



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Π.Μ.Σ. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΓΡΟΔΙΑΤΡΟΦΗ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΩΝ ΣΕ ΜΙΓΜΑΤΑ
ΕΛΑΦΟΥΣ-COMPOST ΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΜΠΕΛΟΥ-ΟΙΝΟΥ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Κ. ΓΙΟΒΑΣ

Χημικός

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2023



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Π.Μ.Σ. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΓΡΟΔΙΑΤΡΟΦΗ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΩΝ ΣΕ ΜΙΓΜΑΤΑ
ΕΛΑΦΟΥΣ-COMPOST ΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΜΠΕΛΟΥ-ΟΙΝΟΥ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Κ. ΓΙΟΒΑΣ

Χημικός

Επιβλέπουσα: Χελά Δήμητρα,

Καθηγήτρια

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Κωνσταντίνου Ιωάννης: Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
2. Πατακιούτας Γεώργιος: Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Γεωπονίας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
3. Χελά Δήμητρα: Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

*Στην οικογένειά μου,
Κώστα, Ρίτα και Σοφία
Σε όσους με στήριζαν*

Πίνακας περιεχομένων

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	8
Περίληψη	9
Abstract.....	9
1. Έδαφος.....	10
2.1 Φυτοφάρμακα.....	11
2.2. Ονοματολογία και ταξινόμηση φυτοφαρμάκων	13
2.2.1 Οργανοχλωριωμένα	16
2.2.2 Οργανοφωσφορικά	17
2.2.3 Καρβαμιδικά.....	18
2.2.4 Φυσικά Εντοπιζόμενα Φυτοφάρμακα.....	18
2.2.5 Νεονικοτινοειδή.....	18
2.2.6 Τριαζίνες	19
2.2.7 AOPPs.....	20
3. Επιλεγμένες Ενώσεις της Μελέτης	21
3.1 Acetamiprid.....	21
3.2. Fluazifop-P-butyl.....	24
3.3. Quizalofop-P-ethyl	26
4. Τύχη Φυτοφαρμάκων στο Έδαφος.....	29
5. Προσρόφιση	32
5.1 Υδροφοβική Ρόφιση	33
5.2 Δυνάμεις Van der Waals	34
5.3 Δεσμοί Υδρογόνου	35
5.4 Ανταλλαγή Ιόντων.....	35
5.5 Μεταφορά Φορτίου	36
5.6 Ανταλλαγή Προσδέτη.....	37
5.7 Γεφύρωση Κατιόντων (ή νερού)	37

5.8 Δεσμευμένα Υπολείμματα	38
5.9 Συνοπτικά.....	39
6. Μοντέλα Ισόθερμης Προσρόφησης	40
6.1 Ισόθερμη Henry.....	40
6.2 Μοντέλο Hill-Deboer.....	41
6.3 Μοντέλο Fowler-Guggenheim	41
6.4 Ισόθερμη Langmuir	42
6.5 Ισόθερμη Freundlich.....	43
7. Υγρή Χρωματογραφία.....	44
7.1 Χρωματογραφία Κατανομής (Partition Chromatography)	45
7.2 Χρωματογραφία Προσρόφησης (Adsorption Chromatography)	45
7.3 Χρωματογραφία Ιονανταλλαγής (Ion exchange chromatography)	45
7.4 Χρωματογραφία Μοριακού Αποκλεισμού (Size exclusion chromatography) .	46
7.5 Χρωματογραφία Συγγένειας (Affinity Chromatography)	46
7.6 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγέθους ή Διάχυσης Πηκτής (Size Exclusion, SEC ή Gel Permeation Chromatography, GPC)	46
7.7 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC).....	46
8. Αξιοποίηση Υπολειμμάτων και Αποβλήτων Καθετοποιημένης Παραγωγής Οίνου	48
8.1 Αμπέλι.....	48
8.2 Κλαδέματα Αμπελιού	51
8.3 Οινολάσπη.....	52
9. Compost.....	55
9.1 Χρήση Compost ως Εδαφοβελτιωτικό και ως Προσροφητικό	56
10. Σκοπός της Μεταπτυχιακής Εργασίας.....	59
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	60
11. Υλικά και ενόργανες διατάξεις	61

11.1 Πρότυπες ουσίες.....	61
11.2 Πρότυπα διαλύματα.....	61
11.3 Compost	61
11.4 Έδαφος.....	61
11.5 Διαλύτες	62
11.6 Αντιδραστήρια.....	62
11.7 Υαλικά και Σκεύη.....	62
11.8 Συσκευές	63
11.9 Χρωματογραφικό Σύστημα.....	63
12. Καμπύλες Βαθμονόμησης.....	64
13. Αποτελέσματα Προσρόφησης.....	66
13.1 Μελέτη της Κινητικής	66
13.2 Μελέτη της Προσρόφησης στο Υπόστρωμα	70
13.3 Επίδραση του Περιεχόμενου Οργανικού Άνθρακα του Υποστρώματος στην Προσρόφηση.....	75
13.4 Μελέτη της Επίδρασης του pH στην Προσρόφηση	83
14. Αποτελέσματα Εκρόφησης.....	97
14.1 Μελέτη της Εκρόφησης στο Υπόστρωμα.....	97
14.2 Επίδραση του Περιεχόμενου Οργανικού Άνθρακα του Υποστρώματος στην Εκρόφηση	99
14.3 Μελέτη της Επίδρασης του pH στην Εκρόφηση.....	102
15. Αποτελέσματα Εκρόφησης με Ακετόνη.....	108
15.1 Μελέτη της Εκρόφησης με Ακετόνη στο Υπόστρωμα.....	108
15.2 Επίδραση του Περιεχόμενου Οργανικού Άνθρακα του Υποστρώματος στην Εκρόφηση με Ακετόνη	110
15.3 Μελέτη της Επίδρασης του pH στην Εκρόφηση με Ακετόνη.....	113
16. Ισοζύγιο Μάζας Προσρόφησης - Εκρόφησης	119
17. Συζήτηση.....	134

17.1 Acetamiprid	135
17.2 Fluazifop-P-butyl.....	139
17.3 Quizalofop-P-ethyl	141
18. Βιβλιογραφία.....	143

Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Περίληψη

Η χρήση των παρασιτοκτόνων / φυτοφαρμάκων έχει αυξητική τάση τα τελευταία χρόνια με σκοπό τον περιορισμό παρασίτων που καταστρέφουν μέρος των καλλιεργειών. Η σωστή χρήση των φυτοφαρμάκων αλλά και η τύχη τους στο έδαφος, στο υπέδαφος και στα υπόγεια ύδατα απασχολεί τόσο τη κοινή γνώμη όσο και την επιστημονική κοινότητα. Στη παρούσα εργασία, μελετήθηκαν οι ενώσεις Acetamiprid, Fluazifop-P-butyl και Quizalofop-P-ethyl σε compost που προέκυψε από συγκομποστοποίηση κλαδεμάτων αμπέλου και οινολάσπης για να μελετηθεί η διεργασία της προσρόφησης και της εκρόφησης. Τα δείγματα αναλύθηκαν με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων ισορροπίας.

Abstract

The use of pesticides has been increasing in recent years in order to limit pests that destroy part of the crops. The correct use of pesticides as well as their fate in the soil, subsoil and groundwater is of concern to both the public and the scientific community. In this dissertation, the compounds Acetamiprid, Fluazifop-P-butyl and Quizalofop-P-ethyl were studied in compost obtained from syncomposting of vine cuttings and wine lees to study the process of adsorption and desorption. Samples were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) to determine equilibrium concentrations.

1. Έδαφος

Το έδαφος είναι ένα ετερογενές πολυφασικό πορώδες σύστημα, το οποίο, στη γενική του μορφή, περιέχει τρία φυσικά συστατικά: (1) τη στερεή φάση της μήτρας του εδάφους (που σχηματίζεται από ορυκτά σωματίδια και στερεά οργανικά υλικά), (2) την υγρή φάση, η οποία συχνά αντιπροσωπεύεται από νερό και η οποία θα μπορούσε πιο σωστά να ονομαστεί εδαφικό διάλυμα και (3) την αέρια φάση, η οποία περιέχει ατμοσφαιρικό αέρα και άλλα αέρια. Τα σωματίδια του εδάφους είναι είτε οργανικά είτε ανόργανα. Για τη βέλτιστη ανάπτυξη των φυτών, είναι απαραίτητο το έδαφος να παρέχει ένα ευνοϊκό φυσικό περιβάλλον για την ανάπτυξη των ριζών που να καλύπτει τις ανάγκες του φυτού σε νερό, θρεπτικά συστατικά κ.α..

Οι φυσικές ιδιότητες και η χημική σύνθεση καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την καταλληλότητα ενός εδάφους για την προγραμματισμένη χρήση του και τις απαιτήσεις διαχείρισης για να διατηρηθεί παραγωγικό. Τα φυσικά χαρακτηριστικά του εδάφους καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την κίνηση του νερού μέσα από το πορώδες του εδάφους και την ποσότητα νερού του εδάφους που είναι διαθέσιμη στα φυτά (η ικανότητα συγκράτησης νερού του εδάφους).

Η υφή του εδάφους προσδιορίζεται με ανάλυση των αναλογιών σωματιδίων άμμου, ιλύος και αργίλου. Η δομή του εδάφους είναι δύσκολο να μετρηθεί, αλλά για έναν συγκεκριμένο τύπο εδάφους, η πυκνότητά του μπορεί να δώσει κάποιες πληροφορίες για τον όγκο των πόρων στο έδαφος (Rai et al., 2017).

2.1 Φυτοφάρμακα

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας τα φυτοφάρμακα είναι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για τη θανάτωση παρασίτων. Πρόκειται για ένα ευρύ φάσμα χημικών ουσιών, συμπεριλαμβανομένων εντομοκτόνων, ζιζανιοκτόνων, μυκητοκτόνων, βιοκτόνων και παρόμοιων χημικών ουσιών. Πάνω από 1000 διαφορετικά φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται σε όλο τον κόσμο. Τα φυτοφάρμακα έχουν διερευνηθεί εκτενώς από τη δεκαετία του 1960 και οι χημικές τους ιδιότητες, οι τοξικολογικές ιδιότητες, η τύχη και η μεταφορά τους αποτελούν αντικείμενο μελέτης πριν την έγκριση κυκλοφορίας τους αλλά και μετά την εφαρμογή τους στα διαφορετικά περιβάλλοντα.

Τα φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται στη δημόσια υγεία για να σκοτώσουν φορείς ασθενειών, όπως τα κουνούπια, και στη γεωργία για να σκοτώσουν παράσιτα που βλάπτουν τις καλλιέργειες.

Πολλά από τα παλαιότερα φυτοφάρμακα, όπως το διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιο (DDT) και το λινδάνιο, μπορούν να παραμείνουν για χρόνια στο έδαφος και στο νερό. Αυτά έχουν δυσμενείς επιπτώσεις σε μεγαλύτερα τμήματα του οικοσυστήματος και μπορούν να συσσωρευτούν στην τροφική αλυσίδα. Ο ΠΟΥ συνιστά τη μείωση της χρήσης φυτοφαρμάκων όταν είναι δυνατόν (Chemical Safety: Pesticides, 2022).

Τα φυτοφάρμακα είναι χημικές ουσίες ή μίγματα ουσιών που χρησιμοποιούνται από την αρχή της ανθρώπινης ιστορίας για την εξάλειψη ή τον έλεγχο ανεπιθύμητων οργανισμών (παρασίτων) στη γεωργία, την κτηνοτροφία και τη δημόσια υγεία. Χωρίς τη χρήση φυτοφαρμάκων, έως και το 50% των γεωργικών προϊόντων, κυρίως σε τροπικές χώρες, θα χάνονταν και τα τροπικά παράσιτα θα διαχέονταν μέσω των εμπορευμάτων προς άλλες περιοχές. Τα φυτοφάρμακα είναι επομένως ένα σημαντικό εργαλείο στη δημόσια υγεία, κυρίως για τον έλεγχο των ασθενειών που μεταδίδονται από φορείς όπως τα επιβλαβή έντομα. Τέλος, τα φυτοφάρμακα έχουν πολλές άλλες χρήσεις, όπως προστασία φυτών και προϊόντων από βιολογική υποβάθμιση, ερασιτεχνικές χρήσεις κατά τον ελεύθερο χρόνο, κηπουρική, για φροντίδα κατοικίδιων ζώων, χρήση σε εσωτερικούς χώρους κ.λπ.. Διαφορετικά από οποιαδήποτε άλλη χημική ουσία ανθρώπινης χρήσης, τα φυτοφάρμακα διαδίδονται σκόπιμα στο περιβάλλον με στόχο τον έλεγχο των ανεπιθύμητων έμβιων ειδών. Για

το σκοπό αυτό, χαρακτηρίζονται από διάφορους βαθμούς τοξικότητας. Ωστόσο, δεδομένου ότι η τοξικότητά τους δεν περιορίζεται πάντα στους οργανισμούς στόχους, η χρήση αυτών των ενώσεων μπορεί να εγκυμονεί κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία, την επιβίωση των ειδών που δεν αποτελούν στόχο και το περιβάλλον (Smith, Secoy 1975).

Είναι επομένως σαφές ότι η αναπόφευκτη χρήση φυτοφαρμάκων μπορεί να συνεπάγεται κάποιο κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Ως εκ τούτου, τέτοιες απειλές πρέπει να αξιολογούνται.

Οι πρώτοι χημικοί παράγοντες που χρησιμοποιήθηκαν ως φυτοφάρμακα ήταν φυσικής προέλευσης, για παράδειγμα φυτικά εκχυλίσματα όπως το πύρεθρο, ή ορυκτά παράγωγα, όπως αρσενικό, ενώσεις χαλκού και φυσική πίσσα. Η πρώτη συνθετική οργανική χημική ουσία που χρησιμοποιείται ως φυτοφάρμακο είναι το DDT. Αυτή η ουσία παρασκευάστηκε το 1874 και οι εντομοκτόνες ιδιότητές του ανακαλύφθηκαν το 1939.

Η ανάπτυξη παραγόντων ελέγχου παρασίτων, όπως εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα και ζιζανιοκτόνα, προσανατολίζεται έκτοτε σε δύο κύριους, συμπληρωματικούς στόχους: την αποτελεσματικότητα στον έλεγχο των παρασίτων και τη μείωση του κινδύνου για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Αυτό το καθήκον δεν είναι εύκολο να επιτευχθεί και για αυτό, η αξιολόγηση του κινδύνου από τη χρήση φυτοφαρμάκων πρέπει να αποτελεί θεμελιώδες στοιχείο των στρατηγικών διαχείρισης παρασίτων. Κανονισμοί παραγωγής και χρήσης φυτοφαρμάκων, με την απαγόρευση ή τον περιορισμό της χρήσης των πιο επικίνδυνων και τοξικών ενώσεων, έχουν εφαρμοστεί διαχρονικά σε αρκετές χώρες.

Λόγω της ευρείας χρήσης τους, το μεγαλύτερο μέρος του ανθρώπινου πληθυσμού αντιμετωπίζει έκθεση σε φυτοφάρμακα. Οι εργαζόμενοι εκτίθενται σε φυτοφάρμακα στην παραγωγή και τη συσκευασία τους και κατά τη χρήση τους στη γεωργία. Επιπλέον, δεδομένου ότι τα φυτοφάρμακα διαδίδονται στο περιβάλλον, τα υπολείμματά τους είναι σήμερα πανταχού παρόντες περιβαλλοντικοί ρύποι και το μεγαλύτερο μέρος του ανθρώπινου πληθυσμού είναι πιθανό να εκτεθεί (Colosio et al., 2016).

2.2. Ονοματολογία και ταξινόμηση φυτοφαρμάκων

Όπως όλες οι χημικές ουσίες, ειδικά αυτές με περίπλοκες χημικές δομές και που αποτελούν αντικείμενο εμπορίου, καταχώρισης, νομοθεσίας και πρέπει να προσδιοριστούν για χρήση σε επιστημονικές, τεχνικές και δημοφιλείς δημοσιεύσεις, τα φυτοφάρμακα μπορούν να είναι γνωστά με εμπορικά σήματα ή εμπορικές ονομασίες που συνήθως αλλάζουν με την πάροδο του χρόνου και μεταξύ των χωρών. Για να ξεπεραστεί η δυσκολία αναγνώρισης, ο Διεθνής Οργανισμός Τυποποίησης (ISO) εκχωρεί σε κάθε φυτοφάρμακο μια σύντομη και ευρέως αποδεκτή ονομασία, εναλλακτική στην περιγραφική συστηματική ονοματολογία της Διεθνής Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) και της Chemical Abstract Service (CAS).

Τα φυτοφάρμακα μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με διάφορες ιδιότητες, ανάλογα με τον σκοπό ή την ανάγκη. Για χημική ασφάλεια, ο ΠΟΥ προτείνει να ταξινομηθούν σύμφωνα με την οξεία τοξικότητά τους στα θηλαστικά. Αυτή η ταξινόμηση είναι χρήσιμη για τον εντοπισμό φυτοφαρμάκων που αποτελούν κίνδυνο οξείας δηλητηρίασης, η οποία εξακολουθεί να αποτελεί μείζον πρόβλημα στις αναπτυσσόμενες χώρες και επομένως αναφέρεται στις ενώσεις (δραστική ουσία ή συστατικό) στη χημική μορφή που παράγεται βιομηχανικά και μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με το σκεύασμα. Το ενεργό συστατικό που προκαλεί συγκεκριμένες σοβαρές βλάβες στην υγεία, όπως μη αναστρέψιμες βλάβες, αλλεργιογόνα δράση, αξιοσημείωτα σωρευτικά αποτελέσματα τοποθετούνται σε μια συγκεκριμένη ομάδα υψηλού κινδύνου.

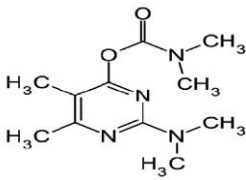
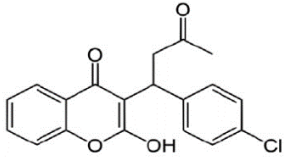
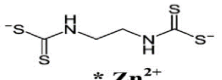
Τα φυτοφάρμακα μπορούν επίσης να ταξινομηθούν ανάλογα με τη στοχευμένη χρήση ή το ελεγχόμενο παράσιτο, αν και η ταξινόμηση των χρήσεων μπορεί να αλλάξει, ανάλογα με τη νομοθεσία και τους κανονισμούς που επιβάλλονται σε διαφορετικές χώρες ή από διαφορετικούς διεθνείς, εθνικούς και εταιρικούς φορείς και οργανισμούς (Colosio et al., 2016).

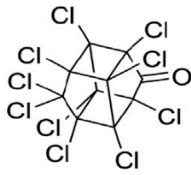
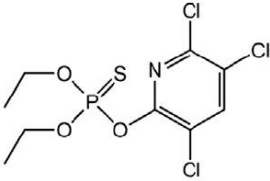
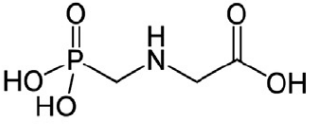
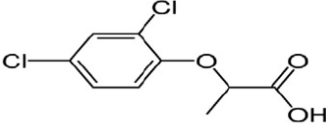
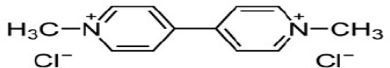
- εντομοκτόνα (Insecticides),
- μυκητοκτόνα (Fungicides),
- ζιζανιοκτόνα (herbicides),
- ακαρεοκτόνα (acaricides),
- νηματωδοκτόνα (nematicides),

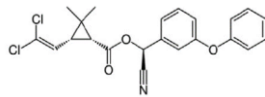
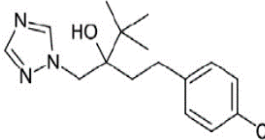
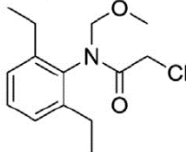
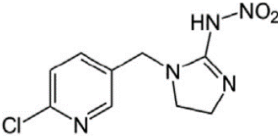
- βακτηριοκτόνα (bactericides),
- απολυμαντικά (disinfectants),
- υποκαπνιστικά (fumigants),
- εντομοαπωθητικά (repellents),
- εντομοελκυστικά (attractants),
- φερομόνες (pheromones),
- ρυθμιστές ανάπτυξης εντόμων (insect growth regulators),
- φυτορρυθμιστικές ουσίες (plant growth regulators),
- βιοφυτοφάρμακα (biopesticides).

Μια άλλη ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων μπορεί να δοθεί σύμφωνα με τις χημικές δομές τους, με τις κύριες λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στο μόριο και πιθανώς υπεύθυνες για τον μηχανισμό δράσης. Ορισμένες χημικές κατηγορίες φυτοφαρμάκων και ορισμένα παραδείγματα ενώσεων σε κάθε κατηγορία αναφέρονται στον **Πίνακας 1**.

Πίνακας 1: Κατηγορίες φυτοφαρμάκων με βάση τις λειτουργικές ομάδες

Χημική ομάδα	Κύριες χρήσεις	Παραδείγματα δραστικών ουσιών
Καρβαμιδικά και αλειφατικά οξέα (Carbamates)	Ζιζανιοκτόνα Εντομοκτόνα	 Pirimicarb
Παράγωγα κουμαρίνης (Coumarin derivatives)	Τρωκτικοκτόνα	 Coumachlor
Διθειοκαρβαμιδικά (Dithiocarbamates)	Μυκητοκτόνα	 Zineb

Χημική ομάδα	Κύριες χρήσεις	Παραδείγματα δραστικών ουσιών
Ανόργανες ενώσεις (Inorganic compounds)	Ζιζανιοκτόνα Εντομοκτόνα	CuSO₄ * 6 H₂O Copper sulphate (hexahydrate)
Οργανοχλωριωμένοι αλειφατικοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Organo- chlorinated aliphatic and aromatic hydrocarbons)	Ζιζανιοκτόνα Εντομοκτόνα	 Kepone
Οργανοφωσφορικοί εστέρες (Organo-phosphate esters)	Εντομοκτόνα	 Chlorpyrifos
Αμινο-φωσφονικά οξέα (Amino-phosphonic acids)	Ζιζανιοκτόνα	 Glyphosate
Φαινοξυ-οξικά οξέα και παράγωγα (Phenoxy-acetic acids and derivatives)	Ζιζανιοκτόνα	 Dichlorprop
Άλατα τεταρτοταγούς αμμωνίου (Quaternary ammonium salts)	Ζιζανιοκτόνα	 Paraquat

Χημική ομάδα	Κύριες χρήσεις	Παραδείγματα δραστικών ουσιών
Πυρεθροειδή (συνθετικά) (Pyrethroids (synthetic))	Εντομοκτόνα Ακαρεοκτόνα	 Cypermethrin
Τριαζόλες (Triazoles)	Μυκητοκτόνα	 Tebuconazol
Ακετανιλίδια (Acetanilides)	Ζιζανιοκτόνα	 Alachlor
Νεονικοτινοειδή (Neonicotinoids)	Εντομοκτόνα	 Imidacloprid

Ορισμένες συνηθέστερες κατηγορίες εντομοκτόνων και ζιζανιοκτόνων είναι οι ακόλουθες.

2.2.1 Οργανοχλωριωμένα

Τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα είναι οργανικές ενώσεις που περιέχουν πολλαπλούς υποκαταστάτες χλωρίου. Ένα από τα πιο ευρέως γνωστά οργανοχλωρικά φυτοφάρμακα είναι το DDT, ένα εντομοκτόνο που χρησιμοποιήθηκε ευρέως κατά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο. Λόγω της χαμηλής τοξικότητάς της για τον άνθρωπο, η σκόνη DDT εφαρμόστηκε ευρέως από τον αμερικανικό στρατό στο δέρμα των στρατιωτών

για να σκοτώσει παρασιτικά έντομα του δέρματος. Λόγω της χαμηλής τους διαλυτότητας στο νερό και της περιβαλλοντικής τους ανθεκτικότητας, το DDT και άλλα οργανοχλωριούχα φυτοφάρμακα βρήκαν επίσης ευρεία χρήση ως δηλητήρια για τις υπόγειες φωλιές τερμιτών. Περίπου 100.000 τόνοι ετησίως παράγονταν στα τέλη της δεκαετίας του 1950 μόνο στις Ηνωμένες Πολιτείες.

Τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα είναι λιπόφιλα (δηλαδή, τείνουν να συσσωρεύονται σε ιστούς πλούσιους σε λίπος όπως τα νεύρα) και σκοτώνουν τα έντομα διαταράσσοντας τη νευρική λειτουργία. Θα περνούσαν χρόνια πριν οι επιστήμονες αναγνωρίσουν ότι το DDT όχι μόνο σκότωνε τα έντομα, αλλά είχε πολύ ευρύτερες επιπτώσεις στο περιβάλλον.

2.2.2 Οργανοφωσφορικά

Τα οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται κυρίως ως γεωργικά φυτοφάρμακα και περιέχουν μια χημικά αντιδραστική πλευρική αλυσίδα φωσφορικού εστέρα. Ορισμένα νεύρα εντόμων λειτουργούν απελευθερώνοντας μια χημική ουσία που ονομάζεται ακετυλοχολίνη (ACh) στον ενδοκυτταρικό χώρο, όπου το νευρικό κύτταρο έρχεται σε επαφή με ένα μυϊκό κύτταρο. Η ακετυλοχολίνη διεγείρει το μυϊκό κύτταρο να συστέλλεται και η συστολή διακόπτεται από ένα ένζυμο που ονομάζεται ακετυλχολινεστεράση που καταστρέφει τα απελευθερωμένα μόρια σήματος ACh. Τα οργανοφωσφορικά είναι τοξικά επειδή συνδέονται χημικά με το ένζυμο ακετυλχολινεστεράσης με τέτοιο τρόπο που δεν μπορεί να καταστρέψει την ACh και το έντομο πεθαίνει με τους μύες του σε παρατεταμένη κατάσταση συστολής και το νευρικό του σύστημα σε κατάσταση παρατεταμένης διέγερσης. Πρέπει να τονιστεί ότι η ACh είναι νευροδιαβιβαστής όχι μόνο στα έντομα, αλλά στα περισσότερα ζωικά είδη. Ως αποτέλεσμα, τα οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα είναι δυνητικά τοξικά για μια μεγάλη ποικιλία ειδών που δεν αποτελούν στόχο, συμπεριλαμβανομένων των ανθρώπων.

Τα οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα συνδέονται επίσης με καθυστερημένη νευροπαθολογία. Παραμένουν στο περιβάλλον μόνο για σχετικά σύντομες περιόδους, ειδικά υπό αλκαλικές συνθήκες.

2.2.3 Καρβαμιδικά

Τα καρβαμιδικά φυτοφάρμακα έχουν γενικά τον τύπο $\text{RHNCOOR}'$ και είναι σχετικά πολικά, πολύ διαλυτά στο νερό και χημικά αντιδραστικά. Το καρμποφουράνιο, όπως και πολλά καρβαμιδικά, χρησιμοποιείται κυρίως στη γεωργία.

Τα καρβαμιδικά άλατα τείνουν να υδρολύονται εύκολα, με αποτέλεσμα χαμηλό επίπεδο ανθεκτικότητας στο περιβάλλον, τόσο στο έδαφος όσο και στο νερό. Όπως τα οργανοφωσφορικά, τα καρβαμιδικά είναι αναστολείς της ακετυλοχολινεστεράσης.

2.2.4 Φυσικά Εντοπιζόμενα Φυτοφάρμακα

Τα φυσικά φυτοφάρμακα είναι φυτοφάρμακα που προέρχονται από φυσικές πηγές—γενικά φυτικά ή ορυκτά παράγωγα. Η νικοτίνη (που εξάγεται από τον καπνό), το Pyrethrum (εξάγεται από άνθη χρυσάνθεμου) και η Rotenone (εξάγεται από τον κόνδυλο *Derris elliptica*) είναι φυτικής προέλευσης, ενώ φυτοφάρμακα όπως το βορικό οξύ προέρχονται από ορυκτά. Τα ενεργά συστατικά του Pyrethrum (Pyrethrin I και II και Cinerin I και II) είναι μη πολικά, λιπαρά και λιπόφιλα. Αυτές οι εντομοκτόνες ενώσεις είναι νευροτοξίνες. Επειδή οι Pyrethrins είναι ασταθείς στο ηλιακό φως, έχουν αναπτυχθεί συνθετικά παράγωγα (που ονομάζονται Pyrethroids), τα οποία βρίσκουν εφαρμογές στη γεωργία. Η ροτενόνη είναι επίσης μια νευροτοξίνη και αρχικά αναγνωρίστηκε (μαζί με αρκετές σχετικές ενώσεις) σε ένα ακατέργαστο φυτικό εκχύλισμα που χρησιμοποιήθηκε από πρωτόγονους ανθρώπους για να παραλύσουν τα ψάρια. Η δηλητηρίαση από τη ροτενόνη στους ανθρώπους είναι σπάνια, αν και μπορεί να παρατηρηθούν ανεπιθύμητες ενέργειες ειδικά μετά από του στόματος και αναπνευστική κατάποση. Είναι ασταθές στο ηλιακό φως, δίνοντάς του μια σύντομη περιβαλλοντική ημιζωή. Η τοξικότητα πιστεύεται ότι είναι το αποτέλεσμα της αναστολής της οξειδωσης του υποστρώματος από το Rotenone στο σύστημα NADH_2 σε NAD , το οποίο είναι κρίσιμο για τη λειτουργία των νευρών (Horsak et al., 1964).

2.2.5 Νεονικοτινοειδή

Τα νεονικοτινοειδή είναι η πιο σημαντική νέα κατηγορία συνθετικών εντομοκτόνων, με παρόμοια χημική δομή με τη νικοτίνη, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί στην υγεία

των φυτών και των ζώων την τελευταία δεκαετία για τον έλεγχο των μυζητικών εντόμων και έχουν γίνει ένα από τα πιο διαδεδομένα φυτοφάρμακα. Τα νεονικοτινοειδή είναι καταγεγραμμένα σε 120 χώρες με παγκόσμιο μερίδιο αγοράς άνω του 25%, αλλά η χρήση τους αυξάνεται σταθερά, όντας ένα από τα πιο αποτελεσματικά εντομοκτόνα με υψηλή εγγενή οξεία και υπολειμματική δράση για τον έλεγχο των μυζητικών εντόμων. Χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα ως εντομοκτόνα καλλιεργειών (δηλαδή, λαχανικά και ορισμένα φρούτα, εσπεριδοειδή, ρύζι, βαμβάκι, καλαμπόκι, πατάτα, ζαχαρότευτλα, ελαιοκράμβη και σόγια, μεταξύ πολλών άλλων). Επιπλέον, τα νεονικοτινοειδή χρησιμοποιούνται ως παρασιτοκτόνα σε οικόσιτα ζώα για τον έλεγχο των ψύλλων (imidacloprid, nitenpyram), ψειρών και μυγών.

Τα νεονικοτινοειδή εφαρμόζονται με ψεκασμό, χρήσεις εδάφους κλπ. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η χρήση imidacloprid ως επεξεργασία σπόρων σε ορισμένες καλλιέργειες ενέχει κινδύνους για τα μικρά πτηνά και η κατάποση ακόμη και λίγων επεξεργασμένων σπόρων θα μπορούσε να προκαλέσει θνησιμότητα ή αναπαραγωγική εξασθένηση σε ευαίσθητα είδη πτηνών. Σήμερα, περίπου το 60% όλων των εφαρμογών νεονικοτινοειδών είναι επεξεργασίες εδάφους/σπόρων και οι περισσότερες εφαρμογές με ψεκασμό στοχεύουν ειδικά ενάντια σε παράσιτα που επιτίθενται σε καλλιέργειες όπως δημητριακά, καλαμπόκι, ρύζι, λαχανικά, ζαχαρότευτλα, πατάτες, βαμβάκι κ.α.. Στα φυτά, τα νεονικοτινοειδή μεταβολίζονται, αν και είναι γνωστό ότι, για παράδειγμα, ο μεταβολισμός του imidacloprid επηρεάζεται έντονα από τη μέθοδο εφαρμογής. Ενώ στη διαφυλλική εφαρμογή τα περισσότερα από τα υπολείμματα παραμένουν στην επιφάνεια των φύλλων ως μητρική ένωση, σχεδόν όλο το imidacloprid που χορηγείται στα φυτά με εφαρμογή εδάφους ή επεξεργασία σπόρων μεταβολίζεται περισσότερο ή λιγότερο πλήρως, ανάλογα με το είδος και το χρόνο των φυτών (Jeschke & Nauen, 2005).

2.2.6 Τριαζίνες

Οι ενώσεις της οικογένειας s-Triazine είναι από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα ζιζανιοκτόνα τα τελευταία 30 χρόνια. Αν και τα περισσότερα έχουν ήπια τοξικότητα στα περισσότερα ζωικά είδη, οι χρόνιες εκθέσεις σε ορισμένες s-Tριαζίνες έχουν αποδειχθεί ότι είναι καρκινογόνες για τα ζώα. Η s-Triazine είναι ένας εξαμελής δακτύλιος που περιέχει εναλλασσόμενα άτομα αζώτου και άνθρακα. Τα κοινά παράγωγα προϊόντων περιλαμβάνουν Atrazine, Simazine, Terbutylazine, Ametryne και Terbutryne.

Η ατραζίνη [2-χλωρο-4- (αιθυλαμινο) -6- (ισοπροπυλαμινο)-στριαζίνη] είναι ένας αποτελεσματικός αναστολέας της φωτοσύνθεσης στα κατώτερα φυτά και αντιπροσωπεύει το 40% των εφαρμοζόμενων ζιζανιοκτόνων στις Ηνωμένες Πολιτείες.

2.2.7 AOPPs

Τα ζιζανιοκτόνα αρυλοξυφαινοξυπροπιονικού (AOPP) είναι εκλεκτικά, μεταφυτρωτικά ζιζανιοκτόνα που έχουν κοινή ραχοκοκαλιά εστέρα 4-οξυφαινοξυπροπανοϊκού οξέος και χρησιμοποιούνται ευρέως για τον έλεγχο ετήσιων και πολυετών αγρωστωδών σε πατάτες, ζαχαρότευτλα, λαχανικά και άλλα πλατύφυλλες φυτικές καλλιέργειες. Τα ζιζανιοκτόνα AOPP απορροφώνται από την επιφάνεια των φύλλων και μετατοπίζονται σε όλο το φυτό, δρώντας ως αναστολέας ακέτυλο CoA καρβοξυλάσης. Η ευρεία εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων AOPP έχει οδηγήσει σε ρύπανση του περιβάλλοντος και στην καταστροφή των υδάτινων οικοσυστημάτων. Επομένως, η κατανόηση της συμπεριφοράς και της αποδόμησης των ζιζανιοκτόνων AOPP είναι πρωταρχικής σημασίας για την περιβαλλοντική αποκατάσταση.

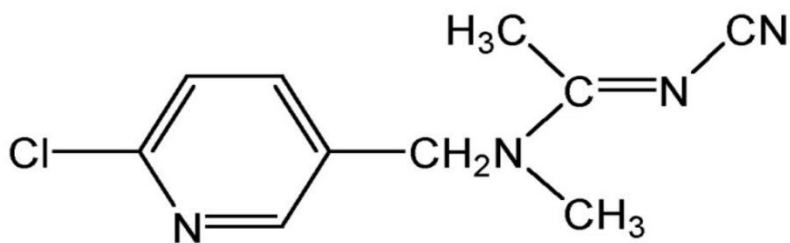
Η μικροβιακή αποικοδόμηση με χρήση μικροοργανισμών και ενζύμων για την αποτοξίνωση και την απολύμανση των ζιζανιοκτόνων AOPP είναι μια εφικτή και φιλική προς το περιβάλλον προσέγγιση. Μέχρι στιγμής, λίγα βακτηριακά στελέχη που αποικοδομούν το AOPP έχουν απομονωθεί από διάφορα γένη, συμπεριλαμβανομένων των *Aquamicrobium*, *Acinetobacter* και *Rhodococcus*. Αρκετές οδοί αποικοδόμησης των ζιζανιοκτόνων AOPP έχουν μελετηθεί και προταθεί.

Τα ζιζανιοκτόνα AOPP συνήθως αποτελούνται από ένα ή περισσότερα χειρόμορφα κέντρα, με τα προκύπτοντα χειρόμορφα ζιζανιοκτόνα να παρουσιάζουν διαφορετική βιοδραστικότητα, τοξικότητα και περιβαλλοντική μοίρα λόγω της εναντιοεκλεκτικότητάς τους. Αν και τα ζιζανιοκτόνα AOPP χρησιμοποιούνται γενικά ως ρακεμικά μείγματα, τα R-εναντιομερή παρουσιάζουν υψηλότερη ζιζανιοκτόνο δράση από τα S-εναντιομερή. Το S-εναντιομερές του quizalofop-P-ethyl αποικοδομήθηκε ελαφρώς πιο γρήγορα από το R-εναντιομερές σε δύο εδάφη (Xu et al., 2019).

3. Επιλεγμένες Ενώσεις της Μελέτης

Για τη συγκεκριμένη εργασία επιλέχθηκαν οι δραστικές ουσίες φυτοφαρμάκων Acetamiprid, Fluzifor-P-butyl και Quizalofop-P-ethyl. Πρόκειται για ενώσεις που χρησιμοποιούνται στα οиноποιήσιμα αμπέλια για τον αποτελεσματικό περιορισμό των εκάστοτε παρασίτων. Καθώς όμως η εφαρμογή των φυτοφαρμάκων δεν αφορά μόνο τους οργανισμούς στόχους, οι χημικές ουσίες φτάνουν στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα έχοντας διαφορετικά επίπεδα τοξικότητας ή βιοδραστικότητας. Μελετάται η κάθε μία δραστική ουσία λαμβάνοντας υπόψη τις παραμέτρους που αφορούν το περιβάλλον.

3.1 Acetamiprid



Εικόνα. 1: Χημική δομή Acetamiprid. Μοριακός Τύπος: C₁₀H₁₁ClN₄

Το Acetamiprid ανήκει στην κατηγορία των νεονικοτινοειδών εντομοκτόνων που αναπτύχθηκαν στα τέλη της δεκαετίας του 1980 και είναι ένα λευκό έως ωχροκίτρινο κρυσταλλικό στερεό. Πρόκειται για ένα εντομοκτόνο πυριδυλομεθυλαμίνης που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο των αφιδών. Η ακριβής δομή του acetamiprid είναι αυτή μιας ένωσης γλωρονικοτινυλίου και έχει αποδειχθεί ότι είναι ένας ισχυρός προσδέτης στους μετασυναπτικούς υποδοχείς νικοτινικής ακετυλοχολίνης στα έντομα. Πολυάριθμες μελέτες έχουν δείξει ότι το Acetamiprid παρουσιάζει υψηλότερη συγγένεια για τους νικοτινικούς υποδοχείς των εντόμων σε σύγκριση με τη συγγένειά του σε υποδοχείς σπονδυλωτών. Η κύρια χρήση του Acetamiprid είναι ο έλεγχος των εντόμων όπως οι αφίδες, που είναι γνωστό ότι επιτίθενται και βλάπτουν τα φυλλώδη φυτά. Το Acetamiprid διατίθεται ως έτοιμο προς χρήση σκεύασμα εκτός από τις διαβρέξιμες σκόνες και τους υδατοδιασπειρόμενους κόκκους. Το Acetamiprid μπορεί να εφαρμοστεί με επίγεια ή/και εναέρια μέσα με ψεκαστήρες. Το ποσοστό

εφαρμογής δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 0,55 κιλά δραστικής ουσίας ανά στρέμμα ανά εποχή. Αυτή η συγκέντρωση θα είναι επαρκής για τον έλεγχο των πληθυσμών των εντόμων. Αν και το Acetamiprid έχει αποδειχθεί ότι έχει υψηλότερη συγγένεια για τους νικοτινικούς υποδοχείς στα έντομα σε σύγκριση με τα θηλαστικά, έχουν υπάρξει ορισμένες αναφορές για το imidacloprid (άλλο νεονικοτινοειδές) που υφίσταται βιομετατροπή σε τροφικά με αποτέλεσμα μια ένωση που έχει υψηλότερη συγγένεια για τον νικοτινικό υποδοχέα. Αυτό θα μπορούσε ενδεχομένως να οδηγήσει σε τοξικότητα στα θηλαστικά. Δεν έχουν υπάρξει μέχρι στιγμής αναφορές χρόνιας τοξικότητας ή βιοενεργοποίησης του Acetamiprid σε θηλαστικά. Γενικά, το Acetamiprid είναι ένα σχετικά ασφαλές εντομοκτόνο με λίγες αναφερόμενες παρενέργειες στα σπονδυλωτά. Η ανθεκτικότητα του Acetamiprid στο περιβάλλον είναι χαμηλή, με γρήγορη αποικοδόμηση από μικροοργανισμούς του εδάφους ή αποικοδόμηση από την έκθεση στο υπεριώδες φως (UV) στο έδαφος ή στα υπόγεια ύδατα (Wallace, 2014).

Το Acetamiprid είναι ένα εντομοκτόνο που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο των μυζητικών και μασητικών παρασίτων. Είναι πολύ διαλυτό στο νερό και είναι πτητικό. Βάσει των χημικών του ιδιοτήτων δεν αναμένεται να εκπλυθεί στα υπόγεια ύδατα (Πίνακας 2α). Δεν είναι ανθεκτικό στα εδαφικά συστήματα, αλλά μπορεί να είναι πολύ ανθεκτικό σε υδάτινα συστήματα υπό ορισμένες συνθήκες. Έχει μέτρια τοξικότητα για τα θηλαστικά και έχει υψηλή δυνατότητα βιοσυσσώρευσης. Το Acetamiprid είναι ένα αναγνωρισμένο ερεθιστικό. Είναι πολύ τοξικό για τα πουλιά και τους γαιοσκώληκες και μετρίως τοξικό για τους περισσότερους υδρόβιους οργανισμούς (University of Hertfordshire).

Το Acetamiprid είναι μια ταχέως βιοαποδομήσιμη ένωση στο μεγαλύτερο μέρος του εδάφους. Η κύρια οδός αποδόμησης είναι ο αερόβιος μεταβολισμός του εδάφους. Το acetamiprid είναι σχετικά σταθερό στην υδρόλυση σε περιβαλλοντικές θερμοκρασίες και αποικοδομείται σχετικά αργά στο νερό, ενώ αποικοδομείται γρήγορα στα εδάφη (Jeschke & Nauen, n.d.-b).

Το Acetamiprid χρησιμοποιείται ως εντομοκτόνο για την καταπολέμηση των μυζητικών εντόμων σε :

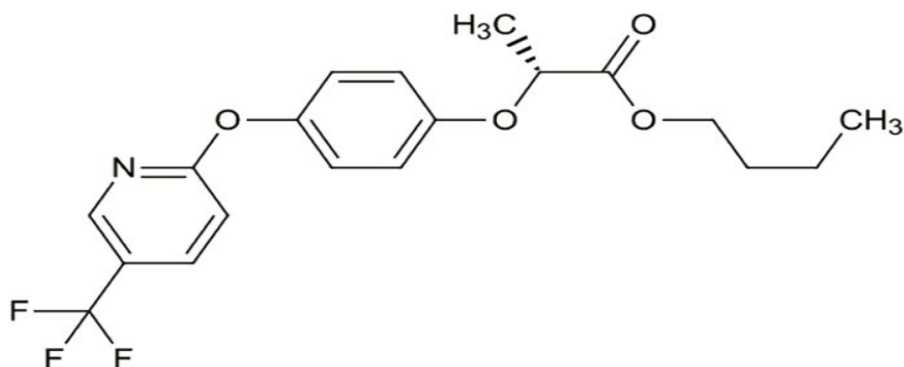
- φυλλώδη λαχανικά,
- οπωροφόρα Λαχανικά

- φρούτα συμπεριλαμβανομένων των εσπεριδοειδών
- μήλα
- αχλάδια
- σταφύλια
- βαμβάκι
- καλλωπιστικά Φυτά
- άνθη.

Παραδείγματα ελεγχόμενων παρασίτων:

Αφίδες (*Aphis gossypii* APHIGO, *Aphis spiraecola* APHISI, *Toxoptera aurantia* TOXOAU) Φυλλοκνίστης (*Phyllocnistis citrella* PHYNCI), Αφίδες (APHISP), Φυλλορόκτες (*Leucoptera malifoliella* LEUCSC, *Phyllonorycter blancardella* LITHBL), Αλευρώδεις (*Bemisia tabaci* BEMITA, *Trialeurodes vaporariorum* TRIAVA), Δορυφόρος (*Leptinotarsa decemlineata* LPTNDE), (University of Hertfordshire).

3.2. Fluazifop-P-butyl



Εικόνα 2: Χημική δομή Fluazifop-P-butyl. Μοριακός τύπος: C₁₉H₂₀F₃NO₄

Το Fluazifop-P-butyl (1981) (γνωστό με την εμπορική ονομασία ζιζανιοκτόνου Fusilade Forte™) είναι ένα μεταφυτρωτικό φαινοξυζιζανιοκτόνο, μη υπολειμματικό, συστηματικό, που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο μιας μακράς λίστας πολυετών και ετήσιων ζιζανίων χόρτου, κυρίως σε πλατύφυλλες καλλιέργειες. Δρα ως αναστολέας της ακετυλο-CoA καρβοξυλάσης (ACCase) που καταλύει το σχηματισμό μηλονυλο-CoA κατά τον μεταβολισμό των λιπιδίων και/ή ορισμένων δευτερογενών ενώσεων. Η διαφορετική ευαισθησία των πλατύφυλλων φυτών σε σύγκριση με τα χόρτα είναι ο λόγος για την εκλεκτικότητα του fluazifop ως ζιζανιοκτόνου. Υδρολύεται γρήγορα σε fluazifop acid, το οποίο αποικοδομείται περαιτέρω από τους μικροοργανισμούς. Ο χρόνος ημιζωής αυτού του ζιζανιοκτόνου και των αποικοδομημένων προϊόντων του είναι κατά δύο έως πέντε εβδομάδες (Darine et al., 2015).

Η εκλεκτικότητα των AOPP και κυκλοεξανοδιόνης (cyclohexanedione, CHD) μεταξύ δικοτυλήδων και μονοκοτυλήδων θεωρείται ότι οφείλεται στις διαφορετικές μορφές του ακετυλο-CoA καρβοξυλάση (acetyl-CoA carboxylase, ACCase). Η προκαρυωτική (ανθεκτική) μορφή είναι σε δικοτυλήδονους χλωροπλάστες, ενώ η ευκαρυωτική (ευαίσθητη) μορφή είναι σε μονοκοτυλήδονα. Ωστόσο, τα *Acanthospermum hispidum* DC και *A. australe* (L.) Kuntze, δύο ζιζάνια *Acanthospermum* των Asteraceae, βρέθηκαν να είναι ευαίσθητα στο Fluazifop-P-butyl. Τα δύο ζιζάνια ήταν ευαίσθητα μόνο στο Fluazifop-P-butyl, αλλά όχι στο άλλα ζιζανιοκτόνα AOPP και CHD, συμπεριλαμβανομένου του haloxyfop-P-methyl (HM)

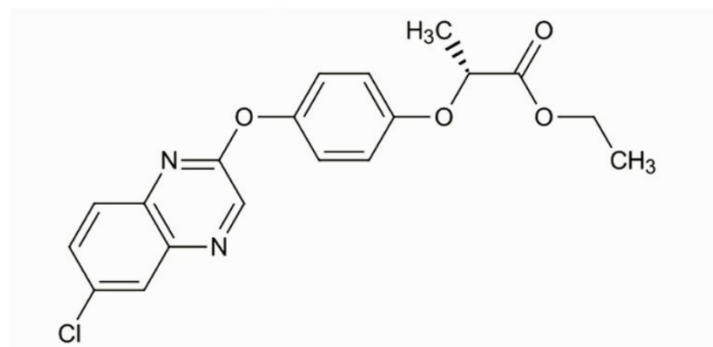
του οποίου η όξινη δομή είναι πολύ παρόμοια με το Fluazifop-P-butyl με διαφορά μόνο ατόμου χλωρίου (Shang et al., 2017).

Το Fluazifop-P-butyl χρησιμοποιείται ως ζιζανιοκτόνο για τον έλεγχο των ζιζανίων σε:

- σόγια
- όσπρια
- καρότα
- σπανάκι
- πατάτες
- διακοσμητικά, καλλωπιστικά φυτά

Παραδείγματα ελεγχόμενων παρασίτων: Αλεπονούρα (*Alopecurus sp.*) (ALOSS), Αγριοβρώμη (*Avena sp.*) (AVESS), Βρώμος (*Bromus sp.*) (BROSS), Κριθάρι (*Hordeum vulgare*), Σιτάρι (*Triticum aestivum*), Αιματόχορτο (*Digitaria sp.*) (DIGSA), Μουχρίτσα (*Echinochloa crus-galli*) (ECHSS), Σετάρια (*Setaria sp.*) (SETSS) , Ήρα (*Lolium rigidum, Lolium sp.*) (LOLSS) Αγριάδα (*Agropyron repens, Cynodon dactylon*),(AGRRE, CYNDA) Βέλιουρας (*Sorghum halepense*) (SORHA).

3.3. Quizalofop-P-ethyl



Εικόνα 3: Χημική δομή Quizalofop-P-ethyl. Μοριακός τύπος: $C_{19}H_{17}ClN_2O_4$

Το Quizalofop-Ethyl (QE) (1989) είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο φαινοξυζιζανιοκτόνο. Περιέχει δύο εναντιομερή και μόνο το R-εναντιομερές του Quizalofop-P-ethyl (QpE) έχει ζιζανιοκτόνο δράση. Πρόκειται για ένα μεταφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο ζιζανίων χόρτου σε ζαχαρότευτλα και άλλες καλλιέργειες.

Το Quizalofop-ethyl (QE), 2-(4-(6-chloroquinoxalin-2-yloxy) phenoxy) propanoate, είναι ένα μεταφυτρωτικό AOPP, το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως για την αφαίρεση πολλών ειδών ετήσιων ή πολυετών ζιζανίων από δικοτυλήδονες καλλιέργειες. Το QE έχει έναν άνθρακα ως στερεογονικό κέντρο και ένα ζεύγος εναντιομερών και η ζιζανιοκτόνος δράση του είναι συγκεντρωμένη στο R-εναντιομερές quizalofop-p-ethyl (QpE). Ωστόσο, το S-εναντιομερές του έχει χαμηλή τοξικότητα ή χωρίς ζιζανιοκτόνο δράση. Επί του παρόντος, το QE στην αγορά παράγεται και χρησιμοποιείται κυρίως με τη μορφή R-εναντιομερούς (QpE) (Yu et al., 2021).

Το Quizalofop-P-ethyl (QpE), ένα εξαιρετικά αποτελεσματικό εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο, έχει καλή επίδραση ελέγχου στα ετήσια και πολυετή ζιζάνια. Ωστόσο, η υπερβολική χρήση του θα αποτελέσει απειλή για το οικολογικό περιβάλλον. Το QpE έχει αποδειχθεί επιβλαβές για τους υδρόβιους οργανισμούς, αλλά υπάρχουν ελάχιστα στοιχεία για τις δυσμενείς επιπτώσεις του QpE στην πρόωμη ζωή των υδρόβιων οργανισμών.

Ως μέλος των αρυλοξυφαινοξυπροπιονικών ζιζανιοκτόνων, το Quizalofop-p ethyl χρησιμοποιείται ευρέως για τον έλεγχο ετήσιων και πολυετών ζιζανίων σε μια

ποικιλία καλλιεργειών για δεκαετίες. Το QpE μπορεί να απορροφηθεί από τα φύλλα και να μετατοπιστεί σε όλο το φυτό, αναστέλλοντας την ακετυλο-CoA καρβοξυλάση, εμποδίζοντας την ανάπτυξη του μεριστώματος και σκοτώνοντας το ζιζάνιο. Με την ευρεία χρήση του, αυξάνονται και οι δυσμενείς επιπτώσεις του στο οικολογικό περιβάλλον. Ωστόσο, λόγω των φαινομενικών εξαιρετικών ζιζανιοκτόνων ιδιοτήτων και της υψηλής επιλεκτικότητάς του, το QpE εξακολουθεί να παράγεται και χρησιμοποιείται ευρέως για τον έλεγχο των ζιζανίων χωρίς περιορισμούς σε πολλές άλλες χώρες και περιοχές. Έχει επίσης αναφερθεί ότι το QpE ανιχνεύθηκε ως ρυπαντής στο νερό και είχε δυσμενείς επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς (Zhu et al., 2022).

Το Quizalofop-ethyl χρησιμοποιείται ως ζιζανιοκτόνο για τον έλεγχο των ζιζανίων σε:

- ζαχαρότευτλα
- κτηνοτροφικά τεύτλα
- πατάτες
- αρακάς
- φασόλια
- άλλα όσπρια
- λιναρόσπορος
- ηλίανθοι

Παραδείγματα ελεγχόμενων παρασίτων: Αλεπονουρά (*Alopecurus myosuroides*), Αγριοβρώμη μεγάλη και μικρή (*Avena fatua* & *A. sterilis*), Βρώμοι (*Bromus spp*), Αιματόχορτο (*Digitaria sanguinalis*), Μουχρίτσα & μικρή μουχρίτσα (*Echninochloa crus-galli* & *E. Cololum*), Ελευσίνη (*Eleusine indica*), αγριοκρίθαρο (*Hordeum spp*), Ηρες (*Lolium spp*), Φαλαρίδες (*Phalaris spp*), Πάνικο (*Panicum spp*), Σετάριας (*Setaria spp*), Βέλιουρας από σπόρο (*Sorghum halepense*), Σιτάρια (*Triticum spp*), Αγρόπυρο/Ελυμος (*Agropyron/Elymus repens*), Αγρωστης (*Agrostis spp*), Αγριάδα (*Cynodon dactylon*), Πάσπαλο (*Paspalum spp*), Τραχεία λειβαδοπόα (*Poa trivialis*), λεία λειβαδοπόα (*Poa pratensis*), Βέλιουρας από ριζώματα (*Sorghum halepense*). (University of Hertfordshire).

Πίνακας 2α: Φυσικοχημικές ιδιότητες των επιλεγμένων δραστικών ουσιών φυτοφαρμάκων

Δραστικές ουσίες	Χρήση	Log K _{ow}	Διαλυτότητα στο νερό στους 20 °C (mg L ⁻¹)	Μοριακό βάρος (g mol ⁻¹)	pKa στους 25 °C	Τάση ατμών στους 20 °C (mPa)
Acetamiprid	Εντομοκτόνο	0.80	4.2 x10 ³	222,67	0,7	1.73 x 10 ⁻⁰⁴
Fluazifop-P-butyl	Ζιζανιοκτόνο	4.5	1.1 x10 ³	383,36	2,7	0,12
Quizalofop-P-ethyl	Ζιζανιοκτόνο	4.61	0.61 x10 ³	372,81	1,39	1.10 x 10 ⁻⁰⁴

Πίνακας 2β: Τοξικότητα των επιλεγμένων δραστικών ουσιών φυτοφαρμάκων

Δραστικές ουσίες	Κατώφλι τοξικολογικής ανησυχίας (Threshold of Toxicological Concern, TTC) (Cramer Class)	Ταξινόμηση Π.Ο.Υ.
Acetamiprid	Υψηλό (κατηγορία III)	II (Μέτρια επικίνδυνο)
Fluazifop-P-butyl	Υψηλό (κατηγορία III)	III (Ελαφρώς επικίνδυνο)
Quizalofop-P-ethyl	Υψηλό (κατηγορία III)	III (Ελαφρώς επικίνδυνο)

4. Τύχη Φυτοφαρμάκων στο Έδαφος

Έρευνες έχουν δείξει ότι μόνο ένα μικρό ποσοστό των φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται στις καλλιέργειες επιτυγχάνει τον στόχο του. Οι περισσότερες από τις χημικές ουσίες φτάνουν στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα ως αποτέλεσμα της διάχυτης μόλυνσης από διήθηση, απορροή, αποστράγγιση και μετατόπιση.

Η χρήση φυτοφαρμάκων κατά των φυτικών παρασίτων, ζιζανίων και παθογόνων έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει τη χημική και βιολογική γονιμότητα των εδαφών σε αρκετές περιπτώσεις και περιλαμβάνει μια σειρά από πιθανές δυσμενείς επιπτώσεις σε μικροοργανισμούς του εδάφους ή/και σε οργανισμούς μη στόχους. Η μακροχρόνια έκθεση οργανισμών μη-στόχων σε υψηλή συγκέντρωση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα εδάφη θα μπορούσε να έχει πολλές επιβλαβείς επιπτώσεις, συμπεριλαμβανομένων των γονιδιοτοξικών και καρκινογόνων κινδύνων και μπορεί να οδηγήσει ακόμη και σε θάνατο στις πιο σοβαρές περιπτώσεις.

Ως εκ τούτου, είναι θεμελιώδους σημασίας να έχουμε πλήρη γνώση της συμπεριφοράς των φυτοφαρμάκων στα εδάφη σε διαφορετικές καταστάσεις και με την επίδραση εξωτερικών και εσωτερικών παραγόντων και περιβαλλοντικών συνθηκών, ώστε να αποφευχθεί η μακροχρόνια ανθεκτικότητα και η υψηλή βιοδιαθεσιμότητα αυτών των χημικών ουσιών (Vischetti et al., 2020).

Η αυξανόμενη χρήση φυτοφαρμάκων κατά τις τελευταίες πέντε δεκαετίες έχει τονίσει τον πιθανό κίνδυνο που ενέχουν τα φυτοφάρμακα για το περιβάλλον. Η αδιαμφισβήτητη παρουσία υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε δείγματα εδάφους, ιζημάτων και νερού έχει αυξήσει την ευαισθητοποίηση του κοινού και της επιστημονικής κοινότητας. Τα φυτοφάρμακα εκτίθενται σε περιβαλλοντικές συνθήκες και έτσι μπορούν να αποικοδομηθούν από την επίδραση φυσικών, χημικών και βιολογικών παραγόντων, να εξατμιστούν, να απορροφηθούν από τα κolloειδή του εδάφους και να μεταφερθούν εκτός του χώρου με επιφανειακή απορροή και έκπλυση. Η ποσότητα κάθε φυτοφαρμάκου που μπορεί να βρεθεί στο έδαφος, τα ιζήματα και τα υδάτινα σώματα εξαρτάται από την έκταση όλων των προαναφερθέντων διεργασιών. Επιπλέον, οι γεωργικές πρακτικές που ακολουθούνται κατά τη διάρκεια και μετά την εφαρμογή φυτοφαρμάκων επηρεάζουν επίσης την περιβαλλοντική διασπορά των φυτοφαρμάκων. Η κλιματική αλλαγή, οι νέες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση φυτοφαρμάκων και στις νέες

στρατηγικές εφαρμογής-απελευθέρωσης αναμένεται να καθορίσουν την τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον.

Υπάρχουν διάφοροι δρόμοι μέσω των οποίων τα φυτοφάρμακα μπορούν να μολύνουν το περιβάλλον. Η σημειακή ή διάχυτη μόλυνση και η διασπορά φυτοφαρμάκων σε διαφορετικά περιβαλλοντικά τμήματα επηρεάζεται από διάφορες διαδικασίες. Τα φυτοφάρμακα απελευθερώνονται σκόπιμα ή ακούσια σε όλες σχεδόν τις βιόσφαιρες. Υπάρχουν ενδείξεις ότι τα εδάφη, τα ιζήματα, τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα των αγροοικοσυστημάτων είναι επιβαρυνμένα με μεταβλητά επίπεδα υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων (ppm - ppt). Η μεταφορά και η αποικοδόμηση φυτοφαρμάκων (διασπορά) είναι οι δύο κύριες οδοί / αιτίες που επηρεάζουν την τοξικότητα και την αποτελεσματικότητα των φυτοφαρμάκων. Η μεταφορά φυτοφαρμάκων περιλαμβάνει εξάτμιση, έκπλυση, απορροή και αποστράγγιση, ενώ η αποικοδόμηση φυτοφαρμάκων περιλαμβάνει φωτόλυση, βιοτική και αβιοτική διάσπαση. Περιβαλλοντική μόλυνση από φυτοφάρμακα μπορεί επίσης να συμβεί μέσω της σκόνης που δημιουργείται κατά τη σπορά επικαλυμμένων/επενδυμένων σπόρων. Επιπλέον, τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων που παραμένουν στο φυτικό υλικό μπορούν να απελευθερωθούν στο έδαφος κατά τη διάσπαση των απορριμμάτων. Έχουν χρησιμοποιηθεί μελέτες παρακολούθησης και μοντελοποίησης για τη διερεύνηση της τύχης των φυτοφαρμάκων. Τα αποτελέσματα από πολυάριθμες μελέτες παρακολούθησης έχουν χρησιμοποιηθεί για τη βαθμονόμηση και την επικύρωση μοντέλων τύχης φυτοφαρμάκων και την εξάλειψη των αβεβαιοτήτων.

Το έδαφος και τα ιζήματα είναι τα κύρια μέσα δέσμευσης φυτοφαρμάκων (καθώς αυτές οι χημικές ουσίες εγκαθίστανται κυρίως εκεί) που επηρεάζουν τη συνολική διασπορά των φυτοφαρμάκων σε άλλα περιβαλλοντικά τμήματα. Η κινητικότητα καθώς και η ανθεκτικότητα των φυτοφαρμάκων ελέγχεται από την προσρόφησή τους στο έδαφος. Η οργανική ουσία και η περιεκτικότητα/σύνθεση σε άργιλο, τα μέταλλα του εδάφους, το pH και η θερμοκρασία του εδάφους παίζουν σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση φυτοφαρμάκων στο έδαφος. Η ακινητοποίηση και η δέσμευση φυτοφαρμάκων ως μη αποσπώμενα/δεσμευμένα υπολείμματα θεωρείται γενικά ότι βασίζεται σε διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητες που περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ φυτοφαρμάκων και οργανικής ύλης του εδάφους ή αργίλου. Ο σχηματισμός δεσμευμένων υπολειμμάτων στο έδαφος γενικά μειώνει την έκπλυση, την απορροή, την πρόσληψη, τη δράση και τη βιοδιαθεσιμότητα των φυτοφαρμάκων. Ωστόσο, υπό

ορισμένες συνθήκες, τα δεσμευμένα υπολείμματα μπορούν να απελευθερωθούν σε υδατικές ή αέριες φάσεις.

Σε συνθήκες ξηρού εδάφους η προσρόφηση φυτοφαρμάκων είναι μεγαλύτερη και η μικροβιακή δραστηριότητα μειώνεται. Ο χρόνος ημιζωής του acetamiprid ήταν 10 φορές μεγαλύτερος σε ξηρές συνθήκες σε σύγκριση με την χωρητικότητα του νερού στον αγρό. Από την άλλη πλευρά, οι μελέτες διάχυσης φυτοφαρμάκων έχουν δείξει ότι ο χρόνος ημιζωής πολλών φυτοφαρμάκων εξαρτάται από τη δόση. Αν και οι αβιοτικές διεργασίες συμβάλλουν στην αποδόμηση συγκεκριμένων φυτοφαρμάκων, η βιοαποικοδόμηση είναι η πιο μελετημένη διαδικασία διάχυσης. Η δομή και η δραστηριότητα της μικροβιακής κοινότητας διαδραματίζουν πρωταρχικό ρόλο στην απομείωση των φυτοφαρμάκων. Έχει αναφερθεί ενισχυμένη βιοαποδόμηση για πολλές κατηγορίες φυτοφαρμάκων μετά την επανειλημμένη εφαρμογή τους.

Η έκπλυση φυτοφαρμάκων μέσω του εδάφους είναι υπεύθυνη για τη ρύπανση των υπόγειων υδάτων. Η έκταση της έκπλυσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες του εδάφους, τις φυσικοχημικές ιδιότητες των φυτοφαρμάκων, τους τύπους σκευασμάτων, την κατανομή των βροχοπτώσεων ή τη στρατηγική άρδευσης και τις υδρογεωλογικές διεργασίες (Vryzas, 2018).

5. Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι μια επιφανειακό φαινόμενο στη διεπιφάνεια ρευστού-στερεού, που οδηγεί στη μεταφορά ενός μορίου από μια ρευστή στη στερεή επιφάνεια (υπόστρωμα). Αυτό μπορεί να συμβεί λόγω διαμοριακών δυνάμεων (φυσική προσρόφηση) ή μέσω χημικών δεσμών (χημική προσρόφηση). Η αντίστροφη διαδικασία ονομάζεται εκρόφηση. Όταν ορισμένες ουσίες έρχονται σε επαφή με τη στερεά επιφάνεια, έλκονται από αυτές τις μη ισορροπημένες δυνάμεις και παραμένουν στη στερεή επιφάνεια. Σύμφωνα με τις διαφορετικές δυνάμεις προσρόφησης, η διαδικασία προσρόφησης μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες: φυσική προσρόφηση και χημική προσρόφηση (Πίνακας 3). Η φυσική προσρόφηση παράγεται από την αλληλεπίδραση διαμοριακών δυνάμεων (δηλαδή, δυνάμεις van der Waals), για παράδειγμα, την προσρόφηση ενεργού άνθρακα για αέριο. Η φυσική προσρόφηση πραγματοποιείται γενικά σε χαμηλή θερμοκρασία και σε γρήγορο ρυθμό προσρόφησης, χαμηλή θερμότητα προσρόφησης και είναι μη επιλεκτική. Καθώς η επίδραση της διαμοριακής έλξης είναι ασθενής, η δομή των μορίων προσρόφησης σχεδόν δεν αλλάζει, η ενέργεια προσρόφησης είναι μικρή και η προσροφημένη ουσία διαχωρίζεται εύκολα ξανά. Η προσρόφηση που οφείλεται στη δράση των χημικών δεσμών είναι η χημική προσρόφηση. Η διαδικασία χημικής προσρόφησης περιλαμβάνει το σχηματισμό και την καταστροφή χημικών δεσμών. Η απορρόφηση ή η απελευθέρωση της θερμότητας προσρόφησης είναι μεγαλύτερη και η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης είναι επίσης μεγαλύτερη. Η φυσική και η χημική προσρόφηση δεν είναι μεμονωμένες και συχνά συμβαίνουν μαζί. Στην τεχνολογία επεξεργασίας λυμάτων, το μεγαλύτερο μέρος της προσρόφησης είναι το αποτέλεσμα πολλών ειδών διεργασιών προσρόφησης. Λόγω της επιρροής των προσροφητικών, των προσροφημένων και άλλων παραγόντων, κάποιο είδος προσρόφησης μπορεί να διαδραματίσει πρωταγωνιστικό ρόλο.

Πίνακας 3: Σύγκριση φυσικής και χημικής προσρόφησης

	Φυσική Προσρόφηση	Χημική Προσρόφηση
Δύναμη προσρόφησης	Δεσμοί Van der Waals	Χημικοί δεσμοί
Εκλεκτικότητα	Μη εκλεκτική προσρόφηση	Εκλεκτική προσρόφηση
Υπόστρωμα προσρόφησης	Μονά ή πολλαπλά υποστρώματα	Μονά υποστρώματα
Θερμότητα προσρόφησης	Χαμηλή	Υψηλή
Ρυθμός προσρόφησης	Γρήγορη	Αργή
Σταθερότητα	Ασταθής	Σταθερή

Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις που ενδιαφέρουν ως περιβαλλοντικοί ρύποι είναι υδρόφοβες. Έτσι, έχουν χαμηλή πολικότητα και διαλυτότητες στο εύρος mg L^{-1} (ppm) ή μικρότερη. Η κινητήρια δύναμη για την προσρόφησή τους αποτελείται κυρίως από αλλαγές εντροπίας (υδρόφοβη αλληλεπίδραση) και σχετικά ασθενείς ενθαλπικές δυνάμεις (van der Waals και δεσμοί υδρογόνου). Η συνδυασμένη επίδραση αυτών των δύο μηχανισμών αναφέρεται συχνά ως υδρόφοβη ρόφηση. Άλλοι μηχανισμοί προσρόφησης μπορούν να προκύψουν για πιο πολικές διαλυμένες ουσίες, συμπεριλαμβανομένης της ιοντικής ανταλλαγής, της μεταφοράς φορτίου κ.α.. Επιπλέον, η μειωμένη ικανότητα εκχύλισης των οργανικών χημικών ουσιών με αυξημένο χρόνο επώασης μπορεί να οφείλεται στον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών ή στη φυσική παγίδευση της χημικής ουσίας στη μήτρα του εδάφους. Προηγμένες τεχνικές όπως η περίθλαση ακτίνων Χ έχουν εφαρμοστεί σε ορισμένες μελέτες για την απόδειξη ή την απόρριψη της ύπαρξης ορισμένων μηχανισμών συγκράτησης στα εδάφη. Έχουν αναγνωριστεί επτά μηχανισμοί από τους οποίους ο δεσμός υδρογόνου είναι ο πιο συχνά παρατηρούμενος. Συνήθως αναφέρονται στοιχεία για την υποστήριξη της λειτουργίας ενός ή περισσότερων μηχανισμών. Είναι σπάνιο να βρεθούν μελέτες που να έχουν δείξει ότι κάποιος συγκεκριμένος μηχανισμός δεν λειτουργεί (Kah & Brown, 2006a).

5.1 Υδροφοβική Ρόφηση

Η υδρόφοβη προσρόφηση προτείνεται ως ο κύριος μηχανισμός για τη διατήρηση μη πολικών φυτοφαρμάκων από υδρόφοβες ενεργές θέσεις χουμικών ουσιών ή αργίλου.

Η υδρόφοβη διαλυμένη ουσία αποβάλλεται από το νερό και αυτός ο μηχανισμός μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως διαχωρισμός μεταξύ ενός διαλύτη και μιας μη ειδικής επιφάνειας. Αυτές οι θέσεις περιλαμβάνουν αλειφατικές πλευρικές αλυσίδες ή τμήματα λιπιδίων και τμήματα προερχόμενα από λιγνίνη με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα περιεχόμενο από μακρομόρια χουμικών ουσιών (HS). Η υδρόφοβη προσρόφηση στο έδαφος έχει προταθεί ως ένας σημαντικός μηχανισμός για ορισμένα φυτοφάρμακα στη μοριακή τους μορφή, συμπεριλαμβανομένων ορισμένων ασθενώς βασικών μυκητοκτόνων στερόλης, ατραζίνης κ.α.. Ωστόσο, η ανταλλαγή κατιόντων θα ήταν επίσης λειτουργική εάν το pH του διαλύματος ήταν κοντά στο pKa του ζιζανιοκτόνου. Η υδρόφοβη κατάτμηση θεωρείται συνήθως ως ένας μηχανισμός ανεξάρτητος από το pH. Ωστόσο, η διάσταση ορισμένων λειτουργικών ομάδων χουμικού οξέος (HA) σε χαμηλό pH μπορεί να μειώσει τη δυνατότητα της οργανικής ύλης για υδρόφοβη προσρόφηση. Αντίθετα, προτείνεται ότι οι επακόλουθες αλλαγές στη διαμόρφωση θα μπορούσαν να δημιουργήσουν θέσεις προστατευμένες από το νερό σε $\text{pH} < 5$ και έτσι να δημιουργήσουν μερικές πολύ υδρόφοβες θέσεις προσρόφησης σε χαμηλό pH.

5.2 Δυνάμεις Van der Waals

Ιδιαίτερη προσρόφηση σε υδρόφοβα συστατικά της οργανικής ύλης μπορεί να εξηγηθεί είτε από την άποψη της κατανομής διαλυμένης ουσίας μεταξύ νερού και οργανικής ύλης (εντροπία) είτε με όρους προσρόφησης διαλυμένης ουσίας (ενθαλπία). Η φυσική προσρόφηση στις αλληλεπιδράσεις της οργανικής ύλης από δυνάμεις van der Waals είναι πιθανώς η πιο ικανοποιητική εξήγηση. Τέτοιες αλληλεπιδράσεις είναι συνήθως ασθενείς ($2\text{--}4 \text{ kJ mol}^{-1}$), που αποτελούν διπολικές ή επαγόμενες διπολικές έλξεις μικρής εμβέλειας, αλλά μπορεί να μεγεθύνονται από το υδρόφοβο φαινόμενο. Επειδή αυτές οι δυνάμεις είναι αθροιστικές, η συμβολή τους αυξάνεται με την αυξανόμενη περιοχή επαφής. Ο δεσμός από τις δυνάμεις van der Waals δεν έχει αποδειχθεί ή διαψευστεί επειδή υπάρχουν σπάνια πειραματικά στοιχεία.

5.3 Δεσμοί Υδρογόνου

Ο δεσμός υδρογόνου είναι μια ενδομοριακή ή διαμοριακή αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου που είναι ισχυρότερη από τους δεσμούς van der Waals. Η ενέργεια αυτής της δέσμευσης ανέρχεται σε περίπου 2-40 kJ mol⁻¹. Προκαλείται από τις ιδιότητες έλξης ηλεκτρονίων ενός ηλεκτραρνητικού ατόμου (F, N, O) στον ηλεκτροθετικό πυρήνα υδρογόνου λειτουργικών ομάδων όπως —OH και —NH. Η παρουσία πολυάριθμων λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο και υδροξύλιο στις χουμικές ουσίες καθιστά τον σχηματισμό δεσμού υδρογόνου πολύ πιθανό για φυτοφάρμακα που περιέχουν κατάλληλες συμπληρωματικές ομάδες, αν και μπορεί να αναμένεται ισχυρός ανταγωνισμός με μόρια νερού για τέτοιες θέσεις. Η ισχυρή συμπλοκοποίηση που παρατηρήθηκε με τις λειτουργικές ομάδες καρβοξυλικού οξέος και αμιδίου ήταν το αποτέλεσμα συνεργατικών αλληλεπιδράσεων (πολυλειτουργικοί δεσμοί υδρογόνου) στις οποίες και οι δύο εταίροι στο σύμπλεγμα δωρίζουν και δέχονται δεσμούς υδρογόνου. Ο δεσμός υδρογόνου έχει επίσης προταθεί ως μηχανισμός δέσμευσης για το primisulfuron, τη metribuzin και το 2,4-D και το triclopyr στα εδάφη.

5.4 Ανταλλαγή Ιόντων

Η ιοντική ανταλλαγή είναι μια μη ειδική ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση (>20 kcal mol⁻¹) που μπορεί να περιλαμβάνει είτε ανιονικές είτε κατιονικές μορφές φυτοφαρμάκων. Η ανταλλαγή ανιόντων είναι η έλξη ενός ανιόντος σε μια θετικά φορτισμένη θέση στην επιφάνεια του εδάφους και περιλαμβάνει την ανταλλαγή ενός ανιόντος με ένα άλλο στη θέση δέσμευσης. Η απορρόφηση οργανικών ανιόντων από το έδαφος μέσω ανταλλαγής ανιόντων δεν είναι πιθανή σε εύκρατα κλίματα, καθώς ο άργιλος και η οργανική ύλη είναι γενικά είτε μη φορτισμένα είτε αρνητικά φορτισμένα. Επιπλέον, η άμεση ρόφηση που περιλαμβάνει τα λίγα θετικά φορτία στην άκρη των φύλλων σε άργιλους ή ομάδες πρωτονιωμένων αμινών εντός της οργανικής ύλης είναι ένας ασήμαντος μηχανισμός για αδύναμα οξέα. Η ανταλλαγή ανιόντων είναι πιο πιθανό να συμβεί σε τροπικά εδάφη που περιέχουν σημαντικές ποσότητες θετικά φορτισμένων επιφανειών προσρόφησης με τη μορφή οξειδίων αργιλίου και (υδρο)οξειδίων σιδήρου. Για παράδειγμα, η πενταχλωροφαινόλη εκροφήθηκε εύκολα με την προσθήκη φωσφορικού άλατος χωρίς εμφανή υστέρηση, υποδηλώνοντας ότι η προσρόφηση πενταχλωροφαινόλης σε εδάφη μεταβλητής

φόρτισης γίνεται κυρίως μέσω μη ειδικών αντιδράσεων ανταλλαγής ιόντων. Επειδή η ανταλλαγή ανιόντων επηρεάζεται από την παρουσία άλλων ανιόντων, προτείνεται ότι η προσρόφηση όξινων φυτοφαρμάκων θα μπορούσε να προβλεφθεί καλύτερα λαμβάνοντας υπόψη τη σύνθεση του ηλεκτρολύτη.

Η ανταλλαγή κατιόντων σχετίζεται με εκείνα τα φυτοφάρμακα που βρίσκονται σε κατιονική μορφή σε διάλυμα ή μπορούν να δεχτούν ένα πρωτόνιο και να γίνουν κατιονικά (π.χ. βασικές ενώσεις σε $\text{pH} < \text{pK}_a$). Για αυτά τα φυτοφάρμακα, είναι ένας από τους πιο διαδεδομένους μηχανισμούς προσρόφησης λόγω της μεγάλης αναλογίας αρνητικά φορτισμένων θέσεων που σχετίζονται με άργιλο και οργανική ύλη στα εδάφη. Για παράδειγμα, υπάρχουν άφθονα στοιχεία για ανταλλαγή κατιόντων που περιλαμβάνει τριαζίνες, παρόλο που το pK_a τους ($1,7 < \text{pK}_a < 4,3$) είναι χαμηλότερο από το pH των περισσότερων κοινών εδαφών. Η ανταλλαγή κατιόντων μπορεί να συμβεί σε αρνητικά φορτισμένες θέσεις σε επιφάνειες ορυκτών αργίλου που καταλαμβάνονται από μεταλλικό κατιόν. Η ανταλλαγή κατιόντων μπορεί επίσης να συμβεί μεταξύ των πρωτονιωμένων τριαζινών ή των θετικά φορτισμένων ενώσεων διπυριδυλίου και των αρνητικά φορτισμένων θέσεων των χουμικών ενώσεων (καρβοξυλικές, φαινολικές ομάδες).

5.5 Μεταφορά Φορτίου

Η παρουσία σε χουμικές ουσίες και των δύο δομών με έλλειψη ηλεκτρονίων, όπως οι κινόνες, και πλούσιων σε ηλεκτρόνια τμημάτων, όπως οι διφαινόλες, υποδηλώνει τον πιθανό σχηματισμό συμπλόκων μεταφοράς φορτίου μέσω μηχανισμών δότη ηλεκτρονίων-δέκτη (αντίδραση p-p). Τα φυτοφάρμακα μπορούν να δράσουν ως δότες ηλεκτρονίων (άτομα αμίνης και/ή ετεροκυκλικού αζώτου των τριαζινών, πυριδινών, ιμιδαζολινονών) ή δέκτες ηλεκτρονίων. Η μεταφορά φορτίου περιλαμβάνει την επικάλυψη των αντίστοιχων μοριακών τροχιακών και μια μερική ανταλλαγή της πυκνότητας ηλεκτρονίων.

Αν και η μεταφορά φορτίου φαίνεται να είναι πιο πιθανή για την προσρόφηση σε χουμικά οξέα, ορισμένοι συγγραφείς συμπεραίνουν επίσης αυτόν τον μηχανισμό για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ όξινων φυτοφαρμάκων και αργίλων. Πράγματι, η πολωτική ισχύς ενός κατιόντος καθορίζει τον βαθμό οξύτητας των συντονισμένων μορίων του νερού και επομένως την τάση να πρωτονιώσει ένα οργανικό μόριο

ανάλογα με την ισχύ του βασικού του χαρακτήρα. Αναφέρεται ότι το Fluazifor-P-butyl θα μπορούσε προφανώς να προσροφηθεί σε Al- και Fe-ομοιονικές άργιλους με πρωτονίωση του αζώτου πυριδίνης, αλλά αυτό δεν συνέβη με άλλα ανταλλάξιμα κατιόντα. Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν για το Fluazifor-butyl και το azimsulfuron.

5.6 Ανταλλαγή Προσδέτη

Η προσρόφηση από έναν μηχανισμό ανταλλαγής προσδέματος περιλαμβάνει την αντικατάσταση, από κατάλληλα προσροφητικά μόρια όπως s-τριαζίνες και ανιονικά φυτοφάρμακα, του νερού ή άλλων αδύναμων συνδετών που συγκρατούν εν μέρει πολυσθενή κατιόντα που σχετίζονται με την επιφάνεια οργανικής ύλης του εδάφους ή ένυδρο οξείδιο.

Ο μηχανισμός ανταλλαγής προσδέτη εμπλέκεται στη συγκράτηση πολλών οργανικών οξέων σε επιφάνειες οξειδίου: μια οργανική λειτουργική ομάδα, όπως το καρβοξυλικό ή το υδροξύλιο, εκτοπίζει μια συντονισμένη επιφάνεια —OH ή μόριο νερού ενός μεταλλικού ιόντος (Fe, Al) στην επιφάνεια ενός ορυκτού εδάφους. Για παράδειγμα, η ρόφηση του clofenset και του σαλικυλικού οξέος σε επιφάνειες οξειδίου επιτυγχάνεται κυρίως μέσω ανταλλαγής προσδέτη. Επιπλέον, το σαλικυλικό οξύ και το clofenset έχουν και τις δύο ομάδες —COOH και —OH κοντά η μία στην άλλη, καθιστώντας δυνατό τον σχηματισμό επιφανειακών συμπλοκών με μέταλλα. Η χημική δομή του 2,4-D δεν φαίνεται να επιτρέπει το σχηματισμό αυτών των συμπλεγμάτων με μέταλλα.

5.7 Γεφύρωση Κατιόντων (ή νερού)

Η γεφύρωση κατιόντων προκύπτει από το σχηματισμό ενός συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας μεταξύ ενός ανταλλάξιμου κατιόντος, σε μια επιφάνεια αργίλου ή οργανικής ύλης, και μιας ανιονικής ή πολικής λειτουργικής ομάδας σε ένα φυτοφάρμακο. Επειδή τα κατιόντα περιβάλλονται κανονικά από ενυδατικά μόρια νερού, η οργανική λειτουργική ομάδα πρέπει να μπορεί είτε να εκτοπίσει το νερό είτε να αντιδράσει παρουσία ξηρής επιφάνειας για να σχηματίσει ένα σύμπλοκο εσωτερικής σφαίρας. Η γεφύρωση του νερού συμβαίνει όταν η οργανική λειτουργική ομάδα δεν είναι σε θέση

να εκτοπίσει το μόριο του νερού επιδιαλυτοποίησης: είναι μια αλληλεπίδραση εξωτερικής σφαίρας μεταξύ ενός πρωτονίου σε ένα ενυδατικό μόριο νερού ενός ανταλλάξιμου κατιόντος και μιας οργανικής λειτουργικής ομάδας. Τα μόρια του νερού συμμετέχουν στον δεσμό υδρογόνου εάν εμπλέκονται σε δεσμούς μεταξύ οργανικών μορίων και κατιόντων.

Η γεφύρωση του νερού είναι πιο πιθανό να συμβεί με τα μεγαλύτερα κατιόντα υψηλότερου σθένους όπως τα Fe^{3+} , Al^{3+} και Mg^{2+} επειδή έχουν μεγάλη αρνητική ενθαλπία ενυδάτωσης, έτσι ώστε τα μόρια του νερού να είναι πιο δύσκολο να εκτοπιστούν. Η συμπλοκοποίηση με πολυσθενή κατιόντα που ανταλλάσσονται στην επιφάνεια έχει προταθεί ως ένας πιθανός μηχανισμός ρόφησης για clofenset και σαλικυλικό οξύ σε επιφάνειες οξειδίου. Συμπεραίνουμε ότι το fluazifor-butyl και το fluazifor απορροφώνται σε σηκτικές τόσο μέσω μιας γέφυρας νερού όσο και ενός άμεσου συντονισμού μεταξύ της ομάδας C=O τους και ενός ανταλλάξιμου κατιόντος. Η έκταση και η ισχύς αυτού του συντονισμού εξαρτάται από τη φύση του κατιόντος που κορέστηκε στους αργίλους.

5.8 Δεσμευμένα Υπολείμματα

Για τα περισσότερα φυτοφάρμακα, συχνά θεωρείται ότι δημιουργείται μια ταχεία και αναστρέψιμη ισορροπία μεταξύ της χημικής ουσίας σε διάλυμα και της χημικής ουσίας που προσροφάται στην επιφάνεια του εδάφους. Ωστόσο, μόλις προσροφηθούν, πολλές οργανικές χημικές ουσίες αντιδρούν περαιτέρω για να δεσμευτούν ομοιοπολικά και μη αναστρέψιμα, ενώ άλλες μπορεί να παγιδευτούν φυσικά στη μήτρα του εδάφους. Αυτοί οι μηχανισμοί οδηγούν σε σταθερή, ως επί το πλείστον μη αναστρέψιμη ενσωμάτωση του μορίου, κυρίως σε χουμικές ουσίες.

Τα δεσμευμένα υπολείμματα είναι κοινά για τα φυτοφάρμακα και για τα ενδιάμεσα προϊόντα και τα προϊόντα αποδόμησής τους. Για παράδειγμα, 9 χρόνια μετά την εφαρμογή της ατραζίνης σε ένα έδαφος υπό συνθήκες αγρού, το έδαφος περιείχε περίπου 50% υπολείμματα ^{14}C στη δεσμευμένη (μη αποσπώμενη) μορφή, κατανεμημένα στα διάφορα χουμικά κλάσματα του εδάφους. Η παγίδευση μορίων από χουμικά υλικά που δρουν ως μορφή μοριακού κόσκινου έχει υποτεθεί ως μηχανισμός συγκράτησης για την προμετρίνη και τη σιμαζίνη. Επιπλέον, η περίθλαση

ακτίνων X έδειξε ότι το fluazifor μπορεί να διεισδύσει στους μεσοελαττωματικούς χώρους των σμηκτιτών.

Η αναλογία και η κατανομή των δεσμευμένων υπολειμμάτων εξαρτάται από τις ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου και του εδάφους. Αναφέρεται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η λιποφιλία μιας ουσίας, τόσο μικρότερη είναι η τάση της να σχηματίζει μη αποσπώμενα υπολείμματα. Αυτός ο μηχανισμός συμβαίνει επειδή οι πολικές ενώσεις, αυτές που περιέχουν ομάδες OH- ή NH₂, παρόμοιες με εκείνες στις χουμικές ουσίες, ενσωματώνονται ευκολότερα σε χουμικές ουσίες. Έτσι, ο σχηματισμός μη αποσπώμενων υπολειμμάτων μπορεί να απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή κατά την αξιολόγηση της συμπεριφοράς και της κινητικότητας των πολικών ενώσεων στο έδαφος.

5.9 Συνοπτικά

Τα συστατικά του εδάφους έχουν πολύπλοκη χημεία και πολλές λειτουργικές ομάδες έχουν τη δυνατότητα να αντιδρούν με πολικά οργανικά ξενοβιοτικά. Η σχετική σημασία ενός μηχανισμού έναντι ενός άλλου εξαρτάται από τα συστατικά του εδάφους, το μόριο και το χημικό περιβάλλον του εδάφους και συχνά διαπιστώνεται ότι αρκετοί μηχανισμοί λειτουργούν σε συνδυασμό. Δεν είμαστε ακόμα σε θέση να προσδιορίσουμε την ποσοτική συμβολή κάθε μηχανισμού προσρόφησης σε μια συγκεκριμένη κατάσταση.

Η κατανόησή μας για τη χημεία των συστατικών του εδάφους, ιδιαίτερα αυτή των χουμικών ουσιών και των τρόπων αλληλεπίδρασής τους με τα φυτοφάρμακα, αξίζει περαιτέρω έρευνα με μια πιο εκτεταμένη εφαρμογή προηγμένων τεχνικών όπως NMR, ESR, FT-IR και φασματοσκοπία φθορισμού. Τέλος, ο σχηματισμός δεσμευμένων υπολειμμάτων φαίνεται πιο πιθανός για πολικές παρά για ουδέτερες ενώσεις και πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη (Kah & Brown, 2006b).

6. Μοντέλα Ισόθερμης Προσρόφησης

Η ισόθερμη προσρόφηση αναφέρεται στη σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων ισορροπίας προσροφητικού υλικού στην υγρή φάση και της ποσότητας ισορροπίας προσρόφησης στη στερεά φάση σε μια ορισμένη θερμοκρασία. Μπορούμε να μοντελοποιήσουμε τα δεδομένα προσρόφησης ισορροπίας με τις ισόθερμες και να διερευνήσουμε τις πληροφορίες προσρόφησης, όπως τους μηχανισμούς προσρόφησης, τη μέγιστη ικανότητα προσρόφησης, καθώς και τις ιδιότητες των προσροφητών από τις ισόθερμες.

Οι εμπειρικές ισόθερμες προσρόφησης (όπως τα μοντέλα γραμμικής, Freundlich, Sips και Toth) χαρακτηρίζονται από έλλειψη συγκεκριμένης φυσικής σημασίας. Τα ισόθερμα μοντέλα που βασίζονται στη δυναμική θεωρία του Polanyi (τα μοντέλα D-R και Dubinin Astakhov (D-A)) είναι ημι-εμπειρικά μοντέλα, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη μοντελοποίηση της προσρόφησης πορωδών υλικών. Τα χημικά, φυσικά και ιοντοανταλλακτικά μοντέλα είναι θεωρητικά μοντέλα με αυστηρή συναγωγή και συγκεκριμένες φυσικές έννοιες. Οι χημικές ισόθερμες περιγράφουν τη μονοστιβαδική προσρόφηση και την πολυστρωματική προσρόφηση, ενώ οι ισόθερμες ανταλλαγής ιόντων μπορούν να μοντελοποιήσουν τη διαδικασία προσρόφησης ανταλλαγής ιόντων.

6.1 Ισόθερμη Henry

Αυτή είναι η απλούστερη ισόθερμη προσρόφησης στην οποία η ποσότητα του προσροφητικού είναι ανάλογη με τη μερική πίεση του προσροφητικού αερίου. Αυτό το ισόθερμο μοντέλο περιγράφει την κατάλληλη προσαρμογή στην προσρόφηση του προσροφημένου σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, έτσι ώστε όλα τα μόρια να είναι απομονωμένα από τους πλησιέστερους γείτονές τους.

Έτσι, οι συγκεντρώσεις ισορροπίας στην υγρή και προσροφημένη φάση σχετίζονται με τη γραμμική εξίσωση:

$$q_e = K_{HE} C_e,$$

όπου qe είναι η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας σε ισορροπία (mg/g), K_{HE} είναι η σταθερά προσρόφησης του Henry και C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό.

Το γραμμικό μοντέλο έχει χρησιμοποιηθεί για να αναπαραστήσει την κατανομή των προσροφημένων μεταξύ στερεών και υγρών φάσεων με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, αλληλεπιδράσεις Van der Waals καθώς και οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις.

6.2 Μοντέλο Hill-Deboer

Το μοντέλο Hill-Deboer περιγράφει μια περίπτωση όπου υπάρχει προσρόφηση καθώς και πλευρική αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων.

Η μορφή αυτής της ισόθερμης είναι η εξής

$$\ln \left[\frac{C_e (1 - \theta)}{\theta} \right] - \frac{\theta}{1 - \theta} = -\ln K_1 - \frac{K_2 \theta}{RT},$$

Όπου K_1 είναι η σταθερά Hill-Deboer ($L \text{ mg}^{-1}$) και K_2 είναι η ενεργειακή σταθερά της αλληλεπίδρασης μεταξύ των προσροφημένων μορίων ($KJ \text{ mol}^{-1}$).

6.3 Μοντέλο Fowler-Guggenheim

Ο Fowler-Guggenheim πρότεινε αυτή την ισόθερμη εξίσωση που λαμβάνει υπόψη την πλευρική αλληλεπίδραση των προσροφημένων μορίων. Η γραμμική μορφή αυτού του μοντέλου είναι η εξής:

$$\ln \left[\frac{C_e (1 - \theta)}{\theta} \right] = -\ln K_{FG} + \frac{2w\theta}{RT},$$

όπου K_{FG} είναι η σταθερά ισορροπίας Fowler-Guggenheim ($L \text{ mg}^{-1}$), θ είναι η κλασματική κάλυψη, R είναι καθολική σταθερά αερίου ($KJ \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T είναι η θερμοκρασία (K) και w είναι η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ προσροφημένων μορίων ($KJ \text{ mol}^{-1}$).

Αυτό το ισόθερμο μοντέλο βασίζεται στο γεγονός ότι η θερμότητα της προσρόφησης μεταβάλλεται γραμμικά με τη φόρτιση. Επομένως, εάν η αλληλεπίδραση μεταξύ των

προσροφημένων μορίων είναι ελκυστική, τότε η θερμότητα της προσρόφησης θα αυξηθεί με τη φόρτωση λόγω της αυξημένης αλληλεπίδρασης μεταξύ των προσροφημένων μορίων καθώς αυξάνεται η φόρτιση (δηλαδή, $w = \text{θετικό}$). Ωστόσο, εάν η αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων είναι απωθητική, τότε η θερμότητα της προσρόφησης μειώνεται με τη φόρτωση (δηλαδή, $w = \text{αρνητική}$). Αλλά όταν $w = 0$ τότε δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων και η ισόθερμη Fowler-Guggenheim μεταπίπτει στην εξίσωση Langmuir.

Χρησιμοποιείται μια γραφική παράσταση $\ln[Ce(1 - \theta)/\theta]$ σε σχέση με το θ για να ληφθούν οι τιμές για K_{FG} και w .

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι αυτό το μοντέλο εφαρμόζεται μόνο όταν η κάλυψη επιφάνειας είναι μικρότερη από 0,6 ($\theta < 0,6$).

6.4 Ισόθερμη Langmuir

Η προσρόφηση Langmuir, η οποία σχεδιάστηκε κυρίως για να περιγράψει την προσρόφηση αερίου-στερεάς φάσης, χρησιμοποιείται επίσης για την ποσοτικοποίηση της προσροφητικής ικανότητας διαφόρων προσροφητών. Η ισόθερμη Langmuir αντιπροσωπεύει την επιφανειακή κατανομή εξισορροπώντας τους σχετικούς ρυθμούς προσρόφησης και εκρόφησης (δυναμική ισορροπία). Η προσρόφηση είναι ανάλογη με το κλάσμα της επιφάνειας του προσροφητικού που είναι ανοιχτό ενώ η εκρόφηση είναι ανάλογη με το κλάσμα της επιφάνειας του προσροφητικού που καλύπτεται.

Η εξίσωση Langmuir μπορεί να γραφτεί με την ακόλουθη γραμμική μορφή:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_e} + \frac{C_e}{q_m},$$

όπου C_e είναι η συγκέντρωση του προσροφητικού στην ισορροπία (mg g^{-1}). K είναι η σταθερά Langmuir που σχετίζεται με την ικανότητα προσρόφησης (mg g^{-1}), η οποία μπορεί να συσχετιστεί με τη διακύμανση της κατάλληλης περιοχής και του πορώδους του προσροφητικού που σημαίνει ότι η μεγάλη επιφάνεια και ο όγκος πόρων θα έχουν ως αποτέλεσμα υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης.

6.5 Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich εφαρμόζεται σε διαδικασίες προσρόφησης που συμβαίνουν σε ετερογενή υποστρώματα. Αυτή η ισόθερμη δίνει μια έκφραση που ορίζει την επιφανειακή ετερογένεια και την εκθετική κατανομή των ενεργών θέσεων και των ενεργειών τους.

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich έχει ως εξής

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e,$$

όπου K_F είναι η ικανότητα προσρόφησης (L/mg) και $1/n$ είναι η ένταση προσρόφησης: υποδηλώνει επίσης τη σχετική κατανομή της ενέργειας και την ετερογένεια των θέσεων προσρόφησης (Ayawei et al., 2017) (Wang & Guo, 2020).

Οι ισόθερμες προσρόφησης των φυτοφαρμάκων στο έδαφος συνηθέστερα αποδίδονται από τα μοντέλα:

- Langmuir
- Freundlich

Η διαφορά που προκύπτει ανάμεσα στα δύο αυτά μοντέλα είναι πως η Langmuir αναφέρεται σε ομοιογενές υπόστρωμα, δηλαδή ομοιογενής κατανομή της ενέργειας προσρόφησης σε όλες τις θέσεις. Η ισόθερμη Freundlich εφαρμόζεται σε διεργασίες προσρόφησης που συμβαίνουν σε ετερογενή υποστρώματα. Στο συγκεκριμένο πείραμα, έχουμε διαφορετικές ενέργειες στις θέσεις προσρόφησης, αφού το υπόστρωμα περιέχει έδαφος και compost ταυτόχρονα, δηλαδή παρουσιάζει ετερογένεια.

7. Υγρή Χρωματογραφία

Μέθοδος διαχωρισμού χημικών ουσιών, η οποία στηρίζεται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας κινητής και μιας στατικής φάσης αποτελεί η χρωματογραφία η οποία χαρακτηρίζεται ως υγρή ή αέρια ανάλογα με τη φύση της κινητής και της στατικής φάσης. Με βάση την αρχή στην οποία στηρίζεται διαχωρισμός, η χρωματογραφία χαρακτηρίζεται ως χρωματογραφία κατανομής ιονανταλλαγής, προσρόφησης ή πηκτής ανάλογα με την τεχνική συγκράτησης της στατικής φάσης.

Η υγρή χρωματογραφία (Liquid Chromatography, LC) αποτελεί μια τεχνική διαχωρισμού, η οποία εφευρέθηκε το 1903 από τον ρώσο βοτανολόγο Tswett, κατά τη διάρκεια της έρευνας του, που αφορούσε στις χρωστικές ουσίες των φύλλων. Στο τέλος της δεκαετίας του 60, αναπτύχθηκε η τεχνολογία παραγωγής και χρήσης πληρωτικών υλικών με σωματίδια διαμέτρου από 3 έως 10 μm , η οποία απαιτούσε εξελιγμένα όργανα που να λειτουργούν υπό υψηλές πιέσεις, γεγονός που φάνταζε αδύνατον με τις κλασικές γυάλινες στήλες και με τη βαρυτική ροή. Με στόχο τη διάκριση των παλαιότερων από τις νεότερες τεχνικές χρησιμοποιήθηκε η ονομασία υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης. Οι εφαρμογές της χρωματογραφίας αυξήθηκαν με ταχύτατο ρυθμό τα τελευταία 50 χρόνια και αυτό οφείλεται τόσο στην ανάπτυξη νέων χρωματογραφικών τεχνικών όσο και στην αυξανόμενη απαίτηση για ανάπτυξη νέων και πιο αποτελεσματικών μεθόδων για το διαχωρισμό και την ανάλυση πολύπλοκων μειγμάτων, την απομόνωση ευπαθών έγχρωμων ή άχρωμων ουσιών, ενώ παράλληλα βρίσκει εφαρμογές στις επιστήμες της χημείας, βιολογίας, ιατρικής, φαρμακευτικής, γεωπονίας κ.α..

Στην υγρή χρωματογραφία, ο διαχωρισμός είναι αποτέλεσμα της συνάφειας των ουσιών σε μια στατική φάση είτε στερεή, είτε υγρή ακινητοποιημένη σε αδρανές υπόστρωμα και σε μια υγρή κινητή φάση. Αποδεικνύεται ιδιαίτερα χρήσιμη όταν το προς εξέταση δείγμα περιέχει μεγάλα μόρια ή ιονισμένα σωματίδια με χαμηλές τάσεις ατμών ή όταν πρόκειται η θερμικά ασταθείς ενώσεις που δεν μπορούν να εξαερωθούν χωρίς να διασπαστούν.

Οι κύριοι μηχανισμοί με βάση τους οποίους γίνεται η κατηγοριοποίηση των ειδών χρωματογραφίας και που είναι υπεύθυνοι για την εκλεκτική συνάφεια των αναλυτών

είναι η κατανομή, προσρόφηση, ιονανταλλαγή, η διάλυση σε μια στατική μήτρα ή διαλύτη και οι στερεοπαρεμπόδιση (Χατζηιωάννου – Κουπάρη, 2014).

Η συγκέντρωση σε όλα τα δείγματα που προέκυψαν από τις διαδικασίες προσρόφησης εκρόφησης προσδιορίστηκε με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC).

7.1 Χρωματογραφία Κατανομής (Partition Chromatography)

Στη χρωματογραφία κατανομής η στατική φάση αποτελείται από ένα λεπτό σώμα υγρού προσροφημένου στην επιφάνεια ενός αδρανούς υλικού. Ο διαχωρισμός στηρίζεται στον διαφορετικό συντελεστή κατανομής των συστατικών ενός μείγματος σε ορισμένο σύστημα διαλυτών. Εφαρμόζεται για το διαχωρισμό μη ιοντικών πολικών ενώσεων. Στην επιφάνεια του αδρανούς στερεού υποστρώματος υπάρχει ακινητοποιημένη λεπτή στιβάδα υγρού (υψηλού σημείου ζέσεως).

7.2 Χρωματογραφία Προσρόφησης (Adsorption Chromatography)

Η κινητή φάση είναι υγρή και η στατική ένα στερεό υλικό με προσροφητικές ιδιότητες. Ο διαχωρισμός στηρίζεται στην διαφορετική ροφητική συγγένεια των συστατικών του δείγματος με ένα πολικό προσροφητικό υλικό, όπως η síλικά (SiO_2) ή η αλούμινα (Al_2O_3). Εφαρμόζεται για το διαχωρισμό μη πολικών ενώσεων και βασίζεται στο διαφορετικό βαθμό προσρόφησης τους στη στατική φάση. Οι πολικές ενώσεις συγκρατούνται ισχυρά. Οι αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα οφείλονται κυρίως σε αλληλεπιδράσεις διπόλου – διπόλου, van der Waals και σε δεσμούς υδρογόνου.

7.3 Χρωματογραφία Ιονανταλλαγής (Ion exchange chromatography)

Στην χρωματογραφία ιονανταλλαγής διαχωρίζουμε μίγμα ουσιών διαφορετικής ιοντικής ισχύος. Οι δυνάμεις συγκράτησης μεταξύ των συστατικών του μείγματος και της στερεής φάσης είναι ηλεκτροστατικής φύσης. Εφαρμόζεται για το διαχωρισμό ιοντικών ενώσεων.

7.4 Χρωματογραφία Μοριακού Αποκλεισμού (Size exclusion chromatography)

Εφαρμόζεται για το διαχωρισμό ενώσεων με μοριακή μάζα μεγαλύτερη από 10.000. Ο διαχωρισμός γίνεται με βάση το μέγεθος και το σχήμα των μορίων των προσδιοριζόμενων ενώσεων και βρίσκει εφαρμογές στην ανάλυση και το χαρακτηρισμό των πολυμερών ενώσεων.

7.5 Χρωματογραφία Συγγένειας (Affinity Chromatography)

Ο διαχωρισμός στηρίζεται στην απόλυτα εκλεκτική αλληλεπίδραση της στατικής φάσης με την υπό προσδιορισμό ουσία (π.χ. αντισώματα, συνένζυμα, μέταλλα). Για την επίτευξη του διαχωρισμού, οι προσδιοριζόμενες ενώσεις δεσμεύονται εκλεκτικά σε υποκαταστάτες (ligand), οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι στην επιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου.

7.6 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγέθους ή Διάχυσης Πηκτής (Size Exclusion, SEC ή Gel Permeation Chromatography, GPC)

Ο διαχωρισμός στηρίζεται στο μέγεθος και το σχήμα των μορίων. Τα μικρά μόρια εισχωρούν στους πόρους και καθυστερούν να εξέλθουν από την στήλη περιπλανώμενα στους πόρους του πληρωτικού υλικού. Τα μεγάλα μόρια εκλούνται άμεσα. Ως πληρωτικό υλικό χρησιμοποιούνται πηκτές με πορώδη αδρανή επιφάνεια. Βρίσκει εφαρμογές στην ανάλυση και το χαρακτηρισμό των πολυμερών.

Σημαντική θέση στην υγρή χρωματογραφία κατέχει η υγρή χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματοσκοπία μάζας (LC-MS) και υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) (Αναγνωστόπουλος, 2012).

7.7 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης εμφανίστηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1960 και αναπτύχθηκε στηριζόμενη στο θεωρητικό και πειραματικό υπόβαθρο της

αέριας χρωματογραφίας (GC), ενώ σήμερα αποτελεί την πλέον εξελιγμένη μορφή της υγρής χρωματογραφίας με πολλές εφαρμογές.

Πλεονεκτήματα μεθόδου: α. Μικρότερο χρόνο ανάλυσης (1-15 min, ανάλογα με το εξεταζόμενο δείγμα)

β. Μεγαλύτερη ευαισθησία (10^{-9} g με ανιχνευτή UV και 10^{-12} g με ανιχνευτή φθορισμού)

γ. Καλύτερη αναπαραγωγιμότητα

δ. Καλύτερη διαχωριστική ικανότητα

ε. Δυνατότητα επανειλημμένης χρήσης της χρωματογραφικής στήλης

8. Αξιοποίηση Υπολειμμάτων και Αποβλήτων Καθετοποιημένης Παραγωγής Οίνου

8.1 Αμπέλι

Από εποχή σε εποχή, τα διάφορα στάδια του κύκλου ανάπτυξης του αμπελιού συνοδεύονται από μια διαδοχή δραστηριοτήτων. Στον αμπελώνα όλα επαναλαμβάνονται με τον ίδιο τρόπο: τα πιο έντονα στάδια του κύκλου λαμβάνουν χώρα από τον Μάρτιο έως τον Οκτώβριο, ακολουθούμενα από μια περίοδο αδράνειας από τον Νοέμβριο έως τον Φεβρουάριο.

Ξεκινώντας από τον Ιανουάριο, η πρώτη δραστηριότητα στον αμπελώνα είναι το χειμερινό κλάδεμα, το οποίο διαρκεί μέχρι τον Μάρτιο αλλά μπορεί να ξεκινήσει από τον Νοέμβριο ή τον Δεκέμβριο. Για τα παραγωγικά αμπέλια, το κλάδεμα βοηθά στην επίτευξη της σωστής ισορροπίας μεταξύ της παραγωγής σταφυλιού και της βλάστησης (δηλαδή φύλλων και βλαστών).

Ήδη από τον Μάρτιο, όταν τα αμπέλια βλασταίνουν, μπορεί να ξεκινήσει κάποιο κλάδεμα διαμόρφωσης στα παραγωγικά φυτά. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί στον αμπελώνα μέχρι τον Ιούνιο.

Μεταξύ Φεβρουαρίου και Μαρτίου είναι η ώρα της λίπανσης των αμπέλων και του εδάφους του αμπελώνα με ορυκτά ή οργανικά λιπάσματα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε στερεή ή υγρή μορφή, κατανεμημένα εξ ολοκλήρου μεταξύ των σειρών αμπέλου ή μόνο κατά μήκος τους.

Από τον Απρίλιο έως τον Σεπτέμβριο είναι η ώρα για τη φροντίδα του εδάφους στον αμπελώνα, δηλαδή όλες τις εργασίες που περιλαμβάνουν τον έλεγχο της ευρωστίας των αμπελιών και την ποιότητα των σταφυλιών, την εξάλειψη των ζιζανίων, τη διατήρηση και τη βελτίωση του εδάφους.

Οι δραστηριότητες στον αμπελώνα συνεχίζονται με το κλάδεμα διαμόρφωσης, δηλαδή αυτή τη φορά εστιάζουμε στο φύλλωμα του αμπελιού, από τον Ιούνιο έως τον Αύγουστο. Πρέπει να γίνουν διάφορες ενέργειες για να αποτραπεί η υπερβολική πυκνότητα της βλάστησης, έτσι ώστε οι συστάδες των σταφυλιών να λαμβάνουν βέλτιστο φωτισμό, να αερίζονται καλά και να μπορούν να ωριμάσουν σε υγιείς συνθήκες.

- Πριν από την ανθοφορία, είναι απαραίτητο το κόψιμο για να αφαιρεθούν οι στείροι βλαστοί ή αυτοί που αναπτύσσονται σε ανεπιθύμητες θέσεις, προκειμένου να ευνοηθούν οι πιο υποσχόμενοι βλαστοί.
- Η αποφύλλωση εξαλείφει τα φύλλα που καλύπτουν τις συστάδες. Εκτελείται συνήθως μετά την καρπόδεση (μετατροπή των λουλουδιών σε συστάδες), αλλά μπορεί να καθυστερήσει μέχρι μετά την αλλαγή χρώματος στα μούρα του σταφυλιού από πράσινο σε κίτρινο ή κόκκινο/μωβ.

Τέλος, μεταξύ Ιουνίου και Ιουλίου, ο αμπελώνας θα πρέπει να υποβληθεί σε έναν τελευταίο γύρο κλαδέματος, μια λεπτή διαδικασία που περιλαμβάνει χειροκίνητη αραίωση της καλλιέργειας. Αυτό γίνεται αφαιρώντας ορισμένες υγιείς συστάδες και αφήνοντας μόνο έναν συγκεκριμένο αριθμό στο φυτό: χρησιμεύει για την εξισορρόπηση της παραγωγής σταφυλιών ή για την επίτευξη υψηλής ποιότητας παραγωγής.

Μεταξύ των βασικών εργασιών στον αμπελώνα είναι οι χημικές επεξεργασίες ψεκασμού, οι οποίες θα πρέπει να εφαρμόζονται από τον Μάιο έως τον Αύγουστο προκειμένου να προστατεύονται τα αμπέλια από την επίθεση πολλών ειδών παρασίτων: για παράδειγμα, τον Μάιο και τον Ιούνιο τα φυτά είναι πιο ευάλωτα στον περονόσπορο.

Ο Αύγουστος στον αμπελώνα είναι η εποχή του τρύγου, η οποία μπορεί να συνεχιστεί μέχρι τον Οκτώβριο: είναι το αποκορύφωμα όλων των αμπελουργικών δραστηριοτήτων του έτους, μια εποχή για να καρπωθούν τα οφέλη από τις προσπάθειες που καταβλήθηκαν τους προηγούμενους μήνες.

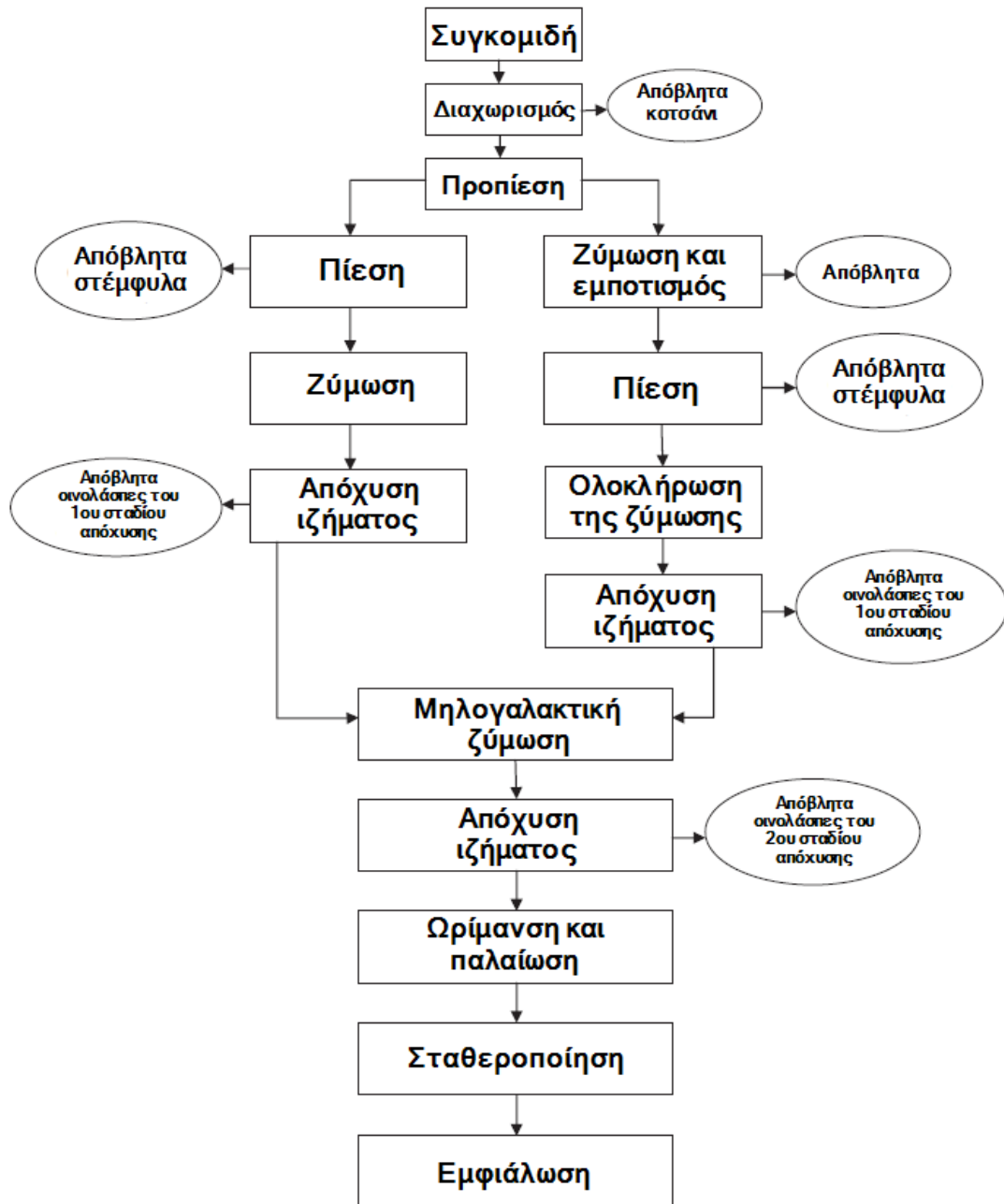
Μετά τη συγκομιδή, μεταξύ Νοεμβρίου και Δεκεμβρίου, τα αμπελόφυλλα χάνουν τη χλωροφύλλη τους και πέφτουν από τα φυτά, τα οποία στη συνέχεια εισέρχονται στη φάση του χειμερινού λήθαργου. Αυτή είναι η ώρα να σωρεύετε χώμα γύρω από τους κορμούς για να προστατεύσετε το πόδι των αμπελιών από το κρύο. Στο τέλος του χρόνου, οι προετοιμασίες για έναν νέο τρύγο μπορούν ήδη να ξεκινήσουν με το χειμερινό κλάδεμα (Oleo-Mac, 2020).

Λόγω των αναγκών καλλιέργειας και διαχείρισης, ένας μεγάλος αριθμός υπολειμμάτων χειμερινού κλαδέματος αμπέλου (winter vine pruning, WVP) απορρίπτεται στον αμπελώνα ή καίγεται απευθείας στο ύπαιθρο και αυτή η εκτεταμένη επεξεργασία αποτελεί τεράστια απειλή για το περιβάλλον.

Στην πραγματικότητα, τα κλαδέματα αμπέλου είναι μια τεράστια αποθήκη γεωργικών πόρων, με το 90% να αποτελείται από κυτταρίνη και λιγνίνη, ακατέργαστη πρωτεΐνη, ακατέργαστο λίπος, μέταλλα και άλλες βιοδραστικές ενώσεις. Επομένως, εάν τα απόβλητα του αμπελώνα μπορούν να μετασχηματιστούν και να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά, η αξιοποίηση των κλαδεμάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί και να αντικαταστήσει την παραδοσιακή εκτεταμένη επεξεργασία, η οποία θα έχει αφενός οικονομικά οφέλη, αλλά και θα συμβάλει στην πράσινη και βιώσιμη ανάπτυξη της οиноβιομηχανίας.

Υπό παραδοσιακές συνθήκες, μέρος των κλαδεμάτων αφήνεται στον αμπελώνα για να αυξήσει την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία ως θρεπτικό συστατικό μέσω της αλληλεπίδρασης μικροοργανισμών και αέρα. Ένα άλλο μεγάλο κομμάτι WVP υφίσταται απευθείας ανοιχτή καύση και διασκορπίζεται στους αμπελώνες ως λίπασμα. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι θα μπορούσαν να δημιουργήσουν τεράστια περιβαλλοντικά προβλήματα

Δεδομένου ότι το WVP είναι το μεγαλύτερο απόβλητο που παράγεται στη διαδικασία της καλλιέργειας σταφυλιών, η αξιοποίηση υψηλής αξίας του WVP είναι επικείμενη και αποτελεί σημαντικό σύνδεσμο για την ολοκληρωμένη προώθηση της πράσινης και βιώσιμης ανάπτυξης της οινοποιίας. Η σημαντική σημασία της χρήσης υψηλής αξίας του WVP εκδηλώνεται κυρίως στις ακόλουθες δύο πτυχές. Από τη μία πλευρά, η αβλαβής και βασισμένη σε πόρους επεξεργασία του WVP μπορεί να λύσει σημαντικά τα περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλούνται από την ακατάλληλη μεταχείριση του WVP και να βοηθήσει στην επίλυση των προβλημάτων μετριασμού της υπερθέρμανσης του πλανήτη, της κορύφωσης του άνθρακα και της ουδετερότητας άνθρακα. Από την άλλη πλευρά, η πλήρης χρήση των πλούσιων βιοδραστικών ενώσεων του WVP μπορεί να αποφέρει πρόσθετο οικονομικό εισόδημα στην οινοποιία(Wei et al., 2022).



Εικόνα 4: Διάγραμμα διαδικασίας οινοποίησης για λευκό και κόκκινο κρασί (Devesa-Rey et al., 2011).

8.2 Κλαδέματα Αμπελιού

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την τύχη των φυτοφαρμάκων στα εδάφη και τα οργανικά υποστρώματα είναι η ποσότητα και η ποιότητα της οργανικής ύλης και, γενικά, η προσρόφηση και η αποικοδόμηση φυτοφαρμάκων βρέθηκε πιο αποτελεσματική στα οργανικά απόβλητα παρά στα εδάφη. Για το λόγο αυτό, μαζί με

πολλούς άλλους, η τροποποίηση του εδάφους με οργανικά απόβλητα που προέρχονται από διαφορετικές τοποθεσίες και δραστηριότητες έχει γίνει μια ευρέως διαδεδομένη γεωργική πρακτική, που περιλαμβάνει μια σειρά από δραστηριότητες για την ανακύκλωση οργανικών αποβλήτων ακόμη και στην προοπτική της κυκλικής οικονομίας. Διεξάγεται έρευνα σε αμπελώνες, δοκιμάζοντας την πιθανή χρήση διαφόρων φθηνών οργανικών υπολειμμάτων ως τροποποιήσεις για τη μείωση των αρνητικών επιπτώσεων των ξενοβιοτικών. Γίνονται δοκιμές διαφόρων γεωργικών οργανικών αποβλήτων ως τροποποίηση στο έδαφος ή/και ως οργανικά βιοφίλτρα για την προσρόφηση και την αποικοδόμηση φυτοφαρμάκων (Vischetti et al., 2020).

Η πιο σημαντική ετήσια δραστηριότητα στον αμπελώνα είναι το κλάδεμα – η αφαίρεση παλιών ξύλων κατά την περίοδο της αδρανοποίησης του αμπελιού. Πιστεύεται ότι είναι η πιο σημαντική και δαπανηρή πρακτική διαχείρισης αμπελώνα, καθώς από αυτήν εξαρτάται η ποιότητα και η ποσότητα των σταφυλιών που συγκομίζονται αργότερα. Η παραγόμενη βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή compost. Τα κλαδέματα είναι πλούσια σε άνθρακα, συμβάλλουν στη μείωση των εκπομπών αμμωνίας, στη διατήρηση του αζώτου στο compost και στην αραίωση των περιοριστικών συστατικών της εφαρμογής όπως το P, το K και τα άλατα. Όλα αυτά μπορούν να επιτρέψουν υψηλότερα ποσοστά εφαρμογής compost.

Η προσθήκη compost όχι μόνο βελτιώνει την ευρωστία του φυτού αλλά και τη γονιμότητα και την παραγωγικότητα του εδάφους, την ικανότητα συγκράτησης νερού και τη βιοποικιλότητά του, καθώς και συμβάλλει στη μείωση της χρήσης χημικών λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων (Wei et al., 2022)

8.3 Οινολάσπη

Ο κλάδος της οينوποιίας είναι ένας από τους πιο παραγωγικούς παγκοσμίως, και ως εκ τούτου παράγει επίσης μεγάλες ποσότητες υποπροϊόντων με υψηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις (περίπου το 30% w/w των αρχικών σταφυλιών που αντιπροσωπεύονται από πυρηνέλαιο, σπόρους σταφυλιού, μίσχους σταφυλιού, και οινολάσπες, καθώς και λύματα). Επιπλέον, οι τάσεις της παγκόσμιας αγοράς και οι κυβερνητικοί κανονισμοί προωθούν βιομηχανικές εναλλακτικές λύσεις που βασίζονται σε βιώσιμες διαδικασίες παραγωγής. Ως αποτέλεσμα, η προσοχή μας έχει στραφεί στην επαναχρησιμοποίηση των υποπροϊόντων σταφυλιού στην

αγροδιατροφική αλυσίδα. Αυτά τα υποπροϊόντα θεωρούνται ιδιαίτερα ρυπογόνα λόγω της παρουσίας οργανικών ουσιών, του pH, της αλατότητας και της περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα, με αποτέλεσμα να έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην περιβαλλοντική και οικονομική βιωσιμότητα (Troilo et al., 2021).

Οι οινολάσπες είναι τα υπολείμματα που εμφανίζονται στον πυθμένα των δεξαμενών παραγωγής κρασιού, μετά τη διαδικασία της ζύμωσης, κατά την αποθήκευση ή μετά από περαιτέρω επεξεργασία. Είναι υπολειμματικά σωματίδια ζύμης από αυτόλυση, η οποία είναι η αυτοκαταστροφή των κυττάρων της ζύμης από ένζυμα που δημιουργούνται από τη ζύμωση. Όσο κι αν φαίνεται παράξενο, οι οινολάσπες χρησιμοποιούνται σε λευκά και αφρώδη κρασιά για να προσθέσουν ευεργετικές υφές και γεύσεις. Επιπλέον, οι οινολάσπες περιλαμβάνουν επίσης τα απόβλητα που παράγονται μετά το φιλτράρισμα και τη φυγοκέντρωση του προϊόντος που έχει υποστεί ζύμωση. Η τυπική σύνθεση της οινολάσπης περιλαμβάνει μαγιά, τρυγικό οξύ, φαινολικές ενώσεις και άλλα υλικά ανόργανης φύσης. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε βιοενεργά μόρια στις οινολάσπες, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη λήψη εκχυλισμάτων υψηλού ενδιαφέροντος για τη χρήση τους στη βιομηχανία τροφίμων, στη διατροφή και στη φαρμακευτική βιομηχανία.

Οι οινολάσπες μπορούν να θεωρηθούν ως μια εξαιρετική εναλλακτική λύση για τη σταθεροποίηση των διασκορπισμένων συστημάτων καθώς είναι απόβλητα πλούσια σε πρωτεΐνες που μπορεί να παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες λειτουργικές ιδιότητες. Επιπλέον, οι προσροφημένες πολυφαινόλες μπορεί να έχουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες με προστιθέμενη αξία στο προϊόν που αναπτύχθηκε (Felix et al., 2021).

Οι οινολόγοι διαχωρίζουν τις οινολάσπες σε 'βαριές και 'λεπτές'. Το σύνολο των οινολασπών μπορεί να περιέχει νεκρές ζύμες, υπολείμματα σταφυλιών, κουκούτσια και τρυγικά άλατα. Όλα τα στερεά υπολείμματα, καθιζάνουν λόγω του βάρους τους, αμέσως μετά το τέλος της ζύμωσης και αποτελούν τις 'βαριές' οινολάσπες. Οι νεκρές ζύμες επειδή είναι πιο ελαφριές και πιο ευδιάλυτες αργούν να σχηματίσουν ίζημα. Έτσι οι παραγωγοί απομακρύνουν τις βαριές οινολάσπες με διαδοχικές απολασπώσεις και κρατάνε μόνο τις λεπτές.

Οι λεπτές οινολάσπες λοιπόν αποτελούνται από τα κύτταρα των νεκρών ζυμών, τα οποία αποσυντίθενται και ελευθερώνουν ουσίες που ευνοούν τα κρασιά. Η διαδικασία της αποσύνθεσης των ζυμών λέγεται αυτόλυση. Έτσι το κρασί αφήνεται

σε επαφή με τις οινολάσπες (Lees contact) για να αποκτήσει πιο σύνθετο χαρακτήρα. Η αυτόλυση των ζυμών μπορεί να διαρκέσει από λίγους μήνες μέχρι μερικά χρόνια και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το είδος της ζύμης, το αλκοόλ, την θερμοκρασία, το pH αλλά και το χρόνο επαφής (Bustamante et al., 2008).

Τα κύρια στερεά παραπροϊόντα και υπολείμματα που παράγονται περιλαμβάνουν:

- πυρήνας σταφυλιού (63%)
- οινολάσπη (13%)
- κοτσάνι (12%)
- αφυδατωμένη λάσπη (12%)

Ο πυρήνας αποτελείται από περίπου 8 τοις εκατό σπόρους, 10 τοις εκατό μίσχους, 25 τοις εκατό φλούδες και 57 τοις εκατό πολτό. Τα κύρια λύματα είναι τα λύματα οينوποιείου και η βινάση, που παράγουν λάσπη οينوποιείου. Δείχνει ότι περίπου 13 εκατομμύρια τόνοι στέμφυλων παράγονται σε όλο τον κόσμο κάθε χρόνο. Το κοτσάνι και τα στέμφυλα του σταφυλιού είναι τα κύρια απόβλητα όλης της οινοπαραγωγής. Με τον παραδοσιακό τρόπο, αυτά τα οργανικά υποπροϊόντα, όπως το κοτσάνι του κρασιού και τα λύματα, απορρίπτονται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Ταυτόχρονα δημιουργούνται ορισμένα περιβαλλοντικά προβλήματα. Ο τρόπος αποτελεσματικής χρήσης των απορριμμάτων σταφυλιών και οينوποιείων είναι μια επείγουσα δέσμευση. Ακολουθώντας το μοντέλο ανάπτυξης της κυκλικής οικονομίας, υπάρχει ανάγκη για ανακύκλωση απορριμμάτων για τη βελτίωση της αξίας παραγωγής των αγαθών.

Ο πυρήνας του σταφυλιού, ένα πρωτογενές απόβλητο της παραγωγής κρασιού, το οποίο έχει υψηλή περιεκτικότητα σε N-P-K-Ca (2,0-0,5-2,0-2,0) θα μπορούσε να ανακυκλωθεί ως βελτιωτικό του εδάφους λόγω των οργανικών και θρεπτικών περιεχομένων του. Η αξία του πυρήνα σταφυλιού ως compost/λίπασμα εξαρτάται από την παρουσία της αναλογίας οργανικής ύλης που μπορεί να μετατραπεί σε χούμο με ευνοϊκή επίδραση στο έδαφος. Τα χαρακτηριστικά του στέμφυλου, των στέμφυλων, των οινολάσπης και των αποαλκοολισμένων στέμφυλων έχουν μελετηθεί από ειδικούς. Σε γενικές γραμμές, αυτά τα υλικά έχουν όξινο pH, χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη. Το κοτσάνι και το τρίχωμα των σπόρων σταφυλιού περιέχουν υψηλή αναλογία C/N λόγω της λιγνοκυτταρινικής

φύσης τους. Το κοτσάνι του σταφυλιού έχει επίσης υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες, οι οποίες περιέχουν 3,8-34,9 g/kg. Επιπλέον, το τρίχωμα του μίσχου και των σπόρων του σταφυλιού είναι πλούσιο σε τανίνες. Τα N, P και K σημειώνονται στις οινολάσπες. Αναφέρεται ότι η μέση περιεκτικότητα σε οργανική ουσία στα κλαδιά και τα φύλλα του σταφυλιού είναι 15%, που περιέχει 44,22% άνθρακα, 0,62% άζωτο, 0,25% φώσφορο και 1,44% κάλιο. Περιέχει επίσης μαγνήσιο, ασβέστιο, θείο και άλλα στοιχεία, τα οποία είναι απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία στη διαδικασία καλλιέργειας του σταφυλιού. Τα λύματα του οινοποιείου έχουν υψηλά οργανικά απόβλητα, με χαμηλές ποσότητες αζώτου και φωσφόρου και το pH τους είναι 3-4.

Επί του παρόντος, οι οινολάσπες συχνά απορρίπτονται σε χώρους υγειονομικής ταφής ή διασκορπίζονται σε αμπελώνες ως λίπασμα, το οποίο αναφέρθηκε ότι έχει αρνητικό αντίκτυπο στο περιβάλλον και το έδαφος. Επομένως, ένας οικονομικός και φιλικός προς το περιβάλλον τρόπος χρήσης αυτού του υλικού θα πρέπει να ενδιαφέρει τη βιομηχανία. Οι οινολάσπες έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε φαινολικά και εμφανίζουν ισχυρή αντιοξειδωτική δράση.

Εκτός από τις πλούσιες οργανικές ουσίες, τα απόβλητα σταφυλιών και οινοποιείων οδηγούν σε ρύπανση του περιβάλλοντος. Η αποτελεσματική χρήση αυτών των οργανικών αποβλήτων ανταποκρίνεται στις βιώσιμες εξελίξεις. Η κομποστοποίηση των απορριμμάτων μπορεί όχι μόνο να λύσει το πρόβλημα της ρύπανσης αλλά και να επαναχρησιμοποιήσει το υλικό. Κατά μία έννοια, είναι ανακύκλωση υλικών. Επιπλέον, οι μέθοδοι κομποστοποίησης έχουν χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις και χαμηλό κόστος, κάτι που προωθείται από πολλές δυτικές χώρες (De Iseppi et al., 2020).

9. Compost

Η κομποστοποίηση ορίζεται ως η αερόβια βιολογική αποσύνθεση και σταθεροποίηση οργανικών υποστρωμάτων, ώστε να ληφθεί ένα τελικό προϊόν σταθερό, απαλλαγμένο από παθογόνα και σπόρους φυτών και μπορεί να εφαρμοστεί ευεργετικά στη γη (Bertran et al., 2004).

Η διαχείριση απορριμμάτων στις βιομηχανίες οινοποιίας αντιμετωπίζει πολυάριθμες προκλήσεις διάθεσης, καθώς μεγάλοι όγκοι υποπροϊόντων υγρών και στερεών αποβλήτων παράγονται ετησίως. Η κομποστοποίηση έχει προταθεί ως μια εφικτή επιλογή για την αξιοποίηση των στερεών οργανικών αποβλήτων.

Η ανακύκλωση οργανικών απορριμμάτων είναι ένα από τα επιτυχημένα συστήματα επεξεργασίας απορριμμάτων που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως. Τα οινοποιεία χρησιμοποιούν όλο και περισσότερο στερεά απόβλητα ως μέρος του υλικού κομποστοποίησης. Η κομποστοποίηση οργανικών αποβλήτων βασίζεται στον μετασχηματισμό βιοαποδομήσιμου οργανικού υλικού από διάφορες πηγές, συμπεριλαμβανομένων των αποβλήτων οινοποιείων σε χουμικές ουσίες.

Ενώ είναι ευρέως αναγνωρισμένο ότι η κομποστοποίηση μιμείται τη φυσική διαδικασία βιοαποδόμησης στο έδαφος και θα μπορούσε να αποφέρει ένα σταθερό τελικό προϊόν από τον βιολογικό οξειδωτικό μετασχηματισμό των οργανικών αποβλήτων, υπάρχουν προκλήσεις που καθυστερούν την εφαρμογή βιώσιμων και αποτελεσματικών προγραμμάτων κομποστοποίησης (Mtimkulu et al., 2017).

Είναι λογικό να προτείνουμε ότι μπορούν να επινοηθούν διαφορετικές λύσεις διαχείρισης και η πιθανή χρήση οινολάσπης με βάση τη χημική τους σύνθεση και τα χαρακτηριστικά τους. Ωστόσο, τέτοιες πληροφορίες δεν είναι διαθέσιμες και απαιτείται έρευνα για τη συγκριτική αξιολόγηση των επιπτώσεων αυτών των παραγόντων (Ye et al., 2022).

Η κομποστοποίηση των αποβλήτων οινοποιείου είναι μια εναλλακτική λύση στην παραδοσιακή απόρριψη υπολειμμάτων και περιλαμβάνει επίσης δέσμευση για μείωση της παραγωγής αποβλήτων.

Το compost που προκύπτει είχε υψηλή γεωπονική αξία και είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για τα εδάφη των αμπελώνων που έχουν πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία. Το compost μπορεί να επανεισαχθεί στο σύστημα παραγωγής, κλείνοντας έτσι τον κύκλο του υπολειμματικού υλικού (Bertran et al., 2004).

9.1 Χρήση Compost ως Εδαφοβελτιωτικό και ως Προσροφητικό

Τα οινοποιεία παράγουν έναν αριθμό βιολογικών αποβλήτων όπως: μίσχοι σταφυλιού και λάσπη από μονάδες επεξεργασίας οργανικών λυμάτων. Η κομποστοποίηση αυτών

των υπολειμμάτων επιτρέπει την εκ νέου εφαρμογή τους στο έδαφος. Η χρήση compost στους αμπελώνες παρουσιάζει αυξανόμενο ενδιαφέρον λόγω της γενικά χαμηλής περιεκτικότητας σε οργανική ύλη των εδαφών. Η εφαρμογή compost αυξάνει τα ποσοστά οργανικής ουσίας, τα επίπεδα θρεπτικών συστατικών (παρέχοντας αργή δράση λίπανσης για μεγάλο χρονικό διάστημα), τη μικροβιακή βιομάζα και βελτιώνει τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους (αερισμός, ικανότητα συγκράτησης νερού κ.λπ.). Οι χαμηλές εκχυλίσσεις αζώτου στον αμπελώνα και η μεγάλη ευαισθησία του νεαρού αμπελώνα στην περίσσεια αζώτου καθορίζουν τα χαρακτηριστικά της οργανικής ύλης που χρειάζεται, δηλαδή θα πρέπει να είναι ώριμο, σωστά σταθεροποιημένο και με διαθέσιμο κλάσμα N μεσοπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα. Με αυτά τα χαρακτηριστικά είναι δυνατό να εφαρμοστούν σχετικά υψηλές δόσεις compost ως φυσική τροποποίηση για να βοηθήσουν τη δομή του εδάφους πριν από τη φύτευση. Αργότερα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης του εδάφους και των φύλλων, μπορούν να γίνουν μικρές ή μέτριες εφαρμογές compost. Ωστόσο, μεγαλύτερες εφαρμογές μπορούν να γίνουν σε φτωχά εδάφη που βρίσκονται σε πλαγιές ή σε εδάφη που εκτίθενται σε υψηλούς κινδύνους διάβρωσης. Οι αμπελώνες που καταλαμβάνουν τέτοιες τοποθεσίες θα πρέπει να εξετάσουν μια επιφανειακή εφαρμογή compost ως προστατευτικό της επιφάνειας του εδάφους (Bertran et al., 2004).

Δεδομένου ότι τα ώριμα compost αποτελούνται σε μεγάλο βαθμό από βιολογική οργανική ύλη με αυξημένες υδρόφοβες δομές, μπορούν να συμβάλλουν στην απορρόφηση φυτοφαρμάκων στο έδαφος, όπως έχει αποδειχθεί για διάφορες ουσίες. Η περιεκτικότητα σε διαλυμένη οργανική ύλη (dissolved organic matter, DOM) μειώνεται και τα ώριμα compost είναι επομένως λιγότερο πιθανό να αυξήσουν τον κίνδυνο έκπλυσης προσροφημένων οργανικών ρύπων από τα φρέσκα compost. Στην πραγματικότητα, η έκπλυση φυτοφαρμάκων μειώνεται μετά την προσθήκη compost. Επομένως, οι εφαρμογές compost μπορούν να βοηθήσουν στη διατήρηση των ενεργών φυτοφαρμάκων στο χωράφι, αλλά τα φρέσκα compost θα πρέπει να αποφεύγονται.

Οι προσθήκες compost βελτιώνουν περαιτέρω τις συνθήκες για τη μικροβιακή ζωή στο έδαφος και επομένως ενισχύουν τις διαδικασίες αποδόμησης. Η ρόφηση μπορεί επίσης να μειώσει τη βιοδιαθεσιμότητα και έτσι να αναστείλει τη βιοαποικοδόμηση των φυτοφαρμάκων. Η ρόφηση μπορεί επίσης να μειώσει την έκθεση του ζώντος

εδάφους σε μολυσμένα εδάφη, όπως έχει αποδειχθεί για μερικά από τα εδάφη που έχουν τροποποιηθεί με compost (Siedt et al., 2021).

10. Σκοπός της Μεταπτυχιακής Εργασίας

Η αυξανόμενη παρουσία φυτοφαρμάκων στο έδαφος αλλά και στο υδάτινο περιβάλλον έχει επιφέρει μια σειρά από δυσάρεστες συνέπειες. Τα φυτοφάρμακα αυτά συμβάλλουν στην καλύτερη και πιο αποδοτική γεωργική παραγωγή, όμως η χρήση τους δεν γίνεται αποκλειστικά στους οργανισμούς στόχους, αλλά πολλές φορές διαχέονται στο περιβάλλον με αποτέλεσμα να καταλήγουν στο έδαφος και στα υπέδαφος. Η έντονη χρήση των φυτοφαρμάκων έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση των δραστικών ουσιών τους στο περιβάλλον με τελευταίο αποδέκτη τον άνθρωπο. Οι ερευνητές και η επιστημονική κοινότητα καλείται να δώσει λύσεις σε αυτό το πρόβλημα.

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η χρήση compost που προέκυψε από συγκομποστοποίηση κλαδεμάτων αμπέλου και οινολάσπης, ως προσροφητικό μέσο για τη δέσμευση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων, ενισχύοντας την ικανότητα συγκράτησης από τα σωματίδια του εδάφους.

Ο σκοπός της εργασίας αυτής είναι η μελέτη των διεργασιών προσρόφησης και εκρόφησης των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων (Acetamiprid, Fluazifop-P-butyl και Quizalofop-P-ethyl) από υδατικό διάλυμα σε μίγματα εδάφους/compost. Η μεταβολή των ελεύθερων συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων στο διάλυμα κατά την προσρόφηση παρακολουθήθηκε με ανάλυση σε σύστημα HPLC.

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

11. Υλικά και ενόργανες διατάξεις

11.1 Πρότυπες ουσίες

Ως πρότυπες ουσίες στο παρόν πείραμα χρησιμοποιήθηκαν το Acetamiprid, το Fluzifop-P-butyl και το Quizalofop-P-ethyl του οίκου PESTANAL Analytical standard, καθαρότητας πάνω από 98%.

11.2 Πρότυπα διαλύματα

Αρχικά παρασκευάστηκαν τα πυκνά διαλύματα συγκέντρωσης 1000 ppm σε διαλύτη μεθανόλη, καθαρότητας HPLC. Από τα πυκνά διαλύματα παρασκευάστηκαν οι συγκεντρώσεις όλων των υπό ανάλυση δειγμάτων σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου (Calcium chloride pure) του οίκου FERAK, ενώ για την εκρόφηση χρησιμοποιήθηκε Ακετόνη του οίκου Merck.

11.3 Compost

Τα χαρακτηριστικά του compost δίνονται στο Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Σύσταση του compost όπως μετρήθηκε με στοιχειακή ανάλυση. Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο μετρήθηκε με τη μέθοδο της Folin–Ciocalteu.

Στοιχεία	Ποσοστά %
N%	3,6
C%	44,9
H%	5,5
C/N	12,3
Ολικό φαινολικό περιεχόμενο (Total phenolic content)	314,8 mg GAE/g

11.4 Έδαφος

Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα είναι αμμο-αργιλο-πηλώδες (sandy clay loam, SCL). Τα αμμοαργιλοπηλώδη εδάφη περιέχουν μεγάλο ποσοστό σωματιδίων άμμου αλλά περιέχουν και αρκετή άργιλο.

Πίνακας 5: Χαρακτηριστικά του αμμο-αργιλο-πηλώδες (sandy clay loam, SCL) εδάφους που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.

Στοιχεία	Ποσοστά
pH	7,9 (H ₂ O 1:2)
OC %	2,8
CaCO ₃ %	11,6
Άμμος %	14,9
Ίλύς %	39
Αργίλος %	46,1

11.5 Διαλύτες

Οι διαλύτες ακετονιτρίλιο (ACN, acetonitrile) και νερό αναλυτικού βαθμού HPLC καθαρότητας >99,9% προμηθεύτηκαν από τη Fisher Scientific (Leicestershire, UK).

11.6 Αντιδραστήρια

Για τη ρύθμιση του pH των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε θεικό οξύ (Sulfuric acid concentrate) και υδροξείδιο του νατρίου (Sodium hydroxide solution 2M) του οίκου Fluka Analytical.

Πριν την έγχυση στο σύστημα υγρής χρωματογραφίας, τα δείγματα διηθήθηκαν σε φίλτρα σύριγγας με πληρωτικό υλικό πολυτετραφθοροαιθυλένιο με διάμετρο πόρων 0,22μm με τη βοήθεια αποστειρωμένων συρίγγων μιας χρήσης όγκου 1 mL.

11.7 Υαλικά και Σκεύη

Για την προσθήκη επιθυμητών όγκων χρησιμοποιήθηκαν αυτόματες πιπέτες ρυθμιζόμενου όγκου (10 -100 μL και 100 -1000 μL) της εταιρείας Eppendorf Research. Χρησιμοποιήθηκαν φυγοκεντρικοί σωλήνες από πολυπροπυλένιο τύπου falcon, χωρητικότητας 50 και 15 mL αντίστοιχα.

Για την έγχυση και την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν γυάλινα φιαλίδια δειγμάτων (2 mL) με βιδωτό πώμα, κατάλληλα για χρωματογραφία.

Άλλα γυάλινα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος περιλάμβαναν ογκομετρικούς κυλίνδρους 10, 100 και 250 mL, κωνικές φιάλες δοκιμαστικοί σωλήνες των 15 mL, ποτήρια ζέσης ογκομετρικές φιάλες των 10 και 50 mL, βαθμονομημένα σιφόνια των 1, 2, 5, 10, 50 mL καθώς και ιγδίο πορσελάνης.

Χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά ακρορύγχια (tips) για αυτόματες πιπέτες ρυθμιζόμενου όγκου, μεταλλικές σπάτουλες διαφόρων μεγεθών, ταινία parafilm, διηθητικό χαρτί και αλουμινόχαρτο.

11.8 Συσκευές

Για τη μέτρηση του pH χρησιμοποιήθηκε η συσκευή μέτρησης pH μοντέλο Basic 20 του οίκου Crinson.

Για τη φυγοκέντρωση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή φυγοκέντρωσης μέγιστης ταχύτητας περιστροφής 4000 rpm μοντέλο Heraeus Megafuge 8 Centrifuge του οίκου Thermo Scientific

Για την ανάδευση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε συσκευή περιδίνησης zx³ vortex του οίκου Velp Scientifica.

Για τη ζυγίσεις χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων Kern ACS-ACJ.

11.9 Χρωματογραφικό Σύστημα

Το σύστημα HPLC ήταν της εταιρείας Shimadzu (Kyoto, Japan). Πραγματοποιήθηκε έγχυση όγκου 20 μ L του εκάστοτε δείγματος με τη χρήση αυτόματου δειγματολήπτη. Ως κινητή φάση του συστήματος χρησιμοποιήθηκε ένα μείγμα διαλυτών νερού και ακετονιτρίλιο σε αναλογία 50:50 (για το Acetamiprid) και 80:20 (για το Fluazifor-P-butyl και Quizalofop-P-ethyl), ισοκρατικό πρόγραμμα έκλουσης. Η ροή της κινητής φάσης ρυθμίστηκε στο 1 mL/min και η θερμοκρασία του συστήματος στους 40 °C. Η λήψη των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία των αντίστοιχων αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό LCsolution, που είναι εγκατεστημένο σε H/Y, συνδεδεμένο με το σύστημα της HPLC.

12. Καμπύλες Βαθμονόμησης

Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε αρχική συγκέντρωση 1000 ppm σε μεθανόλη και όγκο 10 mL, τα οποία φυλλάσσονταν στη κατάψυξη. Από αυτή την αρχική συγκέντρωση υπήρξαν διαδοχικές αραιώσεις στα 100 ppm και από εκεί στις εξής συγκεντρώσεις: 0,5, 1, 2,5, 5, 10 ppm.

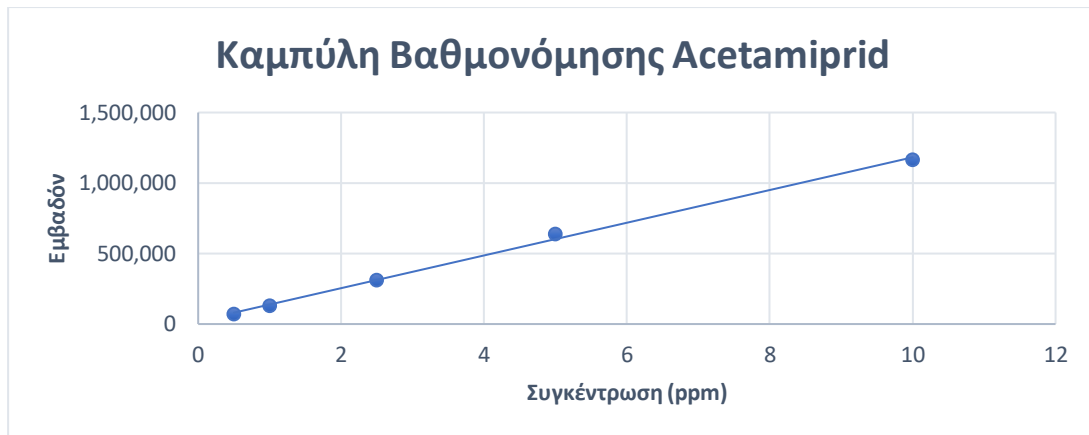
Οι αραιώσεις έγιναν με αυτόματες πιπέτες όγκου 0,5-10, 10-100 και 100-1000 μL . Τα αραιωμένα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε vials 1,5 mL.

Κατασκευάστηκαν καμπύλες βαθμονόμησης, 5 σημείων, με σκοπό την εξαγωγή εξίσωσης από την οποία θα προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις που θα προκύπτουν κατά τη διάρκεια της προσρόφησης ή της εκρόφησης των τριών δραστικών ουσιών φυτοφαρμάκων. Αφού παρασκευάστηκαν τα δείγματα, χρησιμοποιήθηκε η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) για να ληφθούν τα παρακάτω αποτελέσματα.

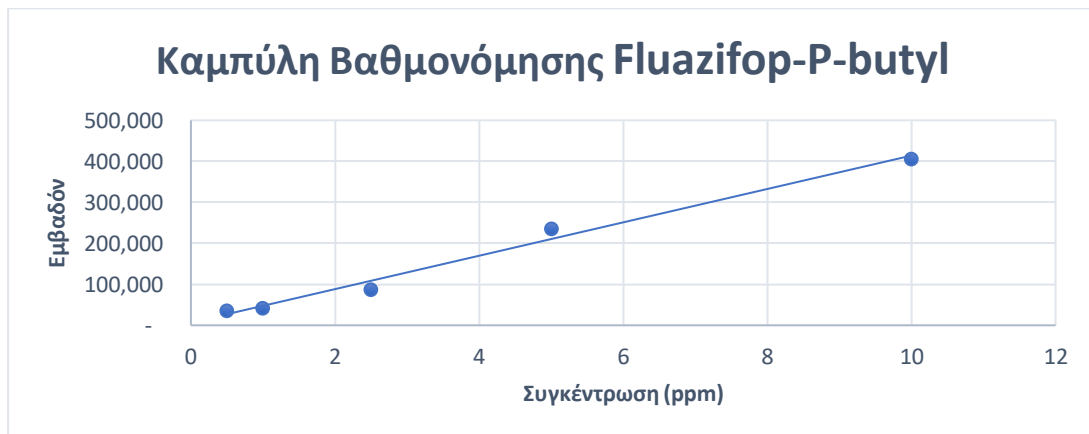
Οι καμπύλες βαθμονόμησης αποσκοπούν στο να υπολογίζουμε τη συγκέντρωση της ουσίας που προσροφήθηκε στο υπόστρωμα. Αυτό προκύπτει από τη διαφορά μεταξύ της γνωστής αρχικής συγκέντρωσης και της συγκέντρωσης του υπερκείμενου υγρού που θα προκύψει από την μέτρηση στην HPLC.

Η εξίσωση της ευθείας για τον προσδιορισμό του:

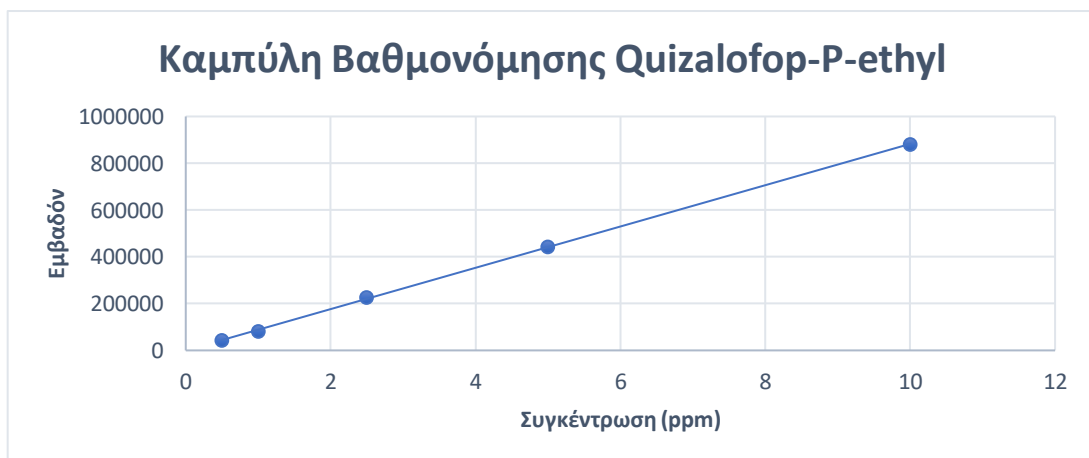
- Acetamiprid ήταν $y = 116002x + 22385$ με συντελεστή προσδιορισμού $R^2 = 0,9981$
- Fluzifop-P-butyl ήταν $y = 40713x + 6799,7$ με συντελεστή προσδιορισμού $R^2 = 0,9876$
- Quizalofop-P-ethyl ήταν $y = 88287x + 87,42$ με συντελεστή προσδιορισμού $R^2 = 0,9999$



Σχήμα 12.1: Καμπύλη Βαθμονόμησης Acetamiprid σε εύρος συγκεντρώσεων 0,5-10 mg/L.



Σχήμα 12.2: Καμπύλη Βαθμονόμησης Fluazifor-P-butyl σε εύρος συγκεντρώσεων 0,5-10 mg/L.



Σχήμα 12.3: Καμπύλη Βαθμονόμησης Quizalofop-P-ethyl σε εύρος συγκεντρώσεων 0,5-10 mg/L.

13. Αποτελέσματα Προσρόφησης

13.1 Μελέτη της Κινητικής

Κάθε ουσία συμπεριφέρεται διαφορετικά όταν έρχεται σε επαφή με ένα συγκεκριμένο υπόστρωμα. Η συμπεριφορά αυτή εξαρτάται τόσο από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της ουσίας όσο και από τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος.

Για τη παρασκευή των δειγμάτων τοποθετήθηκαν 1g μείγματος εδάφους compost και 10 mL υδατικού διαλύματος (CaCl_2 0,01M) της εκάστοτε δραστικής ουσίας σε 8 σωλήνες φυγικέντρωσης των 50 mL σε συγκέντρωση 5 ppm,

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε συσκευή ανακίνησης και ανακινήθηκαν για συνολικό χρόνο 1440 min. Σε χρόνους 0, 30, 60, 180, 360, 480, 720, 1440 λαμβάνονταν ένα δείγμα, ακολουθούσε φυγοκέντρωση στις 5000 rpm για 10 λεπτά, η υπερκείμενη υδατική φάση διηθήθηκε σε φίλτρα σύριγγας και αναλύθηκε με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων ισορροπίας.

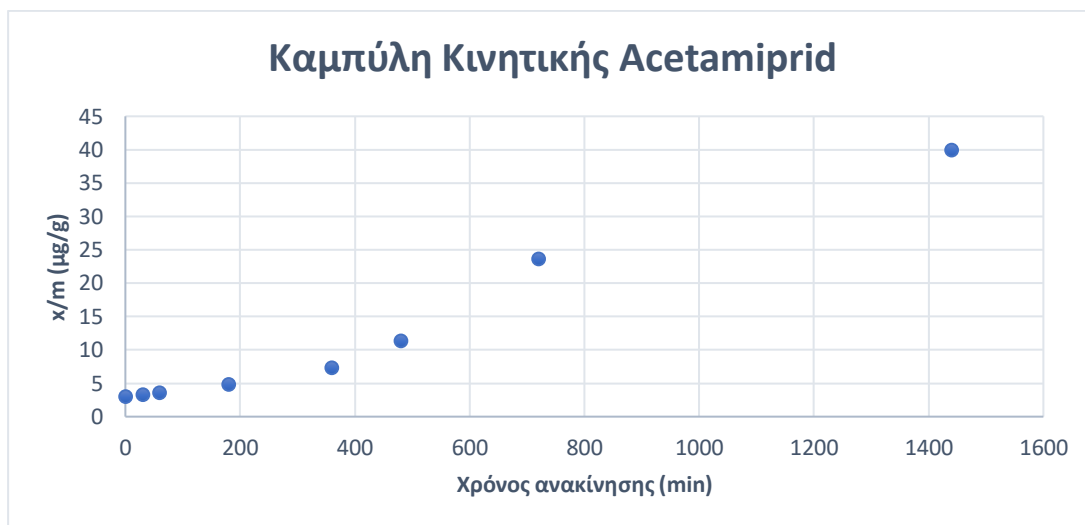
Το πείραμα της προσρόφησης σε σχέση με το χρόνο (κινητική της προσρόφησης) μας βοηθά να αντιληφθούμε τη χρονική στιγμή (ή χρονικό διάστημα) στην οποία επέρχεται ισορροπία στην προσρόφηση. Για τον προσδιορισμό του χρόνου επίτευξης ισορροπίας προσρόφησης χρειάζεται να ακολουθηθούν πειράματα κινητικής. στα πειράματα αυτά προσδιορίζεται η μείωση της συγκέντρωσης της ένωσης που προσροφάται στο υπερκείμενο διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο. Ο χρόνος στον οποίο είχε επιτευχθεί η ισορροπία συγκέντρωσης είναι αυτός με τον οποίο δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή στη συγκέντρωση.

Η προσρόφηση της ουσίας ακολουθεί τη κινητική ψευδο – πρώτης τάξης και εκφράζεται ως εξής:

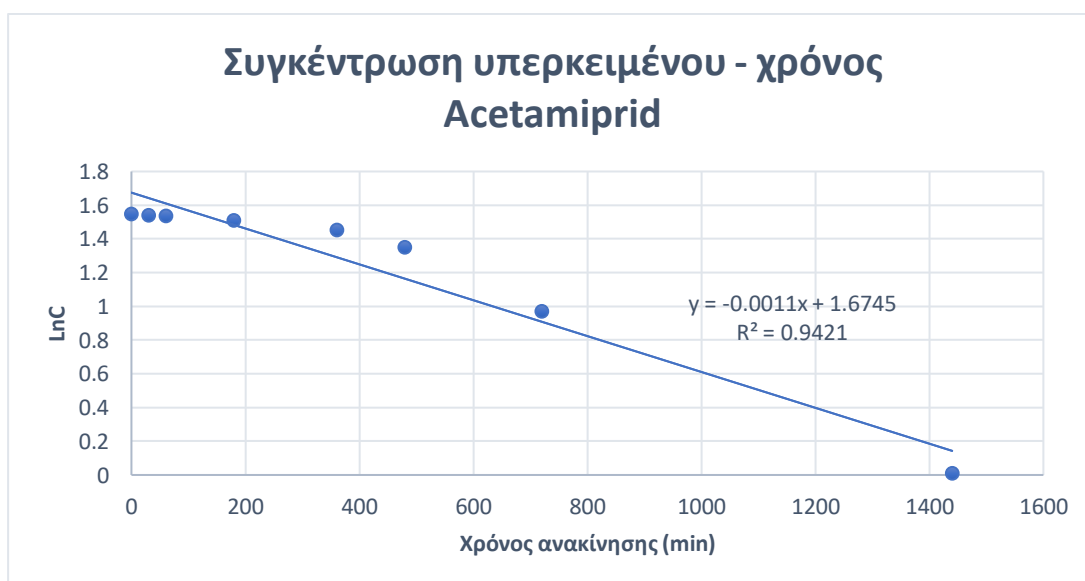
$$C = C_0 e^{-kt}$$

Όπου C είναι η συγκέντρωση της ουσίας σε χρόνο t, C_0 η αρχική συγκέντρωση της ουσίας και k η σταθερά διάσπασης.

Για το Acetamiprid χρησιμοποιήθηκε αρχική συγκέντρωση 5 ppm σε διάλυμα CaCl₂ 0.01M.

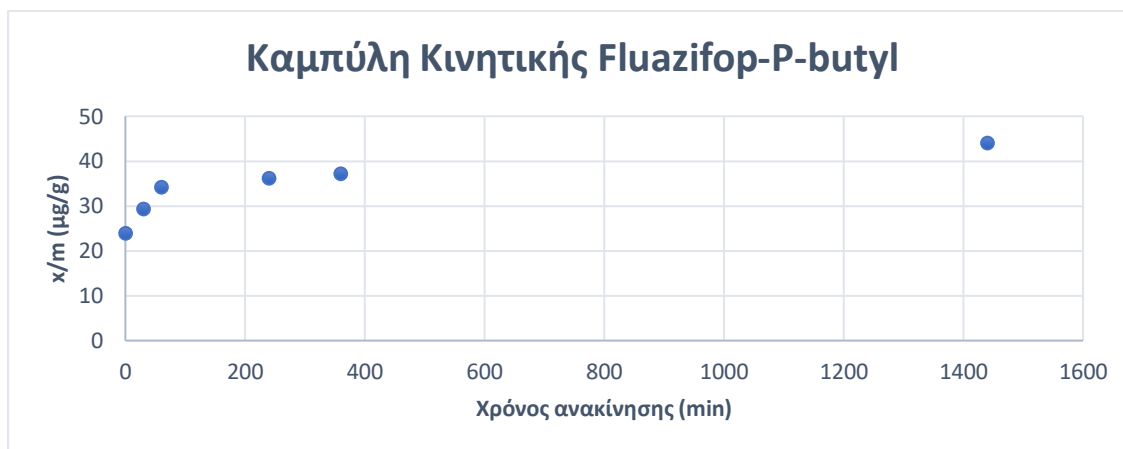


Σχήμα 13.1: Καμπύλη μεταβολής προσροφημένης ποσότητας δραστικής ουσίας σε σχέση με το χρόνο για το Acetamiprid.

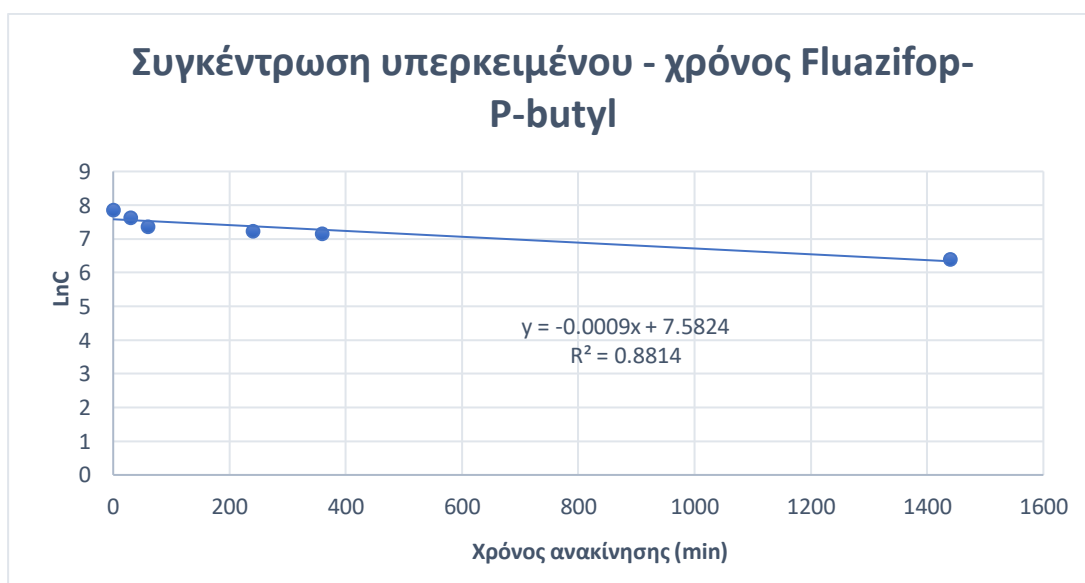


Σχήμα 13.2: Λογαριθμική έκφραση της καμπύλης μεταβολής της συγκέντρωσης ελεύθερης ποσότητας δραστικής ουσίας σε σχέση με το χρόνο για το Acetamiprid.

Για το Fluazifop-P-butyl χρησιμοποιήθηκε αρχική συγκέντρωση 5 ppm σε διάλυμα CaCl₂ 0.01M.

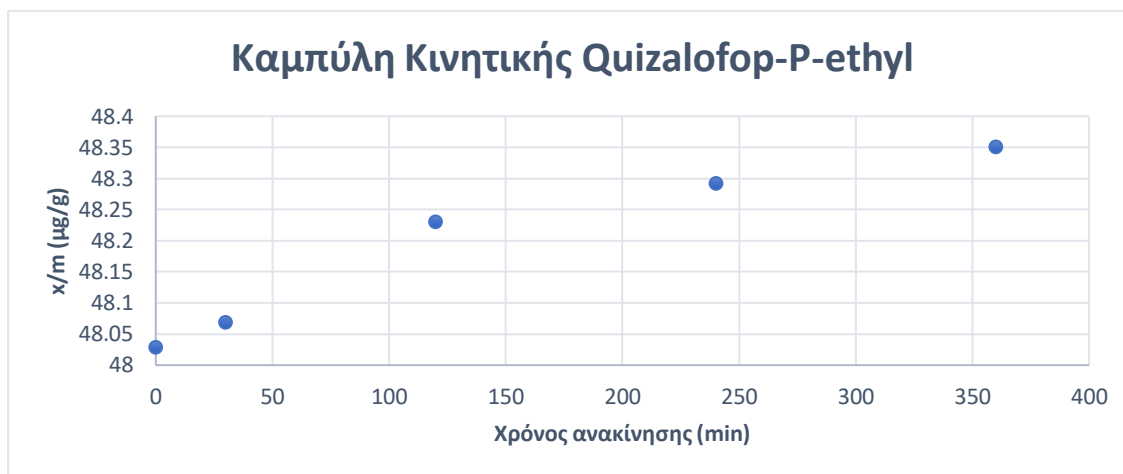


Σχήμα 13.3: Καμπύλη μεταβολής προσροφημένης ποσότητας δραστικής ουσίας σε σχέση με το χρόνο για το Fluazifop-P-butyl.

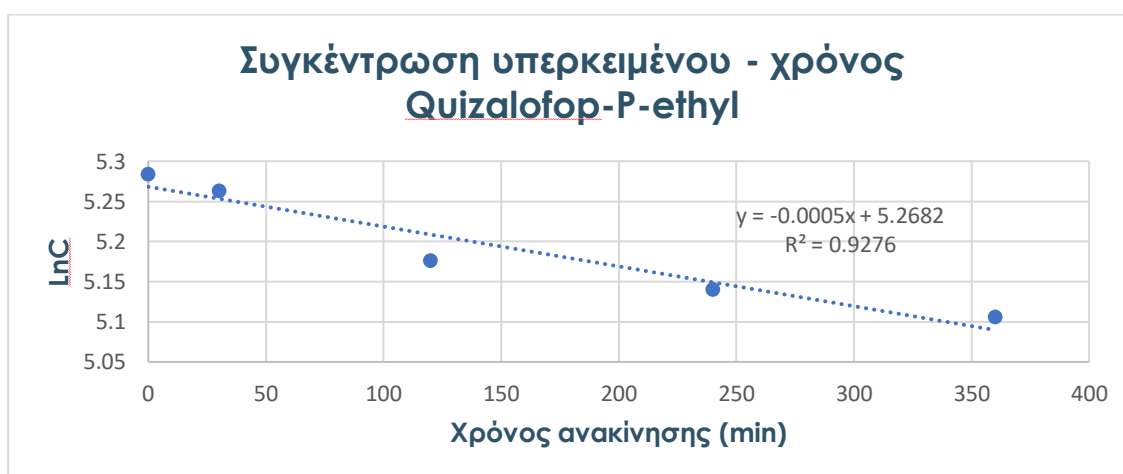


Σχήμα 13.4: Λογαριθμική έκφραση της καμπύλης μεταβολής της συγκέντρωσης ελεύθερης ποσότητας δραστικής ουσίας σε σχέση με το χρόνο για το Fluazifop-P-butyl.

Για το Quizalofop-P-ethyl χρησιμοποιήθηκε αρχική συγκέντρωση 5 ppm σε διάλυμα CaCl₂ 0.01M.



Σχήμα 13.5: Καμπύλη μεταβολής προσροφημένης ποσότητας δραστικής ουσίας σε σχέση με το χρόνο για το Quizalofop-P-ethyl.



Σχήμα 13.6: Λογαριθμική έκφραση της καμπύλης μεταβολής της συγκέντρωσης ελεύθερης ποσότητας δραστικής ουσίας σε σχέση με το χρόνο για το Quizalofop-P-ethyl.

13.2 Μελέτη της Προσρόφησης στο Υπόστρωμα

Τα ίδια δείγματα στις εκάστοτε συγκεντρώσεις, υποστρώματα και συνθήκες πραγματοποιήθηκαν δύο φορές για όλα τα πειράματα και τα αποτελέσματα εμφανίζουν το μέσο όρο αυτών.

Για τη παρασκευή των δειγμάτων τοποθετήθηκαν 1g μείγματος εδάφους compost και 10 mL υδατικού διαλύματος (CaCl_2 0,01M) της εκάστοτε δραστικής ουσίας σε συγκεντρώσεις 2,5, 5, 10, 20, 40 ppm σε σωλήνες φυγικέντρωσης των 50 mL.

Σε ένα συγκεκριμένο υπόστρωμα, η συγκέντρωση της υπό εξέταση δραστικής ουσίας έχει μεγάλη σημασία. Αυτό συμβαίνει διότι μπορούμε, μέσω πειραμάτων ισόθερμων προσροφήσεων, να αντιληφθούμε ποια είναι η μέγιστη συγκέντρωση που μπορεί να προσροφηθεί.

Οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα ισόθερμης προσρόφησης στα διάφορα υποστρώματα είναι: 2,5, 5, 10, 20 40 ppm.

Θα χρησιμοποιήσουμε το μοντέλο του Freundlich για να ερμηνεύσουμε τα αποτελέσματα από τα πειράματα των ισόθερμων προσροφήσεων. Η εξίσωση του Freundlich είναι της μορφής:

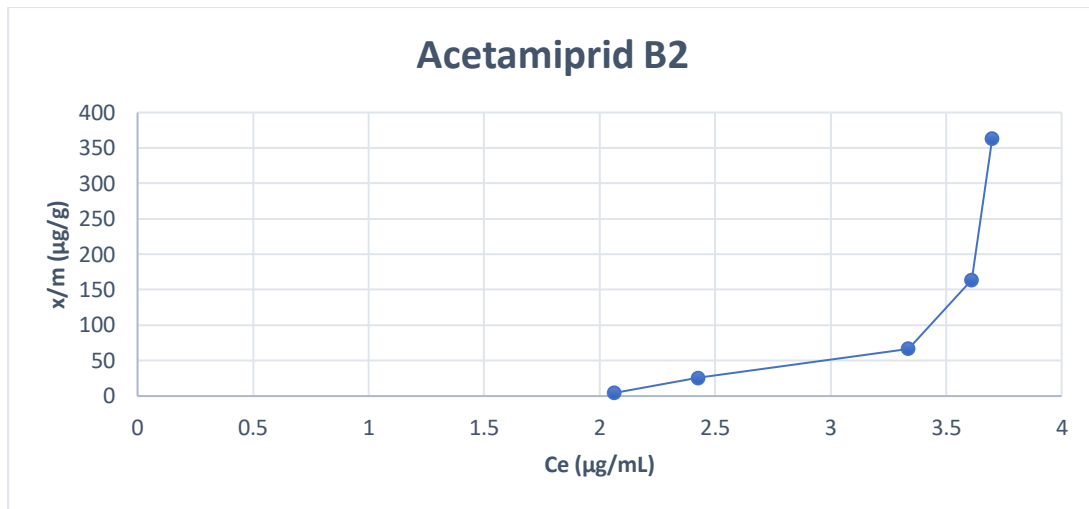
$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f$$

όπου

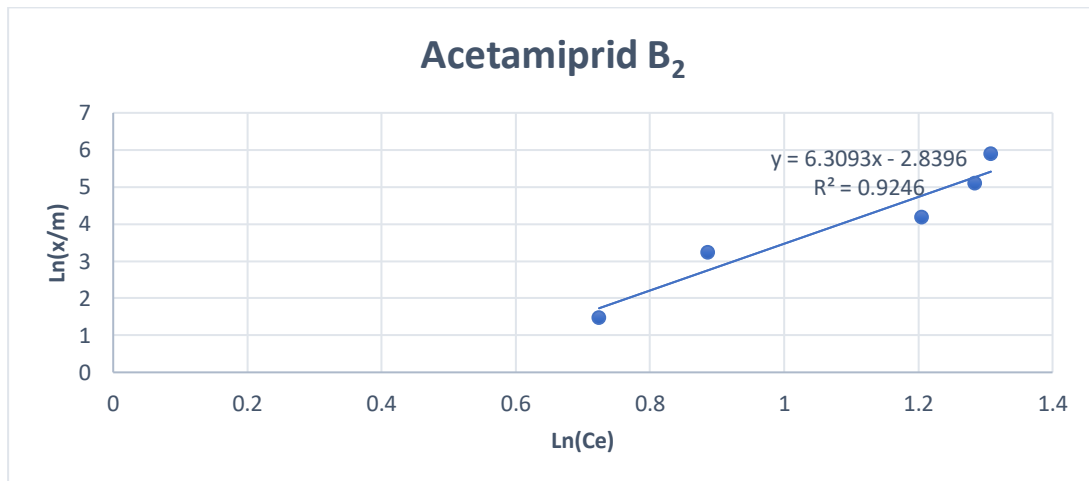
q_e (x/m) = η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας στερεού προσροφητικού.

C_e = η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας.

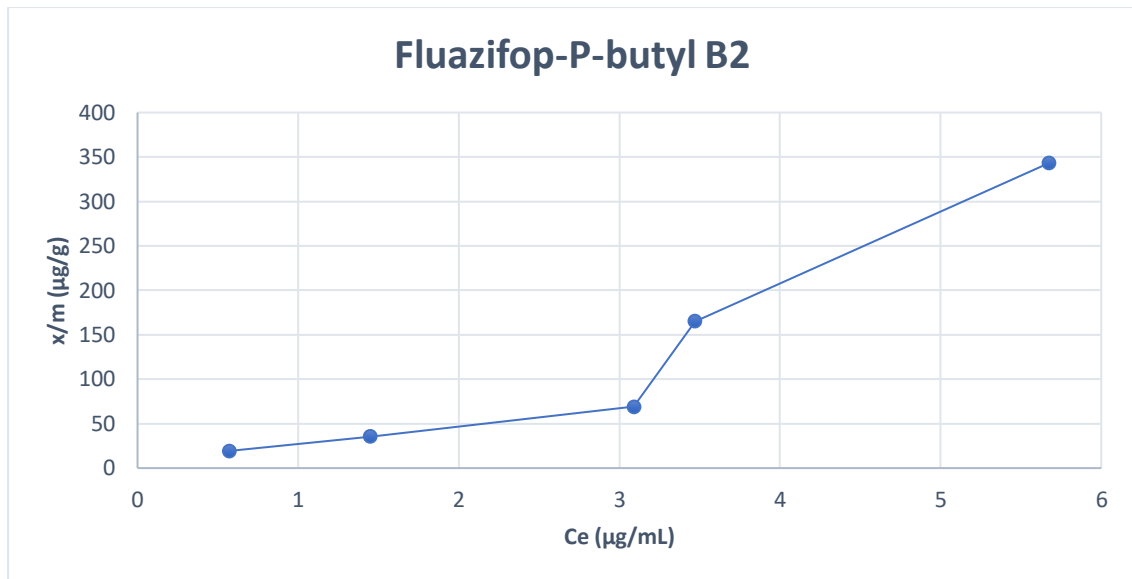
K , $1/n$ = σταθερές χαρακτηριστικές του συστήματος από τις οποίες η πρώτη σχετίζεται με την ισχύ του δεσμού προσρόφησης και την χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου (μεγάλη τιμή K συνεπάγεται μεγάλη χωρητικότητα) και η δεύτερη με την κατανομή των δεσμών και την ετερογένεια της επιφάνειας του προσροφητικού (παίρνει τιμές από 0 μέχρι 1 και όσο πιο ετερογενής είναι η επιφάνεια του προσροφητικού τόσο η τιμή $1/n$ τείνει στο 0).



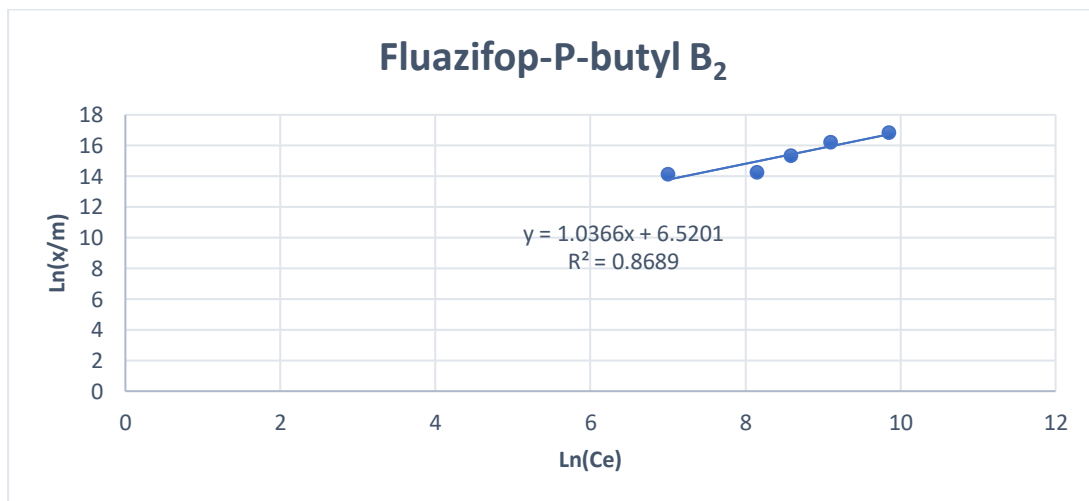
Σχήμα 13.7 Ισόθερμή προσρόφησης για το Acetamiprid στο υπόστρωμα B₂ σε εύρος συγκεντρώσεων 2,5-40 mg/L.



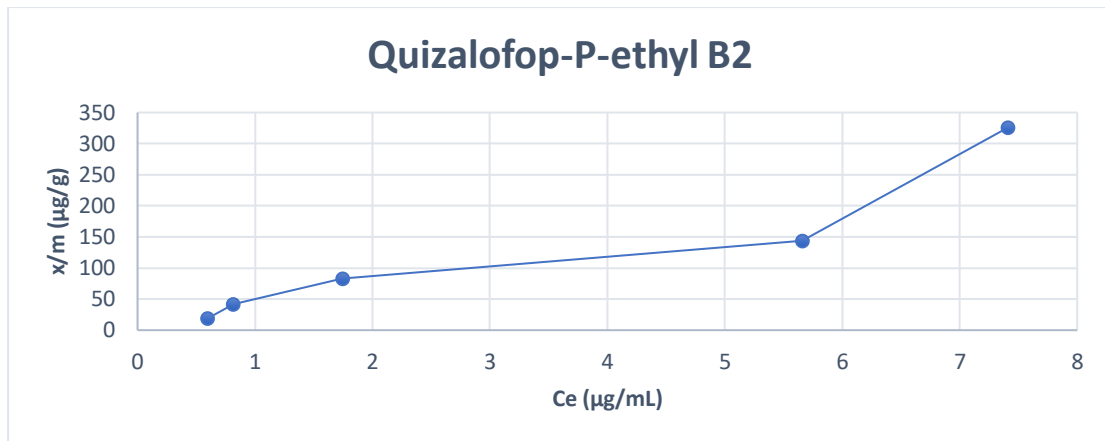
Σχήμα 13.8: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης προσρόφησης για το Acetamiprid στο υπόστρωμα B₂ σε εύρος συγκεντρώσεων 2,5-40 mg/L.



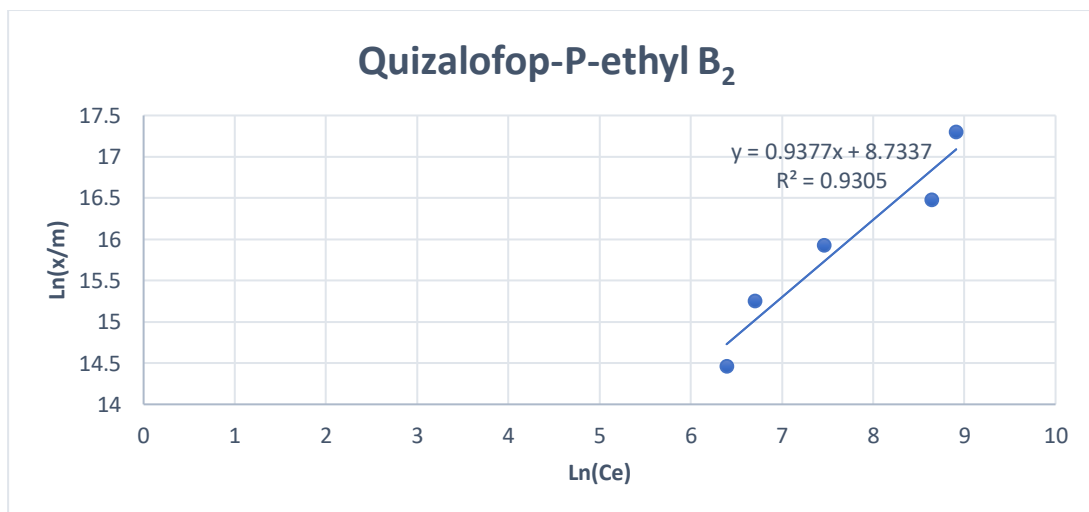
Σχήμα 13.9: Ισόθερμή προσρόφησης για το Fluazifop-P-butyl στο υπόστρωμα B₂ σε εύρος συγκεντρώσεων 2,5-40 mg/L.



Σχήμα 13.10: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης προσρόφησης για το Fluazifop-P-butyl στο υπόστρωμα B₂ σε εύρος συγκεντρώσεων 2,5-40 mg/L.



Σχήμα 13.11: Ισόθερμή προσρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl στο υπόστρωμα B₂ σε εύρος συγκεντρώσεων 2,5-40 mg/L



Σχήμα 13.12: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής προσρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl στο υπόστρωμα B₂ σε εύρος συγκεντρώσεων 2,5-40 mg/L.

Υπολογίζεται ο συντελεστής προσρόφησης K_f και ο κανονικοποιημένος συντελεστής προσρόφησης ανά 1g προσροφητικού K_{oc} σύμφωνα με τον τύπο:

$$K_{oc} = (K_f * 100) / \% \text{ Organic carbon}$$

όπου K_f ο συντελεστής προσρόφησης από το μοντέλο του Freundlich και OC 44.94%.

Πίνακας 6: Μεταβολή συντελεστή προσρόφησης K_f και K_{oc} των δραστικών ουσιών σε σχέση με τη μελέτη της προσρόφησης στο υπόστρωμα B₂.

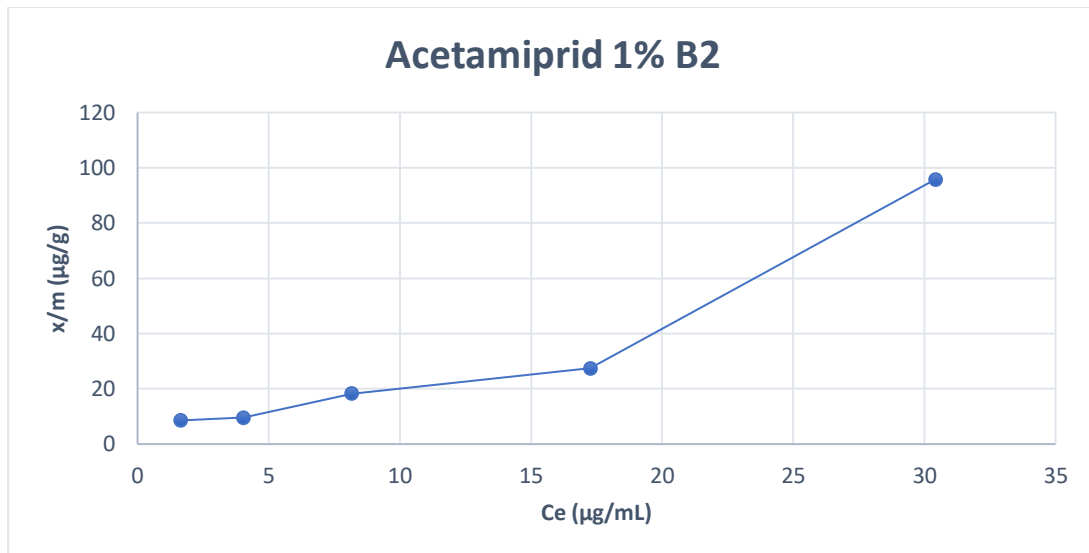
Δραστική ουσία	Acetamiprid	Fluazifop-P-butyl	Quizalofop-P-ethyl
K_f	2,84	6,52	8,73
K_{oc}	6,32	14,51	19,43

13.3 Επίδραση του Περιεχόμενου Οργανικού Άνθρακα του Υποστρώματος στην Προσρόφηση

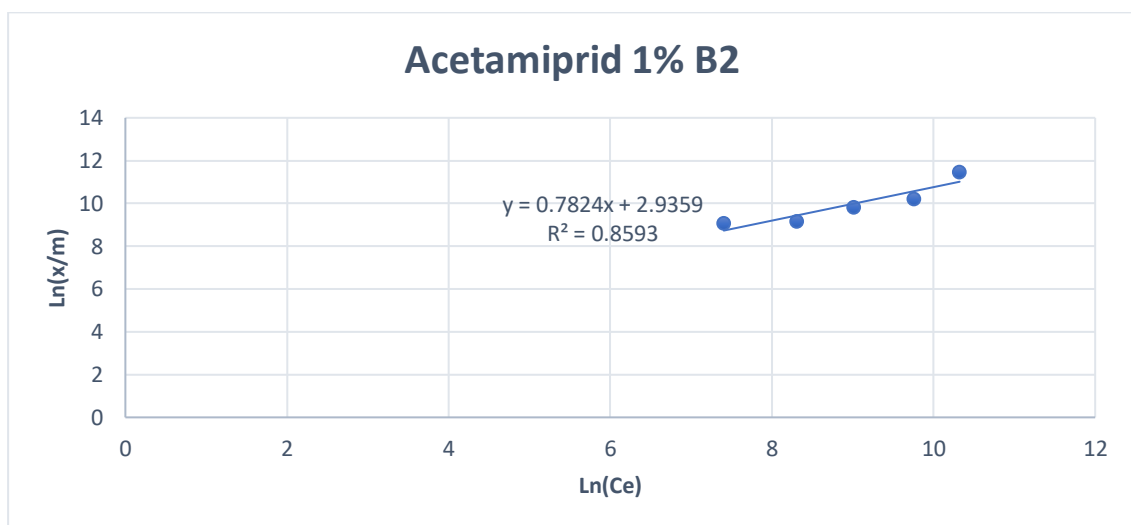
Μελετήθηκε η επίδραση του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα στο προσροφητικό υπόστρωμα. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν μίγματα compost εδάφους σε δυο διαφορετικές αναλογίες.

- 0,01g compost σε 1 g έδαφος και
- 0,1g compost σε 1 g έδαφος.

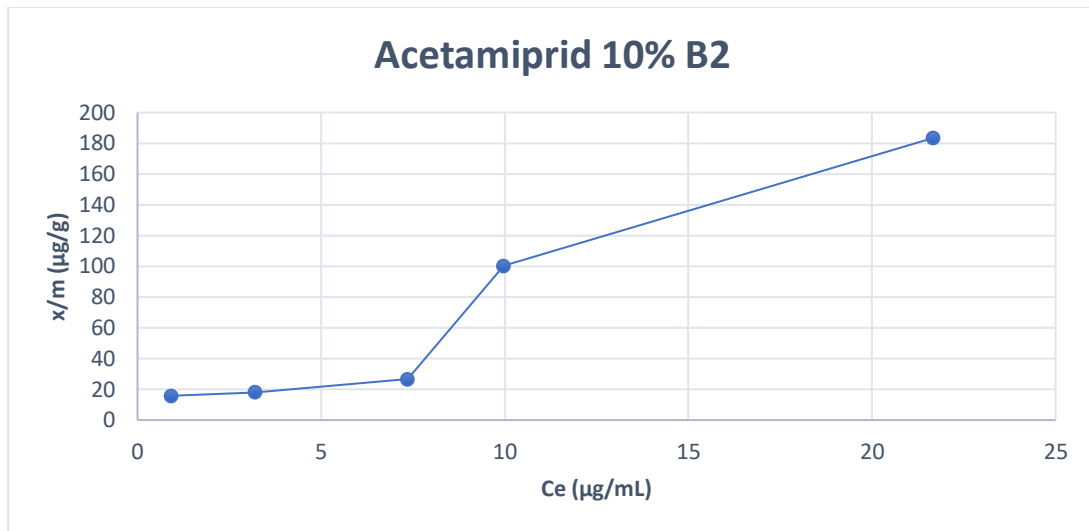
Για τη παρασκευή των δειγμάτων τοποθετήθηκαν 1g μείγματος εδάφους compost και 10 mL υδατικού διαλύματος (CaCl_2 0,01M) της εκάστοτε δραστικής ουσίας σε συγκεντρώσεις 2,5, 5, 10, 20, 40 ppm σε σωλήνες φυγικέντρησης των 50 mL και τέλος αναλύθηκαν με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων ισορροπίας.



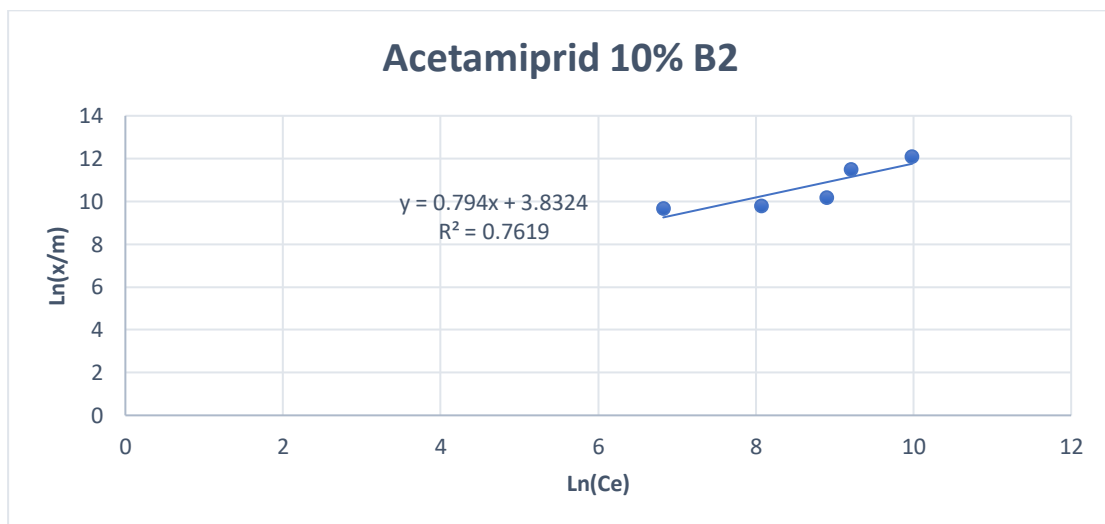
Σχήμα 13.13: Ισόθερμή προσρόφησης για το Acetamidrid σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).



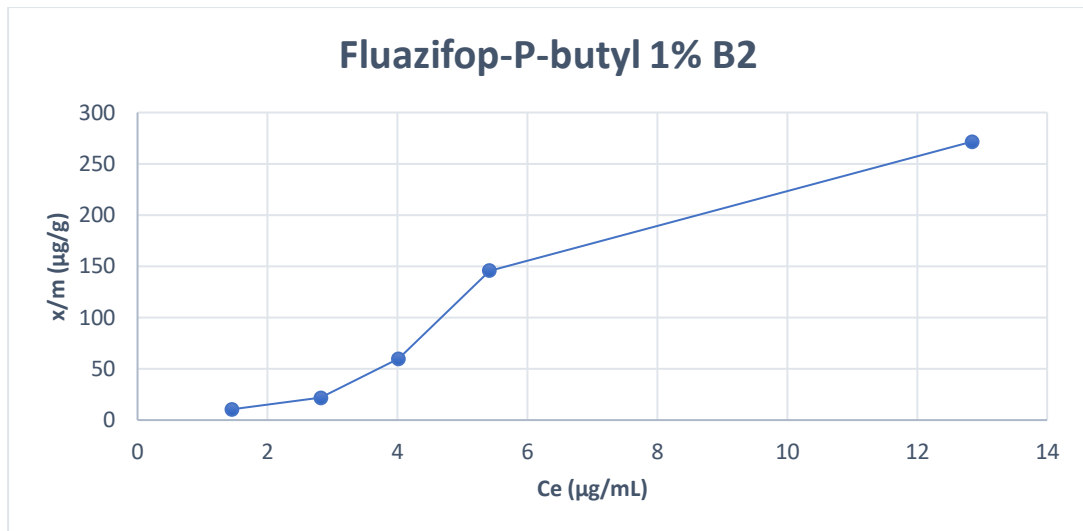
Σχήμα 13.14: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης προσρόφησης για το Acetamidrid σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).



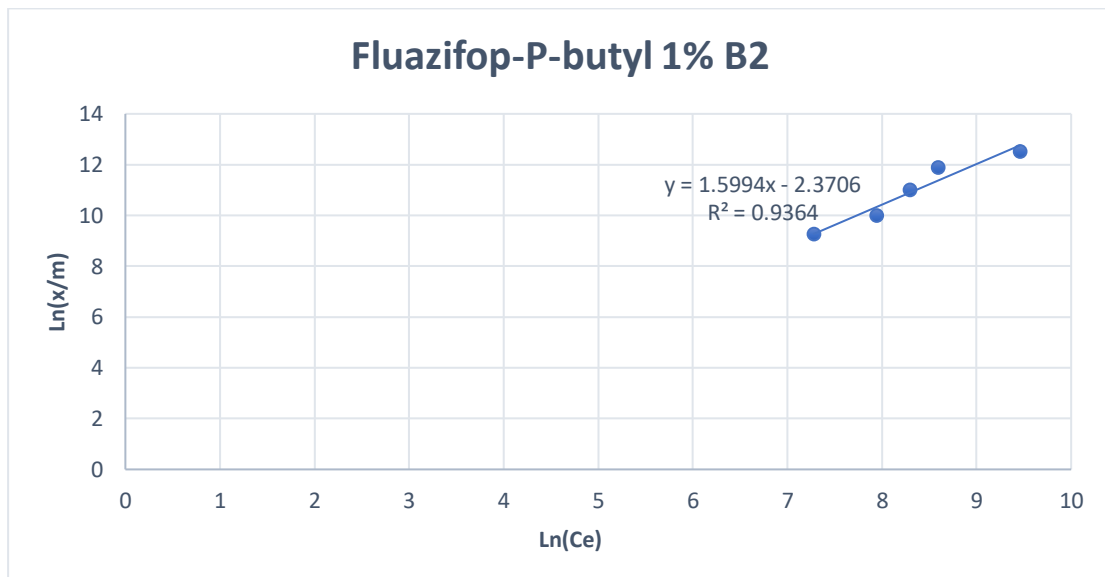
Σχήμα 13.15: Ισόθερμη προσρόφησης για το Acetamiprid σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).



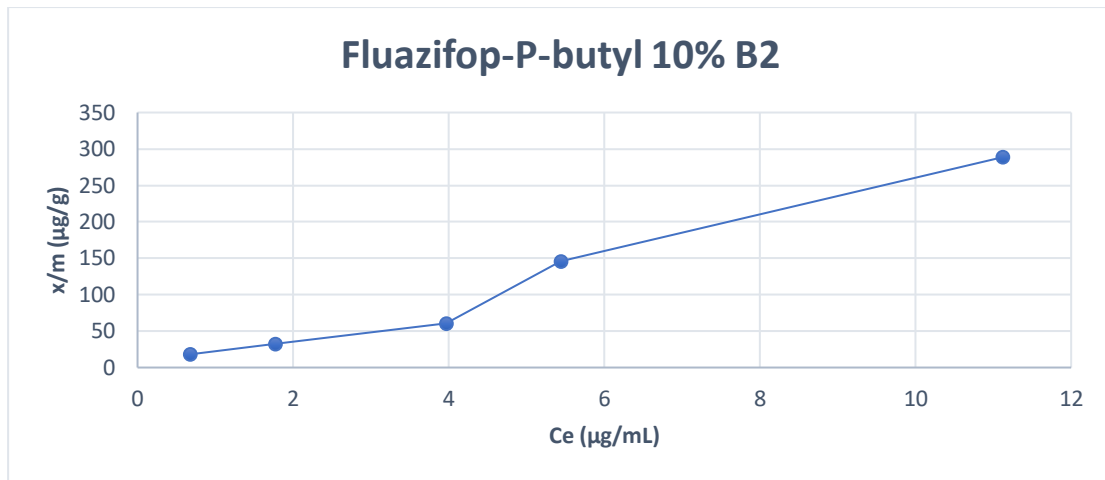
Σχήμα 13.16: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης προσρόφησης για το Acetamiprid σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).



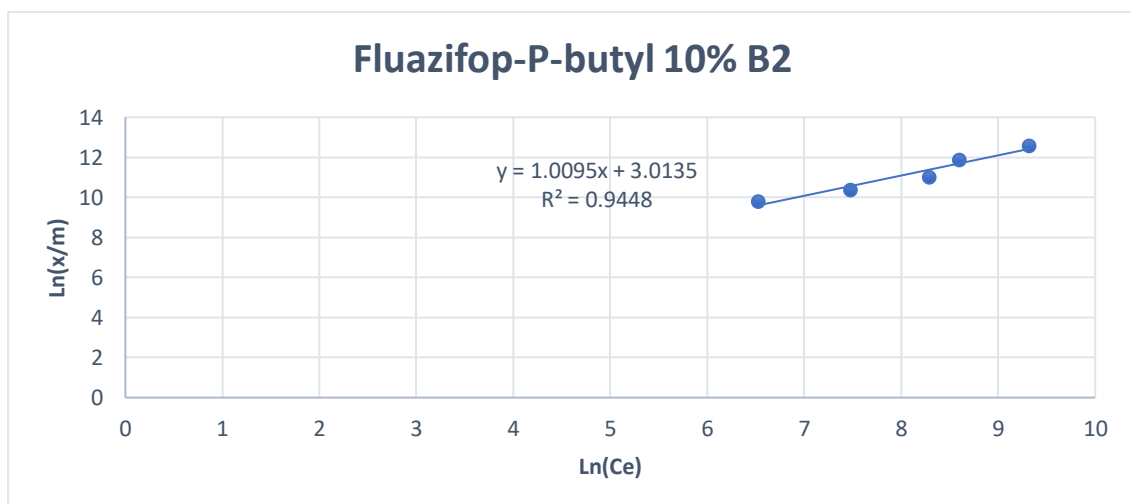
Σχήμα 13.17: Ισόθερμή προσρόφησης για το Fluazifop-P-butyl σε μίγμα compost εδαφος 1% (w/w).



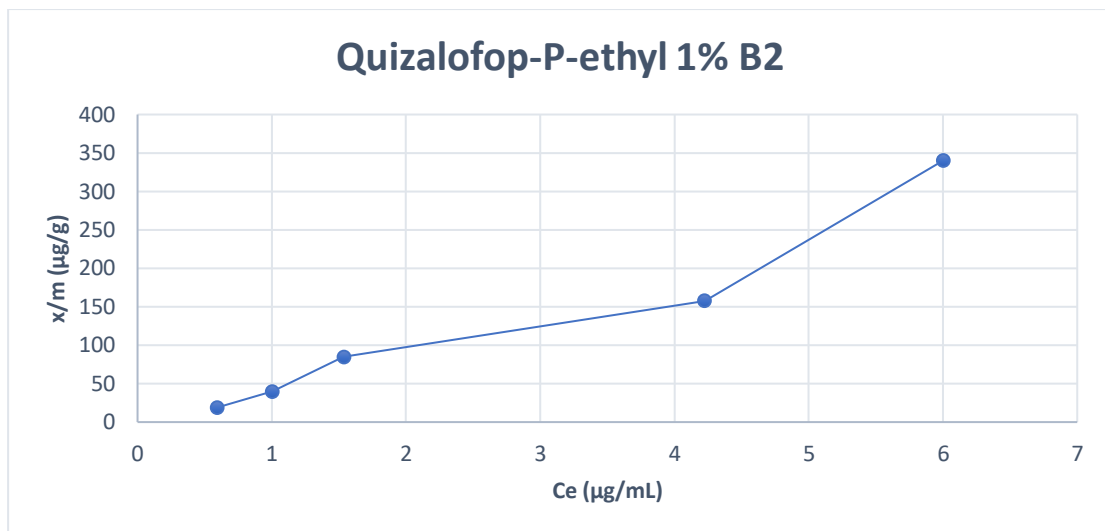
Σχήμα 13.18: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής προσρόφησης για το Fluazifop-P-butyl σε μίγμα compost εδαφος 1% (w/w).



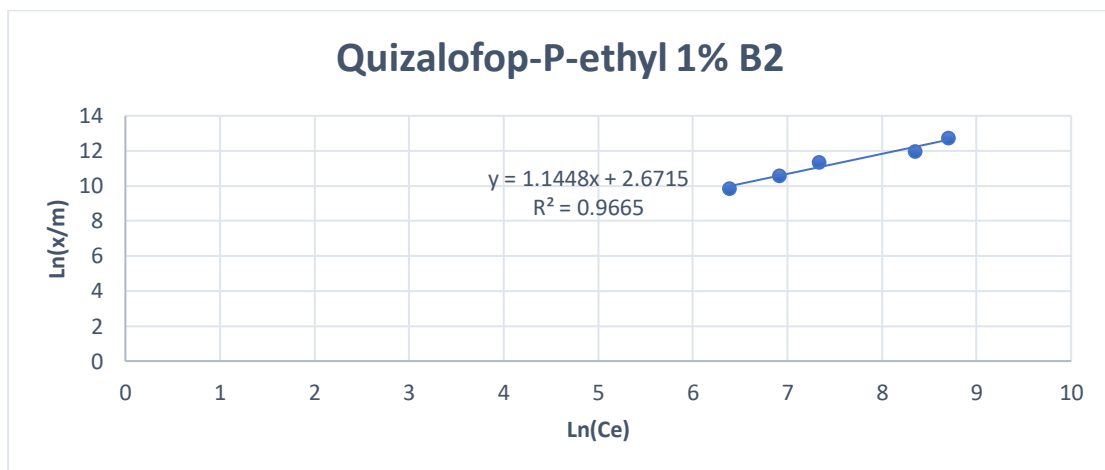
Σχήμα 13.19: Ισόθερμη προσρόφησης για το Fluazifop-P-butyl σε μίγμα compost εδαφος 10% (w/w).



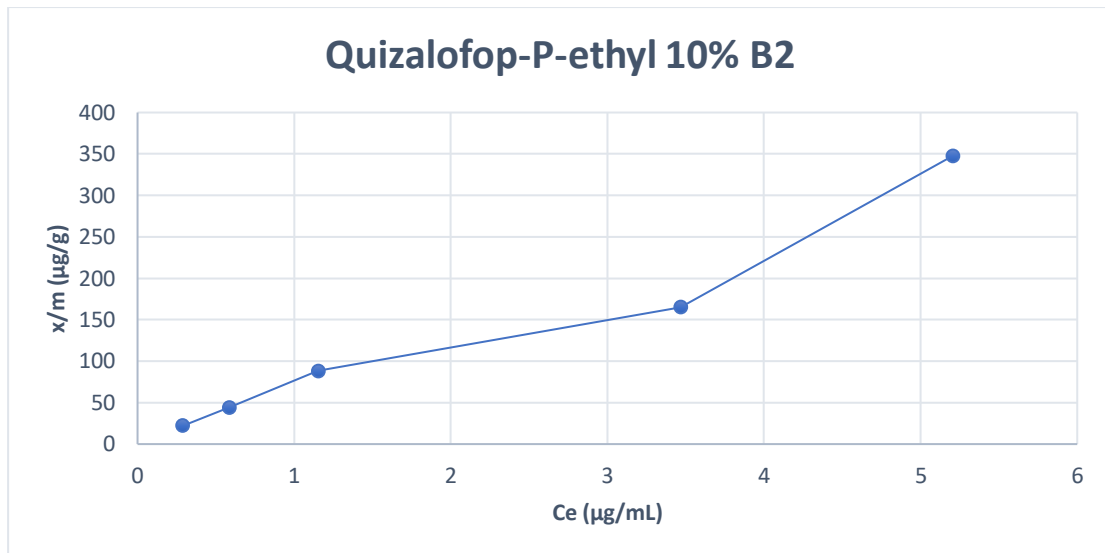
Σχήμα 13.20: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης προσρόφησης για το Fluazifop-P-butyl σε μίγμα compost εδαφος 10% (w/w).



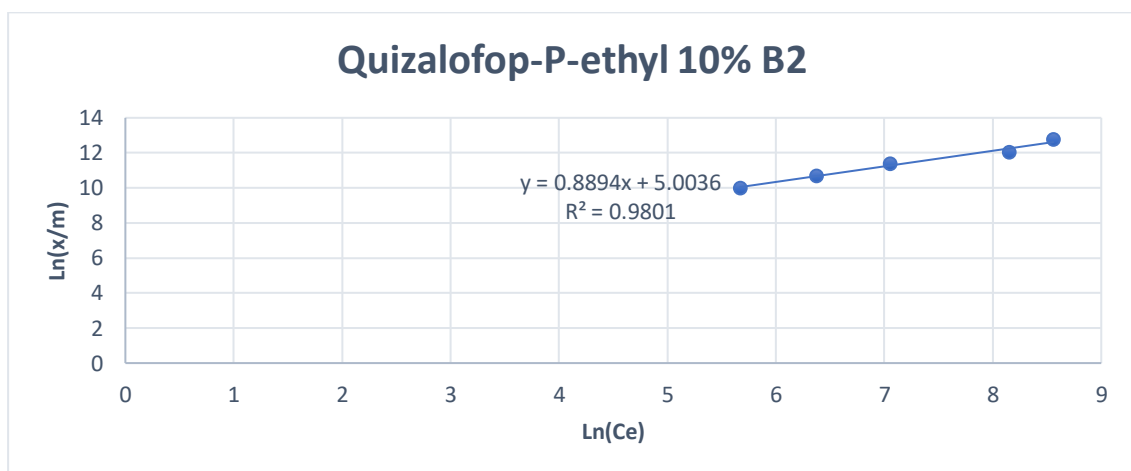
Σχήμα 13.21: Ισόθερμή προσρόφησης για το Quinalofop-P-ethyl σε μίγμα compost εδαφος 1% (w/w).



Σχήμα 13.22: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής προσρόφησης για το Quinalofop-P-ethyl σε μίγμα compost εδαφος 1% (w/w).



Σχήμα 13.23: Ισόθερμή προσρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl σε μίγμα compost εδάφος 10% (w/w).



Σχήμα 13.24: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης προσρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl σε μίγμα compost εδάφος 10% (w/w).

Πίνακας 7: Μεταβολή συντελεστή προσρόφησης K_f και K_{oc} σε σχέση με τη μεταβολή της μάζας του compost σε τιμές 1% και 10% compost ανά 1 g μάζας υποστρώματος

Δραστική ουσία	Acetamiprid		Fluazifop-P-butyl		Quizalofop-P-ethyl	
Αναλογία Compost	1%	10%	1%	10%	1%	10%
K_f	2,93	3,83	2,3	3,01	2,67	5
K_{oc}	6,52	8,52	5,12	6,7	5,9	11,13

Παρατηρείται αύξηση του συντελεστή προσρόφησης K_f με την αύξηση του ποσοστού του κομπόστ στο μίγμα έδαφος κομποστ στην περίπτωση των fluazifop-p-butyl και quizalofop-p-ethyl ενώ μικρή μείωση παρατηρείται στην περίπτωση του acetamiprid. Το γεγονός σχετίζεται με την αύξηση του ποσοστού της οργανικής ύλης στο υπόστρωμα της προσρόφησης σε συνδυασμό με τις μεγαλύτερες τιμές K_{ow} και τη μικρότερη διαλυτότητα των φυτοφαρμάκων.

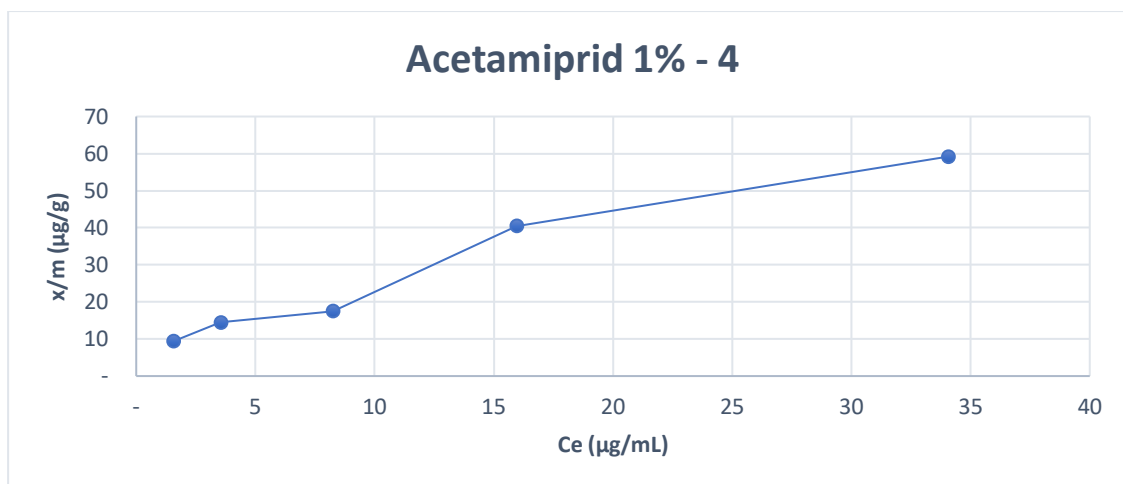
13.4 Μελέτη της Επίδρασης του pH στην Προσρόφηση

Το αρχικό pH του διαλύματος ισορροπίας προσρόφησης ήταν 6,5. Για τη μελέτη της επίδρασης του pH στην προσρόφηση που αναμένεται σημαντική για την περίπτωση των ιοντικών ενώσεων fluazifor-p-butyl και quizalofor-p-ethyl το pH ρυθμίστηκε στις τιμές 4 και 9. Με προσθήκη θειικού οξέος και υδροξείδιο του νατρίου αντίστοιχα.

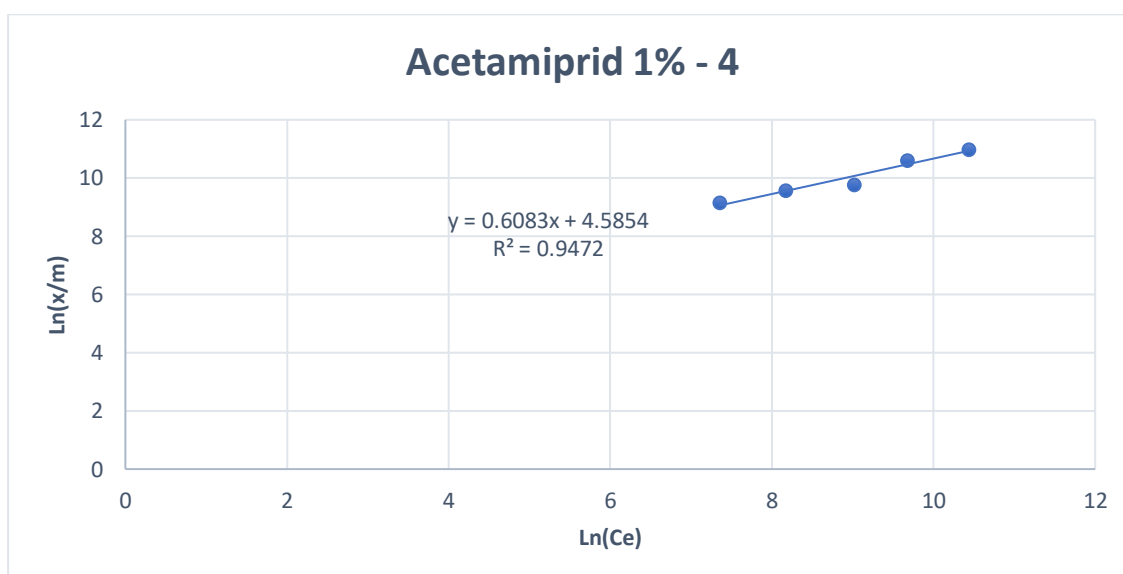
Συνδυαστικά με την αλλαγή του pH υπήρξε και αλλαγή της μάζας του compost. Ως αποτέλεσμα αυτού, μπορούμε να συμπεράνουμε από το πείραμα αν και κατά πόσο είναι σημαντική:

1. Η διαφορά που δημιουργούν στην προσρόφηση τα διαλύματα με pH 4 και 9 αντίστοιχα, κρατώντας σταθερή τη μάζα του compost στο υπόστρωμα,
2. Η διαφορά που δημιουργεί στην προσρόφηση η εναλλαγή μάζας compost στο υπόστρωμα (0,01 και 0,1 g compost σε 1 g έδαφος) με το pH σταθερό (όξινο ή βασικό).

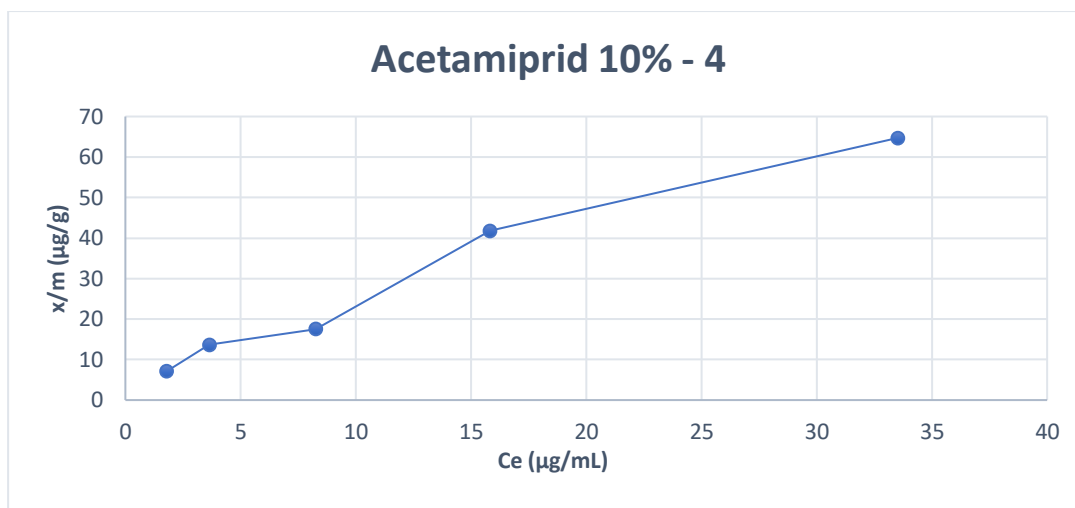
Αφού παρασκευάστηκαν τα δείγματα, ανακινήθηκαν στον ανακινητήρα (για 6 ώρες), φυγοκεντρήθηκαν στις 5000 rpm για 10 λεπτά, διηθήθηκαν σε φίλτρα σύριγγας με πληρωτικό υλικό πολυτετραφθοροαιθυλένιο και τέλος χρησιμοποιήθηκε η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) για να ληφθούν τα παρακάτω αποτελέσματα.



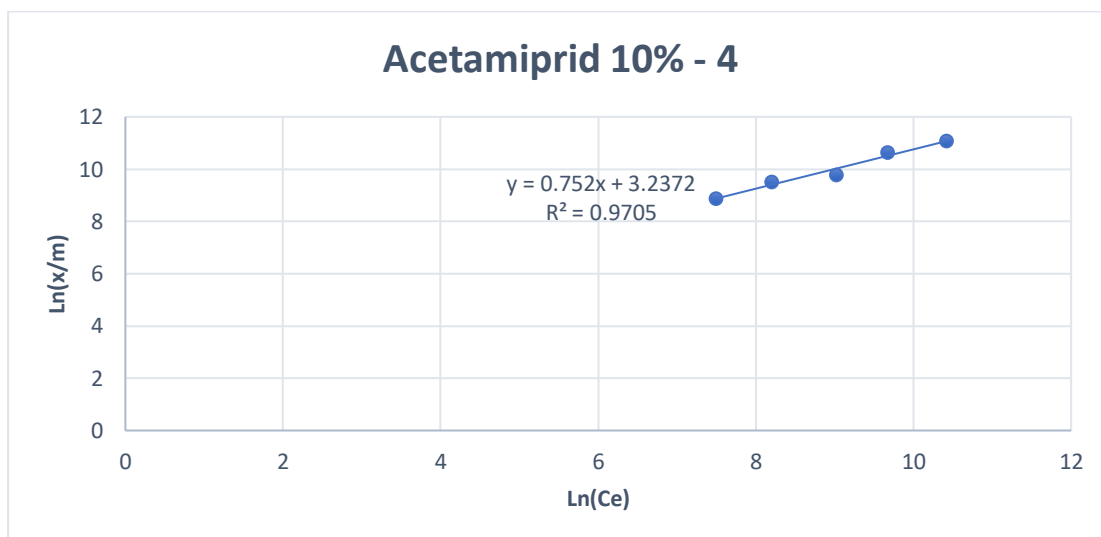
Σχήμα 13.25: Ισόθερμή προσρόφησης για το Acetamiprid σε pH 4 σε μίγμα compost εδαφος 1% (w/w).



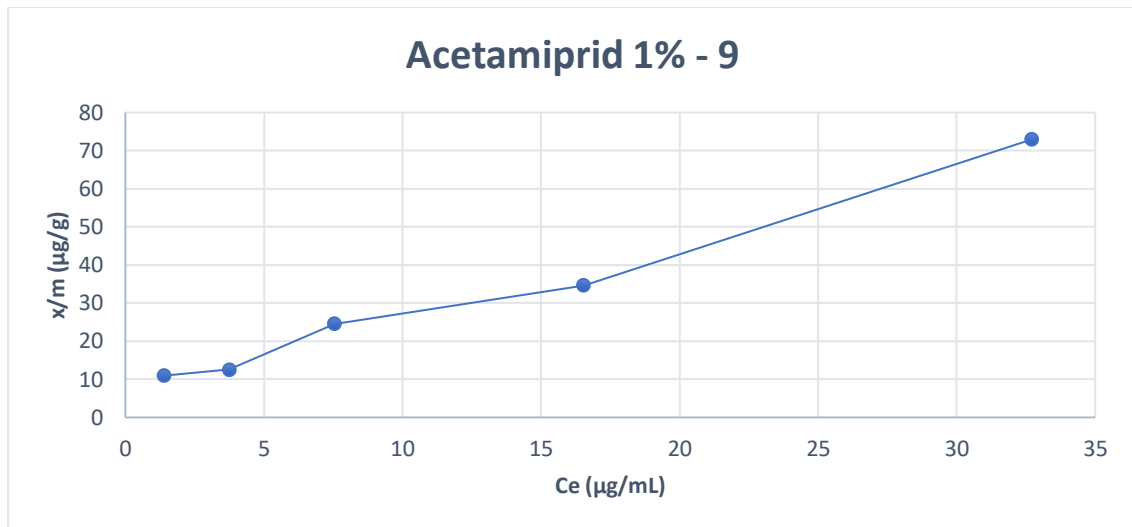
Σχήμα 13.26: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής προσρόφησης για το Acetamiprid σε pH 4 σε μίγμα compost εδαφος 1% (w/w).



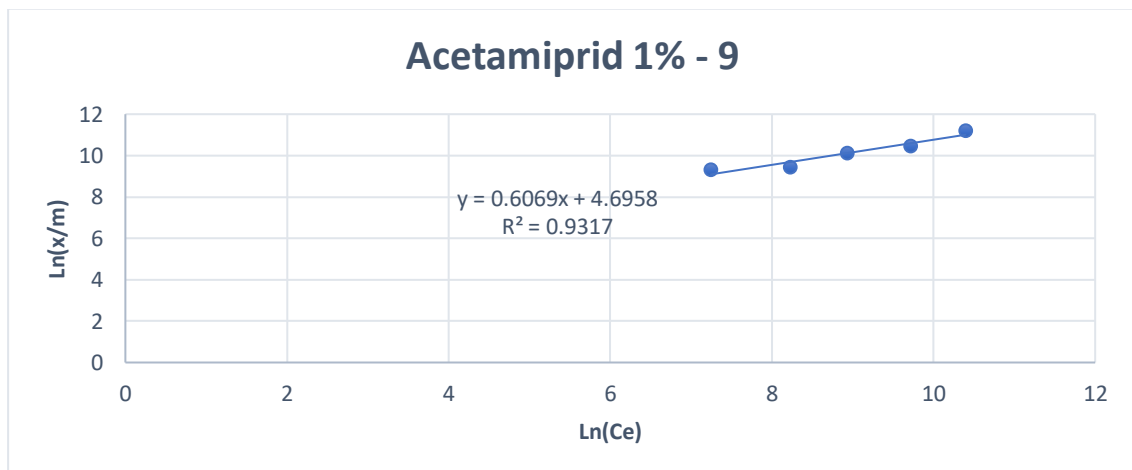
Σχήμα 13.27: Ισόθερμη προσρόφησης για το Acetamiprid σε pH 4 και σε μίγμα compost εδαφος 10% (w/w).



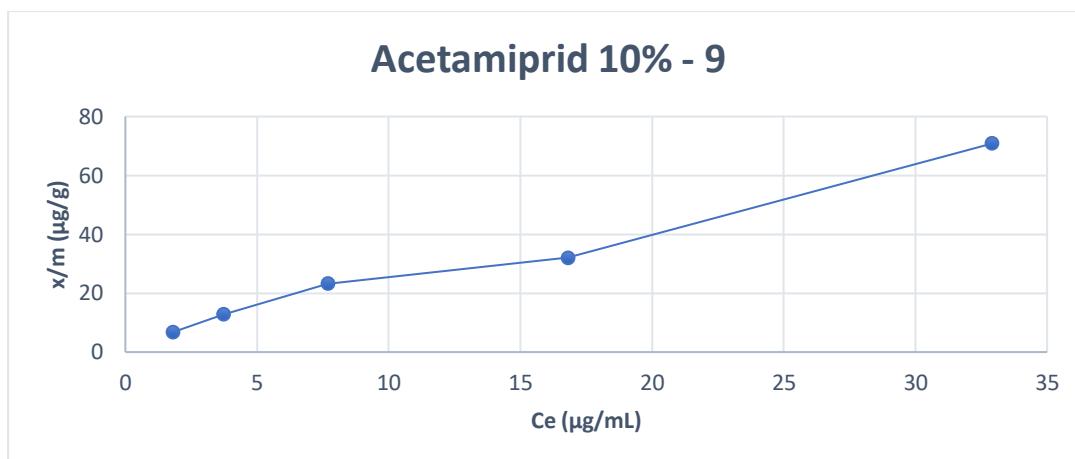
Σχήμα 13.28: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης προσρόφησης για το Acetamiprid σε pH 4 σε μίγμα compost εδαφος 10% (w/w).



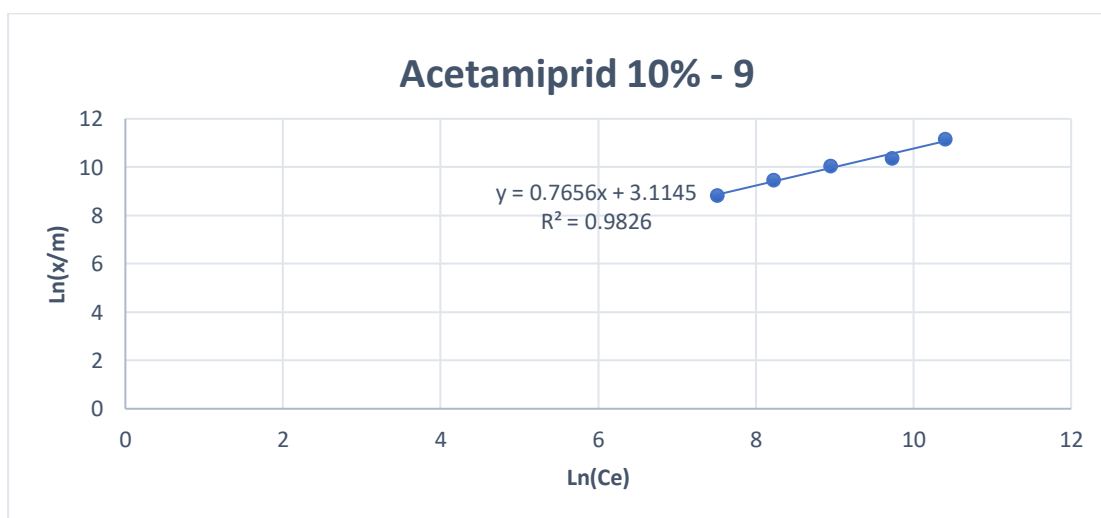
Σχήμα 13.29: Ισόθερμή προσρόφησης για το Acetamiprid σε pH 9 σε μίγμα compost εδαφος 10% (w/w).



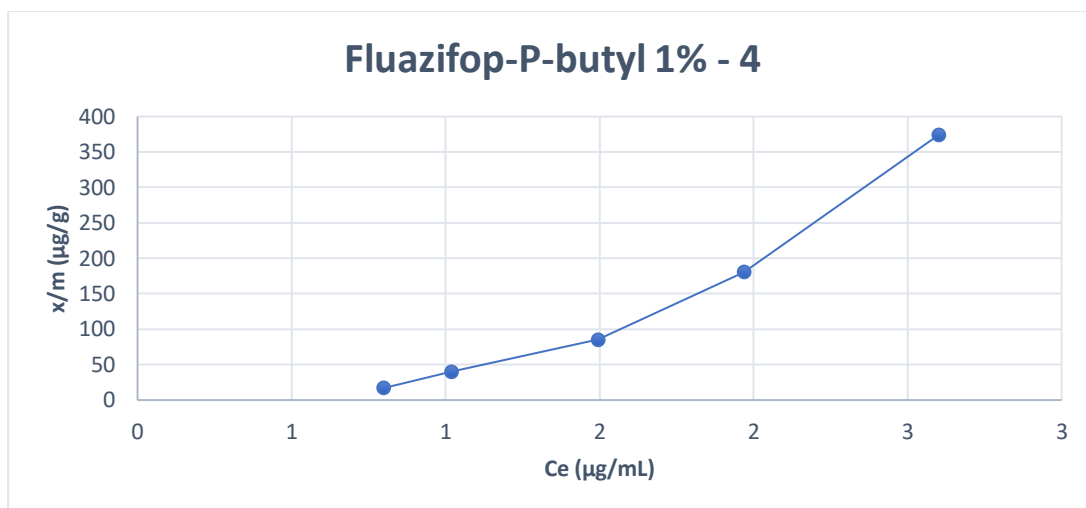
Σχήμα 13.30: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης προσρόφησης για το Acetamiprid σε pH 9 σε μίγμα compost εδαφος 1% (w/w).



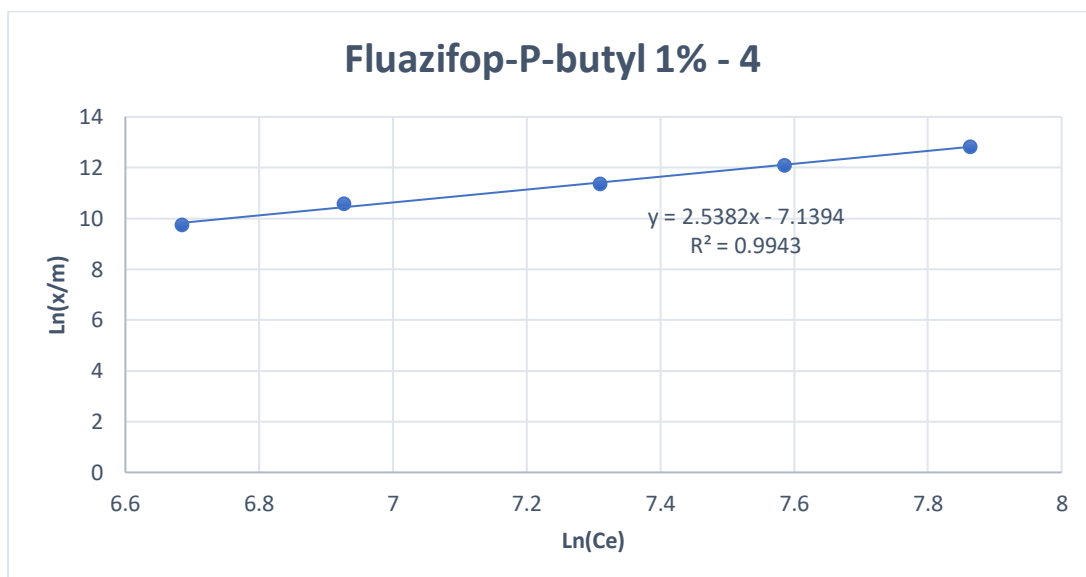
Σχήμα 13.31: Ισόθερμή προσρόφησης για το Acetamidrid σε pH 9 σε μίγμα compost εδαφος 10% (w/w).



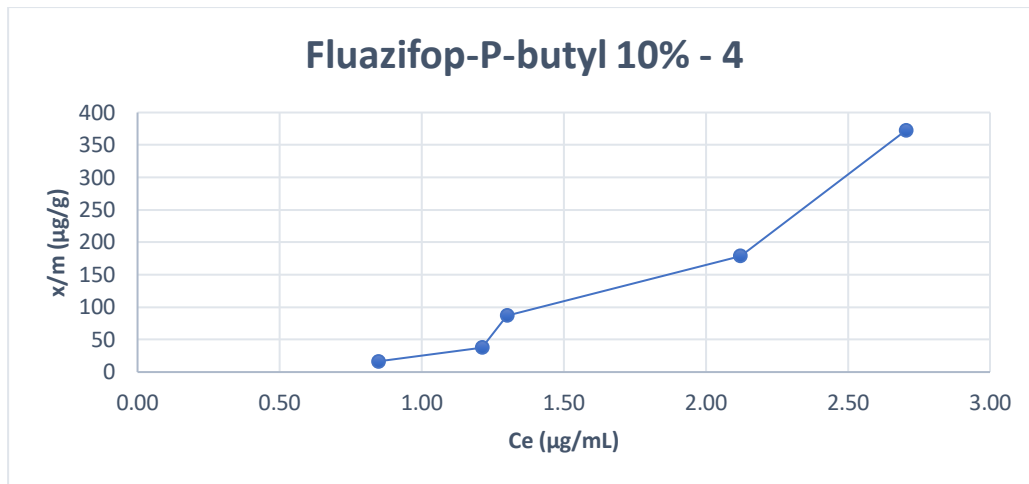
Σχήμα 13.32: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής προσρόφησης για το Acetamidrid σε pH 9 σε μίγμα compost εδαφος 10% (w/w).



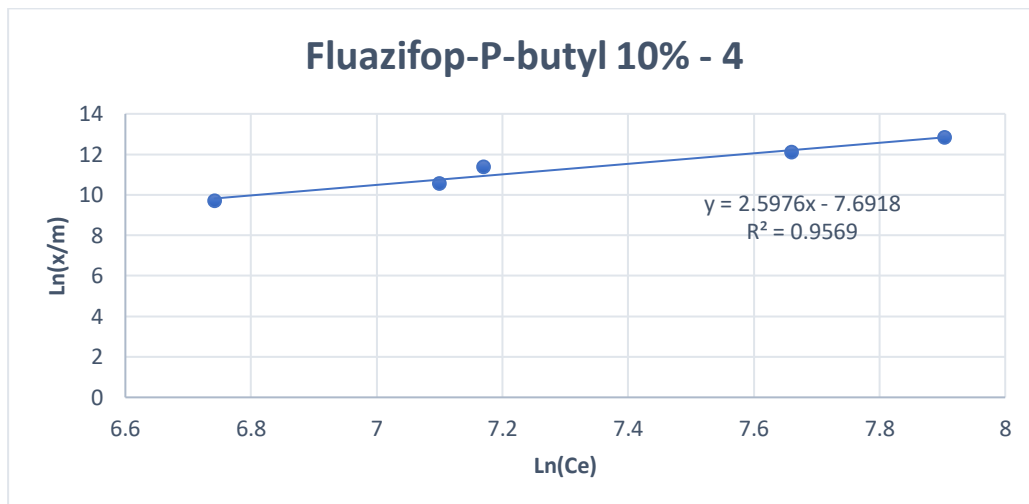
Σχήμα 13.33: Ισόθερμή προσρόφησης για το Fluazifop-P-butyl σε pH 4 σε μίγμα compost εδαφος 1% (w/w).



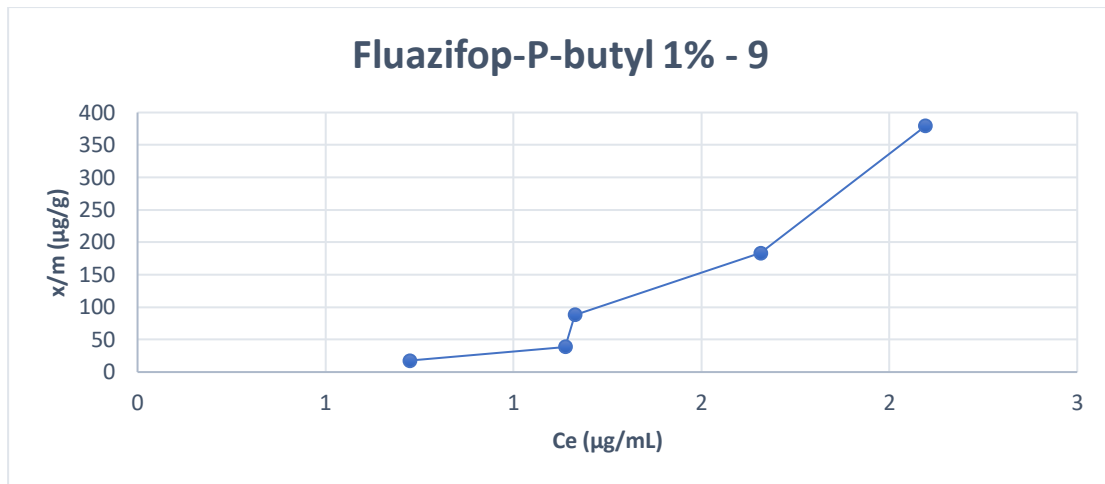
Σχήμα 13.34: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής προσρόφησης για το Fluazifop-P-butyl σε pH 4 σε μίγμα compost εδαφος 1% (w/w).



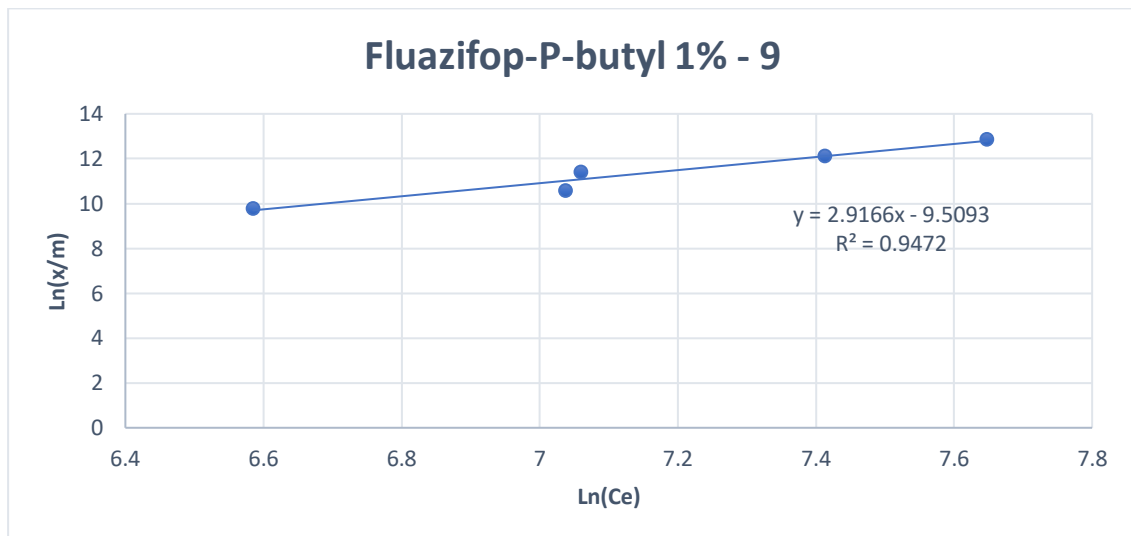
Σχήμα 13.35: Ισόθερμή προσρόφησης για το Fluazifop-P-butyl σε pH 4 σε μίγμα compost εδαφος 10% (w/w).



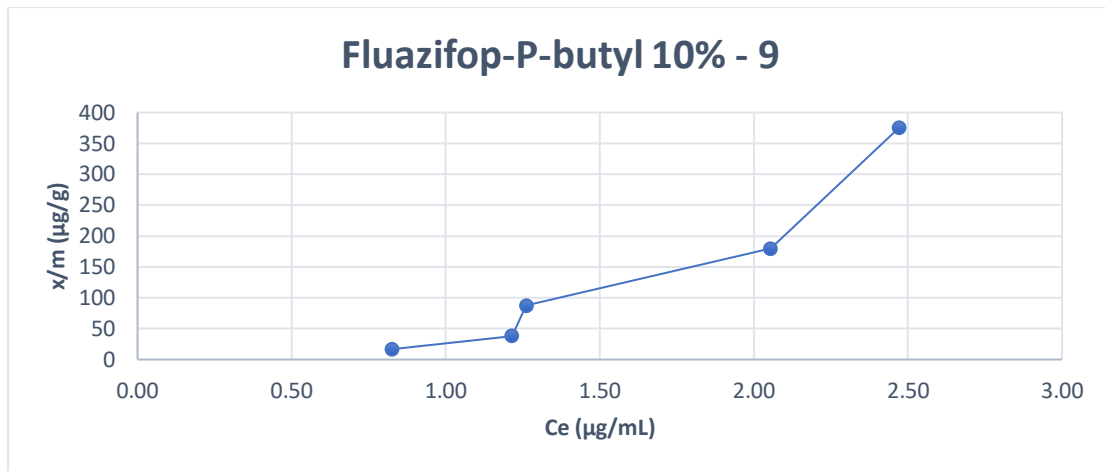
Σχήμα 13.36: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής προσρόφησης για το Fluazifop-P-butyl σε pH 4 σε μίγμα compost εδαφος 10% (w/w).



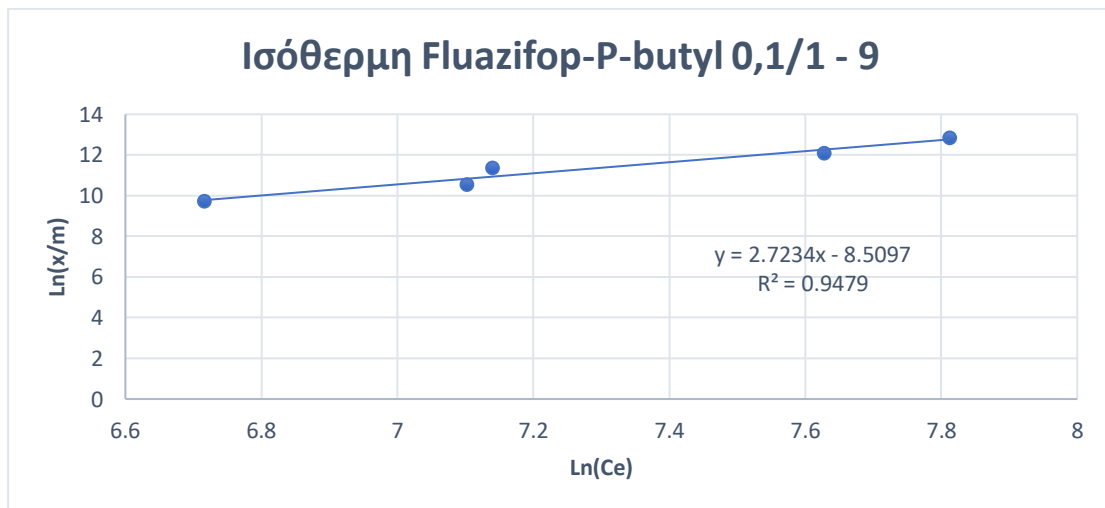
Σχήμα 13.37: Ισόθερμη προσρόφησης για το Fluazifop-P-butyl σε pH 9 σε μίγμα compost εδαφος 1% (w/w).



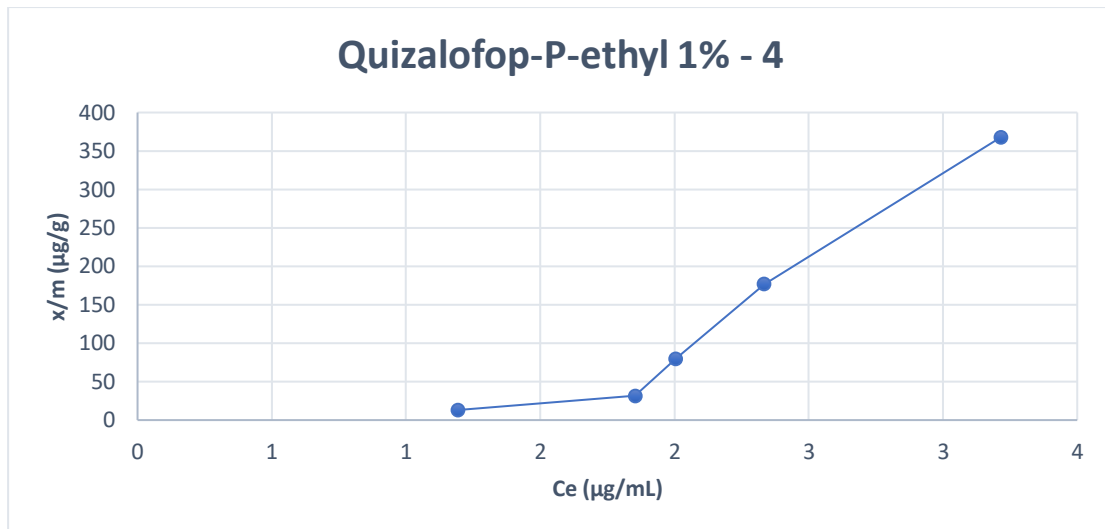
Σχήμα 13.38: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης προσρόφησης για το Fluazifop-P-butyl σε pH 9 σε μίγμα compost εδαφος 1% (w/w).



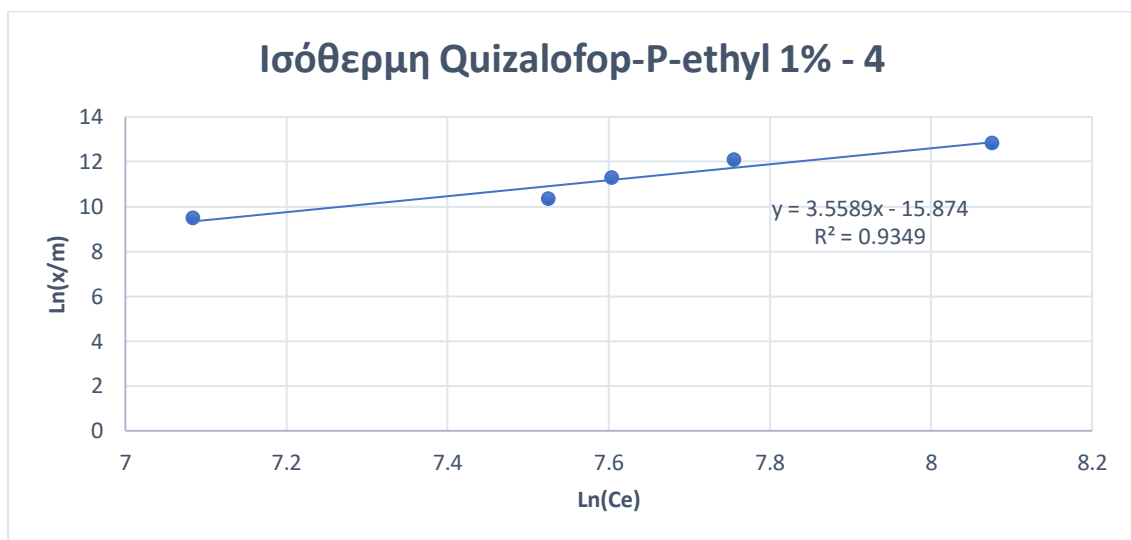
Σχήμα 13.39: Ισόθερμή προσρόφησης για το Fluazifop-P-butyl σε pH σε μίγμα compost εδαφος 10% (w/w).



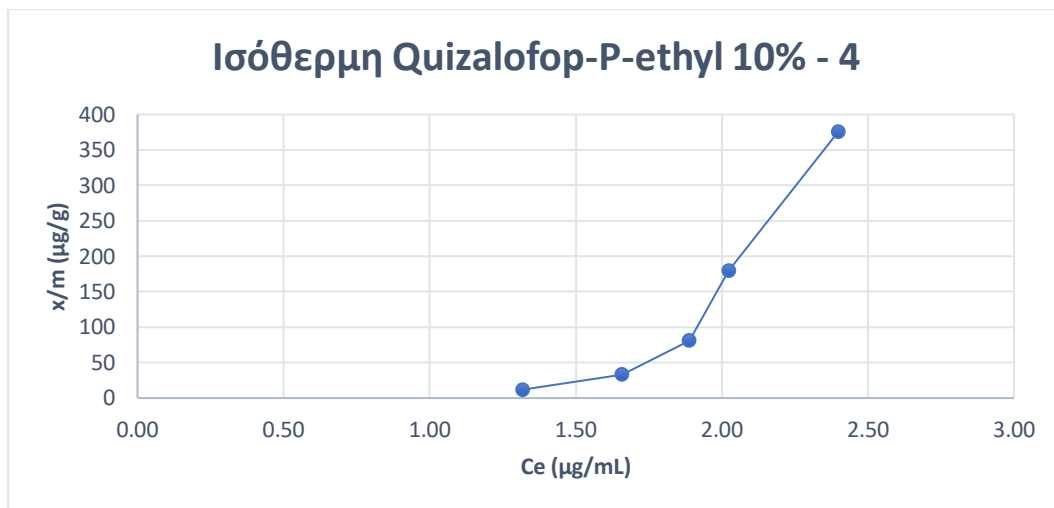
Σχήμα 13.40: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης προσρόφησης για το Fluazifop-P-butyl σε pH 9 σε μίγμα compost εδαφος 10% (w/w).



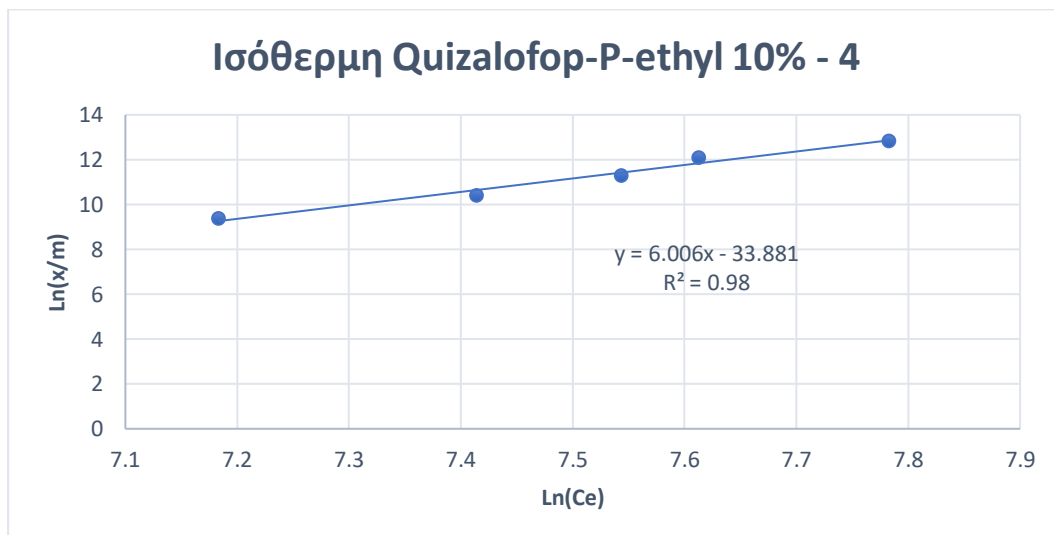
Σχήμα 13.41: Ισόθερμη προσρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl σε pH 4 σε μίγμα compost εδαφός 1% (w/w).



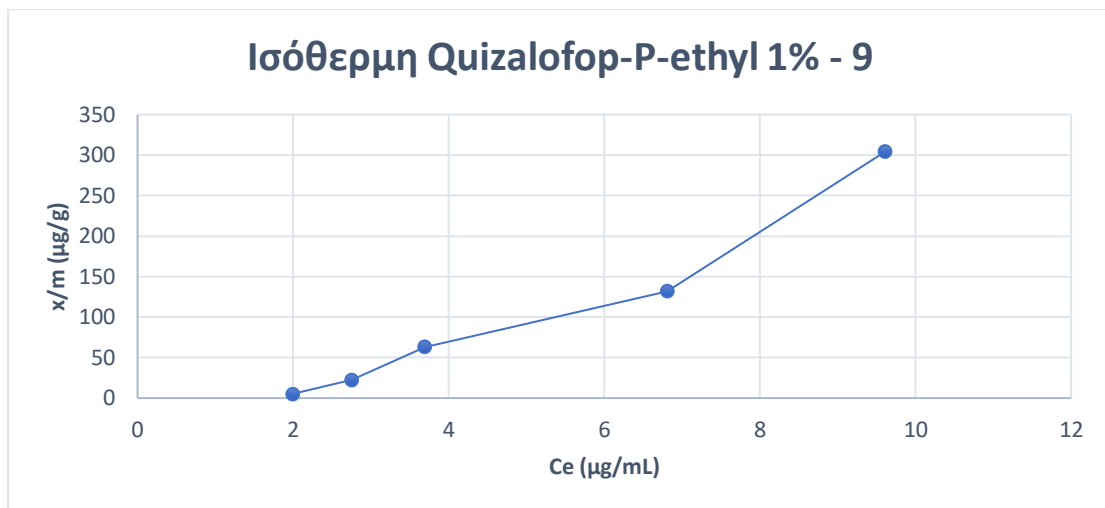
Σχήμα 13.42: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης προσρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl σε pH 4 σε μίγμα compost εδαφός 1% (w/w).



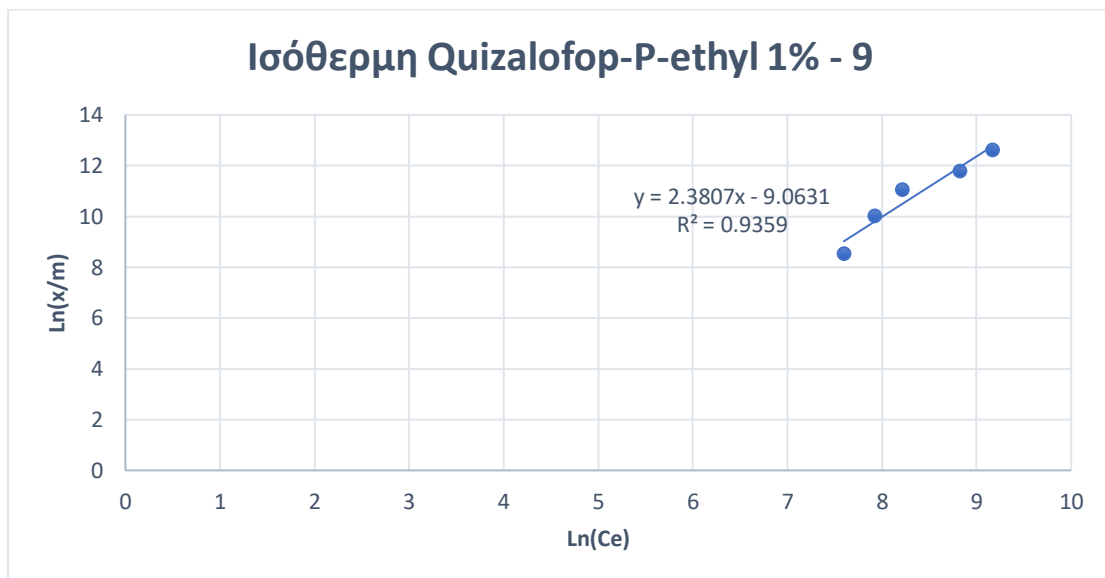
Σχήμα 13.43: Ισόθερμή προσρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl σε pH 4 σε μίγμα compost εδαφος 10% (w/w).



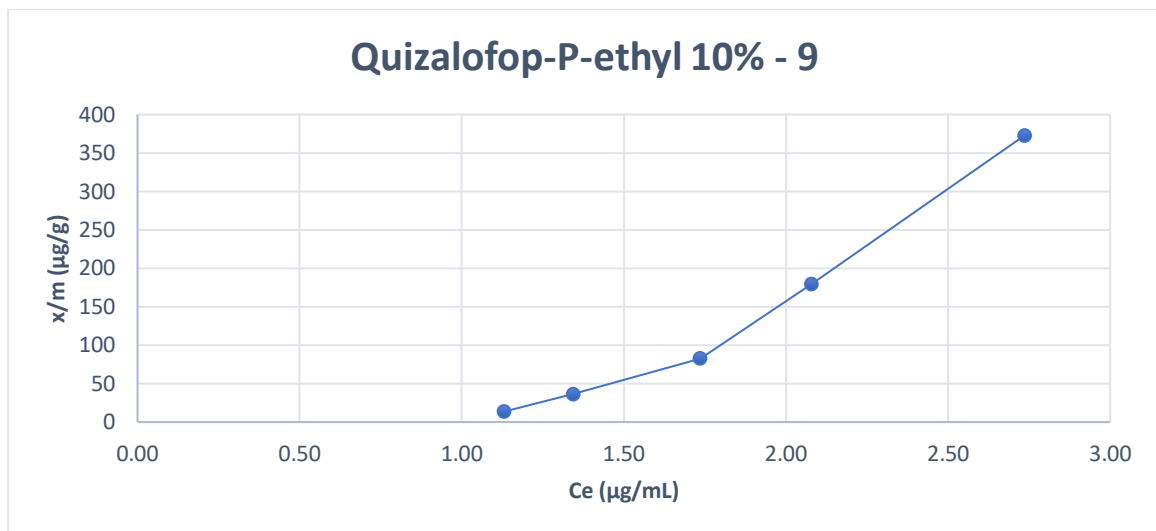
Σχήμα 13.44: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής προσρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl σε pH 4 σε μίγμα compost εδαφος 10% (w/w).



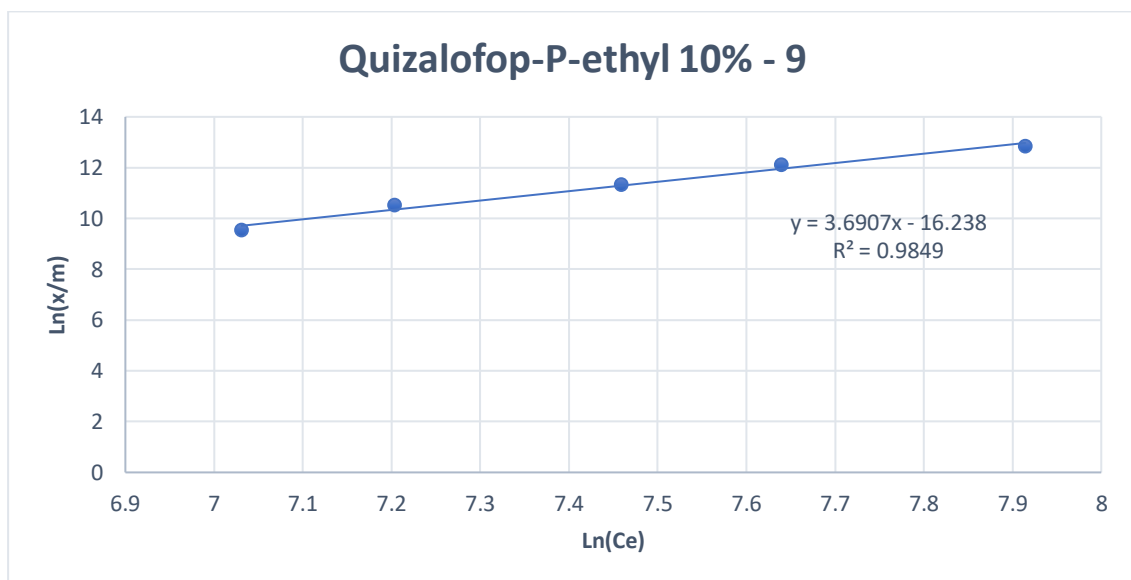
Σχήμα 13.45: Ισόθερμη προσρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl σε pH 9 σε μίγμα compost εδαφος 1% (w/w).



Σχήμα 13.46: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης προσρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl σε pH 9 σε μίγμα compost εδαφος 1% (w/w).



Σχήμα 13.47: Ισόθερμή προσρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl σε pH 9 σε μίγμα compost εδαφός 10% (w/w).



Σχήμα 13.48: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής προσρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl σε pH 9 σε μίγμα compost εδαφός 10% (w/w).

Πίνακας 8: Μεταβολή συντελεστή προσρόφησης K_f και K_{oc} σε σχέση με τη μεταβολή της μάζας του compost 1% και 10% ανά 1 g μάζας υποστρώματος και της επίδρασης του pH σε τιμές 4 και 9.

pH 4	Acetamiprid		Fluazifop-P-butyl		Quizalofop-P-ethyl	
	1%	10%	1%	10%	1%	10%
K_f	4,58	3,23	7,13	7,69	15,8	33,9
K_{oc}	10,1	7,2	15,87	17,11	35,16	75,43
pH 9						
K_f	4,69	3,11	8,5	9,5	9	16,2
K_{oc}	10,4	6,92	18,91	21,14	20,03	36,05

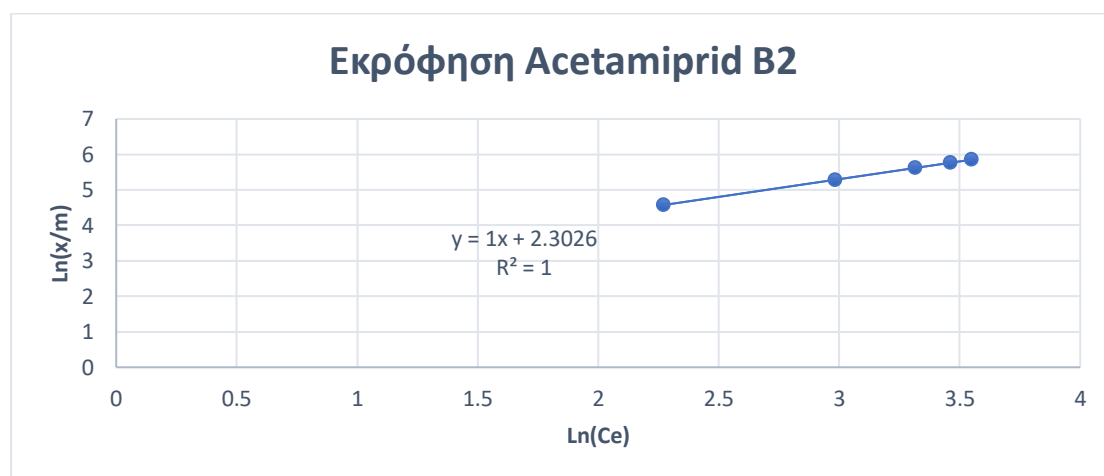
Η μεταβολή του pH δεν έχει επίδραση στην τιμή των συντελεστών K_f και K_{oc} στην περίπτωση του acetamiprid σε κανένα από τα υποστρώματα. Επιπλέον δεν επιφέρει μεταβολή στη μείωση της προσρόφησης που παρατηρήθηκε με την αύξηση του ποσοστού της οργανικής ύλης και στο προηγούμενο πείραμα με pH 6,5.

Αντίθετα όπως ήταν αναμενόμενο επηρεάζει την προσρόφηση στα δυο άλλα ιονικά φυτοφάρμακα αυξάνοντας την προσρόφηση με την αύξηση της τιμής του στο 9 και η τάση αυτή είναι παρόμοια και στα υποστρώματα με διαφορετικό ποσοστό οργανικής ύλης.

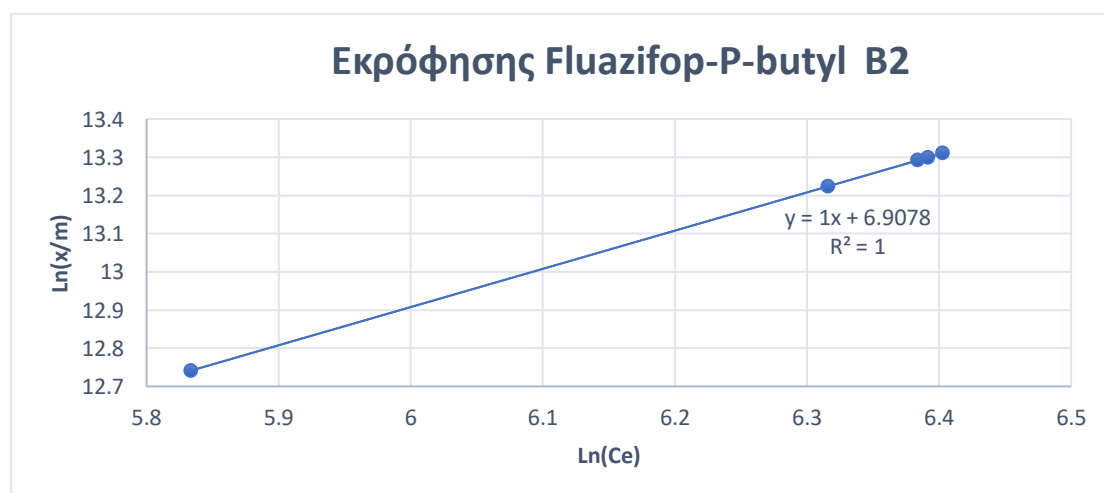
14. Αποτελέσματα Εκρόφησης

14.1 Μελέτη της Εκρόφησης στο Υπόστρωμα

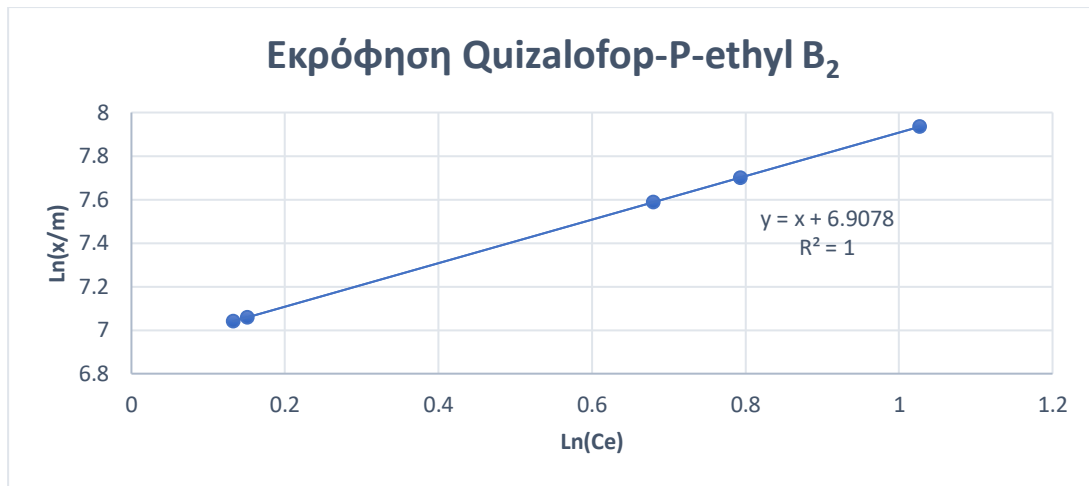
Αφού έγινε προσεκτική απόχυση του υπερκείμενου υγρού του πειράματος της προσρόφησης, αντικαταστάθηκε με υδατικό διάλυμα CaCl_2 0.01M και τα δείγματα ανακινήθηκαν στον ανακινητήρα (για 6 ώρες), φυγοκεντρήθηκαν στις 5000 rpm για 10 λεπτά, διηθήθηκαν σε φίλτρα σύριγγας και τέλος αναλύθηκαν με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων ισορροπίας.



Σχήμα 14.1: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής εκρόφησης για το Acetamiprid στο υπόστρωμα B2 σε εύρος συγκεντρώσεων 2,5-40 mg/L.



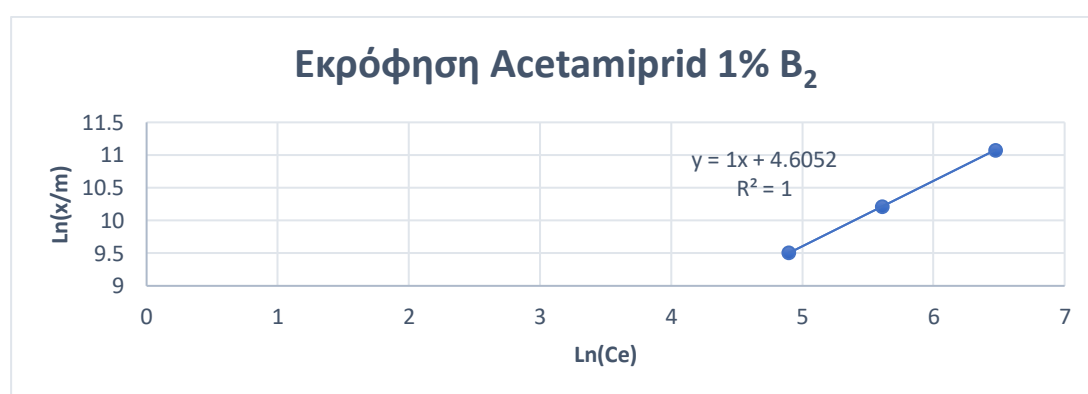
Σχήμα 14.2: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής εκρόφησης για το Fluazifop-P-butyl στο υπόστρωμα B2 σε εύρος συγκεντρώσεων 2,5-40 mg/L.



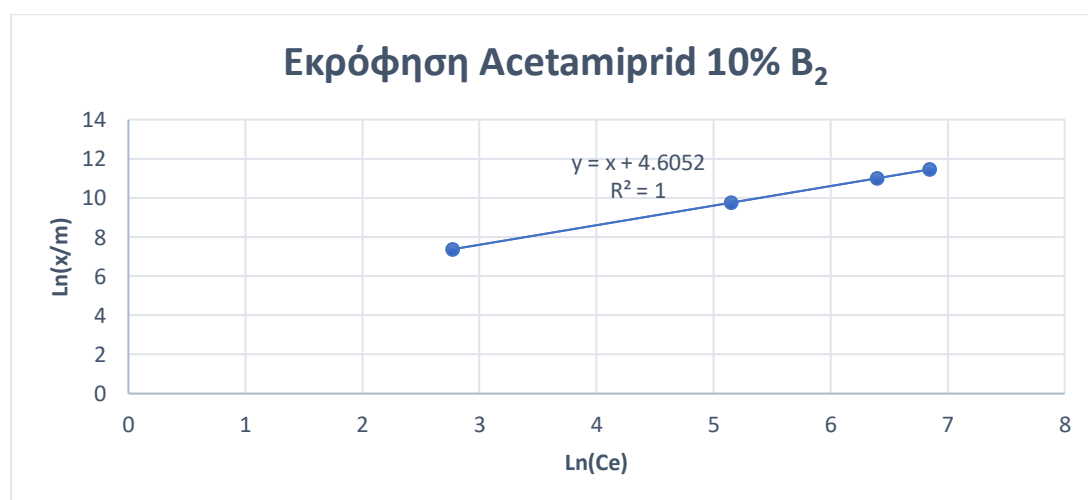
Σχήμα 14.3: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής εκρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl στο υπόστρωμα B2 σε εύρος συγκεντρώσεων 2,5-40 mg/L.

14.2 Επίδραση του Περιεχόμενου Οργανικού Άνθρακα του Υποστρώματος στην Εκρόφηση

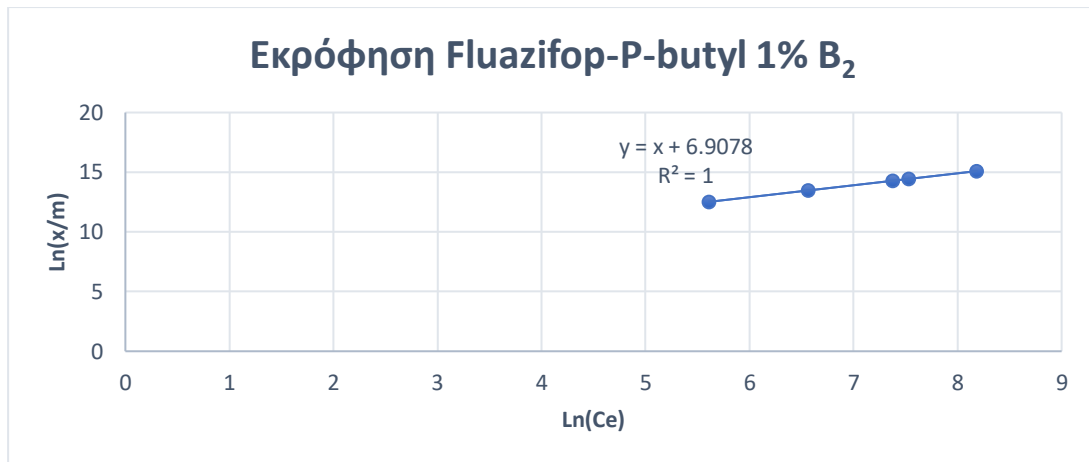
Αφού παρασκευάστηκαν τα δείγματα με προσεκτική απόχυση του υπερκείμενου υγρού και αντικατάσταση αυτού με υδατικό διάλυμα CaCl_2 0.01M, ανακινήθηκαν στον ανακινήτηρα (για 6 ώρες), φυγοκεντρήθηκαν στις 5000 rpm για 10 λεπτά, διηθήθηκαν σε φίλτρα σύριγγας με πληρωτικό υλικό πολυτετραφθοροαιθυλένιο και τέλος χρησιμοποιήθηκε η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) για να ληφθούν τα παρακάτω αποτελέσματα.



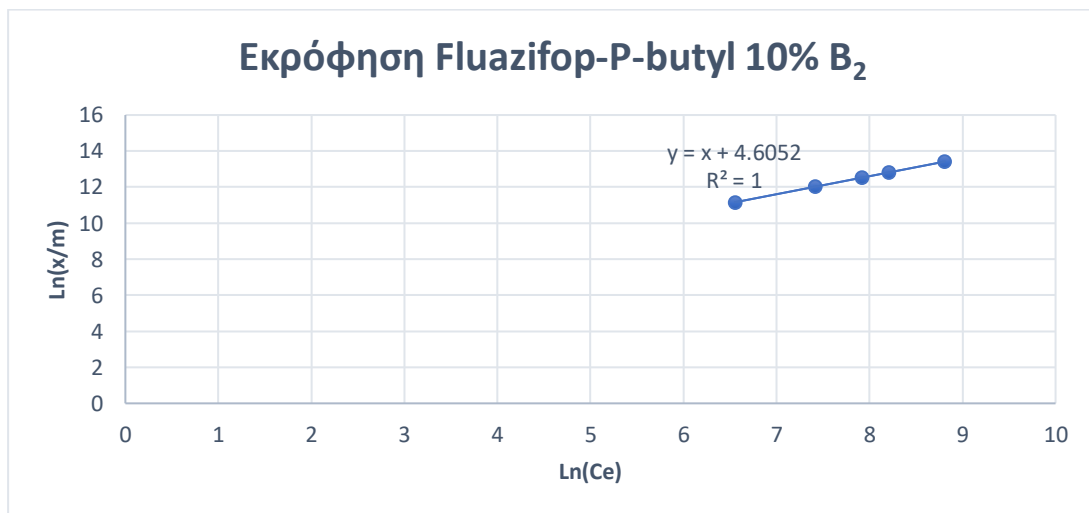
Σχήμα 14.3: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης για το Acetamiprid σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).



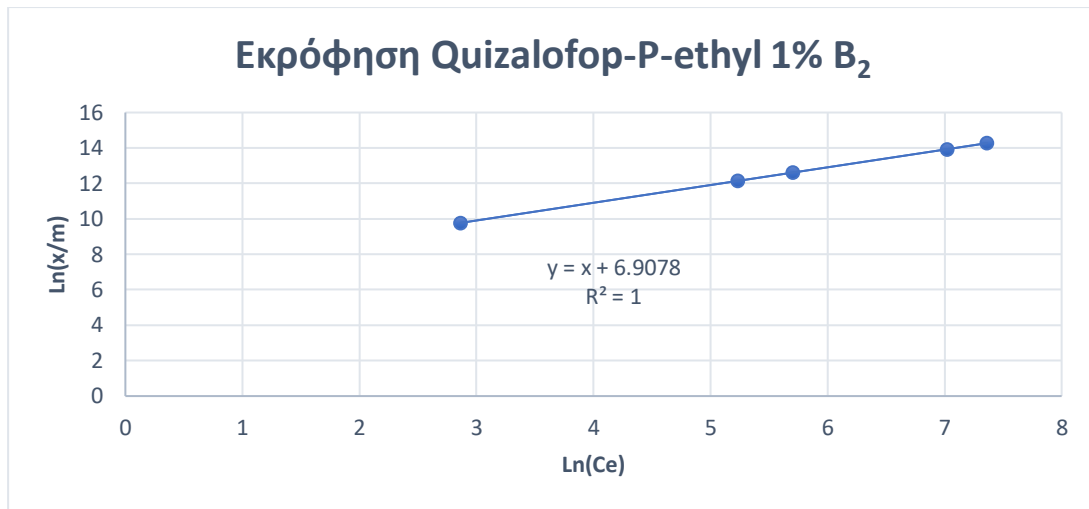
Σχήμα 14.4: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης για το Acetamiprid σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).



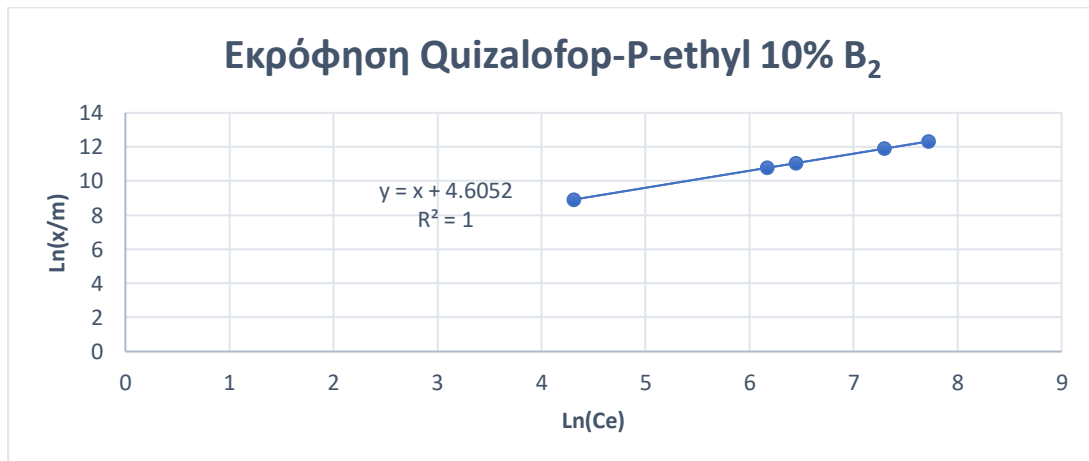
Σχήμα 14.5: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης για το Fluazifop-P-butyl σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).



Σχήμα 14.6: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης για το Fluazifop-P-butyl σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).



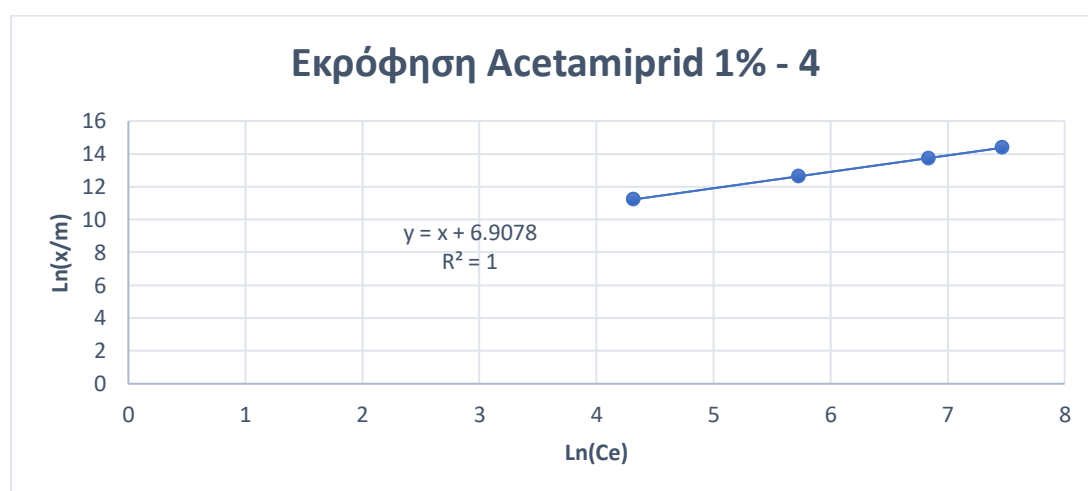
Σχήμα 14.7: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής εκρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).



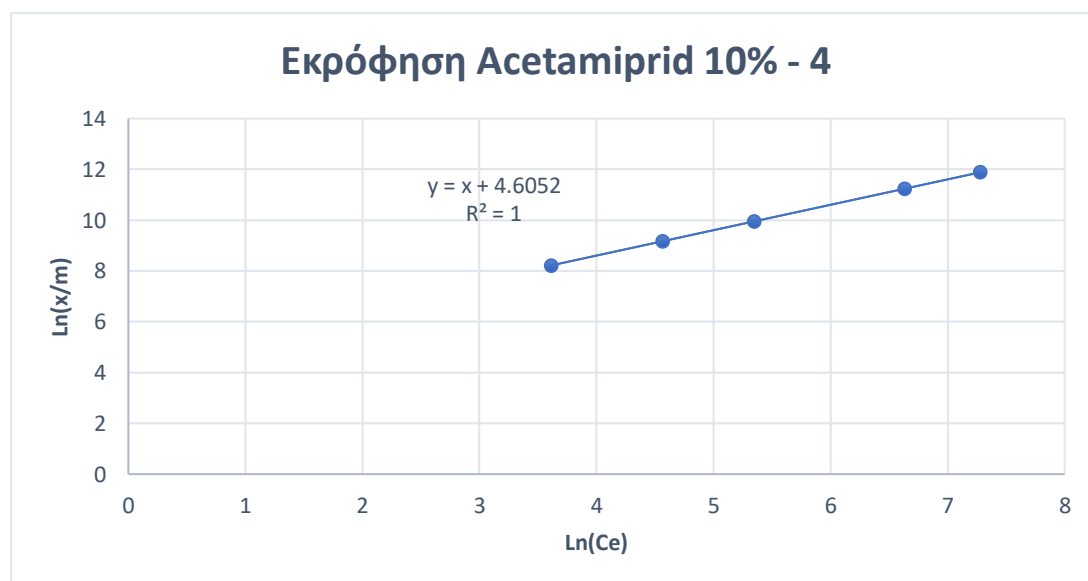
Σχήμα 14.8: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής εκρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).

14.3 Μελέτη της Επίδρασης του pH στην Εκρόφηση

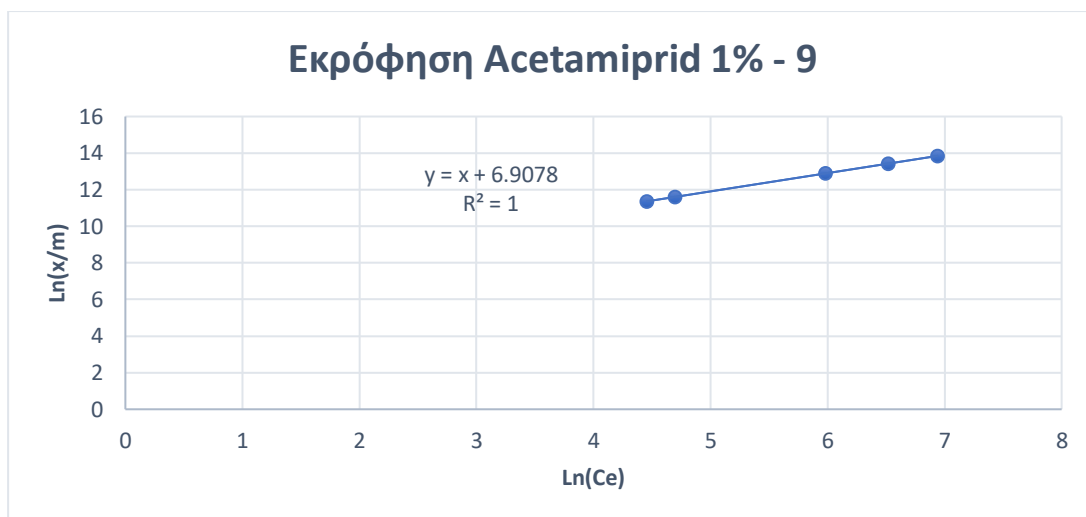
Αφού παρασκευάστηκαν τα δείγματα με προσεκτική απόχυση του υπερκείμενου υγρού και αντικατάσταση αυτού με υδατικό διάλυμα CaCl_2 0.01M, ανακινήθηκαν στον ανακινητήρα (για 6 ώρες), φυγοκεντρήθηκαν στις 5000 rpm για 10 λεπτά, διηθήθηκαν σε φίλτρα σύριγγας με πληρωτικό υλικό πολυτετραφθοροαιθυλένιο και τέλος χρησιμοποιήθηκε η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) για να ληφθούν τα παρακάτω αποτελέσματα.



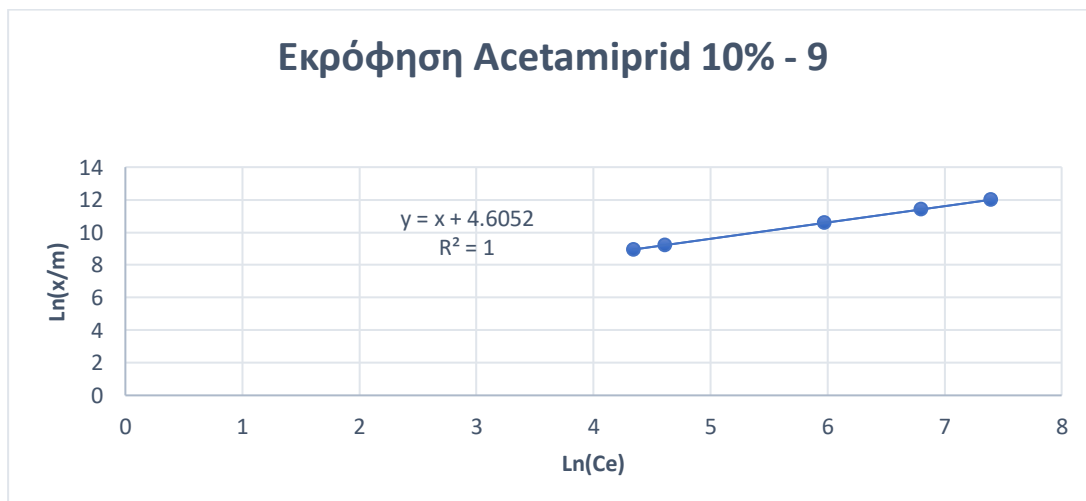
Σχήμα 14.9: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης για το Acetamidrid σε pH 4 και σε μίγμα compost-εδαφός 1% (w/w).



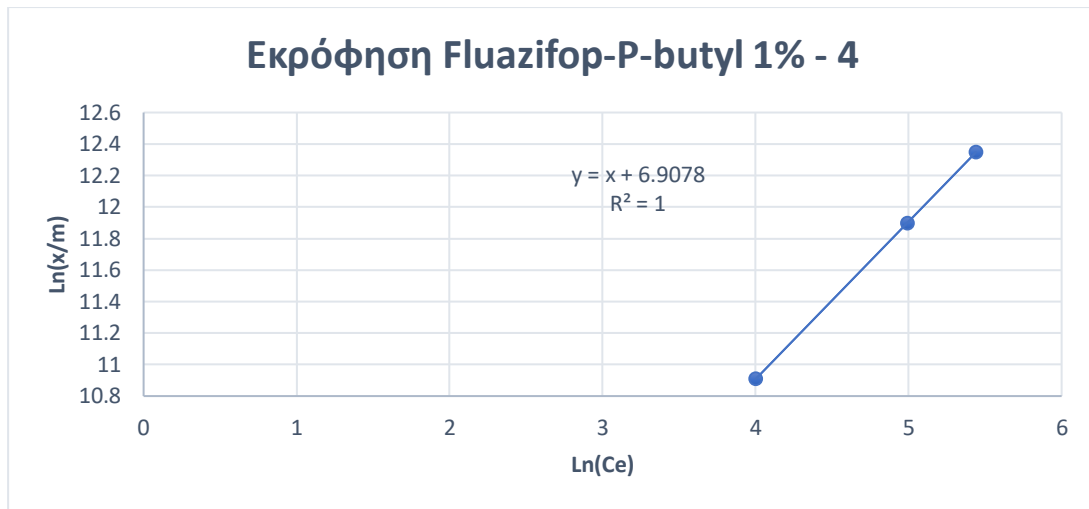
Σχήμα 14.10: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης για το Acetamidrid σε pH 4 και σε μίγμα compost-εδαφός 10% (w/w).



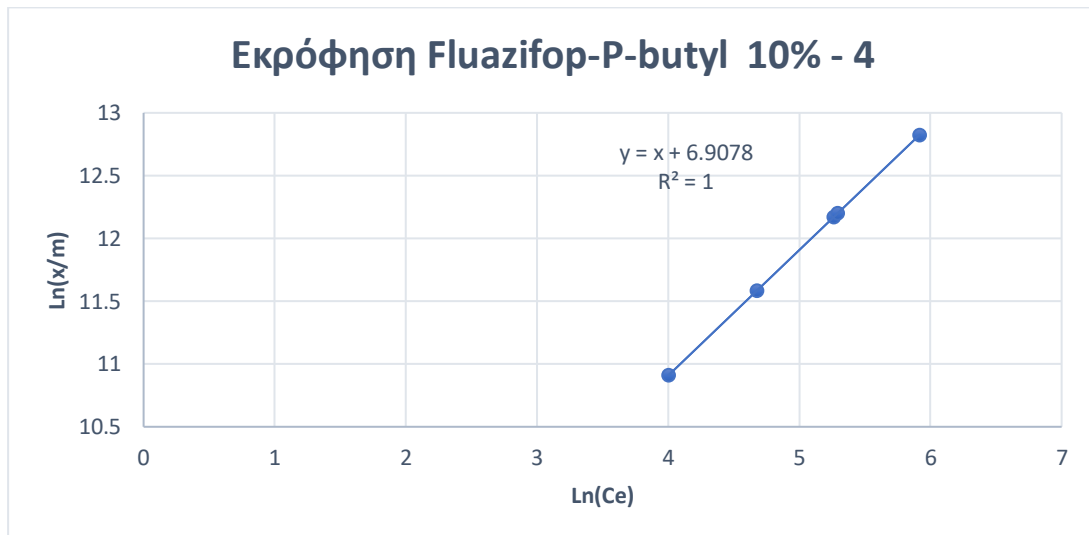
Σχήμα 14.11: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης για το Acetamiprid σε pH 9 και σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).



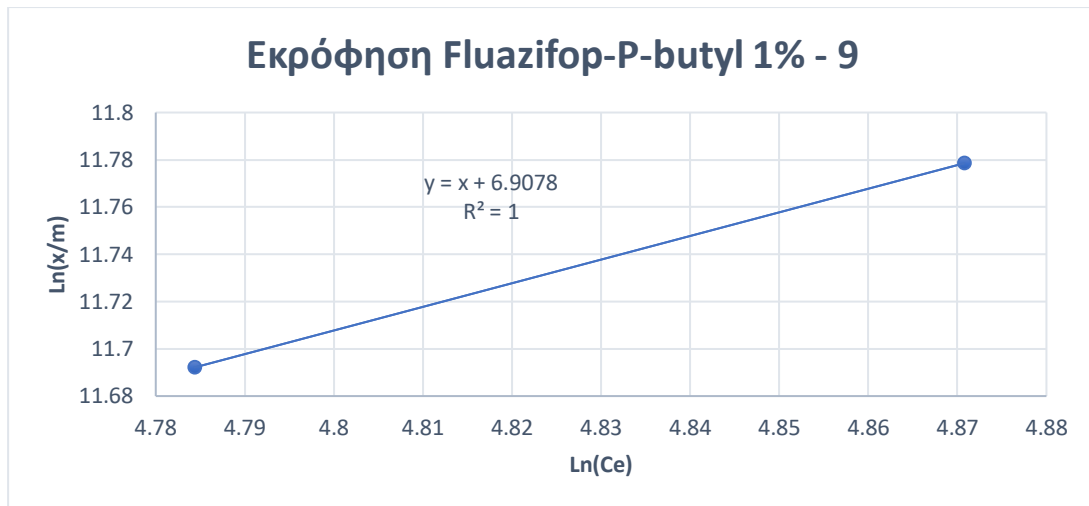
Σχήμα 14.12: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης για το Acetamiprid σε pH 9 και σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).



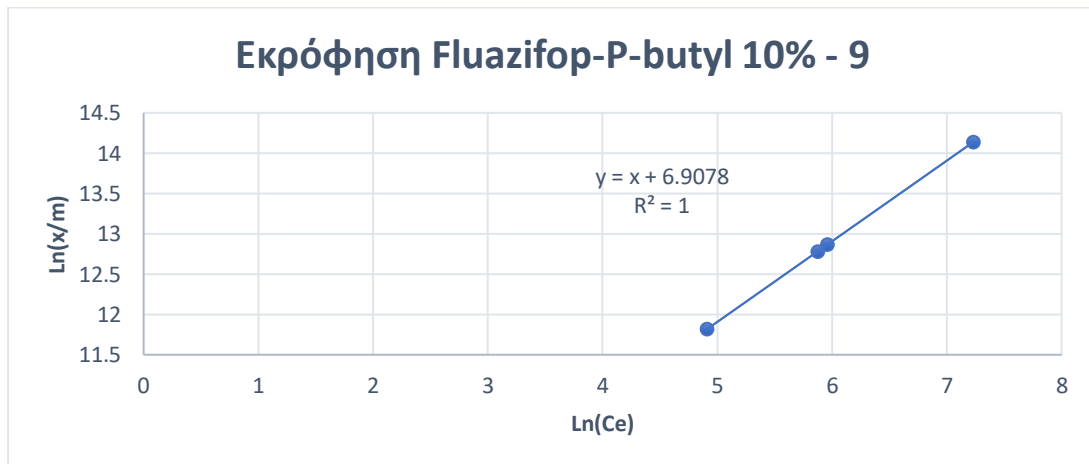
Σχήμα 14.13: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης για το Fluazifop-P-butyl σε pH 4 και σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).



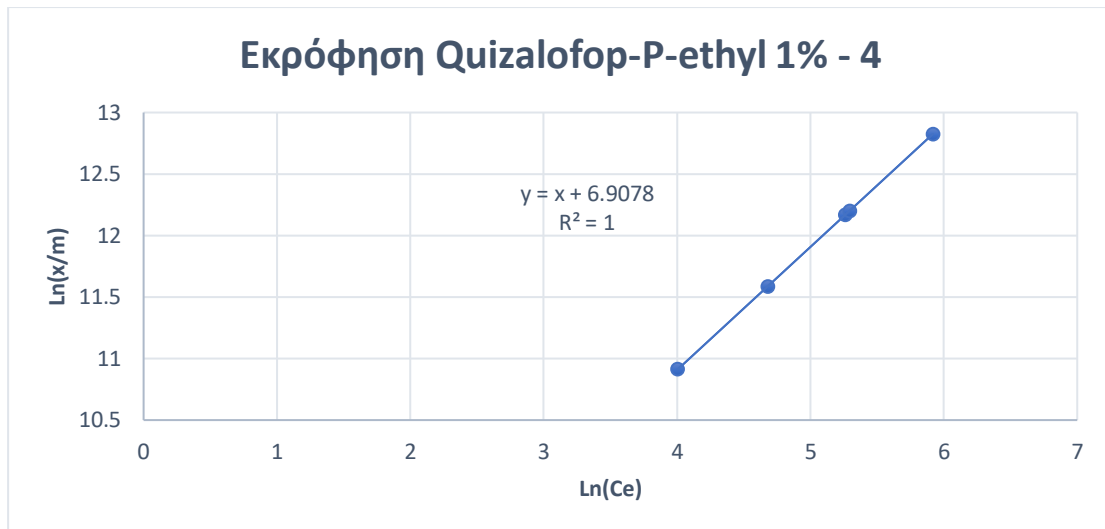
Σχήμα 14.14: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης για το Fluazifop-P-butyl σε pH 4 και σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).



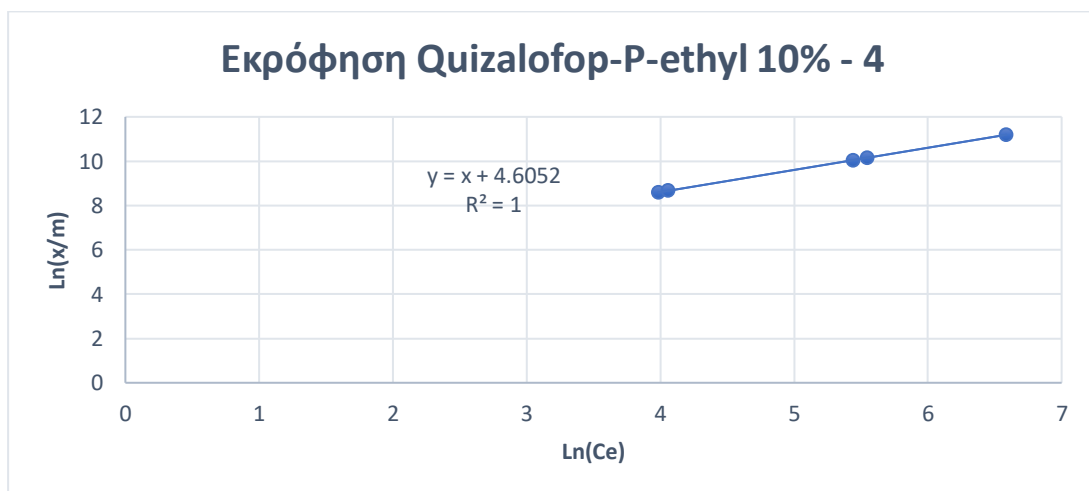
Σχήμα 14.15: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης για το Fluazifop-P-butyl σε pH 9 και σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).



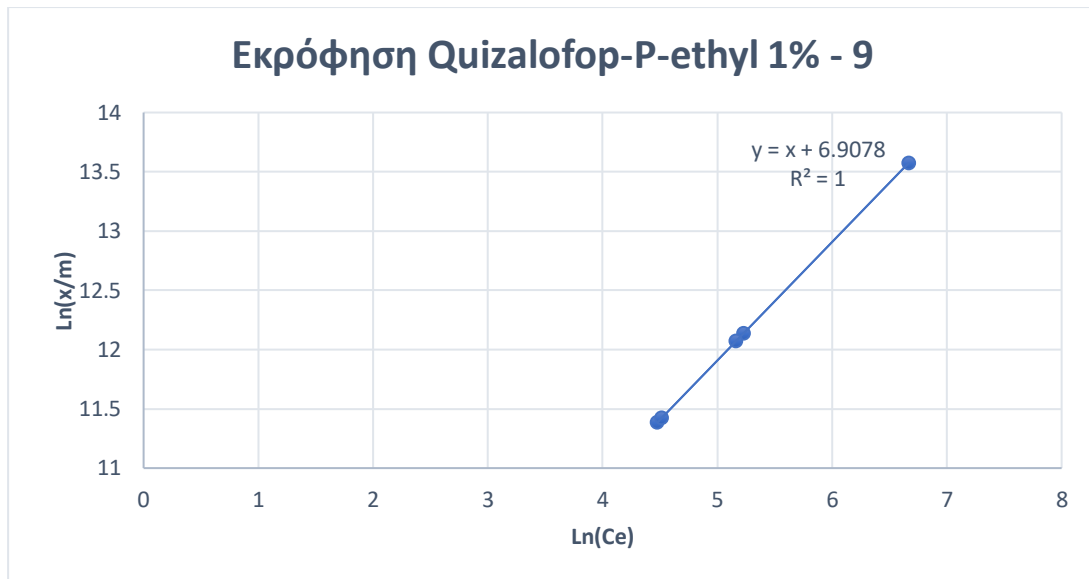
Σχήμα 14.16: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης για το Fluazifop-P-butyl σε pH 9 και σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).



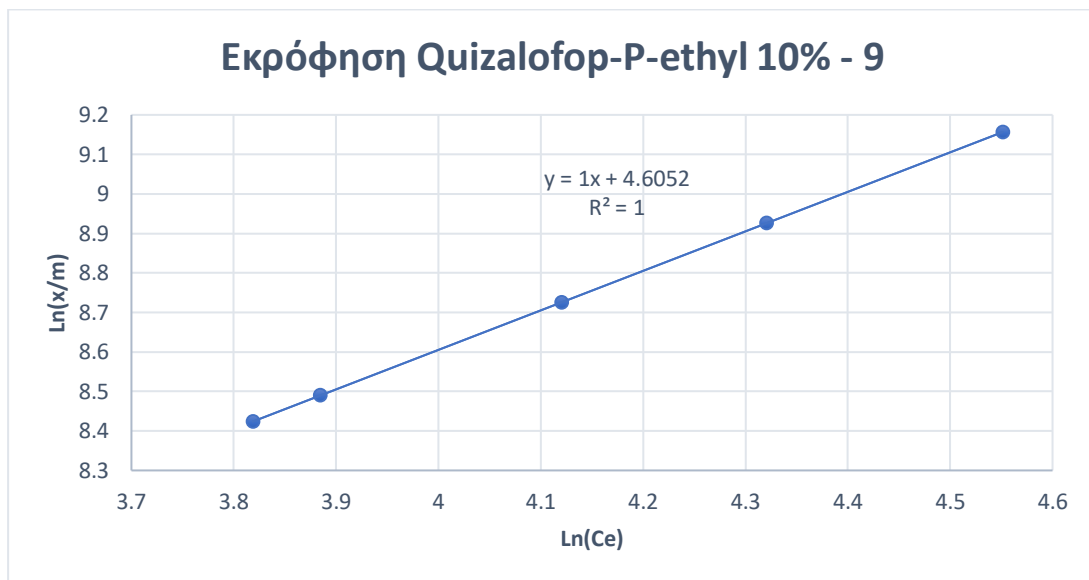
Σχήμα 14.17: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl σε pH 4 και σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).



Σχήμα 14.18: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl σε pH 4 σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).



Σχήμα 14.19: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl σε pH 9 και σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).

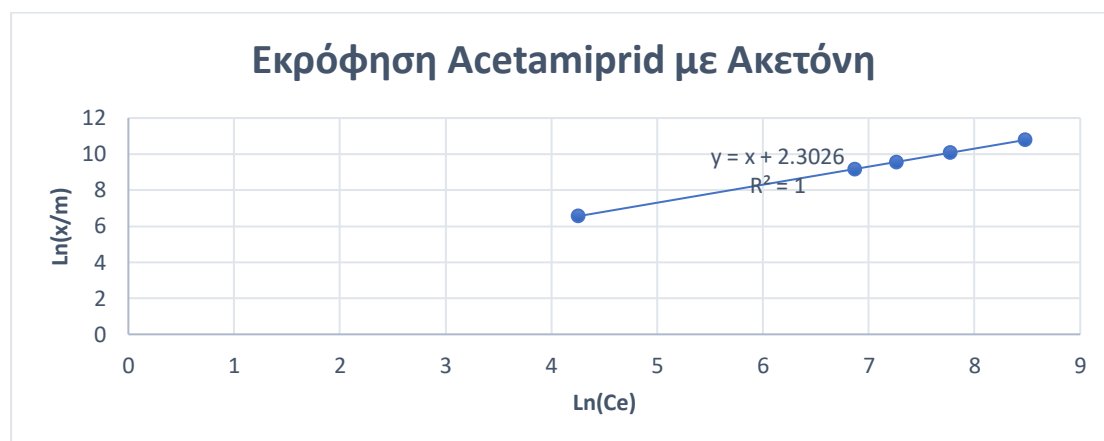


Σχήμα 14.20: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης για το Quizalofop-P-ethyl σε pH 9 και σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).

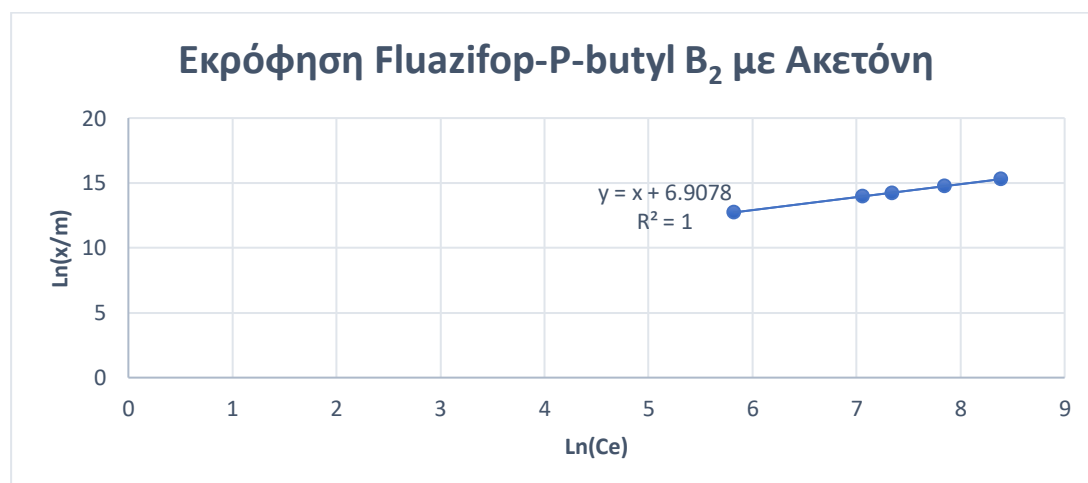
15. Αποτελέσματα Εκρόφησης με Ακετόνη

15.1 Μελέτη της Εκρόφησης με Ακετόνη στο Υπόστρωμα

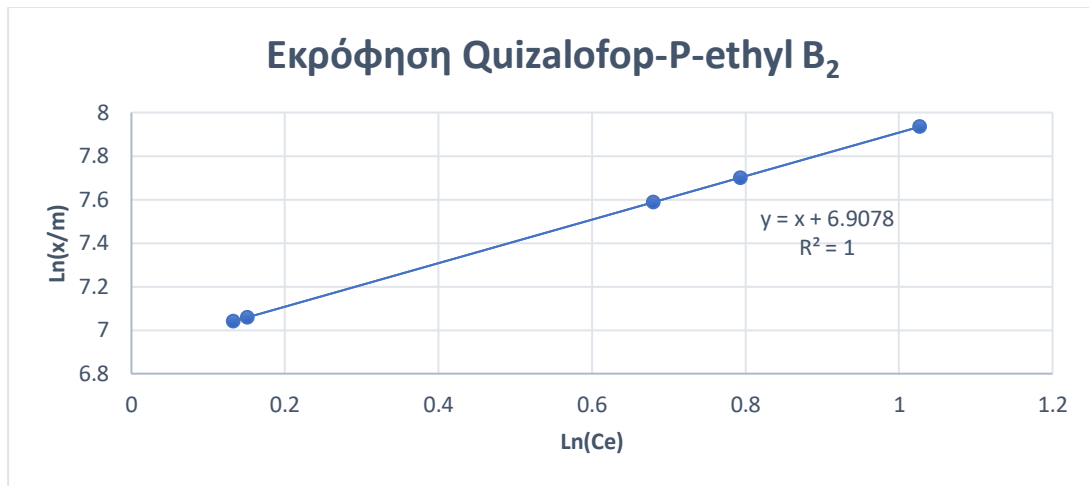
Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για την εκρόφηση με ακετόνη, αφού πρώτα έγινε απόχυση του υπερκείμενου κατά τη διαδικασία της εκρόφησης με υδατικό διάλυμα CaCl_2 0,01M.



Σχήμα 15.1: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης για το Acetamiprid στο υπόστρωμα B2 σε εύρος συγκεντρώσεων 2,5-40 mg/L.



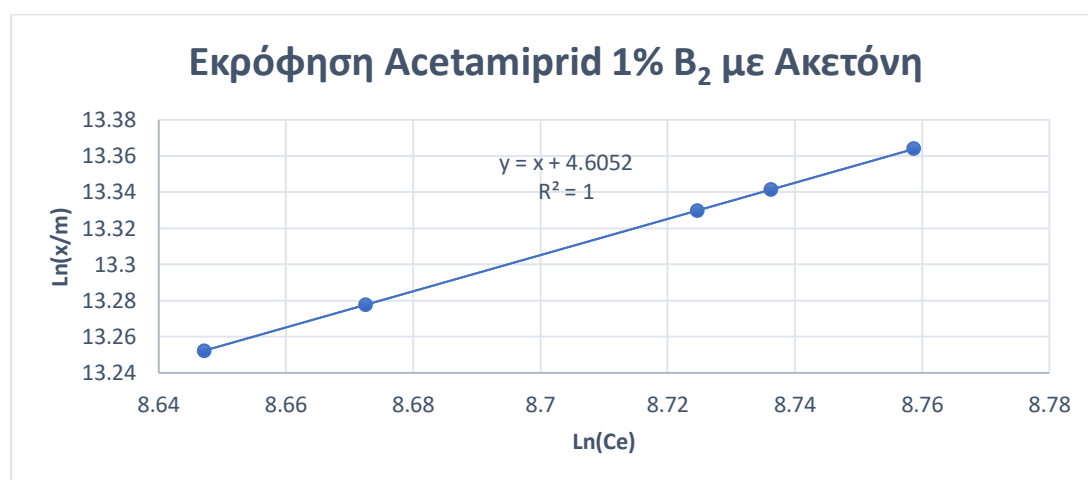
Σχήμα 15.2: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης για το Fluazifor-P-butyl στο υπόστρωμα B2 σε εύρος συγκεντρώσεων 2,5-40 mg/L



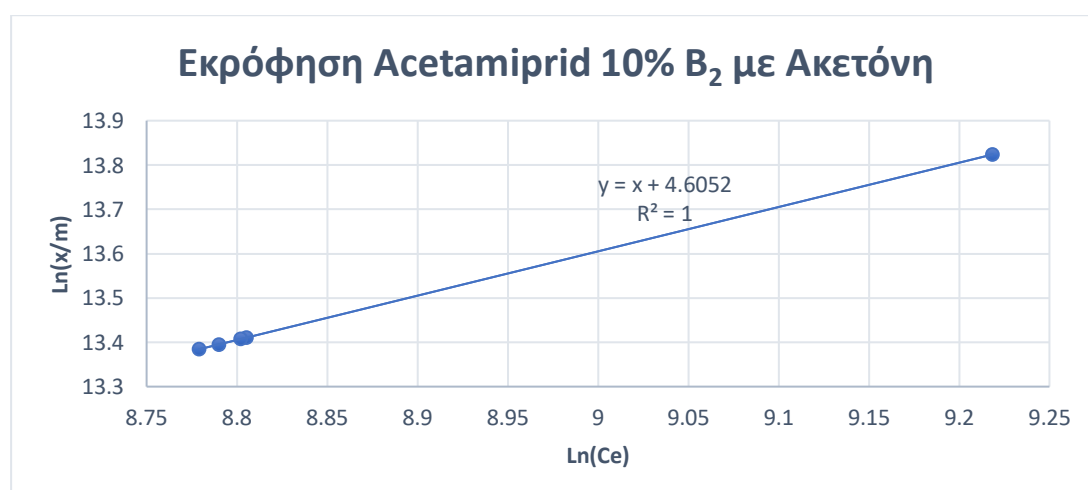
Σχήμα 15.3: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής εκρόφησης με ακετόνη για το Quizalofop-P-ethyl υπόστρωμα B2 σε εύρος συγκεντρώσεων 2,5-40 mg/L.

15.2 Επίδραση του Περιεχόμενου Οργανικού Άνθρακα του Υποστρώματος στην Εκρόφηση με Ακετόνη

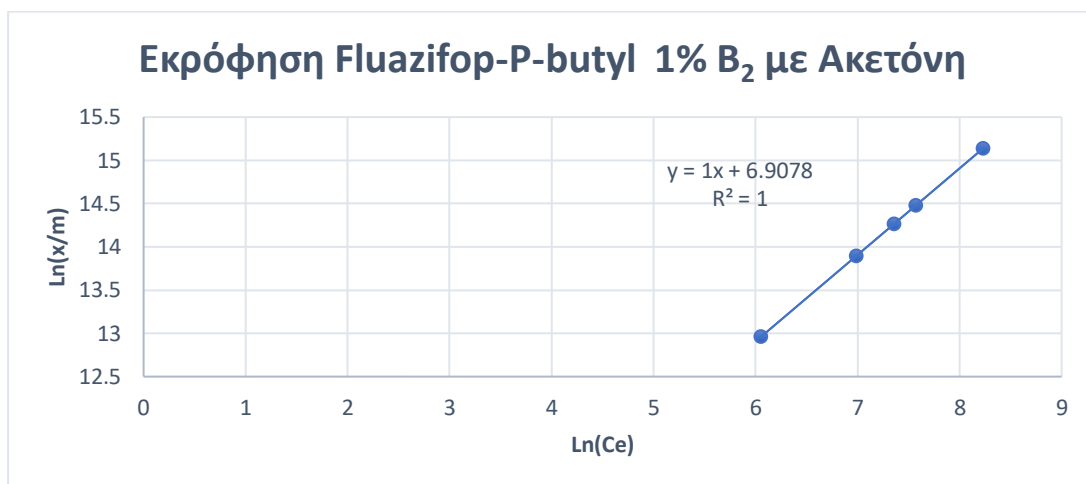
Αφού παρασκευάστηκαν τα δείγματα με προσεκτική απόχυση του υπερκείμενου υγρού και αντικατάσταση αυτού με ακετόνη, ανακινήθηκαν στον ανακινητήρα (για 6 ώρες), φυγοκεντρήθηκαν στις 5000 rpm για 10 λεπτά, διηθήθηκαν σε φίλτρα σύριγγας με πληρωτικό υλικό πολυτετραφθοροαιθυλένιο και τέλος χρησιμοποιήθηκε η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) για να ληφθούν τα παρακάτω αποτελέσματα.



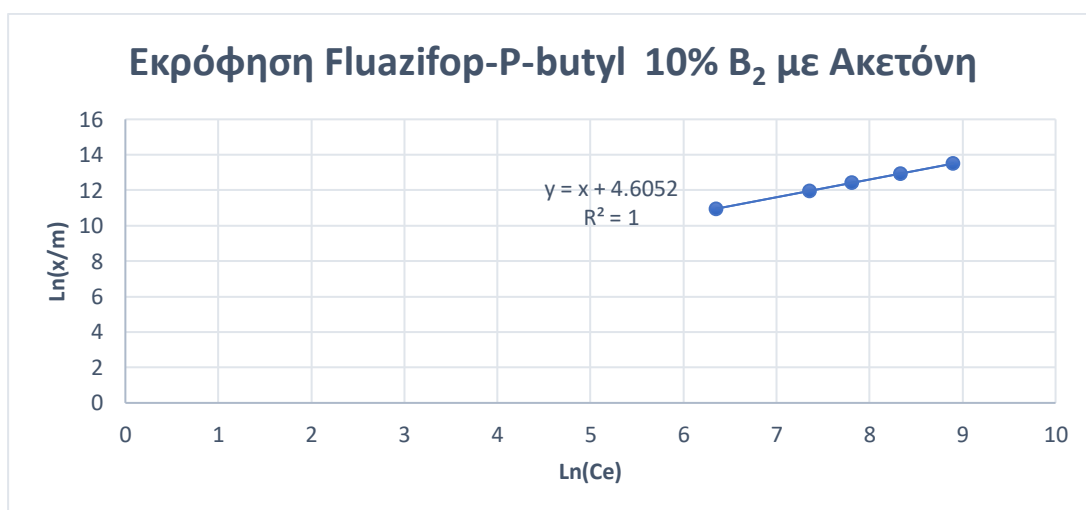
Σχήμα 15.4: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης με ακετόνη για το Acetamidiprid σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).



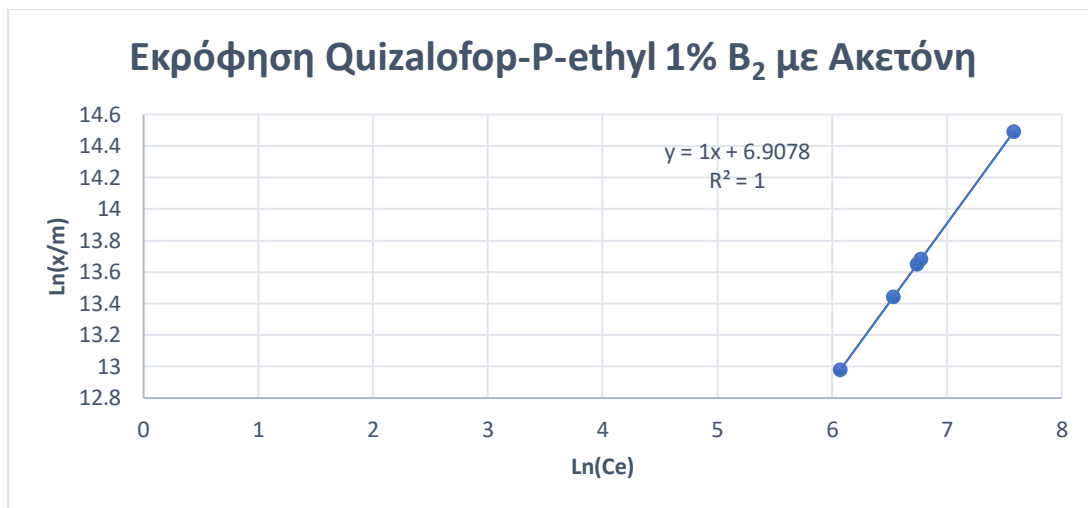
Σχήμα 15.5: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης με ακετόνη για το Acetamidiprid σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).



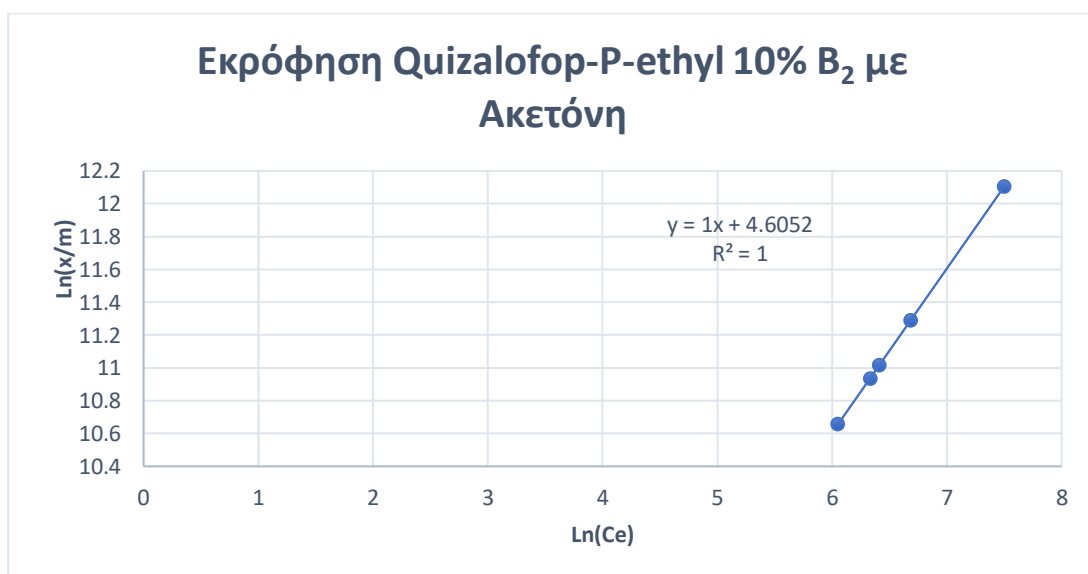
Σχήμα 15.6: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης με ακετόνη για το Fluazifop-P-butyl σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).



Σχήμα 15.7: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης με ακετόνη για το Fluazifop-P-butyl σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).



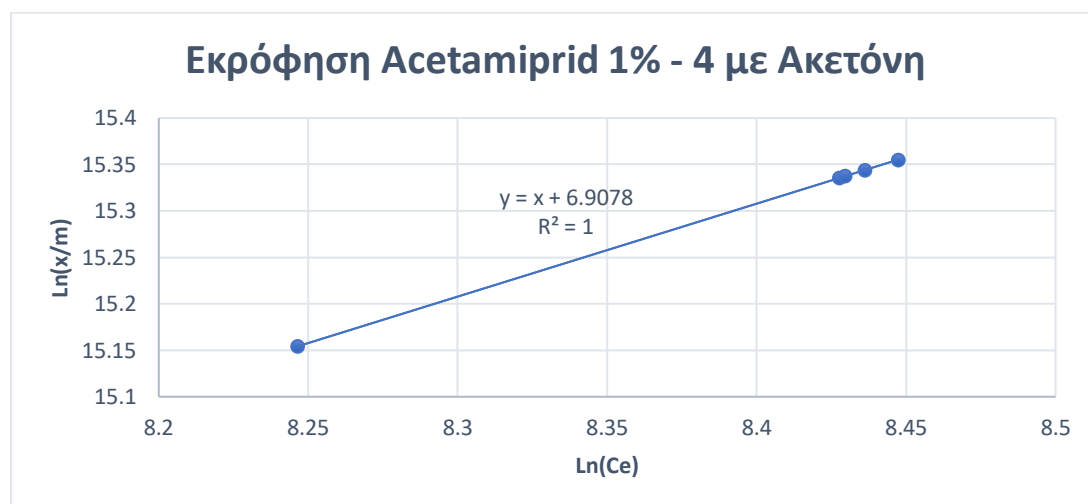
Σχήμα 15.8: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής εκρόφησης με ακετόνη για το Quizalofop-P-ethyl σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).



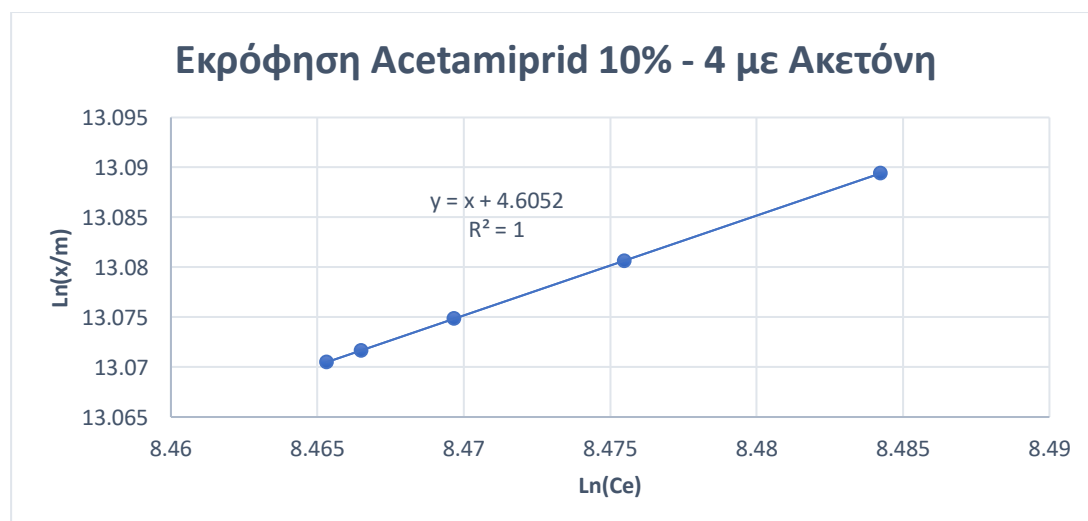
Σχήμα 15.9: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής εκρόφησης με ακετόνη για το Quizalofop-P-ethyl σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).

15.3 Μελέτη της Επίδρασης του pH στην Εκρόφηση με Ακετόνη

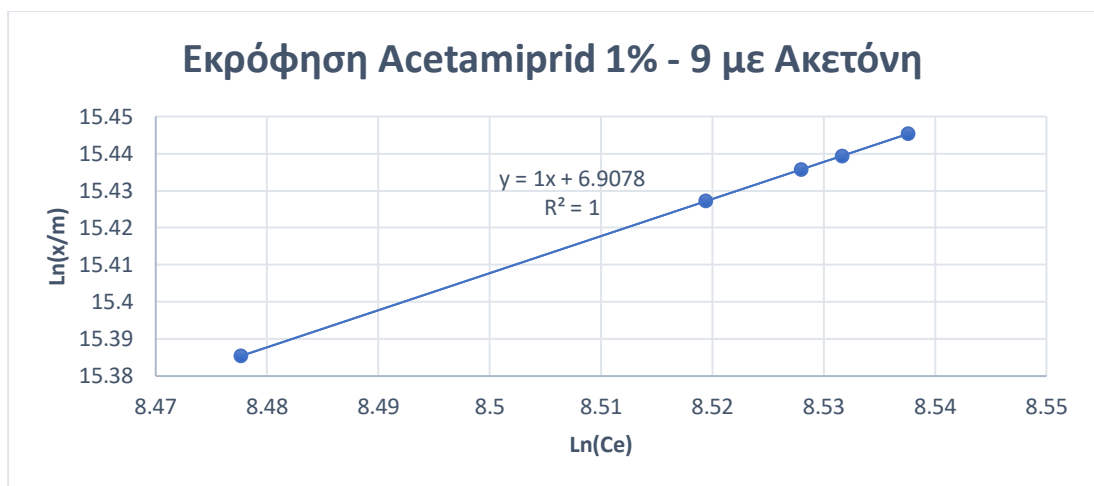
Αφού παρασκευάστηκαν τα δείγματα με προσεκτική απόχυση του υπερκείμενου υγρού και αντικατάσταση αυτού με ακετόνη, ανακινήθηκαν στον ανακινήτηρα (για 6 ώρες), φυγοκεντρήθηκαν στις 5000 rpm για 10 λεπτά, διηθήθηκαν σε φίλτρα σύριγγας με πληρωτικό υλικό πολυτετραφθοροαιθυλένιο και τέλος χρησιμοποιήθηκε η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) για να ληφθούν τα παρακάτω αποτελέσματα.



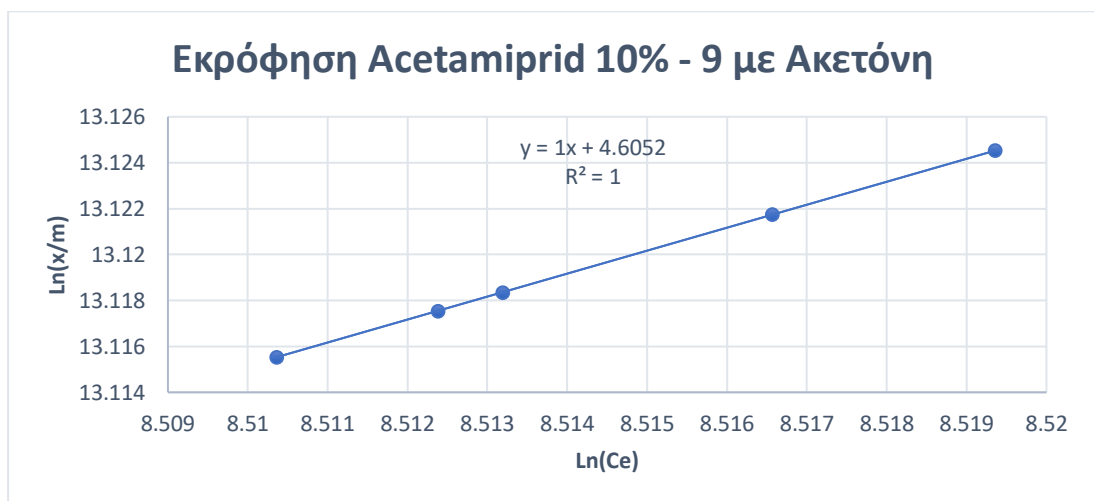
Σχήμα 15.10: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης με ακετόνη για το Acetamidrid σε pH 4 και σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).



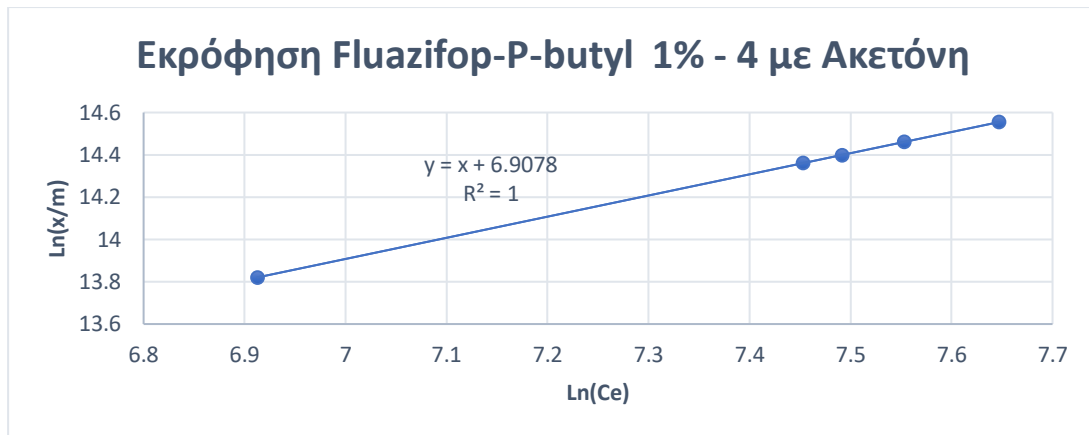
Σχήμα 15.11: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης με ακετόνη για το Acetamidrid σε pH 4 και σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).



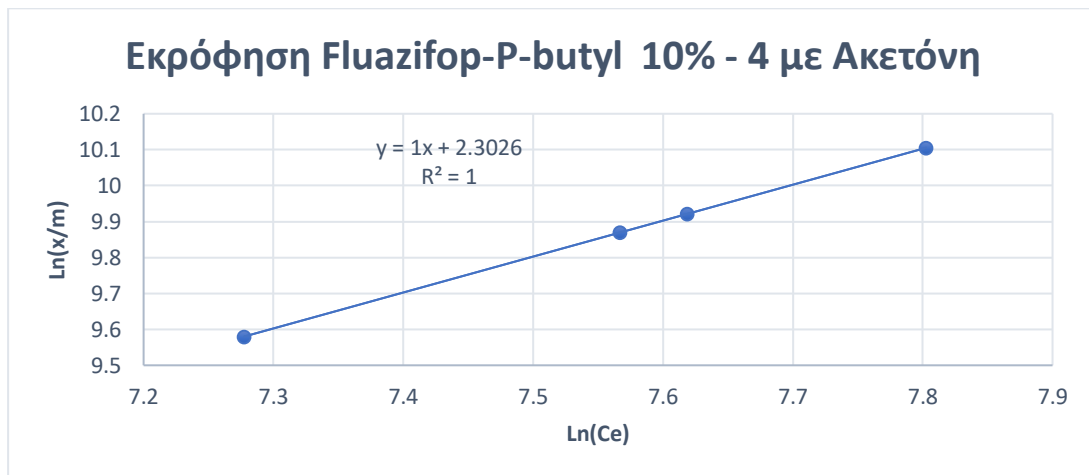
Σχήμα 15.12: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής εκρόφησης με ακετόνη για το Acetamiprid σε pH 9 και σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).



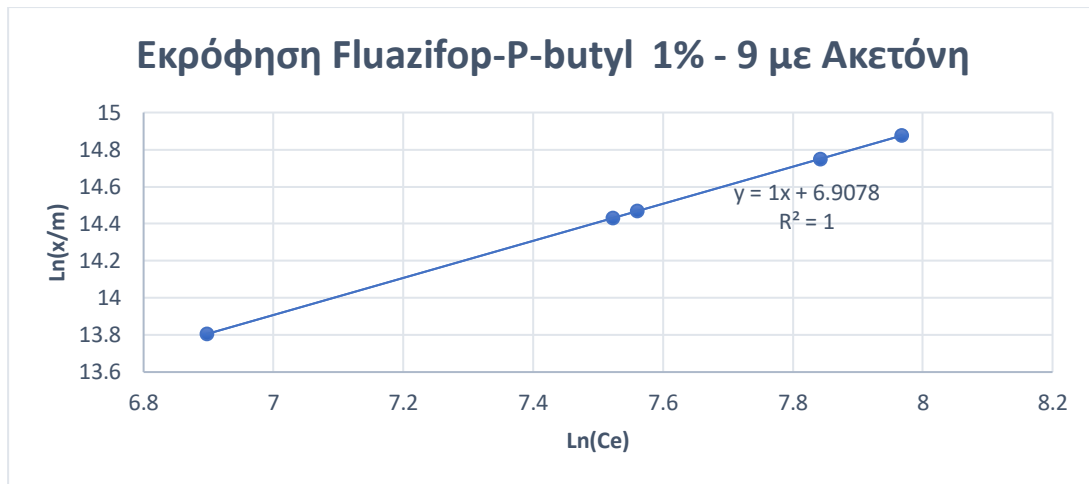
Σχήμα 15.13: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμής εκρόφησης με ακετόνη για το Acetamiprid σε pH 9 και σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).



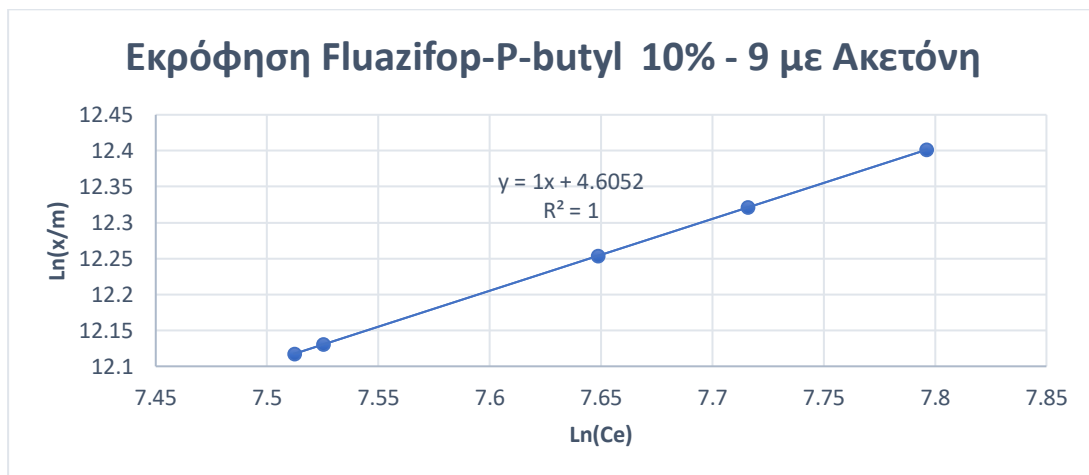
Σχήμα 15.14: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης με ακετόνη για το Fluazifop-P-butyl σε pH 4 και σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).



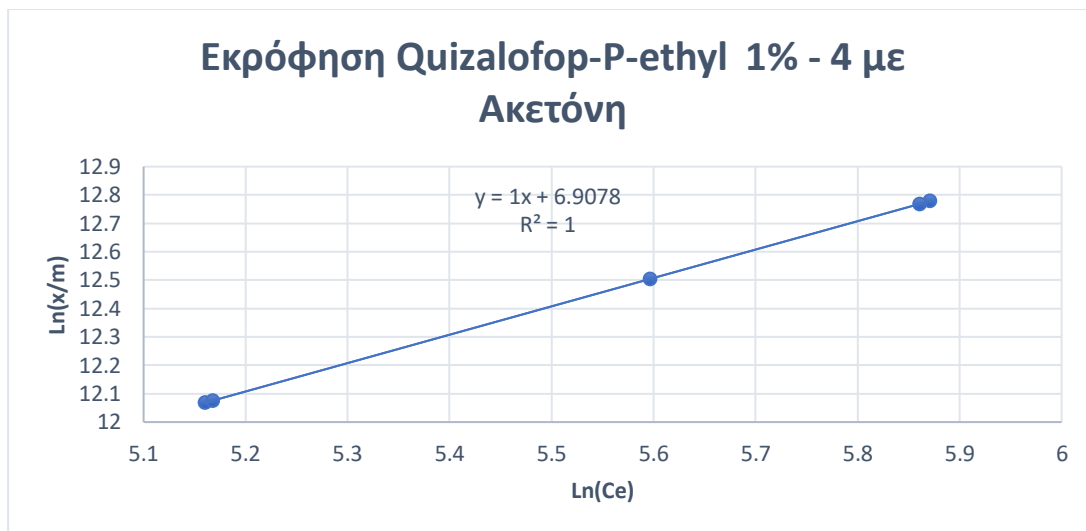
Σχήμα 15.15: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης με ακετόνη για το Fluazifop-P-butyl σε pH 4 και σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).



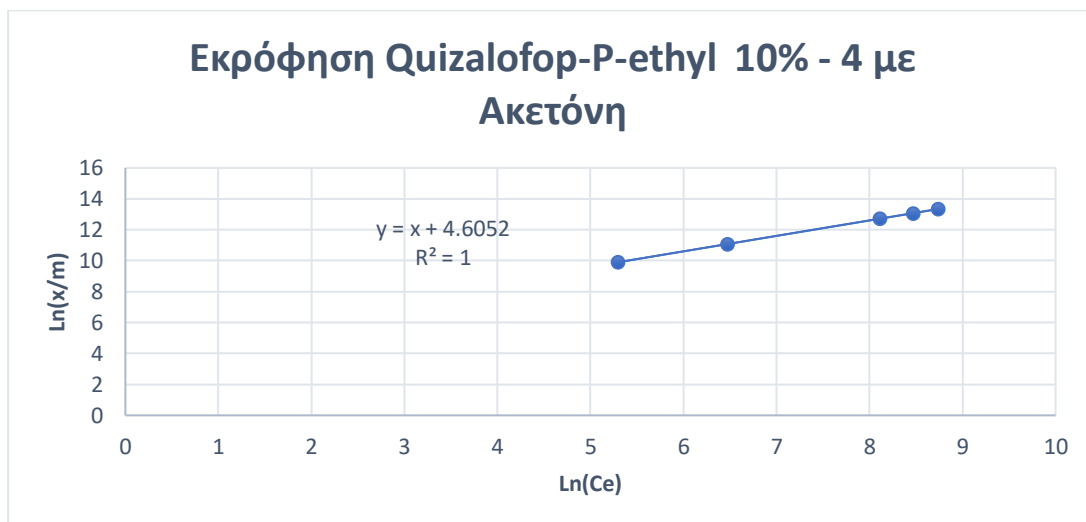
Σχήμα 15.16: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης με ακετόνη για το Fluazifop-P-butyl σε pH 9 και σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).



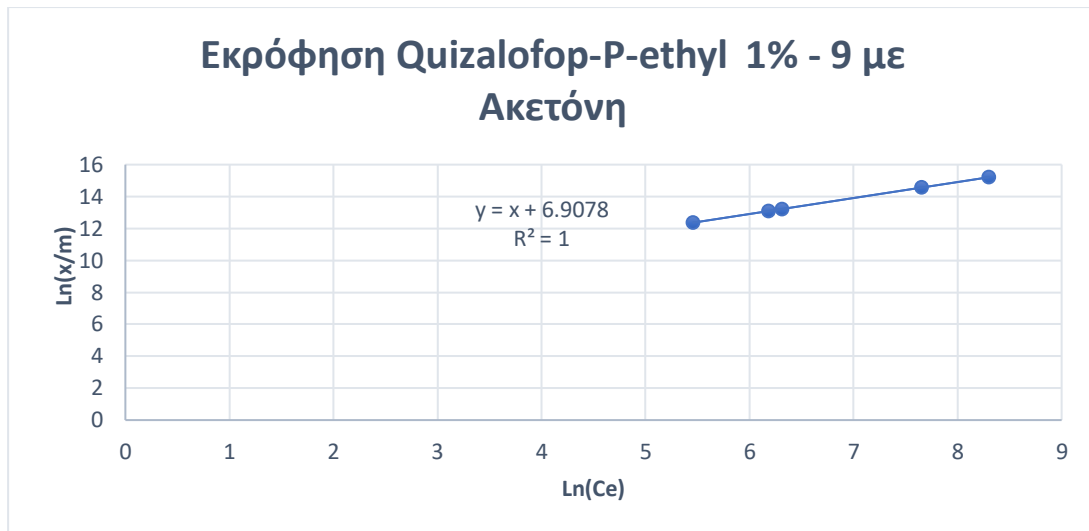
Σχήμα 15.17: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης με ακετόνη για το Fluazifop-P-butyl σε pH 9 και σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).



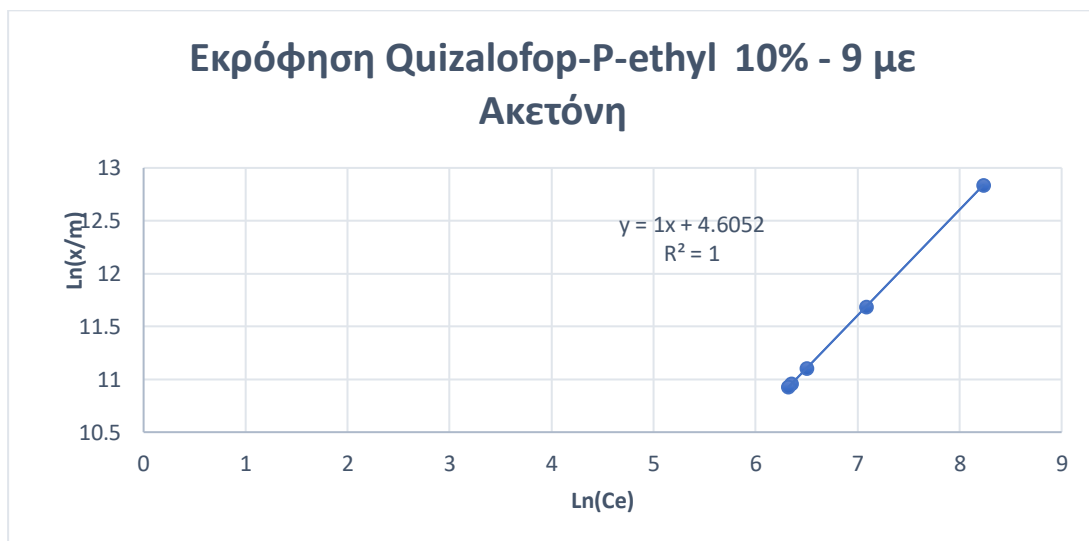
Σχήμα 15.18: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης με ακετόνη για το Quizalofop-P-ethyl σε pH 4 και σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).



Σχήμα 15.19: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης με ακετόνη για το Quizalofop-P-ethyl σε pH 4 και σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).



Σχήμα 15.20: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης με ακετόνη για το Quizalofop-P-ethyl σε pH 9 και σε μίγμα compost-εδαφος 1% (w/w).



Σχήμα 15.21: Λογαριθμική μορφή της ισόθερμης εκρόφησης με ακετόνη για το Quizalofop-P-ethyl σε pH 9 και σε μίγμα compost-εδαφος 10% (w/w).

16. Ισοζύγιο Μάζας Προσρόφησης - Εκρόφησης

Μετά την ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για τη χρήση του compost ως εδαφοβελτιωτικό και ως προσροφητικό παρασιτοκτόνων σε έδαφος αμπέλου.

Με βάση τους πίνακες που εκδίδει το υπουργείο γεωργίας επιλέχθηκαν οι υπό μελέτη ενώσεις, οι οποίες εδώ και χρόνια χρησιμοποιούνται στην καλλιέργεια αμπέλου. Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των εν λόγω ενώσεων έγινε με τη χρήση συστήματος χρωματογραφίας υψηλής ανάλυσης (HPLC). Η ποσοτικοποίηση σε όλες τις περιπτώσεις έγινε με καμπύλες βαθμονόμησης.

Το πείραμα της εκρόφησης τόσο με υδατικό διάλυμα CaCl_2 όσο και με ακετόνη πραγματοποιήθηκε για να υπολογιστούν τα ποσοστά επί τοις εκατό που εκροφήθηκαν υπολογιζόμενα με βάση τη καθαρή ουσία.

Το ισοζύγιο μάζας προσρόφησης – εκρόφησης:

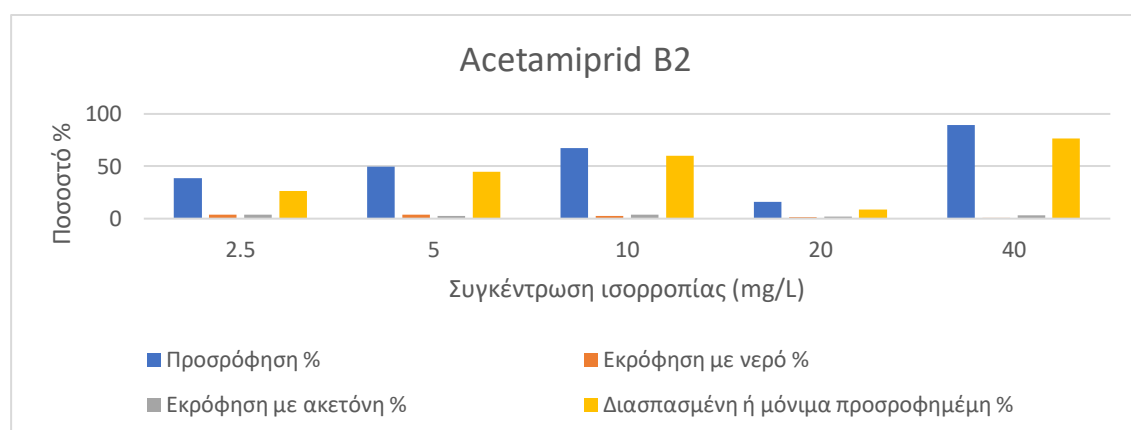
Προσροφημένη ποσότητα = Εκροφημένη ποσότητα στο υδατικό διάλυμα CaCl_2 + εκροφημένη ποσότητα στην ακετόνη + διασπασμένη ή μόνιμα προσροφημένη ποσότητα.

Η διασπασμένη ή μόνιμα προσροφημένη υπολογίζεται από τη διαφορά μεταξύ προσροφημένης ποσότητας και του αθροίσματος εκροφημένης ποσότητας στο υδατικό διάλυμα CaCl_2 και εκροφημένης ποσότητας στην ακετόνη.

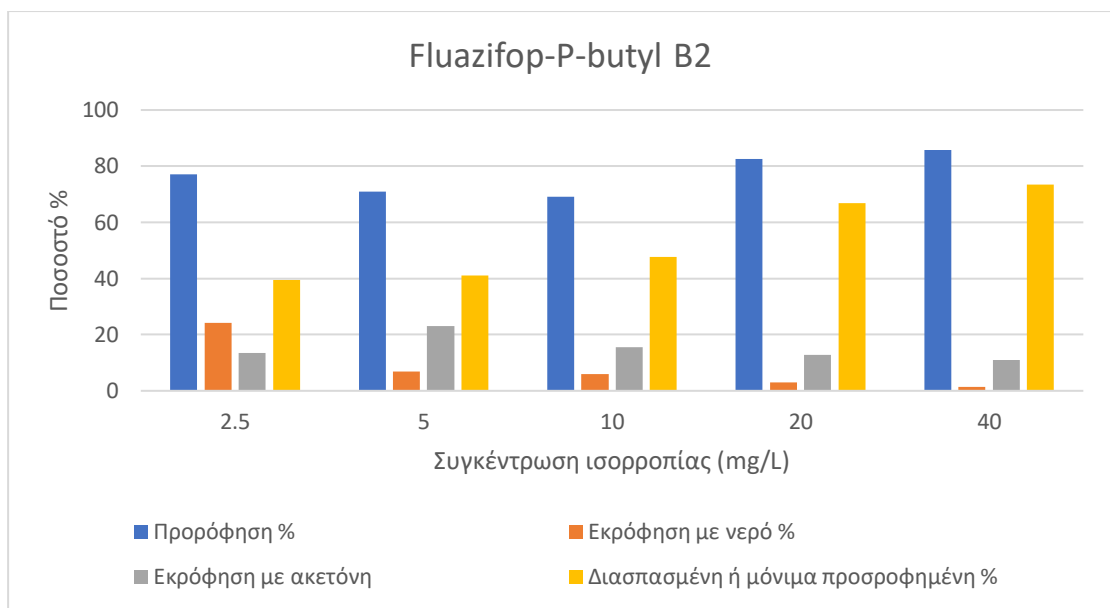
Η διασπασμένη ποσότητα μπορεί να οφείλεται στη διάσπαση της δραστικής ουσίας σε παράγωγα που δεν ανιχνεύθηκαν, λόγω μη αποστείρωσης του εδάφους κλπ, ενώ η ή μόνιμα προσροφημένη ποσότητα αποτελεί την υστέρηση, την ποσότητα δηλαδή που συγκρατήθηκε ισχυρά στο υπόστρωμα και δεν εκροφήθηκε κατά τις διαδικασίες εκρόφησης.

Πίνακας 9: Ισοζύγιο μάζας προσρόφησης εκρόφησης για τη μελέτη της προσρόφησης στο υπόστρωμα B2. (Στις παρενθέσεις βρίσκονται οι συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν στο πείραμα σε ppm)

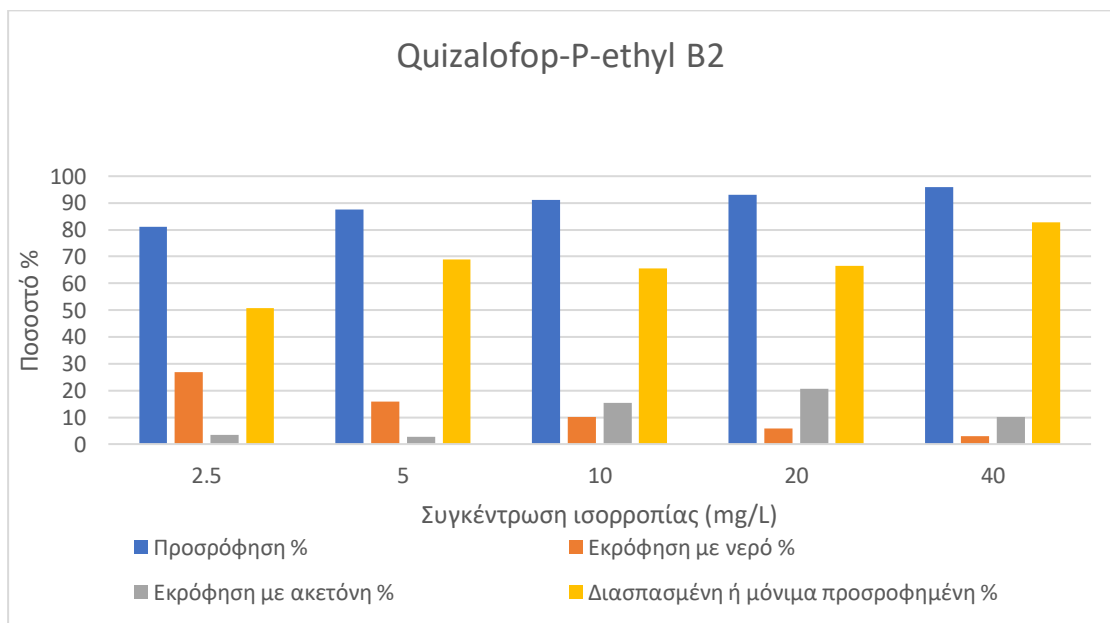
Δραστική ουσία	Προσρόφηση %	Εκρόφηση με υδατικό διάλυμα CaCl ₂ %	Εκρόφηση με ακετόνη %	Διασπασμένη ή μόνιμα προσροφημένη %
Acetamiprid B2	(2,5): 38,69	3,87	4,11	9,50
	(5): 49,48	3,95	2,71	44,84
	(10): 67,46	2,75	3,87	60,02
	(20): 15,89	1,59	1,78	78,58
	(40): 89,69	0,87	3,46	86,42
Fluazifop-P-butyl B2	(2,5): 77,19	24,131	13,50	39,56
	(5): 71,00	6,831	23,16	41,00
	(10): 69,09	5,922	15,43	47,74
	(20): 82,65	2,983	12,75	66,92
	(40): 85,81	1,383	10,98	73,45
Quizalofop-P-ethyl B2	(2,5): 81,00	26,93	3,39	50,68
	(5): 87,51	15,84	2,66	69,01
	(10): 91,25	10,11	15,5	65,64
	(20): 93,02	5,81	20,57	66,64
	(40): 95,82	2,85	10,07	82,89



Σχήμα 16.1: Ισοζύγιο μάζας προσρόφησης εκρόφησης για τη μελέτη της προσρόφησης στο υπόστρωμα B2 για το Acetamiprid



Σχήμα 16.2: Ισοζύγιο μάζας προσρόφησης εκρόφησης για τη μελέτη της προσρόφησης στο υπόστρωμα B2 για το Fluazifop-P-butyl.

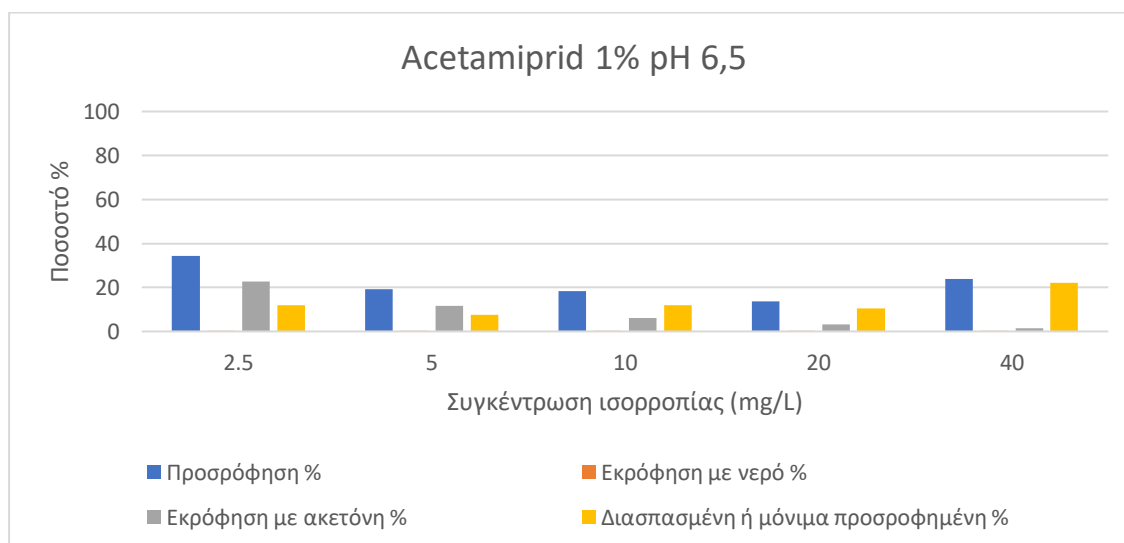


Σχήμα 16.3: Ισοζύγιο μάζας προσρόφησης εκρόφησης για τη μελέτη της προσρόφησης στο υπόστρωμα B2 για το Quizalofop-P-ethyl.

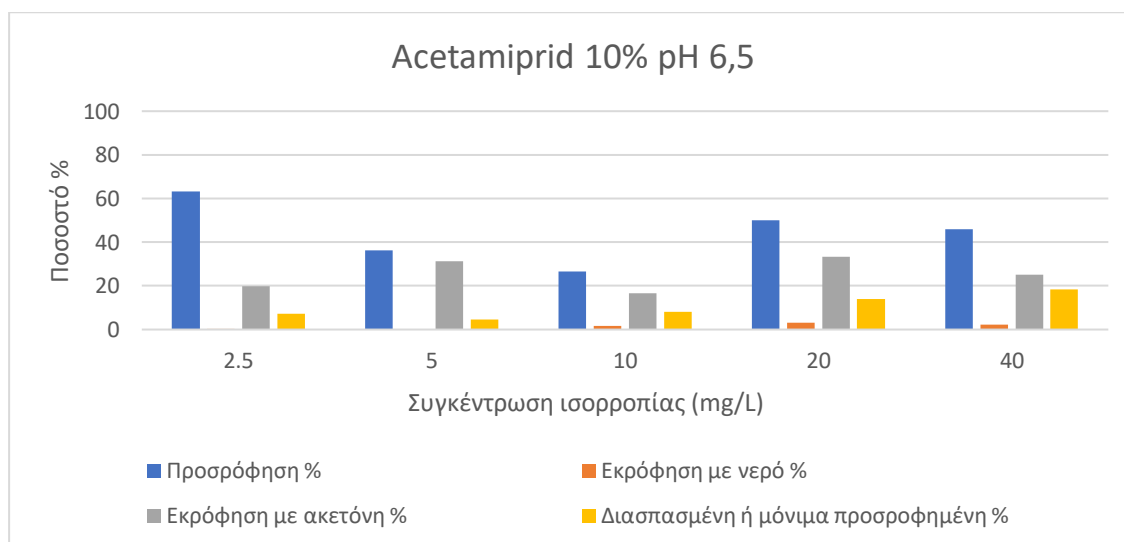
Πίνακας 10: Ισοζύγια μάζας προσρόφησης εκρόφησης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 1% και 10% ανά 1 g μάζας υποστρώματος στο υπόστρωμα B2 (Στις παρενθέσεις βρίσκονται οι συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν στο πείραμα σε ppm)

Δραστική ουσία	Προσρόφηση %	Εκρόφηση με υδατικό διάλυμα CaCl ₂ %	Εκρόφηση με ακετόνη %	Διασπασμένη ή μόνιμα προσροφημένη %
Acetamiprid 1%	(2,5): 34,24	-	22,77	11,99
	(5): 19,25	-	11,68	7,69
	(10): 18,31	0,13	6,15	12,03
	(20): 13,69	0,14	3,11	10,44
	(40): 23,95	0,16	1,59	22,20
Acetamiprid 10%	(2,5): 63,20	-	19,88	7,38
	(5): 36,20	0,32	31,35	4,53
	(10): 26,50	1,72	16,70	8,08
	(20): 50,16	3,00	33,24	13,91
	(40): 45,85	2,35	25,20	18,30
Fluazifop-P-butyl 1%	(2,5): 41,98	10,93	16,98	14,07
	(5): 43,61	14,20	21,66	7,75
	(10): 59,84	15,96	15,65	28,23
	(20): 72,93	9,31	9,70	53,91
	(40): 67,89	8,95	9,38	49,56
Fluazifop-P-butyl 10%	(2,5): 72,73	28,05	22,89	21,80
	(5): 64,56	29,33	31,30	3,93
	(10): 60,30	27,55	24,65	8,11
	(20): 72,79	18,40	20,83	33,55
	(40): 72,19	16,69	18,33	37,18
Quizalofop-P-ethyl 1%	(2,5): 76,21	0,70	17,32	58,19
	(5): 79,89	3,74	13,77	62,38
	(10): 84,63	3,00	8,48	73,15
	(20): 78,88	5,59	4,37	68,92
	(40): 85,00	3,93	4,92	76,15
Quizalofop-P-ethyl 10%	(2,5): 88,41	2,98	16,98	68,46
	(5): 88,26	9,55	11,23	67,48
	(10): 88,46	6,30	6,08	76,08

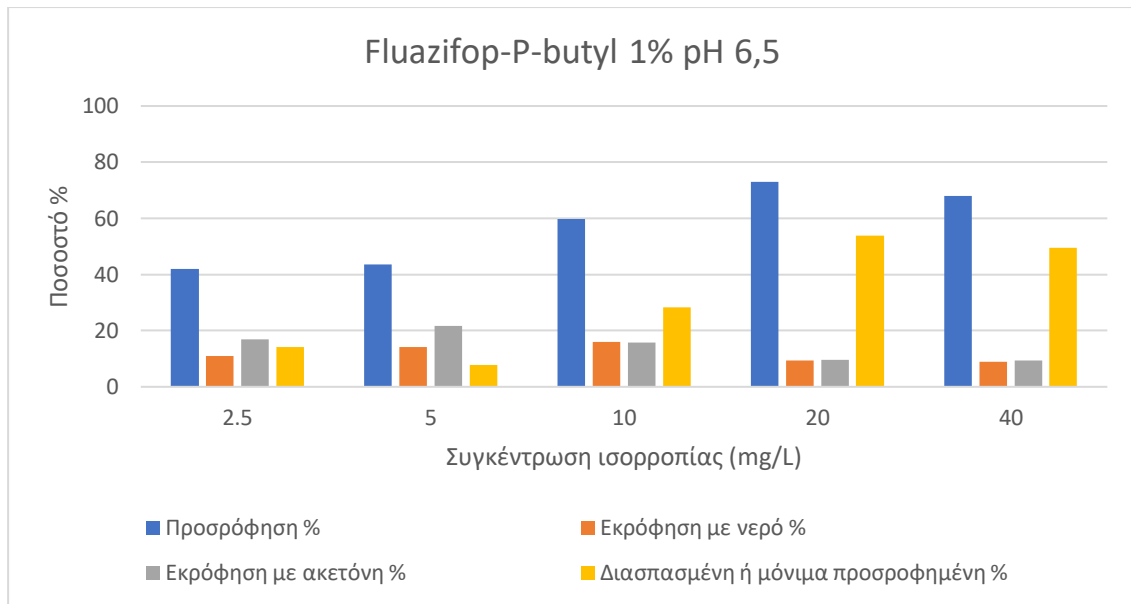
	(20): 82,66	7,39	3,99	71,27
	(40): 86,98	5,63	4,52	76,82



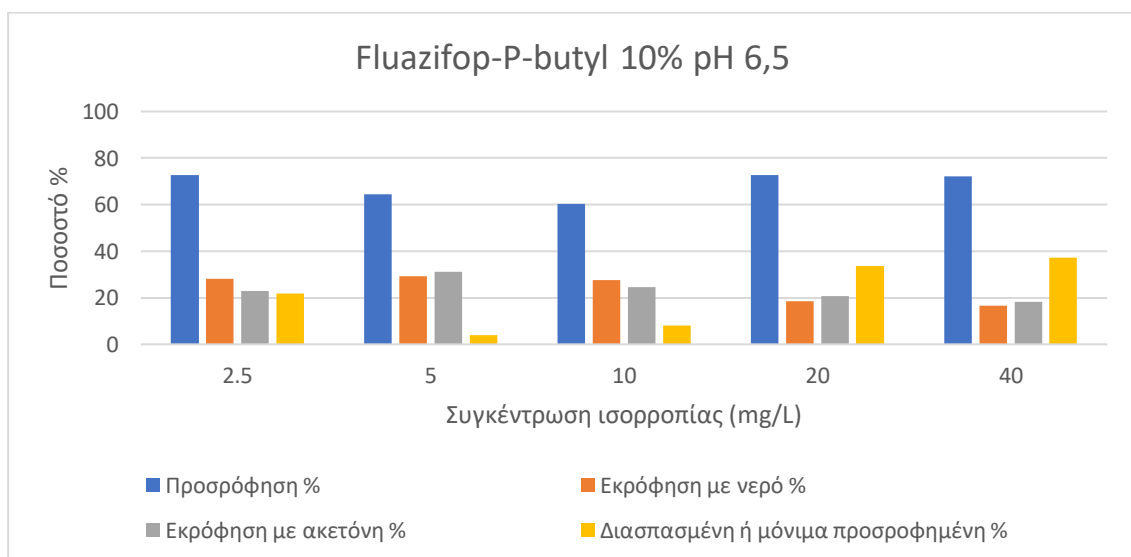
Σχήμα 16.4: Ισοζύγιο μάζας προσρόφησης εκρόφησης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 1% ανά 1 g μάζας υποστρώματος στο υπόστρωμα B2 για το Acetamiprid.



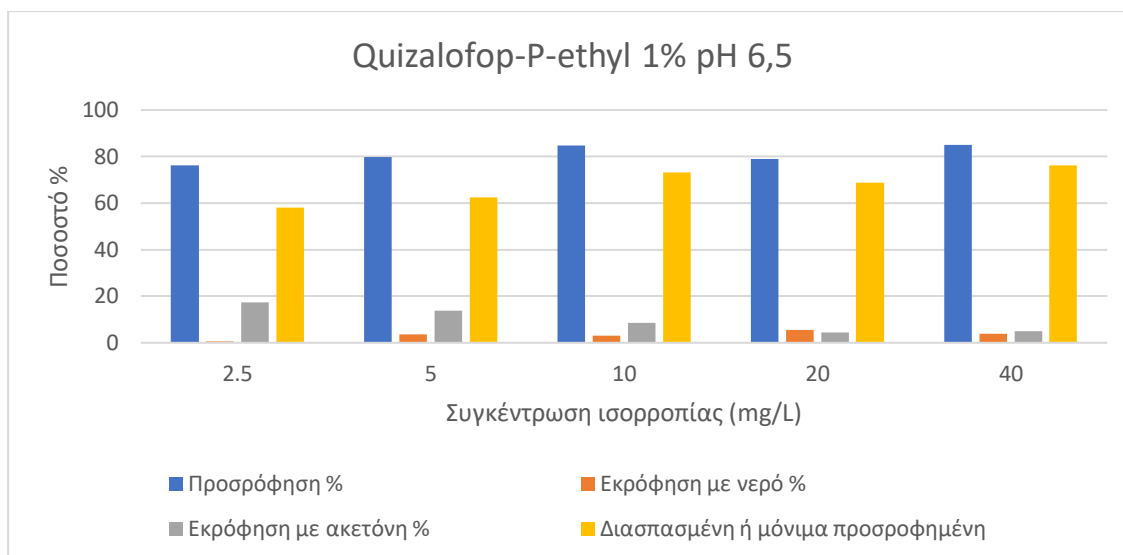
Σχήμα 16.5: Ισοζύγιο μάζας προσρόφησης εκρόφησης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 10% ανά 1 g μάζας υποστρώματος στο υπόστρωμα B2 για το Acetamiprid.



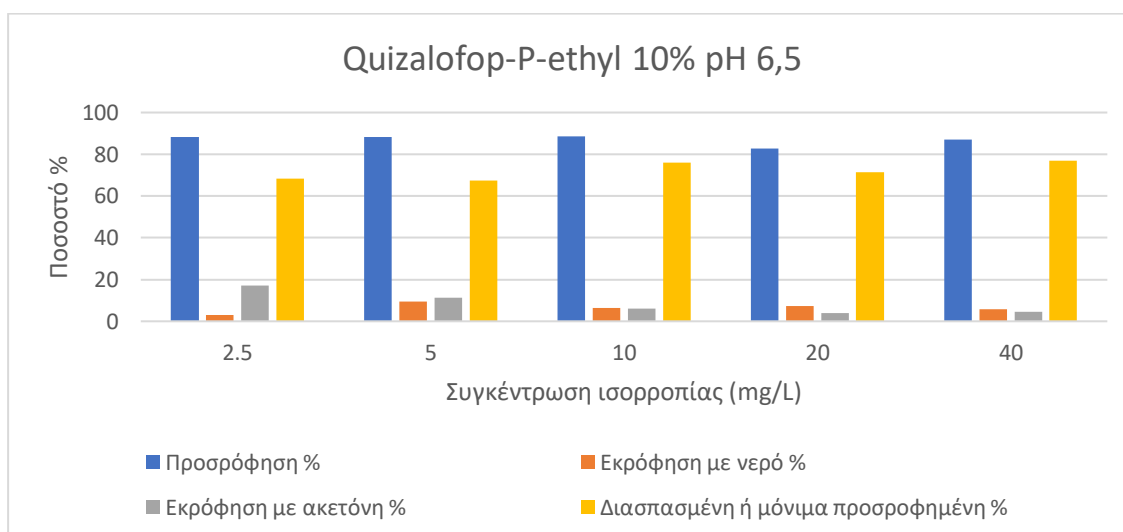
Σχήμα 16.6: Ισοζύγια μάζας προσρόφησης εκρόφησης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 1% ανά 1 g μάζας υποστρώματος στο υπόστρωμα B2 για το Fluazifop-P-butyl.



Σχήμα 16.7: Ισοζύγια μάζας προσρόφησης εκρόφησης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 10% ανά 1 g μάζας υποστρώματος στο υπόστρωμα B2 για το Fluazifop-P-butyl.



Σχήμα 16.8: Ισοζύγια μάζας προσρόφησης εκρόφισης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 1% ανά 1 g μάζας υποστρώματος στο υπόστρωμα B2 για το Quizalofop-P-ethyl.

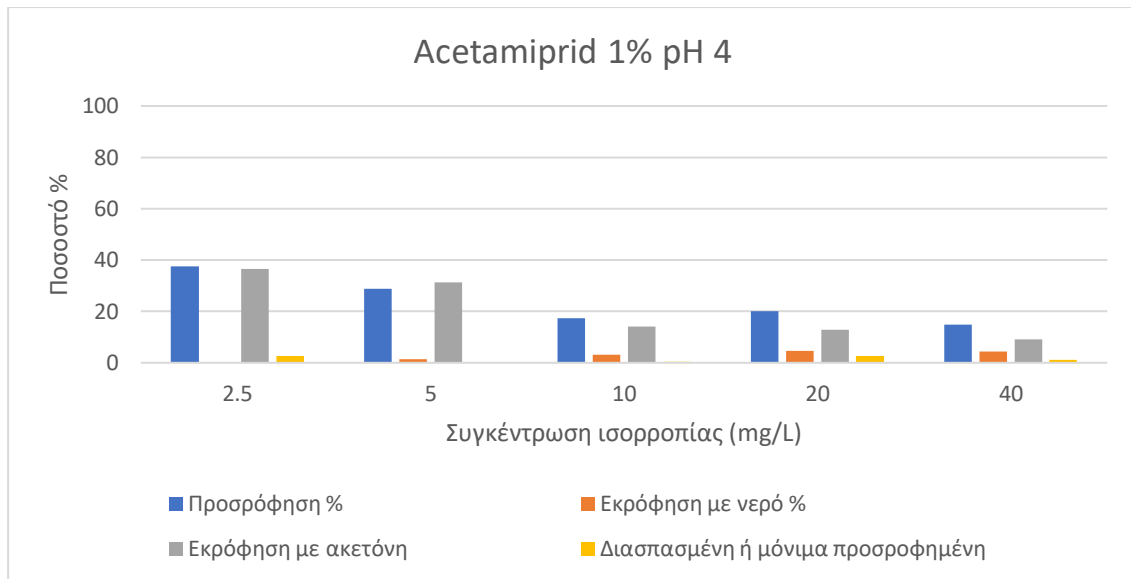


Σχήμα 16.9: Ισοζύγια μάζας προσρόφησης εκρόφισης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 10% ανά 1 g μάζας υποστρώματος στο υπόστρωμα B2 για το Quizalofop-P-ethyl.

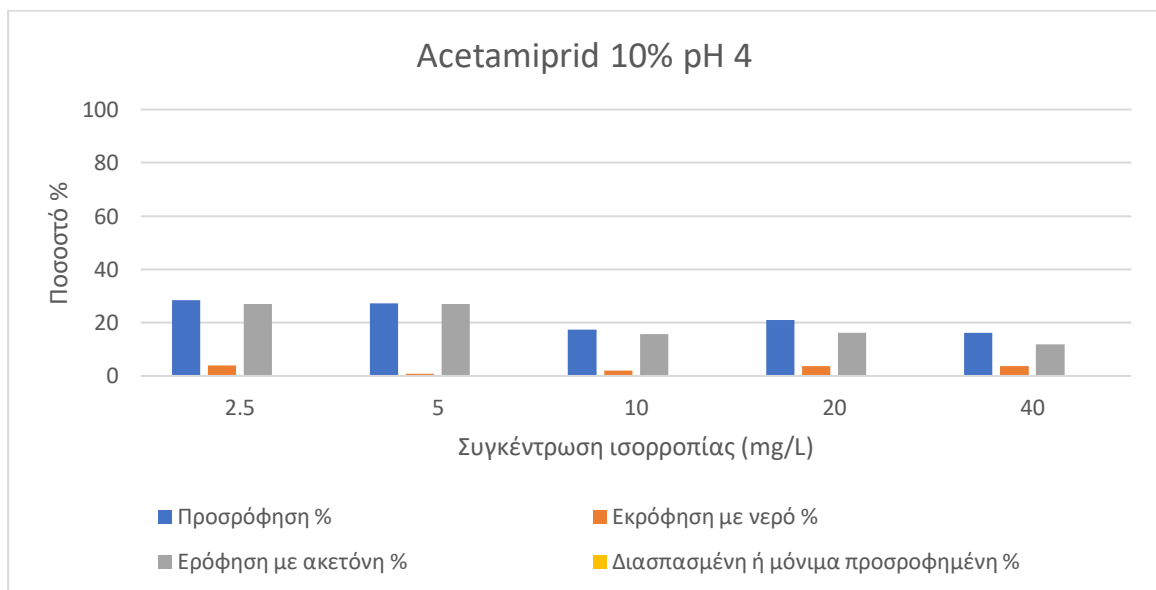
Πίνακας 11: Ισοζύγια μάζας προσρόφησης εκρόφησης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 1% και 10% ανά 1 g μάζας υποστρώματος και της επίδρασης του pH σε τιμές 4 και 9 στο υπόστρωμα B2 (Στις παρενθέσεις βρίσκονται οι συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν στο πείραμα σε ppm).

Δραστική ουσία	Προσρόφηση %	Εκρόφηση με υδατικό διάλυμα CaCl ₂ %	Εκρόφηση με ακετόνη %	Διασπασμένη ή μόνιμα προσροφημένη %
Acetamiprid 1% - 4	(2,5): 37,57	-	36,57	2,53
	(5): 28,95	1,50	31,44	-
	(10): 17,47	3,06	14,11	0,30
	(20): 20,22	4,65	12,90	2,66
	(40): 14,80	4,37	9,16	1,27
Acetamiprid 10% - 4	(2,5): 28,41	3,84	69,89	-
	(5): 27,22	0,74	55,91	-
	(10): 17,49	2,10	47,68	-
	(20): 20,88	3,79	24,19	-
	(40): 16,18	3,62	11,88	0,68
Acetamiprid 1% - 9	(2,5): 43,87	3,45	-	-
	(5): 25,06	2,19	-	-
	(10): 24,51	3,96	-	-
	(20): 17,32	3,39	-	-
	(40): 18,23	2,58	12,64	3,02
Acetamiprid 10% - 9	(2,5): 27,22	4,02	19,20	4,00
	(5): 25,58	1,54	19,94	4,10
	(10): 23,19	3,92	9,66	9,61
	(20): 16,00	4,48	9,88	1,64
	(40): 17,71	4,06	12,53	1,12
Fluazifop-P- butyl 1% - 4	(2,5): 68,01	-1,54	32,57	36,98
	(5): 79,61	1,50	51,44	26,68
	(10): 85,05	3,06	46,11	35,88
	(20): 90,15	4,65	22,90	62,60
	(40): 93,50	4,37	11,66	77,47
Fluazifop-P- butyl 10% - 4	(2,5): 66,11	3,84	29,89	32,38
	(5): 75,76	0,74	15,91	59,10
	(10): 87,00	2,10	47,68	37,21
	(20): 89,39	3,79	24,19	61,41

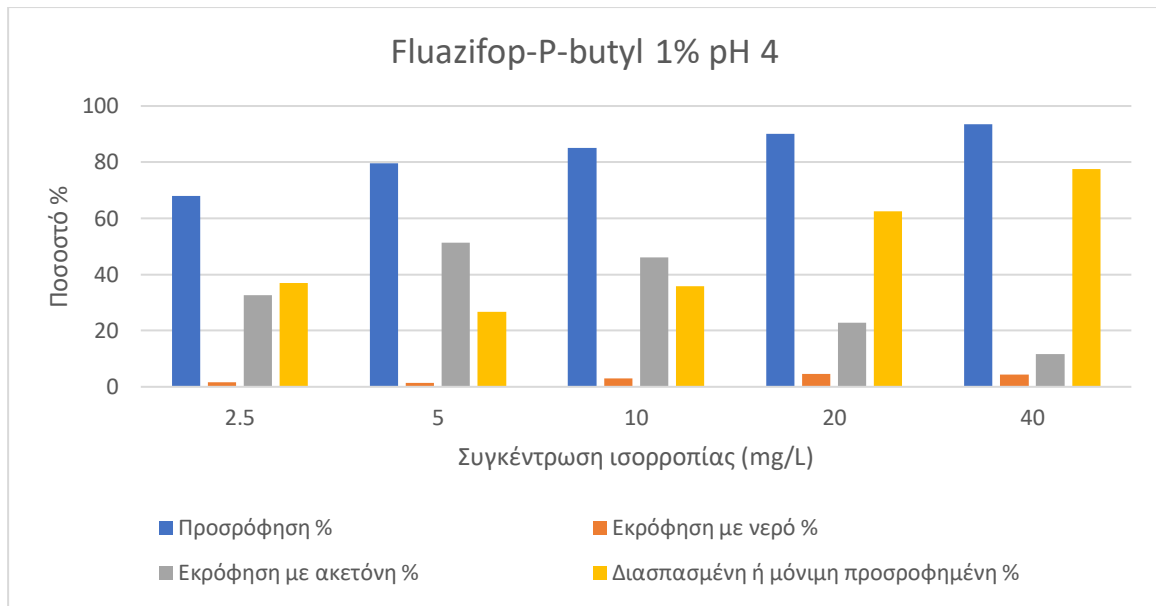
	(40): 93,24	3,62	11,88	77,73
Fluazifop-P-butyl 1% - 9	(2,5): 71,03	3,45	60,44	7,14
	(5): 77,24	2,19	42,06	32,98
	(10): 88,36	3,96	48,06	36,34
	(20): 91,71	3,39	25,36	62,95
	(40): 94,76	2,58	12,64	79,55
Fluazifop-P-butyl 10% - 9	(2,5): 74,18	4,02	55,20	14,96
	(5): 96,61	1,54	79,94	15,13
	(10): 90,98	3,92	49,66	37,40
	(20): 91,22	4,48	24,88	61,86
	(40): 81,08	4,06	12,53	64,49
Quizalofop-P-ethyl 1% - 4	(2,5): 77,21	2,19	6,97	68,04
	(5): 62,94	2,15	5,39	55,40
	(10): 77,69	1,93	3,54	72,21
	(20): 90,03	1,00	0,88	88,16
	(40): 92,81	0,93	0,88	91,01
Quizalofop-P-ethyl 10% - 4	(2,5): 47,31	2,15	7,98	37,17
	(5): 66,83	1,15	-	-
	(10): 78,34	7,25	62,26	8,83
	(20): 89,88	1,15	16,69	72,04
	(40): 94,00	0,64	1,62	91,74
Quizalofop-P-ethyl 1% - 9	(2,5): 20,37	3,52	9,39	7,46
	(5): 87,96	1,83	9,66	76,47
	(10): 63,10	1,86	5,50	55,73
	(20): 65,97	0,87	10,57	54,53
	(40): 75,98	1,97	10,07	63,95
Quizalofop-P-ethyl 10% - 9	(2,5): 50,22	1,82	22,93	25,46
	(5): 80,71	1,50	11,13	68,08
	(10): 80,95	0,95	6,67	73,33
	(20): 91,59	0,31	18,83	72,45
	(40): 95,14	0,12	2,98	92,04



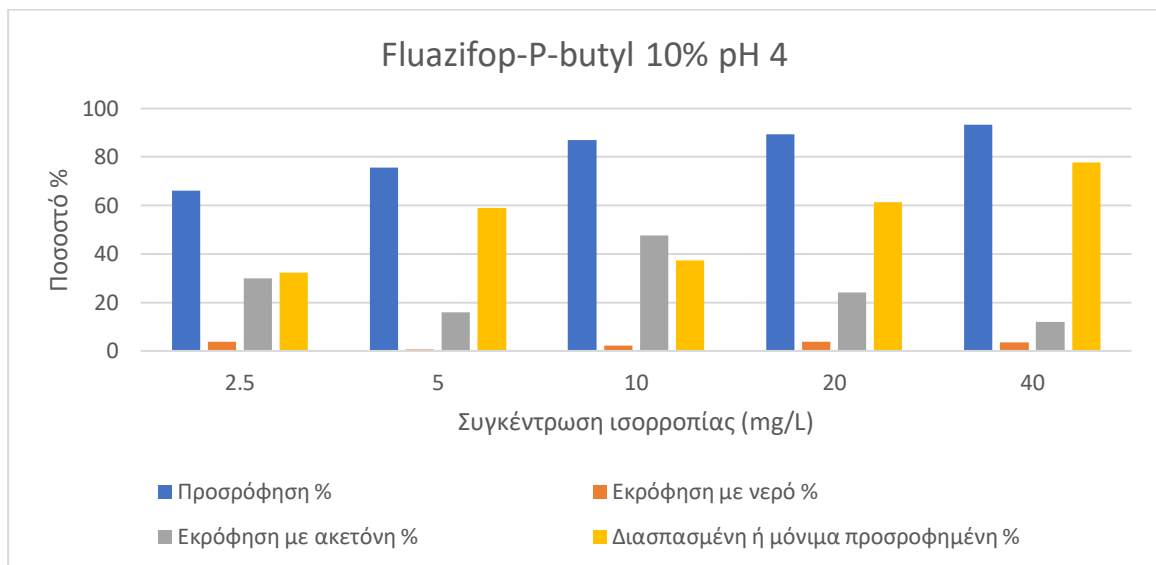
Σχήμα 16.10: Ισοζύγια μάζας προσρόφησης εκρόφισης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 1% ανά 1 g μάζας υποστρώματος και της επίδρασης του pH σε τιμή 4 για το Acetamiprid.



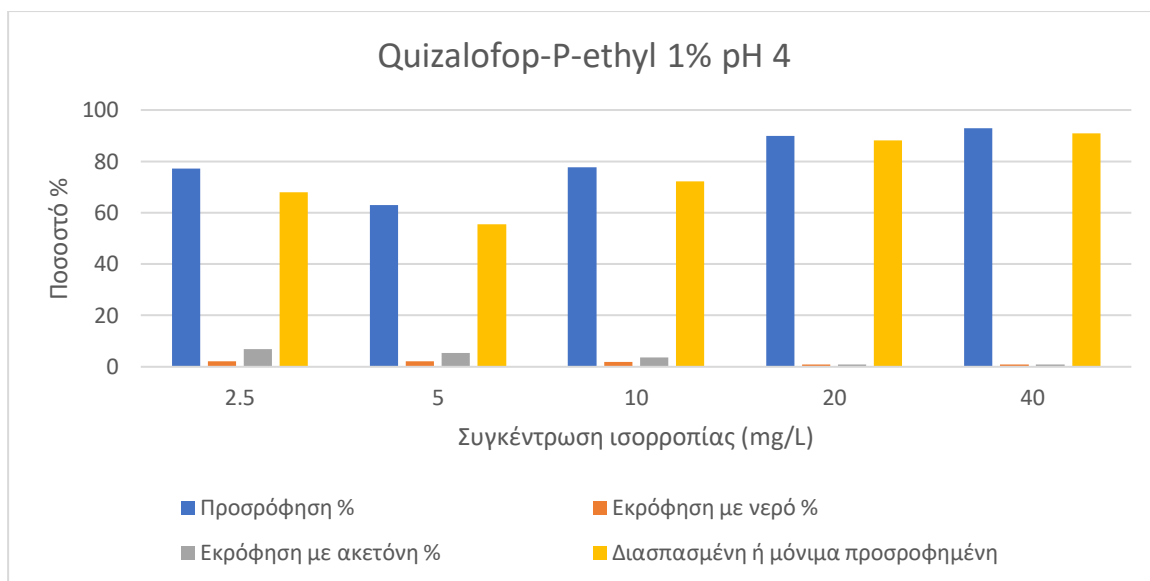
Σχήμα 16.11: Ισοζύγια μάζας προσρόφησης εκρόφισης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 10% ανά 1 g μάζας υποστρώματος και της επίδρασης του pH σε τιμή 4 για το Acetamiprid.



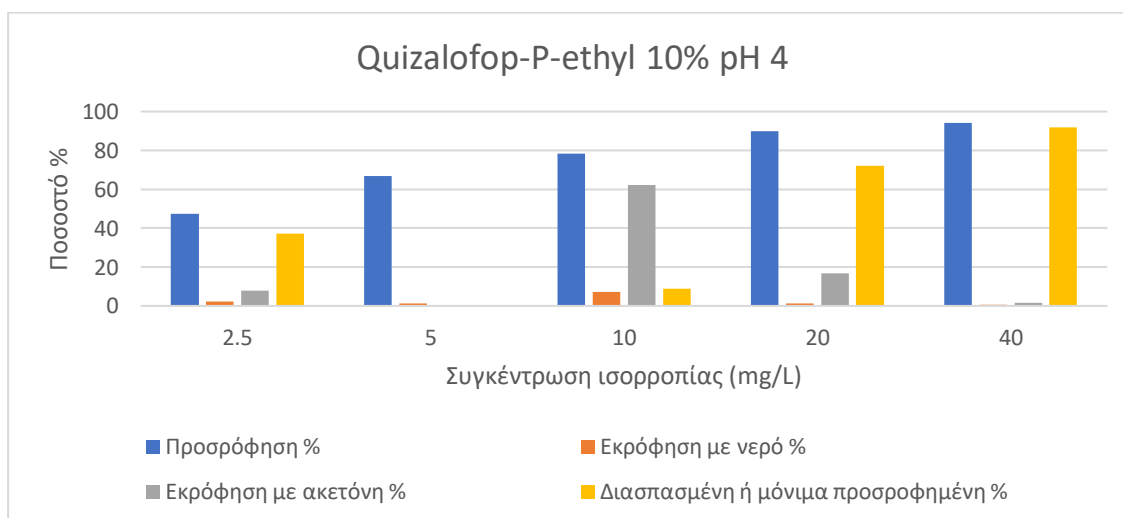
Σχήμα 16.12: Ισοζύγια μάζας προσρόφησης εκρόφησης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 1% ανά 1 g μάζας υποστρώματος και της επίδρασης του pH σε τιμή 4 για το Fluazifop-P-butyl.



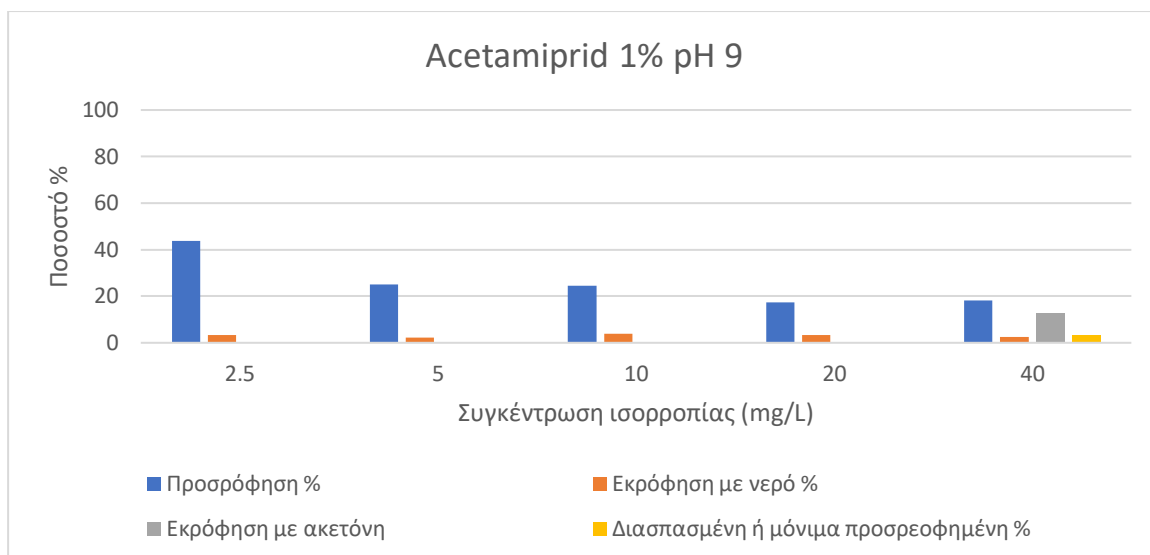
Σχήμα 16.13: Ισοζύγια μάζας προσρόφησης εκρόφησης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 10% ανά 1 g μάζας υποστρώματος και της επίδρασης του pH σε τιμή 4 για το Fluazifop-P-butyl.



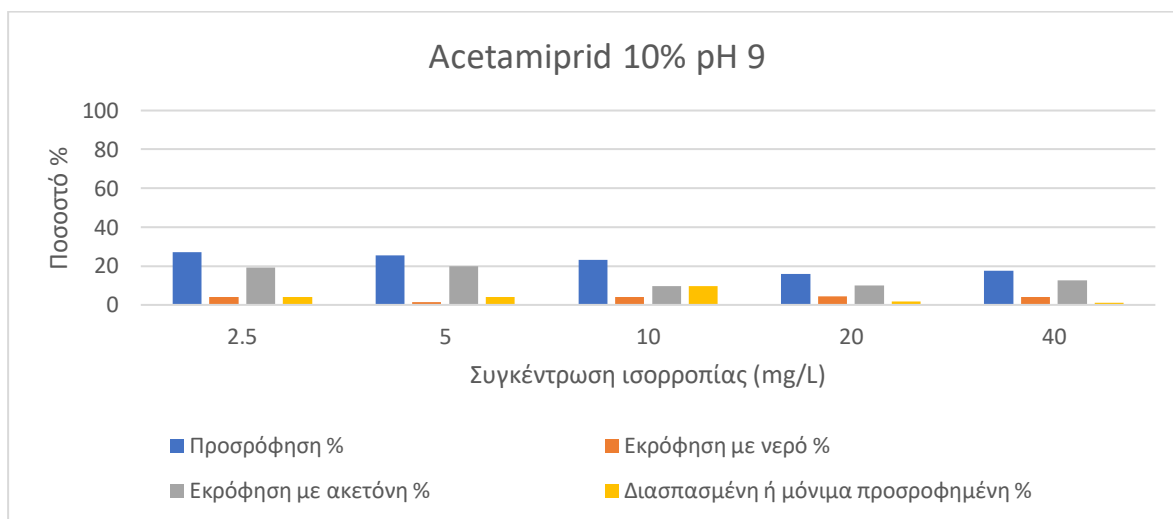
Σχήμα 16.14: Ισοζύγια μάζας προσρόφησης εκρόφησης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 1% ανά 1 g μάζας υποστρώματος και της επίδρασης του pH σε τιμή 4 για το Quizalofop-P-ethyl.



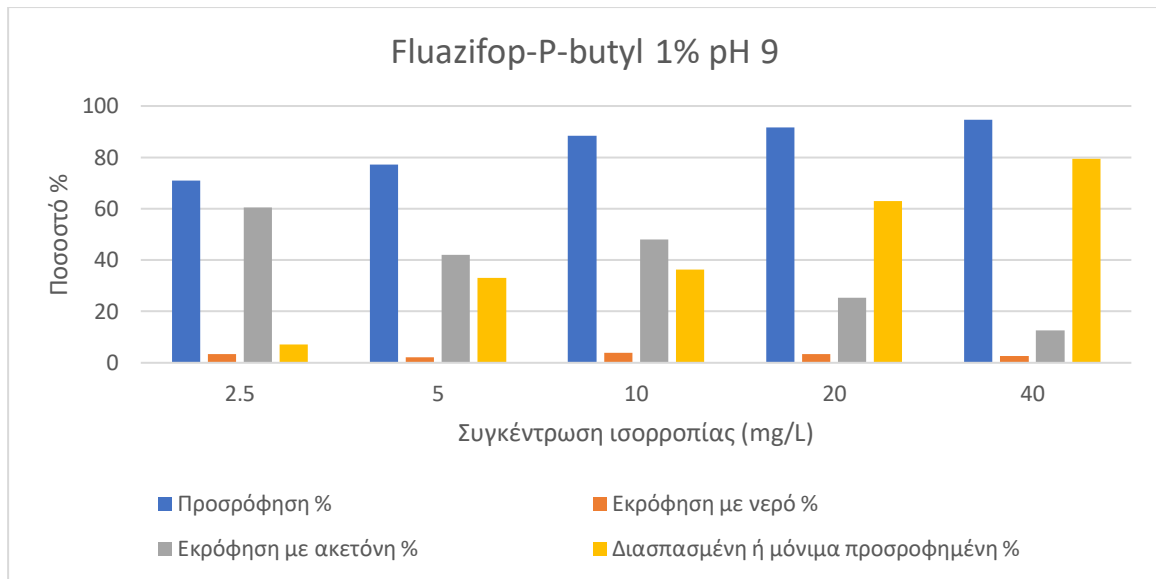
Σχήμα 16.15: Ισοζύγια μάζας προσρόφησης εκρόφησης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 10% ανά 1 g μάζας υποστρώματος και της επίδρασης του pH σε τιμή 4 για το Quizalofop-P-ethyl.



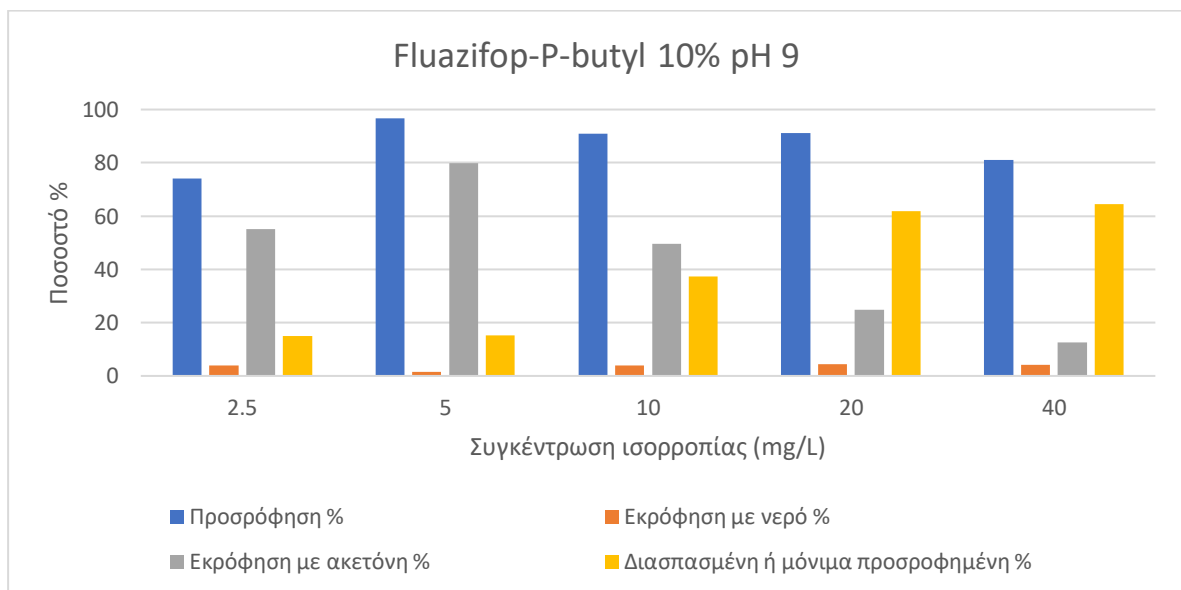
Σχήμα 16.16: Ισοζύγια μάζας προσρόφησης εκρόφησης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 1% ανά 1 g μάζας υποστρώματος και της επίδρασης του pH σε τιμή 9 για το Acetamiprid.



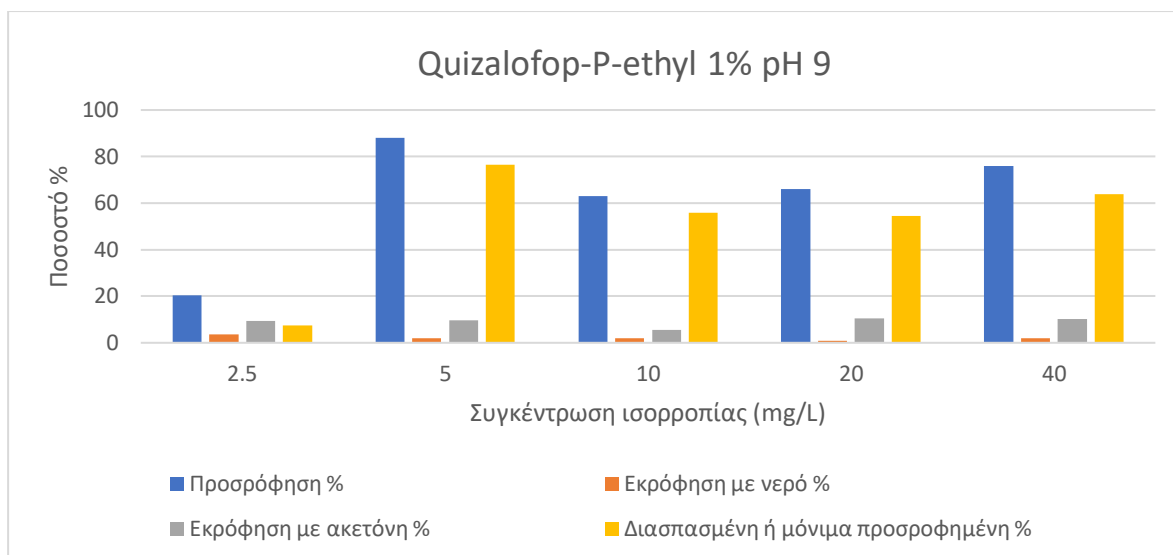
Σχήμα 16.17: Ισοζύγια μάζας προσρόφησης εκρόφησης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 10% ανά 1 g μάζας υποστρώματος και της επίδρασης του pH σε τιμή 9 για το Acetamiprid.



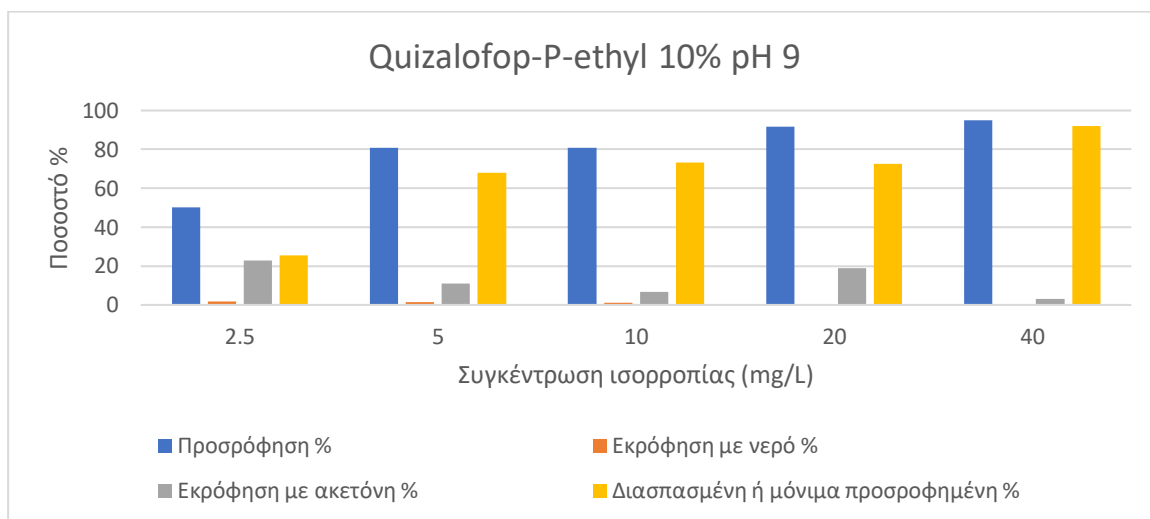
Σχήμα 16.18: Ισοζύγια μάζας προσρόφησης εκρόφισης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 1% ανά 1 g μάζας υποστρώματος και της επίδρασης του pH σε τιμή 9 για το Fluazifop-P-butyl.



Σχήμα 16.19: Ισοζύγια μάζας προσρόφησης εκρόφισης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 10% ανά 1 g μάζας υποστρώματος και της επίδρασης του pH σε τιμή 9 για το Fluazifop-P-butyl.



Σχήμα 16.20: Ισοζύγια μάζας προσρόφησης εκρόφησης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 1% ανά 1 g μάζας υποστρώματος και της επίδρασης του pH σε τιμή 9 για το Quizalofop-P-ethyl.



Σχήμα 16.21: Ισοζύγια μάζας προσρόφησης εκρόφησης για τη μελέτη της μεταβολής της μάζας του compost 10% ανά 1 g μάζας υποστρώματος και της επίδρασης του pH σε τιμή 9 για το Quizalofop-P-ethyl.

17. Συζήτηση

Το πείραμα της προσρόφησης βοηθά να αντιληφθούμε σε μεγάλο βαθμό πως θα συμπεριφερθούν οι ουσίες που επιλέχθηκαν στο φυσικό περιβάλλον παρουσία του compost στο έδαφος. Το compost ουσιαστικά αυξάνει την ήδη υπάρχουσα οργανική ύλη που έχει το έδαφος και συνεισφέρει ενεργά στη προσρόφηση. Αυτό συμβαίνει διότι τα compost αν και είναι εξαιρετικά εδαφοβελτιωτικά, αυξάνοντας την οργανική ύλη των εδαφών, τα θρεπτικά συστατικά και τη μικροβιακή βιομάζα, αλλά και βελτιώνοντας τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους δεν παύουν να διαθέτουν και σημαντική προσροφητική ικανότητα με την οποία δύναται να επιβραδύνουν ή ακόμα και να εμποδίσουν τις παρασιτοκτόνες ουσίες να εκπλυθούν στο υπέδαφος. Αυτό προσφέρει μία σειρά από πλεονεκτήματα καθώς ο χρόνος που το φυτοφάρμακο παραμένει στο χωράφι αυξάνεται άρα αυξάνεται και ο χρόνος που μπορεί να δράσει και ως εκ τούτου, υπάρχει αποφυγή μεγάλου αριθμού ψεκασμών της ίδιας ουσίας αλλά και η συνεισφορά του στην αποφυγή της ρύπανσης του περιβάλλοντος και στην κυκλική οικονομία.

Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία είναι ένα αμμο-αργιλο-πηλώδες (sandy clay loam, SCL) έδαφος, το οποίο περιέχει 46% άργιλο. Η άργιλος έχει ένα σημαντικό ρόλο ως προς την προσρόφηση ενώσεων με ιονικό χαρακτήρα, το οποίο είναι συνυφασμένο με την εκάστοτε αλλαγή του pH. Όπως είναι φανερό, οι αλλαγές στα μόρια των πολύπλοκων ενώσεων, όπως οι δραστικές ουσίες φυτοφαρμάκων επηρεάζουν την προσρόφηση και το είδος των δεσμών που αναπτύσσουν οι ουσίες με το υπόστρωμα. Ένα φαινόμενο που αρχικά πρέπει να εξεταστεί είναι αν οι δραστικές ουσίες των φυτοφαρμάκων προσροφούνται από την οργανική ύλη (μετρήσεις Kf με αύξηση της οργανικής ύλης στο υπόστρωμα) ή ανεξάρτητα από αυτή στις φαινολικές ομάδες και καρβοξυλομάδες που έχουν ρόλο στην προσρόφηση. Με βάση τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής αλλά και τη βιβλιογραφία, εξετάζονται οι τρεις δραστικές ουσίες φυτοφαρμάκων σε υποστρώματα όπως ένα SCL έδαφος αλλά και σε βιοεξανθρακώματα κλπ.

17.1 Acetamiprid

Η ουσιαστική και συχνή εφαρμογή φυτοφαρμάκων έχει ως αποτέλεσμα τη μακροχρόνια μόλυνση τους σε γεωργικά εδάφη. Η τύχη των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα εδάφη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις περιβαλλοντικές συμπεριφορές συμπεριλαμβανομένης της έκπλυσης, της βιοσυσσώρευσης, της προσρόφησης και της εκρόφησης. Μεταξύ αυτών, οι συμπεριφορές προσρόφησης και εκρόφησης διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην αξιολόγηση της τύχης και της βιοδιαθεσιμότητας των φυτοφαρμάκων στα εδάφη. Ως εκ τούτου, οι συμπεριφορές προσρόφησης και εκρόφησης φυτοφαρμάκων στα εδάφη λαμβάνουν αυξανόμενο ενδιαφέρον (Han et al., 2019).

Τα νεονικοτινοειδή είναι πλέον τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα εντομοκτόνα στον κόσμο. Δρουν μέσα στους φυτικούς ιστούς προστατεύοντας όλα τα μέρη της καλλιέργειας. Παρέχουν αποτελεσματική καταπολέμηση των παρασίτων και έχουν πολυάριθμες χρήσεις. Διαδραματίζουν ζωτικό ρόλο στον έλεγχο διαφορετικών τύπων εντόμων στη διαδικασία της φυτικής παραγωγής και διαχείρισης (Li et al., 2023). Ωστόσο, η προφυλακτική χρήση φυτοφαρμάκων ευρέος φάσματος οδηγεί σε περιβαλλοντικές ανησυχίες. Τα νεονικοτινοειδή μπορούν να έχουν υψηλή υστέρηση και ενδεχομένως να συσσωρευτούν στα εδάφη.

Δεδομένης της μαζικής κλίμακας χρήσης των νεονικοτινοειδών τόσο στις αγροτικές όσο και στις αστικές περιοχές, οι επιπτώσεις τους στην περιβαλλοντική υγεία και σε άλλους οργανισμούς μη στόχους έχουν γίνει παγκόσμια ανησυχία.

Στις μέχρι τώρα πληροφορίες που διαθέτουμε από τη βιβλιογραφία, η τρέχουσα χρήση των νεονικοτινοειδών είναι πιθανό να έχει αντίκτυπο σε ένα ευρύ φάσμα μη στοχευμένων κατηγοριών, συμπεριλαμβανομένων των επικονιαστών κλπ και ως εκ τούτου απειλεί την ισορροπία του οικοσυστήματος (Goulson, 2013).

Οι κυριότεροι παράγοντες που θα επηρεάσουν την προσρόφηση των οργανικών ιόντων από τα σωματίδια του εδάφους είναι τόσο αριθμός των σημείων προσέγγισης μεταξύ των οργανικών κατιόντων και του προφητικού όσο και τα ιδιαίτερα χημικά χαρακτηριστικά των μορίων και των κατιόντων της οργανικής ένωσης καθώς και του υποστρώματος.

Τα μόρια των φυτοφαρμάκων αποκτούν θετικά φορτία με πρωτονίωση και προωθούνται ισχυρά με ιονταλλαγή.

Οι δεσμοί υδρογόνου λαμβάνουν χώρα με το σχηματισμό γέφυρας υδρογόνου μεταξύ δύο ηλεκτραρνητικών ατόμων. Οι δεσμοί υδρογόνου είναι ασθενείς το οποίο οφείλεται τη μερική μεταφορά φορτίου σε αντίθεση με την πρωτονίωση όπου η μεταφορά φορτίου είναι πλήρης.

Η προσρόφηση και η εκρόφηση των νεονικοτινοειδών, στη συγκεκριμένη εργασία του Acetamiprid αλλά και άλλων παρόμοιων σε δομή όπως το Imidacloprid στη βιβλιογραφία, διερευνήθηκαν για να αποκαλυφθούν τα χαρακτηριστικά προσρόφησης τους και οι συσχετίσεις τους με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των εκάστοτε υποστρωμάτων (Han et al., 2019).

Το Acetamiprid ως προς τη μελέτη της αναλογίας του περιεχόμενου compost, αντίθετα με το γενικό κανόνα πως όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη του υποστρώματος αυξάνεται και η ένταση της προσρόφησης, έχει μεγαλύτερο συντελεστή προσρόφησης όταν η μάζα του compost είναι το 1% της συνολικής μάζας του υποστρώματος παρά όταν η μάζα του compost είναι το 10% της συνολικής μάζας του υποστρώματος.

Το Acetamiprid έχει μεγαλύτερο συντελεστή προσρόφησης όταν η μάζα του compost είναι το 1% της συνολικής μάζας του υποστρώματος σε pH 6,5. Το ίδιο ακριβώς αποτέλεσμα προκύπτει και με τη μεταβολή του pH στις τιμές 4 και 9. Το ποσοστό του περιεχόμενου compost στο υπόστρωμα δεν διαφοροποιεί το συντελεστή προσρόφησης για το ίδιο pH.

Παρόμοια με το αποτέλεσμα αυτό, οι Carbo et al δεν παρατήρησαν καμία σημαντική συσχέτιση μεταξύ του συντελεστή προσρόφησης ενός άλλου νεονικοτινοειδούς, του thiamethoxam, και της περιεκτικότητας των εδαφών σε οργανικό άνθρακα.

Άλλοι ερευνητές όπως οι Spark & Swift, (2002) ανέφεραν ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε άργιλο έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της κινητικότητας νεονικοτινοειδών φυτοφαρμάκων αλλά ο βαθμός στον οποίο ο διαλυτός οργανικός άνθρακας εμπλέκεται στη διαδικασία μεταφοράς δεν είναι γνωστός.

Παρά τη χαμηλή προσρόφηση, η κατακράτηση ή η διάσπαση των προσροφημένων αναλυτών παρατηρήθηκε για αρκετά νεονικοτινοειδή, γεγονός που υποδηλώνει ότι η σύνδεση αυτών των εντομοκτόνων στα εδάφη μπορεί να μην είναι πλήρως αναστρέψιμη. (Dankyi et al., 2018)

Σύμφωνα με την έρευνα των Papiernik et al., (2006) η προσρόφηση του imidacloprid και των μεταβολιτών του είναι μεγαλύτερη σε εδάφη με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα (OC) και άργιλο. Η προσρόφηση του imidacloprid και αυτών των μεταβολιτών αποδείχθηκε ότι αυξάνεται με τη γήρανση. Αυτές οι χημικές ουσίες απορροφώνται από άργιλους και οργανοάργιλους.

Είναι σημαντικό να αξιολογηθεί η περιβαλλοντική τύχη των μεταβολιτών φυτοφαρμάκων, επειδή η κινητικότητα, η ανθεκτικότητα και η τοξικότητά τους μπορεί να διαφέρουν πολύ από εκείνες της μητρικής ένωσης.

Οι Li et al., (2023) ανέφεραν ότι η απορρόφηση του thiacloprid και του imidacloprid θα μπορούσε να σχετίζεται με τις οργανικές ουσίες ή το pH στα εδάφη SCL.

Η παρουσία του δεσμού C-Cl στα εντομοκτόνα αντιπροσωπεύει μια συνολική πολική δομή. Όσο πιο πολικό είναι ένα μόριο, τόσο πιο πιθανό είναι να βρίσκεται κοντά σε φορτισμένες επιφάνειες, αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα αλληλεπιδράσεων van der Waals. Η οργανική ύλη στα εδάφη θα μπορούσε να έχει αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες προσρόφησης. Αυτό θα μπορούσε να εξηγήσει την ισχυρή σχέση μεταξύ της προσρόφησης και της περιεκτικότητας σε οργανικό άνθρακα σε αυτή τη μελέτη.

Η συσχέτιση μεταξύ παραμέτρων ημιζωής και ιδιοτήτων του εδάφους υποδεικνύει μια θετική επίδραση της περιεκτικότητας σε άργιλο και/ή της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων στους ρυθμούς αποικοδόμησης των νεονικοτινοειδών.

Άλλα υποστρώματα, όπως τα βιοεξανθρακώματα (Biochar), μπορούν να απορροφήσουν σημαντικά τα φυτοφάρμακα και να μειώσουν τη βιοδιαθεσιμότητά τους στα γεωργικά εδάφη.

Οι Li et al., (2017) αναφέρουν ότι η ισχυρή συγγένεια προσρόφησης του biochar μειώνει τη βιοδιαθεσιμότητα του thiacloprid σε εδάφη με μικρότερο χρόνο γήρανσης. Ωστόσο, δύο μήνες μετά την εφαρμογή biochar, οι συγκεντρώσεις thiacloprid στους γαιοσκώληκες που καλλιεργήθηκαν σε εδάφη τροποποιημένα με biochar ήταν υψηλότερες από εκείνες στο έδαφος ελέγχου. Αυτό το αποτέλεσμα υποδηλώνει ότι ο περιβαλλοντικός κίνδυνος του thiacloprid μπορεί να αυξηθεί λόγω της εφαρμογής biochar. Από μακροπρόθεσμη σκοπιά, οι περιβαλλοντικοί κίνδυνοι αυτών των μολυσματικών ουσιών αυξήθηκαν από το Biochar. Ως εκ τούτου, οι επιπτώσεις του

στη βιοδιαθεσιμότητα και την περιβαλλοντική τύχη του φυτοφαρμάκου πρέπει να διερευνηθούν περαιτέρω.

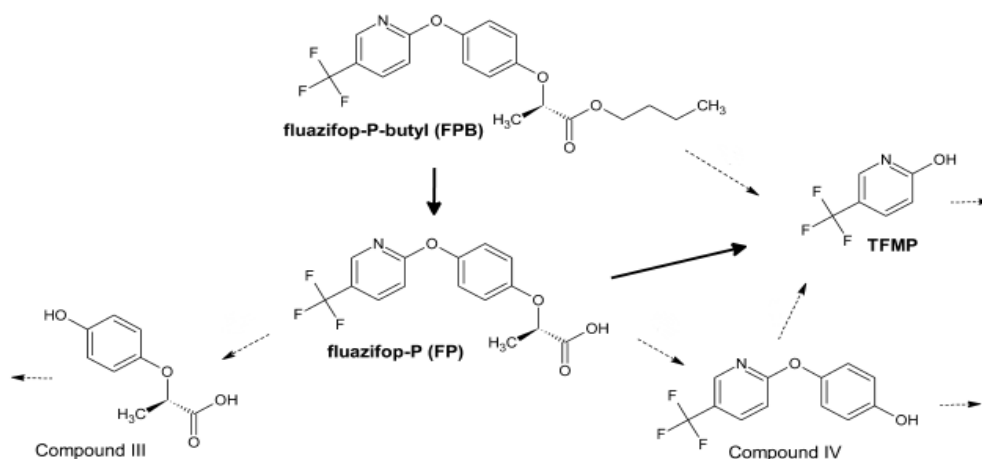
Παρόμοια διερεύνηση απαιτείται και για υποστρώματα όπως του compost που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία, διότι μακροπρόθεσμα μπορεί να δημιουργηθεί φυτοτοξικότητα και να παρουσιαστούν αντίθετα αποτελέσματα από αυτά που αναμένουμε.

17.2 Fluazifop-P-butyl

Το ζιζανιοκτόνο Fluazifop-P-butyl (FPB) χρησιμοποιείται κατά των χόρτων σε γεωργικές καλλιέργειες όπως η πατάτα, η ελαιοκράμβη και τα ζαχαρότευτλα. Περιορισμένες πληροφορίες είναι διαθέσιμες στην επιστημονική βιβλιογραφία σχετικά με την περιβαλλοντική του τύχη.

Το εκλεκτικό μεταφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο Fluazifop-P-butyl χρησιμοποιείται ενάντια σε ετήσια και πολυετή χόρτα, για παράδειγμα σε φρούτα, πλατύφυλλα, δέντρα και καλλωπιστικά. Το Fluazifop-P-butyl χρησιμοποιείται σε όλο τον κόσμο σε μια ποικιλία διαφορετικών προϊόντων. Οι διαθέσιμες πληροφορίες στην επιστημονική βιβλιογραφία σχετικά με την τύχη και τη συμπεριφορά του Fluazifop-P-butyl στο περιβάλλον είναι πολύ περιορισμένες (Badawi et al., 2015).

Ένα μεγάλο ποσοστό στα πειράματα της εκρόφησης δείχνουν ότι το Fluazifop-P-butyl διασπάται ή βρίσκεται μόνιμα προσροφημένο στα σωματίδια του εδάφους.



Εικόνα 5: Μεταβολίτες του Fluazifop-P-butyl στο έδαφος, συμπεριλαμβανομένων των κύριων προϊόντων αποδόμησης Fluazifop-P (FP) και TFMP.

Σε αντίθεση με το Acetamiprid, το Fluazifop-P-butyl στη μεταβολή αναλογίας του περιεχόμενου compost στο υπόστρωμα έδειξε σημαντική αύξηση του συντελεστή προσρόφησης K_f όταν η μάζα του compost είναι το 10% της συνολικής μάζας του υποστρώματος σε pH 6,5, με αντίστοιχα αποτελέσματα να έχουν παρατηρηθεί και στη βιβλιογραφία.

Το Fluazifop-P-butyl παρουσιάζει μεγαλύτερο συντελεστή προσρόφησης σε pH 9 με μεγαλύτερη επίδραση στο συντελεστή όταν η περιεκτικότητα του compost είναι 1%.

Οι Kah & Brown, (2007) ανέφεραν ότι η προσρόφηση ορισμένων οξέων σε $pH > pK_a + 2$ δεν είναι αμελητέα, αν και το 99% του φυτοφαρμάκου θα πρέπει να είναι σε ανιονική μορφή. Αυτό υποδηλώνει ότι (i) ορισμένα ανιόντα μπορεί να προσροφηθούν παρόλο που γενικά απωθούνται από αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες εδάφους ή/και ότι (ii) ουδέτερα είδη εξακολουθούν να υπάρχουν σε $pH > pK_a + 2$. Η ανιονική μορφή των όξινων φυτοφαρμάκων μπορεί να αλληλεπιδράσει έντονα με τη θετικά φορτισμένη επιφάνεια των οξειδίων. Η μοριακή και η ιοντική μορφή των ιονιζόμενων ενώσεων έχουν διαφορετικές πολικότητες. Επειδή η αναλογία τους ποικίλλει ανάλογα με το pH, η λιποφιλικότητα των ιονιζόμενων φυτοφαρμάκων εξαρτάται από το pH.

Για τα οξέα, οι δύο ισχυρότεροι περιγραφείς της μεταβλητότητας στην προσρόφηση ήταν (i) η λιποφιλικότητα της ένωσης (Log D) και (ii) η περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανικό άνθρακα (OC).

Στα πειράματα των de Aguiar Jr et al., (2019) που περιείχαν το Fluzifop-P-butyl με προσροφητικό υλικό φελλό τα συνολικά αποτελέσματα δείχνουν ότι οι φελλοί δύο ειδών μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτική μέθοδος αφαίρεσης φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται σήμερα.

Στη γεωργική παραγωγή, μεγάλες ποσότητες φυτοφαρμάκων καταλήγουν να μολύνουν το έδαφος, το νερό, τον αέρα και τα ζωντανά όντα. Στο περιβάλλον, οι οργανικές ενώσεις αποδομούνται από φυσικούς μικροοργανισμούς, αλλά ορισμένα φυτοφάρμακα είναι εξαιρετικά ανθεκτικά στη βιολογική αποικοδόμηση, γεγονός που εξηγεί την αυξημένη διάρκεια ζωής αυτών των ενώσεων.

17.3 Quizalofop-P-ethyl

Τα αρυλοξυφαινοξυπροπιονικά ζιζανιοκτόνα (AOPPs) είναι μια κατηγορία συστηματικών μεταφυτρωτικών ζιζανιοκτόνων, που εφαρμόζονται κυρίως για τον επιλεκτικό έλεγχο ετήσιων και πολυετών ζιζανίων χόρτου σε πλατύφυλλες καλλιέργειες αναστέλλοντας τη σύνθεση λιπαρών οξέων.

Μερικές μελέτες έχουν αναφέρει ότι η υψηλή συσσώρευση του Quizalofop-P-ethyl μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς τη φύτευση των καλλιεργειών σε χαμηλές συγκεντρώσεις και να προκαλέσει φυσιολογική και γενετική τοξικότητα σε γαιοσκώληκες, ψάρια, μέλισσες, αρουραίους κ.λπ. (Li et al., 2023)

Ο τρόπος δράσης του είναι η αναστολή της ακετυλο-CoA καρβοξυλάσης, ενός ουσιαστικού ενζύμου στη βιοσύνθεση των λιπαρών οξέων. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του Quizalofop-p-ethyl περιλαμβάνουν χαμηλή τάση ατμών, χαμηλή υδατοδιαλυτότητα και υψηλή Kow.

Στο έδαφος, το Quizalofop-p-ethyl παρουσιάζει χαμηλή έως πολύ χαμηλή ανθεκτικότητα καθώς αποικοδομείται, υπό αερόβιες συνθήκες, σε quizalofop acid σπάζοντας τον εστερικό δεσμό. Προσροφάται στα σωματίδια του εδάφους και έχει χαμηλή έως μέση κινητικότητα.

Το Quizalofop-p-ethyl μπορεί να μολύνει τα επιφανειακά ύδατα μέσω της μετατόπισης του ψεκασμού κατά τη στιγμή της εφαρμογής καθώς και μέσω γεγονότων απορροής και διάβρωσης (Mantzos et al., 2016).

Στο Quizalofop-p-ethyl παρατηρείται αύξηση του συντελεστή προσρόφησης Kf όταν η μάζα του compost είναι το 10% της συνολικής μάζας του υποστρώματος. Ίδιο αποτέλεσμα λήφθηκε και από τη μεταβολή του pH, με την υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης σε pH 4 (Στην ίδια αναλογία του περιεχόμενου compost στο υπόστρωμα (10%)).

Το Quizalofop-p-ethyl και ο κύριος μεταβολίτης του quizalofop acid θεωρούνται ως ενώσεις χαμηλού κινδύνου για γαιοσκώληκες και μη στοχευόμενους μικροοργανισμούς στο έδαφος ενώ χαρακτηρίζονται ως πολύ τοξικές και επιβλαβείς, αντίστοιχα, για τους υδρόβιους οργανισμούς. Η είσοδος και η μεταφορά του Quizalofop-p-ethyl σε πλατύφυλλα φυτά είναι ελάχιστη και μεταβολίζεται ταχέως με ρήξη εστερικού δεσμού για να σχηματίσει quizalofop οξύ (Roberts 1998).

Υπάρχουν περιορισμένα δεδομένα στη βιβλιογραφία σχετικά με την τύχη του Quizalofop-p-ethyl στο έδαφος τόσο σε εργαστηριακές όσο και σε μελέτες πεδίου.

18. Βιβλιογραφία

Aguiar, Terencio R. de, José Osmar A. Guimarães Neto, Umut Şen, Helena Pereira. ‘Study of Two Cork Species as Natural Biosorbents for Five Selected Pesticides in Water’. *Heliyon* 5, τχ. 1 (2019): e01189. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01189>.

Ayawei, Nimibofa, Augustus Newton Ebelegi, και Donbebe Wankasi. ‘Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms’. *Journal of Chemistry* 2017: 1–11. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.

Badawi, Nora, Annette E. Rosenbom, Preben Olsen, Sebastian R. Sørensen. ‘Environmental Fate of the Herbicide Fluazifop-P-Butyl and Its Degradation Products in Two Loamy Agricultural Soils: A Combined Laboratory and Field Study’. *Environmental Science & Technology* 49, τχ. 15 (2015): 8995–9003. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00406>.

Bertran, E. ‘Composting Winery Waste: Sludges and Grape Stalks*1’. *Bioresource Technology* 95, (2004): 203–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.07.012>.

Bustamante, M.A., R. Moral, C. Paredes, M.C. Vargas-García, F. Suárez-Estrella, και J. Moreno. ‘Evolution of the Pathogen Content during Co-Composting of Winery and Distillery Wastes’. *Bioresource Technology* 99, 15 (2008): 7299–7306. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.051>.

Carbo, Leandro, Eucarlos L. Martins, Eliana F. G. C. Dores, Cláudio A. Spadotto, Oscarlina L. S. Weber, Ermelinda M. De-Lamonica-Freire. ‘Acetamiprid, Carbendazim, Diuron and Thiamethoxam Sorption in Two Brazilian Tropical Soils’. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 42, τχ. 5 (2007): 499–507. <https://doi.org/10.1080/03601230701389439>.

Ceolin, Leonardo Paulino Werneck, Terencio Rebello Aguiar Junior, Maria Manuela Morais, Joana Rosado, Ana Denise Veloso, Berenice Ferreira Paulino, Lucas Luscher Martins. ‘Biotite (Black Mica) as an Adsorbent of Pesticides in Aqueous Solution’. *Water, Air, & Soil Pollution* 226, τχ. 8 (2015): 231. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2489-0>.

Chemical safety: Pesticides. (2022, September 15). <https://www.who.int/news-room/questions-and-answers/item/chemical-safety-pesticides>

Cheng, Haomiao, Guanlong Tang, Shengsen Wang, Jörg Rinklebe, Tengyi Zhu, Ling Cheng, Shaoyuan Feng. ‘Combined Remediation Effects of Biochar and Organic Fertilizer on Immobilization and Dissipation of Neonicotinoids in Soils’. *Environment International* 169 (2022): 107500. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107500>.

Colosio, Claudio, Federico Maria Rubino, και Angelo Moretto. ‘Pesticides’. *International Encyclopedia of Public Health*, 454–62. Elsevier, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803678-5.00329-5>.

Dankyi, Enock, Chris Gordon, Derick Carboo, Vitus A. Apalangya, Inge S. Fomsgaard. ‘Sorption and Degradation of Neonicotinoid Insecticides in Tropical Soils’. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 53, τχ. 9 (2018): 587–94. <https://doi.org/10.1080/03601234.2018.1473965>.

Darine, Trabelsi, Cherni Alaeddine, Barhoumi Fethi, και Mhamdi Ridha. ‘Fluazifop-P-Butyl (Herbicide) Affects Richness and Structure of Soil Bacterial Communities’. *Soil Biology and Biochemistry* 81 (2015): 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2014.10.030>.

De Iseppi, Alberto, Giovanna Lomolino, Matteo Marangon, και Andrea Curioni. ‘Current and Future Strategies for Wine Yeast Lees Valorization’. *Food Research International* 137 (2020): 109352. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109352>.

Devesa-Rey, R., X. Vecino, J.L. Varela-Alende, M.T. Barral, J.M. Cruz, και A.B. Moldes. ‘Valorization of Winery Waste vs. the Costs of Not Recycling’. *Waste Management* 31,11 (2011): 2327–35. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.06.001>.

Felix, Manuel, Inmaculada Martínez, Ana Sayago, και M. Ángeles Fernández Recamales. ‘Wine Lees: From Waste to O/W Emulsion Stabilizer’. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 74 (2021): 102810. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2021.102810>.

Goulson, Dave. ‘REVIEW: An Overview of the Environmental Risks Posed by Neonicotinoid Insecticides’. David Kleijn. *Journal of Applied Ecology* 50, τχ. 4 (2013): 977–87. <https://doi.org/10.1111/1365-2664.12111>.

Han, Lingxi, Qiqing Ge, Jiajia Mei, Yanli Cui, Yongfei Xue, Yunlong Yu, Hua Fang. 'Adsorption and Desorption of Carbendazim and Thiamethoxam in Five Different Agricultural Soils'. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 102, τχ. 4 (2019): 550–54. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02568-3>.

Horsak, R. D., Bedient, P. B., Hamilton, M. C., & Thomas, F. B. (1964). Pesticides. *Environmental Forensics*, 143–165. doi:10.1016/b978-012507751-4/50030-6

Jeschke, P, και R Nauen. '5.3 Neonicotinoid Insecticides',

Kah, M., και C. D. Brown. 'Adsorption of Ionisable Pesticides in Soils'. Στο *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, George W. Ware, David M. Whitacre, Lilia A. Albert, Pim de Voogt, Charles P. Gerba, O. Hutzinger, James B. Knaak. 188:149–217. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. New York, NY: Springer New York, 2006. https://doi.org/10.1007/978-0-387-32964-2_5.

Kah, Melanie, Colin D. Brown. 'Prediction of the Adsorption of Ionizable Pesticides in Soils'. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, τχ. 6 (2007): 2312–22. <https://doi.org/10.1021/jf063048q>.

Li, Yang, Yadong Li, Guihong Bi, Timothy J. Ward, Lin Li. 'Adsorption and Degradation of Neonicotinoid Insecticides in Agricultural Soils'. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25671-9>.

Li, Yao, Yulong Zhu, Xingang Liu, Xiaohu Wu, Fengshou Dong, Jun Xu, Yongquan Zheng. 'Bioavailability Assessment of Thiacloprid in Soil as Affected by Biochar'. *Chemosphere* 171 (2017): 185–91. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.071>.

Mtimkulu, Y., A.H. Meyer, A.R. Mulidzi, P.L. Shange, και F. Nchu. 'Assessing and Monitoring the Effects of Filter Material Amendments on the Biophysicochemical Properties during Composting of Solid Winery Waste under Open Field and Varying Climatic Conditions'. *Waste Management* 59 (2017): 59–69. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.042>.

Oleo-Mac. (2020, September 22). Working in the vineyard: month-by-month activities. Emak. <https://www.myoleo-mac.com/int/green-ideas/working-vineyard-month-month-activities/>

Papiernik, Sharon K., William C. Koskinen, Lucia Cox, Pamela J. Rice, Sharon A. Clay, Nancy R. Werdin-Pfisterer, Kristen A. Norberg. ‘Sorption–Desorption of Imidacloprid and Its Metabolites in Soil and Vadose Zone Materials’. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, τχ. 21 (2006): 8163–70. <https://doi.org/10.1021/jf061670c>.

PPDB Pesticide Properties DataBase. University of Hertfordshire. 2020. Available online: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb>

Rai, Raveendra Kumar, Vijay P. Singh, και Alka Upadhyay. ‘Soil Analysis’. *Planning and Evaluation of Irrigation Projects*, 505–23. Elsevier, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811748-4.00017-0>.

Ramasubramanian, T. ‘Impact of Organic Manures on the Persistence of Imidacloprid in the Sandy Clay Loam Soil of Tropical Sugarcane Crop Ecosystem’. *Environmental Monitoring and Assessment* 192, τχ. 6 (2020): 403. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08374-3>.

Roberts T (1998) *Metabolic pathways of agrochemicals, part one, herbicides and plant growth regulators*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge

Shang, Yuhong, Congjun Yang, Zhihang Liu, Jiqing Song, Pingliang Li, Lingxu Li, Fei Zhou. ‘New Evidence for Primordial Action Site of Fluazifop-P-Butyl on *Acanthospermum Hispidum* Seedlings: From the Effects on Chlorophyll Fluorescence Characteristics and Histological Observation’. *Pesticide Biochemistry and Physiology* 142 (2017): 170–75. <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2017.07.006>.

Sherwani, Shariq I., Ibrahim A. Arif, και Haseeb A. Khan. ‘Modes of Action of Different Classes of Herbicides’. *Herbicides, Physiology of Action, and Safety*, Andrew Price, Jessica Kelton, και Lina Sarunaite. InTech, 2015. <https://doi.org/10.5772/61779>.

Siedt, Martin, Andreas Schäffer, Kilian E.C. Smith, Moritz Nabel, Martina Rob-Nickoll, και Joost T. van Dongen. ‘Comparing Straw, Compost, and Biochar

Regarding Their Suitability as Agricultural Soil Amendments to Affect Soil Structure, Nutrient Leaching, Microbial Communities, and the Fate of Pesticides’. *Science of The Total Environment* 751 (2021): 141607. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141607>.

Smith AE, Secoy DM. Forerunners of pesticides in classical Greece and Rome. *J Agric Food Chem*. 1975 Nov-Dec;23(6):1050-5. doi: 10.1021/jf60202a004. PMID: 1104693.

Smith, Allan E., και Diane M. Secoy. ‘Forerunners of Pesticides in Classical Greece and Rome’. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 23, 6 (1975): 1050–55. <https://doi.org/10.1021/jf60202a004>.

Spark, K, R Swift. ‘Effect of Soil Composition and Dissolved Organic Matter on Pesticide Sorption’. *The Science of The Total Environment* 298, τχ. 1–3 (2002): 147–61. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00213-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00213-9).

Srikhaow, Assadawoot, Wasitthi Chaengsawang, Tanongkiat Kiatsiriroat, Puangrat Kajitvichyanukul, Siwaporn M. Smith. ‘Adsorption Kinetics of Imidacloprid, Acetamiprid and Methomyl Pesticides in Aqueous Solution onto Eucalyptus Woodchip Derived Biochar’. *Minerals* 12, 5 (2022): 528. <https://doi.org/10.3390/min12050528>.

Troilo, Marica, Graziana Difonzo, Vito M. Paradiso, Carmine Summo, και Francesco Caponio. ‘Bioactive Compounds from Vine Shoots, Grape Stalks, and Wine Lees: Their Potential Use in Agro-Food Chains’. *Foods* 10, 2 (2021): 342. <https://doi.org/10.3390/foods10020342>.

University of Hertfordshire. (n.d.). Acetamiprid. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/11.htm>

University of Hertfordshire. (n.d.-b). Fluazifop-P-butyl (Ref: R154875). <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/324.htm>

University of Hertfordshire. (n.d.-c). Quizalofop-P-ethyl (Ref: DPX 79376). <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/583.htm>

USEPA—United States Environmental Protection Agency. Pesticide Fact Sheet—Cymoxanil. In EPA Pesticide Fact Sheets; 1988. Available online: www.epa.gov/pesticides/factsheets

Vischetti, Costantino, Elga Monaci, Cristiano Casucci, Arianna De Bernardi, Alessandra Cardinali. ‘Adsorption and Degradation of Three Pesticides in a Vineyard Soil and in an Organic Biomix’. *Environments* 7, 12 (2020): 113. <https://doi.org/10.3390/environments7120113>.

Vryzas, Zisis. ‘Pesticide Fate in Soil-Sediment-Water Environment in Relation to Contamination Preventing Actions’. *Current Opinion in Environmental Science & Health* (2018): 5–9. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.03.001>.

Wallace, D.R. ‘Acetamiprid’. *Encyclopedia of Toxicology*, 30–32. Elsevier, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00091-9>.

Wang, Jianlong, Xuan Guo. ‘Adsorption Isotherm Models: Classification, Physical Meaning, Application and Solving Method’. *Chemosphere* 258 (Νοέμβριος 2020): 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.

Wei, Mengyuan, Tingting Ma, Qian Ge, Caihong Li, Kekun Zhang, Yulin Fang, Xiangyu Sun. ‘Challenges and Opportunities of Winter Vine Pruning for Global Grape and Wine Industries’. *Journal of Cleaner Production* 380 (2022): 135086. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135086>.

Wu, Peiling, Pengsi Wang, Mengying Gu, Jian Xue, Xiaoli Wu. ‘Human Health Risk Assessment of Pesticide Residues in Honeysuckle Samples from Different Planting Bases in China’. *Science of The Total Environment* 759 (2021): 142747. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142747>.

Xu, Xinyun, Jiahao Wang, Ting Yu, Haohan Nian, Hui Zhang, Guangli Wang, Feng Li. ‘Characterization of a Novel Aryloxyphenoxypropionate Herbicide-Hydrolyzing Carboxylesterase with R-Enantiomer Preference from *Brevundimonas* Sp. QPT-2’. *Process Biochemistry* 82 (2019): 102–9. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.03.013>.

Ye, Zhijing, Yunxuan Qin, Roland Harrison, Richard Hider, Alaa El-Din A. Bekhit. ‘Characterization of Bioactive Compounds in Lees from New Zealand Wines with

Different Vinification Backgrounds'. *Antioxidants* 11. 12 (2022): 2335.
<https://doi.org/10.3390/antiox11122335>.

Yu, Xinyue, Chen Huang, Liang Wu, Sijia Hua, Jing Ye, Liang Meng, Chao Xu. 'Effects of the Herbicides Quizalofop-p-Ethyl and Quizalofop-Ethyl on the Physiology, Oxidative Damage, Synthesis, and Release of Microcystin-LR in *Microcystis Aeruginosa*'. *Science of The Total Environment* 776 (2021): 146036.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146036>.

Zhu, Lizhen, Chengju Wang, Hongyun Jiang, Lan Zhang, Liangang Mao, Yanning Zhang, Suzhen Qi, Xingang Liu. 'Quizalofop-P-Ethyl Induced Developmental Toxicity and Cardiotoxicity in Early Life Stage of Zebrafish (*Danio Rerio*)'. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 238 (2022): 113596.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113596>.

Αναγνωστόπουλος Χ. «Ανάπτυξη μεθόδων για τον προσδιορισμό ξενοβιοτικών ουσιών σε τρόφιμα για βρέφη και παιδιά μικρής ηλικίας», Διδακτορική Διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθηνά 2012

Χατζιωάννου – Κουμπάρη, Ενόργανη ανάλυση, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα 2014