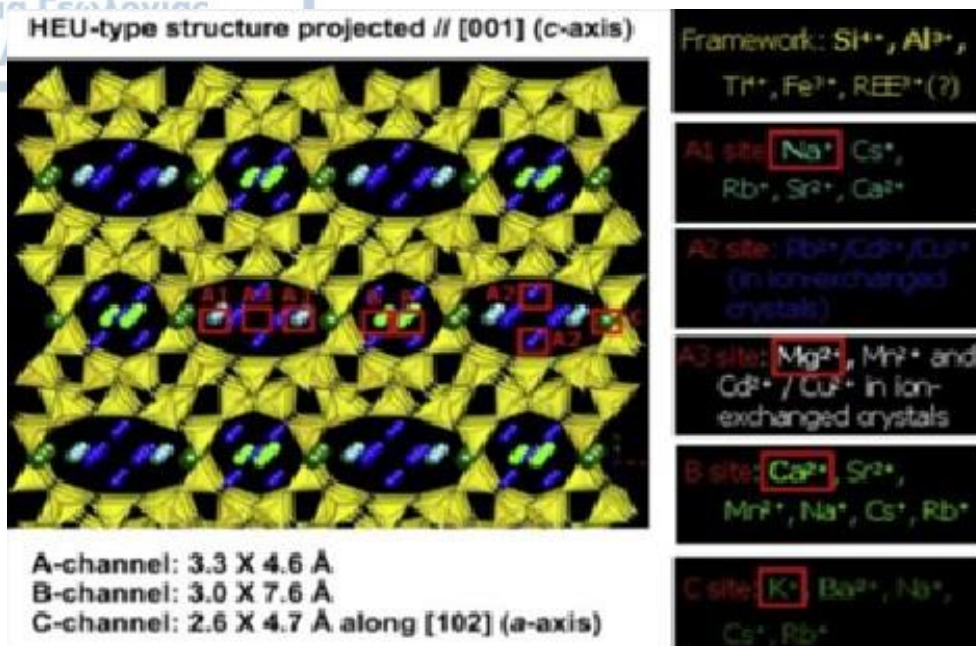
Οι φυσικοί ζεόλιθοι ανήκουν σε ένα ευρύ φάσμα μικροπορώδων κρυσταλλικών αργιλοπυριτικών ορυκτών και έχουν ως βασική ιδιότητά τους την προσρόφηση και αποβολή νερού χωρίς την καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματός τους (Holmes, 1994). Ένα κοίτασμα ζεολιθικού πετρώματος περιέχει μεγάλες ποσότητες ενός ή περισσότερων ορυκτών της ομάδας των φυσικών ζεόλιθων. Στη φύση, απαντώνται περίπου 67 είδη ζεόλιθων (Baerlocher et al., 2001), ενώ παρασκευάζονται περισσότερα από 100 είδη συνθετικών ζεόλιθων. Οι φυσικοί ζεόλιθοι, παρουσιάζονται με διάφορα χρώματα, από καστανό έως λευκό, άχρωμοι και διαφανείς (Gottardi and Galli, 1985). Η ομάδα των φυσικών ζεόλιθων είναι ανάμεσα στα πιο συχνά ορυκτά σε ηφαιστειο-ιζηματογενή, αλλά και σε χαμηλής μεταμόρφωσης, πετρώματα. Έχουν βρεθεί σε πετρώματα ποικίλης ηλικίας, λιθολογίας και γεωλογικού περιβάλλοντος και είναι πολύτιμοι δείκτες του αποθετικού και διαγενετικού περιβάλλοντος (Sheppard, 1973, Mumpton, 1977, Tsitsishvili et al., 1992, Colella and Mumpton, 2000, Bish and Ming, 2001).

Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα τεκτοπυριτικά ορυκτά με μια ανοιχτή τρισδιάστατη δομή στο κρυσταλλικό τους πλέγμα, η οποία περιέχει ανταλλάξιμα κατιόντα, με κυριότερα τα Na^+ , Ca^{2+} , K^+ και το Mg^{2+} , και μόρια νερού. Η βασική δομή των ζεόλιθων αποτελείται από αργιλοπυριτικά τετράεδρα συνδεδεμένα ανά ζεύγος με ένα κοινό οξυγόνο $(\text{Si,Al})\text{O}_4$. Για την εξισορρόπηση του φορτίου του πλέγματος των αργιλικών και πυριτικών τετραέδρων, απαιτείται η παρουσία των κατιόντων στις κοιλότητές τους. Η διαφορετική σύνδεση του τετραέδρου SiO_4 και του AlO_4 οδηγεί στο σχηματισμό ενός τρισδιάστατου πλέγματος καναλιών με πόρους και κενά μοριακής διάστασης, μέσα στα οποία βρίσκονται τα μόρια νερού συνδεδεμένα με τα κατιόντα. Η σύνδεση, η μορφή και οι διαστάσεις των καναλιών, των κενών και των ζεολιθικών πόρων είναι τα κύρια χαρακτηριστικά των ζεόλιθων, καθώς έχουν την ικανότητα να προσροφούν και να αποβάλουν νερό χωρίς να καταστρέφεται το κρυσταλλικό τους πλέγμα. Εκτός από τις διαστάσεις του τρισδιάστατου πλέγματος, η κινητικότητα των ιόντων εξαρτάται και από την

ποσότητα νερού που περιέχεται μέσα σε αυτό, με αποτέλεσμα τα κατιόντα να είναι πιο ευκίνητα σε ζεόλιθους που περιέχουν μικρή ποσότητα προσροφημένου νερού (Tsitsishvili et al., 1992, Baerlocher et al., 2001, Bish and Ming, 2001, Μυτιγάκη, 2017).

Κρύσταλλοι φυσικών ζεόλιθων (για διακοσμητική χρήση) αποτελούν συχνά συστατικά στις κοιλότητες και στα κενά πετρωμάτων, συνήθως βασαλτών. Κοίτασμα ζεολιθικού ηφαιστειοκλαστικού πετρώματος (με συγκεκριμένα ορυκτολογικά, χημικά, μορφολογικά και ραδιολογικά χαρακτηριστικά), αντιστοιχεί σε πέτρωμα που περιέχει υψηλές ποσότητες ενός ή περισσοτέρων ειδών ζεόλιθων. Μέσω της διαδικασίας της ζεολιθοποίησης και υπό ειδικές συνθήκες (π.χ. T, P, pH, αλατότητα), ηφαιστειακά κυρίως υλικά μπορούν να μετατραπούν ολικώς ή μερικώς σε ζεόλιθο ή ζεόλιθους. Το ηφαιστειακό γυαλί, ενδιάμεσης έως όξινης σύστασης με αναλογία Si:Al μεγαλύτερη από 4:1, είναι το πιο σύνηθες αρχικό υλικό το οποίο υπόκειται σε ζεολιθοποίηση. Τα περισσότερα ζεολιθικά κοιτάσματα, παγκοσμίως, έχουν δημιουργηθεί από την διαδικασία της εξαλλοίωσης της υαλώδους φάσης ιζηματογενών πετρωμάτων ηφαιστειακής προέλευσης, δηλαδή τη διάλυση του γυαλιού με αποτέλεσμα τον σχηματισμό νέων ορυκτών φάσεων.

Στη φύση, εκτός των ινωδών ζεόλιθων (εριονίτης, μορντενίτης, ρογγιανίτης, μαζίτης, κ.α.), απαντώνται διάφορα είδη ζεόλιθων, όπως οι χαμπαζίτης, φιλλιψίτης, κλινोπιτιλόλιθος, ευλανδίτης, ανάλκιμο, κ.ά. Μεταξύ αυτών, οι φυσικοί ζεόλιθοι τύπου-HEU (κλινοπιτιλόλιθος – ευλανδίτης) εμφανίζουν πολύ μεγάλο κοιτασματολογικό ενδιαφέρον. Χαρακτηρίζονται από την παρουσία πινακοειδών κρυστάλλων (συνήθως σε μέγεθος 1-100 μm) και από την παρουσία μικρο/νάνο-πόρων (νάνο/μικρο-πόρος <20 Å, μέσο-πόρος 20-100 Å, μακρο-πόρος >100 Å, IUPAC 1994) σε πλέγμα 10-μελών και 8-μελών δακτυλίων διαστάσεων 7,5×3,1 Å (V=23,25), 4,6×3,6 Å (V=16,56) και 4,7×2,8 Å (V=13,16) (Dyer, 1988, Baerlocher et al. 2001). Η κρυσταλλική τους δομή συγκροτείται από πέντε διακριτές εξω-πλεγματικές θέσεις (A1, A2, A3, B και C) στις οποίες γίνεται η ανταλλαγή των κατιόντων. Οι θέσεις αυτών των εξω-πλεγματικών κατιόντων και των μορίων του νερού που βρίσκονται συνδεδεμένα μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του ορυκτού, εξαρτώνται από τη φύση των κατιόντων που συμμετέχουν στην ανταλλαγή ιόντων (Armbruster and Gunter, 1991, Gunter et al. 1994). Επιπρόσθετα, η αναλογία Si:Al και η ποσότητα του περιεχόμενου νερού στο ζεολιθικό δείγμα επηρεάζουν την ακρίβεια της θέσης των καναλιών που δημιουργούνται μεταξύ των κενών και των πόρων του κρυσταλλικού πλέγματος. Συνεπώς, προκαλούνται αλλαγές στην ποσότητα και τη διάταξη των μορίων νερού από τις αλλαγές στη σύνθεση των κατιόντων (Bish and Boak, 2001, Kantiranis et al., 2011).



Εικόνα 1. Μορφολογία του τύπου HEU ζεόλιθου σε τομή // στον c άξονα (Kantiranis et al. 2011).

Οι ζεολιθικοί τόφφοι, τα ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα οι οποίοι είναι πλούσιοι σε ζεόλιθους τύπου HEU (κλινοπιλόλιθο – ευλανδίτη) έχουν σημαντικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να έχουν υψηλή απόδοση παγκοσμίως σε πολυάριθμες εφαρμογές. Τα πιο σημαντικά ποιοτικά χαρακτηριστικά για περιβαλλοντικές, γεωργικές, υδατικές και βιομηχανικές χρήσεις αναδεικνύονται με την πλήρη χημική και ορυκτολογική τους σύσταση. Οι κύριες ιδιότητες των ζεολιθικών τόφφων είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε ζεόλιθο τύπου HEU (κλινοπιλόλιθο – ευλανδίτη), η χαμηλή περιεκτικότητά σε κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία και ραδιονουκλίδια, η χημική και ορυκτολογική τους σύσταση (πλούσιοι σε K, Ca), το υψηλό πορώδες (μέσο- και μακρο-πόρους) και η υψηλή προσροφητική τους ικανότητα. Επιπλέον, το ζεολιθικό πέτρωμα πρέπει να είναι απαλλαγμένο από ινώδεις ζεόλιθους (εριονίτη, μορντενίτη, ρογγιανίτη, μαζίτη σκολεσίτη, νατρόλιθο, μεσόλιθο, φερριερίτη) και από χαλαζία. Κυρίως οι ινώδεις ζεόλιθοι (πρωτίστως οι εριονίτης, μορντενίτης και δευτερευόντως οι ρογγιανίτης, μαζίτης), και οι κρυσταλλικές φάσεις του SiO_2 , δηλαδή τα ορυκτά χαλαζίας, χριστοβαλίτης, τριδυμίτης και οπάλιος-CT (C: cristobalite, T: Tridymite) με την εισπνοή ή κατάποση από ανθρώπους ή ζώα, είναι τοξικοί, καρκινογόνοι και ιδιαίτερα παθογόνοι (Davis, 1993, Driscoll, 1993, Ross et al. 1993, Φιλιππίδης, 2015α, Φιλιππίδης και Τσιραμπίδης, 2015, Filippidis, 2016, Φιλιππίδης και Καντηράνης, 2016, Filippidis et al. 2016a, 2020).

Σημαντικές είναι οι ιδιότητες των ζεόλιθων, όπου λόγω των ανταλλάξιμων κατιόντων, των επιφανειακών βασικών (κατά Lewis) και όξινων (κατά Brønsted) ενεργών θέσεων, ο ζεόλιθος παρουσιάζει υψηλές ιοντοανταλλακτικές και ροφητικές ικανότητες. Ο ζεόλιθος εμφανίζει την δυνατότητα δέσμευσης ή/και καθήλωσης υψηλών συγκεντρώσεων μετάλλων στο πλέγμα τους από ένα υδάτινο μέσο. Η δέσμευση ραδιονουκλιδίων και βαρέων μετάλλων γίνεται κυρίως με διεργασίες ιοντο-ανταλλαγής στους νάνο/μίκρο-πόρους ($<20 \text{ \AA}$) και μέσο-πόρους ($20\text{-}100 \text{ \AA}$) των μικροπορωδών ορυκτών (ζεόλιθοι, αργιλικά και φυλλοπυριτικά ορυκτά), καθώς και σε διεργασίες ρόφησης και χημικής επικάθισης στους μέσο-πόρους ($20\text{-}100 \text{ \AA}$) και μακρο-πόρους ($>100 \text{ \AA}$) του ζεολιθικού τόφφου. Σε σχέση με τον ζεόλιθο, τα αργιλικά και τα φυλλοπυριτικά ορυκτά είναι σε μικρότερο βαθμό υπεύθυνα για την δέσμευση των μετάλλων, και σε άπειρο-ελάχιστο βαθμό με διεργασίες επιφανειακής επικάθισης τα μη-μικροπορωδή ορυκτά, όπως άστριοι και χαλαζίας. Ειδικά στην περίπτωση που δεν ευνοούνται οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις από την κρυσταλλική δομή, η χημική σύσταση των ορυκτών καθορίζει τις χημικές αντιδράσεις που θα πραγματοποιηθούν στην επιφάνειά του όταν έρθει σε επαφή με διαλελυμένα μέταλλα. Τα παραπάνω φαινόμενα είναι άμεσα εξαρτώμενα από την συγκέντρωση των μετάλλων που βρίσκονται σε ένα διάλυμα, η οποία γενικά εκφράζεται μέσα από τις αντιδράσεις των αντίστοιχων κατιόντων, και επιφέρει, σε συνάρτηση με το pH, την εμφάνιση ποικίλων ουδέτερων ή ιοντικών ειδών (Misaelides et al., 1995, 1998, Godelitsas et al., 1996a,b, 1999, 2001, 2003, McCusker et al., 2005, Mitchell et al., 2012, Μυτιγλάκη, 2017, Mytioglaki et al., 2020).

Επιπλέον, το ζεολιθικό πέτρωμα έχει την ιδιότητα να ρυθμίζει το pH των εδαφών και των υδάτων προς το ουδέτερο. Σε περιβάλλοντα με όξινο pH, ο ζεόλιθος δεσμεύει τα πρωτόνια H^+ στις επιφανειακές βασικές ενεργές του θέσεις (κατά Lewis) και απορροφά σε μικρότερο βαθμό, τα πρωτόνια H^+ μέσω αντιδράσεων ιοντο-ανταλλαγής. Σε περιβάλλοντα με αλκαλικό pH, πραγματοποιείται μετακίνηση πρωτονίων (OH^-) από τις επιφανειακές όξινες ενεργές θέσεις (κατά Brønsted) του ζεόλιθου και από τα μόρια του νερού γύρω από τα ανταλλάξιμα κατιόντα, του ζεόλιθου (Filippidis et al., 1996, Charistos et al., 1997, Godelitsas et al., 2003, Filippidis and Kantiranis, 2007). Οι διεργασίες προσρόφησης, ιοντοανταλλαγής και επιφανειακής επικάθισης προκαλούν τη δέσμευση πολλών συστατικών του πόρους (νάνο/μίκρο-πόρους) του ζεόλιθου και στους πόρους (μέσο/μακρο-πόρους) του ζεολιθικού πετρώματος. Σε αυτό συμβάλλουν οι επιφανειακές βασικές ενεργές θέσεις (κατά Lewis) και οι όξινες ενεργές θέσεις (κατά Brønsted) του ζεόλιθου, αλλά και οι φυσικοχημικές διεργασίες ρόφησης και δέσμευσης μορίων και ιόντων τόσο στους μέσο- και μακρο- πόρους του πετρώματος, όσο και στους

νάνο/μικρο-πόρους και τους κενούς χώρους στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Συγκεκριμένα, ο κλινοπιτλόλιθος έχει τη δυνατότητα να αντιδρά με θετικά και αρνητικά φορτισμένα μόρια, ακόμα και όταν αυτά βρίσκονται σε αέρια κατάσταση, λόγω της ύπαρξης στην επιφάνειά του των βασικών (Lewis) και όξινων (Brønsted) θέσεων (IUPAC, 1994, Misaelides et al., 1995, Godelitsas et al., 2001, 2003, McCusker et al., 2005, Mitchell et al., 2012).

1.2. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ ΚΑΙ ΟΙ ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ ΤΟΥΣ ΣΤΟΝ ΕΛΛΑΔΙΚΟ ΧΩΡΟ

Τα ζεολιθικά πετρώματα δημιουργούνται μέσω της διαδικασίας της ζεολιθοποίησης από διαφορετικά γεωλογικά υλικά, τα οποία μετατρέπονται εν μέρη ή πλήρως σε ζεόλιθο, και σχηματίζονται σε διάφορα γεωλογικά περιβάλλοντα. Ορισμένα γεωλογικά υλικά που μπορούν να υποστούν τη διαδικασία της ζεολιθοποίησης είναι οι άστριοι, τα αργιλικά ορυκτά και ο μικροκρυσταλλικός χαλαζίας. Ωστόσο, το πιο συχνό γεωλογικό υλικό το οποίο υφίσταται την διαδικασία της ζεολιθοποίησης είναι το όξινης έως ενδιάμεσης σύστασης ηφαιστειακό γυαλί. Οι ηφαιστειακοί ύαλοι βασικής σύστασης δεν ζεολιθοποιούνται εύκολα καθώς αποτελούνται από μικρή αναλογία Si:Al (<4:1). Παγκοσμίως, τα περισσότερα ζεολιθικά κοιτάσματα έχουν δημιουργηθεί από την διαδικασία της εξαλλοίωσης της υαλώδους φάσης ιζηματογενών πετρωμάτων ηφαιστειακής προέλευσης, δηλαδή τη διάλυση του γυαλιού με αποτέλεσμα τον σχηματισμό νέων ορυκτών φάσεων. Ο σχηματισμός των ζεόλιθων εξαρτάται κυρίως από την ενεργότητα των διαλυμένων ιόντων (H^+), των αλκαλικών γαιών και των αλκαλίων, την ενεργότητα και τη μερική πίεση του H_2O και τις φυσικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης του περιβάλλοντος (Friedman and Long, 1984, Hay and Sheppard, 2001).

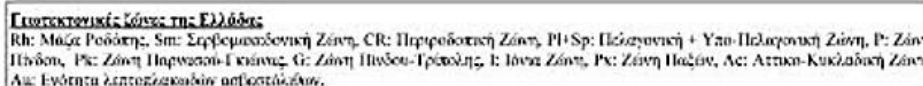
Τα ζεολιθικά πετρώματα διακρίνονται, ανάλογα με τον τρόπο γένεσής τους, την ορυκτολογία τους και την γεωλογική τους θέση, σε (Sheppard, 1973, Mumpton, 1973, 1977, Munson and Sheppard, 1974, Gottardi and Galli, 1985, Tsitsishvili et al., 1992, Colella and Mumpton, 2000, Bish and Ming, 2001):

- Κλειστού συστήματος
- Ανοιχτού συστήματος
- Υδροθερμικού περιβάλλοντος ή θερμών πηγών
- Περιβάλλοντος βαθιάς θάλασσας
- Θαπτικής μεταμόρφωσης
- Ζώνης εξαλλοίωσης-διαγένεσης

Κατά το Τεταρτογενές, ιδιαίτερα στο Ελληνικό ηφαιστειακό τόξο, η υψηλή ποσότητα πυροκλαστικών προϊόντων που προήλθαν από την εκτεταμένη ηφαιστειακή δραστηριότητα, το ξηρό κλίμα και η έντονη θερμική ροή δημιούργησαν πολύ ευνοϊκές συνθήκες για τη δημιουργία ηπειρωτικών λεκανών με αυξημένη αλμυρότητα και αλκαλικότητα στις οποίες αποτέθηκε μεγάλος όγκος ηφαιστειοκλαστικού υλικού, το οποίο μετέπειτα υπέστη ζεολιθοποίηση.

Στην Ελλάδα, αποθέσεις ζεολιθικών πετρωμάτων είναι καταγεγραμμένες και βρίσκονται σε 68 θέσεις (Εικόνα 2), στις οποίες συναντώνται ζεόλιθοι εννέα ειδών (κλινοπτιλόλιθος - ευλανδίτης, ανάλκιμο, φιλλιψίτης, χαμπαζίτης, εριονίτης, μορντενίτης, στιλβίτης, σκολεσίτης, λομοντίτης). Οι πιο σημαντικές είναι στην ΠΕ Έβρου (Πετρωτά, Πεντάλοφος, Μεταξάδες, Δαδιά-Λευκίμμη, Φέρρες-Κίρκη), ΠΕ: Ροδόπης (Σκάλωμα-Δαρμένη), στο ανατολικό Αιγαίο (Σάμος) και στο νοτιοδυτικό Αιγαίο (Σαντορίνη, Κίμωλος, Μήλος και Πολύαιγος). Μικρότερης έκτασης εμφανίσεις βρίσκονται στα νησιά του Ιονίου (Κεφαλονιά, Ζάκυνθος και Λευκάδα) τα οποία δημιουργήθηκαν από μη ηφαιστειακά ιζήματα βαθιάς θάλασσας. Κατά μέσο όρο στο σύνολο των 68 θέσεων στην Ελλάδα, 31 θέσεις περιέχουν ζεόλιθο - ζεόλιθους σε περιεκτικότητα 8-70%, 4 θέσεις περιέχουν ζεόλιθο τύπου HEU (κλινοπτιλόλιθος - ευλανδίτης) σε περιεκτικότητα 74-89%, 33 θέσεις περιέχουν ινώδεις ζεόλιθους και όλες οι θέσεις (68) περιέχουν κρυσταλλικές φάσεις του SiO_2 , δηλαδή τα ορυκτά χαλαζία $\pm$ χριστοβαλίτη $\pm$ τριδυμίτη (Kantiranis et al. 2002, 2004, Filippidis et al. 2007, 2016a, Filippidis, 2010a, Tsirambides and Filippidis 2012, Φιλιππίδης και Τσιραμπίδης, 2012, 2015).

Επειδή οι 33 από τις 68 θέσεις των Ελληνικών ζεολιθικών πετρωμάτων περιέχουν ινώδεις ζεόλιθους (μορντενίτης, σκολεσίτης, εριονίτης) και όλες οι θέσεις των ζεολιθικών πετρωμάτων στον Ελλαδικό χώρο, περιέχουν χαλαζία $\pm$ χριστοβαλίτη $\pm$ τριδυμίτη, όλα τα Ελληνικά ζεολιθικά πετρώματα, κρίνονται ως επικίνδυνα και ακατάλληλα για χρήση ως συμπληρώματα διατροφής για τον άνθρωπο και ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη, διότι με κατάποση είναι τοξικοί, καρκινογόνοι και ιδιαίτερα παθογόνοι σε ανθρώπους και ζώα (Davis, 1993, Driscoll, 1993, Ross et al. 1993, Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ αριθ. 651/2013, Φιλιππίδης 2015α, Φιλιππίδης και Τσιραμπίδης, 2015, Filippidis, 2016, Φιλιππίδης και Καντηράνης, 2016, Filippidis et al. 2016a, 2020, Μυτιγλάκη, 2017).



Εικόνα 2. Φυσικοί ξεόλιθοι (ξεολιθικά πετρώματα) στον Ελλαδικό χώρο (Kantiranis et al., 2002).

1.3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ

Η χημική και η ορυκτολογική σύσταση των ζεολιθικών πετρωμάτων, σε συνδυασμό με τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους και την πληθώρα των αποθέσεών τους σε ιζηματογενείς λεκάνες, τους καθιστούν χρήσιμους και με υψηλή απόδοση σε πολυάριθμες βιομηχανικές, περιβαλλοντικές, γεωργικές και υδατικές εφαρμογές (Pond and Mumpton, 1984, Tsitsishvili et al. 1992, Holmes, 1994, Fragoulis et al., 1997, Colella and Mumpton, 2000, Bish and Ming, 2001, Ming and Allen, 2001, Filippidis et al., 2005, 2010, 2013, 2014, 2015a,b, 2016a,b, 2020, Filippidis and Kantiranis, 2007, Filippidis, 2010a,b, 2013, 2016, Papastergios et al., 2017, Floros et al., 2018). Βασική προϋπόθεση είναι να τηρούνται συγκεκριμένες προδιαγραφές. Οι

προδιαγραφές για τις διάφορες χρήσεις των ζεολιθικών τόφφων τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-εουλανδίτης) είναι να περιέχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ζεόλιθο ($\geq 80\%$ κ.β.). Επιπλέον, για όλες της χρήσεις, ορυκτολογικά πρέπει αυστηρά να μην περιέχουν ινώδη ορυκτά, όπως είναι οι ινώδεις ζεόλιθοι (μορντενίτης, εριονίτης, μαζίτης, ρογγιανίτης). Για χρήσεις ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών για τα ζώα και ως συμπλήρωμα διατροφής για τον άνθρωπο, να μην περιέχει κρυσταλλικές φάσεις του SiO_2 (χαλαζίας, τριδυμίτης, χριστοβαλίτης). Οι ινώδεις ζεόλιθοι και οι κρυσταλλικές φάσεις του SiO_2 , με εισπνοή και κατάποση, είναι τοξικοί και καρκινογόνοι και ιδιαίτερα παθογόνοι για τα ζώα και τον άνθρωπο. Η συνολική περιεκτικότητα των αργιλικών ορυκτών πρέπει να είναι $\leq 20\%$ κ.β. Χημικά, ο ζεολιθικός τόφφος πρέπει να μην είναι μολυσμένος ή επιβαρυνμένος με κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία και ραδιονουκλίδια (ραδιενέργεια), και οι συγκεντρώσεις τους να είναι σύμφωνες με την Παγκόσμια Ευρωπαϊκή και Ελληνική νομοθεσία, έτσι ώστε να μην υπερβαίνουν τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις. Επίσης, θα πρέπει η εκπλυσιμότητα και βιοδιαθεσιμότητα των επιβλαβών χημικών ενώσεων, μετάλλων και ιχνοστοιχείων να είναι πολύ χαμηλή έως μηδενική. Τέλος, ο ζεολιθικός τόφφος θα πρέπει να έχει δεσμευτική (ιοντοανταλλακτική) ικανότητα $>175 \text{ meq}/100\text{gr}$ και τα βασικά του ανταλλάξιμα κατιόντα να είναι το K, Na, Mg και Ca (Davis, 1993, Driscoll, 1993, Ross et al. 1993, Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ αριθ. 651/2013, Φιλιππίδης 2015α, Φιλιππίδης και Τσιραμπίδης, 2015, Filippidis 2016, Φιλιππίδης και Καντηράνης, 2016, Filippidis et al. 2016a, 2020).

Ο ζεολιθικός τόφφος που χρησιμοποιείται ευρέως σε περιβαλλοντικές, αγροτικές, υδατικές και βιομηχανικές εφαρμογές είναι αυτό που περιέχει ζεόλιθο τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος – εουλανδίτης) (Φιλιππίδης κ.α., 1997, Colella and Mumpton, 2000, Φιλιππίδης και Κασώλη-Φουρναράκη, 2000, 2002, Ming & Allen, 2001, Filippidis and Kantiranis, 2007, Φιλιππίδης, 2010, 2015α,β, 2016, Filippidis, 2010a,b, 2013, 2016, Φιλιππίδης και Τσιραμπίδης 2012, 2015, Filippidis et al. 2014, 2015a,b, 2016a,b, 2020, Φιλιππίδης και Καντηράνης 2002, Papastergios et al. 2017).

Υψηλής ποιότητας ζεολιθικοί τόφφοι είναι παγκοσμίως διαδεδομένοι για την χρησιμότητά τους στην γεωργία. Λειτουργούν σαν εδαφοβελτιωτικά στις γεωργικές καλλιέργειες, μεταξύ άλλων, αποθηκεύοντας και διαθέτοντας σταδιακά το νερό στα φυτά, μειώνοντας την έκπλυση των θρεπτικών συστατικών, λιπασμάτων και νιτρικών με το νερό της βροχής, προστατεύοντας την ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Η προσθήκη υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφφων σε εδάφη γεωργικών καλλιεργειών ή και η ανάμιξή τους με λιπάσματα, ελαχιστοποιείται η συσσώρευση επιβλαβών μετάλλων και κυανοβακτηριδίων

σε τμήματα του φυτού, ενισχύεται το ριζικό τους σύστημα, με αποτέλεσμα τα φυτά να προστατεύονται και η ποιότητα των καρπών τους να είναι καλύτερη. Επιπλέον, οι υψηλής ποιότητας ζεολιθικοί τόφφοι έχουν την ιδιότητα να ρυθμίζουν το pH των εδαφών προς το ουδέτερο, και υπό προϋποθέσεις, να καθιστούν πιο αποδοτικές τις καλλιέργειες (Pond and Mumpton, 1984, Holmes, 1994, Colella and Mumpton, 2000, Bish and Ming, 2001, Φιλιππίδης και Καντηράνης, 2002, Φιλιππίδης, 2010, 2015α, 2016, Filippidis, 2010a, 2016, Filippidis et al., 2010, Φιλιππίδης και Τσιραμπίδης, 2012, 2015). Ακόμη, μπορεί να εφαρμόζονται και ως φορείς για λιπάσματα, εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα (De Smedt et al., 2015).

Στον τομέα της κτηνοτροφίας, η μεγάλη πλειοψηφία των ζεολιθικών τόφφων είναι ακατάλληλοι και επικίνδυνοι ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών, κυρίως επειδή περιέχουν ινώδεις ζεόλιθους καθώς και κρυσταλλικά ορυκτά του SiO_2 (χαλαζία, χριστοβαλίτη και τριδυμίτη). Ακόμη και αν ο ζεολιθικός τόφφος πληροί όλες τις ορυκτολογικές, χημικές, μορφολογικές, ραδιολογικές προδιαγραφές, ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται για ανθρώπους και ζώα που λαμβάνουν φάρμακα, επειδή ο ζεολιθικός τόφφος ως υλικό με υψηλή δεσμευτική ικανότητα, μπορεί να δεσμεύσει, να αδρανοποιήσει και να απομακρύνει το ευεργετικό φάρμακο από τον οργανισμό του ανθρώπου και του ζώου, με επακόλουθο τη βλάβη. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται οριακά θετικές επιπτώσεις, κυρίως όσον αφορά στην ποιότητα και ποσότητα των παραγόμενων προϊόντων ζωικής προέλευσης, αλλά συνήθως και αρνητικές για τη χρήση ζεολιθικών τόφφων ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών (Φιλιππίδης, 2019).

Στον χώρο της βιομηχανίας, οι ζεολιθικοί τόφφοι χρησιμοποιούνται σε χρώματα, πλαστικές ύλες, ως παράγοντες διαχωρισμού, προσροφητές, ιοντο-ανταλλάκτες και ως φίλτρα. Λόγω των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους, η χρήση υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφφων σε περιβαλλοντικές εφαρμογές τους καθιστά ελπιδοφόρους για το μέλλον. Λειτουργούν ως αδρανοποιητές βιομηχανικών στερεών αποβλήτων και της λυματολάσπης, και παράλληλα δεσμεύουν τα βαρέα μέταλλα και την αμμωνία κατά την επεξεργασία των λυμάτων και των υγρών αποβλήτων. Έχει μελετηθεί ότι, εξαιτίας της επιλεκτικότητας των ζεολιθικών τόφφων προς συγκεκριμένα κατιόντα, όπως το NH_4^+ , το Sr^+ και το Cs^+ , χρησιμεύουν στον καθαρισμό και αποθήκευση πυρηνικών αποβλήτων (Tsitsishvili et al., 1992, Misaelides et al., 1995, Godelitsas et al., 1996a,b, Colella and Mumpton, 2000, Bish and Ming, 2001, Φιλιππίδης και Τσιραμπίδης, 2012, 2015, Filippidis, 2010a,b, 2013, 2016, Φιλιππίδης, 2010, 2015α, Filippidis et al., 2013, 2014, 2015a,b, 2016b, Μυτιγλάκη, 2017, Papastergios et al., 2017, Φιλιππίδης 2019, Mytilaki et al. 2020).

1.4. ΦΥΣΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΕΝΤΟΜΩΝ

Τα τελευταία χρόνια, μια αποδοτική και πολλά υποσχόμενη μη-χημική μέθοδος για την αντιμετώπιση των εντόμων στους αγρούς και στις καλλιέργειες, αλλά και σε αποθηκευμένα προϊόντα, είναι η εφαρμογή αδρανών ή ροφητικών σκόνων.

Ορισμένα ορυκτά όπως η γη των διατόμων και ο καολίνης, υπό μορφή πολύ λεπτόκοκκης σκόνης ($<63 \mu\text{m}$), έχουν την ικανότητα να διαβρώνουν το λιπιδικό στρώμα του επιδερματίου των εντόμων, με αποτέλεσμα να προκαλούν τον θάνατό τους. Το επιδερμάτιο προστατεύει σε μεγάλο βαθμό το έντομο από αφυδάτωση, λόγω της ύπαρξης ειδικών λιπιδικών και κηρώδων ουσιών στην επιφάνειά του. Μέχρι σήμερα, δεν έχει αποδειχτεί ότι αυτές οι σκόνες είναι τόσο δραστικές για να χαρακτηριστούν ως εντομοκτόνα (Τζανακάκης και Κωβαίος, 2018). Ωστόσο, κάποια άλλα ορυκτά έχουν την ιδιότητα να απορροφούν τις λιπιδικές και κηρώδεις στερεές ουσίες του επιδερματίου του εντόμου. Συνεπώς, η εντομοτοξικότητα των σκόνων ορυκτής προέλευσης σχετίζεται με το μέγεθος των πόρων των σωματιδίων τους που βρίσκονται στην ειδική επιφάνειά τους, και πρέπει να έχουν το κατάλληλο μέγεθος για να έχουν την ικανότητα να εισέλθουν μέσα τους μόρια των κηρών του επιδερματίου του εντόμου. Συμπερασματικά, η εντομοκτόνος ικανότητά του σχετίζεται, μεταξύ άλλων, με την ειδική τους επιφάνεια και το μεγάλο μέγεθος των πόρων των σωματιδίων των σκόνων (Τζανακάκης και Κωβαίος, 2018).

Ο καολινίτης ανήκει στις αδρανείς σκόνες, περιέχει κυρίως καολίνη, ένα αργιλοπυριτικό ορυκτό λευκού χρώματος, λεπτόκοκκο και ικανό να κάνει ομοιογενή αιωρήματα. Κατά την χρήση του, δημιουργεί ένα προστατευτικό στρώμα προστασίας στο φυτό, το οποίο αποτρέπει την τροφική δραστηριότητα και την ωτοκία των εντόμων. Έχει δοκιμαστεί κυρίως εναντίον δίπτερων, αφίδων και θριπών (Knight et al. 2000) και ιδιαίτερα εναντίον του δάκου της ελιάς με πολύ καλά αποτελέσματα. Σήμερα, κυκλοφορεί και ως εμπορικό γεωργικό σκεύασμα. Στην Ελλάδα, ο καολινίτης εφαρμόζεται ως εντομοαπωθητικό και ως εντομοκτόνο με το εμπορικό όνομα Surround®. Σύμφωνα με όσα αναγράφονται στην ετικέτα του, το Surround δρα ως «Προστατευτικό απωθητικό εντόμων», το οποίο δημιουργεί ένα προστατευτικό επίστρωμα (φιλμ) στην επιφάνεια των φυτών και δρα απωθητικά και ερεθιστικά στα έντομα. Επίσης, καμουφλάρει την καλλιέργεια από τα μεταναστεύοντα έντομα, αλλάζοντας το μήκος κύματος του φωτός που εκπέμπεται από την επιφάνειά της. Το επίστρωμα (φιλμ) καολινίτη, που καλύπτει τα φυτά, ενώ επιτρέπει την φωτοσύνθεση, αντανakλά τις βλαβερές IR και UV ακτινοβολίες αυξάνοντας έτσι τη δέσμευση του άνθρακα και εμποδίζοντας τα εγκαύματα στο φυτό από τον ήλιο.

Ανάμεσα στις αδρανείς σκόνες, η γη των διατόμων (DE) έχει μελετηθεί διεξοδικά για την αποτελεσματικότητά της κυρίως σε έντομα που προσβάλλουν αποθηκευμένα προϊόντα. Η βασική σύσταση της γης των διατόμων, είναι το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου. Είναι μια γεωλογική απόθεση που αποτελείται από συσσωρευμένους απολιθωμένους σκελετούς πολυάριθμων ειδών μονοκύτταρων οργανισμών, θαλάσσιων και γλυκών υδάτων, ιδιαίτερα διατόμων και άλλων φυκών.

Η γη των διατόμων (DE), είναι ένα φυσικό υλικό (οικολογικό παρασιτοκτόνο) που χρησιμοποιείται σε μορφή λεπτόκοκκης σκόνης, χρώματος λευκού. Κάτω από το μικροσκόπιο, οι κόκκοι της είναι τόσο αιχμηροί, που θυμίζουν μικρά σπασμένα γυαλιά. Η πλειονότητα αυτών των αποθέσεων σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια του Παλαιογενούς – Νεογενούς. Ο τρόπος δράσης της είναι μηχανικός, αφού προσκολλάται εύκολα στα σώματα όλων των βαδιστικών εντόμων καθώς περπατούν και σχίζει το κηρώδες επίστρωμα τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αφυδατώνονται τα έντομα και τελικά να πεθαίνουν μετά από μερικές μέρες. Σημαντικό πλεονέκτημα της είναι ότι τα έντομα δεν μπορούν να αποκτήσουν ανθεκτικότητα, λόγω του μηχανικού τρόπου δράσης. Ορισμένες συνθέσεις της γης των διατόμων, χρησιμοποιούνται σε εμπορική κλίμακα (Golob, 1997, Korunic, 1998, Subramanyan and Roesli, 2000, Kavallieratos et al., 2015, Athanassiou et al., 2016). Όμως, δεν φαίνεται να έχει μελετηθεί η αποτελεσματικότητά της, για την αντιμετώπιση δίπτερων εντόμων, όπως του δάκου της ελιάς.

Η γη των διατόμων περιέχει πορώδη σωματίδια με ορισμένες λειαντικές ιδιότητες και την ικανότητα απορρόφησης των λιπιδίων περίπου τρεις ή περισσότερες φορές της μάζας των σωματιδίων. Η υψηλή ικανότητα απορρόφησης ελαίου είναι το κύριο χαρακτηριστικό οποιουδήποτε τύπου γης διατόμων με εντομοκτόνο ικανότητα. Πέρα από την ικανότητα απορρόφησης, το μέγεθος των σωματιδίων, η χημική σύσταση, η ομοιομορφία και το σχήμα των σωματιδίων, το pH και η καθαρότητα του υλικού επηρεάζουν την εντομοκτόνο αποτελεσματικότητα της γης των διατόμων (Korunic, 1998). Η γη διατόμων με εντομοκτόνο ικανότητα, θα πρέπει να αποτελείται από άμορφο πυρίτιο, με σωματίδια διαμέτρου $<10\ \mu\text{m}$, με $\text{pH} < 8,5$ και να περιέχει τον ελάχιστο δυνατό αριθμό σωματιδίων αργίλου. Τα σωματίδια της γης διατόμων καταστρέφουν το επιδερμάτιο των εντόμων αποτρέποντας τα λιπίδια να περιορίσουν την απώλεια νερού. Ως αποτέλεσμα, το έντομο χάνει την υγρασία του σώματος μέσω των διαβρώσεων του επιδερματίου και πεθαίνει, μετά από ένα χρονικό διάστημα, από αφυδάτωση (Korunic, 2016).

Ο ζεολιθικός τόφος διαφέρει από τη γη διατόμων και τον καολινίτη ως προς την ορυκτολογική και χημική σύνθεση, το μέγεθος, την ικανότητα απορρόφησης, τη μορφή και τη δομή των ορυκτών και την ύπαρξη νάνο/μίκρο πόρων. Ωστόσο, ο τρόπος δράσης του ως εντομοκτόνο φαίνεται να είναι παρόμοιος με την δράση των προαναφερθεισών σκόνων. Απομακρύνει μερικώς το επιφανειακό στρώμα του σώματος του εντόμου (επιδερμάτιο) με την διάβρωση του επιφανειακού λιπιδικού στρώματος ή διασπά το επιδερμάτιο με την προσρόφηση των λιπιδικών του ουσιών σε σωματίδια απορρόφησης. Και οι δύο διαδικασίες προκαλούν ταχύτατη απώλεια νερού από το σώμα του εντόμου και οδηγούν στο θάνατο από αφυδάτωση (De Smedt, 2015). Σύμφωνα με ορισμένες αναφορές, οι σκόνες ζεολιθικών τόφων επικάθονται στην επιφάνεια του σώματος και προκαλούν απόφραξη του αναπνευστικού συστήματος και θάνατο από ασφυξία στα έντομα (Korunic, 1997).

Οι Andric et al. (2012) μελέτησαν την εντομοκτόνο δράση των φυσικών ζεόλιθων (ζεολιθικών τόφων) στα έντομα *Sitophilus oryzae*, που προσβάλλουν αποθηκευμένους σπόρους σίτου και ρυζιού και *Tribolium castaneum*, που προσβάλλουν αποθηκευμένο αλεύρι, και βρήκαν ότι προκαλούν υψηλά ποσοστά θνησιμότητας των εντόμων. Ο φυσικός ζεόλιθος (ζεολιθικός τόφος) βρέθηκε επίσης να έχει υψηλή εντομοκτόνο δράση στο έντομο *Sitophilus zeamais* που προσβάλλει αποθηκευμένο καλαμπόκι (Haryadi et al. 1994) και για τρία είδη του γένους *Sitophilus*, που προσβάλλουν αποθηκευμένο σιτάρι (Kljajic et al. 2010). Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, ο ζεολιθικός τόφος εφαρμόζονταν ως σκόνη και αναμιγνύονταν με τους αποθηκευμένους σπόρους.

Οι αδρανείς σκόνες, συνήθως, συνδυάζονται με βοηθητικές ουσίες για να έχουν τη καλύτερη εφαρμογή και τη μέγιστη απόδοση στον ψεκασμό. Οι ουσίες αυτές λέγονται τασενεργές ή επιφανειοδραστικές ή γαλακτωματοποιητικές. Είναι οργανικές ενώσεις που αποτελούνται από μια λυόφοβη και μία λυόφιλη ομάδα. Η λυόφοβη ομάδα εμφανίζει πολύ μικρή έλξη ως προς τον διαλύτη, ενώ η λυόφιλη ομάδα εμφανίζει πολύ ισχυρή έλξη ως προς τον διαλύτη. Στα υδατικά διαλύματα, η λυόφοβη (υδρόφοβη) ομάδα δεν έλκεται από το νερό, ενώ η λυόφιλη (υδρόφιλη) ομάδα έλκεται. Επιπλέον, οι επιφανειοδραστικές ουσίες έχουν ως χαρακτηριστικό να ελαττώνουν την επιφανειακή τάση ενός υγρού ή την διεπιφανειακή τάση μεταξύ μιας υγρής και μιας στερεάς ή δύο υγρών φάσεων. Λόγω της δομής τους, οι ουσίες αυτές έχουν την ικανότητα να συγκεντρώνονται στη διεπιφάνεια του διαλύματος και ελαχιστοποιούν την επαφή της υδρόφοβης με την υδρόφιλη ομάδα. Η ικανότητα αυτή ονομάζεται προσρόφηση και προκαλεί μεταβολές στις ιδιότητες της διεπιφάνειας. Συνεπώς, η

χαρακτηριστική δομή των επιφανειοδραστικών ουσιών οδηγεί στη συσσώρευση της ουσίας στην επιφάνεια του διαλύματος.

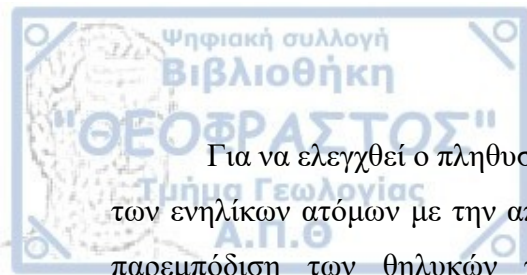
1.5. ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΤΟΥ ΔΑΚΟΥ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ

Ο δάκος της ελιάς *Bactrocera oleae* (Diptera: Tephritidae), είναι παγκοσμίως ο πιο σοβαρός εχθρός της καλλιέργειας της ελιάς, διότι προκαλεί τεράστιες ποσοτικές και ποιοτικές ζημιές με μεγάλες οικονομικές επιπτώσεις. Σε άριστες συνθήκες ανάπτυξης και χωρίς καμία επέμβαση, ο δάκος έχει την ικανότητα να προσβάλλει έως και το 90 % των διαθέσιμων ελαιοκάρπων (Pontikakos et al. 2012).

Μορφολογικά, ο δάκος της ελιάς είναι ένα δίπτερο έντομο του γένους *Bactrocera* με το ενήλικο άτομο να έχει μήκος περίπου 5 mm (Weems and Nation, 2009). Στα θηλυκά άτομα η κοιλία καταλήγει σε έναν ευδιάκριτο ωothήτη που λείπει από τα αρσενικά άτομα. Συνεπώς, με βάση την παρουσία του ευδιάκριτου ωothήτη, τα ενήλικα θηλυκά διακρίνονται εύκολα μακροσκοπικά από τα ενήλικα αρσενικά άτομα. Οι νύμφες του δάκου της ελιάς έχουν ελλειψοειδές σχήμα, ανοιχτό καστανό χρώμα και μέγεθος 4-5 mm (Τζανακάκης και Κατσόγιαννος, 2003). Οι προνύμφες είναι ακέφαλες και άποδες, έχουν ανοιχτό κίτρινο έως υπόλευκο χρώμα και αναπτύσσονται αποκλειστικά εντός του μεσοκαρπίου του ελαιοκάρπου. Σε κάθε ελαιοκάρπο αποτίθεται κατά κανόνα ένα αυγό και αναπτύσσεται μία προνύμφη. Σε περιπτώσεις έντονης προσβολής και ύπαρξης μεγάλων πληθυσμών, είναι πιθανό σε κάθε καρπό να αναπτύσσονται και περισσότερες από μία προνύμφες.

Οι διαφορετικοί πληθυσμοί του δάκου διακρίνονται, με βάση το γονιδίωμά τους, σε δύο κύριες και μία δευτερεύουσα ομάδες καταγωγής. Η πρώτη είναι η ομάδα Αφρικανικής προέλευσης, η δεύτερη είναι η ομάδα Μεσογειακής προέλευσης, και η τρίτη, η οποία είναι υπό αμφισβήτηση είναι η ομάδα του Πακιστάν. Γενικότερα, η εξάπλωση του εντόμου καλύπτει μεγάλο εύρος περιοχών της Ευρώπης, της Αφρικής και της Ασίας, αλλά και των Ηνωμένων Πολιτειών.

Η ωοτοκία και ωοπαραγωγή του δάκου της ελιάς συνδέεται με τις αλληλεπιδράσεις του με το φυτό ξενιστή (ελιά) και επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως η σχετική υγρασία, η θερμοκρασία και η ένταση του φωτός. Ο καρπός της ελιάς και ουσίες που αυτός εκλύει, είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας ο οποίος σχετίζεται με την ωρίμανση των ωοθηκών των θηλυκών ατόμων (Κοκκάρη, 2014).



Για να ελεγχθεί ο πληθυσμός του εντόμου, χρειάζεται η θανάτωση των προνυμφών και των ενήλικων ατόμων με την αποτροπή των θηλυκών να αποθέσουν τα αυγά τους ή με την παρεμπόδιση των θηλυκών για σύζευξη. Αρκετά χρόνια τώρα, η διαχείριση της καταπολέμησης του δάκου της ελιάς γίνεται σχεδόν αποκλειστικά με χημικούς τρόπους και ειδικότερα με τη χρήση εντομοκτόνων, ενώ τα τελευταία χρόνια αναπτύχθηκαν βιολογικοί τρόποι ελέγχου με ποικίλες μεθόδους, όπως η παγίδευση ατόμων με χρωματικές, φερομονικές ή δολωματικές παγίδες, η τεχνική του στείρου εντόμου (SIT).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

2.1. ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΙ ΤΟΦΦΟΙ

2.1.1. Δειγματοληψία

Τα πέντε δείγματα των ζεολιθικών τόφφων συλλέχθηκαν από συγκεκριμένα στρώματα των ηφαιστειοκλαστικών αποθέσεων των Πετρωτών της ΠΕ Έβρου και του ανατολικού Αιγαίου, από το νησί της Σάμου (δείγμα Z5). Η πετρογραφική μελέτη των ζεολιθικών τόφφων πραγματοποιήθηκε σε λεπτή τομή στο πολωτικό μικροσκόπιο, η ορυκτολογική σύστασή τους, υπολογίστηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD), η μορφολογία και η ορυκτοχημεία τους μελετήθηκε στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με μικροαναλυτή (SEM-EDS) και η δεσμευτική ικανότητά τους, υπολογίστηκε με τη μέθοδο του κορεσμού σε οξικό αμμώνιο (AMAS).

2.1.2 Ορυκτολογική μελέτη

Η ορυκτολογική μελέτη περιλαμβάνει την μικροσκοπική μελέτη των δειγμάτων και τη μελέτη με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X για τον υπολογισμό της ορυκτολογικής τους σύστασης.

Από τα αντιπροσωπευτικά δείγματα των ζεολιθικών τόφφων (Z1, Z2, Z3, Z4, Z5), παρασκευάστηκαν λεπτές στιλπνές τομές για τον προσδιορισμό των πετρογραφικών χαρακτηριστικών, και συγκεκριμένα του ιστού, των αλλοιώσεων και της ορυκτολογικής σύστασης. Οι τομές μελετήθηκαν σε πολωτικό και σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Η ανάλυση της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων έγινε με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X. Από κάθε δείγμα, μικρή αντιπροσωπευτική ποσότητα θραύστηκε και κονιοποιήθηκε σε γουδί από αχάτι μέχρι να ομογενοποιηθεί. Η κονιοποίηση με το χέρι και με τη χρήση αχάτινου γουδιού είναι προτιμότερη καθώς αποφεύγονται φαινόμενα καταστροφής ή διαστροφής του κρυσταλλικού πλέγματος ορισμένων ορυκτών (αργιλικά ορυκτά, ασβεστίτης). Έπειτα, ετοιμάστηκαν παρασκευάσματα κόνεως τυχαίου προσανατολισμού, με τοποθετημένα τα κονιοποιημένα δείγματα σε ειδικές αντικειμενοφόρες πλάκες.

Για τις μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS PW 1820/00 (Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Α.Π.Θ.), εξοπλισμένο με

μικροεπεξεργαστή PW 1710/00, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη $\text{Cu}_{K\alpha}$ ακτινοβολίας, ενώ η περιοχή σάρωσης γωνίας 2θ ήταν $3-63^\circ$ και η ταχύτητα σάρωσης $1,2^\circ/\text{min}$ (Εικόνα 3). Πριν την ακτινογράφιση των δειγμάτων, έγινε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του περιθλασιμέτρου με ειδικό πρότυπο καθαρού πυριτίου.



Εικόνα 3. Περιθλασίμετρο ακτίνων-X του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ.

Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών έγινε με βάση τις απαριθμήσεις συγκεκριμένων ανακλάσεων, που δεν επηρεάζονται από άλλη ανάκλαση, λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και τον συντελεστή απορρόφησης μάζας για ακτινοβολία $\text{Cu}_{K\alpha}$ των ορυκτών που προσδιορίστηκαν. Διορθώσεις των ποσοστών των ορυκτών που αναγνωρίστηκαν έγιναν με χρήση εξωτερικών πρότυπων μιγμάτων.

Από τη μορφολογική εξέταση του περιθλασιογράμματος κάθε δείγματος παρατηρήθηκε ότι, η παρουσία άμορφου υλικού χαρακτηρίζεται ως μια ή περισσότερες πλατιές ανακλάσεις (αναθόλωση του υποβάθρου) μεταξύ $10-50^\circ 2\theta$ (Guinier 1963), αλλά πιο συχνά ως μια κύρια πλατιά ανάκλαση μεταξύ $10-18^\circ 2\theta$ (Kantiranis et al. 1999). Το συνολικό ποσοστό του περιεχόμενου άμορφου υλικού στα εξεταζόμενα δείγματα μετρήθηκε με τη σύγκριση του εμβαδού κάθε πλατιάς ανάκλασης, που αντιπροσωπεύεται από το άμορφο υλικό στο δείγμα,

με την ανάλογη περιοχή πρότυπων μιγμάτων ορυκτών και διαφορετικών ποσοστών άμορφου υλικού (Καντηράνης κ.α. 2004, Δρακούλης κ.ά. 2005). Σύμφωνα με τους Kantiranis et al. (2006) το όριο ανίχνευσης αυτής της μεθόδου είναι $\pm 2\%$ κ.β.

2.1.3. Ορυκτοχημική και μορφολογική μελέτη

Κατασκευάστηκαν αντιπροσωπευτικές λεπτές στιλπνές τομές των ζεολιθικών δειγμάτων, και παρατηρήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο για την ανάλυση των μορφολογικών και των χημικών χαρακτηριστικών. Χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του διατμηματικού εργαστηρίου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του Α.Π.Θ. (Εικόνα 4). Το μικροσκόπιο είναι τύπου Jeol JSM-840 εφοδιασμένο με σύστημα μικροανάλυσης LINKAN 10000 και λειτουργεί με τάση 15 kV, ένταση ηλεκτρονικής δέσμης < 3 nA και διαμέτρου 1 μ m. Δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή κατά τη διάρκεια των μετρήσεων για να μην υπάρξουν απώλειες εξαιτίας της εξάχνωσης των αλκαλικών γαιών και αλκαλίων.



Εικόνα 4. Σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS) του Α.Π.Θ.

Στα πέντε δείγματα των ζεολιθικών τόφων, η μορφολογία των ορυκτών παρατηρήθηκε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) με σύστημα διασποράς ενέργειας (EDS). Η λειτουργία του είναι σχεδόν ίδια με αυτή ενός οπτικού μικροσκοπίου, με την διαφορά ότι χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Αποτελεί το βασικό όργανο σχηματισμού και μικροανάλυσης.

Αποτελείται από τα παρακάτω κύρια μέλη: α) το ηλεκτρονικό τηλεβόλο, β) τον έλεγχο ευθυγράμμισης, γ) την αεροστεγή βαλβίδα, δ) τους συμπυκνωτές φακούς, ε) το διάφραγμα, στ) τα πηνία σάρωσης, ζ) τον αντικειμενικό φακό, η) την τράπεζα και θ) τον θάλαμο δείγματος.

Για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM), ο χώρος στον οποίο παράγονται, επιταχύνονται και εστιάζονται τα ηλεκτρόνια της ηλεκτρονικής δέσμης, είναι το ηλεκτρονικό τηλεβόλο που επιπλέον αποτελεί και πηγή του φωτός. Τα ηλεκτρόνια δημιουργούνται σε νήμα βολφραμίου σχήματος 'V', το οποίο λειτουργεί ως κάθοδος (αρνητικό δυναμικό). Μέσα από το νήμα εφαρμόζεται ηλεκτρικό ρεύμα, και ενώ αυξάνεται η έντασή του, πραγματοποιείται εκπομπή ηλεκτρονίων, τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο (θετικό δυναμικό). Η άνοδος, όπως και το κύκλωμα, παράγει ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να κατευθύνει και να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, δηλαδή να ελέγχει την ενέργειά τους. Καθώς τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο, περνούν μέσα από το σύστημα των συμπυκνωτών φακών που τα μετατρέπει σε δέσμη.

Ο αντικειμενικός φακός είναι ο κύριος φακός του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ο οποίος, διαγράφει το είδωλο του δείγματος, σε συνδυασμό με το διάφραγμα. Η διάμετρος του διαφράγματος καθορίζει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που θα εισέλθουν και προσφέρουν στον σχηματισμό της εικόνας του δείγματος. Η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος είναι αποτέλεσμα της κίνησης της δέσμης που προκαλεί το μαγνητικό πεδίο, το οποίο δημιουργείται στα πηνία σάρωσης.

Η απορροφούμενη ενέργεια από το δείγμα, μετά την πρόσπτωση της δέσμης των ηλεκτρονίων, έχει ως αποτέλεσμα τη διέγερση των ατόμων του δείγματος. Στην περίπτωση που η ενέργεια των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης είναι αρκετά υψηλή τότε απελευθερώνεται ηλεκτρόνιο από εσωτερική στοιβάδα και το κενό καλύπτεται από ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ακτινών-X. Η ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτινών-X, η οποία είναι ίση με την ενεργειακή διαφορά των δύο στοιβάδων, είναι αντιπροσωπευτική του στοιχείου από το οποίο εκπέμπονται και είναι χρήσιμη για την χημική ανάλυση της σύστασης του δείγματος. Συνεπώς, ενδέχεται η πραγματοποίηση στοιχειομετρικής ανάλυσης του δείγματος που λέγεται μικροανάλυση. Εάν χρησιμοποιείται διάγραμμα ενέργειας-έντασης γίνεται ανάλυση ενεργειακής διασποράς (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) σε αντίστοιχο φασματόμετρο. Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιούνται ανιχνευτές διασποράς ενέργειας που επιτρέπουν την ανίχνευση και μέτρηση πολλών χαρακτηριστικών ακτινοβολιών ταυτόχρονα.

2.1.4. Δεσμευτική ικανότητα

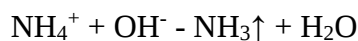
Η δεσμευτική ικανότητα αναφέρεται στην ικανότητα ρόφησης χημικών στοιχείων από τα υδατικά διαλύματά τους και σχετίζεται με την απορρόφηση (διενεργείται με αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής), με την επιφανειακή επικάλυψη και την προσρόφηση, οι οποίες πραγματοποιούνται επιφανειακά στους κόκκους των υλικών. Η μέθοδος AMAS (Ammonium Acetate Saturation) εφαρμόστηκε αρχικά από τους Bain and Smith (1987) για τον υπολογισμό της ιοντοανταλλαγής των κρυσταλλικών υλικών.

Στην αρχή, παρασκευάζεται διάλυμα 1N οξικού αμμωνίου ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) με ουδέτερο pH (περίπου 7). Για κάθε δείγμα με κοκκομετρία $<63 \mu\text{m}$, δημιουργούνται τέσσερα επιμέρους δείγματα, με το καθένα να ζυγίζει 100-150 mg, και τοποθετούνται σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 15 mL. Κατόπιν, προστίθενται 10 mL του διαλύματος οξικού αμμωνίου ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) και για λίγα δευτερόλεπτα γίνεται έντονη ανάδευση με το χέρι. Στη συνέχεια, οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετούνται σε περιστροφικό αναδευτήρα για χρονικό διάστημα 24 ωρών. Μετά από 24 ώρες, ακολουθεί φυγοκέντριση στις 1500 στροφές/λεπτό για χρονικό διάστημα 4 λεπτών, αποχύνεται το υπερκείμενο διαυγές διάλυμα, και προστίθενται νέα 10 mL του διαλύματος οξικού αμμωνίου ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), συνεχίζοντας την ίδια διαδικασία. Συνολικά, πραγματοποιείται 10ήμερος κορεσμός (Kantiranis et al. 2004). Το εξεταζόμενο δείγμα, με τη διαδικασία αυτή, δεσμεύει ιόντα αμμωνίου.

Με το πέρας του κορεσμού με διάλυμα οξικού αμμωνίου ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), ακολουθεί πλύση των δειγμάτων για την απομάκρυνση της περίσσειας NH_4^+ , με 10 mL ισοπροπυλικής αλκοόλης (99 %) σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα και γίνεται έντονη ανάδευση με το χέρι και στη συνέχεια τοποθετούνται για φυγοκέντριση στις 2500 στροφές/λεπτό για χρονικό διάστημα 5 λεπτών. Η διαδικασία της πλύσης επαναλαμβάνεται συνολικά έξι φορές. Μόλις τελειώσει η έκτη πλύση, το υπερκείμενο διάλυμα συλλέγεται σε ποτήρι ζέσης και ελέγχουμε με την προσθήκη πυκνού διαλύματος NaOH και αντιδραστηρίου Nessler (αλκαλικό διάλυμα $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$) και εφόσον δημιουργείται καστανοκίτρινο διάλυμα ή καστανό ίζημα, τότε εξακολουθεί να υπάρχει περίσσεια ιόντων NH_4 και πρέπει να επαναληφθεί η διαδικασία της πλύσης. Τέλος, τα δείγματα τοποθετούνται σε θερμοκρασία δωματίου για να ξεραθούν.

Για τον υπολογισμό της δεσμευτικής ικανότητας χρησιμοποιήθηκε ιοντόμετρο τύπου JENWAY 3340 Ion/pH Meter, το οποίο είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρόδιο αμμωνίας τύπου ORION.

Το ξηραμένο υλικό μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως των 100 mL, το οποίο περιέχει πώμα, και προσθέτουμε 50 mL H₂O ελεύθερο αζώτου. Για να έρθει το υλικό σε αιώρηση, ανακατεύουμε με μαγνητικό αναδευτήρα και βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο της αμμωνίας με προσοχή για να αποφύγουμε τυχόν παγιδευμένες φυσαλίδες αέρα στην μεμβράνη του ηλεκτροδίου. Έπειτα, προσθέτουμε στο αιώρημα 0,5 mL από το διάλυμα 10 M NaOH (με pH>11), το οποίο μετατρέπει το αμμώνιο στο δείγμα σε αέρια αμμωνία με βάση την αντίδραση



Με την μετατροπή του αμμωνίου σε αέρια αμμωνία, παράγεται αέρια φάση και δημιουργείται ένα δυναμικό στην επιφάνεια του αιωρήματος και της μεμβράνης του ηλεκτροδίου, με το οποίο γίνεται η καταγραφή με το ιοντόμετρο και μετατρέπεται σε συγκέντρωση ιόντων αμμωνίου. Πραγματοποιείται έλεγχος ανά δύο ώρες, με τη χρήση πρότυπου διαλύματος NH₄Cl με συγκέντρωση 1, 0,1 και 0,01 M για την ακρίβεια του ηλεκτροδίου του οργάνου.

Η δεσμευτική ικανότητα του δείγματος (Δ.Ι.) υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\Delta.I. = (M * V / W) * 100, (\text{meq} / 100 \text{ gr})$$

όπου M η ένδειξη του ιοντόμετρου (σε moles/l), V ο όγκος του νερού απαλλαγμένος από άζωτο (σε L) που αθροίζεται και το αρχικό βάρος W του δείγματος (σε gr).

Προκύπτουν συνολικά τέσσερις τιμές για καθένα από τα επιμέρους δείγματα, από τις οποίες υπολογίζεται ο μέσος όρος μεταξύ της μεγαλύτερης και της μικρότερης τιμής. Από τις τρεις συνολικά τιμές που απομένουν, εξάγεται ο σταθμισμένος μέσος όρος, ο οποίος αντιπροσωπεύει τη δεσμευτική ικανότητα του εξεταζόμενου δείγματος. Η τυπική απόκλιση της μεθόδου έχει βρεθεί 5 meq/100gr και η μέθοδος έχει πιστοποιηθεί με πρότυπα μίγματα κρυσταλλικών φάσεων και άμορφου υλικού.

2.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΝΤΟΜΟΑΠΟΤΡΕΠΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ

2.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων ζεολιθικών τόφων

Τα δείγματα των ζεολιθικών τόφων (Z1, Z2, Z3, Z4 και Z5) επεξεργάστηκαν στην κατάλληλη κοκκομετρική διαβάθμιση για την χρήση τους στα πειράματα εντομοαπωθητικής δράσης. Συγκεκριμένα, το κάθε δείγμα κονιοποιήθηκε σε μηχανικό αχάτινο γουδί για 10 λεπτά, και στη συνέχεια τοποθετούνταν σε ειδικό κόσκινο για 15 λεπτά. Το επιθυμητό υλικό

συγκεντρώνονταν, και επαναλαμβανόταν η διαδικασία μέχρι να κοσκινιστεί όλη η ποσότητα των δειγμάτων μας σε μέγεθος $<63\mu\text{m}$.

2.2.2 Πειραματικά έντομα εργαστηριακής αποικίας

Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν άτομα από μία εργαστηριακή αποικία του δάκου της ελιάς, που εκτρέφεται σε ελαιόκαρπο, στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Ζωολογίας και Παρασιτολογίας, του Τμήματος Γεωπονίας, του Α.Π.Θ. Η αποικία αυτή δημιουργήθηκε με άτομα που εξήλθαν από προσβεβλημένους ελαιοκάρπους που συλλέχθηκαν από την περιοχή Κασσάνδρας Χαλκιδικής. Για την εκτροφή του εντόμου χρησιμοποιήθηκαν ελαιόκαρποι που συλλέχθηκαν τον Σεπτέμβριο 2020 και διατηρούνταν σε θερμοκρασία 5°C μέσα σε γυάλινα βάζα χωρητικότητας ενός λίτρου. Τα ενήλικα άτομα της αποικίας διατηρούνταν σε ξύλινους κλωβούς διαστάσεων $30 \times 30 \times 30 \text{ cm}$, με δύο πλευρές από μεταλλική σίτα ώστε να εξασφαλίζεται ο κατάλληλος αερισμός. Στα ενήλικα έντομα στους κλωβούς, παρέχονταν υγρή τροφή που αποτελείται από νερό:ζάχαρη:υδρολυμένη μαγιά σε αναλογία 5:4:1. Σε κάθε κλωβό διατηρούνταν περίπου 100 ενήλικα άτομα του δάκου της ελιάς (50 θηλυκά και 50 αρσενικά). Για την ωοτοκία, στη βάση κάθε κλωβού τοποθετούνταν περίπου 100 ελαιόκαρποι (από το ψυγείο) και αφήνονταν για λίγες ώρες ώστε τα θηλυκά να αποθέσουν τα αυγά τους (συνήθως ένα αυγό σε κάθε καρπό). Στη συνέχεια, οι καρποί με τα αυγά διατηρούνταν (σε ομάδες των 200 καρπών), μέσα σε πλαστικά δοχεία καλυμμένοι με βρεγμένες λινάτσες, ώστε να μην αφυδατώνονται και να συμπληρωθεί η ανάπτυξη των προνυμφών του εντόμου, σε θερμοκρασία 25°C και φωτοπερίοδο Φ:Σ 16:8. Με την ολοκλήρωση της προνυμφικής ανάπτυξης, οι νύμφες του εντόμου εξέρχονταν από τους καρπούς και μεταφέρονταν σε τρυβλία Petri, με βρεγμένο βαμβάκι, ώστε να μην αφυδατωθούν. Τα ενήλικα που εμφανίζονταν, μεταφέρονταν αμέσως μετά την εμφάνισή τους στους ξύλινους κλωβούς και χρησιμοποιούνταν στα πειράματά μας.

2.2.3 Επίδραση των ζεολιθικών τόφφων στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους

Στα πειράματά μας αξιολογήθηκε η δράση των ζεολιθικών τόφφων (Z1, Z2, Z3, Z4, Z5) για την αντιμετώπιση της προσβολής των ελαιόκαρπων από τον δάκο της ελιάς. Μετά από κατάλληλη επεξεργασία και κοκκομετρική διαβάθμιση, η σκόνη των ζεολιθικών τόφφων διαλύθηκε σε νερό σε αναλογία 5% κ.β. (5 g σκόνης / 100 mL νερό). Ως προϊόν αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ένα εμπορικό προϊόν σκόνης καολινίτη (Surround®) στη συνιστώμενη αναλογία (5 g σκόνης / 100 mL νερό).

Για την μελέτη της επίδρασης των ζεολιθικών τόφφων στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας των ενηλίκων του δάκου της ελιάς, ελαιόκαρποι εμβαπτίστηκαν σε διαλύματα των ζεολιθικών τόφφων και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε κλωβούς με ενήλικα θηλυκά του δάκου της ελιάς. Ο αριθμός των αυγών που αποτίθονταν στους ελαιόκαρπους, χρησιμοποιήθηκε ως κριτήριο της εντομο-αποτρεπτικής δράσης των ζεολιθικών τόφφων. Για τα πειράματα, ομάδες των 5 καρπών, εμβαπτίζονταν για 20 δευτερόλεπτα σε ένα διάλυμα ζεολιθικού τόφφου μέσα σε γυάλινο βάζο. Στη συνέχεια οι καρποί αφήνονταν να στεγνώσουν στην επιφάνεια μεταλλικής σίτας και μεταφέρονταν στη βάση ενός κλωβού με 5 ενήλικα θηλυκά του εντόμου. Μετά την πάροδο 2 ημερών, καταμετρούνταν ο αριθμός των αυγών σε κάθε καρπό. Πάρθηκαν μετρήσεις σε σύνολο 8 ημερών μετά την εφαρμογή. Σε κάθε μεταχείριση (ζεολιθικός τόφφος), υπήρχαν 4 επαναλήψεις (κλωβοί με 5 καρπούς και 5 ενήλικα θηλυκά άτομα). Όλα τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασία 25°C και η Φ:Σ 16:8.

2.2.4 Επίδραση διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών σε ανάμιξη με ζεολιθικούς τόφφους στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους

Αξιολογήθηκε η επίδραση μίας σειράς διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν σε ανάμιξη με ζεολιθικούς τόφφους (Z1 και Z3), στην παρεμπόδιση της προσβολής των ελαιόκαρπων από τον δάκο της ελιάς. Συγκεκριμένα, αξιολογήθηκαν οι ακόλουθες επιφανειοδραστικές ουσίες:

- a. NU-FILM-P της εταιρίας ΕΛΛΑΝΚΟ ΕΛΛΑΣ Α.Ε.Β.Ε. (συνιστώμενη δόση 30 - 45 mL/100 L).
- b. BOND της εταιρίας ΣΕΓΕ (συνιστώμενη δόση 60 - 100 mL/100 L).
- c. SILWET GOLD της εταιρίας ARYSTA LifeScience Ελλάς Α.Ε. (συνιστώμενη δόση 10 mL/100 L).
- d. WETCIT της εταιρίας K&N ΕΥΘΥΜΙΑΔΗΣ ΑΒΕΕ (συνιστώμενη δόση 100 mL/100 L).
- e. DASH HC της εταιρίας BASF Agriculture Solutions (συνιστώμενη δόση 50 - 100 mL/100 L).

Προετοιμάστηκαν υδατικά διαλύματα των δύο ζεολιθικών τόφφων με προσθήκη των επιφανειοδραστικών ουσιών, στα οποία εμβαπτίστηκαν οι ελαιόκαρποι και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε κλωβούς με ενήλικα θηλυκά του δάκου της ελιάς. Όπως και στην προηγούμενη ομάδα πειραμάτων (παράγραφος 2.2.2), προσδιορίστηκε ο αριθμός των αυγών στους ελαιόκαρπους μετά την πάροδο 2 και 3 ημερών, καταμετρούνταν ο αριθμός των αυγών

σε κάθε καρπό (5 ημερών στο σύνολο μετά την εφαρμογή). Για κάθε συνδυασμό (μεταχείριση) ξεολιθικού τόφφου και επιφανειοδραστικής ουσίας, υπήρχαν 4 επαναλήψεις (κλωβοί με 5 ενήλικα θηλυκά) και 5 ελαιόκαρποι που είχαν εμβαπτιστεί στο διάλυμα.

2.2.5 Επίδραση της συγκέντρωσης των επιφανειοδραστικών ουσιών σε ανάμιξη με ξεολιθικό τόφφο στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων της παραγράφου 2.2.3, επιλέχθηκαν τρεις επιφανειοδραστικές ουσίες οι οποίες, στη συνιστώμενη δόση εφαρμογής σε ανάμιξη με δύο ξεολιθικούς τόφφους (Z1 και Z3), έδειξαν την μέγιστη αποτελεσματικότητα στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου. Οι τρεις επιφανειοδραστικές ουσίες NU-FILM-P, BOND και WETCIT (συνιστώμενη δόση 25 - 100 mL/100 L) δοκιμάστηκαν με αυξημένη σε σχέση με τη συγκέντρωση (κατά 0,5 και 1 %) σε ανάμιξη με τους δύο ξεολιθικούς τόφφους, στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς.

Οι ελαιόκαρποι εμβαπτίστηκαν σε διαλύματα ξεολιθικού τόφφου και επιφανειοδραστικής ουσίας και μεταφέρθηκαν σε κλωβούς με ενήλικα θηλυκά άτομα του δάκου της ελιάς. Ακολουθήθηκε η ίδια μεθοδολογία όπως περιγράφεται στις προηγούμενες παραγράφους (2.2.2 και 2.2.3), καταμετρήθηκε ο αριθμός των αυγών που αποτέθηκαν στους καρπούς μετά την πάροδο 2 και 3 ημερών (5 ημέρες στο σύνολο μετά την εφαρμογή) και αξιολογήθηκε η επίδραση των ξεολιθικών τόφφων και των επιφανειοδραστικών ουσιών στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας.

2.2.6 Υπολειμματική διάρκεια δράσης των ξεολιθικών τόφφων στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους

Με σκοπό να μελετηθεί η διάρκεια δράσης του ξεολιθικού τόφφου μετά την εφαρμογή του, ελαιόκαρποι εμβαπτίστηκαν σε υδατικό διάλυμα του ξεολιθικού τόφφου Z3 και της επιφανειοδραστικής ουσίας NU-FILM-P και στη συνέχεια διατηρήθηκαν για 7, 14 και 21 ημέρες σε εργαστηριακό χώρο, σε θερμοκρασία 25°C και φωτοπερίοδο ΦΣ 16:8. Μετά το πέρας των ημερών, οι καρποί μεταφέρονταν σε κλωβούς με ενήλικα θηλυκά άτομα του δάκου της ελιάς και καταμετρούνταν ο αριθμός των αυγών που αποτίθονταν μετά την πάροδο 2 και 3 ημερών (5 ημέρες στο σύνολο μετά από την τοποθέτηση στους κλωβούς). Με τον τρόπο αυτό, προσδιορίστηκε η υπολειμματική διάρκεια δράσης του ξεολιθικού τόφφου στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου. Ακολουθήσαμε την ίδια μεθοδολογία εφαρμογής του ξεολιθικού

τόφφου και αξιολόγησης της παρεμπόδισης της ωοτοκίας, όπως λεπτομερώς περιγράφεται σε προηγούμενες παραγράφους (2.2.2, 2.2.3 και 2.2.4).

2.2.7 Επίδραση της θερμοκρασίας στην αποτελεσματικότητα των ζεολιθικών τόφφων, στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους

Μελετήθηκε η επίδραση διαφορετικών θερμοκρασιών (17, 20, 25 και 30 °C) στη δράση του ζεολιθικού τόφφου για την παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς. Για τον σκοπό αυτό, ελαιόκαρποι εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα του ζεολιθικού τόφφου Z3 σε ανάμιξη με την επιφανειοδραστική ουσία NU-FILM-P και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε κλωβούς με ενήλικα θηλυκά του δάκου της ελιάς. Οι κλωβοί με τους καρπούς και τα έντομα διατηρήθηκαν σε διαφορετικές σταθερές θερμοκρασίες σε κατάλληλους επωαστικούς κλιβάνους και καταγράφηκε ο αριθμός των αποτιθέμενων αυγών μετά την πάροδο 2 και 3 ημερών (5 ημέρες στο σύνολο μετά την εφαρμογή). Με βάση τον αριθμό των αποτιθέμενων αυγών στους ελαιόκαρπους, αξιολογήθηκε η παρεμπόδιση της ωοτοκίας εξ αιτίας της εφαρμογής ζεολιθικού τόφφου στις διαφορετικές θερμοκρασίες. Σε κάθε θερμοκρασία υπήρχαν 4 κλωβοί με 5 καρπούς και 5 ενήλικα θηλυκά του δάκου της ελιάς.

2.2.8 Επίδραση της σχετικής υγρασίας στην αποτελεσματικότητα των ζεολιθικών τόφφων στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους

Μελετήθηκε η επίδραση διαφορετικών επιπέδων σχετικής υγρασίας (23, 33, 55, 75 και 94% RH) στη δράση του ζεολιθικού τόφφου για την παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς. Για τον σκοπό αυτό, ελαιόκαρποι εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα του ζεολιθικού τόφφου Z3 σε ανάμιξη με την επιφανειοδραστική ουσία NU-FILM-P και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε κλωβούς με ενήλικα θηλυκά του δάκου της ελιάς. Οι κλωβοί με τους καρπούς και τα έντομα διατηρήθηκαν σε διαφορετικά επίπεδα σχετικής υγρασίας σε κατάλληλα πλαστικά δοχεία για 2 ημέρες, και καταγράφηκε ο αριθμός των αποτιθέμενων αυγών μετά την πάροδο 2 και 3 ημερών (5 ημέρες στο σύνολο μετά την τοποθέτηση στους κλωβούς με τα έντομα). Για την επίτευξη και τη διατήρηση των διαφορετικών επιπέδων σχετικής υγρασίας, χρησιμοποιήθηκαν αεροστεγώς κλειστά πλαστικά δοχεία, διαστάσεων 30 x 40 x 30 cm, με κατάλληλο διάλυμα αλάτων στη βάση τους (Wexler and Hasegawa, 1954, Winston and Bates, 1960). Με βάση τον αριθμό των αποτιθέμενων αυγών στους ελαιόκαρπους, αξιολογήθηκε η παρεμπόδιση της ωοτοκίας εξ αιτίας της εφαρμογής ζεολιθικού τόφφου στα διαφορετικά επίπεδα σχετικής

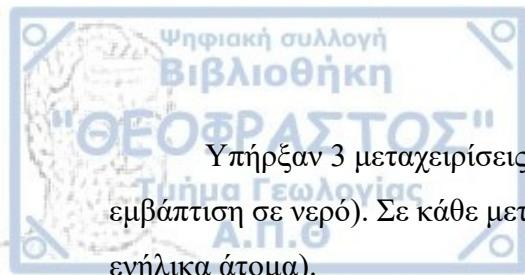
υγρασίας. Σε κάθε σχετική υγρασία υπήρχαν 4 κλωβοί με 5 καρπούς και 5 ενήλικα θηλυκά του δάκου της ελιάς.

2.2.9 Επίδραση της τεχνητής βροχής στην αποτελεσματικότητα των ζεολιθικών τόφφων στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους

Με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της βροχής στη δράση του ζεολιθικού τόφφου, ελαιόκαρποι που είχαν εμβαπτιστεί σε διάλυμα ζεολιθικού τόφφου δέχτηκαν την επίδραση τεχνητής βροχής και στη συνέχεια προσδιορίστηκε ο αριθμός των αποτιθέμενων αυγών και η παρεμπόδιση της ωοτοκίας. Συγκεκριμένα, ελαιόκαρποι εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα του ζεολιθικού τόφφου Z3 σε ανάμιξη με επιφανειοδραστική ουσία NU-FILM-P και στη συνέχεια, αφού αφέθηκαν να στεγνώσουν, μεταφέρθηκαν σε ομάδες των 5 καρπών σε κατάλληλο πύργο ψεκασμού (Spraying tower, Buckard Manufacturing Co Ltd) και δέχτηκαν την επίδραση τεχνητής βροχής, υπό μορφή νέφους νερού. Με τη συσκευή αυτή επιτυγχάνεται η ομοιόμορφη εφαρμογή ορισμένης ποσότητας νερού υπό μορφή νέφους σταγόνων. Η ποσότητα νερού που εφαρμόστηκε στα πειράματά μας με τη βοήθεια του πύργου ψεκασμού ήταν 6 mL σε 5 καρπούς και ο ψεκασμός έγινε με πίεση που ρυθμίστηκε να είναι 0,68 atm.

Αξιολογήθηκε η αποτελεσματικότητα του ζεολιθικού τόφφου στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς, μετά από έκθεση των καρπών σε τεχνητή βροχή. Συγκεκριμένα, ελαιόκαρποι που είχαν εμβαπτιστεί σε διάλυμα ζεολιθικού τόφφου και του εντομοκτόνου Deltamethrine (προϊόν αναφοράς), διατηρήθηκαν σε χώρο με θερμοκρασία 25°C, και μετά από 1, 3 και 5 ημέρες εκτέθηκαν σε τεχνητή βροχή. Στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε κλωβούς με ενήλικα θηλυκά και καταμετρήθηκε ο αριθμός των αποτιθέμενων αυγών.

Ως προϊόν αναφοράς στα πειράματα αυτά, χρησιμοποιήσαμε το εντομοκτόνο Deltamethrin (Decis) που εφαρμόστηκε στους καρπούς, όπως και ο ζεολιθικός τόφφος. Στη συνέχεια οι καρποί με το εντομοκτόνο μεταφέρθηκαν στον πύργο ψεκασμού και δέχτηκαν την ίδια μεταχείριση τεχνητής βροχής όπως και οι καρποί με ζεολιθικό τόφφο. Καταμετρήθηκε ο αριθμός των αποτιθέμενων αυγών σε καρπούς που είχαν εμβαπτιστεί σε ζεολιθικό τόφφο ή σε διάλυμα του εντομοκτόνου μετά την πάροδο 2 και 3 ημερών (5 ημέρες στο σύνολο μετά την εφαρμογή). Με βάση τον αριθμό των αποτιθέμενων αυγών, αξιολογήθηκε η αποτρεπτική δράση στην ωοτοκία του ζεολιθικού τόφφου και του εντομοκτόνου.



Υπήρξαν 3 μεταχειρίσεις (εμβάπτιση σε ζεολιθικό τόφο, εμβάπτιση σε εντομοκτόνο, εμβάπτιση σε νερό). Σε κάθε μεταχείριση υπήρξαν 4 επαναλήψεις (κλωβοί με 5 καρπούς και 5 ενήλικα άτομα).

2.2.10 Στατιστική ανάλυση

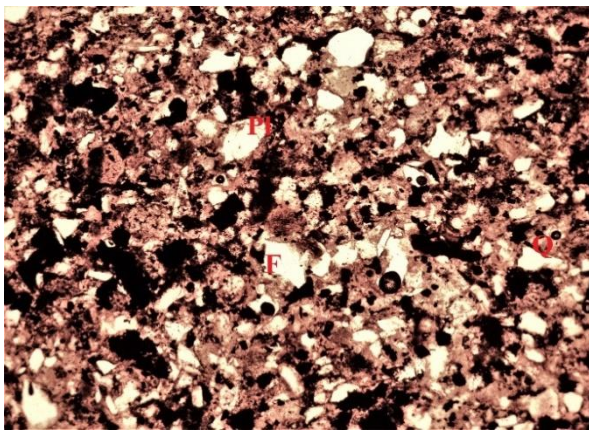
Σε όλα τα πειράματα του υποκεφαλαίου 2.2, για την επεξεργασία των δεδομένων και για τη σύγκριση του μέσου αριθμού των αποτιθέμενων αυγών στις διαφορετικές μεταχειρίσεις, χρησιμοποιήθηκε η Ανάλυση Παραλλακτικότητας (ANOVA) και του κριτηρίου Student-Newman-Keulus (SNK). Για τον έλεγχο της κανονικότητας των δεδομένων, χρησιμοποιήθηκε ο έλεγχος κανονικότητας Kolmogorov-Smirnov. Επιπλέον, με τον έλεγχο Levene εξετάστηκε η ομοιογένεια των παραλλακτικότητων μεταξύ των μεταχειρίσεων (Zar, 2010). Το επίπεδο σημαντικότητας σε όλους τους στατιστικούς ελέγχους προκαθορίστηκε σε $\alpha = 0,05$ ($P\text{-value} \leq 0,05$). Για την επεξεργασία χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό πρόγραμμα IBM SPSS v.24.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

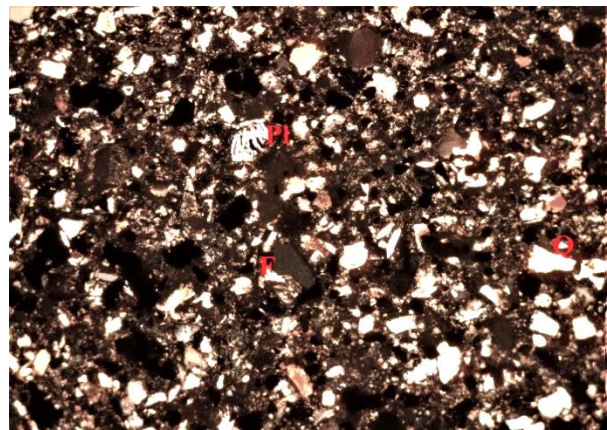
3.1 ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΙ ΤΟΦΦΟΙ

3.1.1 Ορυκτολογική μελέτη

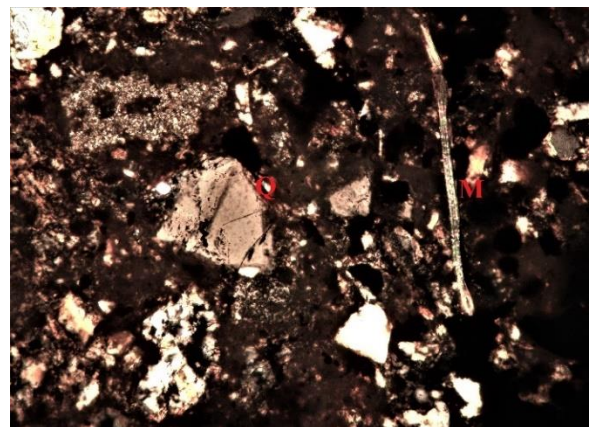
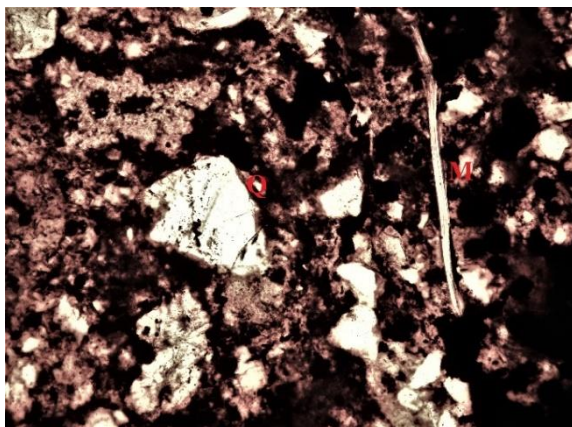
Η εξέταση των λεπτών τομών του ζεολιθικού τόφφου Z1 (Εικόνες 5-10) έδειξε ότι το πέτρωμα έχει πορφυροβλαστικό ιστό. Χαρακτηρίζεται από την παρουσία ορυκτών με μεγάλο μέγεθος, τα οποία βρίσκονται μέσα σε μια μάζα (θεμελιώδης μάζα) η οποία αποτελείται από πάρα πολύ λεπτόκοκκο υλικό (πολύ μικροί κρύσταλλοι), ή ακόμη και από ύαλο. Παρατηρούνται κρύσταλλοι ζεόλιθου, πιθανόν κλινοπτιλόλιθου, Κ-αστρίου, πλαγιόκλαστου, χαλαζία και μαρμαρυγία (μοσχοβίτης), θραύσματα μεταμορφωμένων πετρωμάτων και υαλώδης μάζα.



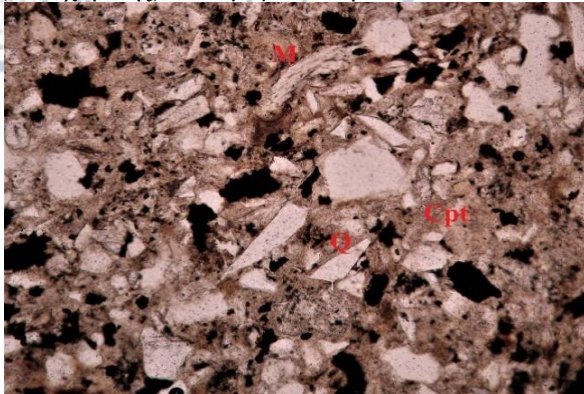
Εικόνα 5. Πορφυροβλαστικός ιστός.
Q: Χαλαζίας, F: Κ-άστριος, Pl: Πλαγιόκλαστο,
N//, μεγέθυνση 5x.



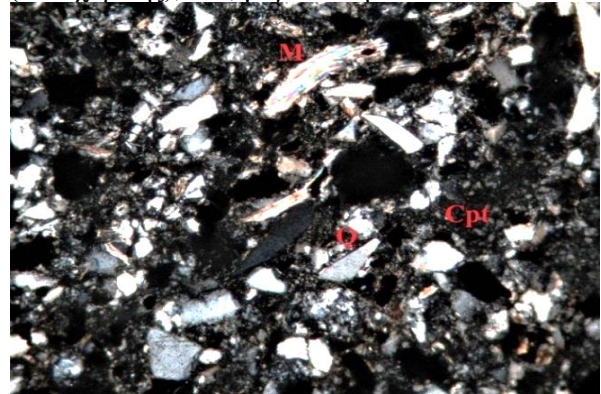
Εικόνα 6. Πορφυροβλαστικός ιστός.
Q: Χαλαζίας, F: Κ-άστριος, Pl: Πλαγιόκλαστο,
N⊥, μεγέθυνση 5x.



Εικόνα 7. Q: Χαλαζίας, M: Μαρμαρυγίας (Μοσχοβίτης), N//, μεγέθυνση 10x.



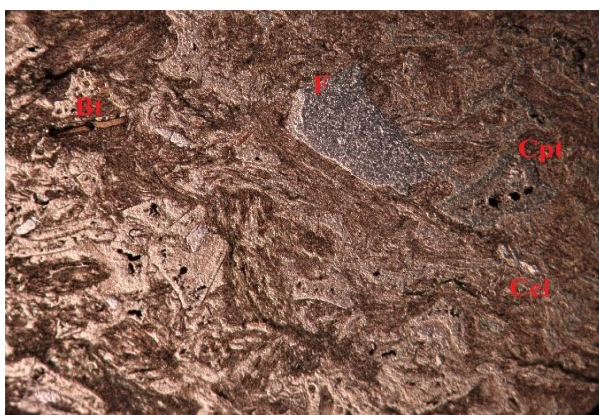
Εικόνα 8. Q: Χαλαζίας, M: Μαρμαρυγίας (Μοσχοβίτης), N⊥, μεγέθυνση 10x.



Εικόνα 9. Λεπτομερής ζεόλιθος μαζί με αργιλικό υλικό. Crt: Κλινοπτιλόλιθος, Q: Χαλαζίας, M: Μαρμαρυγίας (Μοσχοβίτης), N//, μεγέθυνση 10x.

Εικόνα 10. Λεπτομερής ζεόλιθος μαζί με αργιλικό υλικό. Crt: Κλινοπτιλόλιθος, Q: Χαλαζίας, M: Μαρμαρυγίας (Μοσχοβίτης), N⊥, μεγέθυνση 10x.

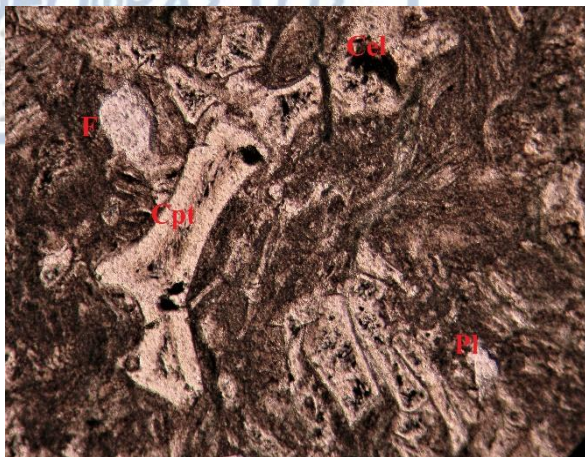
Η εξέταση των λεπτών τομών του ζεολιθικού τόφρου Z2 (Εικόνες 11-16) έδειξε ότι το πέτρωμα έχει επίσης πορφυροβλαστικό ιστό. Παρατηρούνται πινακοειδείς κρύσταλλοι ζεόλιθου, κρύσταλλοι Κ-αστρίου, σελαδονίτη στη ζώνη των αργιλικών ορυκτών, καθώς και υαλώδης μάζα. Επίσης, εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές δομές μέσα στις οποίες εμφανίζονται κρύσταλλοι ζεόλιθου, πιθανόν κλινοπτιλόλιθου, οι οποίες είναι τα κενά από την εξαλλοίωση κρυστάλλων αστρίων.



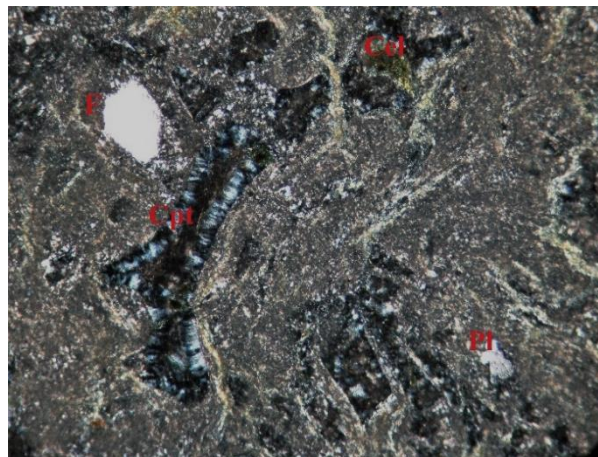
Εικόνα 11. Πορφυροβλαστικός ιστός. Crt: Κλινοπτιλόλιθος, Q: Χαλαζίας, Cel: Σελαδονίτης, Bt: Βιοτίτης, N//, μεγέθυνση 5x.



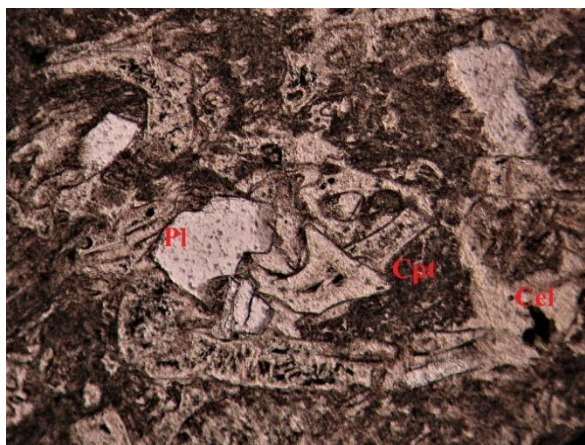
Εικόνα 12. Πορφυροβλαστικός ιστός. Crt: Κλινοπτιλόλιθος, Q: Χαλαζίας, Cel: Σελαδονίτης, Bt: Βιοτίτης, N⊥, μεγέθυνση 5x.



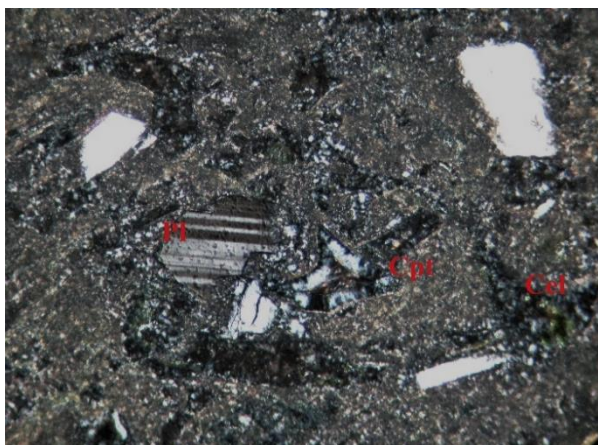
Εικόνα 13. Πινακοειδείς κρύσταλλοι κλινοπτιλόλιθου και ανάπτυξη αργιλικών υλικών περιφερειακά αυτών. Crt: Κλινοπτιλόλιθος F: Κ-Άστριος, Pl: Πλαγιόκλαστο, Cel: Σελαδονίτης N//, μεγέθυνση 10x.



Εικόνα 14. Πινακοειδείς κρύσταλλοι κλινοπτιλόλιθου και ανάπτυξη αργιλικών υλικών περιφερειακά αυτών. Crt: Κλινοπτιλόλιθος, F: Κ-Άστριος, Pl: Πλαγιόκλαστο, Cel: Σελαδονίτης, N⊥, μεγέθυνση 10x.



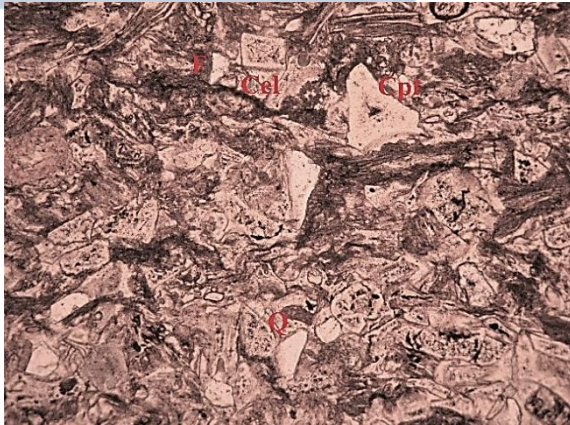
Εικόνα 15. Crt: Κλινοπτιλόλιθος, Pl: Πλαγιόκλαστο, Cel: Σελαδονίτης N//, μεγέθυνση 10x.



Εικόνα 16. Crt: Κλινοπτιλόλιθος, Pl: Πλαγιόκλαστο, Cel: Σελαδονίτης, N⊥, μεγέθυνση 5x.

Η εξέταση των λεπτών τομών του ζεολιθικού τόφρου Z3 (Εικόνες 17-26) έδειξε ότι το πέτρωμα έχει επίσης πορφυροβλαστικό ιστό. Παρατηρούνται πινακοειδείς κρύσταλλοι ζεόλιθου, πιθανόν κλινοπτιλόλιθου, κρύσταλλοι Κ-αστρίου, χαλαζία, σελαδονίτη στη ζώνη των αργιλικών ορυκτών, θραύσματα μεταμορφωμένου υλικού και υαλώδης μάζα. Εντοπίστηκαν κρύσταλλοι κλινοπτιλόλιθου τόσο στην κύρια μάζα σε πολύ λεπτομερή μορφή, όσο και μέσα σε κοιλότητες ή σφαιρίδια υάλου (glash shards), και γύρω από αυτούς αναπτύσσεται λεπτομερές αργιλικό υλικό. Επίσης, εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές δομές μέσα στις οποίες εμφανίζονται οι κρύσταλλοι κλινοπτιλόλιθου, οι οποίες είναι τα κενά από την εξαλλοίωση προϋπαρχόντων κρυστάλλων αστρίων. Είναι χαρακτηριστική η αρχική

κρυσταλλική μορφή των αστρίων όπου εσωτερικά αναπτύσσονται οι κρύσταλλοι του κλινοπτιλόλιθου.



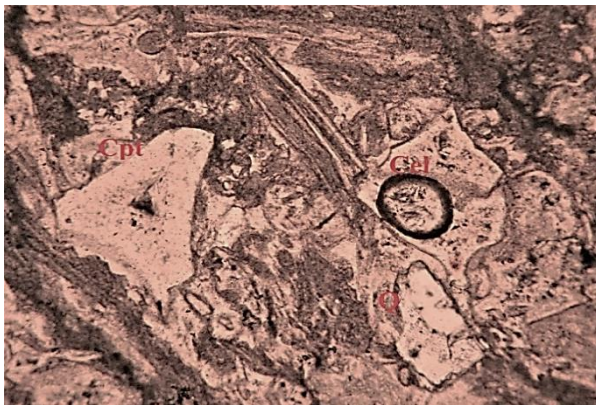
Εικόνα 17. Πορφυροβλαστικός ιστός.

Crt: Κλινοπτιλόλιθος, Q: Χαλαζίας, F: Κ-άστριος, Cel: Σελαδονίτης, N//, μεγέθυνση 5x.



Εικόνα 18. Πορφυροβλαστικός ιστός.

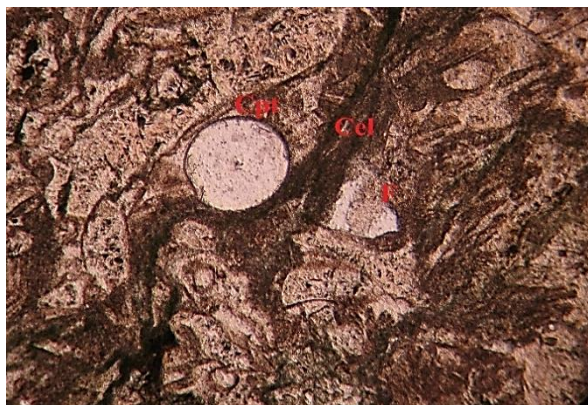
Crt: Κλινοπτιλόλιθος, Q: Χαλαζίας, F: Κ-άστριος, Cel: Σελαδονίτης, N⊥, μεγέθυνση 5x.



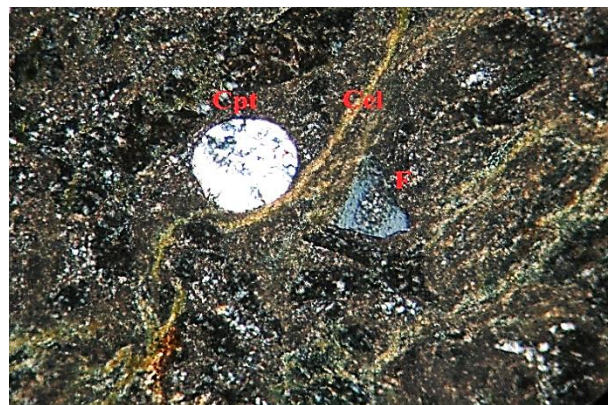
Εικόνα 19. Πινακοειδείς κρύσταλλοι κλινοπτιλόλιθου και ανάπτυξη αργιλικών υλικών περιφερειακά αυτών. Crt: Κλινοπτιλόλιθος, Q: Χαλαζίας, Cel: Σελαδονίτης, N//, μεγέθυνση 10x.



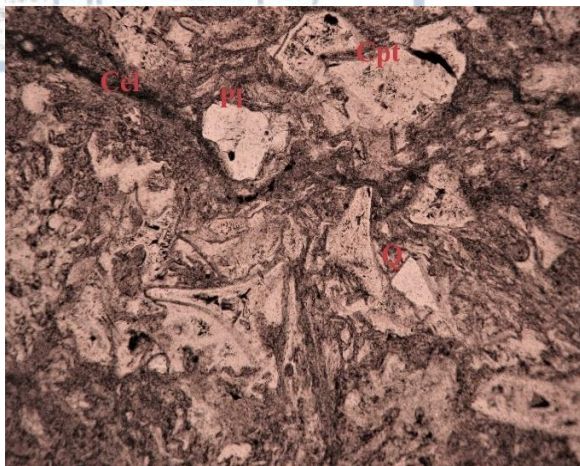
Εικόνα 20. Πινακοειδείς κρύσταλλοι κλινοπτιλόλιθου και ανάπτυξη αργιλικών υλικών περιφερειακά αυτών. Crt: Κλινοπτιλόλιθος, Q: Χαλαζίας, Cel: Σελαδονίτης, N⊥, μεγέθυνση 10x.



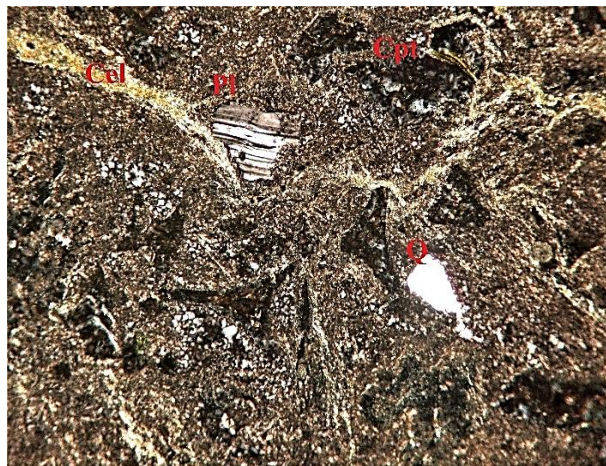
Εικόνα 21. Ζεολιθοποιημένο υαλοσφαιρίδιο, σελαδονίτης (Cel) στη ζώνη των αργιλικών ορυκτών, F: Κ-άστριος, N//, μεγέθυνση 10x..



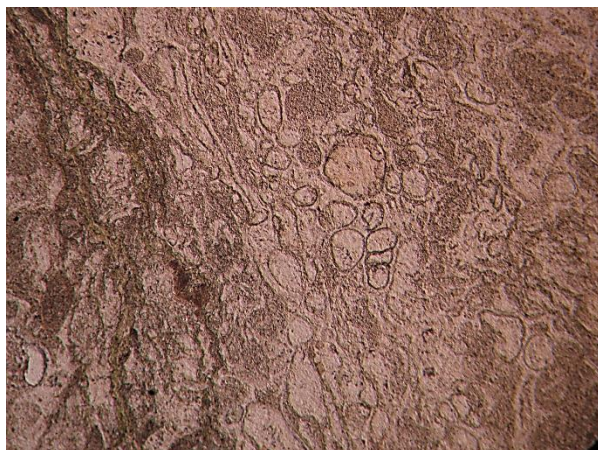
Εικόνα 22. Ζεολιθοποιημένο υαλοσφαιρίδιο, σελαδονίτης (Cel) στη ζώνη των αργιλικών ορυκτών, F: Κ-άστριος, N⊥, μεγέθυνση 10x.



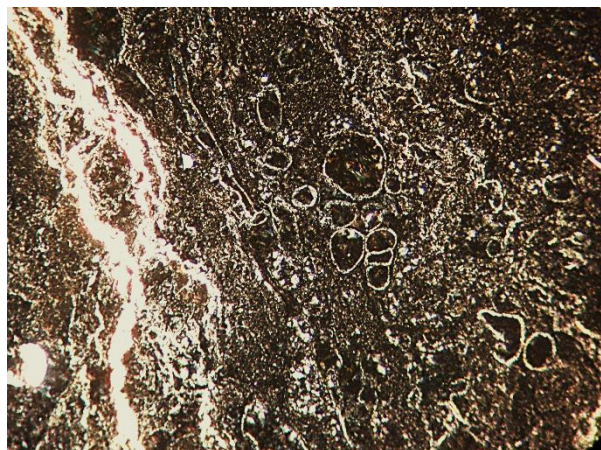
Εικόνα 23. Crt: Κλινοπιλόλιθος, Q: Χαλαζίας, Pl: Πλαγιόκλαστο, Cel: Σελαδονίτης, N//, μεγέθυνση 10x.



Εικόνα 24. Crt: Κλινοπιλόλιθος, Q: Χαλαζίας, Pl: Πλαγιόκλαστο, Cel: Σελαδονίτης, N⊥, μεγέθυνση 10x.

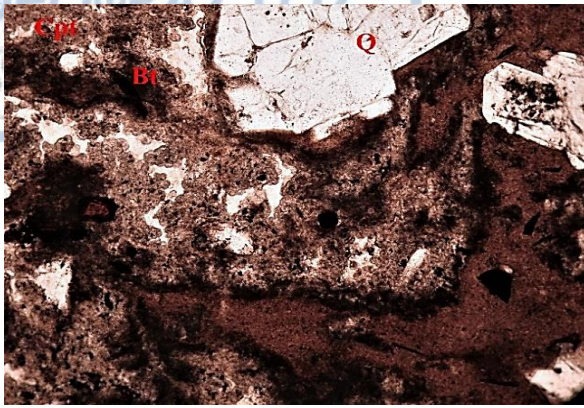


Εικόνα 25. Υαλοσφαιρίδια με εσωτερική ανάπτυξη ζεόλιθου, N//, μεγέθυνση 10x.



Εικόνα 26. Υαλοσφαιρίδια με εσωτερική ανάπτυξη ζεόλιθου, N⊥, μεγέθυνση 10x.

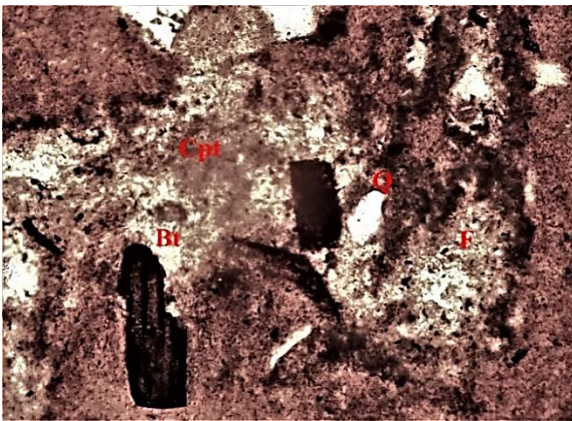
Η εξέταση των λεπτών τομών του ζεολιθικού τόφρου Z4 (Εικόνες 27-32) έδειξε ότι το πέτρωμα έχει επίσης πορφυροβλαστικό ιστό. Παρατηρούνται κρύσταλλοι Κ-αστρίου και πλαγιοκλάστου, χαλαζία και μαρμαρυγία (βιοτίτη), καθώς και εξαλλιωμένο λεπτομερές ζεολιθικό και αργιλικό υλικό και υαλώδης μάζα. Εμφανίζονται κρύσταλλοι μεγάλου μεγέθους όλων των παραπάνω ορυκτών.



Εικόνα 27. Πορφυροβλαστικός ιστός.
Crt: Κλινοπτιλόλιθος, Q: Χαλαζίας, Bt: Βιοτίτης,
N//, μεγέθυνση 5x.



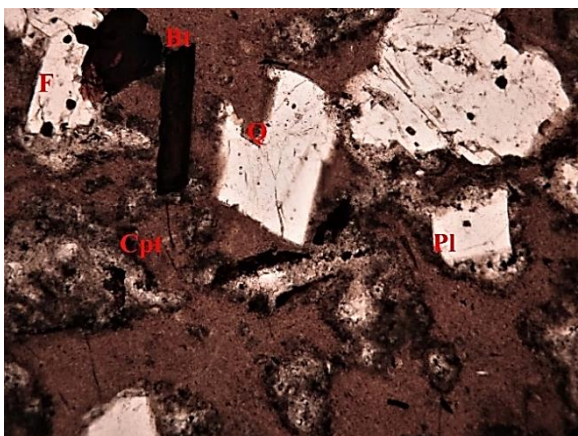
Εικόνα 28. Πορφυροβλαστικός ιστός.
Crt: Κλινοπτιλόλιθος, Q: Χαλαζίας, Bt: Βιοτίτης,
N⊥, μεγέθυνση 5x.



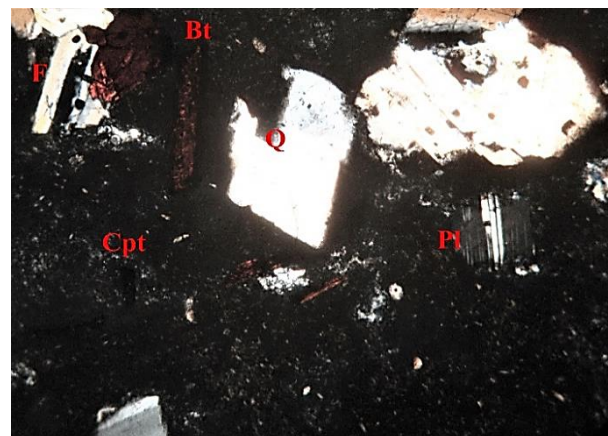
Εικόνα 29. Crt: Κλινοπτιλόλιθος, Q: Χαλαζίας,
F: Κ-άστριος, Bt: Βιοτίτης, N//, μεγέθυνση 5x.



Εικόνα 30 Crt: Κλινοπτιλόλιθος, Q: Χαλαζίας, F:
Κ-άστριος, Bt: Βιοτίτης, N⊥, μεγέθυνση 5x.



Εικόνα 31. Crt: Κλινοπτιλόλιθος, Q: Χαλαζίας,
F: Κ-άστριος, Pl: Πλαγιόκλαστο, Bt: Βιοτίτης,
N//, μεγέθυνση 5x.



Εικόνα 32. Crt: Κλινοπτιλόλιθος, Q: Χαλαζίας,
F: Κ-άστριος, Pl: Πλαγιόκλαστο, Bt: Βιοτίτης,
N⊥, μεγέθυνση 5x.

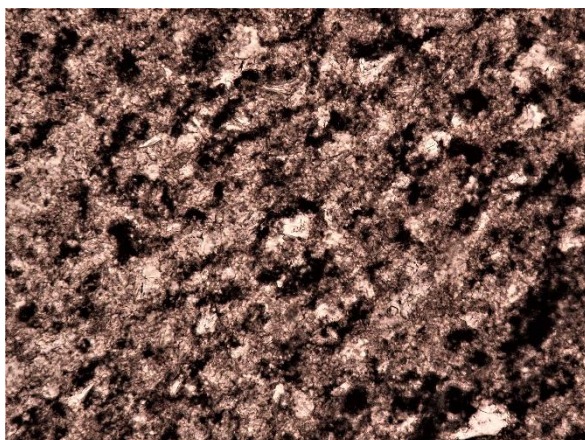
Τέλος, η εξέταση των λεπτών τομών του ζεολιθικού τόφφου Z5 (Εικόνες 33-36) έδειξε ότι το πέτρωμα έχει επίσης πορφυροβλαστικό ιστό. Το πέτρωμα είναι πολύ εξαλλοιωμένο, με αποτέλεσμα να διακρίνεται εξαλλοιωμένο ζεολιθικό και αργιλικό υλικό, κάποιοι κρύσταλλοι K-αστρίου και χαλαζία, καθώς υαλώδης μάζα.



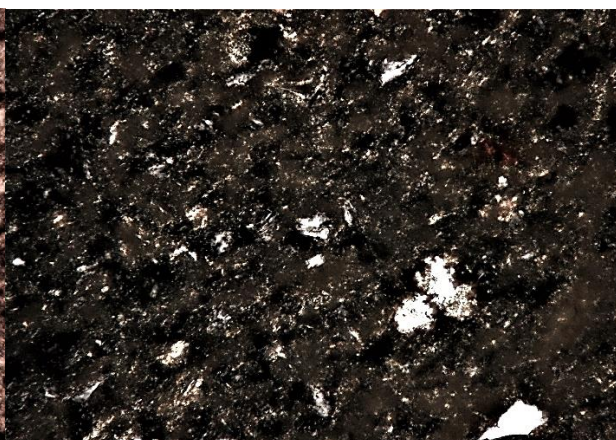
Εικόνα 33. Πορφυροβλαστικός ιστός. N//, μεγέθυνση 5x.



Εικόνα 34. Πορφυροβλαστικός ιστός. N⊥, μεγέθυνση 5x.

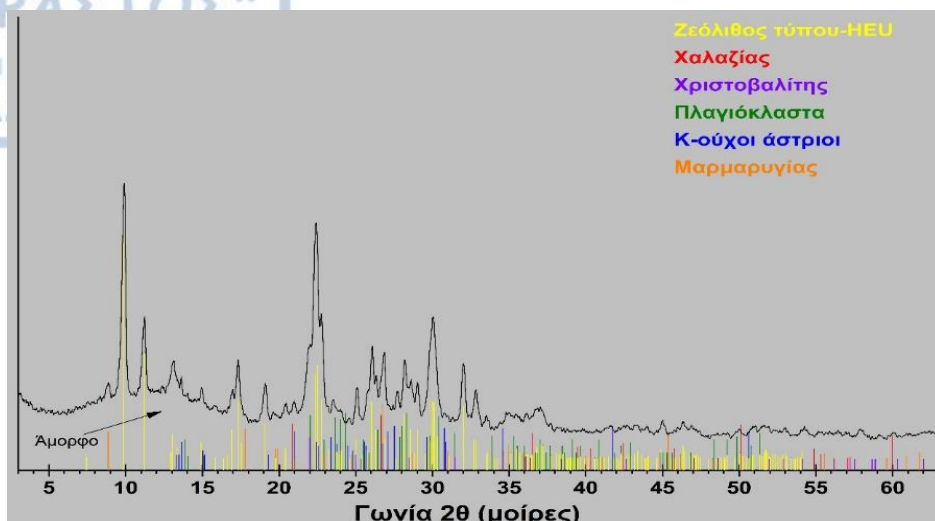


Εικόνα 35. Εξαλλοιωμένο ζεολιθικό και αργιλικό υλικό. Παρατηρούνται κρύσταλλοι χαλαζία και αστρίων, N//, μεγέθυνση 20x.

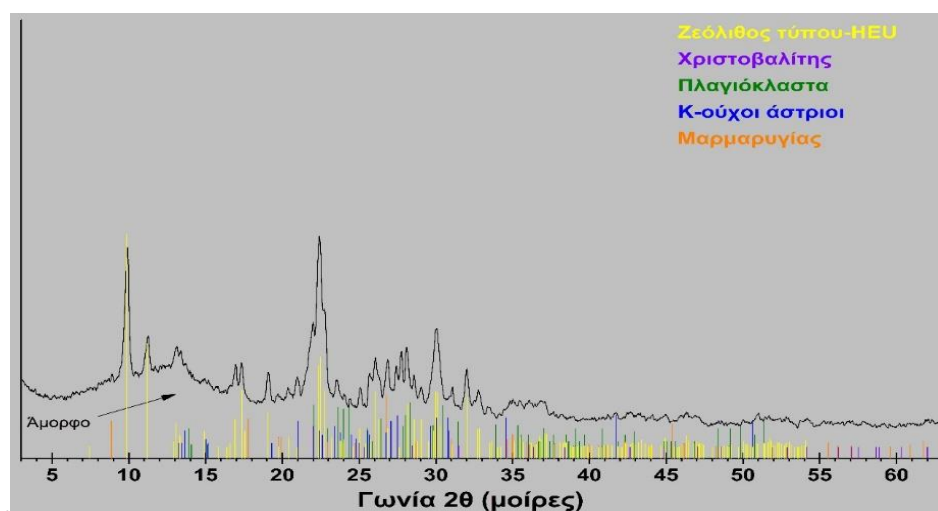


Εικόνα 36. Εξαλλοιωμένο ζεολιθικό και αργιλικό υλικό. Παρατηρούνται κρύσταλλοι χαλαζία και αστρίων, N⊥, μεγέθυνση 20x.

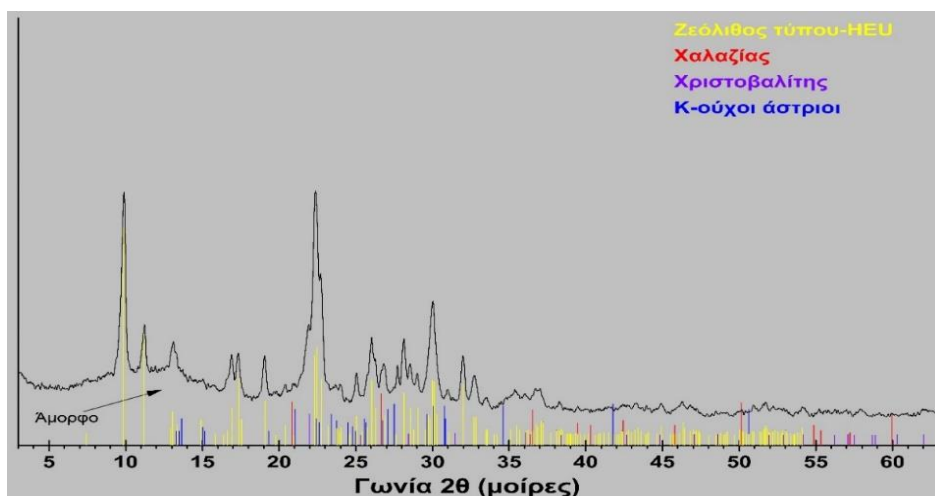
Τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτινών-X (XRD) και η ορυκτολογική σύσταση των ζεολιθικών τόφφων Z1, Z2, Z3, Z4 και Z5, παρουσιάζεται παρακάτω (Διαγράμματα 1-5 και Πίνακες 1-5).



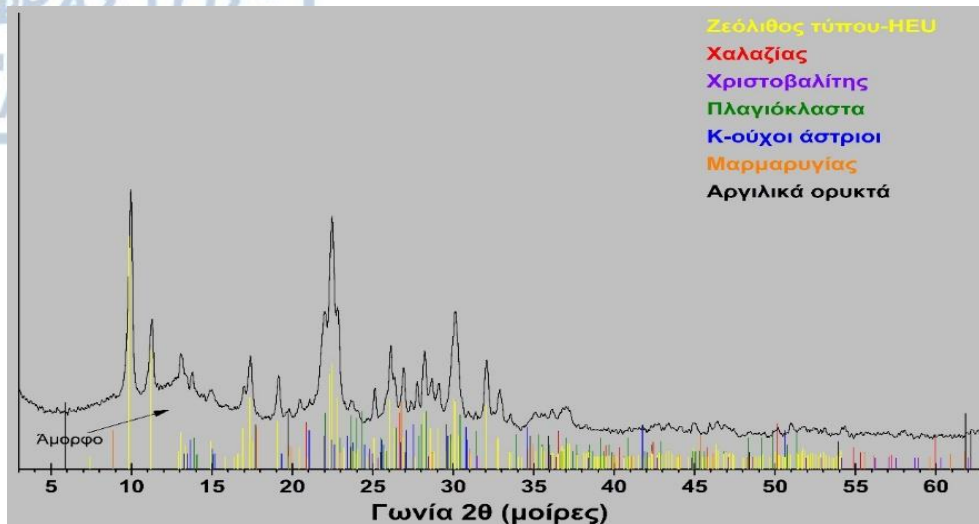
Διάγραμμα 1. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ του ζεολιθικού τόφφου Z1 (Πετρωτά, ΠΕ Έβρου).



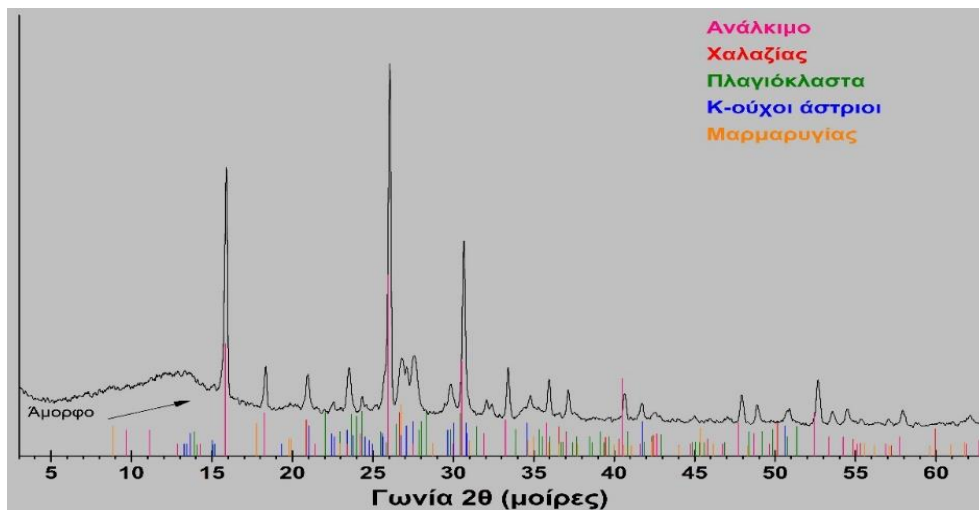
Διάγραμμα 2. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ του ζεολιθικού τόφφου Z2 (Πετρωτά, ΠΕ Έβρου).



Διάγραμμα 3. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ του ζεολιθικού τόφφου Z3 (Πετρωτά, ΠΕ Έβρου).



Διάγραμμα 4. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ του ζεολιθικού τόφου Z4 (Πετρωτά, ΠΕ Έβρου).



Διάγραμμα 5. Περιθλασιόγραμμα ακτίνων Χ του ζεολιθικού τόφου Z5 (Νήσος Σάμος).

Πίνακας 1. Ορυκτολογική σύσταση ζεολιθικού τόφου Z1 (Πετρωτά, ΠΕ Έβρου)

Ορυκτά	%κ.β.
Ζεόλιθος τύπου HEU (κλινोπιτιλόλιθος - ευλανδίτης)	66
Μαρμαρυγίας	2
Χαλαζίας	2
Χριστοβαλίτης	2
Κ-άστριος	7
Πλαγιόκλαστο	1
Αμορφα υλικά	20
Σύνολο	100

Πίνακας 2. Ορυκτολογική σύσταση ξεολιθικού τόφφου Z2 (Πετρωτά, ΠΕ Έβρου)

Ορυκτά	% κ.β.
Ζεόλιθος τύπου HEU (κλινοπτιλόλιθος - ευλανδίτης)	54
Μαρμαρυγία	2
Χριστοβαλίτης	3
Κ-άστριος	13
Πλαγιόκλαστο	3
Άμορφα υλικά	25
Σύνολο	100

Πίνακας 3. Ορυκτολογική σύσταση ξεολιθικού τόφφου Z3 (Πετρωτά, ΠΕ Έβρου)

Ορυκτά	% κ.β.
Ζεόλιθος τύπου HEU (κλινοπτιλόλιθος - ευλανδίτης)	67
Χαλαζία	1
Χριστοβαλίτης	4
Κ-άστριος	7
Άμορφα υλικά	21
Σύνολο	100

Πίνακας 4. Ορυκτολογική σύσταση ξεολιθικού τόφφου Z4 (Πετρωτά, ΠΕ Έβρου)

Ορυκτά	% κ.β.
Ζεόλιθος τύπου HEU (κλινοπτιλόλιθος - ευλανδίτης)	68
Μαρμαρυγία	1
Χλωρίτης	1
Χαλαζία	1
Χριστοβαλίτης	3
Κ-άστριος	7
Πλαγιόκλαστο	1
Άμορφα υλικά	18
Σύνολο	100

Πίνακας 5. Ορυκτολογική σύσταση ζεολιθικού τόφφου Z5 (Νήσος Σάμος)

Ορυκτά	% κ.β.
Ανάλκιμο	53
Μαρμαρυγίας	1
Χαλαζίας	5
Κ-άστριος	13
Άμορφα υλικά	28
Σύνολο	100

Οι ζεολιθικοί τόφφοι των Πετρωτών, ΠΕ Έβρου (Z1-Z4) περιέχουν 54-68 %κ.β. κλινοπιτιλόλιθο (ζεόλιθο τύπου-HEU), 0-2 %κ.β. μαρμαρυγία, 0-1 %κ.β. χλωρίτη. Η περιεκτικότητα των μικρο-πορωδών ορυκτών (κλινοπιτιλόλιθος ± μαρμαρυγίας ± χλωρίτης) είναι 56-70 %κ.β. Η περιεκτικότητα των κρυσταλλικών μορφών του SiO₂ (χριστοβαλίτης ± χαλαζίας) είναι 3-5 % κ.β., ενώ η περιεκτικότητα των αστρίων (Κ-άστριος ± πλαγιόκλαστο) είναι 7-16 %κ.β. Το σύνολο των μη μικρο-πορωδών ορυκτών (χριστοβαλίτης ± χαλαζίας + άστριοι) είναι 12-19 %κ.β. Η περιεκτικότητα των άμορφων υλικών κυμαίνεται από 18 %κ.β. έως 25 %κ.β.

Ο ζεολιθικός τόφφος της Νήσου Σάμου (Z5) περιέχει 53 %κ.β. ανάλκιμο (ζεόλιθος) και 1 %κ.β. μαρμαρυγία. Η περιεκτικότητα των μικρο-πορωδών ορυκτών (κλινοπιτιλόλιθος + μαρμαρυγίας) είναι 54 %κ.β. Η περιεκτικότητα της κρυσταλλικής μορφής του SiO₂ (χαλαζίας) είναι 5 % κ.β., ενώ η περιεκτικότητα του Κ-αστρίου είναι 13 %κ.β. Το σύνολο των μη μικρο-πορωδών ορυκτών (χαλαζίας + Κ-άστριος) είναι 18 %κ.β. Η περιεκτικότητα των άμορφων υλικών είναι 28 %κ.β.

Οι κλινοπιτιλολιθικοί ζεολιθικοί τόφφοι των Πετρωτών (Z1-Z4) και ο αναλκιμικός ζεολιθικός τόφφος της Νήσου Σάμου (Z5) δεν περιέχουν ινώδεις ζεόλιθους ή άλλα ινώδη ορυκτά. Επειδή όμως περιέχουν 3-5 %κ.β. χριστοβαλίτη ± χαλαζία (κρυσταλλικές μορφές του SiO₂), είναι επικίνδυνοι και ακατάλληλοι για χρήση ως συμπληρώματα διατροφής για τον άνθρωπο και ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη, διότι με εισπνοή ή κατάποση, οι κρυσταλλικές μορφές του SiO₂, είναι τοξικές, καρκινογόνες και ιδιαίτερα παθογόνες σε ανθρώπους και ζώα (Davis, 1993, Driscoll, 1993, Ross et al. 1993, Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ αριθ. 651/2013, Φιλιππίδης 2015α, Φιλιππίδης και Τσιραμπίδης, 2015, Filippidis, 2016, Φιλιππίδης και Καντηράνης, 2016, Filippidis et al. 2016a, 2020, Μυτιγλάκη, 2017).

3.1.2 Ορυκτοχημική μελέτη

Στον Πίνακα 6 (Kantiranis et al., 2002, Filippidis et al., 2005, 2007) παρουσιάζονται οι μικροαναλύσεις του κλινοπτιλόλιθου των ζεολιθικών τόφων Πετρωτών Έβρου (Z1-Z4) και του ανάλκιμου του ζεολιθικού τόφου της Σάμου (Z5).

Πίνακας 6. Μικροαναλύσεις κλινοπτιλόλιθων (ΠΕ Έβρου) και ανάλκιμου (Νήσου Σάμου)

	Κλινοπτιλόλιθος				Ανάλκιμο
Δείγμα	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
SiO ₂ wt. %	66,10	67,48	67,63	64,36	53,52
Al ₂ O ₃	12,10	12,45	12,10	12,18	22,49
Fe ₂ O _{3tot}	bdl	bdl	bdl	bdl	0,98
MnO	bdl	bdl	bdl	bdl	Bdl
MgO	0,15	0,97	0,96	0,06	0,21
CaO	0,99	3,42	3,63	1,65	0,44
SrO	bdl	bdl	bdl	bdl	Bdl
BaO	bdl	bdl	bdl	bdl	Bdl
Na ₂ O	2,18	0,54	0,03	1,44	12,93
K ₂ O	4,53	2,12	2,12	5,09	0,75
H ₂ O*	13,95	13,02	13,53	15,22	8,68
Σύνολο	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	Αριθμός κατιόντων με βάση τα: 72 οξυγόνα				96 οξυγόνα
Si	29,89	29,65	29,80	29,52	31,92
Al	6,55	6,50	6,27	6,67	15,78
Fe ³⁺	-	-	-	-	0,16
Mn	-	-	-	-	-
Mg	0,10	0,63	0,63	0,02	0,22
Ca	0,50	1,58	1,73	0,79	0,26
Sr	-	-	-	-	-
Ba	-	-	-	-	-
Na	2,03	0,44	0,03	1,34	14,93
K	2,87	1,21	1,21	2,96	0,60
H ₂ O	22,23	19,33	19,99	23,23	17,17

* Υπολογίστηκε από τη διαφορά, bdl: below detection limit (κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας)

Ο κλινοπτιλόλιθος του ζεολιθικού τόφφου Z1 (Έβρος), έχει ως κύρια ανταλλάξιμα κατιόντα το K και το Na (Πίνακας 6), και χαρακτηρίζεται ως K-ούχος κλινοπτιλόλιθος. Ο χημικός του τύπος με βάση τα [72 O], είναι: $K_{2,9}Na_{2,0}Ca_{0,5}Mg_{0,1}Al_{6,5}Si_{29,9}O_{72} \cdot 22H_2O$.

Ο κλινοπτιλόλιθος του ζεολιθικού τόφφου Z2 (Έβρος), έχει ως κύρια ανταλλάξιμα κατιόντα το Ca και το K (Πίνακας 6), και χαρακτηρίζεται ως Ca-ούχος κλινοπτιλόλιθος. Ο χημικός του τύπος με βάση τα [72 O], είναι: $Ca_{1,6}K_{1,2}Mg_{0,6}Na_{0,4}Al_{6,5}Si_{29,7}O_{72} \cdot 19H_2O$.

Ο κλινοπτιλόλιθος του ζεολιθικού τόφφου Z3 (Έβρος), έχει ως κύρια ανταλλάξιμα κατιόντα το Ca και το K (Πίνακας 6), και χαρακτηρίζεται ως Ca-ούχος κλινοπτιλόλιθος. Ο χημικός του τύπος με βάση τα [72 O], είναι: $Ca_{1,7}K_{1,2}Mg_{0,6}Al_{6,3}Si_{29,8}O_{72} \cdot 20H_2O$.

Ο κλινοπτιλόλιθος του ζεολιθικού τόφφου Z4 (Έβρος), έχει ως κύρια ανταλλάξιμα κατιόντα το K και το Na (Πίνακας 6), και χαρακτηρίζεται ως K-ούχος κλινοπτιλόλιθος. Ο χημικός του τύπος με βάση τα [72 O], είναι: $K_{3,0}Na_{1,3}Ca_{0,8}Al_{6,7}Si_{29,5}O_{72} \cdot 23H_2O$.

Το ανάλκιμο του ζεολιθικού τόφφου Z5 (Σάμος), έχει ως κύριο ανταλλάξιμο κατιόν το Na. Ο χημικός του τύπος με βάση τα [96 O], είναι:
 $Na_{14,9}K_{0,6}Ca_{0,3}Mg_{0,2}Fe_{0,2}Al_{15,8}Si_{31,9}O_{96} \cdot 17H_2O$.

3.1.3 Δεσμευτική ικανότητα

Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται οι δεσμευτικές ικανότητες (Δ.Ι.) των κλινοπτιλολιθικών ζεολιθικών τόφφων Πετρωτών Έβρου (Z1-Z4) και του αναλκιμικού ζεολιθικού τόφφου της Σάμου (Z5), οι οποίες μετρήθηκαν με τη μέθοδο AMAS (Ammonium Acetate Saturation) (Kantiranis et al. 2002, Filippidis et al. 2005, 2007). Οι υψηλότερες τιμές δεσμευτικής ικανότητας μετρήθηκαν στον ζεολιθικό τόφφο της Νήσου Σάμου Z5 (285 meq/100g) και στον ζεολιθικό τόφφο ΠΕ Έβρου Z3 (193 meq/100g).

Πίνακας 7. Δεσμευτική ικανότητα Δ.Ι. (meq/100gr) των ζεολιθικών τόφφων

Δείγμα	Δ.Ι. (meq/100g)
Z1 (ΠΕ Έβρου)	161
Z2 (ΠΕ Έβρου)	132
Z3 (ΠΕ Έβρου)	193
Z4 (ΠΕ Έβρου)	181
Z5 (Νήσος Σάμος)	285

3.2 ENTOMOΟΑΠΩΘΗΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

3.2.1 Επίδραση των ζεολιθικών τόφφων στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 8 και στο Διάγραμμα 6, οι ζεολιθικοί τόφφοι που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματά μας, προκάλεσαν σημαντική μείωση στον αριθμό των αυγών που αποτέθηκαν στους ελαιόκαρπους. Η μείωση του αριθμού των αυγών που αποτέθηκαν, και συνεπώς η παρεμπόδιση της ωοτοκίας, ήταν σημαντική σε σχέση με τον μάρτυρα μετά την εφαρμογή κάθε ενός από τα πέντε διαφορετικά δείγματα. Εν τούτοις, η δράση στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας, διέφερε μεταξύ των ζεολιθικών τόφφων που δοκιμάστηκαν. Η μέγιστη παρεμπόδιση της ωοτοκίας, βρέθηκε μετά την εφαρμογή των ζεολιθικών τόφφων Z1 (66 %κ.β. κλινοπιτλόλιθος), Z3 (67 %κ.β. κλινοπιτλόλιθος) και Z5 (53 %κ.β. ανάλκιμο). Συγκεκριμένα, χωρίς την εφαρμογή ζεολιθικού τόφφου μετά από 8 ημέρες έκθεσης των καρπών σε ενήλικα θηλυκά του δάκου της ελιάς, αποτέθηκαν στους ελαιόκαρπους του μάρτυρα 161,7 αυγά, ενώ στους ελαιόκαρπους που είχε γίνει εφαρμογή των ζεολιθικών τόφφων Z1, Z3 και Z5 αποτέθηκαν 97,7, 93,5 και 51,8 αυγά, αντίστοιχα.

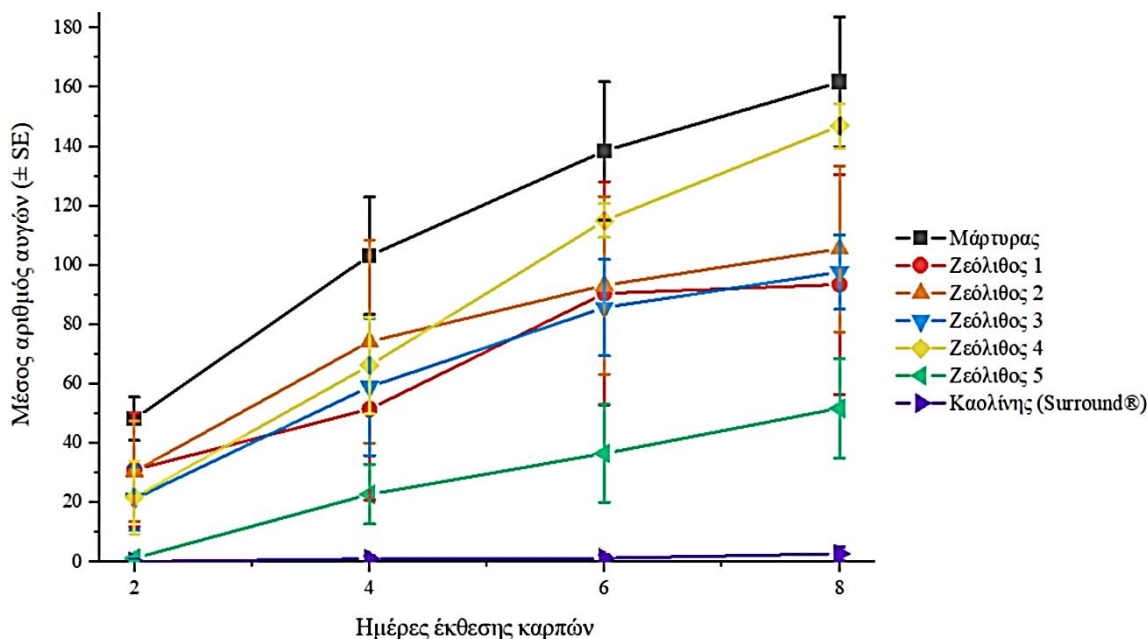
Πίνακας 8. Επίδραση των ζεολιθικών τόφφων στην ωοτοκία του δάκου της ελιάς.

Μεταχείριση	Μέσος αριθμός αυγών ($\pm SE$)			
Ημέρες μετά την εφαρμογή	2	4	6	8
Μάρτυρας (με νερό)	48,2 $\pm$ 7,3a*	103,2 $\pm$ 19,8a*	138,5 $\pm$ 23,4a	161,7 $\pm$ 21,9a
Z1 (66 %κ.β. κλινοπιτλόλιθος)	31,0 $\pm$ 19,3a	51,5 $\pm$ 30,7ab	90,5 $\pm$ 37,6abc	97,7 $\pm$ 37,1ab
Z2 (54 %κ.β. κλινοπιτλόλιθος)	30,5 $\pm$ 16,9a	74,3 $\pm$ 34,2ab	93,2 $\pm$ 30,0abc	105,5 $\pm$ 28,0ab
Z3 (67 %κ.β. κλινοπιτλόλιθος)	21,2 $\pm$ 10,7a	59,0 $\pm$ 23,2ab	85,7 $\pm$ 16,2abc	93,5 $\pm$ 12,6ab
Z4 (68 %κ.β. κλινοπιτλόλιθος)	21,7 $\pm$ 12,3a	66,2 $\pm$ 16,3ab	115,0 $\pm$ 5,7ab	147,0 $\pm$ 7,4a
Z5 (53 %κ.β. ανάλκιμο)	1,2 $\pm$ 0,7b	22,8 $\pm$ 10,1ab	36,5 $\pm$ 16,5bc	51,8 $\pm$ 16,7bc
Καολίνης (Surround®)	0,0 $\pm$ 0,0b	1,0 $\pm$ 1,0b	1,2 $\pm$ 1,2c	2,7 $\pm$ 2,4c

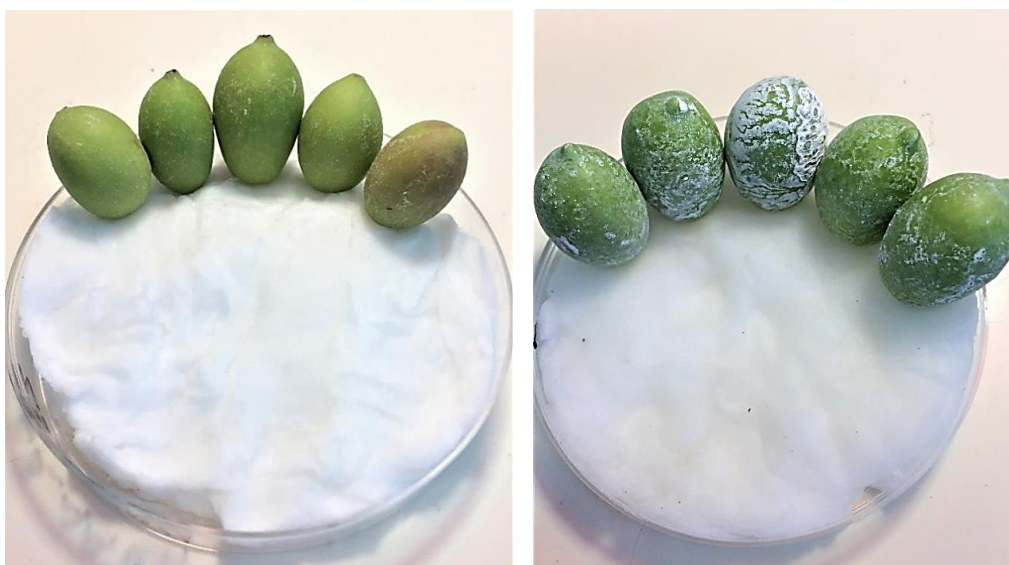
* Μέσοι όροι οι οποίοι ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα μέσα στην ίδια στήλη δεν διαφέρουν σημαντικά (Student-Newman-Keuels test, $P > 0,05$).

Η σημαντική αυτή μείωση του αριθμού των αυγών που αποτέθηκαν στον ελαιόκαρπο, προφανώς οφείλεται στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας του εντόμου εξ αιτίας της παρουσίας του ζεολιθικού τόφφου στην επιφάνεια του ελαιόκαρπου. Ο καολινίτης που χρησιμοποιήθηκε ως

προϊόν αναφοράς, φαίνεται να παρεμποδίζει σε μέγιστο βαθμό την ωοτοκία του εντόμου και συνεπώς να φαίνεται ότι είναι περισσότερο αποτελεσματικός από τους ζεολιθικούς τόφφους που δοκιμάστηκαν στα πειράματά μας. Εν τούτοις, όπως φαίνεται στην Εικόνα 37, ο καολινίτης μετά την εφαρμογή σχηματίζει στην επιφάνεια του ελαιόκαρπου ένα λευκό συμπαγές στρώμα, που εμποδίζει την ωοτοκία. Το συμπαγές αυτό στρώμα καολίνη, πιθανώς να παρεμποδίζει την φωτοσύνθεση και συνεπώς την ποιότητα και απόδοση των ελαιόδεντρων.



Διάγραμμα 6. Επίδραση των ζεολιθικών τόφφων και ενός εμπορικού σκευάσματος καολινίτη στην ωοτοκία του δάκου της ελιάς.



Εικόνα 37. Εφαρμογή ζεολιθικού τόφφου (αριστερά) και καολινίτη (δεξιά) σε ελαιόκαρπους.

Επιπλέον, το στρώμα αυτό του καολινίτη, σύμφωνα με τις παρατηρήσεις μας, απομακρύνεται πολύ δύσκολα από την επιφάνεια, κάτι που πιθανώς να δημιουργεί μεγάλα προβλήματα κατά την επεξεργασία των ελαιόκαρπων για εμπορική χρήση μετά τη συλλογή τους. Αντίθετα, ο ζεολιθικός τόφος δημιουργεί ένα πολύ λεπτό στρώμα στην επιφάνεια του ελαιόκαρπου και απομακρύνεται με μεγάλη ευκολία με το νερό (Εικ. 38).



Εικόνα 38. Παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους μετά την εφαρμογή ζεολιθικού τόφου. Ελαιόκαρποι με νύγματα ωοτοκίας μετά από έκθεση σε ενήλικα θηλυκά του δάκου της ελιάς για μία ημέρα α. μάρτυρας (νερό) β. με εφαρμογή ζεολιθικού τόφου.

3.2.2 Επίδραση διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών σε ανάμιξη με ζεολιθικούς τόφους στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους

Στην ομάδα αυτή των πειραμάτων μας, αξιολογήσαμε την επίδραση διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών στην αποτελεσματικότητα δύο ζεολιθικών τόφων (Z1, Z3), που από την πρώτη ομάδα πειραμάτων μας έδειξαν να έχουν σημαντική αποτελεσματικότητα. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήσαμε εμπορικά σκευάσματα πέντε επιφανειοδραστικών ουσιών που αναμίχθηκαν με κάθε ζεολιθικό τόφο σε υδατικά διαλύματα, που εφαρμόστηκαν στους ελαιόκαρπους.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 9 και στο Διάγραμμα 7, οι επιφανειοδραστικές ουσίες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητα των δύο ζεολιθικών τόφων που δοκιμάστηκαν στα πειράματά μας. Συγκεκριμένα, μετά την εφαρμογή του ζεολιθικού τόφου Z3 (67% κ.β. κλινοπιτιλόλιθος) σε ανάμιξη με την επιφανειοδραστική ουσία NU-FILM-P

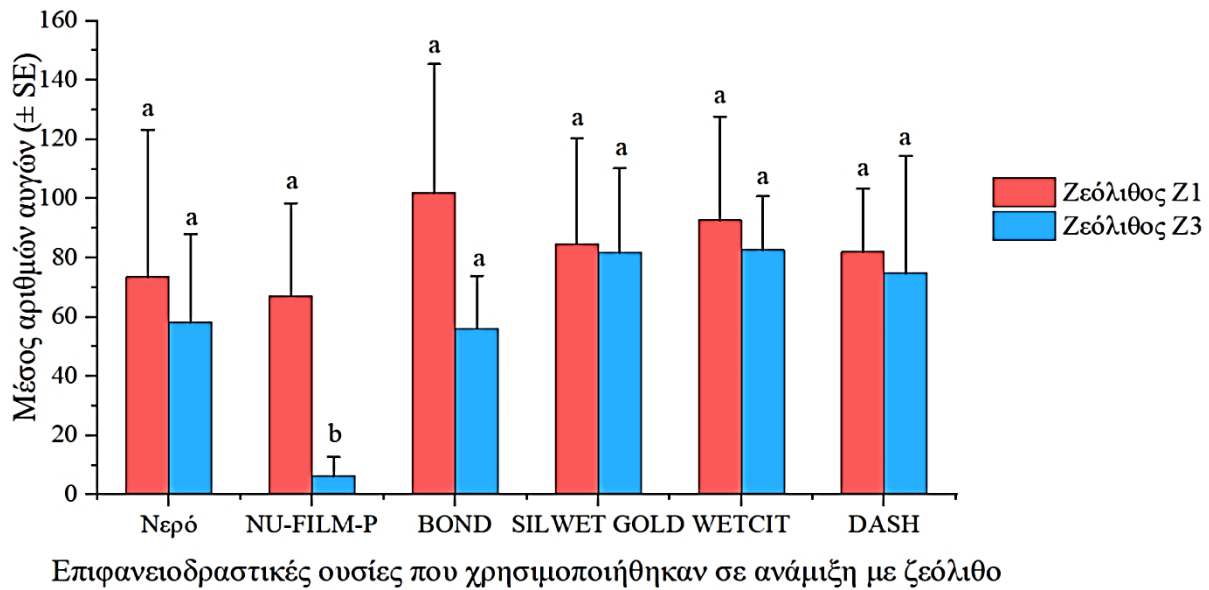
(0,05%), υπήρξε σημαντική παρεμπόδιση της ωτοκίας (0,5 και 12,2 αυγά μετά από 2 και 5 μέρες αντίστοιχα, ενώ στον μάρτυρα οι αντίστοιχοι αριθμός αυγών ήταν 99,0 και 192,0). Παρόμοια σημαντική παρεμπόδιση της ωτοκίας παρατηρήθηκε και με την επιφανειοδραστική ουσία BOND (0,1%), όταν εφαρμόστηκε με τον ίδιο ζεολιθικό τόφο (Z3). Αντίθετα, οι άλλες επιφανειοδραστικές ουσίες όταν εφαρμόστηκαν σε συνδυασμό με τον ίδιο ζεολιθικό τόφο, δεν προκάλεσαν σημαντική παρεμπόδιση της ωτοκίας. Στο Διάγραμμα 7 παρουσιάζονται οι συνολικοί μέσοι όροι των 5 ημερών της κάθε μεταχείρισης. Επίσης, όλες οι επιφανειοδραστικές ουσίες όταν χρησιμοποιήθηκαν σε συνδυασμό με τον ζεολιθικό τόφο Z1 (66 %κ.β. κλινοπιτιλόλιθο), δεν επηρέασαν σε σημαντικό βαθμό τον αριθμό των αποτιθέμενων αυγών, που ήταν παραπλήσιος με εκείνον που παρατηρήθηκε με εφαρμογή του ζεολιθικού τόφου Z1, χωρίς επιφανειοδραστική ουσία.

Πίνακας 9. Επίδραση διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών στην αποτελεσματικότητα δύο ζεολιθικών τόφων (Z1, Z3) για την αντιμετώπιση του δάκου της ελιάς.

Μεταχείριση	Μέσος αριθμός αυγών ($\pm SE$) μετά από (ημέρες)	
	2	5
Z3 με νερό	31,5 $\pm$ 16,2ab	85,0 $\pm$ 43,3a
Z3 με NU-FILM-P (0,05%)	0,5 $\pm$ 0,5a	12,2 $\pm$ 12,2a
Z3 με BOND (0,1%)	10,5 $\pm$ 6,4ab	102,2 $\pm$ 29,1a
Z3 με SILWET GOLD (0,1%)	32,7 $\pm$ 11,9ab	131,0 $\pm$ 44,9a
Z3 με WETCIT (0,1%)	44,7 $\pm$ 18,2ab	120,7 $\pm$ 17,9a
Z3 με DASH (0,1%)	58,5 $\pm$ 37,1ab	91,2 $\pm$ 41,9a
Z1 με νερό	29,5 $\pm$ 29,5ab	117,5 $\pm$ 70,1a
Z1 με NU-FILM-P (0,05%)	32,2 $\pm$ 17,1ab	102,2 $\pm$ 45,4a
Z1 με BOND (0,1%)	39,0 $\pm$ 21,6ab	164,7 $\pm$ 65,4a
Z1 με SILWET GOLD (0,1%)	32,2 $\pm$ 18,1ab	137,2 $\pm$ 53,2a
Z1 με WETCIT (0,1%)	48,5 $\pm$ 17,5ab	137,0 $\pm$ 52,5a
Z1 με DASH (0,1%)	46,5 $\pm$ 18,9ab	117,5 $\pm$ 24,1a

* Μέσοι όροι οι οποίοι ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα μέσα στην ίδια στήλη δεν διαφέρουν σημαντικά (Student-Newman-Keuels test, $P > 0,05$).

Τα αποτελέσματα μας δείχνουν ότι η επιφανειοδραστική ουσία NU-FILM-P, όταν χρησιμοποιείται με τον ζεολιθικό τόφο Z3, προκάλεσε πολύ σημαντική παρεμπόδιση της ωτοκίας του εντόμου. Η παρεμπόδιση αυτή δεν συμβαίνει στον ίδιο βαθμό, όταν οι ίδιες επιφανειοδραστικές ουσίες δοκιμάστηκαν με τον ζεολιθικό τόφο Z1. Φαίνεται λοιπόν ότι η παρεμπόδιση της ωτοκίας του δάκου της ελιάς μετά από εφαρμογή ζεολιθικού τόφου στον ελαιόκαρπο, αυξάνεται με τη συνδυασμένη χρήση ορισμένων επιφανειοδραστικών ουσιών.



Διάγραμμα 7. Επίδραση διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών στην αποτελεσματικότητα δύο διαφορετικών ζεολιθικών τόφων (Z1, Z3) για την αντιμετώπιση του δάκου της ελιάς.

3.2.3 Επίδραση της συγκέντρωσης των επιφανειοδραστικών ουσιών σε ανάμιξη με ζεολιθικό τόφο στην παρεμπόδιση του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους

Στην επόμενη ομάδα πειραμάτων, δοκιμάστηκε η επίδραση αυξημένων δόσεων επιφανειοδραστικών ουσιών στην αποτελεσματικότητα δύο ζεολιθικών τόφων (Z1, Z3) για την παρεμπόδιση της ωτοκίας του δάκου της ελιάς. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε μία δεκαπλάσια (0,5%) και εικοσαπλάσια (1%) ποσότητα σε σχέση με τη συνιστώμενη συγκέντρωση τριών επιφανειοδραστικών ουσιών, της NU-FILM-P, της BOND και της BRANDT SUPER WETTER.

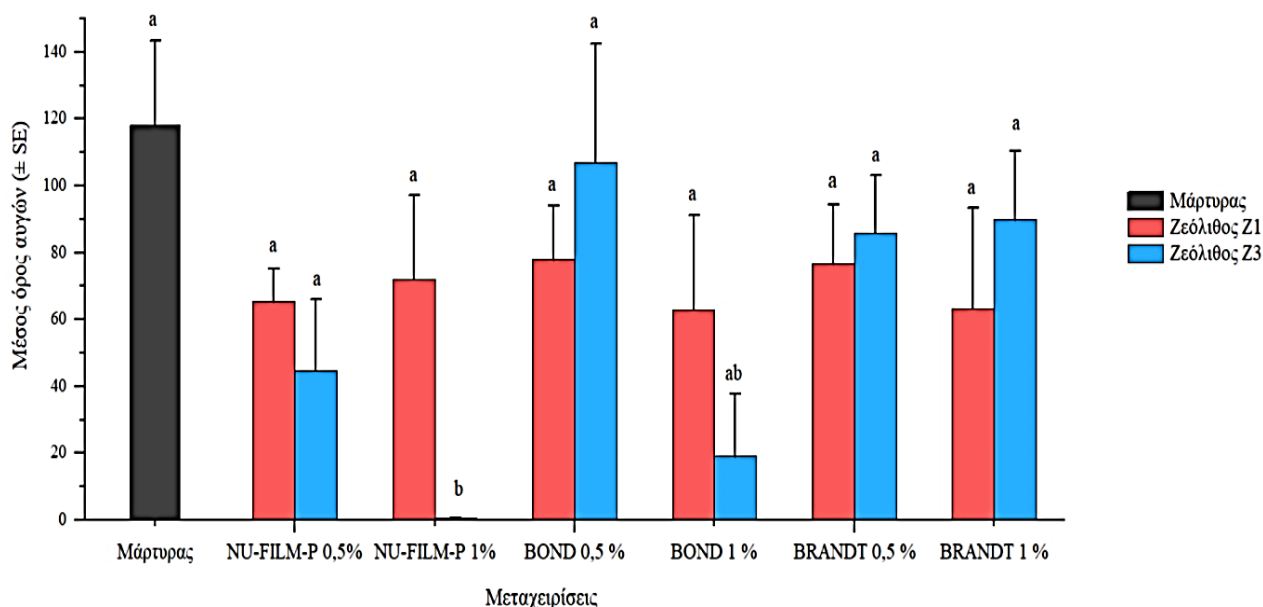
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 10 και στο Διάγραμμα 8, η μέγιστη αποτελεσματικότητα παρατηρείται μετά από την συνδυασμένη εφαρμογή του ζεολιθικού τόφου Z3 με την επιφανειοδραστική ουσία NU-FILM-P σε συγκέντρωση 1 %.

Σε όλες τις άλλες μεταχειρίσεις η αυξημένη συγκέντρωση των επιφανειοδραστικών ουσιών σε συνδυασμό με τους δύο ζεολιθικούς τόφους (Z1, Z3) προκαλεί σημαντική μείωση της ωτοκίας σε σχέση με τον μάρτυρα, ωστόσο δεν φαίνεται να επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητα των δύο ζεολιθικών τόφων που χρησιμοποιήθηκαν. Στο Διάγραμμα 8 παρουσιάζονται οι συνολικοί μέσοι όροι των 5 ημερών της κάθε μεταχείρισης.

Πίνακας 10. Επίδραση τριών διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών (NU-FILM-P, BOND, BRANDT) στην αποτελεσματικότητα δύο ζεολιθικών τόφων (Z1, Z3) για την αντιμετώπιση του δάκου της ελιάς.

Συγκέντρωση	Μέσος αριθμός αυγών ($\pm$ SE) μετά από (ημέρες)			
	2		5	
	Z1	Z3	Z1	Z3
NU-FILM-P				
0,5 %	49,2 $\pm$ 8,7a*	28,5 $\pm$ 13,8a	81,7 $\pm$ 11,2a	60,7 $\pm$ 28,9ab
1 %	54,5 $\pm$ 18,5a	0,5 $\pm$ 0,5a	89,7 $\pm$ 31,7a	0,5 $\pm$ 0,5b
BOND				
0,5 %	57,2 $\pm$ 14,5a	73,7 $\pm$ 29,4a	99,0 $\pm$ 18,2a	140,0 $\pm$ 42,1a
1 %	46,7 $\pm$ 22,4a	14,0 $\pm$ 14,0a	79,0 $\pm$ 34,6a	24,5 $\pm$ 23,5ab
BRANDT SUPER WETTER				
0,5 %	68,2 $\pm$ 17,1a	60,5 $\pm$ 16,7a	85,5 $\pm$ 18,0a	111,5 $\pm$ 17,9ab
1 %	45,0 $\pm$ 27,9a	79,5 $\pm$ 8,1a	81,7 $\pm$ 32,4a	100,5 $\pm$ 12,7ab
Μάρτυρας (νερό)	91,7 $\pm$ 25,9a		144,0 $\pm$ 25,4a	

* Μέσοι όροι οι οποίοι ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα μέσα στην ίδια στήλη δεν διαφέρουν σημαντικά (Student-Newman-Keuels test, $P > 0,05$).



Διάγραμμα 8. Επίδραση τριών διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών (NU-FILM-P, BOND, BRANDT) στην αποτελεσματικότητα δύο διαφορετικών ζεολιθικών τόφων (Z1, Z3) για την αντιμετώπιση του δάκου της ελιάς.

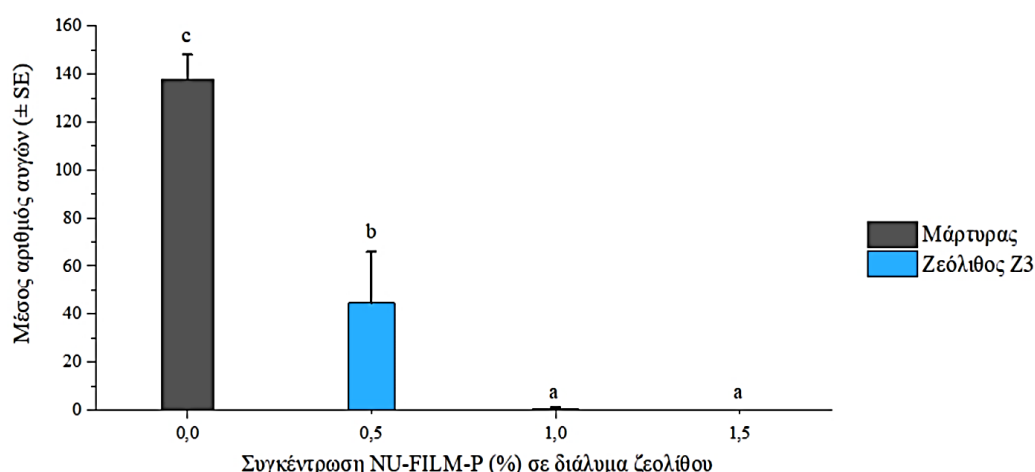
Σε μία άλλη ομάδα πειραμάτων, δοκιμάστηκε η επίδραση τριών υψηλών συγκεντρώσεων (0,5, 1 και 1,5 %) της επιφανειοδραστικής ουσίας NU-FILM-P σε συνδυασμό με τον ζεολιθικό τόφο Z3, στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας του εντόμου. Όπως φαίνεται στον

Πίνακα 11 και στο Διάγραμμα 9, όταν η επιφανειοδραστική ουσία NU-FILM-P χρησιμοποιήθηκε σε συγκεντρώσεις 1 και 1,5%, σε συνδυασμό με τον ζεολιθικό τόφο Ζ3 σε υδατικό διάλυμα, προκάλεσαν σημαντική παρεμπόδιση της ωοτοκίας του εντόμου. Στις περιπτώσεις αυτές ο αριθμός των αυγών που αποτέθηκαν ήταν πολύ μικρός έως μηδέν (0,5 και 0 αυγά στις 5 ημέρες στις συγκεντρώσεις 1 % και 1,5 %). Υπό τις ίδιες συνθήκες ο αριθμός των αυγών που αποτέθηκαν στους ελαιόκαρπους του μάρτυρα ήταν περίπου 168 αυγά στις 5 ημέρες. Στο Διάγραμμα 9 παρουσιάζονται οι συνολικοί μέσοι όροι των 5 ημερών της κάθε μεταχείρισης.

Πίνακας 11. Επίδραση της συγκέντρωσης της επιφανειοδραστικής ουσίας NU-FILM-P στην αποτελεσματικότητα του ζεολιθικού τόφου Ζ3 για την παρεμπόδιση της ωοτοκίας σε ελαιόκαρπους από τον δάκο της ελιάς.

Συγκέντρωση (%) NU-FILM-P	Μέσος αριθμός αυγών ($\pm$ SE) μετά από (ημέρες)	
	2	5
0,5	28,5 $\pm$ 13,8a*	60,7 $\pm$ 28,9a
1,0	0,5 $\pm$ 0,5b	0,5 $\pm$ 0,5b
1,5	0,0 $\pm$ 0,0b	0,0 $\pm$ 0,0b
Μάρτυρας (νερό)	107,0 $\pm$ 8,4c	168,5 $\pm$ 12,2c

* Μέσοι όροι οι οποίοι ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα μέσα στην ίδια στήλη δεν διαφέρουν σημαντικά (Student-Newman-Keuels test, $P > 0,05$).



Διάγραμμα 9. Επίδραση της συγκέντρωσης της επιφανειοδραστικής ουσίας NU-FILM-P στην αποτελεσματικότητα του ζεολιθικού τόφου Ζ3 για την παρεμπόδιση της ωοτοκίας σε ελαιόκαρπους από τον δάκο της ελιάς.

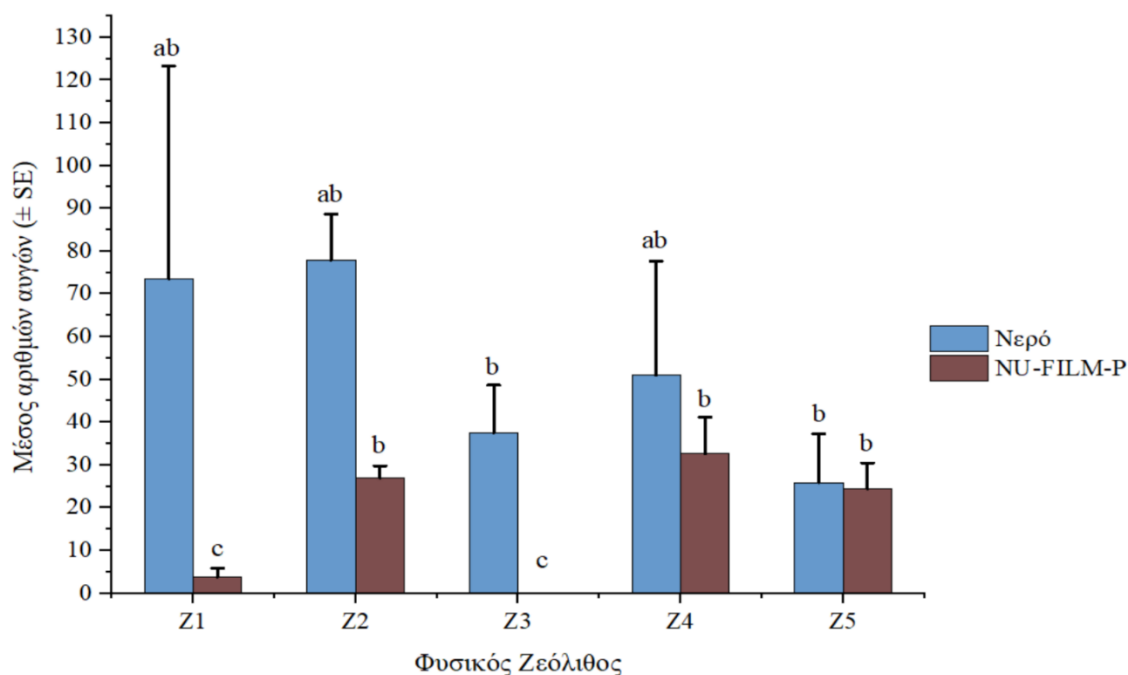
Η χρησιμοποίηση της επιφανειοδραστικής ουσίας σε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις, πολλαπλάσιες της συνιστώμενης, έγινε με σκοπό την ανάδειξη της σημασίας αυτής στη δράση των ζεολιθικών τόφων. Τα πειράματα έδειξαν τον σημαντικό ρόλο του ζεολιθικού τόφου, αλλά παράλληλα και της επιφανειοδραστικής ουσίας, στην εντομο-αποτρεπτική δράση και τελικά την αποτελεσματικότητα για την αντιμετώπιση του δάκου της ελιάς. Λόγω των αποτελεσμάτων με την επιφανειοδραστική ουσία NU-FILM-P, δοκιμάστηκε η επίδραση της υψηλής συγκέντρωσης της επιφανειοδραστικής ουσίας NU-FILM-P (1,5 %) σε συνδυασμό και με τα πέντε δείγματα των ζεολιθικών τόφων (Z1, Z2, Z3, Z4 και Z5) στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας του εντόμου.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 12, οι ζεολιθικοί τόφοι, σε διάλυμα μόνο με νερό και χωρίς την επιφανειοδραστική ουσία, προκαλούν σημαντική μείωση του αριθμού των αποτιθέμενων αυγών. Όμως, η προσθήκη επιφανειοδραστικής ουσίας στο διάλυμα, αυξάνει σε μεγάλο βαθμό τη δράση στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας. Για παράδειγμα, ο ζεολιθικός τόφος Z3 με προσθήκη της επιφανειοδραστικής ουσίας NU-FILM-P, προκάλεσε την πλήρη παρεμπόδιση της απόθεσης αυγών (0 αυγά σε 5 ημέρες). Στο Διάγραμμα 10 παρουσιάζονται οι συνολικοί μέσοι όροι των 5 ημερών της κάθε μεταχείρισης.

Πίνακας 12. Επίδραση της επιφανειοδραστικής ουσίας NU-FILM-P στην αποτελεσματικότητα ζεολιθικών τόφων (Z1-Z5) για την αντιμετώπιση του δάκου της ελιάς.

<i>Μεταχείριση</i>	<i>Μέσος αριθμός αυγών ($\pm SE$) μετά από (ημέρες)</i>	
	<i>2</i>	<i>5</i>
Z1 με νερό	29,5 $\pm$ 29,5ab	117,5 $\pm$ 70,1ab
Z2 με νερό	60,5 $\pm$ 11,8b	95,2 $\pm$ 10,0abc
Z3 με νερό	16,2 $\pm$ 6,4ab	59,0 $\pm$ 15,7bc
Z4 με νερό	17,0 $\pm$ 10,1ab	85,0 $\pm$ 43,3bc
Z5 με νερό	20,0 $\pm$ 8,4ab	31,7 $\pm$ 14,6bc
Z1 με NU-FILM-P 1,5 %	0,5 $\pm$ 0,5c	7,0 $\pm$ 3,7bc
Z2 με NU-FILM-P 1,5 %	20,5 $\pm$ 3,5ab	33,2 $\pm$ 2,4bc
Z3 με NU-FILM-P 1,5 %	0,0 $\pm$ 0,0c	0,0 $\pm$ 0,0c
Z4 με NU-FILM-P 1,5 %	14,7 $\pm$ 7,3ab	50,5 $\pm$ 9,8bc
Z5 με NU-FILM-P 1,5 %	5,0 $\pm$ 1,8c	44,0 $\pm$ 10,2bc

* = Μέσοι όροι οι οποίοι ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα μέσα στην ίδια στήλη δεν διαφέρουν σημαντικά (Student-Newman-Keuels test, $P > 0,05$).



Διάγραμμα 10. Επίδραση της επιφανειοδραστικής ουσίας NU-FILM-P στην αποτελεσματικότητα πέντε ζεολιθικών τόφων (Z1-Z5) για την αντιμετώπιση του δάκου της ελιάς.

3.2.4 Υπολειμματική διάρκεια δράσης (παρεμπόδισης της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς) των ζεολιθικών τόφων στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 13 και στο Διάγραμμα 11, η διάρκεια δράσης του ζεολιθικού τόφου για την παρεμπόδιση της ωοτοκίας του εντόμου είναι ιδιαίτερα μεγάλη.

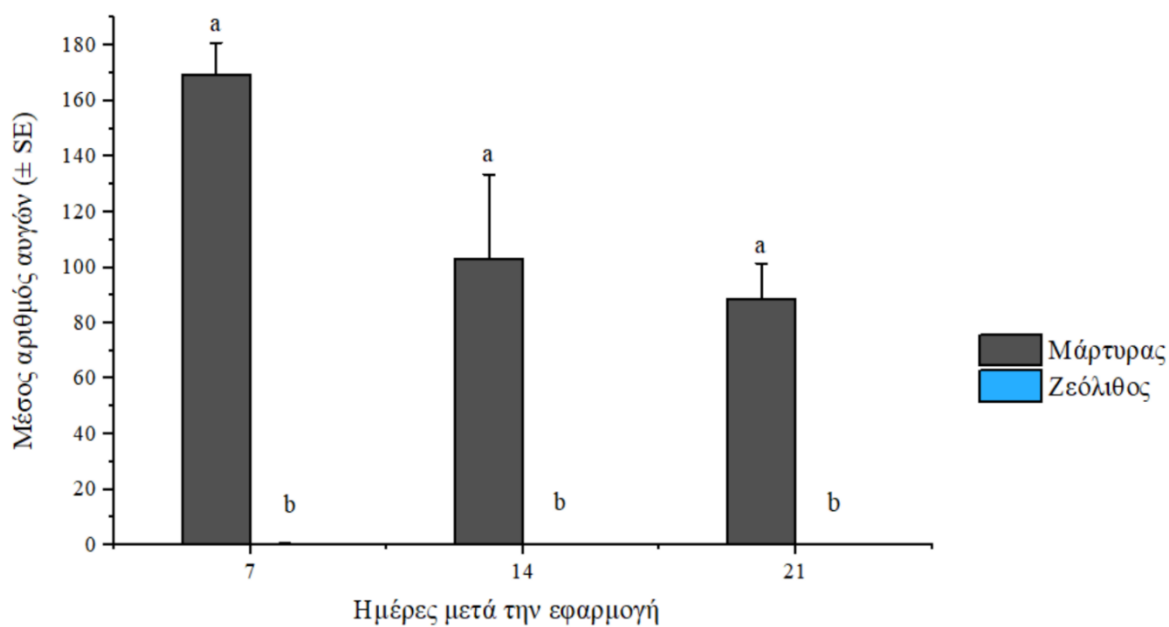
Πίνακας 13. Υπολειμματική διάρκεια δράσης του ζεολιθικού τόφου Z3 σε ανάμιξη με επιφανειοδραστική ουσία για την αντιμετώπιση του δάκου της ελιάς.

Μεταχείριση	Μέσος αριθμός αυγών (± SE) που αποτέθηκαν (ημέρες)		
	7	14	21
Μάρτυρας (νερό)	169,4 ± 11,5a	102,9 ± 30,5a	88,6 ± 12,8a
Z3 με NU-FILM-P	0,2 ± 0,2b	0,0 ± 0,0b	0,0 ± 0,0b

* Μέσοι όροι οι οποίοι ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα μέσα στην ίδια στήλη δεν διαφέρουν σημαντικά (Student-Newman-Keuels test, $P>0,05$).

Ο αριθμός των αυγών που αποτέθηκαν στους καρπούς που είχαν δεχτεί την εφαρμογή του ζεολιθικού τόφου, ήταν σχεδόν μηδέν, ακόμη και 21 μέρες μετά την εφαρμογή. Αντίθετα

στον μάρτυρα (χωρίς εφαρμογή ζεολιθικού τόφφου), ο αριθμός των αυγών που αποτέθηκαν ήταν ιδιαίτερα υψηλός και κυμάνθηκε από 88,6 αυγά (στις 21 ημέρες), έως 169,4 αυγά (στις 7 ημέρες). Στο Διάγραμμα 11 παρουσιάζονται οι συνολικοί μέσοι όροι των 5 ημερών της κάθε μεταχείρισης.



Διάγραμμα 11. Υπολειμματική διάρκεια δράσης του ζεολιθικού τόφφου Z3 σε ανάμιξη με επιφανειοδραστική ουσία NU-FILM-P για την αντιμετώπιση του δάκου της ελιάς.

3.2.5 Επίδραση της θερμοκρασίας στην αποτελεσματικότητα του ζεολιθικού τόφφου στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους

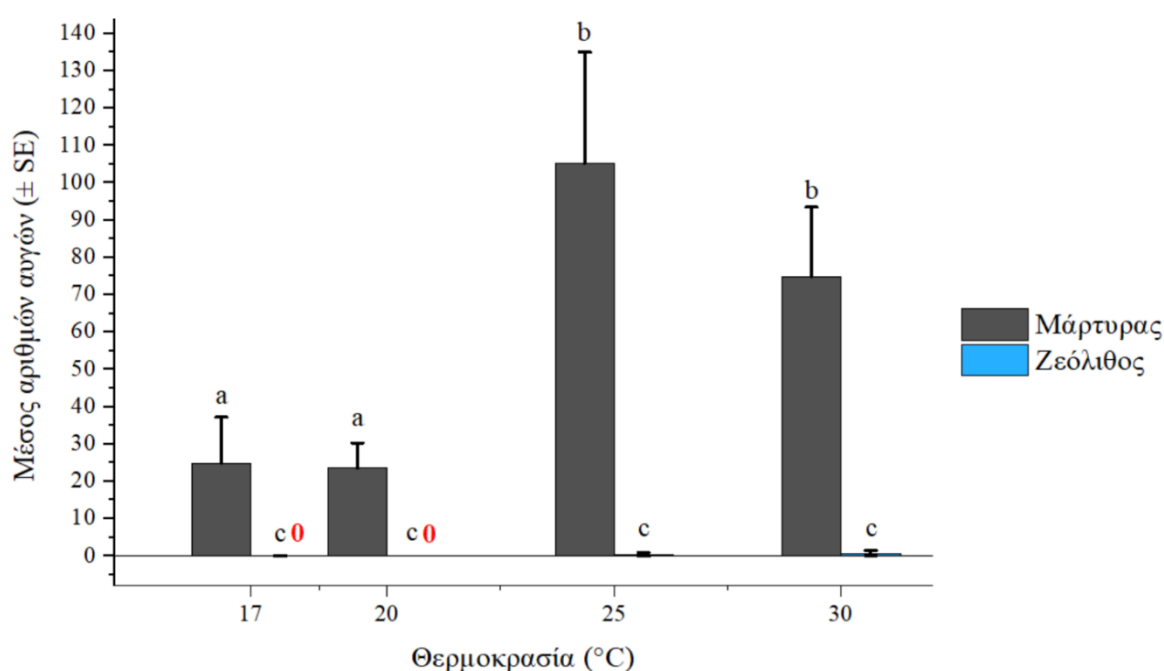
Στην ομάδα αυτή των πειραμάτων, αξιολογήθηκε η αποτελεσματικότητα του ζεολιθικού τόφφου Z3 στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 14, σε όλες τις θερμοκρασίες υπήρξε αποτελεσματική δράση του ζεολιθικού τόφφου. Ο αριθμός των αυγών που αποτέθηκαν μετά την εφαρμογή του ζεολιθικού τόφφου, ήταν σχεδόν μηδέν, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία στην οποία εκτέθηκαν τα πειραματικά έντομα και οι ελαιόκαρποι. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η θερμοκρασία δεν επηρεάζει την αποτελεσματικότητα του ζεολιθικού τόφφου, όταν εφαρμόστηκε σε συνδυασμό με την επιφανειοδραστική ουσία NU-FILM-P.

Στο Διάγραμμα 12 παρουσιάζονται οι συνολικοί μέσοι όροι των 5 ημερών της κάθε μεταχείρισης.

Πίνακας 14. Επίδραση της θερμοκρασίας στην αποτελεσματικότητα του ζεολιθικού τόφφου Z3 για την αντιμετώπιση του δάκου της ελιάς.

Θερμοκρασία	Μέσος αριθμός αυγών ($\pm SE$) μετά από (ημέρες)			
	2		5	
	Μάρτυρας (νερό)	Z3 με NU-FILM-P	Μάρτυρας (νερό)	Z3 με NU-FILM-P
17 °C	13,5 $\pm$ 7,7a*	0,0 $\pm$ 0,0a	35,0 $\pm$ 17,0a	0,2 $\pm$ 0,2a
20 °C	9,7 $\pm$ 2,9a	0,0 $\pm$ 0,0a	37,5 $\pm$ 10,5a	0,0 $\pm$ 0,0a
25 °C	81,5 $\pm$ 30,8b	0,2 $\pm$ 0,2a	129,0 $\pm$ 28,7b	0,7 $\pm$ 0,7a
30 °C	49,2 $\pm$ 14,9b	0,2 $\pm$ 0,2a	100,7 $\pm$ 22,2b	1,2 $\pm$ 1,2a

* Μέσοι όροι οι οποίοι ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα μέσα στην ίδια στήλη δεν διαφέρουν σημαντικά (Student-Newman-Keuels test, $P > 0,05$).



Διάγραμμα 12. Επίδραση της θερμοκρασίας στην αποτελεσματικότητα του ζεολιθικού τόφφου Z3 για την αντιμετώπιση του δάκου της ελιάς.

3.2.6 Επίδραση της σχετικής υγρασίας στην αποτελεσματικότητα των ζεολιθικού τόφφου στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους

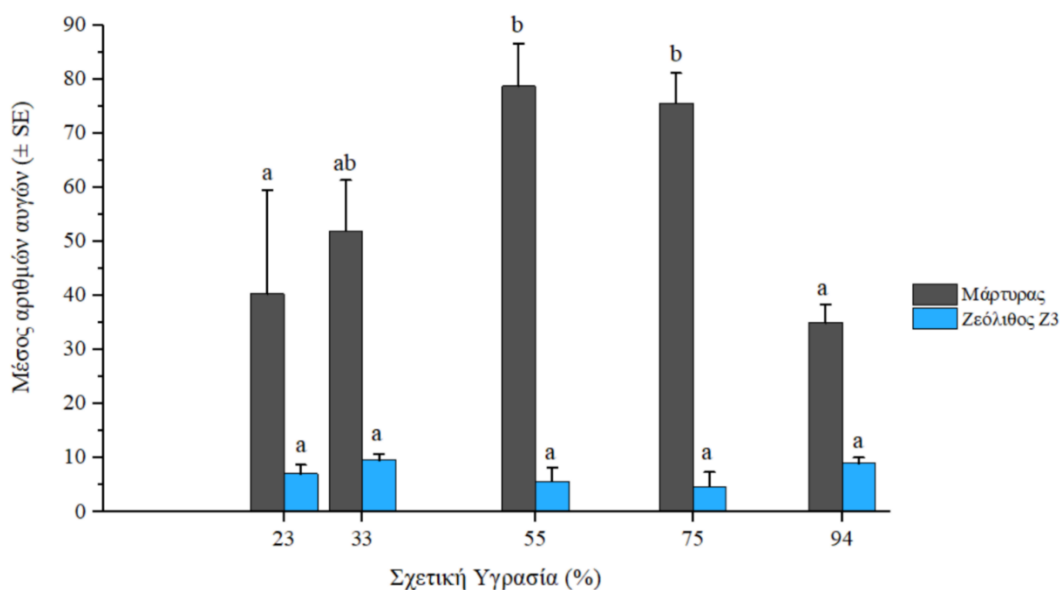
Σε αυτή την ομάδα πειραμάτων, αξιολογήθηκε η αποτελεσματικότητα του ζεολιθικού τόφφου Z3 στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας σε διαφορετικά επίπεδα σχετικής υγρασίας. Όπως

φαίνεται στον Πίνακα 15, σε όλες τις σχετικές υγρασίες υπήρξε αποτελεσματική δράση του ζεολιθικού τόφφου. Ο αριθμός των αυγών που αποτέθηκαν μετά την εφαρμογή του ζεολιθικού τόφφου Z3 ήταν σημαντικά μικρότερος σε σχέση με τον μάρτυρα, σε όλα τα επίπεδα σχετικής υγρασίας (23, 33, 55, 75 και 94% RH) στα οποία εκτέθηκαν τα πειραματικά έντομα και οι ελαιόκαρποι. Στο Διάγραμμα 13 παρουσιάζονται οι συνολικοί μέσοι όροι των 5 ημερών της κάθε μεταχείρισης.

Πίνακας 15. Επίδραση της σχετικής υγρασίας στην αποτελεσματικότητα του ζεολιθικού τόφφου Z3 για την αντιμετώπιση του δάκου της ελιάς.

Σχετική Υγρασία %	Μέσος αριθμός αυγών ($\pm$ SE) μετά από			
Ημέρες μετά την εφαρμογή του ζεολιθικού τόφφου	2		5	
	Μάρτυρας (νερό)	Z3 με NU-FILM-P	Μάρτυρας (νερό)	Z3 με NU-FILM-P
23	33,2 $\pm$ 17,0a*	4,7 $\pm$ 2,7a	47,5 $\pm$ 21,4a	9,5 $\pm$ 0,6a
33	34,5 $\pm$ 10,4a	9,2 $\pm$ 1,1a	69,5 $\pm$ 8,3ab	10,0 $\pm$ 1,1a
55	73,2 $\pm$ 10,2b	4,2 $\pm$ 1,9a	84,2 $\pm$ 5,6b	7,2 $\pm$ 3,1a
75	60,7 $\pm$ 8,4b	3,0 $\pm$ 2,3a	90,5 $\pm$ 2,7b	6,5 $\pm$ 3,1a
94	27,0 $\pm$ 3,3a	7,0 $\pm$ 1,1a	43,0 $\pm$ 3,4a	11,0 $\pm$ 1,1a

* Μέσοι όροι οι οποίοι ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα μέσα στην ίδια στήλη δεν διαφέρουν σημαντικά (Student-Newman-Keuels test, $P > 0,05$).



Διάγραμμα 13. Επίδραση της σχετικής υγρασίας στην αποτελεσματικότητα του ζεολιθικού τόφφου Z3 για την αντιμετώπιση του δάκου της ελιάς.

3.2.7 Επίδραση της τεχνητής βροχής στην αποτελεσματικότητα του ζεολιθικού τόφφου στην παρεμπόδιση ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 16, μετά την έκθεση των καρπών σε τεχνητή βροχή, η εντομο-αποτρεπτική δράση του ζεολιθικού τόφφου Z3 διατηρήθηκε και ο αριθμός των αυγών που αποτέθηκαν στους καρπούς ήταν σημαντικά μικρότερος από ότι στον μάρτυρα. Συγκεκριμένα, όταν καρποί που είχαν εμβαπτιστεί σε ζεολιθικό τόφφο δέχθηκαν την επίδραση τεχνητής βροχής 1, 3 και 5 μέρες μετά την εμβάπτιση, ο αριθμός των αποτεθέντων αυγών ήταν αντίστοιχα 7,5, 19,3 και 5,2 και σημαντικά μικρότερος σε σχέση με το μάρτυρα. Παραπλήσια αποτελέσματα βρέθηκαν μετά από εμβάπτιση των καρπών στο εντομοκτόνο Deltamethrin. Στο Διάγραμμα 14 παρουσιάζονται οι συνολικοί μέσοι όροι των 5 ημερών της κάθε μεταχείρισης.

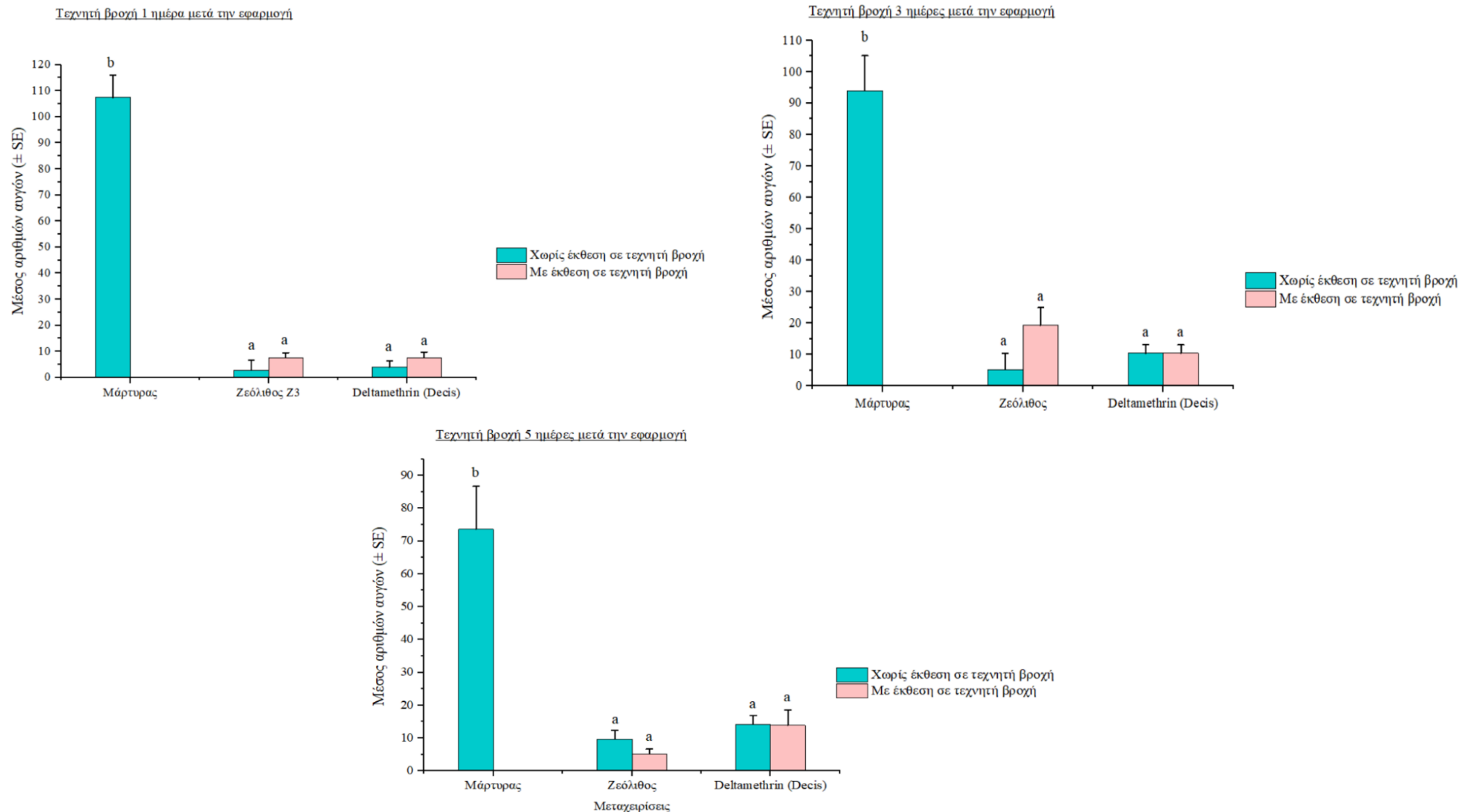
Πίνακας 16. Επίδραση της τεχνητής βροχής στην αποτελεσματικότητα του ζεολιθικού τόφφου για την αποτροπή ωοτοκίας από τον δάκο της ελιάς σε ελαιόκαρπους.

<i>Μεταχείριση</i>	<i>Μέσος αριθμός αυγών ($\pm$SE) που αποτέθηκαν σε ελαιόκαρπους μετά από έκθεσή τους σε τεχνητή βροχή</i>		
<i>Ημέρες μετά την εμβάπτιση σε ζεόλιθο ή εντομοκτόνο</i>	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>5</i>
Ζεολιθικό τόφφος με NU-FILM-P	7,5 $\pm$ 1,9a*	19,3 $\pm$ 5,6a	5,2 $\pm$ 1,5a
	(2,75 $\pm$ 0,8a) ¹	(5,2 $\pm$ 5,2a) ¹	(9,7 $\pm$ 2,7a) ¹
Deltamethrin (Decis)	7,5 $\pm$ 2,2a	10,4 $\pm$ 2,7a	13,9 $\pm$ 4,7a
	(4,0 $\pm$ 2,3a) ¹	(14,5 $\pm$ 6,8a) ¹	(14,2 $\pm$ 2,7a) ¹
Μάρτυρας (αψέκαστοι καρποί)	107,5 $\pm$ 8,5b	94,0 $\pm$ 11,1b	73,6 $\pm$ 13,1b

¹Μέσος αριθμός αυγών ($\pm$ SE) που αποτέθηκαν σε ελαιόκαρπους χωρίς την έκθεσή τους σε τεχνητή βροχή.

* Μέσοι όροι οι οποίοι ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα μέσα στην ίδια στήλη δεν διαφέρουν σημαντικά (Student-Newman-Keuels test, $P > 0,05$).

Με βάση τα αποτελέσματα αυτά, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η δράση του ζεολιθικού τόφφου Z3 στην προστασία των ελαιοκάρπων από την προσβολή του δάκου της ελιάς, είναι παραπλήσια με εκείνη ενός ευρέως χρησιμοποιούμενου στη φυτοπροστασία εμπορικού εντομοκτόνου. Όμως, για να επιβεβαιωθούν τα αποτελέσματα αυτά, χρειάζονται επιπλέον πειράματα με μεγαλύτερη διάρκεια και συχνότητα τεχνητής βροχής, σε συνδυασμό με διαφορετικές συγκεντρώσεις της επιφανειοδραστικής ουσίας.



Διάγραμμα 14. Επίδραση της τεχνητής βροχής στην αποτελεσματικότητα του ζεολιθικού τόφφου Z3.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία μελετήθηκε η παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους πέντε Ελληνικών ζεολιθικών τόφων. Είναι γνωστό ότι ο δάκος της ελιάς αποτελεί παγκοσμίως τον πλέον σοβαρό εχθρό της καλλιέργειας της ελιάς και προκαλεί, παρά τα μέτρα και τους διενεργούμενους ψεκασμούς, τεράστιες ποσοτικές και ποιοτικές ζημιές με μεγάλες οικονομικές επιπτώσεις. Συνεπώς, η ανακάλυψη νέων ουσιών με εντομοκτόνο και εντομο-αποτρεπτική δράση, και μάλιστα χωρίς βλαβερές συνέπειες για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, έχει ιδιαίτερη οικονομική και οικολογική σημασία. Τα πειράματα έγιναν σε συνεργασία του Εργαστηρίου Γεωχημείας του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. και του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Ζωολογίας και Παρασιτολογίας του Τμήματος Γεωπονίας του Α.Π.Θ.

Πέντε ζεολιθικοί τόφοι συλλέχθηκαν από τα ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα της ΠΕ Έβρου από περιοχές των Πετρωτών ΠΕ Έβρου (Z1-Z4) και το νησί της Σάμου (Z5). Οι ζεολιθικοί τόφοι μελετήθηκαν ως προς την ορυκτολογική τους σύσταση, την ορυκτοχημική σύσταση των ζεόλιθων που περιέχουν και ως προς την δεσμευτική τους ικανότητα. Αξιολογήθηκε η επίδραση των ζεολιθικών τόφων, μετά από κατάλληλη επεξεργασία, στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς, διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών και διαφορετικών συγκεντρώσεών τους σε ανάμιξη με τους ζεολιθικούς τόφους, η υπολειμματική διάρκεια δράσης του ζεολιθικού τόφου, η επίδραση της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας, καθώς και η επίδραση της τεχνητής βροχής.

Οι ζεολιθικοί τόφοι έχουν πορφυροβλαστικό ιστό. Στους ζεολιθικούς τόφους των Πετρωτών Έβρου (Z1-Z4) παρατηρήθηκαν τα ορυκτά κλινοπιλόλιθος (ζεόλιθος), άστριοι (Κ-ούχος ± πλαγιοκλάστο), χριστοβαλίτης ± χαλαζίας, μαρμαρυγίες (μοσχοβίτης, βιοτίτης), σελαδονίτης (αργιλικό ορυκτό), ± χλωρίτης, θραύσματα μεταμορφωμένων πετρωμάτων και υαλώδης μάζα. Στον ζεολιθικό τόφο της Νήσου Σάμος (Z5) παρατηρήθηκε έντονη εξαλλοίωση του πετρώματος, με αποτέλεσμα να διακρίνεται εξαλλοιωμένο ζεολιθικό και αργιλικό υλικό, τα ορυκτά ανάλκιμο (ζεόλιθος), Κ-άστριος, χαλαζίας, καθώς και υαλώδης μάζα.

Οι ζεολιθικοί τόφοι των Πετρωτών ΠΕ Έβρου (Z1-Z4) περιέχουν, 54-68 %κ.β. κλινοπιλόλιθο (ζεόλιθος), 0-2 %κ.β. μαρμαρυγία, 0-1 %κ.β. χλωρίτη, 2-4 %κ.β. χριστοβαλίτη,

0-2 %κ.β. χαλαζία, 7-16 %κ.β. αστρίους (Κ-άστριο ± πλαγιόκλαστο), και 18-25 %κ.β. άμορφα υλικά. Ο ζεολιθικός τόφος της Νήσου Σάμος (Z5) περιέχει, 53 %κ.β. ανάλκιμο (ζεόλιθος), 1 %κ.β. μαρμαρυγία, 5 %κ.β. χαλαζία, 13 %κ.β. Κ-άστριο και 28 %κ.β. άμορφα υλικά.

Ο κλινοπτιλόλιθος (ζεόλιθος) των ζεολιθικών τόφων της ΠΕ Έβρου, παρουσιάζει διαφορετική ορυκτοχημεία, κυρίως ως προς την περιεκτικότητα των ανταλλάξιμων κατιόντων (K, Ca, Na και Mg). Ο χημικός τύπος του κλινοπτιλόλιθου με βάση τα 72 οξυγόνα είναι: Για τον ζεολιθικό τόφο (Z1) $K_{2,9}Na_{2,0}Ca_{0,5}Mg_{0,1}Al_{6,5}Si_{29,9}O_{72} \cdot 22H_2O$, για τον ζεολιθικό τόφο (Z2) $Ca_{1,6}K_{1,2}Mg_{0,6}Na_{0,4}Al_{6,5}Si_{29,7}O_{72} \cdot 19H_2O$, για τον ζεολιθικό τόφο (Z3) $Ca_{1,7}K_{1,2}Mg_{0,6}Al_{6,3}Si_{29,8}O_{72} \cdot 20H_2O$ και για τον ζεολιθικό τόφο (Z4) $K_{3,0}Na_{1,3}Ca_{0,8}Al_{6,7}Si_{29,5}O_{72} \cdot 23H_2O$. Ο χημικός τύπος του ανάλκιμου (ζεόλιθος) με βάση τα 96 οξυγόνα είναι $Na_{14,9}K_{0,6}Ca_{0,3}Mg_{0,2}Fe_{0,2}Al_{15,8}Si_{31,9}O_{96} \cdot 17H_2O$.

Η δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθικών τόφων της ΠΕ Έβρου, μετρήθηκε σε 161 meq/100g για τον ζεολιθικό τόφο Z1 (66 %κ.β. κλινοπτιλόλιθο), 132 meq/100g για τον ζεολιθικό τόφο Z2 (54 %κ.β. κλινοπτιλόλιθο), 193 meq/100g για τον ζεολιθικό τόφο Z3 (67 %κ.β. κλινοπτιλόλιθο) και 181 meq/100g για τον ζεολιθικό τόφο Z4 (68 %κ.β. κλινοπτιλόλιθο), ενώ για τον ζεολιθικό τόφο (Z5) της Σάμου μετρήθηκε σε 285 meq/100g για τον ζεολιθικό τόφο Z1 (53 %κ.β. ανάλκιμο).

Η εντομο-αποτρεπτική δράση των ζεολιθικών τόφων μετά από κονιοποίηση και κοσκίνιση μέχρι την επιθυμητή κοκκομετρία (<63 μm), καθώς και την εφαρμογή τους σε μορφή υδατικών διαλυμάτων στην επιφάνεια των ελαιόκαρπων, έχουν την ικανότητα να παρεμποδίζουν σε αξιόλογο βαθμό την ωτοκία του δάκου της ελιάς. Επιπλέον, η επιφανειοδραστική ουσία NU-FILM-P, σε ανάμιξη με τον κλινοπτιλολιθικό ζεολιθικό τόφο Z3 (Πετρωτά Έβρου), επηρέασε σε μεγάλο βαθμό θετικά, την αποτελεσματικότητα του ζεολιθικού τόφου Z3 για την προστασία των καρπών από την προσβολή και ωτοκία του εντόμου, σε σύγκριση με τον αναλκιμικό ζεολιθικό τόφο Z5 (Νήσος Σάμος),

Με σκοπό την πιθανή βελτίωση της δράσης των ζεολιθικών τόφων, με την αύξηση της συγκέντρωσης των επιφανειοδραστικών ουσιών και τη δημιουργία ενός καλύτερα ομοιογενούς διαλύματος, μελετήθηκε η επίδραση πολλαπλάσιων - της συνιστώμενης - συγκεντρώσεων των επιφανειοδραστικών ουσιών NU-FILM-P (0,5 %), (BOND (1,5 %) και BRANDT (1 %). Ο ζεολιθικός τόφος Z3 μαζί με την επιφανειοδραστική ουσία NU-FILM-P, όταν εφαρμόστηκαν σε ελαιόκαρπους, προκάλεσαν πλήρη παρεμπόδιση της ωτοκίας του εντόμου και προστασία των καρπών από την προσβολή του εντόμου. Η χρησιμοποίηση της επιφανειοδραστικής ουσίας

NU-FILM-P σε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις, πολλαπλάσιες της συνιστώμενης, έγινε με σκοπό την ανάδειξη της σημασίας της στη δράση των ζεολιθικών τόφων. Τα πειράματά μας έδειξαν τον σημαντικό ρόλο του είδους του ζεολιθικού τόφου αλλά παράλληλα και της επιφανειοδραστικής ουσίας, στην εντομο-αποτρεπτική δράση και τελικά την αποτελεσματικότητα για την αντιμετώπιση του δάκου της ελιάς.

Οι τασενεργές ή επιφανειοδραστικές ή γαλακτωματοποιητικές ουσίες είναι οργανικές ενώσεις που αποτελούνται από μια λυόφοβη και μία λυόφιλη ομάδα. Η λυόφοβη ομάδα εμφανίζει πολύ μικρή έλξη ως προς τον διαλύτη, ενώ η λυόφιλη ομάδα εμφανίζει πολύ ισχυρή έλξη ως προς τον διαλύτη. Στα υδατικά διαλύματα, η λυόφοβη (υδρόφοβη) ομάδα δεν έλκεται από το νερό, ενώ η λυόφιλη (υδρόφιλη) ομάδα έλκεται. Επιπλέον, οι επιφανειοδραστικές ουσίες έχουν ως χαρακτηριστικό να ελαττώνουν την επιφανειακή τάση ενός υγρού ή την διεπιφανειακή τάση μεταξύ μιας υγρής και μιας στερεάς ή δύο υγρών φάσεων. Λόγω της δομής τους, οι ουσίες αυτές έχουν την ικανότητα να συγκεντρώνονται στη διεπιφάνεια του διαλύματος και ελαχιστοποιούν την επαφή της υδρόφοβης με την υδρόφιλη ομάδα. Η ικανότητα αυτή ονομάζεται προσρόφηση και προκαλεί μεταβολές στις ιδιότητες της διεπιφάνειας. Συνεπώς, η χαρακτηριστική δομή των επιφανειοδραστικών ουσιών οδηγεί στον καλύτερο καταμερισμό της στερεής φάσης σε ένα υδατικό διάλυμα και στην καλύτερη εφαρμογή στην επιφάνεια των φυτικών ιστών.

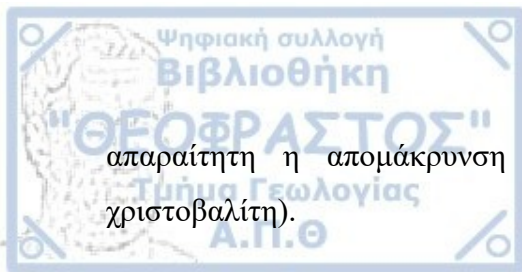
Τα έντομα είναι ποικιλόθερμα ζώα και η δραστηριότητά τους επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Η σχετική υγρασία επηρεάζει επίσης σε μεγάλο βαθμό τη συμπεριφορά και δραστηριότητα των εντόμων. Η επίδρασή της θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας στην αποτελεσματικότητα του ζεολιθικού τόφου Z3, σε ανάμιξη με την επιφανειοδραστική ουσία NU-FILM-P, βρέθηκε ότι, ο ζεολιθικός τόφος παρεμποδίζει σε μεγάλο βαθμό την απόθεση από θηλυκά άτομα του δάκου της ελιάς, σε όλες τις θερμοκρασίες (17°C, 20°C, 25°C και 30°C) και τα διαφορετικά επίπεδα σχετικής υγρασίας (23%, 33%, 55%, 75%, 94%) που δοκιμάστηκαν. Συνεπώς φαίνεται ότι, ανεξάρτητα από τα επίπεδα θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας, η δράση του ζεολιθικού τόφου στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς σε ελαιόκαρπους είναι υψηλή.

Η υπολειμματική διάρκεια του ζεολιθικού τόφου Z3, δηλαδή ο χρόνος μετά την εφαρμογή, για τον οποίο διατηρείται η δράση του για την παρεμπόδιση της ωοτοκίας, βρέθηκε ότι ο ζεολιθικός τόφος παρεμποδίζει την ωοτοκία του δάκου σε ελαιόκαρπους, ακόμη και μετά 7, 14 και 21 ημέρες μετά την εφαρμογή. Βρέθηκε επίσης ότι ακόμη και μετά από την

έκθεση των καρπών σε τεχνητή βροχή, ο ζεολιθικός τόφος διατηρεί τη δράση του και παρεμποδίζει σε σημαντικό βαθμό την απόθεση των αυγών από τον δάκο της ελιάς σε ελαιόκαρπους. Είναι άξιο αναφοράς, ότι στα πειράματά μας βρέθηκε ότι η δράση του ζεολιθικού τόφου για την παρεμπόδιση της ωτοκίας του δάκου της ελιάς, είναι παραπλήσια με εκείνη του ευρέως χρησιμοποιούμενου εντομοκτόνου Deltamethrin.

Συμπερασματικά, ορισμένοι Ελληνικοί ζεολιθικοί τόφοι έχουν εντομο-αποτρεπτική δράση, και συγκεκριμένα αποτρέπουν την απόθεση αυγών σε ελαιόκαρπους, από ενήλικα θηλυκά του δάκου της ελιάς. Η παρεμπόδιση αυτή φαίνεται να οφείλεται στη δημιουργία ενός λεπτού στρώματος (υμενίου) ζεολιθικού τόφου στην επιφάνεια των ελαιόκαρπων. Το υμένιο αυτό φαίνεται να παρεμποδίζει μηχανικά την ωτοκία του εντόμου, πιθανώς λόγω της αδυναμίας πρόσφυσης των θηλυκών στην επιφάνεια του καρπού. Το θηλυκό έντομο για να αποθέσει αυγά, κάμπει την κοιλία του ώστε με τον έκτακτο ωοθέτη του που βρίσκεται στο άκρο της κοιλιάς, να τρυπήσει τον καρπό και να αποθέσει σε μικρό βάθος εντός αυτού τα αυγά του. Η διαδικασία αυτή φαίνεται να παρεμποδίζεται, από το λεπτό υμένιο ζεολιθικού τόφου, που σχηματίζεται μετά την εφαρμογή στην επιφάνεια των καρπών.

Ωστόσο, από τους ζεολιθικούς τόφους που δοκιμάστηκαν στο πλαίσιο της παρούσης μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας, και οι πέντε ζεολιθικοί τόφοι δεν μπορούν εύκολα να αξιοποιηθούν καθώς δεν πληρούν ορισμένες από τις προϋποθέσεις για την χρήση των ζεολιθικών τόφων σύμφωνα με την Παγκόσμια Ευρωπαϊκή και Ελληνική νομοθεσία. Για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ύπαιθρο, οι ζεολιθικοί τόφοι πρέπει να έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ζεόλιθο τύπου HEU (κλινοπιτιλόλιθος-εουλανδίτης (>80% κ.β.). Επιπλέον, οι ζεολιθικοί τόφοι δεν πρέπει να περιέχουν ινώδη ορυκτά, όπως ινώδεις ζεόλιθους (εριονίτης, μορντενίτης, ρογγιανίτης, μαζίτης) και κρυσταλλικές φάσεις του SiO₂ (χαλαζία, τριδυμίτη, χριστοβαλίτη), καθώς σε ανθρώπους και ζώα, με εισπνοή ή κατάποση είναι τοξικοί, καρκινογόνοι και ιδιαίτερα παθογόνοι. Η συνολική περιεκτικότητα των αργιλικών ορυκτών στον ζεολιθικό τόφο πρέπει να είναι $\leq 20\%$ κ.β. Χημικά, ο ζεολιθικός τόφος πρέπει να μην είναι επιβαρυνμένος με κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία και ραδιονουκλίδια (ραδιενέργεια), και οι συγκεντρώσεις τους να μην υπερβαίνουν τις ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις σύμφωνα με την Παγκόσμια, Ευρωπαϊκή και Ελληνική νομοθεσία. Η εκπλυσιμότητα και η βιοδιαθεσιμότητα των επιβλαβών χημικών ενώσεων, μετάλλων και ιχνοστοιχείων να είμαι πολύ χαμηλή έως μηδενική. Τέλος, ο ζεολιθικός τόφος θα πρέπει να έχει δεσμευτική (ιοντοανταλλακτική) ικανότητα $>175 \text{ meq}/100\text{g}$ και τα βασικά του ανταλλάξιμα κατιόντα να είναι το K, Na, Mg, Ca. Για τη μελλοντική χρήση των Ελληνικών ζεολιθικών τόφων, είναι



απαραίτητη η απομάκρυνση των κρυσταλλικών φάσεων SiO₂ (χαλαζία, τριδυμίτη, χριστοβαλίτη).

Η ανακάλυψη μίας οικονομικά συμφέρουσας, αποτελεσματικής, φιλικής προς το περιβάλλον μεθόδου αντιμετώπισης εχθρών των καλλιεργειών είναι ένας στόχος με ιδιαίτερη σημασία για το περιβάλλον, τη γεωργική παραγωγή και τον αγρότη. Ο ζεολιθικός τόφος βρέθηκε να έχει αξιόλογη δράση στην παρεμπόδιση της ωοτοκίας του δάκου της ελιάς, παραπλήσια με εκείνη του καολινίτη αλλά και του εντομοκτόνου Deltamethrin. Ο χαμηλής ποιότητας ζεολιθικός τόφος φαίνεται να έχει παραπλήσια αποτελεσματικότητα με τον καολινίτη, που ήδη χρησιμοποιείται σε εμπορική κλίμακα στη φυτοπροστασία. Τα πειράματά μας έδειξαν ότι μετά την εφαρμογή του χαμηλής ποιότητας ζεολιθικού τόφου δημιουργείται ένα λεπτό, σχεδόν αδιόρατο υμένιο στην επιφάνεια του ελαιόκαρπου, εξ αιτίας του οποίου παρεμποδίζεται η ωοτοκία από τα θηλυκά του δάκου της ελιάς. Αντίθετα, μετά την εφαρμογή καολινίτη, δημιουργείται ένα εμφανές λευκό κάλυμμα στην επιφάνεια του ελαιόκαρπου, που πιθανώς σε ένα βαθμό να επηρεάζει την ανάπτυξή του. Μελλοντικά πειράματα είναι απαραίτητο να γίνουν, ώστε τα αποτελέσματα των εργαστηριακών πειραμάτων με υψηλής ποιότητας ζεολιθικούς τόφους, να επιβεβαιωθούν σε συνθήκες εργαστηρίου και αγρού, καθώς και να υπάρξει η δυνατότητα ευρείας εφαρμογής των υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφων για την προστασία της ελαιοπαραγωγής από τον δάκο της ελιάς.



- Andrić, G. G., Marković, M. M., Adamović, M., Daković, A., Golić, M. P., and Kljajić, P. J. 2012. Insecticidal potential of natural zeolite and diatomaceous earth formulations against rice weevil (Coleoptera: Curculionidae) and red flour beetle (Coleoptera: Tenebrionidae). *Journal of economic entomology*, 105.2: 670-678.
- Armbruster, T., and Gunter, M.E., 1991. Stepwise dehydration of heulandite -clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: a single-crystal X-ray study at 100 K. *Am. Mineral*, 76: 1872-1883.
- Athanassiou, G. C., Kavallieratos, N. G., A. Chiriloaie, N. T., Vassilakos, Fatu V., Drosu S., Dudoiu, M. 2016. Insecticidal efficacy of natural diatomaceous earth deposits from Greece and Romania against four stored grain beetles: The effect of temperature and relative humidity. *Bulletin of Insectology*. 69: 25–34.
- Bain, C. and Smith, L., 1987. Chemical analysis. In: "A handbook of determinative methods in clay mineralogy", M. Wilson, ed., Glasgow, Blackie, 248-274.
- Baerlocher, Ch., Meier, W.M., and Olson, D.H., 2001. Atlas of Zeolite Framework Types. *Elsevier*.
- Bish, D.L., and Boak, J.M., 2001. Clinoptilolite-Heulandite nomenclature. In: "Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Applications", D.L. Bish and D.W. Ming, eds. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 45, The Mineralogical Society of America, 207-216.
- Bish, D.L., and Ming D.W., 2001. Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Applications. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 45, The Mineralogical Society of America.
- Charistos, D., Godelitsas, A., Tshipis, C., Sofoniou, M., Dwyer, J., Manos, G., Filippidis, A., and Triantafyllidis, C., 1997. Interaction of natrolite and thomsonite intergrowths with aqueous solutions of different initial pH values at 25 °C in the presence of KCl: Reaction mechanisms. *Applied Geochemistry*. 12: 693-703.
- Colella, C., and Mumpton, F.A., 2000. Natural Zeolites for the Third Millennium. De Frede, Napoli.
- Davis, J.M.G., 1993. In vivo assays to evaluate the pathogenic effects of minerals in rodents. In: Guthrie, G.D.Jr. and Mossman, B.T., eds, Health Effects of Mineral Dusts. Mineralogical Society of America, Washington DC. *Reviews in Mineralogy*. 28: 471-487.

De Smedt, C., Someus, E., and Spanoghe, P. 2015. Potential and actual uses of zeolites in crop protection. *Pest Management Science*. 71: 1355–1367.

Driscoll, K.E., 1993. In vitro evaluation of mineral cytotoxicity and inflammatory activity. In: Guthrie, G.D.Jr. and Mossman, B.T., eds, Health Effects of Mineral Dusts. Mineralogical Society of America, Washington DC, *Reviews in Mineralogy*, 28, 489-511.

Dyer, A., 1988. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. Surface and interface analysis.

Filippidis, A., 2010a. Environmental, industrial and agricultural applications of Hellenic Natural Zeolite. *Hellenic Journal of Geosciences*. 45: 91-100.

Filippidis, A., 2010b. Purification of municipal wastewaters and production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge, using Hellenic Natural Zeolite. *Scientific Annals, Geology, Aristotle Univ., Special Publication*. 100: 55-62.

Filippidis, A., 2013. Industrial and municipal wastewater treatment by zeolitic tuff. *Water Today*. 5: 34-38.

Filippidis, A., 2016. Applications of the Hellenic Natural Zeolite (HENZA) and specifications of zeolitic tuffs. *Bulletin of the Geological Society of Greece*. 50.4: 1809-1819.

Filippidis, A., and Kantiranis, N., 2007. Experimental neutralization of lake and stream waters from N. Greece using domestic HEU-type rich natural zeolitic material. *Desalination*. 213.1-3: 47-55.

Filippidis, A., Godelitsas, A., Charistos, D., Misaelides, P., and Kassoli-Fournaraki, A., 1996. The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1 M NaCl solutions of different initial pH-values. *Applied Clay Science*. 11: 199-209.

Filippidis, A., Kantiranis, N., Drakoulis, A., and Vogiatzis, D., 2005. Quality, pollution, treatment and management of drinking, waste, underground and surface waters, using analcime rich zeolitic tuff from Samos Island, Hellas. In: *7th Hellenic Hydrogeological Conference, Athens, Greece*, 2: 219-224.

Filippidis, A., Kantiranis, N., Stamatakis, M., Drakoulis, A., and Tzamos, E., 2007. The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks. *Bulletin of the Geological Society of Greece*. 40.2: 775-780.

Filippidis, A., Moustaka-Gouni, M., Papastergios, G., Katsiapi, M., Kantiranis, N., Karamitsou, V., Vogiatzis, D., and Philippidis, S., 2010. Cyanobacteria removal by Hellenic Natural Zeolite. In: *Proc. Of Third International Conference. Small Decentralized Water and Wastewater Treatment Plants*. 383-387.

Filippidis, A., Godelitsas, A., Kantiranis, N., Gamaletsos, P., Tzamos, E. and Philippidis, S., 2013. Neutralization of sludge and purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (Greece) using natural zeolite. *Bulletin of the Geological Society of Greece*. 47.2: 920-926.

Filippidis, A., Kantiranis, N., Tziritis, E., Tzamos, E., Vogiatzis, D., and Philippidis, S., 2014. The use of Hellenic Natural Zeolite (HENZA) in the purification of Thessaloniki industrial area wastewaters. In: *10th International Hydrological Congress of Greece. Aristotle University of Thessaloniki*. 187-193.

Filippidis, A., Kantiranis, N., Papastergios, G., and Philippidis, S., 2015a. Safe management of municipal wastewater and sludge by fixation of pollutants in very high quality HEU- type zeolitic tuff. *Journal of Basic and Applied Research International*. 7.1: 1-8.

Filippidis, A., Papastergios, G., Kantiranis, N., and Philippidis, S., 2015b. Neutralization of dyeing industry wastewater and sludge by fixation of pollutants in very high quality HEU- type zeolitic tuff. *Journal of Global Ecology and Environment*, 2.4: 221-226.

Filippidis, A., Kantiranis, N., and Tsirambides, A., 2016a. The mineralogical composition of Thrace zeolitic rocks and their potential use as feed additives and nutrition supplements. *Bulletin of the Geological Society of Greece*. 50.4: 1820-1828.

Filippidis, A., Tziritis, E., Kantiranis, N., Tzamos, E., Gamaletsos, P., Papastergios, G., and Philippidis, S., 2016b. Application of Hellenic Natural Zeolite in Thessaloniki industrial area wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*. 57.42: 19702-19712.

Filippidis, A., Mytioglaki, C., Kantiranis, N., and Tsirambides, A., 2020. The mineralogical composition of Samos zeolitic rocks and their potential use as feed additives and nutrition supplements. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 56(1), 84-99.

Floros, G.D., Kokkari, A.I., Kouloussis, N.A., Kantiranis, N.A., Damos, P., Philippidis, A.A., and Koveos, D.S., 2018. Evaluation of the natural zeolite lethal effects on adults of the bean weevil under different temperatures and relative humidity regimes. *Journal of Economic Entomology*, 111(1), 482-490.

Fragoulis, D., Chaniotakis, E., and Stamatakis, M.G., 1997. Zeolitic tuffs of Kimolos island, Aegean Sea, Greece and their industrial potential. *Cement and Concrete Research*. 27.6: 889-905.

Friedman, I., and Long, W., 1984. Volcanic glasses, their origins and alteration processes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 67.1-3: 127-133.

Golob, P., 1997. Current status and future perspectives for inert dusts for control of stored product insects. *Journal of Stored Products Research*. 33: 69-79.

Godelitsas, A., Misaelides, P., Charistos, D., Filippidis, A., and Anousis, I., 1996a. Interaction of HEU-type zeolite crystals with thorium aqueous solutions. *Chemie der Erde*. 56: 143-156.

Godelitsas, A., Misaelides, P., Filippidis, A., Charistos, D., and Anousis, I., 1996b. Uranium sorption from aqueous solutions on sodium form on HEU- type zeolite crystals. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. 208.2: 393-402.

Godelitsas, A., Charistos, D., Dwyer, J., Tshipis, C., Filippidis, A., Hatzidimitriou, A., and Pavlidou, E., 1999. Copper (II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N, N-diethyldithiocarbamate anions. *Microporous and Mesoporous Materials*. 33: 77-87.

Godelitsas, A., Charistos, D., Tshipis, A., Tshipis, C., Filippidis, A., Triantafyllidis, C., Manos, G., and Siapkias, D., 2001. Characterisation of zeolitic materials with a HEU-type structure modified by transition metal elements: Definition of acid sites in Nickel-loaded crystals in the light of experimental and quantum-chemical results. *Chemistry European Journal*., 7.17: 3705-3721.

Godelitsas, A., Charistos, D., Tshipis, C., Misaelides, P., Filippidis, A., and Schindler, M., 2003. Heterostructures patterned on aluminosilicate microporous substrates: Crystallisation of cobalt (III) tris (N, N-diethyldithiocarbamate) on the surface of HEU-type zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 61: 69-77.

Gottardi, G., and Galli, E., 1985. *Natural zeolites*. Springer, Berlin.

Guinier, A., 1963. X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies, *Freeman H.W. and Company*. San Francisco.

Gunter, M. E., Armbruster, T., Kohler, T., and Knowles, C.R., 1994. Crystal structure and optical properties of Na- and Pb-exchanged heulandite-group zeolites. *American Mineralogist*. 79: 675-682.

Haryadi, Y., R. Syarief, M. Hubeis, and I. Herawati. 1994. Effect of zeolite on the development of *Sitophilus zeamais* Motsch, *In: Stores Products Production. Proceedings of the 6th International Working Conference on Stored Product Protection*. 17-23.

Hay, R., and Sheppard, R., 2001. Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks: An Overview. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45, 217–234.

Holmes, D., 1994. Industrial Minerals and Rocks. Braun- Brumfield, Inc. *Ann Arbor, Michigan*. 1129-1158.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 1994. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure & Applied Chemistry*, 66(8), 1739-1758.

Kantiranis, N., Tsirambides, A., Filippidis, A., and Christaras, B., 1999. Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. *Materials and Structures*. 32: 546-551.

Kantiranis, N., Filippidis, A., Mouhtaridis, Th., Charistos, D., Kassoli-Fournaraki, A., and Tsirampides, A. 2002. The uptake ability of the Greek natural zeolites. *In: 6th International Conference Occurrence, Properties and Utilization of natural Zeolites, Thessaloniki, Greece*, 155-156.

Kantiranis, N., Stamatakis, M., Filippidis, A., Squires, C., 2004. The uptake ability of the clinoptilolitic tuffs of Samos Island, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*. 36.1: 89-96.

Kantiranis, N., Chrissafis, C., Filippidis, A., and Paraskevopoulos K. 2006. Thermal distinction of HEU-type mineral phases contained in Greek zeolite-rich volcanoclastic tuffs. *European Journal of Mineralogy*. 18.4: 509-516.

Kantiranis, N., Sikilidis, K., Godelitsas, A., Squires, C., Papastergios, G., and Filippidis, A., 2011. Extra framework cation release from heulandite-type rich tuffs on exchange with NH₄⁺. *Journal of Environmental Management*. 92: 1569-1576.

Kavallieratos, G. N., Athanassiou, C. G., Korunic, Z., and Mikeli, H. N., 2015. Evaluation of three novel diatomaceous earths against three stored grain beetle species on wheat and maize. *Crop Protection*. 75: 132–138.

Kljajić, P., Andrić, G., Adamović, M., and Pražić Golić, M., 2010. Laboratory evaluation of insecticidal effectiveness of a natural zeolite formulation against *Sitophilus oryzae* (L.), *Rhyzopertha dominica* (F.) and *Tribolium castaneum* (Herbst) in treated wheat, pp. 863–866. In *Proceedings, 10th International Working Conference on Stored Product Protection*.

Knight, A. L., Unruh, T. R., Christianson, B. A., Puterka, G. J., and Glenn, D. M., 2000. Effects of a kaolin-based particle film on obliquebanded leafroller (Lepidoptera: Tortricidae). *Journal Economic Entomology*. 93: 744–749.

Korunic, Z. 1997. Rapid assessment of the insecticidal value of diatomaceous earths without conducting bioassays. *Journal of Stored Products Research*. 33: 219–229.

Korunic, Z. 1998. Diatomaceous earths, a group of natural insecticides. *Journal of Stored Products Research*. 34: 87–97.

Korunić, Z. (2016). Overview of undesirable effects of using diatomaceous earths for direct mixing with grains. *Pesticidi i fitomedicina*. 31.1-2: 9-18.

McCusker, L.B., 2005. IUPAC nomenclature for ordered microporous and mesoporous materials and its application to non-zeolite microporous mineral phases. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 57: 1-16.

Ming, W.D. and Allen, R.E., 2001. Use of natural zeolites in agronomy, horticulture, and environmental soil remediation. In: Bish, D.L., Ming, D.W. (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Applications*. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 619-654.

Misaelides, P., Godelitsas, A., Filippidis, A., Charistos, D. and Anousis, I., 1995. Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. *Science of the total environment*. 173/174: 237-246.

Misaelides P., Godelitsas A., Stephan A., Meijer J., Rolfs C., Harissopulos S., Kokkoris M., Filippidis A. 1998. Application of proton microprobe and ¹²C-Rutherford backscattering

spectroscopy to the identification of Hg(II)-cations sorbed by granite minerals. *Radiochimica Acta*, 83, 43-48.

- Mitchell, S., Michels, N.L., Kunze, K., and Perez-Ramirez, J., 2012. Visualization of hierarchically structured zeolite bodies from macro to nano length scales. *Nature Chemistry*. 4: 825-831
- Mumpton, F.A., 1973. Scanning electron microscopy and the origin of sedimentary zeolites. In: *Proc. 3rd International Molecular Sieve Conference*. 159-161.
- Mumpton, F.A., 1977. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, Vol.4. *Mineralogical Society of America*.
- Munson, R.A., and Sheppard, R.A., 1974. Natural zeolites: Their properties, occurrence, and uses. *Mineral Science and Engineering*. 6: 19-34.
- Mytiglaki, C., Kantiranis, N., Misaelides, P., Noli, F., Filippidis, A., 2020. Comparative study of the Cesium uptake ability between HEU-type (clinoptilolite-heulandite) zeolitic tuff and pure heulandite. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 56(1), 56-69.
- Papastergios, G., Kantiranis, N., Filippidis, A., Sikalidis, C., Vogiatzis, D., and Tzamos, E., 2017. HEU-type zeolitic tuff in fixed bed columns as decontaminating agent for liquid phases. *Desalination and Water Treatment*. 59: 94–98.
- Pond, G.W., and Mumpton, F.A., 1984. Zeo-agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture.
- Pontikakos, C.M., Tsiligridis, T.A., Yialouris, C.P., and Kontodimas, D.C., 2012. Pest management control of olive fruit fly (*Bactrocera oleae*) based on a location-aware agro-environmental system. *Computers and Electronics in Agriculture*. 87: 39-50.
- Ross, M., Nolan, R.P., Langer, A.M., and Cooper, W.C., 1993. Health effects of various mineral dusts other than asbestos. In: *Guthrie, G.D.Jr. and Mossman, B.T., eds, Health Effects of Mineral Dusts. Mineralogical Society of America*. 28: 361-407.
- Sheppard, R.A., 1973. Zeolites in sedimentary rocks. Professional Paper 820, US Geological Survey. 689-695.
- Subramanyam, B. H., and Roesli, R., 2000. Inert dusts. In: *Alternatives to pesticides in stored-product IPM*. Springer, New York, US. 321-380

Tsirambides, A., and Filippidis, A., 2012. Exploration key to growing Greek industry. *Industrial Minerals*. 533: 44-47.

Tsitsishvili, G. V., Andronikashvili, T. G., Kirov, G. N., and Filizova, L. D., 1992. Natural Zeolites. Ellis Horwood, NY.

Weems, H. V., & Nation, J. L. 2009. Olive Fruit Fly, *Bactrocera oleae* (Rossi) (Insecta: Diptera: Tephritidae). EDIS, 2009(8).

Wexler, A., & Hasegawa, S. 1954. Relative humidity-temperature relationships of some saturated salt solutions in the temperature range 0 to 50 C. *J Res Natl Bureau Stand.* 53: 19–26.

Winston, P. W., and Bates, D. H., 1960. Saturated solutions for the control of humidity in biological research. *Ecology*. 41.1: 232-237.

Zar, J., 2010. Biostatistical analysis. 5th Edition, Prentice Hall, Northern Illinois.

Δρακούλης, Α., Καντηράνης, Ν., Φιλίππιδης, Α., και Στεργίου Α., 2005. Δεσμευτική ικανότητα πλούσιων σε άμορφες φάσεις βιομηχανικών υλικών της νήσου Μήλου. *2ο Συνέδριο Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας ΕΓΕ, Θεσσαλονίκη*. 55-63.

Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ, αριθ. 651/2013 της επιτροπής της 9^{ης} Ιουλίου 2013 για την έγκριση του κλινοπτιλόλιθου ιζηματογενούς προέλευσης ως πρόσθετης ύλης ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη και για την τροποποίηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1810/2005.

Καντηράνης, Ν., Στεργίου, Χ.Α., Φιλίππιδης, Α., και Δρακούλης, Α., 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. *Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας*. 36.1: 446-453.

Κοκκάρη, Α. Ι. 2014. Επιδράσεις της έντασης του φωτός, του ελαιοκάρπου και της σύζευξης στη βιολογία και συμπεριφορά του δάκου της ελιάς (*Bactrocera oleae*) *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωπονίας του ΑΠΘ*.

Μυτιγλάκη, Χ.Ι. 2017. Συγκριτική μελέτη της ρόφησης ραδιενεργού Cs σε ορυκτό και πέτρωμα με Ζεόλιθο τύπου-HEU (Κλινοπτιλόλιθο-Ευλανδίτη). *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας του ΑΠΘ*.

Τζανακάκης, Μ.Ε., και Κατσόγιαννος, Β.Ι., 2003. Έντομα Καρποφόρων Δέντρων και Αμπέλου. *Εκδόσεις Αγρότυπος. Θεσσαλονίκη*. 265-273.

Τζανακάκης, Μ.Ε., και Κωβαίος, Δ.Σ., 2018. Εντομολογία. Θεσσαλονίκη. *University Studio Press*.

Φιλίππιδης, Α., 2010. Περιβαλλοντικές, γεωργικές, κτηνοτροφικές και βιομηχανικές εφαρμογές του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. *Ηιών*. 7: 14-16.

Φιλίππιδης, Α., 2015α. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και πολυάριθμες εφαρμογές των πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφων τύπου-HEU. *Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ*. 103: 73-76.

Φιλίππιδης, Α., 2015β. Η χρήση ζεολιθικών τόφων Μεταξάδων-Αβδέλλας ως δομικοί λίθοι στη βιομηχανία κατασκευών. *Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ*. 103: 77-80.

Φιλίππιδης, Α., 2016. Δέσμευση και καθήλωση νιτρικών (NO_3^-) με τη χρήση του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου (ΕΛΦΥΖΕ). *Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ*. 105: 81-87.

Φιλίππιδης Α., 2019. Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωχημεία με στοιχεία Περιβαλλοντικής Ορυκτολογίας και Νομοθεσίας. Τμήμα Γεωλογίας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 153 σελ.

Φιλίππιδης, Α., και Καντηράνης, Ν., 2016. Προδιαγραφές για τις διάφορες χρήσεις των ζεολιθικών τόφων. *Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ*. 105 89-95.

Φιλίππιδης, Α., και Κασώλη-Φουρναράκη, Α., 2000. Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. *1ο Συνέδριο Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ε.Γ.Ε., Κοζάνη*. 506-515.

Φιλίππιδης, Α., και Κασώλη- Φουρναράκη, Α., 2002. Διαχείριση υδάτινων οικοσυστημάτων με τη χρήση Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων. *12ο Σεμινάριο για την Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη*. 75-82.

Φιλίππιδης, Α., και Τσιραμπίδης, Α., 2012. Ποιοτικά χαρακτηριστικά των Ελληνικών ζεόλιθων, περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές χρήσεις του



Ελληνικού φυσικού ζεόλιθου: *Ανασκόπηση. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ. 101: 125-133.*

Φιλίππιδης, Α., και Τσιραμπίδης, Α., 2015. Μάρμαρα και Ζεόλιθοι: Ποιοτικά χαρακτηριστικά- Αποθέματα και αξία- Βιομηχανικές, περιβαλλοντικές και αγροτικές εφαρμογές. Επιχειρηματική Ανακάλυψη της Αλυσίδας Αξίας των Μη Μεταλλικών Ορυκτών στην Ανατολική Μακεδονία και Θράκη. *Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Μακεδονία-Θράκη» 2007-2013, ΕΣΠΑ, Δράμα, Πρακτ., 12 σελ.*

Φιλίππιδης, Α., Κασώλη- Φουρναράκη, Α., Χαριστός, Δ., και Τσιραμπίδης, Α., 1997. Οι Ελληνικοί ζεόλιθοι ως μέσο απομάκρυνσης από το νερό ιχνοστοιχείων και ρύθμισης του pH. *4ο Υδρογεωλογικό Συνέδριο, Θεσσαλονίκη. 539-546.*