



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΝ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ
ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΟΥ TERBUTHYLAZINE ΣΕ
ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ ΑΡΑΒΟΣΙΤΟΥ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ
ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ ΖΕΚΑ-ΠΑΣΧΟΥ
Τεχνολόγος Γεωπονίας

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Ιωάννινα 2007



Πρόλογος

Η μεταπτυχιακή αυτή μελέτη εκπονήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Αγροχημεία και Βιολογικές Καλλιέργειες» που αποτελεί σύμπραξη του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με το Τ.Ε.Ι. Ηπείρου.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της υπολειμματικότητας του ζιζανιοκτόνου Terbutylazine σε καλλιέργειες αραβοσίτου στην περιοχή των Ιωαννίνων. Το ζιζανιοκτόνο με τη μορφή του εμπορικού σκευάσματος εφαρμόστηκε σε πραγματικές καλλιέργειες αραβοσίτου και ανιχνεύθηκε η υπολειμματικότητά του στο έδαφος και στους φυτικούς ιστούς. Η μελέτη επεκτάθηκε και στις διπλανές βιολογικές καλλιέργειες αραβοσίτου όπου μετρήθηκε η υπολειμματικότητα του ζιζανιοκτόνου ώστε να διαπιστωθεί αν οι βιολογικές καλλιέργειες διατηρούν τα χαρακτηριστικά τους. Όπως ήταν αναμενόμενο στις βιολογικές καλλιέργειες ανιχνεύθηκαν υπολείμματα του ζιζανιοκτόνου αποδεικνύοντας ότι είναι αδύνατο να συνυπάρχουν βιολογικές και συμβατικές καλλιέργειες στις ελληνικές συνθήκες. Τέλος αρκετά συμπεράσματα εξήχθησαν για τον χρόνο και τον τρόπο διάσπασης του ζιζανιοκτόνου σε πραγματικές συνθήκες αγρού.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Τριαντάφυλλο Αλμπάνη που μου υπέδειξε το θέμα της μελέτης, τον κ. Θ. Σακελλαρίδη Δρ. Χημικό, για την συμβολή του στην εκτέλεση του αναλυτικού μέρους του πειράματος, τον επίκουρο καθηγητή κ. Γ. Πατακιούτα που με φιλοξένησε στο εργαστήριο φαρμακολογίας του Τμήματος Ανθοκομίας και Αρχιτεκτονικής Τοπίου του Τ.Ε.Ι. Ηπείρου, όπως και τον κ. Γ. Μάνο καθηγητή του Τμήματος Φυτικής Παραγωγής του Τ.Ε.Ι. Ηπείρου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στο χειρισμό των μηχανημάτων του εργαστηρίου του.

Ένα θερμό ευχαριστώ οφείλω στον κ. Βασίλειο Κιάφα τόσο για την παραχώρηση του αγροτεμαχίου και των μηχανημάτων του όσο και για την αναστάτωση που του προκάλεσα στον προγραμματισμό των υπολοίπων καλλιεργειών το καλοκαίρι του 2006, όπως και στον κ. Αναστάσιο Παναγιωτίδη, γεωπόνο, για τη συνολική βοήθεια που προσέφερε, σε πρακτικό επίπεδο κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης της καλλιέργειας αλλά και των δειγματοληψιών. Ακόμα, ευχαριστώ πολύ τον προϊστάμενο της Διεύθυνσης Αγροτικής Ανάπτυξης κ. Αθανάσιο Μπρίκο, γεωπόνο, για την κατανόηση και την ηθική συμπαράσταση που έδειξε μέχρι και την τελευταία μέρα της



συγγραφής της μελέτης όπως και τον κ. Ανδρέα Παπαβλασόπουλο, γεωπόνο MSc, για τις ατέλειωτες ώρες ανιδιοτελούς συζήτησης και ουσιαστικής συνεργασίας.

Τέλος οφείλω να ευχαριστήσω πολύ τους γονείς μου για την συμπαράσταση που δείχνουν σε όλες μου τις αποφάσεις.



ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

1.1. Η ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΕΡΕΥΡΑΣ	3
1.2. ΟΙ ΤΥΠΟΙ ΤΗΣ ΕΡΕΥΡΑΣ	3
1.3. Η ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΟΙ ΤΥΠΟΙ ΤΗΣ ΕΡΕΥΡΑΣ	3
1.4. Η ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΟΙ ΤΥΠΟΙ ΤΗΣ ΕΡΕΥΡΑΣ	7
1.5. Η ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΟΙ ΤΥΠΟΙ ΤΗΣ ΕΡΕΥΡΑΣ	11

Κεφάλαιο 2. Τεχνικές

2.1. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΕΝΗΣ ΕΡΕΥΡΑΣ	12
2.2. ΟΙ ΤΥΠΟΙ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΕΝΗΣ ΕΡΕΥΡΑΣ	14

Κεφάλαιο 3. Περιγραφή

3.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΡΑΣ	18
3.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΡΑΣ	21
3.3. ΤΟΙΣ ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟ ΤΟΥ ΕΡΕΥΡΑΣΤΗ	22
3.4. ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ - ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ	22
3.5. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΡΑΣ	23
3.6. ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ - ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ	23
3.7. ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ - ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ	23
3.8. ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ - ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ	23
3.9. ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ - ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ	23
3.10. ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ - ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ	23

Στη μικρή Αφροδίτη

Κεφάλαιο 4. Επεξεργασία

4.1. ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ - ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ	26
4.2. ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ - ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ	26
4.3. ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ - ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ	26
4.4. ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ - ΕΡΕΥΡΑΣΤΕΣ	26

Κεφάλαιο 5. Συμπεράσματα

5.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	49
5.2. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	49

Βιβλιογραφία

SUMMARY

Βιβλιογραφία



ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

1.1 Φυτοφάρμακα και διεργασίες στο έδαφος	1
1.2 Φυτοφάρμακα και διεργασίες στο νερό	3
1.3 Μετακίνηση – εναπόθεση φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα	5
1.4 Πως επηρεάζουν τα φυτοφάρμακα	7
1.5 Η κατάσταση στην Ελλάδα	10

Κεφάλαιο 2. Σκοπός

2.1 Σκοπός της παρούσας εργασίας	12
2.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες Terbutylazine	14

Κεφάλαιο 3. Πειραματικό

3.1 Περιγραφή αγρού	19
3.2 Δειγματοληψίες	21
3.3 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους του αγροτεμαχίου	22
3.4 Αντιδραστήρια - διαλύτες	22
3.5 Προετοιμασία	23
3.6 Εκχύλιση εδάφους	23
3.7 Προετοιμασία δείγματος βλαστών - φύλλων	23
3.8 Εκχύλιση φυτικών ιστών	24
3.9 Πρότυπα διαλύματα	24
3.10.Χρωματογραφικές συνθήκες – Θερμοκρασιακό πρόγραμμα	25

Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα

4.1 Υπολειμματικότητα στο έδαφος	26
4.2 Υπολειμματικότητα στη ρίζα	35
4.3 Υπολειμματικότητα στους φυτικούς ιστούς	40
4.4 Συζήτηση	45

Κεφάλαιο 5. Συμπεράσματα

5.1 Συμπεράσματα	46
5.2 Προτάσεις	47

Βιβλιογραφικές αναφορές	49
-------------------------	----

SUMMARY	59
---------	----

Παράρτημα	60
-----------	----



ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

1.1 Φυτοφάρμακα και διεργασίες στο έδαφος	1
1.2 Φυτοφάρμακα και διεργασίες στο νερό	3
1.3 Μετακίνηση – εναπόθεση φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα	5
1.4 Πως επηρεάζουν τα φυτοφάρμακα	7
1.5 Η κατάσταση στην Ελλάδα	10

Κεφάλαιο 2. Σκοπός

2.1 Σκοπός της παρούσας εργασίας	12
2.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες Terbutylazine	14

Κεφάλαιο 3. Πειραματικό

3.1 Περιγραφή αγρού	19
3.2 Δειγματοληψίες	21
3.3 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους του αγροτεμαχίου	22
3.4 Αντιδραστήρια - διαλύτες	22
3.5 Προετοιμασία	23
3.6 Εκχύλιση εδάφους	23
3.7 Προετοιμασία δείγματος βλαστών - φύλλων	23
3.8 Εκχύλιση φυτικών ιστών	24
3.9 Πρότυπα διαλύματα	24
3.10.Χρωματογραφικές συνθήκες – Θερμοκρασιακό πρόγραμμα	25

Κεφάλαιο 4. Αποτελέσματα

4.1 Υπολειμματικότητα στο έδαφος	26
4.2 Υπολειμματικότητα στη ρίζα	35
4.3 Υπολειμματικότητα στους φυτικούς ιστούς	40
4.4 Συζήτηση	45

Κεφάλαιο 5. Συμπεράσματα

5.1 Συμπεράσματα	46
5.2 Προτάσεις	47

Βιβλιογραφικές αναφορές	49
-------------------------	----

SUMMARY	59
---------	----

Παράρτημα	60
-----------	----



1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Φυτοφάρμακα και διεργασίες στο έδαφος

Κάθε χρόνο πωλούνται στην Ελλάδα κατά μέσο όρο 2.011 τόνοι δραστικής ουσίας μυκητοκτόνα καλλιεργειών, 3.192 τόνοι δραστικής ουσίας εντομοκτόνων και 2.178 τόνοι δραστικής ουσίας ζιζανιοκτόνων από τα οποία οι 615 τόνοι δραστικής ουσίας είναι τριαζίνες. Οι ακριβείς τιμές τις δεκαετίες 1995-2005 φαίνονται στου πίνακες 1.2.3.4 του παραρτήματος.

Η εφαρμογή μιας δραστικής ουσίας ακολουθείται από μια σειρά από διεργασίες που αφορούν είτε στην ρόφησή της, είτε στην μεταφορά της μέσα στο οικοσύστημα, είτε στην αποδόμησή της. Από την προσρόφηση της δραστικής ουσίας παρεμποδίζεται ο πλήρης έλεγχος των ζιζανίων (αφού ένα ποσοστό φυτοφαρμάκου παραμένει ανενεργό), δημιουργούνται φαινόμενα φυτοτοξικότητας στα σημεία εφαρμογής, ενώ αυξάνονται τα υπολείμματα σε καλλιέργειες που δεν έχουν ψεκασθεί (Csutoras et al., 2007). Η μεταφορά του φυτοφαρμάκου έχει και αυτή σαν αποτέλεσμα την μείωση στον έλεγχο των ζιζανίων, την μόλυνση των επιφανειακών και των υπογείων υδάτων αλλά και την φυτοτοξικότητα των φυτών μη-στόχων (Polati et al., 2006). Τέλος η αποδόμηση είτε με τη μορφή της διάσπασης είτε σαν εξάτμιση / εξάχνωση είτε σαν υδρόλυση ή σαν φωτόλυση εξαρτάται από την διαδικασία της ρόφησης καθώς η τελευταία προσδιορίζει την συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων στο εδαφικό διάλυμα (Muller et al., 2007). Η αποδόμηση έχει γενικά ευεργετικές ιδιότητες αφού ουσιαστικά αποτελεί το σύνολο των διαδικασιών που διασπούν τις πολύπλοκες χημικές ουσίες σε απλούστερα μόρια. (Brown et al., 1997). Εξαίρεση αποτελούν οι αλογονομένες φαινυλουρίες οι οποίες δεν είναι πολύ τοξική ομάδα φυτοφαρμάκων. Όμως η έκθεσή τους σε ακτίνες UV αυξάνει σημαντικά την τοξικότητά των διαλυμάτων τους. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη δημιουργία ενδιάμεσων τοξικών φωτοπροϊόντων τα οποία εξαφανίζονται γρήγορα. Σε συνθήκες περιβάλλοντος όμως η φωτοδιάσπαση είναι συνήθως αργή και τα φωτοπροϊόντα δεν μετακινούνται αρκετά μέσα στο έδαφος (Bonnemoy et al., 2004).

Το 20% με 70% της συνολικής δραστικής ουσίας που εφαρμόζεται στον αγρό παραμένει προσδεμένη στο χώμα. Η συγκράτηση αυτή μπορεί να είναι λιγότερο ή περισσότερο ισχυρή και να πραγματοποιείται με μόρια ρυπαντών, με τη δημιουργία μιας λεπτής ταινίας γύρω από τα σωματίδια του εδάφους, με επιφανειακή προσρόφηση, με απορρόφηση μέσα στο πορώδες, μέσω υδάτινης φάσης, μέσα στους μικρο- ή νανοπόρους του εδάφους σε υγρή ή στερεά μορφή και τέλος με χημικούς δεσμούς (Verstraete et al., 1996). Η προσρόφηση αποτελεί το σημαντικότερο



φαινόμενο με το οποίο οι ρυπαντές παραμένουν στο έδαφος και για το οποίο έχει γίνει και εξακολουθεί να γίνεται εκτεταμένη έρευνα. Έχει διαπιστωθεί λοιπόν ότι η προσρόφηση είναι το αποτέλεσμα πολλών μηχανισμών με τελικό αποτέλεσμα την συγκράτηση μιας χημικής ουσίας στο έδαφος. Τέτοιοι μηχανισμοί είναι ο υδροφοβικός μηχανισμός (hydrophobic partition), οι δυνάμεις van der Waals, οι δεσμοί υδρογόνου, η ανταλλαγή ανιόντων ή κατιόντων μεταξύ ρυπαντή και εδάφους, η μεταφορά ή η αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων, οι γέφυρες νερού και οι γέφυρες κατιόντων. Για καθέναν από αυτούς του μηχανισμούς δεν είναι δυνατό να προσδιοριστεί η ποσοτική του συνεισφορά στο τελικό αποτέλεσμα της προσρόφησης (Kah et al, 2006). Η αναφορά και μόνο των μηχανισμών της προσρόφησης καθιστά κατανοητό ότι η τελευταία επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες οι οποίοι συχνά είναι αλληλοσχετιζόμενοι. Τέτοιοι παράγοντες είναι η οργανική ουσία του εδάφους και το ποσοστό χουμικών οξέων σε αυτή, η άργιλος του εδάφους με τις διαφορετικές μορφές κρυσταλλικής άργιλου (καολινίτης, μοντμοριλλονίτης, βερμικουλίτης ιλλίτης) και τα υδροξειδία της άργιλου (Al, Fe), το pH εδάφους, η εδαφική θερμοκρασία και υγρασία (Chelme-Ayala et al., 2005). Το ποσοστό αρωματικών ενώσεων στην οργανική ουσία του εδάφους έχει αποδειχθεί ότι συνδέεται με την προσρόφηση κάποιων φυτοφαρμάκων στο έδαφος. Συγκεκριμένα, το ποσοστό των αρωματικών ενώσεων επηρεάζεται από το είδος των εδαφών, την χουμοποίηση που έχει προηγηθεί, τις καλλιεργητικές πρακτικές, την εφαρμογή αποβλήτων για τη βελτίωση των εδαφών και το βάθος του εδάφους. Όμως αυτή η διαπίστωση δεν μπορεί να γενικευθεί καθώς έχουν μελετηθεί φυτοφάρμακα των οποίων η προσρόφηση αυξάνεται με την αύξηση των αλειφατικών ενώσεων στο έδαφος και όχι με την αύξηση των αρωματικών ενώσεων (Farenhorst, 2006).

Οι ιδιότητες του ρυπαντή παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στην συμπεριφορά του μέσα στο έδαφος. Έτσι ο τρόπος και ο χρόνος της παραμονής ενός παρασιτοκτόνου στο έδαφος εξαρτάται από τις χημικά ενεργές ομάδες του, την οξύτητα ή αλκαλικότητα, την ικανότητα ιονισμού του, την υδατοδιαλυτότητα του, την πολικότητά του, την πτητικότητά του, το ηλεκτρικό φορτίο, το μέγεθος του ηλεκτρικού φορτίου κ.α. (Λόλας, 2003)

Σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση των φυτοφαρμάκων παίζει και η κλίση του εδάφους καθώς η τοπογραφία διαφοροποιεί τις υδρολογικές και πεδογενικές διαδικασίες με αποτέλεσμα την δημιουργία εδαφών με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες (Farenhorst, 2006).

Ο τρόπος καλλιέργειας και κυρίως η επεξεργασία του εδάφους μπορεί να διαφοροποιήσει τις φυσικές και βιολογικές ιδιότητες του εδάφους οι οποίες με τη σειρά τους μπορούν να επηρεάσουν τη συγκράτηση του φυτοφαρμάκου στο έδαφος (Gaynor et al., 1998). Η ενσωμάτωση φυτικών



σύμφωνα με τους Κώδικες Ορθής Γεωργικής Πρακτικής (ΚΟΓΠ). Η μετακίνηση του ψεκαστικού διαλύματος, η επιφανειακή απορροή, η διάβρωση του εδάφους και η αποστράγγιση είναι τρόποι επιβάρυνσης των επιφανειακών υδάτων. Σπανιότερα εμφανίζεται η απευθείας εφαρμογή φυτοφαρμάκων στο νερό για τον έλεγχο των ζιζανίων και των αλγών στους ορυζώνες και η επιβάρυνση μέσω ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων. Για τα υπόγεια νερά υπάρχουν δύο τρόποι με τους οποίους ένα ζιζανιοκτόνο μπορεί να ρυπάνει: η έκπλυση και τα φυσικά ανοίγματα.

Οι σπουδαιότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη μετακίνηση με οποιονδήποτε τρόπο ενός φυτοφαρμάκου προς το νερό είναι οι φυσικοχημικές ιδιότητες της δραστικής ουσίας, ο τρόπος εφαρμογής της και οι καλλιεργητικές πρακτικές, η σύσταση και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, οι κλιματικές συνθήκες, η τοποθεσία και η απόσταση του υδάτινου όγκου από το σημείο εφαρμογής (Katagi, 2006).

Έχει διαπιστωθεί ότι όταν η ρύπανση των υδάτων γίνεται με τη φυσική ροή του νερού τότε τα φυτοφάρμακα μεταφέρονται πολύ αργά μέσα από τα εδαφικά στρώματα προς τα υπόγεια νερά και η βιοδιάσπαση που συμβαίνει έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία διαφόρων ενδιάμεσων ενώσεων. Αυτές οι χημικές ενώσεις είναι γενικά πιο εύκολα μετακινούμενες από τα αρχικά μόρια και για αυτό μπορούν να φτάσουν στα υπόγεια νερά πιο γρήγορα. Αντίθετα όταν το φυτοφάρμακο δεν ακολουθεί τη φυσική ροή όπως σε περιπτώσεις λανθασμένης εφαρμογής ή ψεκασμού απευθείας στο νερό, τότε η αλληλεπίδραση εδάφους-φυτοφαρμάκου είναι πολύ σύντομη και δεν προλαβαίνει να συμβεί η βιοαποδόμηση (Guzzela et al., 2005).

Όταν το φυτοφάρμακο φτάσει σε ένα υδροφόρο ορίζοντα τα διάφορα συστατικά του αλληλεπιδρούν με τα μόρια της δραστικής ουσίας ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες της. Έτσι, κινητοποιούνται διαφορετικοί μηχανισμοί όταν το φυτοφάρμακο έρχεται σε επαφή με την επιφανειακή μικροστοιβάδα, το ίζημα, το νερό των πόρων του ιζήματος, τις διαλυμένες οργανικές ουσίες, τις αιωρούμενες ουσίες και τους υδρόβιους μικροοργανισμούς. Οι μηχανισμοί αυτοί είναι κυρίως διαδικασίες διάσπασης της χημικής ουσίας και χωρίζονται σε αβιοτικές και βιοτικές. Το pH, οι συγκεντρώσεις τις διαλυμένης και της αιωρούμενης οργανικής ουσίας, και η θερμοκρασία είναι από τους παράγοντες που ελέγχουν τις αβιοτικές διεργασίες (Katagi, 2006). Ακόμα, το βάθος του υδάτινου όγκου είναι αντιστρόφως ανάλογο της ταχύτητας των αβιοτικών διεργασιών αλλά και του χρόνου ημίσειας ζωής (Thurman et al., 2000). Η παρουσία δύο περιοχών είναι επίσης χαρακτηριστική : η περιοχή όπου αλληλεπιδρούν ο αέρας με το νερό και η περιοχή όπου αλληλεπιδρούν το νερό με το ίζημα (Katagi, 2006). Η εναπόθεση, η εξάτμιση η υδρόλυση (ενζυμική, καταλυόμενη από οξείδια μετάλλων ή βιοτικούς οργανισμούς) η οξειδωση (αβιοτική ή ενζυμική) και η



ύπαρξη μικροστοιβάδας που επηρεάζει την φωτοδιάσπαση (έμμεση και άμεση) συμβαίνει στην πρώτη περιοχή (Pehkonen et al., 2002). Στην περιοχή όπου αλληλεπιδρούν το νερό με το ίζημα συμβαίνουν οι διαδικασίες της οξείδωσης, της προσρόφησης, της συμπλοκοποίησης, της βιοδιάσπασης από μικροοργανισμούς και άλγη και η βιοαναστροφή του ιζήματος από διάφορα υδρόβια έντομα. Η περιοχή νερό – ίζημα θεωρείται ότι αποτελείται από δύο ετερογενείς φάσεις : ένα πιο μεγάλο και σταθερό σύστημα όπου το ίζημα είναι σταθεροποιημένο, όπως συμβαίνει σε μία λίμνη, και ένα πιο κινητικό και εύκολα αναμιγνυόμενο σύστημα όπου το ίζημα αναστρέφεται συχνά, όπως συμβαίνει σε ένα ποτάμι (Katagi, 2006)

Από όλες τις φυσικοχημικές διαδικασίες η προσρόφηση παίζει κι εδώ σημαντικό ρόλο καθώς ρυθμίζει την φυσική πρόσβαση των μικροοργανισμών σε ρυπαντές και την κινητικότητα των τελευταίων μέσα σε ένα υδάτινο σύστημα. Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες η προσρόφηση μπορεί να επιβραδύνει την διάσπαση ενός ρυπαντή καθώς τον απομακρύνει από τα ένζυμα που τον διασπούν, ενώ σε άλλες περιπτώσεις μπορεί να επιταχύνει τη διαδικασία διάσπασης (Pehkonen et al., 2002). Το κύριο προσροφητικό μέσο και στο νερό είναι η οργανική ουσία του ιζήματος η φύση της οποίας όπως και οι χημικές ιδιότητες του υπόλοιπου προσροφητικού μέσου επηρεάζουν τη συμπεριφορά των ρυπαντών στο ίζημα, διαφοροποιώντας δραστικά το χρόνο εκρόφησης από το ίζημα (Chefetz et al., 2004). Εκτός από την απευθείας επίδραση της προσρόφησης στο φυτοφάρμακο είναι συχνές οι περιπτώσεις όπου η πρώτη μπορεί να προκαλέσει μείωση στην φωτοδιάσπαση είτε μέσω της εξασθένισης του φωτός λόγω ανταγωνισμού, είτε με τη μεταφορά των προσροφημένων μορίων των ρυπαντών σε σημεία όπου δεν μπορεί να εισχωρήσει το φως, είτε κρατώντας προσροφημένες τις ενεργές ομάδες των φυτοφαρμάκων οι οποίες θα έπαιρναν μέρος στη φωτοδιάσπαση (Vela et al., 2004).

1.3 Μετακίνηση – εναπόθεση φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα

Η παρουσία φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα αναφέρθηκε για πρώτη φορά πριν 40 χρόνια όταν γινόταν σε παγκόσμια κλίμακα εκτεταμένη χρήση οργανοχλωριωμένων παραγώγων και συγκεκριμένα των DDT, lindane, και dieldrin, τα οποία ανιχνεύονταν όχι μόνο στην ατμόσφαιρα κοντά στο σημείο εφαρμογής αλλά και στις περιοχές κοντά στου Πόλους. Η εμφάνιση των φυτοφαρμάκων στον αέρα ή τα διάφορα κατακρημνίσματα και κυρίως στην ομίχλη (Rice et al., 1997), είναι αποτέλεσμα της διασποράς κατά την



εφαρμογή, της εξάτμισης μετά την εφαρμογή και της προσκόλλησης πάνω σε σωματίδια σκόνης που προέρχονται από την αποσάθρωση του εδάφους που έχει ψεκασθεί. Έτσι έχει αναφερθεί η ύπαρξη φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών που δεν είχαν ψεκασθεί εξαιτίας της κάθετης και οριζόντιας μεταφοράς από αγροτικές περιοχές σε ποσοστό 5 έως 10 φορές μειωμένα από την αντίστοιχη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα της αγροτικής περιοχής (Coupe et al., 2000). Σε ακραίες περιπτώσεις σωματίδια σκόνης, στα οποία είναι προσροφημένα παρασιτοκτόνα, μπορούν να ταξιδέψουν σε πολύ μεγάλες αποστάσεις (Majewski et al., 2000) όπως στην Αλάσκα μεταφερόμενα από την Ανατολική Ευρώπη και την Κεντροδυτική Ευρασία (Garbarino et al., 2002), ή στο Ηνωμένο Βασίλειο όπου οι ατμοσφαιρικοί τύποι μεταφέρθηκαν από την Ιταλία, τον Ατλαντικό Ωκεανό και τη Βόρεια Γαλλία (Lee et al., 1999), ή στον Καναδά όπου κάποιοι από τους τύπους μεταφέρθηκαν από τις Ηνωμένες Πολιτείες. (Tuduri et al., 2006). Επίσης υπάρχουν στοιχεία ότι οι οργανικές ενώσεις συμπεριλαμβανομένων και των φυτοφαρμάκων εναποτίθενται κατά προτίμηση σε περιοχές με μεγαλύτερο υψόμετρο. Η διασπορά λόγω ψεκασμού συμβάλει σε μεγάλο βαθμό στην παρουσία τύπων στην ατμόσφαιρα. Συγκεκριμένα η διασπορά σε απόσταση 3m είναι ίση με το 1% της ουσίας που εφαρμόστηκε (Erple et al., 2002) και αν η σταγόνα ψεκασμού έχει διάμετρο μικρότερη από 100-150μm μπορεί να μεταφερθεί σε μακρινές αποστάσεις πριν να φτάσει στο έδαφος. Ένα σημαντικό ποσοστό παρασιτοκτόνων δεν φτάνει ποτέ την περιοχή ψεκασμού αλλά εμφανίζεται στην ατμόσφαιρα αμέσως μετά την εφαρμογή. Η εξάτμιση είναι ένας τρόπος εφοδιασμού της ατμόσφαιρας μέρες μετά την αρχική εφαρμογή. Οι απώλειες στην ατμόσφαιρα μπορούν να κυμαίνονται από 2% έως 90% της εφαρμοζόμενης στο έδαφος δραστικής ουσίας. Το ποσοστό που εξατμίζεται από την επιφάνεια του φυτού είναι ακόμα μεγαλύτερο από τα αντίστοιχα στο έδαφος. Το ποσοστό όμως της εξάτμισης εξαρτάται κυρίως από: α) τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του φφ όπως η τάση ατμών, η διαλυτότητα στο νερό (K_H), η σταθερά προσρόφησης, β) τις περιβαλλοντικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία, η ταχύτητα, η υγρασία και η ισχύς του αέρα, η ηλιακή ακτινοβολία, η βροχή, η θερμοκρασία η υγρασία, η οργανική ουσία του εδάφους, τα χαρακτηριστικά της φυλλικής επιφάνειας της καλλιέργειας και γ) τις καλλιεργητικές πρακτικές όπως η ημερομηνία της εφαρμογής, οι δόσεις εφαρμογής, η ενσωμάτωση και η κατεργασία του εδάφους. Επίσης οι δραστικές ουσίες μπορεί να προσροφηθούν στις εδαφικές επιφάνειες οι οποίες έχουν την τάση να μειώνουν την εξάτμιση. Η εναπόθεση των φυτοφαρμάκων πίσω στο έδαφος γίνεται σε μικρότερο βαθμό με τα ρεύματα του αέρα. Η κύρια εναπόθεση σε ποσοστό μεγαλύτερο του 60% του συνολικού φυτοφαρμάκου της ατμόσφαιρας γίνεται μέσω του



εφαρμογή, της εξάτμισης μετά την εφαρμογή και της προσκόλλησης πάνω σε σωματίδια σκόνης που προέρχονται από την αποσάθρωση του εδάφους που έχει ψεκασθεί. Έτσι έχει αναφερθεί η ύπαρξη φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών που δεν είχαν ψεκασθεί εξαιτίας της κάθετης και οριζόντιας μεταφοράς από αγροτικές περιοχές σε ποσοστό 5 έως 10 φορές μειωμένα από την αντίστοιχη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα της αγροτικής περιοχής (Coupe et al., 2000). Σε ακραίες περιπτώσεις σωματίδια σκόνης, στα οποία είναι προσροφημένα παρασιτοκτόνα, μπορούν να ταξιδέψουν σε πολύ μεγάλες αποστάσεις (Majewski et al., 2000) όπως στην Αλάσκα μεταφερόμενα από την Ανατολική Ευρώπη και την Κεντροδυτική Ευρασία (Garbarino et al., 2002), ή στο Ηνωμένο Βασίλειο όπου οι ατμοσφαιρικοί τύποι μεταφέρθηκαν από την Ιταλία, τον Ατλαντικό Ωκεανό και τη Βόρεια Γαλλία (Lee et al., 1999), ή στον Καναδά όπου κάποιοι από τους τύπους μεταφέρθηκαν από τις Ηνωμένες Πολιτείες. (Tuduri et al., 2006). Επίσης υπάρχουν στοιχεία ότι οι οργανικές ενώσεις συμπεριλαμβανομένων και των φυτοφαρμάκων εναποτίθενται κατά προτίμηση σε περιοχές με μεγαλύτερο υψόμετρο. Η διασπορά λόγω ψεκασμού συμβάλει σε μεγάλο βαθμό στην παρουσία τύπων στην ατμόσφαιρα. Συγκεκριμένα η διασπορά σε απόσταση 3m είναι ίση με το 1% της ουσίας που εφαρμόστηκε (Erple et al., 2002) και αν η σταγόνα ψεκασμού έχει διάμετρο μικρότερη από 100-150μm μπορεί να μεταφερθεί σε μακρινές αποστάσεις πριν να φτάσει στο έδαφος. Ένα σημαντικό ποσοστό παρασιτοκτόνων δεν φτάνει ποτέ την περιοχή ψεκασμού αλλά εμφανίζεται στην ατμόσφαιρα αμέσως μετά την εφαρμογή. Η εξάτμιση είναι ένας τρόπος εφοδιασμού της ατμόσφαιρας μέρες μετά την αρχική εφαρμογή. Οι απώλειες στην ατμόσφαιρα μπορούν να κυμαίνονται από 2% έως 90% της εφαρμοζόμενης στο έδαφος δραστικής ουσίας. Το ποσοστό που εξατμίζεται από την επιφάνεια του φυτού είναι ακόμα μεγαλύτερο από τα αντίστοιχα στο έδαφος. Το ποσοστό όμως της εξάτμισης εξαρτάται κυρίως από: α) τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του φφ όπως η τάση ατμών, η διαλυτότητα στο νερό (K_H), η σταθερά προσρόφησης, β) τις περιβαλλοντικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία, η ταχύτητα, η υγρασία και η ισχύς του αέρα, η ηλιακή ακτινοβολία, η βροχή, η θερμοκρασία η υγρασία, η οργανική ουσία του εδάφους, τα χαρακτηριστικά της φυλλικής επιφάνειας της καλλιέργειας και γ) τις καλλιεργητικές πρακτικές όπως η ημερομηνία της εφαρμογής, οι δόσεις εφαρμογής, η ενσωμάτωση και η κατεργασία του εδάφους. Επίσης οι δραστικές ουσίες μπορεί να προσροφηθούν στις εδαφικές επιφάνειες οι οποίες έχουν την τάση να μειώνουν την εξάτμιση. Η εναπόθεση των φυτοφαρμάκων πίσω στο έδαφος γίνεται σε μικρότερο βαθμό με τα ρεύματα του αέρα. Η κύρια εναπόθεση σε ποσοστό μεγαλύτερο του 60% του συνολικού φυτοφαρμάκου της ατμόσφαιρας γίνεται μέσω του



νερού της βροχής (Erpple et al., 2002). Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί στο 0,5% του φυτοφαρμάκου που εφαρμόστηκε αρχικά (Goolsby et al., 1997). Έτσι έχουν καταγραφεί περιπτώσεις όπου οι συγκεντρώσεις παρασιτοκτόνων στο νερό της βροχής υπερβαίνει τα ανώτατα όρια για το πόσιμο νερό (Hill et al., 2002). Οι περισσότερες δραστικές ουσίες υφίστανται χημική διάσπαση και διάφορες μετατροπές στην ατμόσφαιρα οι οποίες μειώνουν την συγκέντρωσή τους. Για τις δραστικές ουσίες που δεν υδρολύονται γρήγορα η φωτοδιάσπαση είναι η πιο σημαντική διαδικασία διάσπασης στην ατμόσφαιρα. Η φωτοδιάσπαση μπορεί να συμβεί με άμεσες ή έμμεσες φωτοχημικές αντιδράσεις. Ο βαθμός, ο ρυθμός και ο μηχανισμός της φωτοδιάσπασης εξαρτώνται από περιβαλλοντικές συνθήκες, από τον τρόπο μεταφοράς του φυτοφαρμάκου, από μετεωρολογικές συνθήκες, την φυσική κατάσταση του φυτοφαρμάκου (αν είναι προσροφημένο κλπ). Στην έμμεση φωτόλυση η διάσπαση συμβαίνει με αντίδραση της δραστικής ουσίας με ρίζες/ιόντα που δημιουργήθηκαν από φωτόλυση. Στις περισσότερες περιπτώσεις αυτά είναι $\text{OH}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$, $\text{NO}_3^\cdot$ και δευτερευόντως το όζον. Η έμμεση φωτόλυση είναι η κύρια διαδικασία στον αέρα ιδιαίτερα για χημικές ενώσεις που δεν απορροφούν ηλιακό φως στο φάσμα του ορατού και άρα δεν μπορούν να υποστούν άμεση φωτόλυση. Για την πρόβλεψη των συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα εκτιμάται ότι η τοπική μεταφορά είναι ζήτημα λεπτών μετά την εφαρμογή -με τα πιο πτητικά να έχουν την μεγαλύτερη τάση να μετακινούνται μέσω αέρα σε μακρινές αποστάσεις ενώ τα λιγότερα πτητικά να συσσωρεύονται στο νερό και τους υδρόβιους οργανισμούς κοντά στην πηγή μόλυνσης (Kannan et al., 1995)- η μεταφορά στην ίδια περιοχή μπορεί να διαρκέσει ώρες ή μέρες, η μεταφορά σε περιοχές του ίδιου ημισφαιρίου διαρκεί μήνες ενώ η μεταφορά από το ένα ημισφαίριο στο άλλα μπορεί να διαρκέσει και ένα χρόνο. Η μεταφορά σε μεγάλη απόσταση και κατ' επέκταση η εναπόθεση σε περιοχές μακριά από την περιοχή εφαρμογής μειώνεται όσο η απόσταση μεγαλώνει. Παρόλα αυτά μπορεί να αποτελέσει πηγή μόλυνσης αν και σε μικρό ποσοστό σε μη αγροτικές περιοχές όπου η χρήση παρασιτοκτόνων είναι μικρή ή μηδενική όπως στην ατμόσφαιρα του Παρισιού (Granier et al., 1997) ή στο Κέντρο του Στρασβούργου όπου ανιχνεύθηκαν 13 διαφορετικά φυτοφάρμακα (Scheyer et al., 2005).

1.4 Πως επηρεάζουν τα φυτοφάρμακα

Η εισαγωγή στο περιβάλλον ουσιών τοξικών για τους ζωντανούς οργανισμούς έχει εκτός από το επιθυμητό αποτέλεσμα, που είναι η



καταπολέμηση των παρασίτων, και αρνητικές επιπτώσεις όπως είναι : η ελάττωση της βιοποικιλότητας, η ρύπανση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων καθώς και η αύξηση του κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία (Αλμπάνης, 1997).

Πολλές ομάδες ζιζανιοκτόνων -των οποίων ο τρόπος δράσης είναι η παύση της φωτοσύνθεσης- όταν εισαχθούν σε ένα υδάτινο περιβάλλον τότε σταματούν την φωτοσύνθεση των αλγών με αποτέλεσμα την μείωση ή την εξαφάνισή τους. Οι αλλαγές στους πληθυσμούς των αλγών επάγουν αλλαγές στον πληθυσμό της χλωρίδας και στην παραγωγικότητά της με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας του νερού. Καθώς δεν αυξάνεται το φυτοπλαγκτόν παρουσιάζεται μείωση στην αναπαραγωγή του ζωοπλαγκτόν και των οστρακόδερμων που τρέφονται με άλγη (Graymore et al., 2001). Έτσι έχει αποδειχθεί μείωση της βιοποικιλότητας από την εφαρμογή παρασιτοκτόνων η οποία κυμαίνεται από 15% έως 30% (Relyea et al., 2005).

Οι συγκεντρώσεις ρυπαντών που ανιχνεύονται στα επιφανειακά νερά συνήθως παρουσιάζουν εποχιακές διακυμάνσεις σε σχέση με τις εφαρμογές φυτοφαρμάκων στις καλλιέργειες. Αυτή η ακολουθία αποδεικνύει την αμεσότητα της ρύπανσης των υδάτων από τις γεωργικές πρακτικές. Επίσης έχει διαπιστωθεί ότι οι συγκεντρώσεις των προϊόντων διάσπασης είναι μεγαλύτερες στα υπόγεια νερά από τις συγκεντρώσεις των αρχικών ρυπαντών ενώ το αντίθετο συμβαίνει στα επιφανειακά ύδατα (Scriber et al., 2000). Στην παραπάνω διαπίστωση έρχεται να προστεθεί το γεγονός ότι σε πολλές περιπτώσεις τα προϊόντα διάσπασης μπορεί να είναι ίδιας τοξικότητας με τους αρχικούς ρυπαντές (Steen et al., 2001).

Οι κίνδυνοι από τις διάφορες ουσίες γίνονται μεγαλύτεροι επειδή οι τελευταίες έχουν την ιδιότητα να συσσωρεύονται στους οργανισμούς. Η συσσώρευση αυτή οφείλεται κυρίως στην κατανομή των ουσιών μεταξύ νερού και οργανικών διαλυτών. Οι διαλυτές ουσίες στους οργανικούς διαλύτες και σχεδόν αδιάλυτες στο νερό παρουσιάζουν την μεγαλύτερη συσσώρευση στους ιστούς των οργανισμών. Το φαινόμενο αυτό (βιοσυσσώρευση) λαμβάνει χώρα κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας. Καθώς ανεβαίνουμε στην τροφική αλυσίδα οι ρυπαντές δεν αποβάλλονται από τους οργανισμούς, λόγω έλλειψης κατάλληλων βιολογικών μηχανισμών αλλά συσσωρεύονται στους ιστούς και το αποτέλεσμα είναι η αύξηση των συγκεντρώσεών τους (Αλμπάνης, 1999). Έτσι τα ψάρια σαν ενδιάμεσος κρίκος της τροφικής αλυσίδας δρουν σαν μη πολικά υποστρώματα στα οποία μπορούν να προσροφούνται οι πιο λιπόφιλες οργανικές ενώσεις (Kasozí et al., 2006). Καθώς, τόσο τα πουλιά, όσο και ο άνθρωπος καταναλώνουν ψάρια αυξάνεται ο κίνδυνος έκθεσης σε παρασιτοκτόνα. Για τα ιχθυοφάγα πουλιά συγκεκριμένα, το ποσοστό οργανοχλωριωμένων



ενώσεων στο κέλυφος των αυγών τους είναι αντιστρόφως ανάλογο με την επιβίωση των νεογνών τους (Connell et al., 2002). Η παρουσία οργανοχλωριωμένων ενώσεων στο ανθρώπινο σώμα είναι συνεχής και έχει αναφερθεί παγκοσμίως. Υπολείμματα ανιχνεύονται στον λιπώδη ιστό και στον ορό ενώ σε πολλές περιπτώσεις η παρουσία των ρυπαντών στον άνθρωπο έχει σχετιστεί με την κατανάλωση ψαριών. Η έκθεση του ανθρώπου σε παρασιτοκτόνα μέσω της κατανάλωσης μολυσμένων ψαριών συνιστά το 60% έως 67 % της συνολικής έκθεσης σε παρασιτοκτόνα μέσω της τροφής σε έρευνες που έγιναν στην Κίνα (Jiang et al., 2005). Νέες έρευνες όμως αποδεικνύουν ότι η παρουσία παρασιτοκτόνων στον άνθρωπο σχετίζεται με την κατανάλωση πολλών άλλων τροφών όπως τα γαλακτοκομικά προϊόντα, το κόκκινο κρέας, τα αυγά, τα πουλερικά και φυσικά τα φρούτα. Αν και ισχύουν πλέον πολλές απαγορεύσεις στην εφαρμογή φυτοφαρμάκων κάθε χρόνο μόνο το 60% των φρούτων που καταναλώνουν οι Ευρωπαίοι δεν έχουν υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Αντίθετα το 36% έχει υπολείμματα κάτω από τα ανεκτά όρια (MRL) και το 4% έχει υπολείμματα πάνω από τα ανεκτά όρια για κατανάλωση (Rivas et al., 2007).

Ο μεταβολισμός και η εξαγωγή των διαφόρων ρυπαντών (και κυρίως των χλωριωμένων υδρογονανθράκων) από το ανθρώπινο σώμα είναι μια πολύ αργή διαδικασία. Ένας από τους πιο σημαντικούς τρόπους απέκκρισης είναι μέσω του θηλασμού (Czaja et al., 1997). Υπολείμματα παρασιτοκτόνων έχουν ανιχνευθεί στο μητρικό γάλα σε όλες σχεδόν τις χώρες : στις Ηνωμένες Πολιτείες, στο Ηνωμένο Βασίλειο, στο Βέλγιο, στην Πορτογαλία, στη Σουηδία, στη Φινλανδία, στην Ιταλία, στην Ισπανία, στη Νορβηγία, στη Γαλλία, στην Πολωνία, στη Σλοβενία, στην Κροατία, στην Τουρκία, στο Ισραήλ, στην Ιαπωνία, στην Ινδία, στην Ταϊλάνδη, στο Βιετνάμ, στην Ιορδανία, στο Καζακστάν, στη Γουατεμάλα, στο Ελ Σαλβαδόρ, στο Μεξικό, στην Αυστραλία, στην Κένυα, στη Νότια Αφρική, στη Νέα Ζηλανδία, στη Ζιμπάμπουε και στην Κένυα (Smith et al., 1999).

Η έκθεση σε παρασιτοκτόνα έχει συσχετισθεί με αύξηση στα περιστατικά με λέμφωμα non-Hodgkin's, με πολλαπλό μυέλωμα, με σάρκωμα μαλακών ιστών, με σάρκωμα πνευμόνων, με καρκίνο του παγκρέατος, του στομάχου, του ήπατος, της ουροδόχου κύστης, της χοληδόχου κύστης, με νόσο του Πάρκινσον, με νόσο Αλτσχάιμερ (Pastor et al., 2003). Ακόμα έχουν σχετισθεί με προβλήματα στην εγκυμοσύνη και στην παιδική ηλικία όπως αιφνίδιες αποβολές, μικρό σωματικό βάρος των νεογνών, παιδική λευχαιμία και υπογονιμότητα των ανδρών (Moline et al., 2000). Τέλος η έκθεση των γονιών σε φυτοφάρμακα πριν ή κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης ή η έκθεση των ίδιων των παιδιών σε φυτοφάρμακα για περίοδο μικρότερη της μίας εβδομάδας έχει σχετισθεί με περιστατικά παιδικού καρκίνου του



εγκεφάλου, με μείωση της λειτουργίας του ανοσοποιητικού συστήματος ενάντια σε ιούς, βακτήρια και παράσιτα, με εμφάνιση μαθησιακών προβλημάτων και με ανισορροπία στη λειτουργία του ορμονικού και ενδοκρινικού συστήματος (Samuel et al., 2003).

1.5 Η κατάσταση στην Ελλάδα

Ήδη από το 1984 είχαν αρχίσει να ανιχνεύονται στα επιφανειακά νερά της Ελλάδας τόσο εντομοκτόνα όσο και ζιζανιοκτόνα τα οποία παρουσίαζαν εποχιακές διακυμάνσεις ακολουθώντας τους ψεκασμούς στις καλλιέργειες της περιοχής (Albanis et al., 1986). Σε έρευνες που ακολούθησαν σε ποτάμια της κεντρικής Ελλάδας (στον Λούρο, στον Αραχθο, στον Αλιάκμονα, στον Λουδία και στον Αξιό) ανιχνεύθηκαν ζιζανιοκτόνα σε συγκεντρώσεις αρκετά μεγαλύτερες από ότι στα άλλα Μεσογειακά κράτη (Readman et al., 1993). Αργότερα, στα υπόγεια και επιφανειακά νερά της Κεντρικής Μακεδονίας ανιχνεύθηκαν ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα που μεταφέρθηκαν από τις καλλιεργούμενες εκτάσεις αλλά και φυτοφάρμακα που η χρήση τους είχε απαγορευθεί από το 1972 όπως το DDT, το aldrin, το endrin κ.α. (Albanis et al., 1998). Παράλληλα, ζιζανιοκτόνα, προϊόντα διάσπασης του atrazine και εντομοκτόνα ανιχνεύθηκαν στα υπόγεια νερά της Μακεδονίας και της Θράκης (Πιερία, Θεσσαλονίκη, Σέρρες, Καβάλα, Ορεστιάδα) σε συγκεντρώσεις που υπερέβαιναν σε μερικές περιπτώσεις τα μέγιστα επιτρεπτά όρια (Papastergiou et al., 2001). Μια μεγαλύτερης κλίμακας έρευνα σε δέκα ποτάμια (Αχελώο, Αλιάκμονα, Αλφειό, Ασωπό, Έβρο, Νέστο, Πηνειό και Στρυμόνα) και επτά λίμνες (Δοϊράνη, Μικρή και Μεγάλη Πρέσπα, Παμβώτιδα, Βεγορίτιδα, Βιστονίδα και Βόλβη) αποκάλυψε ότι όλα τα ζιζανιοκτόνα της ομάδας των τριαζινών και των φαινυλουρίων που χρησιμοποιούνταν περισσότερο στην γεωργία είχαν μεταφερθεί και ρυπάνει τους παραπάνω υδάτινους όγκους (Kotrikla et al., 2006). Όμως, ρύπανση από παρασιτοκτόνα έχει αναφερθεί εκτεταμένα και στο ίζημα των θαλασσών των περισσότερων λιμανιών και μαρίνων της ηπειρωτικής Ελλάδας (Θεσσαλονίκη, Ηγουμενίτσα, Άκτιο, Χαλκίδα, Ελευσίνα, Πειραιά, και Πάτρα) (Albanis et al., 2002). Όπως ήταν αναμενόμενο η ίδια κατάσταση παρουσιάστηκε και στο πόσιμο νερό της Αθήνας όπου δεκαπέντε (15) διαφορετικά οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα και τριαζίνες ανιχνεύθηκαν σε έρευνα που έγινε το 1992 (Tsiipi et al., 1996).

Σε άλλη έρευνα, θετικά δείγματα για εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα ανιχνεύθηκαν στο Ελληνικό γάλα και τα τυριά σε συγκεντρώσεις που παρουσίαζαν πτωτικές τάσεις σε σχέση με το παρελθόν (Mallatou et al.,



1997). Παρόμοια είναι η κατάσταση και στο ελληνικό ελαιόλαδο, όπου διαφόρων ειδών εντομοκτόνα κυρίως, ανιχνεύονται σε συγκεντρώσεις συνήθως χαμηλότερες από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια (Hiska et al., 1998). Από τους ελέγχους τις Ευρωπαϊκής Ένωσης ανιχνεύονται δείγματα προϊόντων φυτικής προέλευσης σε ποσοστό 4%-5% στα οποία η υπολειμματικότητα σε φυτοφάρμακα υπερβαίνει τα ανώτατα επιτρεπτά όρια (European Commission 1997, 2001 Report). Η ρύπανση από αγροχημικά δεν έχει αφήσει ανεπηρέαστη και την άγρια πανίδα αφού υπολείμματα οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων βρέθηκαν στα αυγά των άγριων υδρόβιων μεταναστευτικών πουλιών της χώρας μας (Goutner et al., 2005). Τέλος όπως είναι αναμενόμενο οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα εντοπίστηκαν και στο βρεφικό γάλα των Ελληνίδων μητέρων σαν αποτέλεσμα της διατροφής τους με φρέσκα λαχανικά και φρούτα με αντίστοιχες υπολειμματικότητες σε παρασιτοκτόνα (Schinas et al., 2000).



2. ΣΚΟΠΟΣ

2.1 Σκοπός της παρούσας εργασίας

Έχει διαπιστωθεί από πολλές μελέτες ότι η χρήση των φυτοφαρμάκων στη γεωργία έχει δημιουργήσει μια σειρά προβλημάτων ρύπανσης του περιβάλλοντος. Οι διεργασίες διασποράς ενός γεωργικού φαρμάκου στο περιβάλλον είναι πολυάριθμες και αλληλένδετες δημιουργώντας ένα μεγάλο αριθμό ερωτημάτων για τους τρόπους προφύλαξης της ανθρώπινης υγείας. Η μελέτη της υπολειμματικότητας ενός γεωργικού φαρμάκου έχει σκοπό να ερευνήσει σε συγκεκριμένες συνθήκες τον χρόνο παραμονής του στο γεωργικό προϊόν. Η ύπαρξη ενός γεωργικού φαρμάκου σε ένα γεωργικό προϊόν ουσιαστικά το εισάγει στην τροφική αλυσίδα, καθιστώντας το μέρος της διατροφής του επόμενου κρίκου, ο οποίος στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι τα παραγωγικά ζώα, τα οποία εκτρέφονται με σκοπό την διατροφή του επόμενου διατροφικού κρίκου δηλαδή του ανθρώπου.

Η μελέτη της υπολειμματικότητας ενός ζιζανιοκτόνου της ομάδας των τριαζινών γίνεται επειδή τα ζιζανιοκτόνα είναι μετά τα εντομοκτόνα οι πλέον χρησιμοποιούμενες ουσίες από την γεωργική χρήση (ΕΣΥΕ). Οι τριαζίνες αποτελούνται από έναν ετεροκυκλικό δακτύλιο με τρία άτομα N εναλλασσόμενα (οι συμμετρικές S-Τριαζίνες) ή όχι (οι ασύμμετρες) και τη ρίζα -NH- στις θέσεις 4 και 6 του δακτυλίου. Οι πλευρικές χημικά ενεργές ομάδες είναι αναλογα με το ζιζανιοκτόνο στη θέση 2 -Cl, -SCH₃ ή -OCH₂ και στις θέσεις 4 και 6 πάνω στο N διάφορα αλκύλια (Λόλας, 2003). Οι τριαζίνες παρουσιάζουν τις περισσότερες πωλήσεις στο σύνολο των ζιζανιοκτόνων ετησίως (στοιχεία ΕΣΥΕ) παρόλο που κάποιες δραστικές ουσίες όπως το atrazine, το simazine και το cyanazine χαρακτηρίζονται επικίνδυνες και έχουν αποσυρθεί από την Ελληνική Νομοθεσία (ημερομηνία απόσυρσης 31-12-1998).

Το Terbutylazine είναι -όπως θα εξηγηθεί στην συνέχεια- μια συμμετρική τριαζίνη η οποία είναι πολύ σταθερή στην υδρόλυση και στη φωτοδιάσπαση μέσα στο νερό, άρα διασπάται πολύ αργά μέσα σε οποιεσδήποτε υδάτινες συνθήκες. Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα σε όλα τα ψάρια και υψηλή τοξικότητα στους ασπόνδυλους υδρόβιους οργανισμούς. Η χρήση του ενέχει τον κίνδυνο της μεταφοράς και της ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα, της φυτοτοξικότητας σε μη στόχους υδρόβια φυτά και της μείωσης των πληθυσμών των υδρόβιων οργανισμών (ΕΡΑ, 1995).

Μια έρευνα σε συνθήκες αγρού είναι μια πιο ρεαλιστική μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν την υπολειμματική δράση ενός γεωργικού φαρμάκου γιατί παίρνει μέρος η γεωμορφολογία της περιοχής, το



μικροκλίμα, οι καλλιεργητικές συνήθειες που σωστά ή λανθασμένα έχουν εφαρμοστεί, τα αποτελέσματά τους στις ιδιότητες του εδάφους.

Η καλλιέργεια του αραβοσίτου στην οποία μελετήθηκε η υπολειμματικότητα του Terbutylazine είναι μια από τις πιο συχνές καλλιέργειες της περιοχής και το γεωργικό προϊόν που παράγεται χρησιμοποιείται ευρύτατα σαν ζωοτροφή στην περιοχή (Δ.Α.Α. Ιωαννίνων). Έτσι ο άνθρωπος είτε σαν καλλιεργητής είτε σαν καταναλωτής των ζώων που την καταναλώνουν έρχεται σε επαφή με τον αραβόσιτο.

Τέλος η περιοχή που έγινε το πείραμα (ο κάμπος του Καλπακίου) είναι η δεύτερη πιο παραγωγική περιοχή του Νομού Ιωαννίνων. Χαρακτηρίζεται από μικρές εκμεταλλεύσεις στις οποίες η μονοκαλλιέργεια του αραβοσίτου και της μηδικής έχει εμφανίσει τις δυσμενείς επιπτώσεις που αναμένονται, αλλά η έλλειψη ενημέρωσης του αγροτικού πληθυσμού και η γεωγραφική απομόνωση του ορεινού κυρίως Νομού (με την αντίστοιχη έλλειψη ζωοτροφών κατά τους χειμερινούς μήνες) έχει σαν αποτέλεσμα την συνέχιση αυτής της λανθασμένης γεωργικής πρακτικής.

Σκοπός της παρούσας έρευνας λοιπόν είναι η μελέτη της υπολειμματικότητας του ζιζανιοκτόνου Terbutylazine σε καλλιέργειες αραβοσίτου στην περιοχή Ιωαννίνων.

Ο σχεδιασμός όμως του πειράματος επιτρέπει και την παρατήρηση της μεταφοράς του ζιζανιοκτόνου σε πολύ μικρή απόσταση από το σημείο εφαρμογής.

Τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια από τους γεωργούς της περιοχής για παραγωγή βιολογικών ζωοτροφών. Ο πολυτεμαχισμός όμως των καλλιεργούμενων εκτάσεων έχει σαν αποτέλεσμα βιολογικά καλλιεργούμενα αγροτεμάχια να είναι σε πολύ μικρή απόσταση από συμβατικά. Όπως είναι λογικό η μεταφορά των φυτοπροστατευτικών προϊόντων είναι αναπόφευκτη και η ανίχνευσή τους, κατά τη διάρκεια των ελέγχων από τους διάφορους ελεγκτικούς οργανισμούς έχει σαν αποτέλεσμα κυρώσεις για τους παραγωγούς. Συγκεκριμένα ο κανονισμός 2092/91 που διέπει την παραγωγή των βιολογικών προϊόντων αναφέρει : "...Η παραγωγή πρέπει να πραγματοποιείται σε μονάδα της οποίας τα αγροτεμάχια [...] είναι σαφώς διαχωρισμένα από τα αντίστοιχα οποιασδήποτε άλλης μονάδας η οποία δεν τηρεί τους κανόνες παραγωγής του παρόντος κανονισμού..." (KAN 2091/91, Παράρτημα III Ελάχιστες απαιτήσεις ελέγχου και μέτρα ασφάλειας στο πλαίσιο του καθεστώτος ελέγχου των άρθρων 8 και 9, Α Γεωργικές εκμεταλλεύσεις που παράγουν φυτά και φυτικά προϊόντα, Παράγραφος 1).

Σε κανένα σημείο του κανονισμού και των εγκυκλίων του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων δεν αναφέρεται το φαινόμενο που συναντάμε στην ελληνική ύπαιθρο δηλαδή η γειτνίαση βιολογικών και συμβατικών καλλιεργούμενων αγροτεμαχίων.



Έτσι με αυτό τον σχεδιασμό του πειράματος μας επιτρέπεται να ερευνήσουμε το σενάριο όπου ένας βιοκαλλιεργητής, συνειδητοποιημένος απέναντι σε θέματα δημόσιας υγείας και νομότυπος αφού έχει διαχωρίσει σαφώς τα αγροτεμάχιά του από τα υπόλοιπα (ώστε ανά πάσα στιγμή οποιοσδήποτε από τους ελεγκτικούς οργανισμούς μπορεί να προσδιορίσει τα βιολογικά αγροτεμάχια), προσπαθεί να παράγει βιολογικά προϊόντα. Αυτή η μεταπτυχιακή εργασία έρχεται να ερευνήσει πόσο βιολογικά είναι τα προϊόντα που θα παραχθούν όταν ένα σαφώς διαχωρισμένο, βιολογικά καλλιεργημένο, αγροτεμάχιο γειτνιάζει με ένα αγροτεμάχιο καλλιεργημένο με συμβατικές μεθόδους.

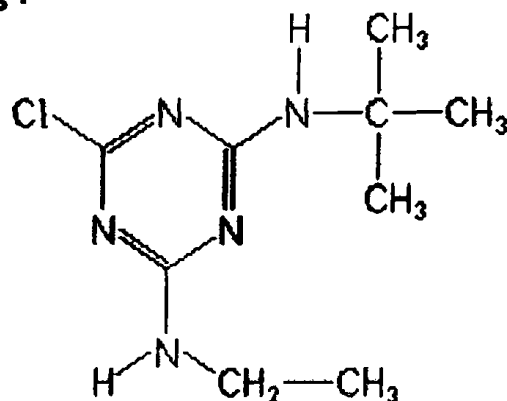
Η απάντηση στο ερώτημα πριν καν ξεκινήσει το πείραμα έχει μόνο μία από τις δύο απαντήσεις: Τα προϊόντα είναι βιολογικά ή δεν μπορούν να χαρακτηριστούν βιολογικά. Στην πρώτη περίπτωση το παρακάτω πείραμα έρχεται να δώσει ένα ακόμα επιχείρημα στο ερώτημα "γιατί να παράγει κάποιος βιολογικά", καθώς αν τα προϊόντα αποδειχθούν βιολογικά τότε η παραγωγή τους είναι μια σχετικά φθηνή διαδικασία που μπορεί να ο εφαρμόσει ο καθένας. Στην περίπτωση όμως που τα προϊόντα δεν μπορούν να χαρακτηρισθούν ως βιολογικά τότε ξεκινάει μία σειρά προβληματισμών που αφορούν:

- Στην ευθύνη του βιοκαλλιεργητή που έχει εφαρμόσει βιολογικές μεθόδους και το τελικό προϊόν δεν είναι βιολογικό, αλλά παρόλα αυτά κινδυνεύει να χάσει την πιστοποίησή του, την οικονομική ενίσχυση και το κέρδος από την πώληση του προϊόντος.
- Στην υγεία του καταναλωτή ο οποίος αγοράζει ένα βιολογικό προϊόν αυξημένης αξίας το οποίο (αν τύχει να μην ελεγχθεί και φτάσει στην αγορά με την πιστοποίηση του βιολογικού) δεν έχει καμία διαφορά από ένα προϊόν συμβατικής καλλιέργειας.
- Στις προοπτικές της ελληνικής βιολογικής γεωργίας των μικρών γεωργικών εκμεταλλεύσεων



2.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες Terbuthylazine

Συντακτικός Τύπος :



Κοινή Ονομασία : Terbuthylazine

Χημική Ονομασία : N²- *tert*-butyl-6-chloro N⁴-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine (IUPAC)

6-chloro-*N*-(1,1-dimethylethyl)-*N'*-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine (CA)

Εμπορικές ονομασίες: Gardoprim, Primatol M, Primatol M80, Sorgoprim, Bellacide 325, and Bellacide 329

Χημική Κατηγορία : Τριαζίνη

Μοριακός Τύπος : C₉H₁₆ClN₅

Μοριακό Βάρος : 229.7

Φυσική Μορφή : Υπόλευκο, λεπτόκοκκο κηρώδες σφαιρικό στερεό

Σημείο τήξης : 177 – 179,3 °C

Τάση ατμών : 5,8 x 10⁻⁷ mm Hg στους 25°C

K_{o/w} : 1,6 x 10³

Log K_{o/w} : 3.21 ± 0.0369

K_{oc} : 500 ml g⁻¹

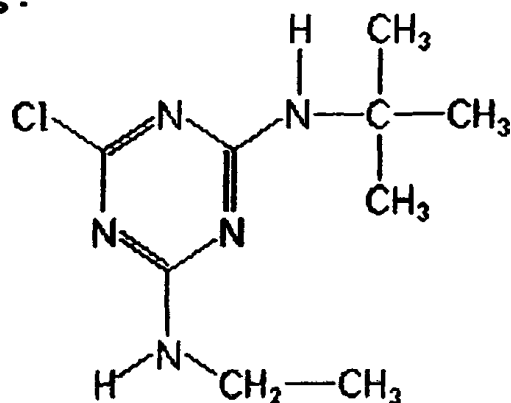
K_f : 3,99 (1/_n=0.92)

pH: 6.6 - 7.8 στους 25 °C



2.2 Φυσικοχημικές ιδιότητες Terbutylazine

Συντακτικός Τύπος :



Κοινή Ονομασία : Terbutylazine

Χημική Ονομασία : N²- *tert*-butyl-6-chloro N⁴-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine (IUPAC)

6-chloro-*N*-(1,1-dimethylethyl)-*N'*-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine (CA)

Εμπορικές ονομασίες: Gardoprim, Primatol M, Primatol M80, Sorgoprim, Bellacide 325, and Bellacide 329

Χημική Κατηγορία : Τριαζίνη

Μοριακός Τύπος : C₉H₁₆ClN₅

Μοριακό Βάρος : 229.7

Φυσική Μορφή : Υπόλευκο, λεπτόκοκκο κηρώδες σφαιρικό στερεό

Σημείο τήξης : 177 – 179,3 °C

Τάση ατμών : 5,8 x 10⁻⁷ mm Hg στους 25°C

K_{o/w} : 1,6 x 10³

Log K_{o/w} : 3.21 ± 0.0369

K_{oc} : 500 ml g⁻¹

K_f : 3,99 (¹/_n=0.92)

pH: 6.6 - 7.8 στους 25 °C



Διαλυτότητα σε διάφορους διαλύτες στους 25°C:

Νερό.....8.5 ppm

Ακετόνη.....41000 ppm

Αιθανόλη.....15000 ppm

τολουόλη.....10400 ppm

n-Οκτανόλη.....12500 ppm

Σταθερότητα στο νερό (ημι-ζωή στο νερό στους 20°C)

Σε pH 1 : 8 d

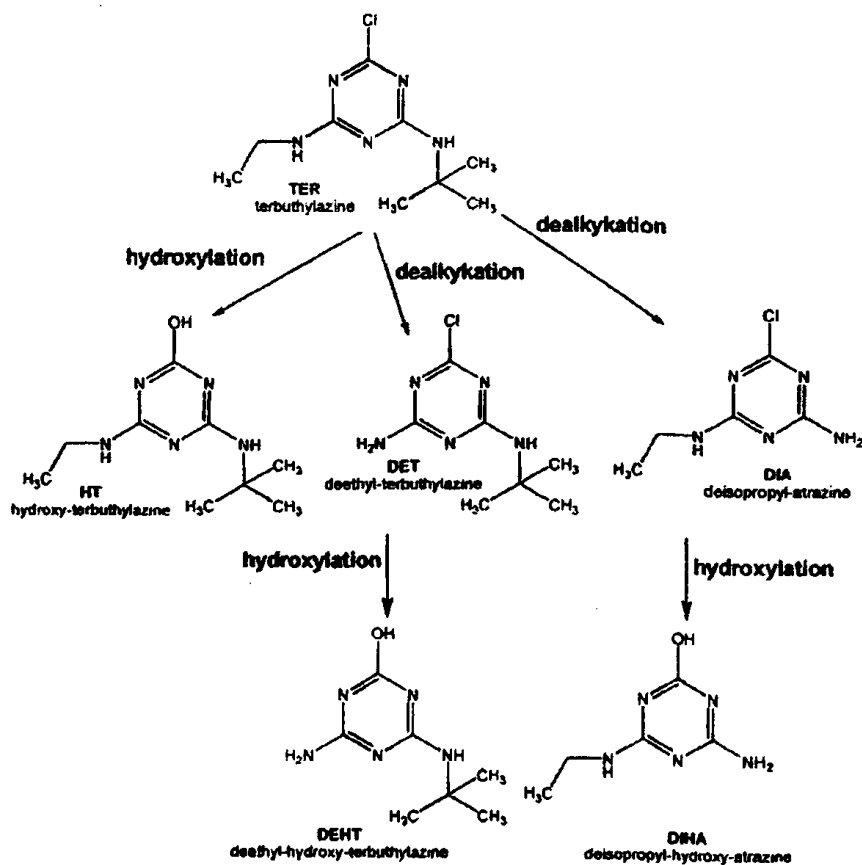
Σε pH 5 : 86 d

Σε pH 7 : >200 d

Σε pH 9 : >200 d

Σε pH 13 : 13 d

Πορεία διάσπασης του Terbutylazine στο έδαφος (Papadopoulos et al., 2007)



Σταθερότητα : Δεν αντιδρά με μέταλλα, ιόντα μετάλλων, σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες και στο ηλιακό φως



Ιστορία

Το Terbutylazine καταχωρήθηκε για πρώτη φορά στην Αμερική το 1975 σαν ζιζανιοκτόνο. Έκτοτε το 1986 καταχωρήθηκε και για τη μικροβιοστατική δράση του και για την απομάκρυνση των άλγεων.

Χρήσεις

Παρασιτοκτόνο : Προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο στο καλαμπόκι, κουκιά, μπιζέλι, σπαράγγι, αμπέλι, μηλιά, ροδακινιά, πατάτα, κ.α.

Απομάκρυνση άλγεων μυκήτων και βακτηριών

Υδάτινα βιομηχανικά συστήματα : Σε κλειστά ψυκτικά συστήματα ,πτητικά συστήματα και σε συστήματα ανταλλαγής θερμότητας ανακυκλωμένου νερού εμπορικού/βιομηχανικού χαρακτήρα για την απομάκρυνση των βρύων, άλγεων

Υδάτινες οικιστικές περιοχές : Απομάκρυνση βρύων , άλγεων από διακοσμητικές λίμνες

Εξωτερικοί χώροι : Διατήρηση υδάτινων χώρων για παραγωγή μη-φαγώσιμων προϊόντων

Κίνδυνος για την υγεία

Είναι γενικά χαμηλής οξείας τοξικότητας και γι'αυτό ανήκει στην Κατηγορία Τοξικότητας III (επιβλαβή) για χορήγηση μέσω του στόματος, του δέρματος και της αναπνοής. Είναι μετρίως ερεθιστικό για τα μάτια και ελαφρώς ερεθιστικό για το δέρμα.

Τοξικότητα στόματος σε ποντικούς : LD_{50} 1000 - 1590 mg/kg (αρσενικά)
1503 mg/kg (θηλυκά)

Τοξικότητα 4 hr αναπνοής σε ποντικούς LC_{50} >5.3 mg/L

Τοξικότητα μέσω δέρματος σε ποντικούς LD >2000 mg/kg

Σε μελέτες χρόνιας τοξικότητας και καρκινογένεσης με ποντικούς και αρουραίους παρατηρήθηκε μείωση στην αύξηση του σωματικού βάρους και στην κατανάλωση τροφής. Σε δύο μελέτες με ποντικούς και αρουραίους δεν παρατηρήθηκε καμία αύξηση στους όγκους, ενώ σε μία τρίτη μελέτη παρατηρήθηκε αύξηση στην δημιουργία όγκων, αλλά σε δόσεις που προκαλείται εκτεταμένη συστηματική τοξικότητα. Με βάση τις παραπάνω



έρευνες ταξινομείται στην κατηγορία D για καρκινογένεση (κατηγορία όπου κατατάσσονται οι χημικές ουσίες για τις οποίες δεν υπάρχουν επαρκείς αποδείξεις για καρκινογένεση στον άνθρωπο)

Ανεκτή ημερήσια δόση για τον άνθρωπο 2,2μg/kg σωματικού βάρους.

Ανεκτή ημερήσια δόση για το πόσιμο νερό 7μg/l (WHO,2003)

Συμπεριφορά στο περιβάλλον

Υδρόλυση : Σταθερό στην υδρόλυση : Σταθερό σε αποστειρωμένα υδατικά διαλύματα με pH 7 και 9, σχετικά σταθερό σε pH 5.

Φωτοδιάσπαση : Σταθερό σε υδατικά διαλύματα σε pH 7 για 30 ημέρες.

Αερόβιος υδάτινος μεταβολισμός : Διασπάται πολύ αργά κάτω από αερόβιες υδατικές συνθήκες.

Κίνδυνος από τη συμπεριφορά στο περιβάλλον : Το Terbutylazine είναι ανθεκτικό στις περισσότερες υδατικές συνθήκες.

Οικολογικές επιπτώσεις

Μη-τοξικό για τα πτηνά σε χρόνια και οξεία χρήση από το στόμα με LD₅₀ > 2.510mg/kg

Μετρίως τοξικό για τα ψάρια : LC₅₀ 3.4 ppm για τα ψάρια του γλυκού νερού
LC₅₀ 7.5 ppm για τα ψάρια του αλμυρού νερού.

Ελαφρώς τοξικό για τα ασπόνδυλα : EC₅₀ 50,9 ppm

Πολύ τοξικό για τα θαλασσινά ασπόνδυλα αν έρθει σε απευθείας εφαρμογή στο νερό EC₅₀ 109,7 μg/l

Φυτοτοξικό για υδρόβια φυτά.



3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Περιγραφή αγρού

Στο Νομό Ιωαννίνων στο Δήμο Καλπακίου, στον κάμπο του Καλπακίου κάτω από την Ιερά Μονή Βελάς επιλέχθηκε ένα αγροτεμάχιο 7 στρεμμάτων το οποίο κατά τα 3 προηγούμενα χρόνια καλλιεργούνταν με μηδική στην οποία δεν γινόταν εφαρμογή κανενός ζιζανιοκτόνου ή εντομοκτόνου.



Σχήμα 1. Νομός Ιωαννίνων



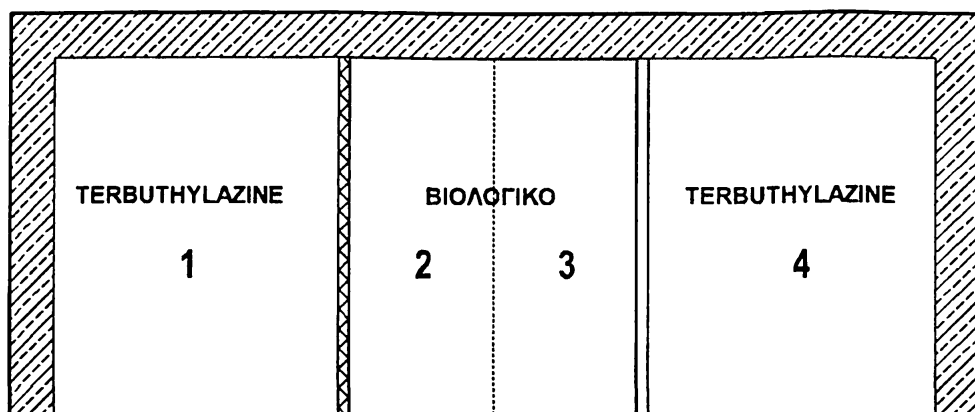
Σχήμα 2. Δήμος Καλπακίου

Από το αγροτεμάχιο χρησιμοποιήθηκε μόνο ένα τμήμα μήκους 126m και πλάτους 94m.



Εικόνα 1. Ο κάμπος Καλπακίου και σε περίγραμμα το αγροτεμάχιο αναφοράς

Στις 3 Ιουνίου 2006 έγινε φρεζάρισμα σε βάθος 25-30cm και χάραξη του αγρού όπως φαίνεται στο σχήμα 3



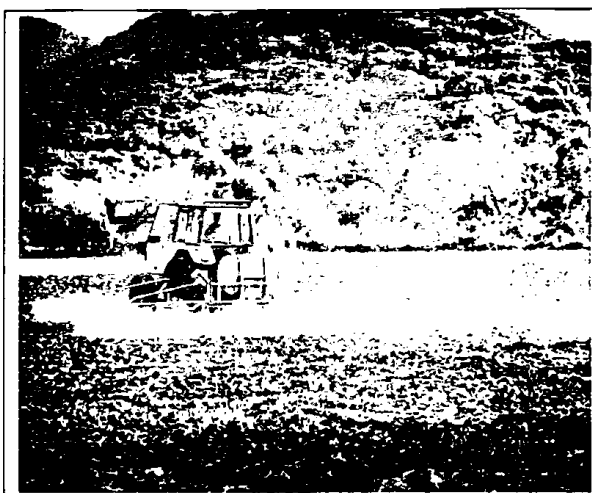
Σχήμα 3. Η χάραξη του αγροτεμαχίου

Στις 4 Ιουνίου 2006 έγινε η σπορά του αραβοσίτου (ποικιλία Costanza) με απόσταση φύτευσης 80cm. Σε μια λωρίδα εδάφους 2m περιμετρικά του αγροτεμαχίου και όπως φαίνεται στο σχήμα δεν έγινε σπορά ώστε να αναπτυχθεί η βλάστηση της περιοχής. Το αγροτεμάχιο 1 είχε διαστάσεις 30m x 40m. Ανάμεσα από το τεμάχιο 1 και 2 σε ένα διάδρομο 1m δεν έγινε σπορά. Τα τεμάχια 2 και 3 είχαν έκταση 20m x 30m. Ανάμεσα στο τεμάχιο 3 και 4 σε ένα διάδρομο πλάτους 1m δεν έγινε σπορά. Την ίδια μέρα στο διάδρομο ανάμεσα από το τεμάχιο 1 και 2 ανοίχθηκε αυλάκι βάθους 15cm και στήθηκε ένας φράκτης από σιδερόβεργες και λινάτσα (φωτ)

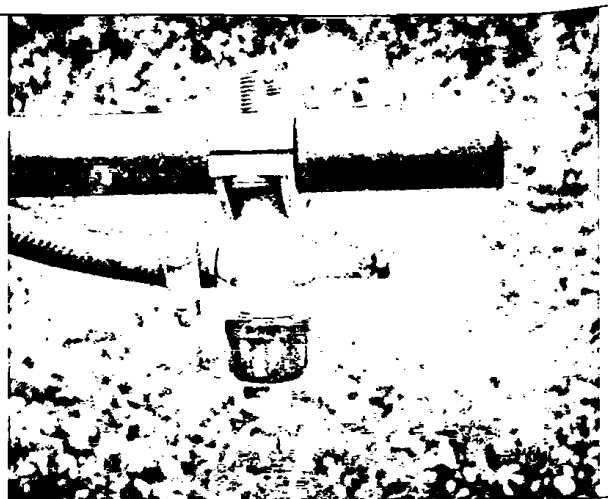


Εικόνα 2. Το αγροτεμάχιο με τον τεχνητό φράκτη.

Στις 11 Ιουνίου 2006 έγινε ο ψεκασμός με παρελκόμενο ψεκαστικό μηχανήμα εφοδιασμένο με μπεκ 1,5mm με το εμπορικό σκεύασμα Axion Puro (δραστική ουσία terbuthylazine 50% β/ο) σε δόση 200ml/50litνερού/στρέμμα. Ψεκάστηκε το τεμάχιο 1, ο γεωργικός ελκυστήρας βγήκε στον ακαλλιέργητο περιμετρικό διάδρομο και κατόπιν ψεκάστηκε το τεμάχιο 4.



Εικόνα 3. Ο ψεκασμός



Εικόνα 4. Μπεκ

Η άρδευση του αγρού έγινε με κατάκλιση. Καθώς οι κλιματικές συνθήκες ευνοούσαν, η πρώτη άρδευση έγινε στις 11 Ιουλίου, η δεύτερη στις 29 Ιουλίου και η τελευταία στις 17 Αυγούστου.

Η καλλιέργεια συγκομίστηκε την 1^η Δεκεμβρίου 2006.

3.2 Δειγματοληψίες

Η πρώτη δειγματοληψία για το χώμα έγινε την ημέρα του ψεκασμού (ημέρα 0) και ακολούθησε δειγματοληψία μετά από 8,15,30,60 και 90 μέρες. Συγκεκριμένα στις 18 Ιουνίου, στις 25 Ιουνίου, στις 10 Ιουλίου στις 9 Αυγούστου και στις 8 Σεπτεμβρίου 2006

Κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών λαμβάνονταν χώμα από 0 έως 5cm βάθος από 7 διαφορετικά σημεία κάθε τεμαχίου (κάθε μία από τις 4 άκρες του αγροτεμαχίου και από 2 ενδιάμεσα σημεία καθώς και από το κεντρικό). Το χώμα συγκεντρωνόταν αναμιγνύονταν και ποσότητα 500g μεταφερόταν σε πλαστικές σακούλες και αποθηκεύονταν στους -12°C μέχρι τη μέρα της ανάλυσης.

Για τους φυτικούς ιστούς η πρώτη δειγματοληψία έγινε όταν τα φυτά έφτασαν τα 10cm στις 20 Ιουνίου. Σε αντιστοιχία με τις δειγματοληψίες



χώματος, οι δειγματοληψίες φυτικών ιστών έγιναν μετά από 8,15,30,60 και 90 μέρες από την θεωρούμενη σαν μέρα 0. Συγκεκριμένα στις 28 Ιουνίου, στις 5 Ιουλίου, στις 20 Ιουλίου, στις 19 Αυγούστου και στις 18 Σεπτεμβρίου. Η δειγματοληψία περιλάμβανε εκρίζωση ολόκληρων φυτών από 7 διαφορετικά σημεία του κάθε τεμαχίου (κάθε μία από τις 4 άκρες του αγροτεμαχίου και από 2 ενδιάμεσα σημεία καθώς και από το κεντρικό) διαχωρισμό των ριζών από τους βλαστούς και τα φύλλα, τοποθέτηση σε πλαστικές αδιαφανείς σακούλες και αποθήκευση στους -12°C μέχρι την ανάλυση.

3.3 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους του αγροτεμαχίου

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά του εδάφους

ΑΜΜΟΣ %	44
ΑΡΓΙΛΛΟΣ %	25
ΙΛΥΣ %	31
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ	L
pH (H ₂ O 1:1)	5.2
ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (μs/cm) (20°C)	332
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΟΥΣΙΑ %	2.24
ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ (meq/100g εδ.)	18,77
Na ⁺ (meq/100g εδ.)	0,09
K ⁺ (meq/100g εδ.)	0,76
Ca ⁺⁺ (meq/100g εδ.)	11,02
Mg ⁺⁺ (meq/100g εδ.)	1,49

3.4 Αντιδραστήρια - διαλύτες

Οι οργανικοί διαλύτες εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκαν (δichlorοmethάνιο, ακετόνη, ακετονιτρίλιο, και κανονικό εξάνιο) είναι Pestiscan (Labscan Ltd.) καθαρότητας 99,8%.

Το Na₂SO₄ καθαρότητας 99% είναι J.P. Baker

Ο ενεργός άνθρακας που χρησιμοποιήθηκε είναι Supelco



Οι πρότυπες ουσίες του terbuthylazine και του bromophos-ethyl είναι Riedel-de-Haen

Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν Whatman Puradisc™ 25AS διαμέτρου 0,2μm

3.5 Προετοιμασία

Τα δείγματα εδάφους έμειναν στο εργαστήριο για 2 μέρες σε θερμοκρασία δωματίου, σκεπασμένα με αδιαφανές υλικό για να αποτραπεί η φωτοδιάσπαση και να ξεραθούν. Ακολούθησε λειοτρίβηση, πλήρης ομογενοποίηση και πέρασμα από κόσκινο 2 mm.

3.6 Εκχύλιση εδάφους

Ποσότητα 5g εδάφους μεταφέρθηκε σε δοκιμαστικό σωλήνα όπου προστέθηκαν 10 ml απιονισμένο νερό και 20 ml ακετονιτρίλιο. Το δείγμα έμεινε στο λουτρό υπερήχων για 15 λεπτά. Προστέθηκαν 20 ml διχλωρομεθάνιο και το δείγμα φυγοκεντρήθηκε για 10 λεπτά στις 3500 στροφές/λεπτό. Ακολούθησε λήψη της υπερκείμενης φάσης σε σφαιρικές φιάλες, ξήρανση με μικρή ποσότητα άνυδρου Na_2SO_4 και πέρασμα μέσα από ηθμό υαλοβάμβακα. Η διαδικασία επαναλήφθηκε 2 φορές και το Na_2SO_4 ξεπλύθηκε με 10 ml διχλωρομεθανίου. Το δείγμα συμπυκνώθηκε σε συσκευή περιστρεφόμενου εξανεμιστήρα (Rotary evaporator) στους 38°C μέχρι όγκου μικρότερου των 2 ml. Έγινε αλλαγή διαλύτη με 10 ml ακετόνης και ακολούθησε συμπύκνωση σε ήπιο ρεύμα αζώτου μέχρι όγκου 1 ml. Η ανάλυση έγινε σε αέριο χρωματογράφο (GC) με ανιχνευτή αζώτου φωσφόρου (NPD).

3.7 Προετοιμασία δείγματος βλαστών - φύλλων

Το δείγμα πλύθηκε για να απομακρυνθεί το χώμα και έμεινε να στεγνώσει πάνω σε διηθητικό χαρτί σε συνθήκες δωματίου. Ζυγίστηκε και κόπηκε σε μηχανικό μύλο. Ποσότητα 50g λειοτριβήθηκε με προσθήκη μικρής ποσότητας άνυδρου θειικού νατρίου. Ακολούθησε ζύγιση των 10g που



χρησιμοποιήθηκαν για την εκχύλιση και φύλαξη του υπολοίπου σε βαθιά ψύξη.

3.8 Εκχύλιση Φυτικών Ιστών

Σε πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες μεταφέρθηκαν 10g δείγματος και προστέθηκαν 40 ml μίγματος διαλυτών διχλωρομεθάνιου και ακετόνης σε αναλογία 4:1. Το δείγμα αναδεύτηκε σε δονούμενη τράπεζα οριζόντιας παλινδρόμησης για 25 min και φυγοκεντρήθηκε για 12 min στις 3500 στροφές /λεπτό. Η υπερκείμενη φάση μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη αφού πέρασε μέσα από μικρή ποσότητα άνυδρου Na_2SO_4 και ηθμό υαλοβάμβακα και η διαδικασία επαναλήφθηκε με άλλα 40 ml μίγματος διαλυτών. Το Na_2SO_4 ξεπλύθηκε με 10 ml μίγματος διαλυτών το οποίο επίσης συγκεντρώθηκε στη σφαιρική φιάλη. Ακολούθησε συμπύκνωση σε rotary evaporator στους 38°C μέχρι όγκου μικρότερου των 2 ml. Για την συγκράτηση των συνεκχυλιζόμενων ουσιών το δείγμα πέρασε από στήλη clean up με μικρή ποσότητα Na_2SO_4 , 1g ενεργού άνθρακα (carbon black), μικρή ποσότητα Na_2SO_4 και ηθμό υαλοβάμβακα. Η στήλη ξεπλύθηκε με 20ml μίγματος διαλυτών και το δείγμα συμπυκνώθηκε ξανά μέχρι όγκου μικρότερου των 2 ml σε rotary evaporator στους 38°C . Το δείγμα συμπυκνώθηκε σε ήπιο ρεύμα αζώτου ενώ ταυτόχρονα έγινε αλλαγή διαλύτη σε κανονικό εξάνιο και το τελικό δείγμα όγκου 1 ml πέρασε από φίλτρα Puradisc 25AS με διάμετρο πόρων $0,2\mu\text{m}$ πριν αναλυθεί σε αέριο χρωματογράφο (GC) με ανιχνευτή αζώτου φωσφόρου (NPD).

3.9 Πρότυπα διαλύματα

Πρότυπα διαλύματα των 100ppm terbutylazine και bromophos ethyl διατηρούνταν σε ψυγείο στους 4°C . Κάθε εβδομάδα δημιουργούνταν 3 πρότυπα διαλύματα όγκου 1 ml : α) με 5ppm terbutylazine, β) με 5 ppm bromophos ethyl και γ) με 5ppm terbutylazine και 5 ppm bromophos ethyl.



3.10 Χρωματογραφικές συνθήκες – Θερμοκρασιακό πρόγραμμα

Χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος (GC) της σειράς Hewlett Packard 5890 με ανιχνευτή αζώτου φωσφόρου (NPD). Η τριχοειδής στήλη του αέριου χρωματογράφου ήταν DB-5 (25 m × 0,2 mm I.D.) πάχους 0.33 μm . Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το άζωτο, ενώ το υδρογόνο και ο αέρας χρησιμοποιήθηκαν για τον ανιχνευτή. Ο όγκος του δείγματος που έγιναν οι ενέσεις ήταν 1 μl

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε είχε ως εξής :

Έναρξη στους 150°C για 2 λεπτά.

Ανοδος μέχρι τους 210 °C με 10 °C/min

Παραμονή στους 210 °C για 5 λεπτά

Ανοδος μέχρι τους 270 °C με 10 °C/min

Παραμονή στους 270 °C για 1 λεπτό.

Θερμοκρασία εισαγωγή : 220 °C

Θερμοκρασία ανιχνευτή : 270 °C

Ο χρόνος κατακράτησης (Rt) του Terbutylazine ήταν 9,573 λεπτά και του Bromophos ethyl 15,846 λεπτά.

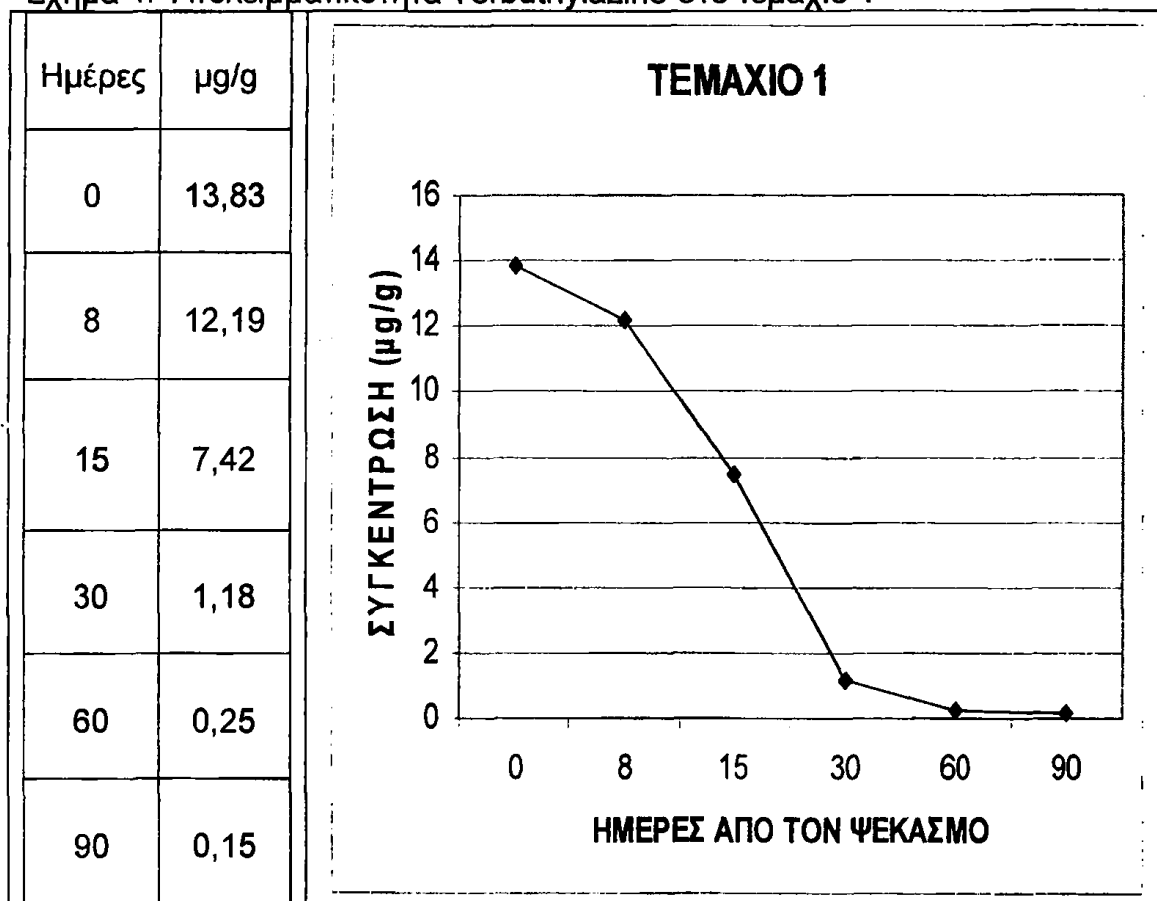


4 Αποτελέσματα

4.1 Υπολειμματικότητα στο έδαφος

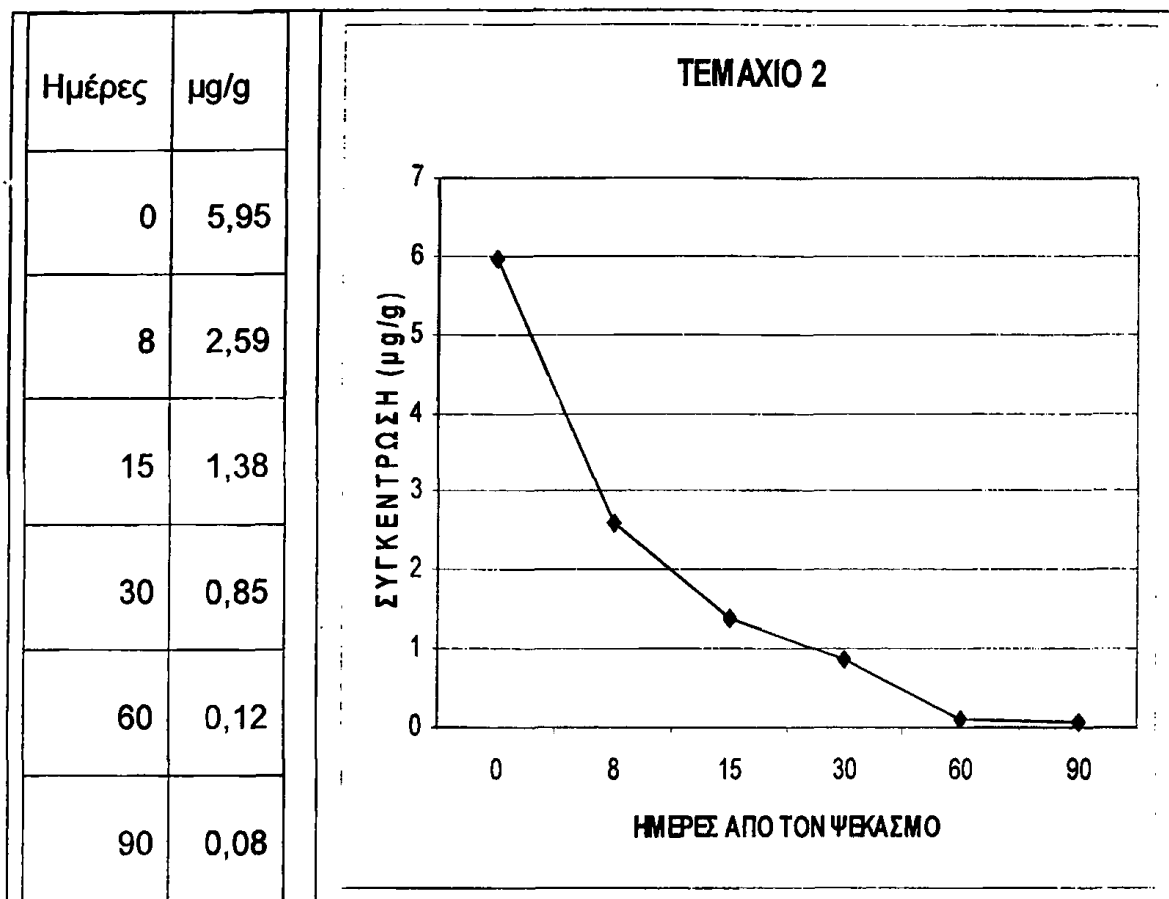
Η υπολειμματικότητα στο έδαφος για κάθε αγροτεμάχιο φαίνεται στα παρακάτω σχήματα

Σχήμα 4. Υπολειμματικότητα Terbutylazine στο τεμάχιο 1



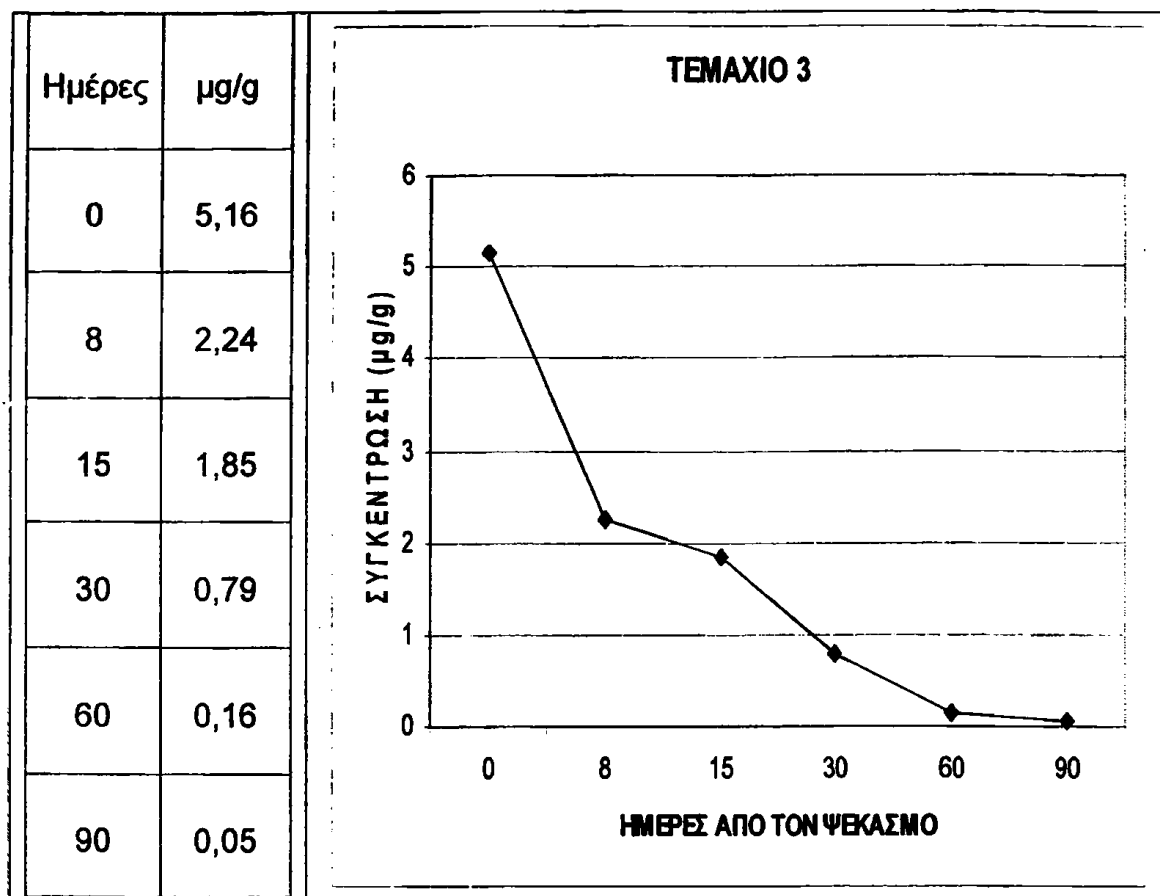
Το εδαφικό τεμάχιο 1 ήταν φραγμένο από τη μία πλευρά με τον τεχνητό φυτοφράκτη και από τις υπόλοιπες πλευρές ήταν περιορισμένο από την αυτοφυή βλάστηση. Η μείωση στις πρώτες 8 μέρες είναι 11,85% και 46,31% στις 15 ημέρες. Η υπολειμματικότητα του Terbutylazine στο εδαφικό τεμάχιο 1 φαίνεται να διαρκεί περίπου 30 ημέρες, οπότε και εξαφανίζονται τα υπολείμματα της ένωσης σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90%.

Σχήμα 5 Υπολειμματικότητα Terbutylazine στο τεμάχιο 2



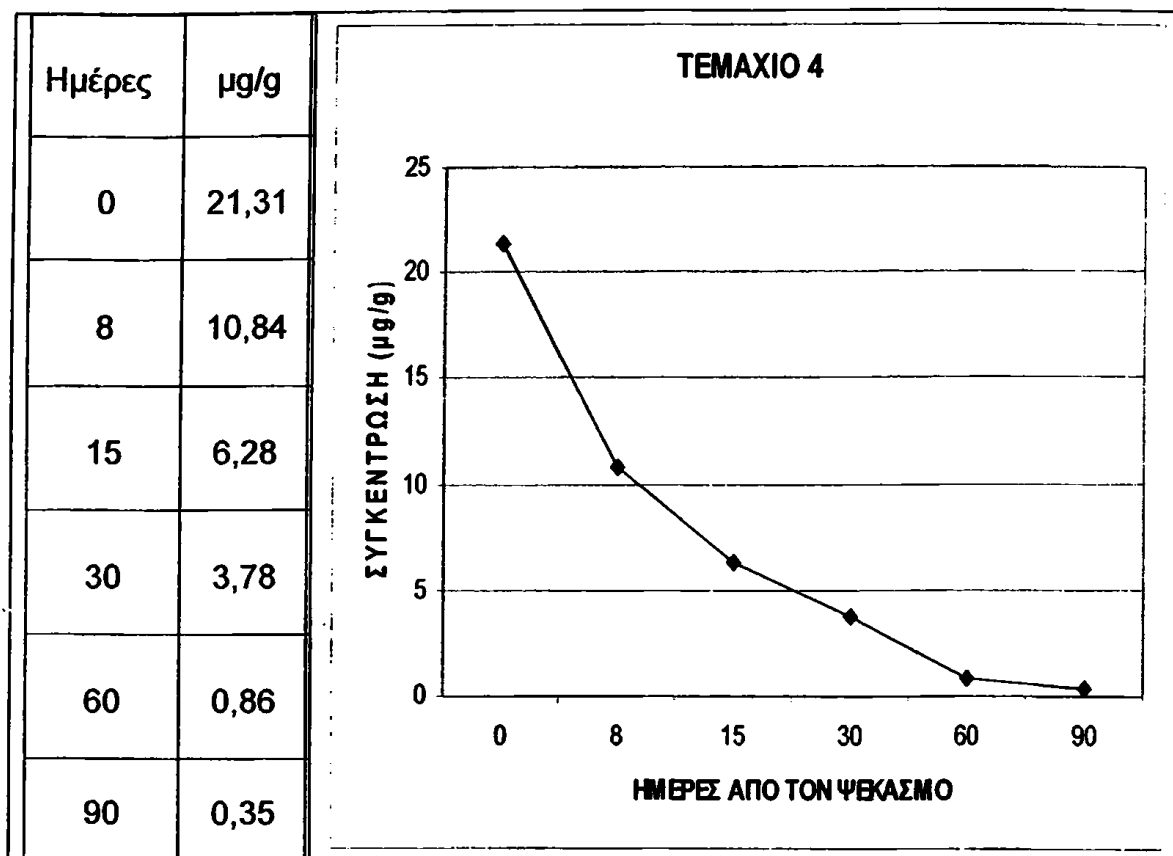
Στο εδαφικό τεμάχιο 2 στο οποίο δεν έχει γίνει εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου εμφανίζονται συγκεντρώσεις του φαρμάκου από την πρώτη μέρα (σαφώς μικρότερες από το τεμάχιο 1 στο οποίο και έγινε η εφαρμογή) αποδεικνύοντας τη μεταφορά από το διπλανό αγροτεμάχιο παρά την ύπαρξη του τεχνητού φυτοφράκτη. Η υπολειμματικότητα μειώνεται κατά 56,47% στις πρώτες 8 ημέρες με αποτέλεσμα η DT₅₀ του Terbutylazine να υπολογίζεται σε λιγότερο από 8 ημέρες. Η διάρκεια της υπολειμματικότητας στο έδαφος υπολογίζεται μεταξύ 30 και 60 ημερών, και θεωρώντας τη μείωση της υπολειμματικότητας συνάρτηση πρώτου βαθμού τότε πρέπει να αγγίζει το 90% την 45^η ημέρα.

Σχήμα 6 Υπολειμματικότητα Terbutylazine στο τεμάχιο 3



Στο τεμάχιο 3 όπου επίσης δεν έγινε εφαρμογή φυτοφαρμάκου η υπολειμματικότητα του Terbutylazine την ημέρα 0 είναι 5,16 μg/g. Προφανώς η μεταφορά έχει γίνει σε μεγαλύτερο βαθμό από το τεμάχιο 4 παρά από το 1 ή 2. Η DT_{50} και σε αυτό το τεμάχιο υπολογίζεται πριν τις 8 ημέρες αφού την 8^η μέρα η υπολειμματικότητα παρουσιάζει μείωση της τάξης του 56,58%. Υπολογίζονται και εδώ την μείωση σαν συνάρτηση πρώτου βαθμού βρίσκουμε ότι η υπολειμματικότητα μειώθηκε την 55^η μέρα σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90%.

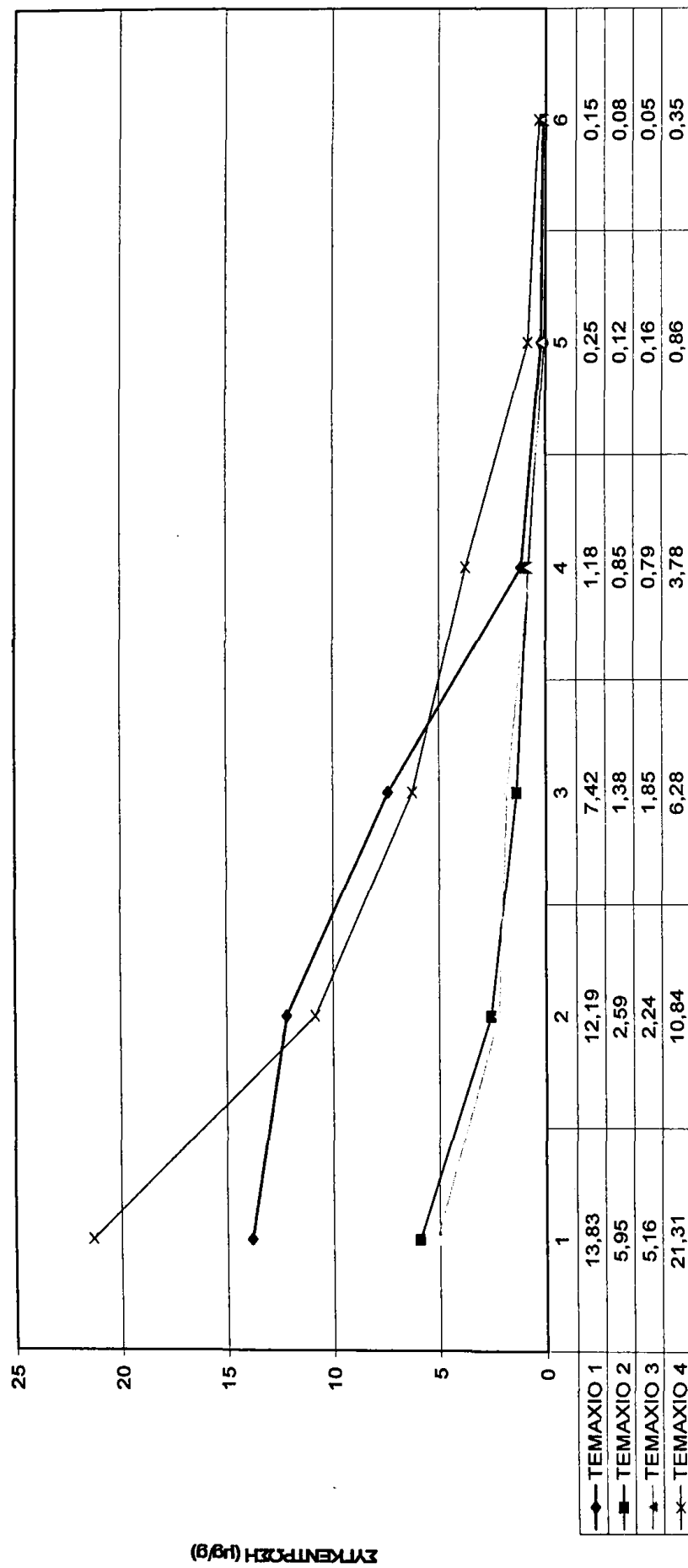
Σχήμα 7 Υπολειμματικότητα Terbutylazine στο τεμάχιο 4



Το εδαφικό τεμάχιο 4 (στο οποίο έγινε εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου) παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή την ημέρα 0 από το τεμάχιο 1 στο οποίο έγινε εφαρμογή με την ίδια ακριβώς συγκέντρωση ζιζανιοκτόνου. Την 8^η μέρα μετά τον ψεκασμό η υπολειμματικότητα έχει μειωθεί κατά 49,13%. Το Terbutylazine με τον ίδιο τρόπο που χρησιμοποιήθηκε και στις προηγούμενες περιπτώσεις υπολογίζεται ότι μειώθηκε σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% την 52^η μέρα.

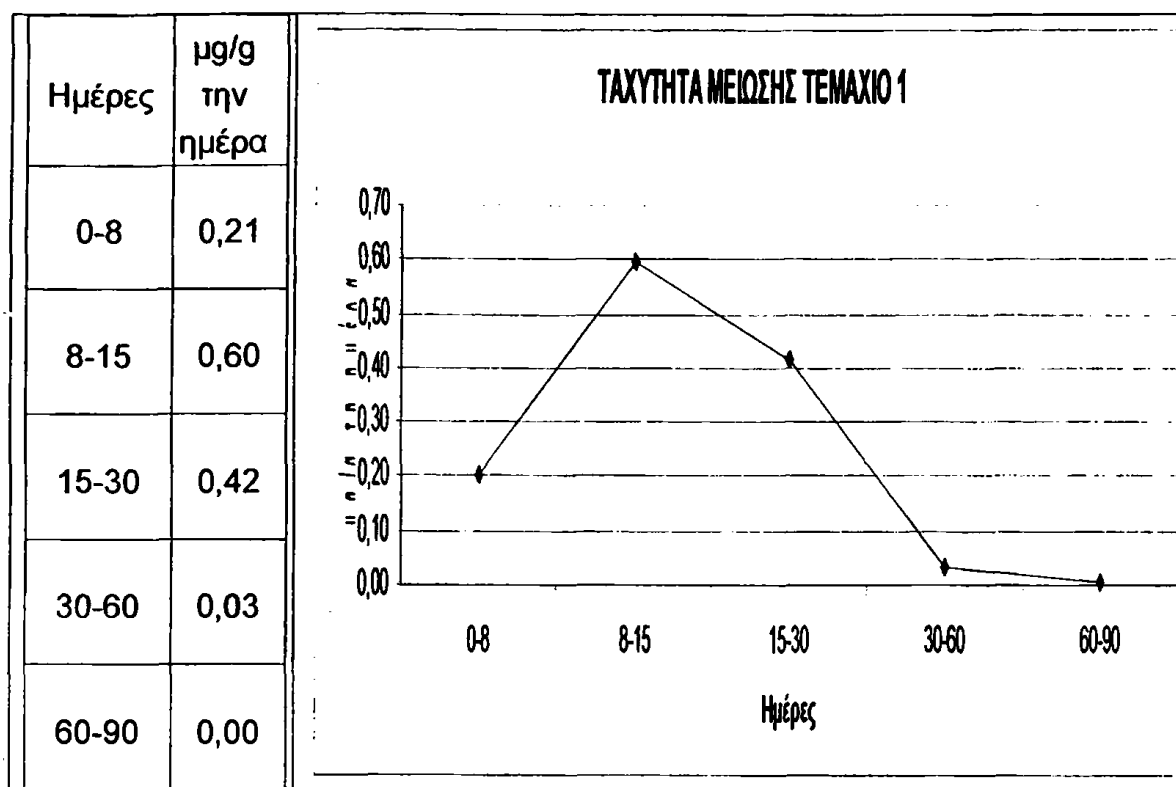
Σχήμα 8. Σύγκριση υπολειμματικότητας Terbutylazine

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ



Η υπολειμματικότητα στα τεμάχια 2,3 και 4 μειώνεται στο μισό τις πρώτες 8 ημέρες ενώ στο τεμάχιο 1 μειώνεται στο μισό την 15^η μέρα. Για όλα τα τεμάχια πριν την 60^η ημέρα η υπολειμματικότητα έχει μειωθεί σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% ενώ την 90^η μέρα η μείωση αγγίζει το 98%.

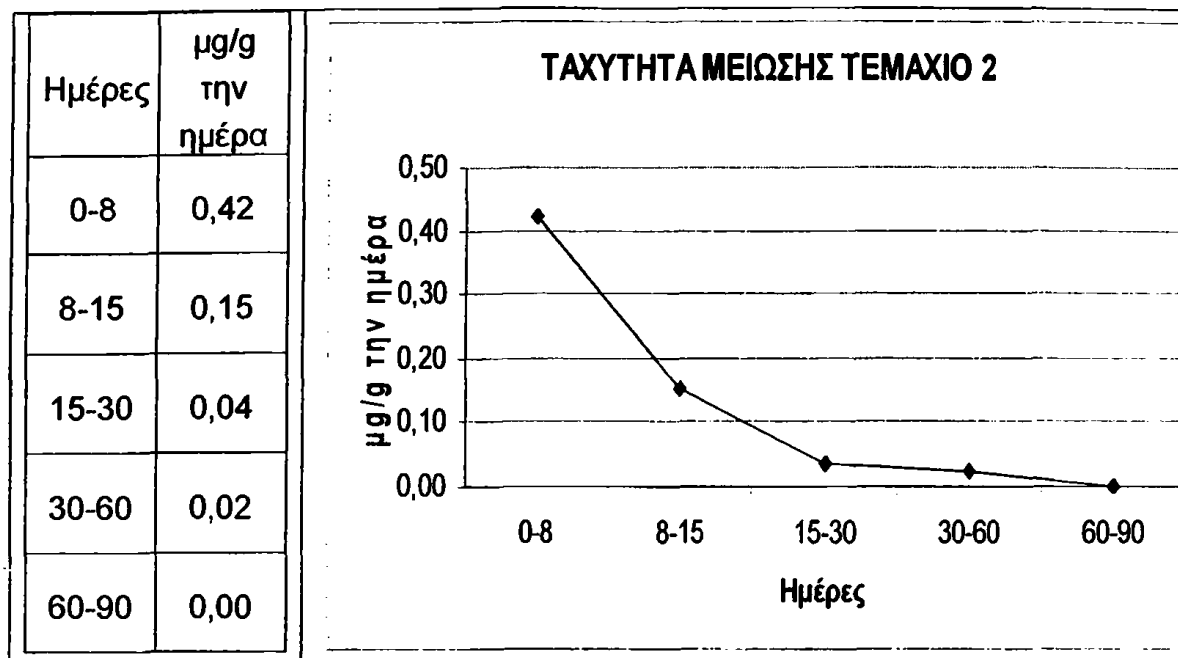
Σχήμα 9. Ταχύτητα μείωσης στο τεμάχιο 1 εκφρασμένη σε $\mu\text{g/g}$ την ημέρα



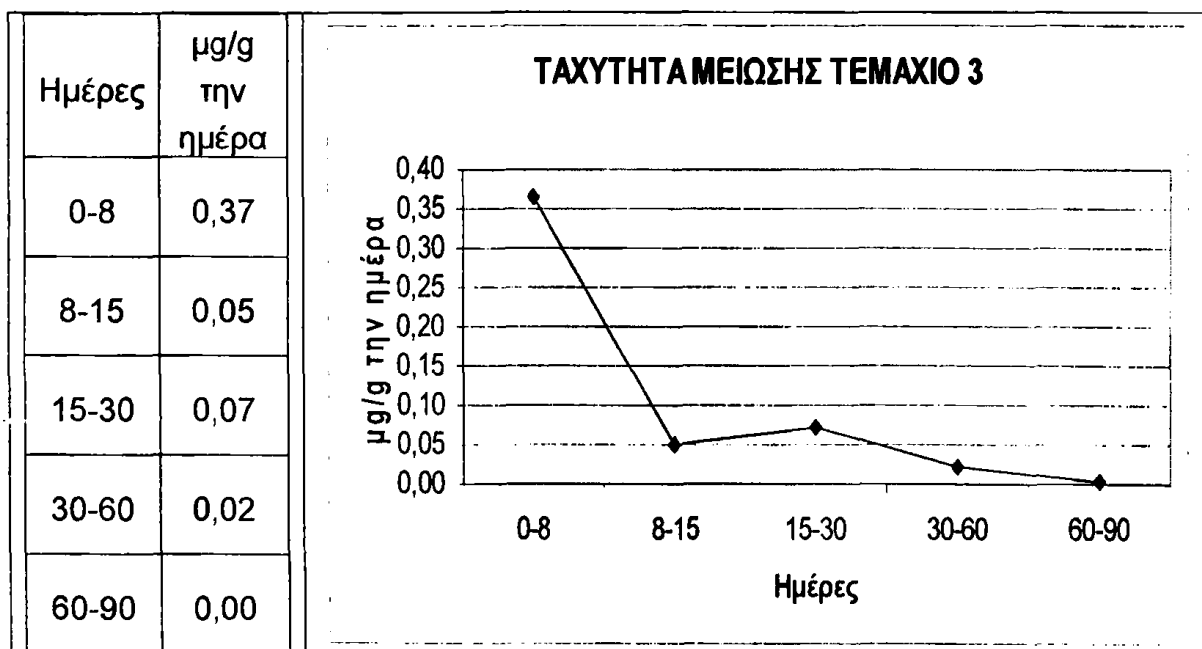
Το τεμάχιο 1 που είναι περιορισμένο από τη μία πλευρά με τον τεχνητό φυτοφράκτη και από τις υπόλοιπες από την αυτοφυή βλάστηση την πρώτη εβδομάδα παρουσιάζει μικρή ταχύτητα διάσπασης. Από αυτές τις 8 πρώτες ημέρες θα πρέπει να δεχτούμε ότι τις πρώτες (χωρίς να μπορεί να μπορεί να προσδιοριστεί ακριβώς πόσες) η ταχύτητα μείωσης από τους μικροοργανισμούς είναι μηδενική δηλαδή ότι το φάρμακο για κάποιες μέρες παρουσιάζει φάση υστέρησης και επιδρούν μόνο οι υπόλοιπες φυσικοχημικές διεργασίες για την ελάττωση της υπολειμματικότητας (εξάτμιση, φωτοδιάσπαση, μεταφορά με τον αέρα κ.α.). Καθώς δεν υπάρχουν καθημερινές μετρήσεις για αυτό το διάστημα δεν μπορούμε να ξέρουμε από ποια μέρα και μετά άρχισε η διάσπαση του ζιζανιοκτόνου. Επειδή η φάση υστέρησης ακολουθείται από μια φάση ταχύτατης διάσπασης μπορεί να υποθεθεί ότι την μέρα που ξεκίνησε η ταχεία διάσπαση η τελευταία ήταν μεγαλύτερη από $0,60 \mu\text{g/g}$ την ημέρα. Βέβαια αφού δεν υπάρχουν καθημερινές μετρήσεις θα πρέπει να δεχτούμε την εκδοχή ότι το φάρμακο παρουσίασε φάση υστέρησης μιας εβδομάδας και το συγκεκριμένο σημείο να γίνει αντικείμενο περαιτέρω μελέτης αν και σε συνθήκες πραγματικού αγρού θα είναι μάλλον δύσκολο να προσδιοριστεί η μείωση λόγω μικροβιακής διάσπασης με την μείωση της υπολειμματικότητας από όλους τους υπολοίπους εδαφοκλιματικούς παράγοντες.



Σχήμα 10 Ταχύτητα μείωσης στο τεμάχιο 2 εκφρασμένη σε $\mu\text{g/g}$ την ημέρα

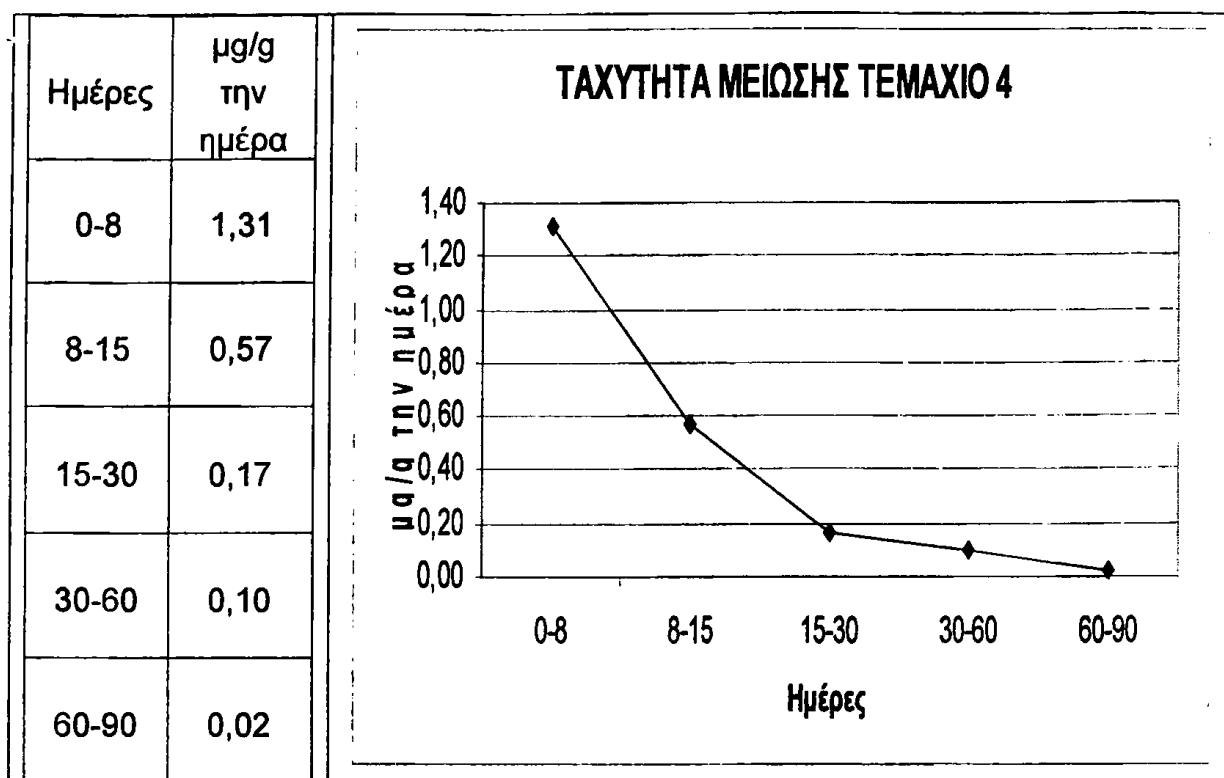


Σχήμα 11 Ταχύτητα μείωσης στο τεμάχιο 3 εκφρασμένη σε $\mu\text{g/g}$ την ημέρα



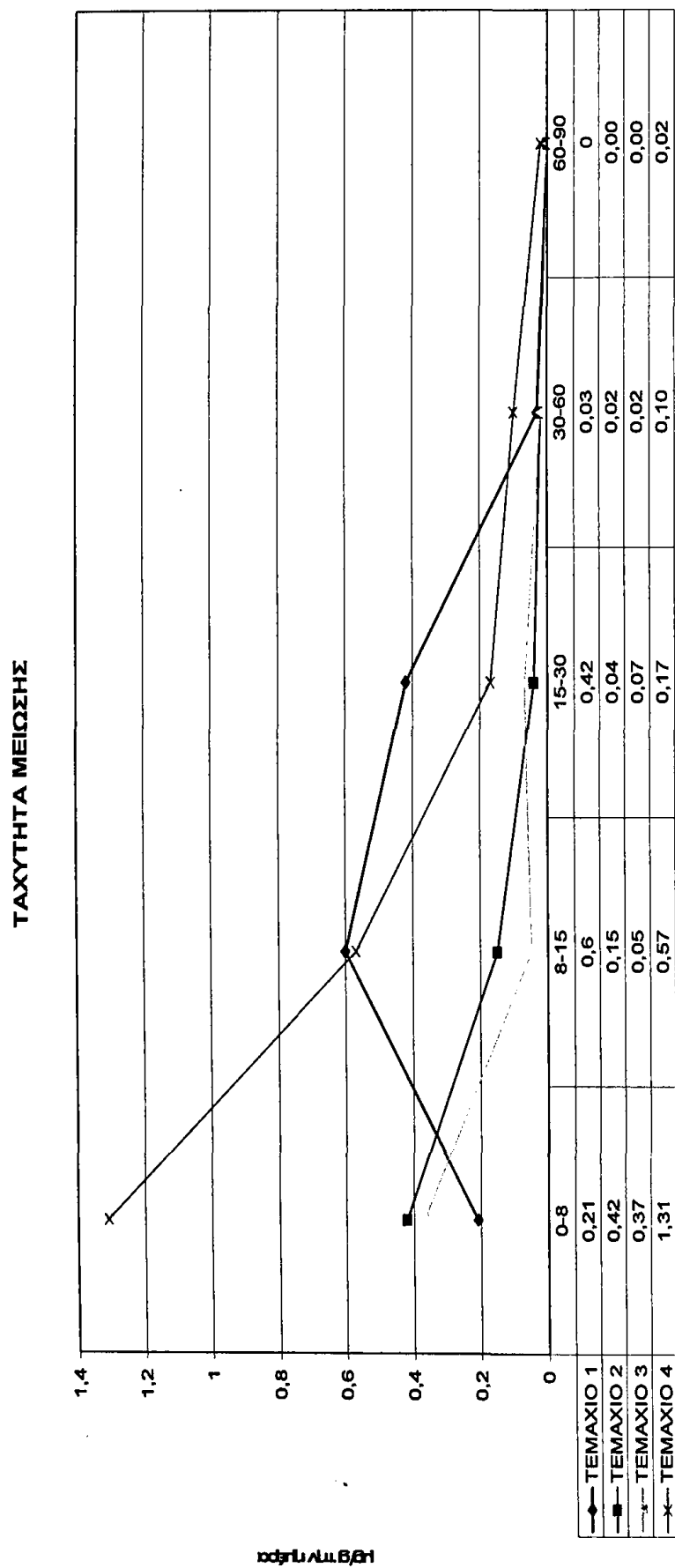
Η ταχύτητα μείωσης των εδαφικών τεμαχίων 2 και 3 παρουσιάζει ομαλή εξέλιξη. Η ύπαρξη του τεχνητού φυτοφράκτη στο τεμάχιο 2 δεν φαίνεται να επηρεάζει την ταχύτητα μείωσης του Terbutylazine ενώ η αύξηση της ταχύτητας διάσπασης στο διάστημα μεταξύ 15 και 30 ημερών στο τεμάχιο 3 είναι μάλλον συνηθισμένη περίπτωση εμφάνισης μη παραμετρικών αποτελεσμάτων σε συνθήκες πραγματικού αγρού.

Σχήμα 12. Ταχύτητα μείωσης στο τεμάχιο 4 εκφρασμένη σε $\mu\text{g/g}$ την ημέρα



Εξίσου ομαλή παρουσιάζεται η μείωση του Terbutylazine στο εδαφικό τεμάχιο 4. Εκτός από την μικροβιακή διάσπαση που αναμένεται να είναι μεγαλύτερη στο τεμάχιο 4 -αυξάνοντας την ταχύτητα μείωσης- θα πρέπει να συνυπολογιστεί και η ευκολότερη μεταφορά του ζιζανιοκτόνου τόσο στο τεμάχιο 3 όσο και στα τεμάχια που βρίσκονται εκτός της περιοχής του πειράματος, ερμηνεύοντας έτσι την μεγαλύτερη ταχύτητα μείωσης στις πρώτες 8 ημέρες από τον ψεκασμό.

Σχήμα 13. Σύγκριση ταχυτήτων μείωσης της υπολειμματικότητας

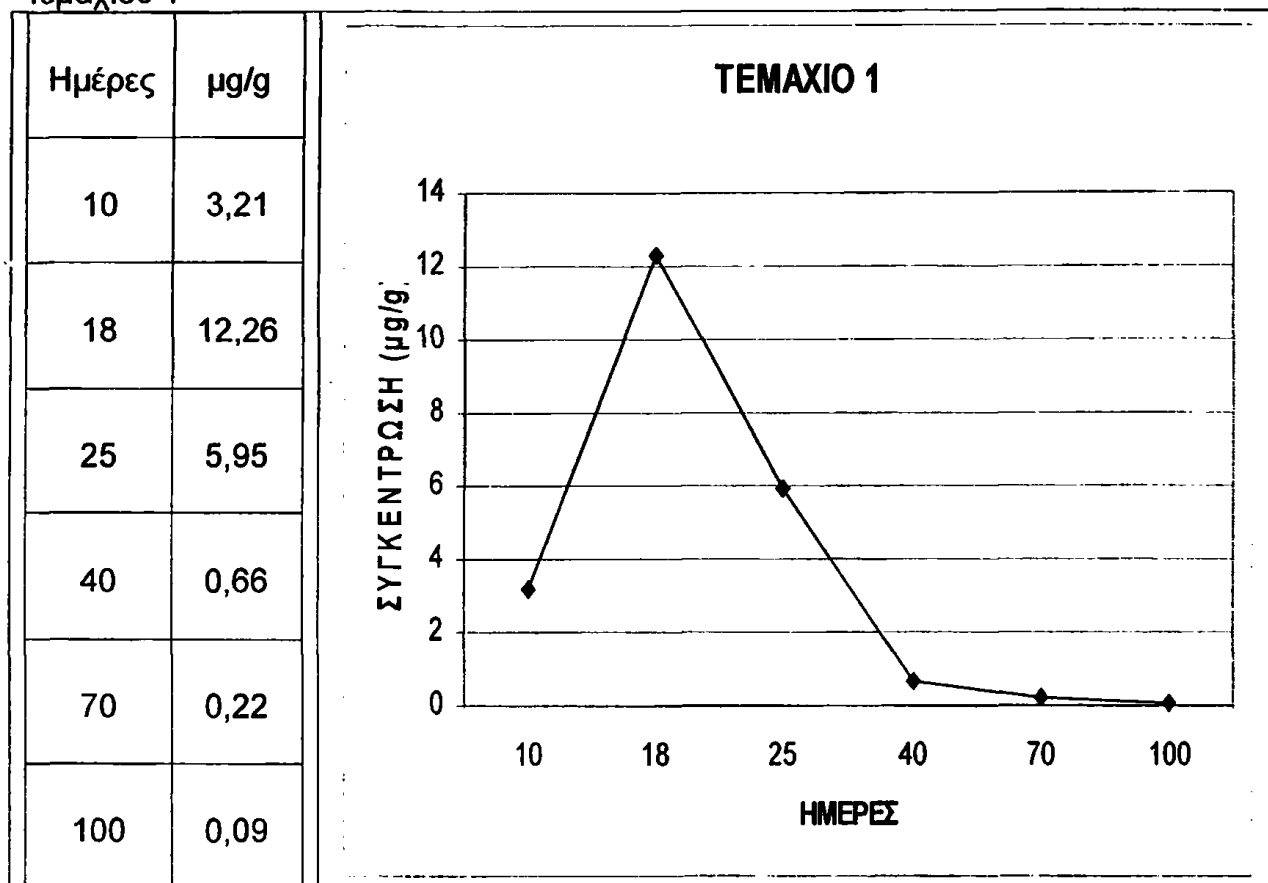


Το τεμάχιο 1 παρουσιάζει πλήρως αντίθετη εξέλιξη στην ταχύτητα μείωσης του φυτοφαρμάκου από τα υπόλοιπα 3 τεμάχια στο διάστημα μεταξύ 0 και 8 ημερών ενώ η ταχύτητα διάσπασης του δεν ομαλοποιείται σε σχέση με τα άλλα αγροτεμάχια παραμόνο μετά την 60^η μέρα.

4.2 Υπολειμματικότητα στη ρίζα

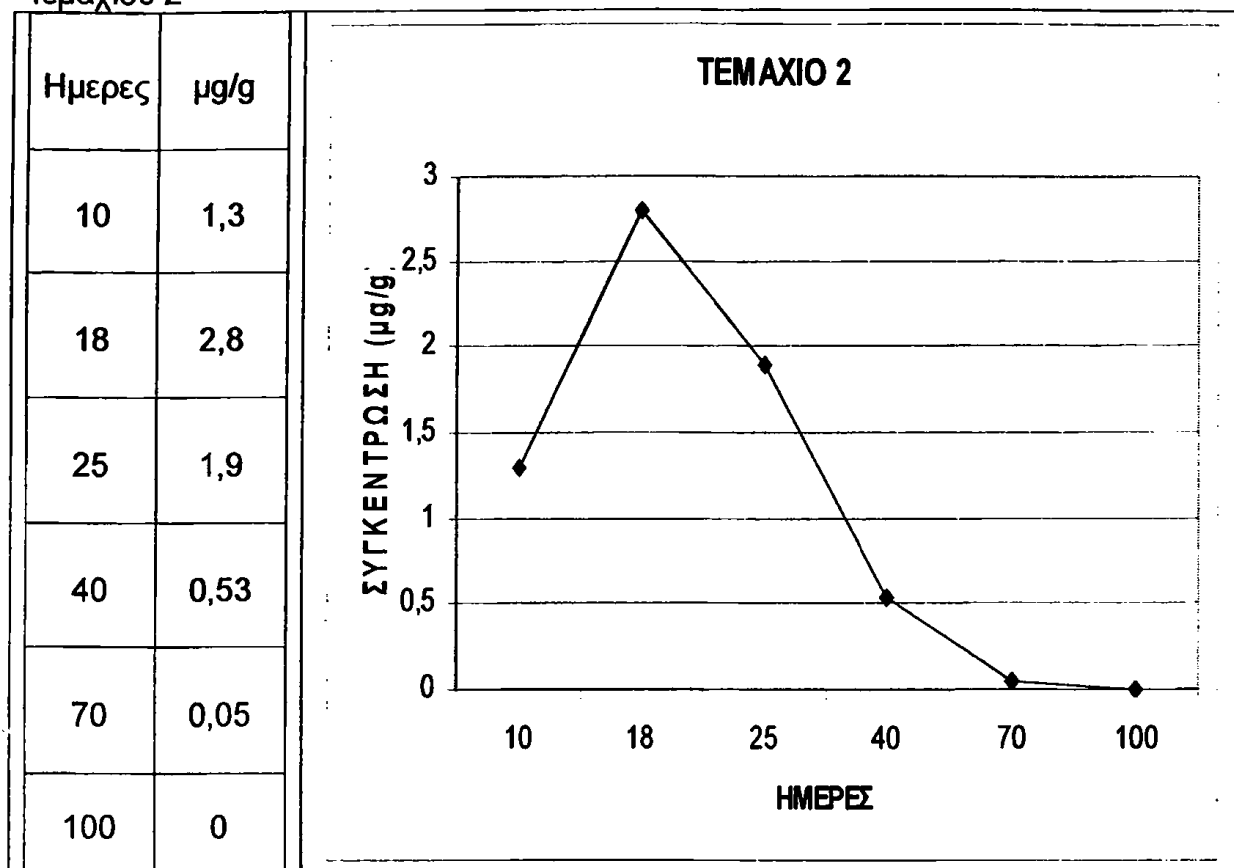
Η υπολειμματικότητα στη ρίζα για κάθε αγροτεμάχιο φαίνεται παρακάτω σχήματα :

Σχήμα 14. Υπολειμματικότητα Terbuthylazine στη ρίζα των φυτών του τεμαχίου 1



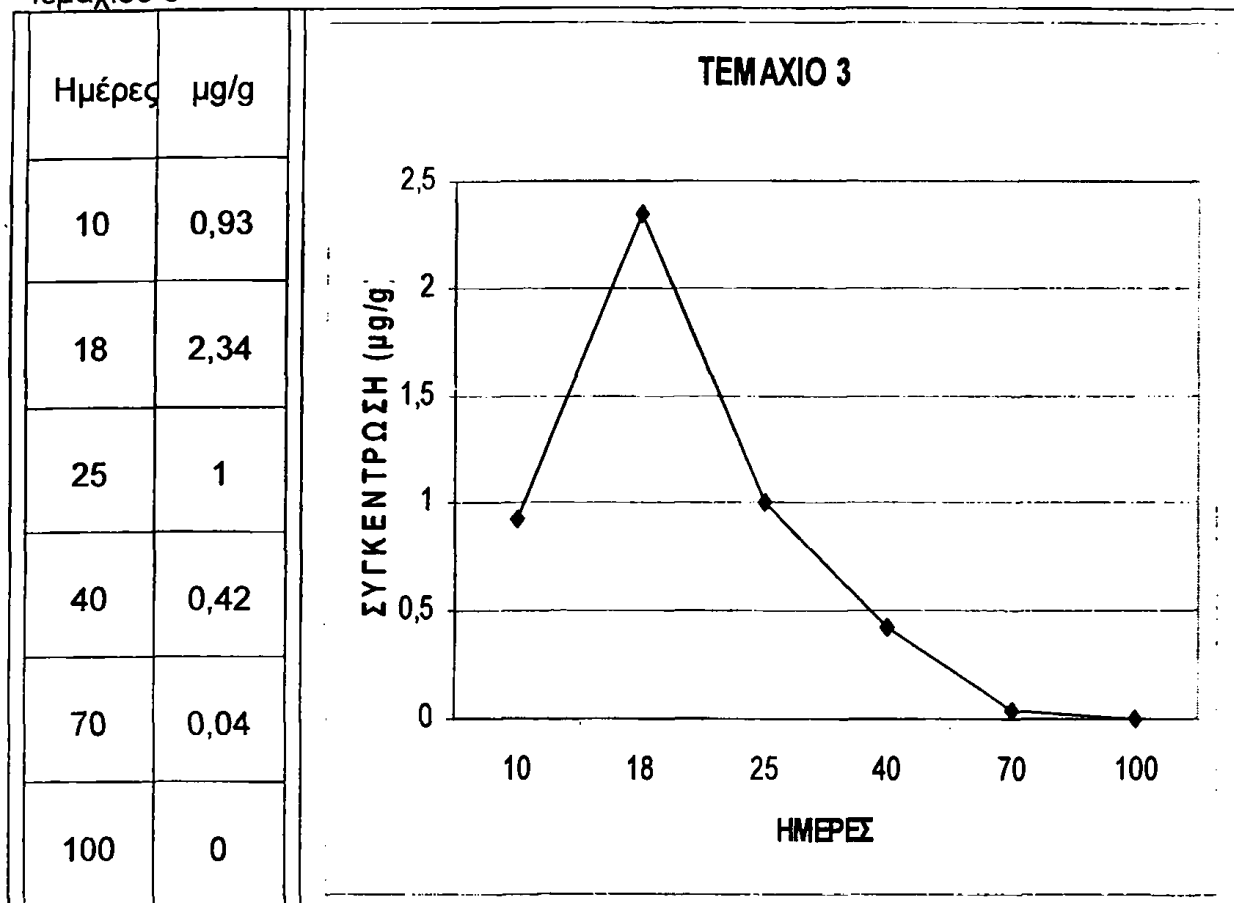
Η υπολειμματικότητα κατά την 10^η μέρα είναι πολύ μικρότερη από την υπολειμματικότητα την 18^η μέρα δείχνοντας ότι το Terbuthylazine έχει την τάση να συσσωρεύεται στη ρίζα του φυτού τουλάχιστον μέχρι την 18^η μέρα. Και σε αυτή την περίπτωση αφού δεν υπάρχουν μετρήσεις για τις προηγούμενες μέρες θα πρέπει να θεωρήσουμε ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση παρουσιάζεται το αργότερο την 18^η μέρα. Στο διάστημα μεταξύ 18^{ης} και 25^{ης} ημέρας η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου μειώνεται σε ποσοστό 51,46% από αυτή που ορίζεται σαν μέγιστη. Η διάρκεια της υπολειμματικότητας θα πρέπει να οριστεί νωρίτερα από την 40^η ημέρα του φυτού αφού την 40^η ημέρα το ζιζανιοκτόνο έχει μειωθεί σε ποσοστό 94,62% της μέγιστης συγκέντρωσης.

Σχήμα 15 Υπολειμματικότητα Terbutylazine στη ρίζα των φυτών του τεμαχίου 2



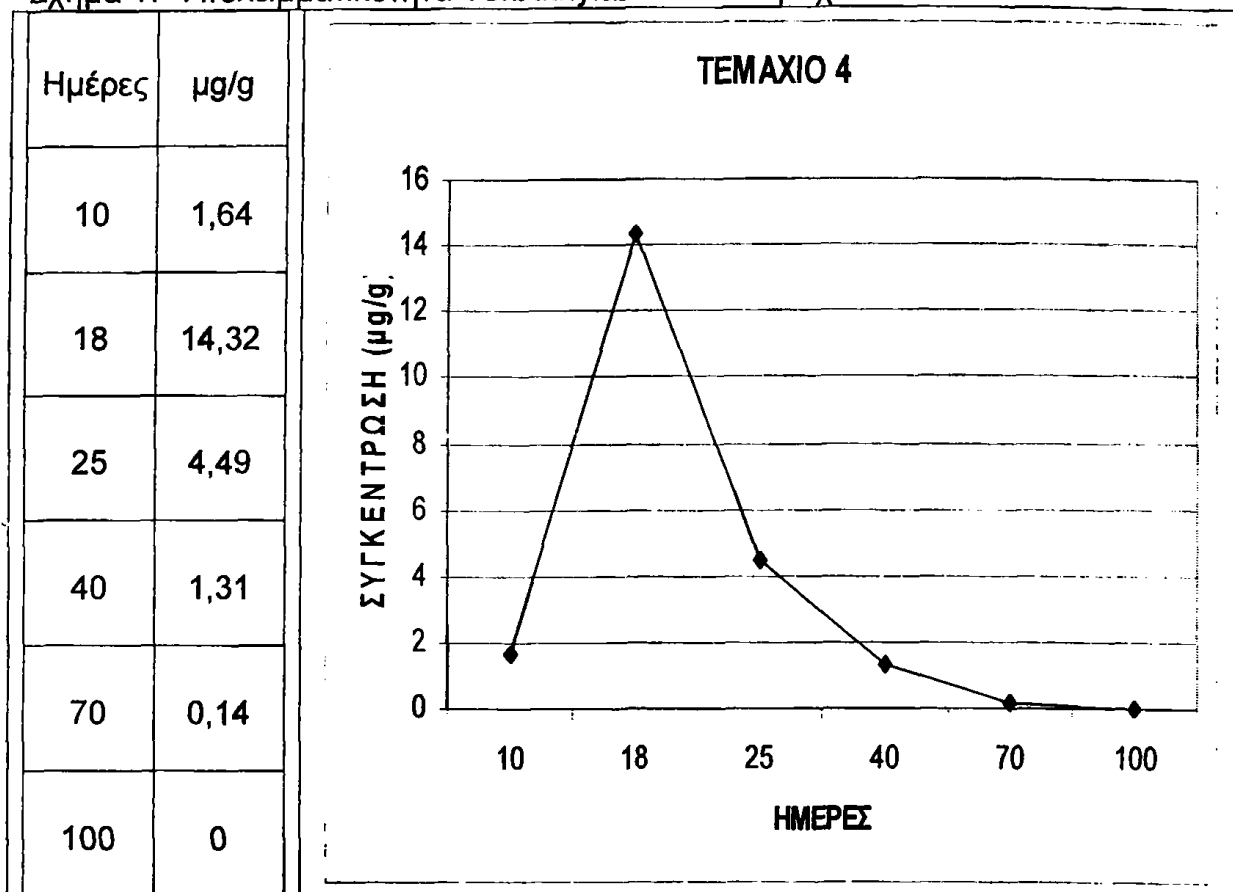
Όπως ήταν αναμενόμενο τα φυτά στο τεμάχιο 2 όπου δεν έχει εφαρμοστεί ζιζανιοκτόνο παρουσιάζουν ίχνη ζιζανιοκτόνου στη ρίζα από την πρώτη κιάλας μέρα. Η υπολειμματικότητα στη ρίζα είναι και σε αυτή την περίπτωση μικρότερη στην πρώτη δειγματοληψία και αυξάνεται αργότερα δείχνοντας και εδώ ότι υπάρχει η τάση συγκέντρωσης του ζιζανιοκτόνου στη ρίζα το αργότερο μέχρι την 18^η μέρα. Η μέγιστη τιμή της υπολειμματικότητας στην ρίζα όμως, είναι σαφώς μικρότερη από την μέγιστη τιμή στο τεμάχιο 1 όπου η υπολειμματικότητα στο έδαφος ήταν αντίστοιχα μεγαλύτερη. Θεωρώντας την τιμή της 18^{ης} σαν μέγιστη τιμή θα πρέπει να δεχτούμε ότι το Terbutylazine μειώθηκε στο μισό μετά την 29^η μέρα (εφόσον η μείωση μεταξύ 25^{ης} και 40^{ης} μέρα θεωρηθεί γραμμική συνάρτηση) ενώ με την ίδια παραδοχή ορίζεται η διάρκεια της υπολειμματικότητας σε περισσότερες από 56 ημέρες.

Σχήμα 16 Υπολειμματικότητα Terbuthylazine στη ρίζα των φυτών του τεμαχίου 3



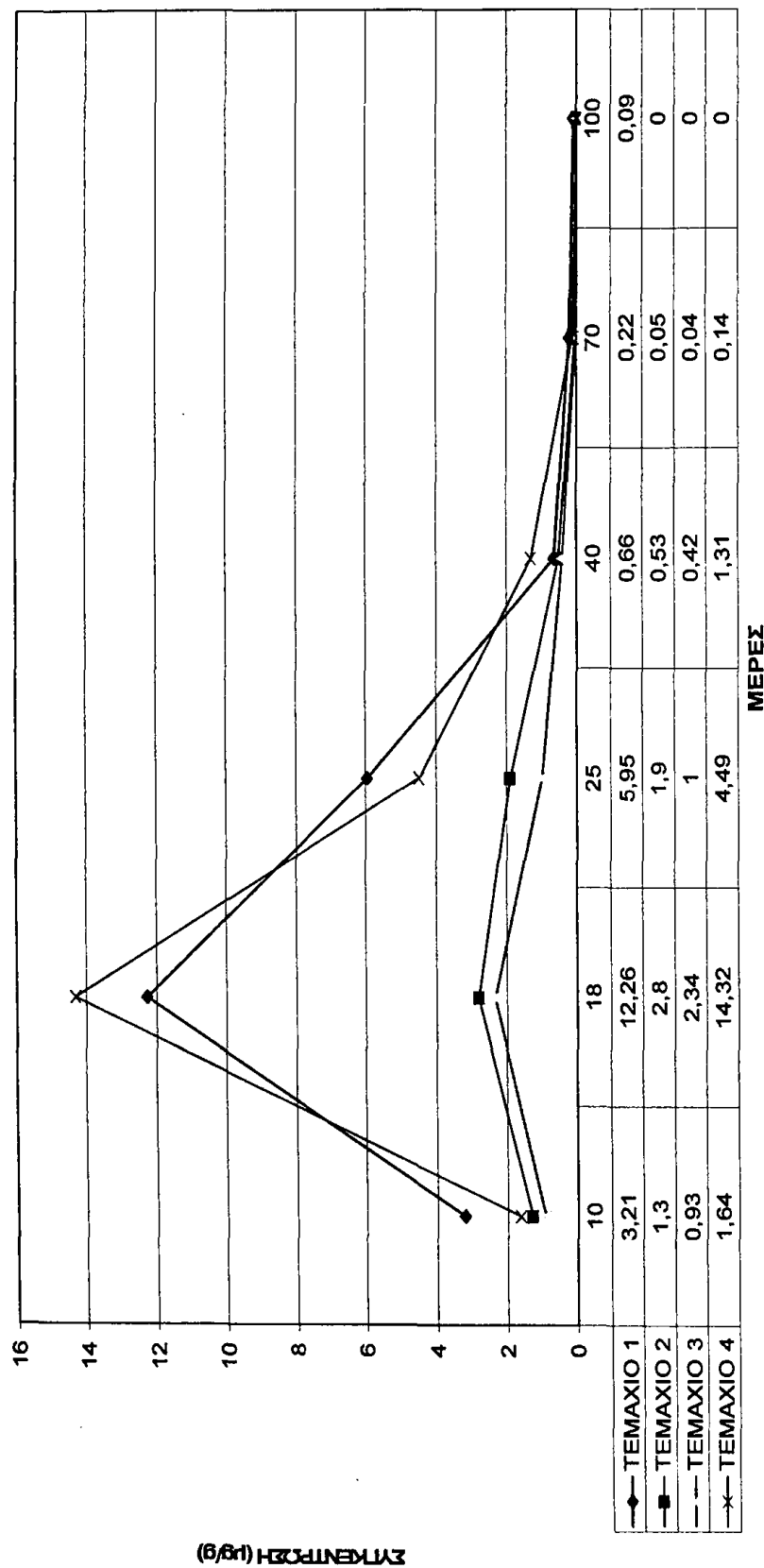
Ακολουθώντας την ίδια εξέλιξη τα φυτά του τεμαχίου 3 στο οποίο επίσης δεν εφαρμόστηκε το φυτοφάρμακο, παρουσιάζουν από την πρώτη δειγματοληψία υπολείμματα του Terbuthylazine. Τα φυτά του τεμαχίου 3 όπως και των υπολοίπων 2 τεμαχίων παρουσιάζουν τάση για συσσώρευση του φαρμάκου στη ρίζα το αργότερο μέχρι την 18^η μέρα. Υπολογίζεται ότι τα φυτά θα παρουσιάζουν τη μίση από τη μέγιστη υπολειμματικότητα την 24^η ημέρα και η διάρκεια της εμφάνισης του φυτοφαρμάκου υπολογίζεται μέχρι την 55^η ημέρα. Και σε αυτή την περίπτωση η υπολειμματικότητα στη ρίζα των φυτών φαίνεται να είναι αντίστοιχη με την υπολειμματικότητα στο έδαφος. Προς απόδειξη του παραπάνω παρατηρείται ότι η υπολειμματικότητα είναι σχετικά μικρότερη στα φυτά του τεμαχίου 3 από το τεμάχιο 2 κατ' αντιστοιχία με την υπολειμματικότητα στο έδαφος των τεμαχίων 2 και 3

Σχήμα 17 Υπολειμματικότητα Terbutylazine στο τεμάχιο 4



Η συγκέντρωση στη ρίζα των φυτών του τεμαχίου 4 στο οποίο εφαρμόστηκε το Terbutylazine ακολουθεί την ίδια εξέλιξη με την υπολειμματικότητα στα υπόλοιπα 3 αγροτεμάχια. Έτσι η πρώτη μέτρηση είναι μικρότερη από την επόμενη αποδεικνύοντας τη συσσώρευση του φυτοφαρμάκου στη ρίζα του φυτού μέχρι το αργότερο την 18^η μέρα, οπότε και παρουσιάζεται η μεγαλύτερη καταμετρημένη υπολειμματικότητα. Η υπολειμματικότητα της ρίζας (αν θεωρηθεί ότι ακολουθεί γραμμική μείωση μεταξύ της 18^{ης} και της 25^{ης} μέρας) μειώνεται στο μισό της μέγιστης καταμετρημένης κατά την 23^η ημέρα και η διάρκεια της υπολειμματικότητας υπολογίζεται περίπου στις 29 ημέρες. Στη ρίζα των φυτών του 4^{ου} τεμαχίου φαίνεται επίσης η υπολειμματικότητα να είναι ανάλογη της υπολειμματικότητας στο έδαφος.

Σχήμα 18. Σύγκριση υπολειμματικότητας Terbutylazine στη ρίζα των φυτών των 4 τεμαχίων
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΗ ΡΙΖΑ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΙΜΩΝ

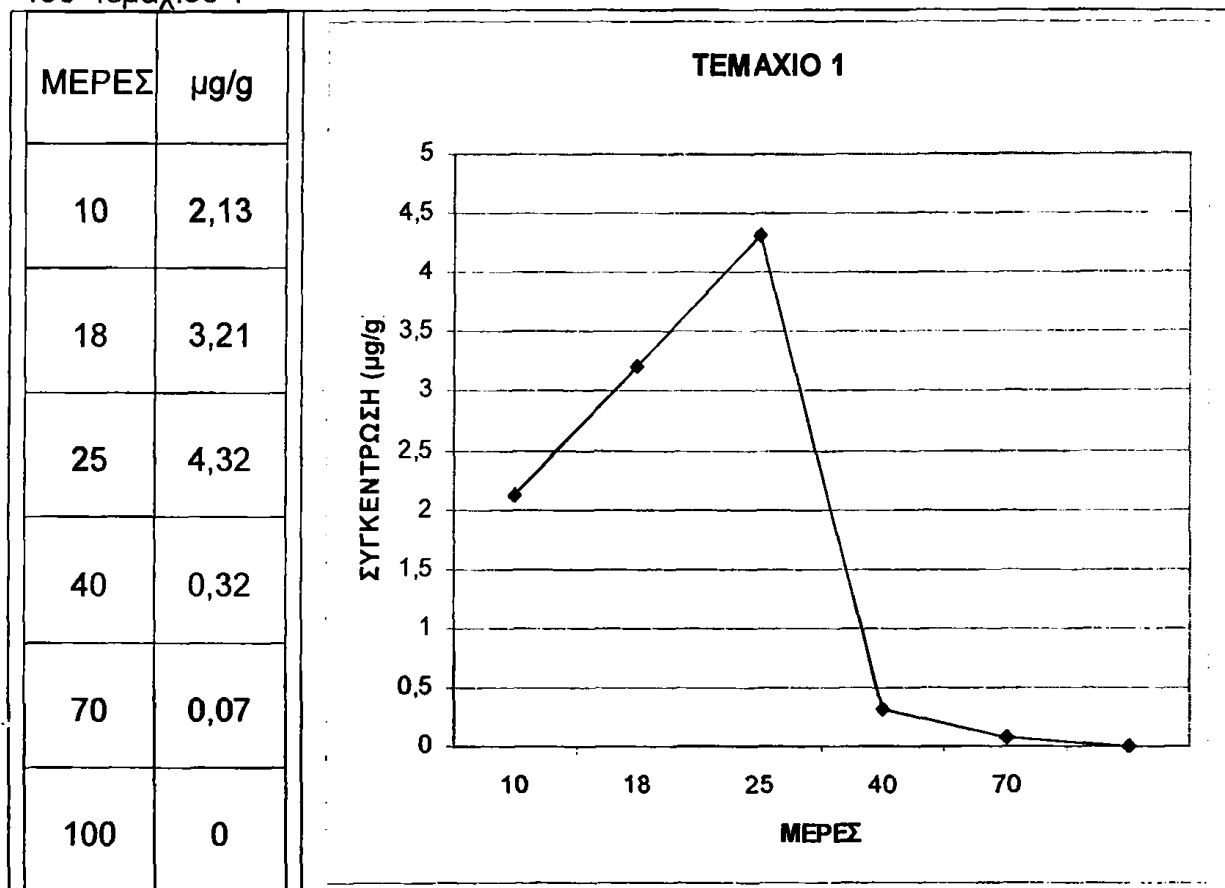


Η υπολειμματικότητα στη ρίζα των φυτών και των 4 εδαφικών τεμαχίων ακολουθεί την ίδια πορεία και οι διαφορές στις μέγιστες τιμές συμφωνούν με τις διαφορές στην υπολειμματικότητα του Terbutylazine στο έδαφος. Ενώ η υπολειμματικότητα μειώνεται με ομοιόμορφο τρόπο δεν μπορεί να προσδιοριστεί η DT₅₀ του φαρμάκου στη ρίζα ούτε και η διάρκεια της υπολειμματικής του δράσης

4.3 Υπολειμματικότητα στους φυτικούς ιστούς

Η υπολειμματικότητα σε βλαστούς και φύλλα για κάθε αγροτεμάχιο φαίνεται στα σχήματα

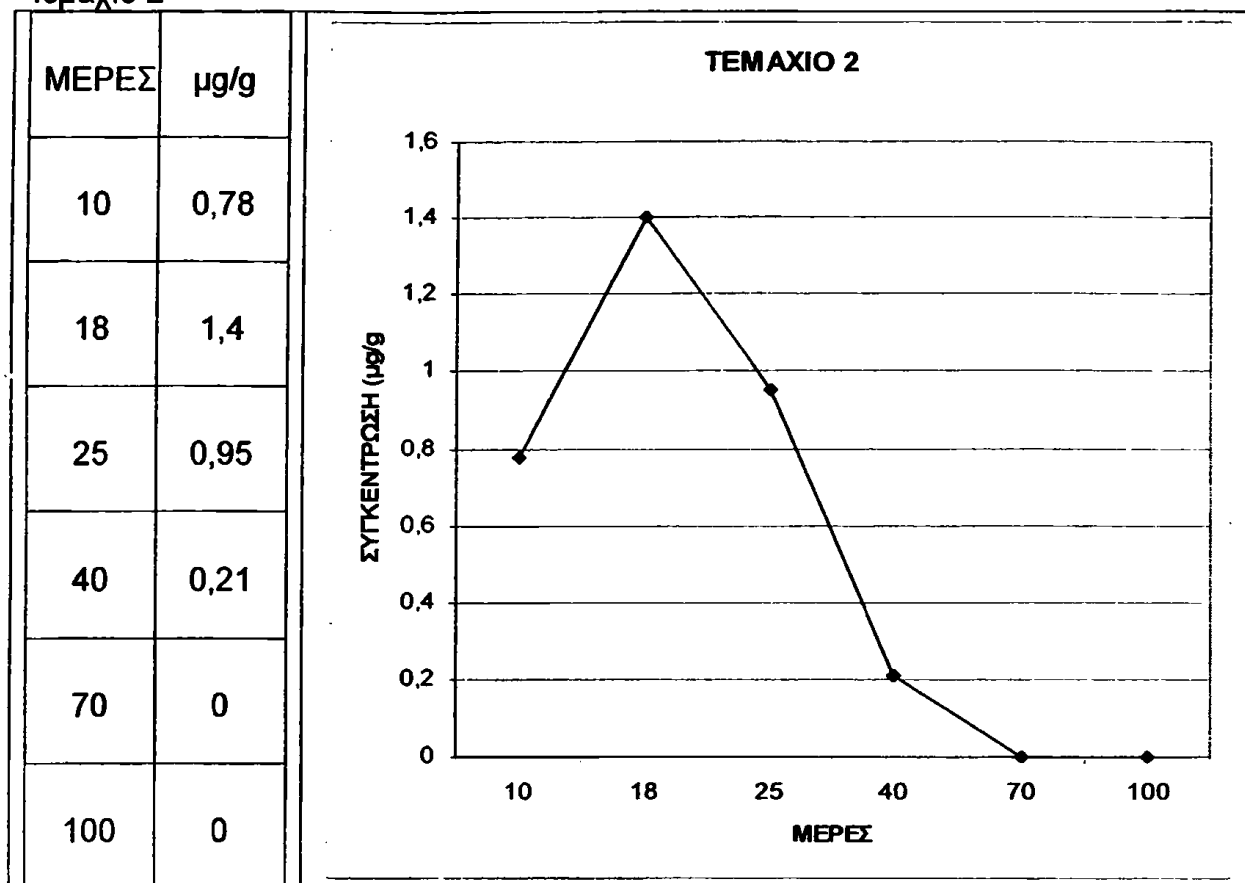
Σχήμα 19. Υπολειμματικότητα Terbutylazine σε βλαστό – φύλλα στα φυτά του τεμαχίου 1



Τα φυτά του τεμαχίου 1 παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές ζιζανιοκτόνου από όλα τα αγροτεμάχια. Το Terbutylazine παρουσιάζει την τάση να συσσωρεύεται στα πράσινα μέρη του φυτού μέχρι των 25^η μέρα ενώ από την 25^η μέχρι την 40^η παρουσιάζεται ταχύτατος μεταβολισμός μέσα στο φυτό. Χαρακτηριστικό είναι επίσης ότι την 100^η μέρα το ζιζανιοκτόνο έχει εξαφανιστεί πλήρως από το φυτό. Η εξαφάνιση του φαρμάκου από το φυτό αν και θετική για τον σκοπό του πειράματος, θα παρουσίαζε μεγάλο ενδιαφέρον να μελετηθεί περαιτέρω ώστε να γίνει μια απόπειρα να διερευνηθεί σε ποιο ποσοστό το ζιζανιοκτόνο μεταβολίστηκε μέσα στο φυτό, σε ποιο ποσοστό εξατμίστηκε από τα φύλλα και σε ποιο ποσοστό πήγε στον καρπό.

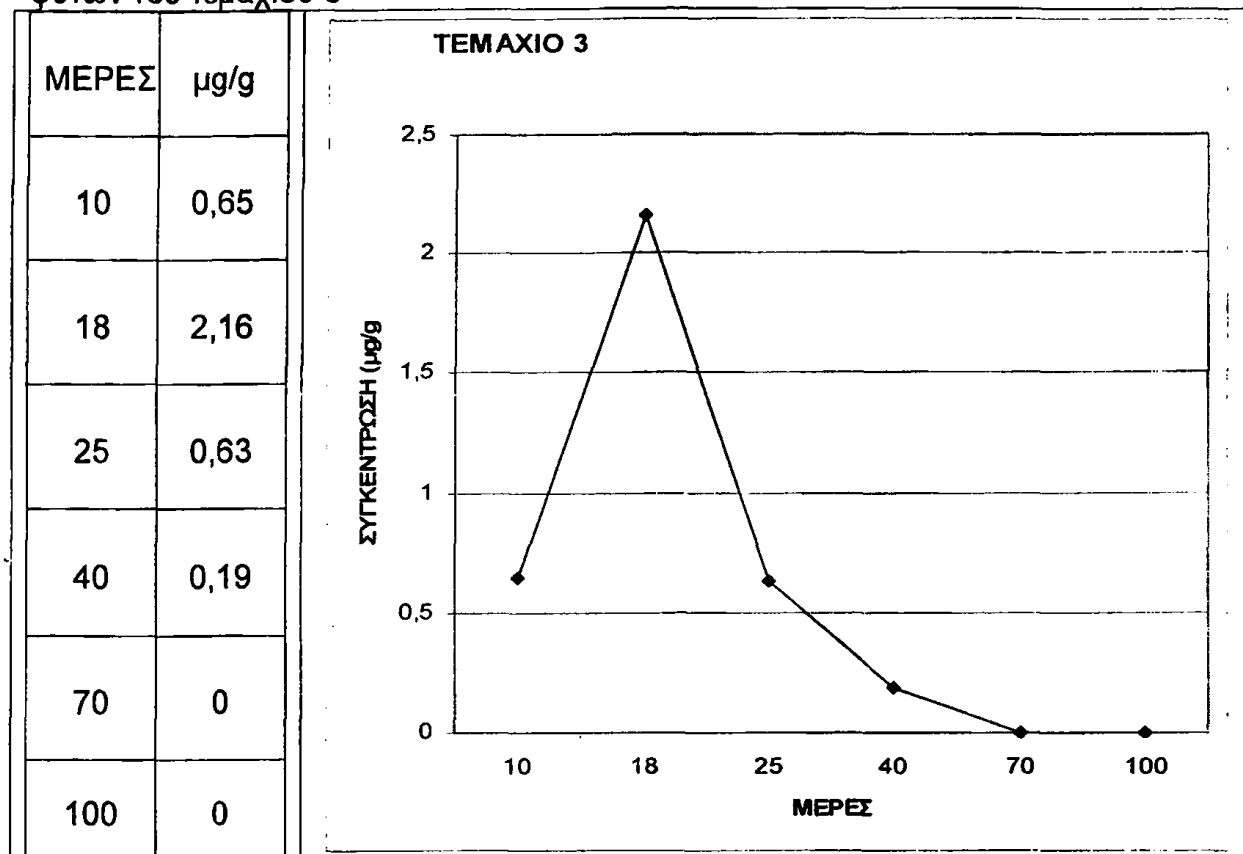


Σχήμα 20 Υπολειμματικότητα Terbutylazine σε βλαστό – φύλλα στο τεμάχιο 2



Τα φυτά του τεμαχίου 2 στο οποίο δεν εφαρμόστηκε το ζιζανιοκτόνο παρουσιάζουν υπολείμματα από την πρώτη μέτρηση. Η συσσώρευση του Terbutylazine στα φυτά του τεμαχίου 2 φαίνεται να διαρκεί μέχρι την 18^η μέρα ή ο μεταβολισμός φαίνεται να ξεκινά νωρίτερα στα φυτά του τεμαχίου 2. Τόσο η πρώτη μέτρηση όσο και η δεύτερη (η μέγιστη για τα φυτά του τεμαχίου 2) είναι σαφώς μειωμένες σε σχέση με τα φυτά του τεμαχίου 1. Το γεγονός ότι ο μεταβολισμός ξεκίνησε νωρίτερα στα φυτά του τεμαχίου 2 δείχνει να συνδυάζεται με τη μικρότερη υπολειμματικότητα σε ζιζανιοκτόνο αφού η ποικιλία των φυτών είναι η ίδια για όλα τα τεμάχια, και όλοι οι υπόλοιποι παράγοντες που θα διευκόλυναν τον γρηγορότερο μεταβολισμό (ο αερισμός, η ηλιακή ακτινοβολία, η άρδευση, το έδαφος) είναι ίδιοι για τα 4 τεμάχια. Επίσης την 70^η μέρα του φυτού δεν ανιχνεύεται καθόλου ζιζανιοκτόνο στο φυτό

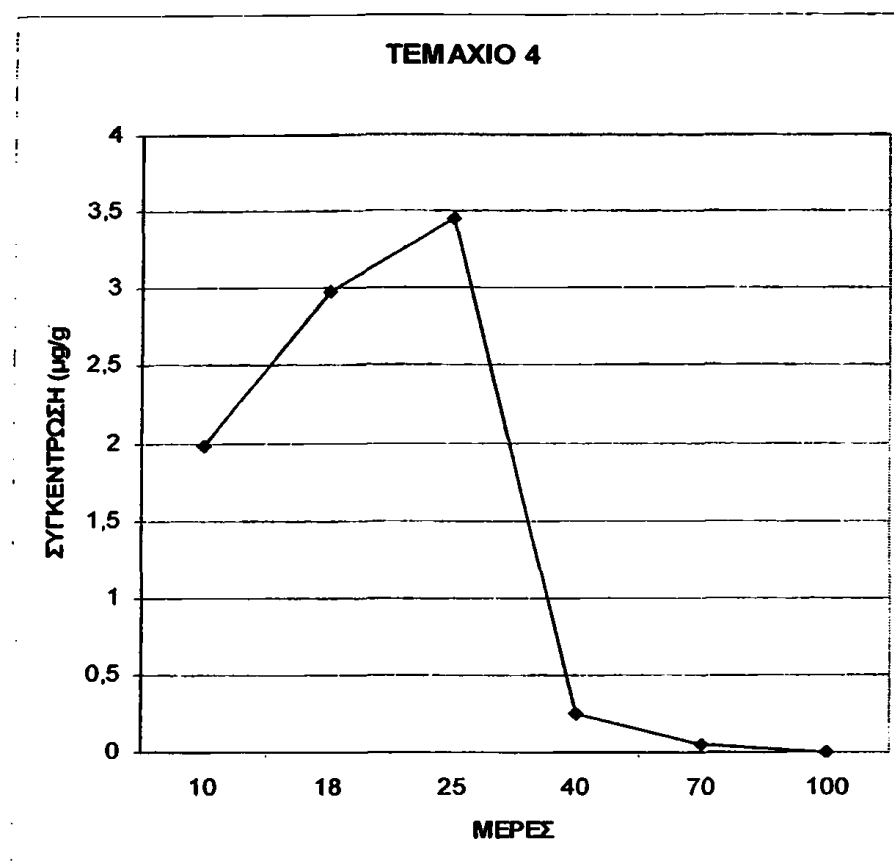
Σχήμα 21. Υπολειμματικότητα Terbutylazine σε βλαστό και φύλλα των φυτών του τεμαχίου 3



Παρόμοια εξέλιξη έχει η υπολειμματικότητα του φαρμάκου στο τεμάχιο 3, στο οποίο δεν έγινε εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου. Το φάρμακο εμφανίζει υπολειμματικότητα από την πρώτη κιόλας δειγματοληψία και παρουσιάζει την τάση να συσσωρεύεται μέχρι την 18^η μέρα. Η υπολειμματικότητα παρουσιάζεται μειωμένη σε σχέση με τα φυτά των τεμαχίων 1 και 4 και σχετικά μειωμένη σε σχέση με τα φυτά του τεμαχίου 2. Για δεύτερη φορά το ζιζανιοκτόνο δεν ανιχνεύεται την 70^η μέρα στο φυτό. Το γεγονός ότι ο μεταβολισμός ξεκίνησε και τελείωσε νωρίτερα στα τεμάχια 2 και 3 μας δείχνει την τάση του φαρμάκου σε μικρότερες δόσεις να παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερο ρυθμό μεταβολισμού.

Σχήμα 22. Υπολειμματικότητα Terbutylazine σε βλαστό – φύλλα των φυτών του τεμαχίου 4

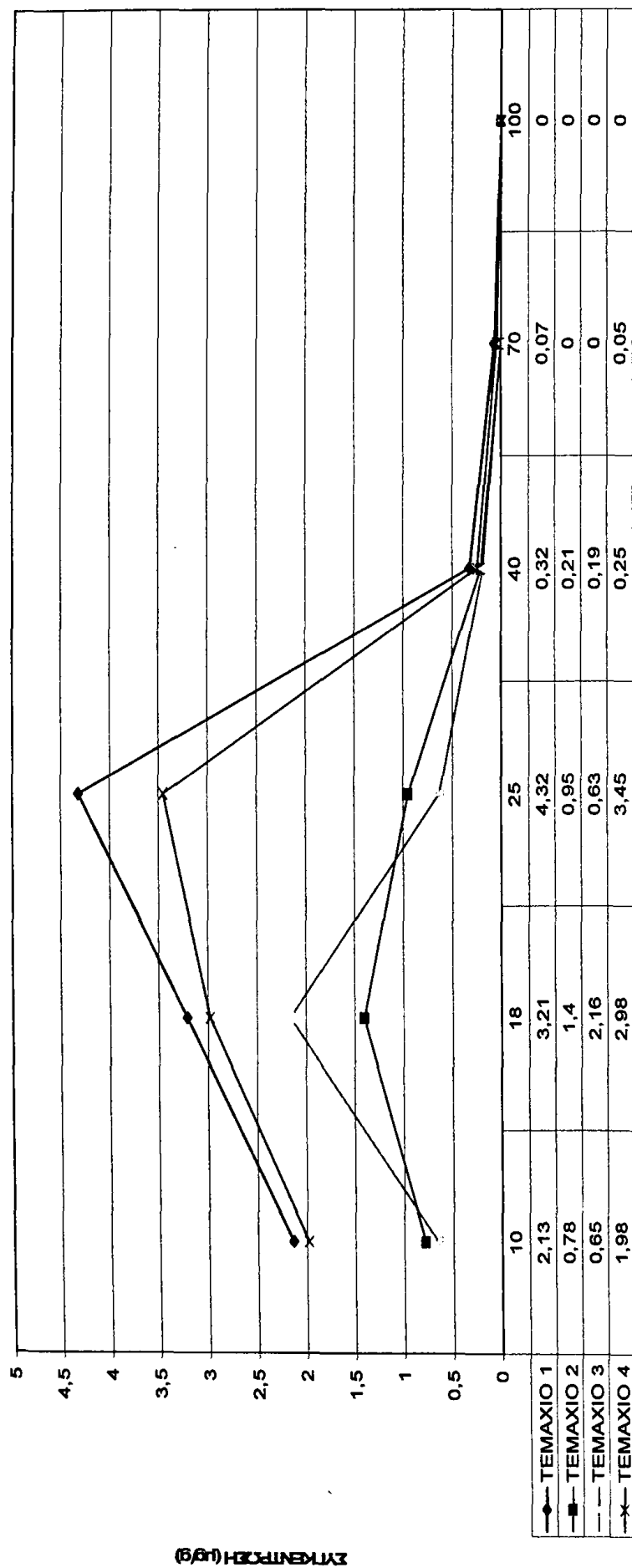
ΜΕΡΕΣ	μg/g
10	1,98
18	2,98
25	3,45
40	0,25
70	0,05
100	0



Στο τεμάχιο 4 όπου εφαρμόστηκε το ζιζανιοκτόνο η υπολειμματικότητα είναι αυξημένη σε σχέση με τα τεμάχια 2 και 3. Οι τιμές όμως δεν είναι μεγαλύτερες από αυτές που παρουσιάζει το τεμάχιο 1. Το ζιζανιοκτόνο δεν ξεκινά να μεταβολίζεται πριν την 25^η μέρα δείχνοντας την τάση να καθυστερεί ο μεταβολισμός του περισσότερο όσο μεγαλύτερη αρχική υπολειμματικότητα παρουσιάζεται στο φυτό. Η υπολειμματικότητα του Terbutylazine ανιχνεύεται μέχρι και την 70^η μέρα ενώ μηδενίζεται την 100^η μέρα.

Σχήμα 23. Σύγκριση υπολειμματικότητα Terbutylazine σε βλαστό – φύλλα των 4 τεμαχίων

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΤΟ ΒΛΑΣΤΟ



Τα τεμάχια ανάλογα με τις αρχικές τιμές της υπολειμματικότητας ξεκινούν νωρίτερα ή αργότερα τον μεταβολισμό. Καμία πρόβλεψη δεν μπορεί να γίνει για την DT_{50} του φυτού από τα δεδομένα αυτού του πειράματος ενώ από τις μετρήσεις φαίνεται ότι ήδη την 70^η μέρα της καλλιέργειας έχει εξαφανιστεί τουλάχιστον το 97% του φαρμάκου

4.4 Συζήτηση

Η εξαφάνιση του Terbutylazine από το επιφανειακό έδαφος σε καμία περίπτωση δεν συνιστά την εξαφάνισή του από το σύνολο του εδάφους ή από το περιβάλλον. Σε προγενέστερα πειράματα άλλωστε (Funari et al., 1998) έχει αποδειχθεί ότι το ζιζανιοκτόνο σε συνθήκες αγρού απορρέει σε βάθος 90cm καθώς επίσης ότι έχει πολύ υψηλό ρυθμό μετατροπής σε μεταβολίτες.

Η εξάτμιση του Terbutylazine από το έδαφος για τις πρώτες 15 μέρες αποτελεί ένα ποσοστό της τάξης του 9% της αρχικής ουσίας (Wolters et al., 2003), γεγονός που αποδεικνύει ότι η ποσότητα που χάθηκε από το επιφανειακό έδαφος είτε εκπλύθηκε σε βαθύτερα εδαφικά στρώματα είτε ανοργανοποιήθηκε από μικροοργανισμούς του εδάφους.

Η περαιτέρω πορεία που θα ακολουθήσει το φάρμακο μετά την απορροή σε βαθύτερα εδάφη θα έχει χαρακτηριστικά πολύ χαμηλής ανοργανοποίησης από μικροοργανισμούς και μεγαλύτερης προσρόφησής από τα εδαφικά κολλοειδή. (Johannesen et al., 2003).

Οι μεταβολίτες του φαρμάκου όπως έχει αποδειχθεί έχουν πολύ υψηλότερη τάση απορροής σε βαθύτερα εδαφικά στρώματα καθώς και πολύ μεγαλύτερη DT_{50} (Bottoni et al., 1996).

Από τους μεταβολίτες που δημιουργούνται αναμένεται για τον πρώτο μήνα ο πρωτεύων ρυπαντής να είναι το desethylterbutylazine (DET) το οποίο παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη κινητικότητα στο έδαφος από την αρχική δραστική ουσία (Guzzella et al., 2003). Τα μεγάλα ποσοστά φυτοφαρμάκου στο βλαστό μέχρι την 25^η μέρα δεν αποτελούν κίνδυνο καθώς η καλλιέργεια δεν συμφέρει να συγκομιστεί τότε. Ίσως να αποτελούν κίνδυνο για ζώα που τυχόν περάσουν από την καλλιέργεια και τύχει να τραφούν με τα φυτά.

Φυσικά, το ερώτημα για το πόσο βιολογικά είναι τα χωράφια που γειτνιάζουν με συμβατικά πήρε απάντηση από τις πρώτες κιόλας μετρήσεις.



5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Συμπεράσματα

1. Το Terbutylazine συσσωρεύεται στη ρίζα μέχρι και την 18^η μέρα του φυτού οπότε και αρχίζει να μειώνεται η συγκέντρωση του.
2. Η συγκέντρωση στη ρίζα δείχνει να είναι ανάλογη της συγκέντρωσης στο χώμα για τις τιμές που εξετάστηκαν. Ωστόσο δεν μπορεί από τα δεδομένα του πειράματος να υπολογιστεί σε τι ποσοστό ισχύει αυτή η αναλογία ενώ θεωρείται δεδομένο ότι ισχύει για συγκεκριμένες δόσεις εφαρμογής στο έδαφος οι οποίες επίσης δεν αποτελούν αντικείμενο αυτού του πειράματος.
3. Η ταχύτατη μείωση της συγκέντρωσης στο έδαφος τις πρώτες 8 μέρες συμφωνεί με τα δεδομένα άλλων πειραμάτων (Ma et al., 2000) και εμφανίζεται εξαιτίας της φωτοδιάσπασης, της εξάτμισης και άλλων χημικών φαινομένων.
4. Η DT₅₀ στο χώμα για τα 3 από τα 4 τεμάχια είναι 8 ημέρες. Αν και πολύ χαμηλότερη από άλλα βιβλιογραφικά δεδομένα (Dousset et al., 1997), (Funari et al., 1998), (Patzold et al., 2003) δικαιολογείται από τις υψηλές θερμοκρασίες (Caracciolo et al., 2001) που επικρατούσαν και οι οποίες θα μπορούσαν να δώσουν ακόμα μικρότερες τιμές έως και 2 ημέρες. (Sahid et al., 1994).
5. Η μικρότερη DT₅₀ στο χώμα δικαιολογείται ακόμα από το γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκε εμπορικό σκεύασμα και όχι καθαρή δραστική ουσία, γεγονός που αυξάνει τη μικροβιακή δραστηριότητα λόγω των προσθετικών ουσιών (Accinelli et al., 2002).
6. Η διάρκεια ζωής του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος (3 μήνες) είναι επίσης μέσα στα όρια των βιβλιογραφικών δεδομένων (Λόλας, 2003)
7. Η εμφάνιση φάσης υστέρησης στο αγροτεμάχιο 1 θα πρέπει να συνδυαστεί με το χειρότερο αερισμό του λόγω της περιφραξής (αφού όλες οι άλλες παράμετροι είναι κοινές) καταδεικνύοντας ότι ακολουθείται αερόβια μικροβιακή διάσπαση. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από την φάση ταχείας αποσύνθεσης που ακολούθησε μετά την 8^η μέρα. (Προς επιβεβαίωση των παραπάνω το τεμάχιο 4 που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ταχύτητα διάσπασης ήταν στην άκρη του αγροτεμαχίου)
8. Ο χρόνος που ξεκινά ο μεταβολισμός φαίνεται να είναι αντιστρόφως ανάλογος της αρχικής συγκέντρωσης του φαρμάκου στο φυτό (όσο



μεγαλύτερες οι αρχικές συγκεντρώσεις τόσο πιο αργά ξεκινά ο μεταβολισμός).

9. Ο μέγιστος μεταβολισμός φαίνεται να συμβαίνει μετά την 25^η μέρα.
10. Δεν μπορεί να προσδιοριστεί DT₅₀ για το φυτό από αυτό το πείραμα αφού δεν υπάρχει μέτρηση την ημέρα που το φάρμακο παρουσίασε την μισή από την μέγιστη συγκέντρωση. Από τη γραφική παράσταση και μόνο σχηματικά μπορεί να εκτιμηθεί ότι είναι 17 μέρες.

5.2 Προτάσεις

Χωρίς να αποτελεί ανυπέρβλητο εμπόδιο, η μεταφορά των φυτοφαρμάκων σε κοντινές καλλιέργειες είναι ένα ζήτημα που πρέπει να αντιμετωπισθεί για να προχωρήσει η βιολογική γεωργία στην Ελλάδα.

Η δημιουργία ζωνών διαφορετικής καλλιέργειας ή αυτόχθονης βλάστησης είναι πιθανώς η λύση. Αν και η δημιουργία μιας ζώνης αυτόχθονης βλάστησης είναι μια από τις λύσεις που προτείνονταν παλαιότερα, τα προβλήματα κατά τη συγκομιδή της καλλιέργειας εξαιτίας της άναρχης βλάστησης δεν ενθάρρυναν τη διατήρηση αυτής της πρακτικής.

Η δημιουργία ζωνών διαφορετικής βλάστησης ανάμεσα από τις καλλιέργειες είναι μια πρακτική που αρχίζει να συζητείται έντονα (Del Buono et al., 2004). Η σπορά μιας πρώιμης καλλιέργειας γύρω από τη βιολογική και η αγωγή της με αντίδοτα φυτοφαρμάκων (safeners) διασφαλίζει τον γρήγορο μεταβολισμό αρκετών (από μια ομάδα) φυτοφαρμάκων (Scarponi et al., 2005).

Τα αντίδοτα στην περίπτωση του Terbutylazine είναι συνθετικές ουσίες όπως το benoxacor και το fenchlorazole-ethyl. Οι ουσίες αυτές επάγουν τη δράση των ισοενζύμων της πρωτεΐνης γλουταθειόνης-S-τρανσφεράση η οποία με τη σειρά της παίζει ρόλο στο μεταβολισμό του Terbutylazine. Η πρωτεΐνη αυτή μεταβολίζει όλη την ομάδα των χλωροτριαζινών με μικρότερο ή μεγαλύτερο ρυθμό (Scarponi, 2006). Άρα η εμφάνιση των σπόρων σε αντίδοτα μπορεί να μας δώσει μια καλλιέργεια, η οποία θα εκτείνεται περιμετρικά της βιολογικής, στην οποία συγκεκριμένα ζιζανιοκτόνα θα έχουν μεταβολιστεί ήδη από τα πρώιμα στάδια ανάπτυξης και η οποία θα προστατεύει την βιολογική μας καλλιέργεια.

Ακόμα έχει αποδειχθεί ότι σε εδάφη που έχει εφαρμοστεί μια χλωροτριαζίνη οι μικροοργανισμοί μπορούν να διασπάσουν ταχύτερα οποιαδήποτε άλλη χλωροτριαζίνη (Yanze Kontchou et al., 1999). Επίσης η προσθήκη οργανικής ουσίας από αστικά απόβλητα έχει αποδειχθεί ότι



αυξάνει την προσρόφηση του Terbutylazine στο έδαφος (Sluszný et al., 1999), (Navarro et al., 2003) ενώ τέλος, ο ρυθμός διάσπασης του Terbutylazine είναι μικρότερος από το ρυθμό μετακίνησής του μέσα στο έδαφος γεγονός που το καθιστά επικίνδυνο για ρύπανση των υπογείων υδάτων (Gerstl, 1997).

Άρα η δημιουργία ενός βελτιωτικού εδάφους το οποίο θα είναι εμπλουτισμένο σε οργανική ουσία από αστικά απόβλητα ώστε να αποφευχθεί ο κίνδυνος απορροής στα υπόγεια νερά μπορεί να αποτελεί το βαθύτερο εδαφικό στρώμα μιας περιμετρικής ζώνης φύτευσης. Στο επιφανειακό στρώμα της ίδιας ζώνης θα πρέπει να μεταφερθεί έδαφος από κάποια άλλη καλλιέργεια στην οποία έχει εφαρμοστεί ήδη μια χλωροτρίαζίνη ώστε οι μικροοργανισμοί να διασπούν γρήγορα το φυτοφάρμακο που θα μεταφερθεί. Τέλος σύμφωνα με την παρούσα μελέτη απαραίτητος κρίνεται ο αερισμός του εδάφους για την γρηγορότερη διάσπαση του φυτοφαρμάκου από τους μικροοργανισμούς. Φυσικά οι παραπάνω γεωργικές πρακτικές κρίνονται οικονομικά ασύμφωρες από μεμονωμένους παραγωγούς μπορούν να εφαρμοστούν όμως σε περιπτώσεις δημιουργίας ζωνών αποκλειστικά βιολογικών καλλιεργειών.



Βιβλιογραφικές αναφορές

Αλμπάνης Τ.Α., 1997, Φυτοφάρμακα Χρήση, Επιπτώσεις και νομοθεσία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Αλμπάνης Τ.Α., 1999, Ρύπανση και τεχνολογία προστασίας περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Accinelli C., Screpanti C., Dinelli G., Vicari A., 2002, Short-time effects of pure and formulated Herbicides on soil microbial activity and biomass, Intern J. Environ. Anal. Chem., Vol. 82, No. 8-9, pp. 519-527

Albanis T.A., Hela D.G., Sakellarides T.M., Konstantinou I.K., 1998, Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by means of solid-phase extraction disks and gas chromatography, Journal of Chromatography A, Vol. 823, pp. 59-71

Albanis T.A., Lambropoulou D.A., Sakkas B.A., Konstantinou I.K., 2002, Antifouling paint booster biocide contamination in Greek Marine sediments, Chemosphere, Vol. 48, pp. 475-485

Albanis T.A., Pomonis P.J., Sdoukos A.T., 1986, Seasonal fluctuations of organochlorine and triazine pesticides in the aquatic system of Ioannina Basin (Greece), The Science of the Total Environment, Vol. 58, pp. 243-253

Andreu V., Pico Y., 2004, Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 23, No. 10-11, pp. 772-789

Bedos C., Cellier P., Calvet R., et al., 2002, Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview, Agronomie, Vol 22, pp. 21-33

Bonnemoy F., Lavedrine B., Boulkamh A., 2004, Influence of UV irradiation on the toxicity of phenylure herbicides using Microtox® Test, Chemosphere Vol. 54, pp. 1183-1187

Bottoni P., Keizer J., Funari E., 1996, Leaching indices of some major triazine metabolites, Chemosphere, Vol. 32, No. 7, pp. 1401-1411



Brown C.L., Hock W.K., Sanders D. P., Jarman J. H., 1997, Pesticides and the Environment *The Fate of Pesticides in the Environment and Groundwater Protection*, Extension Agrichemical Fact Sheet Number 8, Pennsylvania State University.

Caracciolo A.B., Giuliano G. et. al., 2001, Microbial degradation of Terbutylazine in surface soil and subsoil at two different temperatures, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol 67, pp. 815-820

Chefetz B., Bilkis Y.I., Polubesova T., 2004, Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments, *Water Research*, Vol. 38, pp. 4383-4394

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

Connell D.W., Fung C.N. et al., 2002, Risk to breeding success of fish-eating Ardeids due to persistent organic contaminants in Hong Kong: evidence from organochlorine compounds in eggs, *Water Research*, Vol. 37, pp. 459-467

Coupe R.H., Manning M.A., Foreman W.T., Gloosby D.A., Majewski M.S., 2000 , Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi, April-September 1995, *The Science of the Total Environment*, Vol. 248, pp. 227-240

Scutoras Cs., Kiss A., 2007, Efficient method for the characterization of the interaction of pesticides with different soil samples, *Microchemical Journal*, Vol. 85, pp. 21-24

Czaja K., Ludwicki J.K., Strucinski P., 1997, Organochlorine Pesticides, HCB and PCBS in Human Milk in Poland, *Bulletin of Environ. Contam. Toxicol.*, Vol. 58, pp. 769-775

Διεύθυνση Αγροτικής Ανάπτυξης Ιωαννίνων, αρχείο με στοιχεία ΟΣΔΕ ετών 2002-2005

Del Buono D. and Scarponi L., 2004, Buffer strips and safeners : a preliminary case-studio for a rational approach to reduce herbicidal



pollution, 3d European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment, Halkidiki, Greece, pp 287-290

Delgado-Moreno L., Sanchez-Moreno L., Pena A., 2007, Assessment of olive cake as soil amendment from the controlled release of triazine herbicides, Science of the total environment, Vol.378, pp.119-123

Dousset S., Mouvet C., Schiavon M., 1997, Degradation of [^{14}C] Terbutylazine and [^{14}C]Atrazine in Laboratory Soil Microcosms , Pestic.Sci., Vol. 49, pp. 9-16

EPA,1995, Reregistraion Eligibility Decision (RED) Terbutylazine, pp.20-28

European Commission, 1997, Annex to Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union and Norway

European Commission, 2001, Annex to Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein

Eppler J., Maguhn J., Spitzauer P., Kettrup A., 2002, Input of pesticides by atmospheric deposition, Geoderma, Vol. 105, pp. 327-349

Farenhorst A., Topp E., Bowman B.T., Tomlin A.D., 2000, Earthworms and the dissipation and distribution of atrazine in the soil profile, Soil Biology & Biochemistry, Vol.32, pp. 23-33

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

Funari E., Barbieri L., et al., 1998, Comparison of the leaching properties of alachlor metolachlor triazines and some of their metabolites in an experimental field, Chemosphere, Vol. 36, No. 8, pp. 1759-1773

Garbarino J.R., Snyder-Conn E., Leiker T.J., Hoffman G.L., 2002, Contaminants in Arctic snow collected over Northwest Alaskan sea ice, Water, Air, and Soil Pollution, Vol.139, pp.183-214,.



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

Gerstlk Z., Sluszny C., Alayof A., Graber E.R., 1997, The fate of Terbutylazine in test microcosms, *The science of the total environment*, Vol 196, pp. 119-129

Ghanem A. et al., 2007, Concentration and specific loads of glyphosate, diuron, atrazine, nonylphenol and metabolites thereof in French urban sewage sludge, *Chemosphere*, article in press

Goolsby D.A., Thurman E.M., et al. 1997, Herbicides and their metabolites in Rainfall: Origin, transport and deposition patterns across the Midwestern and North-eastern United States, 1990-1991, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 31, pp. 1325-1333

Goutner V., Albanis T., Konstantinou I., 2005, PCBs and organochlorine pesticide residues in eggs of threatened colonial charadriiform species (Aves, Charadriiformes) from wetlands of international importance in northeastern Greece, *Belg. Journal of Zool.*, Vol. 135, No. 2, pp. 157-1635

Granier L.K., and Chevreuil M., 1997, Behavior and spatial and thermoral variations of polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the Paris area, France, *Atmosph. Envir.*, Vol.31, No 22, pp. 3787-3802

Graymore M., Stagnitti F., Alinson G., 2001, Impacts of atrazine in aquatic ecosystems, *Environment International*, Vol. 26, pp. 483-495

Guzzela L., Pozzoni F., Giuliano G., 2005, Herbicide Contamination of Surficial Groundwater in Northern Italy, *Environmental Pollution*, Vol. 142, pp. 344-353

Guzzella L., Rullo S., Pozzoni F., Giuliano G., 2003, Studies on mobility and degradation pathways of Terbutylazine using lysimeters on a field scale, *J. Environ. Qual.*, Vol. 32, pp. 1089-1098

Hill B.D., Harker N.K., Hasselback P. et al., 2002, Herbicides in Alberta Rainfall as affected by location, Use and Season: 1999 to 2000, *Water Qual. Res. J. Canada*, Vol. 37, No. 3, pp. 515-542



Hiska A.E., Atmajidou M.E., Tsipi D.F., 1998, Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in Greek Virgin Olive Oil by Capillary Gas Chromatography, Journal of Agricultural Chemistry, Vol. 46, No. 2, pp. 570-574

IUPAC 1999, Reports on Pesticides (41) Significance of the long range transport of pesticides in the atmosphere (Technical Report) Pure Appl. Chem. Vol. 71, No. 7, pp. 1359–1383,.

Jiang Q.t., Lee T.K.M. et al., 2005, Human health risk assessment of organochlorines associated with fish consumption in a coastal city in China, Environmental Pollution, Vol. 136, pp. 155-165

Johannesen H., Aamand J., 2003, Mineralization of aged Atrazine, Terbutylazine, 2-4 D and Mecoprop in soil and aquifer sediment, Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 22, No. 4, pp.722—729

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

Kannan K., Tanabe S., Tatsukawa R., 1995, Geographical distribution and Accumulation features of Organochlorine Residues in Fish in Tropical Asia and Oceania, Environ. Sci., Vol. 29, pp.2673-2683

Kasozi G.N., Kiremire B.T., Bugenyi F.W.B., Kirsh N.H., Nkedi-Kizza P., 2006, Organochlorine Residues in Fish and Water Samples from Lake Victoria, Uganda, Journal of Environmental Quality, Vol. 35, pp. 584-589

Katagi T., 2006, Behavior of Pesticides in water-sediment systems, Rev Environ Contam Toxicol, Vol.187, pp.133-251

Kotrikla A., Gatidou G., Lekkas T.D., 2006, Monitoring of Triazine and Phenylurea Herbicides in the Surface Waters of Greece, Journal of Environmental Science and Health Part B, Vol. 41, pp. 135-144

Λόλας Χ. Π., 2003, Ζιζανιολογία Ζιζάνια –Ζιζανιοκτόνα Τύχη και Συμπεριφορά στο Περιβάλλον , εκδ Σύγχρονη Παιδεία, Θεσσαλονίκη 2003



Lazowski E.J., Hall J.K., 1991, Triazine herbicide residues in corn production systems: effects of tillage, application rate and liming on persistence, *Soil & Tillage Research*, Vol.21, pp 133-145

Lee R.G.M., Jones K.C., 1999, The influence of Meteorology and air masses on daily atmospheric PCB and PAH concentrations at a UK location, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, pp. 705-712

Ma Q.L., Holland P.T. et al., 2000, Persistence and leaching of the herbicides acetochlor and Terbutylazine in an allophonic soil : comparisons of field results with PRZM-3 predictions, *Pest Manag. Sci.*, Vol. 56, pp. 159-167

Majewski M.S., Foreman W.T., Goolsby D.A., 2000, Pesticides in the atmosphere of the Mississippi River Valley, part I-rain, *The Science of the Total Environment*, Vol. 248, pp. 201-212

Mallatou H., Pappas C.P., Kondyli E., Albanis T.A., 1997, Pesticide residues in milk and cheeses from Greece, *The Science of the Total Environment*, Vol. 196, pp. 111-117

Moline J.M., Golden A.L. et al., 2000, Exposure to Hazardous Substances and Male Reproductive Health: A Research Framework, *Environmental Health Perspectives*, Vol. 108, No. 9, pp. 803-813

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

Navarro S., Vela N., Carcia C., Navarro G., 2003, Persistence of Simazine nad Terbutylazine in a semiarid soil after organic amendment with urban sewage sludge, *J. Agric. Food Chme.*, Vol. 51, pp. 7359-7365

Papapopoulos N., Gikas E., Zalidis G. Tsarbopoulos A., 2007, Simultaneous determination of Terbutylazine an dits major hydroxy metabolites in wetland waters amples using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode-array detection, *j. Agric. Food Chem.*, Vol. 55, pp.7270-7277

Papastergiou A., Papadopoulou-Mourkidou E., 2001, Occurrence and Spatial Temporal Distribution of Pesticide Residues in Groundwater of



Major Conr-Growing Areas of Greece (1966-1997), Environmental Science and Technology, Vol. 35, No.1, pp. 63-69

Pastor S. Creus A. et al., 2003, Biomonitoring of four European populations occupationally exposed to pesticides : use of micronuclei as biomarkers, Mutagenesis, Vol. 18, No. 3, pp. 249-258

Patzold S., Brummer G.W., 2003, Influence of microbial activity and soil moisture on herbicide immobilization in soils, J. Plant Nutr. Soil Science, Vol. 166, pp. 336-344

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

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

Readman J.W. et al., 1993, Herbicide Contamination fo Mediterranean Estuarine Waters : Results from a MED POL Pilot Survey, Marine Pollution Bulletin, Vol. 26, No. 11, pp. 613-619

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

Rice C.P. and Chernyak S.M., 1997, Marine Arctic fog: An accumulator of currently used pesticide, Chemosphere, Vol. 35, pp. 867-878

Rivas A., Cerrillo I., Granada A., Mriscal-Arcas M., Olea-Serrano F., 2007, Pesticide exposure of two age groups of women and its relationship with their diet, Science of the Total Environment, Vol. 382, pp. 14-21

Sahid I.B., Teoh S.S., 1994, Persistence of Terbutylazine in Soils, Bull. Environ. Contam. Toxicol., Vol. 52, pp. 226-230



Samuel O. et al., 2003, Réflexions sur l'utilisation des pesticides en milieu urbain, Institut national de santé publique de Québec, www.inspq.qc.ca

Scarponi L., Del Buono D., 2005, Benoxacor Induction of Terbutylazine detoxification in *Zea mays* and *Festuca arundinacea*, J. Agric. Food Chem., Vol. 53, pp. 2483-2488

Scarponi L., Quagliarini E. Del Buono D., 2006, Induction of wheat and maize glutathion S-transferase by some herbicide safeners and their effect on enzyme activity against butachlor and Terbutylazine, Pest Management Science, Vol. 62, pp. 927-932

Scheyer An., Cedra G., Morville St. et al., 2005, Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France), Chemosphere, Vol. 58, pp. 1517-1524

Schinas V., Leotsinidis M., Alexopoulos A., Kondakis X.G., Tsapanos V., 2000, Organochlorine Pesticide Residues in Human Breast Milk from Southwest Greece : Associations with Weekly Food Consumption Patterns of Mothers, Archives of Environmental Health, Vol. 55, No. 6, pp. 411-417

Scribner E.A., Battaglin W.A., Goolsby D.A., Thurman E.M., 2000, Changes in herbicide concentrations in Midwestern streams in relation to changes in use, 1989-1998, The Science of the Total Environment, Vol. 248, pp. 255-263

Scriber E.A., Thruman E.M., Zimmerman L.R., 2000, Analysis of selected herbicide metabolites in surface and ground water of the United States, The Science of the Total Environment, Vol. 48, pp. 157-167

Scutoras Cs., Kiss a., 2007, Efficient method for the characterization of the interaction of pesticides with different soil samples, Microchemical Journal, Vol. 85, pp. 21-24

Sluszný C., Graber E.R., Gerstl Z., 1999, Sorption of s-Triazine herbicides in organic matter amended soils : fresh and incubated systems, Water, Air and Soil Pollution, Vol. 115, pp 395-410



Smith D., 1999, Worldwide trends in DDT levels in human breast milk, *International Journal of Epidemiology*, Vol. 28, pp. 179-188

Steen R.J.C.A., van der Vaart J., et al., 2001, Gross fluxes and estuarine behaviour of pesticides in the Scheldt Estuary (1995-1997), *Environmental Pollution*, Vol. 115, pp. 65-79

Stephenson G.R., Ferris I.G., Holland P.T., Nordberg M., 2006, Glossary of terms relating to pesticides (IUPAC Recommendations 2006), *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 78, No.11, pp.2075-2154

Thurman E.M., Cromwell A.E., 2000, Atmospheric Transport, Deposition and Fate of Triazine Herbicides and Their Metabolites in Pristine Areas in Isle Royal National Park, *Environmental Science & Technology*, Vol. 34, pp.3079-3085

Tsipi D., Hiskia A., 1996, Organochlorine Pesticides and Triazines in the Drinking Water of Athens, *Bulletin of Environmental Toxicology*, Vol. 57, pp. 250-257

Tuduri L., Harner T., et al., 2006, A review of currently used pesticides (CUPs) in Canadian air and precipitation. Part 2: Regional information and perspectives, *Atmosph. Environ.*, Vol. 40, pp. 1579-1589

Vela N., Navarro G., Gimenez M.J., Navarro S., 2004, Gradual fall of s-Triazine Herbicides in drinking water and wastewater samples as influenced by light and temperature, *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 158, pp. 3-19

Verstraete W., Devliegher W., 1996, Formation of non-bioavailable organic residues in soil: Perspectives for site Remediation, *Biodegradation*, Vol. 7, pp. 471-485.

Wauchope R. D. et al, 2002, Review Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability, *Pest Management Science*, Vol. 58, pp. 419-445

Wolters A., Linnemann V. et al., 2003, Pesticide volatilization from soil : Lysimeter measurements versus predictions of European Registration Models, *J. Environ. Qual.*, Vol. 32, pp. 11183-11193



World Health Organization (WHO) 2003, Terbutylazine (TBA) in drinking-water, Background document from development of WHO Guidelines from Drinking-water Quality,

Yance Kontchou C., Gschwind N., 1999, Biodegradation of s-Triazine Compounds by a stable mixed bacterial community, Ecotoxicology and environmental Safety, Vol. 43, pp. 47-56



SUMMARY

The transport of pesticides has been known to result in the pollution of the agricultural soil, the aquifer, the atmosphere and almost all agricultural products. In Greece many studies have been conducted showing that the pollution has affected all levels of food chain.

In this study the pre-emerge herbicide Terbutylazine under a commercial formulation was applied at an actual field of maize (*Zea mays*) near the city of Ioannina. Both soil and plant samples were analyzed with GC- NPD.

DT₅₀ for Terbutylazine was 8 days, while by the 90th day no residues of the herbicide were found at the plant samples. The samples taken from the field that was restricted by an artificial fence from one side and vegetation, appeared to have a lag phase of 1 week probably because of the poor aeration of the soil. The soil samples taken from the nearby ecological field had also residues of the herbicide that proved to have the same dissipation rate with the residues of the field that the herbicide was originally applied.

From the result of this actual-field experiment we conclude that the transport of a pesticide from one field to another is inevitable. Bearing in mind this problem, the cultivation of a vegetated zone (buffer strip) among the conventional and ecological crops is suggested. The subsoil of the buffer strip can be amended with urban sewage sludge so as to increase the soil absorption and prevent the leaching of the transported pesticide to the aquifer. The vadose zone can be amended with soil from earlier conventional cultivation, naturally enriched with microbial community, so as to increase the degradation rate of the pesticide. The immersion of the seeds of the buffer strip plant to a safener can develop a cultivation that will metabolize faster some types of pesticides providing a further shield of protection for the ecological crop.

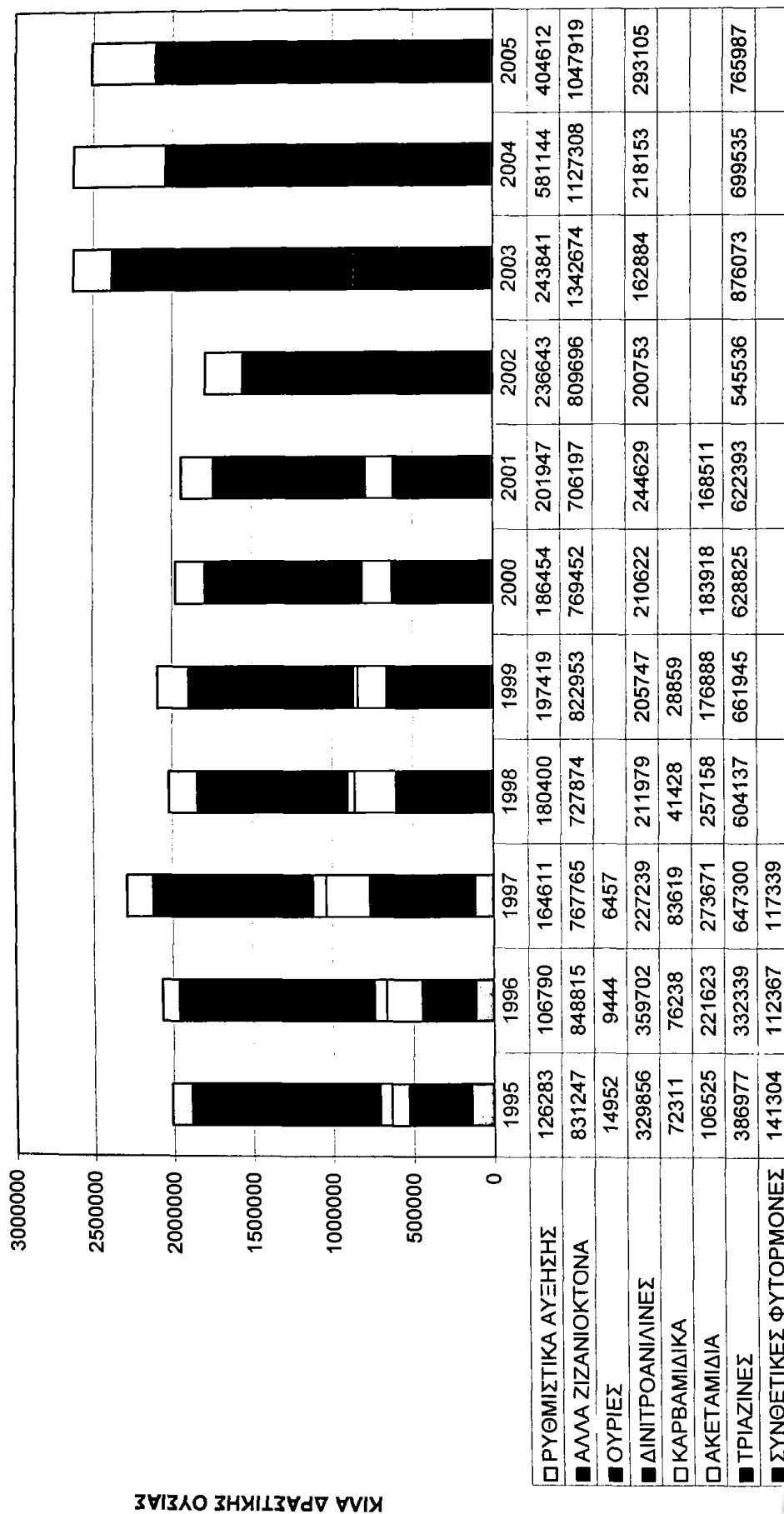


ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



Πίνακας 1 Πωλήσεις ζιζανιοκτόνων (στοιχεία ΕΣΥΕ)

ΠΩΛΗΣΕΙΣ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΩΝ ΔΕΚΑΕΤΙΑΣ 1995-2005

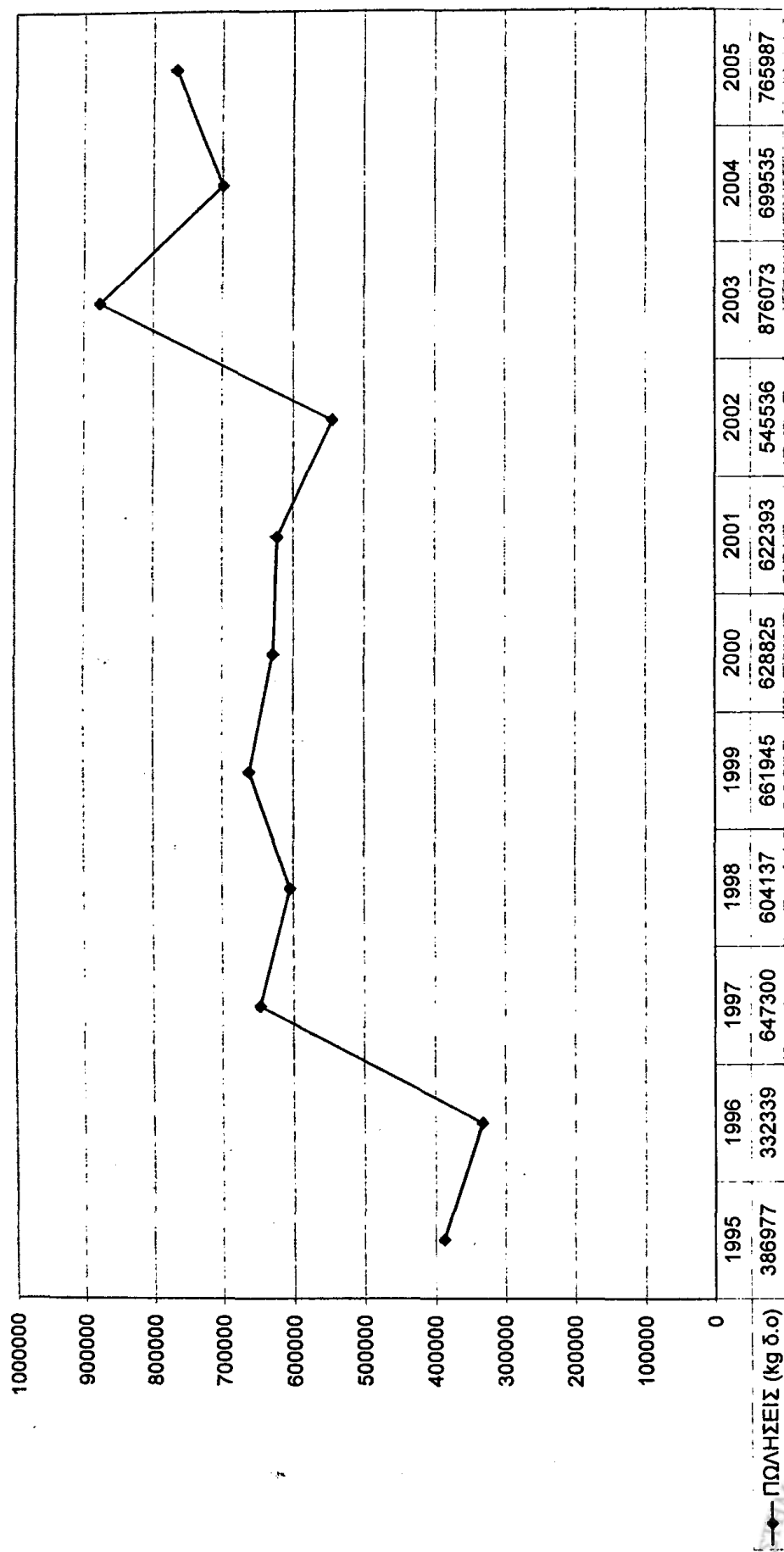


ΚΙΝΑ ΔΡΑΣΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ



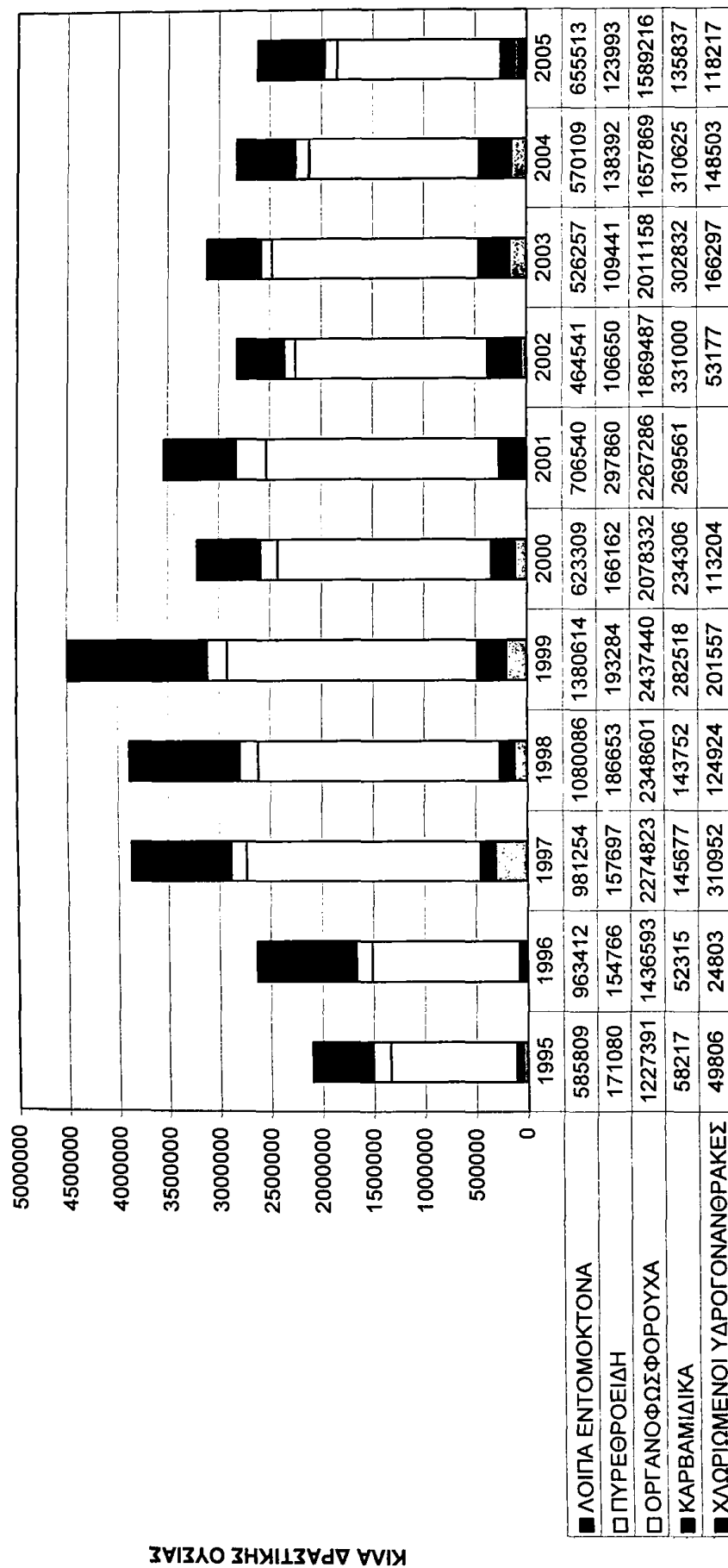
Πίνακας 2 Πωλήσεις τριαζινών (στοιχεία ΕΣΥΕ)

ΠΩΛΗΣΕΙΣ ΤΡΙΑΖΙΝΩΝ ΣΕ ΚΙΛΑ ΔΡΑΣΤΙΚΗΣ ΟΥΣΤΙΑΣ ΑΝΑ ΕΤΟΣ



Πίνακας 3 Πωλήσεις εντομοκτόνων (στοιχεία ΕΣΥΕ)

ΠΩΛΗΣΕΙΣ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΩΝ ΔΕΚΑΕΤΙΑΣ 1995-2005

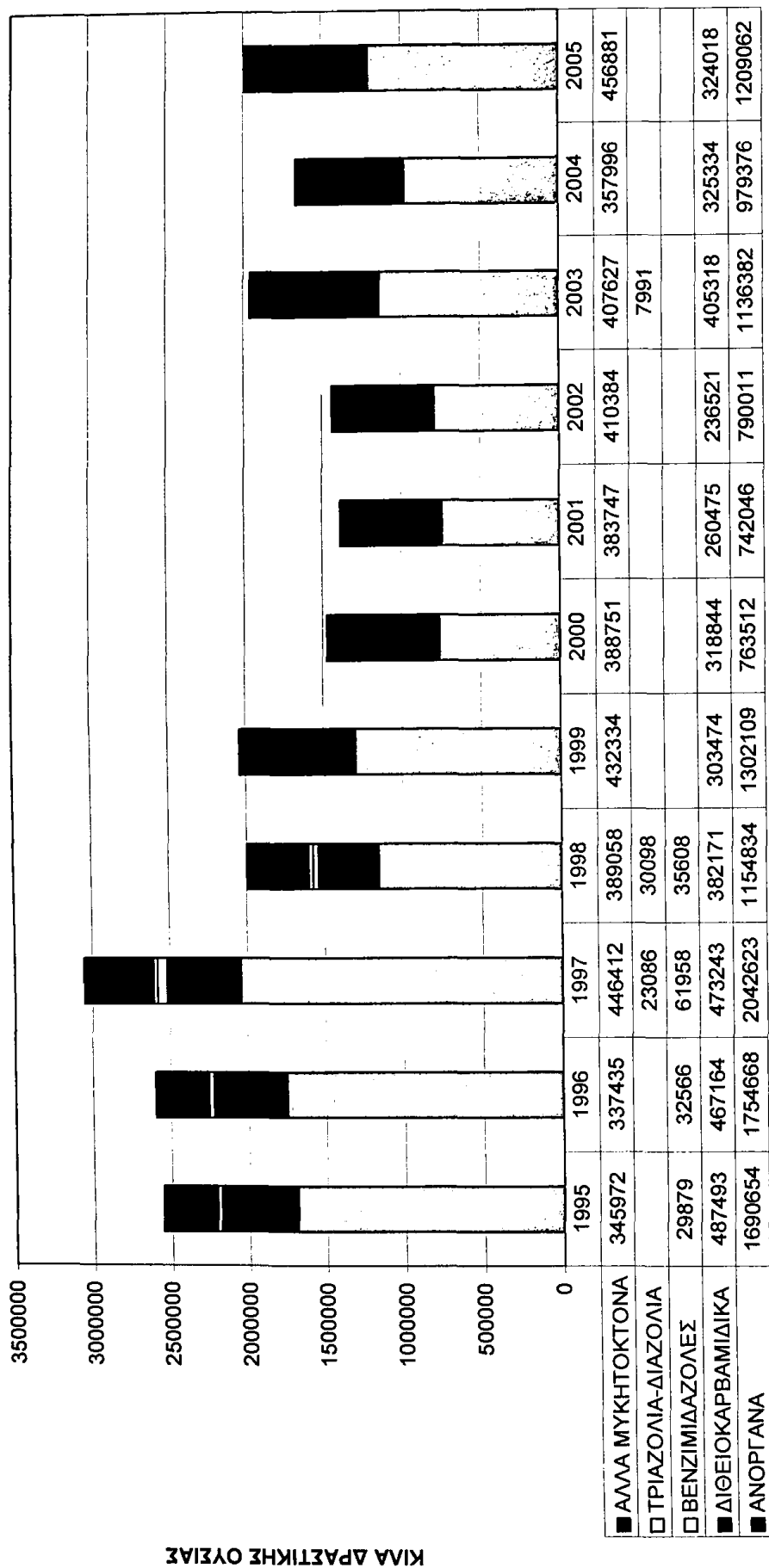


ΚΙΝΑ ΔΡΑΣΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ



Πίνακας 4 Πωλήσεις μυκητοκτόνων (στοιχεία ΕΣΥΕ)

ΠΩΛΗΣΕΙΣ ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΩΝ ΔΕΚΑΕΤΙΑΣ 1995-2005



Πίνακας 5 Δραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σαν ζιζανιοκτόνα στην καλλιέργεια αραβοσίτου με τις χημικές οικογένειες που ανήκουν και τον τρόπο δράσης τους

Δραστική Ουσία	Χημική Οικογένεια	Τρόπος - Θέση δράσης
2,4-D	Φαινοξυοξύ	Σύνθεση και δράση αυξινών
Acetochlor	Χλωρακεταμίδιο ή ανιλίδα	Εμποδισμός διαίρεσης κυττάρου
Bromoxynil	Νιτρίλιο	Εμποδισμός φωτοσύνθεσης λειτουργίας PS II, ίδια θέση με τριαζίνες-τριαζινόνες διαφορετική προσκόλληση
Dicamba	Βενζοϊκό οξύ	Σύνθεση και δράση αυξινών
Dimethenamid-p	Χλωρακεταμίδιο ή ανιλίδα	Εμποδισμός διαίρεσης κυττάρου
Ethalfuralin	Δινιτροανιλίνη	Εμποδισμός σχηματισμού ατράκτου στην κυτταροδιαίρεση
Flufenacet	Οξυακεταμίδιο	Εμποδισμός διαίρεσης κυττάρου
Foramsulfuron	Σουλφονουλουρία	Εμποδισμός βιοσύνθεσης διακλαδισμένων αμινοξέων, δράσης ένζυμου ALS (AHAS)
Glufosinate-ammonium	Αμινοξύ ή φωσφινικά	Εμποδισμός δράσης ένζυμου GS
Glyphosate	Αμινοξύ ή γλικίνη	Εμποδισμός βιοσύνθεσης αρωματικών αμινοξέων, δράσης ένζυμου EPSP συνθάσης
Imazamox	Ιμιδαζολινόνη	Εμποδισμός βιοσύνθεσης διακλαδισμένων αμινοξέων, δράσης ένζυμου ALS (AHAS)
Isoxaflutole	Ισοξαζόλη	Λεύκανση-Εμποδισμός δράσης ένζυμου 4-HPPD-ase
Linuron	Ουρία	Εμποδισμός φωτοσύνθεσης λειτουργίας PS II, ίδια θέση με τριαζίνες-τριαζινόνες διαφορετική προσκόλληση
MCPA	Φαινοξυοξύ	Σύνθεση και δράση αυξινών
Mesotrione	Τρικετόνη	Λεύκανση-Εμποδισμός δράσης ένζυμου 4-HPPD-ase
Metosulam	Τριαζολπυριμιδίνη	Εμποδισμός βιοσύνθεσης διακλαδισμένων αμινοξέων, δράσης ένζυμου ALS (AHAS)

