



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ
ΚΑΙ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ
ΑΓΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΗ**

ΜΙΛΤΙΑΔΗΣ Σ. ΤΖΙΟΥΒΑΛΕΚΑΣ
Χημικός μηχανικός

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2011

Ημερομηνία **αίτησης** του κ. Μιλτιάδη Σ. Τζιουβαλέκα : 9/2/2006

Ημερομηνία ορισμού **Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής** Γ.Σ.Ε.Σ. : 7/4/2006

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Τρ. Αλμπάνης, Καθηγητής, τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Μέλη:

Ι. Κωνσταντίνου, Αναπληρωτής καθηγητής του τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Ελλάδας

Ν. Τσιρόπουλος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Γεωπονίας – Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ημερομηνία **ορισμού θέματος**: 7/4/2006

Θέμα: «Ανάπτυξη προχωρημένων τεχνικών φυσικοχημικών δοκιμών και υπολειμματικότητα αγροχημικών ουσιών σε εδάφη»

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ Γ.Σ.Ε.Σ.:

1. Τριαντάφυλλος Αλμπάνης, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (Επιβλέπων Καθηγητής)
2. Ιωάννης Κωνσταντίνου, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων Πανεπιστήμιο Δυτ. Ελλάδας, (μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής)
3. Νικόλαος Τσιρόπουλος, Αναπλ. Καθηγητής, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας (μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής)
4. Κωνσταντίνος Σταλίκας, Αναπλ. Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων
5. Αθανάσιος Βλεσσίδης, Αναπλ. Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων
6. Δήμητρα Λαμπροπούλου, Λέκτορας, Τμήμα Χημείας, Αριστ. Παν/μιο Θεσσαλονίκης
7. Βασίλειος Σακκάς, Λέκτορας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 29/6/2011.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Τριαντάφυλλου Αλμπάνη, τον οποίο ευχαριστώ θερμότατα όχι μόνο για το ενδιαφέρον και τη βοήθειά του σε όλη τη διάρκεια της έρευνας αλλά και για την ευκαιρία που μου έδωσε να την πραγματοποιήσω. Η διατριβή πραγματοποιήθηκε σε δύο εργαστήρια. Αρχικά στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων έγινε η εκπαίδευση πάνω στις μεθοδολογίες, η παρασκευή των προτύπων και οι δοκιμές τους στον αέριο χρωματογράφο. Στο εργαστήριο αναλύσεως εδαφών του Ινστιτούτου Χαρτογράφησης (ΙΧΤΕΛ) του ΕΘΙΑΓΕ στη Λάρισα έγινε στη συνέχεια η επικύρωση των μεθοδολογιών και οι εκχυλίσεις και αναλύσεις των δειγμάτων.

Σκοπός της διατριβής αποτελεί η ανάπτυξη κατάλληλων τεχνικών για ανίχνευση και ποσοτικό προσδιορισμό των υπολειμμάτων αγροχημικών ουσιών σε εδάφη και νερά (φυσικά και άρδευσης) στην περιφέρεια της Θεσσαλίας με ιδιαίτερη έμφαση στις περιοχές που διέρχεται ο Πηνειός ποταμός.

Η διατριβή αποτελείται από δύο μέρη. Το πρώτο είναι θεωρητικό και περιλαμβάνει την περιγραφή της αγοράς των φυτοφαρμάκων σήμερα, τη νομοθεσία που διέπει τη διακίνηση και εφαρμογή τους και των προβλημάτων που έχουν προκύψει από αυτή, τη βιβλιογραφική ανασκόπηση των τεχνικών που εφαρμόζονται στα πεδία των αναλύσεων που μας ενδιαφέρουν (νερό – έδαφος), την περιγραφή των τεχνικών που επιλέχθηκαν να εφαρμοστούν στην παρούσα έρευνα και τέλος μια σχετικά αναλυτική παρουσίαση της στενότερης σχέσης που συνδέει το έδαφος το νερό και τα φυτοφάρμακα.

Το δεύτερο μέρος που είναι το πειραματικό αποτελείται από την ανάπτυξη της μεθόδου της δειγματοληψίας, των υλικών, των χρωματογραφικών συνθηκών μέτρησης, την επικύρωση των μεθόδων και τέλος τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις.

Για την ανάλυση των υδατικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης με δίσκους C₁₈ και με διαλύτες-εκλουστές μίγμα διχλωρομεθάνιου - οξικού αιθυλεστέρα σε αναλογία όγκων 1:1. Τελικά γίνεται αλλαγή σε εξάνιο μετά τη συμπύκνωση του εκχυλίσματος. Συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν συνολικά 100 υδατικά δείγματα, 71 από το ποτάμι και 29 από γεωτρήσεις.

Για την ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της εκχύλισης με μηχανική ανακίνηση και υποβοήθηση υπερήχων με διαλύτη μίγμα ακετόνης – διχλωρομεθάνιου σε αναλογία όγκων 1:1. Τελικά μετά τον καθαρισμό και την έκλυση με μίγμα ακετόνης – εξανίου (1:1) γίνεται αλλαγή στην τελική συμπύκνωση σε τελικό διαλύτη εξάνιο. Συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν συνολικά 135 εδαφικά δείγματα.

Ακολουθεί συζήτηση για τα αποτελέσματα και ανασκόπηση της όλης εργασίας καθώς και των στόχων που είχαν τεθεί αρχικά.

Ευχαριστώ όλους αυτούς που βοήθησαν να πραγματοποιηθεί η διατριβή αυτή.

Τα μέλη της Συμβουλευτικής Επιτροπής της διατριβής για τις χρησιμότερες παρατηρήσεις και υποδείξεις τους. Τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Φυσικών Πόρων & Περιβάλλοντος του Παν/μίου Ιωαννίνων κ. Ιωάννη Κωνσταντίνου. Τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας του Παν/μίου Θεσσαλίας κ. Νικόλαο Τσιρόπουλο.

Επίσης θερμότατα ευχαριστώ τον Επίκουρο Καθηγητή του Χημικού τμήματος κ. Ευάγγελο Οικονόμου.

Ευχαριστώ θερμά την άμεση συνεργάτιδά μου καθ' όλη τη διάρκεια της έρευνας, τη Λέκτορα του Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης κα. Δήμητρα Λαμπροπούλου για την επίλυση όλων των προβλημάτων που παρουσιάστηκαν. Η εμπειρία της με βοήθησε καθοριστικά και πολύπλευρα. Επίσης ευχαριστώ όλους τους συνεργάτες στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας και ιδιαίτερα τον Λέκτορα κ. Βασίλη Σακκά.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω έναν άνθρωπο που είχα την τιμή και χαρά να με διδάξει συναδελφικά και ανθρώπινα από την πρώτη στιγμή της επαγγελματικής μου σταδιοδρομίας μέχρι και σήμερα, τον μέχρι πρόσφατα προϊστάμενό μου και Αναπλ. Ερευνητή του ΕΘΙΑΓΕ κ. Θεόδωρο Μητσιμπόνα. Επίσης τους Ερευνητές του ΕΘΙΑΓΕ κκ. Θεόδωρο Καρυώτη και Θανάση Χαρούλη για την πολύχρονη συνεργασία.

Ευχαριστώ επίσης τους Διευθυντές του ΙΧΤΕΛ κκ. Κων/νο Ηλιάδη και Χρίστο Τσαντήλα για τις διευκολύνσεις που μου παρείχαν.

Οι συνεργάτες και συνάδελφοί μου στο εργαστήριο αναλύσεως εδαφών της Λάρισας αξίζουν σίγουρα τις ευχαριστίες μου για τη βοήθεια και την ηθική υποστήριξή τους.

Ξεχωριστές ευχαριστίες οφείλω στον καλό φίλο, Αναπληρωτή Καθηγητή Ακτινολογίας στο Πανεπιστήμιο Κρήτης κ. Απόστολο Καραντάνα, γιατί με ενέπνευσε και μου έδειξε το δρόμο της σκληρής δουλειάς με στόχο την αδιάλειπτη βελτίωση και πρόοδο.

Τέλος φτάνοντας στα πολύ κοντινά μου πρόσωπα δε μπορώ να μην ευχαριστήσω τους γονείς μου αλλά πιο πολύ ακόμη την οικογένειά μου, τη σύζυγό μου Εύα και τα παιδιά μου Κατερίνα και Στέλιο για την υπομονή τους όλα αυτά τα χρόνια που με στερήθηκαν τις ώρες των πειραμάτων, αλλά και για την ηθική τους υποστήριξη. Η συμπαράσταση αυτή ήταν για μένα κάτι παραπάνω από απαραίτητη αλλά και καθοριστική.

Λάρισα - Ιωάννινα 2011
Μιλτιάδης Σ. Τζιουβαλέκας

Π Ι Ν Α Κ Α Σ Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Ω Ν

Κεφάλαιο	Τίτλος	Σελίδα
	ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
	ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	5
	ΠΕΡΙΛΗΨΗ	19
	ABSTRACT	23
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ		
1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	29
1.1	Γενικά περί φυτοφαρμάκων	29
1.2	Νομοθετικό πλαίσιο	31
1.3	Παραγωγή και χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων	34
1.3.1	Παγκόσμια αγορά	34
1.3.2	Ευρωπαϊκή αγορά	35
1.3.3	Ελληνική αγορά	39
1.4	Ταξινόμηση και κατηγορίες παρασιτοκτόνων	42
1.4.1	Ζιζανιοκτόνα	43
1.4.1.1	Ταξινόμηση των ζιζανιοκτόνων	44
1.4.2	Εντομοκτόνα	56
1.4.2.1	Ταξινόμηση των εντομοκτόνων	57
1.4.3	Μυκητοκτόνα	66
1.4.3.1	Ταξινόμηση των μυκητοκτόνων	67
1.5	Υπολείμματα φυτοφαρμάκων στο οικοσύστημα	74
1.5.1	Έδαφος	74
1.5.2	Επιφανειακά και υπόγεια ύδατα	74
1.5.3	Φυτικά προϊόντα	78
1.6	Επιπτώσεις στο περιβάλλον από την ύπαρξη φυτοφαρμάκων	85
1.6.1	Επιπτώσεις στους ζώντες οργανισμούς	85
1.6.2	Διαταραχή της τροφικής αλυσίδας	87
1.6.3	Οι οικολογικές επιπτώσεις προκαλούν αντιδράσεις	87
1.7	Σκοπός και αντικείμενο της έρευνας	88
2	ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	91
2.1	Γενικά	91
2.2	Εκχύλιση εδαφικών δειγμάτων	93
2.2.1	Εκχύλιση Soxhlet	94
2.2.2	Εκχύλιση με μηχανική ανακίνηση (flask-shaking), εκχύλιση με χρήση υπερήχων (ultrasonic extraction) και συνδυασμός των δύο παραπάνω τεχνικών	95

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

2.2.3	Αυτόματη εκχύλιση Soxhlet (Soxtec)	96
2.2.4	Εκχύλιση με υποβοήθηση μικροκυμάτων (microwave assisted extraction)	98
2.2.5	Εκχύλιση Soxhlet με υποβοήθηση μικροκυμάτων (microwave assisted Soxhlet extraction)	99
2.2.6	Εκχύλιση πεπιεσμένου ρευστού (pressurized fluid extraction)	99
2.2.7	Εκχύλιση υπερκρίσιμου ρευστού (supercritical fluid extraction)	101
2.2.8	Μικροεκχυλιστικές (miniaturized) τεχνικές	104
2.3	Εκχύλιση υδατικών δειγμάτων	105
2.3.1	Υγρή-υγρή εκχύλιση (LLE)	105
2.3.2	Εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (solid-phase extraction)	107
2.3.3	Μικρο-εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (solid-phase micro-extraction)	111
3	Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΑΚΙΝΗΣΗΣ (SHAKE-FLASK) ΚΑΙ ΥΠΕΡΗΧΩΝ (ULTRASONIC) ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	115
3.1	Γενικά	115
3.2	Εκχύλιση με μηχανική ανακίνηση	116
3.3	Εκχύλιση με υπερήχους (ultrasonic extraction)	118
3.4	Συνδυασμένη εκχύλιση με μηχανική ανακίνηση και υπερήχους	119
3.5	Στάδιο καθαρισμού	120
3.6	Επιλογή διαλύτη ή μίγματος διαλυτών	121
4	Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΔΙΑ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ (SPE) ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	127
4.1	Γενικά	127
4.2	Παράμετροι που επηρεάζουν την εκχύλιση SPE	132
4.2.1	Η επίδραση του pH στην εκχύλιση SPE	132
4.2.2	Η επίδραση του όγκου του δείγματος	133
4.2.3	Παρεμποδίσσεις από άλλες ενώσεις που συνυπάρχουν στο δείγμα	133
4.2.4	Επίδραση της ιονικής ισχύος του δείγματος	134
4.2.5	Επίδραση του ρυθμού ροής του δείγματος	135
4.3	Εφαρμογές της τεχνικής στη βιβλιογραφία	135
5	ΕΔΑΦΟΣ - ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ	137
5.1	Γενικά	137
5.2	Σημαντικές παράμετροι	139
5.2.1	Σταθερά κατανομής (K_d)	139
5.2.2	Συντελεστής δέσμευσης οργανικού άνθρακα του εδάφους (K_{oc})	140
5.2.3	Ισόθερμες προσρόφησης	141
5.2.4	Παράμετρος GUS (groundwater ubiquity score)	142
5.2.5	Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού (K_{ow})	142
5.2.6	Σταθερά του νόμου του Henry (K_H)	143

5.2.7	Τάση ατμών	144
5.3	Παραμονή - διατήρηση (persistence)	145
5.4	Συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων μετά την εφαρμογή τους. Διεργασίες και παράγοντες που την επηρεάζουν	146
5.4.1	Διεργασίες συσσώρευσης	147
5.4.1.1	Προσρόφηση	147
5.4.1.2	Εκρόφηση	150
5.4.2	Διεργασίες μετακίνησης	151
5.4.2.1	Διάχυση	151
5.4.2.2	Πτητικοποίηση	152
5.4.2.3	Έκπλυση	154
5.4.2.4	Διάβρωση του εδάφους και επιφανειακή απορροή	155
5.4.2.5	Απορρόφηση από τα φυτά	158
5.4.3	Διεργασίες διάσπασης	159
5.4.3.1	Φωτοχημική διάσπαση ή φωτόλυση	161
5.4.3.2	Χημική διάσπαση	162
5.4.3.3	Υδρόλυση	163
5.4.3.4	Βιολογική διάσπαση	163
5.4.4	Καταβύθιση	165

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	169
6.1	Γενικά	169
6.2	Εύρος καλλιιεργειών	170
6.3	Σημεία δειγματοληψίας	172
6.4	Περιγραφή της δειγματοληψίας των εδαφικών δειγμάτων	180
6.5	Χρονική κατανομή της δειγματοληψίας των εδαφικών δειγμάτων	183
6.6	Περιγραφή της δειγματοληψίας των υδατικών δειγμάτων	185
6.7	Χρονική κατανομή της δειγματοληψίας των υδατικών δειγμάτων	188
6.8	Μετεωρολογικά δεδομένα και μετρήσεις παροχής του ποταμού	190
6.9	Επιλογή των δραστικών ουσιών – στόχων	193
6.9.1	Άλλες ουσίες που εφαρμόζονται στην περιοχή	194
7	ΟΡΓΑΝΑ - ΥΛΙΚΑ – ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	195
7.1	Αντιδραστήρια – Υλικά	195
7.1.1	Διαλύτες	195
7.1.2	Αντιδραστήρια	195
7.1.3	Αέρια	195
7.1.4	Πρότυπα	196
7.1.5	Υλικά	196

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

7.2	Όργανα – Συσκευές	197
7.3	Γυάλινος εξοπλισμός	199
8	ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ - ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΟΥ GC/MS	201
8.1	Χρωματογραφικές συνθήκες	201
8.2	Επικύρωση της απόδοσης του οργάνου GC/MS	207
9	ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΑΚΙΝΗΣΗΣ (SHAKE-FLASK), ΚΑΙ ΥΠΕΡΗΧΩΝ (ULTRASONIC), ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	211
9.1	Γενικά	211
9.2	Εφαρμογή της μεθόδου στο εργαστήριο.	213
9.2.1	Αντιδραστήρια	213
9.2.2	Διαδικασία	213
9.3	Επικύρωση της μεθόδου με ανακτήσεις των ουσιών	218
9.4	Ποσοτικός προσδιορισμός - Αποτελέσματα	227
10	ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΔΙΑ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ (SPE) ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΤΟΥ ΠΗΝΕΙΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΑΡΔΕΥΤΙΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ	243
10.1	Γενικά	243
10.2	Εφαρμογή της μεθόδου στο εργαστήριο	244
10.2.1	Αντιδραστήρια – υλικά	244
10.2.2	Διαδικασία	244
10.3	Επικύρωση της μεθόδου	247
10.3.1	Επίδραση του pH του δείγματος στην εκχύλιση	247
10.3.2	Επικύρωση της μεθόδου με ανακτήσεις των ουσιών	248
10.4	Ποσοτικός προσδιορισμός - Αποτελέσματα	255
11	ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΑΝΩ ΣΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	257
11.1	Εισαγωγή	257
11.1.1	Η Βιβλιογραφία για τον Πηνειό	259
11.1.2	Γενικές παρατηρήσεις	259
11.2	Συγκεντρωτικά στοιχεία	260
11.3	Παράμετροι των δραστικών ουσιών-στόχων που σχετίζονται με τη συμπεριφορά τους στο έδαφος και τα υδατικά συστήματα	262
11.4	Συζήτηση επί των αποτελεσμάτων ανά δραστική ουσία	274
11.4.1	Chloroacetamides (χλωροακεταμίδια)	274
11.4.1.1	Acetochlor	274
11.4.1.2	Alachlor	276

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

11.4.1.3	S-Metolachlor	279
11.4.2	Triazines (τριαζίνες)	280
11.4.2.1	Prometryn	281
11.4.2.2	Terbuthylazine	284
11.4.3	Dinitroanilines (δινιτροανιλίνες)	285
11.4.3.1	Ethalfuralin	286
11.4.3.2	Trifluralin	287
11.4.4	Organophosphates (οργανοφωσφορικά)	289
11.4.4.1	Chlorpyrifos-ethyl	289
11.4.5	Triazoles (τριαζόλες)	290
11.4.5.1	Myclobutanil	291
11.4.6	Organochlorines (metabolites) (οργανοχλωριωμένα) (μεταβολίτες)	291
11.4.6.1	4,4'-DDE (pp-DDE)	292
11.4.7	Πυρεθρίνες	293
11.5	Συζήτηση επί των αποτελεσμάτων ανά καλλιέργεια	293
11.5.1	Μονοετείς καλλιέργειες	293
11.5.1.1	Βαμβάκι	293
11.5.1.2	Καλαμπόκι	296
11.5.1.3	Σιτάρι	297
11.5.2	Δενδροκαλλιέργειες	298
11.6	Εκτίμηση κινδύνου ρύπανσης	300
11.7	Τελικά συμπεράσματα	302
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	305
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ	333
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2: ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΠΙΚΥΡΩΣΗΣ	367

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Πίνακας	Τίτλος	Σελίδα
1.1	Παγκόσμια κατανάλωση φυτοπροστατευτικών προϊόντων κατά τα έτη 1995 ως 2001, ανά κατηγορία δραστικών ουσιών σε εκατομμύρια lbs.	34
1.2	Κατανάλωση φυτοπροστατευτικών προϊόντων κατά τα έτη 1995 ως 2001, στις Ηνωμένες Πολιτείες, ανά κατηγορία δραστικών ουσιών σε εκατομμύρια lbs.	35
1.3	Καταναλωθείσες ποσότητες φυτοπροστατευτικών προϊόντων (σε τόνους δραστικών ουσιών) για τα έτη 1992 - 2003 στην ΕΕ.	37
1.4	Καταναλωθείσες ποσότητες φυτοπροστατευτικών προϊόντων (σε τόνους δραστικών ουσιών) για το έτος 2003 σε κάθε κράτος μέλος της ΕΕ.	38
1.5	Καταναλωθείσες ποσότητες στην Ελλάδα ανά καλλιέργεια (σε τόνους δραστικών ουσιών) για τα έτη από 1992 ως 2003.	41
1.6	Αποτελέσματα ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων ανά κατηγορία προϊόντων, στα κράτη της ΕΕ για το έτος 2006.	79
1.7	Διακύμανση αποτελεσμάτων ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων ανά κατηγορία προϊόντων, στα κράτη της ΕΕ για τα έτη 1996-2006.	80
1.8	Κατάλογος των πιο συχνά ανιχνεύσιμων δραστικών ουσιών σε φρούτα, λαχανικά και δημητριακά στην ΕΕ για το έτος 2006.	82
1.9	Υπολείμματα που βρέθηκαν σε εννέα είδη σύμφωνα με το πρόγραμμα εντατικών ελέγχων σε κράτη της ΕΕ το έτος 2006.	83
1.10	Αποτελέσματα προγράμματος ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων ανά κατηγορία προϊόντων σε εγχώρια προϊόντα στις ΗΠΑ για το έτος 2007.	84
1.11	Αποτελέσματα προγράμματος ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων ανά κατηγορία προϊόντων σε εισαγόμενα προϊόντα στις ΗΠΑ για το έτος 2007.	84
2.1	Συγκριτικός πίνακας με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των τεχνικών εκχύλισης υγρού-στερεού	103
3.1	Η ολική παράμετρος διαλυτότητας Hildebrand και τα επιμέρους στοιχεία της για διαλύτες και την ουσία DDT	123
3.2	Αποτελέσματα εκχύλισης εδάφους με υπολείμματα DDT με τη μέθοδο ASE και πέντε διαφορετικούς διαλύτες	123
3.3	Πίνακας ιδιοτήτων για τους σημαντικότερους οργανικούς διαλύτες	125
4.1	Προσροφητικά υλικά και μηχανισμοί διαχωρισμού για εκχυλίσεις δια της στερεάς φάσης	130
5.1	Κάποιες μορφές του νόμου του Henry και αντίστοιχες τιμές της σταθεράς για κάποια αέρια σε θερμοκρασία 298K	144
5.2	Οι συνηθέστερες βιοχημικές μεταβολές στο οικοσύστημα νερό - έδαφος	164
5.3	Ανάλυση του κινδύνου ρύπανσης υπόγειων και επιφανειακών υδάτων ως συνάρτηση των χαρακτηριστικών του εφαρμοζόμενου φυτοφάρμακου, του εδάφους και του νερού.	166

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

6.1	Καλλιεργούμενες εκτάσεις (σε στρέμματα) ανά καλλιέργεια στους τρεις Θεσσαλικούς Νομούς που διατρέχει ο Πηνειός ποταμός	170
6.2	Τα σημεία δειγματοληψίας της έρευνας	173
6.3	Τα σημεία δειγματοληψίας της έρευνας και χαρακτηριστικές ιδιότητες των εδαφών στα σημεία αυτά	182
6.4	Ανάλυση της δειγματοληψίας των εδαφικών δειγμάτων ανά μήνα	183
6.5	Τα σημεία δειγματοληψίας ύδατος της έρευνας και χαρακτηριστικά των αρδεύσεων των αγροτεμαχίων	186
6.6	Ιδιότητες των υδάτων αρδεύσεων των αγροτεμαχίων	187
6.7	Ανάλυση της δειγματοληψίας των υδατικών δειγμάτων ανά μήνα, καλλιέργεια και πηγή του δείγματος	188
6.8	Στοιχεία για τη βροχόπτωση σε κάποια σημεία της Θεσσαλίας κατά την περίοδο της δειγματοληψίας	191
6.9	Στοιχεία για την παροχή και τη στάθμη του Πηνειού και παραποτάμων του κατά την περίοδο της δειγματοληψίας	192
8.1	Ταξινόμηση των 22 ουσιών σε τρία προγράμματα σε λειτουργία SIM και χρόνοι έναρξης των υποπρογραμμάτων ανίχνευσης ανά ουσία	202
8.2	Στατιστικά στοιχεία για την επικύρωση της απόδοσης του οργάνου σχετικά με τις καμπύλες βαθμονόμησης των 22 ουσιών	209
9.1	Στατιστικά στοιχεία ανάκτησης των ουσιών που προσδιορίστηκαν με πειράματα ανάκτησης με εμβολιασμό σε τρία επίπεδα συγκεντρώσεων. Ποσοστά ανακτήσεων, όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης και ποσοστά διευρυμένης αβεβαιότητας	222
9.2	Υπολογιστικό φύλλο excel για επεξεργασία των αποτελεσμάτων	229
9.3	Παρουσίαση του ποσοστού εμφάνισης των δραστικών ουσιών επί του συνόλου των εδαφικών δειγμάτων που αναλύθηκαν	230
9.4	Συγκεντρωτική παρουσίαση των ευρημάτων ανά δραστική ουσία, σημείο δειγματοληψίας και χρόνο λήψης του δείγματος	231
9.5	Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων (μg/kg) των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P1, στη θέση Σαρακήνα (Καλαμπάκα), κοντά στις πηγές του Πηνειού	234
9.6	Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων (μg/kg) των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P2, στη θέση Πηνειάδα του Δήμου Φαρκαδόνας	235
9.7	Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων (μg/kg) των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P3, στη θέση Πλατανούλια της επαρχίας Τυρνάβου	236
9.8	Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων (μg/kg) των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P4.B, στη θέση Κουλούρι, κοντά στην πόλη της Λάρισας	237

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

9.9	Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων (μg/kg) των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P4.K, στη θέση Κουλούρι, κοντά στην πόλη της Λάρισας	238
9.10	Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων (μg/kg) των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P6, στη θέση Παλαιόπυργος, κοντά στο δέλτα του Πηνειού	239
9.11	Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων (μg/kg) των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P8.L, στη θέση Ξυλάδες (Φάρσαλα), στον παραπόταμο Ενιππέα	240
9.12	Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων (μg/kg) των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P8.S, στη θέση Ξυλάδες (Φάρσαλα), στον παραπόταμο Ενιππέα	241
9.13	Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων (μg/kg) των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P9, στη θέση Τύρναβος, στον παραπόταμο Τιταρήσιο	242
10.1	Στατιστικά στοιχεία για τα πειράματα ανάκτησης των ουσιών με εμβολιασμό σε τρία επίπεδα συγκεντρώσεων. Ποσοστά ανακτήσεων, όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης και ποσοστά διευρυμένης αβεβαιότητας	250
10.2	Οι προσδιορισθείσες συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων της ουσίας prometryn σε επιφανειακά ύδατα από τον Πηνειό, καθώς και τα ποσοστά επιβεβαίωσης της δραστικής ουσίας	256
11.1	Παρουσίαση των επιπέδων συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα στο σύνολο της εργασίας	260
11.2	Παρουσίαση των επιπέδων συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων της ουσίας prometryn που βρέθηκαν σε υδατικά δείγματα στο σύνολο της εργασίας	261
11.3	Φυτικοχημικές ιδιότητες των 22 φυτοπροστατευτικών ουσιών που επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους στο έδαφος, καθώς και στοιχεία των ιόντων τους στο φασματογράφο μάζας	263
11.4	Φυτικοχημικές ιδιότητες 10 μη επιλεγμένων στην παρούσα μελέτη δραστικών ουσιών με εκτεταμένη χρήση στη Θεσσαλική πεδιάδα, σχετικές με τη συμπεριφορά τους στο έδαφος	268
11.5	Φυτικοχημικές ιδιότητες των 22 φυτοπροστατευτικών ουσιών που επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους στο νερό	270
11.6	Φυτικοχημικές ιδιότητες 10 μη επιλεγμένων στην παρούσα μελέτη δραστικών ουσιών με εκτεταμένη χρήση στη Θεσσαλική πεδιάδα, σχετικές με τη συμπεριφορά τους στο νερό	273
11.7	Συγκεντρωτικός πίνακας με αναλυτικά ταξινομημένα στοιχεία των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών-στόχων που ανιχνεύθηκαν σε εδαφικά δείγματα με καλλιέργεια βαμβακιού	294

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

11.8	Συγκεντρωτικός πίνακας με αναλυτικά ταξινομημένα στοιχεία των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών-στόχων που ανιχνεύθηκαν σε εδαφικά δείγματα με καλλιέργεια καλαμποκιού	296
11.9	Συγκεντρωτικός πίνακας με αναλυτικά ταξινομημένα στοιχεία των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών-στόχων που ανιχνεύθηκαν σε εδαφικά δείγματα με καλλιέργεια σιταριού	298
11.10	Συγκεντρωτικός πίνακας με αναλυτικά ταξινομημένα στοιχεία των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών-στόχων που ανιχνεύθηκαν σε εδαφικά δείγματα με δένδροκαλλιέργειες (αχλάδια - ροδάκινα)	300

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Γράφημα	Τίτλος	Σελίδα
1.1	Οι ποσότητες των φυτοπροστατευτικών ουσιών που καταναλώθηκαν στα κράτη μέλη της ΕΕ των 25 για το έτος 2003.	39
1.2	Ποσοστιαία κατανομή των βασικών κατηγοριών δραστικών εφαρμοζόμενων ουσιών που καταναλώθηκαν στην Ελληνική αγορά κατά το έτος 2003.	41
1.3	Ποσοστιαία κατανομή της κατανάλωσης φυτοπροστατευτικών ουσιών ανά είδος καλλιέργειας στην Ελληνική αγορά το 2003.	42
1.4	Γραφική αναπαράσταση ελέγχων για υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών σε δείγματα νερών της Μεγάλης Βρετανίας.	77
1.5	Ποσοστιαία ανάλυση ελέγχων για υπολείμματα φυτοφαρμάκων με ευρήματα πάνω από το ανώτατο όριο του 1 μg/L σε επιφανειακά νερά της Μεγάλης Βρετανίας.	77
1.6	Αναλυτική παρουσίαση των ευρημάτων από ελέγχους για υπολείμματα φυτοφαρμάκων σε επιφανειακά νερά της Μεγάλης Βρετανίας τα έτη 1998-2007.	78
1.7	Γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων ανά κατηγορία προϊόντων, στα κράτη της ΕΕ για το έτος 2006.	80
1.8	Γραφική απεικόνιση της διακύμανσης των αποτελεσμάτων ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων ανά κατηγορία προϊόντων, στα κράτη της ΕΕ για τα έτη 1996-2006.	81
1.9	Γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων προγράμματος ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε προϊόντα εγχώρια, ανά κατηγορία προϊόντων στις ΗΠΑ για το έτος 2007.	84
1.10	Γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων προγράμματος ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε προϊόντα εισαγόμενα, ανά κατηγορία προϊόντων στις ΗΠΑ για το έτος 2007.	85
8.1	Χρωματογράφημα του μικτού προτύπου των 22 ουσιών σε επίπεδο συγκέντρωσης 10 μg/mL	206
9.1	Γραφική απεικόνιση της διακύμανσης των ανακτήσεων των ζιζανιοκτόνων ανά περιοχή συγκέντρωσης που προσδιορίστηκαν με πειράματα ανάκτησης με εμβολιασμό σε εδαφικά δείγματα	224
9.2	Γραφική απεικόνιση της διακύμανσης των ανακτήσεων των εντομοκτόνων ανά περιοχή συγκέντρωσης που προσδιορίστηκαν με πειράματα ανάκτησης με εμβολιασμό σε εδαφικά δείγματα	225
9.3	Γραφική απεικόνιση της διακύμανσης των ανακτήσεων των μυκητοκτόνων ανά περιοχή συγκέντρωσης που προσδιορίστηκαν με πειράματα ανάκτησης με εμβολιασμό σε εδαφικά δείγματα	225
9.4	Γραφική απεικόνιση του αριθμού των δειγμάτων σε συνάρτηση με τις προσδιορισθείσες δραστικές ουσίες	230

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

9.5	Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P1, στη θέση Σαρακίνα	234
9.6	Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P2, στη θέση Πηνειάδα	235
9.7	Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P3, στη θέση Πλατανούλια	236
9.8	Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P4.B, στη θέση Κουλούρι	237
9.9	Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P4.K, στη θέση Κουλούρι	238
9.10	Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P6, στη θέση Παλαιόπυργος	239
9.11	Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P8.L, στη θέση Φάρσαλα	240
9.12	Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P8.S, στη θέση Φάρσαλα	241
9.13	Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P9, στη θέση Τύρναβος	242
10.1	Γραφική απεικόνιση της διακύμανσης των ανακτήσεων των μυκητοκτόνων ανά περιοχή συγκέντρωσης όπως προέκυψαν από τα πειράματα ανάκτησης με εμβολιασμό σε υδατικά δείγματα	252
10.2	Γραφική απεικόνιση της διακύμανσης των ανακτήσεων των εντομοκτόνων ανά περιοχή συγκέντρωσης όπως προέκυψαν από τα πειράματα ανάκτησης με εμβολιασμό σε υδατικά δείγματα	253
10.3	Γραφική απεικόνιση της διακύμανσης των ανακτήσεων των ζιζανιοκτόνων ανά περιοχή συγκέντρωσης όπως προέκυψαν από τα πειράματα ανάκτησης με εμβολιασμό σε υδατικά δείγματα	253
11.1	Γραφική απεικόνιση της ταξινόμησης των επιπέδων συγκέντρωσης των υπολειμμάτων δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα για κάθε δραστική ουσία-στόχο και συνολικά	261

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Εικόνα	Τίτλος	Σελίδα
2.1	Συσκευή Soxhtec της Σουηδικής εταιρείας Foss-Tecator	97
2.2	Δίσκοι SPE C ₁₈ διαμέτρου 90 mm	110
5.1	Εφαρμογή φυτοπροστατευτικών ουσιών σε καλλιέργειες. Τι γίνεται μετά;	146
5.2	Χαρακτηριστική εικόνα του φαινομένου της επιφανειακής απορροής και της επίδρασης της κλίσης του εδάφους	156
6.1	Θέση P1 : Σαρακήνα. Καλλιέργεια βαμβακιού	175
6.2	Θέση P2 : Πηνειάδα καλλιέργεια βαμβακιού λίγο μετά τη σπορά. Το αγροτεμάχιο συνορεύει με την κοίτη του Πηνειού	175
6.3	Θέση P3 : Πλατανούλια. Καλλιέργεια αχλαδιάς	176
6.4	Θέση P4.B : Κουλούρι. Στο βάθος δίπλα από τα δένδρα περνάει ο Πηνειός. Στη φωτογραφία στο αγροτεμάχιο καλλιεργείται σιτάρι	176
6.5	Θέση P4.K : Κουλούρι - καλλιέργεια καλαμποκιού (πριν την εμφάνιση των φυτών)	177
6.6	Θέση P5.B : Μακρυχώρι - καλλιέργεια βερικοκιάς. Στο βάθος γειτονικά με τις βερικοκιάς διακρίνεται το αγροτεμάχιο P5.Σ με καλλιέργεια σιταριού. Ο Πηνειός περνά δίπλα από τα ψηλά δένδρα στο βάθος της εικόνας	177
6.7	Θέση P6 : Παλαιόπυργος - καλλιέργεια βαμβακιού λίγο μετά τη σπορά. Το αγροτεμάχιο συνορεύει με την κοίτη του Πηνειού.	178
6.8	Θέση P7 : Καρδίτσα, καλλιέργεια σίτου. Στο βάθος ο Καλέντζης	178
6.9	Θέση P8.L και P8.S : Φάρσαλα - καλλιέργεια βαμβακιού μετά τη σπορά του. Στο βάθος διακρίνεται η γέφυρα του Ενιπέα στο δρόμο Βόλου - Φαρσάλων. Είναι ορατή η κλίση του εδάφους στο ένα μέρος του αγροτεμαχίου	179
6.10	Θέση P9 : Τύρναβος, Καλλιέργεια ροδακινιάς	179
9.1	Το λουτρό υπερήχων του εργαστηρίου	212
9.2	Η χρωματογραφική στήλη εσωτερ. Διαμέτρου 10 mm για τη διαδικασία καθαρισμού	217
9.3	Ο περιστροφικής εξατμιστήρας (rotary evaporator) της Büchi	217
10.1	Η συσκευή εκχύλισης με την τεχνική SPE, υδατικών δειγμάτων με δίσκους C18 των 47 mm	246

Σχήμα	Τίτλος	Σελίδα
2.1	Σχηματική αναπαράσταση συστοιχίας εκχύλισης Soxhlet. Διακρίνεται το δείγμα(5), ο διαλύτης (1) και το νερό ψύξης (9)	95
2.2	Σχηματική αναπαράσταση της εκχύλισης πεπιεσμένου ρευστού	100
2.3	Σχηματική αναπαράσταση μιας μορφής εκχύλισης υπερκρίσιμου ρευστού με διαλύτη CO ₂	102
2.4	Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας εκχύλισης με την τεχνική SPE και χρήση μικροστηλών	109
2.5	Απεικόνιση της συναρμολογημένης συσκευής εκχύλισης SPE με δίσκους (αριστερά) και μικροστήλες (δεξιά)	111
2.6	Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας της τεχνικής SPME σε δύο στάδια, εκχύλιση – εκρόφιση	113
3.1	Σύγκριση των υπολογισμένων τιμών για τις επιμέρους συνιστώσες και την ολική παράμετρο διαλυτότητας Hildebrand για τις ουσίες του πίνακα 3.1	124
5.1	Σχηματική αναπαράσταση της τύχης των φυτοφαρμάκων μετά την εφαρμογή τους	147
6.1	Απεικόνιση των σημείων δειγματοληψίας στο χάρτη της Θεσσαλίας	174
11.1	Η μετατροπή του DDT σε DDE	292

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ευρεία χρήση των φυτοφαρμάκων σε αγροτικές καλλιέργειες και όχι μόνο, έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία των υπολειμμάτων τους σε διάφορα περιβαλλοντικά υποστρώματα. Κατά συνέπεια, ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων τους σε περιβαλλοντικά δείγματα έχει λάβει την αυξανόμενη προσοχή της επιστημονικής κοινότητας τις τελευταίες δεκαετίες, με συνέπεια πολλά προγράμματα περιβαλλοντικού ελέγχου για έναν ευρύ κατάλογο φυτοφαρμάκων. Η εργασία αυτή παρουσιάζει τα αποτελέσματα ενός εκτεταμένου ελέγχου που πραγματοποιήθηκε για την καλλιεργητική περίοδο δύο ετών σε αγροτεμάχια κοντά στον ποταμό Πηνειό (κεντρική Ελλάδα, νομοί Τρικάλων, Καρδίτσας και Λάρισας) με τη χρησιμοποίηση της υγρής-στερεάς εκχύλισης (LSE) (τεχνική με χρήση ανακίνησης και υποβοήθηση υπερήχων, που χρησιμοποιεί μίγμα διαλυτών) για τα εδαφικά δείγματα και την τεχνική εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) για τα υδατικά δείγματα, σε συνδυασμό με την αέρια χρωματογραφία - φασματομετρία μάζας. Ο ποταμός Πηνειός επιλέχθηκε επειδή είναι το σημαντικότερο υδρόβιο σύστημα της Θεσσαλίας, η οποία αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες επίπεδες περιοχές της Ελλάδας και μια από τις εντατικότερα καλλιεργούμενες, με τον ευρύτερο κατάλογο καλλιεργούμενων προϊόντων. Οι κύριοι στόχοι αυτής της μελέτης ήταν:

1) να αναπτύξει και να εφαρμόσει πολυ-υπολειμματικές μεθόδους για τον αξιόπιστο προσδιορισμό-ανίχνευση φυτοφαρμάκων σε εδαφικά και υδατικά δείγματα,

2) να επικυρώσει τις μεθόδους αυτές βάσει διεθνών προτύπων διασφάλισης ποιότητας (ISO/IEC 17025:2005),

3) να ελέγξει το ενδεχόμενο ύπαρξης ενός ευρέος φάσματος φυτοφαρμάκων που ανήκουν σε διαφορετικές χημικές ομάδες, με εφαρμογή στη λεκάνη του ποταμού Πηνειού και να καθορίσει τις χρονικές και χωρικές συμπεριφορές τους στα εδάφη των αγροκτημάτων κοντά στον ποταμό, αλλά και στα δείγματα νερού του ποταμού και γεωτρήσεων των αγροκτημάτων, και έτσι να αξιολογήσει την ποιότητα νερού επιφάνειας του Πηνειού, του υπόγειου νερού και της εδαφικής ρύπανσης.

Ο Πηνειός είναι ένα από τα μεγαλύτερα ποτάμια στην Ελλάδα (τρίτο σε μήκος) και το μεγαλύτερο στην περιοχή της Θεσσαλίας με συνολικό μήκος 205 km περίπου και μέση ροή που φτάνει τα 111 m³/s. Καθώς διασχίζει τη θεσσαλική πεδιάδα δέχεται τα νερά των παραποτάμων Τιταρήσιου, Ενιππέα, Καλέντζη και Ληθαίου, καθώς και μικρότερων ρεμάτων. Εξάλλου, είναι ο κύριος αποδέκτης εκροών από ένα αριθμό τοπικών βιομηχανιών – βιοτεχνιών κυρίως παραγωγής τυριού, υφαντουργίες και μονάδες επεξεργασίας μετάλλων.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Δειγματοληψία

Εδαφικά δείγματα συλλέχθηκαν από αγροτεμάχια που καλλιεργούνταν με μερικές από τις πιο δημοφιλείς στη Θεσσαλία καλλιέργειες (βαμβάκι, καλαμπόκι, σιτάρι και δενδροκαλλιέργειες). Τα συγκεκριμένα αγροτεμάχια επιλέχθηκαν λόγω της γειτνίασής τους με την κοίτη του Πηνειού (απόσταση όχι μεγαλύτερη από 500 m). Τα δείγματα συλλέγονταν μηνιαία μεταξύ Μαΐου (αρχές) και Σεπτεμβρίου κάθε χρόνο που είναι η περίοδος ανάπτυξης για τις περισσότερες ετήσιες καλλιέργειες, και μετά κάθε τρεις μήνες μέχρι τον επόμενο Μάρτιο. Εξαιρεση αποτελεί η καλλιέργεια του σιταριού για την οποία η περίοδος ανάπτυξης είναι από Νοέμβριο μέχρι Ιούνιο. Δείγμα βάρους περίπου 2 kg επιφανειακού δείγματος (0-10 cm βάθος) συλλέγονταν από πέντε σημεία στο κάθε αγροτεμάχιο, τα οποία σχημάτιζαν ένα νοητό Χ και στη συνέχεια γινόταν ανάμιξή τους.

Υδατικά δείγματα από τον Πηνειό λαμβάνονταν κατά τους ίδιους μήνες με τα εδαφικά, με εξαίρεση το πρώτο έτος της δειγματοληψίας στο οποίο υπήρχε ελάχιστη ως μηδενική ροή μετά το πρώτο δεκαήμερο του Ιουνίου. Επίσης, κατά τους ίδιους μήνες λαμβάνονταν δείγματα και από τις γεωτρήσεις όπου αυτές υπήρχαν και ήταν σε λειτουργία. Δύο δείγματα ύδατος όγκου 1.5 L το καθένα συλλεγόταν σε πλαστικά μπουκάλια από κάθε σημείο δειγματοληψίας. Τα δείγματα εκχυλίζονταν μέσα σε όσο το δυνατό συντομότερο χρονικό διάστημα.

Η δειγματοληψία περιελάμβανε συνολικά εννέα σημεία. Σε κάποια από αυτά (τρία σημεία) λαμβάνονταν δύο εδαφικά δείγματα λόγω διαφοράς στην κοκκομετρική σύσταση του εδάφους ή στην καλλιέργεια. Έτσι, τελικά λαμβάνονταν δώδεκα εδαφικά δείγματα. Έξι από τα εννέα σημεία δειγματοληψίας βρίσκονταν κατά μήκος του Πηνειού και άλλα τρία στους παραποτάμους του.

Μέθοδοι

Ποσότητα 20 g of εδαφικού δείγματος (τα οποία είχαν εμβολιασθεί με συγκεκριμένο όγκο διαλύματος ενός υποκατάστατου προτύπου) εκχυλίζονταν με μηχανική ανακίνηση χρησιμοποιώντας μίγμα ακετόνης : διχλωρομεθάνιου (1:1) σε τρία στάδια ακολουθούμενα από υποβοήθηση υπερήχων. Μετά τη συλλογή του υπερκείμενου διαλύματος, αυτό περνούσε από αφυδατικό μέσο (Na_2SO_4), και μετά από τη συμπύκνωση του όγκου (με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα Büchi και ήπιο ρεύμα αερίου N_2) γινόταν καθαρισμός με Al_2O_3 και Florisil σε χρωματογραφική στήλη και ταυτόχρονη αλλαγή του διαλύτη σε μίγμα ακετόνης : εξάνιου (1:1). Στο τελικό εκχύλισμα του 1ml που προέκυπτε

μετά και τη δεύτερη συμπύκνωση γινόταν προσθήκη συγκεκριμένου όγκου διαλύματος εσωτερικού προτύπου.

Ο διαχωρισμός των φυτοφαρμάκων στα υδατικά δείγματα πραγματοποιήθηκε με χρήση μιας συσκευής εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) της Millipore η οποία ήταν συνδεδεμένη με αντλία κενού. Τα συλλεγμένα δείγματα τα οποία είχαν διηθηθεί για την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων, οξινίζονταν με την προσθήκη αραιού διαλύματος θειικού οξέος σε τελική οξύτητα $\text{pH}=2$. Οι δίσκοι εκχύλισης C_{18} καθαρίζονταν με 5 ml ακετόνης και άλλα 5 ml οξικού αιθυλεστέρα χωρίς να υπάρχει εμποτισμός του δίσκου με το διαλύτη, απουσία κενού. Το βήμα της ενεργοποίησης του δίσκου περιελάμβανε διέλευση 5 ml μεθανόλης και άλλων 5 ml αποσταγμένου νερού. Ακολουθούσε διέλευση 1000 ml υδατικού δείγματος με επιθυμητό ρυθμό ροής 50 ml/min. Ο δίσκος αφού πρώτα ξεραινόταν με εφαρμογή κενού, εκλουόταν σε τρία στάδια με 3x5 ml μίγματος οξικού αιθυλεστέρα : διχλωρομεθανίου. (1:1). Τελικά, μετά από την ξήρανση του εκχυλίσματος με αφυδατικό μέσο (Na_2SO_4) ακολουθούσε συμπύκνωση μέχρι ξηρού. Το τελικό εκχύλισμα σε διαλύτη εξάνιο προέκυπτε μετά από συμπύκνωση μέχρι όγκου 1 ml και προσθήκη διαλύματος εσωτερικού προτύπου.

Αποτελέσματα

Αναπτύχθηκαν δύο πολυ-υπολειμματικές αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό φυτοφαρμάκων. Η πρώτη, που αφορούσε τα εδαφικά δείγματα ήταν μία μέθοδος υγρής-στερεής εκχύλισης με υποβοήθηση υπερήχων ακολουθούμενη από ανάλυση με αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με φασματογράφο μάζας. Η δεύτερη, που αφορούσε τα υδατικά δείγματα ήταν μία μέθοδος εκχύλισης δια της στερεάς φάσης με δίσκους C_{18} ακολουθούμενη από ανάλυση με αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με φασματογράφο μάζας. Οι μέθοδοι αυτές επέτρεψαν τον ταυτόχρονο προσδιορισμό 22 ουσιών που ανήκουν σε διαφορετικές χημικές ομάδες, σε εδαφικά και υδατικά (επιφανειακά και υπόγεια) δείγματα.

Μέθοδος εδαφικών δειγμάτων : οι δραστικές ουσίες-στόχοι εμφάνισαν ανακτήσεις που κυμαίνονται από 55.8 ως 90.4% με σχετική τυπική απόκλιση (RSD) από 2.7 ως 15.1% σε όλα τα επίπεδα εμβολιασμού.

Μέθοδος υδατικών δειγμάτων : οι δραστικές ουσίες-στόχοι εμφάνισαν ανακτήσεις που κυμαίνονται από 42.9 ως 86.9% με σχετική τυπική απόκλιση (RSD) από 4.1 ως 17.2% σε όλα τα επίπεδα εμβολιασμού.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Για την ποσοτικοποίηση των χρωματογραφικών κορυφών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του εσωτερικού προτύπου.

Στα εδαφικά δείγματα που λήφθηκαν κοντά στον Πηνειό, ανιχνεύθηκαν δέκα δραστικές ουσίες-στόχοι (7 ζιζανιοκτόνα, 1 εντομοκτόνο, 1 μεταβολίτης παλαιού εντομοκτόνου, όπως επίσης και ένα μυκητοκτόνο). Οι πιο συχνά ανιχνευόμενες ουσίες είναι οι Prometryn, Ethalfluralin, Trifluralin, 4,4'-DDE και Alachlor. Επίσης, ανιχνεύθηκαν και οι ουσίες Acetochlor, Myclobutanil, Chlorpyrifos-Ethyl, S-metolachlor και Terbutylazine. Οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν κυμαίνονται από 2 ως 1366 µg/kg, αλλά στη συντριπτική τους πλειοψηφία είναι χαμηλότερες από τα 800 mg/kg.

Στα δείγματα από τον Πηνειό ανιχνεύθηκε μόνο μία ουσία (prometryn) σε μόλις τέσσερα δείγματα. Οι συγκεντρώσεις της που προσδιορίστηκαν κυμαίνονται από 13 ng/l (κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης) ως και 74 ng/l (χαμηλότερα από το όριο επικινδυνότητας της ΕΕ για πόσιμα ύδατα που είναι το 0,1 µg/l). Στα υπόγεια ύδατα δεν ανιχνεύθηκε καμία ουσία.

Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της διδακτορικής διατριβής οδηγούν σε δύο επικυρωμένες αναλυτικές μεθόδους προσδιορισμού επιλεγμένων φυτοφαρμάκων, κατάλληλες για τον αξιόπιστο έλεγχο της ρύπανσης από αγροχημικές ουσίες σε περιβαλλοντικά συστήματα.

Η εφαρμογή των μεθόδων σε μια εκτενή εδαφολογική και υδατική μελέτη του ποταμού Πηνειού και πλησίον αυτού καταδεικνύει την ύπαρξη υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε διαφορετικό βαθμό. Συγκεκριμένα, οι εφαρμοζόμενες ουσίες, ανιχνεύθηκαν τόσο σε εδαφικά δείγματα κοντά στον Πηνειό, κατά κύριο λόγο, αλλά και σε υδατικά επιφανειακά δείγματα, σε πολύ μικρότερο βαθμό. Η δυναμική αυτή για ρύπανση του Πηνειού δεν είναι τόσο μεγάλη, όπως σε άλλα ποτάμια στον ελλαδικό χώρο. Αυτό μπορεί εν μέρει, να αποδοθεί στο περιορισμένο φαινόμενο της επιφανειακής απορροής στη συγκεκριμένη περιοχή, αφού απουσιάζουν οι κλίσεις στο συντριπτικά μεγαλύτερο μέρος της λεκάνης απορροής του ποταμού. Εξάλλου, το συμπέρασμα συμφωνεί και με παλαιότερες επιστημονικές έρευνες, παρότι απουσιάζουν συστηματικές μελέτες για το υπό μελέτη σύστημα και τα συγκεκριμένα φυτοφάρμακα.

Η προστασία και η διαχείριση των υδάτων του Πηνειού είναι μεγάλης οικονομικής και οικολογικής σημασίας ιδιαίτερα για την περιοχή της Θεσσαλίας. Για το λόγο αυτό θα ήταν χρήσιμη η έναρξη ενός συστηματικότερου ελέγχου στην περιοχή.

ABSTRACT

The widespread use of pesticides in agricultural and non-agricultural purposes has resulted in the presence of their residues in various environmental matrices. Thus, their residue analysis in environmental samples has received increasing attention in the last few decades, resulting in many environmental monitoring programs on a broad range of pesticides. This work presents the results of an extensive monitoring survey that was carried out for a two cultivation's year's period in agricultural farms close to Pinios River (Central Greece, Trikala and Larissa region) by using liquid-solid extraction (LSE) (flask-shaking LSE techniques using mixture of solvents and with ultrasonic help) procedure for soil samples and solid phase extraction (SPE) procedure for water samples, coupled with gas chromatography mass spectrometry. Pinios River was chosen because is the most important aquatic systems of the region of Thessaly which is the biggest flat area of Greece and one of the most intensive farming area with the most wide list of products.

The main objectives of this study were:

- 1) to establish and demonstrate the applicability of the proposed methods for accurate screening multiresidue pesticide analysis in soil and water samples,
- 2) to validate these two methods based in international standard methods of Quality Assurance ISO/IEC 17025:2005,
- 3) to monitor the occurrence of a wide range of pesticides belonging to different chemical groups, routinely applied in the basin of Pinios River and to determine their temporal and spatial variations in soils of farms close to river, in bore's water and in river water samples, and so to assess surface water quality of Pinios River, underground water and soil contamination, regarding potential pesticide contamination at selected sites.

Pinios River is one of the longest rivers (third) in Greece and the longest in Central Greece (region of Thessaly) with a total length of nearly 205 km and mean flow rate 111 m³/s. During its path it also receives water from smaller rivers (Titarrisios, Enippeas, Kalentzis and Lithaios) and streams, and is the major recipient for the effluents produced by a number of local industries, mainly cheese, textile, metal and tile industries.

Sampling

Soil samples were collected from farms in which cultivated some of the most popular and intensive cultivations in Thessaly (cotton, corn, wheat and trees). These farms were selected because they were very close to Pinios river (no more far than 500

ABSTRACT

m). The samples collected monthly between May (first days) and September every year (main cultivation time for summer cultivations), and after this every three months between December and March, except of wheat farms, where the period is different (from November till June). A weight of almost 2 kg of surface soil (0-10 cm depth) collected from five points of farms, which shape a big X on the farm acreage.

Water samples from river were collected at the same time the soil ones (all the cultivation period). Also from farm bores: (where they existed) during cultivation period (from May to September and in some cases till August). In most of the sites, after middle of June in 2008, the river had no flow at all so it was impossible to collect water samples for these months. Two 1.5 L volumes of water were collected in plastic bottles from each sampling site. The samples were extracted as soon as possible.

The sampling cruises included nine sites. In some cases (three of the sites) there were collected two soil samples, because of difference in soil texture and cultivation respectively. So totally the sample sites were twelve. Six of the former nine sites were along the main river and the other three on one of its affluent.

Methods

20 g of soil samples (which are spiked with a volume of surrogate standard solution) have been extracted by flash-shaking LSE technique using a mixture of Acetone : Dichloromethane (1:1) in three steps which was followed by ultrasonic extraction. After the collection of supernatant solution, it passes through desiccant (Na_2SO_4), and (after the condensation to a small volume of a few ml) clean-up with Al_2O_3 -Florisol layers in chromatography column and the solvent changed to Acetone : Hexane (1:1). The final extract of 1mL (after the second condensation, using a Buchi rotary evaporator and a gentle stream of N_2) volume was fortified with a certain volume of Internal standard solution.

Isolation of the pesticides from the water samples were performed off-line using a standard SPE manifold from Millipore connected to a vacuum pump. The collected samples from river were prefiltered to eliminate particulate matter and were acidified with sulphuric acid solution (adjustment at pH 2.0). C_{18} disks were first cleaned with 5 ml acetone and 5 ml ethyl acetate without letting the disk become wet with solvent without use of vacuum. The step of activation is the second with 5 ml methanol and other 5 ml of pure water. A 1000 ml water sample was applied to a speed of 50 ml/min. The disk was dried by use of vacuum pump and the analytes were eluted with 3x5 ml Ethyl Acetate :

Dichloromethane (1:1). After a second step of drying with anhydrous sodium sulphate, the final extract was condensed till dry and the solvent exchanged to hexane. Finally it was evaporated to a final volume of 1.0 ml using the Buchi rotary evaporator and then under a gentle stream of N₂, and fortified with a certain volume of internal standard solution.

Results

Two analytical methods were developed. The first was an LSE-ultrasonic extraction which was followed by GC/MS analysis for soil samples. The second was an SPE extraction with C₁₈ disks, which was followed by GC/MS analysis for water samples. These methods allowed the simultaneous determination of 22 multiclass pesticides in soil and surface river/underground water samples.

For soil method : the target pesticides were recovered in the range of 55.8 – 90.4 % with 2.7 – 15.1 % of relative standard deviation (RSD) at all spiking levels.

For water method : the target pesticides were recovered in the range of 42.9 – 86.9 % with 4.1 – 17.2 % of relative standard deviation (RSD) at all spiking levels.

For the quantification of the residues, the method of internal standard was used.

In soil samples ten pesticides were detected (7 herbicides, 1 insecticide, 1 metabolite of former insecticide and also 1 fungicide). The most frequently detected was Prometryn, Ethalfluralin, Trifluralin, 4,4'-DDE and Alachlor. Also Acetochlor, Myclobutanil, Chlorpyrifos-Ethyl, S-metolachlor and Terbutylazine were detected. The concentrations ranged from 2 to 1366 µg/kg but most of the times it was under 800 mg/kg.

In the river water samples water only one pesticide (prometryn) was detected and only in four samples. The concentrations ranged from 13 (under the limit of quantification) to 74 ng/L. In the underground water samples no one pesticide was detected.

Conclusions

This work demonstrates that agricultural practices in the agricultural area of Thessaly have the potential to contaminate the surface and underground waters because many of the applied substances are detected in soil samples near the river, and also one of them was detected in river water samples. This potential is not so big in the case of Pinios river (as in other rivers in Greece), partly as a result of restricted runoff phenomenon. This phenomenon is restricted in Pinios river because of absence of slopes

ABSTRACT

in most of the river basin. This conclusion is not in contrast with other former scientific researches.

This work also provides a clear example that these two methods of analysis can be used in a routine way for the determination of pesticide pollution in environmental samples from Greece. The protection and management of Pinios water are of great economic and ecological importance especially for the local area, and should be based on an integrated environmental approach.

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1° : ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά περί φυτοφαρμάκων

Κατά τη διάρκεια του 20^{ου} αιώνα η μεγάλη πρόοδος που σημειώθηκε σε όλες τις επιστήμες, είχε πολλές και πολύπλευρες επιπτώσεις. Το βιοτικό επίπεδο των ανθρώπων κυρίως στις λεγόμενες «ανεπτυγμένες» χώρες ανέβηκε αισθητά και αυτό αναπόφευκτα δημιούργησε νέες ανάγκες. Η ολοένα αυξανόμενη κατανάλωση αγαθών σε χώρες της Βόρειας Αμερικής και της Ευρώπης κυρίως αλλά και η μεγάλη αύξηση του πληθυσμού γενικότερα, έφερε στην επιφάνεια το πρόβλημα της παραγωγής. Η αγροτική παραγωγή δεν επαρκούσε πλέον για να ικανοποιήσει τις ανάγκες του πληθυσμού της γης που μέσα σε έναν μόνο αιώνα σχεδόν τριπλασιάστηκε.

Οι γνώσεις που αποκτήθηκαν δεν ήταν δυνατό να μην εφαρμοσθούν και στην αγροτική παραγωγή. Η εφαρμογή αυτή έγινε με πολλούς τρόπους.

- Με καλύτερη γνώση των παραγόντων που επηρεάζουν άμεσα την παραγωγή (έδαφος, καλλιέργεια, κλίμα, νερό).
- Με εφαρμογή νέων βελτιωμένων ειδών.
- Με εφαρμογή νέων καλλιεργητικών τεχνικών.
- Με χρησιμοποίηση λιπασμάτων.
- Με χρησιμοποίηση μηχανημάτων για ευκολότερη και μεγαλύτερη παραγωγή.
- Με αξιοποίηση μοντέλων πρόβλεψης των κλιματικών συνθηκών.
- Με την καταπολέμηση ζιζανίων και ασθενειών των καλλιεργειών.

Κάνοντας μια ιστορική αναφορά στην τελευταία αυτή παράμετρο, θα έπρεπε να πούμε ότι, πριν το 2^ο παγκόσμιο πόλεμο οι χρησιμοποιούμενες δραστικές ουσίες ήταν μερικά βασικά χημικά παρασκευάσματα για την καταπολέμηση ασθενειών που οφείλονταν σε μύκητες και ιούς. Αυτά ήταν τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα 1^{ης} γενιάς.

Κατά τη διάρκεια του πολέμου η ανάπτυξη εκτός των άλλων και της χημικής βιομηχανίας είχε σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία της 2^{ης} γενιάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

φυτοπροστατευτικών προϊόντων, αποτελούμενης από νέα οργανικά χημικά παρασκευάσματα πολύ αποτελεσματικότερα από τα μέχρι τότε εφαρμοζόμενα.

Η έρευνα στον τομέα της εύρεσης νέων δραστικών ουσιών μέχρι και το τέλος του 20^{ου} αιώνα σημείωσε πολύ μεγάλη πρόοδο, βοηθώντας στην κατακόρυφη αύξηση της γεωργικής παραγωγής. Ο σκοπός ήταν ο έλεγχος των ασθενειών των φυτών, η καταπολέμηση των βλαβερών εντόμων και των ζιζανίων. Η χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων εξαπλώθηκε και γενικεύθηκε αφού ήταν αρκετά εύκολη στη χρήση, πολύ αποτελεσματική και ταυτόχρονα όχι ιδιαίτερα ακριβή συγκρινόμενη με το αποτέλεσμα.

Φυσικά η εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών ουσιών και μάλιστα χωρίς πρόγραμμα, χωρίς ιδιαίτερες προφυλάξεις και χωρίς διακοπή για αρκετές δεκαετίες έκανε φανερά και τα προβλήματα που αναπόφευκτα δημιουργήθηκαν. Εμφανίστηκαν λοιπόν πλήθος περιβαλλοντικά προβλήματα που ήταν άρρηκτα συνδεδεμένα με τη χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων.

- Οι ουσίες αυτές παραμένουν στο περιβάλλον (έδαφος, νερό, αέρας) επιδρώντας αρνητικά στην ισορροπία του οικοσυστήματος. Δεν είναι λίγες οι φορές που έπειτα από πολύχρονη χρήση συγκεκριμένων δραστικών ουσιών, αυτές ανιχνεύονται σε πόσιμα νερά ή επιφανειακά νερά ποταμών και λιμνών.
- Εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα των ζωντανών οργανισμών δημιουργώντας δυσεπίλυτα ως και ανυπερέβλητα προβλήματα.
- Απειλούν την υγεία των παραγωγών και γενικότερα των ανθρώπων που τα χρησιμοποιούν, οι οποίοι κάποιες φορές αγνοούν και τους κινδύνους που αντιμετωπίζουν.

Η επιστημονική κοινότητα τα τελευταία τριάντα χρόνια έχει εντοπίσει το πρόβλημα. Έχει ξεκινήσει μια μεγάλη προσπάθεια για τον εντοπισμό των βλαβερών επιπτώσεων των φυτοπροστατευτικών ουσιών η οποία επεκτείνεται και σε «παρακλάδια» του προβλήματος. Το χρόνο παραμονής των δραστικών ουσιών στο περιβάλλον, την επίδρασή τους στους έμβιους οργανισμούς, το σχηματισμό παραγώγων, τον τρόπο αποικοδόμησής τους κλπ. Φυσικά όποια προσπάθεια γίνεται λαμβάνει πάντοτε υπ' όψη της το δεδομένο ότι η λύση δεν μπορεί να είναι η ολοσχερής αποφυγή της χρήσης, αλλά η κατεύθυνση της λελογισμένης χρήσης πιο «φιλικών» στο περιβάλλον ουσιών, με πρόγραμμα και ενημέρωση των ανθρώπων που ασχολούνται με τη γεωργία αλλά και των καταναλωτών.

1.2 Νομοθετικό πλαίσιο

Η Νομοθεσία σε παγκόσμιο επίπεδο και ιδιαίτερα στις ανεπτυγμένες χώρες έχει αρχίσει και βάζει όρους στην κυκλοφορία των ουσιών αυτών στο εμπόριο. Ο τρόπος αδειοδότησης των καινούριων δραστικών ουσιών έχει γίνει πιο αυστηρός με τελικό στόχο οι ουσίες που επιτρέπεται η πώλησή τους να είναι «σχετικά» λιγότερο βλαβερές αν αυτό είναι εφικτό. Επίσης υιοθετούνται ολοένα και αυστηρότεροι όροι εφαρμογής (ημέρες προ της συγκομιδής, συχνότητα εφαρμογής, συνδυασμός ουσιών κλπ) και ταυτόχρονα οι έλεγχοι στα επίπεδα των υπολειμμάτων γίνονται τα τελευταία τουλάχιστον χρόνια στις προηγμένες χώρες απαραίτητοι. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση όπου παράγεται μεγάλο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής φυτοπροστατευτικών ουσιών έχουν θεσπισθεί εδώ και πολλά χρόνια διάφορες οδηγίες και κανονισμοί.

Το Κοινοτικό κανονιστικό πλαίσιο που ισχύει για τα φυτοφάρμακα επικεντρώνεται στη διάθεση των προϊόντων αυτών στην αγορά και στο τέλος του κύκλου ζωής τους.

Τα σημαντικότερα νομοθετικά μέτρα για τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα είναι τα εξής: (<http://www.minagric.gr>)

1. Οδηγία 91/414/ΕΟΚ σχετικά με την αξιολόγηση της επικινδυνότητας και τη διαδικασία έγκρισης για διάθεση στην αγορά φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Οι δραστικές ουσίες εγκρίνονται μετά από αυστηρό έλεγχο εφαρμογής των κριτηρίων της οδηγίας, σε επίπεδο ΕΕ, ενώ τα προϊόντα φυτοπροστασίας που εμπεριέχουν αυτές τις ουσίες εγκρίνονται σε επίπεδο κάθε κράτους μέλους.
2. Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 396/2005 για τα ανώτατα όρια καταλοίπων φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα και στις ζωοτροφές.

Σκοπός της οδηγίας 91/414/ΕΟΚ είναι η πρόληψη των κινδύνων στην πηγή μέσω διεξοδικότατης εκτίμησης του κινδύνου κάθε δραστικής ουσίας και των προϊόντων που την περιέχουν, πριν την έγκριση της χρήσης τους. Η χορήγηση άδειας για ορισμένες χρήσεις ενός φυτοπροστατευτικού προϊόντος υποδηλώνει επομένως, ότι έχει αποδειχθεί πως, υπό κανονικές συνθήκες, οι χρήσεις αυτές δεν συνεπάγονται απαράδεκτη επίδραση στην υγεία του ανθρώπου και των ζώων ή στο περιβάλλον.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 396/2005 ορίζει ανώτατα όρια υπολειμμάτων – ΑΟΥ (ανώτατα όρια καταλοίπων - ΑΟΚ) δραστικών ουσιών σε φυτικά και ζωικά προϊόντα, με στόχο τον περιορισμό της έκθεσης των καταναλωτών στο τέλος της τροφικής αλυσίδας. Η παρακολούθηση της τήρησης των ΑΟΥ αποτελεί επίσης σημαντικό εργαλείο για να κριθεί κατά πόσο οι επαγγελματίες χρήστες στην ΕΕ (π.χ. οι γεωργοί) έχουν εφαρμόσει ορθά τις συστάσεις και τους περιορισμούς που περιλαμβάνονται στις χορηγούμενες από τα κράτη μέλη άδειες για τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα.

Ανάλογο σύστημα εκτίμησης θεσπίστηκε για τα βιοκτόνα με την οδηγία 98/8/ΕΚ, η οποία υποχρέωσε πολλά κράτη μέλη να εκδώσουν για πρώτη φορά νομοθεσία σχετικά με τα προϊόντα αυτά.

Το Μάρτιο του 2009 (*Ευρωπαϊκή Επιτροπή. Γενική Διεύθυνση Υγείας και Καταναλωτών*) η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ολοκλήρωσε στη βάση της οδηγίας 91/414 που ήδη ίσχυε, τον έλεγχο των υφιστάμενων δραστικών ουσιών που κυκλοφορούσαν στην αγορά μέχρι το 1993 με αποτέλεσμα από τις 1000 δραστικές ουσίες που κυκλοφορούσαν σε ένα τουλάχιστον κράτος μέλος προ του 1993, παρέμειναν στην αγορά μόνο 250 περίπου ουσίες, δηλαδή το 26%. Επίσης η Επιτροπή κατέληξε στα παρακάτω μέτρα :

- Δημιουργείται σε κοινοτικό επίπεδο ένας κατάλογος εγκεκριμένων δραστικών ουσιών. Αυτό σημαίνει ότι η άδεια για την κυκλοφορία των φυτοφαρμάκων στο εμπόριο θα χορηγείται από τα κράτη μέλη με βάση τον παραπάνω κατάλογο.
- Προβλέπεται ότι οποιαδήποτε ιδιαίτερα τοξική χημική ουσία έχει νευροτοξικές, ανοσοτοξικές, και ενδοκρινικής διαταραχής ιδιότητες θα πρέπει να απαγορεύεται πλήρως.
- Αν μια δραστική ουσία είναι απαραίτητη για τον έλεγχο σοβαρού κινδύνου σχετικά με την υγεία των φυτών, θα μπορεί να εγκρίνεται για περιορισμένο χρονικό διάστημα πέντε ετών ακόμη και αν δεν πληροί τα απαιτούμενα κριτήρια ασφαλείας.
- Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα που περιλαμβάνουν επιβλαβείς ουσίες θα πρέπει να αντικαθίστανται από εναλλακτικές διεργασίες όπου είναι αυτό δυνατόν.
- Κάθε κράτος μέλος θα έχει τη δυνατότητα να απαγορεύει τη χρήση ορισμένων φυτοπροστατευτικών ουσιών λόγω συγκεκριμένων

γεωργικών και περιβαλλοντικών συνθηκών που ισχύουν στο έδαφός του.

Στην ανακοίνωση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής τονίζεται ότι η ΕΕ έχει θέσει τους παρακάτω στόχους:

- Προσπαθεί να μειώσει τη συνολική επίδραση των φυτοφαρμάκων στην υγεία και στο περιβάλλον και βεβαίως τη μείωση της χρήσης τους. Το 2006, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή πρότεινε μια στρατηγική για τη βελτίωση του τρόπου χρήσης των φυτοφαρμάκων σε όλη την ΕΕ.
- Η στρατηγική έχει στόχο να ενθαρρύνει τη χαμηλή εισροή ή τη μη χρήση φυτοφαρμάκων στην καλλιέργεια, κυρίως μέσα από την αύξηση της ενημέρωσης του χρήστη, με την προώθηση του κώδικα ορθών πρακτικών και με τη διάθεση οικονομικών πόρων για εφαρμοσμένη έρευνα και επιμόρφωση.
- Ένα καινούριο νομοθετικό πλαίσιο για τα φυτοφάρμακα το οποίο βασίζεται στην πρόταση της Επιτροπής υιοθετήθηκε πρόσφατα από το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και το Συμβούλιο:
 1. Ένας «κανονισμός» για τη διάθεση προϊόντων φυτοπροστασίας στην αγορά, ο οποίος καθορίζει αυστηρά κριτήρια έγκρισης των ουσιών, ώστε να διασφαλιστεί ένα υψηλό επίπεδο προστασίας για την υγεία του ανθρώπου και των ζώων και για το περιβάλλον. Συγκεκριμένα ο κανονισμός αυτός ορίζει ότι καρκινογόνες, μεταλλαξογόνες, αποσταθεροποιητές του ενδοκρινικού συστήματος, τοξικές για την αναπαραγωγή ουσίες οι οποίες είναι πολύ έμμονες δεν θα εγκρίνονται, εκτός εάν η έκθεση στον άνθρωπο είναι αμελητέα. Θεσπίζει επίσης ένα μηχανισμό για την αντικατάσταση των πιο τοξικών φυτοφαρμάκων από πιο ασφαλή εναλλακτικά προϊόντα ή μεθόδους (συμπεριλαμβανομένων των μη χημικών).
 2. Μια «οδηγία» για τη βιώσιμη χρήση προϊόντων φυτοπροστασίας, που στόχο έχει τη μείωση της επικινδυνότητας που σχετίζεται με τη χρήση φυτοφαρμάκων, τη βελτίωση της ποιότητας και της αποτελεσματικότητας του εξοπλισμού εφαρμογής φυτοφαρμάκων, τη διασφάλιση καλύτερης επιμόρφωσης και

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

εκπαίδευσης των χρηστών και την ανάπτυξη ολοκληρωμένων προγραμμάτων διαχείρισης των εχθρών και ασθενειών.

Το παραπάνω νομοθετικό πλαίσιο, αφού δημοσιευθεί στην Επίσημη Εφημερίδα της ΕΕ θα ισχύσει υποχρεωτικά σε όλα τα κράτη μέλη έπειτα από μία περίοδο προσαρμογής 18 μηνών, δηλαδή περίπου από τις αρχές του 2011.

1.3. Παραγωγή και χρήση φυτοπροστατευτικών ουσιών

1.3.1. Παγκόσμια αγορά

Σύμφωνα με εκθέσεις (*U.S. EPA, Pesticides Industry Sales and Dosage*) που συντάσει ανά διετία η Επιτροπή Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA) των ΗΠΑ, κατά τα έτη 1995 ως 2001 χρησιμοποιήθηκαν σε παγκόσμια κλίμακα κατά εκτίμηση οι ποσότητες που αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 1.1: Παγκόσμια κατανάλωση φυτοπροστατευτικών προϊόντων κατά τα έτη 1995 ως 2001, ανά κατηγορία δραστικών ουσιών σε εκατομμύρια lbs. (*U.S. EPA, Pesticides Industry Sales and Dosage*).

	1995	1997	1998	1999	2000	2001
Ζιζανιοκτόνα	2210	2254	2148	2040	1944	1870
Έντομοκτόνα	1500	1470	1427	1417	1355	1232
Μυκητοκτόνα	550	539	553	556	516	475
Άλλα είδη	1450	1421	1522	1666	1536	1469
ΣΥΝΟΛΟ	5710	5684	5650	5679	5351	5046

Οι αντίστοιχες ποσότητες που καταναλώθηκαν στις Ηνωμένες Πολιτείες είναι:

Πίνακας 1.2: Κατανάλωση φυτοπροστατευτικών προϊόντων κατά τα έτη 1995 ως 2001, στις Ηνωμένες Πολιτείες, ανά κατηγορία δραστικών ουσιών σε εκατομμύρια lbs. (*U.S. EPA, Pesticides Industry Sales and Dosage*)

	1995	1997	1998	1999	2000	2001
Ζιζανιοκτόνα	556	568	555	534	542	553
Εντομοκτόνα	137	129	103	126	122	105
Μυκητοκτόνα	77	81	86	79	74	73
Άλλα είδη	452	453	462	505	496	472
ΣΥΝΟΛΟ	1222	1231	1206	1244	1234	1203

Όπως μπορεί εύκολα να παρατηρήσει κανείς, υπάρχει ουσιαστικά σταθερή κατανάλωση με μία μικρή τάση μείωσης κατά τη διάρκεια των χρόνων αυτών για τα οποία διαθέτουμε στοιχεία. Η μείωση αυτή δεν είναι σίγουρο ότι αποτελεί και ένδειξη μόνιμης τάσης.

1.3.2 Ευρωπαϊκή αγορά

Στην Ευρώπη όπου παράγεται αλλά και καταναλώνεται μεγάλο ποσοστό των φυτοπροστατευτικών ουσιών σε παγκόσμια κλίμακα, τα στατιστικά στοιχεία που αφορούν τις ποσότητες που καταναλώνονται τηρούνται από την Eurostat, τόσο σε επίπεδο κρατών όσο και σε επίπεδο καλλιεργειών. Υπάρχουν στοιχεία για τα έτη 1992-1999 για την ΕΕ των 15, ενώ για τα έτη 2000-2003 για την ΕΕ των 25.

Σύμφωνα με τα στοιχεία αυτά (*Eurostat. The use of plant protection products in the European Union. 1992-2003*) στη δεκαετία του '90 υπήρξε μια σταθερή άνοδος η οποία έδειξε να έχει τάσεις σταθεροποίησης στα τέλη της δεκαετίας, ενώ στις αρχές της νέας δεκαετίας παρατηρήθηκε μία μείωση. Η μείωση αυτή που ήταν πιο έντονη κατά το έτος 2003 (έτος κατά το οποίο εφαρμόστηκε η νέα Κοινή Αγροτική Πολιτική) δεν μπορεί με σιγουριά να αποδοθεί στην εφαρμογή της νέας ΚΑΠ. Ενδέχεται όμως να οφείλεται στην αντικατάσταση από τις αρμόδιες Αρχές κάποιων δραστικών ουσιών με κάποιες άλλες που χρησιμοποιούνται σε μικρότερες ποσοτικές δοσολογίες. Άλλη μία εξήγηση γι' αυτή τη μείωση ίσως να δίνεται από τον περιορισμό της εφαρμογής των μυκητοκτόνων (από 61% το 1999 σε 49% το 2003), ενώ αντίστοιχα παρατηρήθηκε αύξηση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

μικρότερη στα ζιζανιοκτόνα (από 28% το 1999 σε 38% το 2003). Αντίθετα τα εντομοκτόνα και οι φυτορυθμιστικές ουσίες κρατούν ένα σχεδόν σταθερό ποσοστό κατά την τελευταία αυτή τετραετία που είναι αντίστοιχα 10% και 3% περίπου.

Αν θέλαμε να εμβαθύνουμε περισσότερο προσπαθώντας να εξηγήσουμε τη μείωση της τελευταίας τετραετίας και να διαπιστώσουμε αν υπάρχει συγκεκριμένη τάση θα λέγαμε επιπλέον ότι:

- ✚ Την τελευταία δεκαετία παρατηρήθηκε μια σημαντική αύξηση της αξιοπιστίας των συστημάτων πρόγνωσης των καιρικών συνθηκών και των προβλεπόμενων κινδύνων προσβολής των καλλιεργειών από εχθρούς και ασθένειες. Αυτό έχει σαν συνέπεια να μπορούν πιο έγκαιρα και αποτελεσματικά να αποφασίσουν οι παραγωγοί για την δραστική ουσία και τη δοσολογία που θα χρησιμοποιήσουν για την καταπολέμηση της απειλής. Το γεγονός αυτό έπαιξε έναν αρκετά σημαντικό ρόλο στη μείωση των ποσοτήτων που καταναλώνονται μετά το 2000.
- ✚ Θα πρέπει επίσης να λάβουμε υπ' όψη μας μια σειρά «ξηρών» καλλιεργήσιμων εποχών (άνοιξη και καλοκαίρι) στην κεντρική και βόρεια Ευρώπη που ενδεχομένως συνετέλεσαν στην εν λόγω μείωση.

Στους πίνακες που ακολουθούν βλέπουμε τις ποσότητες των φυτοπροστατευτικών ουσιών ανά κατηγορία (ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα, άλλες ουσίες) που καταναλώθηκαν στην ΕΕ για τα έτη 1992 – 2003, και αναλυτικά ανά κράτος μέλος για το τελευταίο έτος 2003.

Πίνακας 1.3: Καταναλωθείσες ποσότητες φυτοπροστατευτικών προϊόντων (σε τόνους δραστικών ουσιών) για τα έτη 1992 - 2003 στην ΕΕ. (*Eurostat. The use of plant protection products in the European Union. 1992-2003*).

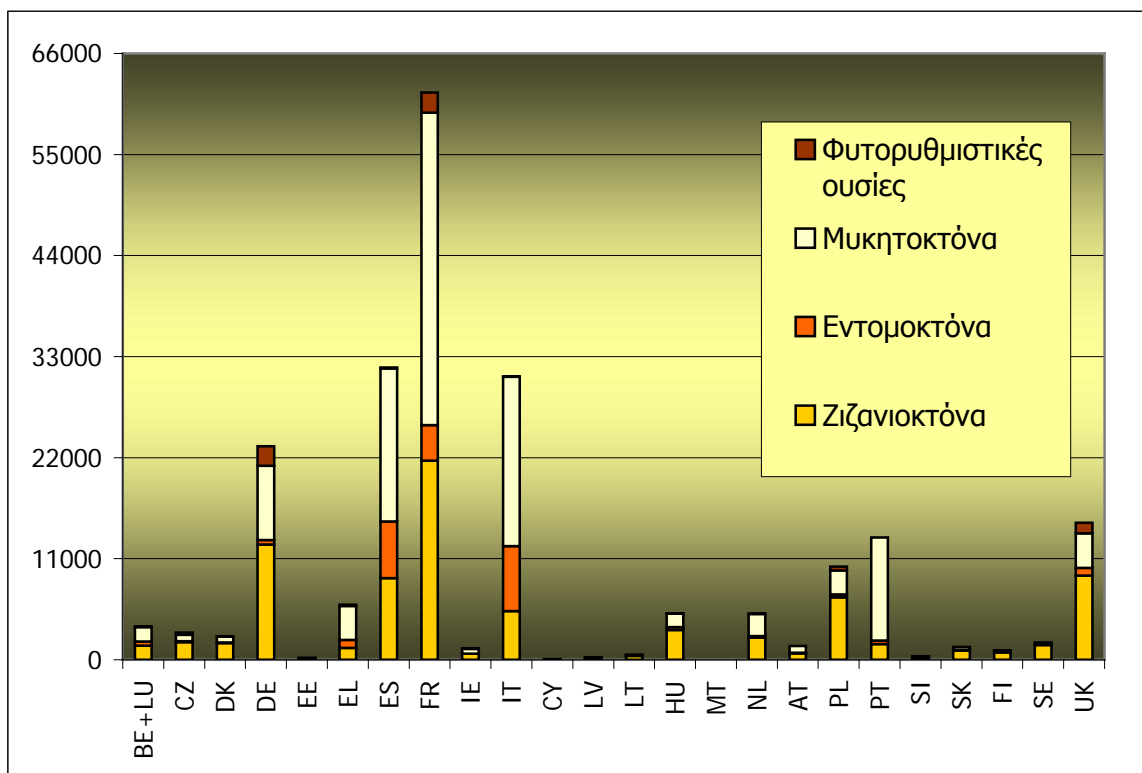
Χρονιά	Ζιζανιοκτόνα		Εντομοκτόνα		Μυκητοκτόνα		Άλλες ουσίες		Σύνολο
	Ποσό- τητα	Ποσο- στό %	Ποσό- τητα	Ποσο- στό %	Ποσό- τητα	Ποσο- στό %	Ποσό- τητα	Ποσο- στό %	Ποσό- τητα
1992	51818	26,78	6008	3,11	133627	69,08	1990	1,03	193443
1993	49023	23,84	5737	2,79	148371	72,17	2465	1,20	205596
1994	51011	25,85	6384	3,23	136539	69,16	3484	1,76	197418
1995	56925	26,33	6242	2,89	149808	69,29	3219	1,49	216194
1996	57759	26,55	5714	2,63	151001	69,41	3067	1,41	217541
1997	64403	26,62	5780	2,39	155029	64,07	16765	6,92	241977
1998	69926	28,87	6011	2,48	146797	60,61	19464	8,04	242198
1999	64143	27,66	6505	2,81	140509	60,60	20716	8,93	231873
2000	94570	36,84	9690	3,78	130615	50,89	21779	8,49	256654
2001	92713	36,34	8789	3,44	130586	51,19	23045	9,03	255133
2002	94498	37,19	8779	3,45	128733	50,66	22109	8,70	254119
2003	83934	38,20	7809	3,55	107561	48,95	20425	9,30	219729

Σημείωση : οι διαφορές που εμφανίζονται σε κάποια νούμερα των πινάκων για το έτος 2003 οφείλονται στο ότι από το 2000 και έπειτα στις ανά κράτος ποσότητες περιλαμβάνονται και οι καταναλωθείσες ποσότητες σε μη καλλιεργήσιμες εκτάσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πίνακας 1.4: Καταναλωθείσες ποσότητες φυτοπροστατευτικών προϊόντων (σε τόνους δραστικών ουσιών) για το έτος 2003 σε κάθε κράτος μέλος της ΕΕ. (Eurostat. *The use of plant protection products in the European Union. 1992-2003*).

Χώρα	Ζιζανιοκτόνα	Εντομοκτόνα	Μυκητοκτόνα	Φυτορυθμιστικές ουσίες	Σύνολο	Ποσοστό %
Βέλγιο (BE) + Λουξεμβούργο (LU)	1534	462	1542	102	3640	1,7
Τσεχία (CZ)	1906	118	677	252	2953	1,3
Δανία (DK)	1809	65	635	40	2549	1,2
Γερμανία (DE)	12529	493	8106	2112	23240	10,6
Εσθονία (EE)	149	4	21	30	203	0,1
Ελλάδα (EL)	1292	883	3692	131	5997	2,7
Ισπανία (ES)	8877	6180	16664	94	31815	14,5
Γαλλία (FR)	21681	3872	33983	2217	61753	28,1
Ιρλανδία (IE)	653	6	537	43	1239	0,6
Ιταλία (IT)	5298	7072	18435	24	30828	14,0
Κύπρος (CY)	8	42	26	-	76	0,0
Λετονία (LV)	184	4	34	30	251	0,1
Λιθουανία (LT)	417	9	75	60	562	0,3
Ουγγαρία (HU)	3254	298	1450	36	5038	2,3
Μάλτα (MT)	4	0	-	-	4	0,0
Ολλανδία (NL)	2398	180	2396	56	5030	2,3
Αυστρία (AT)	704	56	737	3	1499	0,7
Πολωνία (PL)	6797	321	2587	429	10134	4,6
Πορτογαλία (PT)	1720	359	11242	0	13321	6,1
Σλοβενία (SI)	145	24	229	0	398	0,2
Σλοβακία (SK)	1020	64	326	0	1409	0,6
Φινλανδία (FI)	786	19	182	30	1017	0,5
Σουηδία (SE)	1610	48	219	17	1894	0,9
Μ.Βρετανία (UK)	9161	827	3781	1151	14920	6,8
Ε.Ε. (EU-25)	83934 (38,19 %)	21404 (9,74 %)	107574 (48,95 %)	6859 (3,12 %)	219771 (100 %)	100,0



Γράφημα 1.1: Οι ποσότητες των φυτοπροστατευτικών ουσιών που καταναλώθηκαν στα κράτη μέλη της ΕΕ των 25 για το έτος 2003. (Eurostat. *The use of plant protection products in the European Union. 1992-2003*).

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι μόλις πέντε χώρες καταναλώνουν περίπου τα ¾ των φυτοφαρμάκων. Η Γαλλία με 28%, η Ισπανία και η Ιταλία με 14%, η Γερμανία με 11% και η Μεγάλη Βρετανία με 7%. Οι διαφορές στις καταναλώσεις ανά κατηγορία δραστικών ουσιών και ανά χώρα μπορούν να εξηγηθούν από τις κλιματικές διαφορές και τις διαφορές στο είδος των καλλιεργειών.

1.3.3 Ελληνική αγορά

Η Ελλάδα είναι μία από τις σχετικά μικρές αγορές στην ΕΕ, αφού καταναλώνει μόλις το 2,7% των συνολικών ποσοτήτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του '90 υπήρξε μια αργή αλλά σταθερή άνοδος στην κατανάλωση. Από το 2000 ως το 2003 που διαθέτουμε στοιχεία, υπάρχει μία σημαντική μείωση που οφείλεται αποκλειστικά στη δραστική μείωση των μυκητοκτόνων. (Να σημειωθεί ότι στα συγκεκριμένα στατιστικά δεν

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

περιλαμβάνεται η καλλιέργεια της ελιάς που είναι αρκετά εκτεταμένη στον ελληνικό χώρο).

Από τις καλλιέργειες, τα αμπέλια είναι αυτά που καταναλώνουν τις μεγαλύτερες ποσότητες, με τις δενδροκαλλιέργειες και τα λαχανικά να ακολουθούν.

Από τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες δραστικές ουσίες αναφέρονται τα:

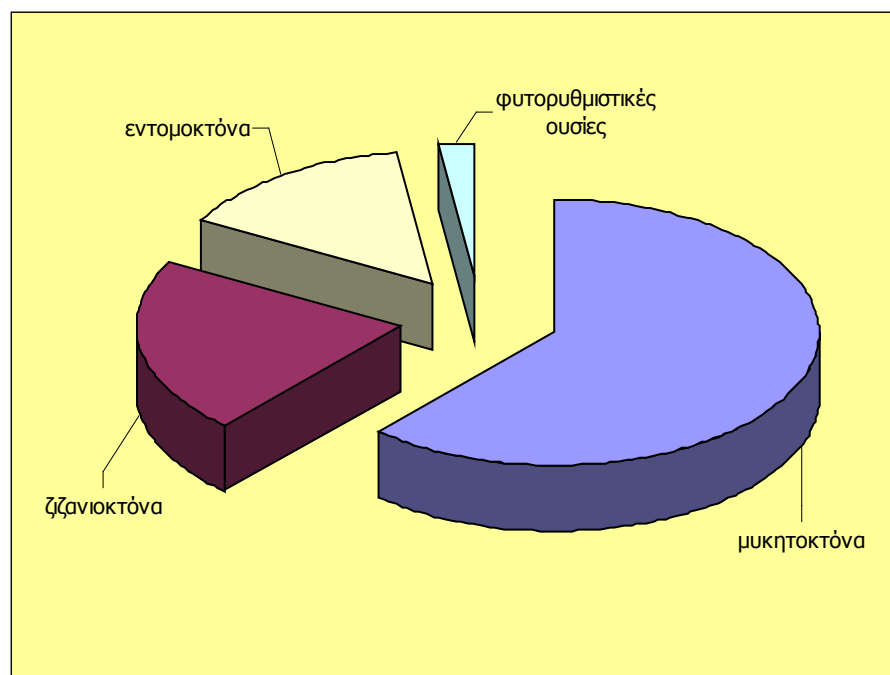
✚ Θείο, χαλκός, mancozeb, propineb, glyphosate, amitrol, triazines, fenthion, parathion-methyl, chlorpyrifos, fosetyl, chlorothalonil, 1,3-dichloropropene, paraquat, methidathion, ethoprophos, atrazine, azachlor, metolachlor, sulcotrione.

Οι καταναλωθείσες ποσότητες ανά είδος καλλιέργειας για τα έτη 1992 – 2003 δείχνουν την εξέλιξη της αγοράς αναλυτικότερα.

- Στα δημητριακά παρατηρούμε μια σημαντικά αύξηση το 1995 που διατηρήθηκε και την επόμενη χρονιά και ακολούθησε τριπλασιασμός το 1997 που διατηρήθηκε μέχρι και το 2003.
- Στο καλαμπόκι και τις πατάτες έχουμε σχεδόν σταθερές ποσότητες με μικρές φυσιολογικές αυξομειώσεις.
- Στα ζαχαρότευτλα υπάρχει μια μεγάλη αύξηση που έφτασε μέχρι και τον διπλασιασμό τα χρόνια 1995 – 1999, αλλά μετά οι ποσότητες μειώθηκαν στα επίπεδα του 1994 και σταθεροποιήθηκαν.
- Στα εσπεριδοειδή εκτός από τρία χρόνια με αισθητή μείωση (1997 – 1999) έχουμε σταθερές τιμές.
- Στα σταφύλια έχουμε σταθερά πολύ μεγάλες ποσότητες οι οποίες όμως μετά το 2000 μειώθηκαν σχεδόν κατά 50% και το 2003 ξανά κατά 50% γεγονός που είχε βέβαια επίπτωση και στο σύνολο των ποσοτήτων.
- Αντίθετη πορεία για τις άλλες δενδρώδεις καλλιέργειες οι οποίες υπερδιπλασίασαν τις ποσότητες από το 2000 και έπειτα.
- Το ίδιο συνέβη και με τα λαχανικά αλλά από το 1998 και μετά.

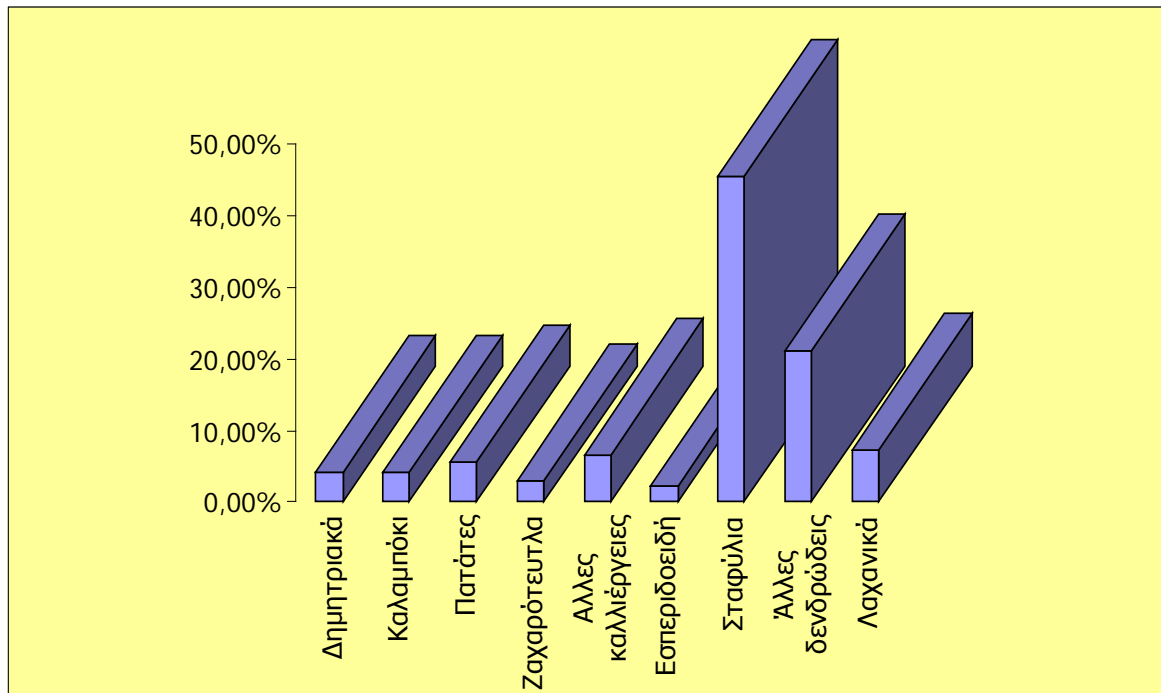
Πίνακας 1.5 : Καταναλωθείσες ποσότητες στην Ελλάδα ανά καλλιέργεια (σε τόννους δραστικών ουσιών) για τα έτη από 1992 ως 2003. (Eurostat. *The use of plant protection products in the European Union. 1992-2003*).

	Δημητριακά	Καλαμπόκι	Πατάτες	Ζαχαρότευτλα	Άλλες καλλιέργειες	Εσπεριδοειδή	Σταφύλια	Άλλες δένδρωδεις καλλιέργειες	Λαχανικά	ΣΥΝΟΛΟ
1992	48	274	232	267	-	110	9894	512	213	11550
1993	49	258	197	248	-	99	10195	483	202	11731
1994	56	232	206	241	-	105	10198	535	201	11775
1995	80	201	207	461	-	119	10213	508	213	12001
1996	77	277	229	501	-	121	10245	524	242	12215
1997	238	189	227	660	-	78	10170	448	275	12285
1998	518	247	331	830	-	76	10235	625	438	13300
1999	305	166	319	420	-	64	10475	428	515	12691
2000	278	260	243	248	416	122	5441	1323	426	8756
2001	231	301	216	214	408	120	5306	1237	419	8453
2002	211	221	220	272	307	121	5561	1311	409	8635
2003	250	243	333	177	383	136	2659	1233	431	5845



Γράφημα 1.2:

Ποσοστιαία κατανομή των βασικών κατηγοριών δραστικών εφαρμοζόμενων ουσιών που καταναλώθηκαν στην Ελληνική αγορά κατά το έτος 2003. (Eurostat. *The use of plant protection products in the European Union. 1992-2003*)



Γράφημα 1.3: Ποσοστιαία κατανομή της κατανάλωσης αγροχημικών ουσιών ανά είδος καλλιέργειας στην Ελληνική αγορά το 2003. (Eurostat. *The use of plant protection products in the European Union. 1992-2003*).

1.4. Ταξινόμηση και κατηγορίες παρασιτοκτόνων

Τα παρασιτοκτόνα είναι κατά κύριο λόγο οργανικές ενώσεις. Η ταξινόμησή τους μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Ο ένας είναι σύμφωνα με τη χημική ομάδα στην οποία ανήκουν και ο δεύτερος είναι σύμφωνα με το είδος του οργανισμού που καταπολεμούν.

Κατά τον πρώτο τρόπο ταξινόμησης (χημική ομάδα) διακρίνουμε τις κατηγορίες:

- Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες
 - Κυκλοδιένια
 - Διχλωροφαινύλια
 - Κυκλοπαραφίνες
- Οργανοφωσφορικοί εστέρες
- Καρβαμιδικά και θειοκαρβαμιδικά οξέα και εστέρες
- Ενώσεις χλωρο- και αμινο-τριαζινών

- Ενώσεις της ομάδας των ουριών
- Πυρεθρινοειδή και φυσικές πυρεθρίνες
- Φερομόνες.
- Ανόργανα άλατα μετάλλων (χαλκός, αρσενικό, ψευδάργυρος κ.α.)

Κατά το είδος του οργανισμού που καταπολεμούν μπορούν να ταξινομηθούν σε:

- ✚ Ζιζανιοκτόνα
- ✚ Εντομοκτόνα
- ✚ Μυκητοκτόνα
- ✚ Βιοκτόνα
- ✚ Βακτηριδιοκτόνα
- ✚ Τρωκτικοκτόνα
- ✚ Νηματωδοκτόνα
- ✚ Ακαρεοκτόνα.

Από τις παραπάνω κατηγορίες οι τρεις πρώτες, δηλαδή τα ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα θα λέγαμε ότι είναι τα πιο σημαντικά από πλευράς κατανάλωσης φυτοφάρμακα, αφού αποτελούν περίπου το 95% της παγκόσμιας κατανάλωσης και γι'αυτό το λόγο θα τα δούμε πιο αναλυτικά.

1.4.1. Ζιζανιοκτόνα

Ζιζανιοκτόνα ονομάζουμε τα παρασιτοκτόνα που χρησιμοποιούνται για την καταστροφή ή την παρεμπόδιση της κανονικής ανάπτυξης των ζιζανίων, δηλαδή των μη επιθυμητών φυτών που δρουν ανταγωνιστικά προς τα καλλιεργούμενα φυτά. Χρησιμοποιούνται αρκετά σε παγκόσμια κλίμακα σε γεωργικές και μη εφαρμογές και για το λόγο αυτό κατατάσσονται σε ενώσεις προτεραιότητας για το περιβάλλον.

Στο πρώτο μισό του 20ου αιώνα ως ζιζανιοκτόνα χρησιμοποιήθηκαν ανόργανες ενώσεις (π.χ. αρσενικόδες νάτριο Na_3AsO_3 , χλωρικό νάτριο NaClO_3 και θειικός χαλκός CuSO_4 κ.α). Τελικά τα οργανικά παράγωγα του αρσενικού αντικατέστησαν τις ανόργανες ενώσεις του λόγω της μικρότερης τοξικότητάς τους στα θηλαστικά. Ανόργανα και οργανομεταλλικά ζιζανιοκτόνα έχουν γενικά αρκετά μεγάλη παραμονή στο έδαφος και για αυτό το λόγο απαγορεύθηκε η κυκλοφορία τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σήμερα κυριαρχούν στην αγορά πλήρως τα οργανικά ζιζανιοκτόνα. Η δράση τους βασίζεται κυρίως στην εκλεκτικότητά τους. Είναι δηλαδή πολύ περισσότερο τοξικά σε ορισμένα είδη φυτών (ζιζάνια) από ότι σε άλλα (καλλιεργούμενα φυτά). Έτσι εξαλείφουν τα πρώτα ενώ αφήνουν ανέπαφα τα τελευταία.

1.4.1.1. Ταξινόμηση των ζιζανιοκτόνων

Η πληθώρα δραστικών ουσιών και σκευασμάτων των ζιζανιοκτόνων όπως και σε όλες τις κατηγορίες φυτοφαρμάκων οδηγεί στην ανάγκη κατάταξης τους σε διάφορες κατηγορίες. Ο λόγος που κάνει την κατάταξη αυτή απαραίτητη, είναι η διευκόλυνση των παραγωγών και των προμηθευτών φυτοφαρμάκων στην επιλογή της δραστικής ουσίας που θα χρησιμοποιήσουν για να καταπολεμήσουν αποτελεσματικά τα ζιζάνια και να αποφύγουν την ανάπτυξη της ανθεκτικότητας των ζιζανίων.

Η κατάταξη αυτή μπορεί να βασιστεί στις παρακάτω ιδιότητες και χαρακτηριστικά των ουσιών.

- ✚ **Τρόπος εφαρμογής** ανάλογα με το πότε εφαρμόζονται στην καλλιέργεια – πριν ή μετά τη σπορά και την καλλιέργεια. (Η κατάταξη αυτή βέβαια δεν είναι απόλυτη καθώς κάποιες δραστικές ουσίες θα τις βρούμε και σε περισσότερες από μία κατηγορίες).
 - Προφυτευτικά ή προσπαρτικά. Εφαρμόζονται στο έδαφος πριν από τη σπορά και ενσωματώνονται σε αυτό με μηχανικά μέσα. Ο λόγος για τον οποίο γίνεται η συσσωμάτωση είναι η αποφυγή της φωτοαποικοδόμησης της δραστικής ουσίας ή/και της διαφυγής της μέσω εξάτμισης. (benfluralin, ethalfluralin, trifluralin, pendimethalin, alachlor)
 - Προφυτρωτικά. Εφαρμόζονται στο έδαφος πριν την εμφάνιση των ζιζανίων και προλαμβάνουν τη βλάστηση, ή νωρίς μετά την αρχική εμφάνισή τους. (acetochlor, alachlor, prometryn, terbutylazine, diuron, metribuzin, fluometuron, isoxaflutole, propachlor, simazine).
 - Μεταφυτρωτικά. Εφαρμόζονται μετά την εμφάνιση των ζιζανίων. (2,4-D, dicamba, diquat, fenoxaprop-p-ethyl, fluazifop-p-butyl,

foramsulfuron, glyphosate, nicosulfuron, paraquat, propanil, rimsulfuron, sulcotrione).

✚ **Τρόπος δράσης.** Ανάλογα με την συμπεριφορά τους πάνω στα ψεκαζόμενα:

- Φυτοφάρμακα με επιφανειακή δράση. Τα φυτοφάρμακα αυτά παραμένουν στην επιφάνεια των ψεκαζόμενων φυτών και καταστρέφουν μόνο το μέρος του φυτού με το οποίο βρίσκονται σε επαφή.
- Φυτοφάρμακα με διεισδυτική (τοπική) δράση. Είναι ουσίες των οποίων μια μικρή ή μεγάλη ποσότητα διαπερνά τα επιδερμικά φυτικά κύτταρα χωρίς όμως να έχουν ικανότητα κυκλοφορίας στο εσωτερικό του φυτού πέρα από το σημείο διείσδυσης. Μερικά μπορεί να επεκτείνουν την δράση τους και σε άλλα σημεία πάντα όμως του ίδιου οργάνου (στα φύλλα κυρίως).
- Φυτοφάρμακα με διασυστημική δράση. Στην κατηγορία αυτή υπάγονται δραστικές ουσίες που έχουν την ικανότητα να διεισδύουν στο εσωτερικό του φυτού μέσα από φυσικά ανοίγματα (στοματία, φακίδια κ.λ.π.) ή από την επιδερμίδα των φυτών. Μένοντας ανεπηρέαστα από την επαφή τους με τους φυτικούς ιστούς ή και απορροφώμενα από αυτούς μεταφέρονται με τους χυμούς από όργανο σε όργανο. Τα διασυστηματικά είναι γενικά φάρμακα που συνήθως διατηρούν τη δραστηριότητά τους για αρκετό χρονικό διάστημα ώστε να μπορούν να θανατώνουν ακόμη και όργανα που δεν ψεκάστηκαν.

✚ **Εκλεκτικότητα**

- Εκλεκτικά ονομάζονται τα ζιζανιοκτόνα εκείνα που εξασφαλίζουν θανάτωση ή δραστική παρεμπόδιση ανάπτυξης ή αναπαραγωγής ενός ή οπωσδήποτε λίγων και μάλιστα συγγενών παρασίτων, χωρίς δυσμενείς επιδράσεις πάνω στο φυτό αλλά και πάνω σε άλλους οργανισμούς. Εφαρμόζονται συνήθως μετά την εμφάνιση των ζιζανίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

- Μη εκλεκτικά είναι τα δραστικά φυτοφάρμακα απέναντι σε ένα μεγάλο αριθμό παρασίτων, πολλά από τα οποία μπορεί να έχουν και κάποιες ανεπιθύμητες επιδράσεις είτε πάνω στο φυτό είτε πάνω σε άλλες μορφές ζωής. Μπορούν να εφαρμοστούν και πριν την καλλιέργεια. (glyphosate).

🚧 **Τοξική δράση.** Οι δυνατότητες της τοξικής δράσης των ζιζανιοκτόνων πάνω στα φυτά είναι πάρα πολλές. Τα περισσότερα δρουν ως αναστολείς της φωτοσύνθεσης, της αναπνοής, της διαίρεσης του κυττάρου (μίτωση) και της πρωτεϊνικής σύνθεσης. Αναλυτικότερα και σύμφωνα με την κατάταξη της HRAC – Herbicide Resistance Action Committee, ενός διεθνούς οργανισμού που ιδρύθηκε από τις αγροχημικές βιομηχανίες με σκοπό τη υποστήριξη της συνεργασίας για τη διαχείριση του θέματος της ανθεκτικότητας των ζιζανίων στα ζιζανιοκτόνα, έχουμε:

- Παρεμποδιστές της καρβοξυλάσης του ακετυλο-συνενζύμου A (ACCase inhibitors). Παρεμποδίζουν στα ευαίσθητα φυτά τη δράση του ενζύμου ACCase και σταματούν τη σύνθεση απαραίτητων λιπαρών οξέων.
 - i. Αρυλοξυφαινόξυ-προπιονικά οξέα (diclofop-methyl, fenoxarop-p-ethyl, haloxyfop-r-ethyl, cyhalofop-butyl).
 - ii. Παράγωγα κυκλοεξανεδιόνης ή οξύμες (clethodim, cycloxydim).
- Παρεμποδιστές του ενζύμου ALS. Παρεμποδίζουν τη δράση του ενζύμου οξεικογαλακτική συνθετάση (acetolactate synthase, ALS) και σταματούν τη σύνθεση τριών απαραίτητων αμινοξέων. Ορισμένα από αυτά έχουν μεγάλη υπολειμματικότητα στο έδαφος.
 - i. Σουλφονουλουρίες (bensulfuron, foramsulfuron, rimsulfuron, tribenuron)
 - ii. Τριαζολοπυριμιδίνες (florasulam, metosulam)
- Παρεμποδιστές της φωτοσύνθεσης στο φωτοσύστημα II. Εμποδίζουν τη φυσιολογική ροή των ηλεκτρονίων στο φωτοσύστημα II και σταματούν τη φωτοσύνθεση.

- i. Τριαζίνες (ametryne, atrazine, cyanazine, prometryn, simazine, terbuthylazine).
 - ii. Τριαζινόνες (metamitron, metribuzin).
 - iii. Ουρακίλες (bromacil, lenacil).
 - iv. Πυριδαζόνες (chloridazon).
 - v. Φαινυλο-καρβαμιδικά (desmedipham).
 - vi. Ουρίες (diuron, fluometuron, isoproturon, linuron)
 - vii. Αμίδια (propanil).
 - viii. Νιτρίλια (bromoxynil).
 - ix. Βενζοθειοδιαζινόνες (bentazon).
 - x. Φαινυλοπυριδαζίνες (pyridate).
- Παρεμποδιστές της φωτοσύνθεσης στο φωτοσύστημα I. Εκτρέπουν την κανονική ροή ηλεκτρονίων από το φωτοσύστημα I των χλωροπλαστών προς το οξυγόνο, οδηγώντας στην παραγωγή τοξικών ριζών οξυγόνου. Στο έδαφος τα ζιζανιοκτόνα αυτά προσροφώνται στα κolloειδή και αδρανοποιούνται πλήρως και αμέσως.
- i. Διπυριδύλια (diquat, paraquat).
- Παρεμποδιστές του ενζύμου PPO. Παρεμποδίζουν τη δράση του ενζύμου οξειδάση του πρωτοπορφυρινογόνου (protoporphyrinogen oxidase, PPO). Το ένζυμο αυτό καταλύει την παραγωγή πρωτοπορφυρίνης η οποία είναι απαραίτητη για τη βιοσύνθεση της χλωροφύλλης και των κυτοχρωμάτων.
- i. Διφαινυλικοί αιθέρες (bifenox)
 - ii. Οξαδιαζόλες (oxadiazon)
 - iii. Τριαζολινόνες (carfentrazone ethyl)
- Παρεμποδιστές βιοσύνθεσης καροτινοειδών. Παρεμποδίζουν τη βιοσύνθεση των καροτινοειδών, τα οποία έχουν σαν κύριο ρόλο την προστασία της χλωροφύλλης από φωτοχημικές διασπάσεις.
- i. Τρικετόνες (mesotrione, sulcotrione).
 - ii. Ισοξαζόλες (isoxaflutole).
 - iii. Πυραζόλες (pyrazoxyfen).
 - iv. Τριαζόλες (amitrole).
 - v. Ισοξαζολιδόνες (clomazone).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

- vi. Ουρίες (fluometuron).
- vii. Διφαινυλικοί αιθέρες (aclonifen).
- viii. Διάφορες ομάδες (diflufenican, flurochloridone).
- Παρεμποδιστές του ενζύμου EPSPS. Αναστέλλουν τη δράση του ενζύμου συνθετάση του φωσφο-ενολο-πυρουβουλσικιμικού οξέος (enol-pyruvyl shikimic acid phosphate synthase, EPSPS), που συμμετέχει στη βιοσύνθεση τριών απαραίτητων για τα φυτά αρωματικών αμινοξέων (τυροσίνη, τρυπτοφάνη, φαυνυλαλανίνη) και η αναστολή του συνεπάγεται αδυναμία βιοσύνθεσης πρωτεϊνών και σταμάτημα της ανάπτυξης των φυτών.
 - i. Γλυκίνες (glyphosate, sulphosate).
- Παρεμποδιστές του ενζύμου GS. Αναστέλλουν τη δράση της συνθετάσης της γλουταμίνης (glutamine synthetase, GS) που είναι απαραίτητο ένζυμο για την αφομοίωση της αμμωνίας.
 - i. Φωσφινικά οξέα (gluphosinate).
- Παρεμποδιστές της μίτωσης. Παρεμποδίζουν τον πολυμερισμό της τουμπουλίνης και το σχηματισμό της ατράκτου κατά τη μίτωση. Έτσι αναστέλλεται η κυταροδιαίρεση και αδυνατεί το φυτό να αυξηθεί. Η υποκατηγορία των δινιτροανιλινών έχει ως χαρακτηριστικό την πολύ περιορισμένη μετακίνηση (έκπλυση) στο έδαφος.
 - i. Δινιτροανιλίνες (benfluralin, ethalfluralin, pendimethalin, trifluralin).
 - ii. Βενζαμίδια (propyzamide).
 - iii. Παράγωγα βενζοϊκού οξέος (DCPA).
- Παρεμποδιστές της κυτταροδιαίρεσης. Αναστέλλουν τη διαίρεση των κυττάρων χωρίς να παρεμποδίζουν το σχηματισμό της ατράκτου κατά τη μίτωση.
 - i. Χλωρο-ακεταμίδια (acetochlor, alachlor, s-metolachlor, propachlor).
 - ii. Ακεταμίδια (napropamide).
 - iii. Οξυ-ακεταμίδια (flufenacet).

- Παρεμποδιστές βιοσύνθεσης λιπιδίων. Αναστέλλουν τη βιοσύνθεση λιπιδίων χωρίς να παρεμβαίνουν στο ένζυμο καρβοξυλάση του ακετυλο-συνενζύμου Α.
 - i. Θειοκαρβαμιδικά (molinate, thioencarb).
 - ii. Βενζοφουράνια (ethofumesate).
- Ζιζανιοκτόνα με δράση αυξίνης (ορμονικά). Συνθετικές αυξίνες που δρουν κατά ανάλογο τρόπο με τις φυσικές αυξίνες προάγοντας την αύξηση των φυτών. Αποτέλεσμα είναι η ανώμαλη ανάπτυξη των φυτών με τα χαρακτηριστικά συμπτώματα επιναστίας, συστροφής και παραμόρφωσης νεαρών φύλλων και βλαστών. Στο έδαφος τα ζιζανιοκτόνα αυτά εκπλύνονται εύκολα αλλά η υπολειμματική δράση τους μπορεί να διαρκέσει μερικούς μήνες.
 - i. Φαινοξυ-αλκανοϊκά παράγωγα (2,4-D, MCPA, mecoprop).
 - ii. Παράγωγα βενζοϊκού οξέος (dicamba).
 - iii. Παράγωγα πυριδινοκαρβοξυλικού οξέος (clorpyralid, triclopyr).
 - iv. Παράγωγα κινολινοκαρβοξυλικού οξέος (quinlorac).

✚ **Χημική ομάδα**. Το πλήθος των ζιζανιοκτόνων μπορεί να καταταχθεί σε διάφορες χημικές ομάδες ανάλογα με την δραστική ουσία που περιέχουν και κυριότερες από αυτές είναι:

- α) Βενζοϊκά οξέα
- β) Δινίτρο-ανιλίνες
- γ) Διπυριδύλια
- δ) Θειοκαρβαμιδικοί εστέρες
- ε) Ουρίες
- στ) Τριαζίνες
- ζ) Φαινοξυ-οξέα
- η) Φαίνυλ-ουρίες
- θ) Χλώρο-ακεταμίδια και ανιλίδια

Κάποιες από τις παραπάνω χημικές κατηγορίες απαντώνται περισσότερο στο περιβάλλον αφού χρησιμοποιήθηκαν περισσότερο από τις υπόλοιπες λόγω της αποτελεσματικότητας που παρουσίασαν ή εξακολουθούν να παρουσιάζουν.

Θα δούμε παρακάτω κάποια από τα σημαντικότερα ζιζανιοκτόνα τα οποία είναι και αντιπροσωπευτικά της χημικής κατηγορίας στην οποία ανήκουν, καθώς

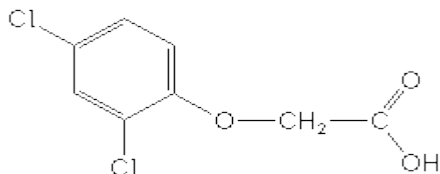
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

και τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά τους, όπως είναι ο τρόπος δράσης τους και η υπολειμματικότητά τους στο έδαφος και το νερό.

2,4-D (Φαινοξυ-οξέα)

M.T. : C₈H₆Cl₂O₃

Όνομασία κατά IUPAC : (2,4-dichlorophenoxy)acetic acid.



Είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιημένο στον κόσμο ζιζανιοκτόνο. Πρόκειται για ένα συστηματικό εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο με μεταφυτρωτική δράση. Χρησιμοποιείται σήμερα στο κριθάρι και το σιτάρι.

Έχει πολύ μικρή υπολειμματικότητα στο έδαφος με χρόνο ημιζωής λιγότερο από 7 ημέρες (*Wauchop R. D., et al, 1992.*). Αποικοδομείται κυρίως λόγω της μικροβιακής δράσης. Οι μικροοργανισμοί των υδατικών συστημάτων συμβάλλουν στη σχεδόν άμεση αποικοδόμησή του (*Howard P. H., et al, 1991.*)

Η τοξικότητα του σε ποντίκια είναι 370 mg/kg (*Weed Science Society of America, 1994.*)

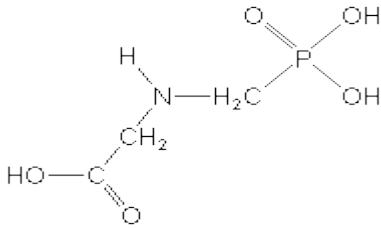
Τα φαινοξυ-οξέα έχουν ιστορικό ενδιαφέρον αφού ήταν τα πρώτα ζιζανιοκτόνα μετά τον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο που λόγω της μεγάλης απόδοσης και εκλεκτικότητας τους βρήκαν τεράστια εφαρμογή και έδειξαν τον δρόμο για την περαιτέρω εξέλιξη της σύνθεσης ζιζανιοκτόνων. Χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι της κατηγορίας εκτός από το 2,4-D, είναι τα 2,4,5-T, MCPA τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως ως ζιζανιοκτόνα επαφής.

Η τοξικότητά τους σε ποντίκια κυμαίνεται μεταξύ 300 και 1000 mg/Kg, ενώ τα χλωροπαράγωγά τους παρουσιάζουν μεγάλη τάση βιοσυσσώρευσης και μερικές από αυτές (2,4,5-T) έχουν ήδη απαγορευτεί σε διάφορες χώρες (*McEwen and Stephenson, 1979.*)

Glyphosate (οργανοφωσφορικά)

M.T. : C₃H₈NO₅P

Όνομασία κατά IUPAC : N-(phosphonomethyl)glycine



Μη εκλεκτικό μεταφωτρωτικό ζιζανιοκτόνο με διασυστηματική δράση σε ετήσια και πολυετή ζιζάνια.

Σήμερα στην Ελλάδα έχει έγκριση για χρήση σε αμπέλι, αμυγδαλιά, αχλαδιά, βερικοκιά, γκρέιπ φρουτ, ελιά, κερασιά, κιτριά, λεμονιά, μανταρινιά, μηλιά, νεκταρινιά, πορτοκαλιά, ροδακινιά και βαμβάκι, καθώς και σε ακαλλιέργητες εκτάσεις και κανάλια.

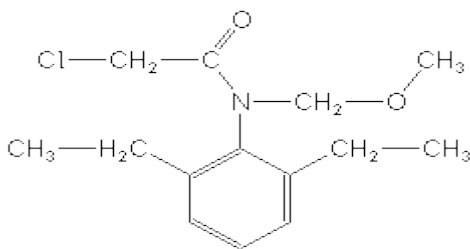
Είναι μέτρια ανθεκτικό στο έδαφος με εκτιμώμενη μέση ημιζωή τις 47 ημέρες (*Weed Science Society of America, 1994*), (*Wauchope et al, 1992*). Σε επιφανειακά νερά έχει χρόνο ημιζωής που κυμαίνεται από 12 ημέρες ως και 10 εβδομάδες (*U.S. EPA Glyphosate, 1992*).

Η τοξικότητα του σε ποντίκια είναι πάνω από 10.000 mg/kg (*U.S. National Library of Medicine, 1995*).

Alachlor (χλωροακεταμίδια και ανιλίδια)

M.T. : C₁₄H₂₀ClNO₂

Ονομασία κατά IUPAC : 2-chloro-2',6'-diethyl-N-methoxymethylacetanilide.



Εκλεκτικό συστηματικό προφωτρωτικό ζιζανιοκτόνο για έλεγχο μονοετών ζιζανίων.

Η χρήση του έχει απαγορευθεί από το 2007. Μέχρι τότε είχε έγκριση για χρήση σε κουνουπίδι, λάχανο, πατάτα, πιπεριά, τομάτα, καλαμπόκι, αρακάς, βαμβάκι, καπνό, ρεβίθι.

Η τοξικότητα του σε ποντίκια είναι μεταξύ 1910 και 2310 mg/kg (*U.S. EPA, Alachlor. 1987*).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

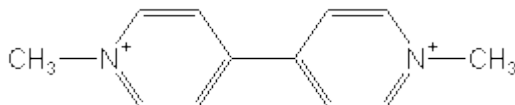
Το alachlor είναι πολύ λίγο ανθεκτικό στο έδαφος με χρόνο ημιζωής περίπου 8 ημέρες (*Kidd, H. and James, D. R., 1991*). Στο νερό αποικοδομείται αμέσως με τη δράση μικροοργανισμών. Η αποικοδόμησή του είναι πιο ταχεία σε νερά με λίγο διαθέσιμο οξυγόνο (*Weed Science Society of America, 1994*).

Στην ομάδα αυτή ανήκουν επίσης τα metolachlor, propachlor και propanil τα οποία μαζί με το alachlor βρίσκονται μεταξύ των τεσσάρων περισσότερο χρησιμοποιούμενων ζιζανιοκτόνων στις Η.Π.Α και Ευρώπη.

Paraquat (διπυριδύλια)

M.T. : C₁₂H₁₄N₂

Ονομασία κατά IUPAC : 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium



Μη εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο με μεταφυτρωτική δράση επαφής για καταπολέμηση ετήσιων ζιζανίων. Αδρανοποιείται στο έδαφος και δεν έχει υπολειμματική δράση.

Εφαρμόζεται σε πολλές δενδροκαλλιέργειες, σε βρώμη, σίκαλη, κριθάρι, σιτάρι, μηδική, τριφύλλι, μπιζέλι, φασόλι και σε ακαλλιέργητες εκτάσεις.

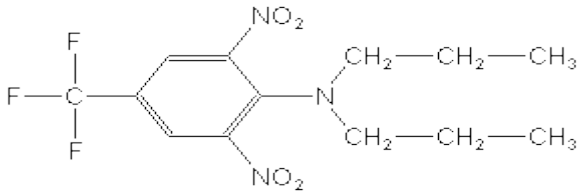
Η τοξικότητα του σε ποντίκια είναι 100 ως 150 mg/kg (πολύ τοξικό) (*U.S. National Library of Medicine, 1995*).

Είναι πάρα πολύ ανθεκτικό στο έδαφος και ο χρόνος ημιζωής του είναι μεγαλύτερος από 1000 ημέρες (*Wauchope et al, 1992*). Σε υδάτινα συστήματα μπορεί να προσκολληθεί σε αιωρούμενα μικροσωματίδια ή στο ίζημα και εκεί να παραμείνει για διάστημα μεγαλύτερο και από αυτό σε εδάφη λόγω του περιορισμένου οξυγόνου. Έχει αποδειχθεί ότι στο νερό μπορεί να παραμείνει σταθερό από λίγες μέρες ως και περίπου 23 εβδομάδες σε χαμηλές συγκεντρώσεις (*U.S. EPA, Paraquat, 1987*).

Trifluralin (δινιπροανιλίνες)

M.T. : C₁₃H₁₆F₃N₃O₄

Ονομασία κατά IUPAC : α,α,α-trifluoro-2,6-dinitro-*N,N*-dipropyl-*p*-toluidine



Εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο με προφυτρωτική δράση σε αγρωστώδη και πλατύφυλλα ζιζάνια.

Έχει γίνει ανάκληση της έγκρισής του το 2007. Μέχρι τότε είχε έγκριση για εφαρμογή σε βαμβάκι, ηλιάνθο, καρότο, μπάμια, κουνουπίδι, κρεμμύδι, λάχανο, πιπεριά και τομάτα.

Είναι ουσία πρακτικά μη τοξική για τα ζώα και η τοξικότητά της σε ποντίκια έχει τιμή πάνω από 5000 mg/kg (*U.S. EPA, Trifluralin, 1987*). Κάποια σκευάσματα που το περιέχουν είναι περισσότερο τοξικά (*U.S. National Library of Medicine, 1995*).

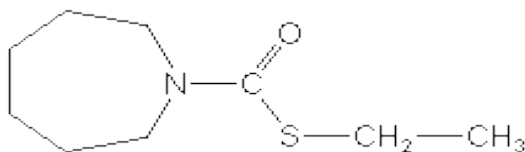
Είναι μέτρια ως πολύ ανθεκτικό στο έδαφος με αναφερόμενους χρόνους ημιζωής που κυμαίνονται από 45 με 60 ημέρες (*Wauchope et al, 1992*) ως και 6 με 8 μήνες (*Kidd et al, 1991*).

Στο νερό είναι πρακτικά αδιάλυτο, ενώ μπορεί να βρεθεί σε ιζήματα (*Kidd et al, 1991*).

Molinate (θειοκαρβαμιδικά)

M.T. : C₉H₁₇NOS

Ονομασία κατά IUPAC : S-ethyl perhydroazepine-1-carbothioate



Εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο με προφυτρωτική δράση. Εφαρμόζεται προσπαρτικά κυρίως στην καλλιέργεια του ρυζιού.

Η τοξικότητα του σε ποντίκια είναι από 530 ως 795 mg/kg (*Kidd et al, 1991*).

Στο έδαφος είναι λίγο ανθεκτικό με χρόνους ημιζωής από 5 ως 21 ημέρες. Δεν προσκολλάται στα σωματίδια του εδάφους και είναι ευδιάλυτο στο νερό. Στο νερό μπορεί εύκολα να υδρολυθεί (*Wauchope et al, 1992*).

Τα πιο διαδεδομένα ζιζανιοκτόνα της κατηγορίας αυτής είναι επίσης τα EPTC και cycloate, τα οποία χρησιμοποιούνταν κυρίως ως προφυτρωτικά

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

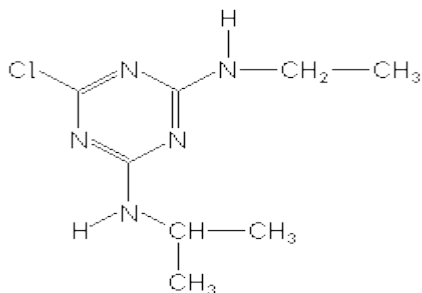
ζιζανιοκτόνα σε καλλιέργειες καλαμποκιού, πατάτας και βαμβακιού. Το molinate χρησιμοποιείται ειδικά στις καλλιέργειες ρυζιού σε περιοχές κοντά σε εκβολές ποταμών και υπολείμματά του έχουν ανιχνευθεί σε αρκετές περιοχές (*Chiron et al 1995, Albanis 1991*).

Χημικώς τα θειοκαρβαμιδικά ανήκουν στα θειο-παράγωγα του καρβαμικού οξέος και είναι ενώσεις με χαμηλή έως μέτρια διαλυτότητα και αυξημένη πτητικότητα. Για τον λόγο αυτό, η αντοχή τους στο έδαφος είναι μικρή και κυμαίνεται μεταξύ λίγων εβδομάδων. Η τοξικότητα τους κυμαίνεται μεταξύ 500 και 4000 mg/Kg ανάλογα με τον οργανισμό στον οποίο έχουν ελεγχθεί. (*McEwen and Stephenson, 1979*).

Atrazine (τριαζίνες)

M.T. : C₈H₁₄ClN₅

Ονομασία κατά IUPAC : 6-chloro-*N*²-ethyl-*N*⁴-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine



Εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο με προφυτρωτική και νωρίς μεταφυτρωτική δράση. Η έγκρισή του έχει ανακληθεί από το 2004. Είναι από τα πιο γνωστά ζιζανιοκτόνα και χρησιμοποιήθηκε για πάνω από τέσσερις δεκαετίες σε πολλές χώρες, κύρια στην καλλιέργεια καλαμποκιού. Στις ΗΠΑ το 1990 πάνω από 64 εκατ. εκτάρια καλλιεργειών χρησιμοποιούσαν ατραζίνη. Δημιούργησε πάρα πολλά προβλήματα σε πολλές χώρες εξαιτίας του κινδύνου ρύπανσης υπογείων υδάτων. Ανιχνεύεται ακόμη και σήμερα σε πολλά πόσιμα νερά ακόμη και πάνω από τα επιτρεπτά όρια.

Η τοξικότητα της σε ποντίκια είναι 1750 mg/kg (*Weed Science Society of America, 1994*).

Στο έδαφος είναι πολύ ανθεκτική. Σε ξηρές και κρύες περιοχές μπορεί να παραμείνει ως και πάνω από ένα χρόνο. (*Howard P.H. 1991*). Επειδή δεν προσκολλάται ισχυρά στα σωματίδια του εδάφους είναι πολύ πιθανό να ρυπάνει υπόγεια νερά παρά το γεγονός ότι είναι μέτρια διαλυτή στο νερό. (*Wauchope et al*

1992). Ανιχνεύεται σε υπόγεια νερά σε επίπεδα πάνω από τα επιτρεπτά για πόσιμα νερά, αρκετές εβδομάδες μετά από τον αρχικό εντοπισμό της (*U.S. Geological Survey, 1991*).

Η ανακάλυψη των τριαζινών μετά την χρήση των φαίνοξυ-οξέων, αποτέλεσε το δεύτερο σημαντικότερο βήμα στην παραγωγή ζιζανιοκτόνων στον 20^ο αιώνα. Χημικώς οι τριαζίνες ανήκουν στις αρωματικές ετεροκυκλικές ενώσεις του αζώτου, υποκατεστημένες στις θέσεις 2, 4 και 6 συνήθως του δακτυλίου. Η κατάληξη των κοινών ονομάτων τους είναι ενδεικτική του υποκαταστάτη στην θέση 2 και είναι -azine (-Cl), -etryne (-SMe), -tone (-OMe).

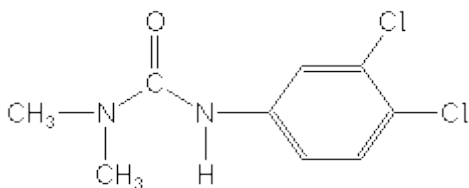
Οι κυριότεροι εκπρόσωποι της κατηγορίας εκτός από την atrazine, οι simazine, terbuthylazine και propazine. Η ζιζανιοκτόνος δράση αποδίδεται κατά κύριο λόγο στην παρεμπόδιση της φωτοσύνθεσης τον φυτού.

Η τοξικότητά τους γενικά είναι χαμηλή. Ωστόσο μαζί με τους μεταβολίτες τους, τα παράγωγα της αποαλκυλίωσης της παράπλευρης αλυσίδας που είναι ιδιαίτερα διαλυτά στο νερό, όπως πχ. το παράγωγο της atrazine, desethylatrazine (DEA), θεωρούνται ρύποι των υπόγειων νερών και γι' αυτό το λόγο η χρήση της atrazine έχει απαγορευθεί στις περισσότερες χώρες.

Diuron (φαινυλ-ουρίες)

M.T. : C₉H₁₀Cl₂N₂O

Ονομασία κατά IUPAC : 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea



Εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο με προφυτρωτική δράση σε ετήσια αλλά και πολυετή ζιζάνια. Εφαρμόζεται σε πολλές δενδροκαλλιέργειες όπως και στα: βαμβάκι, βίκο, μπιζέλι, τριφύλλι, φακή, μηδική και φασόλι.

Η τοξικότητα του σε αρουραίους είναι 3400 mg/kg (*Weed Science Society of America, 1994*).

Στο έδαφος είναι μέτρια ως πολύ ανθεκτικό με χρόνους ημιζωής που κυμαίνονται από 1 μήνα ως και ένα χρόνο (*Wauchope et al, 1992*). Σε φυτείες ανανά έχει ανιχνευθεί ως και τρία χρόνια μετά την εφαρμογή του. Η κινητικότητα του στο έδαφος από την περιεκτικότητά του εδάφους σε οργανική ουσία. Οι

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

μεταβολίτες του είναι λιγότερο κινητικοί από την μητρική ουσία (*Howard P. H., 1991*).

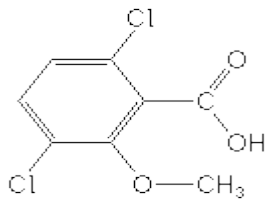
Στο νερό είναι σχετικά σταθερό. Η μικροβιακή δράση είναι ο κύριος λόγος της αποικοδόμησής του σε υδάτινα συστήματα (*Howard P. H., 1991*).

Η ευρεία παγκόσμια εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων των παραγώγων της ουρίας αποδίδεται κυρίως στην εκλεκτικότητα τους. Η ζιζανιοκτόνος δράση αποδίδεται κατά κύριο λόγο στην παρεμπόδιση της φωτόλυσης του νερού κατά τη φωτοσύνθεση του φυτού. Χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι της κατηγορίας αυτής είναι τα linuron και diuron τα οποία χρησιμοποιούνται σε καλλιέργειες καλαμποκιού, πατάτας και διάφορων λαχανικών. Οι ουρίες είναι γενικά σταθερές στο νερό ενώ η μέση αντοχή της ζιζανιοκτόνου δράσης τους στο έδαφος κυμαίνεται μεταξύ 3-4 μηνών για το linuron ενώ μικρότερη αντοχή παρουσιάζει το diuron.

Dicamba (βενζοϊκά οξέα)

M.T. : $C_8H_6Cl_2O_3$

Ονομασία κατά IUPAC : 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid



Μεταφυτρωτικό ορμονικό ζιζανιοκτόνο με διασυστηματική δράση σε πλατύφυλλα μονοετή ή πολυετή ζιζάνια. Μπορεί να εφαρμοστεί στα φύλλα ή στο έδαφος. Εφαρμόζεται κυρίως στην καλλιέργεια του καλαμποκιού.

Η τοξικότητα του σε ποντίκια είναι 1190 mg/kg (*Stevens et al 1991*).

Το dicamba στο έδαφος είναι μέτρια ανθεκτικό με χρόνους ημιζωής από 1 ως 4 εβδομάδες (*Wauchope et al 1992*). Στο νερό διασπάται με μικροβιακή δράση ή φωτόλυση. Υδρόλυση, εξάτμιση ή καθίζηση στο ίζημα δεν είναι πιθανό να συμβάλλουν στη διάσπασή του (*Howard P. H. 1991*).

1.4.2. Εντομοκτόνα

Τα εντομοκτόνα είναι παρασιτοκτόνα με δράση εναντίον των εντόμων.

Ταξινομούνται ανάλογα με τη χημική τους σύνθεση ή προέλευση και τον τρόπο εισόδου τους στον οργανισμό των εντόμων.

1.4.2.1. Ταξινόμηση των εντομοκτόνων

Για το ίδιο λόγο με τα ζιζανιοκτόνα πρέπει να έχουμε και μέθοδο ταξινόμησης των εντομοκτόνων. Η ταξινόμηση αυτή γίνεται με τα ακόλουθα κριτήρια:

- ✚ **Τρόπος εισόδου στον οργανισμό των εντόμων.** Με βάση τον τρόπο εισόδου τους στον οργανισμό των εντόμων διακρίνονται σε:
 - Επαφής. Τα εντομοκτόνα επαφής εισέρχονται στον οργανισμό του εντόμου κυρίως μέσω του χιτίνιου εξωσκελετού αλλά συχνά και μέσω των αναπνευστικών τμημάτων. Προσβάλλουν το νευρικό σύστημα των εντόμων προκαλώντας έντονες νευρομυϊκές διαταραχές, παράλυση και τελικά το θάνατο.
 - Στομάχου. Τα εντομοκτόνα στομάχου εισέρχονται στον οργανισμό των εντόμων δια της στοματικής οδού και προσβάλλουν τον πεπτικό σωλήνα και κυρίως το μεσέντερο (στόμαχος).
 - Ασφυκτικά ή καπνογόνου δράσης. Τα ασφυκτικά ή καπνογόνου δράσης εντομοκτόνα, εισέρχονται στον οργανισμό του εντόμου από τα αναπνευστικά τμήματα και προκαλούν τον δί' ασφυξίας θάνατο των εντόμων.

Ένα εντομοκτόνο είναι δυνατόν να δρα συγχρόνως, αλλά σε διαφορετικό βαθμό, με δυο ή και με τους τρεις βασικούς προαναφερθέντες τρόπους. Ειδικά για τα νέα συνθετικά εντομοκτόνα που επιδεικνύουν πολύπλευρη δράση, είναι συχνά δύσκολο να καθοριστούν τα όρια της τοξικής τους δράσης και να ταξινομηθούν σε κάποια από τις παραπάνω ομάδες.

- ✚ **Τρόπος δράσης** (*IRAC's, Insecticide Mode of Action Classification*)

✚ A. Εντομοκτόνα που δρουν στο νευρικό σύστημα των εντόμων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

➤ Παρεμποδιστές της ακετυλοχολινεστεράσης. Τα εντομοκτόνα που παρεμποδίζουν την ακετυλοχολινεστεράση προκαλούν συνεχή διέγερση των νεύρων με αποτέλεσμα σπασμούς, αδυναμία ελέγχου των κινήσεων και θάνατο των εντόμων.

i. Καρβαμιδικά - παράγωγα του καρβαμιδικού οξέος (Carbaryl, carbofuran, methomyl, thiodicarb).

ii. Οργανοφωσφορικά – παράγωγα του φωσφορικού οξέος (Acephate, chlorpyrifos, diazinon, ethoprophos, malathion, methamidophos, methidathion, phorate, terbufos).

➤ Παρεμποδιστές στην πύλη νατρίου. Προκαλούν συνεχή μετάδοση ερεθισμάτων, υπερδιέγερση του νευρικού συστήματος, σπασμούς και θάνατο στα έντομα.

i. Πυρεθρινοειδή (acrinathrin, alpha-cypermethrin, fluvalinate, permethrin).

ii. Το εντομοκτόνο indoxacarb.

➤ Παρεμποδιστές στους υποδοχείς της ακετυλοχολίνης.

i. Νεονικοτινοειδή. Εμποδίζουν τον τερματισμό των νευρικών ερεθισμάτων, τα έντομα παρουσιάζουν υπερδιέγερση, παράλυση και τελικά πεθαίνουν. (acetamiprid, imidacloprid, bensultap).

ii. Σπινোসύνες. Ομάδα μακροκυκλικών λακτονών με εκλεκτική δράση σε ορισμένα επιβλαβή έντομα και χαμηλή τοξικότητα σε ωφέλιμα, υδρόβιους οργανισμούς και θηλαστικά. (spinosad).

➤ Παρεμποδιστές στους υποδοχείς του GABA. Παρεμβαίνουν στη μέσω του γ-αμινοβουτυρικού οξέος (GABA, **g**amma-**a**mino**b**utyric **a**cid) ροή ιόντων χλωρίου στο νευρικό σύστημα των εντόμων.

i. Ανταγωνιστές του GABA.

1. Οργανοχλωριωμένα (endosulfan, lindane).

2. Φαινυλοπυραζόλες (fipronil).

ii. Υποκαταστάτες του GABA.

1. Αβερμεκτίνες (abamectin).

B. Εντομοκτόνα που δρουν ως ρυθμιστές της ανάπτυξης των εντόμων

Είναι εντομοκτόνα που επηρεάζουν το ενδοκρινικό ή και το ορμονικό σύστημα των εντόμων και έτσι παρεμποδίζουν την κανονική ανάπτυξη, μεταμόρφωση ή αναπαραγωγή τους. Θεωρούνται ως εκλεκτικά εντομοκτόνα.

- Παρεμποδιστές σύνθεσης χιτίνης. Εμποδίζουν τη σύνθεση χιτίνης που είναι κύριο συστατικό του εξωσκελετού των εντόμων.
 - i. Παράγωγα βενζοϋλουρίας. (flufenoxuron, triflumuron).
 - ii. Το εντομοκτόνο buprofezin.
 - iii. Το εντομοκτόνο cyromazine.
- Μιμητικά της ορμόνης νεότητας. Παρατείνουν την παραμονή του εντόμου σε ανώριμη κατάσταση και το καθιστούν αδύναμο να εξελιχθεί σε τέλειο έντομο ή να γίνει αναπαραγωγικά βιώσιμο.
 - i. Το εντομοκτόνο fenoxycarb.
 - ii. Το εντομοκτόνο pyriprooxyfen.
- Μιμητικά της εκδυσόνης. Επιταχύνουν τις εκδύσεις (σχηματισμού νέου εξωσκελετού και αποβολή του παλιού) και ανατρέπουν την ομαλή εξέλιξη του εντόμου.
 - i. Διακυλυδραζίνες (tebufenozide).

Γ. Εντομοκτόνα με διάφορους άλλους τρόπους δράσης

- Το εντομοκτόνο pymetrozine (μη εξειδικευμένης δράσης).
- Τα εντομοκτόνα aluminum phosphide και magnesium phosphide (Εκλύουν με υποκαπνισμό την ουσία φωσφίνη που εμποδίζει την αναπνοή των εντόμων).
- Το εντομοκτόνο rotenone δρα ως παρεμποδιστής της αναπνοής των εντόμων.
- Οι «πολτοί», είναι γαλακτοματοποιήσιμα σκευάσματα ελαίων, χρησιμοποιούνται για ψεκασμούς εναντίον κοκκοειδών, αυγών εντόμων ή ακάρεων. Προκαλούν θάνατο λόγω ασφυξίας.
- Τα ειδικά «σαπούνια» που περιέχουν άλατα καλίου λιπαρών οξέων. Διεισδύουν στα επιφανειακά κύτταρα και καταστρέφουν τις κυτταρικές μεμβράνες.

Σε έναν πληθυσμό εντόμων πολλές φορές υπάρχει ένα ποσοστό του πληθυσμού με φυσική **ανθεκτικότητα** σε κάποια συγκεκριμένη δραστική ουσία ή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

σε κάποια που δρα με τον ίδιο μηχανισμό. Με την επανειλημμένη χρήση ουσιών της ίδιας ομάδας ή άλλης που έχει παρόμοια δράση έχουμε σαν αποτέλεσμα την επικράτηση των ανθεκτικών εντόμων στο σύνολο του πληθυσμού, οπότε χάνεται η αποτελεσματικότητα της δραστικής ουσίας αλλά και ολόκληρης της χημικής ομάδας που αντιπροσωπεύει. Για να αποφεύγονται τέτοιου είδους φαινόμενα (ανθεκτικότητας) θα πρέπει οι παραγωγοί να εναλλάσσουν περιοδικά τις ουσίες που εφαρμόζουν με άλλες που έχουν άλλο τρόπο δράσης.

✚ **Χημική ομάδα της δραστικής ουσίας.** Το πλήθος των εντομοκτόνων μπορεί να καταταχθεί σε διάφορες χημικές ομάδες ανάλογα με την δραστική ουσία που περιέχουν και κυριότερες από αυτές είναι:

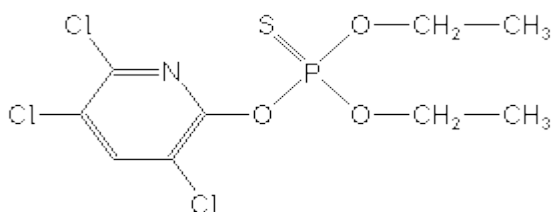
- α) Οι χλωριωμένοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες
- β) Οι οργανοφωσφορικοί εστέρες
- γ) Τα καρβαμιδικά
- δ) Οι πυρεθρίνες
- ε) νεοκοτινοειδή

Παρακάτω δίνονται στοιχεία για μερικά από τα πιο χαρακτηριστικά εντομοκτόνα που ανήκουν στις χημικές κατηγορίες που απαντώνται περισσότερο στο περιβάλλον λόγω της εντατικής χρήσης τους στην σύγχρονη εποχή ή και παλιότερα.

Chlorpyrifos (οργανοφωσφορικά)

Μ.Τ. : C₉H₁₁Cl₃NO₃PS

Όνομασία κατά IUPAC : O,O-diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate



Ευρέως φάσματος οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο.

Είναι ουσία μέτρια τοξική για τον άνθρωπο (*U.S. EPA. Registration Standard Chlorpyrifos, 1989*). Μπορεί να επιδράσει στο κεντρικό νευρικό

σύστημα, στο καρδιαγγειακό και το αναπνευστικό. Μπορεί επίσης να ερεθίσει το δέρμα ή τα μάτια (*Gallo et al 1991*).

Δεν υπάρχουν αποδείξεις για καρκινογέννεση που προκαλεί η εν λόγω ουσία (*U.S. EPA. Registration Standard Chlorpyrifos, 1989*).

Η τοξικότητα του chlorpyrifos στα ποντίκια είναι 60 mg/kg (*Gallo et al 1991*).

Είναι μέτρια ανθεκτικό στο έδαφος με χρόνο ημιζωής ανάμεσα στις 60 και 120 ημέρες (*Howard P. H. 1991*). Προσροφάται ισχυρά στα σωματίδια του εδάφους και δεν είναι ευδιάλυτο στο νερό. Επομένως είναι δυσκίνητο στο έδαφος και αρκετά απίθανο να προχωρήσει προς τον υδροφόρο ορίζοντα και να προκαλέσει ρύπανση (*Racke, K. D. 1992*).

Στο νερό και σε συνθήκες pH=7,0 και θερμοκρασία 25°C έχει χρόνο ημιζωής 35 ως 78 ημέρες (*Howard, P. H., 1991*).

Τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα είναι εστέρες του φωσφορικού οξέος, έχουν συνήθως ευρύ φάσμα εντομοτοξικής δράσης και αποτελούν μαζί με τα καρβαμιδικά, τα κυριότερα παρασιτοκτόνα στα οποία στηρίζεται σήμερα η καταπολέμηση των επιζήμιων εντόμων στη γεωργία.

Άλλες ουσίες που ανήκουν στην ίδια κατηγορία είναι οι: azinphos-methyl και -ethyl, phosmet, diazinon, methidathion, fenitrothion, fenthion, parathion, malathion, phorate, terbufos, cadusafos, dimethoate, phosalone, ethoprofos, acephate, bromophos, demeton, fenamiphos, fonofos.

Ορόσημο στην ανάπτυξη των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων αποτέλεσε ο Δεύτερος Παγκόσμιος πόλεμος. Τότε οι Saunters και Schrader ανέπτυξαν τη χημεία των νευροτοξικών οργανοφωσφορικών ενώσεων (*Chambers and Levi, 1992*). Πολύ γρήγορα η έρευνα πολλών επιστημόνων στη χημεία του φωσφόρου και με πρωτοπόρο τον Schrader ο οποίος αναγνωρίζεται σήμερα ως ο "πατέρας" των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων, οδήγησε τελικά στην ανακάλυψη πολλών αντιδράσεων σημαντικών για την εξέλιξη των ενώσεων αυτών. Οι πρώτες ουσίες (Tabun, sarin) είχαν ισχυρή εντομοκτόνο δράση, όμως η υψηλή και άμεση τοξικότητα που παρουσίαζαν στα θηλαστικά έκανε αδύνατη τη χρήση τους ως εντομοκτόνα. Σε μικρό όμως χρονικό διάστημα η ανακάλυψη άλλων ενώσεων όπως των ethyl parathion, methyl parathion, EPN και malathion αποτέλεσε τη βάση για τη γρήγορη εξέλιξη των οργανοφωσφορικών ενώσεων ως την κύρια κατηγορία των εντομοκτόνων.

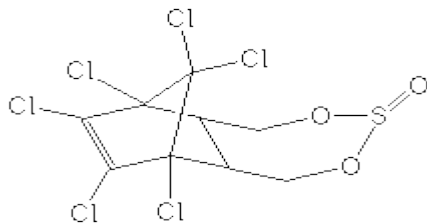
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως και οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα συγκεντρώνονται στους λιπαρούς ιστούς, αλλά αποσυντίθενται σε μερικές ημέρες ή εβδομάδες και έτσι σπάνια βρίσκονται στην τροφική αλυσίδα.

Endosulfan (χλωριωμένοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες – υποκατηγορία κυκλοδιενίων)

Μ.Τ. : C₉H₆Cl₆O₃S

Όνομασία κατά IUPAC : 1,4,5,6,7,7-hexachloro-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-ylenebismethylene sulfite



Εντομοκτόνο επαφής και στομάχου. Η έγκρισή του έχει ανακληθεί το 2006. Μέχρι τότε είχε έγκριση για εφαρμογή σε αμπέλι, βαμβάκι, αχλαδιά, μηλιά, καρπούζι, πεπόνι, μηδική, τριφύλλι, πατάτα, πατζάρι, πιπεριά, τομάτα.

Είναι πολύ τοξική ουσία από όλες τις οδούς διείσδυσης (κατάποση, μέσω του δέρματος, εισπνοή). Μέσω κατάποσης η τοξικότητά του σε ποντίκια είναι 7,36 mg/kg.

Το endosulfan είναι ουσία μέτρια ανθεκτική στο έδαφος με καταγεγραμμένο μέσο χρόνο ημιζωής τις 50 ημέρες (*Wauchope et al 1992*). Τα δύο ισομερή του (α και β) έχουν διαφορετική ανθεκτικότητα. Το α ισομερές έχει ημιζωή 35 ημέρες και το β ισομερές 150 ημέρες (*Kidd and James 1991*).

Υπάρχει πιθανότητα να ρυπάνει τον υδροφόρο ορίζοντα αν προσκολληθεί σε αιωρούμενα εδαφικά σωματίδια στο ανώτερο στρώμα αποστράγγισης του εδάφους. Στο νερό ποταμών με φυσιολογική θερμοκρασία και εκτεθειμένο στο ηλιακό φως και τα δύο ισομερή εξαφανίζονται σε 4 εβδομάδες (*Howard P. H. 1991*). Μεγάλες ποσότητες της ουσίας είναι δυνατό να βρεθούν σε επιφανειακά νερά κοντά σε περιοχές που έχει γίνει εφαρμογή της (*U.S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Endosulfan. 1990*).

Το πιο γνωστό και περισσότερο χρησιμοποιούμενο από τα παρασιτοκτόνα της κατηγορίας των χλωριωμένων κυκλικών υδρογονανθράκων είναι το DDT. Παρασκευάστηκε πρώτη φορά το 1874 αλλά οι εντομοκτόνες ιδιότητες του

ανακαλύφθηκαν το 1939 από τον Ελβετό P. Muller, ο οποίος τιμήθηκε με βραβείο Νόμπελ. Στη γεωργία άρχισε να χρησιμοποιείται από τη δεκαετία του '40.

Άλλοι χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι της κατηγορίας αυτής είναι τα α-HCH, β-HCH, γ-HCH (Lindane), endrin, aldrin, chlordane). Η εκτεταμένη και αλόγιστη χρήση των οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων οδήγησε γρήγορα στην καταστροφή ευαίσθητων οικοσυστημάτων, στην εκτεταμένη ρύπανση νερών και εδάφους και σε βλαβερές επιδράσεις σε ζωντανούς οργανισμούς. Από τα τέλη της δεκαετίας του 1960 άρχισε ο περιορισμός στη χρήση τους. Στις περισσότερες αναπτυγμένες χώρες έχει απαγορευτεί η χρήση τους σε γεωργικές εφαρμογές, όμως συνεχίζουν να χρησιμοποιούνται ακόμη στις υποανάπτυκτες χώρες.

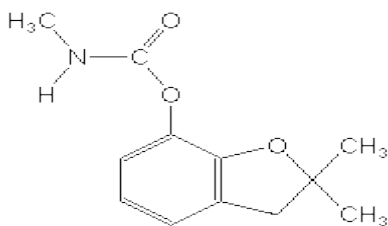
Οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις αποτελούν την παλαιότερη και πιο σημαντική ομάδα παρασιτοκτόνων. Εμφανίζουν ευρύ φάσμα εντομοτοξικής δράσης. Έτσι χρησιμοποιήθηκαν σε παλαιότερες δεκαετίες για την αντιμετώπιση πολλών εντόμων που μετέδιδαν σοβαρές ασθένειες στον άνθρωπο (τύφος, ελονοσία, κίτρινος πυρετός), αλλά και σε πολλά είδη γεωργικής σημασίας. Έχουν αθροιστική ή/και συνεργιστική δράση με διάφορους βιομηχανικούς ρυπαντές, όπως τα PCBs με αποτέλεσμα να είναι τα πιο διαδεδομένα στο περιβάλλον και ανιχνεύονται σε όλες τις φάσεις της βιόσφαιρας.

Εκτός από την υψηλή τους τοξικότητα, άλλοι λόγοι που τα καθιστούν εξαιρετικά επιζήμια για το περιβάλλον είναι η υψηλή τους χημική σταθερότητα ως προς την αποσύνθεσή τους στο περιβάλλον, η πολύ χαμηλή διαλυτότητά τους στο νερό, η μεγάλη τους λιποδιαλυτότητα και η συσσώρευσή τους στους ζωικούς ιστούς με αποτέλεσμα να φθάνουν σε πολλαπλάσια συγκέντρωση στους καταναλωτές που βρίσκονται στις ανώτερες τροφικές βαθμίδες.

Carbofuran (Καρβαμιδικά)

M.T. : C₁₂H₁₅NO₃

Ονομασία κατά IUPAC : 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl methylcarbamate



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Καρβαμιδικό διασυστηματικό εντομοκτόνο - νηματώδοκτόνο που εφαρμόζεται στο έδαφος εναντίον εντόμων εδάφους καθώς και ορισμένων εντόμων φυλλώματος. Εφαρμόζεται μόνο στο έδαφος.

Δραστική ουσία απαγορευμένη από το τέλος του 2007. Εγκεκριμένο πεδίο εφαρμογής της ήταν μέχρι τότε τα υπαίθρια καλλωπιστικά φυτά, το καλαμπόκι, το βαμβάκι, τα ζαχαρότευτλα και ο καπνός.

Είναι ουσία πολύ τοξική όταν εισέρχεται στον οργανισμό με κατάποση ή εισπνοή, ενώ είναι μέτρια τοξική όταν απορροφάται από το δέρμα. Η τοξικότητά του στα ποντίκια είναι 2 mg/kg (*Baron R. L. 1991*).

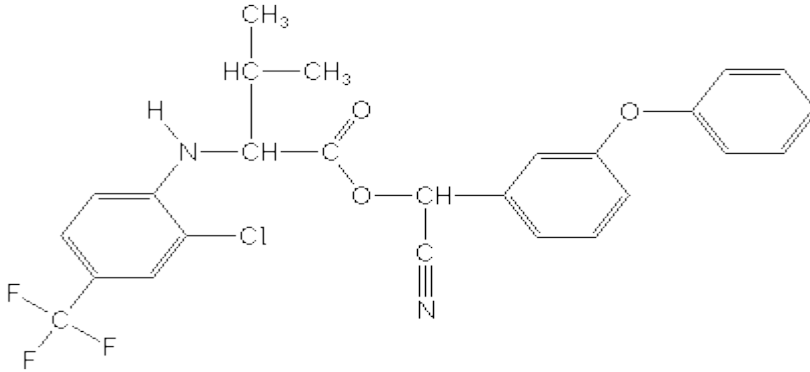
Είναι διαλυτό στο νερό και μέτρια ανθεκτικό στο έδαφος με χρόνο ημιζωής από 30 ως 120 ημέρες. Στο έδαφος αποικοδομείται με υδρόλυση και μικροβιακή δράση, ενώ είναι και φωτοευαίσθητο. Είναι πολύ πιθανό να ρυπάνει υπόγεια νερά. Δεν εξατμίζεται όταν βρίσκεται διαλυμένο σε νερό και δεν προσκολλάται σε ιζήματα ή αιωρούμενα σωματίδια (*Howard P. H. 1991*).

Τα καρβαμιδικά εντομοκτόνα ανακαλύφθηκαν από τον Gysin και τους συνεργάτες του στην Ελβετική GEIGY το 1947, στην προσπάθεια τους να ανακαλύψουν εντομοαπωθητικές ουσίες μεταξύ N,N-διμεθυλοκαρβαμιδικών εστέρων. Τα εντομοκτόνα αυτά είναι εστέρες ή οξίμες του καρβαμιδικού οξέος με ευρύ φάσμα δράσης σε έντομα, ακάρεα και νηματώδεις. Δρουν όπως και τα οργανοφωσφορικά στο χολινεργικό σύστημα. Τα καρβαμιδικά εντομοκτόνα αντικατέστησαν σε πολλές περιπτώσεις τα χλωριωμένα εντομοκτόνα εξαιτίας της μικρής υπολειμματικότητάς τους (υδρολύονται στο έδαφος και στο αλκαλικό υδατικό περιβάλλον). Είναι όμως πολύ τοξικά για τις μέλισσες, τα ψάρια και μερικά απ' αυτά πολύ τοξικά για τον άνθρωπο. Για τα πτηνά μπορεί να είναι τοξικά είτε με κατανάλωση δηλητηριασμένης τροφής, είτε μέσω του δέρματος. Σημαντικά παραδείγματα καρβαμιδικών εντομοκτόνων εκτός από το carbofuran είναι το carbaryl, το aldicard, το benfuracarb, το methomyl, το oxamyl και το EMPC.

Fluvalinate (πυρεθρίνες)

M.T. : $C_{26}H_{22}ClF_3N_2O_3$

Ονομασία κατά IUPAC : (RS)- α -cyano-3-phenoxybenzyl N-(2-chloro- α,α,α -trifluoro-*p*-tolyl)-DL-valinate



Εντομοκτόνο επαφής και στομάχου με δευτερεύουσα δράση και σε ακάρεα. Εγκεκριμένο για εφαρμογή σε αμπέλι, αμυγδαλιά, αχλαδιά, μηλιά, ροδακινιά, βαμβάκι, εσπεριδοειδή, καλλωπιστικά και μηδική.

Μέτρια τοξική ουσία κατά το U.S. EPA με την τοξικότητά του σε αρουραίους να είναι από 261 ως 281 mg/kg (Ray D. E., 1991). Είναι πολύ λίγο ως πρακτικά μη τοξική μέσω του δέρματος (Kidd H. and James, D. R. 1991) ενώ είναι μέτρια ερεθιστικό για τα μάτια (U.S. EPA. Esfenvalerate. 1989).

Το Fluralaner είναι ουσία μικρής ανθεκτικότητας στο έδαφος με χρόνους ημιζωής 6 ως 8 ημέρες (Kidd, H. and James, D. R., 1991). Είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό και έχει ισχυρή τάση να ενωθεί σε εδαφικά σωματίδια. Έτσι θεωρείται απίθανο να ρυπάνει υπόγεια νερά (Wauchope et al, 1992). Ωστόσο κάποια παράγωγά του μπορεί να διηθηθούν προς τον υδροφόρο ορίζοντα. Στο νερό εξαφανίζεται μέσω φωτοδιάσπασης σε δύο το πολύ ημέρες. (U.S. EPA, Fluralaner, 1986).

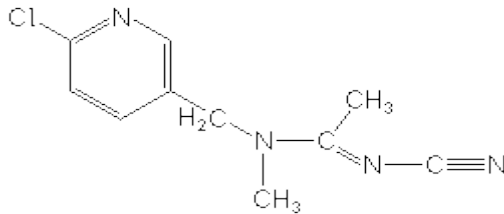
Οι πυρεθρίνες είναι μια ομάδα «φυσικών παρασιτοκτόνων» που έχουν χρησιμοποιηθεί από τους ανθρώπους για αιώνες. Οι ενώσεις αυτές είναι συστατικά του πυρέθρου, ενός φυτικού προϊόντος με εντομοκτόνο δράση που προέρχεται από την εκχύλιση ειδών χρυσανθέμων.

Τα πυρεθροειδή (σήμερα οι πιο γνωστές δραστικές ουσίες αυτής της κατηγορίας είναι εκτός από το fluralaner, τα acrinathrin, cyhalothrin, cypermethrin, permethrin) είναι πολύ αποτελεσματικά εντομοκτόνα συγκριτικά με άλλα γνωστά εντομοκτόνα (οργανοφωσφορικά, καρβαμιδικά, οργανοχλωριωμένα κ.λ.π.) και γι αυτό εφαρμόζονται στην πράξη σε δόσεις κατά 100-1000 φορές μικρότερες. Μερικά πυρεθροειδή εκτός από την εντομοκτόνο δράση έχουν και ακαρεοκτόνο δράση. Τα πυρεθροειδή είναι σχετικώς εκλεκτικά εντομοκτόνα, ενώ αποικοδομούνται πολύ γρήγορα και δεν συσσωρεύονται στα ζώα, εκτός από ορισμένα υδρόβια ασπόνδυλα.

Acetamiprid (νεονικοτινοειδή)

Μ.Τ. : C₁₀H₁₁ClN₄

Όνομασία κατά IUPAC : (E)-N¹-[(6-chloro-3-pyridyl)methyl]-N²-cyano-N¹-methylacetamidine



Διασυστηματικό εντομοκτόνο επαφής και στομάχου που ανήκει στην ομάδα των νεονικοτινοειδών. Δεσμεύεται στους νικοτινικούς υποδοχείς της ακελυχολίνης, προκαλώντας υπερδιέγερση του νευρικού συστήματος και τελικά το θάνατο του εντόμου.

Εφαρμόζεται στις δένδροκαλλιέργειες, το βαμβάκι, τον καπνό, τη μηδική, την πατάτα και τα καλλωπιστικά.

Θεωρείται μέτρια τοξικό, με τοξικότητα για ποντίκια από 184 ως 198 mg/kg. Στο έδαφος το acetamiprid αποικοδομείται γρήγορα, γι αυτό και η πιθανότητα να κινηθεί προς τον υδροφόρο ορίζοντα κρίνεται μικρή. Υπολείμματα της ουσίας σε υδάτινα συστήματα προβλέπονται να είναι σχεδόν αμελητέα (*U.S. EPA Office of Prevention, 2002*).

1.4.3. Μυκητοκτόνα

Τα μυκητοκτόνα είναι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για να καταπολεμήσουν τους μύκητες. Η δυσκολία στην καταπολέμηση των μυκήτων ξεκινάει από το γεγονός ότι σε αντίθεση με τους άλλους εχθρούς (έντομα και ζιζάνια) των καλλιεργούμενων φυτών που είναι ορατοί, οι φυτοπαθογόνοι μύκητες αναγνωρίστηκαν αρκετά αργά. Αυτό έγινε λίγα χρόνια πριν το 1882, τότε δηλαδή που έγινε η ανακάλυψη του βορδιγαλείου πολτού. Μέχρι τότε η καταστολή ασθενειών των φυτών γινόταν εμπειρικά αφού τα αίτια τους ήταν άγνωστα.

Αργότερα η ανάγκη για την αντιμετώπιση πολλών ασθενειών από ιούς και μύκητες οδήγησε στη σύνθεση πολλών οργανικών ενώσεων με μεγάλη μυκητοκτόνο δράση. Ωστόσο, η εικόνα άλλαξε ριζικά τα τελευταία έτη με την ανακάλυψη νέων σκευασμάτων και ενώσεων με ποικιλόμορφη δράση, με

αποτέλεσμα τα μυκητοκτόνα να αποτελέσουν μια από τις πιο κύριες κατηγορίες στη χρήση των φυτοφαρμάκων.

1.4.3.1. Ταξινόμηση των μυκητοκτόνων

Η ταξινόμηση των μυκητοκτόνων μπορεί να γίνει με τα παρακάτω κριτήρια. Ανάλογα δηλαδή με την ικανότητά τους να διεισδύουν στο εσωτερικό του φυτού ή όχι, με τη χημική τους δομή ή τον τρόπο δράσης τους.

- ✚ Με βάση την ικανότητά τους να διεισδύουν ή όχι στο εσωτερικό του φυτού διακρίνονται σε:
 - Προστατευτικά, είναι εκείνα τα μυκητοκτόνα που δεν εισέρχονται στο εσωτερικό των φυτικών ιστών και προστατεύουν μόνο το τμήμα του φυτού επί του οποίου έχουν εναποτεθεί.
 - Διασυστηματικά, είναι εκείνα τα μυκητοκτόνα που διεισδύουν και κινούνται στο εσωτερικό του φυτού και κατά συνέπεια θα πρέπει να επιδεικνύουν εκλεκτική τοξικότητα.
- ✚ Τρόπος δράσης (*FRAC's, Fungicide Mode of Action Classification*).
 - Μυκητοκτόνα μη εξειδικευμένης δράσης. Είναι μυκητοκτόνα επαφής, μάλλον γενικής τοξικότητας στο υποκυτταρικό επίπεδο.
 1. Στοιχειακό Θείο.
 2. Ανόργανες και οργανικές ενώσεις του Χαλκού (βορδιγάλειος πολτός, βουργούνδιος πολτός, οξυχλωριούχος χαλκός, υδροξείδιο του χαλκού κλπ).
 3. Διθειοκαρβαμιδικά (δισουλφίδια - thiram, δι-άλκυλο-διθειοκαρβαμιδικά - ziram, μονο-άλκυλο-διθειοκαρβαμιδικά - maneb, mancozeb, metiram)
 4. Διάφορες οργανικές ενώσεις (κινόνες – dithianon, φθαλιμίδια – captan, folpet, χλωρονιτρίλια – chlorothalonil, σουλφαμίδια – tolylfluanid, γουανιδίνες – dodine).
 - Μυκητοκτόνα άγνωστου τρόπου δράσης. Μυκητοκτόνα διάφορων χημικών ομάδων των οποίων ο τρόπος δράσης δεν είναι με ακρίβεια γνωστός.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Κυανοακεταμίδια (cytochanil).
 2. Φωσφορούχες ενώσεις (fosetyl).
 3. Καρβαμιδικά (iprovalicarb).
- Παρεμποδιστές σύνθεσης νουκλεοξέων.
1. Φαινυλαμίδια (benalaxyl, metalaxyl).
 2. Υδροξυπυριμιδίνες (bupirimate).
 3. Ισοξαζόλες (hymexazole).
- Παρεμποδιστές μίτωσης και κυταρροδιαίρεσης.
1. Μέθυλο-Βενζιμιδαζολο-Καρβαμιδικά (benomyl, carbendazim).
 2. Ν-Φαινύλ-Καρβαμιδικά (diethofencarb).
 3. Φαινυλουρίες (pencycuron).
- Μυκητοκτόνα που δρουν στην αναπνοή.
1. Ομάδα των QoI (στρομπιλουρίνες και άλλες ενώσεις) (azoxystrobin, kresoxim-methyl, trifloxystrobin).
 2. Καρβοξαμίδια (carboxin, flutolanil).
 3. Διάφορες ενώσεις (dinocap, fluazinam).
- Παρεμποδιστές σύνθεσης αμινοξέων και πρωτεϊνών.
1. Αντιβιοτικά (streptomycin).
 2. Ανιλίνο-Πυριμιδίνες (cyprodinil, pyrimethalin).
- Παρεμποδιστές σύνθεσης λιπιδίων και μεμβρανών.
1. Δικαρβοξυμίδια (iprofione, procymidone).
 2. Αρωματικοί υδρογονάνθρακες – χλωροφαινύλια, νιτροανιλίνες. (dichloran, quintozone).
 3. Διάφορες ενώσεις (propamocarb).
- Παρεμποδιστές βιοσύνθεσης στερόλης. Τρεις κλάσεις μυκητοκτόνων από διάφορες χημικές ομάδες, με δράση σε διαφορετικά σημεία της βιοσύνθεσης στερόλης στις μεμβράνες των μυκήτων.
1. Κλάση I, των DMIs : (πιπεραζίνες – triforine, πυριδίνες – pyrifenoxy, πυριμιδίνες – fenarimol, ιμιδαζόλες – imazalil, τριαζόλες – hexaconazole).
 2. Κλάση II, των Αμινών : (μορφολίνες – dimethomorph, πιπεριδίνες – fenpropidin, σπιροκεταλαμίνες – spiroxamine).
 3. Κλάση III, των Υδροξυανιλιδίων (fenhexamid).
- Διάφορα μυκητοκτόνα εξειδικευμένης δράσης.

1. Polyoxin.
2. Dimethomorph.
3. Tricyclazole.
4. Acibenzolar-S-methyl.
5. Quinoxyfen.
6. Fludioxonil.

➤ Βιολογικά μυκητοκτόνα. Παρασκευάσματα μυκήτων ή άλλων μικροοργανισμών οι οποίοι δρουν ανταγωνιστικά σε ορισμένα παθογόνα.

✚ Το πλήθος των εντομοκτόνων μπορεί να καταταχθεί σε διάφορες χημικές ομάδες ανάλογα με την δραστική ουσία που περιέχουν και κυριότερες από αυτές είναι:

- α) Ανόργανα.
- β) Τα τριαζόλια, ιμιδαζόλια, βενζιμιδαζολικά και συγγενικά μυκητοκτόνα.
- γ) Τα καρβαμιδικά.
- δ) Τα φθαλιμίδια και τα συγγενικά μυκητοκτόνα.
- ε) Τα δικαρβοξιμίδια.
- στ) Διάφορα αρωματικά μυκητοκτόνα.

Παρακάτω αναλύονται μερικά από τα πιο χαρακτηριστικά μυκητοκτόνα, αντιπρόσωποι των χημικών τους ομάδων, που εφαρμόζονται εντατικά στον ελλαδικό χώρο και για το λόγο αυτό έχουν μεγάλο ενδιαφέρον.

Θείο (ανόργανο)

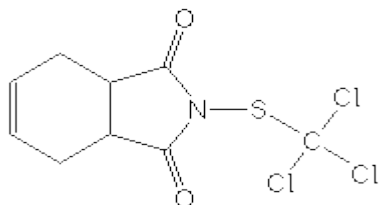
Το Θείο είναι η πρώτη ουσία που χρησιμοποιήθηκε ως μυκητοκτόνο. Χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα ενάντια σε διάφορους μύκητες. Έχει την ιδιότητα να εξαχνώνεται γρήγορα σε θερμό και ξηρό περιβάλλον και έτσι να δρά με τους ατμούς του. Όπως είναι φυσικό με την άνοδο της θερμοκρασίας αφού αυξάνει και ο ρυθμός της εξαχνωσής του, αυξάνει και η αποτελεσματικότητά του.

Captan (φθαλιμίδια)

M.T. : C₉H₈Cl₃NO₂S

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όνομασία κατά IUPAC : *N*-(trichloromethylthio)cyclohex-4-ene-1,2-dicarboximide



Μη συστηματικό φθαλιμιδικό μυκητοκτόνο με προστατευτική δράση. Εφαρμόζεται σε πολλές δενδροκαλλιέργειες, υπαίθρια λαχανικά και κηπευτικά.

Το captan είναι ουσία χαμηλής τοξικότητας με τοξικότητα στα ποντίκια 7000 mg/kg (*U.S. National Library of Medicine. 1995*).

Στο έδαφος παραμένει ελάχιστα, με χρόνο ημιζωής από 1 ως 10 ημέρες σε οποιοδήποτε είδος εδάφους. Σε υδατικά συστήματα με διάφορες οξύτητες και θερμοκρασίες παρατηρήθηκε ότι αποικοδομείται σχεδόν αμέσως με χρόνους ημιζωής που ελάχιστα ξεπερνούν τα δύο 24ωρα (*U.S. Department of Agriculture 1984*).

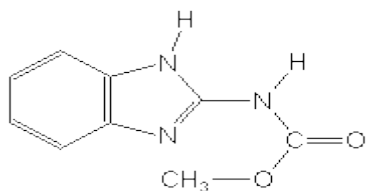
Το 1951 διαπιστώθηκε ότι ουσίες που περιείχαν στη δομή τους τριχλωρομεθυλοθειο-ομάδα κατείχαν ισχυρή μυκητοκτόνο δράση. Έτσι αναπτύχθηκαν τα μυκητοκτόνα captan, folpet και captafol. Και τα τρία ανωτέρω φθαλιμίδια είναι προστατευτικά μυκητοκτόνα επιφανείας. Μεγάλο ποσοστό από τα υπολείμματα του captan επάνω στα φρούτα και λαχανικά απομακρύνεται με καλό πλύσιμο με άφθονο νερό και κάποιο απορρυπαντικό.

Δύο συγγενικά προς τα φθαλιμίδια μυκητοκτόνα τα οποία αντί της ομάδος -SCCl₃ έχουν στο μόριό τους την ομάδα -SCFCl₂ είναι τα dichlofluanid και tolyfluanid.

Carbendazim (βενζιμιδαζολικά)

M.T. : C₉H₉N₃O₂

Όνομασία κατά IUPAC : methyl benzimidazol-2-ylcarbamate



Βενζιμιδαζολικό, διασυστηματικό μυκητοκτόνο με προστατευτική δράση. Εφαρμόζεται σε αμπέλια, δενδροκαλλιέργειες, βαμβάκι, καλαμπόκι, ρύζι, δημητριακά, καλλωπιστικά και λαχανικά.

Το carbendazim είναι ουσία πολύ χαμηλής τοξικότητας με τοξικότητα στα ποντίκια μεγαλύτερη από 15000 mg/kg (*Tomlin, 2000*).

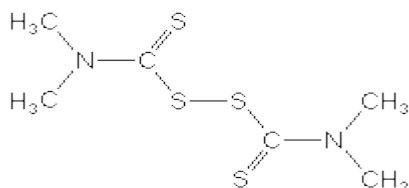
Προσροφάται ισχυρά από τα ιζήματα και την οργανική ουσία των εδαφών (*Moser T. and Rombke R., 2002*). Σε εδάφη έχει χρόνους ημίσειας ζωής από 3 ως 12 μήνες (*JMPR Monographs, Carbendazim, 1995*).

Τα βενζιμιδαζολικά και συγγενικά μυκητοκτόνα είναι ουσίες με ελάχιστη ή ασήμαντη διαλυτότητα στο νερό και ευαίσθητες σε ισχυρά όξινα και αλκαλικά διαλύματα. Χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι της κατηγορίας αυτής, εκτός από το carbendazim αποτελούν τα benomyl, thiabendazole, fuberidazole, τα οποία είναι τα πρώτα διασυστημικά μυκητοκτόνα που ανακαλύφθηκαν στην περίοδο του '60, καθώς και εστέρες του θειοφωκικού οξέος, όπως thiophanate, thiophanate methyl. Σημαντικοί περιοριστικοί παράγοντες για τη χρήση τους είναι η εύκολη ανάπτυξη ανθεκτικότητας με μεταλλαγές και η γενετική δραστηριότητα (πρόκληση μεταλλαγών) που επιδεικνύουν σε ανώτερα φυτά και ζώα.

Thiram (διθειοκαρβαμιδικά)

M.T. : C₆H₁₂N₂S₄

Ονομασία κατά IUPAC : tetramethylthiuram disulfide



Διθειοκαρβαμιδικό μυκητοκτόνο με προστατευτική δράση επαφής. Εφαρμόζεται σε αμπέλι, δενδροκαλλιέργειες, λαχανικά, φασόλια, φράουλες και λουλούδια.

Ήταν το πρώτο διθειοκαρβαμιδικό μυκητοκτόνο που αναπτύχθηκε και χρησιμοποιείται ακόμη ως επικαλυπτικό σπόρων εναντίον φυτοπαθογόνων μυκήτων του εδάφους.

Το thiram είναι ουσία μέτριας τοξικότητας, με τοξικότητα στα ποντίκια μεγαλύτερη από 1000 mg/kg (*Edwards et al, 1991*).

Στο έδαφος είναι λίγο ως μέτρια ανθεκτικό. Έχει χρόνο ημιζωής περίπου 15 ημέρες. Εμφανίζει μικρή διαλυτότητα στο νερό και αρκετά μεγάλη τάση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

προσρόφησης σε εδαφικά σωματίδια, γι αυτό το λόγο δεν είναι πολύ πιθανό να ρυπάνει υδατικά συστήματα (*Wauchope et al, 1992*).

Τα διθειοκαρβαμιδικά είναι ενώσεις παράγωγα του διθειοκαρβαμιδικού οξέος και παρ' ότι έχουν αρχίσει να αποσύρονται, από μερικές τουλάχιστον εφαρμογές σε ορισμένες χώρες, εξακολουθούν να αποτελούν την πιο σημαντική ομάδα προστατευτικών μυκητοκτόνων. Ο μηχανισμός δράσης τους δεν είναι απόλυτα γνωστός αλλά φαίνεται ότι αφαιρούν μέταλλα ή σχηματίζουν σύμπλοκα με τα ένζυμα παρεμποδίζοντας τη βιολογική τους δράση.

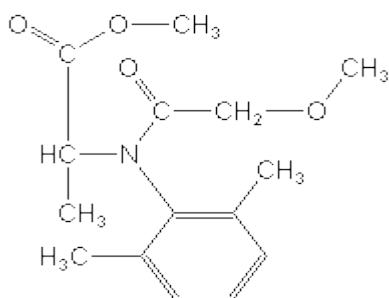
Τα σημαντικά μέλη της ομάδας αυτής των πρώτων οργανικών μυκητοκτόνων προέρχονται από το N,N-διμεθυλο-διθειοκαρβαμικό οξύ καθόσον άλλοι άλκυλο υποκαταστάτες μειώνουν τη μυκοτοξικότητα. Εκτός από το thiram, χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι της κατηγορίας αυτής αποτελούν τα ziram και ferbam. Και τα τρία έχουν σχετικά μικρή διαλυτότητα στο νερό (30-60 mg/L), είναι ευαίσθητα σε όξινο περιβάλλον και διασπώνται με έκθεση στο φως, υγρασία και θερμότητα και δεν συμβιβάζονται με χαλκούχα, υδραργυρούχα, και αλκαλικά μέσα. Η ομάδα των αιθυλενο-δισ-διθειοκαρβαμιδικών αναπτύχθηκε πολύ αργότερα από την ομάδα των N,N-διμεθυλο-διθειοκαρβαμιδικών και περιλαμβάνει τα μυκητοκτόνα zineb, maneb, nabam, mancozeb, metiram και propineb.

Πολλά από τα μυκητοκτόνα αυτής της κατηγορίας, όπως το ziram, thiram, maneb, zineb, έχουν συγχρόνως και βιοκτόνο δράση και χρησιμοποιούνται ως προσθετικά υφαλοχρωμάτων για την καταπολέμηση της ανάπτυξης αποικιών θαλάσσιων μικροοργανισμών στα ύφαλα των πλοίων.

Metalaxyl (φαινυλαμιδία)

M.T. : $C_{15}H_{21}NO_4$

Ονομασία κατά IUPAC : methyl *N*-(methoxyacetyl)-*N*-(2,6-xylyl)-DL-alaninate



Εκλεκτικό κατά των ωομυκήτων μυκητοκτόνο της ομάδας των φαινυλαμιδίων. Εφαρμόζεται κατά κύριο λόγο στην καλλιέργεια του καπνού.

Το metalaxyl εμφανίζει τοξικότητα στους αρουραίους, ίση με 669 mg/kg, νούμερο που υποδηλώνει μικρή επικινδυνότητα (*U.S. National Library of Medicine, 1995*).

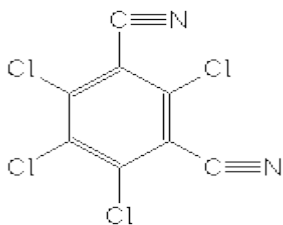
Στο έδαφος παρουσιάζει χρόνους ημιζωής που κυμαίνονται από 7 ως 170 ημέρες, με αντιπροσωπευτικότερη τιμή για υγρά εδάφη τις 70 ημέρες. Έχει πολύ μικρή τάση προσρόφησης από εδαφικά σωματίδια και μεγάλη διαλυτότητα στο νερό. Αυτές οι δύο ιδιότητες σε συνδυασμό με τη μικρή ανθεκτικότητά του στο έδαφος υποδεικνύουν μεγάλη απειλή ρύπανσης των υπόγειων υδάτων. (*Wauchope et al 1992*). Σε υδατικά συστήματα πάντως εμφανίζει χρόνους ημιζωής ελαφρά μεγαλύτερους από 4 εβδομάδες (*U.S. EPA, Metalaxyl, 1988*).

Τα φαινυλαμίδια και τα συγγενικά ακυλανιλίδια αποτελούν σημαντική ομάδα των καρβαμιδικών μυκητοκτόνων με χαρακτηριστικούς εκπροσώπους εκτός από το metalaxyl τα benalaxyl, furalaxyl, oxadixyl και ofurace. Η ανακάλυψη των μυκητοκτόνων της ομάδας αυτής συνδέεται με έρευνες που γίνονταν στο πεδίο των ζιζανιοκτόνων και ειδικότερα των χλωροακετανιλιδίων τα οποία είχαν 2,6-υποκατεστημένο φαινυλικό δακτύλιο και ένα αλκοξυ-άλκυλο υποκαταστάτη στο άτομο του αζώτου. Αντικαταστάσεις του αλκοξυ-άλκυλο υποκαταστάτη από άλλες ομάδες οδήγησε στη δημιουργία αυτών τα οποία αποτέλεσαν και τα πρώτα διασυστηματικά μυκητοκτόνα που δρουν αποτελεσματικά εναντίον του περονόσπορου.

Chlorothalonil (αρωματικά μυκητοκτόνα)

M.T. : C₈Cl₄N₂

Ονομασία κατά IUPAC : tetrachloroisophthalonitrile



Μυκητοκτόνο επαφής με προστατευτική δράση. Έχει εφαρμογή σε αμπέλι, δενδροκαλλιέργειες, καπνό, ζαχαρότευτλα, λαχανικά, κηπευτικά και δημητριακά. Είναι αποτελεσματικό για τις ασθένειες φυλλώματος και εδάφους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εμφανίζει πολύ μικρή τοξικότητα σε ποντίκια με τιμή που φτάνει τα 6000 mg/kg (*Kidd H. and James 1991*).

Άλλοι χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι της κατηγορίας των αρωματικών μυκητοκτόνων είναι το tecnazene και το quintozene ή PCNB, τα οποία χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση φυτοπαθογόνων μυκήτων εδάφους εφαρμοζόμενα προληπτικά στο έδαφος ή ως επικαλυπτικά σπόρων.

1.5 Υπολείμματα φυτοφαρμάκων στο οικοσύστημα

1.5.1 Έδαφος

Η μελέτη της υπολειμματικότητας των φυτοφαρμάκων στο έδαφος έχει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον για δύο κυρίως λόγους. Ο πρώτος λόγος έχει να κάνει με την γνώση της παρενέργειας που μπορεί να υπάρχει από ενδεχόμενα υπολείμματα στις επόμενες καλλιέργειες. Ο δεύτερος, που είναι βέβαια και πολύ πιο σοβαρός, είναι η επίπτωση των υπολειμμάτων αυτών στον κίνδυνο ρύπανσης των επιφανειακών και υπόγειων νερών, αφού τα δύο συστήματα (έδαφος – νερό) είναι άμεσα συνδεδεμένα.

Πάρα πολλές έρευνες τις τελευταίες δεκαετίες έχουν γίνει πάνω στο συγκεκριμένο θέμα, με κύριο γνώμονα το δεύτερο προαναφερθέντα λόγο (*Arias-Estévez et al 2008, Aydın et al 2006, Baskaran et al 1999, Belmonte-Vega et al 2005, Bouaid et al 2001, Vryzas and Papadopoulou-Mourkidou 2002 κ.α.*). Η παραμονή ή όχι ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος έχει επίδραση πάνω στην επικινδυνότητα ρύπανσης των υδάτων. Για να μειωθεί αυτός ο κίνδυνος μάλιστα τα τελευταία χρόνια η έρευνα έχει στραφεί σε μεθόδους τεχνητής διάσπασης (μικροβιακής ή άλλης μορφής) ουσιών που παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα ή μεγάλη επικινδυνότητα ρύπανσης των υδάτων.

1.5.2 Επιφανειακά και υπόγεια ύδατα

Η εισαγωγή των φυτοφαρμάκων στα υδάτινα συστήματα πραγματοποιείται με δύο κυρίως διεργασίες. Την έκπλυση και την επιφανειακή απορροή μετά από την εφαρμογή τους στους αγρούς. Υπάρχουν και άλλοι μηχανισμοί με το ίδιο

αποτέλεσμα, οι οποίοι όμως είναι μικρότερης σημασίας και συνεισφοράς (μεταφορά μέσω αερίων μαζών, ατυχήματα σε σημειακές πηγές).

Οι ποταμοί και οι λίμνες δέχονται άμεσα τις επιφανειακές απορροές των υπολειμμάτων. Μέσω των ποταμών αυτά μεταφέρονται στις ακτές και στην ανοιχτή θάλασσα. Όμως οι ποταμοί και οι λίμνες συνδέονται και με τους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες. Με αυτό τον τρόπο αποτελούν πηγή ρύπανσης για το πόσιμο νερό, καθιστώντας το ιδιαίτερα επικίνδυνο για την υγεία του πληθυσμού που το χρησιμοποιεί. Είναι λογικό λοιπόν το ενδιαφέρον και η ανάγκη που έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια για τον λεπτομερή έλεγχο των επιπέδων συγκέντρωσης αγροχημικών ουσιών σε επιφανειακά νερά με στόχο την εκτίμηση του κινδύνου και την αποφυγή του.

Σε πολλές εργασίες υπάρχει η αναφορά της ανίχνευσης και προσδιορισμού φυτοφαρμάκων σε νερά λιμνών, ποταμών, σε υπόγεια και όμβρια ύδατα καθώς και σε παράκτιες περιοχές και αφορούν κυρίως φυσικά νερά της Αμερικής και της Ευρώπης. Το είδος των φυτοφαρμάκων που κυρίως αναφέρεται είναι ζιζανιοκτόνα. Αν σκεφτεί κανείς ότι οι προαναφερθείσες περιοχές είναι αυτές που χρησιμοποιούν εντατικά φυτοφάρμακα και από αυτά τα ζιζανιοκτόνα είναι το είδος που έχει ένα από τα μεγαλύτερα ποσοστά χρήσης, τότε αντιλαμβάνεται ότι τα δεδομένα είναι αναμενόμενα.

Στην Ελλάδα οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια και αφορούν σε επιφανειακά νερά είναι σχετικά πολυάριθμες. Ο *T.A. Albanis (1991)* αναφέρει την παρουσία έξι ζιζανιοκτόνων (EPTC, molinate, simazine, diuron, propanil και metolachlor) σε δείγματα αποστραγγιστικών καναλιών και των ποταμών Λουδία, Αλιάκμονα και Αξιού, που μεταφέρουν τα υπολείμματα αυτά στο Θερμαϊκό κόλπο. Οι *Albanis και Hela (1995)*, προσδιορίζουν υπολείμματα τριαζινών και οργανοφωσφορικών σε υπόγεια νερά (σε σχετικά υψηλά επίπεδα) σε νερά λιμνών και ποταμών, όπως επίσης και άλλες κατηγορίες ενώσεων (ουρίες, ανιλίνες, καρβαμιδικά και ακεταμίδια). Οι *Albanis et al (1998)*, εξετάζουν σε μία μεγάλη έρευνα των επιπέδων ρύπανσης σε υπόγεια, επιφανειακά και βρόχινα νερά στο νομό Ημαθίας, μια μεγάλη γκάμα δραστικών ουσιών. Τα ευρήματά τους περιλαμβάνουν μεγάλο αριθμό ουσιών (alachlor, metolachlor, atrazine, desethylatrazine, molinate, propanil, simazine, carbofuran, diazinon, parathion-methyl, trifluralin, lindane, heptachlor, 4,4'-DDE κ.α.). Στα ίδια συμπεράσματα σχεδόν καταλήγουν και οι *Lambropoulou et al (2002)* μελετώντας δείγματα από

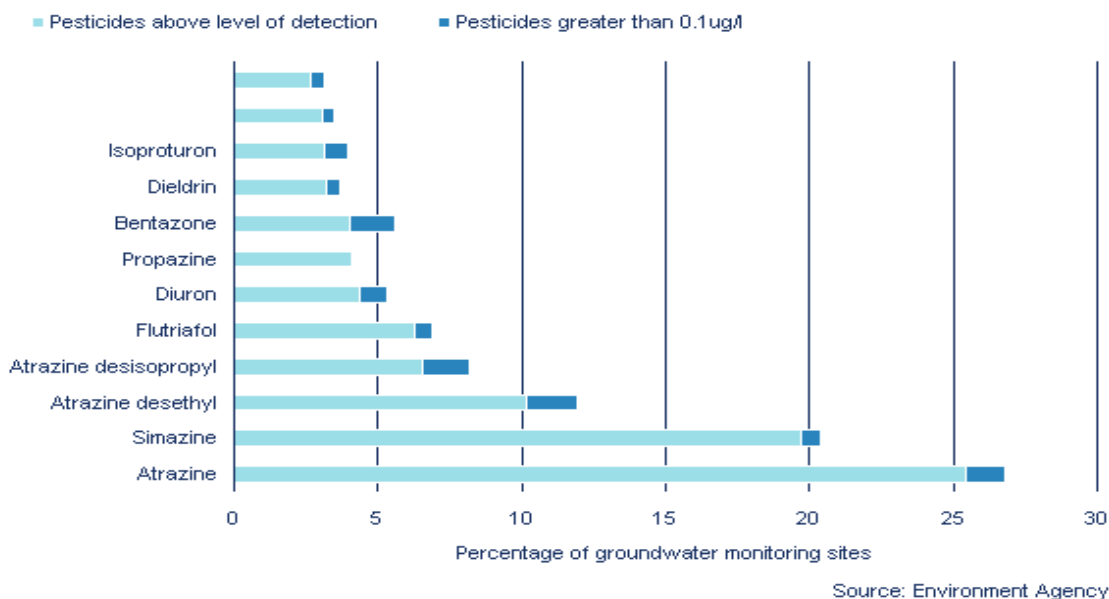
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

τον ποταμό Καλαμά στην Ήπειρο. Οι *Miliadis και Malatou (1997)* αναφέρουν ότι ανιχνεύουν στο 12,5% των δειγμάτων φυσικών νερών ποταμών (συμπεριλαμβάνεται ο Πηνειός με ευρήματα υπολειμμάτων των ουσιών quintozene, malathion και prometryn) και λιμνών φυτοφάρμακα σε επίπεδα αρκετά κάτω από τα όρια της ΕΕ, με το lindane να είναι το πιο συχνό εύρημα. Επίσης άλλες έρευνες αναφέρουν την ανίχνευση ζιζανιοκτόνων που χρησιμοποιούνται ευρέως στην καλλιέργεια καλαμποκιού, βαμβακιού και ρυζιού όπως είναι τα atrazine, simazine, alachlor, metolachlor και trifluralin, οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα όπως τα diazinon και parathion methyl, και άλλα οργανοχλωριωμένα όπως τα lindane, endosulfan, aldrin (*Konstantinou et al 2006*). Εξάλλου οι *Golfinopoulos et al (2003)* εντοπίζουν υπολείμματα οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων και συγκεκριμένα aldrin, dieldrin και endosulfan σε δείγματα τεσσάρων ποταμών της βόρειας Ελλάδας, σε επίπεδα που σε κάποιες περιπτώσεις υπερβαίνουν τα ανώτατα όρια της ΕΕ. Το πρόβλημα στην Ελλάδα θα λέγαμε ότι εμφανίζεται πιο έντονο σε ποτάμια παρά σε λίμνες και παρουσιάζει εποχιακή διακύμανση με αύξηση στο τέλος της άνοιξης και το καλοκαίρι και αισθητή μείωση το χειμώνα. Η εποχική διακύμανση είναι απόλυτα φυσιολογική αν σκεφτεί κανείς αφ'ενός την πηγή της ρύπανσης που είναι οι τοπικές καλλιέργειες που κατά κύριο λόγο είναι καλοκαιρινές και αφ'ετέρου τα επίπεδα βροχοπτώσεων που αυξάνονται από το φθινόπωρο και μετά.

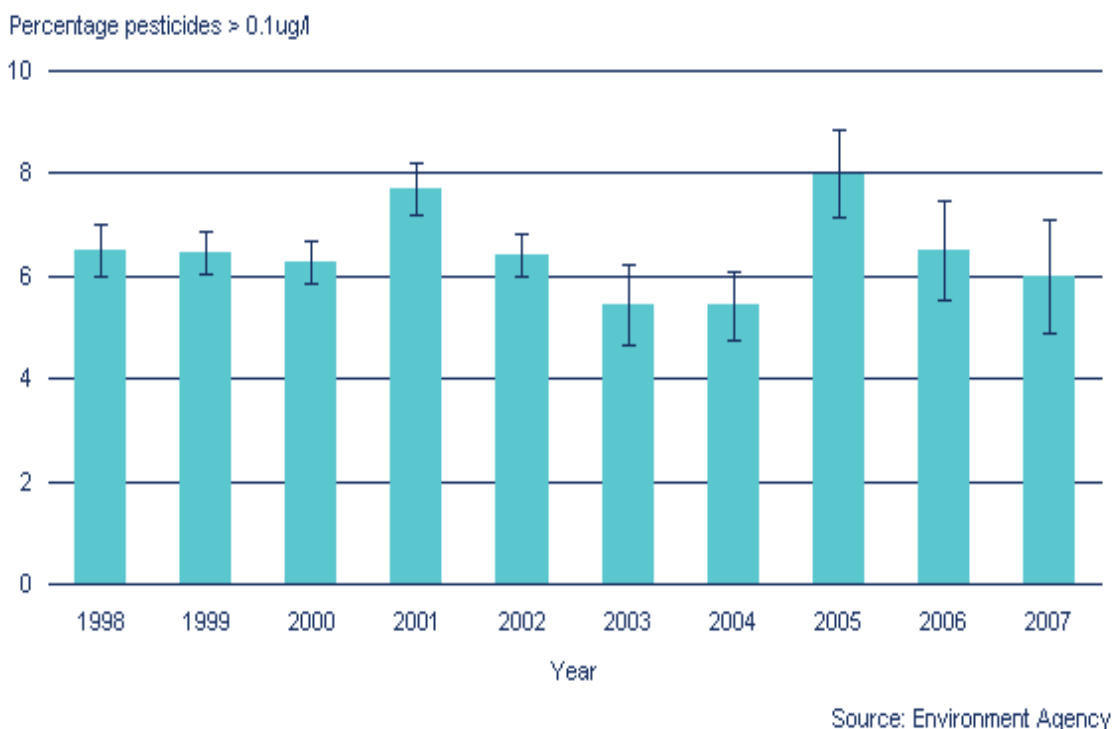
Πάντως τα ευρήματα αυτά του Ελληνικού χώρου, ποιοτικά αλλά και ποσοτικά, θα λέγαμε πως συμβαδίζουν σε γενικές γραμμές με δεδομένα από άλλες ευρωπαϊκές χώρες.

Καλό θα ήταν να αναφερθούν ενδεικτικά κάποια αποτελέσματα ελέγχων από τον ευρύτερο ευρωπαϊκό χώρο.

Χαρακτηριστικά παρατίθενται στοιχεία από το Γραφείο Περιβάλλοντος της Μεγάλης Βρετανίας για το έτος 2006 :

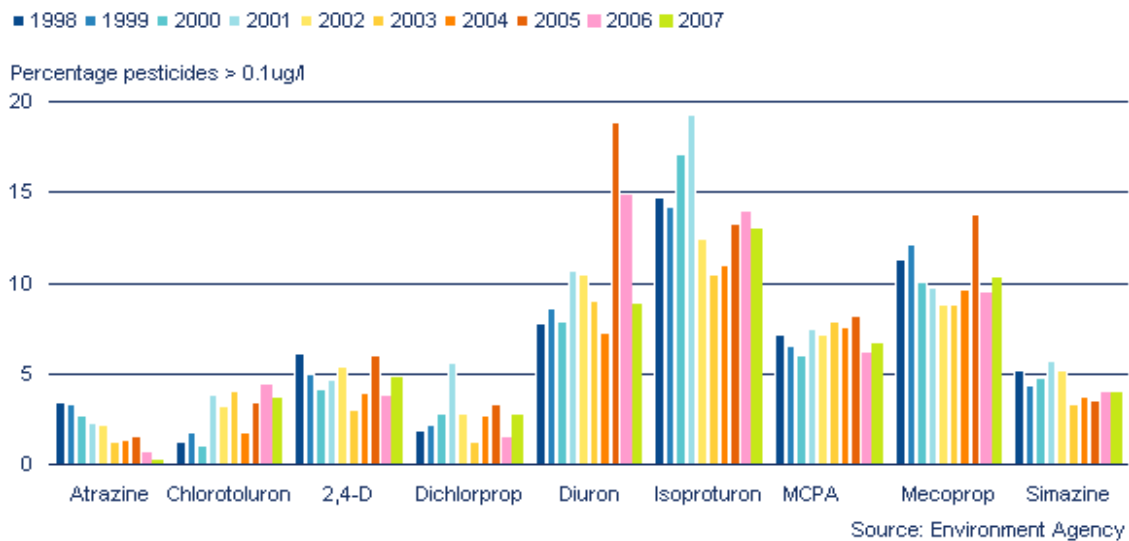


Γράφημα 1.4: Γραφική αναπαράσταση ελέγχων για υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών σε δείγματα νερών της Μεγάλης Βρετανίας (*United Kingdom, Environment Agency*).



Γράφημα 1.5: Ποσοστιαία ανάλυση ελέγχων για υπολείμματα φυτοφαρμάκων με ευρήματα πάνω από το ανώτατο όριο του 1 µg/L σε επιφανειακά νερά της Μεγάλης Βρετανίας (*United Kingdom, Environment Agency*).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ



Γράφημα 1.6: Αναλυτική παρουσίαση των ευρημάτων από ελέγχους για υπολείμματα φυτοφαρμάκων σε επιφανειακά νερά της Μεγάλης Βρετανίας τα έτη 1998-2007 (*United Kingdom, Environment Agency*).

Τελευταία έχουν ανακοινωθεί εργασίες (*Albanis et al 2002, Sakkas et al 2002*) που αναφέρουν ρύπανση των θαλασσιών υδάτων από έκλυση από τα υφαλοχρώματα που χρησιμοποιούνται για βαφή των υφάλων των πλοίων και τα οποία εμπεριέχουν σύγχρονα βιοκτόνα για την καταπολέμηση και προστασία των πλοίων από τη δημιουργία αποικιών μικροοργανισμών.

1.5.3 Φυτικά προϊόντα

Τα φυτικά προϊόντα αποτελούν μέρος της τροφικής αλυσίδας του ανθρώπου είτε άμεσα, είτε έμμεσα σαν μέρος της διατροφής της ζωικής παραγωγής που τελικά και εκείνη έχει εν μέρει την ίδια κατάληξη. Σε διάφορα στάδια της ανάπτυξης της φυτικής παραγωγής έχουμε τη συμμετοχή των φυτοφαρμάκων. Υπάρχει λοιπόν μεγάλο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη μεθοδολογίας και εντατικού προγράμματος ελέγχου της υπολειμματικότητας αγροχημικών ουσιών σε φυτικά προϊόντα με σκοπό εκτός από αυτόν τον ίδιο τον έλεγχο να υπάρξει και μία εκτίμηση για την πορεία της μελλοντικής εφαρμογής τους στη γεωργική παραγωγή.

Όπως γίνεται ορατό και από τα αποτελέσματα των συστηματικών ελέγχων που διενεργούνται στα πλαίσια της ΕΕ και τα οποία παρατίθενται παρακάτω, δεν

μπορούμε να πούμε ότι κρίνονται ικανοποιητικά. Υπάρχει δηλαδή ένα όχι ευκαταφρόνητο ποσοστό προϊόντων που αγγίζει ή και υπερβαίνει τα απαγορευτικά όρια συγκεντρώσεων που έχουν τεθεί τα τελευταία χρόνια από την ΕΕ και τις επιμέρους κυβερνήσεις. Οι λόγοι που πιθανά έχουν παίξει ρόλο σε αυτό το γεγονός είναι η αδυναμία της αυστηρής εφαρμογής της νομοθεσίας που σχετίζεται με τα ανώτατα επιτρεπτά όρια, ο ανεπαρκής έλεγχος αλλά και η απρόσεκτη και αλόγιστη χρήση των φυτοπροστατευτικών ουσιών από την πλευρά των παραγωγών.

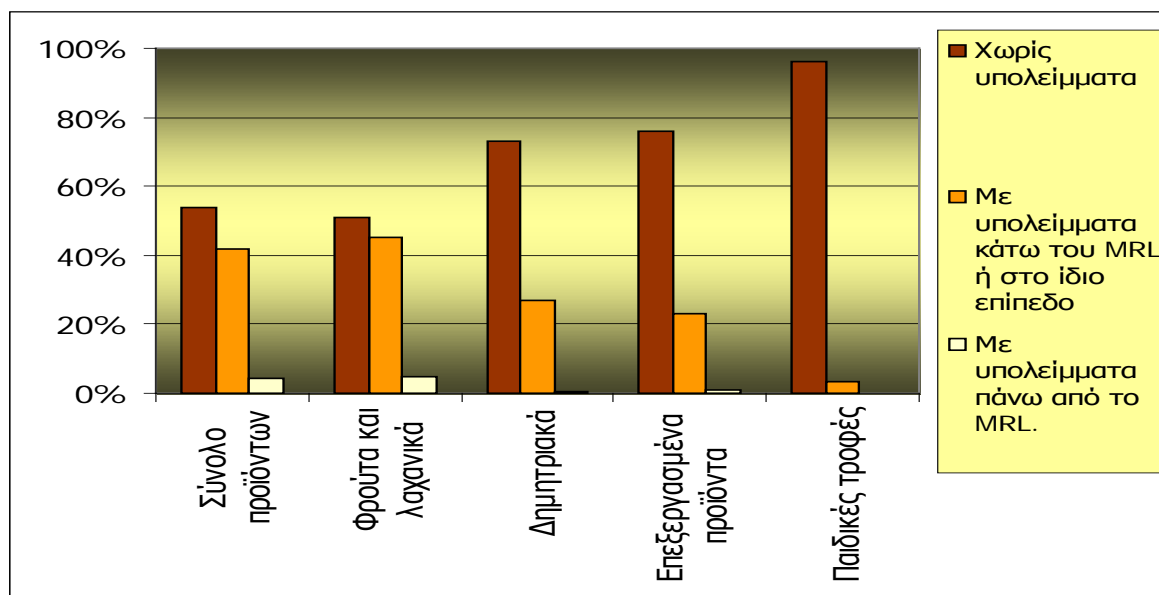
Σύμφωνα με την αναλυτική αναφορά του προγράμματος ελέγχου σε χώρες της ΕΕ για το έτος 2006 που αποτελούν και τα πιο πρόσφατα διαθέσιμα δεδομένα (*Monitoring of Pesticides Residues 2006, Brussels 21.11.2008*), την τελευταία δεκαετία 1996-2006 παρουσιάζεται μικρή αύξηση στο ποσοστό των προϊόντων που βρέθηκαν να υπερβαίνουν τα ανώτατα επιτρεπτά όρια (MRLs).

Συγκεκριμένα όπως φαίνεται στους πίνακες 1.6 και 1.7, το ποσοστό των προϊόντων που παραβαίνουν τη νομοθεσία της ΕΕ και των κρατών μελών και υπερβαίνουν τα MRLs, κατά την περίοδο 1996-2006 κυμαίνονται μεταξύ 3,0% και 5,5% με τάση αύξησης την τελευταία πενταετία που τείνει μάλιστα να παγιωθεί, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται αισθητά το ποσοστό προϊόντων χωρίς υπολείμματα και αυξάνεται το ποσοστό των προϊόντων με υπολείμματα κάτω από τα όρια.

Πίνακας 1.6: Αποτελέσματα ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων ανά κατηγορία προϊόντων, στα κράτη της ΕΕ για το έτος 2006 (*Commission of the European Communities, Commission staff working document, "Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein" Brussels 20/11/2008*).

	Σύνολο προϊόντων	Φρούτα και λαχανικά	Δημητριακά	Επεξεργασμένα προϊόντα	Παιδικές τροφές
Χωρίς υπολείμματα	54%	51%	73%	76%	96%
Με υπολείμματα κάτω του MRL ή στο ίδιο επίπεδο	42%	45%	27%	23%	3,40%
Με υπολείμματα πάνω από το MRL.	4,40%	4,70%	0,70%	0,90%	0,20%

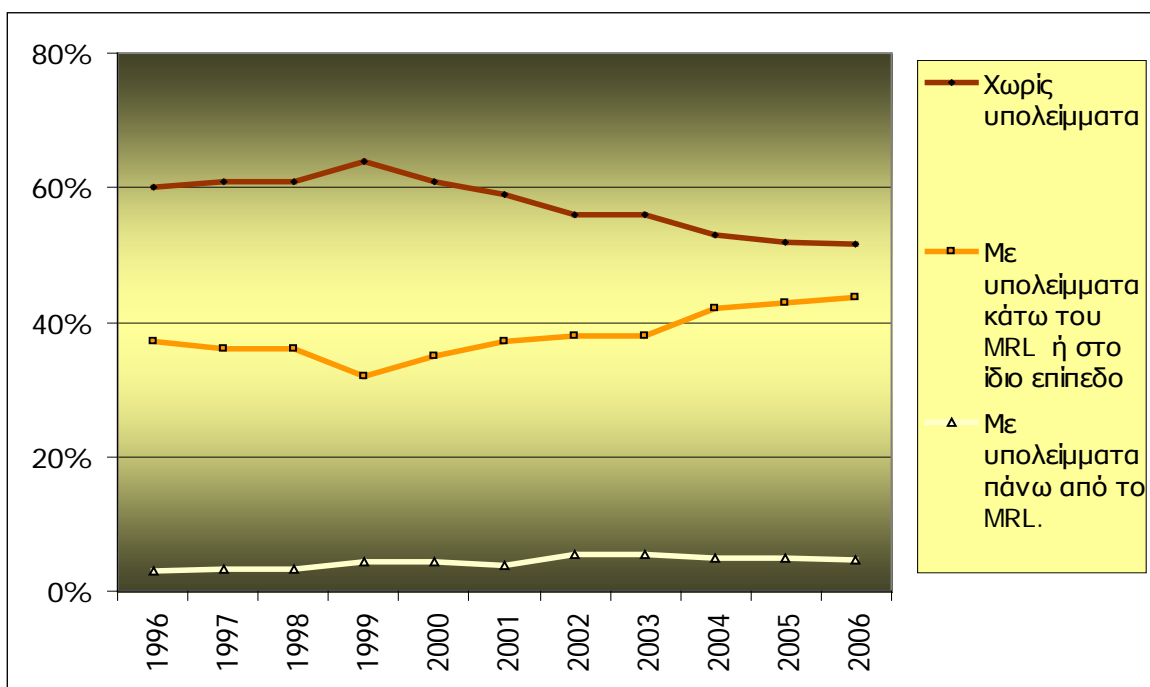
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ



Γράφημα 1.7: Γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων ανά κατηγορία προϊόντων, στα κράτη της ΕΕ για το έτος 2006 (*Commission of the European Communities, Commission staff working document, "Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein" Brussels 20/11/2008*).

Πίνακας 1.7: Διακύμανση αποτελεσμάτων ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων ανά κατηγορία προϊόντων, στα κράτη της ΕΕ για τα έτη 1996-2006 (*Commission of the European Communities, Commission staff working document, "Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein" Brussels 20/11/2008*).

	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Χωρίς υπολείμματα	60%	61%	61%	64%	61%	59%	56%	56%	53%	52%	51,5 %
Με υπολείμματα κάτω του MRL ή στο ίδιο επίπεδο	37%	36%	36%	32%	35%	37%	38%	38%	42%	43%	43,8%
Με υπολείμματα πάνω από το MRL.	3,0%	3,4%	3,3%	4,3%	4,5%	3,9%	5,5%	5,5%	5,0%	5,0%	4,7 %



Γράφημα 1.8: Γραφική απεικόνιση της διακύμανσης των αποτελεσμάτων ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων ανά κατηγορία προϊόντων, στα κράτη της ΕΕ για τα έτη 1996-2006 (*Commission of the European Communities, Commission staff working document, "Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein" Brussels 20/11/2008*).

Παράλληλα γίνεται αναφορά στις πιο συχνά ανιχνεύσιμες ουσίες. Στα φρούτα και λαχανικά κυριαρχούν τα μυκητοκτόνα, ενώ στα δημητριακά, τα εντομοκτόνα. Αυτά τα συμπεράσματα συμφωνούν και με τις συχνότητες των εφαρμογών ανά είδος καλλιέργειας, αλλά και με δεδομένα προηγούμενων ετών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πίνακας 1.8: Κατάλογος των πιο συχνά ανιχνεύσιμων δραστικών ουσιών σε φρούτα, λαχανικά και δημητριακά στην ΕΕ για το έτος 2006 (*Commission of the European Communities, Commission staff working document, "Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein" Brussels 20/11/2008*).

	Φρούτα και λαχανικά	Δημητριακά
Πολυ-υπολειμματικές μέθοδοι	Imazalil, Thiabendazole, Procymidone, Benomyl group, Chlorpyrifos, Iprodione, Cyprodinil, Chlorpyrifos-methyl, Imidacloprid, Maneb group.	Pirimiphos-methyl, Chlorpyrifos-methyl, Deltamethrin, Malathion, Dichlorvos, Chlormequat, Piperonyl-butoxide, Chlorpyrifos, Permethrin.
Μono-υπολειμματικές μέθοδοι	Maneb group, Chlormequat, Bromide, Ortho-phenylphenol, Propamocarb, Menomyl group, Thiabendazole, 2,4-D, Maleic hydrazide, Diquat.	Chlormequat, Hydrogen phosphide, Mepiquat, Glyphosate, Bromide, Benomyl group, Spiroxamine, Maneb group, Trinexapac-ethyl, Phosphine.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η αναφορά των αποτελεσμάτων ανά προϊόν. Παρακάτω δίνονται στοιχεία για ορισμένα χαρακτηριστικά προϊόντα.

Πίνακας 1.9: Υπολείμματα που βρέθηκαν σε εννέα είδη σύμφωνα με το πρόγραμμα εντατικών ελέγχων σε κράτη της ΕΕ το έτος 2006 (*Commission of the European Communities, Commission staff working document, "Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein" Brussels 20/11/2008*).

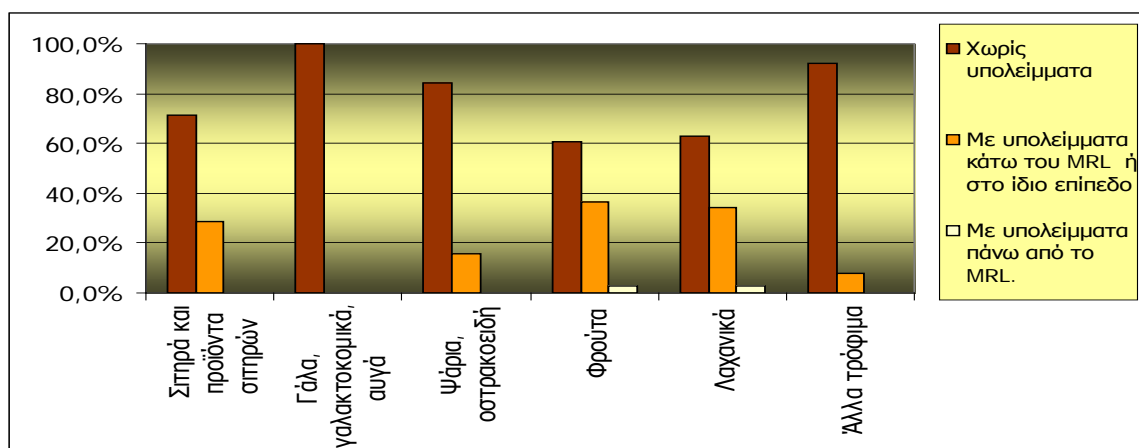
	Αριθμός αναλυθέντων δειγμάτων	Χωρίς υπολείμματα	%	Με υπολείμματα κάτω του MRL ή στο ίδιο επίπεδο	%	Με υπολείμματα πάνω από το MRL.	%
Μελιτζάνα	960	603	63	316	33	41	4,3
Μπανάνα	1137	496	44	625	55	16	1,4
Κουνουπίδι	1014	794	78	204	20	16	1,6
Σταφύλι	2479	701	28	1698	68	80	3,2
Χυμός πορτοκαλιού	684	614	90	69	10	1	0,1
Μπιζέλι	853	654	77	179	21	20	2,3
Πιπέρι	2248	1231	55	939	42	78	3,5
Σιτάρι	1531	1112	73	417	27	2	0,1
ΣΥΝΟΛΟ	10906	6205	56,9	4447	40,8	254	2,3

Αντίστοιχα προγράμματα διεξάγονται και στις ΗΠΑ. Τα τελευταία διαθέσιμα δημοσιευμένα στοιχεία είναι για το έτος 2007. Εδώ όπως θα δούμε αλλάζει ο τρόπος ομαδοποίησης των προϊόντων και περιέχει και άλλα προϊόντα εκτός από φυτικά. Τα υπό εξέταση δείγματα ήταν κατά 19% εγχώρια και το υπόλοιπο 81% εισαγόμενα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πίνακας 1.10: Αποτελέσματα προγράμματος ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων ανά κατηγορία προϊόντων σε εγχώρια προϊόντα στις ΗΠΑ για το έτος 2007 (*US EPA, National monitoring program, 2007*).

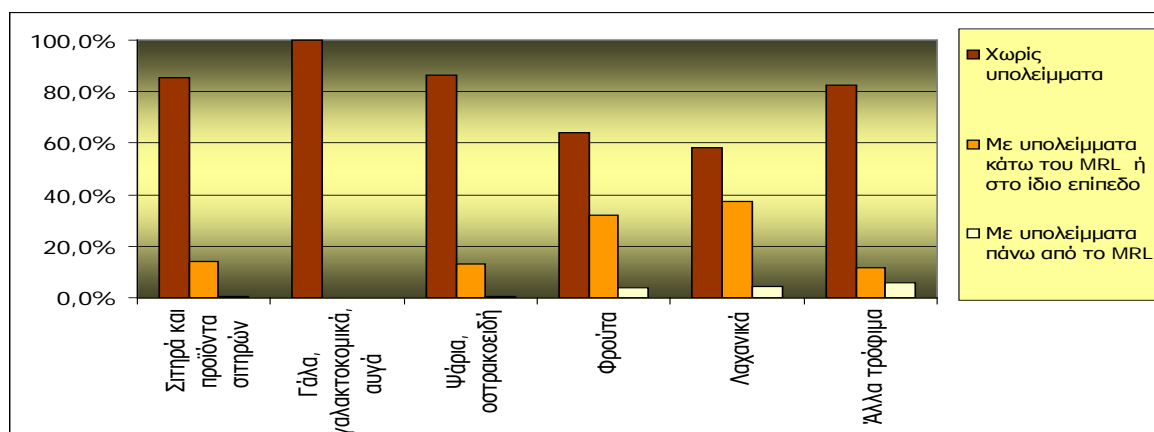
	Σιτηρά, προϊόντα σιτηρών	Γάλα, γαλακτοκομικά, αυγά	Ψάρια, οστρακοειδή	Φρούτα	Λαχανικά	Άλλα τρόφιμα
Χωρίς υπολείμματα	71,3%	100%	84,4%	60,6%	63,1%	92,3%
Με υπολείμματα κάτω του MRL ή στο ίδιο επίπεδο	28,7%	0,0%	15,6%	36,7%	34,1%	7,7%
Με υπολείμματα πάνω από το MRL	0,0%	0,0%	0,0%	2,7%	2,8%	0,0%



Γράφημα 1.9: Γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων προγράμματος ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε προϊόντα εγχώρια, ανά κατηγορία προϊόντων στις ΗΠΑ για το έτος 2007 (*US EPA, National monitoring program, 2007*).

Πίνακας 1.11 : Αποτελέσματα προγράμματος ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων ανά κατηγορία προϊόντων σε εισαγόμενα προϊόντα στις ΗΠΑ για το έτος 2007 (*US EPA, National monitoring program, 2007*).

	Σιτηρά και προϊόντα σιτηρών	Γάλα, γαλακτοκομικά, αυγά	Ψάρια, οστρακοειδή	Φρούτα	Λαχανικά	Άλλα τρόφιμα
Χωρίς υπολείμματα	85,3%	100%	86,3%	64,2%	58,2%	82,5%
Με υπολείμματα κάτω του MRL ή στο ίδιο επίπεδο	14,3%	0,0%	13,3%	31,8%	37,3%	11,5%
Με υπολείμματα πάνω από το MRL	0,4%	0,0%	0,4%	4,0%	4,5%	6,0%



Γράφημα 1.10 : Γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων προγράμματος ελέγχου υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε προϊόντα εισαγόμενα, ανά κατηγορία προϊόντων στις ΗΠΑ για το έτος 2007 (*US EPA, National monitoring program, 2007*).

1.6 Επιπτώσεις στο περιβάλλον από την ύπαρξη φυτοφαρμάκων

1.6.1 Επιπτώσεις στους ζώντες οργανισμούς

Ως φυσιολογική συνέπεια της ευρείας χρήσης των παρασιτοκτόνων στη γεωργία τις τελευταίες δεκαετίες σε αρκετά σύντομο χρονικό διάστημα έκαναν την εμφάνισή τους και οι πρώτες ανεπιθύμητες επιπτώσεις της τοξικής τους δράσης στους ζωντανούς οργανισμούς.

Η δραστηριότητα των φυτοπροστατευτικών ουσιών στους ζωντανούς οργανισμούς ποικίλλει. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη δραστηριότητα αυτή μπορεί να είναι:

- η χημική κατηγορία στην οποία ανήκουν,
- η δραστική ουσία,
- η μορφή ή το είδος του σκευάσματος.

Σαν παράδειγμα μπορούμε να αναφέρουμε ότι τα διασυστηματικά και τα ευρέως φάσματος παρασιτοκτόνα εγκυμονούν περισσότερους κινδύνους γιατί σκοτώνουν ανεξέλεγκτα μεγάλο αριθμό οργανισμών.

Η επίδραση των παρασιτοκτόνων στους ζωντανούς οργανισμούς μπορεί να εκδηλωθεί με δύο τρόπους :

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

α) με τοξική δράση,

β) με τη μη αναστρέψιμη μεταβολή των συνθηκών του περιβάλλοντος που αυτοί ζουν και αναπτύσσονται (*Smith 1986*).

Η τοξική επίδραση τους στους οργανισμούς μπορεί να είναι αποτέλεσμα της άμεσης επαφής τους με κάποιο παρασιτοκτόνο ή της κατανάλωσης κάποιας τροφής που έχει τοξικά υπολείμματα. Ανάλογα με τον χρόνο εμφάνισης των τοξικών συμπτωμάτων, η τοξικότητα διακρίνεται σε οξεία, υποξεία ή ημιχρόνια και σε χρόνια. Η οξεία και υποξεία τοξικότητα χαρακτηρίζονται από σαφή εκδήλωση των τοξικών συμπτωμάτων ή ακόμη και θανάτου αμέσως ή σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Στις περιπτώσεις της ημιχρόνιας και της χρόνιας τοξικότητας παρατηρείται βραδύτερη εκδήλωση δηλητηρίασης που οφείλεται στη βαθμιαία συσσώρευση τοξικών υπολειμμάτων στον οργανισμό ή στις βλαβερές επιπτώσεις των παρασιτοκτόνων στις φυσιολογικές λειτουργίες του οργανισμού.

Οι διαβαθμίσεις της τοξικότητας των διαφόρων παρασιτοκτόνων μελετώνται σε διάφορα πειραματόζωα και αφορούν κυρίως την από το στόμα χορήγηση της τοξικής ουσίας και σπανιότερα μέσω του δέρματος και της αναπνευστικής οδού. Η τοξικότητα ενός παρασιτοκτόνου εκφράζεται με τους δείκτες :

- ✓ **LD₅₀** (είναι το 50% της θανατηφόρας δόσης συνήθως για ποντίκια, mg/kg),
- ✓ **LC₅₀** (είναι η συγκέντρωση της ουσίας που προκαλεί θάνατο στο 50% των πειραματόζωων που εκτίθενται στην ουσία)
- ✓ **EC₅₀** (είναι η συγκέντρωση της ουσίας που προκαλεί την αναμενόμενη βιολογική δράση στο 50% των πειραματόζωων που εκτίθενται στην ουσία).

Ανάλογα με την τιμή του **LD₅₀** τα φυτοφάρμακα κατατάσσονται σε δηλητήρια, τοξικά και επιβλαβή. Οι γενικές αυτές κατηγορίες παρέχουν μια ευκολία για τη συστηματική ταξινόμηση όλων των φυτοφαρμάκων, η οποία είναι χρήσιμη στην εκτίμηση των κινδύνων για την ασφάλεια και τη χρήση αυτών των χημικών ενώσεων. Στο κεφάλαιο 1.4 όπου γίνεται και η αναλυτική παρουσίαση των διάφορων κατηγοριών φυτοπροστατευτικών ουσιών δίνονται και κάποια στοιχεία για τις τοξικότητες των ουσιών που παρουσιάζονται. Χρησιμοποιώντας τις τιμές αυτές της τοξικότητας μπορεί να εκτιμηθεί ο κίνδυνος για τα υπολείμματα των παρασιτοκτόνων που ανιχνεύονται στο περιβάλλον.

1.6.2 Διαταραχή της τροφικής αλυσίδας

Όταν σε ένα οικοσύστημα μπει ένας παράγοντας όπως αυτός της ύπαρξης φυτοπροστατευτικών ουσιών, τότε οι επιδράσεις δεν είναι μονοσήμαντες. Αυτό συμβαίνει διότι για παράδειγμα τα ψάρια μιας λίμνης επηρεάζονται και άμεσα από την επαφή τους με την ουσία, αλλά και έμμεσα αφού επηρεάζεται και το φυτοπλαγκτόν που χρησιμοποιούν ως τροφή.

Επέρχεται λοιπόν μια διαταραχή της τροφικής αλυσίδας στα οικοσυστήματα, η οποία είναι κυρίως αποτέλεσμα της επίδρασης των φυτοπροστατευτικών ουσιών στους λεγόμενους «ωφέλιμους» οργανισμούς. Οι οργανισμοί αυτοί δρουν με πολλούς τρόπους. Αφενός δρουν σαν ένα είδος βιολογικής καταπολέμησης των επιβλαβών παρασίτων και αφετέρου μαζί με τα παράσιτα αποτελούν τροφή για άλλους οργανισμούς.

Το αποτέλεσμα αυτής της διαταραχής είναι η «απλοποίηση» του οικοσυστήματος που συμβαίνει λόγω ουσιαστικά των απωλειών κάποιων ενδιάμεσων κρίκων της τροφικής αλυσίδας. Το οικοσύστημα έχει την τάση να αντιδρά και να αφομοιώνει τις αλλαγές. Έτσι οι πληθυσμοί των ζώων παρουσιάζουν κάποιες αυξομειώσεις. Προξενείται επομένως μείωση της διαθέσιμης τροφής και της ποικιλίας των φυτικών ειδών. Ένα άλλο πρόβλημα είναι η σήψη της φυτικής βιομάζας, που δημιουργείται από τη χρήση φυτοπροστατευτικών ουσιών σε υγροτόπους, στραγγιστικά και αρδευτικά κανάλια. Αυτό οδηγεί στη μείωση του διαλυμένου οξυγόνου και την υποβάθμιση του οικοσυστήματος και των υδρόβιων οργανισμών.

1.6.3 Οι οικολογικές επιπτώσεις προκαλούν αντιδράσεις

Οι οργανωμένες κοινωνίες φυσικά και αντέδρασαν στις επιπτώσεις της χρήσης των φυτοπροστατευτικών ουσιών. Η αντίδραση αυτή στις βιομηχανικές χώρες, επέφερε την απαγόρευση της χρήσης κάποιων ουσιών που αποδεδειγμένα είχαν πολύ βλαβερές επιπτώσεις, ή τον περιορισμό στη χρήση κάποιων άλλων. Επίσης υπάρχει έντονα η τάση για χρήση φυτικών προϊόντων ή ακόμη και η καθολική αποφυγή χρήσης ουσιών. Δεν συμβαίνει βέβαια το ίδιο στις λιγότερο αναπτυγμένες χώρες όπου αυτές οι αλλαγές δεν έχουν ακόμη συμβεί ή έχουν αργήσει κάποια χρόνια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η τάση στην έρευνα για νέες ουσίες λαμβάνει υπόψη της αυτές τις ανησυχίες. Έτσι οι νέες ουσίες που μπαίνουν στην κυκλοφορία φαινομενικά τουλάχιστον είναι πιο φιλικές στο περιβάλλον. Αυτό όμως μένει να αποδειχθεί σε βάθος χρόνου, αφού δεν έχουν ακόμη ερευνηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό, ούτε οι ίδιες ούτε οι μεταβολίτες τους.

1.7 Σκοπός και αντικείμενο της έρευνας

Οι τεχνικές ανάλυσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε περιβαλλοντικά δείγματα θα πρέπει να είναι ταυτόχρονα :

- μεγάλης ευαισθησίας,
- μικρού οικονομικού κόστους,
- χαμηλής κατανάλωσης σε οργανικούς διαλύτες,
- όχι χρονοβόρες για να μπορεί η έρευνα να είναι έγκαιρη και επίκαιρη,
- ικανές να ανιχνεύσουν όσο γίνεται μεγαλύτερη γκάμα ουσιών.

Τα παραπάνω είναι απαραίτητες δεσμεύσεις για έναν αναλυτή-ερευνητή όταν σκέφτεται να αναπτύξει ή να επεκτείνει και να εφαρμόσει μια αναλυτική τεχνική.

Το έδαφος και το νερό αποτελούν πολύ σημαντικό παράγοντα του περιβάλλοντος, ιδιαίτερα σε μία περιοχή όπως αυτή του Θεσσαλικού κάμπου στον οποίο καλλιεργείται μια πολύ μεγάλη γκάμα προϊόντων. Προϊόντα απαιτητικά και σε φυτοπροστασία και σε άρδευση. Μεγάλο βάρος για την άρδευση στο Θεσσαλικό κάμπο πέφτει στον Πηνειό ποταμό.

Το αντικείμενο της παρούσας έρευνας είναι τριπλό:

- ✓ Η εφαρμογή αξιόπιστης μεθοδολογίας για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό φυτοπροστατευτικών ουσιών σε εδαφικά και υδατικά δείγματα.
- ✓ Η επικύρωση των δύο μεθόδων για τις υπό ανίχνευση ουσίες με βάση το Πρότυπο Διασφάλισης Ποιότητας ΕΛΟΤ EN ISO/IEC 17025:2005 το οποίο εφαρμόζει το εργαστήριο αναλύσεως εδαφών του ΙΧΤΕΛ από το Μάρτιο του 2008 και για το οποίο είναι διαπιστευμένο από το ΕΣΥΔ από το Δεκέμβριο του ίδιου έτους.

- ✓ Η δειγματοληψία και ανάλυση:
 - ο εδαφικών δειγμάτων σε αγροτεμάχια που βρίσκονται κοντά στο Πηνειό ποταμό (από τις πηγές του μέχρι τις εκβολές του, χωρίς να παραλείπονται οι βασικοί παραπόταμοι) κατά τις καλλιεργητικές περιόδους 2008-2009 και 2009-2010, με στόχο τον έλεγχο της συμπεριφοράς των υπολειμμάτων στο έδαφος
 - ο υδατικών δειγμάτων σε υπόγεια (γεωτρήσεις) ή επιφανειακά (ποταμός) νερά για εντοπισμό ενδεχόμενης μετατόπισης της ρύπανσης από το έδαφος στο νερό.

Πρέπει εδώ να τονιστεί πως η περιοχή δεν έχει ελεγχθεί συστηματικά μέχρι τώρα εκτός ελάχιστων εξαιρέσεων (*Miliadis. G.E. 1995, Miliadis and Malatou 1997 και Fytianos et al 2004*). Αν επιπλέον θέλουμε να βρούμε συνδυασμένο έλεγχο νερού και εδάφους για τη Θεσσαλική πεδιάδα και τον Πηνειό, μάλλον δεν πρόκειται να τα καταφέρουμε. Αντίθετα για άλλες περιοχές στην Ελλάδα όπως η Κεντρική Μακεδονία ή η Ήπειρος οι οποίες διατρέχονται από ποταμούς και στην περίπτωση της Κεντρικής Μακεδονίας καλλιεργούνται μάλιστα εντατικά όπως και η Θεσσαλία, υπάρχουν πολύ περισσότερες εργασίες.

Θα σχολιάσουμε εδώ τις τρεις εργασίες που αναφέρονται σε ρύπανση αγροχημικών ουσιών που μελετήθηκε στον Πηνειό.

Η πρώτη από αυτές διεξήχθη περίπου δύο δεκαετίες πριν (1994). Ο ερευνητής κ. Μηλιάδης στην εργασία του (*Miliadis G.E. 1995*), αναλύει δείγματα επιφανειακών (Πηνειός) και υπόγειων υδάτων (γεωτρήσεις) της περιοχής της πόλης της Λάρισας για να διαπιστώσει την ύπαρξη ή μη ρύπανσης των υδάτων που τροφοδοτούν το δίκτυο πόσιμου νερού της πόλης. Τα συμπεράσματα που εξάγει είναι η μη ύπαρξη υπολειμμάτων στα υπόγεια νερά και η περιοδική (άνοιξη) ύπαρξη μικρών ποσοτήτων (ως 0,2 μg/L) σε δείγματα από τον Πηνειό για ουσίες όπως : Lindane, Alachlor, Parathion methyl και Parathion ethyl. Η περιοδικότητα και οι μικρές ποσότητες που ανιχνεύθηκαν ήταν τα δύο σημαντικά στοιχεία που οδήγησαν τον συγγραφέα του άρθρου να χαρακτηρίσει ικανοποιητική την ποιότητα των υδάτων.

Η δεύτερη εργασία αναφέρεται σε μια ανασκόπηση των εργασιών που μελετούν τα επίπεδα των φυτοφαρμάκων σε ποταμούς και λίμνες της Ελλάδας (*Konstantinou et al, 2006*). Πρόκειται για έρευνα των Miliadis και Malatou (1997)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

κατά την οποία ανιχνεύονται οι ουσίες prometryn και malathion στον Πηνειό ποταμό στα επίπεδα των 800 και 100 ng/L αντίστοιχα, το 1996.

Η τρίτη εργασία που αναφέρεται στον Πηνειό ανακοινώθηκε σε πανευρωπαϊκό συνέδριο που διεξήχθη στη Χαλκιδική (*Fytianos et al, 2004*), και προσδιορίζει τα επίπεδα των καρβαμιδικών φυτοφαρμάκων σε νερά του ποταμού που αντιπροσωπεύουν σχεδόν όλο το μήκος του (από τα Τρίκαλα ως τις εκβολές). Προσδιορίζονται οι ουσίες Aldicarb sulfoxide, Aldicarb, Carbonyl, Methomyl, Propoxous, Methiocarb, 3-hydroxy-carbofouran και Carbofouran με χρήση υγρής χρωματογραφίας. Τα συμπεράσματα της μελέτης είναι η ύπαρξη των παραπάνω ουσιών σχεδόν στο σύνολο των δειγμάτων, από ελάχιστες ποσότητες 5 ng/L Aldicarb sulfoxide στην τοποθεσία Καραβόπορο (Τρίκαλα) μηνός Δεκεμβρίου, ως μέγιστο 206 ng/L Carbofouran από την Πηνειάδα (μέσο της απόστασης Τρικάλων – Λάρισας) σε δείγμα Σεπτεμβρίου. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις βρίσκονται σε δείγματα των καλοκαιρινών μηνών και τοπικά εντοπίζονται στην περιοχή της Πηνειάδας (περιοχή αρκετά εντατικής καλλιέργειας όπως χαρακτηρίζεται από τους συγγραφείς του άρθρου).

Εξάλλου ο καθηγητής κ. Αλμπάνης σε παρουσίασή του στο 2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο για τη «Ασφάλεια – ποιότητα τροφίμων» που πραγματοποιήθηκε στη Θεσσαλονίκη τον Ιούνιο του 2008, στην οποία γίνεται μια εκτίμηση των οικολογικών επιπτώσεων από τη χρήση των φυτοφαρμάκων στα επιφανειακά φυσικά νερά του ελλαδικού χώρου και εν γένει στο οικοσύστημα, αναφέρει ότι ο Πηνειός εμφανίζει χαμηλό ως μέτριο δυνητικά κίνδυνο για τα φύκη και το ζωοπλαγκτόν (από την ουσία prometryn) και πολύ μικρότερο από άλλους ποταμούς (Αλιάκμονα, Λουδία, Αξιό, Έβρο, Καλαμά, Άραχθο και Λούρο) που συμπεριλαμβάνονται στην ίδια μελέτη (*Αλμπάνης 2008*).

Συγκριτικά με άλλα επιφανειακά φυσικά νερά στον Ελλαδικό χώρο (ποτάμια και λίμνες), όπως γίνεται φανερό και από την εργασία των Konstantinou et al (*2006*), στον Πηνειό δεν έχουν ανιχνευθεί πολλές ουσίες, συγκρινόμενες και με την έκταση που διαρρέει και είναι καλλιεργήσιμη και μάλιστα πολύ εντατικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

2.1 Γενικά

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει γίνει συνείδηση η ανάγκη για διαρκή και συντονισμένο έλεγχο ύπαρξης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε περιβαλλοντικά δείγματα με εμφανή και πρωτεύοντα λόγο την αντιμετώπιση διάφορων περιβαλλοντικών και βιολογικών προβλημάτων. Ως περιβαλλοντικά δείγματα μπορούν να θεωρηθούν τα δείγματα επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, εδαφών και ιζημάτων. Στη διαδικασία του προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων μπορούμε να επιλέξουμε ανάμεσα σε επιλεκτικές αναλυτικές μεθόδους, οι οποίες στοχεύουν στην ανίχνευση και προσδιορισμό συγκεκριμένης ομάδας ή ομάδων ουσιών, περιορισμένης όμως κλίμακας, ή σε διαφορετική περίπτωση έχουμε τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσουμε τις λεγόμενες πολύ-υπολειμματικές μεθόδους διευρύνοντας τα πλαίσια των δυνατοτήτων της ανάλυσης, αφού μπορούμε με αυτό τον τρόπο να ανιχνεύσουμε πολλές ομάδες ουσιών. Κάθε μία από τις παραπάνω επιλογές έχει τα πλεονεκτήματα αλλά και τα μειονεκτήματά της.

Οι επιλεκτικές μέθοδοι πλεονεκτούν σε ευαισθησία για τις ομάδες ουσιών που προορίζονται να προσδιορίσουν, αλλά μειονεκτούν στο γεγονός ότι δεν προσδιορίζουν τις υπόλοιπες ενώσεις. Αντίθετα οι πολυ-υπολειμματικές έχουν ευελιξία και πλεονέκτημα στο εύρος των ουσιών που καλύπτουν, αλλά ενδεχομένως να υστερούν σε ευαισθησία για κάποιες κατηγορίες ενώσεων. Έχοντας λοιπόν ως γνώμονα το γεγονός ότι τα φυτοφάρμακα αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία οργανικών μικρορυπαντών που περιλαμβάνουν ενώσεις διαφόρων χημικών ομάδων, θα πρέπει κάθε φορά ο αναλυτής να επιλέξει την κατάλληλη μέθοδο που θα χρησιμοποιήσει με βάση τα δεδομένα και σίγουρα αυτό είναι ένα πρώτο βήμα στην όλη διαδικασία του προσδιορισμού.

Συνολικά στη διαδικασία του προσδιορισμού περιλαμβάνονται τα παρακάτω στάδια, σίγουρα όμως όλα είναι σημαντικά και απαραίτητα :

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ

- ✓ Δειγματοληψία
- ✓ Προετοιμασία του δείγματος (ξήρανση – λειοτρίβιση – κοσκίνισμα - φιλτράρισμα)
- ✓ Εκχύλιση - Διαχωρισμός
- ✓ Ποσοτικοποίηση
- ✓ Στατιστική επεξεργασία
- ✓ Εκτίμηση της ακρίβειας και της πιστότητας της μεθόδου.

Οι αναλυτικές τεχνικές που έχουν επικρατήσει και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό φυτοφαρμάκων σε περιβαλλοντικά δείγματα, υγρά ή στερεά, πραγματοποιούνται με εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες. Οι πιο κλασσικές και διαδεδομένες τεχνικές εκχύλισης είναι η υγρή-υγρή εκχύλιση (Liquid-Liquid extraction), η εκχύλιση Soxhlet, η αυτόματη Soxhlet, η εκχύλιση με χρήση μικροκυμάτων (sonication), η εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction), η εκχύλιση υπερκρίσιμου σημείου (Supercritical Fluid Extraction) (Zhang 2007). Υπάρχουν και άλλες τεχνικές όπως είναι η τεχνική της εκχύλισης «εμπλουτισμού και δέσμευσης» (Purge and Trap), η οποία όμως αναφέρεται σε πτητικά συστατικά.

Για την εκχύλιση εδαφικών δειγμάτων οι *Vicente Andreu* και *Yolanda Picó* (2003), συγκρίνουν μεθόδους υγρής εκχύλισης (pressurized liquid extraction, microwave-assisted extraction) και εφαρμογές βασισμένες στην τεχνική της εκχύλισης δια της στερεής φάσης (headspace solid-phase microextraction, solid-phase microextraction, matrix solid-phase dispersion).

Οι περισσότερες τεχνικές εκχύλισης είναι αρκετά πολύπλοκες, χρονοβόρες, με μεγάλες καταναλώσεις οργανικών διαλυτών και κάποιες φορές ακόμη και νερού (ψύξη στην εκχύλιση Soxhlet). Παράλληλα τα πολλά και πολύπλοκα στάδια ενέχουν τον κίνδυνο σφαλμάτων ή απωλειών κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Όλα τα παραπάνω προσθέτουν πολλά προβλήματα στα οποία περιλαμβάνονται οι κίνδυνοι για την υγεία του αναλυτή, η ανάγκη εύρεσης χώρου απόρριψης των διαλυτών, το κόστος της ανάλυσης.

Στα προβλήματα αυτά προσπαθεί να απαντήσει η έρευνα για μεθόδους που θα ελαχιστοποιούν τα παραπάνω προβλήματα ή πάντως θα τα περιορίζουν. Η απάντηση σίγουρα δεν είναι εύκολη αφού το πρόβλημα έχει πολλές και δύσκολες όψεις. Θα προσπαθήσουμε να δούμε παρακάτω τις κυριότερες τεχνικές που εφαρμόζονται σήμερα για την εκχύλιση εδαφικών και υδατικών δειγμάτων

Ξεχωριστά για κάθε κατηγορία και στη συνέχεια να αναλύσουμε τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους.

2.2 Εκχύλιση εδαφικών δειγμάτων

Η ανάπτυξη και εφαρμογή μιας μεθοδολογίας για τον προσδιορισμό φυτοφαρμάκων σε εδαφικά δείγματα σίγουρα είναι ενδιαφέρουσα αλλά και αρκετά δύσκολη υπόθεση. Οι δυσκολίες που υπάρχουν προέρχονται από διάφορους παράγοντες που έχουν σχέση με τη φύση του υποστρώματος αλλά και των φυτοφαρμάκων και της συμπεριφοράς τους.

Οι συγκεντρώσεις που καλούμαστε να προσδιορίσουμε μπορεί να είναι πολύ μικρές. Τα φυτοφάρμακα ανήκουν σε πολλές κατηγορίες με διαφορές στην πολικότητα. Κάποια από αυτά έχουν την τάση να σχηματίζουν δεσμούς με σωματίδια του εδάφους, με δυνάμεις που ποικίλουν. Πολλά φυτοφάρμακα επίσης μετασχηματίζονται δίνοντας πολλά και διαφορετικά προϊόντα που είναι πολλές φορές δύσκολο να συν-ανιχνευθούν. Όλα αυτά δημιουργούν ένα πλέγμα απαιτήσεων που είναι αρκετά δύσκολο να απαντηθεί στο σύνολό του. Η προσπάθεια του αναλυτή πρέπει να προσανατολίζεται στην ικανοποίηση των περισσότερων από αυτές.

Τα εδαφικά δείγματα συνήθως αφήνονται σε θερμοκρασία δωματίου για να αεροξηρανθούν, θρυμματίζονται και κοσκινίζονται με κόσκινο μέγιστης διαμέτρου 1 mm. Στη συνέχεια μπορεί να ακολουθήσει η διαδικασία της εκχύλισης.

Τα στερεά περιβαλλοντικά δείγματα (εδάφη, ιζήματα) εκχυλίζονται σχεδόν αποκλειστικά με οργανικούς διαλύτες (αναμιγνυόμενους με το νερό ή μη) ή ακόμη και με το νερό. Οι μέθοδοι αυτοί έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρον με πλήρως ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η πολυπλοκότητα του δείγματος και ο μεγάλος αριθμός των ουσιών που συνεκλούνται, με λίγα λόγια οι παρεμποδίσεις του υποστρώματος, αποτελούν το μεγάλο πρόβλημα που πρέπει να αντιμετωπιστεί (*Picó et al 2003*). Οι μέθοδοι αυτές αποτελούν την κατηγορία της εκχύλισης Υγρού-Στερεού (Liquid-Solid extraction) και σε αυτή περιλαμβάνονται:

1. η κλασική εκχύλιση Soxhlet.
2. η εκχύλιση με μηχανική ανακίνηση σε φιάλη (flask-shaking)
3. η εκχύλιση με χρήση υπερήχων (ultrasonic extraction)

4. ο συνδυασμός των δύο παραπάνω τεχνικών.
5. η αυτόματη εκχύλιση Soxhlet (Soxtec).
6. η εκχύλιση με υποβοήθηση μικροκυμάτων (**Microwave-Assisted Extraction**).
7. η εκχύλιση Soxhlet με υποβοήθηση μικροκυμάτων (**Microwave-Assisted Soxhlet Extraction**).
8. η εκχύλιση πεπιεσμένου ρευστού (**Pressurized Fluid Extraction**).
9. η εκχύλιση υπερκρίσιμου ρευστού (**Supercritical Fluid Extraction**).
10. Διάφορες «μικροσκοπικές» τεχνικές.

Υπάρχουν βέβαια και άλλες λιγότερο διαδεδομένες μέθοδοι όπως αυτή του «υποκρίσιμου νερού» (**Subcritical Water Extraction**).

Όλες αυτές οι εκχυλίσεις βασίζονται στη μεταφορά των υπό ανίχνευση ουσιών από το έδαφος στο διαλύτη που ορισμένες φορές είναι και το νερό. Εννοείται ότι απαραίτητο είναι ο διαλύτης να διαλυτοποιεί τις ουσίες που ανιχνεύονται. Οι εφαρμοζόμενες συνθήκες έχουν μεγάλη σημασία για τη βελτιστοποίηση της μεθόδου και αυτό πρέπει να γίνεται με μεγάλη προσοχή.

Κοινά μειονεκτήματα για τις κλασικές μεθοδολογίες (1-4) είναι ότι είναι επίπονες, δαπανηρές σε αντιδραστήρια, εξοπλισμό, διαλύτες και χρόνο, επιβαρύνουν το περιβάλλον με την απόρριψη ή εξάτμιση μεγάλων όγκων τοξικών και εύφλεκτων διαλυτών. Οι νεότερες τεχνικές (5-10) προσπαθούν να δώσουν απάντηση στα περισσότερα από τα παραπάνω προβλήματα.

2.2.1 Εκχύλιση Soxhlet

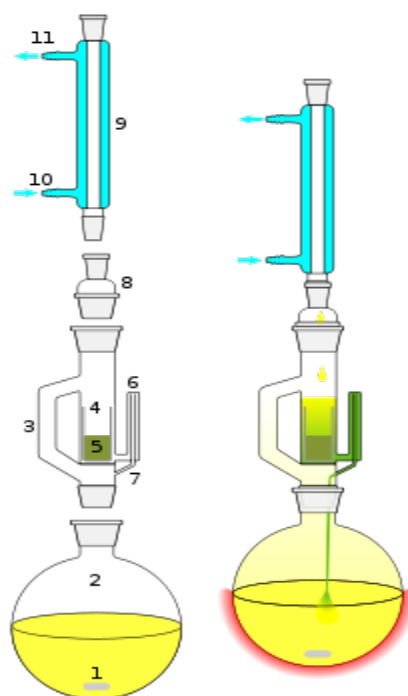
Πρόκειται για μια πολύ συχνή και κλασσική μέθοδο η οποία έχει υιοθετηθεί και από πολλές πρότυπες μεθόδους προσδιορισμού υπολειμμάτων (*Marchese et al 2001*). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί συνήθως μεγάλες θερμοκρασίες αφού οι ατμοί του διαλύτη επανασυμπυκνώνονται και ρέουν μέσα στη στήλη όπου βρίσκεται το υπό εκχύλιση δείγμα. Γι' αυτό το λόγο σε συνδυασμό με το μεγάλο χρόνο εκχύλισης, δεν είναι κατάλληλη για προσδιορισμό θερμοευαίσθητων ενώσεων. Επιπλέον η χρησιμοποίηση ισχυρών οργανικών διαλυτών δεν επιτρέπει την διαλυτοποίηση όλων των συστατικών του εδάφους και δημιουργείται έτσι πρόβλημα στην περίπτωση «γηρασμένων» εδαφών και εδαφών με μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία. Η συνηθισμένη διαδικασία περιλαμβάνει τον

εμποτισμό του υλικού με νερό μέχρι το σημείο κορεσμού με σκοπό την απελευθέρωση των δεσμευμένων υπολειμμάτων.

Λόγω της μεγάλης της προϊστορίας και των πολύ ικανοποιητικών ανακτήσεων που επιτυγχάνονται με την τεχνική αυτή στις κατηγορίες των ενώσεων που εφαρμόζεται, χρησιμοποιείται σε πολλές εργασίες ως αναφορά και σύγκριση με άλλες νεότερες τεχνικές.

Πλεονεκτήματα : 1. Δεν απαιτείται διήθηση μετά τη διαδικασία. 2. Πολύ γνωστή διαδικασία με εμπειρία πάνω από έναν αιώνα.

Μειονεκτήματα : 1. Μεγάλος χρόνος εκχύλισης. 2. Μεγάλη κατανάλωση διαλυτών. 3. Αποδόμηση κάποιων θερμοευαίσθητων ουσιών. 4. Απαίτηση για καθαρισμό μετά τη διαδικασία.



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση συστοιχίας εκχύλισης Soxhlet. Διακρίνεται το δείγμα (5), ο διαλύτης (1) και το νερό ψύξης (9).

2.2.2 Εκχύλιση με μηχανική ανακίνηση σε φιάλη (flask-shaking), εκχύλιση με χρήση υπερήχων (ultrasonic extraction) και συνδυασμός των δύο παραπάνω τεχνικών

Άλλη μία παραδοσιακή τεχνική εκχύλισης η οποία χρησιμοποιεί οργανικούς διαλύτες ή μίγματα διαλυτών ή μίγματα νερού και οργανικών διαλυτών ή υδατικά

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ

αλκαλικά μέσα (*Nawab et al 2003, Bavcon et al 2003, Sassman et al 2004, Börjesson et al 2000, Navarro et al 2004, Pozo et al 2001, Ghadiri 2001, Rosales-Conrado et al 2002, Caballo-Lopez et al 2003, Dabrowska et al 2003*).

Η διαδικασία που χρησιμοποιείται σε γενικές γραμμές είναι η ακόλουθη: το δείγμα τοποθετείται σε μία φιάλη στην οποία προστίθεται ο διαλύτης ή το μίγμα διαλυτών. Στη συνέχεια ακολουθεί μηχανική ανακίνηση για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα ή/και χρήση υπερήχων. Η διαδικασία μπορεί να επαναλαμβάνεται για συγκεκριμένο αριθμό επαναλήψεων και ακολουθείται από φυγοκέντρηση και απομάκρυνση του υπερκείμενου υγρού. Απαιτείται εξάλλου στη συνέχεια και καθαρισμός του δείγματος για απομάκρυνση σωματιδίων που παρεμποδίζουν το διαχωρισμό των αναλυτών, όπως και συμπύκνωση πριν την έγχυση στη συσκευή διαχωρισμού.

Η ισχύς των υπερήχων που παρέχουν τα συστήματα λουτρών υπερήχων είναι ικανοποιητική για την εκχύλιση μετάλλων ή οργανικών ρυπαντών από περιβαλλοντικά δείγματα. Δεν έχουν όμως την ίδια απόδοση όταν προορίζονται να εκχυλίσουν ουσίες που είναι ισχυρά δεσμευμένες στα σωματίδια του υποστρώματος (*de Koning et al 2009*).

Η μηχανική ανακίνηση ή η διαδικασία των υπερήχων μπορεί να γίνει σε θερμοκρασία δωματίου και αυτό ευνοεί την ανίχνευση θερμοευαίσθητων ουσιών. Υπάρχουν πολλές παραλλαγές των τεχνικών αυτών, από πολύ απλές ως αρκετά περίπλοκες και χρονοβόρες. Πάντως μια σύγκριση όλων αυτών δείχνει ότι τα αποτελέσματά τους δεν διαφέρουν και πολύ (*Prado-Rosales et al 2002*).

Πλεονεκτήματα : 1. Πολλαπλές εκχυλίσεις. 2. Δεν αλλοιώνονται θερμοευαίσθητες ουσίες.

Μειονεκτήματα : 1. Απαιτείται διήθηση ή φυγοκέντρηση. 2. Μεγάλη κατανάλωση διαλυτών. 3. Απαίτηση για καθαρισμό μετά τη διαδικασία.

2.2.3 Αυτόματη εκχύλιση Soxhlet (Soxtec)

Η τεχνική αυτή είναι μία βελτίωση της κλασικής Soxhlet. Έναν αιώνα μετά την ανάπτυξη της εκχύλισης Soxhlet, ο Edward Randall, ένας χημικός από την Καλιφόρνια που χρησιμοποιούσε ως τότε την κλασική μέθοδο, σκέφτηκε να βάλει το φυσίγγιο εκχύλισης μέσα στη φιάλη του διαλύτη. Έτσι η διάλυση και μεταφορά των διαλυμένων ουσιών από το δείγμα στον διαλύτη γίνεται πιο άμεσα και σαφώς

ταχύτερα. Στη συνέχεια το φυσίγγιο ανασηκώνεται και ξεπλένεται με διαλύτη (<http://www.rosesci.com/Products/Chemical%20Analysis/Soxtec%20Extraction.htm>). Η κατανάλωση διαλύτη περιορίζεται αισθητά.

Η τεχνική αυτή των δύο σταδίων που σκέφτηκε και εξέλιξε ο Randall, παρουσιάζει αποτελέσματα πολύ κοντινά με την κλασική Soxhlet, σε πολύ μικρότερο χρόνο. Διατηρεί σχεδόν ακέραια τα πλεονεκτήματα της κλασικής Soxhlet, ενώ ταυτόχρονα επιλύει κάποια από τα βασικά μειονεκτήματά της, όπως αναφέρθηκαν παραπάνω. Εφαρμόζεται σε στερεά δείγματα περιβαλλοντικά και βιολογικά. Κάποιες εταιρείες (Foss, Gerhardt, Dionex) έχουν βελτιώσει και αυτοματοποιήσει τη μέθοδο αυτή προσφέροντας μια μεγάλη γκάμα προϊόντων και εφαρμογών.

Πλεονεκτήματα : 1. Δεν απαιτείται διήθηση μετά τη διαδικασία. 2. Πολύ ικανοποιητικές ανακτήσεις. 3. Σχετικά σύντομη και αυτοματοποιημένη διαδικασία.

Μειονεκτήματα : 1. Αποδόμηση κάποιων θερμοευαίσθητων ουσιών. 2. Απαίτηση για καθαρισμό μετά τη διαδικασία.



Εικόνα 2.1: Συσκευή Soxtec της Σουηδικής εταιρείας Foss-Tecator.

2.2.4 Εκχύλιση με υποβοήθηση μικροκυμάτων (Microwave-Assisted Extraction)

Η ΜΑΕ είναι μία από τις σχετικά πρόσφατες τεχνικές που αναπτύχθηκαν με στόχο την απλοποίηση της διαδικασίας εκχύλισης (*Camel 2001*). Οι πρώτες πειραματικές δοκιμές που έγιναν στα τέλη της δεκαετίας του '80, έδειξαν ότι η τεχνική αυτή έχει μεγάλες δυνατότητες (*Ganzler et al 1986, Ganzler et al 1987*). Ωστόσο πέρασαν περίπου δέκα χρόνια για να βρει ευρύτερη εφαρμογή.

Η ΜΑΕ χρησιμοποιεί την ενέργεια των μικροκυμάτων που θερμαίνει πολύ γρήγορα το δείγμα, οδηγώντας σε πολύ γρήγορη εκχύλιση. Δείγμα και διαλύτης τοποθετούνται σε δοχείο το οποίο εκτίθεται σε μικροκύματα. Το δοχείο ενδέχεται να είναι κλειστό για έλεγχο των συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης, ή ανοιχτό για διεξαγωγή της διαδικασίας υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Η τεχνική σε κλειστό δοχείο είναι πολύ κοντινή με την τεχνική της εκχύλισης πεπιεσμένου ρευστού (PFE).

Το αποτέλεσμα της ενέργειας των μικροκυμάτων είναι η περιστροφή των διπόλων και η αγωγιμότητα των ιόντων. Ο διαλύτης τις περισσότερες φορές επιλέγεται έχοντας ως κριτήριο την ικανότητά του να απορροφά ενέργεια από τα μικροκύματα, οπότε να θερμαίνεται και αυτός. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι από την ενέργεια των μικροκυμάτων δεν προκαλείται διάσπαση των δραστικών ουσιών, εκτός αν παρατηρηθεί μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας στο δοχείο εκχύλισης (*Lopez-Avila 1998 (1), Lopez-Avila 1998 (2)*). Παράλληλα τα μικροκύματα επιδρούν άμεσα στα δομικά στοιχεία των εδαφών και ιζημάτων στα οποία είναι προσροφημένες οι δραστικές ουσίες με αποτέλεσμα την αποτελεσματική απελευθέρωσή τους και τη διάλυσή τους στο διαλύτη (*Donard et al 1995, Szpunar et al 1996*).

Πλεονεκτήματα : 1. Πολύ γρήγορη εκχύλιση. 2. Μικρές ποσότητες διαλυτών. 3. Ταυτόχρονη εκχύλιση πολλών δειγμάτων.

Μειονεκτήματα : 1. Απαιτείται προσοχή για να μην υπάρχει διάσπαση κάποιων δραστικών ουσιών ως αποτέλεσμα της απώλειας ελέγχου των συνθηκών. 2. Απαίτηση για καθαρισμό μετά τη διαδικασία.

2.2.5 Εκχύλιση Soxhlet με υποβοήθηση μικροκυμάτων (Microwave-Assisted Soxhlet Extraction)

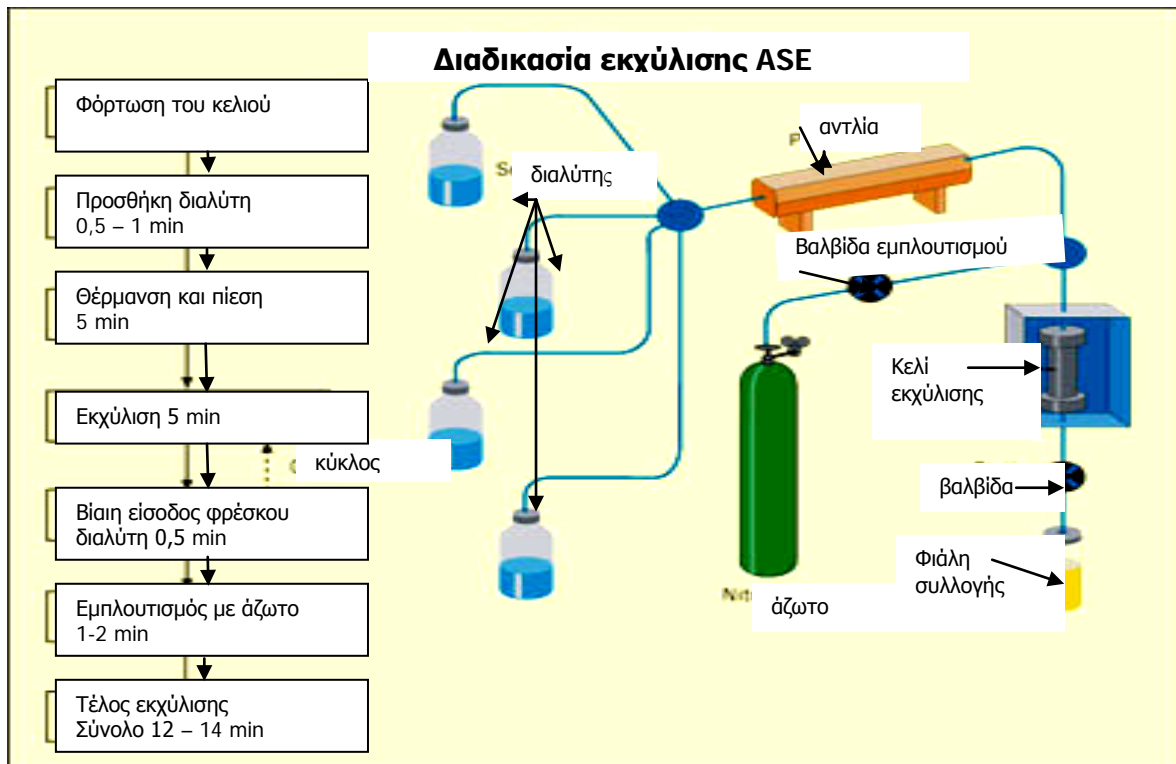
Η εκχύλιση MASE είναι μία παραλλαγή της MAE, η οποία στηρίζεται στην κλασική εκχύλιση Soxhlet και χρησιμοποιεί τα μικροκύματα ως βοηθητική ενέργεια για επιτευχθεί η επιτάχυνση της διαδικασίας (*Luque-Garcia and Luque de Castro 2004*). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί τον κλασικό γυάλινο εξοπλισμό της Soxhlet και τα μικροκύματα ακτινοβολούν το δείγμα δίνοντας την απαραίτητη ενέργεια και βοηθώντας τη διάσπαση των δεσμών που υπάρχουν μεταξύ των υπό ανίχνευση ουσιών και του υποστρώματος. Επιτυγχάνεται με αυτό τον τρόπο μείωση του απαιτούμενου χρόνου (από 8 ώρες σε 50-60 λεπτά) με αποτελέσματα ίδια ή και καλύτερα της κλασικής διαδικασίας (*Garcia-Ayuso et al 1998*).

Πλεονεκτήματα : 1. Πολύ γρήγορη εκχύλιση. 2. Μικρές ποσότητες διαλυτών. Μειονεκτήματα : 1. Ο διαλύτης πρέπει να μπορεί να απορροφά την ενέργεια των μικροκυμάτων. 2. Απαιτηση για καθαρισμό μετά τη διαδικασία. 3. Αποδόμηση κάποιων ουσιών.

2.2.6 Εκχύλιση πεπιεσμένου ρευστού (Pressurized Fluid Extraction)

Η τεχνική αυτή που είναι επίσης γνωστή και ως pressurized liquid extraction (PLE), ή με την εμπορική ονομασία accelerated solvent extraction (ASE) της DIONEX, έκανε αρχικά την εμφάνισή της το 1995 (*Richter et al 1996*). Ωστόσο υπάρχουν αναφορές για μία συσκευή εκχύλισης που χρησιμοποιούσε ζεστό διαλύτη υπό πίεση κατά τον 19^ο αιώνα.

Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει εκχύλιση με διαλύτη/ες σε αυξημένη πίεση (πάνω από 20 MPa) και θερμοκρασία (πάνω από 200°C) χωρίς να υπερβαίνονται οι κρίσιμες τιμές του υγρού με σκοπό να επιτευχθεί γρήγορη και αποτελεσματική εκχύλιση (*de Koning et al 2009*). Συγκρινόμενη με την εκχύλιση Soxhlet, η PFE έχει να επιδείξει μεγάλη μείωση στο χρόνο και στην κατανάλωση διαλυτών. Η εφαρμογή της εστιάζεται σε απομόνωση οργανικών μικρο-ρυπαντών από περιβαλλοντικά δείγματα όπως εδάφη, ιζήματα και δείγματα ιλύος λυμάτων.



Σχήμα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση της εκχύλισης πεπιεσμένου ρευστού.

Το δείγμα τοποθετείται σε κλειστό δοχείο (extraction cell) μαζί με άμμο ή θειικό νάτριο ή Hydromatrix, σε περίπτωση που πρόκειται για ημι-στερεό, τα οποία έχουν τριπλό ρόλο: 1^ο ως αφυδατικό μέσο, 2^ο ως μέσο διατήρησης της ρευστότητας στο δοχείο και 3^ο για να μη βουλώνουν οι σωληνώσεις. Στη συνέχεια προστίθεται ο/οι διαλύτης/ες και αρχίζει ο κύκλος της θέρμανσης κατά τη διάρκεια του οποίου (5-20 min) ο/οι διαλύτης/ες διατηρείται υπό πίεση και αυξημένη θερμοκρασία. Στη συνέχεια ο διαλύτης οδηγείται και συλλέγεται στο φιαλίδιο συλλογής. Φρέσκος διαλύτης προστίθεται για να ξεπλύνει το σύστημα και να εξασφαλιστεί έτσι η ποσοτική μεταφορά. Η αυξημένη θερμοκρασία στοχεύει στην μέγιστη κινητική της εκχύλισης, ενώ η εφαρμογή της πίεσης αποσκοπεί στην αποφυγή του βρασμού του διαλύτη.

Η τεχνική επίσης έχει εφαρμογές και σε βιολογικά δείγματα και τρόφιμα με αποδόσεις συγκρίσιμες με αυτές της Soxhlet (Schantz 2006).

Πλεονεκτήματα : 1. Πολύ γρήγορη εκχύλιση. 2. Μικρές ποσότητες διαλυτών. 3. Δεν απαιτείται διήθηση. 4. Αυτοματοποιημένη λειτουργία.

Μειονεκτήματα : 1. Απαιτήση για καθαρισμό μετά τη διαδικασία. 2. Αποδόμηση κάποιων ουσιών.

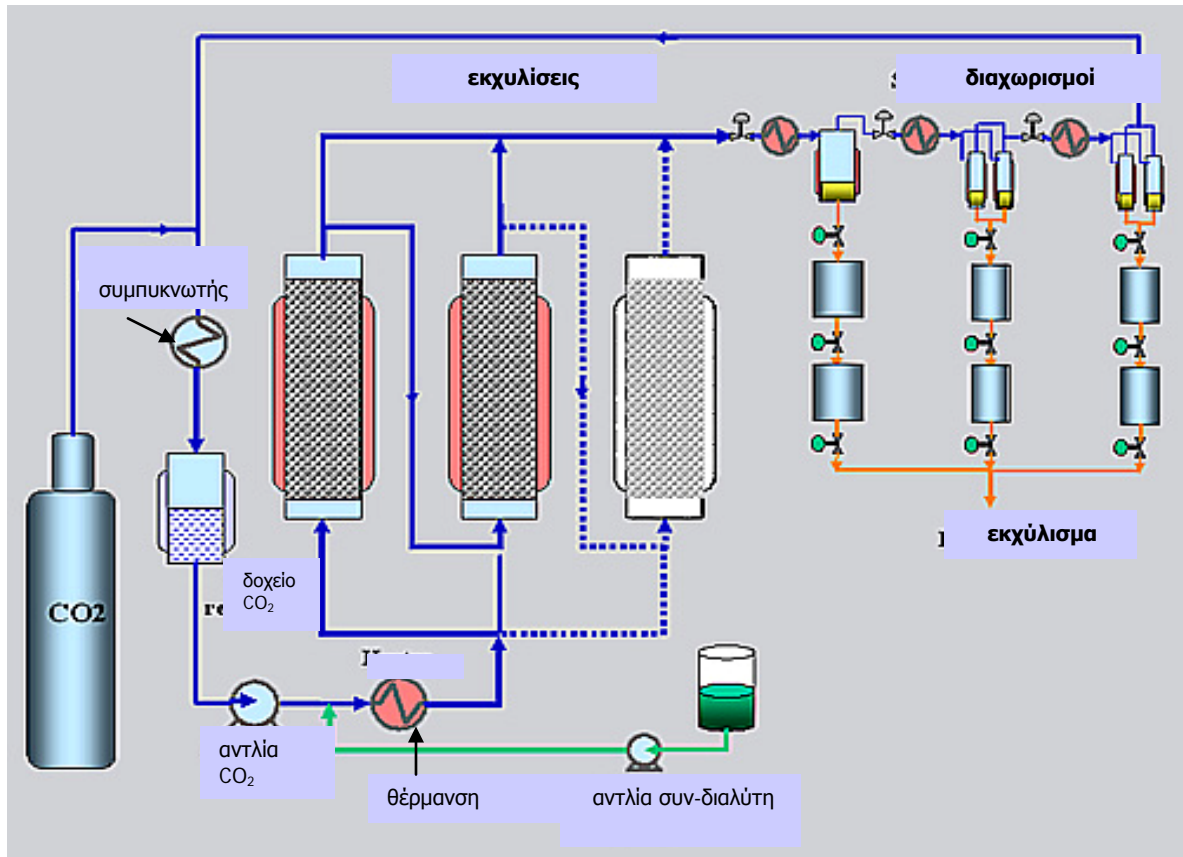
Μία παραλλαγή της τεχνικής PFE με νερό στη θέση του διαλύτη, ονομάζεται εκχύλιση υποκρίσιμου ζεστού νερού (**Subcritical Hot-Water Extraction**) με θερμοκρασίες ανάμεσα στους 100°C και 374°C (το κρίσιμο σημείο του νερού είναι στους 374°C και 22 MPa) (*de Koning et al 2009*). Σε αυτές τις συνθήκες η πολικότητα του νερού είναι παραπλήσια με αυτή της αιθανόλης σε θερμοκρασία δωματίου, επομένως είναι κατάλληλη για διάλυση μέτρια πολικών ενώσεων. Εδώ βέβαια υπάρχει το μειονέκτημα της ανάγκης για αλλαγή του διαλύτη, αφού το νερό δεν είναι συμβατό για ανάλυση σε αέρια χρωματογραφία (*Richter et al 2003*).

2.2.7 Εκχύλιση υπερκρίσιμου ρευστού (Supercritical Fluid Extraction)

Η τεχνική της εκχύλισης υπερκρίσιμου ρευστού έκανε την εμφάνισή της στα τέλη της δεκαετίας του '80. Τα υπερκρίσιμα ρευστά προσφέρουν αυξημένους ρυθμούς εκχύλισης συγκρινόμενοι με αυτούς των υποκρίσιμων υγρών και επειδή σε κανονικές συνθήκες είναι αέρια (CO₂, N₂O), η κίνηση του διαλύτη είναι απλούστερη, λόγω χαμηλού ιξώδους. Η χαμηλή κρίσιμη θερμοκρασία των διαλυτών (π.χ. για το CO₂ είναι 31,3°C) συμβάλει στην ανάκτηση θερμικά ασταθών διαλυμένων ουσιών (*Wong et al 1991*). Το CO₂ είναι ιδανικός διαλύτης αφού συνδυάζει από τη μία μεριά ιδανικές ιδιότητες όπως χαμηλό ιξώδες και μεγάλους συντελεστές διάχυσης και από την άλλη είναι φτηνό και περιβαλλοντικά φιλικό (*de Koning et al 2009*). Ένα μειονέκτημά του είναι ο μη-πολικός χαρακτήρας του.

Κατά την εκχύλιση ο διαλύτης είναι σε υπερκρίσιμη κατάσταση, αυτό σημαίνει ότι και η πίεση και η θερμοκρασία του βρίσκονται πάνω από τις κρίσιμες τιμές. Τα πλεονεκτήματα της υπερκρίσιμης κατάστασης, που είναι το χαμηλό ιξώδες και οι μεγαλύτεροι συντελεστές διάχυσης, ευνοούν την αύξηση της αποτελεσματικότητας της εκχύλισης. Ένα τυπικό SFE σύστημα αποτελείται από μία αντλία υψηλής πίεσης που παρέχει το υγρό και ένα δοχείο εκχύλισης που περιέχει το δείγμα και διατηρείται στην κατάλληλη θερμοκρασία και πίεση. Στο ρευστό μπορεί να προστεθεί και ένας οργανικός διαλύτης που βελτιώνει τη

διαλυτότητα. Στο τέλος της διαδικασίας το υγρό αποσυμπιέζεται και παγιδεύεται σε έναν οργανικό διαλύτη ή σε ένα φυσίγγιο γεμισμένο με στερεό υλικό απ' όπου στη συνέχεια εκλύεται με μία πολύ μικρή ποσότητα ενός άλλου οργανικού διαλύτη. Οι πολυάριθμοι παράμετροι που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης, της προσδίδουν μεγάλο βαθμό εκλεκτικότητας (*Camel 2001*).



Σχήμα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση μιας μορφής εκχύλισης υπερκρίσιμου ρευστού με διαλύτη CO₂.

Η τεχνική αυτή δεν είχε τελικά τόσο ευρεία αποδοχή όσο αρχικά αναμενόταν. Ο κύριος λόγος είναι η εξάρτηση της απόδοσής της από τις δυσκολίες του πολύπλοκου υποστρώματος ειδικότερα όταν αναφερόμαστε σε περιβαλλοντικά δείγματα όπου υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αναλυτών και των σωματιδίων του υποστρώματος (*de Koning et al 2009*). Επιπρόσθετα η ανάπτυξη της μεθόδου συναντά πολλές δυσκολίες, αφού υπάρχουν πολλοί παράμετροι που πρέπει να βελτιστοποιηθούν και ως εκ τούτου τις πιο πολλές φορές προκύπτουν αρκετά τεχνικά προβλήματα.

Πίνακας 2.1: Συγκριτικός πίνακας με τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των τεχνικών εκχύλισης Υγρού-Στερεού.

Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Εκχύλιση Soxhlet	<ol style="list-style-type: none"> 1. Δεν απαιτείται διήθηση μετά τη διαδικασία. 2. Πολύ γνωστή διαδικασία με εμπειρία πάνω από έναν αιώνα. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Μεγάλος χρόνος εκχύλισης. 2. Μεγάλη κατανάλωση διαλυτών. 3. Αποδόμηση κάποιων θερμοευαίσθητων ουσιών. 4. Απαιτηση για καθαρισμό μετά τη διαδικασία.
Εκχύλιση με μηχανική ανακίνηση σε φιάλη (flask-shaking), εκχύλιση με χρήση υπερήχων (ultrasonic extraction) και συνδυασμός των δύο παραπάνω τεχνικών.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Πολλαπλές εκχυλίσεις. 2. Δεν αλλοιώνονται θερμοευαίσθητες ουσίες. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Απαιτείται διήθηση ή φυγοκέντρηση. 2. Μεγάλη κατανάλωση διαλυτών. 3. Απαιτηση για καθαρισμό μετά τη διαδικασία.
Αυτόματη εκχύλιση Soxhlet (Soxtec)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Δεν απαιτείται διήθηση μετά τη διαδικασία. 2. Πολύ ικανοποιητικές ανακτήσεις. 3. Σχετικά σύντομη και αυτοματοποιημένη διαδικασία. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Αποδόμηση κάποιων θερμοευαίσθητων ουσιών. 2. Απαιτηση για καθαρισμό μετά τη διαδικασία.
Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Εκχύλιση με υποβοήθηση μικροκυμάτων (Microwave-Assisted Extraction).	<ol style="list-style-type: none"> 1. Πολύ γρήγορη εκχύλιση. 2. Μικρές ποσότητες διαλυτών. 3. Ταυτόχρονη εκχύλιση πολλών δειγμάτων. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Απαιτείται προσοχή για να μην υπάρχει διάσπαση κάποιων δραστικών ουσιών ως αποτέλεσμα της απώλειας ελέγχου των συνθηκών. 2. Απαιτηση για καθαρισμό μετά τη διαδικασία.
Εκχύλιση Soxhlet με υποβοήθηση μικροκυμάτων (Microwave-Assisted Soxhlet Extraction).	<ol style="list-style-type: none"> 1. Πολύ γρήγορη εκχύλιση. 2. Μικρές ποσότητες διαλυτών. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ο διαλύτης πρέπει να μπορεί να απορροφά την ενέργεια των μικροκυμάτων. 2. Απαιτηση για καθαρισμό μετά τη διαδικασία. 3. Αποδόμηση κάποιων ουσιών.
Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Εκχύλιση πεπιεσμένου ρευστού (Pressurized Fluid	<ol style="list-style-type: none"> 1. Πολύ γρήγορη εκχύλιση. 2. Μικρές ποσότητες 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Απαιτηση για καθαρισμό μετά τη διαδικασία.

Extraction).	διαλυτών. 3. Δεν απαιτείται διήθηση. 4. Αυτοματοποιημένη λειτουργία.	2. Αποδόμηση κάποιων ουσιών.
Εκχύλιση υπερκρίσιμου ρευστού (Supercritical Fluid Extraction)	1. Δεν απαιτείται διήθηση. 2. Μικρές ποσότητες διαλυτών. 3. Υψηλός βαθμός εκλεκτικότητας.	1. Απαιτείται μεγάλη προσοχή στη βελτιστοποίηση της διαδικασίας. 2. Μικρές ανακτήσεις σε «γηρασμένα» εδάφη. 3. Όχι ευρεία αποδοχή από την επιστημονική κοινότητα.

2.2.8 Μικροεκχυλιστικές (miniaturized) τεχνικές

Μέχρι τις αρχές της δεκαετίας πολύ λίγες αναφορές υπήρχαν σε αναλύσεις με εφαρμογή της τεχνικής Solid Phase Micro-Extraction σε εδαφικά δείγματα (*Andreu and Picó 2004*). Τα τελευταία χρόνια οι εφαρμογές της μεθόδου έχουν αυξηθεί σημαντικά. Οι περισσότερες εφαρμογές βασίζονται στην εφαρμογή της τεχνικής αυτής σε μίγμα εδάφους-αποσταγμένου νερού, όπου η ίνα εμβαπτίζεται απευθείας. Ωστόσο έχουν σημειωθεί πολλά μειονεκτήματα που έχουν να κάνουν με τη σταθερότητα και την ευαισθησία της ίνας (*Bouaid et al 2001*).

Στις αρχές της δεκαετίας η τεχνική Headspace solid phase microextraction (HS-SPME) χρησιμοποιήθηκε για προσδιορισμό οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων και παραγώγων τους σε εδάφη (*Doong et al 2001*). Η τεχνική αυτή προσφέρει το πλεονέκτημα της μεγάλης εκλεκτικότητας αφού αφορά μόνο στην ανάλυση πτητικών ή ημιπτητικών ουσιών. Επιπλέον η μη επαφή της ίνας με το δείγμα περιορίζει τις επιπτώσεις του υποστρώματος στην ανάλυση. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου είναι εντυπωσιακά και μικρότερα από αυτά που επιτυγχάνονται με την εκχύλιση Soxhlet.

Η τεχνική της Liquid-phase micro-extraction (LPME) χρησιμοποιεί πολύ μικρές ποσότητες (3 μ L) οργανικού διαλύτη, ο οποίος διαβρέχει μία κοίλη ίνα που είναι προσκολλημένη σε μία συμβατική σύριγγα χρωματογράφου. Έχουν μελετηθεί αρκετές ουσίες με εκχύλιση με τη μέθοδο αυτή από μίγμα νερού-εδάφους. Η τεχνική αυτή είναι μεν εφαρμόσιμη και εύκολη, παρουσιάζει όμως μεγάλα όρια ανίχνευσης (*Hou and Lee 2004*).

Τέλος η τεχνική που πρωτοπαρουσιάστηκε το 1989 από τους *Barker et al (1989)*, και αφορά στη μηχανική ανάμιξη του δείγματος με ένα απορροφητικό υλικό (silica, florasil ή άμμο). Το ομογενές μίγμα στη συνέχεια τοποθετείται σε μία στήλη ή φυσίγγιο και εκλούεται με μικρό όγκο διαλύτη. Οι διαλυμένες ουσίες διασπείρονται κατά μήκος όλης της στήλης. Εφαρμόζεται σε στερεά περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα. Εφαρμογή της τεχνικής αυτής γίνεται για την ανίχνευση της ουσίας phenthoate και των εναντιομερών της σε έδαφος στην εργασία των *Li and Lee (2004)*. Στη συγκεκριμένη εφαρμογή έχουμε εκχύλιση εδαφικού δείγματος αναμιγμένο και ομογενοποιημένο με μίγμα νερού-Florasil και η έκλουση γίνεται με μίγμα Hexane-Ethyl acetate. Η τεχνική γενικά είναι απλή και εύκολη, παρουσιάζει όμως μεγαλύτερα όρια ανίχνευσης από τις μεθόδους LPE και SPME.

Όλες αυτές οι τεχνικές είναι σχετικά πρόσφατες, με ελάχιστο χρόνο εφαρμογής και γι' αυτό χρειάζεται προσοχή στην εκτίμηση και την εφαρμογή τους.

2.3 Εκχύλιση υδατικών δειγμάτων

Η διαδικασία αυτή είναι μία μεθόδευση στην οποία η ουσία που προσδιορίζεται βρίσκεται συνήθως σε χαμηλές συγκεντρώσεις και γι' αυτό απαιτείται μεγάλος όγκος δείγματος και προσυγκέντρωση της υπό ανίχνευση ουσίας (*Dean 1998*).

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται σήμερα περιλαμβάνουν την κλασική μέθοδο της υγρή-υγρή εκχύλισης και νεώτερες μεθόδους όπως η εκχύλιση στερεής φάσης (SPE), η μικρο-εκχύλιση στερεής φάσης (SPME) και άλλες.

2.3.1 Υγρή-υγρή εκχύλιση (LLE)

Η θεωρητική αρχή πάνω στην οποία βασίζεται η υγρή-υγρή εκχύλιση είναι ότι οι υπό ανίχνευση ουσίες κατανέμονται μεταξύ δύο μη αναμίξιμων διαλυτών στους οποίους το υπόστρωμα και οι διαλυμένες ουσίες έχουν διαφορετική διαλυτότητα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ

Ο όρος που χρησιμοποιείται περισσότερο για να περιγράψει το φαινόμενο, είναι ο «συντελεστής κατανομής», K_d . Είναι μία σταθερά ισορροπίας που περιγράφει την κατανομή της ουσίας A μεταξύ δύο μη αναμίξιμων διαλυτών, πχ μιας υδατικής φάσης και ενός οργανικού διαλύτη :

$$A_{(aq)} \Leftrightarrow A_{(org)} \quad (2.1)$$

Όπου : (aq) και (org) , είναι η υδατική και η οργανική φάση αντίστοιχα.

Ο λόγος των συγκεντρώσεων της ουσίας A στις δύο φάσεις μπορεί να εκφραστεί ως :

$$K_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad (2.2)$$

Όπου : K_d : ο συντελεστής κατανομής, ο οποίος εξαρτάται φυσικά από την ουσία A, τους δύο διαλύτες και τη θερμοκρασία.

Ένας πιο εύχρηστος όρος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι το κλάσμα της ουσίας που εκχυλίζεται:

$$E = \frac{C_o V_o}{(C_o V_o + C_{aq} V_{aq})} \quad (2.3)$$

Όπου: C_o , C_{aq} , οι συγκεντρώσεις της ουσίας A στην οργανική και την υδατική φάση αντίστοιχα, και

V_o , V_{aq} , οι όγκοι της οργανικής και της υδατικής φάσης αντίστοιχα.

Στην πράξη η εφαρμογή της εκχύλισης αυτής περιλαμβάνει την ανάμιξη των δύο υγρών για κάποιο χρονικό διάστημα έτσι ώστε να επέλθει ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων και στη συνέχεια διαχωρισμός τους. Η ευρεία χρησιμοποίηση της μεθόδου οφείλεται στην απλότητα και την ευελιξία της όπως επίσης και στο γεγονός ότι εφαρμόζεται σε δείγματα που μπορεί να έχουν από ίχνη μέχρι μεγάλες ποσότητες μιας ουσίας.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι το διχλωρομεθάνιο και μίγματά του με ακετόνη (*Sanchez-Brunete et al 1994, Leoni et al 1991*), το εξάνιο (*Durand et al 1992*), ο οξικός αιθυλεστέρας (*Muir et al 1976*) και το ακετονιτρίλιο (*Zhou et al 1990*). Το διχλωρομεθάνιο πάντως χρησιμοποιείται ευρύτατα αφού συνδυάζει υψηλή πτητικότητα και ικανότητα να εκχυλίζει ουσίες με διαφορετικές πολικότητες.

Η εφαρμογή της μεθόδου για εκχύλιση φυτοφαρμάκων από υδατικά δείγματα γίνεται σε διαχωριστικές χοάνες με επαναλαμβανόμενες εκχυλίσεις 500 –

1000 mL δείγματος. Για να επιτευχθεί διαχωρισμός σε σχετικά λίγες εκχύλισεις και με όσο γίνεται μικρότερο όγκο διαλύτη θα πρέπει ο συντελεστής κατανομής των υπό ανίχνευση ουσιών στο συγκεκριμένο διαλύτη να είναι μεγάλος. Αν δε συμβαίνει αυτό τότε χρειάζονται πολλά στάδια εκχύλισης με αποτέλεσμα η διαδικασία να είναι επίπονη και να εμπεριέχει τον κίνδυνο απωλειών. Αυτά είναι και τα κυριότερα μειονεκτήματα της μεθόδου που χαρακτηρίζεται ως εργαστηριακά επίπονη, χρονοβόρα και ακριβή τεχνική αφού καταναλώνει συνήθως μεγάλους όγκους διαλυτών.

Σε περίπτωση που το δείγμα είναι άγνωστο και στόχος είναι ο προσδιορισμός ουσιών από διαφορετικές ομάδες, τότε μπορεί να γίνει η εκχύλιση σε διαφορετικά στάδια με ρύθμιση του pH, κάτι που αλλάζει τις διαλυτότητες των ουσιών στο διαλύτη.

Την τελευταία δεκαπενταετία η έρευνα έχει οδηγηθεί στην ανάπτυξη μιας παραλλαγής της μεθόδου με ελαχιστοποίηση του όγκου του δείγματος με σκοπό την αντιμετώπιση των μειονεκτημάτων της. Η τεχνική αυτή έχει ονομαστεί υγρή-υγρή μικροεκχύλιση (**Liquid-Phase Micro-Extraction**), χρησιμοποιεί ελάχιστα ml δείγματος (1,0 – 1,5) και ελάχιστο επίσης όγκο διαλύτη. Η ανάπτυξή της τα τελευταία χρόνια δείχνει ότι έχει ενδιαφέρον και δραστηριοποιείται ήδη σε αρκετούς τομείς της έρευνας σε πρώιμο όμως στάδιο γι' αυτό και οι δημοσιεύσεις που την αφορούν είναι ακόμη σχετικά περιορισμένες. Οι περισσότερες από αυτές (μιλώντας πάντα για προσδιορισμό φυτοφαρμάκων) αφορούν υδατικά δείγματα (*Zhao et al 2001, Basheer et al 2003, Lambropoulou and Albanis 2005*), δε λείπουν όμως και άλλες που αναφέρονται σε στερεά δείγματα (εδαφικά ή ιζήματα) (*Hou and Lee 2004*) ή ακόμη και σε προϊόντα όπως φρούτα και λαχανικά (*Lambropoulou and Albanis 2007*). Στην τελευταία εργασία γίνεται μία ανασκόπηση της βιβλιογραφίας σχετικά με την εν λόγω τεχνική, δίνονται πληροφορίες για τις εφαρμογές και τις νεότερες βελτιώσεις και αναλύονται διεξοδικά τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου, όπως και οι περιορισμοί στη χρήση της.

2.3.2 Εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (Solid-phase extraction)

Στις αρχές της δεκαετίας του '70 αν όχι στα τέλη της προηγούμενης, έκανε την εμφάνισή της μια νέα τεχνική ως εναλλακτική της κλασικής υγρής-υγρής

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ

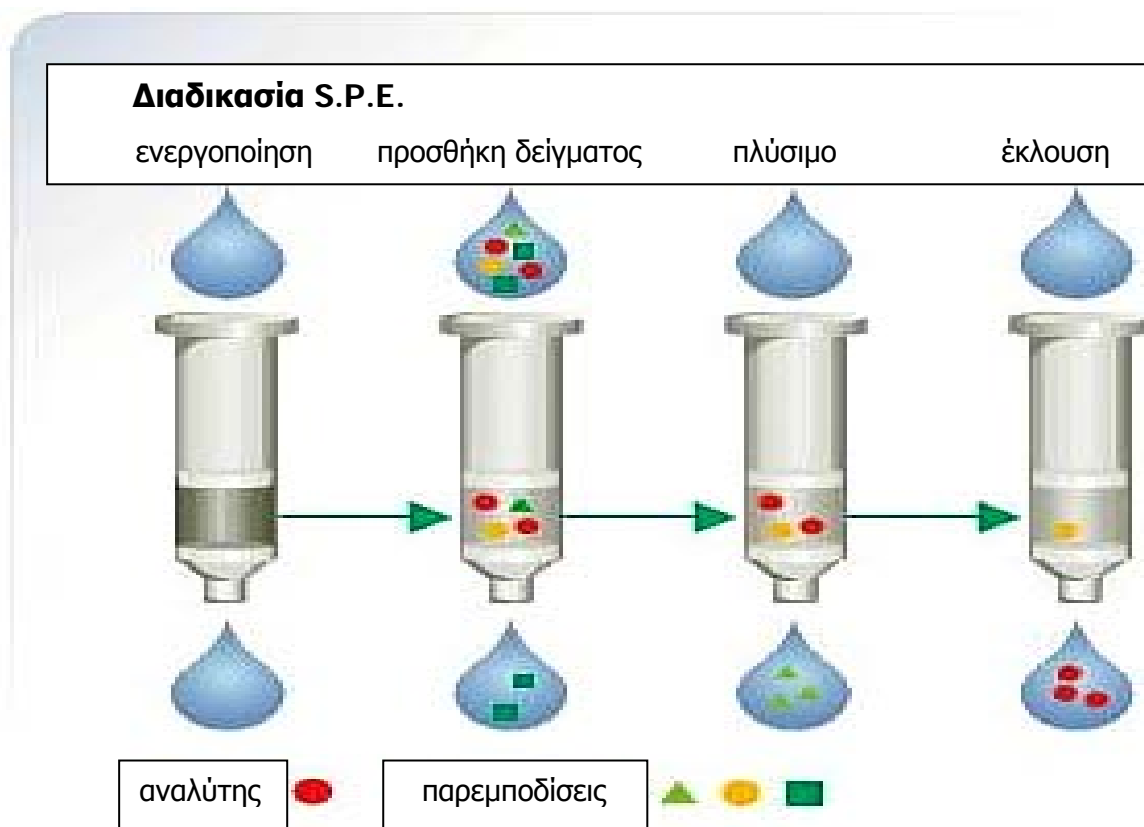
εκχύλισης και από τότε εξελίχθηκε στην πιο δημοφιλή τεχνική εκχύλισης και καθαρισμού για υγρά δείγματα. Σε είκοσι περίπου χρόνια υπήρχαν διαθέσιμα τα πρώτα προσροφητικά υλικά και στη δεκαετία του '90 πλέον σχεδιάστηκαν συστήματα για ημι- ή πλήρως αυτοματοποιημένη διαδικασία που οδηγεί στην υγρή και αέρια χρωματογραφία (*de Koning et al 2009*). Με την εξέλιξη της τεχνικής αυτής ξεπεράστηκαν πολλά από τα προβλήματα που ήταν συνυφασμένα με την υγρή-υγρή εκχύλιση, όπως ο μη ολοκληρωτικός διαχωρισμός των δύο φάσεων, ο σχηματισμός γαλακτωμάτων, οι χαμηλές ανακτήσεις, η χρήση ακριβών γυάλινων σκευών και τέλος η κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων οργανικών διαλυτών.

Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιεί μικροστήλες οι οποίες περιέχουν κατάλληλο προσροφητικό υλικό (βλέπε εικόνα 2.5), ή δίσκους εκχύλισης στους οποίους το προσροφητικό υλικό έχει ενσωματωθεί σε κάποια πολυμερή μεμβράνη.

Τα προσροφητικά υλικά αποτελούνται από:

- Αλκυλομάδες συζευγμένες σε πυριτική πηκτή.
- Πολυμερή στυρενίου – διβενυλβενζολίου.
- Γραφίτοποιημένος άνθρακας.
- Ιοντοανταλλακτικές ρητίνες.
- Προσροφητικά υλικά με υποκαταστάτες μέταλλα.

Η διαδικασία περιλαμβάνει δύο σύντομα στάδια στα οποία γίνεται η εκχύλιση, ο εμπλουτισμός και ο καθαρισμός του δείγματος. Στο πρώτο στάδιο το υδατικό δείγμα διέρχεται από το στερεό υλικό της στήλης ή του δίσκου και εκεί συγκρατούνται οι προς ανάλυση ουσίες. Στο στάδιο που ακολουθεί οι ενώσεις αυτές εκκλύονται με τη βοήθεια μικρής ποσότητας οργανικού διαλύτη.



Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας εκχύλισης με την τεχνική SPE και χρήση μικροστηλών.

Οι όγκοι των δειγμάτων που εκχυλίζονται με μικροστήλες είναι συνήθως στο επίπεδο του 0,5 – 1,0 l, χωρίς να αποκλείεται μεγαλύτερος όγκος. Η επιλογή του όγκου γίνεται με κριτήριο τις βέλτιστες συνθήκες για το όριο ανίχνευσης και το ποσοστό ανάκτησης. Η εκχύλιση μεγάλων όγκων δείγματος μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα όπως το κλείσιμο των πόρων του προσροφητικού υλικού ή τη δημιουργία καναλιών διαφυγής και τέλος αποδεικνύεται πολύ χρονοβόρα. Επομένως θα πρέπει να υπάρχει εύρεση της χρυσής τομής για τον όγκο του δείγματος που εκχυλίζεται. Τα μειονεκτήματα αυτά αντιμετωπίζονται μερικώς με τη χρήση δίσκων και όχι μικροστηλών.

Οι δύο μηχανισμοί στους οποίους βασίζεται η τεχνική της SPE είναι: α) η προσρόφηση και β) η κατανομή.

Η προσρόφηση μιας ουσίας πάνω σε στερεά υποστρώματα χρησιμοποιείται για την απομόνωση οργανικών ενώσεων διαλυμένων στο νερό. Τα φυτοφάρμακα έχουν την τάση να προσροφώνται σε στερεές επιφάνειες. Τα πιο συνηθισμένα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ

υλικά για τη συγκεκριμένη χρήση είναι ο ενεργός άνθρακας και τα πορώδη πολυμερή. Η εκρόφηση από το προσροφητικό υλικό γίνεται με μικρή ποσότητα οργανικών διαλυτών, η επιλογή των οποίων εξαρτάται από τη φύση του ίδιου και των ουσιών που εκλούνται. Ο συντελεστής κατανομής που ισχύει για το σύστημα υπόστρωμα-διαλύτης θα πρέπει να είναι ευνοϊκός για μεταφορά της ουσίας προς το διαλύτη.

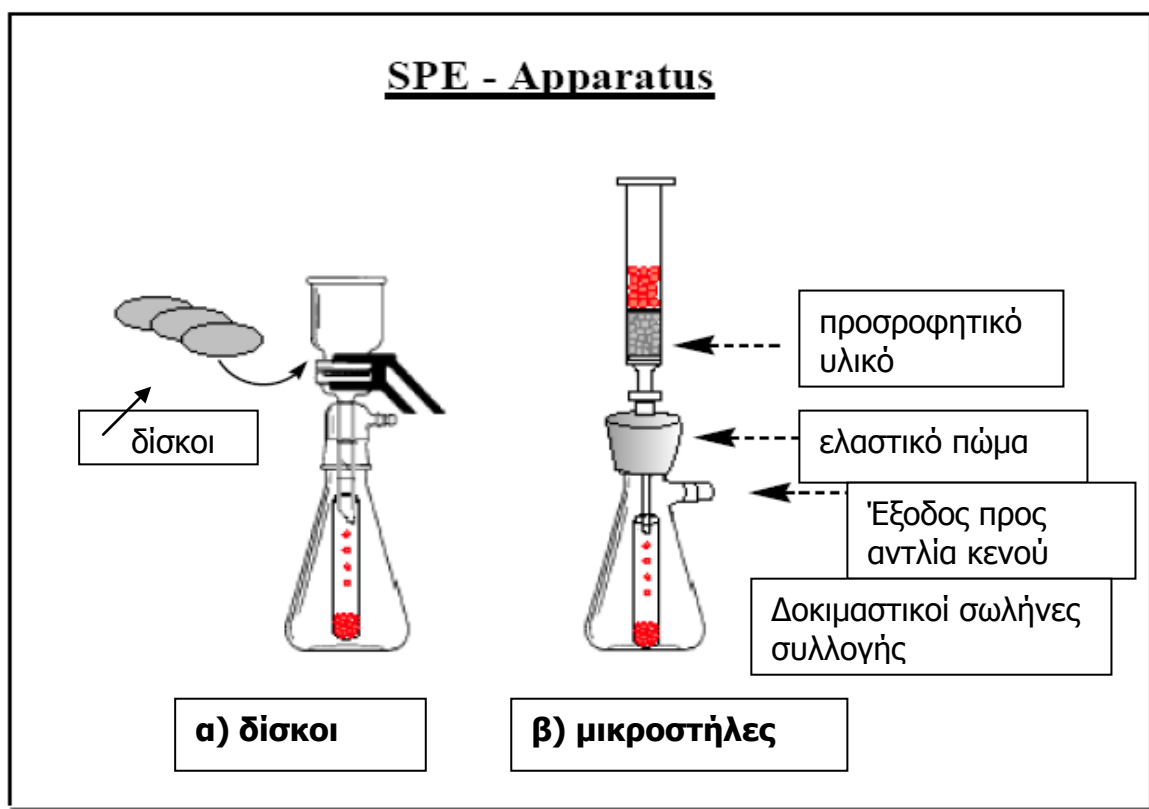


Εικόνα 2.2: Δίσκοι SPE C₁₈ διαμέτρου 90 mm.

Η κατανομή της ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού είναι ο δεύτερος μηχανισμός. Με την επιλογή κατάλληλα επιφανειακά τροποποιημένου υλικού μπορούμε να επιτύχουμε την κατανομή των ουσιών στην επιφάνεια απομακρύνοντάς τις από το νερό. Σε αυτή τη διαδικασία ανταγωνίζονται οι ιοντικές δυνάμεις που προσπαθούν να συγκρατήσουν τις διαλυμένες ενώσεις στο νερό με τις δυνάμεις διάχυσης που προκαλούν τη μεταφορά των ενώσεων από την υδατική φάση στα οργανικά μόρια που βρίσκονται προσδεμένα στην προσροφητική επιφάνεια.

Η διαδικασία είναι αρκετά απλή, δεν απαιτεί ακριβό εξοπλισμό και τα αποτελέσματά της είναι πάρα πολύ ικανοποιητικά. Δε λείπουν βέβαια τα προβλήματα και οι περιορισμοί στη χρήση της. Για το λόγο αυτό η τεχνική SPE

έχει σήμερα πολύ μεγάλο μερίδιο στην ανάλυση υδατικών δειγμάτων. Θα μπορούσαμε να πούμε ότι αποτελεί την πρώτη επιλογή των ερευνητών που ασχολούνται με το συγκεκριμένο τομέα. Πολύ μεγάλο πλήθος εργασιών αναφέρονται στην εφαρμογή της τεχνικής για προσδιορισμό φαρμακευτικών προϊόντων (*Lindsey et al 2001, Cahill et al 2004*), ή φυτοφαρμάκων (*Font et al 1993, Balinova 1993, Albanis and Hela 1995, Sabik et al 2000*) σε υδατικά δείγματα (πόσιμα νερά ή επιφανειακά και υπόγεια φυσικά νερά) με τον προσδιορισμό να πραγματοποιείται συνήθως με υγρή ή αέρια χρωματογραφία.



Σχήμα 2.5: Απεικόνιση της συναρμολογημένης συσκευής εκχύλισης SPE με δίσκους (αριστερά) και μικροστήλες (δεξιά).

2.3.3 Μικρο-εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (Solid-phase micro-extraction)

Το 1990 οι Arthur και Pawliszyn παρουσίασαν τη μέθοδο της μικρο-εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPME) ως μια τεχνική εκχύλισης απαλλαγμένη από οργανικούς διαλύτες (*Arthur and Pawliszyn 1990*). Από τότε φυσικά έχουν γραφεί πολλά για τη θεωρία (*Pawliszyn 1997*) και την πρακτική εφαρμογή της

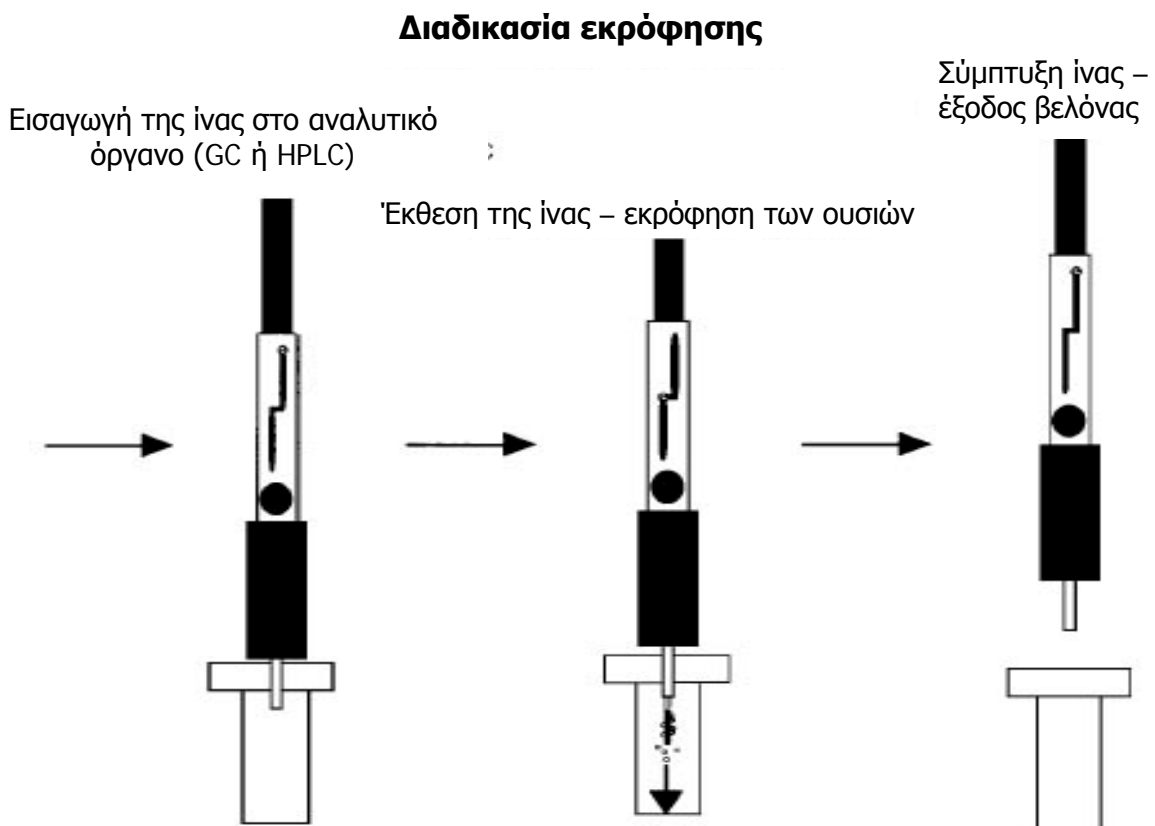
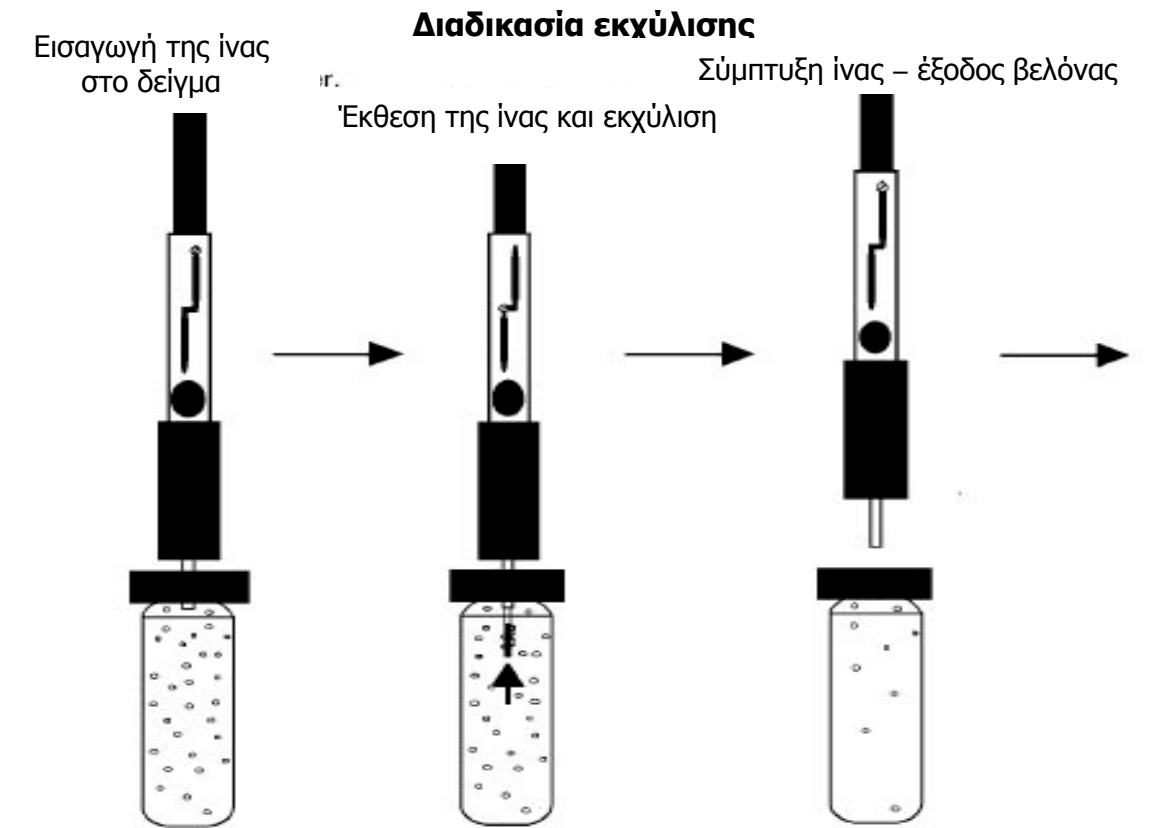
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ

τεχνικής, έχουν αναπτυχθεί πάρα πολλές εφαρμογές για μεγάλη ποικιλία αναλύσεων (νερά, τρόφιμα, φαρμακευτικά προϊόντα, τοξικολογία, βιολογικά δείγματα) (*Lambropoulou et al 2002, King et al 2003, Kataoka et al 2000, Kataoka 2005, Pragst 2007, Miller and Woodburry 2006*) και έχουν γίνει επίσης πολλές ανασκοπήσεις της υπάρχουσας βιβλιογραφίας (*Pawliszyn 1999, Scheppers Wercinski 1999*).

Η τεχνική αυτή βασικά προβλέπει την εμφύσηση και έκθεση μίας ίνας που επικαλύπτεται από ειδικό προσροφητικό υλικό για ορισμένο χρονικό διάστημα σε ένα αέριο ή υγρό δείγμα. Στη διάρκεια της επαφής της ίνας με το δείγμα γίνεται η προσρόφηση των ουσιών στο προσροφητικό υλικό της ίνας. Στη συνέχεια η ίνα εισάγεται στον εισαγωγέα ενός αέριου χρωματογράφου, όπου και γίνεται θερμικά η εκρόφηση των ουσιών και εισάγονται προς ανάλυση στο χρωματογράφο. Φυσικά υπάρχουν στο εμπόριο ίνες με διαφορετικές ιδιότητες (διαλυτότητα, πολικότητα, πορώδες, πάχος στρώματος επικάλυψης) με σκοπό να ταιριάζουν για εφαρμογές σε πολλές και διαφορετικές ομάδες προς ανάλυση ουσιών.

Η ίνα είναι προσαρτημένη σε ένα εξάρτημα σε βελόνα, το οποίο έχει την ιδιότητα να μπορεί να τρυπήσει κατάλληλα το πώμα του φιαλιδίου στο οποίο βρίσκεται το δείγμα και στη συνέχεια να εισάγει την ίνα στον εισαγωγέα του GC. Ταυτόχρονα κατά τη μεταφορά από το φιαλίδιο στον εισαγωγέα η ίνα είναι κατάλληλα προστατευμένη στο εσωτερικό της βελόνας (βλέπε σχήμα 2.6).

Εκ πρώτης όψεως πρόκειται για μία πολύ ελκυστική μεθοδολογία. Η ανυπαρξία διαλυτών από μόνη της είναι ένα μεγάλο πλεονέκτημα. Υπάρχουν όμως και μειονεκτήματα όπως το γεγονός ότι η ίνα είναι εύθραυστη παρά το ότι είναι προστατευμένη όταν βρίσκεται εκτός δείγματος ή εισαγωγέα.



Σχήμα 2.6: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας της τεχνικής SPME σε δύο στάδια, εκχύλιση – εκρόφηση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ

Υπάρχουν τρεις τρόποι λειτουργίας της τεχνικής. Ο πρώτος τρόπος είναι με απευθείας εμπάπτιση της ίνας στο δείγμα (**Direct Immersion SPME**). Ο δεύτερος διαφοροποιείται στο ότι η ίνα δε βυθίζεται στο δείγμα αλλά παραμένει στο διάστημα πάνω από το δείγμα και έρχεται σε επαφή με το αέριο που βρίσκεται σε ισορροπία με το δείγμα (**HeadSpace SPME**). Ο τρίτος τρόπος λειτουργίας ο οποίος χρησιμοποιείται σχετικά σπάνια προβλέπει η ίνα να είναι προστατευμένη με μία μεμβράνη (**Membrane Protected SPME**). Η μεμβράνη αυτή όταν εφαρμόζεται μεγαλώνει το χρόνο εφαρμογής αφού οι διαλυμένες ουσίες θα πρέπει να τη διαπεράσουν για να έρθουν σε επαφή με την ίνα. Στην τεχνική DI-SPME είναι σαφές ότι όταν οι εύθραυστες ίνες έρθουν σε επαφή με πολύπλοκα δείγματα τα οποία επιπρόσθετα μπορεί να περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις NaCl ή να έχουν ακραία pH, μπορεί να καταστραφούν και συνεπώς να οδηγηθούμε σε εσφαλμένα αποτελέσματα (*Koning et al 2009*).

Στις περιπτώσεις εφαρμογής των τεχνικών DI-SPME ή HS-SPME ο χρόνος επαφής δεν αλλάζει αφού είναι δεδομένο ότι η ισορροπία μεταξύ υγρής και αέριας φάσης δεν αλλάζει από το σημείο τοποθέτησης της ίνας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΑΚΙΝΗΣΗΣ (SHAKE-FLASK) ΚΑΙ ΥΠΕΡΗΧΩΝ (ULTRASONIC), ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

3.1 Γενικά

Όπως αναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο, στην παρούσα διατριβή αναλύθηκαν εδαφικά και υδατικά δείγματα. Στο παρών κεφάλαιο θα γίνει αναλυτική παρουσίαση της μεθοδολογίας και της τεχνικής που αναπτύχθηκαν για την εκχύλιση των εδαφικών δειγμάτων.

Κριτήριο για την επιλογή της μεθοδολογίας είναι αρχικά η επίτευξη του στόχου που δεν είναι άλλος από την ανίχνευση και ποσοτικό προσδιορισμό των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε καλλιεργούμενα εδάφη. Με δεδομένο λοιπόν ότι τα δείγματα είναι άγνωστο το τι μπορεί να περιέχουν θα έπρεπε να επιλεγθεί μία μεθοδολογία όχι εκλεκτική αλλά πολυ-υπολειμματική για να μπορεί να προσδιορίζει ενώσεις που πιθανά ανήκουν σε περισσότερες από μία ομάδες.

Δεύτερο κριτήριο ήταν η απλότητα της μεθοδολογίας. Θα έπρεπε να επιλεγεί μια τεχνική που δεν απαιτεί ακριβό και εξειδικευμένο εξοπλισμό.

Για τους παραπάνω λόγους επιλέχθηκε μια απλή αλλά και δοκιμασμένη μεθοδολογία που να ικανοποιεί όσο γίνεται καλύτερα τα παραπάνω κριτήρια. Η τεχνική συνολικά περιλαμβάνει την εκχύλιση με συνδυασμό μηχανικής ανακίνησης (shake-flask extraction) και υποβοήθηση υπερήχων (ultrasonic extraction) σε τρία στάδια και στη συνέχεια καθαρισμό του εκχυλίσματος με την τεχνική της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) σε χρωματογραφική στήλη με χρήση των υλικών Al₂O₃ και Florisil. Χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση μίγμα διαλυτών ενός αρκετά πολικού (ακετόνη), και ενός λιγότερο πολικού (διχλωρομεθάνιο) σε αναλογία όγκων 1:1, με στόχο τη διεύρυνση της ομάδας των ουσιών που μπορούν να εκχυλιστούν. Τέλος, στο στάδιο του καθαρισμού η έκλουση έγινε με μίγμα ακετόνης:εξανίου (1:1).

3.2 Εκχύλιση με μηχανική ανακίνηση

Γενικά οι μέθοδοι εκχύλισης υγρού-στερεού μπορούν να διαχωριστούν σε αυτές που απαιτούν θέρμανση (Soxhlet/Soxtec) και σε αυτές που δεν εφαρμόζεται θέρμανση αλλά αξιοποιείται κάποιο είδος ανακίνησης ή ενέργεια μέσω υπερήχων. Η χρήση των υπερήχων έχει ως αποτέλεσμα μια ήπια μορφή θερμότητας που παράγεται μέσω μιας βέργας-καθετήρα που έχει τη δυνατότητα να εισάγεται στο δείγμα ή ενός υδατόλουτρου μέσα στο οποίο τοποθετούνται τα δείγματα.

Η τεχνική της εκχύλισης στερεών δειγμάτων για προσδιορισμό φυτοφαρμάκων με μηχανική ανακίνηση (shake-flask extraction) αποτελεί μια κλασική μέθοδο, ίσως το ίδιο κλασική με την εκχύλιση Soxhlet. Σε πάρα πολλές εργασίες (πολλές από αυτές είναι της τελευταίας δεκαετίας) μάλιστα αναφέρεται ως μέτρο σύγκρισης (*Babic et al 1998, Rezic et al 2005, Dean et al 1996, Tor et al 2006, Schimmo et al 2002, Vandenburg et al 1999, Aydin et al 2006, Gan et al 1999*). Προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα όπως το ότι δεν είναι τόσο χρονοβόρα κουραστική και απαιτητική σε διαλύτες όσο η εκχύλιση Soxhlet, ότι δεν απαιτεί χρήση ακριβών οργάνων παρά μόνο γυάλινων σκευών που υπάρχουν σχεδόν σε κάθε εργαστήριο και θεωρείται η πιο απλή τεχνική εκχύλισης. Σίγουρα έχει και μειονεκτήματα τα οποία έχουν να κάνουν κυρίως με το ότι είναι μέθοδος που περιλαμβάνει πολλά στάδια και αυτό εμπεριέχει τον κίνδυνο των απωλειών, όπως επίσης το ότι εξακολουθεί να είναι (λιγότερο από τη Soxhlet) χρονοβόρα και απαιτητική σε διαλύτες.

Αρκετοί είναι οι ερευνητές που την επιλέγουν. Οι *Juanola et al (2002)* χρησιμοποιούν τη μέθοδο με διαλύτες το πεντάνιο ή μίγματά του με διαιθυλαιθέρα για προσδιορισμό της ουσίας 2,4,6-trichloroanisole σε δείγματα κατεργασμένου φελλού. Οι *de Boer et al (2001)* αναπτύσσουν και βελτιώνουν τη μέθοδο με διαλύτες εξάνιο ή πεντάνιο και μίγματά τους με ακετόνη για προσδιορισμό πολυβρωμιωμένων διφαινυλαιθέρων σε ιζήματα. Οι *Salvado et al (2001)* συγκρίνουν τρεις μεθόδους (ultrasonic, Soxhlet, shake-flask) για προσδιορισμό οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα και συμπεραίνουν ότι τα αποτελέσματα και των τριών μεθόδων είναι παρόμοια. Οι *Baranowska et al (2008)* αναπτύσσουν μεθόδους για προσδιορισμό των ζιζανιοκτόνων atrazine και simazine σε δείγματα της τροφικής αλυσίδας (έδαφος – φυτό – προϊόν) και αναφέρουν πως για τα εδαφικά δείγματα πέτυχαν με την τεχνική της μηχανικής ανακίνησης τις καλύτερες ανακτήσεις (97% και 91% αντίστοιχα) συγκριτικά με τους χρόνους εκχύλισης. Οι *Dzantor και Woolston (2001)* ανιχνεύουν με την τεχνική αυτή πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) σε εδαφικά δείγματα. Οι *Karpouzas και Walker (2000)*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

χρησιμοποιούν εκχύλιση εδαφικών δειγμάτων με διαλύτη μεθανόλη και ανακίνηση για 50 min, σε πειράματα έρευνας της βιοδιάσπασης και μεταβολισμού της ουσίας ethoprophos. Οι *Cherrier et al (2005)* εξετάζουν τη συμπεριφορά της έκπλυσης των ζιζανιοκτόνων atrazine και sulcotrione χρησιμοποιώντας εκχύλιση με μηχανική ανακίνηση. Οι *Baskaran et al (1999)* προσδιορίζουν υπολείμματα των φυτοφαρμάκων bifenthrin, chlorpyrifos και imidacloprid και ερευνούν τη διάσπασή τους σε εδαφικά δείγματα με εκχύλιση με διαλύτη ακετόνη και μίγματά της με νερό και ακετονιτρίλιο και ανακίνηση για 4 h. Οι *Li et al (2006)* ανιχνεύουν υπολείμματα του μυκητοκτόνου kresoxim-methyl σε εδαφικά δείγματα με μηχανική ανακίνηση 2 h και διαλύτη ακετόνη. Οι *Nawab et al (2002)* διερευνούν τη διάσπαση οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων στο έδαφος από βακτηρίδια με μηχανική ανακίνηση μιας ώρας με διαλύτη μίγμα μεθανόλης:νερού (4:1). Οι *Karpouzas et al (2004)* προσδιορίζουν τη μικροβιακή διάσπαση της ουσίας cadusafos σε καλλεργούμενα με πατάτα εδάφη έπειτα από εκχύλιση μηχανική ανακίνησης με διαλύτη μεθανόλη και καθαρισμό με μικροστήλες SPE C₁₈. Ο *Singh (2005)* εξετάζει την κινητικότητα τεσσάρων μυκητοκτόνων της ομάδας των τριαζολών σε Ινδικά εδάφη μετά από πειράματα έκπλυσης στηλών, με μηχανική ανακίνηση 2 h και διαλύτη οξικό αιθυλεστέρα. Οι *Gupta και Gajbhiye (2007)* μελετούν την ανθεκτικότητα της ουσίας acetamiprid στο έδαφος με μηχανική ανακίνηση 20 g εδαφικού δείγματος για 30 min με διαλύτη ακετόνη και επανάληψη της διαδικασίας άλλες δύο φορές. Οι *Sawada et al (2004)* δοκιμάζουν τρεις μεθόδους για εκχύλιση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων από εδαφικά δείγματα, την εκχύλιση Soxhlet, την μηχανική ανακίνηση και την εκχύλιση με υπέρηχους. Καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η δεύτερη μέθοδος είναι η καταλληλότερη συγκριτικά από τις τρεις αφού δίνει τις καλύτερες ανακτήσεις με τη μεγαλύτερη ακρίβεια στο μικρότερο χρόνο (1 h). Ο κατάλογος των αναφορών θα μπορούσε να συνεχιστεί (*Wanner et al 2005 (1), Dousset et al 2004, Kaur et al 1997, Wanner et al 2005 (2), Bedos et al 2006, Laabs et al 2002, Selim et al 2003, Lagarde et al 2006, Rouchaoud et al 2002, Wang et al 2007, Beulke and Malkomes 2001*), όμως και όσες ήδη έχουν αναφερθεί είναι αρκετές για να καταδείξουν την παραμονή της τεχνικής στις πρώτες προτιμήσεις των ερευνητών συνδυάζοντας απλότητα και ικανοποιητικά αποτελέσματα.

3.3 Εκχύλιση με υπερήχους (ultrasonic extraction)

Η εκχύλιση με υπερήχους είναι παραπλήσια με την εκχύλιση με μηχανική ανακίνηση. Έχει υιοθετηθεί και από πρότυπες μεθόδους όπως η μέθοδος *EPA 3550C*, η οποία περιγράφει την εκχύλιση μη πτητικών ή ημιπτητικών οργανικών ουσιών από στερεά δείγματα (έδαφος, ίζημα, ιλύς). Χρησιμοποιείται διαλύτης (η επιλογή του οποίου θα μας απασχολήσει παρακάτω) που έρχεται σε επαφή με το δείγμα σε κλειστό δοχείο και κατά τη διάρκεια της εφαρμογής των υπερήχων τα κύματα του ήχου διεισδύουν στο μέσο (*de Koning et al 2009*). Στόχος της τεχνικής αυτής είναι η αύξηση της ικανότητας διαλυτοποίησης και εκχύλισης των οργανικών ενώσεων από το/τους διαλύτη/διαλύτες (*EPA 3550C*).

Στο εσωτερικό του διαλύτη κατά τη διαστολή λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας παράγονται φυσαλίδες και κοιλώματα. Όταν μια φυσαλίδα δεν μπορεί να απορροφήσει άλλη ενέργεια από τους υπέρηχους, τότε εκρήγνυται προς τα μέσα. Αυτή η διαδικασία συμβαίνει μέσα σε λίγα χιλιοστά του δευτερολέπτου και έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης στο εσωτερικό του δοχείου. Η «κατάρρευση» των φυσαλίδων είναι ασύμμετρη και οδηγεί σε διάχυση της ενέργειας σε όλο τον όγκο του υγρού, έχοντας ως αποτέλεσμα την αύξηση της ικανότητας διάλυσης οργανικών ουσιών (*de Koning et al 2009*). Οι χρόνοι εφαρμογής των υπερήχων ποικίλουν πάρα πολύ. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι μπορεί να κυμανθούν μεταξύ 1 – 10 min ή 30 – 120 min (*de Koning et al 2009*).

Τα συστήματα που υπάρχουν διαθέσιμα για τέτοιες εφαρμογές ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη συγκαταλλέγονται τα λουτρά υπερήχων μέσα στα οποία μπορούν να τοποθετηθούν τα δοχεία εκχύλισης. Η δεύτερη αποτελείται από συστήματα βέργας – καθετήρα η οποία έχει την ικανότητα διείσδυσης στο εσωτερικό του μίγματος διαλύτη-δείγματος, ούτως ώστε να διοχετευτεί καλύτερα η ενέργεια των υπερήχων (*de Koning et al 2009*).

Οι *Chen et al (2008)* χαρακτηρίζουν την τεχνική ως μια εναλλακτική λύση που ενισχύει και βελτιώνει την εκχύλιση μέσω των φυσαλίδων οι οποίες δημιουργούν μικροεστίες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης και επιταχύνουν έτσι τη μετακίνηση των υπό ανίχνευση ενώσεων από το υπόστρωμα στον διαλύτη, διευκολύνουν τη διαλυτοποίηση των υπό ανίχνευση ενώσεων στο διαλύτη και τη διείσδυση του διαλύτη στους μικροπόρους του δείγματος. Εκτιμούν επιπλέον ότι η εκχύλιση με υπέρηχους αποτελεί ένα

γρήγορο, φτηνό και αποτελεσματικό μέσο που μπορεί να επιφέρει αλλαγές στις παραπλήσιες παραδοσιακές τεχνικές.

Αρκετοί ερευνητές επιλέγουν την τεχνική αυτή και οι αναφορές στη διεθνή βιβλιογραφία δεν είναι λίγες παρά το γεγονός ότι τα τελευταία χρόνια έχουν μπει σε εφαρμογή νέες ελκυστικές τεχνικές. Οι *You et al (2004)* χρησιμοποιούν εκχύλιση με υπέρηχους για να εκχυλίσουν ιζήματα με στόχο τον προσδιορισμό πυρεθρινοειδών, οργανοφωσφορικών και οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων. Εδαφικά δείγματα εκχυλίζουν με διαλύτη μίγμα εξάνιου-διχλωρομεθάνιου και εφαρμογή υπερήχων για μία ώρα σε λουτρό υπερήχων (2 ή 3 επαναλήψεις) και οι *Hong et al (2005)* για προσδιορισμό οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων στην λεκάνη απορροής του ποταμού Guanting στην Κίνα. Εδαφικά δείγματα εκχυλίζουν και οι *Belmonte Vega et al (2005)* με διαλύτη μίγμα μεθανόλης – νερού (4:1) για 20 min κάνοντας monitoring για φυτοφάρμακα ευρείας γκάμας σε δείγματα νερού και εδάφους από την Ανδαλουσία. Ο *Guerin (1999)* συγκρίνει την εκχύλιση με υπέρηχους και την εκχύλιση Soxhlet, σε πειράματα προσδιορισμού πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε αργιλλώδη εδάφη με πολλών δεκαετιών ρύπανση. Επιπλέον πληροφορίες μπορεί να αντλήσει κανείς εκτός των άλλων και στις εργασίες των *Sun et al 1998, Tor et al 2006, Babic et al 1998*.

3.4 Συνδυασμένη εκχύλιση με μηχανική ανακίνηση και υπερήχους

Η ιδέα του συνδυασμού των δύο μορφών εκχύλισης προφανώς έχει τη ρίζα της στην προσπάθεια συνένωσης των πλεοκτημάτων τους. Έτσι με τη μηχανική ανακίνηση από τη μία πετυχαίνουμε τέλειο εμποτισμό του δείγματος και διείσδυση του διαλύτη σε κάθε πόρο του υποστρώματος και με την εφαρμογή των υπερήχων έχουμε βελτίωση της ανάκτησης μέσω της αύξησης της διαλυτότητας των υπό ανίχνευση ουσιών στο διαλύτη.

Οι *Albanis et al (2002)* χρησιμοποιούν για τον εντοπισμό ρύπανσης από βιοκτόνα που χρησιμοποιούνται σε βαφές πλοίων σε ιζήματα ελληνικών ακτών, εκχύλιση με συνδυασμό 30 min μηχανικής ανακίνησης και υπέρηχους για άλλα 30 min και επανάληψη της διαδικασίας συνολικά τρεις φορές. Ως διαλύτης έχει επιλεγεί η ακετόνη και ακολουθεί το στάδιο του καθαρισμού σε χρωματογραφική στήλη με Florisil.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Οι *Dimou et al (2004)* ερευνούν τη διαδικασία φωτοδιάσπασης του φυτοφαρμάκου trifluralin σε φυσικά νερά και εδάφη χρησιμοποιώντας για τα εδαφικά δείγματα εκχύλιση με διαλύτη ακετόνη και συνδυασμό μηχανικής ανακίνησης σε συσκευή vortex και στη συνέχεια χρήση υπερήχων και φυγοκέντρωση.

Οι *Shin et al (2001)* προσδιορίζουν την ουσία benomyl και τα παράγωγά της σε περιβαλλοντικά δείγματα (νερό, έδαφος) με εκχύλιση δύο βημάτων που περιλαμβάνει μηχανική ανακίνηση και δόνηση υπερήχων.

Περισσότερες σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές δίνονται εκτός των άλλων και στις εργασίες (*Patakioutas et al 2002, Harris et al 2000, Konstantinou et al 2001*).

3.5 Στάδιο καθαρισμού

Μετά την εκχύλιση σε δείγματα όπως είναι τα εδαφικά, εκτός ελάχιστων περιπτώσεων όπως η εκχύλιση Soxhlet όπου ο διαλύτης δεν έρχεται σε άμεση επαφή με το δείγμα, απαιτείται στάδιο καθαρισμού. Αυτό οφείλεται στο ότι συνεκχυλίζονται διάφορα συστατικά (κυρίως οργανικά) που παρεμποδίζουν τον προσδιορισμό των στοχευμένων ενώσεων (*Andreu and Picó 2004*). Η παραδοσιακή μέθοδος του υγρού-υγρού διαχωρισμού έχει οριστικά εγκαταληφθεί και σήμερα η δεσπόζουσα τεχνική είναι η τεχνική της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE). Για την εφαρμογή αυτή χρησιμοποιείται μεγάλος αριθμός υλικών με κυριότερα την αλουμίνα, το Florisil, τις ιοντοανταλλακτικές ρητίνες, την πυριτική γέλη και άλλα υλικά με πυριτική βάση και ο άνθρακας σε μορφή γραφίτη (*Andreu and Picó 2004*).

Η διαδικασία του καθαρισμού με μικροστήλες SPE ή χρωματογραφικές στήλες με πληρωτικό απορροφητικό υλικό είναι μια κοινά αποδεκτή και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος που εφαρμόζεται στην ανάλυση πολλών ειδών δειγμάτων (τρόφιμα, εδάφη, ιζήματα, βιολογικά δείγματα κλπ), όπως αναφέρει και ο *Poole (2003)*. Η τεχνική SPE έχει καθιερωθεί εκτός από τη διαδικασία της εκχύλισης και στη διαδικασία του καθαρισμού όπου αυτός είναι απαραίτητος.

Πολυάριθμες αναφορές γίνονται στη σύγχρονη βιβλιογραφία. Κάποιες από αυτές ενδεικτικά είναι οι (*Baskaran et al 1999, Kaur et al 1997, Lagarde et al*

2006, Wang et al 2007, Sun et al 1998, Beulke and Malkomes 2001, Dabrowska et al 2003) για εδαφικά δείγματα και ιζήματα, οι (Parrilla et al 1996, Cacho et al 2003, Schenck et al 2002, Doong et al 1999, Lehotay and Valverde-García 1997) για δείγματα φρούτων – λαχανικών και γενικά τροφίμων, όπως και για βιολογικά δείγματα (Jiang et al 1997, Kuurane et al 2003).

3.6 Επιλογή διαλύτη ή μίγματος διαλυτών

Ταυτόχρονα με την επιλογή της τεχνικής για την εκχύλιση που θα χρησιμοποιήσει κανείς, θα πρέπει να επιλέξει και το/τους διαλύτη/τες που θα χρησιμοποιήσει. Το κριτήριο για αυτή την επιλογή σίγουρα είναι οι βέλτιστη ανάκτηση των υπό ανίχνευση ουσιών και κατά δεύτερο λόγο η καταλληλότητα χρήσης του διαλύτη. Αν για παράδειγμα έχουμε να επιλέξουμε ανάμεσα σε δύο διαλύτες με μεγάλη διαφορά στην τοξικότητα και μικρή διαφορά στις ανακτήσεις, τότε πολύ πιθανό είναι να αποφύγουμε τον πιο τοξικό διαλύτη. Ωστόσο, ανεξάρτητα από τη φύση της κάθε τεχνικής, όλες αντιμετωπίζουν το πρόβλημα της εκλογής του διαλύτη. Η εκλογή αυτή εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την εμπειρία του παρελθόντος, τις οδηγίες κάποιων ερευνητών που έχουν χρησιμοποιήσει την ίδια μέθοδο, και τις συστάσεις που υπάρχουν σε κάποιες πρότυπες μεθόδους όπως οι μέθοδοι US EPA ή οι ASTM (Fitzpatrick and Dean 2002).

Η εκχύλιση μιας ουσίας εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την ικανότητα να υπερνικηθούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του υποστρώματος με τη συγκεκριμένη τεχνική. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές, μιλώντας για οργανικά μόρια, βασίζονται κυρίως σε ασθενείς δυνάμεις έλξης ανάμεσα στο υπόστρωμα και τα οργανικά μόρια, όπως οι δυνάμεις Van der Waals, οι δεσμοί υδρογόνου κλπ (Dean 2000). Η εκλογή του διαλύτη είναι μία πολύ κρίσιμη παράμετρος σε αυτή τη διαδικασία.

Πολλοί ερευνητές βασίζουν την προσπάθεια εκλογής του κατάλληλου διαλύτη στην "παράμετρο διαλυτότητας του Hildebrand" (δ_t) (Fitzpatrick and Dean 2002, Dean 2000). Η παράμετρος αυτή είναι ένα μέτρο της εσωτερικής ενέργειας της συνοχής μεταξύ διαλύτη και διαλυμένης ουσίας. Διαλύτες με

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

παρεμφερή παράμετρο διαλυτότητας σχηματίζουν μίγματα, όπως επίσης και διαλύτες με άλλες ενώσεις.

Το δ_t μιας ουσίας ή ενός διαλύτη ορίζεται ως η τετραγωνική ρίζα της πυκνότητας της ενέργειας συνοχής:

$$\delta_t = \left(\frac{\Delta E_v}{V} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

Όπου :

δ_t = η ολική παράμετρος διαλυτότητας του Hildebrand

ΔE_v = η ενέργεια εξάτμισης σε δεδομένη θερμοκρασία, και

V = ο μοριακός όγκος της ένωσης.

Ο Hansen το 1967 προχώρησε περισσότερο τη σκέψη αυτή του Hildebrand και θεώρησε ότι η ολική ενέργεια συνοχής είναι άθροισμα της συνεισφοράς τριών παραμέτρων-στοιχείων: α) της συνεισφοράς της ικανότητας δεσμού υδρογόνου (δ_h), β) της συνεισφοράς του συντελεστή διασποράς (δ_d), και γ) της συνεισφοράς της πολικότητας (δ_p). Αυτοί οι παράγοντες συνδέονται σύμφωνα με τον Hansen με την παρακάτω σχέση:

$$\delta_t^2 = \delta_h^2 + \delta_p^2 + \delta_d^2 \quad (3.2)$$

Τα επιμέρους στοιχεία της παραπάνω σχέσης μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας τα διαθέσιμα στοιχεία για την πολικότητα, τη διασπορά και το δεσμό υδρογόνου κάθε ένωσης. Ως παράδειγμα τέτοιων υπολογισμών στον πίνακα 3.1 είναι διαθέσιμα τα στοιχεία για κάποιους διαλύτες ευρείας χρήσης και την ουσία DDT.

Στη συνέχεια τοποθετούμε τις τιμές αυτές σε ένα τριγωνικό διάγραμμα με άξονες τα μεγέθη δ_d^2/δ_t^2 , δ_h^2/δ_t^2 και δ_p^2/δ_t^2 όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1 που ακολουθεί. Όπως είναι φανερό ο διαλύτης που είναι πιο κοντά στην ουσία DDT είναι το διχλωρομεθάνιο. Θεωρητικά δηλαδή το διχλωρομεθάνιο είναι ο καταλληλότερος διαλύτης για την εκχύλιση του DDT. Επίσης δευτερευόντως το ισο-εξάνιο και η ακετόνη είναι οι αμέσως καλύτεροι διαλύτες για την ίδια εκχύλιση, ενώ αντίθετα η μεθανόλη και το ακετονιτρίλιο είναι πολύ μακριά στο διάγραμμα και δεν προβλέπεται να δώσουν ικανοποιητικές ανακτήσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Πίνακας 3.1: Η ολική παράμετρος διαλυτότητας Hildebrand και τα επιμέρους στοιχεία της για διαλύτες και την ουσία DDT (*Dean 2000*).

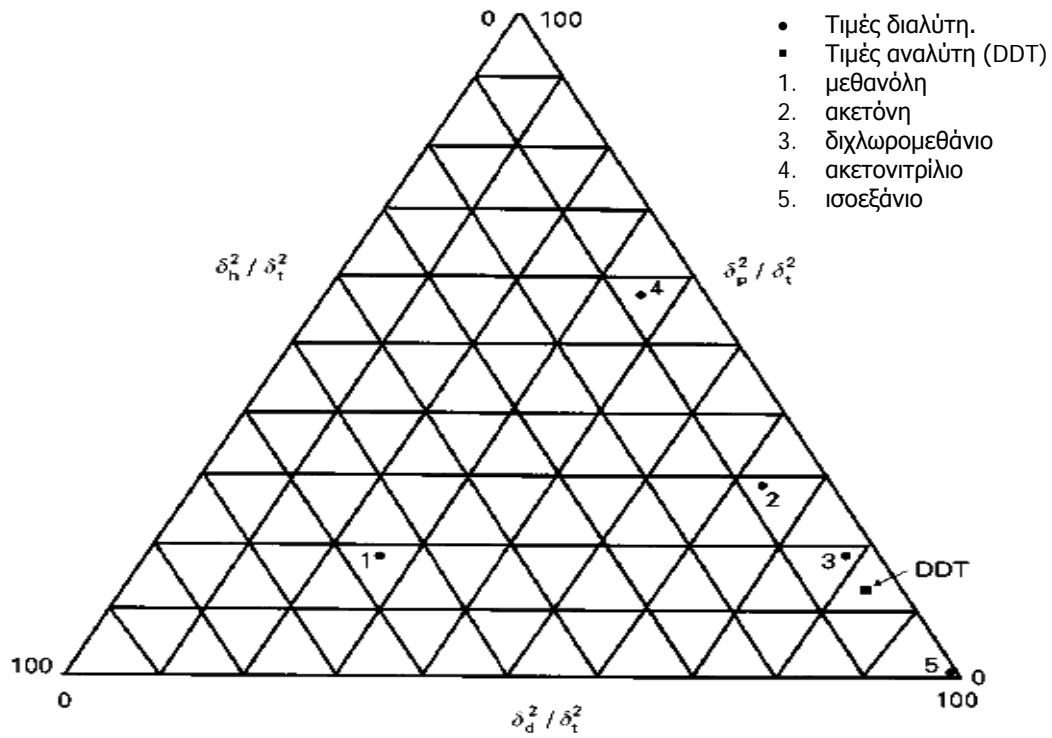
Διαλύτης / διαλυμένη ουσία	Συντελεστής διασποράς δ_d (MPa ^{1/2})	Πολικότητα δ_p (MPa ^{1/2})	Δεσμός υδρογόνου δ_h (MPa ^{1/2})	Παράμετρος διαλυτότητας Hildebrand δ_t (MPa ^{1/2})
Methanol	14.48	11.49	21.44	28.31
Acetonitrile	14.78	19.13	6.59	25.06
Acetone	14.52	9.90	5.07	18.29
Dichloromethane	18.25	8.58	3.53	20.48
Iso-Hexane	14.27	0.00	0.00	14.27
DDT	23.46	9.75	3.13	25.60

Ο *Dean (2000)* επιβεβαιώνει και πειραματικά αυτό που προέβλεψε θεωρητικά με βάση την παράμετρο διαλυτότητας του Hildebrand και την εξέλιξη της από τον Hansen. Έτσι εκχύλισε ένα έδαφος που έχει αποδεδειγμένα ρυπανθεί με την ουσία DDT έδαφος με τη μέθοδο του πεπεισμένου ρευστού ή όπως αλλιώς ονομάζεται επιταχυνόμενη εκχύλιση διαλύτη (ASE). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στον πίνακα 3.2 που ακολουθεί:

Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα εκχύλισης εδάφους με υπολείμματα DDT με τη μέθοδο ASE και πέντε διαφορετικούς διαλύτες.

Διαλύτης	Μέση εκχυλισθείσα ποσότητα (μg/g)	Τυπική απόκλιση %
Methanol	89	10.1
Acetone	163	7.4
Dichloromethane	220	13.9
Acetonitrile	65	2.9
Iso-hexane	120	4.4

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ



Σχήμα 3.1: Σύγκριση των υπολογισμένων τιμών για τις επιμέρους συνιστώσες και την ολική παράμετρο διαλυτότητας Hildebrand για τις ουσίες του πίνακα 3.1.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Πίνακας 3.3: Πίνακας ιδιοτήτων για τους σημαντικότερους οργανικούς διαλύτες (<http://en.wikipedia.org/wiki/Solvent>).

Διαλύτης	Χημικός τύπος	Σημείο βρασμού	Πολικότητα	Πυκνότητα
Μη πολικοί διαλύτες				
<u>Hexane</u>	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	69 °C	2.0	0.655 g/ml
<u>Benzene</u>	C ₆ H ₆	80 °C	2.3	0.879 g/ml
<u>Toluene</u>	C ₆ H ₅ -CH ₃	111 °C	2.4	0.867 g/ml
<u>Diethyl ether</u>	CH ₃ CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	35 °C	4.3	0.713 g/ml
<u>Chloroform</u>	CHCl ₃	61 °C	4.8	1.498 g/ml
<u>Ethyl acetate</u>	CH ₃ -C(=O)-O-CH ₂ -CH ₃	77 °C	6.0	0.894 g/ml
<u>Tetrahydrofuran (THF)</u>	/CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ \	66 °C	7.5	0.886 g/ml
<u>Dichloromethane (DCM)</u>	CH ₂ Cl ₂	40 °C	9.1	1.326 g/ml
Πολικοί απρωτικοί διαλύτες				
<u>Acetone</u>	CH ₃ -C(=O)-CH ₃	56 °C	21	0.786 g/ml
<u>Acetonitrile (MeCN)</u>	CH ₃ -C≡N	82 °C	37	0.786 g/ml
<u>Dimethylformamide (DMF)</u>	H-C(=O)N(CH ₃) ₂	153 °C	38	0.944 g/ml
<u>Dimethyl sulfoxide (DMSO)</u>	CH ₃ -S(=O)-CH ₃	189 °C	47	1.092 g/ml
Πολικοί πρωτικοί διαλύτες				
<u>Acetic acid</u>	CH ₃ -C(=O)OH	118 °C	6.2	1.049 g/ml
<u>n-Butanol</u>	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	118 °C	18	0.810 g/ml
<u>Isopropanol</u>	CH ₃ -CH(-OH)-CH ₃	82 °C	18	0.785 g/ml
<u>n-Propanol</u>	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	97 °C	20	0.803 g/ml
<u>Ethanol</u>	CH ₃ -CH ₂ -OH	79 °C	24	0.789 g/ml
<u>Methanol</u>	CH ₃ -OH	65 °C	33	0.791 g/ml
<u>Formic acid</u>	H-C(=O)OH	100 °C	58	1.21 g/ml
<u>Water</u>	H-O-H	100 °C	80	0.998 g/ml

Πέρα όμως από το θεωρητικό υπόβαθρο υπάρχει και η προηγούμενη εμπειρία που πρέπει και μπορεί να βασιστεί κανείς όταν φτάνει να επιλέξει διαλύτη. Όπως βλέπουμε και στον πίνακα 3.3 το μεν διχλωρομεθάνιο είναι μη πολικός διαλύτης (σε κάποιες εργασίες αναφέρεται ως οριακά πολικός), η δε

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

ακετόνη είναι πολική. Οι πολικότητές τους είναι στο μέσον περίπου της κλίμακας των τιμών των υπολοίπων (εξαιρώντας κάποιες ακραία μεγάλες τιμές). Αυτό μας κάνει αρχικά να υποψιαζόμαστε ότι θα είναι ικανοποιητικοί για περισσότερες ομάδες ενώσεων. Όταν λοιπόν η έρευνα εστιάζεται σε άγνωστα δείγματα που σημαίνει ότι η μέθοδος που αναπτύσσεται είναι πολυ-υπολειμματική η περίπτωση αυτή μοιάζει ικανοποιητική.

Προσπαθώντας να βρούμε την τάση που υπάρχει κυρίως σε πολύ-υπολειμματικές μεθόδους διαπιστώνουμε ότι: οι *Muir και Sverko (2006)* σε μια ανασκόπηση προτείνουν για εκχύλιση πολυχλωριωμένων διφαινυλίων και οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων από εδάφη και ιζήματα ως μίγμα διαλυτών, ακετόνη με διχλωρομεθάνιο ή εξάνιο και μεταφορά μετά τον καθαρισμό σε εξάνιο. Οι *Cserháti et al (2004)* προτείνουν για διαλύτη το διχλωρομεθάνιο για εκχύλιση οργανοχλωριωμένων, αζωτούχων ή φωσφορούχων ζιζανιοκτόνων από εδάφη, ανεξάρτητα από τη μέθοδο εκχύλισης. Η *Camel (2001)* στην ανασκόπηση που κάνει στις μοντέρνες μεθοδολογίες εκχύλισης στερεών δειγμάτων, αναφέρει στην πλειοψηφία των περιπτώσεων ως διαλύτες, το διχλωρομεθάνιο, την ακετόνη, το εξάνιο και μίγματά τους. Οι *Albanis et al (2002)*, οι *Dimou et al (2004)* και οι *Patakioutas et al (2002)*, χρησιμοποιούν ακετόνη ως διαλύτη σε εκχύλιση ιζημάτων για προσδιορισμό βιοκτόνων προερχόμενων από τα χρώματα βαφής των πλοίων, ή εδαφών για εκτίμηση της διάσπασης της ουσίας trifluralin και τέλος εδαφών για εκτίμηση της επιφανειακής έκπλυσης των ουσιών pirimiphos-methyl και benalaxyl σε καλλιέργειες πατάτας αντίστοιχα. Οι *Harris et al (2000)* επιλέγουν μια πολυ-υπολειμματική μέθοδο για εκχύλιση εντομοκτόνων σε εδαφικά δείγματα και την ακετόνη για διαλύτη.

Εξάλλου πάρα πολλά είναι τα άρθρα, ανάμεσά τους τα (*Babic et al 1998, Tor et al 2006, You et al 2004, Hong et al 2005, Guerin 1999, Sun et al 1998*) που αναφέρονται σε χρήση ακετόνης, διχλωρομεθανίου ή εξάνιου ή μιγμάτων τους ως τους καταλληλότερους διαλύτες για εκχύλιση πολλών ομάδων φυτοφαρμάκων από εδαφικά και άλλα στερεά δείγματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΔΙΑ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ (SPE), ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

4.1 Γενικά

Η εκχύλιση δια της στερεάς φάσης είναι μια τεχνική η οποία προτάθηκε αρχικά ως μια εναλλακτική λύση έναντι της παραδοσιακής υγρή-υγρή εκχύλισης η οποία είναι ως γνωστό πολύ αποτελεσματική αλλά αρκετά χρονοβόρα και δαπανηρή σε διαλύτες. Τα πρώτα βήματα στην αναλυτική αυτή τεχνική ξεκινούν από τα τέλη της δεκαετίας του 1960 με την προσπάθεια να κατασκευαστούν τα πρώτα προσροφητικά υλικά. Τα πρώτα αποτελέσματα ήταν αρκετά ενθαρρυντικά και γι' αυτό το λόγο το ενδιαφέρον των ερευνητών ήταν αυξημένο. Στις αρχές της δεκαετίας του 1980 ήταν εμπορικά διαθέσιμες οι πρώτες μορφές των υλικών.

Είναι μία τεχνική που βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις τριών παραγόντων: του προσροφητικού υλικού, των υπό ανίχνευση ενώσεων και του διαλύτη. Οι υπό ανίχνευση ενώσεις πρέπει να έλκονται περισσότερο από το προσροφητικό υλικό παρά από το διαλύτη (*Zwir-Ferenc and Biziuk 2006*).

Σήμερα η τεχνική εφαρμόζεται σε μεγάλο τμήμα της έρευνας (βλέπε 2^ο κεφάλαιο) και αποτελεί μια από τις ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές για τον προσδιορισμό πολλών οργανικών ρυπαντών με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα και με συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον. Με την εισαγωγή της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης στο χώρο της ανάλυσης ξεπεράστηκαν πολλά προβλήματα που ήταν συνδυσασμένα με την υγρή-υγρή εκχύλιση, όπως προβλήματα μη ολοκληρωτικού διαχωρισμού των δυο φάσεων, ο σχηματισμός γαλακτωμάτων, οι χαμηλές ανακτήσεις, η χρήση ακριβών υάλινων σκευών και η διάθεση μεγάλων ποσοτήτων οργανικών διαλυτών. Η τεχνική αυτή είναι πιο αποτελεσματική από την υγρή-υγρή εκχύλιση, έχει υψηλότερες αποδόσεις ανακτήσεων, είναι γρήγορη και εύκολη στη χρήση της, ενώ η δυνατότητα αυτοματοποίησής της σε συνδυασμό με τη χρήση αέριας και υγρής χρωματογραφίας την έχει καθιερώσει σε πολλές εφαρμογές τα τελευταία χρόνια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Η τεχνική SPE ή όπως κάποιες φορές αναφέρεται ως εκχύλιση υγρού-στερεού, προϋποθέτει την επαφή του υγρού δείγματος με μία στερεή φάση (ή απορροφητικό υλικό) όπου οι προς ανάλυση ουσίες δεσμεύονται εκλεκτικά στην επιφάνεια της στερεής φάσης (*Moors et al 1994*). Η στερεή φάση στη συνέχεια έρχεται σε επαφή με έναν διαλύτη-εκλουστή ή μίγμα διαλυτών-εκλουστών που εκλεκτικά θα εκροφήσει τις ουσίες από το υλικό στο οποίο αρχικά είχαν δεσμευθεί. Η διεργασία αυτή γίνεται συνήθως σε μικροστήλες ή δίσκους οι οποίοι μοιάζουν με απλά φίλτρα διήθησης (*Dean 1998*). Η όλη διεργασία πραγματοποιείται με τη βοήθεια αντλίας κενού. Το προσροφητικό υλικό θα πρέπει να επιλέγεται προσεκτικά για να μπορεί να κατακρατεί τις ουσίες που μας ενδιαφέρει να προσδιορίσουμε, αντίθετα με άλλες ουσίες που είναι εκτός του πεδίου ενδιαφέροντος και ενδέχεται να συνυπάρχουν στο δείγμα. Μετά το πέρασμα του διαλύτη-εκλουστή ο οποίος συλλέγεται, ακολουθεί διαδικασία συμπύκνωσης που οδηγεί στο τελικό εκχύλισμα και στην ανάλυση.

Τα απορροφητικά υλικά των δίσκων μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες (*Dean 1998*):

1. Κανονικής φάσης.
2. Ανάστροφης φάσης.
3. Ιοντοανταλλαγής.

Η επιλογή του κατάλληλου υλικού εξαρτάται από την κατανόηση και γνώση των μηχανισμών αλληλεπίδρασης μεταξύ του προσροφητικού υλικού και των ουσιών που μας ενδιαφέρουν (*Zwir-Ferenc and Biziuk 2006*). Πρέπει δηλαδή να γνωρίζουμε τις υδροφοβικές, πολικές ή ιοντικές ιδιότητες και των δύο. Οι πιο κοινοί μηχανισμοί συγκράτησης στα υλικά SPE βασίζονται στις δυνάμεις van der Waals (μη πολικές αλληλεπιδράσεις), τους δεσμούς υδρογόνου, τις δυνάμεις διπόλου-διπόλου (πολικές αλληλεπιδράσεις) και τις αλληλεπιδράσεις ανιόντος-κατιόντος (ιοντικές αλληλεπιδράσεις).

Κάθε υλικό προσφέρει ένα μοναδικό μίγμα ιδιοτήτων το οποίο μπορεί να εφαρμοστεί σε μία μεγάλη γκάμα εφαρμογών. Υπάρχουν γενικά οι ακόλουθες θεωρίες για αυτές τις αλληλεπιδράσεις :

Αλληλεπιδράσεις ανάστροφης φάσης : προϋποθέτουν μια πολική ή μέτρια πολική κινητή φάση και μία μη πολική σταθερή φάση. Οι ενώσεις που ενδιαφέρουν είναι μέτρια προς μη πολικές. Η συγκράτηση των οργανικών ενώσεων από πολικά διαλύματα (π.χ. νερό) σε τέτοια υλικά SPE οφείλεται κυρίως

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4° : Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

σε ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των δεσμών C-H της ένωσης και των χαρακτηριστικών ομάδων της προσροφητικής επιφάνειας. Αυτές οι μη πολικές – μη πολικές ελκτικές δυνάμεις κοινώς ονομάζονται «δυνάμεις van der Waals» ή «δυνάμεις διασποράς». Ο μη πολικός διαλύτης ο οποίος μπορεί να εξασθενήσει τις δυνάμεις μεταξύ του προσροφητικού υλικού και των ενώσεων, χρησιμοποιείται ως εκλουστής των προσροφημένων ουσιών από το υλικό του δίσκου. Τα ακόλουθα υλικά χρησιμοποιούνται ως υλικά ανάστροφης φάσης:

- υλικά με βάση τον άνθρακα,
- υλικά με βάση πολυμερή,
- υλικά επικαλυμένα με πολυμερή και πυριτικά συνδετικά υλικά.

Αλληλεπιδράσεις κανονικής φάσης : προϋποθέτουν διαχωρισμό πολικών ενώσεων σε ημι- ή μη-πολική κινητή φάση (π.χ. ακετόνη, χλωριωμένους διαλύτες, εξάνιο) και μια πολική σταθερή φάση. Η συγκράτηση των ενώσεων υπό αυτές τις συνθήκες οφείλεται κατά κύριο λόγο στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολικών χαρακτηριστικών ομάδων των ενώσεων και των πολικών ομάδων της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις περιλαμβάνουν τους δεσμούς υδρογόνου και δεσμούς π-π. Μία ένωση που δεσμεύθηκε με τέτοιους μηχανισμούς εκλύεται με κινητή φάση αυξημένης πολικότητας.

Τα υλικά SPE ιοντοανταλλαγής χρησιμοποιούνται για ενώσεις που βρίσκονται σε διάλυμα. Τα ανιόντα μπορούν να διαχωριστούν μέσω μιας αλειφατικής τεταρτοταγούς αμίνης που είναι δεσμευμένη στην πυριτική επιφάνεια, ενώ τα κατιόντα μέσω των όξινων χαρακτηριστικών ομάδων. Ο κύριος μηχανισμός συγκράτησης είναι η ηλεκτροστατική έλξη των φορτισμένων ομάδων των ενώσεων με τις φορτισμένες ομάδες του υλικού που βρίσκεται δεσμευμένο στην πυριτική επιφάνεια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Πίνακας 4.1: Προσροφητικά υλικά και μηχανισμοί διαχωρισμού για εκχυλίσεις δια της στερεάς φάσης (*Zwir-Ferenc and Biziuk 2006*).

Προσροφητικό υλικό	Χημική δομή προσροφητικού	Τύπος ενώσεων προς εκχύλιση	Διαλύτες	Διαλύτες έκλουσης
Ανάστροφη φάση				
Δεκαοκτύλιο (C ₁₈)	-(CH ₂) ₁₇ CH ₃	Μη πολικές	Μεθανόλη/νερό, ακετονιτρίλιο/ Νερό	Για μη πολικές ενώσεις : εξάνιο, χλωροφόρμιο. Για πολικές ενώσεις : μεθανόλη
Οκτύλιο (C ₈)	-(CH ₂) ₇ CH ₃			
Αιθύλιο (C ₂)	-CH ₂ CH ₃			
Κυκλοεξύλιο	-CH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₁₂			
Φαινύλιο	-CH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₆			
Κανονική φάση (προσδεμένη)				
Κυάνιο (CN)	-(CH ₂) ₃ CN	Ελαφρά-μέτρια-ισχυρά πολικές	Εξάνιο, χλωροφόρμιο	Μεθανόλη
Αμίνη (NH ₂)	-(CH ₂) ₃ NH ₂			
Διόλη (COHCOH)	(CH ₂) ₃ OCH ₂ CH OHCH ₂ OH			
Κανονική φάση (προσρόφηση)				
Γη διατόμων	-SiOH	Ελαφρά-μέτρια-ισχυρά πολικές	Εξάνιο, χλωροφόρμιο	Μεθανόλη
Πυριτική γέλη	-SiOH			
Florisil	Mg ₂ SiO ₃			
Αλουμίνα	Al ₂ O ₃			
Ιοντοανταλλάκτες (ανιόντων – κατιόντων)				
Αμίνη (NH ₂)	-(CH ₂) ₃ NH ₂ ⁺	Ανταλλάκτες ανιόντων – οξέα.	Νερό ή ρυθμιστικό διάλυμα με pH=pKa+2.	1) Ρυθμιστικό διάλυμα με pH=pKa+2 2) ουδέτερο pH 3) διαλύτης με μεγάλη ιοντική ισχύ
1 ^ο / 2 ^ο αμίνη (NH/NH ₂)	-(CH ₂) ₃ NH ⁺ CH ₂ CH ₂ NH ₂			
4 ^ο αμίνη (N ⁺)	-(CH ₂) ₃ N ⁺ (CH ₃) ₃			
Καρβοξυλικό οξύ (COOH)	-(CH ₂) ₂ COO ⁻	Ανταλλάκτες κατιόντων – βάσεις.	Νερό ή ρυθμιστικό διάλυμα με pH=pKa-2.	1) ρυθμιστικό διάλυμα με pH=pKa-2 2) ουδέτερο pH 3) διαλύτης με μεγάλη ιοντική ισχύ
Προπυλ-σουλφονικό οξύ (SO ₂ OH)	-(CH ₂) ₃ SO ₂ O ⁻			
Αρωματικό σουλφονικό οξύ (ArSO ₂ OH)	-(CH ₂) ₃ -C ₆ H ₆ - SO ₂ O ⁻			

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4° : Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Ανεξάρτητα με τον τύπο εφαρμογής (μικροστήλες ή δίσκοι) που θα επιλεγεί, η τεχνική SPE είναι παρόμοια και περιλαμβάνει πέντε βήματα. Κάθε βήμα χαρακτηρίζεται από τη φύση και τον τύπο του διαλύτη ο οποίος με τη σειρά του εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του προσροφητικού υλικού και του δείγματος (Dean 1998):

1. Διαβροχή ή ενεργοποίηση (Liška et al 1989) του προσροφητικού υλικού. Το προσροφητικό υλικό πρέπει να έρθει σε επαφή με έναν διαλύτη ο οποίος έχει την ικανότητα να αποδεσμεύσει εν μέρει τις ενεργές ομάδες του προσροφητικού υλικού οι οποίες δημιουργούν ένα πλέγμα «κεραιών» προς την ελεύθερη επιφάνεια. Το βήμα αυτό διασφαλίζει την αποτελεσματική επαφή της ενσωματωμένης φάσης με τις προς ανάλυση ενώσεις στο βήμα της προσρόφησης. Είναι σημαντικό το προσροφητικό υλικό να παραμείνει υγρό στα επόμενα δύο βήματα. Κακή εφαρμογή του σταδίου αυτού θα οδηγήσει σε χαμηλές ανακτήσεις. Μη πολικά ή ιοντοανταλλάκτες προσροφητικά υλικά μπορούν να διαβραχούν με 5 ως 10 mL ενός διαλύτη αναμίξιμου με το νερό όπως η μεθανόλη.
2. Διαμόρφωση του προσροφητικού υλικού. Μία ποσότητα 5 ως 10 mL ενός διαλύτη ή ενός ρυθμιστικού διαλύματος παρόμοιου με το δείγμα πρέπει να περάσει από τη μικροστήλη ή το δίσκο. Παράλληλη ή κακή εφαρμογή του σταδίου αυτού μπορεί να οδηγήσει σε μη αποτελεσματικές ανακτήσεις.
3. Διέλευση ή εφαρμογή (Liška et al 1989) του δείγματος. Το δείγμα περνάει μέσω της στήλης ή του δίσκου με ελεγχόμενο ρυθμό ροής. Πολλές φορές είναι απαραίτητο να τροποποιήσουμε κάποιες παραμέτρους του δείγματος για να είναι συμβατές με τη διαδικασία. Τέτοιοι παράμετροι είναι το pH, η πολικότητα ή το ιξώδες.
4. Έκπλυση του προσροφητικού υλικού για να απομακρυνθούν ανεπιθυμητές ουσίες. Με τη διέλευση από τη στήλη ή το δίσκο ενός κατάλληλου διαλύτη εκπλένεται η επιφάνεια από μη επιθυμητά συστατικά του δείγματος που ενδέχεται να παρεμποδίζουν τη διαδικασία, ενώ ταυτόχρονα οι ενώσεις που μας ενδιαφέρουν παραμένουν προσροφημένες.

5. Έκλυση των επιθυμητών ενώσεων με κατάλληλο διαλύτη-εκλουστή.
Στο τελευταίο βήμα οι ενώσεις εκροφώνται από το προσροφητικό υλικό με το πέρασμα ενός κατάλληλου διαλύτη-εκλουστή.

4.2 Παράμετροι που επηρεάζουν την εκχύλιση SPE

4.2.1 Η επίδραση του pH στην εκχύλιση SPE

Η σημασία του pH στην εκχύλιση SPE είναι πολύ μεγάλη. Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται στις διαδικασίες SPE έχουν μεγάλο εύρος τιμών pH. Τα πυριτικής βάσης υλικά συνήθως έχουν ένα σταθερό εύρος τιμών pH από 2 ως 7.5 και σε επίπεδα έξω από αυτά τα όρια η προσδεσμένη φάση είναι δυνατό να υδρολυθεί ή να αποσυνδεθεί από την επιφάνεια ή να καταστραφεί εντελώς. Για το λόγο αυτό συνιστώνται τιμές pH μεταξύ 2 και 8. Συνήθως τα διαλύματα στις διαδικασίες SPE, έχουν πολύ μικρό χρόνο επαφής με το προσροφητικό υλικό. Το γεγονός ότι οι δίσκοι ή οι μικροστήλες SPE είναι μιας χρήσης μας δίνει την ευκαιρία να ρυθμίζουμε το pH στη βέλτιστη τιμή για τη διαδικασία εκχύλισης συγκεκριμένων ενώσεων με συγκεκριμένο εκλουστή.

Όσον αφορά τον τύπο της εκχύλισης η επίδραση του pH είναι πιο σημαντική κατά την εκχύλιση SPE με ιοντοανταλλαγή. Στην περίπτωση αυτή η τιμή του pH του διαλύματος θα πρέπει να είναι πολύ προσεκτικά ρυθμισμένη, έτσι ώστε οι ιονισμένες ενώσεις να είναι αντίθετα φορτισμένες από τις χαρακτηριστικές ομάδες της επιφάνειας του υλικού προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική συγκράτηση των ενώσεων. Εξίσου σημαντική είναι η επίδραση του pH και στην περίπτωση που η εκχύλιση πραγματοποιείται μέσω ανάστροφης φάσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις είναι απαραίτητη η ρύθμιση του pH του δείγματος ώστε να εξασφαλιστεί η μοριακή μορφή των ενώσεων που εκχυλίζονται και έτσι να επιτευχθεί αποτελεσματική συγκράτηση από τη στερεή φάση (*Pichon 2000, St-Amand and Girard 2004*), ενώ σημαντική θεωρείται η τιμή του pH του διαλύματος στην περίπτωση που οι προς ανίχνευση ουσίες υπάρχει περίπτωση να αλλοιώνονται σε κάποιες περιοχές οξύτητας, π.χ, να υδρολύονται σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον (*Ballesteros and Parrado 2004, Zhou et al 2006*). Π.χ. η ουσία thiamethoxam υδρολύεται σε αλκαλικό περιβάλλον, γι'αυτό και η ανάκτησή

της σε τιμές pH πάνω από 5 στην εργασία των *Zhou et al (2006)* εμφανίζει κάθετη πτώση, ενώ οι ουσίες imidacloprid και acetamiprid που συνεκχυλίζονται δεν παρουσιάζουν σημαντική διαφοροποίηση.

Κατά την εκχύλιση κανονικής φάσης η επίδραση του pH είναι λιγότερο σημαντική, αφού οι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην περίπτωση αυτή είναι λιγότερο πολικοί από το νερό.

4.2.2 Η επίδραση του όγκου του δείγματος.

Ο όγκος του δείγματος παίζει σίγουρα σημαντικό ρόλο στην ανάκτηση της τεχνικής SPE. Με δεδομένο ότι είναι πολύ πιθανό οι ενώσεις που προσπαθούμε να ανιχνεύσουμε να βρίσκονται σε πάρα πολύ μικρές ποσότητες στα περιβαλλοντικά δείγματα, είναι απαραίτητη η εκχύλιση μεγάλων όγκων δειγμάτων για να είναι εφικτή η ανίχνευση των ενώσεων αυτών.

Τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση δια της στερεάς φάσης έχουν ένα συγκεκριμένο συντελεστή συγκράτησης των ενώσεων σε σχέση με τον όγκο του νερού που διέρχεται μέσα από τη στήλη ή το δίσκο εκχύλισης. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι υπάρχει ένας μέγιστος όγκος δείγματος από τον οποίο μπορεί να επιτευχθεί 100% ανάκτηση για μια συγκεκριμένη ένωση, και πέρα από τον οποίο η ένωση δεν μπορεί να συγκρατηθεί πλέον στο προσροφητικό υλικό. Ο όγκος αυτός ονομάζεται «όγκος διακοπής» (breakthrough volume). Το μέγεθος αυτό μπορεί να έχει και θεωρητική βάση ή να συνιστάται κάποιο εύρος βέλτιστων όγκων από τον κατασκευαστή του προσροφητικού υλικού, αλλά πολλοί ερευνητές θεωρούν ότι θα πρέπει η κάθε εφαρμογή να βελτιστοποιείται ως προς αυτόν τον παράγοντα (*Vidal et al 2000, Masquéet al 1997, Stepnowski 2005, Zhou et al 2006, St-Amand and Girard 2004*).

4.2.3 Παρεμποδίσεις από άλλες ενώσεις που συνυπάρχουν στο δείγμα

Θα μπορούσε κανείς εύκολα να σκεφτεί ότι η ύπαρξη διαλυμένων σωματιδίων στο δείγμα, όπως για παράδειγμα διαλυμένος οργανικός άνθρακας ή γενικά άλλες οργανικές ενώσεις (αλκάνια, αλκένια, αντιοξειδωτικά κλπ) (*Johnson et al 1991, Durand and Barceló 1993, Renew and Huang 2004*), είναι πολύ πιθανό

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

να οδηγήσει σε σημαντικά μειωμένες ανακτήσεις για τις υπό ανίχνευση ενώσεις, όπως για παράδειγμα τα φυτοφάρμακα. Οι παρεμποδίσεις αυτές αποδίδονται στον ανταγωνισμό μεταξύ των μη πολικών φυτοφαρμάκων και άλλων υδρόφοβων ομάδων που περιέχονται στο δείγμα για την κάλυψη των ενεργών θέσεων του προσροφητικού υλικού (*Sabik et al 2000*).

Αρνητική επίδραση στην απόδοση της μεθόδου έχει και η παρουσία αιωρούμενων στερεών. Έχει παρατηρηθεί ότι οι χουμικές ενώσεις στο νερό αυξάνουν τη φαινόμενη διαλυτότητα ορισμένων φυτοφαρμάκων λόγω των δεσμών που δημιουργούν με αυτά, οι οποίοι μπορεί να είναι ομοιοπολικοί, δεσμοί υδρογόνου ή ηλεκτροστατικής φύσεως. Οι χουμικές ενώσεις προσροφούνται στα αιωρούμενα στερεά αποτελώντας το οργανικό μέρος της αιωρούμενης φάσης (*Carter and Suffet 1982, Landrum et al 1984, Chiou et al 1986*). Ωστόσο, η παρεμπόδιση των χουμικών και φουλβικών στην εκχύλιση των φυτοφαρμάκων από το νερό μπορεί να περιοριστεί με τη χρήση πολυμερικών προσροφητικών υλικών σε pH 7 έναντι των υλικών C₁₈ σε pH 3 (*Barceló and Hennion 1997, Pichon et al 1998*).

4.2.4 Επίδραση της ιονικής ισχύος του δείγματος

Σε δείγματα με αυξημένη ιοντική ισχύ, όπως για παράδειγμα στο θαλασσινό νερό ή το νερό των εκβολών, οι ανακτήσεις της SPE αυξάνονται λόγω της εξασθένησης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των απεντοπισμένων μορίων και του νερού (*Stepnowski 2005, Åkerblom 1985, Schuette et al 1990*). Οι *Kang et al (2007)* εξετάζουν την επίδραση της ιοντικής ισχύος με προσθήκη αλάτων νατρίου σε δείγματα ανθρώπινου πλάσματος. Οι *Bastelleros και Parrado (2004)* παρατηρούν ότι η ιοντική ισχύς με προσθήκη KNO₃ πάνω από 1,5M δεν έχει επίδραση στη διαδικασία. Ωστόσο έχει αναφερθεί μηδενική ή μειωμένη επίδραση της αλατότητας στην SPE μέσω φάσης C₁₈, για ένα ευρύ φάσμα οργανικών ενώσεων (*Sabik et al 2000*).

Πολλές άλλες εργασίες εξετάζουν την επίδραση της προσθήκης κάποιου άλατος στη διαδικασία όπως οι *Dores et al (2006)* ή οι *St-Amand και Girard (2004)* που διαπιστώνουν ότι η προσθήκη NaCl βοηθάει την εκχύλιση μειώνοντας τη διαλυτότητα των υπό ανίχνευση ενώσεων στο νερό.

4.2.5 Επίδραση του ρυθμού ροής του δείγματος

Είναι ένας παράγοντας που πρέπει κανείς να λάβει σοβαρά υπ' όψη του κατά την εκχύλιση. Οι προδιαγραφές του κατασκευαστή των μικροστηλών ή δίσκων είναι πάντα μια χρήσιμη πληροφορία. Πολλές εργασίες αναφέρουν ότι έχουν συμπεριλάβει την παράμετρο αυτή στις δοκιμές για βελτιστοποίηση της τεχνικής που εφαρμόζουν. Οι *Zhou et al (2006)* δοκιμάζουν ρυθμούς ροής από 2 ως 14 mL/min, τα αποτελέσματα δείχνουν καλύτερα για ρυθμό 5 mL/min χωρίς ωστόσο να εμφανίζεται πολύ μεγάλη διαφοροποίηση στις υπόλοιπες τιμές.

4.3 Εφαρμογές της τεχνικής στη βιβλιογραφία

Είναι σχεδόν περιττό να αναφερθούμε στην ευρύτητα της χρησιμοποίησης της τεχνικής SPE για τον προσδιορισμό φυτοφαρμάκων σε υδατικά δείγματα. Για το λόγο αυτό θα περιοριστούμε σε μια περιήγηση της βιβλιογραφίας με σκοπό να περιγράψουμε τα ειδικά χαρακτηριστικά των εφαρμογών που κυριαρχούν, εστιάζοντας σε προσδιορισμούς φυτοφαρμάκων.

Οι *Moltó et al (1991)*, προσδιορίζουν τριαζίνες και οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα σε υδατικά δείγματα με χρήση στηλών SPE C₁₈, με όγκο νερού 1 L, έκλουση των ενώσεων με οξικό αιθυλεστέρα και προσδιορισμό σε αέρια χρωματογραφία. Σχολιάζουν τελικά ότι τα αποτελέσματα της τεχνικής αυτής είναι σε καλή συμφωνία με αυτά που προέκυψαν ύστερα από εφαρμογή της κλασικής υγρής-υγρής εκχύλισης.

Οι *Dores et al (2006)*, στην προσπάθειά τους για εφαρμογή μιας μεθόδου προσδιορισμού ζιζανιοκτόνων σε επιφανειακά και υπόγεια νερά, καταλήγουν σε τεχνική SPE με στήλες C₁₈, οι οποίες ενεργοποιούνται με μεθανόλη και νερό και η έκλουση γίνεται με οξικό αιθυλεστέρα.

Οι *Laabs et al (2002)* προσδιορίζουν φυτοφάρμακα σε νερά, ιζήματα και βρόχινο νερό και για την περίπτωση των νερών επιλέγουν την τεχνική SPE με μικροστήλες C₁₈ οι οποίες ενεργοποιούνται με οξικό αιθυλεστέρα, μεθανόλη και νερό κατά σειρά και εκλούουν τις προσροφημένες ενώσεις με μίγμα εξανίου-οξικού αιθυλεστέρα. Στο ίδιο προσροφητικό υλικό και τον ίδιο εκλουστή αλλά με

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

ενεργοποίηση με μεθανόλη και νερό καταλήγουν και οι : *Moltó et al (1991)*, *Dores et al (2006)*, *López-Blanco et al (2006)* και *Dousset et al (2004)*.

Οι *Ballesteros και Parrado (2004)* στην προσπάθεια ανίχνευσης οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων σε φυσικά και πόσιμα νερά εκτιμούν ότι τα καλύτερα αποτελέσματα στα πειράματά τους επιτεύχθηκαν με προσροφητικό υλικό το C₁₈. Επίσης δοκιμάζοντας ανάμεσα σε πέντε πιθανούς εκλουστές, επιλέγουν τον οξικό αιθυλεστέρα τη μεθανόλη και την αιθανόλη ως επικρατέστερους. Από τους τρεις μάλιστα συγκριτικά ικανοποιητικότερα αποτελέσματα δίνει ο οξικός αιθυλεστέρας.

Οι *Kuster et al (2006)* κάνοντας μια ανασκόπηση των τότε πρόσφατων σχετικών εργασιών αναφέρουν ότι στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητικό υλικό το C₁₈ για προσδιορισμό φυτοφαρμάκων σε υδατικά δείγματα.

Οι *Otto et al (2006)* χρησιμοποιούν την τεχνική SPE με δίσκους C₁₈ για τον προσδιορισμό του ζιζανιοκτόνου terbutylazine σε δείγματα υπόγειων υδάτων της βορειοανατολικής Ιταλίας.

Επίσης οι *Miliadis και Malatou (1997)* χρησιμοποιούν δίσκους C₁₈ με την τεχνική SPE για να προσδιορίσουν τα επίπεδα των φυτοφαρμάκων σε φυσικά νερά στον Ελληνικό χώρο.

Οι αναφορές σε παρόμοιες εργασίες είναι πολλές και καταδεικνύουν την καταλληλότητα της εφαρμοζόμενης μεθόδου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΕΔΑΦΟΣ – ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

5.1 Γενικά

Οι διεργασίες που αφορούν την τύχη των αγροχημικών ουσιών συμβαίνουν κατά κύριο λόγο στο έδαφος. Τα φυτοφάρμακα αν και δεν είναι πάντοτε άμεσα εφαρμόσιμα στο έδαφος και μία υπολογίσιμη ποσότητά τους ενδέχεται να χαθεί μέσω εξάτμισης, ωστόσο τελικά καταλήγουν στο έδαφος είτε άμεσα είτε έμμεσα μέσω του νερού της βροχής ή της μεταφοράς τους μέσω των φυτών ή της ενσωμάτωσης στο έδαφος με τα υπολείμματα της παραγωγής (*Wauchope et al 2002*).

Το τρίγωνο φυτοφάρμακο – έδαφος – νερό είναι πολύ στενά συνδεδεμένο για τον παραπάνω λόγο αλλά και λόγω της άμεσης σύνδεσης του εδάφους με το νερό. Ότι δε δεσμεύεται ισχυρά με το έδαφος και δε διασπάται, αργά ή γρήγορα θα καταλήξει στα επιφανειακά ή υπόγεια νερά. Όποιος και να είναι ο προορισμός τους μας ενδιαφέρει το τι περιέχουν, το αν έχουν ρυπανθεί από φυτοφάρμακα (και όχι μόνο). Για το λόγο αυτό ενδιαφέρει και η συμπεριφορά και η τύχη των φυτοφαρμάκων στο έδαφος. Από τη στιγμή που το φυτοφάρμακο βρεθεί στο έδαφος, κατανέμεται μεταξύ της υδατικής και της στερεάς φάσης του. Ο βαθμός προτίμησης του φυτοφαρμάκου στη μία ή στην άλλη φάση επιδρά στη συμπεριφορά του, αν δηλαδή θα είναι ανθεκτικό ή όχι, αν θα έχει την τάση να μεταφερθεί προς τον υδροφόρο ορίζοντα και να καταστεί ρύπος ή όχι, ή τελικά αν θα είναι αποτελεσματικό ή όχι. Αντίθετα με ότι συμβαίνει στο νερό ή στην ατμόσφαιρα, τα φυτοφάρμακα παρουσιάζουν την τάση να παραμένουν περισσότερο στο έδαφος, όπου γενικά αποδομούνται ή διαλύονται πιο αργά (*Navarro et al 2007*). Είναι προφανής η σπουδαιότητα των φαινομένων αυτών κυρίως για το περιβάλλον, γι' αυτό το λόγο τις τελευταίες δεκαετίες μελετώνται εντατικά (*Wauchope et al 2002, Navarro et al 2007*).

Το έδαφος αποτελείται από σωματίδια διαφόρων μεγεθών, ανάμεσα στα οποία δημιουργούνται δαιδαλώδη κενά με μεγάλη ποικιλία μεγέθους πόρων. Σε

ένα υγιές καλλιεργούμενο έδαφος στα κενά αυτά υπάρχει μια υδατική φάση που περιέχει διάφορες ουσίες και ζωντανούς οργανισμούς, φυτικούς ή ζωικούς.

Στα υδατικά συστήματα ένα φυτοφάρμακο μπορεί να φτάσει με διάφορους τρόπους, όπως με απώλεια κατά την εφαρμογή, με το απρόσεκτο πλύσιμο του εξοπλισμού, ή με φυσικές διεργασίες που θα δούμε παρακάτω. Όπως και αν έχει φτάσει στο νερό η δραστική ουσία, μπορεί να προκαλέσει πολλά οικολογικά προβλήματα. Τα φυτοφάρμακα διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την τοξικότητα. Έτσι γενικά μιλώντας μπορούμε να πούμε ότι τα εντομοκτόνα βλάπτουν κυρίως τα ψάρια και τα ασπόνδυλα, ενώ τα ζιζανιοκτόνα έχουν βλαπτικές επιπτώσεις κυρίως στα υδρόβια φυτά (*Long et al 2010*).

Αν θέλουμε να μελετήσουμε τη συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων μέσα σε αυτό το περιβάλλον θα πρέπει πρώτα από όλα να το κατανοήσουμε και αυτό είναι ιδιαίτερα πολύπλοκο. Οι προσπάθειες για εκτίμηση της συμπεριφοράς μιας ουσίας στο έδαφος ως συνδυασμός των αλληλεπιδράσεων της με τα συστατικά του εδάφους, έχει περιορισμένη επιτυχία. Μετά από πολλά χρόνια εντατικών ερευνών της συμπεριφοράς των φυτοφαρμάκων και της δέσμευσής τους από το έδαφος, αν κάποιος θέλει να γνωρίζει ακριβώς το βαθμό δέσμευσης ενός συγκεκριμένου φυτοφαρμάκου σε ένα συγκεκριμένο έδαφος θα πρέπει να πειραματιστεί.

Οι παράγοντες που παίζουν πρωτεύοντα ρόλο στην τύχη και συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον, μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες:

1. Ιδιότητες της δραστικής ουσίας.
2. Ιδιότητες του εδάφους.
3. Ιδιότητες του πλησιέστερου υγρότοπου.
4. Συνθήκες στο σημείο εφαρμογής (κλιματολογικές, μορφολογικές).
5. Πρακτικές διαχείρισης.

Στην προσπάθεια κατανόησης και εμβάθυνσης του θέματος , θα μιλήσουμε στη συνέχεια πιο αναλυτικά για τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και τους παράγοντες που τις επηρεάζουν.

5.2 Σημαντικές παράμετροι

Θα αναφερθούμε εδώ σε ιδιότητες των δραστικών ουσιών που χαρακτηρίζουν τη συμπεριφορά τους στο περιβάλλον. Αυτές είναι:

- ✓ Η διαλυτότητα τους στο νερό.
- ✓ Η σταθερά κατανομής (K_d) και ο συντελεστής δέσμευσης οργανικού άνθρακα του εδάφους (K_{oc}).
- ✓ Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης.
- ✓ Η παράμετρος GUS (groundwater ubiquity score).
- ✓ Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow}).
- ✓ Η σταθερά του νόμου του Henry (K_H).
- ✓ Η τάση ατμών.

5.2.1 Σταθερά κατανομής (K_d)

Ο βαθμός δέσμευσης μιας ουσίας στο έδαφος χαρακτηρίζεται από μια σταθερά κατανομής K_d . Η σταθερά αυτή υπολογίζεται πειραματικά. Μία ποσότητα εδάφους [m_s (g)] προστίθεται σε έναν όγκο νερού [V (mL)] ή αραιού υδατικού διαλύματος όπως 0,01M $CaCl_2$. Μία ποσότητα φυτοφαρμάκου [m_p (g)] προστίθεται στα δύο συστατικά ή είχε προστεθεί στο ένα από τα δύο, ώστε η αρχική συγκέντρωσή του στην υδατική φάση να είναι:

$$C_i = \frac{m_p}{V} \quad (5.1)$$

Τα δύο συστατικά αναμιγνύονται ήπια για 2 ως 48 ώρες (το πιο συνηθισμένο είναι 24 ώρες). Αν στη συνέχεια αναλυθεί η υδατική φάση και βρεθεί η συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου σε αυτή να είναι C_e (equilibrium), τότε μπορούμε να υπολογίσουμε το K_d υποθέτοντας ότι όλη η ποσότητα (x) του φυτοφαρμάκου που δεν υπάρχει πλέον στην υδατική φάση έχει δεσμευθεί από το έδαφος:

$$K_d = \frac{x/m_s}{C_e} = \frac{V(C_i - C_e)/m_s}{C_e} \quad (5.2)$$

Ο λόγος αυτός έχει στον αριθμητή του τη συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου στο έδαφος και στον παρονομαστή την αντίστοιχη συγκέντρωση στο νερό, σε ισορροπία.

Αν προσπαθήσουμε να ερμηνεύσουμε τη φυσική σημασία της σταθεράς αυτής, θα λέγαμε ότι μεγάλες τιμές της σταθεράς δείχνουν ουσίες που δεσμεύονται ισχυρά από το έδαφος με μικρή πιθανότητα να μετακινηθούν, υδρόφοβες και ισχυρά δυσδιάλυτες. Το αντίθετο βέβαια ισχύει για μικρές τιμές της σταθεράς. Ωστόσο υπάρχουν αρκετές περιπτώσεις που η τιμή της σταθεράς και η συμπεριφορά της ένωσης παρουσιάζουν αποκλίσεις από το θεωρητικά αναμενόμενο.

Αυτό που μπορεί να εξαχθεί ως ένα γενικό συμπέρασμα από τα δεδομένα και τις μετρήσεις που υπάρχουν είναι η σχέση που συνδέει την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία και τη σταθερά K_d (Walker et al 1992, Zheng and Cooper 1996). Συγκεκριμένα αναφέρεται ότι ζιζανιοκτόνα εμφανίζουν μεγαλύτερη φυτοτοξικότητα σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία. Αυτό το συμπέρασμα οδηγεί στη σκέψη ότι η οργανική ουσία του εδάφους δρα ως μη πολική φάση (επιφάνεια) παίζοντας πρωτεύοντα ρόλο ως προσροφητικό υλικό στο έδαφος, έλκοντας τα φυτοφάρμακα που είναι κατά κύριο λόγο μη πολικά.

5.2.2 Συντελεστής δέσμευσης οργανικού άνθρακα του εδάφους (K_{oc})

Μία ακόμη χρήσιμη παράμετρος για την εκτίμηση της συμπεριφοράς των φυτοφαρμάκων στο έδαφος, που προσπαθεί να συνδυάσει την παραπάνω συσχέτιση, είναι ο «συντελεστής δέσμευσης οργανικού άνθρακα του εδάφους» (K_{oc}). Ο τρόπος προσδιορισμού της οργανικής ουσίας του εδάφους δίνει αποτέλεσμα που δεν είναι ακριβές αφού υπολογίζεται έμμεσα. Για το λόγο αυτό στον τύπο υπολογισμού του K_{oc} πρέπει να χρησιμοποιούμε το κλάσμα του οργανικού άνθρακα στο έδαφος (F_{oc}):

$$K_{oc} = \frac{K_d}{F_{oc}} \quad (5.3)$$

Το K_{oc} χρησιμοποιείται διεθνώς ως μέτρο της δυναμικής της κινητικότητας των φυτοφαρμάκων στο έδαφος (Zheng and Cooper 1996) και σύγκρισης με άλλες ουσίες, είναι δε ανεξάρτητο από τον τύπο του εδάφους. Όταν είναι γνωστή αυτή η παράμετρος μετά από πειραματικά ευρεθείσες τιμές για το K_d και το F_{oc} , για μία δεδομένη ουσία, τότε είναι γνωστή για την ίδια ουσία και για οποιοδήποτε άλλο έδαφος γνωρίζουμε το κλάσμα οργανικού άνθρακα F_{oc} .

Οι παράμετροι K_d και K_{OC} είναι βασικές παράμετροι που χρησιμοποιούνται από τους επιστήμονες που ασχολούνται με τα φυτοφάρμακα για να περιγράψουν τη συμπεριφορά και να προβλέψουν την τύχη των ουσιών αυτών στο περιβάλλον (Chen et al 2004).

5.2.3 Ισόθερμες προσρόφησης

Μία τεχνική ευρύτατης χρήσης για εκτίμηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ φυτοφαρμάκου και εδάφους, είναι ο υπολογισμός των ισόθερμων προσρόφησης, της σχέσης δηλαδή μεταξύ των συγκεντρώσεων μιας ουσίας που έχει προσροφηθεί από τα σωματίδια του εδάφους (C_a) και της συγκέντρωσης της ίδιας ουσίας που βρίσκεται σε ισορροπία με το έδαφος (C_e) σε μία σταθερή θερμοκρασία. Ο υπολογισμός των ισόθερμων προσρόφησης βασίζεται σε πειραματικά δεδομένα. Κατά τους Giles et al (1960), οι ισόθερμες προσρόφησης ταξινομούνται σε τέσσερις κατηγορίες (L, S, C και H) σύμφωνα με το γεωμετρικό σχήμα που σχηματίζουν.

Πολλά μαθηματικά μοντέλλα έχουν προταθεί για να περιγράψουν τις ισόθερμες προσρόφησης, με δύο από αυτά να είναι τα πιο διαδεδομένα. Ένα από αυτά είναι το μοντέλο του Freundlich (1909) που δίνεται από τον τύπο:

$$\ln C_a = \ln K + n \ln C_e \quad (5.4)$$

όπου: K , n είναι σταθερές που σχετίζονται με τη χωρητικότητα και την ένταση της διεργασίας. Το συγκεκριμένο μοντέλο χρησιμοποιείται ευρύτατα (Chen et al 2004, Finocchiaro et al 2004, Zheng and Cooper 1996, Allen and Walker 1987 κ.α.) για να περιγράψει τα φαινόμενα της προσρόφησης – εκρόφησης οργανικών ουσιών.

Το δεύτερο είναι το μοντέλο του Langmuir (1918) που δίνεται από τον τύπο:

$$C_e / C_a = C_e / C_m + 1 / C_m K \quad (5.5)$$

όπου: C_m είναι η ποσότητα που απορροφήθηκε και

K : είναι μια σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης.

5.2.4 Παράμετρος GUS (groundwater ubiquity score)

Πολλοί επιστήμονες (*Zheng and Cooper 1996, Kerle et al 2007 κ.α.*) , στην προσπάθεια για εκτίμηση του κινδύνου ρύπανσης των υπόγειων υδάτων από μία δραστική ουσία λόγω έκπλυσης, χρησιμοποιούν το μοντέλο που προτάθηκε από τον *Gustafson (1989)*. Το μοντέλο αυτό περιλαμβάνει σε μία σχέση δύο δείκτες - παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά του φυτοφαρμάκου, το K_{oc} για την προσρόφηση και το $T_{1/2}$ (χρόνος ημιζωής) για τη διάσπαση:

$$GUS = \log\left(T_{1/2}\right) \times (4 - \log K_{oc}) \quad (5.6)$$

Σύμφωνα με τις τιμές της παραμέτρου GUS (Groundwater Ubiquity Score), ο *Gustafson* ταξινομήσε την τάση μιας ουσίας προς την έκπλυση:

- Όταν $GUS < 1.8$ η ουσία ταξινομείται στις μη έχοντες τάση προς έκπλυση.
- Όταν $GUS > 2.8$ η ουσία ταξινομείται σε αυτές που είναι πολύ πιθανό να παρουσιάσουν κίνδυνο ρύπανσης λόγω έκπλυσης.
- Στην περιοχή τιμών από 1.8 ως 2.8 οι ουσίες βρίσκονται σε μια ενδιάμεση κατάσταση, η οποία όμως ανάλογα με τη συγκεκριμένη κάθε φορά τιμή επιδέχεται σχετικής ερμηνείας. Συνήθως για αυτές τις τιμές η εκτίμηση αναφέρει μια μέση τάση έκπλυσης.

5.2.5 Συντελεστής κατανομής οκτανόλης – νερού (K_{ow})

Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης – νερού είναι ο λόγος της συγκέντρωσης μιας χημικής ουσίας στην οκτανόλη (οργανική φάση) και το νερό (υδατική φάση) σε ισορροπία και σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία (ως λόγος ομοίων μεγεθών, δεν έχει μονάδες). Η παράμετρος αυτή μας βοηθάει στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς των χημικών ουσιών (εδώ των φυτοφαρμάκων) στο περιβάλλον, όπως για παράδειγμα η βιοσυσώρευσή τους στα ψάρια ή στα ιζήματα.

Η παράμετρος αυτή συσχετίζεται με τη διαλυτότητα μιας ουσίας στο νερό. Έτσι η διαλυτότητα στο νερό μιας χημικής ουσίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί το K_{ow} και το αντίθετο.

Οι τιμές της παραμέτρου που έχουν μετρηθεί κυμαίνονται από 10^{-3} ως 10^7 . Συνήθως εκφράζεται ως δεκαδικός λογάριθμος, οπότε η κλίμακα των τιμών της

είναι από -3 ως 7. Ουσίες με τιμή $\log K_{ow}$ μικρότερη του 1 μπορούν να θεωρούνται σχετικά υδρόφιλες, έχουν συνήθως μεγάλη διαλυτότητα στο νερό και μικρό συντελεστή προσρόφησης σε έδαφος/ίζημα. Αντίθετα ουσίες με τιμή $\log K_{ow}$ μεγαλύτερη από 4 είναι πολύ υδρόφοβες.

Για τη μέτρηση της, η προς διερεύνηση ουσία προστίθεται σε ένα μίγμα οκτανόλης – νερού με αναλογία όγκων ρυθμισμένη σύμφωνα με την αναμενόμενη τιμή του K_{ow} . Το σύστημα ανακινείται ήπια μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία. Ακολουθεί φυγοκέντρηση που είναι απαραίτητη ιδιαίτερα αν έχει δημιουργηθεί γαλάκτωμα, και στη συνέχεια χρησιμοποιείται μια κατάλληλη τεχνική για να μετρηθεί η συγκέντρωση της ουσίας στις δύο φάσεις.

Η συγκεκριμένη παράμετρος είναι χρήσιμη στην ερμηνεία της συμπεριφοράς των φυτοφαρμάκων στο σύστημα νερό – ίζημα.

5.2.6 Σταθερά του νόμου του Henry (K_H)

Ο William Henry το 1803 διατύπωσε έναν νόμο, που αποτελεί τμήμα των νόμων των αερίων. Ο νόμος αυτός λέει απλά, ότι σε δεδομένη σταθερή θερμοκρασία η ποσότητα ενός συγκεκριμένου αερίου που διαλύεται σε συγκεκριμένο όγκο ενός υγρού είναι ευθέως ανάλογο της μερικής πίεσης του αερίου που βρίσκεται σε ισορροπία με το υγρό. Ή με άλλα λόγια η διαλυτότητα του αερίου στο υγρό σε συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι ανάλογη της πίεσης του αερίου πάνω από το υγρό.

Ο νόμος αυτός εκφράζεται μαθηματικά από τη σχέση:

$$p = K_H \cdot c \quad (5.7)$$

Όπου:

p : η μερική πίεση της ουσίας στο αέριο που βρίσκεται σε ισορροπία πάνω από το υγρό διάλυμα,

K_H : η σταθερά του νόμου του Henry,

c : η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα.

Η τιμή της σταθεράς εξαρτάται από τη φύση της ουσίας, το διαλύτη και τη θερμοκρασία και συσχετίζεται όπως φαίνεται και από τον τύπο 5.7 τη μερική πίεση της ουσίας στην αέρια φάση και τη συγκέντρωσή της στο διάλυμα. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι ορισμού του νόμου του Henry που ορίζουν διαφορετικά τη σταθερά οι οποίοι εκφράζονται με διαφορετικές μονάδες μέτρησης.

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι μορφές αυτών των ορισμών του νόμου με παραδείγματα κάποιων αερίων:

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1: Κάποιες μορφές του νόμου του Henry και αντίστοιχες τιμές της σταθεράς για κάποια αέρια στοιχεία στη θερμοκρασία των 298K. (http://en.wikipedia.org/wiki/Henry's_law).

Τύπος:	$k_{H,pc} = \frac{p}{c}$	$k_{H,cp} = \frac{c}{p}$	$k_{H,px} = \frac{p}{x}$	$k_{H,cc} = \frac{c_{aq}}{c_{gas}}$
Μονάδες:	$\frac{L \cdot atm}{mol}$	$\frac{mol}{L \cdot atm}$	atm	Χωρίς διαστάσεις
O ₂	769.23	1.3×10^{-3}	4.259×10^4	3.180×10^{-2}
H ₂	1282.05	7.8×10^{-4}	7.099×10^4	1.907×10^{-2}
CO ₂	29.41	3.4×10^{-2}	0.163×10^4	0.8317
N ₂	1639.34	6.1×10^{-4}	9.077×10^4	1.492×10^{-2}
He	2702.7	3.7×10^{-4}	14.97×10^4	9.051×10^{-3}
Ne	2222.22	4.5×10^{-4}	12.30×10^4	1.101×10^{-2}
Ar	714.28	1.4×10^{-3}	3.955×10^4	3.425×10^{-2}
CO	1052.63	9.5×10^{-4}	5.828×10^4	2.324×10^{-2}

Η σταθερά του νόμου του Henry μας δίνει ένα μέτρο της τάσης της δραστηκής ουσίας να πτητικοποιηθεί από το επιφανειακό νερό.

5.2.7 Τάση ατμών

Η τάση ατμών είναι η πίεση των ατμών που βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία με τη συμπυκνωμένη φάση σε ένα κλειστό σύστημα. Όλα τα υγρά έχουν την τάση να εξατμίζονται και κάποια στερεά να εξαχνώνονται. Η τάση ατμών αφορά όλες τις ουσίες και όχι μόνο τα φυτοφάρμακα. Όταν μια ουσία έχει μεγάλη τάση ατμών σημαίνει πως έχει μεγάλη τάση προς πτητικοποίηση.

Γνωρίζοντας λοιπόν την τάση ατμών κάθε δραστηκής ουσίας μπορούμε να προβλέψουμε αν και σε ποιο βαθμό υπάρχει τάση απώλειας της λόγω εξατμισμού ή εξαχνώσής της.

5.3 Παραμονή - Διατήρηση (persistence)

Ο όρος «παραμονή ή διατήρηση» (persistence) περιγράφεται ως η τάση μιας ουσίας να διατηρήσει την μοριακή της ακεραιότητα, τα φυσικά και λειτουργικά της χαρακτηριστικά, όντας σε ένα μέσο στο οποίο μεταφέρεται και κατανέμεται μετά την είσοδό της στο περιβάλλον (*Navarro et al 2007*). Μερικές οργανικές ουσίες έχουν την ιδιότητα να παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στο έδαφος, το υπέδαφος, τον υδροφόρο ορίζοντα, επιφανειακά νερά ή υδατικά ιζήματα.

Αν δούμε το φαινόμενο από γεωργική πλευρά, θα λέγαμε ότι είναι επιθυμητή η παραμονή του φυτοφαρμάκου για κάποιο χρονικό διάστημα στο σημείο εφαρμογής του, με σκοπό την αντιμετώπιση των προβλημάτων για τα οποία έχει γίνει η χρήση του. Από περιβαλλοντικής όμως άποψης η μεγάλη παραμονή αυξάνει τον κίνδυνο που έτσι κι αλλιώς σηματοδοτεί η χρήση του. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μακρόχρονη διατήρηση μιας ουσίας στο περιβάλλον αυξάνει τον κίνδυνο της βιοσυσσώρευσης στην τροφική αλυσίδα μέσα από τον καλλιεργητικό κύκλο.

Είναι χρήσιμο να γνωρίζουμε τις διεργασίες μέσα από τις οποίες μια οργανική ουσία διασπάται, με τελικό σκοπό να δούμε αν θα συσσωρευθεί στο έδαφος ή σε κάποιους οργανισμούς ή θα προχωρήσει και θα ρυπάνει υπόγεια νερά ή αν τελικά και τότε θα εξαφανιστεί. Από τη στιγμή που μία ουσία εισέρχεται στο έδαφος, αρχίζει να υφίσταται τις επιπτώσεις ενός δυναμικού και πολύπλοκου περιβάλλοντος, μέσα στο οποίο αρχίζει να κινείται ή να διασπάται επί τόπου, ή να μεταφέρεται σε άλλο τμήμα του οικοσυστήματος ή να παραμένει ακέραιο και αμετακίνητο.

Στην διάρκεια της παραμονής ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος μπορούμε να διακρίνουμε τρία στάδια. Το πρώτο στάδιο αρχίζει από τη στιγμή της εφαρμογής της ουσίας και κατά τη διάρκειά του δεν παρατηρείται καμμία μεταβολή στη συγκέντρωσή της. Το στάδιο αυτό μπορεί να ονομαστεί ως «στάδιο προσαρμογής, εγκλιματισμού ή αφομοίωσης» της ουσίας. Μετά από το πρώτο αυτό στάδιο ακολουθεί το «στάδιο της διάλυσης ή σκορπίσματος» της ουσίας κατά τη διάρκεια του οποίου είναι ορατή και μετρήσιμη η μεταβολή της συγκέντρωσής της. Η μεταβολή αυτή ενδέχεται να είναι μάλιστα και ταχύτερη. Τρίτο και τελευταίο στάδιο είναι το «στάδιο της παραμονής ή διατήρησης» της

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΕΔΑΦΟΣ – ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

ουσίας στο έδαφος (μετριέται και εκφράζεται με μονάδες ωρών, ημερών, εβδομάδων ή ακόμη και χρόνων) είναι συνήθως μεγαλύτερο από τα άλλα δύο στάδια και ορίζεται ως το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί για την εξαφάνιση της μισής συνήθως ποσότητας του φυτοφαρμάκου από αυτή που είχε αρχικά εφαρμοστεί.

5.4 Συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων μετά την εφαρμογή τους Διεργασίες και παράγοντες που την επηρεάζουν

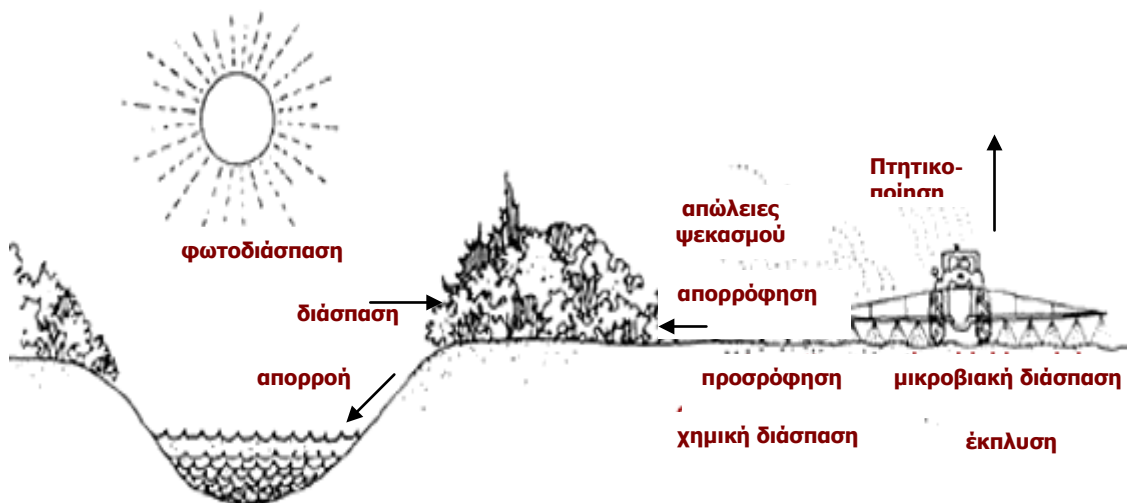


ΕΙΚΟΝΑ 5.1:

Εφαρμογή
φυτοπροστατευτικών
ουσιών σε
καλλιέργειες. Τί γίνεται
μετά;

Η συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων μετά την εφαρμογή τους διέπεται από πολυάριθμες και πολύπλοκες δυναμικές φυσικές, χημικές και βιολογικές διαδικασίες. Μεταξύ αυτών οι πιο σημαντικές είναι η προσρόφηση – εκρόφηση στα σωματίδια του εδάφους, η χημική και βιολογική διάσπαση, η πρόσληψη από τα φυτά, η εξάτμιση, η επιφανειακή έκπλυση και η διήθηση μέσω του εδάφους προς τα υπόγεια ύδατα (*Arias-Estévez 2008, Navarro et al 2007, Kerle et al 2007*). Με τις διεργασίες αυτές μία ουσία ενδέχεται: να συσσωρεύεται, να μετακινείται ή να διασπάται (*Navarro et al 2007*).

Οι δύο τελευταίες συντελλούν στην «εξαφάνιση» της ουσίας.



ΣΧΗΜΑ 5.1: Σχηματική αναπαράσταση της τύχης των φυτοφαρμάκων μετά την εφαρμογή τους. (*British Columbia, Ministry of Agriculture. http://www.agf.gov.bc.ca/pesticides/c_2.htm*).

Θα αναφερθούμε παρακάτω στις διεργασίες αυτές καθώς και στους παράγοντες που τις επηρεάζουν.

5.4.1 Διεργασίες συσσώρευσης

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι διεργασίες της προσρόφησης και της εκρόφησης, που μπορούν να ειδωθούν σαν δύο όψεις του ίδιου φαινομένου.

5.4.1.1 Προσρόφηση

Προσρόφηση είναι η δέσμευση των μορίων του φυτοφαρμάκου στα σωματίδια του εδάφους ή στα αιωρούμενα σωματίδια των υδάτων. Η διαδικασία της προσρόφησης γενικά, μπορεί να είναι μια χημική διεργασία στην οποία κυριαρχούν οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ή φυσική διεργασία με τις δυνάμεις van der Waals να κυριαρχούν. Είναι ένα φαινόμενο κατά το οποίο τα μόρια ενός ρευστού έρχονται σε επαφή με μια στερεή επιφάνεια και κατά ένα μέρος παραμένουν σε αυτή για ένα χρονικό διάστημα, βρισκόμενα σε ισορροπία με τα ελεύθερα μόρια. Στην περίπτωση των φυτοφαρμάκων και των στερεών σωματιδίων του εδάφους ή των υδάτων, εμφανίζεται μια τέτοια περίπτωση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΕΔΑΦΟΣ – ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

(Navarro et al 2007). Κατά τον R. Calvet (1989), προσρόφηση είναι “το πέρασμα μιας διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια ενός στερεού προσροφητικού υλικού, ενώ εκρόφηση είναι η αντίστροφη διαδικασία”.

Συγκεκριμένα η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων στα σωματίδια, είναι το αποτέλεσμα ηλεκτρικών έλξεων ανάμεσα στα συχνά θετικά φορτισμένα μόρια των οργανικών ουσιών και τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια της αργίλου του εδάφους και της οργανικής ουσίας του εδάφους ή των υδάτων που δρουν ως προσροφητικό υλικό. Η ένταση του φαινομένου της προσρόφησης εξαρτάται:

- από τις ιδιότητες του εδάφους, όπως:
 - το pH,
 - την περιεχόμενη υγρασία,
 - την κοκκομετρική του σύσταση (περιεκτικότητα σε άργιλο, ιλύ και άμμο),
 - την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία,
 - την ύπαρξη μικροοργανισμών,
 - το πορώδες,
- την περιεχόμενη οργανική ουσία των υδάτων
- και τις ιδιότητες του φυτοφαρμάκου στις οποίες περιλαμβάνονται:
 - το μέγεθος,
 - το σχήμα του μορίου,
 - η διαμόρφωσή του,
 - η μοριακή δομή,
 - η χημική λειτουργία,
 - η διαλυτότητα,
 - η πολικότητα,
 - η ικανότητα πρόκλησης πόλωσης,
 - η κατανομή φορτίου των εμπλεκόμενων μερών και
 - η όξινη – αλκαλική φύση του μορίου του φυτοφαρμάκου.

Από τη στιγμή που προσροφάται το μόριο ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος, είναι απίθανο να εκπλυθεί ή να απομακρυνθεί μέσω της επιφανειακής απορροής, εκτός και αν το εδαφικό σωματίδιο στο οποίο έχει προσροφηθεί, παρασυρθεί από τα νερά της βροχής ή της υπερβολικής άρδευσης. Τα προσροφημένα στα εδαφικά σωματίδια μόρια ενδέχεται κατά μεγάλο ποσοστό τους να μην αποδεσμευθούν ακόμη και όταν βρεθούν σε υδάτινο περιβάλλον,

όπως υποστηρίζουν οι *Jigang Wu και David Laird (2004)* για την περίπτωση του chlorpyrifos. Όσο περισσότερο προσροφημένο παραμένει ένα μόριο φυτοφαρμάκου, τόσο αυξάνεται η πιθανότητα που υπάρχει να διασπαστεί μέσω μικροβιακής διεργασίας. Παρόμοια συμπεριφορά ακολουθεί την προσρόφηση των μορίων των φυτοφαρμάκων σε αιωρούμενα σωματίδια των υδάτων.

Κατά τους *Chen et al (2004)*, εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία ή άργιλο είναι περισσότερο προσροφητικά από τα (τραχιά και χοντροκομμένα) αμμώδη εδάφη. Αυτό εν μέρει συμβαίνει διότι η άργιλος ή η οργανική ύλη έχει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια ή μεγαλύτερο αριθμό σημείων στα οποία μπορεί να δεσμευθεί το φυτοφάρμακο.

Συγκρίνοντας δύο ουσίες (Phorate – Terbufos) που διαφέρουν στη σχέση τους με το νερό (το Terbufos είναι πιο υδρόφοβο) οι ίδιοι συγγραφείς (*Chen et al, 2004*), συμπεραίνουν ότι το πιο υδρόφοβο συστατικό προσροφήθηκε περισσότερο. Επίσης διαπιστώνουν ότι το pH του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα προσρόφησης δεν επηρέασε καθόλου την κινητική του μηχανισμού προσρόφησης.

Εξάλλου στο ίδιο άρθρο αναφέρεται ότι υγρά εδάφη έχουν την τάση να προσροφούν λιγότερο τα φυτοφάρμακα από τα στεγνά εδάφη, επειδή τα μόρια του νερού ανταγωνίζονται τα μόρια των φυτοφαρμάκων στη δέσμευση σημείων στα εδαφικά σωματίδια.

Από τοξικολογικής άποψης η προσρόφηση των μορίων των φυτοφαρμάκων από σωματίδια του εδάφους, έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της ενεργής βλαβερής ουσίας, τη μερική ακινητοποίησή της και τη μείωση του κινδύνου για ρύπανση γειτονικών υδάτων. Έτσι έμμεσα έχουμε μείωση του κινδύνου που σημαίνει η παρουσία της ουσίας στο περιβάλλον. Αντίθετα υπάρχει περίπτωση η προσρόφηση να έχει αρνητική ως και βλαπτική επίδραση σε κάποια φυτά, αφού οι προσροφημένες ουσίες μπορεί να τους προκαλέσουν ανεπιθύμητες παρενέργειες (*Chen et al, 2004*).

Άλλα συμπεράσματα από την εργασία των *Chen et al (2004)*, είναι η συμφωνία των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης με τη σχέση των συντελεστών διαμερισμού οκτανόλης-νερού (K_{ow}) των δύο υπό εξέταση ουσιών, καθώς και η διαπίστωση της ύπαρξης δύο χρονικών σταδίων στη διαδικασία της προσρόφησης. Το πρώτο στάδιο ταχείας προσρόφησης διάρκειας λίγων λεπτών

ακολουθήθηκε από ένα αρκετά πιο αργό στάδιο αρκετών ωρών που απαιτήθηκε για την αποκατάσταση της ισορροπίας.

Οι *Finocchiaro et al (2004)*, ερευνώντας τη συμπεριφορά του Chlorpyrifos-methyl διαπιστώνουν το σημαντικό ρόλο της αργίλου του εδάφους στη διαδικασία της προσρόφησης της ουσίας, ιδιαίτερα σε εδάφη με σημαντικά αυξημένο ποσοστό αργίλου.

Οι *Zheng και Cooper (1996)*, μετά από μετρήσεις προσρόφησης τριών ουσιών σε διαφορετικά εδάφη, επιβεβαίωσαν την εξάρτηση του φαινομένου από την περιεχόμενη άργιλο και την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους. Η επίδραση από την άργιλο εμφανίζεται μικρότερη στην ουσία Pendimethalin, ίσως διότι η ουσία αυτή είναι ισχυρά υδρόφοβη.

Οι *Chaabane et al (2008)*, στην εργασία τους εξετάζουν την επίδραση των ιδιοτήτων του εδάφους στις διεργασίες της προσρόφησης και εκρόφησης των ζιζανιοκτόνων sulcotrione και mesotrione και δύο παραγώγων της υδρόλυσής τους. Συμπεραίνουν ότι στη διεργασία της προσρόφησης υπάρχει θετική επίδραση από την οργανική ουσία και την άργιλο του εδάφους, ενώ αρνητική επίδραση διαπιστώθηκε από την αυξημένη άμμο στο έδαφος.

5.4.1.2 Εκρόφηση

Το φαινόμενο της εκρόφησης όπως μαρτυρά και το όνομά του είναι το αντίστροφο της προσρόφησης και λαμβάνει χώρα όταν οι συνθήκες που επέτρεψαν ή ευνόησαν την προσρόφηση δεν είναι πλέον υπαρκτές. Ως εκ τούτου, οι παράγοντες που επηρεάζουν και αυτό το φαινόμενο είναι οι ίδιοι με την προσρόφηση προφανώς όμως με τον αντίστροφο τρόπο.

Με τον ίδιο τρόπο όπως και η προσρόφηση, το φαινόμενο της εκρόφησης μπορεί να εκτιμηθεί μέσω των ισόθερμων προσρόφησης. Σε αυτή την περίπτωση μας ενδιαφέρει η συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου που παραμένει προσροφημένη από το έδαφος, συγκρινόμενη με τη συγκέντρωση στο διάλυμα ισορροπίας. Εννοείται ότι και εδώ χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο τα μοντέλα Freundlich και Langmuir. Όταν τα φαινόμενα της προσρόφησης και της εκρόφησης δε συντελούνται με τον ίδιο ρυθμό, έχουμε το «φαινόμενο της υστέρησης» που μπορεί να εκφραστεί με τη διαφορά μεταξύ των ποσοτήτων που προσροφήθηκαν και εκροφήθηκαν. Οι *Hermosin et al (1991)*, προτείνουν την

παρακάτω σχέση για τον υπολογισμό του συντελεστή υστέρησης ($\%H$), όπως τον ονομάζουν:

$$\%H = (K_{des} - K_{ads}) / K_{des} \cdot 100 \quad (5.8)$$

όπου: K_{des} , K_{ads} είναι οι συντελεστές εκρόφησης και προσρόφησης αντίστοιχα που υπολογίζονται με χρήση της ισόθερμης του Freundlich.

5.4.2 Διεργασίες μετακίνησης

Ως μετακίνηση των φυτοφαρμάκων θεωρείται η κίνηση τους από το σημείο εφαρμογής τους. Τέτοιες διεργασίες είναι οι:

- η διάχυση,
- η πτητικοποίηση,
- η έκπλυση,
- η επιφανειακή απορροή,
- η απορρόφηση από τα φυτά.

Βλέποντας τις διεργασίες μετακίνησης των φυτοφαρμάκων συνολικά, θα μπορούσαμε να επισημάνουμε ένα μεγάλο πλήθος παραγόντων που τις επηρεάζουν, όπως (*Zheng and Cooper, 1996*):

- ο τρόπος εφαρμογής του φυτοφαρμάκου,
- η δόση εφαρμογής της δραστικής ουσίας,
- τα χαρακτηριστικά της όπως η διαλυτότητα στο νερό και η πτητικότητα,
- η ένταση και η χρονική κατανομή των βροχοπτώσεων,
- το είδος και τα χαρακτηριστικά της άρδευσης,
- τα χαρακτηριστικά του εδάφους όπως η κοκκομετρική σύσταση, η δομή και η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία.

Διεργασία μετακίνησης είναι και η καταβύθιση, αλλά θα εξεταστεί ξεχωριστά.

5.4.2.1 Διάχυση

Η μετακίνηση μέσω διάχυσης είναι ένα φαινόμενο που συμβαίνει πάντοτε και σε όλα τα υλικά. Σύμφωνα με το νόμο του Fick, η διάχυση λαμβάνει χώρα όταν ανάμεσα σε δύο σημεία υπάρχει διαφορά συγκέντρωσης ενός συστατικού, και η μετακίνηση μορίων του συστατικού έχει φορά από το σημείο με τη

μεγαλύτερη συγκέντρωση προς αυτό με τη μικρότερη. Ο ρυθμός μεταφοράς είναι ευθέως ανάλογος της διαφοράς της συγκέντρωσης μεταξύ των δύο σημείων και επιπλέον εξαρτάται και από το μέσο στο οποίο συμβαίνει. Το τελευταίο εκφράζεται με το συντελεστή διάχυσης που είναι χαρακτηριστικό του μέσου.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση της διάχυσης οργανικών ουσιών στο έδαφος, αυτή είναι διακριτή στην αέρια και υγρή φάση του εδάφους και όχι στα μόρια της ουσίας που είναι δεσμευμένα σε στερεά σωματίδια του εδάφους.

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο της διάχυσης είναι:

- ο συντελεστής διάχυσης, χαρακτηριστικό κάθε δραστηρικής ουσίας,
- η διαλυτότητα της ουσίας στο μέσο,
- η τάση ατμών του φυτοφαρμάκου,
- η θερμοκρασία του εδάφους,
- η υγρασία του εδάφους,
- το πορώδες του εδάφους,
- ο βαθμός προσρόφησης του φυτοφαρμάκου στο έδαφος.

5.4.2.2 Πτητικοποίηση

Η διεργασία της πτητικοποίησης ορίζεται ως η μεταφορά μιας ουσίας προς την αέρια ατμόσφαιρα από ένα άλλο τμήμα του περιβάλλοντος. Η συγκεκριμένη διεργασία για τα φυτοφάρμακα που συντελείται κύρια από το έδαφος ή το φύλλωμα των φυτών και δευτερευόντως από τα επιφανειακά νερά, καθώς και η συνεπακόλουθη διασπορά τους στην ατμόσφαιρα είναι μια κοινή διεργασία και αποτελεί μία από τις σημαντικότερες πηγές απωλειών των φυτοφαρμάκων. Από τη στιγμή που μία ουσία πτητικοποιείται, μπορεί να παρασύρεται από τα ρεύματα του αέρα και με αυτό τον τρόπο να απομακρύνεται από το σημείο εφαρμογής της. Το φαινόμενο αυτό που ονομάζεται και «μετακίνηση ατμών», (varour drift) λαμβάνει χώρα μετά την ενσωμάτωση της ουσίας στο έδαφος ή τον άμεσο ψεκασμό της στα φυτά και δεν πρέπει να συγχέεται με την απώλεια την ώρα της εφαρμογής που είναι γνωστή ως «μετακίνηση ψεκασμού» (spray drift). Οι ατμοί των φυτοφαρμάκων που μετακινούνται με αυτό τον τρόπο μπορεί να είναι επικίνδυνοι για φυτά, ζώα και ανθρώπους.

Οι παράγοντες που κυρίαρχα επηρεάζουν την ένταση του φαινομένου της πτητικοποίησης είναι:

- ιδιότητες του φυτοφαρμάκου όπως:
 - η τάση ατμών του,
 - η φύση του,
 - η συγκέντρωσή του,
 - ο βαθμός προσρόφησής του στο έδαφος,
 - η σταθερά του νόμου του Henry της ουσίας,
- ιδιότητες του εδάφους όπως:
 - η θερμοκρασία του,
 - η κολλοειδής σύστασή του,
 - το πορώδες του,
 - η δομή του,
 - η περιεχόμενη υγρασία και,
 - το pH του.
- ο τρόπος εφαρμογής της δραστικής ουσίας,
- κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής όπως:
 - η ένταση του ανέμου
 - η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας,
- η θερμοκρασία των επιφανειακών νερών.

Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι οι υψηλές θερμοκρασίες του εδάφους, η μεγάλη περιεχόμενη υγρασία και ο μικρός βαθμός προσρόφησης του φυτοφαρμάκου στο έδαφος, ευνοούν την αύξηση της πτητικοποίησης (*Navarro et al 2007*).

Οι *Bedos et al (2002)*, στην προσπάθειά τους να κατανοήσουν το φαινόμενο της πτητικοποίησης των φυτοφαρμάκων από το έδαφος, διερευνούν την επίδραση της έντασης του ανέμου στο ρυθμό εξάτμισης του αρκετά πτητικού trifluralin από το έδαφος, υποστηρίζοντας ότι πρόκειται για σημαντικό παράγοντα για το φαινόμενο. Τελικά διαπιστώνουν τη σπουδαιότητα του ρόλου της συσσωμάτωσης στην προσπάθεια μείωσης των απωλειών λόγω εξάτμισης, σε περιπτώσεις πτητικών ουσιών.

Οι *Wolters et al (2002)* εξετάζουν την πτητικοποίηση των [¹⁴C]fluorathene και [¹⁴C]diflufenican μετά από την εφαρμογή τους στο έδαφος, και καταλήγουν στο συμπέρασμα πως οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ουσιών (όπως ομολογούν και οι ίδιοι οι συγγραφείς, σε απόλυτη συμφωνία με παλαιότερα βιβλιογραφικά συμπεράσματα) και η υγρασία του εδάφους, επηρεάζουν το φαινόμενο.

Η διεργασία της πτητικοποίησης μπορεί να μειωθεί αποτελεσματικά με εφαρμογή της συσσωμάτωσης αμέσως μετά την εφαρμογή της δραστικής ουσίας, όπως συμπεραίνουν οι *Bedos et al (2003)*, σε εργασία τους που μελετάει τη σχέση της πτητικοποίησης και της μεταχείρισης του φυτοφαρμάκου στο έδαφος.

5.4.2.3 Έκπλυση

Είναι η διεργασία μέσω της οποίας μια ουσία διατρέχει το εδαφικό προφίλ συμπαρασυρρόμενη από νερά της βροχής ή αρδευτικά νερά και καταλήγει σε μεγαλύτερα βάθη και τελικά στον υδροφόρο ορίζοντα.

Πρόκειται για μια διεργασία που παρουσιάζει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον από περιβαλλοντική άποψη, αφού είναι από τις σπουδαιότερες οδούς ρύπανσης των υπόγειων υδάτων. Τα φυτοφάρμακα που εκπλύνονται εύκολα και σε μεγάλο βαθμό είναι τα πλέον ύποπτα και επικίνδυνα για ρύπανση.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την έκπλυση είναι:

- ιδιότητες του φυτοφαρμάκου, όπως:
 - η ανθεκτικότητά του στο έδαφος και ότι την επηρεάζει,
 - η κινητικότητά του στο έδαφος και ότι την επηρεάζει.
- ιδιότητες του εδάφους, όπως:
 - η περιεχόμενη υγρασία,
 - η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία,
 - η δομή του (κοκκομετρική σύσταση),
 - η υδατοπερατότητα,
 - οι κλίσεις.
- κλιματολογικές συνθήκες, όπως:
 - η συχνότητα των βροχοπτώσεων,
 - η έντασή τους.

Για να συμβεί το φαινόμενο της έκπλυσης, η ουσία θα πρέπει να είναι αρκετά ή πολύ εύκολα διαλυτή στο νερό. Η σχετική κινητικότητα των φυτοφαρμάκων εκφρασμένη σε απόσταση που διανύουν κατά τη διεργασία της έκπλυσης είναι αντίστροφα ανάλογη του συντελεστή κατανομής (K_d) μιας ουσίας στο έδαφος (*Navarro et al, 2007*). Έτσι υδρόφοβες ουσίες (μεγάλο K_d) όπως το DDT παραμένουν για μεγαλύτερο διάστημα στο έδαφος και δεν εμφανίζουν κίνδυνο ρύπανσης υπόγειων υδάτων, αντίθετα με περισσότερο ή πολύ

περισσότερο υδρόφιλες ενώσεις όπως το carbaryl ή το diuron (μικρό K_d) που έχουν μεγάλη πιθανότητα να εκπλυθούν γρήγορα ρυπαίνοντας τον υδροφόρο ορίζοντα.

Τα σωματίδια που εκπλύνονται μπορεί επίσης να μην είναι διαλυμένα στο νερό που τα συμπαρασύρει, αλλά να είναι αιωρούμενα σε αυτό, (*Gardner R.D., 2008*), δεσμευμένα πρόσκαιρα από ασθενείς δυνάμεις σε διαβρωμένα αιωρούμενα εδαφικά μικροσωματίδια.

Πρόσφατες εργασίες έχουν δείξει ότι με κατάλληλη διαχείριση των καλλιεργειών, μεγάλο μέρος της απώλειας λόγω έκπλυσης μπορεί να αποφευχθεί. Για παράδειγμα τα υπολείμματα των καλλιεργειών επιδρούν στη συγκράτηση του νερού και με αυτό τον τρόπο ελαττώνεται η κίνηση του νερού που μεταφέρει μέρος των φυτοφαρμάκων μακριά από το σημείο εφαρμογής τους (*Chen et al, 2004*). Η επιστημονική κοινότητα έχει εστιάσει το ενδιαφέρον της στην προσπάθεια ελαχιστοποίησης του φαινομένου. Όπως η εργασία των *Eklo et al (2009)*, οι οποίοι προτείνουν τη χαρτογράφηση των επικίνδυνων σημείων για έκπλυση όπως αμώδη εδάφη ή τα κατώτερα σημεία πρανών κλπ. Στα σημεία αυτά προτείνεται η ελαχιστοποίηση της χρήσης φυτοφαρμάκων στα επίπεδα του απόλυτα απαραίτητου με σκοπό να περιοριστεί η έκταση της ρύπανσης λόγω έκπλυσης.

5.4.2.4 Διάβρωση του εδάφους και Επιφανειακή απορροή

Το ανώτερο στρώμα του εδάφους υπό την επίδραση του ανέμου, της βροχής ή του νερού της άρδευσης, πολλές φορές υφίσταται μεταβολή στη σύστασή του. Μέρος των σωματιδίων του δηλαδή παρασύρονται με τα παραπάνω ρεύματα αέρα ή νερού και καταλήγουν σε παρακείμενα σημεία. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «διάβρωση του εδάφους». Μαζί με τα σωματίδια του εδάφους όπως είναι αναμενόμενο μετακινούνται και τα μόρια του φυτοφαρμάκου που είναι προσροφημένα σε αυτά. Το έδαφος δηλαδή δρα ως «μεταφορέας» του φυτοφαρμάκου. Η συνολική διεργασία ενδέχεται να οδηγήσει σε ρύπανση γειτονικών επιφανειακών νερών (ποτάμια, ρυάκια, λίμνες, θάλασσα).

Πολλοί είναι οι παράγοντες που παίζουν σημαντικό ρόλο στη διεργασία αυτή. Οι σημαντικότεροι είναι:

- η κλίση του εδάφους,

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΕΔΑΦΟΣ – ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

- η μορφή του φυτοφαρμάκου,
- η σταθερότητα της δομής του εδάφους,
- ο τύπος και ο βαθμός κάλυψης των φυτών,
- η ένταση της βροχόπτωσης ή του ανέμου,
- τα χημικά χαρακτηριστικά του φυτοφαρμάκου,
- ο βαθμός της προσρόφησής του στο έδαφος,
- η χρονική απόσταση του συμβάντος από την εφαρμογή της ουσίας.



ΕΙΚΟΝΑ 5.2: Χαρακτηριστική εικόνα του φαινομένου της επιφανειακής απορροής και της επίδρασης της κλίσης του εδάφους.

Γενικότερα θα λέγαμε ότι μεγαλύτερη ένταση απώλειας του φυτοφαρμάκου μέσω της επιφανειακής απορροής είναι πιθανότερο να συμβεί όταν θα έχουμε μια μεγάλη σε ένταση βροχόπτωση που συμβαίνει αμέσως μετά από την εφαρμογή του ψεκασμού ή της συσσωμάτωσης του φυτοφαρμάκου στο έδαφος.

Σε δύο άρθρα του που δημοσιεύθηκαν το 1991 και 1992, ο Καθηγητής κ. Αλμπάνης ασχολείται με τη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης και των συνακόλουθων απωλειών στα εφαρμοζόμενα φυτοφάρμακα. Συγκεκριμένα στο πρώτο από αυτά (*T.A. Albanis, 1991*) σε μελέτη που έγινε σε καλλιέργειες

βαμβακιού, καλαμποκιού, δένδρων, ρυζιού, καπνού και τριφυλλιού, στον κάμπο της Κεντρικής Μακεδονίας, προσδιορίζονται οι ποσοστιαίες απώλειες για τις ουσίες EPTC, Molinate, Simazine, Diuron, Propanil και Metolachlor σε επίπεδα από 2,2% για το Diuron, ως 9,7% για το Molinate. Οι ποσότητες των φυτοφαρμάκων αυτών καταλήγουν τελικά στα γειτονικά ποτάμια, Αξιό, Λουδία και Αλιάκμονα και τελικά στον θερμαικώ κώλοπο. Σε μια αντίστοιχη έρευνα αναφέρεται και το δεύτερο άρθρο (*T.A. Albanis, 1992*) για τις ουσίες Atrazine, Prometryne, 2,4-D, MCPA, Alachlor και Trifluralin. Εδώ οι απώλειες υπολογίζονται σε ποσοστά που κυμαίνονται 2,5 για το Prometryne, ως και το πολύ εντυπωσιακό 16,9% για το 2,4-D. Οι συνολικές ποσότητες των απωλειών που υπολογίζονται στα δύο παραπάνω άρθρα, βασίζονται σε ένα μαθηματικό μοντέλο που προτείνεται και το οποίο χρησιμοποιεί τις συγκεντρώσεις των ουσιών που βρέθηκαν στα υπό μελέτη σημεία και τους ρυθμούς ροής των ποταμών που εξετάζονται.

Οι έρευνες του Καθηγητή κ. Αλμπάνη και των συνεργατών του πάνω στο φαινόμενο συνεχίζονται και τα επόμενα χρόνια, δίνοντας, όχι τυχαία, μεγάλη σημασία στο φαινόμενο. Σαν αποτέλεσμα των προσπαθειών αυτών έχουμε δύο νεότερες δημοσιεύσεις (*Albanis et al, 1994 – Albanis et al, 1995*), που αναφέρονται σε αρκετά μεγάλο εύρος δραστικών ουσιών και σε καλλιέργειες που επιβαρύνουν τελικά τα ποτάμια Αξιό, Λουδία, Αλιάκμονα και Άραχθο αντίστοιχα, αλλά και τους κόλπους που αυτά εκβάλλουν (Θερμαικώ και Αμβρακικό). Εκτενέστερη αναφορά σε αυτά τα τελευταία άρθρα θα γίνει σε επώμενο κεφάλαιο, αφού πολλές από τις δραστικές ουσίες που μελετώνται σε αυτά, βρίσκονται και στον κατάλογο των υπό έρευνα ουσιών της παρούσας μελέτης.

Οι ιδιότητες των φυτοφαρμάκων σίγουρα παίζουn σημαντικό ρώλο στο φαινόμενο. Μάλιστα οι *Nakano et al (2004)*, στη έρευνά τους για τους παράγοντες που επηρεάζουn την απορροή των φυτοφαρμάκων από ορυζώνες στον ποταμό Kozakura, συμπεραίνουn ότι πρωτεύουnτα ρώλο στο φαινόμενο έχουn (σε σχέση με άλλες ιδιότητες των δραστικών ουσιών) ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού και η διαλυτότητα των φυτοφαρμάκων στο νερό, με τον πρώτο μάλιστα παραδώξως να υπερισχύει.

Οι *Patakioutas et al (2002)* εξάλλου, διαπιστώουn ότι στην απορροή των pirimiphos-methyl και benalaxyl από καλλιέργεια πατάτας, πρωτεύουnτα ρώλο παίζουn η κλίση του εδάφους και τα χαρακτηριστικά δέσμμευσης των ουσιών στο έδαφος.

Τα τελευταία χρόνια οι επιστημονική κοινότητα έχει αρχίσει να αναζητεί τρόπους πρόγνωσης του ενδεχόμενου κινδύνου ρύπανσης από επιφανειακή απορροή φυτοφαρμάκων γεωργικής προέλευσης (*Vero et al 2002, Schriever and Liess 2007*). Επιστρατεύονται σε αυτή την προσπάθεια και νέες τεχνολογίες όπως τα GIS. Τα εργαλεία που υπάρχουν και μπορούν να συμβάλλουν σε αυτή την πρόγνωση είναι δεδομένα που σχετίζονται με την καλλιέργεια (είδος, άρδευση, χρήση φυτοπροστατευτικών ουσιών), τη μορφολογία της περιοχής (κλίση), τα κλιματολογικά δεδομένα (συχνότητα και ποσότητα βροχοπτώσεων) τα εδαφικά χαρακτηριστικά (κοκκομετρική σύσταση, περιεκτικότητα σε οργανική ουσία), καθώς και τα υδρολογικά δεδομένα της λεκάνης απορροής της περιοχής. Τα δεδομένα αυτά μπορούν να παραμετροποιηθούν με βάση κάποια μαθηματικά μοντέλα πρόγνωσης που προτείνονται. Στην περίπτωση της παραπάνω εργασίας μάλιστα, το μοντέλο πρόγνωσης έχει επαληθευθεί σε περιοχές της Γερμανίας της Γαλλίας και της Φινλανδίας.

5.4.2.5 Απορρόφηση από τα φυτά

Πρόκειται για την πρόσληψη των φυτοφαρμάκων από τα φυτά μέσω του ριζικού συστήματος. Αυτή η διεργασία απομακρύνει τις δραστικές ουσίες από το περιβάλλον και τις εμποδίζει να προξενήσουν ρύπανση των υδάτων (*Gardner, 2008*).

Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι σε καλλιέργειες που αναπτύχθηκαν σε αγροτεμάχια που πρόσφατα είχαν εφαρμοστεί φυτοφάρμακα, μπορεί τα φυτά να απορροφήσουν κάποια ποσότητα των εφαρμοσθέντων ουσιών από το έδαφος. Η διαδικασία αυτή ευνοείται όταν το εφαρμοσθέν φυτοφάρμακο είναι ευδιάλυτο στο νερό. Από τη στιγμή που θα απορροφηθούν τα φυτοφάρμακα από τα φυτά, μπορεί να συσσωρευθούν σε αυτά ή να διασπαστούν σε άλλες ουσίες μικρότερης ή μεγαλύτερης τοξικότητας.

Σε ποιο βαθμό θα γίνει αυτή η διεργασία εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων μεταξύ των οποίων είναι:

- ο τύπος της καλλιέργειας,
- οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του φυτοφαρμάκου και ιδιαίτερα η διαλυτότητά του στο νερό,
- οι κλιματολογικές συνθήκες,

- ο τύπος του εδάφους,
- η συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου στο έδαφος.

Η απορρόφηση αυτή των φυτοφαρμάκων από τα φυτά μέσω του ριζικού τους συστήματος, κάποιες φορές ενδέχεται να έχει συνέπειες για την ανάπτυξη του φυτού. Για παράδειγμα ο *P.G. Balayannis (1983)* υποστηρίζει ότι η χρήση της ουσίας *aldicarb* σε καλλιέργεια καπνού για καταπολέμηση εντόμων και νηματοειδών, είχε σαν αποτέλεσμα την σημαντική αύξηση σακχάρων στα φύλλα και ταυτόχρονα τη μείωση των πρωτεϊνών και της αναγωγικής δράσης των νιτρικών. Όλα αυτά είχαν επίδραση στην φυσιολογική ανάπτυξη της καλλιέργειας.

Βέβαια προκύπτει έμμεσα και το πρόβλημα του χειρισμού των φυτών μετά τη συγκομιδή, αφού η τύχη των υπολειμμάτων των ουσιών που απορροφήθηκαν κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας, είναι άγνωστη.

5.4.3 Διεργασίες διάσπασης

Οι διεργασίες διάσπασης μπορεί να συμβούν οπουδήποτε βρίσκεται το μόριο του φυτοφαρμάκου, στο έδαφος, στο νερό, στο φύλλωμα των φυτών, στον αέρα.

Ταυτόχρονα με τη μετακίνηση, οι διεργασίες διάσπασης ή αποδόμησης είναι αυτές που είναι συνυπεύθυνες για την εξαφάνιση των φυτοφαρμάκων. Τρεις κατηγορίες διεργασιών θα μας απασχολήσουν σε αυτό το εδάφιο: η φωτοδιάσπαση ή φωτοχημική διάσπαση, η χημική διάσπαση και η βιολογική ή μικροβιακή διάσπαση ή βιοδιάσπαση. Η δεύτερη και τρίτη διεργασία, δηλαδή η χημική και βιολογική διάσπαση είναι σχεδόν ταυτόσημες από τη στιγμή που στο έδαφος έχουμε την παρουσία μικροοργανισμών και αναφέρονται συνολικά ως βιοδιάσπαση (*Navarro et al 2007*), όμως με διαφοροποίηση του pH του εδάφους όπως σε ακραία όξινες ή αλκαλικές συνθήκες, μπορούμε να δούμε να ευνοείται η μία ή η άλλη διεργασία (*Kerle et al 2007*). Κάποιοι ερευνητές εξετάζουν μαζί τις δύο αυτές διεργασίες (*Navarro et al 2007*), κάποιοι άλλοι όμως τις διαχωρίζουν (*Kerle et al 2007*).

Το ερώτημα που προκύπτει είναι το αν οι διεργασίες αυτές καταλήγουν σε προϊόντα λιγότερο επικίνδυνα από τα μητρικά. Τις περισσότερες φορές πάντως οι διεργασίες αυτές δεν καταλήγουν σε ανόργανες ενώσεις αλλά συμβαίνει μια μικρή τροποποίηση στις αρχικές ενώσεις, με αποτέλεσμα οι μεταβολίτες που

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5° : ΕΔΑΦΟΣ – ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

προκύπτουν να είναι άγνωστου βαθμού επικινδυνότητας και πάντως αυτό είναι πολύ δύσκολο να προβλεφθεί με ασφάλεια.

Πολλοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διάσπαση ενός φυτοφαρμάκου στο περιβάλλον, όπως επίσης πολλές είναι και οι εργασίες που αναφέρονται στους παράγοντες αυτούς.

Οι *Walker et al (1992)* στην εργασία τους που μελετά την ανθεκτικότητα του Alachlor, διαπιστώνουν την εξάρτηση της διάσπασης από τη θερμοκρασία. Μάλιστα αναφέρουν ότι μια αύξηση της θερμοκρασίας κατά 5°C, μειώνει το χρόνο ημίσειας ζωής της ουσίας με έναν συντελεστή που κυμαίνεται από 1,5 ως 2,0. Αναφέρουν μάλιστα την γενική διαπίστωση ότι συχνά η εξάρτηση της διάσπασης από τη θερμοκρασία μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση του Arrhenius (*Arrhenius Z. 1889*), μια σχέση που αναφέρεται γενικά σε χημικές αντιδράσεις:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (5.9)$$

όπου:

k: ο συντελεστής ρυθμού της αντίδρασης,

A: σταθερά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας,

E: η διαφορά ενέργειας μεταξύ αντιδρώντων - προϊόντων της αντίδρασης,

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων,

T: η απόλυτη θερμοκρασία.

Στην ίδια εργασία (*Walker et al 1992*), διαπιστώνεται επίσης η εξάρτηση της διάσπασης από το εδαφικό βάθος (μεγαλύτερη διάσπαση στο επιφανειακό έδαφος και μικρότερη στο υπέδαφος), καθώς και θετική εξάρτηση από τη μικροβιακή βιομάζα και την οργανική ουσία του εδάφους. Επίσης μεγαλύτερες απώλειες διαπιστώνουν οι συγγραφείς όταν η εφαρμογή του φυτοφαρμάκου γίνει σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και αναφέρουν ως παράδειγμα τη διαφορά στις απώλειες μεταξύ εφαρμογών κατά τους μήνες Σεπτέμβριο και Νοέμβριο. Την ίδια εξάρτηση από τη θερμοκρασία διαπιστώνουν και οι *Zheng και Cooper (1996)* για τη διάσπαση των ουσιών Metolachlor, Pendimethalin και Cadusafos. Συγκεκριμένα αναφέρουν ότι κάτω από εργαστηριακές συνθήκες μεταξύ των θερμοκρασιών 25°C και 35°C οι χρόνοι ημίσειας ζωής για τις τρεις ουσίες μειώθηκαν σημαντικά.

Οι *Finocchiaro et al (2004)*, ερευνώντας τη συμπεριφορά του Chlorpyrifos-methyl διαπιστώνουν το σημαντικό ρόλο της αργίλου του εδάφους στη διαδικασία της διάσπασης όπως και σε αυτή της προσρόφησης της ουσίας, ιδιαίτερα σε

εδάφη με σημαντικά αυξημένο ποσοστό αργίλου. Επίσης στην ίδια εργασία επισημαίνεται η επίδραση του pH στη διεργασία της υδρόλυσης της δραστικής ουσίας και επομένως της διάσπασής της. Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε ότι ο χρόνος ημίσειας ζωής της ουσίας μειώνεται από τις 18 στις 11 και τελικά στις 9 ημέρες με μετάβαση του pH του διαλύματος από το 4 στο 7 και τελικά στο 9. Για τις ίδιες τιμές του pH στο έδαφος όμως και όχι σε διάλυμα, οι αντίστοιχες τιμές του χρόνου ημίσειας ζωής περιορίζονται ακόμη περισσότερο, κάτι που αποδεικνύει τη συνεισφορά των μικροοργανισμών και των ανόργανων καταλυτών του εδάφους στη διαδικασία της διάσπασης, σύμφωνα με τους συγγραφείς. Αντίθετα σημειώνουν ότι δεν παρατήρησαν αξιοσημείωτη διαφοροποίηση (σχεδόν μη μετρήσιμη διαφορά) στη διάσπαση με συνθήκες ακόμη και πολύ διαφορετικής υγρασίας του εδάφους.

Οι *Gupta και Gajbhiye (2007)* ερευνώντας την ανθεκτικότητα του Acetamiprid στο έδαφος, διαπιστώνουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα, επομένως μικρότερο βαθμό διάσπασης σε συνθήκες ξηρασίας, αποδίδοντας το φαινόμενο στη μειωμένη μικροβιακή δραστηριότητα σε ξηρό έδαφος.

5.4.3.1 Φωτοχημική διάσπαση ή φωτόλυση

Η φωτόλυση μπορεί να συμβεί στο φυτό, στο έδαφος, στο νερό ή οπουδήποτε αλλού μπορεί να φτάσει η ηλιακή ακτινοβολία.

Για να πραγματοποιηθεί η φωτοχημική διάσπαση πρέπει η ηλιακή ακτινοβολία να φτάσει στα μόρια των φυτοφαρμάκων. Είναι γνωστό ότι τα περισσότερα φυτοφάρμακα παρουσιάζουν απορρόφηση της υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας σε σχετικά μικρά μήκη κύματος. Η ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στην επιφάνεια της γης (κυρίως UV-A και μέρος της UV-B) περιλαμβάνει μικρά ποσοστά ακτινοβολίας με μικρά μήκη κύματος. Λόγω αυτού του δεδομένου η άμεση φωτοδιάσπαση των φυτοφαρμάκων από την ηλιακή ακτινοβολία είναι περιορισμένης σπουδαιότητας (*Navarro et al 2007*).

Η διεργασία αρχίζει όταν το μόριο του φυτοφαρμάκου παίρνει ενέργεια, είτε άμεσα όταν η ενέργεια αυτή είναι φωτεινή με μήκη μέσα στο φάσμα του ηλιακού φωτός (< 300 nm), είτε έμμεσα όταν η ενέργεια απορροφάται από άλλα συστατικά τα οποία ακολούθως τη μεταφέρουν στο μόριο του φυτοφαρμάκου. Ως αποτέλεσμα έχουμε την διέγερση των μορίων με τέτοιο τρόπο ώστε ή να

διασπαστούν ή να χαλαρώσουν την ισχύ των δεσμών τους (*Kiss and Virag 2009*). Η όλη διεργασία είναι σίγουρα πολύπλοκη και πολλές έρευνες έχουν καταλήξει σε διάφορους μηχανισμούς με τους οποίους πραγματοποιείται.

Οι σημαντικότεροι παράγοντες σε αυτή τη διεργασία είναι:

- η παρουσία φωτοχημικών καταλυτών,
- η ένταση και το μέγεθος της έκθεσης σε ακτινοβολία,
- το pH του εδάφους,
- ο αερισμός του εδάφους,
- η χημική δομή του φυτοφαρμάκου,
- η φυσική κατάσταση του φυτοφαρμάκου,
- ο βαθμός της προσρόφησης του φυτοφαρμάκου στο έδαφος.

Οι *Konstantinou et al (2001)* εξετάζουν τη φωτοδιάσπαση των ουσιών atrazine, propazine, prometryn, propachlor, propanil και molinate σε φυσικά νερά και εδάφη, και συμπεραίνουν πως στα νερά η διαλυμένη οργανική ουσία παρεμποδίζει το φαινόμενο λειτουργώντας ως φίλτρο στις ηλιακές ακτίνες, ενώ στα εδάφη αντίθετα το επιταχύνει. Οι συγγραφείς συμπεραίνουν επίσης ότι ο ρόλος των χουμικών συστατικών στο μηχανισμό της διεργασίας χρειάζεται περαιτέρω αποσαφήνιση και ότι στις τρεις κατηγορίες των ουσιών που εξετάστηκαν (τριαζίνες, ακεταμιδία και θειοκαρβαμιδικά) η λειτουργία της διάσπασης είναι παρόμοια, κρίνοντας από τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν.

Οι *Dimou et al (2007)* εξετάζουν με τη σειρά τους τη φωτοδιάσπαση του trifluralin σε φυσικά νερά και εδάφη και καταλήγουν στο ίδιο συμπέρασμα ως προς το ρόλο της οργανικής ουσίας. Υποθέτουν επίσης ότι η διαφορετική συμπεριφορά στα δύο υποστρώματα ενδεχόμενα οφείλεται στη διαφορετική προέλευση της οργανικής ουσίας που βρίσκεται στο νερό και το έδαφος.

5.4.3.2 Χημική διάσπαση

Η χημική διάσπαση συμβαίνει όταν τα φυτοφάρμακα αντιδρούν με το νερό, το οξυγόνο ή άλλες χημικές ουσίες στο έδαφος ή οπουδήποτε αλλού, με την προϋπόθεση στη διαδικασία να μη συμμετέχουν ζώντες οργανισμοί. Χημική διάσπαση μπορεί επίσης να συμβεί στον αέρα ή στο φύλλωμα των φυτών. Όσο το pH του εδάφους παίρνει ακραίες όξινες ή αλκαλικές τιμές, η μικροβιακή

δραστηριότητα συνήθως τείνει να σταματήσει. Έτσι αυτές οι συνθήκες μπορεί να ευνοήσουν την ταχεία χημική διάσπαση (*Kerle et al 2007*).

Η θερμοκρασία, η υγρασία, η οξύτητα και η ικανότητα προσρόφησης, καθώς και οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των δραστικών ουσιών καθορίζουν τη χημική διεργασία που θα συμβεί και την ταχύτητά της.

5.4.3.3 Υδρόλυση

Είναι η χημική διάσπαση που συμβαίνει όταν το νερό διασπά τα μεγάλα οργανικά μόρια των φυτοφαρμάκων σε μικρότερα (*Gardner 2008*). Η υδρόλυση μπορεί να συμβεί στην επιφάνεια του εδάφους ή κοντά στις ρίζες των φυτών ή οπουδήποτε υπάρχει διαθέσιμο νερό. Το φαινόμενο είναι ιδιαίτερα ενεργό σε ζεστό νερό ή κοντά στην επιφάνεια του εδάφους. Όσο η θερμοκρασία του νερού μειώνεται ή προχωράμε προς τα κάτω σε μεγαλύτερα εδαφικά βάρη, η διαδικασία γίνεται πιο αργά. Στα υπόγεια νερά δε, είναι δραματικά αργή (*Gardner 2008*).

5.4.3.4 Βιολογική διάσπαση

Η μικροβιακή διάσπαση είναι η καταστροφή μιας χημικής ουσίας από τους μικροοργανισμούς. Συμβαίνει όταν μύκητες, ιοί, βακτήρια, πρωτόζωα και άλλοι μικροοργανισμοί οι οποίοι βρίσκουν στο επιφανειακό τμήμα του εδάφους σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και υγρασία, χρησιμοποιούν τα φυτοφάρμακα ως τροφή, ίσως ταυτόχρονα και με άλλες ουσίες (*Kerle et al 2007, Gardner 2008*). Παράγοντες που επηρεάζουν τη δραστηριότητα αυτή είναι:

- χαρακτηριστικά του εδάφους όπως:
 - η οργανική ουσία του,
 - η κοκκομετρική του σύσταση,
 - η υγρασία του,
 - ο αερισμός και,
 - το pH του.

Η μικροβιακή δραστηριότητα είναι συνήθως μεγαλύτερη σε ζεστά, υγρά και καλά αεριζόμενα εδάφη με σχετικά ουδέτερο pH και αυξημένη οργανική ουσία. Επιτυγχάνεται δε με τη μεσολάβηση των ενζύμων. Ο ρυθμός των περισσότερων αντιδράσεων που καταλύονται από τα ένζυμα τείνει να διπλασιαστεί για κάθε

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΕΔΑΦΟΣ – ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

αύξηση κατά 10° στην περιοχή θερμοκρασιών από 10 ως 45°C, ενώ η δραστηριότητα των ενζύμων μειώνεται αισθητά πάνω και κάτω από αυτά τα θερμοκρασιακά όρια. Συνήθως η μικροβιακή διάσπαση μειώνεται με αύξηση του βάθους του εδάφους, αφού οι συνθήκες που την ευνοούν όπως η υγρασία, η θερμοκρασία και ο καλός αερισμός μειώνονται (Kerle et al 2007, Gardner 2008).

Οι μεταβολές που είναι δυνατό να υποστεί το φυτοφάρμακο ως αποτέλεσμα της βιοδιάσπασης στο έδαφος είναι πολλές και ποικίλες (βλ. πίνακα 5.2). Εξαρτώνται δε όχι μόνο από τα χαρακτηριστικά του φυτοφαρμάκου αλλά μεταξύ άλλων και από τη σύνθεση των κολλοειδών σωματιδίων, τη δομή και την υγρασία του εδάφους, τον αριθμό των παρόντων μικροοργανισμών.

Η βιοαποδόμηση (ή βιοδιάσπαση) αποτελεί ένα φυσικό τρόπο για απαλλαγή από ορισμένες πολύ επικίνδυνες δραστικές ουσίες σε εδάφη ή ύδατα που έχουν υποστεί ρύπανση, όπως το παράδειγμα της ατραζίνης που εξετάζουν οι Ghosh P.K. και L. Phillip (2006). Έτσι στη σκέψη πολλών επιστημόνων έχει μπει η ιδέα της χρησιμοποίησης μικροοργανισμών για έναρξη ή επιτάχυνση της βιοαποδόμησης ρυπασμένων εδαφών και όχι μόνο (Galiulin et al 2001).

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2: Οι συνηθέστερες βιοχημικές μεταβολές στο οικοσύστημα νερό-έδαφος (Navarro et al 2007).

Οξειδωση	$RCH_3 \rightarrow RCH_2OH$
Οξειδωτική αποαλκυλίωση	$ROCH_3 \rightarrow ROH + HCHO$
Αποκαρβοξυλίωση	$RCOOH \rightarrow R-H + CO_2$
Αρωματική υδροξυλίωση	$Ar \rightarrow ArOH$
Σπάσιμο δακτυλίου	$Ar(OH)_2 \rightarrow CHOCHCHCOHCOOH$
β-οξειδωση	$CH_3CH_2CH_2COOH \rightarrow CH_3COOH + CH_3COOH$
Εποξειδωση	$RC=CR \rightarrow \begin{array}{c} R-C-C-R \\ \backslash / \\ O \end{array}$
Οξειδωση ενώσεων με S	$R_2S \rightarrow R_2SO$
Οξειδωση αμινοξέων	$RNH_2 \rightarrow RNO_2$
Υδρολυτική αφαλογόνωση	$RCHClCH_3 \rightarrow RCHClR + Cl^-$
Αναγωγική αφαλογόνωση	$RCCl_2R \rightarrow RCHClR + Cl^-$
Αφυδραλογόνωση	$RCH_2CHClCH_3 \rightarrow RHC=CHCH_3$

Νιτροαναγωγή	$\text{RNO}_2 \rightarrow \text{RNH}_2$
--------------	---

5.4.4 Καταβύθιση

Η διεργασία αυτή είναι στην ουσία διεργασία μετακίνησης, αλλά την εξετάζουμε ξεχωριστά γιατί λαμβάνει χώρα μόνο σε υδατικά συστήματα. Συμβαίνει όταν το φυτοφάρμακο έχει καταλήξει ήδη στο νερό. Σημαντικό ρόλο στο χρόνο και το βαθμό που η διεργασία αυτή λαμβάνει χώρα παίζουν:

- ιδιότητες της δραστικής ουσίας όπως:
 - η διαλυτότητα της στο νερό,
 - ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού,
- οι ιδιότητες του υγρότοπου, όπως:
 - το βάθος και η επιφάνεια της υδατικής μάζας,
 - ο τύπος και η επιφάνεια του ιζήματος,
 - η μορφή και η ταχύτητα της ροής ή η στατικότητα του νερού,
 - και τέλος το pH, η αλατότητα και η περιεχόμενη βιομάζα.

Από τη στιγμή που μία δραστική ουσία βρεθεί στο νερό μπορεί να υποστεί οποιαδήποτε άλλη διεργασία από αυτές που αναλύσαμε ως τώρα, ή να καταβυθιστεί και να προσκολληθεί στα σωματίδια του ιζήματος. Ταχύτερα καταβυθίζονται οι ενώσεις που έχουν μεγάλο K_{ow} . Οι ευρισκόμενες στο ίζημα ουσίες αποδεικνύονται βλαβερές για τα ψάρια και άλλους υδρόβιους οργανισμούς, καθώς μπορούν να εισέλθουν σε αυτά με την τροφή τους.

Συμπερασματικά, μετά και από την ανάλυση των διεργασιών που υφίσταται ένα φυτοφάρμακο στον κύκλο της ζωής του στο περιβάλλον, θα λέγαμε πως η τύχη του έχει δύο κυρίως παράπλευρες συνέπειες. Η πρώτη είναι αυτή καθαυτή η απώλεια από το σημείο εφαρμογής με αποτέλεσμα τη μειωμένη απόδοση για το σκοπό της εφαρμογής. Η δεύτερη που έχει και επιπτώσεις στο περιβάλλον, είναι η πιθανότητα ρύπανσης επιφανειακών ή υπόγειων υδάτων.

Στον πίνακα που ακολουθεί αναλύονται οι κίνδυνοι ρύπανσης των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων, ως συνάρτηση των ιδιοτήτων του νερού, του εφαρμοζόμενου φυτοφαρμάκου και των χαρακτηριστικών του εδάφους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3 : Ανάλυση του κινδύνου ρύπανσης υπόγειων και επιφανειακών υδάτων σε συνάρτηση των χαρακτηριστικών του εφαρμοζόμενου φυτοφάρμακου, του εδάφους και του νερού (McBride D.K., 1989).

	Ρύπανση υπόγειων υδάτων.		Ρύπανση επιφανειακών υδάτων.	
Κίνδυνος	χαμηλός	υψηλός	Χαμηλός	Υψηλός
Χαρακτηριστικά του φυτοφάρμακου.				
Διαλυτότητα στο νερό	μικρή	μεγάλη	Μεγάλη	Μικρή
Ικανότητα προσρόφησης στο έδαφος	μεγάλη	μικρή	Μικρή	μεγάλη
Ανθεκτικότητα	μικρή	μεγάλη	Μικρή	μεγάλη
Χαρακτηριστικά του εδάφους.				
Κοκκομετρική σύσταση	λεπτόκοκκο, πηλώδες	χονδρόκοκκο, αμμώδες	χονδρόκοκκο, αμμώδες	λεπτόκοκκο, πηλώδες
Περιεκτικότητα σε οργανική ουσία.	μεγάλη	μικρή	Μικρή	μεγάλη
Πορώδες	Λίγοι και μικροί πόροι	πολλοί και μεγάλοι πόροι	πολλοί και μεγάλοι πόροι	λίγοι και μικροί πόροι
Βάθος υδροφόρου ορίζοντα	μεγάλο	μικρό		
Χαρακτηριστικά του νερού (βροχόπτωση ή νερό άρδευσης).				
Όγκος νερού	μικρός	μεγάλος	Μικρός	Μεγάλος
Συχνότητα	μικρή	μεγάλη	Μικρή	Μεγάλη

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο : ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ – ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΩΝ ΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ-ΣΤΟΧΩΝ

6.1 Γενικά

Στο κεφάλαιο αυτό επιχειρηματολογείται η επιλογή των δραστικών ουσιών και περιγράφεται η δειγματοληψία, τόσο ως προς το εύρος των καλλιεργειών που επιλέχθηκαν, όσο και ως προς τη σημειακή και χρονική κατανομή.

Αξίζει να επαναλάβουμε ότι χωροταξικά η έρευνα καλύπτει την περιοχή των νομών Λάρισας, Τρικάλων και Καρδίτσας, όπου και ρέει ο Πηνειός ποταμός. Έγινε προσπάθεια ώστε να καλυφθεί όλο το μήκος του ποταμού και οι σημαντικότεροι παραπόταμοί του, δηλαδή:

- ✚ ο Τιταρρήσιος που πηγάζει από τη δυτική πλευρά του Ολύμπου στην επαρχία Ελασσόνας, περνάει από τον Τύρναβο του νομού Λάρισας και ενώνεται με τον Πηνειό κοντά στο χωριό Ροδιά,
- ✚ ο Καλέντζης που διέρχεται από την Καρδίτσα αφού δέχεται νερά και από τη λίμνη Πλαστήρα και ενώνεται με τον Πηνειό ανάμεσα στα χωριά Βλοχός του νομού Καρδίτσας και Φαρκαδόνα του νομού Τρικάλων.
- ✚ τέλος ο Ενιππέας που διέρχεται κοντά από τα Φάρσαλα του νομού Λάρισας, στη συνέχεια εισέρχεται στο νομό Καρδίτσας όπου και ενώνεται με το Φαρσαλιώτη και στη συνέχεια με τον Καλέντζη κοντά στο Βλοχό και λίγο πριν ενωθούν με τον Πηνειό.

Η δειγματοληψία αφορά τόσο τα υδατικά όσο και τα εδαφικά δείγματα. Σε κάθε αγροτεμάχιο που πραγματοποιούνταν δειγματοληψία εδαφικού δείγματος γινόταν λαμβάνονταν την ίδια στιγμή και υδατικά δείγματα από τον Πηνειό στο πλησιέστερο σημείο του από το αγροτεμάχιο, αλλά και από τη γεώτρηση του χωραφιού (όταν υπήρχε και δεν αρδευόταν το αγροτεμάχιο κατευθείαν από το ποτάμι).

6.2 Εύρος καλλιεργειών

Σκοπός της δειγματοληψίας αναφορικά με το εύρος των καλλιεργειών ήταν η κάλυψη ενός όσο το δυνατόν μεγαλύτερου ποσοστού των καλλιεργειών, μονοετών ή πολυετών, στην περιοχή της Θεσσαλίας που αποτελεί τη λεκάνη απορροής του Πηνειού ποταμού, με εξαίρεση βέβαια τη Μαγνησία που κατά κύριο λόγο έχει ως κατάληξη των υδάτινων οδών της τον Παγασητικό κόλπο, εκτός από ένα τμήμα της που καταλήγει στην υπό ανασύσταση λίμνη Κάρλα.

Με δεδομένα λοιπόν τα ποσοστά κάλυψης των καλλιεργειών στους Νομούς Λάρισας, Τρικάλων και Καρδίτσας για τις καλλιεργητικές περιόδους που είχαν προηγηθεί, αποφασίστηκε να πραγματοποιηθεί η δειγματοληψία που αφορά στις μονοετείς καλλιέργειες του βαμβακιού, του σίτου, του καλαμποκιού, καθώς και στις δενδροκαλλιέργειες βερίκοκου, αχλαδιού και ροδάκινου με τη μεγαλύτερη βαρύτητα να δίνεται στο βαμβάκι λόγω της εκτεταμένης καλλιέργειας του στους τρεις υπό έρευνα νομούς. Να σημειωθεί πως το αμπέλι δεν καλλιεργείται σε παραπήνειες περιοχές.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται αναλυτικά στοιχεία για τις καλλιεργούμενες εκτάσεις των κυριότερων καλλιεργειών για τους νομούς Λάρισας, Τρικάλων και Καρδίτσας κατά την καλλιεργητική περίοδο του έτους 2005, όπως αυτά δίνονται από την Εθνική Στατιστική Υπηρεσία της Ελλάδος.

Πίνακας 6.1: Καλλιεργούμενες εκτάσεις (σε στρέμματα) ανά καλλιέργεια στους τρεις Θεσσαλικούς νομούς που διατρέχει ο Πηνειός ποταμός (*ΕΘΝΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ, Δεδομένα πρωτογενούς τομέας 2005*).

	Καρδίτσα	Λάρισα	Τρίκαλα	ΣΥΝΟΛΟ
Σιτάρι (μαλακό και σκληρό)	156.487	896.103	89.957	1.142.547
Κριθάρι	3.406	79.015	18.616	101.037
Βρώμη	3.181	7.604	2.300	13.085
Σίκαλη	-	7.108	230	7.338
Αραβόσιτος	89.132	97.763	119.146	306.041
Φασόλια	1.472	817	1.899	4.188
Φακή	23	3.839	80	3.942
Ρεβίθια	99	810	5.226	6.135
Μπιζέλια	1	826	37	864

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6° : ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ – ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΩΝ ΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ-ΣΤΟΧΩΝ

	Καρδίτσα	Λάρισα	Τρίκαλα	ΣΥΝΟΛΟ
Βίκος	560	16.235	1.624	18.419
Καπνός	17.074	21.243	8.321	46.638
Βαμβάκι	557.745	685.769	137.670	1.381.184
Ζαχαρότευτλα	11.088	70.859	2.220	84.167
Καρπούζια	1.850	10.187	7.825	19.862
Πεπόνια	3.943	2.109	4.776	10.828
Πατάτες	2.596	6.170	3.109	11.875
Βιομηχανική τομάτα	4.781	33.845	150	38.776
Επιτραπέζια τομάτα	2.323	4.029	4.185	10.537
Λάχανο	661	1.509	2.021	4.191
Κουνουπίδι	340	900	1.396	2.636
Μαρούλια	334	643	1.059	2.036
Πράσα	836	907	1.385	3.128
Κρεμμύδια ξερά	760	1.570	1.804	4.134
Αμπέλια	10.532	36.224	7.223	53.979
Μηλιές	443	20.325	2.749	23.517
Αχλαδιές	103	10.927	272	11.302
Ροδακινιές	51	10.215	627	10.893
Βερικοκιές	4	2.726	70	2.800
Κερασιές	166	3.281	335	3.782
Αμυγδαλιές	694	35.919	421	37.034
Καρυδιές	3.696	6.212	5.644	15.552
Ελιές	775	77.058	14.390	92.223

Τα πιο ενημερωμένα στοιχεία για το έτος 2005 αποτυπώνουν την τάση και για τις επόμενες χρονιές, ωστόσο θα πρέπει κανείς να λάβει υπόψη πως κάποια γεγονότα συμβάλλουν στη μεταβολή των τάσεων αυτών. Για παράδειγμα, μετά το 2006 σχεδόν εγκαταλήφθηκε η καλλιέργεια του ζαχαρότευτλου με το κλείσιμο της βιομηχανίας ζάχαρης στη Λάρισα. Εξάλλου, η διακύμανση των διεθνών τιμών των προϊόντων επηρεάζει και τη διακύμανση των μονοετών καλλιεργειών. Έτσι, το 2009 είχαμε μεγάλη αύξηση στην καλλιέργεια του καλαμποκιού.

6.3 Σημεία δειγματοληψίας

Επιλέχθηκαν αρχικά δέκα σημεία κατά μήκος του Πηνειού και στους τρεις μεγαλύτερους παραπόταμους (Ενιπέα, Τιτταρρήσιο, Καλέντζη). Το Νοέμβριο του 2008, τα σημεία εμπλουτίστηκαν με άλλα δύο (P5.Σ και P7) αγροτεμάχια για να εισαχθεί και η καλλιέργεια του σιταριού. Εξάλλου σιτάρι καλλιεργήθηκε και σε τρία υπάρχοντα σημεία, τα σημεία P2, P8.L και P8.S, στα οποία καλλιεργήθηκε βαμβάκι μέχρι τον Οκτώβριο.

Η επιλογή των σημείων έγινε με γνώμονα την καλλιέργεια και με δεσμευτικό όρο την απόσταση από την κοίτη του ποταμού. Η απόσταση αυτή δε θα έπρεπε να είναι πάνω από 500 μέτρα. Στις περισσότερες περιπτώσεις το αγροτεμάχιο είχε ως φυσικό σύνορο την κοίτη του ποταμού.

Στο σημείο P4, στο χωριό Κουλούρι λήφθηκαν εδαφικά δείγματα από δύο γειτονικά αγροτεμάχια του ίδιου ιδιοκτήτη που ισαπέχουν από την κοίτη, με διαφορετικές καλλιέργειες (βαμβάκι, καλαμπόκι).

Στο σημείο P8, στο χωριό Ξυλάδες Φαρσάλων το αγροτεμάχιο έχει μία ιδιαιτερότητα. Παρουσιάζει στη μισή του έκταση μία ελαφρά κλίση και εμφανώς η κοκκομετρική σύσταση του εδάφους είναι διαφορετική από το άλλο μισό που είναι επίπεδο. Γι αυτό το λόγο λήφθηκαν και από αυτό το σημείο δύο εδαφικά δείγματα για να μελετηθεί η επίδραση της κοκκομετρικής σύστασης στα αποτελέσματα.

Σε κάθε σημείο γινόταν δειγματοληψία και από την πηγή άρδευσης της καλλιέργειας (γεώτρηση ή ποτάμι) και από το ποτάμι. Αν η καλλιέργεια αρδευόταν από το ποτάμι εννοείται ότι τα δύο δείγματα ταυτιζόταν. Η δειγματοληψία ήταν μηνιαία για την καλλιεργητική περίοδο (για το βαμβάκι το καλαμπόκι και τα δένδρα από το Μάιο ως το Σεπτέμβριο, ενώ για το σιτάρι από το Νοέμβριο ως τον Ιούνιο) και τριμηνιαία για τον υπόλοιπο χρόνο.

Τα σημεία υδατικής δειγματοληψίας περιορίζονται σε εννέα συνολικά αφού από τα δώδεκα σημεία εδαφικής δειγματοληψίας στα έξι έχουμε ανά δύο κοινή άρδευση. Στα τέσσερα από αυτά τα σημεία (P1, P5, P8, P9) έχουμε χρήση νερού άρδευσης από γεώτρηση και στα υπόλοιπα πέντε (P2, P3, P4, P6, P7) χρήση νερού κατευθείαν από το ποτάμι. Στο σημείο P3 η άρδευση γίνεται από το ποτάμι και εφεδρικά υπάρχει και γεώτρηση. Τα βάθη υδροληψίας των γεωτρήσεων δίνονται στον πίνακα 6.5.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6° : ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ – ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΩΝ ΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ-ΣΤΟΧΩΝ

Τα υδατικά δείγματα αφού διηθούνταν, διατηρούνταν μέχρι την εκχύλισή τους σε καταψύκτη (-18°C).

Η δειγματοληψία στα εδαφικά δείγματα γινόταν σε επιφανειακό δείγμα (0 – 10 cm βάθος), με λήψη από πέντε σημεία του χωραφιού που σχημάτιζαν ένα νοητό Χ. Το τελικό δείγμα ήταν ένα μίγμα των πέντε υποδειγμάτων. Ακολουθούσε αεροξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου και λειοτρίβιση με μηχανικό σπαστήρα και πέρασμα από κόσκινο διαμέτρου 1 mm.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται αναλυτικά τα σημεία δειγματοληψίας της έρευνας, ο ποταμός ή παραπόταμος που γειτονεύει με τα αγροτεμάχια, καθώς και η καλλιέργεια στα δύο χρόνια της δειγματοληψίας.

Πίνακας 6.2: Τα σημεία δειγματοληψίας της έρευνας.

Θέση	Ονομασία τοποθεσίας (Νομός)	Ποταμός	Καλλιέργεια		
			2008-2009	2009-2010	
1	P1	Σαρακίνα (Τ)	Πηνειός	Βαμβάκι	Καλαμπόκι
2	P2	Πηνειάδα (Τ)	Πηνειός	Βαμβάκι	Σιτάρι
3	P3	Πλατανούλια (Λ)	Πηνειός	Αχλάδια	
4	P4.B	Κουλούρι (Λ)	Πηνειός	Βαμβάκι	Καλαμπόκι
5	P4.K	Κουλούρι (Λ)	Πηνειός	Καλαμπόκι	Καλαμπόκι
6	P5.B	Μακρυχώρι (Λ)	Πηνειός	Βερίκοκα	
7	P5.Σ	Μακρυχώρι (Λ)	Πηνειός	Σιτάρι	Σιτάρι
8	P6	Παλαιόπυργος (Λ)	Πηνειός	Βαμβάκι	Ακαλλιέργητο
9	P7	Καρδίτσα (Κ)	Καλέντζης	Σιτάρι	Ακαλλιέργητο
10	P8.L	Φάρσαλα (Λ)	Ενιπέας	Βαμβάκι	Σιτάρι
11	P8.S	Φάρσαλα (Λ)	Ενιπέας	Βαμβάκι	Σιτάρι
12	P9	Τύρναβος (Λ)	Τιταρρήσιος	Ροδάκινα	

Σημείωση: Στο σημείο P5.Σ όπως και στο σημείο P7 η δειγματοληψία άρχισε τον Νοέμβριο του 2008.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6° : ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ – ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΩΝ ΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ-ΣΤΟΧΩΝ



Σχήμα 6.1: Απεικόνιση των σημείων δειγματοληψίας στο χάρτη της Θεσσαλίας.



Εικόνα 6.1: Θέση P1 : Σαρακήνα. Καλλιέργεια βαμβακιού.



Εικόνα 6.2: Θέση P2 : Πηνειάδα – καλλιέργεια βαμβακιού λίγο μετά τη σπορά. Το αγροτεμάχιο συνορεύει με την κοίτη του Πηνειού.



Εικόνα 6.3: Θέση P3 : Πλατανούλια. Καλλιέργεια αχλαδιάς.



Εικόνα 6.4: Θέση P4.B : Κουλούρι. Στο βάθος δίπλα από τα δένδρα περνάει ο Πηνειός. Στη φωτογραφία στο αγροτεμάχιο καλλιεργείται σιτάρι.



Εικόνα 6.5: Θέση P4.K : Κουλούρι – καλλιέργεια καλαμποκιού (πριν την εμφάνιση των φυτών).



Εικόνα 6.6: Θέση P5.B : Μακρυχώρι – καλλιέργεια βερικοκιάς. Στο βάθος γειτονικά με τις βερικοκιές διακρίνεται το αγροτεμάχιο της θέσης P5.Σ με καλλιέργεια σιταριού. Ο Πηνειός περνά δίπλα από τα ψηλά δένδρα στο βάθος της εικόνας.



Εικόνα 6.7: Θέση Ρ6 : Παλαιόपुरγος – καλλιέργεια βαμβακιού λίγο μετά τη σπορά. Το αγροτεμάχιο συνορεύει με την κοίτη του Πηνειού.



Εικόνα 6.8: Θέση Ρ7 : Καρδίτσα, καλλιέργεια σίτου. Στο βάθος ο Καλέντζης.



Εικόνα 6.9: Θέση P8.L και P8.S : Φάρσαλα – καλλιέργεια βαμβακιού μετά τη σπορά του. Στο βάθος διακρίνεται η γέφυρα του Ενιπέα στο δρόμο Βόλου – Φαρσάλων. Είναι ορατή η κλίση του εδάφους στο ένα μέρος του αγροτεμάχου.



Εικόνα 6.10: Θέση P9 : Τύρναβος. Καλλιέργεια ροδακινιάς.

6.4 Περιγραφή της δειγματοληψίας των εδαφικών δειγμάτων

Τα εδαφικά δείγματα λαμβάνονταν επιφανειακά, δηλαδή σε βάθος 0-10 cm, αφού πρώτα γινόταν με την παλάμη ένας ήπιος καθαρισμός της επιφάνειας από φερτά υλικά. Σε κάθε αγροτεμάχιο λαμβάνονταν δείγμα από πέντε τουλάχιστον σημεία τα οποία σχημάτιζαν ένα νοητό Χ και τελικά τα πέντε υποδείγματα αναμιγνύονταν σχηματίζοντας ένα τελικό δείγμα βάρους περίπου 2 kg.

Στη συνέχεια τα δείγματα μεταφέρονταν στο εργαστήριο όπου και τοποθετούνταν σε ειδικούς δίσκους στο χώρο αεροξήρανσης, όπου παρέμεναν υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Μετά το πέρας της αεροξήρανσης (το οποίο ελέγχεται με μέτρηση της απώλειας βάρους μέσα σε ένα 24ωρο, και η οποία δεν πρέπει να υπερβαίνει το 5% για να ορίσουμε το τέλος της διαδικασίας) ακολουθούσε λειοτρίβιση με ειδικό μηχάνημα (μύλος άλεσης με περιστροφικά μαχαίρια Retsch SK100) και κοσκίνισμα με κόσκινο οπής 1 mm (Retsch DIN-ISO 3310/1, Serial No 5619479). Τέλος το δείγμα τοποθετούνταν σε καταψύκτη θερμοκρασίας < -18°C, για όσο το δυνατόν μικρότερο χρονικό διάστημα μέχρι την εκχύλισή του.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την επιλογή των αγροτεμαχίων ήταν η γειτνίαση ή τουλάχιστον η κοντινή (< 500 m) απόσταση από την κοίτη του ποταμού.

Τα σημεία P4.B (βαμβάκι την πρώτη χρονιά και καλαμπόκι τη δεύτερη) και P4.K (καλαμπόκι και τις δύο χρονιές) (εικόνες 6.4 και 6.5) είναι γειτονικά και ισαπέχουν από την κοίτη.

Τα σημεία P8.L και P8.S (εικόνα 6.9), ανήκουν στο ίδιο εννιαίο αγροτεμάχιο (περίπου 110 στρέμματα), έχουν όμως μια ιδιαιτερότητα. Το αγροτεμάχιο εμφανίζει στη μισή του έκταση μια σημαντική κλίση η οποία σχηματίζεται από φερτά υλικά από τον παρακείμενο λοφίσκο. Απόρροια αυτής της κλίσης και της προέλευσης του εδάφους είναι η πηλώδης σύστασή του. Αντίθετα το υπόλοιπο κομμάτι που είναι επίπεδο έχει πιο αμμώδη υφή, μάλιστα η διαφορά στα δύο κομμάτια είναι αρκετά εμφανής σε έμπειρα μάτια. Η επιλογή για ξεχωριστή δειγματοληψία από τα δύο κομμάτια έγινε για να εξεταστεί αν υπάρχει διαφορά στη συμπεριφορά των ουσιών λόγω της διαφορετικής κοκκομετρικής σύστασης, με δεδομένα βέβαια ότι ο τρόπος εφαρμογής των φυτοφαρμάκων ήταν ίδιος.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται τα σημεία δειγματοληψίας καθώς και χαρακτηριστικές ιδιότητες του εδάφους στα σημεία αυτά (κοκκομετρική σύσταση, pH και περιεκτικότητα σε οργανική ουσία) που μας ενδιαφέρουν περισσότερο από την άποψη της συμπεριφοράς των φυτοφαρμάκων.

Όπως φαίνεται και από τα στοιχεία του πίνακα η πλειοψηφία των εδαφών που μελετήθηκαν έχει αρκετά μεγάλη περιεκτικότητα σε άμμο (από 39 ως και 68%). Τα ποσοστά αυτά είναι αναμενόμενα όταν αναφερόμαστε σε παραποτάμια αγροτεμάχια. Η περιεκτικότητα σε άργιλο στα επτά από αυτά είναι αρκετά φτωχή, δηλαδή σε επίπεδα μικρότερα από 20% (συγκεκριμένα κυμαίνονται από 9% ως 19%), ενώ στα υπόλοιπα πέντε κυμαίνεται σε μέτρια ως ικανοποιητικά επίπεδα δηλαδή στο χώρο μεταξύ 20% και 40% (συγκεκριμένα κυμαίνονται από 24 ως 32%). Ο χαρακτηρισμός ικανοποιητικά ή μη επίπεδα αναφέρεται στην απαίτηση της εδαφολογικής οπτικής για ένα «αποδοτικό» έδαφος, γνωρίζουμε όμως πως έχει και σημαντικότατο ρόλο στην τύχη των φυτοφαρμάκων στο έδαφος.

Ως προς τις άλλες δύο ιδιότητες, δηλαδή την οξύτητα και την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, οι μετρήσεις έδειξαν ότι πρόκειται για εδάφη που κινούνται σε φυσιολογικά επίπεδα τιμών για τη Θεσσαλική πεδιάδα, εκτός ίσως από ελάχιστες εξαιρέσεις που αφορούν στη δεύτερη παράμετρο (οι τιμές περιεκτικότητας σε οργανική ουσία που ξεπερνούν το 3% δε θεωρούνται συνηθισμένες για τον ελλαδικό χώρο γενικότερα).

Πίνακας 6.3: Τα σημεία δειγματοληψίας της έρευνας και χαρακτηριστικές ιδιότητες των εδαφών στα σημεία αυτά.

Θέση		Όνομασία τοποθεσίας (Νομός)	Ποταμός	Εδαφικά χαρακτηριστικά					
				Κοκκομετρική σύσταση			Χαρακτηρισμός του εδάφους	pH	Οργανική ουσία (%)
				Άμμος (%)	Άργιλος (%)	Ίλύς (%)			
1	P1	Σαρακήνα (Τ)	Πηνειός	66	17	17	Αμμοπηλώδες (SL)	8,01	1,14
2	P2	Πηνειάδα (Τ)	Πηνειός	39	32	29	Αργιλοπηλώδες (CL)	8,01	1,68
3	P3	Πλατανούλια (Λ)	Πηνειός	58	29	13	Αμμοαργιλοπηλώδες (SCL)	7,54	3,25
4	P4.B	Κουλούρι (Λ)	Πηνειός	60	16	24	Αμμοπηλώδες (SL)	8,18	1,07
5	P4.K	Κουλούρι (Λ)	Πηνειός	62	16	22	Αμμοπηλώδες (SL)	8,25	0,91
6	P5.B	Μακρυχώρι (Λ)	Πηνειός	65	12	23	Αμμοπηλώδες (SL)	7,56	1,64
7	P5.Σ	Μακρυχώρι (Λ)	Πηνειός	63	14	23	Αμμοπηλώδες (SL)	7,62	1,76
8	P6	Παλαιόπυργος (Λ)	Πηνειός	68	9	23	Αμμοπηλώδες (SL)	7,79	1,34
9	P7	Καρδίτσα (Κ)	Καλέντζης	40	19	41	Πηλώδες (L)	5,56	1,68
10	P8.L	Φάρσαλα (Λ)	Ενιππέας	46	28	26	Αμμοαργιλοπηλώδες (SCL) / Πηλώδες (L)	7,75	1,91
11	P8.S	Φάρσαλα (Λ)	Ενιππέας	52	24	24	Αμμοαργιλοπηλώδες (SCL)	7,50	1,51
12	P9	Τύρναβος (Λ)	Τιταρήσιος	68	9	23	Αμμοπηλώδες (SL)	7,74	2,31

Σημείωση : Τα σημεία P5.B και P5.Σ είναι γειτονικά αγροτεμάχια.

6.5 Χρονική κατανομή της δειγματοληψίας των εδαφικών δειγμάτων

Η δειγματοληψία των εδαφικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των καλλιεργητικών περιόδων 2008-2009 και 2009-2010. Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης της καλλιέργειας και μέχρι τη συγκομιδή, λαμβάνονταν δείγματα κάθε μήνα, ενώ μετά τη συγκομιδή κάθε τρεις μήνες. Κατά τη δεύτερη καλλιεργητική περίοδο, ελήφθησαν δείγματα μόνο από τα σημεία που παρουσίασαν ενδιαφέρον την πρώτη χρονιά (βλ. σημείωση που ακολουθεί). Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται η χρονική κατανομή, η συχνότητα της δειγματοληψίας καθώς και η καλλιέργεια.

Πίνακας 6.4: Ανάλυση της δειγματοληψίας των εδαφικών δειγμάτων ανά μήνα.

Σημείο δειγματο- ληψίας →												
Μήνας λήψης δείγματος ↓	P1 (Βαμβάκι – καλαμπόκι)	P2 (βαμβάκι - σιτάρι)	P3 (αχλαδιές)	P4.B (βαμβάκι - καλαμπόκι)	P4.K (καλαμπόκι)	P5.B (βερικοκιές)	P5.Σ (σιτάρι)	P6 (βαμβάκι - ακαλλιέργητο)	P7 (σιτάρι)	P8.L (βαμβάκι – σιτάρι)	P8.S (βαμβάκι – σιτάρι)	P9 (ροδακινιές)
5/2008	X	X	X	X	X	X		X		X	X	X
6/2008	X	X	X	X	X	X		X		X	X	X
7/2008	X	X	X	X	X	X		X		X	X	X
8/2008	X	X	X	X	X	X		X		X	X	X
9/2008	X	X	X	X	X	X		X		X	X	X
10/2008												
11/2008		X					X		X	X	X	
12/2008	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
1/2009		X					X		X	X	X	
2/2009		X					X		X	X	X	
3/2009	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
4/2009		X					X		X	X	X	
5/2009	X	X		X	X		X		X	X	X	

Σημείο δειγματο- ληψίας →	P1 (Βαμβάκι – καλαμπόκι)	P2 (βαμβάκι - σιτάρι)	P3 (αχλαδιές)	P4.B (βαμβάκι - καλαμπόκι)	P4.K (καλαμπόκι)	P5.B (βερικοκιές)	P5.Σ (σιτάρι)	P6 (βαμβάκι - ακαλλιέργητο)	P7 (σιτάρι)	P8.L (βαμβάκι – σιτάρι)	P8.S (βαμβάκι – σιτάρι)	P9 (ροδακινιές)
Μήνας λήψης δείγματος ↓												
6/2009	X	X		X	X		X		X	X	X	
7/2009	X			X	X							
8/2009	X			X	X							
9/2009	X	X		X	X		X		X	X	X	
10/2009												
11/2009												
12/2009	X	X		X	X		X		X	X	X	
1/2010												
2/2010												
3/2010	X			X	X							

Συνολικά ελήφθησαν 135 εδαφικά δείγματα.

Στα χρωματισμένα σημεία δεν υπήρχε δειγματοληψία.

Σημείωση: Η δειγματοληψία κατά τη δεύτερη χρονιά της έρευνας δε συνεχίστηκε στα παρακάτω σημεία για τους λόγους που αναφέρονται:

- ❖ Σημείο P6: παρέμεινε ακαλλιέργητο τη δεύτερη χρονιά και ταυτόχρονα οι ουσίες στόχοι που ανιχνεύθηκαν σε αυτό την πρώτη χρονιά είχαν ελαχιστοποιηθεί μέχρι το Μάρτιο.
- ❖ Σημεία P3, P5.B και P9: εδώ υπήρχαν δενδροκαλλιέργειες με λίγα και σποραδικά ευρήματα των δραστικών ουσιών-στόχων, τα οποία ερμηνεύονται και με την ιδιαιτερότητα των δενδροκαλλιεργειών που αναλύεται στο κεφ. 11.5.2.
- ❖ Σημεία P7 και P5.Σ: καλλιέργειες σιταριού χωρίς ευρήματα των δραστικών ουσιών-στόχων.

6.6 Περιγραφή της δειγματοληψίας των υδατικών δειγμάτων

Τα υδατικά δείγματα λαμβάνονταν από ένα ή δύο σημεία. Το ένα σημείο ήταν η πηγή άρδευσης του αντίστοιχου αγροτεμαχίου. Το δεύτερο σημείο ήταν το ποτάμι, από θέση που είναι η κοντινότερη στο χωράφι. Αν το αγροτεμάχιο αρδεύεται από το ποτάμι, τότε όπως είναι ευνόητο, τα δύο σημεία δειγματοληψίας ταυτίζονται.

Κατά το δεύτερο χρόνο της δειγματοληψίας διαφοροποιήθηκε η στρατηγική της δειγματοληψίας αναφορικά με τα δείγματα νερού από τους παραποτάμους. Επιλέχθηκε η λήψη δείγματος όχι κοντά στο αγροτεμάχιο, αλλά λίγο πριν το «σμίξιμο» του κάθε παραπόταμου με τον Πηνειό.

Αναλυτικά: 1. για τον Καλέντζη (σημείο P7), λίγο έξω από το χωριό Βλοχός, δηλαδή λίγο πριν ενωθεί με τον Ενιπέα για να ενωθούν μετά από λίγο κοντά στη Φαρκαδόνα με τον Πηνειό. 2. για τον Ενιπέα (σημείο P8), από το χωριό Βλοχός, και 3. για τον Τιταρήσιο (σημείο P9), από το χωριό Ροδιά.

Ο λόγος που έγινε αυτή η αλλαγή, είναι για να έχουν εμπλουτιστεί τα νερά των παραποτάμων με τη διέλευσή τους από όλη τη λεκάνη απορροής τους και να μπορέσουμε να δούμε τελικά τη «συνεισφορά» της κάθε εισροής στον Πηνειό, στη ρύπανση του τελευταίου. Τελικά η αλλαγή αυτή φαίνεται να είχε αποτέλεσμα, αφού σε δείγμα του σημείου P8 από το χωριό Βλοχός ανιχνεύθηκε η ουσία prometryn.

Το δείγμα τοποθετούνταν σε δύο πλαστικά δοχεία του 1,5 L, τα οποία προηγούμενα είχαν ξεπλυθεί με το νερό του δείγματος τρεις φορές. Στη συνέχεια τα δείγματα μεταφέρονταν στο εργαστήριο όπου και φιλτράρονταν για να απομακρυνθούν αιωρούμενα σωματίδια που θα μπορούσαν να προκαλέσουν φράξιμο των πόρων των δίσκων εκχύλισης. Τέλος, όπως και τα εδαφικά, τα δείγματα τοποθετούνταν σε καταψύκτη θερμοκρασίας < -18°C, για όσο το δυνατόν μικρότερο χρονικό διάστημα μέχρι την εκχύλισή τους.

Σημείωση 1: Οι γεωτρήσεις μετά το τέλος της καλλιεργητικής περιόδου, δηλαδή μετά το τέλος Αυγούστου για τις μονοετείς καλλιέργειες και το τέλος Σεπτεμβρίου για τις δενδροκαλλιέργειες, δεν είναι πλέον εν λειτουργία.

Σημείωση 2: Η δειγματοληψία από το ποτάμι γινόταν όπου αυτό ήταν εφικτό, από το κέντρο του ποταμού με ειδικό δοχείο το οποίο βυθίζονταν στο νερό του ποταμού, ενώ από τις γεωτρήσεις γινόταν δειγματοληψία μετά από χρήση της γεώτρησης τουλάχιστον για μία ώρα.

Σημείωση 3: Σε όλα τα σημεία της δειγματοληψίας όπως και σχεδόν στο μεγαλύτερο τμήμα του Πηνειού, δε σημειώνονται άξιες λόγου κλίσεις του εδάφους προς το ποτάμι. Το γεγονός αυτό είναι σημαντικό για το φαινόμενο της επιφανειακής απορροής, η οποία, ελλείψει κλίσεων περιορίζεται μόνο σε περιπτώσεις υπεράρδευσης ή πολύ μεγάλων ποσοτήτων βροχόπτωσης.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την επιλογή των αγροτεμαχίων ήταν η γειτνίαση ή τουλάχιστον η κοντινή (< 500 m) απόσταση από την κοίτη του ποταμού.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται τα σημεία δειγματοληψίας καθώς και πληροφορίες σχετικές με την άρδευση των αγροτεμαχίων.

Πίνακας 6.5: Τα σημεία δειγματοληψίας ύδατος της έρευνας και χαρακτηριστικά των αρδεύσεων των αγροτεμαχίων.

Θέση	Όνομασία τοποθεσίας (Νομός)	Ποταμός	Πηγή άρδευσης του αγροτεμαχίου				Βάθος γεώτρησης (m)
			Απευθείας από το ποτάμι		Από γεώτρηση		
			ΝΑΙ	ΟΧΙ	ΝΑΙ	ΟΧΙ	
P1	Σαρακήνα (Τ)	Πηνειός		•	•		45
P2	Πηνειάδα (Τ)	Πηνειός	•			•	-
P3	Πλατανούλια (Λ)	Πηνειός	•		•		40
P4	Κουλούρι (Λ)	Πηνειός	•			•	-
P5	Μακρυχώρι (Λ)	Πηνειός		•	•		35
P6	Παλιόπυργος (Λ)	Πηνειός	•			•	-
P7	Καρδίτσα (Κ)	Καλέντζης	•			•	-
P8	Φάρσαλα (Λ)	Ενιππέας		•	•		75
P9	Τύρναβος (Λ)	Τιταρήσιος		•	•		70

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνεται το pH και η αγωγιμότητα των υδάτων.

Πίνακας 6.6: Ιδιότητες των υδάτων αρδεύσεων των αγροτεμαχίων.

Σημείο	Πηγή	pH	Αγωγι- μότητα ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Σημείο	Πηγή	pH	Αγωγι- μότητα ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
P1	Ποτάμι	7,66	474	P5	Γεώτρηση	7,46	624
P1	Γεώτρηση	7,52	658	P6	Ποτάμι	7,75	427
P2	Ποτάμι	7,77	369	P7	Ποτάμι	7,63	517
P3	Ποτάμι	7,72	530	P8	Ποτάμι	7,75	614
P3	Γεώτρηση	7,48	662	P8	Γεώτρηση	7,90	726
P4	Ποτάμι	7,68	373	P9	Ποτάμι	7,86	284
P5	Ποτάμι	7,42	347	P9	Γεώτρηση	7,56	526

Όπως παρατηρούμε από τα παραπάνω στοιχεία, οι διαφορές των ιδιοτήτων είναι μικρές, ιδιαίτερα στο pH, ενώ στην αγωγιμότητα υπάρχουν γενικά μεγαλύτερες τιμές στα δείγματα των γεωτρήσεων.

Στα δείγματα των υδάτων από τον Πηνεϊό τα αιωρούμενα στερεά κυμαίνονται σε επίπεδα μεταξύ 100 – 150 mg/L και οι τιμές διαφέρουν χρονικά και σε συνάρτηση με άλλες κλιματολογικές κυρίως παραμέτρους.

6.7 Χρονική κατανομή της δειγματοληψίας των υδατικών δειγμάτων

Η δειγματοληψία των υδατικών δειγμάτων όπως και των εδαφικών, πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των καλλιεργητικών περιόδων 2008-2009 και 2009-2010. Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης της καλλιέργειας και μέχρι τη συγκομιδή λαμβάνονταν δείγματα κάθε μήνα, ενώ μετά τη συγκομιδή κάθε τρεις μήνες. Όλα τα παραπάνω γινόταν βέβαια με τις αυτονόητες προϋποθέσεις να υπάρχει ροή στο ποτάμι και να λειτουργεί η γεώτρηση.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται η χρονική κατανομή, η συχνότητα της δειγματοληψίας καθώς και η καλλιέργεια. Με Π συμβολίζεται η δειγματοληψία από το ποτάμι και με Γ από την γεώτρηση.

Πίνακας 6.7: Ανάλυση της δειγματοληψίας των υδατικών δειγμάτων ανά μήνα, καλλιέργεια και πηγή του δείγματος.

Σημείο δειγματο- ληψίας →	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Μήνας λήψης δείγματος									
5/2008	Π	Π	Π	Π	Π, Γ	Π		Π, Γ	Γ
6/2008	Γ	Π	Π	Π	Π, Γ	Π		Γ	Γ
7/2008	Γ	-	Γ	-	Γ	Π		Γ	Γ
8/2008	Γ	-	Γ	-	Γ	Π		Γ	Γ
9/2008	-	-	Γ	-	Γ	Π		-	Γ
10/2008									
11/2008		Π			Π		Π	Π	
12/2008	Π	Π	Π	Π	Π	Π	Π	Π	-
1/2009		Π			Π		Π	Π	
2/2009		Π			Π		Π	Π	
3/2009	Π	Π	Π	Π	Π	Π	Π	Π	Π
4/2009	-	Π			Π		Π	Π	

Σημείο δειγματο- ληψίας →	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Μήνας λήψης δείγματος									
5/2009	Γ	Π		Π	Π, Γ		Π	Π, Γ	
6/2009	Γ	Π		Π	Π, Γ		Π	Π, Γ	
7/2009	Γ			Π					
8/2009	Γ			Π					
9/2009	-	Π		Π	Π, Γ		-	-	
10/2009									
11/2009									
12/2009	Π	Π		Π	Π		Π	Π	
1/2010									
2/2010									
3/2010	Π			Π					

Σημείωση 1η: Ο Τιταρρήσιος τους περισσότερους μήνες του χρόνου, από τον Τύρναβο και μετά δεν έχει νερό.

Σημείωση 2η: Ο Ενιππέας κάποιους μήνες δεν έχει νερό.

Παρατηρήσεις:

- ✓ Στα ζεύγη σημείων P4.B - P4.K, P5.B – P5.Σ, και P8.L - P8.S, όπως αυτά ορίζονται στην εδαφική δειγματοληψία, λαμβάνεται ένα υδατικό δείγμα αφού πρόκειται για το ίδιο αγροτεμάχιο ή γειτονικά αγροτεμάχια με κοινή άρδευση.
- ✓ Στο σημείο P3 η γεώτρηση είναι εναλλακτική πηγή άρδευσης και, όπως φαίνεται κατά τους μήνες Ιούλιο – Αύγουστο - Σεπτέμβριο του 2008, χρησιμοποιήθηκε λόγω της ανομβρίας του Πηνειού.
- ✓ Τους μήνες που δεν είχε ροή το ποτάμι, όσα αγροτεμάχια δεν είχαν γεώτρηση χρησιμοποιούσαν το στάσιμο νερό του ποταμού και αυτό συμβολίζεται με (-), αφού δε γινόταν και λήψη δείγματος.
- ✓ Με τον ίδιο τρόπο συμβολίζονται και οι περιπτώσεις που δε λειτουργεί η γεώτρηση και ταυτόχρονα δεν υπάρχει νερό στο ποτάμι.
- ✓ Συνολικά ελήφθησαν 100 υδατικά δείγματα, (71 επιφανειακά, 29 γεωτρήσεις).

6.8 Μετεωρολογικά δεδομένα και μετρήσεις παροχής του ποταμού

Σημαντική για τη ροή του ποταμού είναι η ποσότητα της βροχόπτωσης στην περιοχή. Συλλέξαμε στοιχεία για την παράμετρο αυτή κατά την περίοδο της δειγματοληψίας και τα παραθέτουμε στον επόμενο πίνακα. Τα διαθέσιμα στοιχεία, δυστυχώς, δεν καλύπτουν όλη την περιοχή της Θεσσαλίας, αφού το Εθνικό Αστεροσκοπείο, που είναι η πηγή πληροφοριών μας, δε διέθετε αρκετούς σταθμούς μετρήσεων από την αρχή της έρευνας, ενώ σήμερα υπάρχουν περισσότεροι σταθμοί παρατήρησης που καλύπτουν σχεδόν όλη τη Θεσσαλία. Τα στοιχεία μας είναι:

- ✓ από την πόλη των Τρικάλων (διαθέσιμα δεδομένα από 1/2008),
- ✓ από το χωριό Κονισκός Τρικάλων σε υψόμετρο 832 m, του Δήμου Τυμφαίων της επαρχίας Καλαμπάκας, από το οποίο διέρχεται ο Μουργκάνης (Ίων), ένας από τους παραπόταμους που σχηματίζουν τον Πηνειό στην περιοχή του βόρειου τμήματος του νομού Τρικάλων (διαθέσιμα δεδομένα από 4/2008),
- ✓ από το χωριό Περτούλι Τρικάλων σε υψόμετρο 1170 m, του Δήμου Αιθίων της επαρχίας Τρικάλων (διαθέσιμα δεδομένα από 11/2008). Από την περιοχή αυτή περνούν ρέματα που καταλήγουν και αυτά στον Πηνειό έξω από την πόλη των Τρικάλων.

Τα σημεία αυτά δεν είναι αρκετά και τέτοια που να μας δίνουν μια ολοκληρωμένη πληροφόρηση για τις βροχοπτώσεις στη ευρύτερη περιοχή, τουλάχιστον όμως καλύπτουν σημαντικά σημεία των πηγών του ποταμού Πηνειού, και την πόλη των Τρικάλων.

Συλλέχθηκαν επίσης στοιχεία για την παροχή του ποταμού (και τη στάθμη του σε κάποιες περιπτώσεις) από τη Διεύθυνση Υδάτων Θεσσαλίας. Τα στοιχεία αυτά περιορίζονται μέχρι το Σεπτέμβριο του 2009.

Στους δύο πίνακες που ακολουθούν αποτυπώνεται η διαφορά στις συνθήκες ανάμεσα στα δύο έτη της δειγματοληψίας (1^ο έτος ξηρό – 2^ο έτος με αρκετά περισσότερες βροχές).

Πίνακας 6.8: Στοιχεία για τη βροχόπτωση σε κάποια σημεία της Θεσσαλίας κατά την περίοδο της δειγματοληψίας. (Πηγή: Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών. <http://penteli.meteo.gr/meteosearch/>).

	Ύψος βροχόπτωσης σε mm										
	Τρίκαλα	Κονισκός Τρικάλων	Περτούλι Τρικάλων		Τρίκαλα	Κονισκός Τρικάλων	Περτούλι Τρικάλων		Τρίκαλα	Κονισκός Τρικάλων	Περτούλι Τρικάλων
	2008				2009				2010		
Ιανουάριος	2,6				81,9	137	211,8		76,6	30	196,6
φεβρουάριος	16,2				25,4	29,6	148		126,6	168,8	278,8
Μάρτιος	17,8				98,4	115	226,6		122	65,4	127,6
απρίλιος	39,8	152			53	44	107,8		22,4	31,4	72,2
Μάιος	18	21			15,4	60	54,8		72,2	52,2	116
Ιούνιος	7,8	19,6			29,2	28,2	51,4		41,6	42,6	62,4
Μ.Ο. Εξαμήνου	102,2	192,6			303,3	413,8	800,4		461,4	390,4	853,6
Ιούλιος	11	5			0,6	32,2	45,6				
Αύγουστος	5,4	10,6			25,2	112,6	33,2				
Σεπτέμβριος	35,2	78			34,6	40,4	35				
Οκτώβριος	49,8	63,4			91,8	129,4	353,8				
Νοέμβριος	60	72	181,8		89,6	94,6	180				
Δεκέμβριος	56,2	104,2	229,4		108,8	124	333,4				
Μ.Ο. Εξαμήνου	217,6	333,2	411,2		350,6	533,2	981				

Σημεία παρατηρήσεων:

1. Τρίκαλα. Υψόμετρο 163 m. Λόφος Μεσαιωνικού Κάστρου. Συντεταγμένες. LAT 39° 33' 29" N. LONG 21° 45' 47" E.
2. Κονισκός Τρικάλων. Υψόμετρο 832 m. Δημαρχείο Τυμφαίων. Συντεταγμένες. LAT 39° 46' 46" N. LONG 21° 48' 04" E.
3. Περτούλι Τρικάλων. Υψόμετρο 1170 m. Δημ. Σχολείο Περτουλίου. Συντεταγμένες. LAT 39° 32' 19" N. LONG 21° 27' 52" E.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο : ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ – ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΩΝ ΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ-ΣΤΟΧΩΝ

Πίνακας 6.9: Στοιχεία για την παροχή και τη στάθμη του Πηνειού και παραποτάμων του κατά την περίοδο της δειγματοληψίας. (Πηγή: Διεύθυνση Υδάτων Θεσσαλίας).

Πηνειός				Ενιππέας		Τιταρήσιος	
	Γέφυρα Γόννων	Αγία Παρασκευή (Τέμπη)		Αμπελιά (5 χλμ από το σημείο δειγματοληψίας P8)		Μεσοχώρι (πριν το σημείο δειγματοληψίας P9)	
Η/Μ/Ε	Παροχή (m ³ /sec)	Παροχή (m ³ /sec)	Στάθμη (m)	Η/Μ/Ε	Παροχή (m ³ /sec)	Η/Μ/Ε	Παροχή (m ³ /sec)
10/1/2008	32,880	35,000*	1,38	30/1/2008	0,190	28/1/2008	2,040
20/2/2008	20,000	22,000*	0,90	22/2/2008	0,950	19/2/2008	2,230
17/3/2008	19,990	23,000*	0,95	31/3/2008	1,110	11/3/2008	2,120
15/4/2008	23,620	26,500*	1,05	22/4/2008	0,450	8/4/2008	1,980
21/5/2008	5,830	5,840	0,56	26/5/2008	0,064	9/5/2008	1,090
12/6/2008	0,140	1,250	0,45	20/6/2008	0,004*	9/6/2008	0,260
20/8/2008	χωρίς νερό	0,900	-	25/8/2008	χωρίς νερό	13/8/2008	χωρίς νερό
30/9/2008	χωρίς νερό	0,850	-	24/9/2008	χωρίς νερό	8/9/2008	χωρίς νερό
17/10/2008	χωρίς νερό	0,880	-	21/10/2008	0,240	15/10/2008	0,440
18/11/2008	0,010*	1,010	-	19/11/2008	0,240	12/11/2008	0,270
15/12/2008	0,010*	-	-	-	-	15/12/2008	5,350
22/1/2009	77,370	78,000*	-	29/1/2009	2,230	28/1/2009	25,000*
11/2/2009	109,740	111,500*	-	25/2/2009	2,340	12/2/2009	8,880
23/3/2009	143,080	146,000*	-	31/3/2009	2,280	10/3/2009	7,550
13/4/2009	55,170	58,500*	-	24/4/2009	1,310	7/4/2009	2,870
19/5/2009	20,390	23,500*	-	27/5/2009	0,476	18/5/2009	2,450
10/6/2009	7,490	5,570	0,68	22/6/2009	χωρίς νερό	4/6/2009	1,290
30/7/2009	0,040*	-	-			17/7/2009	0,690
10/8/2009	0,010*	1,030	0,48	25/8/2009	χωρίς νερό	13/8/2009	0,380
				28/9/2009	0,100	16/9/2009	0,860

Σημείωση 1: Τα στοιχεία με αστερίσκο είναι κατ' εκτίμηση. Σημείωση 2: Μετά από τον 9^ο/2009 δεν υπάρχουν μετρήσεις.

6.9 Επιλογή των δραστικών ουσιών-στόχων

Η επιλογή των φυτοφαρμάκων που ελέγχθηκαν στην παρούσα εργασία, έγινε μετά από έρευνα στην αγορά της περιοχής. Συγκεντρώθηκαν στοιχεία από τις μεγαλύτερες εταιρείες πώλησης καθώς και από τις Διευθύνσεις Αγροτικής Ανάπτυξης των τριών νομών. Επίσης υπήρχαν διαθέσιμα στοιχεία και από το εργαστήριο ελέγχου υπολειμμάτων του Περιφερειακού Κέντρου Βόλου το οποίο έχει αρμοδιότητα ελέγχου σε ολόκληρη τη Θεσσαλία.

Στη συνέχεια ταξινομήθηκαν οι ουσίες ανά καλλιέργεια και επιλέχθηκαν κάποιες από αυτές που είχαν μεγάλη κυκλοφορία, καλύπτουν τις τρεις σημαντικότερες κατηγορίες φυτοπροστατευτικών ουσιών, αλλά ταυτόχρονα παρουσιάζουν και σημαντικό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον. Εξάλλου σημαντικός παράγοντας για την τελική επιλογή ήταν και τα διαθέσιμα αναλυτικά όργανα (GC) του εργαστηρίου, αλλά και η ομαλή συμπεριφορά των προτύπων κατά τη διάρκεια της επικύρωσης των μεθόδων.

Οι ουσίες που ερευνήθηκαν είναι :

A. Ζιζανιοκτόνα (Acetochlor, Alachlor, Atrazine, Ethalfluralin, Metazachlor, Metolachlor, Prometryn, Terbutylazine, Trifluralin).

B. Εντομοκτόνα (Azinphos-methyl, Cadusafos, Chlorpyrifos-ethyl, Chlorpyrifos-methyl, Ethoprophos, Fluvalinate, Malathion, Methidathion, Terbufos, 4,4'-DDE (μεταβολίτης του DDT)).

Γ. Μυκητοκτόνα (Benalaxyl, Kresoxim-methyl, Myclobutanil).

Σημείωση: Οι ουσίες 4,4'-DDE, terbutylazine, myclobutanil και metolachlor δεν υπήρχαν στον αρχικό κατάλογο επιλογής.

Το 4,4'-DDE δε θα μπορούσε να υπάρχει αφού δεν πρόκειται για ουσία που χρησιμοποιείται σήμερα. Πρόκειται για μεταβολίτη της πολύ γνωστής ουσίας DDT, που για πολλά χρόνια εφαρμόστηκε και στη χώρα μας. Είναι ουσία πολύ αποτελεσματική για την αντιμετώπιση των εντόμων, εφαρμόστηκε για αρκετές δεκαετίες, και η χρήση της έχει απαγορευτεί στη χώρα μας από τις αρχές της δεκαετίας του 1970. Μάλιστα υπάρχει μαρτυρία ηλικιωμένων κατοίκων της περιοχής, που λένε ότι γινόταν ψεκασμός του Πηνειού με DDT, με χαμηλές πτήσεις αεροσκαφών. Χαρακτηριστικό της ουσίας αυτής είναι η εξαιρετικά μεγάλη ανθεκτικότητά της και η δυνατότητα βιοσυσσώρευσής της. Παραμένει στο έδαφος για αρκετές δεκαετίες (ο χρόνος ημιζωής του μπορεί να φτάσει ακόμη και τα 30

χρόνια). Έτσι δεν είναι περίεργο που ανιχνεύθηκαν υπολείμματα της σε παραπήνεια αγροτεμάχια.

Επίσης οι άλλες τρεις ουσίες, δηλαδή οι ουσίες terbutylazine και myclobutanil στον 1^ο χρόνο της έρευνας καθώς και το metolachlor στο 2^ο χρόνο, εντάχθηκαν αργότερα στη μελέτη, αφού πρώτα εντοπίστηκαν σε δείγματα.

6.9.1 Άλλες ουσίες που εφαρμόζονται στην περιοχή

Από την έρευνα αγοράς της περιοχής που πραγματοποιήθηκε υπάρχουν και αρκετές άλλες ενώσεις που χρησιμοποιούνται και δεν περιλαμβάνονται στον κατάλογο των ουσιών-στόχων της μελέτης μας. Οι σημαντικότερες από αυτές με βάση την έκταση και τις ποσότητες της εφαρμογής τους είναι:

- ✓ Πυρεθρινοειδή εντομοκτόνα (acrinathrin, cypermethrin, alpha-cypermethrin, deltamethrin).
- ✓ Νεονικοτινοειδή εντομοκτόνα (acetamiprid, imidacloprid).
- ✓ Καρβαμιδικά εντομοκτόνα (benfuracarb, carbofuran).
- ✓ Καρβαμιδικά μυκητοκτόνα (thiram, ziram).
- ✓ Μυκητοκτόνα τριαζολών (hexaconazole, penconazole, tebuconazole).
- ✓ Οργανοθειοφωσφορικά εντομοκτόνα (phosmet, phosalone).
- ✓ Το οργανοφωσφορικό ζιζανιοκτόνο glyphosate.
- ✓ Το οργανοχλωριωμένο εντομοκτόνο – ακαρεοκτόνο endosulfan.

Στο κεφάλαιο των συμπερασμάτων, μαζί με τους πίνακες με χαρακτηριστικά στοιχεία των ιδιοτήτων των δραστικών ουσιών-στόχων της παρούσας μελέτης, παρατίθενται και αντίστοιχα στοιχεία για τις περισσότερες από τις παραπάνω ενώσεις, για σύγκριση και πληρέστερη εικόνα της κατάστασης στην περιοχή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο : ΟΡΓΑΝΑ – ΥΛΙΚΑ - ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

7.1 Αντιδραστήρια – Υλικά

7.1.1 Διαλύτες

- Acetone υψηλής καθαρότητας (Pestiscan) (Lab-scan PO1C11X – Fischer A/0603/17).
- Dichloromethane υψηλής καθαρότητας (Pestiscan) (Lab-scan P10C11X).
- N-Hexane υψηλής καθαρότητας (Pestiscan) (Fischer H/0403/17).
- Methanol υψηλής καθαρότητας (Pestiscan) (Panreac 321091.1612).
- Ethyl Acetate υψηλής καθαρότητας (Pestiscan) (Fischer E/0903/17)
- Μίγμα acetone : dichloromethane (1:1).
- Μίγμα acetone : n-hexane (1:1).
- Μίγμα Ethyl Acetate : dichloromethane (1:1).

7.1.2 Αντιδραστήρια

- Na_2SO_4 anhydrous (Panreac 131716.1214).
- Al_2O_3 activated, neutral, for column chromatography, Acros Organics, Code 190410010.
- Florisil (MgO_3Si), Acros Organics, Code 205455000.
- H_2SO_4 p.a. (Panreac 131058.1212).

7.1.3 Αέρια

- ❖ Αέριο He υψηλής καθαρότητας (κλάσης 5.0) της MESSER.
- ❖ Αέριο N_2 υψηλής καθαρότητας (κλάσης 5.0) της MESSER.

7.1.4 Πρότυπα

- Πρότυπο 1-bromo-2-nitrobenzene (ChemService F2319).
- Πρότυπο Triphenyl phosphate (ChemService F2052).
- Πρότυπο acetochlor (Fluka 33379).
- Πρότυπο alachlor (Fluka 45316).
- Πρότυπο atrazine (ChemService PS-380).
- Πρότυπο azinphos-methyl (Fluka 45333).
- Πρότυπο benalaxyl (Riedel de Häen 36760).
- Πρότυπο chlorpyrifos-ethyl (Fluka 45395).
- Πρότυπο chlorpyrifos-methyl (ChemService PS-418).
- Πρότυπο cadusafos (Fluka 32505).
- Πρότυπο 4,4'-DDE (ChemService PS-696).
- Πρότυπο ethalfluralin (Fluka 45472).
- Πρότυπο ethoprop (Fluka 45306).
- Πρότυπο fluvalinate (Fluka 46294).
- Πρότυπο kresoxim-methyl (Fluka 37899).
- Πρότυπο malathion (Fluka 36143).
- Πρότυπο methidathion (ChemService PS-679).
- Πρότυπο myclobutanil (Fluka 34360).
- Πρότυπο metazachlor (Fluka 36155).
- Πρότυπο metolachlor (ChemService PS-403).
- Πρότυπο prometryn (Fluka 45636).
- Πρότυπο terbufos (Fluka 45313).
- Πρότυπο terbuthylazine (Fluka 45678).
- Πρότυπο trifluralin (Riedel de Häen 45700).
- Certified Buffer solution pH=7,41 (Merck 1.07205.0105).

7.1.5 Υλικά

- Υαλοβάμβακας Pyrex® glass wool (Panreac CR211376.1209).
- Δίσκοι εκχύλισης SPE 47 mm C₁₈ (Supelco Cat.No 57171).

7.2 Όργανα - Συσκευές

- ✚ Αναλυτικός ζυγός για ζύγιση των προτύπων και αντιδραστηρίων (Precisa XB220A) - με ακρίβεια ζύγισης 0,0001 g.
- ✚ Ζυγός με ακρίβεια 0,01g για ζύγιση δειγμάτων (Precisa XB620M).
- ✚ Λουτρό υπερήχων HF freq 35 KHz, Elma TRANSSONIC 460.
- ✚ Φυγόκεντρος δαπέδου Heraeus SEPATECH, Varifuge 3.0.
- ✚ Φούρνος ξήρανσης με δυνατότητα θέρμανσης στους 105 ° C. (Memmert ULM400)
- ✚ Ξηραντήρας.
- ✚ Χωνευτήρια πορσελάνης.
- ✚ Περιστροφικής εξατμιστήρας (Büchi Rotavapor R-215).
- ✚ Υδατόλουτρο (Büchi Heating bath B-491).
- ✚ Συσκευή ανάδευσης Vortex Genie-2 (Scientific Instruments G560A).
- ✚ Πιπέτες μεταβλητού όγκου
 - Πιπέτα 10-100 µL (VistaLab Technologies Ovation pipette 1057-0100 Serial No 109581)
 - Πιπέτα 100-1000 µL (VistaLab Technologies Ovation pipette 1057-1000 Serial No 116942)
 - Πιπέτα 1-10 µL (VistaLab Technologies Ovation pipette 1057-0010 Serial No 110732).
- ✚ Σύστημα αέριας χρωματογραφίας :
 - Αέριος χρωματογράφος (Agilent 7890A).
 - Αυτόματος δειγματολήπτης (Agilent 7683B).
 - Φασματογράφος μάζας με τετράπολο (Agilent 5975C).
 - Κανάλι ροής : Αυτόματος δειγματολήπτης - Πίσω εισαγωγέας – Στήλη DB-5ms – Φασματογράφος μάζας.
 - Χρωματογραφική στήλη GC DB-5ms: Μη πολική τριχοειδής στήλη μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 0.25mm, με πάχος film 0.25-µm, και πληρωτικό υλικό 5% phenyl polysiloxane, 95% methyl polysiloxane.
 - Εισαγωγέας με δυνατότητα λειτουργίας με απόρριψη μέρους του δείγματος ή χωρίς απόρριψη (split/splitless) (Agilent G2913A).
 - Λογισμικό ελέγχου συστήματος :

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο : ΟΡΓΑΝΑ – ΥΛΙΚΑ - ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Σύστημα καταγραφής, συλλογής και επεξεργασίας των δεδομένων με δυνατότητα παρουσίασης των χρωματογραφημάτων, του χρόνου κατακράτησης για τις ενώσεις, επεξεργασίας των κορυφών και αποθήκευσης πρωτογενών χρωματογραφικών δεδομένων. Το σύστημα παρέχει τη δυνατότητα ταυτοποίησης των κορυφών μέσω της βιβλιοθήκης NIST, όταν χρησιμοποιείται ως ανιχνευτής ο φασματογράφος μάζας (Agilent G1701EA, Revision Code: E.01.00, Software registration number: GQJD8-2223M-BP65P-N82AR).

- ✚ Συσσκευή διήθησης της Millipore με φιάλη 1 L και διάμετρο χωνιού 47 mm.
- ✚ Αντλία κενού EMERSSON SA55JXHTP.
- ✚ Μύλος άλεσης με περιστροφικά μαχαίρια Retsch SK100.
- ✚ Κόσκινο οπής 1 mm, (Retsch DIN-ISO 3310/1, Serial No 5619479).
- ✚ Πεχάμετρο CRISON GLP 21. Serial No. 207021.
- ✚ Αγωγιμόμετρο CRISON 524. Serial No. 140050.
- ✚ Θερμόμετρα χώρων και ψυγείων (T&D Corporation, TR-52-S).
- ✚ Θερμόμετρο – υγρασιόμετρο (T&D Corporation, TR-72U).

Σημείωση 1^η: Οι ζυγοί και οι πιπέττες εμβόλου διακριβώνονται κάθε χρόνο από εξωτερικό εργαστήριο διαπιστευμένο από το ΕΣΥΔ για τις διακριβώσεις αυτές. Επίσης, ελέγχεται κάθε χρόνο η ορθή λειτουργία του αέριου χρωματογράφου και του φασματογράφου μάζας από τεχνικούς της προμηθεύτριας εταιρείας. Τέλος κάθε χρόνο γίνεται εσωτερικός έλεγχος των ογκομετρικών σκευών, ενώ η διακρίβωσή τους από διαπιστευμένο εξωτερικό εργαστήριο γίνεται κάθε τρία χρόνια.

Σημείωση 2^η: Η θερμοκρασία και υγρασία του χώρου εργασίας καθώς και οι θερμοκρασίες των ψυγείων και καταψυκτών, του φούρνου ξήρανσης και του υδατόλουτρου της συσκευής περιστροφικής εξάτμισης ελέγχονται από διακριβωμένα από διαπιστευμένο εξωτερικό εργαστήριο όργανα μέτρησης θερμοκρασίας - υγρασίας.

Σημείωση 3^η: Όλες οι παραπάνω ενέργειες γίνονται σύμφωνα με τις απαιτήσεις του συστήματος διασφάλισης ποιότητας ΕΛΟΤ EN ISO/IEC 17025:2005 και τις κατευθυντήριες οδηγίες του ΕΣΥΔ.

7.3 Γυάλινος εξοπλισμός

- ✓ Δοχεία ανακίνησης, γυάλινα σκουρόχρωμα των 250 mL με ευρύ λαιμό και πώμα με επένδυση από Teflon (Isolab 063.06.250).
- ✓ Πιπέτες Pasteur, μιας χρήσης 230 mm με φούσκα (Isolab). (Isolab KA0102).
- ✓ Στήλη εσωτερικής διαμέτρου 20 mm Pyrex® και στο κάτω μέρος της υαλοβάμβακας Pyrex® (Winzer 23-162-44).

Σημείωση: Οι πορώδεις υάλινοι δίσκοι που χρησιμοποιούνται συνήθως στις στήλες είναι δύσκολο να καθαριστούν μετά από δίοδο εκχυλίσματος με πολύ υψηλή συγκέντρωση των προς ανίχνευση ουσιών. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε στήλη χωρίς δίσκους και το προσροφητικό συγκρατείται πάνω σε μικρή ποσότητα υαλοβάμβακα που τοποθετείται στη βάση της στήλης. Ο υαλοβάμβακας πριν τη χρήση και την πλήρωση της στήλης εκπλένεται με 50 mL ακετόνη και μετά με 50 mL από το διαλύτη έκλουσης.

- ✓ Χρωματογραφική στήλη ύψους 300 mm και εσωτερικής διαμέτρου 10 mm με στρόφιγγα από PTFE (Winzer 23-182-23 ns 14).
- ✓ Φιαλίδια.
 - Των 2 mL
 Γυάλινα φιαλίδια διαφανή (Teknokroma CC-B7999-1).
 Πώμα από Teflon (screw cap) (Teknokroma CC-B7807-8/P).
 Αφαιρούμενο εσωτερικό πώματος (septa) (Teknokroma CC-B7995-8/P).
 - Των 12 mL
 Γυάλινα φιαλίδια διαφανή (Teknokroma CC-B7999-12).
 Πώμα από Teflon (screw cap) (Teknokroma CC-B7807-15/P).
 Πώμα από Teflon (screw cap) κλειστό (χωρίς septa) (Teknokroma CC-B7815-15)
 Αφαιρούμενο εσωτερικό πώματος (septa) (Teknokroma CC-B7995-15/P).
 - Των 22 mL
 Γυάλινα φιαλίδια διαφανή (Teknokroma CC-B7999-5).
 Πώμα Teflon (screw cap) κλειστό (Teknokroma CC-B7815-20).
- ✓ Μπουκάλια αντιδραστηρίων σε κατάλληλα μεγέθη (500 mL και 1000 mL).
- ✓ Ογκομετρικές φιάλες class A, 5 mL, 10 mL, 100 mL και 500 mL.
- ✓ Κωνικές φιάλες ευρύλαιμες των 25 και 125 mL.
- ✓ Σωλήνες φυγοκέντρου χωρητικότητας 100 mL.
- ✓ Σφαιρικές φιάλες 500 mL Winzer NS 29/32.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο : ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

– ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΟΥ GC/MS

8.1 Χρωματογραφικές συνθήκες

Για την ταυτοποίηση των ενώσεων αλλά και την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος Agilent 7890A εφοδιασμένος με τη μη πολική τριχοειδή στήλη DB-5ms μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 0,25 mm, με πάχος film 0,25 μm και πληρωτικό υλικό 5% phenyl polysiloxane, 95% methyl polysiloxane, καθώς και φασματογράφος μάζας με τετράπολο Agilent 5975C. Το σύστημα επίσης είναι εφοδιασμένο με αυτόματο δειγματολήπτη Agilent 7683B και διαθέτει δύο εισαγωγείς με δυνατότητα λειτουργίας με ή χωρίς απόρριψη και ρύθμιση του ποσοστού απόρριψης.

Ο φασματογράφος μάζας λειτουργούσε σε EI mode (λειτουργία ηλεκτρονικού ιονισμού) και περιοχή scan από 50 ως 330 m/z.

Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το He με ροή 0,99333 mL/min και πίεση 11,656 psi.

Λειτουργία εισαγωγέα splitless και όγκος δείγματος έγχυσης 1 μL.

Οι συνθήκες του χρωματογράφου ήταν οι εξής:

- Θερμοκρασία εισαγωγέα: 250°C.
- Πίεση εισαγωγέα: 15,379 psi.
- Θερμοκρασία διασύνδεσης φούρνου – φασμ. μάζας: 290 °C (συνιστώμενη θερμοκρασία διασύνδεσης από τον κατασκευαστή ίση ή λίγο μεγαλύτερη από την ανώτερη θερμοκρασία του προγράμματος).
- Θερμοκρασία τετράπολου: 150°C.
- Θερμοκρασία πηγής ιόντων: 230°C.
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου:
 - Αρχική θερμοκρασία 120 °C, παραμονή στη θερμοκρασία για 2 min.
 - Άνοδος θερμοκρασίας με ρυθμό 20°C/min μέχρι τους 180 °C.
 - Άνοδος θερμοκρασίας με ρυθμό 4°C/min μέχρι τους 200 °C

- ο Άνοδος θερμοκρασίας με ρυθμό 2°C/min μέχρι τους 220 °C.
- ο Άνοδος θερμοκρασίας με ρυθμό 12°C/min μέχρι τους 280 °C και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 2 min.

- Συνολικός χρόνος προγράμματος : 27 min.

Η λειτουργία του οργάνου ρυθμίστηκε σε μικτή - ταυτόχρονη SCAN και SIM λειτουργία. Στη SIM λειτουργία επιλέχθηκε για την ποσοτικοποίηση των ενώσεων ένα ιόν (το ιόν με τη μεγαλύτερη σχετική ένταση για κάθε ουσία με την προϋπόθεση να μην υπάρχει κάποιο παρεμφερές ιόν στην περιοχή ανίχνευσης που ενδεχομένως θα δημιουργούσε εσφαλμένα αποτελέσματα).

Σε πολλές περιοχές του χρωματογραφήματος υπήρχε συνωστισμός έκλυσης των ουσιών. Για να αντιμετωπιστεί το φαινόμενο αρχικά έγινε «άνοιγμα» του χρόνου (ελάττωση του ρυθμού ανόδου της θερμοκρασίας) με σκοπό την απόφυγή της αλληλοκάλυψης των κορυφών. Το εγχείρημα όμως αυτό δεν είχε ικανοποιητικό αποτέλεσμα. Έτσι αποφασίστηκε η ταξινόμηση των ουσιών σε τρία προγράμματα για τη λειτουργία SIM.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι χρόνοι κατακράτησης των ουσιών (t_R), οι σχετικοί χρόνοι κατακράτησης (t_{rel}) (διαιρεμένοι με το χρόνο του εσωτερικού προτύπου, 1-bromo-2-nitrobenzene), οι χρόνοι έναρξης των υποπρογραμμάτων (t_{start}), και τα ιόντα ανίχνευσης για κάθε ουσία. Στην παρένθεση και με πλάγια γράμματα δίνεται το όνομα της δραστικής ουσίας όπως αυτό γράφεται στην αναφορά επιβεβαίωσης του φασματογράφου μάζας και στη βιβλιοθήκη NIST.

Πίνακας 8.1: Ταξινόμηση των 22 ουσιών σε τρία προγράμματα σε λειτουργία SIM και χρόνοι έναρξης των υποπρογραμμάτων ανίχνευσης ανά ουσία.

		Δραστική ουσία	t_R (min)	t_{rel} (min)	t_{start} (min)	Ιόν ανίχ- νευσης
	IS	1-bromo-2-nitrobenzene	4,56	1,00	3,00	75
T1N	1	Fluvalinate [<i>fluvalinete</i>]	6,99	1,53	6,00	250
	2	Cadusafos [<i>δεν υπάρχει στη βιβλιοθήκη του φασματογράφου μάζας</i>]	7,64	1,68	7,25	159
	3	Terbuthylazine [<i>1,3,5-triazine-2,4-diamine, 6-chloro-N-(1,1-dimethylethyl)-N'-ethyl</i>]	8,70	1,91	8,20	214

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο : ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ – ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΟΡΓΑΝΟΥ GC/MS

		Δραστική ουσία	t_R (min)	t_{rel} (min)	t_{start} (min)	Ιόν ανιχνεύσεως	
	4	Acetochlor [<i>acetamide, 2-chloro-N-(ethoxymethyl)-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-</i>]	10,23	2,24	9,30	59	
	5	Prometryn [<i>1,3,5-triazine-2,4-diamine, N,N'-bis(1-methylethyl)-6-(methylthio)-</i>]	10,64	2,33	10,45	241	
	6	Malathion [<i>butanedioic acid, [(dimethoxyphosphinothioyl)thio]-, diethyl ester</i>]	11,50	2,52	11,00	125	
	7	4,4'-DDE [<i>benzene, 1,1'(dichloroethenylidene)bis[4-chloro-]</i>]	15,74	3,45	14,50	246	
	8	Kresoxim-methyl [<i>kresoxim-methyl</i>]	16,62	3,64	16,20	116	
	T2N	1	Ethoprophos [<i>ethoprophos</i>]	7,06	1,55	6,00	158
		2	Trifluralin [<i>benzenamine, 2,6-dinitro-N,N'-dipropyl-4-(trifluoromethyl)-</i>]	7,46	1,64	7,25	306
		3	Atrazine [<i>1,3,5-triazine-2,4-diamine, 6-chloro-N-ethyl-N'-(1-methylethyl)-</i>]	8,35	1,83	7,95	200
4		Chlorpyrifos-methyl [<i>phosphorothioic acid, O,O-dimethyl O-(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl) ester</i>]	10,30	2,26	9,50	286	
5		Chlorpyrifos-ethyl [<i>phosphorothioic acid, O,O-diethyl O-(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl) ester</i>]	11,87	2,60	11,00	97	
6		Myclobutanil [<i>myclobutanil</i>]	16,16	3,54	15,00	179	
7		Benalaxyl [<i>benalaxyl</i>]	19,47	4,27	18,00	148	
T3N	1	Ethalfuralin [<i>ethalfuralin</i>]	7,30	1,60	6,00	55	
	2	Terbufos [<i>phosphorodithioic acid, S-[(tert-butylthio)methyl] O,O-diethyl ester</i>]	8,72	1,91	7,80	57	
	3	Alachlor [<i>alachlor</i>]	10,52	2,31	10,00	160 *	
	4	Metolachlor [<i>acetamide, 2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-</i>]	11,73	2,57	11,10	162	
	5	Metazachlor [<i>acetamide, 2-chloro-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-</i>]	13,01	2,85	12,50	81	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο : ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ – ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΟΡΓΑΝΟΥ GC/MS

6	Methidathion [<i>phosphorodithioic acid, S-[(5-methoxy-2-oxo-1,3,4-thiadiazol-3(2H)-yl)methyl] O,O-dimethyl ester</i>]	14,12	3,10	13,50	85
7	Azinphos-methyl [<i>phosphorodithioic acid, O,O-dimethyl S-[(4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3(4H)-yl)methyl] ester</i>]	23,36	5,12	22,00	160
SS	Triphenyl phosphate	21,09	4,62	20,00	326

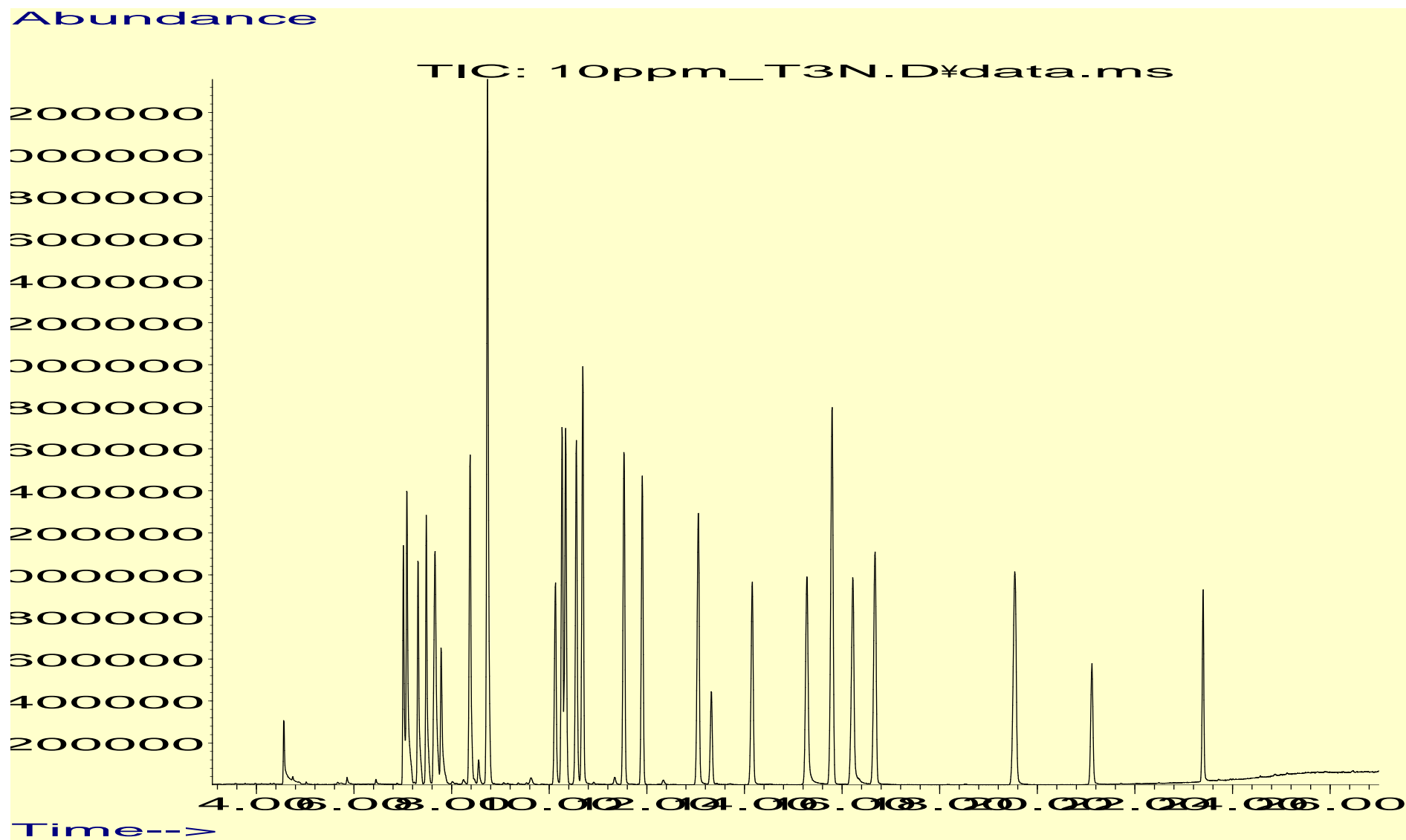
* Η μοναδική περίπτωση που δεν χρησιμοποιείται το ιόν με τη μεγαλύτερη σχετική ένταση, είναι για την ουσία alachlor. Η ουσία αυτή έχει ως ιόν με τη μεγαλύτερη ένταση το 45, όμως χρησιμοποιούμε το δεύτερο που είναι το 160, για να αποφευχθεί η σύγχυση με το γειτονικό 44 που οφείλεται στο CO₂ που υπάρχει και στον ατμοσφαιρικό αέρα. Γι' αυτό η περιοχή σάρωσης στη λειτουργία SCAN αρχίζει από το 50.

Στην περίπτωση υποψίας ύπαρξης κάποιας ουσίας γινόταν επιβεβαίωση της ουσίας αυτή με τα τρία ιόντα της που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη σχετική ένταση.

Στο χρόνο μέχρι τα έξι λεπτά σε κάθε θερμοκρασιακό πρόγραμμα ανιχνεύεται το εσωτερικό πρότυπο (internal std) της μεθόδου (η ουσία 1-bromo-2-nitrobenzene, C₆H₄BrNO₂) με τρία ιόντα ανίχνευσης (75, 76, 50) και χρόνο κατακράτησης περίπου 4,56 min. Η ουσία αυτή προτείνεται ως εσωτερικό πρότυπο στη μέθοδο US EPA 8141B, για ανίχνευση και προσδιορισμό οργανοφωσφορικών ενώσεων σε διάφορα είδη δειγμάτων (νερά, εδάφη, ιζήματα, απόβλητα) και χρησιμοποιήθηκε αφού πρώτα ελέγχθηκε για την απόδοσή της, και με δεδομένο ότι έχει χρόνο κατακράτησης που δε δημιουργεί πρόβλημα αλληλοκάλυψης κορυφών με τις υπό ανίχνευση ενώσεις.

Στο χρόνο μεταξύ 20 και 22 min, ανιχνεύεται το υποκατάστατο πρότυπο (surrogate std) της μεθόδου (η ουσία triphenyl phosphate, C₁₈H₁₅O₄P) που προτείνεται και αυτό από την ίδια πρότυπη μέθοδο, με τρία ιόντα ανίχνευσης (326, 325, 77) και χρόνο κατακράτησης περίπου 21,12 min. Το υποκατάστατο πρότυπο σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους EPA, χρησιμοποιείται για γενικό έλεγχο της απόδοσης της μεθόδου και του οργάνου και η απόκρισή του πρέπει να βρίσκεται μεσά σε κάποια αποδεκτά πλαίσια (50 – 200% της μέσης τιμής).

Οι χρόνοι κατακράτησης που αναφέρονται στον πίνακα 8.1 είναι αυτοί που ισχύουν κατά την τελευταία χρονική περίοδο του πειραματικού σταδίου της έρευνας. Όπως είναι εύκολα αντιληπτό αρχικά οι χρόνοι αυτοί ήταν ελαφρά μεγαλύτεροι. Η μετατόπιση των χρόνων οφείλεται: α) στη μείωση του μήκους της στήλης που γίνεται μετά από κάθε ετήσια συντήρηση ή μετά από βλάβη που πιθανολογεί αιτιολογημένα φθορά των πρώτων λίγων εκατοστών της στήλης ή ύπαρξη «βρωμιάς» σε αυτά, και β) στη φυσιολογική φθορά του πληρωτικού υλικού της στήλης που επέρχεται με το χρόνο και τη χρήση.



Γράφημα 8.1: Χρωματογράφημα του μикτού προτύπου των 22 ουσιών σε επίπεδο συγκέντρωσης 10 µg/mL.

8.2 Επικύρωση της απόδοσης του οργάνου GC/MS

Πριν από οποιαδήποτε άλλη ενέργεια σχετική με επικυρώσεις ελέγχθηκε η απόδοση του οργάνου σχετικά με τα πρότυπα των συγκεκριμένων ουσιών. Παρασκευάστηκε ένα μικτό αρχικό πρότυπο των ουσιών με συγκέντρωση 20 mg/L σε διαλύτη μεθανόλη. Με βάση το πρότυπο αυτό παρασκευάστηκαν επτά πρότυπα διαλύματα με συγκεντρώσεις 0,5 – 1,0 – 2,0 – 4,0 – 6,0 – 8,0 και 10 mg/L σε διαλύτη κανονικό εξάνιο αφού αυτός θα είναι ο διαλύτης του τελικού δείγματος μετά από την εκχύλιση των δειγμάτων. Στα πρότυπα αυτά είχε προστεθεί εσωτερικό πρότυπο και υποκατάστατο πρότυπο, όπως ακριβώς προβλεπόταν και για τα δείγματα.

Πραγματοποιήθηκαν οκτώ εγχύσεις σε διαδοχικές ημέρες με τη σειρά των προτύπων και έγινε στη συνέχεια η επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Σκοπός ήταν ο έλεγχος της ευστάθειας του οργάνου σε συνθήκες αναπαραγωγιμότητας και της γραμμικότητας των καμπυλών που θα προέκυπταν από τη σειρά των επτά προτύπων.

Ακολουθήθηκε το πρωτόκολο των προτύπων μεθόδων U.S. EPA. Σύμφωνα με το πρωτόκολο αυτό που είναι βέβαια αρκετά αυστηρό για να γίνει αποδεκτή μία καμπύλη ως γραμμική (1^{ου} βαθμού), όταν ακολουθείται η διαδικασία βαθμονόμησης με εσωτερικό πρότυπο, θα πρέπει να ικανοποιούνται οι παρακάτω συνθήκες :

- ✓ Το R² της καμπύλης (θεωρία ελαχίστων τετραγώνων) να είναι ≥ 0,99.
- ✓ Το %RSD_{RF} να είναι ≤ 20%.

Θα αναλύσουμε εδώ το μέγεθος %RSD_{RF} και πως υπολογίζεται.

Συγκρίνεται η απόκριση της κάθε ουσίας στο πρότυπο με την απόκριση του εσωτερικού προτύπου. Η αναλογία του εμβαδού κορυφής της ουσίας προς το εμβαδόν κορυφής του εσωτερικού προτύπου στο δείγμα ονομάζεται «παράγοντας απόκρισης» (Response Factor).

$$RF = \frac{(A_s \cdot C_{is})}{(A_{is} \cdot C_s)} \quad (8.1)$$

Όπου:

A_s = το εμβαδόν κορυφής της ουσίας

A_{is} = το εμβαδόν κορυφής του εσωτερικού προτύπου

C_s = η συγκέντρωση της ουσίας σε μg/L

C_{is} = η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου σε μg/L

Σημείωση: η παραπάνω εξίσωση δεν έχει μονάδες.

Ο παράγοντας απόκρισης (RF) είναι μέτρο της κλίσης της καμπύλης βαθμονόμησης και υποθέτει ότι η γραμμή περνά από το μηδέν. Στις ιδανικές συνθήκες το RF δε διαφοροποιείται με τη συγκέντρωση των προτύπων. Στην πράξη όταν η απόκλιση εκφρασμένη ως επί τοις εκατό τυπική απόκλιση (RSD) είναι μικρότερη από 20% το γραμμικό μοντέλο βαθμονόμησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και να υποτεθεί ότι η γραμμή περνά από το μηδέν.

Για να εκτιμηθεί η γραμμικότητα της αρχικής βαθμονόμησης υπολογίζουμε το «μέσο παράγοντα απόκρισης» (RF_m), την τυπική απόκλιση (SD) και την Σχετική τυπική απόκλιση ως εξής:

$$RF_m = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{n} \quad (8.2)$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RF_i - RF_m)^2}{n-1}} \quad (8.3)$$

$$\% RSD_{RF} = \frac{SD}{RF_m} \times 100 \quad (8.4)$$

Όπου: n είναι ο αριθμός των προτύπων βαθμονόμησης.

Αν το RSD της καμπύλης βαθμονόμησης είναι μικρότερο ίσο από 20% τότε θεωρούμε ότι ικανοποιείται η συνθήκη γραμμικότητας, ότι ισχύει δηλαδή ως καμπύλη βαθμονόμησης η γραμμή που περνά από το μηδέν.

Αν η απόκριση του οργάνου είναι η μεταβλητή (y) και η συγκέντρωση η μεταβλητή (x), προσδιορίζουμε τη γραμμή με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων από τη σχέση:

$$y = a \cdot x \quad (8.5)$$

όπου: a = κλίση της γραμμής.

Ο συντελεστής προσδιορισμού (R^2) αποτελεί μέτρο της καταλληλότητας της γραμμής.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται, με βάση της μετρήσεις υπό συνθήκες αναπαραγωγιμότητας που έγιναν (8 μετρήσεις): οι τιμές της σχετικής τυπικής απόκλισης ($\%RSD_r$) των οκτώ μετρήσεων για τα επτά πρότυπα και κάθε ουσία ξεχωριστά, η μέση τιμή της σχετικής τυπικής απόκλισης του παράγοντα απόκρισης ($\%RSD_{RF}$) των καμπυλών καθώς και ο μέσος συντελεστής προσδιορισμού (R^2).

Πίνακας 8.2: Στατιστικά στοιχεία για την επικύρωση της απόδοσης του οργάνου σχετικά με τις καμπύλες βαθμονόμησης των 22 ουσιών.

Δραστική ουσία	Σχετική τυπική απόκλιση των οκτώ μετρήσεων για τα πρότυπα (%RSD _r)							Μέση τιμή %RSD _{RF}	Μέση τιμή του συντελεστή προσδι- ορισμού (R ²)
	0,5 mg/L	1,0 mg/L	2,0 mg/L	4,0 mg/L	6,0 mg/L	8,0 mg/L	10 mg/L		
Fluvalinate	9,24	8,49	5,49	4,55	3,13	7,86	9,82	10,85	0,9969
Cadusafos	8,48	7,99	3,46	3,26	2,68	5,86	5,88	12,13	0,9973
Acetochlor	9,14	7,46	3,21	2,31	2,26	2,92	2,26	10,24	0,998
Malathion	18,37	20,36	8,51	5,13	5,54	2,86	2,08	10,71	0,9965
Kresoxim-methyl	20,64	22,37	8,64	5,55	5,72	1,53	1,48	13,08	0,9968
Ethoprophos	13,48	14,97	9,69	4,41	2,88	5,59	4,35	16,71	0,9962
Atrazine	6,78	5,67	4,08	2,88	3,28	2,70	5,84	8,61	0,9987
Chlorpyrifos-methyl	5,42	4,32	4,52	4,85	4,36	5,35	5,97	9,30	0,998
Chlorpyrifos-ethyl	12,67	14,35	4,62	5,10	4,88	5,38	6,70	10,35	0,998
Benalaxyl	25,62	24,63	16,62	10,10	8,39	3,79	2,52	15,77	0,997
Ethalfuralin	12,96	10,57	7,31	3,82	5,02	5,97	6,65	19,11	0,9935
Terbufos	14,77	16,19	8,45	4,15	4,32	1,68	1,94	11,96	0,9978
Alachlor	8,98	6,51	6,73	1,88	3,50	2,48	2,16	9,79	0,9981
Metazachlor	14,58	13,54	6,88	3,26	4,74	4,72	2,12	14,57	0,996

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8° : ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ – ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΟΡΓΑΝΟΥ GC/MS

Δραστική ουσία	Σχετική τυπική απόκλιση των οκτώ μετρήσεων για τα πρότυπα (%RSD _r)							Μέση τιμή %RSD _{RF}	Μέση τιμή του συντελεστή προσδι- ορισμού (R ²)
	0,5 mg/L	1,0 mg/L	2,0 mg/L	4,0 mg/L	6,0 mg/L	8,0 mg/L	10 mg/L		
Methidathion	18,11	23,62	10,59	8,85	7,92	8,39	5,03	19,08	0,9939
Trifluralin	11,02	3,58	8,29	6,80	7,02	8,85	8,77	16,63	0,995
Prometryn	6,28	5,74	3,23	2,77	3,34	2,90	2,88	8,90	0,9984
Azinphos-methyl	24,40	24,77	19,71	24,92	21,17	16,18	16,77	21,82	0,9822
Terbuthylazine	6,28	3,74	5,69	3,09	7,33	7,13	5,12	11,82	0,995
Myclobutanil	18,33	17,39	11,66	4,02	7,29	6,99	5,31	22,84	0,9827
Metolachlor	9,06	9,17	5,71	2,76	3,20	3,23	3,68	10,02	0,9981
4,4'-DDE	8,24	5,46	6,35	1,85	6,66	7,26	7,00	11,16	0,997

Όπως φαίνεται από τα στοιχεία που παρατίθενται, με μοναδικές εξαιρέσεις τις ουσίες azinphos-methyl και myclobutanil που δεν ικανοποιούν για λίγο τις συνθήκες για τον παράγοντα απόκρισης και το συντελεστή συσχέτισης, σε όλα τα υπόλοιπα στοιχεία υπάρχει πολύ ικανοποιητική συμφωνία με τα πολύ απαιτητικά σε σχέση με τα κριτήρια που υιοθετούν οι περισσότεροι αναλυτές, κριτήρια των μεθόδων ΕΡΑ. Ως εκ τούτου η απόδοση του οργάνου κρίθηκε ικανοποιητική για όλες τις ουσίες.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο : ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ
ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΑΚΙΝΗΣΗΣ (SHAKE-FLASK)
ΚΑΙ ΥΠΕΡΗΧΩΝ (ULTRASONIC), ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ
ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ**

9.1 Γενικά

Το κεφάλαιο αυτό αποτελεί το ένα από τα δύο τμήματα του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας. Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε εξ ολοκλήρου στο εργαστήριο αναλύσεως εδαφών του Ινστιτούτου Χαρτογράφησης και Ταξινόμησης Εδαφών Λάρισας (ΙΧΤΕΛ) του Εθνικού Ιδρύματος Αγροτικής Έρευνας (ΕΘΙΑΓΕ). Στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας της σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων είχε προηγηθεί η εκπαίδευση πάνω στη μεθοδολογία της ανάλυσης, η ανάπτυξη της μεθόδου, η παρασκευή των προτύπων των δραστικών ουσιών, οι δοκιμαστικές εγχύσεις στον αέριο χρωματογράφου του εργαστηρίου για αναγνώριση των χαρακτηριστικών ιόντων των δραστικών ουσιών, καθώς και η χάραξη της στρατηγικής της επικύρωσης, της δειγματοληψίας και των αναλύσεων που επρόκειτο να ακολουθήσουν.

Το αντικείμενο της δραστηριότητας του ινστιτούτου είναι κρίσιμο στοιχείο προσανατολισμού στην παρούσα εργασία. Το έδαφος όπως και το νερό είναι στοιχεία με τα οποία ασχολείται άμεσα το ινστιτούτο, αλλά ταυτόχρονα είναι και στοιχεία με τα οποία ο αγρότης έρχεται σε καθημερινή επαφή αφού είναι «εργαλεία» της δουλειάς του. Ταυτόχρονα είναι και τα πιο σημαντικά συστατικά με τα οποία έρχεται σε επαφή και κάνει τον κύκλο του και το φυτοφάρμακο.

Φυτική παραγωγή – φυτοφάρμακο – προστασία περιβάλλοντος: τρία στοιχεία που είναι άρρηκτα συνδεδεμένα αλλά και ανταγωνιστικά μεταξύ τους. Όλα πρέπει να αναπτυχθούν παράλληλα αλλά με σεβασμό στις επιπτώσεις που έχει αυτή η ανάπτυξη. Γι' αυτό το λόγο η επιστημονική κοινότητα πρέπει να ασκεί έλεγχο στις επιπτώσεις αυτές. Ένα μέλλον καλύτερο είναι το στοίχημα και η κληρονομιά στις επόμενες γενιές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο : ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Σημείο αναφοράς της μελέτης είναι η Θεσσαλική πεδιάδα που αποτελεί και τη λεκάνη απορροής του Πηνειού ποταμού. Η δειγματοληψία κάλυψε σχεδόν όλη την πορεία του ποταμού από τις πηγές του ως το δέλτα του, αλλά και τους κυριότερους παραπόταμους. Ταυτόχρονα όμως αφού το ποτάμι πηγάζει από όλους σχεδόν τους γύρω ορεινούς όγκους, καλύπτει και το μεγαλύτερο κομμάτι των τριών θεσσαλικών νομών.



Εικόνα 9.1: Το λουτρό υπερήχων του εργαστηρίου.

9.2 Εφαρμογή της μεθόδου στο εργαστήριο

9.2.1 Αντιδραστήρια

- Na_2SO_4
- Acetone
- N-hexane
- Methanol
- Μίγμα acetone-dichloromethane (1:1)
- Μίγμα acetone : n-hexane (1:1)
- Al_2O_3
- Florisil
- Αέριο N_2 .

9.2.2 Διαδικασία

Ζύγιση – Προσθήκη υποκατάστατου - Ανάμιξη με αφυδατικό μέσο.

1. Ζυγίζουμε 20 g δείγματος.
2. Μεταφέρουμε το δείγμα σε φιάλη των 500 mL με πάμα.
3. Προσθέτουμε στη φιάλη και 20 g Na_2SO_4 (αφυδατικό μέσο).
4. Ανακατεύουμε τα δύο συστατικά.
5. Προσθέτουμε το υποκατάστατο πρότυπο (100 μL από το πρότυπο 50 ppm Triphenyl Phosphate (TPP) σε διαλύτη acetone).
6. Ζυγίζουμε ποσότητα 25 – 30 g από το δείγμα για να υπολογίσουμε την υγρασία του και το τοποθετούμε σε φούρνο θερμοκρασίας 105°C για 24 h.

Εκχύλιση

- **1^ο στάδιο:**
 - Προσθέτουμε 50 mL acetone-dichloromethane (1:1)
 - Ανακινούμε για 5 λεπτά
 - 25 λεπτά σε λουτρό υπερήχων
 - Λαμβάνουμε το υπερκείμενο υγρό με πιπέτα pasteur και το τοποθετούμε σε κωνική φιάλη.
- **2^ο στάδιο:**
 - Προσθέτουμε 25 mL acetone-dichloromethane (1:1)
 - Ανακινούμε για 5 λεπτά

- 10 λεπτά σε λουτρό υπερήχων
- Λαμβάνουμε το υπερκείμενο υγρό με πιπέτα pasteur και το τοποθετούμε σε κωνική φιάλη.

- **3^ο στάδιο:**

- Προσθέτουμε 25 mL acetone-dichloromethane (1:1)
- Ανακινούμε για 5 λεπτά
- 10 λεπτά σε λουτρό υπερήχων
- Λαμβάνουμε το υπερκείμενο υγρό με πιπέτα pasteur και το τοποθετούμε σε κωνική φιάλη.

Φυγοκέντρηση

1. Μεταφέρουμε το εκχύλισμα σε σωλήνες φυγοκέντρου και φυγοκεντρούμε στις 3400 στρ/λεπτό για 8 λεπτά.
2. Μεταφέρουμε το υπερκείμενο υγρό σε κωνική φιάλη.
3. Ξεπλένουμε στη συνέχεια 3 φορές με το μίγμα εκχύλισης για να εξασφαλίσουμε ποσοτική μεταφορά.

Ξήρανση

1. Στη βάση χρωματογραφικής στήλης τοποθετούμε μια ποσότητα υαλοβάμβακα και προσθέτουμε στη συνέχεια το μέσο ξήρανσης (Na₂SO₄) πάχους περίπου 10 cm.
2. Διαβρέχουμε τα τοιχώματα της στήλης με μίγμα acetone : DCM (1:1) μέχρι να πέσει η πρώτη σταγόνα.
3. Κάτω από τη στήλη τοποθετούμε τη σφαιρική φιάλη της συσκευής συμπύκνωσης.
4. Με μία πιπέτα προσθέτουμε σιγά-σιγά το δείγμα μας στα τοιχώματα της στήλης προσέχοντας να μη δημιουργήσουμε «αυλάκια» στο στρώμα του αφυδατικού μέσου.
5. Αφού περάσει όλο το δείγμα, ξεπλένουμε την κωνική φιάλη και στη συνέχεια και τη στήλη 3 φορές με το μίγμα εκχύλισης με στόχο να επιτύχουμε ποσοτική μεταφορά.

Συμπύκνωση 1-α. (rotary evaporator)

Η συμπύκνωση σε αυτό το στάδιο τελειώνει όταν έχουν μείνει στη φιάλη 4-5 mL εκχυλίσματος. Στη συνέχεια μεταφέρουμε όλη την ποσότητα με πιπέττα Pasteur και την τοποθετούμε σε φιαλίδιο των 22 mL. Πραγματοποιούμε 3 εκπλύσεις της σφαιρικής φιάλης με acetone και παίρνουμε και πάλι όλη την ποσότητα στο φιαλίδιο με τον ίδιο τρόπο.

Συμπύκνωση 1-β

Βάζουμε το φιαλίδιο σε μία σταθερή βάση και κάνουμε συμπύκνωση με ρεύμα αζώτου μέχρι τελικού όγκου 1 mL. Η διαδικασία γίνεται ταχύτερα με το φιαλίδιο μέσα σε φιάλη με χλιαρό νερό.

Καθαρισμός

Προετοιμασία στήλης:

1. Τοποθετούμε τα παρακάτω συστατικά σε στήλη ID 10 mm.

Βάζουμε κατά σειρά:

- 4,2 g Al₂O₃
- 2,5 g Florisil
- 1,5 g Na₂SO₄

2. Με την προσθήκη κάθε στρώματος χτυπάμε λίγο τη στήλη ώστε να γίνει πιο συμπαγής η στήλη.

Έκλουση ενώσεων από τη στήλη

1. Εμποτίζουμε τη στήλη με μίγμα acetone : n-hexane μέχρι να στάξει η πρώτη σταγόνα.

2. Τοποθετούμε κάτω από τη στήλη τη σφαιρική φιάλη.

3. Προσθέτουμε το δείγμα μας (το 1 mL) και κάνουμε τρεις εκπλύσεις στο φιαλίδιο του δείγματος με acetone.

4. Στη συνέχεια περνάμε από τη στήλη σταδιακά 30-50 mL acetone : n-hexane.

Συμπύκνωση 2-α - Συμπύκνωση 2-β

Ισχύει ότι και στην 1-α, 1-β, με τη μόνη διαφορά να υπάρχει στο διαλύτη, που αυτή τη φορά είναι αντί για acetone, το n-hexane.

Τελική συμπύκνωση – Προσθήκη εσωτερικού προτύπου

1. Η τελική συμπύκνωση με ρεύμα αζώτου γίνεται στο φιαλίδιο των 2 mL.
2. Προσθέτουμε το εσωτερικό πρότυπο (100 µL από το πρότυπο 1-bromo-2-nitrobenzene (1B-2NB) 100 ppm σε διαλύτη n-hexane).
3. Τελικά συμπληρώνουμε αν χρειαστεί μέχρι τη χαραγή του 1 mL.



Εικόνα 9.2: Η χρωματογραφική στήλη εσωτερ. διαμέτρου 10 mm για τη διαδικασία καθαρισμού.



Εικόνα 9.3: Ο περιστροφικός εξατμιστήρας (rotary evaporator) της Büchi.

9.3 Επικύρωση της μεθόδου με πειράματα ανακτήσεων των ουσιών

Στη συνέχεια ακολούθησε η επικύρωση της μεθόδου, η οποία βασίστηκε σε κάθε της βήμα στο Σύστημα Διασφάλισης Ποιότητας 17025 (*ΕΛΟΤ EN ISO/IEC 17025:2005*), καθώς και στις οδηγίες της Eurachem για την ιχνηλασιμότητα των μετρήσεων, την αβεβαιότητα, τον έλεγχο ποιότητας και τη διαδικασία της επικύρωσης (*CITAC/EURACHEM Guide to Quality in Analytical Chemistry, 2002*), (*EURACHEM/CITAC Guide, Traceability in Chemical Measurement, 2003*), (*EURACHEM/CITAC Guide CG 4, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2000*), (*EURACHEM Guide, The Fitness for purpose of Analytical Methods*).

Το *Ευρωπαϊκό Πρότυπο ΕΛΟΤ EN ISO/IEC 17025:2005 (ICS: 03.120.20)*, προβλέπει και απαιτεί από τα διαπιστευμένα εργαστήρια δοκιμών:

- ✓ να απασχολούν κατάλληλα καταρτισμένο και εκπαιδευμένο προσωπικό,
- ✓ να εφαρμόζουν τις κατάλληλες διαδικασίες (οι οποίες είναι προσβάσιμες στον αποδέκτη του αποτελέσματος των μετρήσεων που διενεργούν) κάτω από περιβαλλοντικές και εργασιακές συνθήκες που να διασφαλίζουν την εμπιστευτικότητα των αποτελεσμάτων και την ακρίβεια των μετρήσεων με δεδομένη αβεβαιότητα,
- ✓ να κάνουν χρήση διακριβωμένων ή αν αυτό δεν είναι εφικτό, τουλάχιστον ελεγμένων για την ορθότητα της λειτουργίας τους οργάνων μετρήσεων, πιστοποιημένων υλικών και υλικών αναφοράς,
- ✓ να τηρούν τις κατάλληλες διαδικασίες ανίχνευσης εσφαλμένων μετρήσεων,
- ✓ να λαμβάνουν τα κατάλληλα μέτρα για περιορισμό των παραμέτρων που μπορεί να οδηγήσουν σε σφάλματα,
- ✓ να ενημερώνουν συνεχώς το προσωπικό για τις εξελίξεις στον τομέα των αναλύσεων που διεξάγουν με τελικό στόχο την επίτευξη των καλύτερων και ασφαλέστερων αποτελεσμάτων,
- ✓ να χρησιμοποιούν υλικά και αντιδραστήρια συγκεκριμένων προδιαγραφών που εξασφαλίζουν πιστότητα και ακρίβεια,
- ✓ να διαθέτουν τους απαιτούμενους οικονομικούς πόρους για να διασφαλίζεται ότι πραγματοποιούνται όλα τα παραπάνω στο ακέραιο.

Όλα τα στοιχεία που παρατίθενται στις παραπάνω γραμμές συνιστούν τις κατευθυντήριες γραμμές που τελικά έχουν ως αποτέλεσμα τη αναβάθμιση των

υπηρεσιών που παρέχει ένα εργαστήριο δοκιμών αλλά και των συνθηκών εργασίας για το προσωπικό του εργαστηρίου.

Η επικύρωση πραγματοποιήθηκε με πειράματα ανάκτησης των ουσιών σε πραγματικά δείγματα. Ξεκινώντας τη διαδικασία είχαμε να αντιμετωπίσουμε τα εξής δεδομένα: α) δε μπορεί να βρεθεί πραγματικό δείγμα που να περιέχει δραστικές ουσίες και μάλιστα σε γνωστή συγκέντρωση, και β) ακόμη και αν το πρώτο δεδομένο μπορούσε να ξεπεραστεί, δε μπορεί να είναι γνωστό αν το δείγμα θα περιέχει δεσμευμένες ποσότητες των δραστικών ουσιών ή όχι (φαινόμενο «γηρασμένων εδαφών» (aged soils) (Cabrerá et al, 2008). Για να γίνει λοιπόν αυτό το στάδιο βρέθηκε ένα δείγμα εδάφους με χαρακτηριστικά που ήταν κοντά στο μέσο όρο των ιδιοτήτων (κοκκομετρική σύσταση, pH, οργανική ουσία) των δειγμάτων μας. Συγκεκριμένα το δείγμα αυτό είχε 60% άμμο, 18% άργιλο και 22% ιλύ, pH 7,58 και 1,68% οργανική ουσία. Το δείγμα αυτό που προερχόταν από ακαλλιέργητο για αρκετά χρόνια αγροτεμάχιο στην περιοχή της Λάρισας, εκχυλίστηκε δύο φορές και αφού αναλύθηκε βρέθηκε να μην έχει κανένα ίχνος φυτοφαρμάκου.

Έγιναν πειράματα διαβροχής στο δείγμα για να βρεθεί ο όγκος διαλύτη που χρειαζόταν για να διαβραχεί εντελώς και επίσης να εξεταστεί ο χρόνος που χρειαζόταν για την εξάτμιση του διαλύτη. Βρέθηκε ότι για 50 g εδάφους χρειάζεται περίπου 70 mL και για την εξάτμιση περίπου 48 ώρες σε συνθήκες εργαστηρίου.

Επιλέχθηκαν τρία επίπεδα συγκεντρώσεων όπου θα γινόταν ο εμβολιασμός για τον προσδιορισμό του ποσοστού ανάκτησης. Τα επίπεδα αυτά έχουν ως συγκέντρωση των ουσιών στο έδαφος τις παρακάτω τιμές:

- ✓ Χαμηλή περιοχή συγκέντρωσης 50 µg/kg,
- ✓ Μεσαία περιοχή συγκέντρωσης 250 µg/kg,
- ✓ Υψηλή περιοχή συγκέντρωσης 500 µg/kg.

Τα επίπεδα αυτά χωρίζουν την συνολική περιοχή συγκεντρώσεων στο τελικό εκχύλισμα που προκύπτει, σε τρεις περιοχές συγκεντρώσεων:

- χαμηλή περιοχή: LOQ – 2 mg/kg,
- μεσαία περιοχή: 2ppm – 6 mg/kg
- υψηλή περιοχή: 6ppm – 10 mg/kg.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων των δραστικών ουσιών-στόχων που έγιναν οι εμβολιασμοί αντιστοιχούν σύμφωνα με την αναλογία εδάφους και τελικού εκχυλίσματος που θα χρησιμοποιηθεί στην εκχύλιση, σε 1 mg/kg, 5 mg/kg, 10 mg/kg (συγκέντρωση των δραστικών ουσιών στο τελικό εκχύλισμα) με την

προϋπόθεση να έχουμε επιτύχει 100% ανάκτηση των δραστικών ουσιών από το έδαφος. Οι συγκεντρώσεις αυτές καλύπτουν όλο το φάσμα της καμπύλης των ουσιών που έχουν παρασκευαστεί και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία καλύπτουν και τις τιμές των συγκεντρώσεων υπολειμμάτων που απαντώνται συχνότερα σε αντίστοιχα δείγματα, όπως τελικά αποδείχτηκε και από τα ευρήματα του ελέγχου.

Πραγματοποιήθηκαν έξι εκχυλίσεις σε κάθε συγκέντρωση εμβολιασμού και η συνολική διαδικασία ολοκληρωνόταν σε δύο διαδοχικές ημέρες. Για όλους τους εμβολιασμούς και εκχυλίσεις ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία για να μην υπάρχουν αναντιστοιχίες στο χειρισμό και κατ' επέκταση λανθασμένα συμπεράσματα. Συγκεκριμένα μετά τη διαδικασία του εμβολιασμού, το δείγμα αφήνονταν να στεγνώσει σε συνθήκες δωματίου για δύο 24ωρα και μέσα στις πρώτες ώρες του τρίτου εικοσιτετράωρου γινόταν οι εκχυλίσεις.

Επίσης επιλέχθηκε άλλο ένα πολύ χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης (για τις περισσότερες ουσίες επιλέχθηκε η συγκέντρωση των 2 µg/kg στο έδαφος, ενώ για ελάχιστες που παρουσιάζουν μικρότερες κορυφές στα χρωματογραφήματα επιλέχθηκε η συγκέντρωση των 5 µg/kg) για να πραγματοποιηθεί η διαδικασία εμβολιασμού με σκοπό τον προσδιορισμό του ορίου ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης, το οποίο επιβεβαιώθηκε και με το λόγο S/N σε δείγματα με ποσότητα πάρα πολύ κοντά στο θεωρητικά υπολογισμένο LOD. Η επιβεβαίωση αυτή έγινε για τις ουσίες που έχουν πραγματικά ευρήματα, αλλά έδειξε ότι ο υπολογιστικός προσδιορισμός είναι απόλυτα ικανοποιητικός. Ακολουθεί στη συνέχεια ένα παράδειγμα επιβεβαίωσης του LOD με το λόγο S/N για τη δραστική ουσία alachlor.

Signal to Noise Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\February2010\110210\

Data File : P8_0609_SS_T3N.D

Acq On : 12 Feb 2010 3:13

Operator :

Sample : P8.0609.SS

Misc :

ALS Vial : 13 Sample Multiplier: 1

Integration File signal 1: rteint.p

Integration File signal 2: rteint2.p

Method : C:\msdchem\1\METHODS\Pest-Test-DIMITRA\PEST-DIM-(T2N).M

Title :

Last Update : Mon Apr 07 14:14:16 2008

Signal Used: Mass **160**; datasim.ms

Signal region: 10.51 to 10.59 min; height: 1363

Noise region : 10.63 to 11.64 min; Max noise 451.0, Min noise 0.0

Calculations	Value
Noise Points used	190
Average noise = (sum of noise)/points	82.1
Corrected Signal = height/Average noise	1280.9
Pk-pk noise = Max noise/Min noise	451.0
Pk-pk S/N = Corrected signal/Pk-pk noise	2.8
RMS noise = SQRT(sum(square(noise-avg noise))/points)	111.4
RMS S/N = Corrected signal/RMS noise	11.5

Υπολογισμοί :

Στα 3,2 µg/kg που έχει προσδιοριστεί η συγκέντρωση του δείγματος, : S/N = 11,5

Στα x µg/kg S/N = 3

x = 0,83 µg/kg

Το όριο ανίχνευσης έχει βρεθεί με πειράματα ανάκτησης δείγματος χαμηλής συγκέντρωσης στα 0,8 µg/kg, όπως φαίνεται και στον πίνακα που ακολουθεί.

Σημείωση: Τα όρια ανίχνευσης (κατ' επέκταση και τα όρια ποσοτικοποίησης) που προσδιορίζονται με τον τρόπο αυτό (λόγος S/N για τις ελάχιστες ποσότητες των δραστικών) διαφέρουν στις περισσότερες περιπτώσεις ελάχιστα από τα προσδιορισθέντα με ανάκτηση όρια. Επιβεβαιώνεται έτσι έμμεσα η ορθότητα των τιμών που δίνονται στον πίνακα 9.1.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται τα στοιχεία ανακτήσεων, ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης καθώς και αβεβαιοτήτων, από την επικύρωση των 22 ουσιών.

Πίνακας 9.1: Στατιστικά στοιχεία ανάκτησης των ουσιών που προσδιορίστηκαν με πειράματα ανάκτησης με εμβολιασμό σε τρία επίπεδα συγκεντρώσεων. Ποσοστά ανακτήσεων, όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης, και ποσοστά διευρυμένης αβεβαιότητας.

Δραστική ουσία	Ανάκτηση							Σχετική τυπική απόκλιση των τιμών ανάκτησης στις επιμέρους περιοχές (%)	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	% Διευρυμένη αβεβαιότητα		
	Χαμηλή περιοχή		Μεσαία περιοχή		Υψηλή περιοχή		Μέσος όρος				Χαμηλή περιοχή	Μεσαία περιοχή	Υψηλή περιοχή
	% ανάκτηση	% RSD _r	% ανάκτηση	% RSD _r	% ανάκτηση	% RSD _r							
Acetochlor	87,5	8,19	90,9	10,35	82,0	12,50	86,8	5,23	0,7	2,4	32,9	41,6	50,2
Alachlor	89,2	6,64	81,7	10,73	78,2	11,80	83,0	6,76	0,8	2,6	31,3	43,1	47,4
Atrazine	81,7	6,45	79,7	7,12	80,7	8,35	80,7	1,32	0,7	2,3	30,2	28,6	33,5
Azinphos methyl	80,9	2,72	81,4	9,47	80,7	6,48	81,0	0,50	1,3	4,4	23,1	38,0	26,0
Benalaxyl	80,9	5,73	84,6	6,22	79,5	2,80	81,7	3,25	0,6	1,9	28,6	25,0	11,2
Cadusafos	89,2	9,44	83,3	7,36	81,6	2,69	84,7	4,73	0,9	3,0	37,9	29,6	10,8
Chlorpyrifos ethyl	65,7	15,11	68,8	11,99	67,7	7,02	67,4	2,38	0,6	2,0	60,7	48,2	28,2
Chlorpyrifos methyl	52,5	12,18	57,5	13,37	57,3	7,62	55,8	5,09	0,6	2,1	56,9	53,7	30,6
Ethalfluralin	96,3	10,90	88,4	11,10	86,4	7,50	90,4	5,76	0,9	2,9	43,8	44,6	30,1
Ethoprophos	89,1	8,57	84,0	4,01	85,1	6,62	86,1	3,12	0,5	1,8	34,4	16,1	26,6
Fluvalinate	72,6	4,29	70,6	14,66	68,2	10,11	70,5	3,13	0,4	1,5	24,7	58,9	40,6

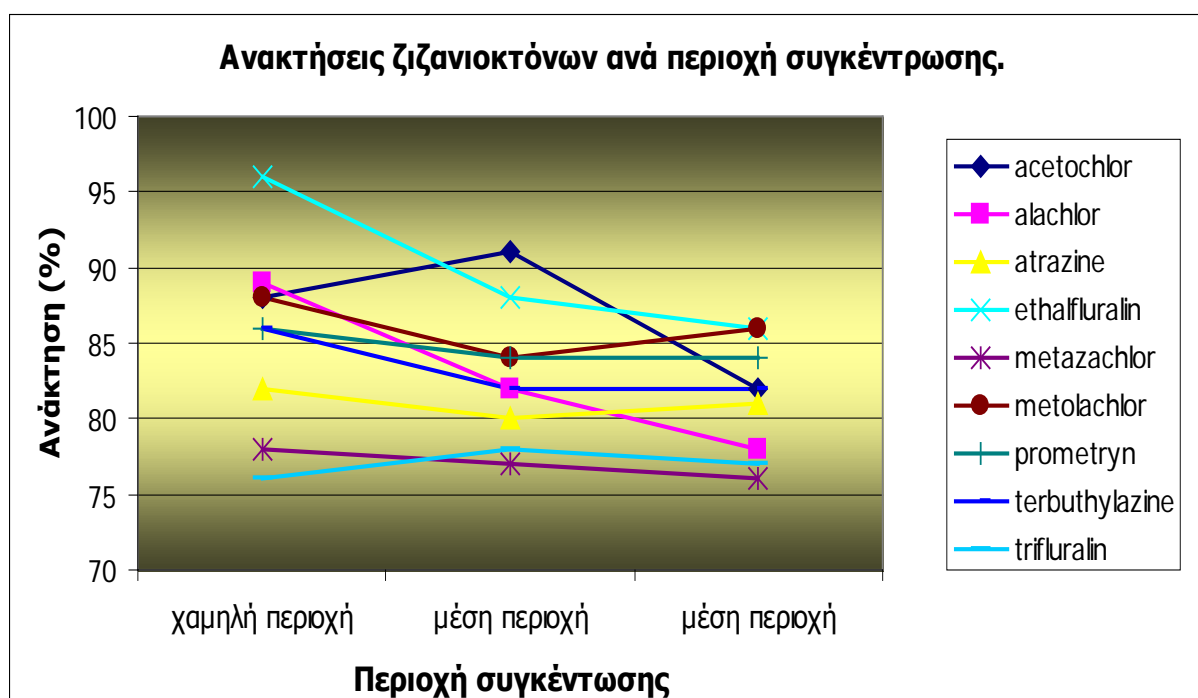
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο : ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Δραστική ουσία	Ανάκτηση							Σχετική τυπική απόκλιση των τιμών ανάκτησης στις επιμέρους περιοχές (%)	LOD (μg/kg)	LOQ (μg/kg)	% Διευρυμένη αβεβαιότητα		
	Χαμηλή περιοχή		Μεσαία περιοχή		Υψηλή περιοχή		Μέσος όρος				Χαμηλή περιοχή	Μεσαία περιοχή	Υψηλή περιοχή
	% ανάκτηση	% RSD _r	% ανάκτηση	% RSD _r	% ανάκτηση	% RSD _r							
Kresoxim methyl	60,0	9,88	69,0	11,58	65,9	6,73	65,0	7,01	0,5	1,7	48,3	46,5	27,0
Malathion	62,9	4,14	68,0	8,24	67,0	4,74	66,0	4,14	0,6	1,9	24,4	33,1	19,0
Metazachlor	77,6	9,82	77,3	5,70	76,1	7,13	77,0	1,03	0,6	2,0	45,9	22,9	28,6
Methidathion	72,8	10,31	77,6	7,52	75,3	13,91	75,2	3,20	0,5	1,6	49,6	30,2	55,9
Metolachlor	87,9	6,24	84,0	6,30	85,8	6,21	85,9	2,24	0,7	2,4	30,2	25,3	24,9
Myclobutanil	71,8	7,76	69,1	6,71	69,5	6,08	70,1	2,09	1,0	3,2	49,0	27,0	24,4
Prometryn	86,3	3,67	84,3	8,34	84,3	8,12	85,0	1,37	0,5	1,6	19,3	33,5	32,6
Terbufos	82,8	13,63	83,6	7,27	78,3	10,43	81,6	3,49	0,5	1,5	54,7	29,2	41,9
Terbutylazine	85,5	7,43	81,5	6,15	82,1	4,24	83,0	2,54	0,8	2,6	38,4	24,7	17,0
Trifluralin	75,7	7,57	78,0	11,08	77,6	8,00	77,1	1,62	0,6	2,2	38,1	44,5	32,1
4,4'-DDE	68,2	8,97	73,1	5,44	70,1	8,03	70,5	3,43	0,6	2,1	43,3	21,8	32,3

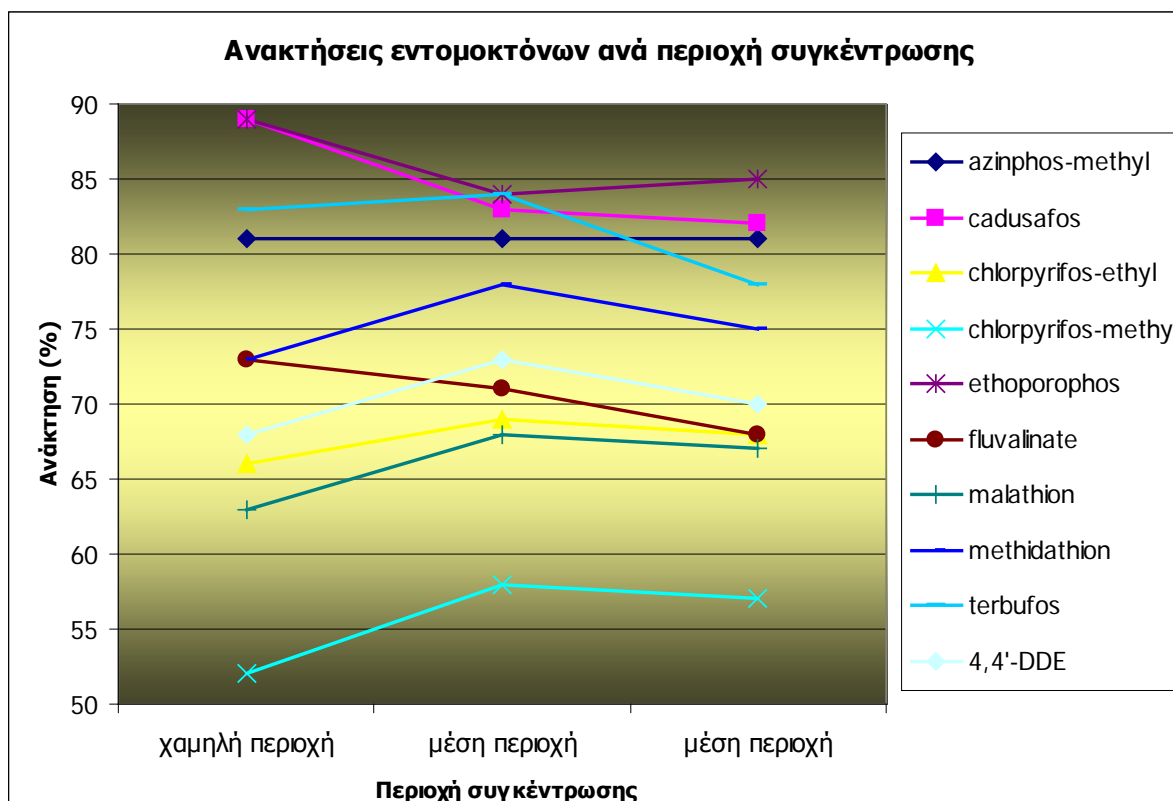
Οι ανακτήσεις των 22 ουσιών κυμάνθηκαν από 55,8% για το Chlorpyrifos methyl ως 90,4% για το Ethalfluralin. Η σχετική τυπική απόκλιση σε πειράματα επαναληψιμότητας της μεθόδου (%RSD_r) κυμάνθηκε για τις επιμέρους περιοχές συγκέντρωσης από 2,69% για το Cadusafos στην υψηλή περιοχή συγκεντρώσεων, ως το 15,11% για το Chlorpyrifos-ethyl στη χαμηλή περιοχή συγκεντρώσεων, ενώ πάνω από το 10% βρίσκεται το 27% των τιμών συνολικά, κάτω από το 10% βρίσκεται το 73% συνολικά και κάτω από το 5% βρίσκεται το 14% αντίστοιχα. Αναφορικά με τις ανακτήσεις μεταξύ των τριών περιοχών συγκέντρωσης είχαμε διακύμανση από 0,5% για το Azinphos-methyl ως το 7,01% για το kresoxim-methyl.

Γενικά οι παραπάνω τιμές κρίνονται ικανοποιητικές και η μέθοδος κατάλληλη. Οι ανακτήσεις δε βρίσκονται σε πολύ υψηλά επίπεδα, χωρίς βέβαια να μπορούν να θεωρηθούν απορριπτές, αλλά είναι αρκετά σταθερές από δείγμα σε δείγμα (κάτι που φαίνεται και από τις μικρές τιμές των σχετικών τυπικών αποκλίσεων για τα πειράματα της επαναληψιμότητας) και επίσης δεν παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση ανάμεσα στις τρεις περιοχές συγκέντρωσης.

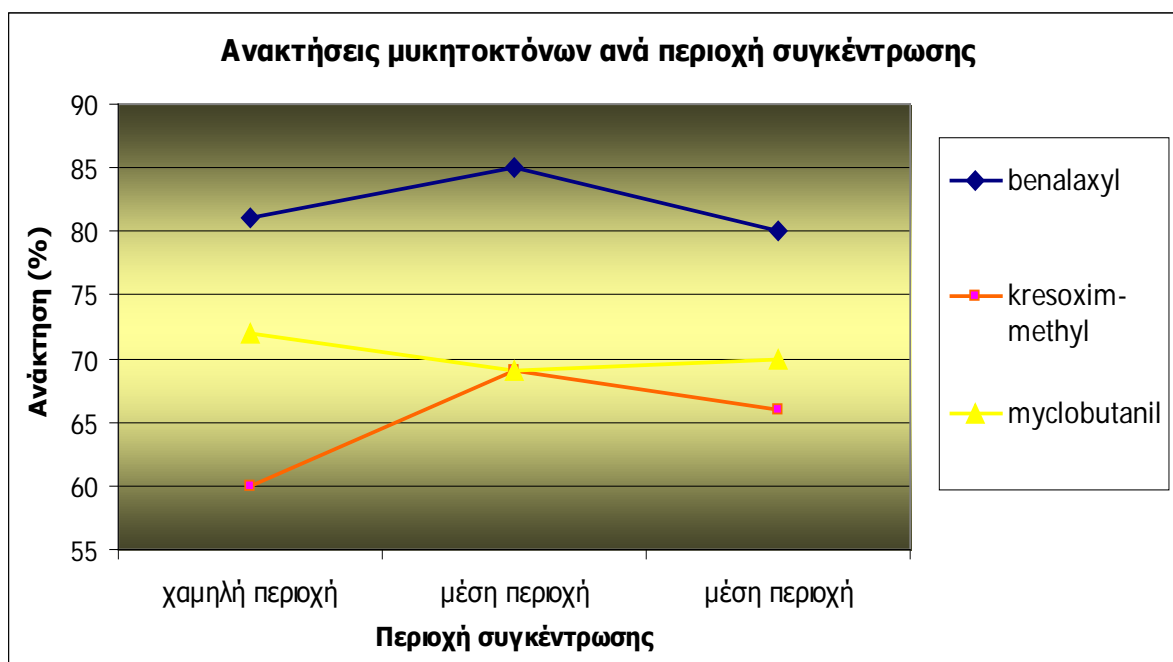
Στα γραφήματα που ακολουθούν δίνεται η γραφική απεικόνιση της διακύμανσης των ανακτήσεων των 22 ουσιών στις τρεις περιοχές συγκέντρωσης, ανά κατηγορία (ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα).



Γράφημα 9.1: Γραφική απεικόνιση της διακύμανσης των ανακτήσεων των ζιζανιοκτόνων ανά περιοχή συγκέντρωσης που προσδιορίστηκαν με πειράματα ανάκτησης με εμβολιασμό σε εδαφικά δείγματα.



Γράφημα 9.2: Γραφική απεικόνιση της διακύμανσης των ανακτήσεων των εντομοκτόνων ανά περιοχή συγκέντρωσης που προσδιορίστηκαν με πειράματα ανάκτησης με εμβολιασμό σε εδαφικά δείγματα.



Γράφημα 9.3: Γραφική απεικόνιση της διακύμανσης των ανακτήσεων των μυκητοκτόνων ανά περιοχή συγκέντρωσης που προσδιορίστηκαν με πειράματα ανάκτησης με εμβολιασμό σε εδαφικά δείγματα.

Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι η επικύρωση της μεθόδου έγινε με βάση το πρωτόκολλο των επικυρώσεων που ακολουθείται από το σύστημα διασφάλισης ποιότητας ISO 17025:2005. Στα πλαίσια αυτού του πρωτοκόλλου οι μετρήσεις των δειγμάτων ανάκτησης ακολουθήθηκαν από τα παρακάτω βήματα:

1. Υπολογισμός της επαναληψιμότητας (repeatability - r) των μετρήσεων με εξαγωγή του μέσου όρου ($x_{\text{μέσο}}$), της τυπικής απόκλισης (SD_r) και της ποσοστιαίας σχετικής τυπικής απόκλισης (%RSD $_r$).
2. Εμπειρικός υπολογισμός της αναπαραγωγιμότητας (reproductibility - R) των μετρήσεων, θεωρώντας ότι το %RSD $_R$ της αναπαραγωγιμότητας είναι $1,6 \cdot \%RSD_r$ της επαναληψιμότητας.
3. Εκτίμηση της ορθότητας με ανάκτηση των ουσιών, της σχετικής τυπικής αβεβαιότητας που προκύπτει, καθώς και υπολογισμός του συντελεστή διόρθωσης για κάθε επίπεδο εμβολιασμού.
4. Υπολογισμός της πιστότητας (precision - P) των μετρήσεων από τον τύπο :

$$\%RSD_p = \sqrt{(\%RSD_r)^2 + (\%RSD_R)^2} \quad (9.1)$$

5. Υπολογισμός του ορίου ποσοτικοποίησης με δείγματα χαμηλής συγκέντρωσης.
6. Εκτίμηση της αβεβαιότητας της καμπύλης βαθμονόμησης για τις τρεις επιμέρους περιοχές συγκεντρώσεων. Στο βήμα αυτό χρησιμοποιούνται οι μέσες τιμές των μετρήσεων από τις οκτώ μετρήσεις των προτύπων που έχουν γίνει για την επικύρωση του οργάνου.
7. Υπολογισμός των τυπικών αβεβαιοτήτων των επιμέρους παραγόντων που συνεισφέρουν στη συνδυασμένη σχετική αβεβαιότητα.
8. Σύνταξη του πρωτοκόλλου της επικύρωσης με καταγραφή όλων των παραπάνω παραμέτρων και ενεργειών.

Τα παραπάνω στοιχεία δίνονται ενδεικτικά για τη δραστική ουσία acetochlor στο Παράρτημα 2, χωρίς να έχει υπολογιστεί το πραγματικό βάρος του δείγματος με την περιεχόμενη υγρασία (4%). Η διευρυμένη αβεβαιότητα εκφράστηκε ως % και υπολογίστηκε σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% ($k=2$).

Οι σχετικές τυπικές αβεβαιότητες που είναι μικρότερες από το 1/5 της μεγαλύτερης δε συνυπολογίστηκαν.

Η ίδια ακριβώς διαδικασία ακολουθήθηκε και στην επικύρωση της μεθόδου των υδατικών δειγμάτων, με αντίστοιχη και κατάλληλη διαδικασία ανακτήσεων. Είναι ευνόητο ότι στο αντίστοιχο κεφάλαιο δε θα αναπτυχθεί η ίδια ανάλυση αλλά θα υπάρχει παραπομπή στην παρούσα.

9.4 Ποσοτικός προσδιορισμός – Αποτελέσματα

Αφού ελέγχθηκε η απόδοση του οργάνου αλλά και η απόδοση της μεθόδου μέσω των ανακτήσεων, στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα εκχύλισης των πραγματικών δειγμάτων.

Τα δείγματα αφού βγούν από τον καταψύκτη όπου και φυλάσσονται μέχρι την εκχύλισή τους (καταβλήθηκε προσπάθεια ελαχιστοποίησης του χρόνου παραμονής των δειγμάτων στο στάδιο αυτό, με αποτέλεσμα η συντριπτική πλειοψηφία τους να εκχυλίζονται εντός διαστήματος 2 εβδομάδων από τη δειγματοληψία), εκχυλίζονται με βάση τη μέθοδο – πρωτόκολλο που αναφέρεται στο κεφάλαιο 9.2 με τίτλο «Εφαρμογή της μεθόδου στο εργαστήριο». Μετά την εκχύλιση, το φιαλίδιο που περιέχει το προς ανάλυση περιεχόμενο τυλίγεται με parafilm και φυλάσσεται εκ νέου στον καταψύκτη μέχρι την ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο. Συνήθως αναλύονται αρκετά δείγματα μαζί (από 12 ως 20), εκτός από την περίπτωση της επαναληπτικής έγχυσης. Σε κάθε σειρά δειγμάτων που αναλύονται, σύμφωνα με το σύστημα διασφάλισης ποιότητας, εκχυλίζεται τουλάχιστον ένα δείγμα σε επανάληψη και ένα ακόμη με εμβολιασμό γνωστής ποσότητας προτύπου (spiked sample).

Για την ποσοτικοποίηση των ευρημάτων χρησιμοποιήθηκε ο τύπος του εσωτερικού προτύπου:

$$RRF_{(A)} = \frac{(E_{is} \cdot C_A)}{(E_A \cdot C_{is})} \quad (9.2)$$

και επομένως:

$$C_A = \frac{(RRF_{(A)} \cdot E_A \cdot C_{is})}{E_{is}} \quad (9.3)$$

Όπου:

$RRF_{(A)}$: ο σχετικός συντελεστής απόκρισης του ανιχνευτή για την ένωση A και είναι μέτρο της κλίσης της καμπύλης στο διάγραμμα της συγκέντρωσης της ουσίας προς το σταθμισμένο εμβαδό κορυφής (βλέπε το παράδειγμα υπολογισμών που ακολουθεί),

C_A, C_{is} : οι συγκεντρώσεις της ένωσης A και του εσωτερικού προτύπου στο δείγμα αντίστοιχα,

E_A, E_{is} : το εμβαδό της κορυφής της ένωσης A και του εσωτερικού προτύπου αντίστοιχα.

Ο τύπος του εσωτερικού προτύπου επιλέχθηκε ως καλύτερη λύση υπολογισμού για να αποφευχθεί η επίδραση της απόδοσης του οργάνου στη μέτρηση, αλλά και του όγκου του τελικού εκχυλίσματος και του όγκου έγχυσης που

ενδέχεται να παρουσιάζουν κάποιες αποκλίσεις οι οποίες εξουδετερώνονται αφού χρησιμοποιούμε το λόγο συγκεντρώσεων (δραστική προς εσωτερικό πρότυπο) και όχι απόλυτη συγκέντρωση.

Για τους υπολογισμούς αναπτύχθηκε ένα υπολογιστικό φύλλο σε αρχείο excel που αξιοποιεί τα δεδομένα από την καμπύλη βαθμονόμησης και τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων. Όπως φαίνεται και από το παράδειγμα, στο φύλλο αυτό γίνεται εκτίμηση του %RSD_{RF} και του συντελεστή προσδιορισμού (R²) της καμπύλης βαθμονόμησης και στη συνέχεια ακολουθούν οι υπολογισμοί της ποσοτικοποίησης των ευρημάτων. Ακολουθεί ένα παράδειγμα τέτοιου υπολογιστικού φύλλου.

Να σημειωθεί ότι για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της ευρεθείσας ουσίας στο εδαφικό δείγμα λαμβάνουμε υπ' όψη το συντελεστή διόρθωσης της ουσίας στη συγκεκριμένη περιοχή συγκέντρωσης που προκύπτει από το ποσοστό ανάκτησης καθώς και το ποσοστό υγρασίας του δείγματος.

Τα δείγματα που παρουσιάζουν ευρήματα αναλύονται και δεύτερη φορά για να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων. Συνήθως η διαφορά που προκύπτει ανάμεσα στις δύο μετρήσεις είναι αμελητέα. Όταν υπάρχει η υποψία μιας ουσίας επαληθεύεται με τρία ιόντα και όχι με ένα όπως γίνεται η ποσοτικοποίηση.

Τα υπολείμματα των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν στο σύνολο των εδαφικών δειγμάτων αφορούσαν τις 10 από τις 22 ουσίες. Συγκεκριμένα βρέθηκαν 7 ζιζανιοκτόνα (Acetochlor, Alachlor, Ethalfluralin, Metolachlor, Prometryn, Terbutylazine και Trifluralin), 1 εντομοκτόνο (chlorpyrifos-ethyl), ένας μεταβολίτης παλαιού εντομοκτόνου (4,4'-DDE) και 1 μυκητοκτόνο (Myclobutanil).

Επίσης σε μία περίπτωση ανιχνεύθηκε η ουσία bupirimate και σε δύο άλλες η ουσία carbofuran, χωρίς όμως να είναι δυνατό να ποσοτικοποιηθούν λόγω μεγέθους.

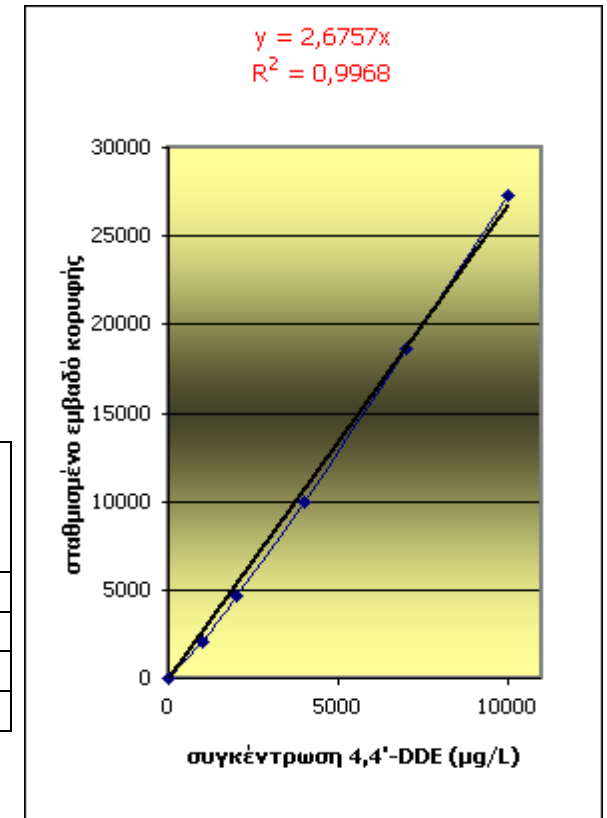
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο : ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

4,4'-DDE t_R = 15,74 min		A_s	C_s (μg/L)	A_{is}	C_{is} (μg/L)	RF	Σ(Rfi)	12,213	RF_i-RF_m	(RF_i-RF_m)²	Σ(RF_i-RF_m)²	0,34
	Προτ. 1	652751	1000	3246087	10000	2,011			-0,43	0,19		
	Προτ. 2	1217592	2000	2637695	10000	2,308	N	5	-0,13	0,02	Σ(RF_i-RF_m)² / n-1	0,09
	Προτ. 3	2497270	4000	2501025	10000	2,496			0,05	0,00		
	Προτ. 4	4269463	7000	2285591	10000	2,669	RF_m	2,443	0,23	0,05	SD=√Σ(RF_i-RF_m)² / n-1	0,29
	Προτ. 5	6371206	10000	2334386	10000	2,729			0,29	0,08	%RSD_{RF}	11,95

Εσωτερικό πρότυπο : 1-bromo-2-nitrobenzene. t_R=4,56 min.
Υπολογισμοί με χρήση εσωτερικού προτύπου

συγκ. (μg/L)	εμβ. κορ.	συγκ. Εσ. Προτ. (μg/L)	Εμβ. κορ. Εσωτ. Προτύπου	X	Y
0	0	10000	2667600	0	0
1000	652751	10000	3246087	1000	2011
2000	1217592	10000	2637695	2000	4616
4000	2497270	10000	2501025	4000	9985
7000	4269463	10000	2285591	7000	18680
10000	6371206	10000	2334386	10000	27293

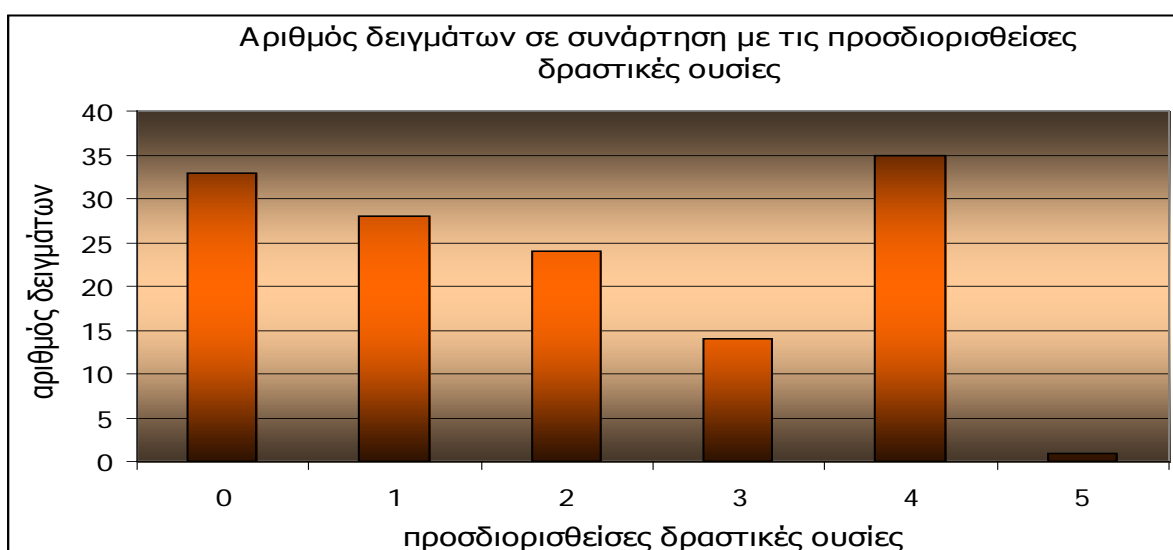
a/a	Δείγμα	εμβ. κορ.	συγκ. Εσ. Προτ. (μg/L)	Εμβ. κορ. Εσωτ. Προτύπου	Y	συγκ. (μg/L)	συγκ. (μg/kg) στο υγρό δείγμα	Πραγματική συγκέντρωση στο δείγμα σε (μg/kg)
1	P3.0309.SB	55953	10000	4502591	124,3	46	2	3
2	P3.0309.SK	244929	10000	4099016	597,5	223	12	14
3	P3.0509.SB	51292	10000	4363047	117,6	44	2	3
4	P8.0309.SL	182693	10000	4516375	404,5	151	8	10



Πίνακας 9.2: Υπολογιστικό φύλλο excel για επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 9.3: Παρουσίαση του ποσοστού εμφάνισης των δραστικών ουσιών επί του συνόλου των εδαφικών δειγμάτων που αναλύθηκαν.

Δραστική ουσία	% ποσοστό εμφάνισης της ουσίας επί του συνόλου των εδαφικών δειγμάτων	Δραστική ουσία	% ποσοστό εμφάνισης της ουσίας επί του συνόλου των εδαφικών δειγμάτων
Acetochlor	11,1	Terbuthylazine	17,0
Alachlor	26,6	Trifluralin	36,3
Ethalfuralin	10,4	Chlorpyrifos-ethyl	2,2
Metolachlor	5,2	4,4'-DDE	42,2
Prometryn	38,5	Myclobutanil	5,2



Γράφημα 9.4: Γραφική απεικόνιση του αριθμού των δειγμάτων σε συνάρτηση με τις προσδιορισθείσες δραστικές ουσίες.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται σε πίνακες και διαγράμματα τα αποτελέσματα των αναλύσεων. Στον πίνακα 9.4 δίνονται οι ευρεθείσες ουσίες ανά σημείο δειγματοληψίας, επίπεδο συγκεντρώσεων και χρόνο λήψης του δείγματος και στους πίνακες που ακολουθούν (οι οποίοι συνοδεύονται και από διαγράμματα) δίνονται οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων ανά σημείο δειγματοληψίας.

Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών, υπήρχε επαφή με τους παραγωγούς των αντίστοιχων αγροτεμαχίων και κατά το μεγαλύτερο ποσοστό των σημείων ήταν γνωστή η εφαρμογή του κάθε αγροτεμάχιου. Μετά από διασταύρωση των στοιχείων διαπιστώθηκε ότι όσον αφορά τα ζιζανιοκτόνα, ανιχνεύθηκαν όλα ή σχεδόν όλα. Δε συνέβη το ίδιο με τα εντομοκτόνα και τα μυκητοκτόνα στις δενδροκαλλιέργειες. Το παραπάνω γεγονός ασφαλώς και χρήζει ερμηνείας (βλ. κεφάλαιο 11).

Πίνακας 9.4: Συγκεντρωτική παρουσίαση των ευρημάτων ανά δραστική ουσία, σημείο δειγματοληψίας και χρόνο λήψης του δείγματος.

Σημείο δειγματο- ληψίας →	P1 (Βαμβάκι - καλαμπόκι)	P2 (βαμβάκι - σιτάρι)	P3 (αχλαδιές)	P4.B (βαμβάκι - καλαμπόκι)	P4.K (καλαμπόκι)	P5.B (βερικοκίες)	P5.Σ (σιτάρι)	P6 (βαμβάκι - σκαλλιέρηγο)	P7 (σιτάρι)	P8.L (βαμβάκι - σιτάρι)	P8.S (βαμβάκι - σιτάρι)	P9 (ροδακινίες)
Μήνας λήψης δείγματος												
5/2008	Alachlor	Prometryn	Myclobu- tanil	Prometryn	Terbuthylazine Acetochlor DDE	-		Prometryn Ethalfuralin		Trifluralin Prometryn DDE Alachlor	Trifluralin Prometryn DDE Alachlor	Chlorpyrifos Ethyl
6/2008	Alachlor	Prometryn	Myclobu- tanil	Prometryn Terbuthylazine DDE	Terbuthylazine Acetochlor DDE	-		Prometryn Ethalfuralin		Trifluralin Prometryn DDE Alachlor	Trifluralin Prometryn DDE Alachlor	Chlorpyrifos Ethyl
7/2008	Alachlor	Prometryn	Myclobu- tanil	Prometryn Terbuthylazine DDE	Terbuthylazine Acetochlor Prometryn DDE	-		Prometryn Ethalfuralin		Trifluralin Prometryn Alachlor DDE	Trifluralin DDE Prometryn Alachlor	Chlorpyrifos Ethyl
8/2008	Alachlor	Trifluralin Prometryn	Myclobu- tanil	Trifluralin DDE	Terbuthylazine Acetochlor DDE Prometryn Trifluralin	-		Prometryn Ethalfuralin Trifluralin		Trifluralin Prometryn DDE Alachlor	Trifluralin DDE Prometryn Alachlor	-
9/2008	Alachlor Prometryn	Trifluralin Prometryn	Myclobu- tanil	DDE Trifluralin	Terbuthylazine Acetochlor DDE Trifluralin	-		Prometryn Ethalfuralin Trifluralin		Trifluralin Prometryn DDE Alachlor	Trifluralin DDE Prometryn Alachlor	-
11/2008		Ethalfuralin Trifluralin Prometryn					-		-	Trifluralin Prometryn DDE Alachlor	Trifluralin Prometryn DDE Alachlor	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο : ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Σημείο δειγματο- ληψίας →	P1 (Βαμβάκι - καλαμπόκι)	P2 (βαμβάκι - σιτάρι)	P3 (αχλαδιές)	P4.B (βαμβάκι - καλαμπόκι)	P4.K (καλαμπόκι)	P5.B (βερικοκιές)	P5.Σ (σιτάρι)	P6 (βαμβάκι - ακαλλιέργητο)	P7 (σιτάρι)	P8.L (βαμβάκι - σιτάρι)	P8.S (βαμβάκι - σιτάρι)	P9 (ροδακιινίες)
Μήνας λήψης δείγματος												
12/2008	Alachlor Prometryn	Ethalfuralin Prometryn	Myclobu- tanil	DDE Terbuthylazine	Terbuthylazine DDE Acetochlor	-	-	Ethalfuralin Prometryn	-	Trifluralin Prometryn DDE Alachlor	Trifluralin DDE Prometryn Alachlor	-
1/2009		Ethalfuralin Prometryn					-		-	Trifluralin Prometryn DDE Alachlor	Trifluralin DDE Prometryn Alachlor	
2/2009		Ethalfuralin Prometryn					-		-	Trifluralin Prometryn DDE Alachlor	Trifluralin Alachlor Prometryn DDE	
3/2009	Alachlor Trifluralin Terbuthylazine Prometryn	Ethalfuralin Prometryn	Myclobu- tanil	DDE	DDE Terbuthylazine	-	-	Prometryn Ethalfuralin	-	Trifluralin Prometryn DDE Alachlor	Trifluralin DDE Prometryn Alachlor	-
4/2009		Ethalfuralin Trifluralin					-		-	Trifluralin Prometryn DDE Alachlor	Trifluralin DDE Prometryn Alachlor	
5/2009	Metolachlor	Trifluralin Ethalfuralin		Acetochlor Terbuthylazine DDE	Terbuthylazine Acetochlor DDE		-		-	Trifluralin Alachlor DDE Prometryn	Trifluralin DDE Prometryn Alachlor	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο : ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

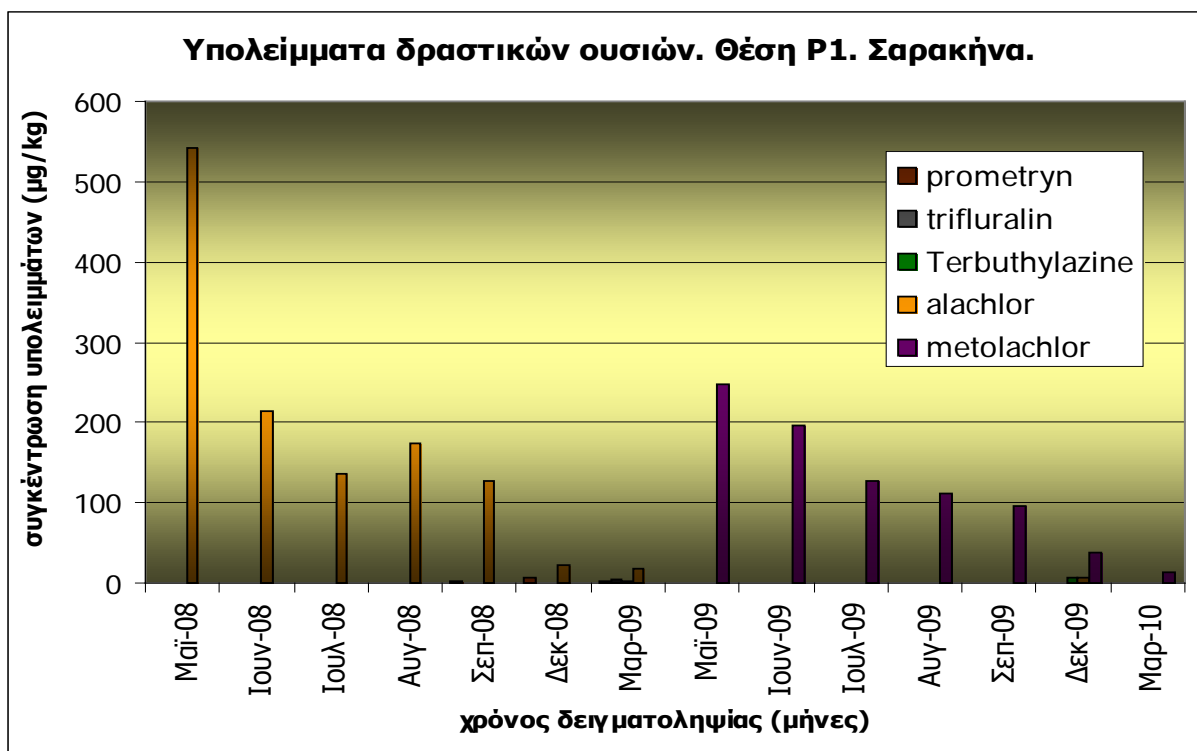
Σημείο δειγματο- ληψίας →	P1 (Βαμβάκι - καλαμπόκι)	P2 (βαμβάκι - σιτάρι)	P3 (αχλαδιές)	P4.B (βαμβάκι - καλαμπόκι)	P4.K (καλαμπόκι)	P5.B (βερικοκιάς)	P5.Σ (σιτάρι)	P6 (βαμβάκι - ακαλλιέργητο)	P7 (σιτάρι)	P8.L (βαμβάκι - σιτάρι)	P8.S (βαμβάκι - σιτάρι)	P9 (ροδακινιές)
Μήνας λήψης δείγματος												
6/2009	Metolachlor	Trifluralin		Terbutylazine Acetochlor DDE	Terbutylazine Acetochlor DDE		-		-	Trifluralin Prometryn DDE Alachlor	Trifluralin DDE Alachlor Prometryn	
7/2009	Metolachlor			Terbutylazine Acetochlor Trifluralin DDE	Terbutylazine Acetochlor DDE Trifluralin							
8/2009	Metolachlor			Terbutylazine Acetochlor Trifluralin DDE	Terbutylazine DDE Acetochlor Trifluralin							
9/2009	Metolachlor	-		Terbutylazine Acetochlor Trifluralin DDE	DDE Terbutylazine		-		-	Trifluralin Prometryn DDE Alachlor	Trifluralin Alachlor DDE	
12/2009	Metolachlor Terbutylazine Alachlor	-		Trifluralin DDE	DDE Terbutylazine		-		-	Trifluralin DDE	Trifluralin DDE	
3/2010	Metolachlor			DDE	DDE							

Σημείωση1: Με κόκκινο χρώμα αναφέρονται οι ουσίες που βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 10 µg/kg εδάφους

Σημείωση2: Με έντονα γράμματα αναφέρονται ου ουσίες που βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες ή ίσες με 200 µg/kg εδάφους.

Πίνακας 9.5: Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων (μg/kg) των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P1, στη θέση Σαρακήνα (Καλαμπάκα), κοντά στις πηγές του Πηνειού.

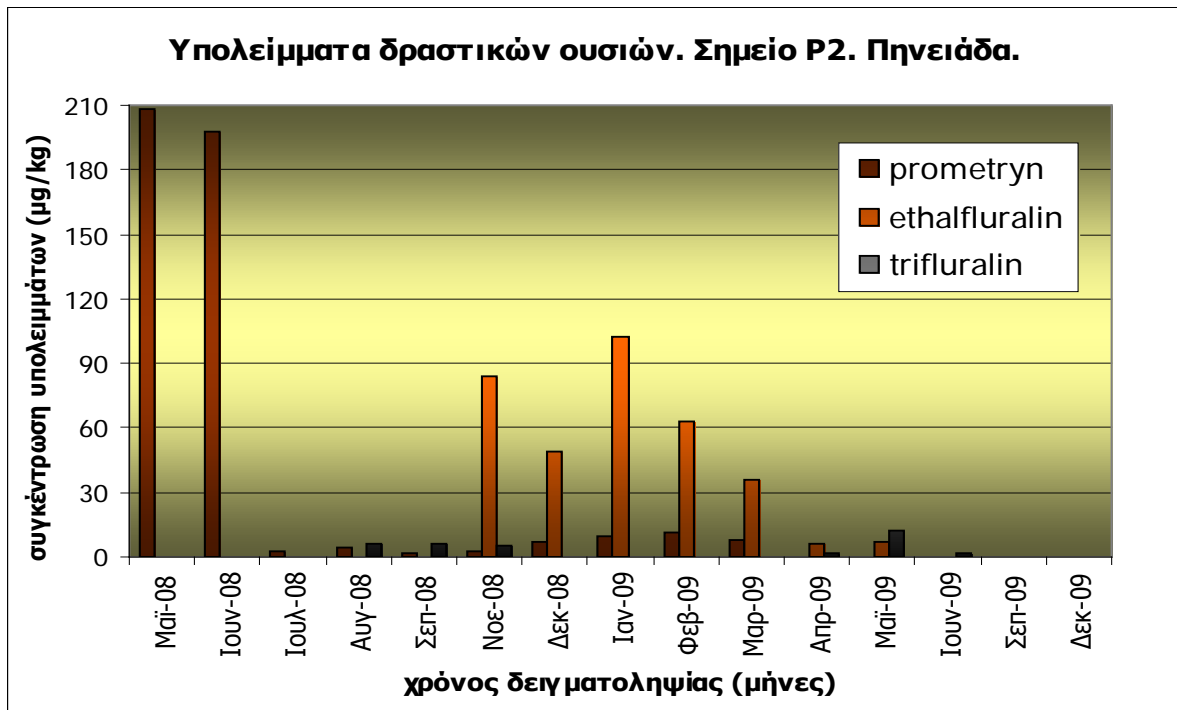
Καλλιέργεια	Χρόνος λήψης του δείγματος	Prometryn	Trifluralin	Terbuthylazine	Alachlor	Metolachlor
Βαμβάκι	Μαϊ-08	-	-	-	542	-
	Ιουν-08	-	-	-	214	-
	Ιουλ-08	-	-	-	137	-
	Αυγ-08	-	-	-	174	-
	Σεπ-08	3	-	-	128	-
	Δεκ-08	6	-	-	22	-
	Μαρ-09	2	4	3	18	-
Καλαμπόκι	Μαϊ-09	-	-	-	-	248
	Ιουν-09	-	-	-	-	196
	Ιουλ-09	-	-	-	-	128
	Αυγ-09	-	-	-	-	112
	Σεπ-09	-	-	-	-	96
	Δεκ-09	-	-	6	6	38
	Μαρ-10	-	-	-	-	14



Γράφημα 9.5: Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P1, στη θέση Σαρακήνα.

Πίνακας 9.6: Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων (μg/kg) των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P2, στη θέση Πηνειάδα, του Δήμου Φαρκαδόνας.

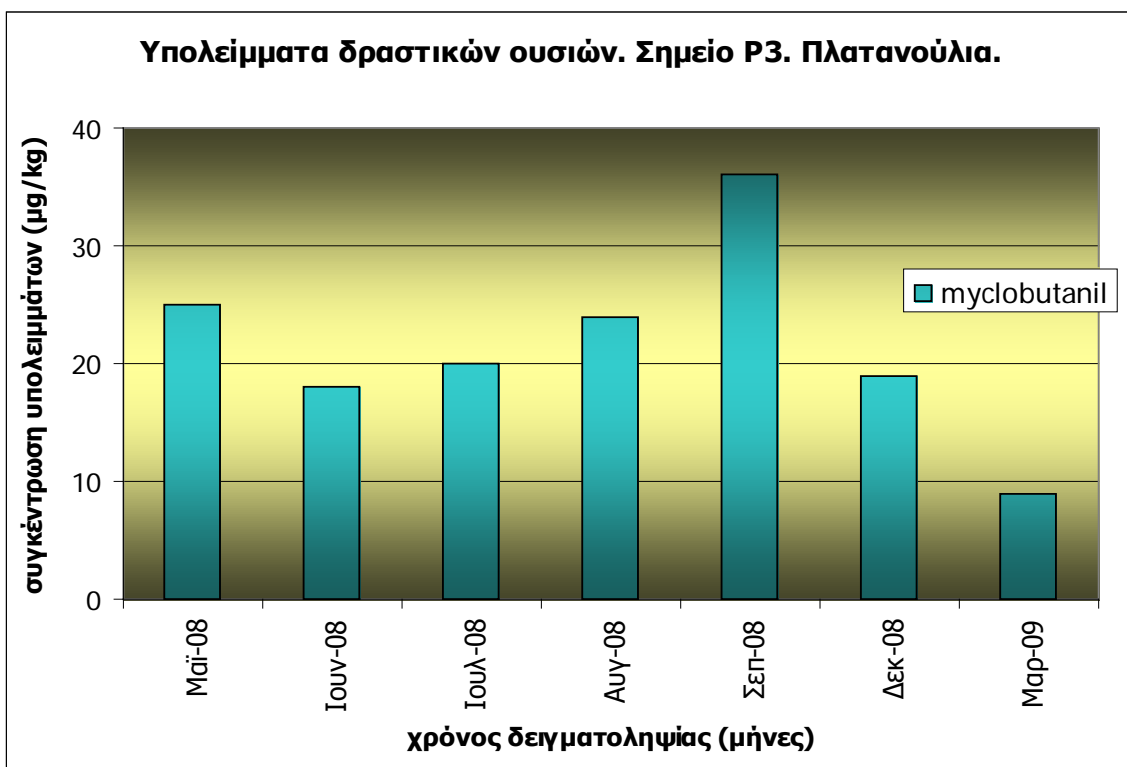
καλλιέργεια	Χρόνος λήψης του δείγματος	Prometryn	Ethalfuralin	Trifluralin
Βαμβάκι	Μαϊ-08	208	-	-
	Ιουν-08	198	-	-
	Ιουλ-08	3	-	-
	Αυγ-08	4	-	6
	Σεπ-08	2	-	6
Σιτάρι	Νοε-08	3	84	5
	Δεκ-08	7	49	-
	Ιαν-09	10	102	-
	Φεβ-09	11	63	-
	Μαρ-09	8	36	-
	Απρ-09	-	6	2
	Μαϊ-09	-	7	12
	Ιουν-09	-	-	2
	Σεπ-09	-	-	-
	Δεκ-09	-	-	-



Γράφημα 9.6: Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P2, στη θέση Πηνειάδα.

Πίνακας 9.7: Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων (μg/kg) των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P3, στη θέση Πλατανούλια της επαρχίας Τυρνάβου.

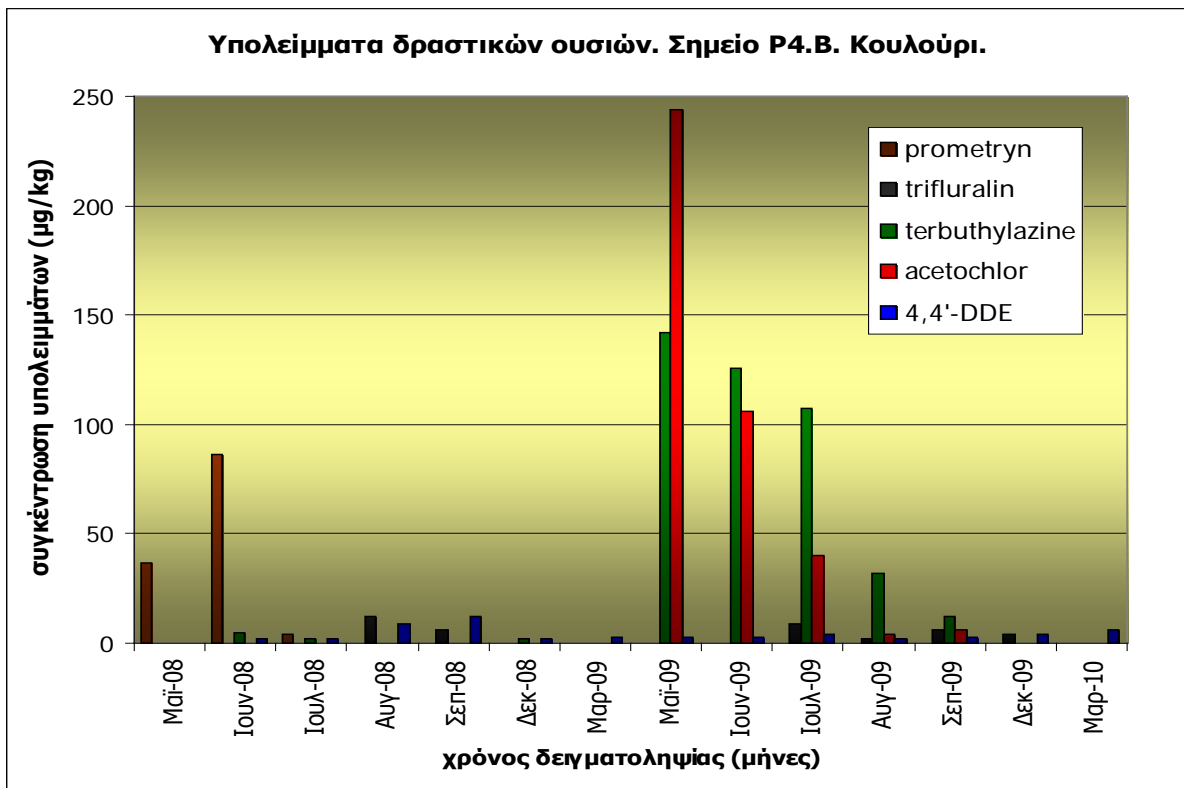
καλλιέργεια	Χρόνος λήψης του δείγματος	Myclobutanil
Αχλαδιές	Μαϊ-08	25
	Ιουν-08	18
	Ιουλ-08	20
	Αυγ-08	24
	Σεπ-08	36
	Δεκ-08	19
	Μαρ-09	9



Γράφημα 9.7: Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P3, στη θέση Πλατανούλια.

Πίνακας 9.8: Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων (μg/kg) των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P4.B, στη θέση Κουλούρι, κοντά στην πόλη της Λάρισας.

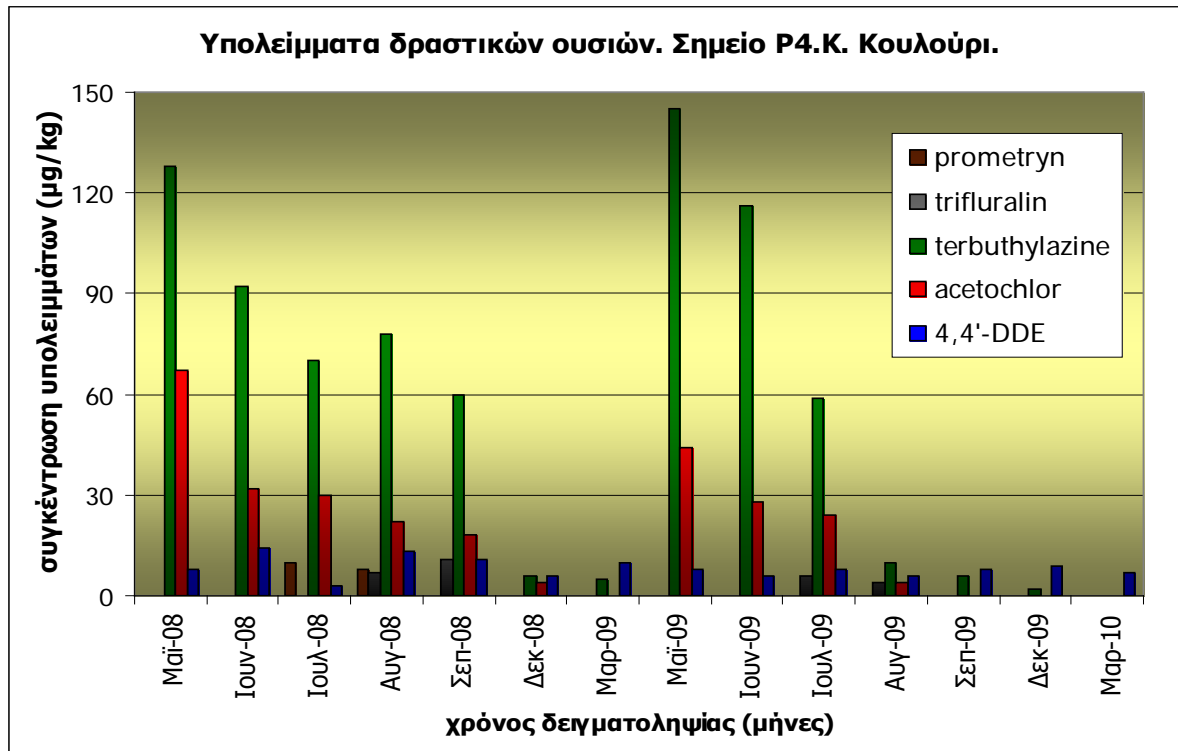
καλλιέρ-γεια	Χρόνος λήψης του δείγματος	Prometryn	Trifluralin	Terbuthylazine	Acetochlor	4,4'-DDE
βαμβάκι	Μαϊ-08	37	-	-	-	-
	Ιουν-08	86	-	5	-	2
	Ιουλ-08	4	-	2	-	2
	Αυγ-08	-	12	-	-	9
	Σεπ-08	-	6	-	-	12
	Δεκ-08	-	-	2	-	2
	Μαρ-09	-	-	-	-	3
καλαμπόκι	Μαϊ-09	-	-	142	244	3
	Ιουν-09	-	-	126	106	3
	Ιουλ-09	-	9	107	40	4
	Αυγ-09	-	2	32	4	2
	Σεπ-09	-	6	12	6	3
	Δεκ-09	-	4	-	-	4
	Μαρ-10	-	-	-	-	6



Γράφημα 9.8: Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P4.B, στη θέση Κουλούρι.

Πίνακας 9.9: Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων (μg/kg) των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P4.K, στη θέση Κουλούρι, κοντά στην πόλη της Λάρισας.

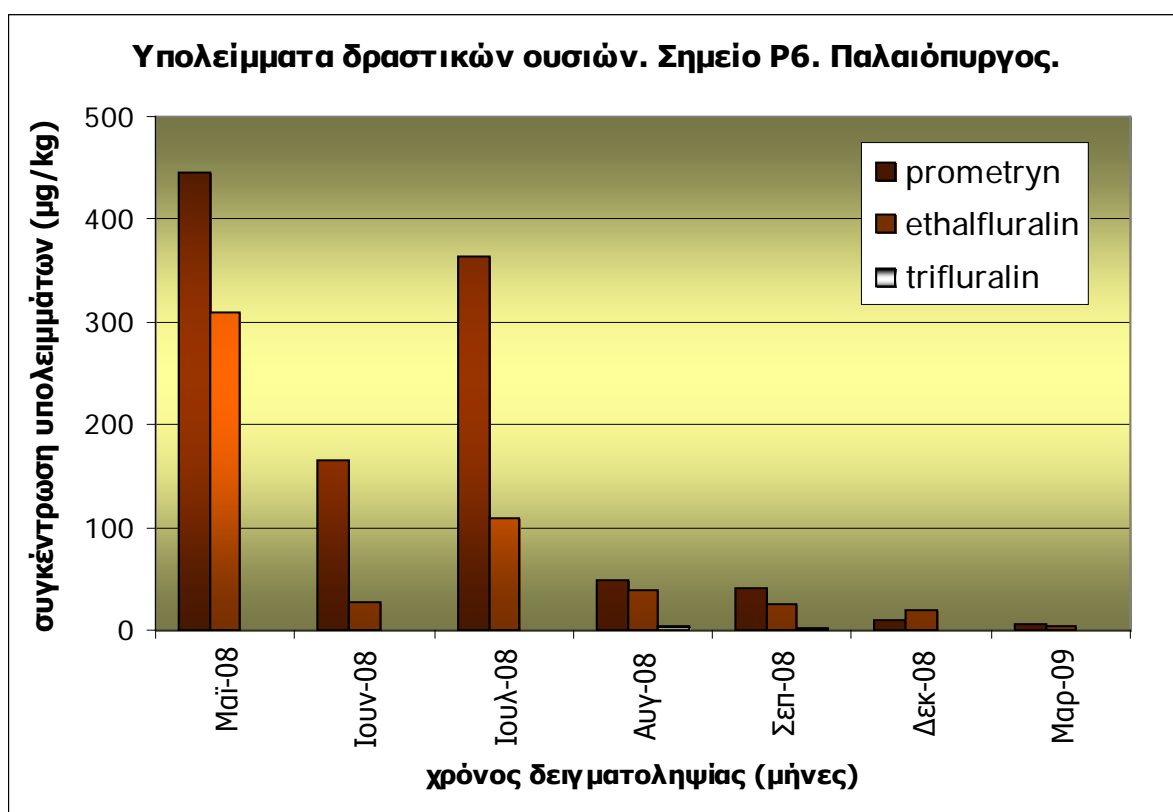
καλλιέργεια	Χρόνος λήψης του δείγματος	Prometryn	Trifluralin	Terbuthylazine	Acetochlor	4,4'-DDE
καλαμπόκι	Μαϊ-08	-	-	128	67	8
	Ιουν-08	-	-	92	32	14
	Ιουλ-08	10	-	70	30	3
	Αυγ-08	8	7	78	22	13
	Σεπ-08	-	11	60	18	11
	Δεκ-08	-	-	6	4	6
	Μαρ-09	-	-	5	-	10
καλαμπόκι	Μαϊ-09	-	-	145	44	8
	Ιουν-09	-	-	116	28	6
	Ιουλ-09	-	6	59	24	8
	Αυγ-09	-	4	10	4	6
	Σεπ-09	-	-	6	-	8
	Δεκ-09	-	-	3	-	9
	Μαρ-10	-	-	-	-	7



Γράφημα 9.9: Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P4.K, στη θέση Κουλούρι.

Πίνακας 9.10: Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων (μg/kg) των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας Ρ6, στη θέση Παλαιόπυργος, κοντά στο δέλτα του Πηνειού.

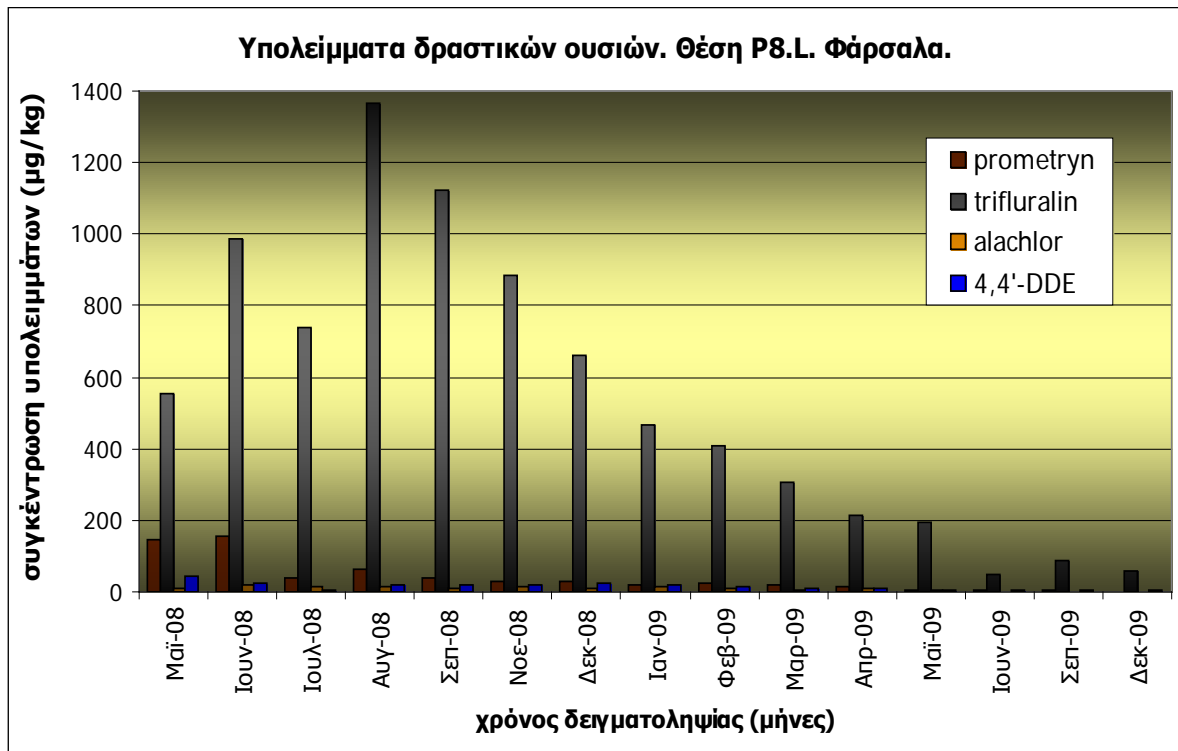
καλλιέργεια	Χρόνος λήψης του δείγματος	Prometryn	Ethalfluralin	Trifluralin
βαμβάκι	Μαϊ-08	446	310	-
	Ιουν-08	165	28	-
	Ιουλ-08	364	108	-
	Αυγ-08	48	39	3
	Σεπ-08	41	25	2
	Δεκ-08	9	20	-
	Μαρ-09	5	3	-



Γράφημα 9.10: Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας Ρ6, στη θέση Παλαιόπυργος.

Πίνακας 9.11: Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων (μg/kg) των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας Ρ8.Λ, στη θέση Ξυλάδες (Φάρσαλα), στον παραπόταμο Ενιπέα.

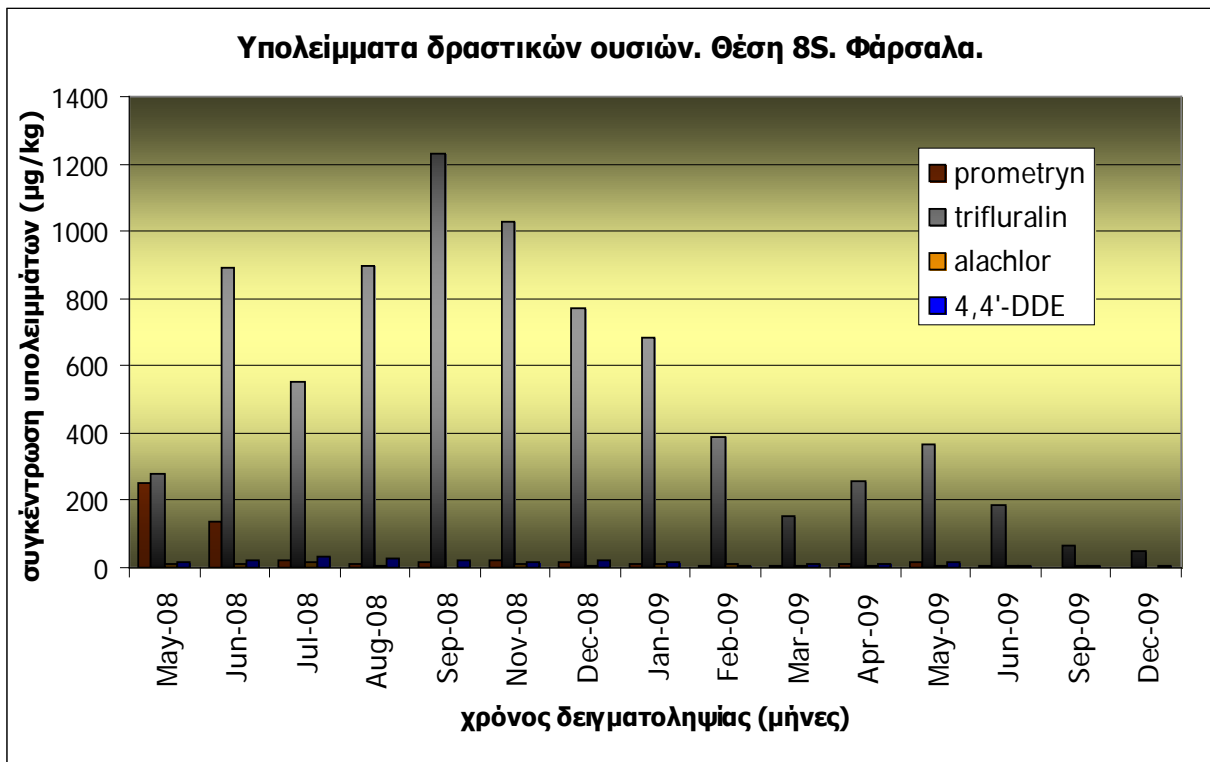
Καλλιέργεια	Χρόνος λήψης του δείγματος	Prometryn	Trifluralin	Alachlor	4,4'-DDE
Βαμβάκι	Μαϊ-08	148	556	12	42
	Ιουν-08	155	989	19	25
	Ιουλ-08	40	738	15	4
	Αυγ-08	63	1366	15	18
	Σεπ-08	38	1122	12	19
Σπάρρι	Νοε-08	30	886	14	18
	Δεκ-08	28	662	12	25
	Ιαν-09	20	465	14	20
	Φεβ-09	25	408	8	16
	Μαρ-09	18	305	6	10
	Απρ-09	16	214	8	12
	Μαϊ-09	4	195	6	5
	Ιουν-09	5	47	3	4
	Σεπ-09	3	88	3	3
	Δεκ-09	-	56	-	6



Γράφημα 9.11: Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας Ρ8.Λ, στη θέση Φάρσαλα.

Πίνακας 9.12: Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων (μg/kg) των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P8.S, στη θέση Ξυλάδες (Φάρσαλα), στον παραπόταμο Ενιπέα.

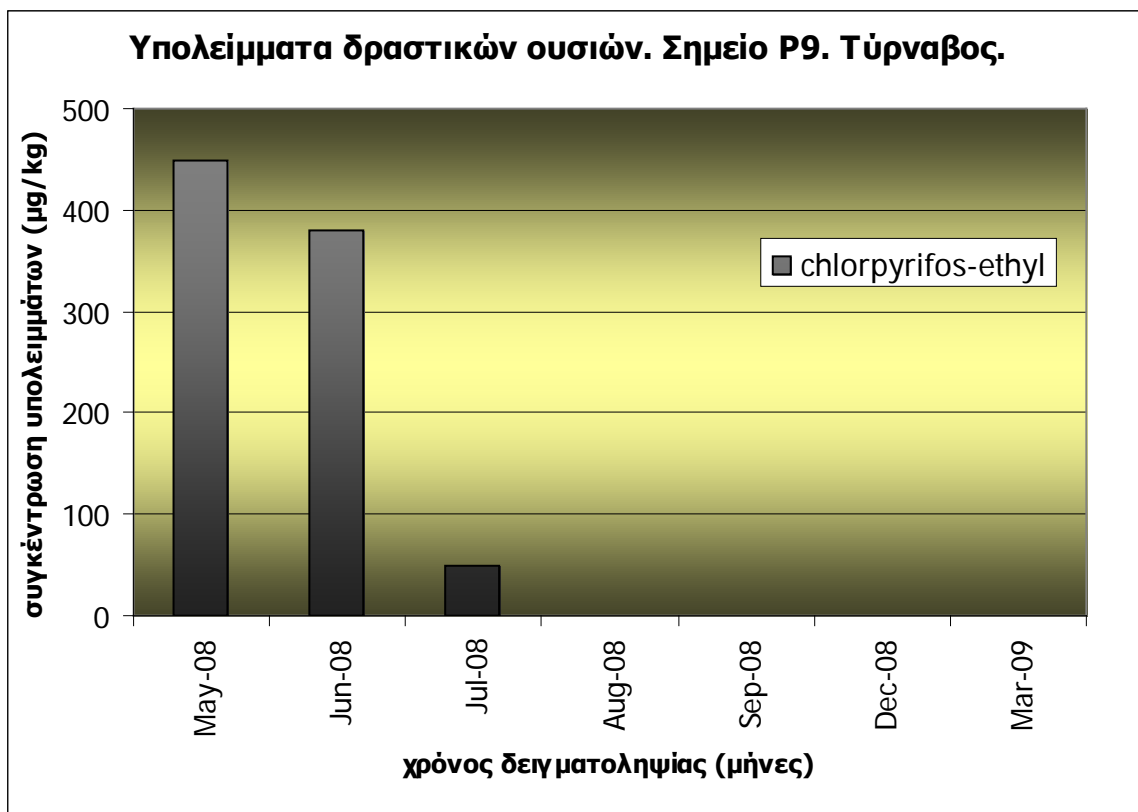
καλλιέρ-γεια	Χρόνος λήψης του δείγματος	Prometryn	Trifluralin	Alachlor	4,4'-DDE
βαμβάκι	Μαϊ-08	250	281	10	17
	Ιουν-08	138	891	11	22
	Ιουλ-08	23	553	18	31
	Αυγ-08	11	896	6	26
	Σεπ-08	19	1232	9	22
σιτάρι	Νοε-08	23	1028	11	18
	Δεκ-08	15	771	8	21
	Ιαν-09	12	686	9	16
	Φεβ-09	8	387	12	8
	Μαρ-09	6	151	6	12
	Απρ-09	10	256	8	10
	Μαϊ-09	14	368	7	14
	Ιουν-09	3	184	4	6
	Σεπ-09	-	66	5	4
	Δεκ-09	-	48	-	8



Γράφημα 9.12: Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P8.S, στη θέση Φάρσαλα.

Πίνακας 9.13: Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων (μg/kg) των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P9, στη θέση Τύρναβος, στον παραπόταμο Τιταρήσιο.

καλλιέργεια	Χρόνος λήψης του δείγματος	chlorpyrifos-ethyl
ροδακινιές	Μαϊ-08	449
	Ιουν-08	380
	Ιούλ-08	50
	Αυγ-08	-
	Σεπ-08	-
	Δεκ-08	-
	Μαρ-09	-



Γράφημα 9.13: Γραφική απεικόνιση των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P9, στη θέση Τύρναβος.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10^ο : ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ
ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΔΙΑ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ (SPE)
ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ
ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΤΟΥ ΠΗΝΕΙΟΥ
ΠΟΤΑΜΟΥ ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΑΡΔΕΥΤΙΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ**

10.1 Γενικά

Το δεύτερο κομμάτι από τα δύο τμήματα του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας αφορά τα επιφανειακά και υπόγεια νερά. Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, το κομμάτι αυτό της έρευνας πραγματοποιήθηκε τμηματικά σε δύο εργαστήρια. Αρχικά η εκπαίδευση, η ανάπτυξη της μεθόδου και οι δοκιμαστικές χρωματογραφικές αναλύσεις των προτύπων έγιναν στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων όπως και η χάραξη της μετέπειτα πορείας για την επικύρωση, τη δειγματοληψία και τις αναλύσεις, ενώ στη συνέχεια στο Εργαστήριο Αναλύσεως Εδαφών του ΙΧΤΕΛ στη Λάρισα πραγματοποιήθηκε η επικύρωση της μεθόδου και η εκχύλιση και ανάλυση των δειγμάτων.

Οι λόγοι της επιλογής των αντικειμένων της εργασίας αναλύθηκαν στην εισαγωγή (1^ο κεφάλαιο). Πηγή ζωής το νερό και άρδευσης για όλη τη θεσσαλική πεδιάδα ο Πηνειός. Τα γεινιάζοντα με τον ποταμό αγροτεμάχια πολλές φορές παίρνουν νερό απευθείας από το ποτάμι αν και όχι πάντα νόμιμα. Σε πολλές περιπτώσεις έχουν παράλληλα και γεώτρηση που χρησιμοποιείται είτε μόνιμα είτε εναλλακτικά, όταν δηλαδή δεν είναι εφικτή η παροχή νερού από το ποτάμι. Στην περίπτωση αυτή όμως υπάρχει ένα σημαντικό πρόβλημα. Οι κοντινές στο ποτάμι γεωτρήσεις είναι αναγκαστικά αρκετά βαθιές, αφού τα εδάφη εκεί είναι κατά βάση αμμώδη άρα δεν έχουν ικανότητα συγκράτησης των υδάτων τα οποία οδηγούνται στην κοίτη του ποταμού.

10.2 Εφαρμογή της μεθόδου στο εργαστήριο

10.2.1 Αντιδραστήρια – Υλικά

- Na_2SO_4
- Ethyl acetate
- Acetone
- N-hexane
- Methanol
- Μίγμα Ethyl acetate-dichloromethane (1:1)
- Μίγμα acetone : n-hexane (1:1)
- Αέριο N_2
- H_2SO_4 0,1N
- Δίσκοι εκχύλισης C_{18} .

10.2.2 Διαδικασία

Προετοιμασία του δείγματος

1. Προσθέτουμε MeOH στο δείγμα ως τελική συγκέντρωση 0,5%, για να υποστηρίξουμε την ενεργοποίηση της επιφάνειας του C_{18} .
2. Διηθούμε το δείγμα για να απομακρύνουμε αιωρούμενα στερεά.
3. Ρυθμίζουμε το pH του δείγματος στην τιμή 2 προσθέτοντας H_2SO_4 , για συντήρηση πριν την εκχύλιση και την ανάλυση, αλλά και για την αύξηση της ιοντικής δύναμης του υποστρώματος με σκοπό τη μείωση της διαλυτότητας των πολικών ουσιών.
4. Προσθέτουμε το υποκατάστατο πρότυπο (triphenyl phosphate).

Συναρμολόγηση του εξοπλισμού

1. Συνδέουμε την κωνική φιάλη κενού, τη γραμμή κενού και το στήριγμα του φίλτρου. Τοποθετούμε το δίσκο στο κέντρο του στηρίγματος με τη ρυτιδομένη επιφάνεια προς τα πάνω.
2. Τοποθετούμε το δοχείο υποδοχής δείγματος πάνω από το δίσκο και προσαρμόζουμε τον σφιγκτήρα χωρίς να επιτρέψουμε το δίσκο να ολισθήσει πλάγια πάνω στο στήριγμά του.

Καθαρισμός του δίσκου

1. Προσθέτουμε 5 ml του διαλύτη έκλουσης (acetone) και αμέσως ανοίγουμε την αντλία κενού (15 in Hg). Δεν αφήνουμε το δίσκο να εμποτιστεί με τον διαλύτη χωρίς εφαρμογή κενού. Αφού περάσει όλος ο διαλύτης, αφήνουμε την αντλία να λειτουργεί για 5 λεπτά.
2. Επαναλαμβάνουμε με ethyl acetate (EtAc).

Ενεργοποίηση του δίσκου

1. Προσθέτουμε 5 mL MeOH και αμέσως εφαρμόζουμε χαμηλό κενό (1-2 in Hg) μέχρι να φτάσει η επιφάνεια του υγρού σχεδόν στην επιφάνεια του δίσκου. Δεν επιτρέπουμε να εμποτιστεί ο δίσκος με τον διαλύτη χωρίς εφαρμογή κενού ΚΑΙ δεν επιτρέπουμε την επαφή αέρα με την επιφάνεια του δίσκου.
2. Προσθέτουμε 5 ml νερό και εφαρμόζουμε χαμηλό κενό μέχρι να φτάσει η επιφάνεια του υγρού σχεδόν στην επιφάνεια του δίσκου.

Προσθήκη του δείγματος

Προσθέτουμε στο δοχείο το δείγμα πάνω από το φιλμ υγρού που υπάρχει στο δίσκο. Εφαρμόζουμε σχετικά υψηλό κενό (7,5 in Hg), ώστε να επιτύχουμε ρυθμό ροής 75 – 100 ml/min για καθαρό δείγμα νερού. Αυξάνουμε την πίεση του κενού αν χρειάζεται σε περίπτωση που έχουμε δείγμα με διαλυμένες στερεές ουσίες. Η επιφάνεια του δίσκου δεν πρέπει να έρθει σε επαφή με τον αέρα μέχρι το σύνολο του δείγματος να περάσει από το δίσκο.

Ξήρανση του δίσκου

Ξηραίνουμε το δίσκο με εφαρμογή υψηλού κενού (15 in Hg) για 15 min ή περισσότερο αν απαιτείται.

Έκλουση των προς ανάλυση ουσιών

1. Τοποθετούμε ένα δοκιμαστικό σωλήνα κάτω από τη συσκευή διήθησης.
2. Προσθέτουμε 5 mL DCM-EtAc στο δοχείο και εφαρμόζουμε χαμηλό κενό (1-2 in Hg). Δεν αφήνουμε το δίσκο να διαβραχεί από τον εκλουστή χωρίς εφαρμογή κενού.
3. Προσθέτουμε άλλες δύο φορές 5 mL DCM-EtAc και επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία.

Ξήρανση του εκλούσματος

1. Στο δοκιμαστικό σωλήνα προσθέτουμε Na_2SO_4 και αναδεύουμε στο Vortex.
2. Ξαναπροσθέτουμε Na_2SO_4 μέχρι να ολοκληρωθεί η ξήρανση.
3. Με πιπέτα παίρνουμε όλη τη διαυγή ποσότητα σε φιαλίδιο των 20 ml.
4. Στο δοκιμαστικό σωλήνα κάνουμε έκπλυση με EtAc και μεταφέρουμε ξανά τη διαυγή ποσότητα στο φιαλίδιο.
5. Επαναλαμβάνουμε το βήμα 4 άλλες δύο φορές.

Συμπύκνωση – αλλαγή διαλύτη

1. Συμπυκνώνουμε σε ρεύμα N_2 μέχρι ξηρού.
2. Στο φιαλίδιο προσθέτουμε n-Hexane και αναδεύουμε στο Vortex.
3. Μεταφέρουμε την ποσότητα του εκλούσματος σε φιαλίδιο των 2 mL στο οποίο έχουμε ήδη προσθέσει το εσωτερικό πρότυπο (1-bromo-2-nitrobenzene).
4. Επαναλαμβάνουμε τα βήματα 2 και 3 άλλες δύο φορές με λίγες σταγόνες n-Hx, με στόχο ο τελικός όγκος να είναι 1 ml.
5. Τυλίγουμε το φιαλίδιο με parafilm και αλουμινόχαρτο και το βάζουμε στον καταψύκτη μέχρι την ανάλυση.



Εικόνα 10.1: Η συσκευή εκχύλισης με την τεχνική SPE, υδατικών δειγμάτων με δίσκους C_{18} των 47 mm.

10.3 Επικύρωση της μεθόδου

10.3.1 Επίδραση του pH του δείγματος στην εκχύλιση

Έχει ήδη προηγηθεί η επικύρωση του οργάνου ως προς την απόδοση στα πρότυπα των ουσιών. Στον έλεγχο μας εξετάζονται φυτοφάρμακα που ανήκουν σε διαφορετικές χημικές ομάδες οι οποίες όπως είναι λογικό έχουν και διαφορετική συμπεριφορά. Το ζητούμενο είναι η σταθερότητα των ενώσεων σε διαφορετικές τιμές του pH του δείγματος με την προϋπόθεση αυτό να ισχύει για όλες τις ομάδες ενώσεων ή τουλάχιστον για το μεγαλύτερο μέρος από αυτές.

Η προταθείσα τιμή από τον κατασκευαστή των δίσκων εκχύλισης (Supelco) είναι η τιμή pH=2. Εξετάζουμε λοιπόν στη βιβλιογραφία αν υπάρχει διαφοροποίηση της απόδοσης σε διαφορετικές τιμές του pH για τις ομάδες των ενώσεων που ελέγχουμε.

Σύμφωνα με το Ohio University (*OHIO University Extension Service, "Spray solution pH"*), οι κυριότερες κατηγορίες που επηρεάζονται από το pH των διαλυμάτων που παρασκευάζονται για ψεκασμό των καλλιεργειών, είναι τα οργανοφωσφορικά και καρβαμιδικά φυτοφάρμακα στην αλκαλική περιοχή του pH. Συστήνουν μάλιστα την ελαφριά οξίνιση των συγκεκριμένων διαλυμάτων με ρυθμιστικά διαλύματα για αποφυγή της αποικοδόμησης μέσω υδρόλυσης στην αλκαλική περιοχή.

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει και ο *Douglas Munnnecke (1976)* σε μια έρευνα για τη διάσπαση των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων μέσω της υδρόλυσης, όπως και οι *Duirk et al (2008)* σε έρευνα της U.S. EPA για τη συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων στη διαδικασία επεξεργασίας του πόσιμου νερού, εστιάζοντας στις ουσίες chlorothoxyfos, teburirimifos, methidathion και phosmet.

Επίσης στην εργασία των *Deer και Beard (2001)* του Utah State University, εξετάζεται η επίδραση του pH του νερού στη χημική σταθερότητα των φυτοφαρμάκων και το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι στην αλκαλική περιοχή συμβαίνουν αντιδράσεις που μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα την αλλοίωση των δραστικών ουσιών, προτείνοντας μάλιστα ως λύση την οξίνιση.

Συμπερασματικά λοιπόν θα λέγαμε ότι με κριτήριο αφ' ενός μεν τη βιβλιογραφία, αφ' ετέρου την προηγούμενη εμπειρία του Εργαστηρίου Αναλυτικής

Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, όπου έχουν πραγματοποιηθεί με επιτυχία πλήθος αντίστοιχων μελετών στο παρελθόν και λαμβάνοντας υπ' όψη και την προτροπή της κατασκευάστριας των δίσκων εκχύλισης εταιρείας για ρύθμιση του pH των δειγμάτων στην τιμή 2, αποφασίστηκε να εφαρμοστεί αυτή η πρακτική. Το αποτέλεσμα της επικύρωσης μέσω των ανακτήσεων που πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια, απέδειξε τελικά ότι δεν προκύπτει κάποιο σοβαρό πρόβλημα με αυτή την επιλογή.

10.3.2 Επικύρωση της μεθόδου με ανακτήσεις των ουσιών

Στη συνέχεια ακολούθησε η επικύρωση της μεθόδου που πραγματοποιήθηκε με πειράματα ανάκτησης των ουσιών μετά από εμβολιασμό συγκεκριμένων συγκεντρώσεων των δραστικών ουσιών-στόχων σε πραγματικά δείγματα νερού. Για το στάδιο αυτό χρησιμοποιήθηκε δείγμα φυσικού νερού από τον Πηνειό, που είχε προηγουμένα ελεγχθεί για ύπαρξη υπολειμμάτων.

Επιλέχθηκαν και εδώ, όπως και στη μέθοδο των εδαφικών δειγμάτων τρία επίπεδα συγκεντρώσεων. Τα επίπεδα αυτά έχουν συγκέντρωση των ουσιών στο νερό:

- ✓ Χαμηλή περιοχή 1 µg/l,
- ✓ Μεσαία περιοχή 5 µg/l,
- ✓ Υψηλή περιοχή 10 µg/l.

Τα επίπεδα αυτά χωρίζουν την συνολική περιοχή συγκεντρώσεων σε τρεις περιοχές συγκεντρώσεων στο δείγμα:

- χαμηλή περιοχή: LOQ – 2 µg/l,
- μεσαία περιοχή: 2 µg/L – 6 µg/l,
- υψηλή περιοχή: 6 µg/L – 10 µg/l.

Στο τελικό εκχύλισμα, τα επίπεδα αυτά αντιστοιχούν σε 1 mg/l, 5 mg/l και 10 mg/l. Αυτές οι τιμές προκύπτουν από την αναλογία δείγματος νερού και τελικού εκχυλίσματος, με την προϋπόθεση ότι χρησιμοποιήθηκαν για την εκχύλιση 1000 mL δείγματος και κάνοντας την παραδοχή ότι επιτυγχάνεται ανάκτηση των ουσιών σε ποσοστό 100%. Με τις τιμές αυτές καλύπτεται όλο το φάσμα των συγκεντρώσεων της καμπύλης βαθμονόμησης των ουσιών. Επίσης καλύπτεται και το εύρος τιμών των πιο συχνών ευρημάτων σε αντίστοιχα δείγματα στη διεθνή βιβλιογραφία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10^ο : ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Για την επικύρωση πραγματοποιήθηκαν τέσσερις εκχυλίσεις σε κάθε επίπεδο συγκέντρωσης, σε δύο διαδοχικές ημέρες (δύο ανά ημέρα), μετά από εμβολιασμό των ουσιών σε φυσικό νερό από τον Πηνειό (σημείο δειγματοληψίας 5, τοποθεσία Πηνειάδα, λήψη δείγματος τον Μάρτιο του 2008).

Επίσης επιλέχθηκε άλλο ένα πολύ χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης (0,04 µg/L για τις περισσότερες δραστικές ουσίες και για ελάχιστες όπως το azinphos-methyl, το fluvalinate, το trifluralin και το ethalfluralin που παρουσιάζουν σχετικά χαμηλότερες κορυφές ή ανακτήσεις, επιλέχθηκε το 0,1 µg/L) για εμβολιασμό, με σκοπό τον προσδιορισμό του ορίου ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.

Στον πίνακα 10.1 που ακολουθεί δίνονται τα στοιχεία των ανακτήσεων που επιτεύχθηκαν, των ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης καθώς και των αβεβαιοτήτων που υπολογίστηκαν μέσα από τη συνολική διαδικασία της επικύρωσης των 22 ουσιών που πραγματοποιήθηκε.

Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι σε όλη τη διαδικασία της επικύρωσης, όπως ακριβώς και στη μέθοδο των εδαφικών δειγμάτων, ακολουθήθηκε το πρωτόκολλο του συστήματος διασφάλισης ποιότητας κατά ISO 17025:2005 (βλ. 9.3), και συμπληρώθηκαν για όλες τις ουσίες τα αντίστοιχα αρχεία με αυτά που δίνονται ως παράδειγμα για την ουσία acetochlor σε εδαφικά δείγματα στο Παράρτημα 2.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10° : ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Πίνακας 10.1: Στατιστικά στοιχεία για τα πειράματα ανάκτησης των ουσιών με εμβολιασμό σε τρία επίπεδα συγκεντρώσεων. Ποσοστά ανακτήσεων, όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης, και ποσοστά διευρυμένης αβεβαιότητας.

Δραστική ουσία	Ανάκτηση							Σχετική τυπική απόκλιση των τιμών ανάκτησης στις επιμέρους περιοχές (%)	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	% Διευρυμένη αβεβαιότητα		
	Χαμηλή περιοχή		Μεσαία περιοχή		Υψηλή περιοχή		Μέσος όρος				Χαμηλή περιοχή	Μεσαία περιοχή	Υψηλή περιοχή
	% ανάκτηση	% RSD _r	% ανάκτηση	% RSD _r	% ανάκτηση	% RSD _r							
Acetochlor	77,1	8,24	77,5	10,18	76,0	8,31	76,9	1,04	8	26	41,8	42,5	34,9
Alachlor	80,7	5,40	74,4	8,03	74,2	6,58	76,4	4,87	7	22	29,6	33,8	27,6
Atrazine	85,5	6,34	80,6	8,42	81,8	7,76	82,6	3,11	11	37	30,6	35,4	32,6
Azinphos methyl	100,5	7,07	79,0	6,24	81,1	4,12	86,9	13,63	18	60	49,1	36,2	40,0
Benalaxyl	86,5	5,75	80,0	8,71	78,4	4,69	81,6	5,28	11	36	30,3	36,7	19,7
Cadusafos	70,4	11,14	69,7	9,22	70,8	5,17	70,3	0,74	13	44	53,6	38,8	21,7
Chlorpyrifos ethyl	78,0	7,55	70,3	6,63	70,3	7,67	72,8	6,07	9	31	38,7	27,9	32,2
Chlorpyrifos methyl	76,4	7,80	72,8	7,98	71,7	7,38	73,6	3,35	9	29	38,1	33,3	31,0
Ethalfuralin	45,4	13,56	47,8	13,64	45,8	7,14	46,3	2,76	23	75	73,7	57,1	30,0
Ethoprophos	72,4	10,46	72,0	10,21	70,1	6,87	71,5	1,75	11	37	52,3	43,0	28,8
Fluvalinate	47,4	14,25	50,2	13,80	50,4	9,67	49,3	3,43	18	59	75,5	58,0	40,6

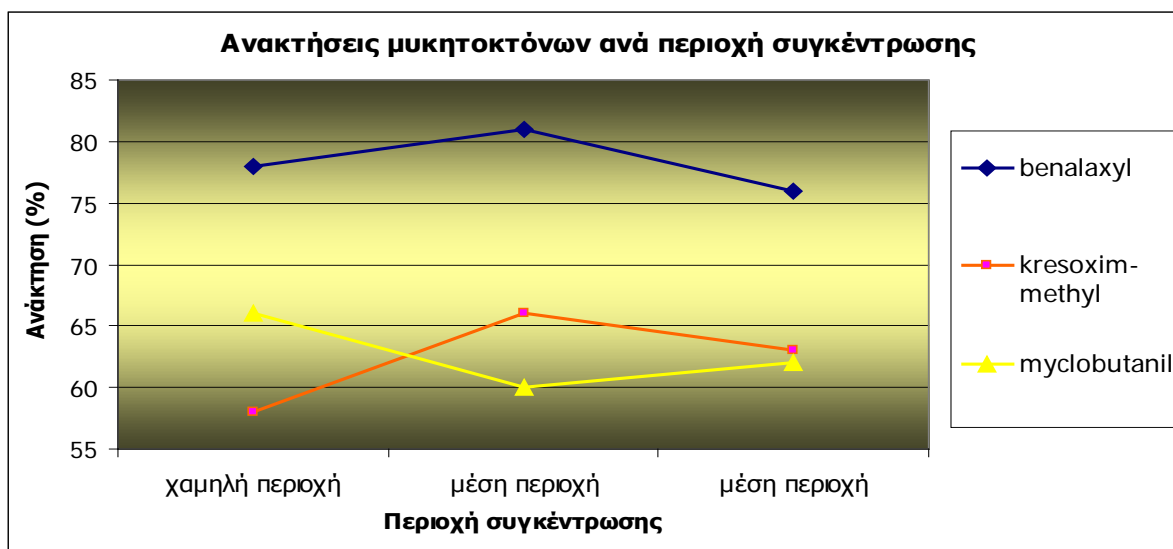
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10° : ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Δραστική ουσία	Ανάκτηση							Σχετική τυπική απόκλιση των τιμών ανάκτησης στις επιμέρους περιοχές (%)	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	% Διευρυμένη αβεβαιότητα		
	Χαμηλή περιοχή		Μεσαία περιοχή		Υψηλή περιοχή		Μέσος όρος				Χαμηλή περιοχή	Μεσαία περιοχή	Υψηλή περιοχή
	% ανάκτηση	% RSD _r	% ανάκτηση	% RSD _r	% ανάκτηση	% RSD _r							
Kresoxim methyl	81,7	8,12	76,0	10,76	75,8	9,30	77,8	4,27	8	28	41,6	45,0	39,1
Malathion	78,9	10,50	75,6	12,05	74,7	8,85	76,4	2,92	10	34	49,8	50,4	37,2
Metazachlor	88,9	5,05	75,2	9,59	77,1	8,63	80,4	9,25	8	25	28,4	40,1	36,3
Methidathion	86,2	7,76	75,7	11,89	75,9	9,24	79,3	7,60	11	36	40,2	49,8	38,8
Metolachlor	79,0	6,71	79,0	3,27	74,3	3,88	77,4	3,50	8	25	35,6	13,9	16,3
Myclobutanil	65,6	4,73	60,3	7,09	62,4	6,61	62,8	4,31	11	37	42,3	34,6	27,8
Prometryn	81,7	6,40	72,5	9,57	76,5	12,10	76,9	5,97	8	26	31,6	39,8	50,8
Terbufos	50,1	17,23	50,2	14,29	51,8	9,38	50,7	1,87	14	46	73,6	60,0	39,4
Terbuthylazine	80,7	4,78	78,3	4,40	76,4	4,51	78,4	2,76	7	22	32,0	18,5	18,9
Trifluralin	39,9	11,01	43,4	11,53	45,5	10,60	42,9	6,61	14	48	66,1	49,6	44,5
4,4'-DDE	60,6	9,90	64,2	7,97	67,9	6,19	64,2	5,66	14	48	53,5	33,5	26,0

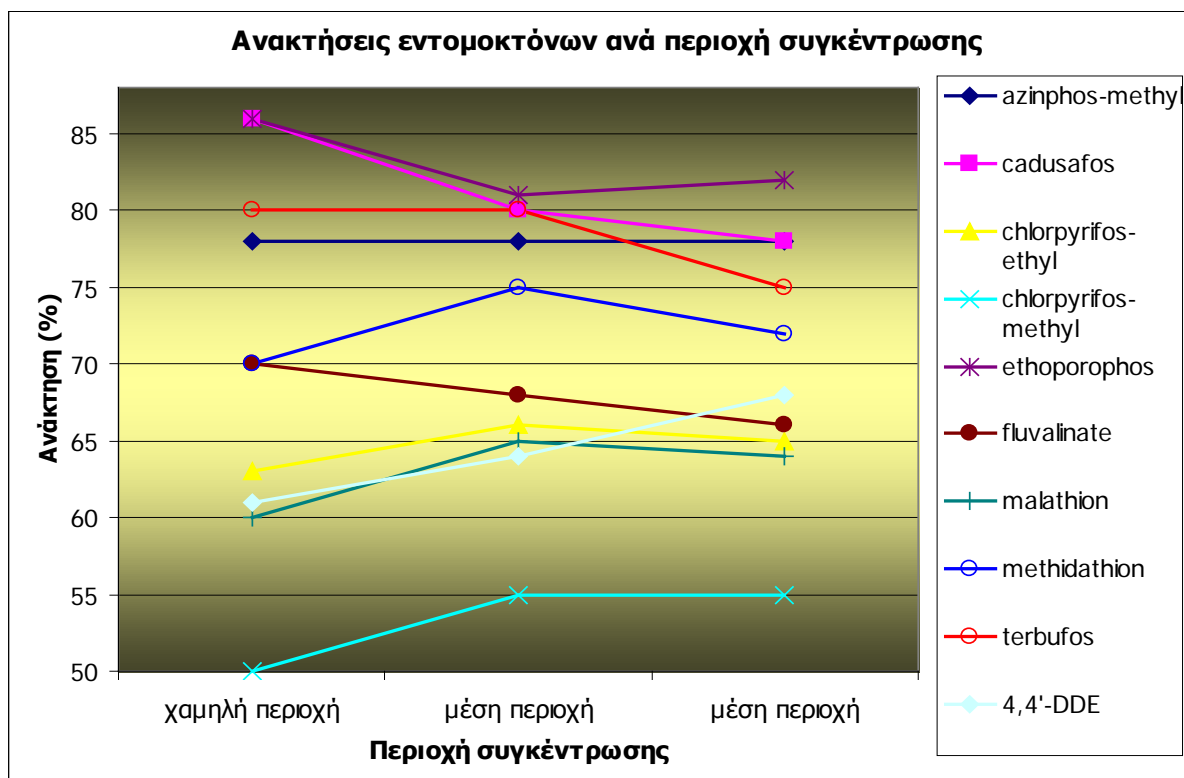
Οι ανακτήσεις των 22 ουσιών ως μέσος όρος για τα τρία επίπεδα συγκεντρώσεων κυμάνθηκαν από 42,9% για το trifluralin ως 86,9% για το azinphos-methyl. Τέσσερις ουσίες παρουσίασαν χαμηλή ανάκτηση. Είναι εκτός από το trifluralin, το ethalfluralin με 46,3%, το fluvalinate με 49,3% και το terbufos με 50,7%. Τα ποσοστά ανακτήσεων όμως μεταξύ των εμβολιασμών και στις τρεις περιοχές συγκέντρωσης ήταν αρκετά κοντινά, στοιχείο που δείχνει ότι δεν υπάρχει πρόβλημα αξιοπιστίας της μεθόδου. Το ποσοστό της σχετικής τυπικής απόκλισης σε πειράματα επαναληψιμότητας της μεθόδου (%RSD_r) κυμάνθηκε για τις επιμέρους περιοχές από 4,12% για το azinphos-methyl στην υψηλή περιοχή συγκεντρώσεων, έως 17,23% για το terbufos στη χαμηλή περιοχή συγκεντρώσεων, ενώ πάνω από το 10% βρίσκεται το 33% των τιμών συνολικά, κάτω από το 10% βρίσκεται το υπόλοιπο 67% και κάτω από το 5% βρίσκεται το 4%. Αναφορικά με τα ποσοστά ανακτήσεων μεταξύ των τριών περιοχών συγκέντρωσης είχαμε διακύμανση από 0,74% για το cadusafos ως το 13,63% για το Azinphos-methyl.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των πειραμάτων ανάκτησης θα λέγαμε ότι κρίνονται ικανοποιητικά και η μέθοδος θεωρείται κατάλληλη. Κύριο χαρακτηριστικό των αποτελεσμάτων είναι η μικρή σχετική τυπική απόκλιση μεταξύ των επιμέρους ανακτήσεων, οι οποίες βρίσκονται σε πολύ καλά επίπεδα, εκτός μερικών εξαιρέσεων που όμως δεν είναι απορριπτέες. Η μέθοδος εμφανίζει επίσης πολύ καλή επαναληψιμότητα από δείγμα σε δείγμα στα ίδια επίπεδα συγκέντρωσης.

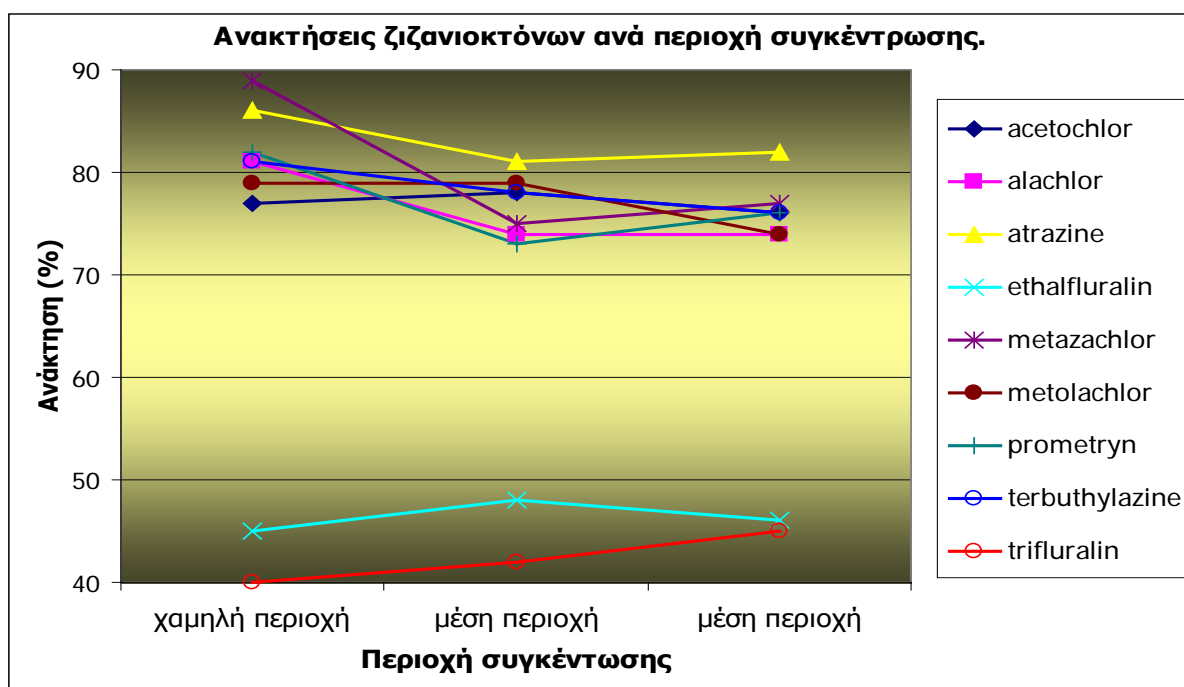
Στα γραφήματα που ακολουθούν δίνεται η γραφική απεικόνιση της διακύμανσης των ανακτήσεων στις τρεις περιοχές συγκέντρωσης, ανά κατηγορία.



Γράφημα 10.1: Γραφική απεικόνιση της διακύμανσης των ανακτήσεων των μυκητοκτόνων ανά περιοχή συγκέντρωσης όπως προέκυψαν από τα πειράματα εμβολιασμού σε υδατικά δείγματα.



Γράφημα 10.2: Γραφική απεικόνιση της διακύμανσης των ανακτήσεων των εντομοκτόνων ανά περιοχή συγκέντρωσης όπως προέκυψαν από τα πειράματα εμβολιασμού σε υδατικά δείγματα.



Γράφημα 10.3: Γραφική απεικόνιση της διακύμανσης των ανακτήσεων των ζιζανιοκτόνων ανά περιοχή συγκέντρωσης όπως προέκυψαν από τα πειράματα εμβολιασμού σε υδατικά δείγματα.

Ένα σημείο που θα πρέπει να σχολιαστεί ιδιαίτερα είναι τα χαμηλά ποσοστά ανάκτησης των ουσιών ethalfluralin και trifluralin, καθώς δε συμβαδίζουν με ποσοστά που αναφέρονται τις περισσότερες φορές στη βιβλιογραφία.

Οι ουσίες αυτές είναι ισχυρά λιπόφιλες ($\log K_{ow} > 5,1$), με πολύ μικρό χρόνο ημίσειας ζωής λόγω φωτόλυσης (0,3 και 0,4 μέρες αντίστοιχα), ενώ είναι ταυτόχρονα και αρκετά πτητικές. Η πρώτη από τις ιδιότητες αυτές είναι χαρακτηριστική και υποδηλώνει ουσίες που προσκολλώνται εύκολα και ισχυρά στα αιωρούμενα σωματίδια του νερού και στα τοιχώματα των δοχείων που το περιέχουν. Αυτοί είναι τρεις σημαντικοί παράγοντες που συντελούν στη μειωμένη ανάκτηση των δύο ουσιών. Εδώ πρέπει να σημειώσουμε πως για την εκχύλιση SPE με δίσκους απαιτείται μεγάλο σχετικά χρονικό διάστημα, κάτι που είναι πιθανό να ευνοεί τις απώλειες λόγω φωτόλυσης και πτητικοποίησης.

Για να διαπιστωθεί η ορθότητα των παραπάνω ισχυρισμών πραγματοποιήθηκαν δύο συμπληρωματικές εκχυλίσεις εμβολιασμένου φυσικού δείγματος, κατά τις οποίες γινόταν προσεκτική έκπλυση των τοιχωμάτων των γυάλινων συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δείχνουν μια σαφή αύξηση του ποσοστού ανάκτησης (περίπου από 13 – 15 %) και για τις δύο ουσίες.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πάντως εργασίες που αναφέρουν αρκετά χαμηλή ανάκτηση της ουσίας trifluralin σε αναλύσεις νερών με την τεχνική SPE. Χαρακτηριστικά αναφέρεται η εργασία των Maloschik et al (2007), σύμφωνα με την οποία η ουσία trifluralin παρουσιάζει πολύ χαμηλές ανακτήσεις, τόσο χαμηλές που προτομάται η χρησιμοποίηση της εναλλακτικής τεχνικής SPME για τον προσδιορισμό της συγκεκριμένης ουσίας στα νερά. Η χαμηλή ανάκτηση αποδίδεται από τους συγγραφείς του άρθρου αφ' ενός στη χαμηλή απόδοση της τεχνικής SPE για τη συγκεκριμένη ουσία και αφ' ετέρου στην πτητικότητα της ουσίας.

10.4 Ποσοτικός προσδιορισμός – Αποτελέσματα

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό και το στάδιο της επικύρωσης αλλά και σε αυτό της ανάλυσης των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η ίδια διαδικασία με αυτή που αναφέρθηκε στη μέθοδο των εδαφικών δειγμάτων εφαρμόζοντας βέβαια την αντίστοιχη αναλογία του όγκου δείγματος προς τον όγκο του τελικού εκχυλίσματος.

Αντίθετα με το πρώτο έτος της δειγματοληψίας κατά το οποίο δεν ανιχνεύθηκε καμία δραστική ουσία για υδατικά δείγματα που αναλύθηκαν, το δεύτερο έτος της δειγματοληψίας, βρέθηκαν δύο ποσοτικοποιήσιμα ευρήματα και τα δύο για την ουσία prometryn. Υπάρχουν και άλλα δύο δείγματα νερού, στα οποία μπορεί να δοθεί αποτέλεσμα ως ανιχνεύσιμο αλλά όχι ως ποσοτικοποιήσιμο, αφού είναι κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης της ουσίας αυτής (Πίνακας 10.2).

Τα δείγματα αυτά προέρχονται από τα σημεία P2 (Πηνειάδα) και P4 (Κουλούρι) το Μάιο του 2009 και από τα σημεία P2 (Πηνειάδα) και P8 (Βλοχός) τον Ιούνιο του 2009. Για το σημείο P8, όπως και για τα άλλα σημεία που αντιστοιχούν σε παραποτάμους, κατά το δεύτερο έτος υπάρχει αλλαγή του σημείου λήψης του δείγματος (βλ. κεφάλαιο 6.6 σελ. 185). Η αλλαγή αυτή αποδείχθηκε σωστή αφού τελικά υπάρχει ανίχνευση δραστικής ουσίας σε δείγμα του παραπόταμου Ενιπέα.

Η ταυτοποίησή της δραστικής ουσίας prometryn προέκυψε με τη διαδικασία της απομάκρυνσης του υπόβαθρου θορύβου (subtract) με ταυτόχρονη επαλήθευση της παρουσίας των τριών κυρίων θραυσμάτων της ουσίας (m/z : 241, 58, 184), όπως φαίνεται και στο γράφημα Π1.47 του παραρτήματος 1. Τα φάσματα που προκύπτουν επιβεβαιώνονται με χαμηλό ποσοστό (27 – 16 – 16 – 11% αντίστοιχα για τα τέσσερα δείγματα). Ταυτόχρονα γίνεται και ταυτοποίηση του χρόνου κατακράτησης.

Η ύπαρξη της συγκεκριμένης ένωσης στα υδατικά δείγματα του Πηνειού είναι αναμενόμενη αφ' ενός μεν σύμφωνα με τα ευρήματα που υπάρχουν στα εδαφικά δείγματα και αφ' ετέρου δε από σχόλια των βιβλιογραφικών αναφορών (βλ. 11.4.2.1) που χαρακτηρίζουν τη συγκεκριμένη ουσία ως ικανή να «δώσει» υπολείμματα σε υδατικά δείγματα που γειτονεύουν με περιοχές που γίνεται χρήση της.

Δίνονται παρακάτω στον πίνακα 10.2 που ακολουθεί, στοιχεία για τα υπολείμματα αυτά.

Πίνακας 10.2: Οι προσδιορισθείσες συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων της ουσίας prometryn σε επιφανειακά υδατικά δείγματα από τον Πηνειό, καθώς και τα ποσοστά επιβεβαίωσης της δραστικής ουσίας.

Δείγμα	Ημερομηνία λήψης	Τοποθεσία δειγματοληψίας	Ποσοστό επιβεβαίωσης δραστικής ουσίας	Ποσότητα prometryn (ng/L)
P2.0509.WR	5/5/2009	Πηνειάδα	27%	44
P4.0509.WR	7/5/2009	Κουλούρι	16%	74
P2.0609.WR	3/6/2009	Πηνειάδα	16%	20 (κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης)
P8.0609.WR	3/6/2009	Βλοχός*	11%	13 (κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης)

Σημείωση1: Το όριο ποσοτικοποίησης για το prometryn είναι 26 ng/L, ενώ το όριο ανίχνευσης είναι 8 ng/L.

Σημείωση2: Στο Παράρτημα 1 δίνονται γραφήματα των φασμάτων επιβεβαίωσης της δραστικής ουσίας.

Σημείωση2: Το δείγμα P8.0609.WR δεν έχει ληφθεί από σημείο κοντά στο αντίστοιχο αγροτεμάχιο, αλλά από το χωριό Βλοχός. (βλέπε κεφάλαιο 6.6, σελ. 185).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11° : ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΑΝΩ ΣΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

11.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει η ερμηνεία των αποτελεσμάτων του ελέγχου που πραγματοποιήθηκε τα δύο χρόνια της έρευνας. Είναι μάλλον πιο αποδοτικό να γίνει αυτή η ερμηνεία ανά δραστική ουσία με βάση δηλαδή τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά στοιχεία της ουσίας (τα οποία και αναφέρονται εν συντομία διασταυρωμένα από τη βιβλιογραφία) που επηρεάζουν τη συμπεριφορά της στο έδαφος και στο νερό. Βέβαια με τα σχόλια αυτά δεν εξαντλείται η συζήτηση σχετικά με την τύχη των φυτοφαρμάκων μετά την εφαρμογή τους, αφού πρέπει να εξετάσουμε και όλους τους άλλους παράγοντες που μπορεί να επηρεάζουν την τύχη και τη συμπεριφορά τους - όπως είναι για παράδειγμα τα χαρακτηριστικά εδάφους - η επίδραση των οποίων θα γίνει προσπάθεια να ερμηνευθεί στο βαθμό που μας το επιτρέπει η ποικιλία των εδαφών και η ύπαρξη ευρημάτων σε εδάφη που διαφέρουν. Η προσπάθεια αυτή δεν είναι πάντοτε εύκολο να καταλήξει σε κάποια ασφαλή συμπεράσματα, λόγω των προβλημάτων που παρουσιάζονται και θα αναλυθούν. Άλλοι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν τη συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων είναι οι κλιματολογικές συνθήκες, τα χαρακτηριστικά της άρδευσης, ή το επίπεδο των βροχοπτώσεων κλπ. Αλλά η εκτίμηση όλων αυτών των παραμέτρων απαιτεί μια πολύ μεγάλη συζήτηση και μάλλον ξεφεύγει από τα όρια και τους σκοπούς της παρούσας εργασίας.

Στη συνέχεια θα γίνει και μία αναφορά για τα αποτελέσματα ανά καλλιέργεια με έμφαση στις ιδιαιτερότητες της κάθε καλλιέργειας και τις επιπτώσεις τους στη συμπεριφορά αλλά και τη δυνατότητα ανίχνευσης των φυτοφαρμάκων.

Πριν από αυτό όμως θα μπορούσαμε να εξάγουμε ένα γενικό συμπέρασμα για την απόδοση των αναλυτικών μεθόδων που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία (επιλογή σημείων, ουσιών, δειγματοληψία, εφαρμογή της εκχύλισης και των αναλύσεων). Σε γενικές γραμμές η μεθοδολογία λειτούργησε ικανοποιητικά με δεδομένο ότι, όσον αφορά στο έδαφος, ανιχνεύθηκαν και προσδιορίστηκαν όλες σχεδόν οι δραστικές ουσίες που εφαρμόστηκαν από τους παραγωγούς των

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11^ο : ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΑΝΩ ΣΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

συγκεκριμένων αγροτεμαχίων απευθείας στο έδαφος. Οι ουσίες αυτές δεν είναι άλλες από τα ζιζανιοκτόνα. Σε καλλιέργειες όπως το βαμβάκι και το καλαμπόκι, που εφαρμόζονται προφυτρωτικά και κάποιες φορές με ενσωμάτωση στο έδαφος είχαμε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Για τα εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα που εφαρμόζονται σε δενδροκαλλιέργειες και δεν είναι σαφές αν και σε πιο βαθμό φτάνουν στο έδαφος, δεν υπήρξαν ευρήματα παρά μόνο για μερικές από τις ουσίες που είναι γνωστό ότι εφαρμόστηκαν.

Στην περίπτωση των υδατικών δειγμάτων θα πρέπει να γίνουν τρεις σημαντικές επισημάνσεις:

- ✓ Οι γεωτρήσεις των σημείων δειγματοληψίας μας ήταν αρκετά βαθιές, (από 35 μέχρι 75 m βάθος υδροληψίας).
- ✓ Ο ποταμός κατά τον πρώτο χρόνο της έρευνας έπαψε να έχει ροή από τα μέσα Ιουνίου, εκτός από το σημείο Ρ6 (Παλιόπυργος – κοντά στις εκβολές του ποταμού), διότι εκεί δέχεται και τις πηγές των Τεμπών που εμπλουτίζουν τη ροή του (βλ. πίνακα 6.9). Ακόμη όμως και στους μήνες Μάιο και Ιούνιο που ήταν εφικτή η λήψη δείγματος, αυτό περιείχε μεγάλες ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων που εμποδίζαν ή και έκαναν αδύνατο το πέρασμα ικανού όγκου από το δίσκο εκχύλισης. Επομένως η απόδοση της τεχνικής σε αυτά τα δείγματα ήταν αναπόφευκτα χαμηλή.
- ✓ Κατά το δεύτερο χρόνο της έρευνας, αντίθετα, υπήρχε αρκετά μεγαλύτερη παροχή νερού, λόγω των αρκετά εκτεταμένων βροχοπτώσεων κατά την άνοιξη του 2009 (βλέπε μετεωρολογικά στοιχεία και μετρήσεις παροχής του ποταμού στο κεφάλαιο 6.8).

Οι δύο πρώτες επισημάνσεις εξηγούν σε μεγάλο βαθμό τη μη ύπαρξη υπολειμμάτων στα υδατικά δείγματα της πρώτης χρονιάς.

Τα στοιχεία των βροχοπτώσεων που δίνονται στον πίνακα 6.8 αλλά και οι μετρήσεις της παροχής του ποταμού (πίνακας 6.9) αποδεικνύουν τη διαφορά ροής του ποταμού στις δύο χρονιές της έρευνας, αφού κατά το 2009 και ειδικά το 1^ο εξάμηνο οι βροχοπτώσεις ήταν υπερδιπλάσιες ως και τριπλάσιες συγκρινόμενες με αυτές της ίδιας περιόδου το 2008.

Άλλη μία παράμετρος που πιθανότατα συνετέλεσε στην εύρεση ελάχιστων ποσοτικοποιήσιμων υπολειμμάτων στα υδατικά δείγματα είναι η ιδιότητα κάποιων ουσιών να προσροφώνται στην επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων. Τα

σωματίδια αυτά αφαιρούνταν από τα δείγματα πριν την εκχύλισή τους. Έτσι είναι πιθανό να υπήρξαν εκεί κάποιες απώλειες. Επίσης η ύπαρξη αιωρούμενων σωματιδίων συνετέλεσε στα περισσότερα δείγματα στη μερική απόφραξη των οπών του δίσκου εκχύλισης με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτή πάντοτε η εκχύλιση ικανής ποσότητας δείγματος. Αιωρούμενα σωματίδια στα δείγματα από το ποτάμι υπήρχαν σε δύο περιπτώσεις. Η πρώτη ήταν όταν υπήρχε χαμηλή ροή (αυξημένες ποσότητες ανά μονάδα όγκου νερού που ήταν περιορισμένος). Η δεύτερη ήταν όταν είχαμε «πλημμυρική παροχή» μετά από έντονες βροχοπτώσεις, όταν και παρατηρήθηκε ύπαρξη θολότητας και διαλυμένων εδαφικών σωματιδίων.

11.1.1 Η βιβλιογραφία για τον Πηνειό

Σύμφωνα με πρόσφατη έρευνα ο Πηνειός εμφανίζει χαμηλό ως μέτριο δυνητικά κίνδυνο για φύκη και πλαγκτόν και πολύ μικρότερο από άλλους ποταμούς (Αλιάκμονα, Λουδία, Αξιό, Έβρο, Καλαμά, Άραχθο και Λούρο) που συμπεριλαμβάνονται στην ίδια μελέτη (Αλμπάνης 2008). Στον Πηνειό έχουν βρεθεί παλαιότερα χαμηλές συγκεντρώσεις οργανοχλωριωμένων και οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων (Miliadis G.E. 1995), οι ουσίες prometryn και malathion (Miliadis – Malatou, 1997) σε σημαντικά επίπεδα (για την ουσία prometryn αναφέρεται ότι προσδιορίστηκαν στα επίπεδα των 800 ng/L), και καρβαμιδικά πιο πρόσφατα σε αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις (Fytianos et al, 2004). Περισσότερα για τις αναφορές σε ρύπανση του Πηνειού από φυτοφάρμακα καταγράφονται στο τέλος του κεφαλαίου της εισαγωγής (σελίδες 89 και 90).

11.1.2 Γενικές παρατηρήσεις

1. Στα δύο χρόνια της έρευνας δεν παρατηρήθηκαν αξιοσημείωτες και ευρείας κλίμακας προσβολές από έντομα στην καλλιέργεια του βαμβακιού και του καλαμποκιού, αντίθετα με το 2010 κατά το οποίο υπήρχε έντονη προσβολή από πράσινο σκουλήκι και κατ' επέκταση χρήση μεγάλων ποσοτήτων εντομοκτόνων. Το γεγονός αυτό εξηγεί τη μη ύπαρξη στα ευρήματα της μελέτης ουσιών πλην των αρχικών εφαρμογών ζιζανιοκτόνων.

2. Η λεκάνη απορροής του Πηνειού και των παραποτάμων του είναι σχεδόν εξ' ολοκλήρου πεδινή χωρίς ιδιαίτερες κλίσεις. Οι μόνες περιοχές που

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11° : ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΑΝΩ ΣΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

αποτελούν εξαίρεση σε αυτό τον κανόνα είναι οι πηγές τους και η λεκάνη του Τιταρήσιου μέχρι τον Τύρναβο. Αυτό περιορίζει αρκετά το φαινόμενο της επιφανειακής απορροής και του κινδύνου της ρύπανσης από αγροχημικές ουσίες.

Πριν από τη ανάλυση ανά δραστική ουσία κρίνεται σκόπιμο να δοθεί μια συνοπτική εικόνα των συγκεντρώσεων των ευρημάτων που αφορούν εδαφικά και υδατικά δείγματα.

11.2 Συγκεντρωτικά στοιχεία

Πίνακας 11.1: Παρουσίαση των επιπέδων συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα στο σύνολο της εργασίας.

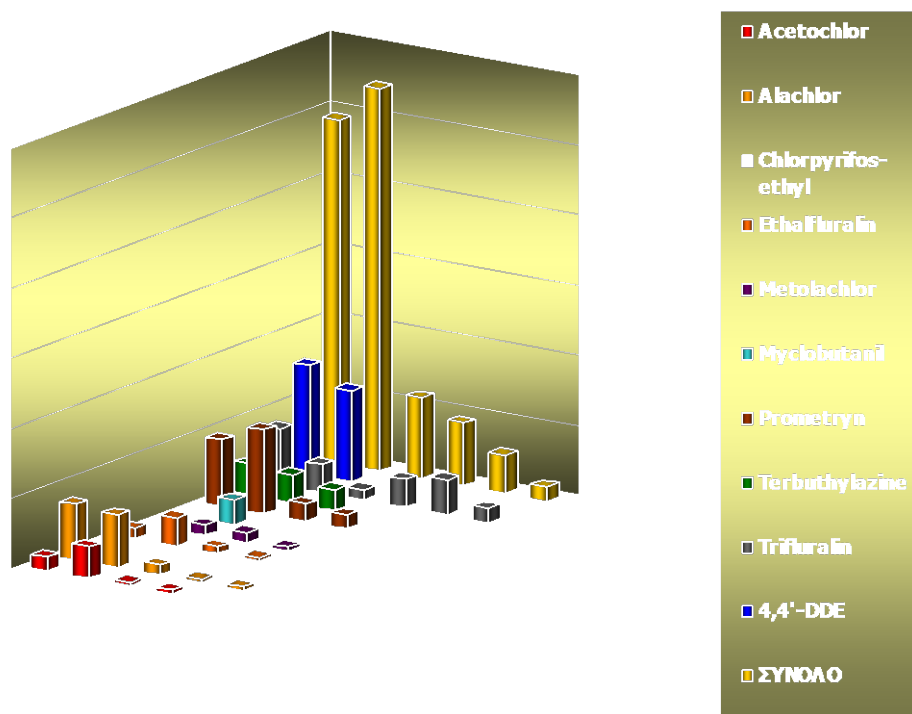
Δραστικές ουσίες-στόχοι		Επίπεδα συγκεντρώσεων υπολειμμάτων σε µg/kg						ΣΥΝΟΛΟ ΕΥΡΗΜΑΤΩΝ
		0 – 9	10 – 99	100 – 199	200 – 500	500 - 999	≥ 1000	
1	Acetochlor	4	9	1	1	0	0	15
2	Alachlor	16	15	3	1	1	0	36
3	Chlorpyrifos-ethyl	0	1	0	2	0	0	3
4	Ethalfuralin	3	8	2	1	0	0	14
5	S-Metolachlor	0	3	3	1	0	0	7
6	Myclobutanil	0	7	0	0	0	0	7
7	Prometryn	19	24	5	4	0	0	52
8	Terbuthylazine	9	8	6	0	0	0	23
9	Trifluralin	16	8	3	8	10	4	49
10	4,4'-DDE	31	26	0	0	0	0	57
ΣΥΝΟΛΟ		98	109	23	18	11	4	263

Το μεγαλύτερο ποσοστό ευρημάτων στο σύνολο των εδαφικών δειγμάτων παρουσιάζουν οι ουσίες 4,4'-DDE, prometryn και trifluralin. Η ουσία trifluralin είναι η μόνη με υπολείμματα σε συγκεντρώσεις πάνω από 1000 µg/kg, όπως και τις συντριπτικά περισσότερες πάνω από 500 µg/kg. Αντίθετα το DDE προσδιορίζεται συχνά, αλλά μόνο σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11° : ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΑΝΩ ΣΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Πίνακας 11.2: Παρουσίαση των επιπέδων συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων της ουσίας prometryn που βρέθηκαν σε υδατικά δείγματα στο σύνολο της εργασίας.

	συγκεντρώσεις υπολειμμάτων σε ng/L			
	0 – LOQ	LOQ – 100	> 100	ΣΥΝΟΛΟ
Prometryn	2	2	0	4



Γράφημα 11.1: Γραφική απεικόνιση της ταξινόμησης των επιπέδων συγκέντρωσης των υπολειμμάτων δραστικών ουσιών στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα για κάθε δραστική ουσία-στόχο και συνολικά.

11.3 Παράμετροι των δραστικών ουσιών - στόχων που σχετίζονται με τη συμπεριφορά τους στο έδαφος και τα υδατικά συστήματα

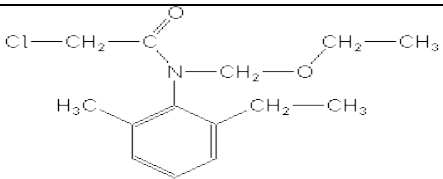
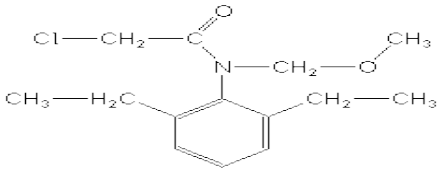
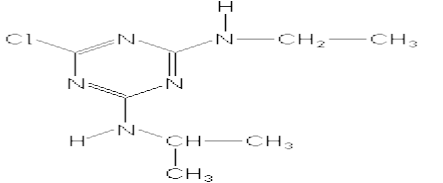
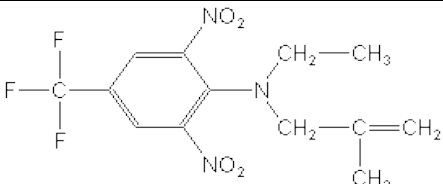
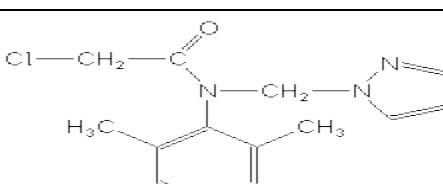
Στους πίνακες που ακολουθούν (11.3 και 11.5) καταγράφονται οι τιμές των παραμέτρων των δραστικών ουσιών που μας βοηθούν να κατανοήσουμε τη συμπεριφορά τους στο περιβάλλον. Τέτοιες παράμετροι είναι οι:

- ✓ Σχετικοί με τη συμπεριφορά τους στο έδαφος:
 - Η διαλυτότητα στο νερό.
 - Ο συντελεστής δέσμευσης οργανικού άνθρακα του εδάφους (K_{oc}).
 - Ο χρόνος ημιζωής στο έδαφος.
 - Η τάση ατμών.
- ✓ Σχετικοί με τη συμπεριφορά σε υδάτινα συστήματα.
 - Η παράμετρος GUS (groundwater ubiquity score).
 - Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow}).
 - Η σταθερά του νόμου του Henry (K_H).
 - Οι χρόνοι ημίσειας ζωής για υδρόλυση-φωτόλυση-σύστημα νερού ιζήματος και σε καθαρή υδατική φάση,

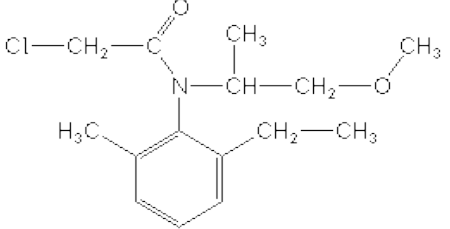
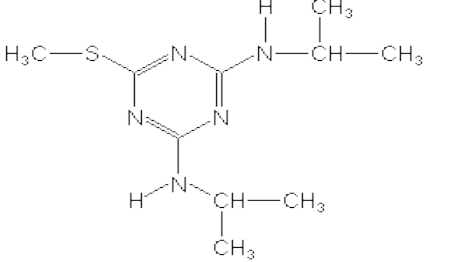
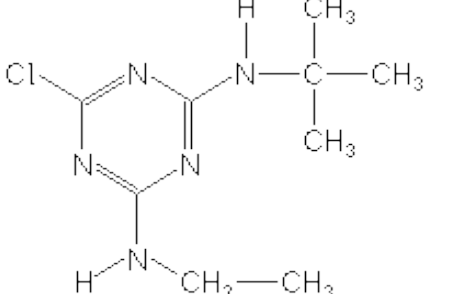
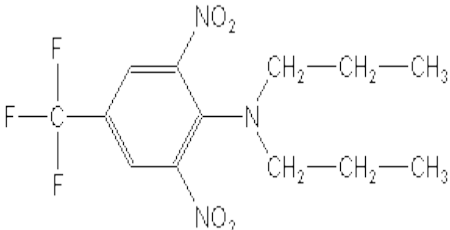
Οι τιμές αυτές για τις δραστικές ουσίες-στόχους που ανιχνεύθηκαν θα μας βοηθήσουν σημαντικά στην προσπάθεια για ερμηνεία των αποτελεσμάτων που θα ακολουθήσει.

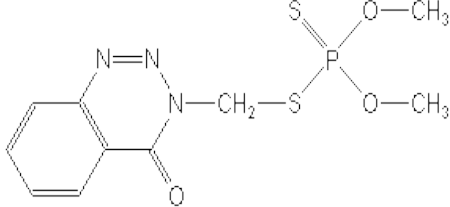
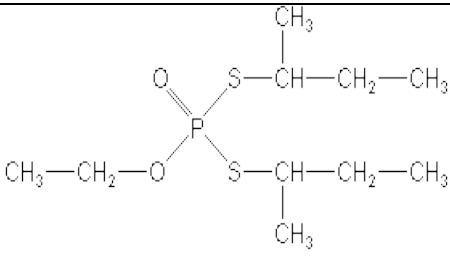
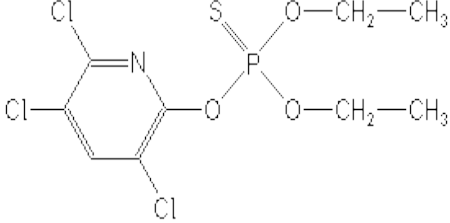
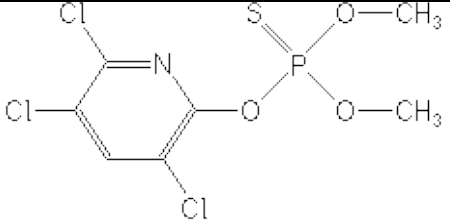
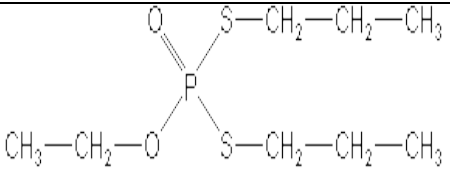
Παρατίθενται επίσης σε ξεχωριστούς πίνακες (11.4 και 11.6) οι αντίστοιχες τιμές των ίδιων παραμέτρων για 10 ουσίες που δεν περιλαμβάνονται στον κατάλογο των δραστικών ουσιών-στόχων της παρούσας μελέτης αλλά έχουν εκτεταμένη χρήση στη Θεσσαλική πεδιάδα, ώστε να είναι εφικτή μία γενικότερη σύγκριση.

Πίνακας 11.3: Φυτικοχημικές ιδιότητες των 22 φυτοπροστατευτικών ουσιών που επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους στο έδαφος (Πηγές : βλέπε σημειώσεις στο τέλος του πίνακα), καθώς και στοιχεία των ιόντων τους στο φασματογράφο μάζας.

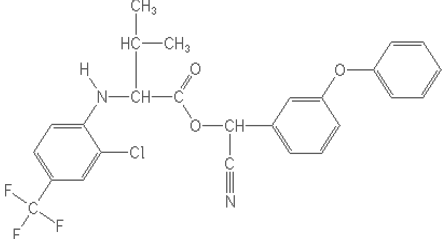
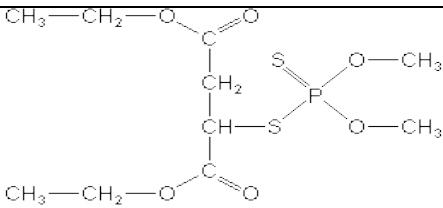
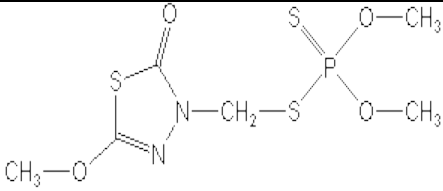
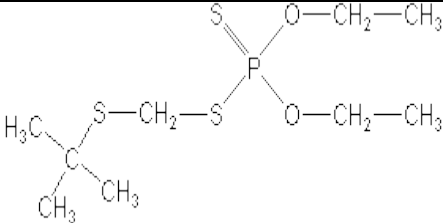
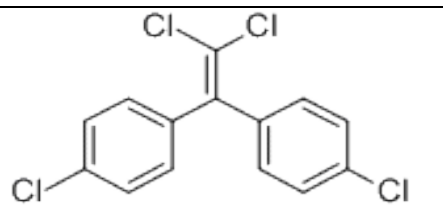
	Ουσία / Μ.Τ.	Χημική δομή	Μ.Β.	Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	K _{OC}	DT ₅₀	Τάση ατμών στους 25°C (mPa)	m/z	Αφθονία
ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ	Acetochlor / C₁₄H₂₀ClNO₂		269,77	223 - 282	156	14	0,022	152, 56, 126	999, 859, 725
	Alachlor / C₁₄H₂₀ClNO₂		269,77	240	124 – 170	14	2,9	45, 160, 188	999, 378, 304
	Atrazine / C₈H₁₄ClN₅		215,68	33 – 35	100	75	0,039	200, 215, 58	999, 615, 378
	Ethalfluralin / C₁₃H₁₄F₃N₃O₄		333,26	0,01 - 0,3	4x10 ³ – 5356	45	12	55, 276, 316	999, 401, 282
	Metazachlor / C₁₄H₁₆ClN₃O		277,75	450	134	8,6	0,093	81, 133, 132	999, 824, 693

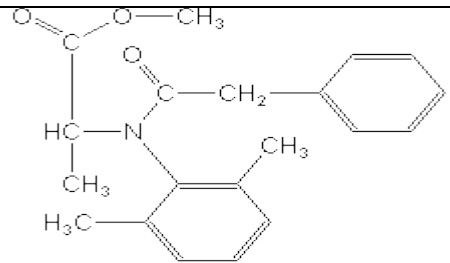
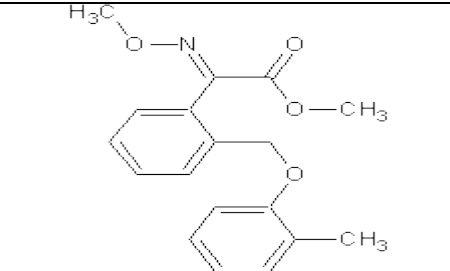
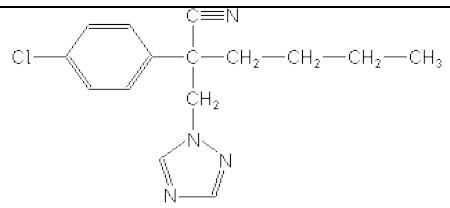
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11^ο : ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΑΝΩ ΣΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

	Ουσία / Μ.Τ.	Χημική δομή	Μ.Β.	Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	K _{OC}	DT ₅₀	Τάση ατμών στους 25°C (mPa)	m/z	Αφθονία
ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ	S-Metolachlor / C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂		283,79	480	226	15	3,7	162, 238, 45	999, 469, 197
	Prometryn / C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S		241,36	33	400	41	0,13	241, 58, 184	999, 842, 720
	Terbutylazine / C ₉ H ₁₆ ClN ₅		229,71	6,6 – 8,5	231	75	0,15	214, 173, 43	999, 585, 549
	Trifluralin / C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄		335,28	0,221	8765	181	9,5	306, 264, 290	999, 809, 144

	Ουσία / Μ.Τ.	Χημική δομή	Μ.Β.	Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	K _{OC}	DT ₅₀	Τάση ατμών στους 25°C (mPa)	m/z	Αφθονία
ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΑ	Azinphos-methyl / C₁₀H₁₂N₃O₃PS 2		317,32	28 - 29	1000	10	5x10 ⁻⁴	160, 77, 132	999, 847, 836
	Cadusafos / C₁₀H₂₃O₂PS₂		270,39	245	227	38	119,6	213, 159, 270	Δεν υπάρχουν στοιχεία στη βιβλιοθήκη
	Chlorpyrifos-ethyl / C₉H₁₁Cl₃NO₃P S		350,59	0,4 - 1,05	6070 - 8151	50	1,43	97, 197, 199	999, 905, 884
	Chlorpyrifos-methyl / C₇H₇Cl₃NO₃PS		322,53	2,74 - 4	3x10 ³ - 4645	3	3	286, 125, 288	999, 951, 782
	Ethoprophos / C₈H₁₉O₂PS₂		242,34	750 - 1300	70 - 110	17	78	158, 97, 139	999, 727, 578

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11^ο : ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΑΝΩ ΣΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

	Ουσία / Μ.Τ.	Χημική δομή	Μ.Β.	Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	K _{OC}	DT ₅₀	Τάση ατμών στους 25°C (mPa)	m/z	Αφθονία
ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΑ	Fluvalinate / C ₂₆ H ₂₂ ClF ₃ N ₂ O 3		502,91	0,002 - 0,005	10 ⁶	7	0,013	250, 252, 181	999, 330, 260
	Malathion / C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂		330,36	130 – 148	217	0,17	3,1	125, 173, 93	999, 937, 932
	Methidathion / C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₃		302,33	220 – 240	400	10	0,25	85, 145, 93	999, 882, 397
	Terbufos / C ₉ H ₂₁ O ₂ PS ₃		288,43	4,5 – 5	500	8	34,6	57, 231, 97	999, 909, 301
	4,4'-DDE / C ₁₄ H ₈ Cl ₄		318,03	0,1	5x10 ⁴		8x10 ⁻⁷	246, 318, 248	999, 683, 636

	Ουσία / Μ.Τ.	Χημική δομή	Μ.Β.	Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	K _{OC}	DT ₅₀	Τάση ατμών στους 25°C (mPa)	m/z	Αφθονία
ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΑ	Benalaxyl / C ₂₀ H ₂₃ NO ₃		325,40	28,6	4998	49	0,572	148, 91, 206	999, 574, 288
	Kresoxim-methyl / C ₁₈ H ₁₉ NO ₄		313,35	2	308	16	2,3x10 ⁻³	116, 131, 206	999, 533, 516
	Myclobutanil / C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄		288,78	132 - 142	500 – 517	306	0,198	179, 82, 150	999, 451, 449

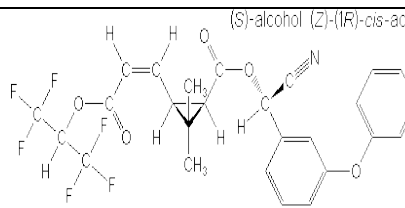
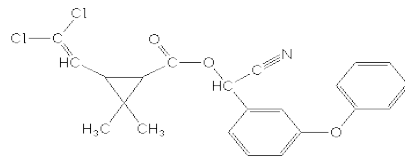
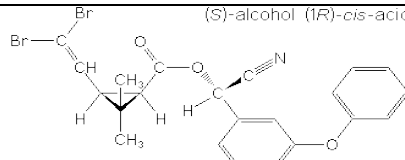
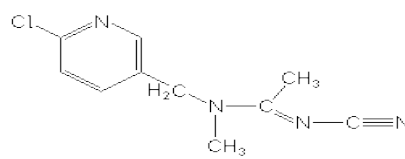
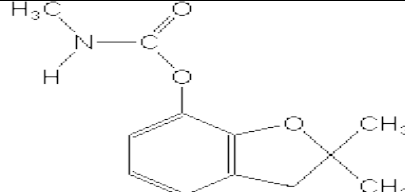
Σημείωση: Το στοιχείο DT₅₀ είναι ο χρόνος ημίσειας ζωής της ουσίας (σε ημέρες). Οι τιμές αναφέρονται σε πειράματα σε έδαφος υπό αερόβιες συνθήκες στο εργαστήριο και είναι μέσες τιμές πολλών ερευνών.

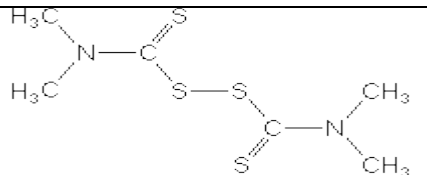
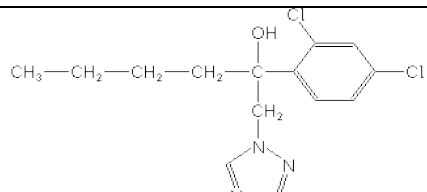
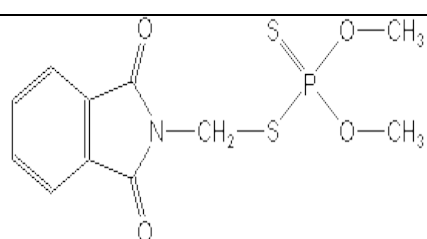
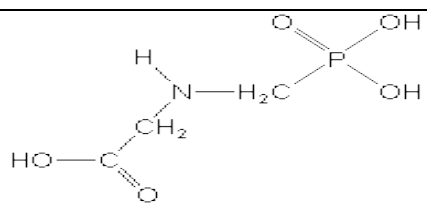
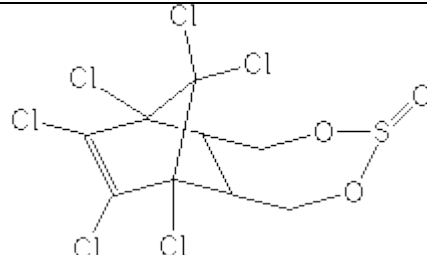
Για τον πίνακα 11.3 χρησιμοποιήθηκαν στοιχεία από τη βιβλιοθήκη *NIST* του φασματογράφου μάζας, τις ιστοσελίδες :

<http://www.alanwood.net/pesticides/index.html>, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>,

<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet>, <http://www.ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=14147>, και το «*Handbook of environmental data on organic chemicals*», Karel Verschueren, Wiley, 2009.

Πίνακας 11.4: Φυσικοχημικές ιδιότητες **10 μη επιλεγμένων στην παρούσα μελέτη δραστικών ουσιών με εκτεταμένη χρήση** στη Θεσσαλική πεδιάδα, σχετικές με τη συμπεριφορά τους στο έδαφος (Πηγές : βλ. πηγές του πίνακα 11.3).

Ουσία / Μ.Τ.	Κατηγορία	Χρήσεις	Χημική δομή	Μ.Β.	Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	K _{OC}	DT ₅₀	Τάση ατμών στους 25°C (mPa)
Acrinathrin / C₂₆H₂₁F₆NO₅	Πυρεθρινο-ειδές εντομοκτόνο ακαρεοκτόνο	Αμπέλι, τομάτα, δενδροκαλλιέργειες, φράουλα, τριανταφυλλιά	 (S)-alcohol (Z)-(1R)-cis-acid	541,44	0,002	48230	39	4,4x10 ⁻⁵
Cypermethrin / C₂₂H₁₉Cl₂NO₃ (περιορισμένη χρήση από 2/2010)	Πυρεθρινο-ειδές εντομοκτόνο ακαρεοκτόνο	Αμπέλι, τομάτα, δένδρα, κηπευτικά, σιτηρά, βαμβάκι, καλαμπόκι		416,3	0,009	85572	60	2,3x10 ⁻⁴
Deltamethrin / C₂₂H₁₉Br₂NO₃	Πυρεθρινο-ειδές εντομοκτόνο	Αμπέλι, τομάτα, δένδρα, ψυχανθή, κηπευτικά, σιτηρά, βαμβάκι, καλαμπόκι	 (S)-alcohol (1R)-cis-acid	505,2	0,0002	1,024x10 ⁷	13	1,24x10 ⁻⁵
Acetamiprid / C₁₀H₁₁ClN₄	Νικοτινο-ειδές εντομοκτόνο	Τομάτα, δένδρα, κηπευτικά, σιτηρά, βαμβάκι, καπνός		222,67	2950	107	3	1,73x10 ⁻⁴
Carbofuran / C₁₂H₁₅NO₃ (απαγορευμένο από 12/2008)	Καρβαμιδικό εντομοκτόνο ακαρεοκτόνο νηματωδοκτόνο	Καπνός, βαμβάκι, καλαμπόκι, ζαχαρότευτλα, καλωπιστικά		221,26	322	23,3	29	0,08

Ουσία / Μ.Τ.	Κατηγορία	Χρήσεις	Χημική δομή	Μ.Β.	Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	K _{OC}	DT ₅₀	Τάση ατμών στους 25°C (mPa)
Thiram / C₆H₁₂N₂S₄	Καρβαμιδικό μυκητοκτόνο	Αμπέλι, κηπευτικά, δένδρα, φράουλα		240,43	16,5	9629	15,2	2,3
Hexaconazole /C₁₄H₁₇Cl₂N₃O (απαγορευμένο από 5/2008)	Μυκητοκτόνο της ομάδας των τριαζολών	Αμπέλι, καπνός, μηλιά		314,21	18	1040	122	0,018
Phosmet / C₁₁H₁₂NO₄PS₂	Οργανοθειοφωσφορικό εντομοκτόνο ακαρεοκτόνο	Καλαμπόκι, δένδρα, ζαχαρότευτλα, τριφύλλι		317,3	15,2	3212	3,1	0,065
Glyphosate / C₃H₈NO₅P	Οργανοφωσφορικό ζιζανιοκτόνο	Σε όλες τις καλλιέργειες		168,07	10500	21699	12	0,0131
Endosulfan / C₉H₆Cl₆O₃S (απαγορευμένο από 12/2007)	Οργανοχλωριωμένο εντομοκτόνο ακαρεοκτόνο	Πατάτα, δένδρα, βαμβάκι, τομάτα, κηπευτικά		406,93	0,32	11500	50	0,83

Πίνακας 11.5: Φυτικοχημικές ιδιότητες των 22 φυτοπροστατευτικών ουσιών που επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους στο νερό.

(Πηγές : βλέπε σημειώσεις στο τέλος του πίνακα).

	Ουσία / Μ.Τ.	Μ.Β.	Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	GUS	logK_{ow}	K_H (20°)	DT₅₀ υδατ.φάση	DT₅₀ νερό-ίζημα	DT₅₀ υδρόλυση	DT₅₀ φωτόλυση
ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ	Acetochlor / C₁₄H₂₀ClNO₂	269,77	223 – 282	2,07	2,48 – 4,14	8,64x10 ⁻⁹	40,5	19,7	σταθερή	σταθερή
	Alachlor / C₁₄H₂₀ClNO₂	269,77	148 – 240	2,19	2,8 – 3,09	1,31x10 ⁻⁶	-	2	0,5	0,5
	Atrazine / C₈H₁₄ClN₅	215,68	33 – 35	3,75	2,34 – 2,8	1,20x10 ⁻⁷	-	80	86	2,6
	Ethalfuralin / C₁₃H₁₄F₃N₃O₄	333,26	0,01 - 0,3	0,45	5,11	1,64x10 ⁻¹	10,5	13,5	σταθερή	0,3
	Metazachlor / C₁₄H₁₆ClN₃O	277,75	450	1,75	2,49	1,80x10 ⁻⁷	216	20,6	σταθερή	σταθερή
	S-Metolachlor / C₁₅H₂₂ClNO₂	283,79	480	1,94	3,05	8,98x10 ⁻⁷	9	47,5	σταθερή	σταθερή
	Prometryn / C₁₀H₁₉N₅S	241,36	33 – 48	2,25	3,34	2,75x10 ⁻⁷	56	38	σταθερή	30
	Terbuthylazine / C₉H₁₆ClN₅	229,71	6,6 – 8,5	3,07	3,4	1,64x10 ⁻⁶	6	70	σταθερή	Σταθερή
	Trifluralin / C₁₃H₁₆F₃N₃O₄	335,28	0,221	0,13	5,1 – 5,27	4,0x10 ⁻²	13	5,5	σταθερή	0,4

	Ουσία / Μ.Τ.	Μ.Β.	Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	GUS	logK_{ow}	K_H (20°)	DT₅₀ υδατ.φάση	DT₅₀ νερό-ίζημα	DT₅₀ υδρόλυση	DT₅₀ φωτόλυση
ENTOMOKTONA	Azinphos-methyl / C₁₀H₁₂N₃O₃PS₂	317,32	28 – 29	1,0	2,96	2,2x10 ⁻⁴	-	-	50	3
	Cadusafos / C₁₀H₂₃O₂PS₂	270,39	245	2,6	3,85 – 5,48	5,42x10 ⁻⁵	37	215	σταθερή	174
	Chlorpyrifos-ethyl / C₉H₁₁Cl₃NO₃PS	350,59	0,4 – 1,05	0,15	4,66 – 4,7	2,8x10 ⁻⁴	5	36,5	25,5	29,6
	Chlorpyrifos- methyl / C₇H₇Cl₃NO₃PS	322,53	2,74 – 4	0,16	4,00	1,91x10 ⁻⁴	2,9	14	21	5,5
	Ethoprophos / C₈H₁₉O₂PS₂	242,34	750 - 1300	2,41	2,99 – 3,59	6,1x10 ⁻⁶	20	83	σταθερή	Σταθερή
	Fluvalinate / C₂₆H₂₂ClF₃N₂O₃	502,91	0,002 - 0,005	-1,69	3,85 – 6,81	1,34x10 ⁻³	-	-	σταθερή	1
	Malathion / C₁₀H₁₉O₆PS₂	330,36	130 – 148	-1,28	2,75	4,8x10 ⁻⁵	0,4	0,4	6,2	98
	Methidathion / C₆H₁₁N₂O₄PS₃	302,33	220 – 240	1,4	2,57	3,3x10 ⁻⁴	6	70	27	14
	Terbufos / C₉H₂₁O₂PS₃	288,43	4,5 – 5	1,17	4,24 – 4,51	1,09x10 ⁻³	-	-	6,5	4,5
	DDT / C₁₄H₉Cl₅	354,49	0,006	-4,47	6,91	3,32x10 ⁻⁴	-	-	-	-
DDE / C₁₄H₈Cl₄	318,03	0,10	-	6,51	-	-	-	-	-	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11^ο : ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΑΝΩ ΣΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

	Ουσία / Μ.Τ.	Μ.Β.	Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	GUS	logK _{ow}	K _H (20°)	DT ₅₀ υδατ.φάση	DT ₅₀ νερό-ίζημα	DT ₅₀ υδρόλυση	DT ₅₀ φωτόλυση
ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΑ	Benalaxyl / C ₂₀ H ₂₃ NO ₃	325,40	28,6	0,51	3,54	2,67x10 ⁻⁶	38	142	365	Σταθερή
	Kresoxim-methyl / C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	313,35	2	1,82	3,4	1,48x10 ⁻⁷	0,85	1,3	35	18,2
	Myclobutanil / C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄	288,78	132 – 142	3,2	2,89	1,75x10 ⁻⁷	12	626	σταθερή	15

Σημειώσεις :

- ✓ Το στοιχείο (DT₅₀ – υδατ. φάση) είναι ο χρόνος ημίσιας ζωής της ουσίας (σε ημέρες) στην υδατική φάση.
- ✓ Το στοιχείο (DT₅₀ – νερό-ίζημα) είναι ο χρόνος ημίσιας ζωής της ουσίας (σε ημέρες) σε σύστημα νερού-ιζήματος.
- ✓ Το στοιχείο (DT₅₀ – υδρόλυση) είναι ο χρόνος ημίσιας ζωής της ουσίας (σε ημέρες) με χημική αποικοδόμηση λόγω υδρόλυσης σε υδατική φάση θερμοκρασίας 20°C και pH=7.
- ✓ Το στοιχείο (DT₅₀ – φωτόλυση) είναι ο χρόνος ημίσιας ζωής της ουσίας (σε ημέρες) με χημική αποικοδόμηση λόγω φωτόλυσης σε υδατική φάση θερμοκρασίας 20°C και pH=7.
- ✓ Η σταθερά K_H αναφέρεται σε θερμοκρασία 20°C και δεν έχει διαστάσεις.
- ✓ Για το DDE που είναι ο μεταβολίτης του DDT, δίνονται τιμές και για τη μητρική ουσία.

Για τον πίνακα 11.5 χρησιμοποιήθηκαν στοιχεία από : τη βιβλιοθήκη NIST του φασματογράφου μάζας, τις ιστοσελίδες :

<http://www.alanwood.net/pesticides/index.html>, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>,
<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet>, <http://www.ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=14147>,

και το «Handbook of environmental data on organic chemicals», Karel Verschueren, Wiley, 2009.

Πίνακας 11.6: Φυσικοχημικές ιδιότητες **10 μη επιλεγμένων στην παρούσα μελέτη δραστικών ουσιών με εκτεταμένη χρήση** στη Θεσσαλική πεδιάδα, σχετικές με τη συμπεριφορά τους στο νερό (Πηγές : βλ. πηγές του πίνακα 11.5).

Ουσία / Μ.Τ.	Μ.Β.	Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	GUS	logK _{ow}	K _H (20°)	DT ₅₀ υδατ.φάση	DT ₅₀ Νερό-ίζημα	DT ₅₀ υδρόλυση	DT ₅₀ φωτόλυση
Acrinathrin / C₂₆H₂₁F₆NO₅	541,44	0,002	-1,09	6,3	8,5x10 ⁻⁷	6,5	18,6	σταθερή	2,3
Cypermethrin /C₂₂H₁₉Cl₂NO₃	416,3	0,009	-1,66	5,3	3,7x10 ⁻⁶	3	17	179	13
Deltamethrin / C₂₂H₁₉Br₂NO₃	505,2	0,0002	-3,35	4,6	4,2x10 ⁻⁶	17	65	σταθερή	48
Acetamiprid / C₁₀H₁₁ClN₄	222,67	2950	0,94	0,8	5,36x10 ⁻¹²	4,7	-	σταθερή	34
Carbofuran / C₁₂H₁₅NO₃	221,26	322	3,85	1,8	2,09x10 ⁻⁸	6,1	9,7	37	71
Thiram / C₆H₁₂N₂S₄	240,43	16,5	0,02	1,73	3,3x10 ⁻⁷	1,6	1,6	3,5	0,4
Hexaconazole /C₁₄H₁₇Cl₂N₃O	314,21	18	2,05	3,9	1,4x10 ⁻⁷	112	112	σταθερή	10
Phosmet / C₁₁H₁₂NO₄PS₂	317,3	15,2	0,24	2,96	6,2x10 ⁻⁴	4	7	0,3	4,5
Glyphosate / C₃H₈NO₅P	168,07	10500	-0,36	-3,2	6,6x10 ⁻¹⁹	2,5	87	σταθερή	69
Endosulfan / C₉H₆Cl₆O₃S	406,93	0,32	-0,10	4,75	3,29x10 ⁻⁴	-	-	20	-

11.4 Συζήτηση επί των αποτελεσμάτων ανά δραστική ουσία

11.4.1 Chloroacetamides (χλωροακεταμίδια)

Πρόκειται για κατηγορία ζιζανιοκτόνων με εκτεταμένη χρήση. Χρησιμοποιούνται κυρίως προσπαρτικά ή προφυτρωτικά με ή χωρίς συσσωμάτωση στο έδαφος για την αντιμετώπιση μονοετοών ή πλατύφυλλων ζιζανίων σε καλλιέργειες όπως το βαμβάκι, το καλαμπόκι, τη σόγια και άλλες. Δρουν ως παρεμποδιστές της κυτταροδιαίρεσης. Στη χώρα μας χρησιμοποιούνται κυρίως οι ουσίες alachlor, acetochlor, metolachlor και metazachlor.

Η τύχη τους στο έδαφος εξαρτάται άμεσα από την περιεκτικότητα του σε άργιλλο και οργανική ουσία. Παρουσιάζουν μέτρια διαλυτότητα στο νερό και μέτρια ανθεκτικότητα στο έδαφος. Λόγω των ιδιοτήτων τους κάποιες από τις ουσίες της κατηγορίας παρουσιάζουν την πιθανότητα να ρυπάνουν υπόγεια και επιφανειακά νερά, ενώ υπολείμματά τους έχουν βρεθεί σε δείγματα φυσικών νερών και νερών γεωτρήσεων (*Albanis et al, 1998*). Σύμφωνα με τη ίδια εργασία, η ρύπανση των υπόγειων νερών από τα χλωροακεταμίδια και τις τριαζίνες κρίνεται η πιο σημαντική, καθώς οι ουσίες αυτές παρουσιάζουν επίσης ικανότητα μεταφοράς σε μεγάλες αποστάσεις από το σημείο εφαρμογής τους.

Η κατηγορία αυτή χρησιμοποιείται αρκετά στην περιοχή της Θεσσαλίας, πρόκειται για ουσίες που δεσμεύονται από το έδαφος, όχι όμως πολύ ισχυρά (K_{oc} από 124 ως 226) αλλά ταυτόχρονα έχουν μέτρια τάση για έκπλυση ή απορροή (GUS από 1,75 ως 2,19). Επίσης έχουν μικρό χρόνο ημιζωής στο έδαφος (< 15 ημέρες). Όταν όμως βρεθούν στο νερό είναι αρκετά σταθερές. Η ευρεία χρήση των ουσιών αυτών σε συνδυασμό με τις ιδιότητές τους τις καθιστά σχετικά πιθανούς ρυπαντές, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία.

11.4.1.1 Acetochlor

Χρήση: Το acetochlor χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1994 στις ΗΠΑ και το 2000 στην Ευρώπη. Πρόκειται για προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο που εφαρμόζεται με ψεκασμό εδάφους που τις πιο πολλές φορές συνοδεύεται από συσσωμάτωση. Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στην καλλιέργεια του καλαμποκιού για την αντιμετώπιση αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων.

Συμπεριφορά: Το acetochlor προσροφάται από τα κολλοειδή του εδάφους και δεν είναι πολύ πιθανό να εκπλυθεί, όχι όμως και αδύνατο αφού παρουσιάζει τιμή της παραμέτρου GUS ίση με 2,07 (βλ. πίνακα 11.5). Η κύρια οδός της αποικοδόμησής του είναι η μικροβιακή διάσπαση, ενώ στο έδαφος παραμένει για 8 ως 12 εβδομάδες (*Weed Science Society 1989, Thomson 1993*) ανάλογα με τον τύπο του εδάφους και τις συνθήκες που επικρατούν.

Όπως φαίνεται και από τα στοιχεία του πίνακα 11.3, το acetochlor χαρακτηρίζεται ως ουσία μικρής ανθεκτικότητας στο έδαφος και μέτριας κινητικότητας. Έχει χρόνο ημιζωής 14 ημέρες (υπό αερόβιες συνθήκες στο εργαστήριο) και συντελεστή K_{oc} σχετικά μικρό (156). Η προσρόφησή του στα κολλοειδή του εδάφους δεν είναι τέτοιου βαθμού που να το καθιστά πολύ πιθανό να απομακρυνθεί μέσω της επιφανειακής απορροής. Επίσης δεν είναι πτητικό.

Λίγο μετά την πρώτη εφαρμογή του στις ΗΠΑ σε έρευνες της Γεωλογικής υπηρεσίας της χώρας στις μεσοδυτικές πολιτείες που υπάρχουν μεγάλες εκτάσεις καλλιεργειών καλαμποκιού και βαμβακιού, ανιχνεύθηκαν υπολείμματα της ουσίας στο 29% των νερών βροχής που εξετάστηκαν και στο 17% των νερών από χειμάρρους. Δεν ανιχνεύθηκε όμως καθόλου σε νερά γεωτρήσεων (*Kolpin et al 1996*).

Αποτελέσματα - Ερμηνεία: Στην παρούσα εργασία, η ουσία acetochlor βρέθηκε σε εδαφικά δείγματα που ελήφθησαν από το σημείο δειγματοληψίας P4 στη θέση Κουλούρι, στα αγροτεμάχια P4.B και P4.K. Πρόκειται για δύο γειτονικά αγροτεμάχια τα οποία ανήκουν στον ίδιο παραγωγό και την πρώτη χρονιά είχαν διαφορετική καλλιέργεια (το P4.B είχε βαμβάκι και το P4.K είχε καλαμπόκι), ενώ τη δεύτερη χρονιά είχαν και τα δύο καλαμπόκι. Το acetochlor όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκε για το καλαμπόκι σε συνδυασμό με το terbutylazine, αφού στο P4.B την πρώτη χρονιά δεν ανιχνεύθηκε.

Τα αποτελέσματα δείχνουν να επιβεβαιώνουν τις προβλέψεις από τις παραπάνω ιδιότητες της δραστικής ουσίας, αφού και στα δύο αγροτεμάχια η ποσότητα που είχε εφαρμοστεί και ανιχνευθεί το Μάιο, ουσιαστικά μέχρι το Σεπτέμβριο, σε περίοδο δηλαδή τεσσάρων μηνών έχει σχεδόν εξαφανιστεί. Τους χειμερινούς μήνες, δηλαδή Δεκέμβριο και Μάρτιο, περίοδο κατά την οποία είχαμε και την επίδραση των βροχών, δεν ανιχνεύεται παρά μόνο τον Δεκέμβριο του 2008 στο σημείο P4.K που βρέθηκε σε συγκέντρωση μικρότερη από 10 μg/kg.

Τα δύο αγροτεμάχια, όπως φαίνεται και στον πίνακα 6.3, παρουσιάζουν παρόμοια εδαφικά χαρακτηριστικά και είναι λογικό αφού πρόκειται για εδάφη που απέχουν μεταξύ τους ελάχιστα μέτρα, αλλά και η συμπεριφορά της ουσίας στα δύο αγροτεμάχια είναι παρόμοια. Επομένως δε μπορούμε με βάση τα ευρήματα να έχουμε κάποιου είδους ερμηνεία για τη συμπεριφορά της ουσίας που να σχετίζεται με διαφορές είτε στη συμπεριφορά είτε σε διαφορές των ιδιοτήτων των εδαφών.

11.4.1.2 Alachlor

Χρήση: Πρόκειται για προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο που εφαρμόζεται με ψεκασμό του εδάφους. Χρησιμοποιείται σε καλλιέργειες κηπευτικών, καλαμποκιού, βαμβακιού και καπνού για την αντιμετώπιση αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων.

Συμπεριφορά: Η δραστική ουσία alachlor εμφανίζει μικρή ανθεκτικότητα στο έδαφος με χρόνο ημιζωής περίπου 8 ημέρες (*Kidd and James 1991, US National Library of Medicine 1995*). Η κύρια οδός αποικοδόμησής του είναι η μικροβιακή (*Weed Science Society 1994*). Έχει μέτρια κινητικότητα σε αμώδη και πηλώδη εδάφη, έτσι είναι πιθανό να μεταναστεύσει σε υπόγεια νερά (*US EPA, Alachlor 1987*).

Σε φυσικά νερά αποικοδομείται γρήγορα λόγω δράσης μικροοργανισμών, ενώ ελλείπει οξυγόνου ο ρυθμός αυτός μειώνεται σημαντικά (*Weed Science Society 1994*). Επίσης το alachlor σε αερόβιες εδαφικές συνθήκες στο εργαστήριο έχει χρόνο ημιζωής 14 ημέρες και ο συντελεστής K_{oc} της ουσίας είναι σχετικά μικρός (124 - 170), ενώ έχει μέτρια τιμή της παραμέτρου GUS (2,19. Βλ. πίνακα 11.5) που σημαίνει ότι οι πιθανότητες έκπλυσής του είναι όχι μεγάλες αλλά υπαρκτές. Το μέγεθος των δύο παραπάνω παραμέτρων, μας αφήνει να καταλάβουμε ότι όπως και το acetochlor, δεν είναι πολύ πιθανό να απομακρυνθεί από το σημείο εφαρμογής του μέσω της επιφανειακής απορροής. Εξάλλου η ουσία παρουσιάζει μέτρια τάση για εξάτμιση, με τάση ατμών 2,9 mPa στους 25°C.

Το alachlor (όπως και το metolachlor) σύμφωνα με τους *Albanis et al (1998)* είναι ένα από τα εννέα ζιζανιοκτόνα που έχει ανιχνευθεί σε φυσικά νερά του Νομού Ημαθίας και ένα από τα επτά που βρέθηκε και σε τουλάχιστον ένα δείγμα γεώτρησης της ίδιας περιοχής.

Σύμφωνα με σχετικά πρόσφατη μελέτη (*T.A. Albanis, 1992*) σε καλλιέργειες βαμβακιού, καλαμποκιού, δένδρων, ρυζιού, καπνού και τριφυλλιού,

στον κάμπο της Κεντρικής Μακεδονίας, το Alachlor εμφανίζει απώλειες λόγω επιφανειακής απορροής, σε ποσοστό 4,7%. Οι απώλειες αυτές καταλήγουν τελικά στα γειτονικά ποτάμια, Αξιό, Λουδία και Αλιάκμονα και τελικά στο θερμαϊκό κόλπο. Η ίδια ουσία μεταξύ άλλων περιλαμβάνεται και σε δύο επόμενες χρονικά μελέτες του Καθηγητή κ. Αλμπάνη και των συνεργατών του πάνω στο φαινόμενο της επιφανειακής απορροής στις περιοχές των εκβολών των ποταμών Αξιού, Λουδία και Αλιάκμονα στην πρώτη από αυτές και των Λούρου και Άραχθου στη δεύτερη, (*Albanis et al, 1994 – Albanis et al, 1995*). Εδώ αναφέρονται τα ποσοστά των ουσιών που μεταφέρονται στα ποτάμια και τους κόλπους που αυτά εκβάλλουν. Για το Alachlor τα ποσοστά αυτά υπολογίζονται από 0,9% ως 1,7% των εφαρμοζόμενων ποσοτήτων.

Εξάλλου σύμφωνα με τους *Elizabeth Frick και Melinda Dalton (2007)*, το alachlor και δύο μεταβολίτες του (alachlor ethane sulfonic acid και alachlor oxanilic acid), είναι το τρίτο σε συχνότητα ευρημάτων φυτοφάρμακο σε έρευνα υπόγειων και επιφανειακών νερών στις πολιτείες της Georgia και Florida κατά τα έτη 1993-2005. Εξάλλου σύμφωνα με την ίδια έρευνα, το alachlor ήταν η μοναδική ουσία που βρέθηκε πάνω από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων (2 µg/L) του US Environmental Protection Agency για δείγματα υπόγειων νερών.

Αποτελέσματα - Ερμηνεία: Στην παρούσα εργασία η ουσία alachlor βρέθηκε σε εδαφικά δείγματα που ελήφθησαν από το σημείο δειγματοληψίας P1 στη θέση Σαρακήνα σε καλλιέργεια βαμβακιού καθώς και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις σε εδαφικά δείγματα που ελήφθησαν από το σημείο δειγματοληψίας P8 στη θέση Φάρσαλα, στα αγροτεμάχια P8.L και P8.S σε καλλιέργεια βαμβακιού επίσης, πιθανότατα όμως βρίσκονται εκεί από προηγούμενη χρήση.

Τα δύο δεύτερα αγροτεμάχια (P8.L – P8.S) είναι του ίδιου παραγωγού με την ίδια καλλιέργεια (βαμβάκι την πρώτη χρονιά και σιτάρι τη δεύτερη) και έχουν διαφορά στην κοκκομετρική σύσταση του εδάφους (βλ. πίνακα 6.3). Η ουσία βρέθηκε εδώ σε μικρές συγκεντρώσεις που δεν δικαιολογούν τη χρήση τους ως κύριο ζιζανιοκτόνο. Υπάρχει η πιθανότητα να είναι υπολείμματα από προηγούμενες χρήσεις ή να χρησιμοποιήθηκε η ουσία συμπληρωματικά με τις άλλες ουσίες που συνανιχνεύθηκαν (prometryn, trifluralin).

Τα αποτελέσματα δε δικαιολογούνται ικανοποιητικά από τα χαρακτηριστικά της ουσίας, αφού εμφανίζονται σταθερές σχεδόν τιμές συγκεντρώσεων για αρκετούς μήνες και διατηρούνται ακόμη και τους χειμερινούς μήνες, σε πολύ μικρές όμως τιμές.

Στα δείγματα του σημείου P1 βρίσκεται κατά την πρώτη καλλιεργητική περίοδο σε καλλιέργεια βαμβακιού, ενώ τη δεύτερη φαίνεται ότι αντικαθίσταται από το metolachlor σε καλλιέργεια καλαμποκιού. Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι το alachlor έχει απαγορευτεί από το 2007 με περίοδο χρήσης των αποθεμάτων ως τον Ιούνιο του 2008. Πάντως και το metolachlor είναι απαγορευμένο από το 2003. Πιθανότατα εδώ βρίσκεται το S-Metolachlor το οποίο κυκλοφορεί ακόμη.

Στα δείγματα από το σημείο P1 (στο συγκεκριμένο αγροτεμάχιο το έδαφος είναι αμμοπηλώδες με αρκετά χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, επομένως μπορούμε να συμπεράνουμε πως τα φαινόμενα προσρόφησης της ουσίας περιορίζονται ακόμη περισσότερο από τις ιδιότητες του συγκεκριμένου εδάφους) τα αποτελέσματα είναι περισσότερο συμβατά με τα θεωρητικώς αναμενόμενα, αφού υπάρχει μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας από το χρόνο εφαρμογής μέχρι το Σεπτέμβριο (76% μείωση). Και εδώ όμως υπάρχει διατήρηση της ουσίας και τους χειμερινούς μήνες σε πολύ μικρότερες βέβαια συγκεντρώσεις η οποία μπορεί να ερμηνευθεί εν μέρει από τη μεγάλη ποσότητα της αρχικής εφαρμογής της, αφού ανιχνεύεται στο δείγμα του Μαΐου σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τα 500 μg/kg εδάφους.

Η προσπάθεια ερμηνείας των διαφορών συμπεριφοράς ανάμεσα στα τρία σημεία εντοπισμού της ένωσης, δυστυχώς προσκρούει στη μεγάλη διαφορά ποσοτήτων εφαρμογής της ουσίας, διότι στα δύο από αυτά βρέθηκε σε πολύ μικρές και μάλλον υπολειμματικές προηγούμενης χρήσης συγκεντρώσεις ενώ στο τρίτο σημείο έχουμε αρκετά μεγάλες δόσεις εφαρμογής. Αξίζει να σημειώσουμε μόνο ότι στα σημεία P8.L και P8.S που παραμένει πιθανότατα από χρήση προηγούμενης χρονιάς, το έδαφος έχει σαφώς πιο «βαριά» σύσταση, με περισσότερη άργιλο, αρκετά λιγότερη άμμο και σημαντικά αυξημένη οργανική ουσία. Τα στοιχεία αυτά σαφώς ενισχύουν την πιθανότητα παραμονής της ουσίας για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

11.4.1.3 S-Metolachlor

Χρήση: Προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο που εφαρμόζεται με ψεκάσμο του εδάφους. Χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων. Η κυκλοφορία του metolachlor έχει απαγορευτεί από το 2003. Επιτρέπεται όμως η κυκλοφορία και εφαρμογή του s-metolachlor, που είναι το s-ισομερές της ουσίας. Όπως αποδείχτηκε το ισομερές αυτό είναι αρκετές φορές πιο αποτελεσματικό από το R-ισομερές με αποτέλεσμα να μπορεί να εφαρμοστεί το ίδιο αποτελεσματικά σε πολύ μικρότερες ποσότητες, ενώ ταυτόχρονα έχει πιο φιλικές προς το περιβάλλον ιδιότητες (μικρότερη ημιζωή και τάση έκπλυσης).

Συμπεριφορά: Το s-metolachlor είναι ουσία μέτρια μικρής ανθεκτικότητας στο έδαφος, (*Weed Science Society 1994, US EPA, Metolachlor 1987*) αφού σε αερόβιες συνθήκες ο χρόνος αυτός δεν υπερβαίνει στις 15 ημέρες (βλ. πίνακα 11.3). Σε εδάφη με αρκετή ποσότητα νερού η διαδικασία αποικοδόμησής του εμφανίζεται ταχύτερη.

Δεν παρουσιάζει μεγάλες απώλειες μέσω εξάτμισης και η φωτοχημική διάσπαση της ουσίας συμβαίνει μόνο στα πρώτα εκατοστά του εδάφους (*Zimdahl and Clark 1982*). Η διάσπαση του συμβαίνει συνήθως μέσω της μικροβιακής δραστηριότητας (αερόβιας και αναερόβιας) και γι' αυτό είναι εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία (*Zimdahl and Clark 1982*).

Είναι μέτρια διαλυτό στο νερό (*Weed Science Society 1994*) και εκτεταμένα φαινόμενα έκπλυσης της ουσίας έχουν παρατηρηθεί ειδικά σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (*US EPA, Metolachlor 1987*). Η τιμή της παραμέτρου GUS για την ένωση είναι 1,94 (βλ. πίνακα 11.5) που υποδεικνύει αρκετά μεγάλη τάση προς έκπλυση.

Η ουσία metolachlor (και τα δύο ισομερή) περιλαμβάνεται σε δύο μελέτες πάνω στο φαινόμενο της επιφανειακής απορροής στις περιοχές των εκβολών των ποταμών Αξιού, Λουδία και Αλιάκμονα στην πρώτη από αυτές και των Λούρου και Άραχθου στη δεύτερη, (*Albanis et al, 1994 – Albanis et al, 1995*). Τα ποσοστά της ουσίας που μεταφέρονται στα ποτάμια και τους κόλπους που αυτά εκβάλλουν, για το Metolachlor υπολογίζονται από 0,3% ως 1,1% των εφαρμοζόμενων ποσοτήτων.

Επίσης η ουσία metolachlor αναφέρεται πως ανιχνεύθηκε σε ποσοστό 1% σε δείγματα ιδιωτικών ή τοπικών γεωτρήσεων μεγάλης πολυετούς έρευνας της

υψηλεσιών υδάτων των ΗΠΑ. Σε αυτά τα δείγματα βρέθηκε σε ποσότητες από 0,1 ως 1,0 µg/L (*Holden and Graham 1992*). Επίσης έχει βρεθεί σε επιφανειακά νερά δειγμάτων από 14 πολιτείες των ΗΠΑ με μέγιστη συγκέντρωση 0,138 µg/L (*Howard 1991*).

Είναι πολύ ανθεκτικό στο νερό κάτω από μια μεγάλη ακτίνα οξύτητας. Ο χρόνος ημιζωής του είναι πάνω από 200 μέρες σε πολύ όξινο περιβάλλον και λίγο κάτω από 100 ημέρες σε πολύ βασικό περιβάλλον (*US EPA, Metolachlor 1987*). Επίσης είναι αρκετά σταθερό κάτω από το φυσικό φως, αφού μόνο το 7% περίπου φωτοδιασπάται σε 30 ημέρες (*US EPA, Metolachlor 1987*).

Για την παρουσία του metolachlor σε υπόγεια ύδατα έχει αναφερθεί παραπάνω (*Albanis et al 1998*) στο εδάφιο για το alachlor. Εξάλλου οι *Steinheimer και Scoggin (2001)* σε έλεγχο τεσσάρων ετών σε γεωτρήσεις της Πολιτείας Iowa (από το 1992 ως το 1995) προσδιόρισαν υπολείμματα ατραζίνης και μεταβολιτών της, αλλά και metolachlor σε ποσοστό 17% των δειγμάτων και μέση συγκέντρωση 0,3 µg/L.

Αποτελέσματα - Ερμηνεία: Η ουσία s-metolachlor βρέθηκε σε εδαφικά δείγματα που ελήφθησαν από το σημείο δειγματοληψίας P1 στη θέση Σαρακήνα κατά τη δεύτερη χρονιά της έρευνας σε καλλιέργεια καλαμποκιού.

Η ουσία χρησιμοποιείται στο συγκεκριμένο αγροτεμάχιο ως κύριο ζιζανιοκτόνο. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως έχουμε μια μείωση των 2/3 των υπολειμμάτων μέσα στους τέσσερις καλοκαιρινούς μήνες. Συμπεραίνουμε εκ τούτου πως υπάρχει συμφωνία με τα θεωρητικά αναμενόμενα, δε μπορεί όμως να γίνει σύγκριση με άλλα εδάφη αφού ανιχνεύεται μόνο σε αυτό το σημείο.

11.4.2 Triazines (τριαζίνες)

Τα ζιζανιοκτόνα της κατηγορίας των τριαζινών είναι γνωστά περισσότερο από τη χρήση τους στην καλλιέργεια του καλαμποκιού (atrazine, terbutylazine) ή του βαμβακιού (prometryn) αλλά και ως ουσίες που χρησιμοποιούνται για καθαρισμό των εδαφών από ζιζάνια. Ο τρόπος δράσης του είναι η παρεμπόδιση της φωτοσύνθεσης.

Δεν παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα στο έδαφος, αλλά είναι πολύ κινητικές και αποτελούν σοβαρή πηγή ρύπανσης για υπόγεια και επιφανειακά ύδατα (<http://science.jrank.org/pages/3306/Herbicides.html>).

Μιλώντας για τριαζίνες σίγουρα ο νους μας πηγαίνει περισσότερο στην ατραζίνη λόγω της εξαιρετικά εκτεταμένης χρήσης της τα τελευταία σαράντα χρόνια και των επιπτώσεων που είχε αυτή στο περιβάλλον. Στις ΗΠΑ μάλιστα συνιστά ακόμη τεράστιο πρόβλημα αφού χρησιμοποιήθηκε σε μεγάλες ποσότητες για πολλές δεκαετίες σε περιοχές που καλλιεργούσαν και καλλιεργούν σχεδόν αποκλειστικά καλαμπόκι. Εκεί ανιχνεύεται σε υπόγεια ύδατα και σε πόσιμα νερά, πολλές φορές πάνω από το ανώτατο επιτρεπτό όριο. Η χρήση της απαγορεύθηκε το 2004 και από τότε έχουν περάσει αρκετά χρόνια, όμως δεν είναι λίγες οι περιπτώσεις που οι παραγωγοί χρησιμοποιούν αποθηκευμένες ουσίες αρκετά χρόνια μετά την απόσυρσή τους από την κυκλοφορία. Επίσης ένα άλλο στοιχείο είναι πως η καλλιέργεια του καλαμποκιού στην οποία γινόταν χρήση της ατραζίνης, την τελευταία δεκαετία είχε περιοριστεί αισθητά στην περιοχή της Θεσσαλίας. Ίσως το τελευταίο δεδομένο υπήρξε καθοριστικό για τη μη ανίχνευσή της στην παρούσα εργασία. Εκτός της ατραζίνης άλλες σημαντικές και ευρείας κατανάλωσης δραστικές ουσίες της ίδιας κατηγορίας είναι: *terbutylazine*, *simazine*, *prometryn*.

Πολυάριθμες έρευνες καταδεικνύουν το πρόβλημα της ύπαρξης υπολειμμάτων ατραζίνης αλλά και άλλων ουσιών της κατηγορίας (*simazine*, *cyanazine*) σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα, όπως των *Scribner et al (2005)*.

Οι τριαζίνες χρησιμοποιούνται πάρα πολύ στη λεκάνη απορροής του Πηνειού, λόγω της εκτεταμένης παραγωγής του βαμβακιού και του καλαμποκιού. Οι *prometryn* και *terbutylazine* που κύρια μας απασχολούν προσροφώνται μέτρια από το έδαφος, έχουν μέτρια ανθεκτικότητα σε αυτό και ταυτόχρονα αξιοσημείωτη τάση προς έκπλυση. Όλα τα παραπάνω συνηγορούν στο χαρακτηρισμό τους ως πιθανούς ρυπαντές των υδάτων.

11.4.2.1 Prometryn

Χρήση: Η δραστική ουσία *prometryn* χρησιμοποιείται ως ζιζανιοκτόνο με σκοπό την αντιμετώπιση των ετήσιων και πλατύφυλλων ζιζανίων κυρίως στην καλλιέργεια του βαμβακιού. Είναι ένα πολύ διαδεδομένο ζιζανιοκτόνο, χαρακτηριστικό μάλιστα είναι το γεγονός ότι ενώ είναι απαγορευμένη από το 2003 (αποθέματα ως το 2007), εξαιρείται για την καλλιέργεια του βαμβακιού για το οποίο κρίνεται απαραίτητη. Η ευρύτητα της χρήσης της δηλώνεται και από το

γεγονός ότι είναι γνωστή και στους αγρότες με την επιστημονική ονομασία της. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από το ποσοστό δειγμάτων στα οποία ανιχνεύθηκε στον παρόντα έλεγχο (39%) και αν το υπολογίσουμε ως ποσοστό επί των καλλιεργούμενων με βαμβάκι δειγμάτων, αυτό μεγαλώνει αφού μόνο στη θέση P1 δεν υπήρχε (μόνο μικρές ποσότητες, υπολείμματα από παλαιότερες χρήσεις).

Συμπεριφορά: Είναι ουσία μέτρια ανθεκτική στο έδαφος με χρόνους ημίσειας ζωής που κυμαίνονται από 1 ως 3 μήνες (*Wauchope et al 1992*). Ένα πάρα πολύ σημαντικό βιβλιογραφικό δεδομένο είναι πως όταν εφαρμόζεται για πολλά χρόνια στο ίδιο έδαφος τότε εμφανίζει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα και παραμένει ως και 18 μήνες (*Ciba-Geigy, Prometryn, 1987*).

Αποικοδομείται γρήγορα από μικροοργανισμούς του εδάφους (*Weed Science Society 1994*). Δεσμεύεται χαλαρά στα περισσότερα εδάφη και είναι ελαφρά διαλυτό στο νερό, οπότε σε κάποια εδάφη μπορεί να είναι ευκίνητο (*Wauchope et al 1992*). Η τάση του προς έκπλυση είναι μέτρια αφού έχει τιμή της παραμέτρου GUS ίση με 2,25 (βλ. πίνακα 11.5).

Τα δεδομένα από έρευνες δείχνουν ότι δεν υδρολύεται σημαντικά ούτε διασπάται στο νερό σε περιοχές pH από ελαφρά όξινες μέχρι και ελαφρά αλκαλικές. Με αυτό τον τρόπο συμπεραίνουμε ότι αποτελεί μία επικίνδυνη για ρύπανση των υδάτων ουσία (*Ciba-Geigy, Prometryn, 1987*).

Η επιφανειακή απορροή, σύμφωνα με σχετικά πρόσφατη μελέτη που αναφέρεται και στο εδάφιο της ουσίας alachlor, προκαλεί απώλειες του Prometryn σε ποσοστό 2,5%. Οι ποσότητες της ουσίας καταλήγουν στα γειτονικά ποτάμια, Αξιό, Λουδία και Αλιάκμονα και τελικά στον θερμικό κόλπο (*T.A. Albanis, 1992*).

Η ίδια ουσία μελετάται και στις δύο επόμενες χρονικά μελέτες πάνω στο φαινόμενο της επιφανειακής απορροής στις περιοχές των εκβολών των ποταμών Αξιού, Λουδία και Αλιάκμονα στην πρώτη από αυτές και των Λούρου και Άραχθου στη δεύτερη, (*Albanis et al, 1994 – Albanis et al, 1995*). Για το prometryn τα ποσοστά που μεταφέρονται στα ποτάμια και τους κόλπους που αυτά εκβάλλουν υπολογίζονται στην πρώτη από τις δύο αυτές μελέτες ως και το 4,5% των εφαρμοζόμενων ποσοτήτων. Στη δεύτερη μελέτη στη λεκάνη των ποταμών Λούρου και Άραχθου, η ουσία δεν ανιχνεύεται καθόλου στα δείγματα υδάτων και ιζημάτων που αναλύθηκαν.

Αποτελέσματα - Ερμηνεία:

1. εδαφικά δείγματα: Η ουσία βρίσκεται σε εδαφικά δείγματα από επτά σημεία της έρευνας. Σε δύο από αυτά (P1, P4.K) σε ίχνη. Στα υπόλοιπα σημεία παρουσιάζει συμπεριφορά που συμβαδίζει με τις παρατηρήσεις της βιβλιογραφίας. Σε εδάφη με μικρή περιεκτικότητα αργίλου (P6, P4.B) μειώνεται σε ποσοστό πάνω από 94% μέχρι το Δεκέμβριο. Αντίθετα στα δείγματα του σημείου P8.L που έχει σημαντική ποσότητα αργίλου αλλά και αρκετή οργανική ουσία στο ίδιο χρονικό διάστημα η συγκέντρωση της ουσίας μειώνεται με μικρότερο ρυθμό, σε ποσοστό 81%. Με το παραπάνω συμπέρασμα δε συμβαδίζουν τα αποτελέσματα των δειγμάτων του σημείου P2, το οποίο έχει αρκετή άργιλο αλλά εμφανίζει μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας κατά 96% μέχρι το Δεκέμβριο.

Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει η σύγκριση των αποτελεσμάτων στα σημεία P8.L και P8.S και στα οποία υπάρχει κοινή εφαρμογή. Εδώ η ουσία εμφανίζει μεγαλύτερη μείωση στο σημείο που έχει μικρότερη περιεκτικότητα σε άργιλο αλλά και λιγότερη οργανική ουσία, συμπεριφορά θεωρητικά αναμενόμενη. Ίσως η εμφάνιση της ουσίας σε αρχικά μικρότερες συγκεντρώσεις στο σημείο P8.L να οφείλονται στην ισχυρότερη αρχικά δέσμευση της από τα σωματίδια της αργίλου και της οργανικής ουσίας, συμπεριφορά που έχει βιβλιογραφικές αναφορές.

Ως γενικότερο συμπέρασμα μπορεί να εξαχθεί ότι σύμφωνα με τα αποτελέσματα του ελέγχου, η συμπεριφορά της ουσίας εμφανίζει ιδιότητες μέτριας ανθεκτικότητας, περίπου τεσσάρων μηνών (αναμενόμενη περίοδος σύμφωνα με τη βιβλιογραφία) για ελαχιστοποίηση των ποσοτήτων, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις εμφανίζεται το φαινόμενο της ύπαρξης υπολειμμάτων που ενδεχομένως οφείλονται σε προηγούμενες χρήσεις αφού βρίσκονται σε μικροσυγκεντρώσεις σταθερές σχεδόν, γεγονός που δικαιολογείται βιβλιογραφικά (*Ciba-Geigy, Prometryn, 1987*, «όταν εφαρμόζεται για πολλά χρόνια στο ίδιο έδαφος τότε εμφανίζει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα και παραμένει ως και 18 μήνες»).

2. υδατικά δείγματα: Όλα τα σχόλια σχετικά με τις ιδιότητες της ουσίας επιβεβαιώνονται τελικά και στην παρούσα εργασία, αφού η ουσία βρίσκεται σε τέσσερα υδατικά δείγματα κατά τους μήνες Μάιο και Ιούνιο του 2009 σε περιοχές με εντατική καλλιέργεια βαμβακιού, όπως είναι η Πηνειάδα που τη βρίσκουμε δύο διαδοχικούς μήνες, το Κουλούρι και ο Βλοχός. Στην Πηνειάδα και το Κουλούρι

έχουμε εμφάνιση της ουσίας σε δείγμα από τον Πηνειό ο οποίος μέχρι τα σημεία αυτά έχει διασχίσει πολλά χιλιόμετρα πεδιάδας με μεγάλο ποσοστό της συγκεκριμένης καλλιέργειας. Το ίδιο ισχύει και για το δείγμα από το Βλοχό, από τον παραπόταμο Ενιπέα ο οποίος διασχίζει την επαρχία Φαρσάλων και τμήμα του Νομού Καρδίτσας με τα ίδια χαρακτηριστικά. Οι προσδιορισθείσες συγκεντρώσεις πάντως βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα, χαμηλότερα και από το όριο των 0,1 μg/L που υπάρχει για τα πόσιμα νερά.

11.4.2.2 Terbutylazine

Χρήση: Πρόκειται για προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο που χρησιμοποιείται κυρίως στην καλλιέργεια του καλαμποκιού όπου και αντικατέστησε την atrazine (*Kravariti et al 2007*).

Συμπεριφορά: Σύμφωνα με την παραπάνω εργασία, η ουσία παρουσιάζει μέτρια ως σημαντικά μεγάλη ανθεκτικότητα στο έδαφος με χρόνους ημιζωής που μπορεί να ξεπεράσουν και τις 300 ημέρες. Ταυτόχρονα έχει και αρκετά μεγάλη τιμή της παραμέτρου GUS (3,07), κάτι που δείχνει αρκετά μεγάλη τάση για έκπλυση. Το παραπάνω αν συνδυαστεί και με τη σταθερότητα της στα φαινόμενα της φωτόλυσης και υδρόλυσης σε υδάτινο περιβάλλον, την καθιστά αρκετά πιθανό ρυπαντή υδάτων.

Η ανθεκτικότητα της ουσίας δεν οφείλεται στην προσρόφησή της από τα κολλοειδή του εδάφους, αφού η τιμή του συντελεστή K_{oc} είναι αρκετά χαμηλή (231) και δεν δικαιολογεί τέτοια συμπεριφορά.

Η τάση της προς εξάτμιση πρέπει να θεωρείται αμελητέα (τάση ατμών 0,15 mPa στους 25°C).

Σύμφωνα με αναφορά του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (*WHO, Geneva 1998*) που εκδόθηκε το 1998 και αφορούσε σε έρευνα επιφανειακών και υπόγειων υδάτων στην Ευρώπη (Ιταλία, Ελβετία, Γερμανία κ.α.), η ουσία terbutylazine ανιχνεύθηκε σε περίπου 3 – 5% του συνόλου των δειγμάτων που αναλύθηκαν (σε κάποιες περιοχές όμως το ποσοστό ανίχνευσης της ουσίας ήταν λιγότερο από 1%) με μέγιστη συγκέντρωση για το σύνολο του προγράμματος τα 0,28 μg/L (*WHO, Geneva 1998*). Επίσης οι *Otto et al (2006)*, βρίσκουν την ουσία terbutylazine σε χαμηλές όμως συγκεντρώσεις (μέγιστη 0,04 μg/L) σε υπόγεια ύδατα της Βόρειας Ιταλίας, σε περιοχή με εκτάσεις καλλιεργούμενες με καλαμπόκι και στις οποίες από

το 1990 η atrazine αντικαταστάθηκε από την terbuthylazine. Ωστόσο παρά την πολύχρονη χρήση της δεν βρίσκεται σε επίπεδα ανάλογα της atrazine.

Αποτελέσματα – Ερμηνεία: Η ουσία terbuthylazine στην παρούσα έρευνα βρέθηκε σε εδαφικά δείγματα που ελήφθησαν από το σημείο δειγματοληψίας P4 στη θέση Κουλούρι, στα αγροτεμάχια P4.B και P4.K, μαζί με την ουσία acetochlor ως ζιζανιοκτόνο σε καλλιέργεια καλαμποκιού καθώς και σε ίχνη σε ελάχιστα και σποραδικά δείγματα από το σημείο P1.

Η ουσία παραμένει από το Μάιο που πρωτοανιχνεύεται μέχρι και τον επόμενο Μάρτιο. Τα αποτελέσματα δείχνουν να επιβεβαιώνουν τις προβλέψεις που μπορεί να κάνει κάποιος από τις παραπάνω ιδιότητες της ουσίας που πηγάζουν από τη βιβλιογραφία, παρά το γεγονός ότι το έδαφος στο σημείο εμφάνισής της είναι αμμοπηλώδες και έχει μικρή σχετικά περιεκτικότητα σε άργιλο αλλά και σε οργανική ουσία, αφού η παρουσία της πλησιάζει σε χρονική έκταση τον ένα χρόνο. Έχουμε συμπερασματικά επιβεβαίωση των βιβλιογραφικών δεδομένων και αναφορών.

Παρόμοια μπορεί να ερμηνευτεί και η μακρόχρονη παρουσία που έχει ως συνέπεια την ανίχνευσή της ουσίας σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στο σημείο δειγματοληψίας P1, πιθανότατα από προηγούμενη χρήση.

11.4.3 Dinitroanilines (δινιτροανιλίνες)

Οι δραστικές ουσίες της κατηγορίας των δινιτροανιλινών, είναι προσπαρτικά ζιζανιοκτόνα που εφαρμόζονται κυρίως με συσσωμάτωση στο έδαφος προς αποφυγή απωλειών μέσω εξάτμισης, ή με ψεκασμό γυμνού εδάφους πριν τη σπορά. Ο τρόπος δράσης τους είναι με παρεμπόδιση της μίτωσης που έχει ως αποτέλεσμα την αναστολή της κυτταροδιαίρεσης. Στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται οι ενώσεις benfluralin, ethalfluralin, oryzalin, pendimethalin, trifluralin. Χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων σε πολλές καλλιέργειες, με κυριότερες από αυτές το βαμβάκι και το καλαμπόκι.

Πρόκειται για ουσίες που εμφανίζουν αρκετά ως πολύ μεγάλη ανθεκτικότητα στο έδαφος, ενώ ταυτόχρονα είναι σχεδόν αδιάλυτες στο νερό. Τα δύο αυτά χαρακτηριστικά καθιστούν την πιθανότητα έκπλυσής τους και ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα από αυτές εξαιρετικά μικρή.

Εμφανίζουν αρκετά ως πολύ μεγάλη τάση απωλειών λόγω εξάτμισης γι' αυτό και χρειάζονται ιδιαίτερη μεταχείριση στην εφαρμογή τους. Στην περίπτωση όπου η εφαρμογή γίνεται με ψεκασμό, πρέπει να εφαρμόζονται σε μεγαλύτερες ποσότητες.

Οι δινιτροανιλίνες εφαρμόζονται σε μεγάλη έκταση στην περιοχή. Έχουν μεγάλη τάση προσρόφησης από το έδαφος και ταυτόχρονα είναι μέτρια ως πολύ ανθεκτικές σε αυτό. Έχουν όμως σχεδόν μηδενική τάση προς έκπλυση. Ο συνδυασμός των παραπάνω μειώνει ως και μηδενίζει την πιθανότητα ρύπανσης των υδάτων από αυτές.

11.4.3.1 Ethalfluralin

Χρήση: Το ethalfluralin αποτελεί μια πολύ διαδεδομένη δραστική για αντιμετώπιση ζιζανίων κυρίως στην καλλιέργεια του βαμβακιού και του καλαμποκιού.

Συμπεριφορά: Το ethalfluralin χαρακτηρίζεται ως ουσία αρκετά ανθεκτική και σχεδόν ακίνητη στο έδαφος αφού έχει τιμή παραμέτρου GUS ίση με 0,45. Σύμφωνα με τους *Cessna et al (2001)*, η ουσία παρουσιάζει ισχυρή δέσμευση στο έδαφος, χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και σχετικά μεγάλους χρόνους ημίσιας ζωής στο έδαφος (πάνω από 2 μήνες κατά μέσο όρο).

Οι *Wauchope et al (2004)* μελετώντας την συμπεριφορά των ψεκαζόμενων φυτοφαρμάκων και τις απώλειες από τη βροχή και το πότισμα, συμπεραίνουν πως το ethalfluralin δεν έχει τάση να χαθεί μέσω της επιφανειακής απορροής λόγω της ισχυρής δέσμευσής του στο έδαφος και του τρόπου εφαρμογής του (συσσωμάτωση).

Το ethalfluralin δεσμεύεται ισχυρά στο έδαφος ($K_{oc} > 4000$) και εμφανίζει αμελητέα διαλυτότητα στο νερό, ($< 0,3 \text{ mg/L}$) και μεγάλους χρόνους ημίσιας ζωής στο έδαφος που φτάνουν τους δύο μήνες. Ο συνδυασμός των παραπάνω μας δείχνει ότι πρόκειται για μια ουσία με μεγάλη ανθεκτικότητα στο έδαφος και ελάχιστη ως μηδενική πιθανότητα να εκπλυθεί και να ρυπάνει υπόγεια ύδατα.

Στο νερό η ουσία παρουσιάζει σχετικά μικρούς χρόνους ημιζωής.

Αποτελέσματα – Ερμηνεία: Η ουσία ethalfluralin βρέθηκε σε εδαφικά δείγματα που ελήφθησαν από το σημείο δειγματοληψίας P6 στη θέση

Παλαιόπυργος, και αντίστοιχα δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P2 στη θέση Πηνειάδα.

Στο σημείο P6 που καλλιεργείται βαμβάκι το 2008, βρίσκουμε την ουσία ως κύριο ζιζανιοκτόνο μαζί με την prometryn. Τα αποτελέσματα είναι σε καλή συμφωνία με τα θεωρητικά αναμενόμενα, αφού η ουσία εμφανίζεται αρκετά ανθεκτική για τέσσερις μήνες και ανιχνεύεται και το χειμώνα.

Στο σημείο P2 βρίσκουμε την ουσία από το Νοέβριο του 2008 ως και τον επόμενο Μάιο ως ζιζανιοκτόνο για την καλλιέργεια του σιταριού. Η ουσία εμφανίζεται αρκετά ανθεκτική καθ' όλη τη χειμερινή περίοδο, συμπεριφορά και αυτή αναμενόμενη.

Μεταξύ των δύο σημείων εμφάνισης της δραστικής δε μπορεί να γίνει ερμηνεία της συμπεριφοράς της ουσίας, αν και θα είχε ενδιαφέρον λόγω της πολύ διαφορετικής τους περιεκτικότητας σε άργιλο, αφού και στα δύο σημεία εμφανίζεται η ουσία αρκετά ανθεκτική για πολλούς μήνες.

Η ουσία πάντως παρουσιάζει μια περίεργη συμπεριφορά στις πρώτες εβδομάδες της εφαρμογής η οποία συνίσταται από μια αρχική μείωση κατά το δεύτερο μήνα, η οποία δε συνεχίζεται κατά τον τρίτο μήνα. Δε μπορεί να μιλήσει κανείς για μια ασφαλή τάση λόγω του μικρού αριθμού των σημείων δειγματοληψίας στα οποία παρουσιάζεται το φαινόμενο. Πάντως η υποψία για επανεφαρμογή της ουσίας δεν επιβεβαιώθηκε από τους παραγωγούς.

11.4.3.2 Trifluralin

Χρήση: Το trifluralin αποτελεί όπως και το ethalfluralin μια πολύ διαδεδομένη δραστική για αντιμετώπιση ζιζανίων σε μεγάλο αριθμό καλλιεργειών κυρίως όμως του βαμβακιού και του καλαμποκιού.

Συμπεριφορά: Πρόκειται για δραστική ουσία η οποία έχει μέτρια ως μεγάλη ανθεκτικότητα στο έδαφος, ιδιότητα που εξαρτάται από τις συνθήκες. Διασπάται από μικροοργανισμούς του εδάφους και όταν μείνει στην επιφάνεια του εδάφους μετά την εφαρμογή του μπορεί να φωτοδιασπαστεί ή να εξατμιστεί, γι' αυτό το λόγο εφαρμόζεται με συσσωμάτωση. Οι χρόνοι ημιζωής του κυμαίνονται από 1,5 ως και 8 μήνες (*Wauchop et al 1992, Kidd and James 1991*).

Δεσμεύεται πολύ ισχυρά στο έδαφος ($K_{oc}=8765$) και είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό (*Wauchop et al 1992*). Σε εδάφη με μεγάλη περιεκτικότητα σε

οργανική ουσία ή άργιλλο, πρέπει να εφαρμόζεται σε μεγαλύτερες ποσότητες, διότι λόγω της ισχυρής δέσμευσής του καθίσταται ανενεργό (*Weed Science Society 1994, US National Library of Medicine 1995*).

Παρουσιάζει πολύ μικρή της παραμέτρου GUS (0,13 βλ. πίνακα 11.5) και γι' αυτό η τάση της προς έκπλυση είναι σχεδόν μηδενική. Ανιχνεύεται πολύ σπάνια και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, αρκετά κάτω από το ανώτατο όριο, σε νερά γεωτρήσεων (*US National Library of Medicine 1995*).

Ως αποτέλεσμα της παραπάνω παραγράφου έρχεται το ποσοστό της απώλειας λόγω επιφανειακής απορροής της ουσίας σε ποσοστό 0,5%, πολύ μικρότερο από τις υπόλοιπες ουσίες της συγκεκριμένης μελέτης (*T.A. Albanis, 1992*). Η ίδια συμπεριφορά επιβεβαιώνεται και στις δύο επόμενες χρονικά μελέτες του Καθηγητή κ. Αλμπάνη και των συνεργατών του πάνω στο φαινόμενο της επιφανειακής απορροής στις περιοχές των εκβολών των ποταμών Αξιού, Λουδία και Αλιάκμονα στην πρώτη από αυτές και των Λούρου και Άραχθου στη δεύτερη, (*Albanis et al, 1994 – Albanis et al, 1995*). Τα ποσοστά αυτά στις δύο αυτές μελέτες υπολογίζονται σε ποσοστά από 0,3 ως 0,6% των εφαρμοζόμενων ποσοτήτων της ουσίας.

Όπως και το ethalfluralin, στο νερό παρουσιάζει σχετικά μικρούς χρόνους ημιζωής.

Αποτελέσματα – Ερμηνεία: Η ουσία trifluralin είναι η πιο ανθεκτική και ακίνητη στο έδαφος από όλα τα ζιζανιοκτόνα της παρούσας μελέτης. βρέθηκε σε πολύ μεγάλο μέρος των εδαφικών δειγμάτων της παρούσας μελέτης, σε όλα τα αγροτεμάχια που καλλιεργούσαν βαμβάκι ή καλαμπόκι ή σιτάρι.

Συγκεκριμένα βρέθηκε σε μεγάλες συγκεντρώσεις, δείγμα χρήσης ως κύριου ζιζανιοκτόνου, στα εδαφικά δείγματα των σημείων P8.L και P8.S, ενώ σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στα αντίστοιχα δείγματα των σημείων P6, P4.B, P4.K, P2 και P1, πιθανότατα από προηγούμενες χρήσεις της ουσίας. Οι παρουσίες της ουσίας σε μικροποσότητες σε πολλά σημεία, αλλά και η μακροχρόνια παρουσία της όπου εφαρμόστηκε πρόσφατα, επιβεβαιώνουν την αντοχή της στο χρόνο στο έδαφος και την ιδιότητά της να μην κινείται, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία. Βρίσκεται ακόμη και σε χειμερινούς μήνες σε υψηλές συγκεντρώσεις (σημεία P8.L, P8.S).

Δυστυχώς δεν είναι εύκολο να συγκρίνουμε τη συμπεριφορά της ουσίας σε εδάφη με διαφορετικά χαρακτηριστικά διότι τα αποτελέσματα στα σημεία P8.L και

P8.S, παρουσιάζουν αυξομειώσεις που ίσως να οφείλονται σε επανεφαρμογή της. Ίσως όμως να πρόκειται για ιδιαιτερότητα της ουσίας παρόμοια με αυτή του ethalfluralin στο σημείο P2, μια και μιλάμε για συγγενικές ενώσεις. Η συμπεριφορά αυτή ίσως να μπορεί να ερμηνευθεί από την ισχυρή αρχική δέσμευση των δύο αυτών ουσιών από τα εδαφικά σωματίδια.

11.4.4 Organophosphates (οργανοφωσφορικά)

Πρόκειται ίσως για την πιο διαδεδομένη κατηγορία εντομοκτόνων. Ο τρόπος δράσης τους είναι η παρεμπόδιση της ακετυλοχολινεστεράσης. Τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα είναι εστέρες του φωσφορικού οξέος και έχουν συνήθως ευρύ φάσμα εντομοτοξικής δράσης.

Άλλες ουσίες που ανήκουν στην ίδια κατηγορία (εκτός από το Chlorpyrifos-ethyl) είναι οι : azinphos-methyl και -ethyl, phosmet, diazinon, methidathion, fenitrothion, fenthion, parathion, malathion, phorate, terbufos, cadusafos, dimethoate, phosalone, ethoprophos, acephate, bromophos, demeton, fenamiphos, fonofos.

Πρόκειται για κατηγορία με πολύ εκτεταμένη χρήση στην περιοχή, αλλά ταυτόχρονα παρουσιάζουν και μεγάλη διακύμανση στις ιδιότητές τους. Οι περισσότερες πάντως εμφανίζουν μέτρια ή μεγάλη τάση προσρόφησης από το έδαφος αλλά δεν είναι πολύ ανθεκτικές σε αυτό. Η τάση τους προς έκπλυση είναι μικρή ως μέτρια και στο νερό είναι μέτρια ανθεκτικές. Γενικά δε μπορούν να χαρακτηριστούν ως ακίνδυνες για το περιβάλλον, αφού κάποιες από αυτές είναι πιθανό να ρυπάνουν τους υδροφόρους ορίζοντες ή επιφανειακά ύδατα.

11.4.4.1 Chlorpyrifos-ethyl (chlorpyrifos)

Χρήση: Το chlorpyrifos πρωτοχρησιμοποιήθηκε το 1965. Χρησιμοποιείται σε πολύ μεγάλο αριθμό καλλιεργειών με κυριότερες το βαμβάκι, το καλαμπόκι και τις δενδροκαλλιέργειες.

Συμπεριφορά: Σα δραστική ουσία είναι μέτρια ανθεκτικό στο έδαφος με χρόνο ημιζωής ανάμεσα στις 60 και 120 ημέρες (*Howard P. H. 1991*). Έχει μεγάλο $K_{oc} = 6070 - 8151$ και έτσι προσροφάται ισχυρά στα σωματίδια του εδάφους, επίσης είναι λίγο διάλυτο στο νερό.

Έχει τιμή παραμέτρου GUS ίση με 0,15 επομένως είναι πολύ δυσκίνητο στο έδαφος και αρκετά απίθανο να προχωρήσει προς τον υδροφόρο ορίζοντα και να τον ρυπάνει (*Racke K. D. 1992*).

Στο νερό και σε συνθήκες pH=7,0 και θερμοκρασία 25°C έχει χρόνο ημιζωής 35 ως 78 ημέρες (*Howard P. H., 1991*).

Αποτελέσματα – Ερμηνεία: Πρόκειται για το μοναδικό εντομοκτόνο που ανιχνεύθηκε και προσδιορίστηκε. Βρέθηκε σε εδαφικά δείγματα που ελήφθησαν από το σημείο δειγματοληψίας P9, σε αγροτεμάχιο με καλλιέργεια ροδάκινου. Στο συγκεκριμένο αγροτεμάχιο η παρουσία της ουσίας είναι ανιχνεύσιμη μόνο σε τρία δείγματα και συγκεκριμένα από το Μάιο ως τον Ιούλιο του 2008. Όμως λόγω της ιδιαιτερότητας της καλλιέργειας σε σχέση με την εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών ουσιών (βλ. 11.5.2), το μόνο που μπορεί να ερμηνευτεί είναι η παρουσία της ουσίας από τη στιγμή που εντοπίζεται και έπειτα. Με βάση αυτό το σκεπτικό μάλλον θα έπρεπε να περιμένουμε κάπως μεγαλύτερη παραμονή με δεδομένο μάλιστα ότι η συγκέντρωση που αρχικά προσδιορίστηκε ήταν αρκετά μεγάλη. Ίσως η συμπεριφορά αυτή να οφείλεται στο ότι το έδαφος στο συγκεκριμένο σημείο είναι πολύ αμμώδες με πολύ λίγη άργιλο.

11.4.5 Triazoles (τριαζόλες)

Κατηγορία μυκητοκτόνων με τρόπο δράσης την παρεμπόδιση της βιοσύνθεσης της εργοστερόλης. Στην ίδια κατηγορία ανήκουν επίσης εκτός από το myclobutanil, οι ουσίες: hexaconazole, penconazole (που χρησιμοποιούνται αρκετά στην περιοχή), bitertanol, triadimefon.

Οι τριαζόλες έχουν μεγάλη τάση προσρόφησης από τα σωματίδια του εδάφους και είναι πολύ ανθεκτικές σε αυτό. Εμφανίζουν επίσης σημαντική ως μεγάλη τάση προς έκπλυση και ταυτόχρονα είναι πολύ ανθεκτικές σε αυτό. Αν οι παραπάνω ιδιότητες συνδυαζόταν με ευρύτερη χρήση και διαφορετικό τρόπο χρήσης θα μιλούσαμε για αρκετά πιθανούς ρυπαντές υδάτων της περιοχής.

11.4.5.1 Myclobutanil

Χρήση: Πρόκειται για μυκητοκτόνο που εφαρμόζεται με ψεκάσμο του φυλλώματος. Εφαρμόζεται σε καλλιέργειες κηπευτικών, αμπελιού και δενδροκαλιέργειες και αντιμετωπίζει το ωίδιο, το φουζικλάδιο και τις σκωριάσεις.

Συμπεριφορά: Το myclobutanil χαρακτηρίζεται ως ουσία μεγάλης ανθεκτικότητας στο έδαφος και σημαντικής κινητικότητας, αφού έχει τιμή της παραμέτρου GUS ίση με 3,2 (βλ. πίνακα 11.5). Έχει πολύ μεγάλο χρόνο ημιζωής που πλησιάζει το ένα έτος (306 ημέρες) και μέτριο συντελεστή K_{oc} (500 - 517).

Αποτελέσματα – Ερμηνεία: Η ουσία myclobutanil βρέθηκε σε εδαφικά δείγματα από το σημείο δειγματοληψίας P3 στη θέση Πλατανούλια, σε καλλιέργεια αχλαδιού. Στο συγκεκριμένο αγροτεμάχιο η ουσία αυτή προσδιορίζεται σε σχεδόν σταθερές ποσότητες για όλη τη λεγόμενη καλλιεργητική περίοδο και δείχνει να εξαφανίζεται σχεδόν μετά την πάροδο του χειμώνα.

Είναι γνωστό πως το συγκεκριμένο μυκητοκτόνο χρησιμοποιείται περισσότερες από μία φορές κάθε καλλιεργητική περίοδο, σχεδόν κάθε χρόνο για τουλάχιστον μία πενταετία, σύμφωνα με στοιχεία του ίδιου του παραγωγού. Ταυτόχρονα χρησιμοποιούνται και άλλα μυκητοκτόνα τα οποία δεν ανιχνεύθηκαν.

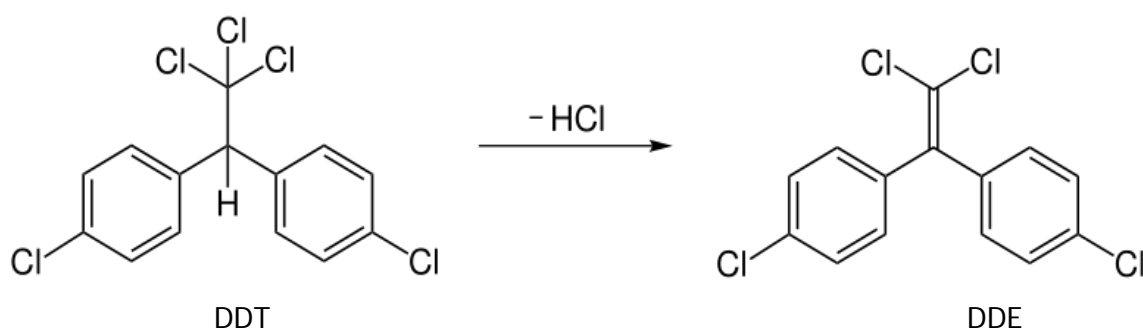
Η συμπεριφορά της ουσίας δεν μπορεί να ερμηνευθεί εξετάζοντας μόνο τις ιδιότητές της, λόγω της ιδιομορφίας των δενδροκαλλιεργειών (βλ. 11.5.2 παρακάτω) με την έννοια ότι δεν είναι γνωστό πότε έφτασε στο έδαφος μετά την εφαρμογή της. Σύμφωνα πάντως με το χρόνο παραμονής της αρχικά προσδιορισθείσας ποσότητας, η συμπεριφορά είναι συμβατή με τη βιβλιογραφία.

11.4.6 Organochlorines (metabolites) (οργανοχλωριωμένα) (μεταβολίτες)

Τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα έχουν πολύ μακρά ιστορία χρήσης σε όλο τον κόσμο. Είναι γνωστό ότι έχουν μεγάλη ανθεκτικότητα και για αυτό το λόγο παραμένουν και συσσωρεύονται στο περιβάλλον (εδάφη, ιζήματα, φυτά και ζώα) (Schäfer *et al* 2001). Χαρακτηριστικές ουσίες που περιλαμβάνονται στην κατηγορία είναι οι: DDT, γ-HCH, lindane, aldrin, endosulfan, endrin, heptachlor.

11.4.6.1 4,4'-DDE (pp-DDE)

Χρήση: Η ουσία αυτή είναι μεταβολίτης του πολύ γνωστού εντομοκτόνου DDT, μιας ουσίας που όταν είχε πρωτοεφαρμοστεί στις αρχές της δεκαετίας του 1940, θεωρήθηκε σχεδόν θαυματουργό γιατί εξολόθρευε τα κουνούπια σε περιοχές που μαστίζε η ελονοσία. Πολύ αργότερα, όταν άρχισαν να φαίνονται οι πρώτες επιπτώσεις του η γνώμη αυτή άρχισε να αλλάζει, ώσπου απαγορεύτηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1970.



Σχήμα 11.1: Η μετατροπή του DDT σε DDE.

Το DDE ανιχνεύεται ακόμη και σήμερα (*Gonzalez et al, 2010*) μετά από πολλές δεκαετίες απαγόρευσης της χρήσης του μητρικού υλικού. Αποτελεί ένα από τα σύγχρονα προβλήματα ρύπανσης (*Αλμπάνης, 2008*) που διαπιστώνεται, καθώς ανιχνεύεται σε φυσικά νερά ρυπαίνοντας ψάρια και είδη διατροφής που του δίνουν τη δυνατότητα να εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό προκαλώντας σοβαρές βλάβες της υγείας και αλλού.

Αποτελέσματα – Ερμηνεία: Στα σημεία που βρέθηκε το DDE, υπάρχουν μαρτυρίες των κατοίκων της περιοχής ή των ίδιων των παραγωγών που βεβαιώνουν τη χρήση του. Τα υπολείμματά του είναι σχεδόν σταθερά σε συγκεντρώσεις κάτω από 20 μg/kg, (εκτός από ελάχιστες εξαιρέσεις οι οποίες μάλλον οφείλονται στην αβεβαιότητα της μέτρησης) παρούσες σε όλα τα διαθέσιμα δείγματα των συγκεκριμένων σημείων. Αυτή η συμπεριφορά είναι φυσικά αναμενόμενη για ουσίες με τόσο μεγάλο χρόνο παραμονής.

11.4.7 Πυρεθρίνες

Σχολιάζουμε σε αυτό το σημείο σε αντιπαραβολή τις ιδιότητες των πυρεθρινών, που είναι ουσίες με αρκετά εκτεταμένη χρήση ως εντομοκτόνα σε διάφορες καλλιέργειες, κυρίως όμως στα σιτηρά.

Πρόκειται για ουσίες ελάχιστα υδατοδιαλυτές (σχεδόν καθόλου), με τεράστια τάση προσρόφησης από τα σωματίδια του εδάφους και σημαντικό ως μεγάλο χρόνο ημιζωής σε αυτό. Ταυτόχρονα έχουν μηδενική τάση προς έκπλυση. Όλα τα παραπάνω συνηγορούν στο χαρακτηρισμό τους ως μη πιθανούς ρυπαντές των υδάτων.

11.5 Συζήτηση επί των αποτελεσμάτων ανά καλλιέργεια

Θα εξετάσουμε στην παράγραφο αυτή τις καλλιέργειες που μας απασχόλησαν στην παρούσα εργασία, δίνοντας πληροφορίες σχετικές με τις συνήθειες των παραγωγών (δραστικές ουσίες και τρόποι εφαρμογής) αλλά και τις ουσίες που προσδιορίστηκαν, όπως και άλλες ουσίες που δεν αποτελούσαν στόχους στον παρόντα έλεγχο αλλά σύμφωνα με έρευνα της αγοράς χρησιμοποιούνται σε σημαντικές ποσότητες.

11.5.1 Μονοετείς καλλιέργειες

11.5.1.1 Βαμβάκι

Στην καλλιέργεια του βαμβακιού ανιχνεύσαμε σε εδαφικά δείγματα κατά κανόνα τη χρήση κυρίως προφυτρωτικών ζιζανιοκτόνων, μεμονομένων ή και σε συνδυασμό. Οι ουσίες που συναντήσαμε ήταν:

- ✓ Prometryn (triazine) μόνο, σε δείγματα των σημείων P4.B (1^ο έτος) και P2.
- ✓ Alachlor (chloroacetamide) μόνο σε δείγματα του σημείου P1.
- ✓ Prometryn (triazine) σε συνδυασμό με ethalfluralin (dinitroaniline) σε δείγματα του σημείου P6.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11° : ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΑΝΩ ΣΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

- ✓ Prometryn (triazine) σε συνδυασμό με trifluralin (dinitroaniline) σε δείγματα των σημείων P8.L, P8.S.

Οι δραστικές ουσίες με την πιο εκτεταμένη εφαρμογή στη συγκεκριμένη καλλιέργεια βρίσκονται στον κατάλογο των δραστικών ουσιών-στόχων της έρευνας.

Στη συγκεκριμένη καλλιέργεια είναι σχεδόν κανόνας η χρήση προφυτρωτικού ζιζανιοκτόνου με ψεκασμό γυμνού εδάφους ή και με συσσωμάτωση. Επίσης τα τελευταία χρόνια οι παραγωγοί προμηθεύονται αρκετά συχνά σπόρο επικαλυμένο με εντομοκτόνα (συνήθως terbufos), το οποίο αν υπάρχει θα βρίσκεται σε εδαφικά βάρη μεγαλύτερα από αυτά στα οποία τοποθετείται ο σπόρος. Στα δείγματά μας δεν έγινε αντιληπτή η παρουσία παρόμοιας ουσίας.

Στην ίδια καλλιέργεια κατά το τελευταίο στάδιο της ανάπτυξης του φυτού, γίνεται συνήθως η εφαρμογή φυτορυθμιστικών ουσιών για να σταματήσει η ανάπτυξη και να προκληθεί πτώση κάποιων φύλλων του φυτού και να διευκολυνθεί έτσι η συγκομιδή. Οι ουσίες που εφαρμόζονται για αυτή την περίπτωση είναι οι : meriquat, etherphon + cyclanilide. Η εφαρμογή γίνεται στο φύλλωμα του φυτού τις ημέρες που έχει σταματήσει το πότισμα ή λίγο πριν. Έτσι είναι σχεδόν σίγουρο ότι οι ουσίες αυτές δε φτάνουν στο έδαφος, ή φτάνουν σε μικρές ποσότητες. Στα εδαφικά δείγματά μας πάντως δεν ανιχνεύθηκε καμία από αυτές.

Πίνακας 11.7: Συγκεντρωτικός πίνακας με αναλυτικά ταξινομημένα στοιχεία των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα με καλλιέργεια βαμβακιού.

		Συγκεντρώσεις υπολειμμάτων σε µg/kg						ΣΥΝΟΛΟ
		0 – 9	10 – 99	100 – 199	200 – 500	500 - 999	≥ 1000	
1	Alachlor	16	15	3	1	1	0	36
2	Ethalfluralin	1	4	1	1	0	0	7
3	Prometryn	18	23	5	4	0	0	50
4	Trifluralin	9	7	3	8	10	4	41
5	Terbuthylazine	4	0	0	0	0	0	4
ΣΥΝΟΛΟ		48	49	12	14	11	4	138

Σημείωση 1: Τα στοιχεία του πίνακα 11.7 όπως και των πινάκων 11.8, 11.9 και 11.10 που ακολουθούν, δεν είναι απόλυτα σίγουρα με την έννοια της προέλευσης του υπολείμματος, ιδιαίτερα στις μικροσυγκεντρώσεις (από 1 ως 9 µg/kg) όπως είναι για παράδειγμα τα υπολείμματα του terbutylazine στον παραπάνω πίνακα. Μια ποσότητα δηλαδή μπορεί να βρίσκεται στον πίνακα των υπολειμμάτων για το βαμβάκι, αφού βρέθηκε σε δειγματοληψία μιας περιόδου κατά την οποία στο συγκεκριμένο αγροτεμάχιο είχαμε καλλιέργεια βαμβακιού. Αυτό δε σημαίνει όμως απαραίτητα ότι το συγκεκριμένο φυτοφάρμακο χρησιμοποιήθηκε στην καλλιέργεια αυτή. Μπορεί να πρόκειται για υπόλειμμα προηγούμενης καλλιέργειας. Εξαιρέση αποτελούν τα στοιχεία των σημείων P8.L και P8.S για την ουσία alachlor, όπου η προέλευση των υπολειμμάτων είναι προφανής λόγω των επιπέδων συγκέντρωσης σε συνδυασμό με την ιδιότητα της για μακροχρόνια παραμονή.

Σημείωση 2: Η ουσία 4,4'-DDE δεν αποδίδεται σε καμία καλλιέργεια στους πίνακες 11.4, 11.5, 11.6 και 11.7 αφού πρόκειται για μεταβολίτη μιας ουσίας που χρησιμοποιήθηκε πολλά χρόνια πριν.

Είναι ευνόητο ότι κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των φυτών γίνεται χρήση δραστικών ουσιών στην περίπτωση προσβολής από κάποιο έντομο ή μύκητα, όπως για παράδειγμα το καλοκαίρι του 2010, που παρουσιάστηκε τεράστιας έκτασης και έντασης προσβολή από «πράσινο σκουλήκι» σχεδόν σε ολόκληρο το νομό Λάρισας και σε κάποια σημεία του Νομού Καρδίτσας, το οποίο αποδείχθηκε μάλιστα πολύ ανθεκτικό στα συνηθισμένα εντομοκτόνα. Τις χρονιές του ελέγχου μας πάντως δεν υπήρξε τέτοιου είδους ανάγκη.

Λόγω του τρόπου εφαρμογής των ζιζανιοκτόνων, δηλαδή με ψεκασμό στο έδαφος προφυτρωτικά ή με συσσωμάτωση, η ανίχνευση των δραστικών ουσιών στα εδαφικά δείγματα είναι κατά το μεγαλύτερο ποσοστό βέβαιη. Γι' αυτό και όντως στον έλεγχό μας εντοπίστηκαν τα φυτοφάρμακα που είχαν εφαρμοστεί.

Άλλες ουσίες που εφαρμόζονται στην καλλιέργεια του βαμβακιού και δε βρίσκονται στον κατάλογο των δραστικών-στόχων της εργασίας αυτής, είναι:

- ✓ Ζιζανιοκτόνα: glyphosate, fluometuron, pymetrozine, pendimethalin, haloxyfop, fluazifop, propaquizafop.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11° : ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΠΑΝΩ ΣΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

- ✓ Εντομοκτόνα: diazinon, thiacloprid, imidacloprid, acetamiprid, carbofuran (ανιχνεύθηκε σε ίχνη), benfuracarb, dimethoate, methoneit, endosulfan, deltamethrin, thiodicarb,.
- ✓ Μυκητοκτόνα: captan, carbendazim, carboxin.

11.5.1.2 Καλαμπόκι

Στην καλλιέργεια του καλαμποκιού οι συνθήκες εφαρμογής είναι σχεδόν όμοιες με αυτές του βαμβακιού. Γίνεται δηλαδή χρήση προφυτρωτικών ζιζανιοκτόνων και μάλιστα με τον ίδιο τρόπο (ψεκασμός και/ή συσσωμάτωση). Οι ουσίες που συναντήσαμε στον παρόντα έλεγχο είναι:

- ✓ Συνδυασμός terbuthylazine (triazine) και acetochlor (chloroacetamide) σε δείγματα από τα σημεία P4.B (2^η χρονιά) και P4.K (1^η και 2^η χρονιά).
- ✓ Metolachlor (chloroacetamide) σε δείγματα από το σημείο P1.

Εξάλλου, ισχύει και εδώ όπως και στο βαμβάκι η διάθεση σπόρων επικαλυμμένων με εντομοκτόνα, που και σε αυτή την περίπτωση όμως δεν έγινε αντιληπτή στα εδαφικά δείγματα που αναλύθηκαν.

Το σχόλιο της προηγούμενης παραγράφου για την επιτυχία εντοπισμού των εφαρμοζόμενων ουσιών ισχύει και εδώ, αφού και εδώ οι δραστικές ουσίες εφαρμόζονται με τον ίδιο τρόπο, όπως σχολιάζεται και πιο πάνω.

Πίνακας 11.8: Συγκεντρωτικός πίνακας με αναλυτικά ταξινομημένα στοιχεία των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα με καλλιέργεια καλαμποκιού.

		συγκεντρώσεις υπολειμμάτων σε µg/kg						ΟΝΟΜΑ
		0 – 9	10 – 99	100 – 199	200 – 500	500 - 999	≥ 1000	
1	Acetochlor	4	9	1	1	0	0	15
2	S-Metolachlor	0	3	3	1	0	0	7
3	Prometryn	1	1	0	0	0	0	2
4	Terbuthylazine	5	8	6	0	0	0	19
5	Trifluralin	7	1	0	0	0	0	8
ΣΥΝΟΛΟ		17	22	10	2	0	0	51

Άλλες ουσίες που εφαρμόζονται στην καλλιέργεια του καλαμποκιού αλλά δε βρίσκονται στον κατάλογο των δραστικών-στόχων της εργασίας αυτής, είναι:

- ✓ Ζιζανιοκτόνα: glyphosate, pendimethalin, dicamba, fenoxarprop-P, foramsulfuron, rimsulfuron, isoxaflutole, sulcotrione, mesotrione.
- ✓ Εντομοκτόνα: carbofuran.
- ✓ Μυκητοκτόνα: captan.

11.5.1.3 Σιτάρι

Η καλλιέργεια του σιταριού είναι αρκετά διαφορετική από τις προηγούμενες δύο από την άποψη των κλιματολογικών συνθηκών κάτω από τις οποίες αναπτύσσεται, αφού είναι καθαρά χειμωνιάτικη. Με αυτή την έννοια υπάρχει μικρότερη ανάγκη για κάλυψη του φυτού με ζιζανιοκτόνα, αφού όταν αρχίζουν τα ζιζάνια να δημιουργούν πρόβλημα, το φυτό έχει ήδη αναπτυχθεί και δεν παρεμποδίζεται η ανάπτυξή του. Γι' αυτό το λόγο και με δεδομένη επίσης την ανάγκη ιδιαίτερα των τελευταίων χρόνων για περιορισμό των εξόδων, οι περισσότεροι παραγωγοί αποφεύγουν όσο γίνεται τη χρήση φυτοφαρμάκων. Εκτός βέβαια και αν παρουσιαστεί κάποιο σοβαρό πρόβλημα προσβολής από ασθένεια ή έντομο κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του φυτού.

Σε δείγματα από πέντε αγροτεμάχια που ελέγχθηκαν (σημεία P2, P7, P5.Σ, P8.L, P8.S) για τη συγκεκριμένη καλλιέργεια είχαμε σχετικά περιορισμένα υπολείμματα. Συγκεκριμένα βρέθηκαν:

- ✓ Ethalfluralin (dinitroaniline) στο σημείο P2.
- ✓ Trifluralin (dinitroaniline) + prometryn (triazine) στα σημεία P8.L και P8.S.

Στα δύο τελευταία σημεία οι συγκεκριμένες δραστικές είναι σίγουρο πως πρόκειται για υπολείμματα από την εφαρμογή τους στην προηγούμενη καλλιέργεια του βαμβακιού και γι αυτό αποδίδονται στον προηγούμενο πίνακα 11.4 που αναφέρεται στην καλλιέργεια του βαμβακιού.

Πίνακας 11.9: Συγκεντρωτικός πίνακας με αναλυτικά ταξινομημένα στοιχεία των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα με καλλιέργεια σιταριού.

		συγκεντρώσεις υπολειμμάτων σε µg/kg						ΟΝΟΜΑΣ ΣΥΝΟΛΟ
		0 - 9	10 – 99	100 – 199	200 – 500	500 - 999	≥ 1000	
1	Ethalfluralin	2	4	1	0	0	0	7
ΣΥΝΟΛΟ		2	4	1	0	0	0	7

Άλλες ουσίες που εφαρμόζονται σύμφωνα με την έρευνα αγοράς, στην καλλιέργεια του σιταριού αλλά δε βρίσκονται στον κατάλογο των δραστικών-στόχων της εργασίας αυτής, είναι:

- ✓ Ζιζανιοκτόνα: chlorsulfuron, diclofop-methyl, fenoxaprop-P-ethyl, 2,4-D, florasulam, MCPA, clodinafop, mecoprop-P.
- ✓ Εντομοκτόνα: πυρεθρίνες.
- ✓ Μυκητοκτόνα: carboxin, maneb.

11.5.2 Δενδροκαλλιέργειες

Οι δενδροκαλλιέργειες παρουσιάζουν μια σημαντική ιδιαιτερότητα που έχει να κάνει με τον τρόπο χρήσης των ουσιών και το ερώτημα που προκύπτει σχετικά με το αν τελικά οι ουσίες αυτές φτάνουν τελικά στο έδαφος ή όχι.

Είναι γνωστό ότι στις δενδροκαλλιέργειες εφαρμόζονται αρκετά φυτοφάρμακα τα οποία καλύπτουν σχεδόν όλη τη γκάμα των κατηγοριών, από ζιζανιοκτόνα μέχρι φυτορυθμιστικές ουσίες, και μάλιστα περισσότερες από μία φορά το χρόνο για κάθε μία από αυτές. Η αιτία βρίσκεται στην ευαισθησία των περισσότερων καρπών σε μύκητες και ασθένειες, έντομα και ζιζάνια. Οι περισσότερες όμως από τις ουσίες αυτές με εξαίρεση τα ζιζανιοκτόνα που είναι και σχετικά λιγότερα, εφαρμόζονται στο φύλλωμα των δένδρων και όχι στο έδαφος. Η εφαρμογή επίσης γίνεται κατά κανόνα σε ημέρες που δεν αναμένονται βροχές για να έχουν οι ουσίες το χρονικό περιθώριο για να δράσουν. Επιπλέον το πότισμα γίνεται συνήθως στη ρίζα του δένδρου με συστήματα στάγδην άρδευσης. Επομένως η πιθανότητα να φθάσουν οι δραστικές ουσίες στο έδαφος είναι περιορισμένος αν όχι μηδαμικός.

Σίγουρα κατά την εφαρμογή των φυτοφαρμάκων από τους παραγωγούς, ένα ποσοστό της ουσίας πιθανότατα θα βρεθεί έξω από το στόχο του παρασυρρόμενο είτε από τον αέρα ή λόγω σημειακού ατυχήματος ή για οποιοδήποτε άλλο λόγο, δεν είναι όμως ο κύριος όγκος της ουσίας. Η μεγαλύτερη ποσότητα μένει στο φύλλωμα και απορροφάται από αυτό με σκοπό την αντιμετώπιση των ασθενειών για τις οποίες χρησιμοποιήθηκε, διαφορετικά φωτοδιασπάται ή εξατμίζεται.

Τα παραπάνω διαφοροποιούν τις δένδροκαλλιέργειες από τις ετήσιες καλλιέργειες. Εδώ δηλαδή δυσκολευόμαστε να εκτιμήσουμε με βάση κάποια ευρήματα το πότε εφαρμόστηκε μια ουσία ή πότε και κατά ποιο ποσοστό κατέληξε στο έδαφος. Το μόνο που μπορούμε να κάνουμε είναι να εκτιμήσουμε τη συμπεριφορά της ουσίας που βρήκαμε από τη στιγμή που την εντοπίσαμε και μετά.

Στη μελέτη μας τα ευρήματα στις δένδροκαλλιέργειες είναι λίγα και μάλλον τυχαία όπως γίνεται φανερό και από τον πίνακα 11.7 που ακολουθεί.

Άλλες ουσίες που εφαρμόζονται σύμφωνα με την έρευνα αγοράς, στις δένδροκαλλιέργειες αλλά δε βρίσκονται στον κατάλογο των δραστικών-στόχων της εργασίας αυτής, είναι:

- ✓ Ζιζανιοκτόνα: glyphosate
- ✓ Εντομοκτόνα: acetamiprid, imidacloprid, thiacloprid, cypermethrin, alpha-cypermethrin, deltamethrin, azadirachtin, abamectin, carbaryl, fenoxycarb, indoxacarb, phosalone, phosmet, diazinon, dichlorvos, esfenvalerate, fenitrothion, thiamethoxam, methomyl, pyriproxyfen, pymetrozine, chlorothalonil, diflubenzuron, flufenoxuron, lufenuron, teflubenzuron, triflumuron.
- ✓ Μυκητοκτόνα: captan, dithianon, bupirimate, cyprodinil, fenarimol, flusilazole, penconazole, tebuconazole, thiophanate-methyl, thiram, ziram, carbendazim, mancozeb.

Πίνακας 11.10: Συγκεντρωτικός πίνακας με αναλυτικά ταξινομημένα στοιχεία των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δραστικών ουσιών-στόχων που βρέθηκαν σε εδαφικά δείγματα με δενδροκαλλιέργειες (αχλάδια – ροδάκινα).

		συγκεντρώσεις υπολειμμάτων σε µg/kg						ΟΝΟΜΑΣ
		0 - 9	10 – 99	100 – 199	200 – 500	500 - 999	≥ 1000	
1	Chlorpyrifos –	0	1	0	2	0	0	3
2	Myclobutanil	0	7	0	0	0	0	7
ΣΥΝΟΛΟ		0	8	0	2	0	0	10

11.6 Εκτίμηση κινδύνου ρύπανσης

Η εκτίμηση του κινδύνου από τη χρήση φυτοφαρμάκων στην αγροτική παραγωγή σχετίζεται με τους ακόλουθους παράγοντες:

- τις ουσίες που εντοπίζονται,
- που εντοπίζονται
- τη συχνότητα που εντοπίζονται
- τις ιδιότητες των ουσιών
- τις συγκεντρώσεις τους
- τις ιδιαιτερότητες της μορφολογίας και κλιματικών συνθηκών.

Μιλώντας γενικότερα και με βάση τα αποτελέσματα της έρευνάς μας όταν αυτά τα δούμε από τη σκοπιά των πέντε πρώτων παραγόντων, θα λέγαμε τα εξής:

- ✚ Οι ουσίες που εντοπίστηκαν σε σημαντικές συγκεντρώσεις σε εδαφικά δείγματα, είναι οι:

- ✓ Prometryn
- ✓ Terbutylazine
- ✓ Acetochlor
- ✓ Alachlor
- ✓ Trifluralin
- ✓ Ethalfluralin
- ✓ Chlorpyrifos
- ✓ Metolachlor

- ✚ Οι ουσίες που εντοπίστηκαν με τη μεγαλύτερη συχνότητα είναι οι:

- ✓ Prometryn
- ✓ Trifluralin
- ✓ Alachlor
- ✓ Terbutylazine

✚ Από τις παραπάνω ουσίες:

- ✓ μόνο το prometryn και κατά δεύτερο λόγο το terbutylazine (και γενικά οι τριαζίνες) μπορεί να αποτελούν κίνδυνο για ρύπανση των υπόγειων υδάτων. Το prometryn έχει μικρότερη τάση για έκπλυση από το terbutylazine, αλλά παρουσιάζει μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης και έχει μεγαλύτερη διαλυτότητα. Τελικά η παρουσία του prometryn στο νερό του Πηνειού της παρούσας εργασίας, έστω και σε μικρές συγκεντρώσεις, επιβεβαιώνει τις προβλέψεις.
- ✓ Τα trifluralin και ethalfluralin εμφανίζονται και συχνά και σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα εδάφη, αλλά η τάση τους (όπως και όλως των δινιτροανιλινών) για έκπλυση είναι ασήμαντη και γι' αυτό δεν ανιχνεύθηκαν στην υδατική φάση των δειγμάτων νερού.
- ✓ Τα alachlor, acetochlor, s-metolachlor βρίσκονται σε λίγες μόνο περιπτώσεις και η τάση τους προς έκπλυση είναι μέτρια.
- ✓ Το chlorpyrifos παρουσιάζεται σε εδαφικά δείγματα μόνο από ένα σημείο δειγματοληψίας και επίσης με αμελητέα τάση προς έκπλυση.

Όσον αφορά το 4,4'-DDE εμφανίζεται σε μεγάλο ποσοστό των δειγμάτων εδάφους (42,2%), αλλά και σε μικρές μικρές συγκεντρώσεις σε μία σχεδόν σταθερή ζώνη από 2 μέχρι 42 μg/kg, στις περισσότερες όμως περιπτώσεις η προσδιορισθείσα συγκέντρωση δεν ξεπερνά τα 30 μg/kg. Το πρόβλημα της ύπαρξής του είναι γνωστό εδώ και πολλά χρόνια. Όπως επίσης είναι γνωστή και οι ιδιότητες της ουσίας αυτής (μεγάλοι χρόνοι ημιζωής, βιοσυσσώρευση κλπ). Το μόνο παρήγορο στην περίπτωση αυτή είναι η πολύ μικρή ως ανύπαρκτη πιθανότητα για την ουσία αυτή να βρεθεί στην υδατική φάση του νερού και να τη ρυπάνει. Βρίσκεται βέβαια μέσω πολλών άλλων οδών στην τροφική αλυσίδα. Θα μπορούσε να ερευνήσει κανείς την ικανότητα εισόδου του στα πρωτογενή αγροτικά προϊόντα και να αξιοποιήσει τα αποτελέσματα συμβουλευοντας τους

παραγωγούς – κατόχους αγροτεμαχίων που παρουσιάζουν το πρόβλημα να αποφεύγουν κάποιες καλλιέργειες. Αυτό βέβαια μπορεί να αποτελέσει αντικείμενο άλλης εργασίας.

Συνοψίζοντας θα λέγαμε πως είναι δύσκολο να συμπεράνει κανείς αν υπάρχει κίνδυνος ή όχι μόνο από τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής, κι αυτό διότι στο έδαφος δεν υπάρχουν ποσοτικά όρια για υπολείμματα δραστικών ουσιών. Επομένως θα πρέπει να συνδυαστεί η παρουσία μιας ουσίας, η συγκέντρωσή της και η πιθανότητα έκπλυσής της για να εκτιμηθεί ο κίνδυνος ρύπανσης. Μόνο έτσι μπορούν να σχολιαστούν τα ευρήματα της έρευνας και αυτό έχει ήδη γίνει στις παραπάνω παραγράφους.

11.7 Τελικά συμπεράσματα

Στην έρευνα αυτή, όπως και σε κάθε έρευνα, είχαν αρχικά τεθεί κάποιοι στόχοι. Οι δύο πρώτοι στόχοι που αφορούν την εφαρμογή και επικύρωση των μεθόδων επιτεύχθηκαν με επιτυχία. Ειδικά στη διαδικασία της επικύρωσης, ικανοποιήθηκαν σχεδόν κατά 100% τα πολύ αυστηρά κριτήρια προτύπων μεθόδων (U.S. EPA).

Ο τρίτος στόχος που αφορούσε τη δειγματοληψία και ανάλυση είχε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Όσον αφορά τα ευρήματα στα εδαφικά δείγματα, αυτά είναι αρκετά και σε αριθμό ουσιών αλλά και σε ποσοστό εμφάνισης. Στα υδατικά δείγματα τα ευρήματα είναι πολύ λιγότερα γεγονός που αιτιολογείται και σε κάποιο βαθμό θα πρέπει να θεωρείται αναμενόμενο. Υπάρχουν ευρήματα μόνο για την ουσία prometryn σε τέσσερα δείγματα από τρία διαφορετικά σημεία δειγματοληψίας. Οι συγκεκριμένες κορυφές έχουν σχετικά χαμηλό ποσοστό επιβεβαίωσης (από 11% ως 27%). Επίσης θα πρέπει να ξαναπούμε ότι βρέθηκαν υπολείμματα μόνο σε δείγματα του δεύτερου έτους της δειγματοληψίας.

Κατά ένα μέρος το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ανομβρία του πρώτου χρόνου και στην αδυναμία λήψης δείγματος από τα μέσα Ιουνίου και έπειτα. Τα δείγματα των πρώτων μηνών του 2008 επιπλέον περιείχαν μεγάλες ποσότητες αιωρούμενων στερεών λόγω της πολύ χαμηλής παροχής του ποταμού. Ο παράγοντας αυτός είχε δύο επιπτώσεις. Η πρώτη είναι η συγκράτηση μέρους των ενδεχόμενων ρύπων που είναι προσροφημένα στα σωματίδια που

φιλτράρονται πριν τη διαδικασία της εκχύλισης και έτσι δεν εμφανίζονται στην υδατική φάση. Η δεύτερη επίπτωση είναι η μείωση του αποτελεσματικού όγκου των δειγμάτων, αφού στα περισσότερα από αυτά το φράξιμο των πόρων του δίσκου εκχύλισης καθιστούσε αδύνατη τη διέλευση των 1000 mL (χωρίς να φτάνει το μέγεθος αυτό σε όγκους μικρότερους από 750 ml) που χαρακτηρίζονται ως ικανοποιητικός όγκος για αξιόπιστη λειτουργία.

Ερμηνεύοντας τα αποτελέσματα θα λέγαμε ότι:

1. το έδαφος στην περιοχή της Θεσσαλίας είναι αρκετά επιβαρημένο κυρίως από ζιζανιοκτόνα. Τα επίπεδα των αρχικών εφαρμογών (τους πρώτους μήνες της ανάπτυξης των φυτών) που προσδιορίστηκαν σε εδαφικά δείγματα είναι στο μεγαλύτερο ποσοστό μέτρια (150 – 500 μg/kg) και σε λιγότερες περιπτώσεις υψηλά (>1000 μg/kg). Σε συνδυασμό όμως με τις ιδιότητες των δραστικών ουσιών-στόχων που βρίσκονται στο έδαφος, η επιβάρυνση του περιβάλλοντος γενικότερα μειώνεται αισθητά αφού οι πιο πολλές από αυτές δεν έχουν μεγάλη τάση έκπλυσης με εξαίρεση το prometryn και το terbuthylazine. Το prometryn τελικά επιβεβαιώνει τις προβλέψεις και όντως ανιχνεύεται και προσδιορίζεται σε ελάχιστα πάντως δείγματα νερών, σε ορισμένα από αυτά σε μη μετρήσιμες συγκεντρώσεις.
2. Εμφανίζεται μια σαφέστατη εποχιακή διακύμανση στα ευρήματα, με τους μήνες Μάιο ως και Αύγουστο να εμφανίζουν τις μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων στα εδάφη, κάτι που είναι εύκολα ερμηνεύσιμο αφού συνδέεται με την εφαρμογή των ουσιών στο έδαφος.
3. Το ίδιο συμβαίνει και στα υδατικά δείγματα, όπου τα μοναδικά ευρήματα υπάρχουν σε δείγματα των μηνών Μαΐου και Ιουνίου, λίγο μετά την εφαρμογή της ουσίας που εντοπίζεται.
4. Η ποιότητα των υδάτων του Πηνειού από την οπτική της ρύπανσης από αγροχημικές ουσίες που μπορούν να προσδιοριστούν με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας, βρίσκεται σε σχετικά ικανοποιητικά επίπεδα, αφού δεν παρατηρήθηκαν ούτε πολλές ουσίες, αλλά ούτε και μεγάλες συγκεντρώσεις.

Τα επόμενα βήματα της έρευνας θα μπορούσαν να περιλαμβάνουν:

- ✓ Επέκταση της δειγματοληψίας σε περιοχές με εντοπισμένη κάποια συγκεκριμένη και εντατική καλλιέργεια με έμφαση σε δενδροκαλλιέργειες

στοχεύοντας σε ανίχνευση και προσδιορισμό και άλλων κατηγοριών δραστικών ουσιών που εδώ εντοπίστηκαν σε μικρότερη κλίμακα καθώς αυτό επηρεάστηκε, πιθανότατα, και από τα σημεία δειγματοληψίας.

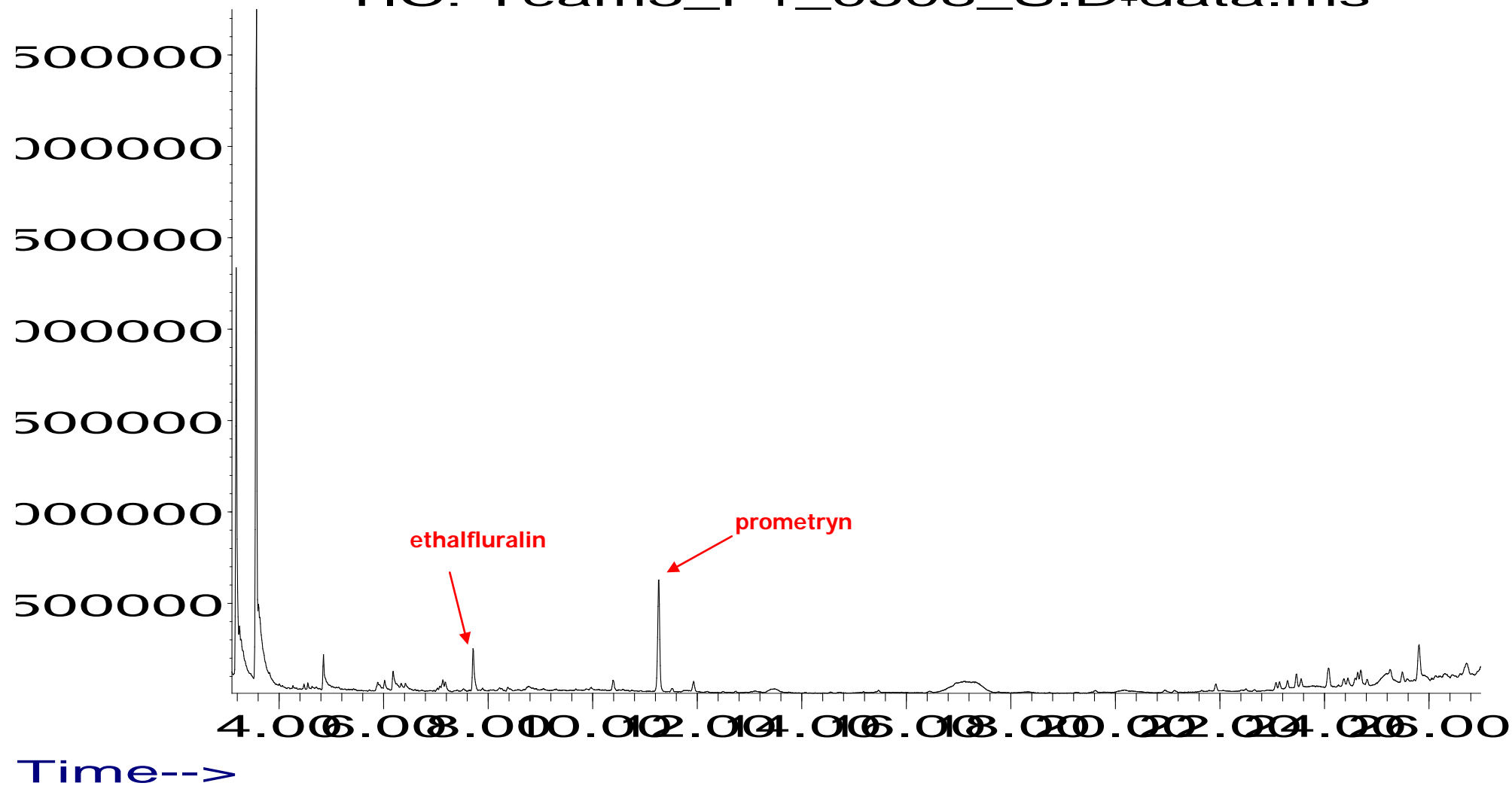
- ✓ Η δειγματοληψία σε αρδεύσεις με υψηλότερα σημεία υδροληψίας αλλά και σε τοπικά ρέματα που βρίσκονται κοντά σε σημεία εντατικής καλλιέργειας θα έδινε μια καλύτερη εικόνα της περιοχής.
- ✓ Άλλος ένας τομέας που θα μπορούσε να στραφεί η έρευνα, ο οποίος και θα έπρεπε να συνδυαστεί με συμβουλή-προτροπή προς τους παραγωγούς είναι ο έλεγχος για την ανίχνευση της ουσίας 4,4'-DDE σε προϊόντα που καλλιεργούνται σε αγροτεμάχια για τα οποία είναι γνωστό το πρόβλημα ύπαρξης υπολείμματος της ουσίας αυτής με στόχο την αποτροπή καλλιεργειών βρώσιμων προϊόντων στα αγροτεμάχια αυτά.
- ✓ Επέκταση της έρευνας για παρουσία της ουσίας 4,4'-DDE και σε μη παραποτάμιες εκτάσεις, ώστε να ερευνηθεί η πιθανή ύπαρξη ρύπανσης από τη συγκεκριμένη ουσία στην ευρύτερη περιοχή της Θεσσαλίας.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ

Abundance

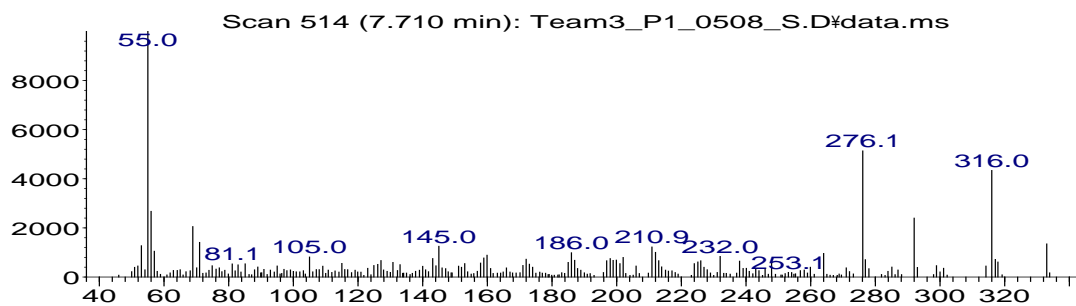
TIC: Team3_P1_0508_S.D\data.ms



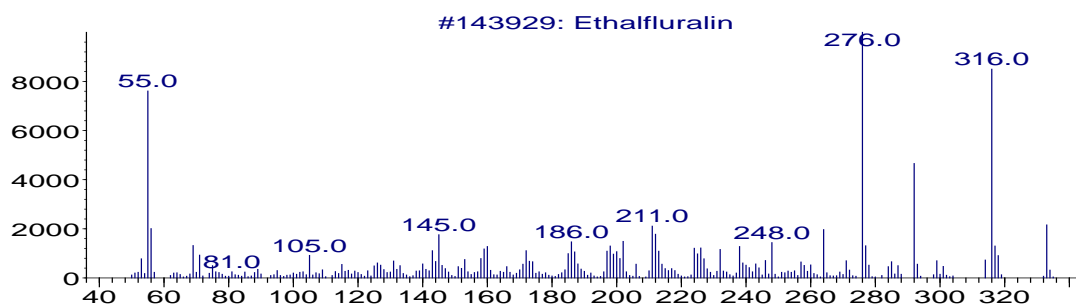
Γράφημα Π1.1: Χρωματογράφημα του δείγματος P6.0508.S (Σημείο P6. Παλαιόπυργος - Μάιος2008. Έδαφος).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Abundance



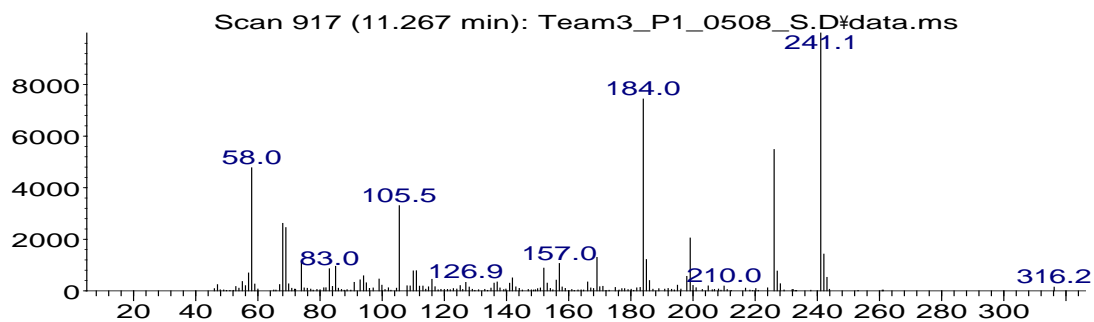
m/z-->
Abundance



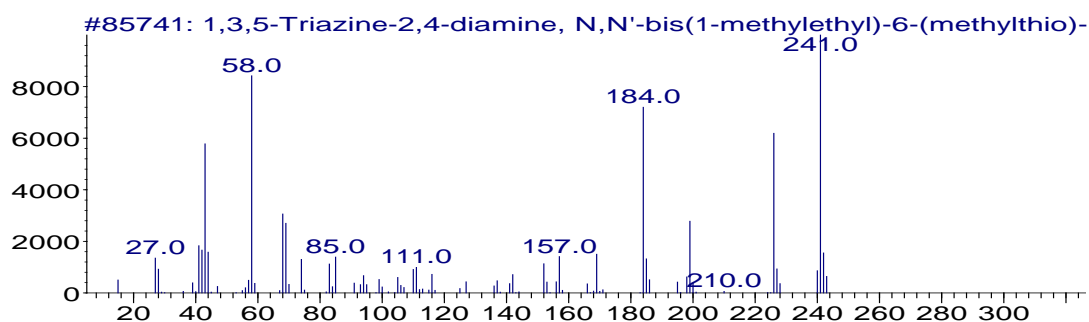
m/z-->

Γράφημα Π1.2: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστικής ουσίας ethalfluralin στο δείγμα P6.0508.S.

Abundance



m/z-->
Abundance

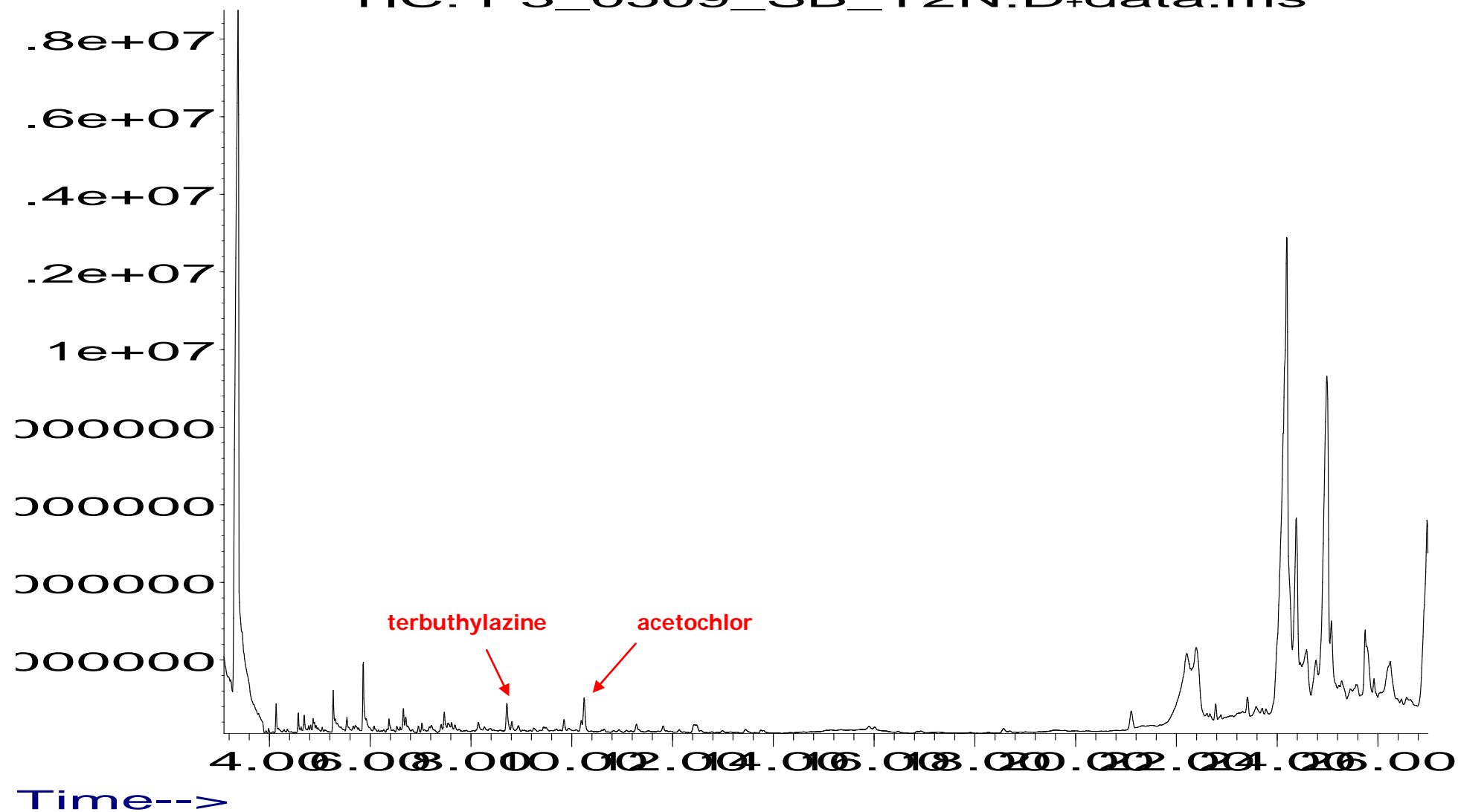


m/z-->

Γράφημα Π1.3: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστικής ουσίας prometryn στο δείγμα P6.0508.S.

Abundance

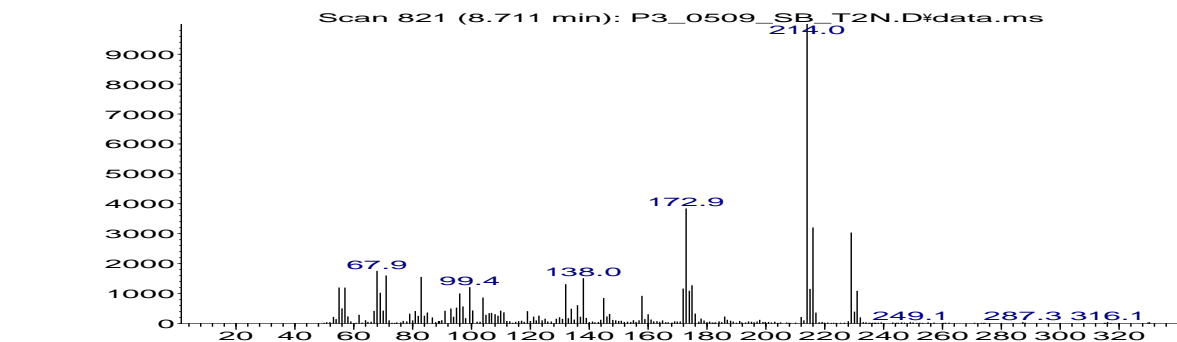
TIC: P3_0509_SB_T2N.D\data.ms



Γράφημα Π1.4: Χρωματογράφημα του δείγματος P4B.0509.S (Σημείο P4.B. Κουλούρι - Μάιος 2009. Έδαφος).

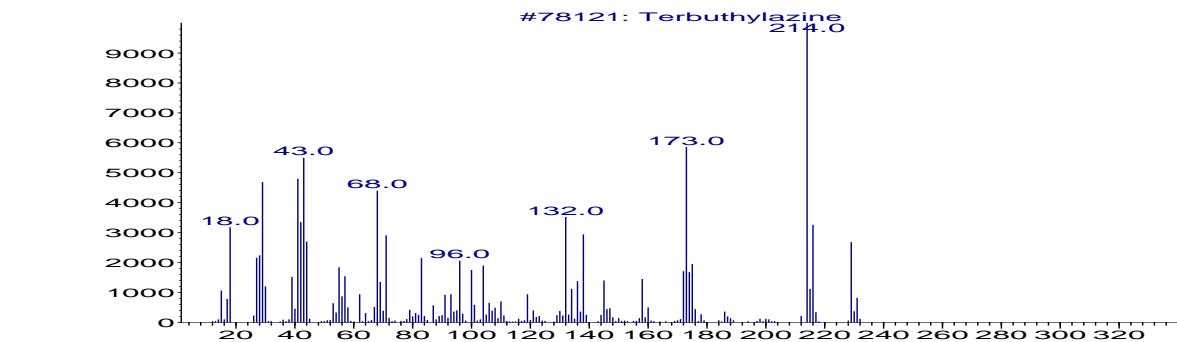
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Abundance



m/z-->

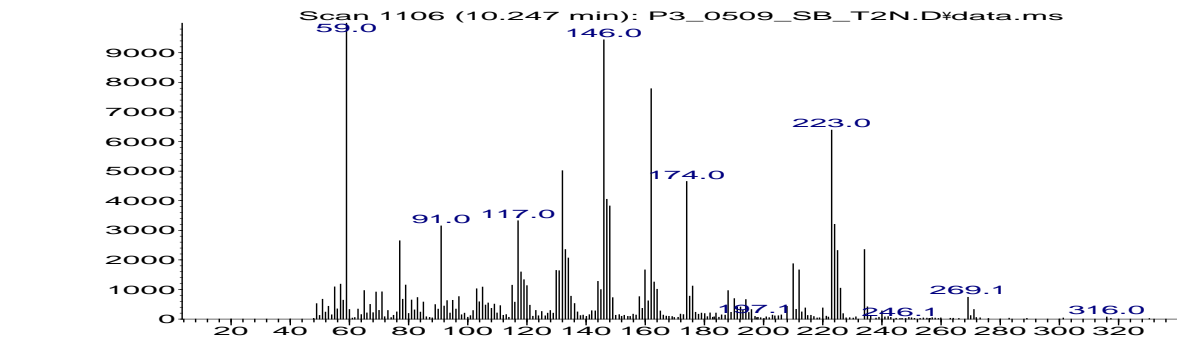
Abundance



m/z-->

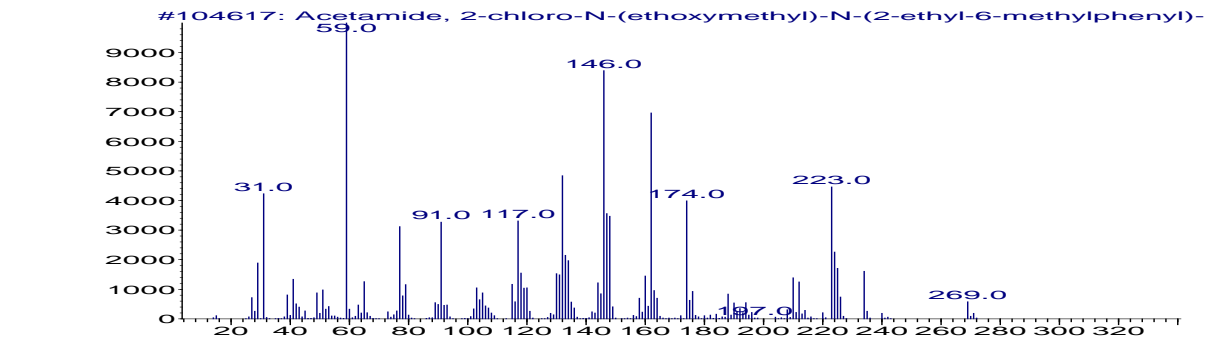
ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.5: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστικής ουσίας terbutylazine στο δείγμα P4B.0509.S.

Abundance



m/z-->

Abundance

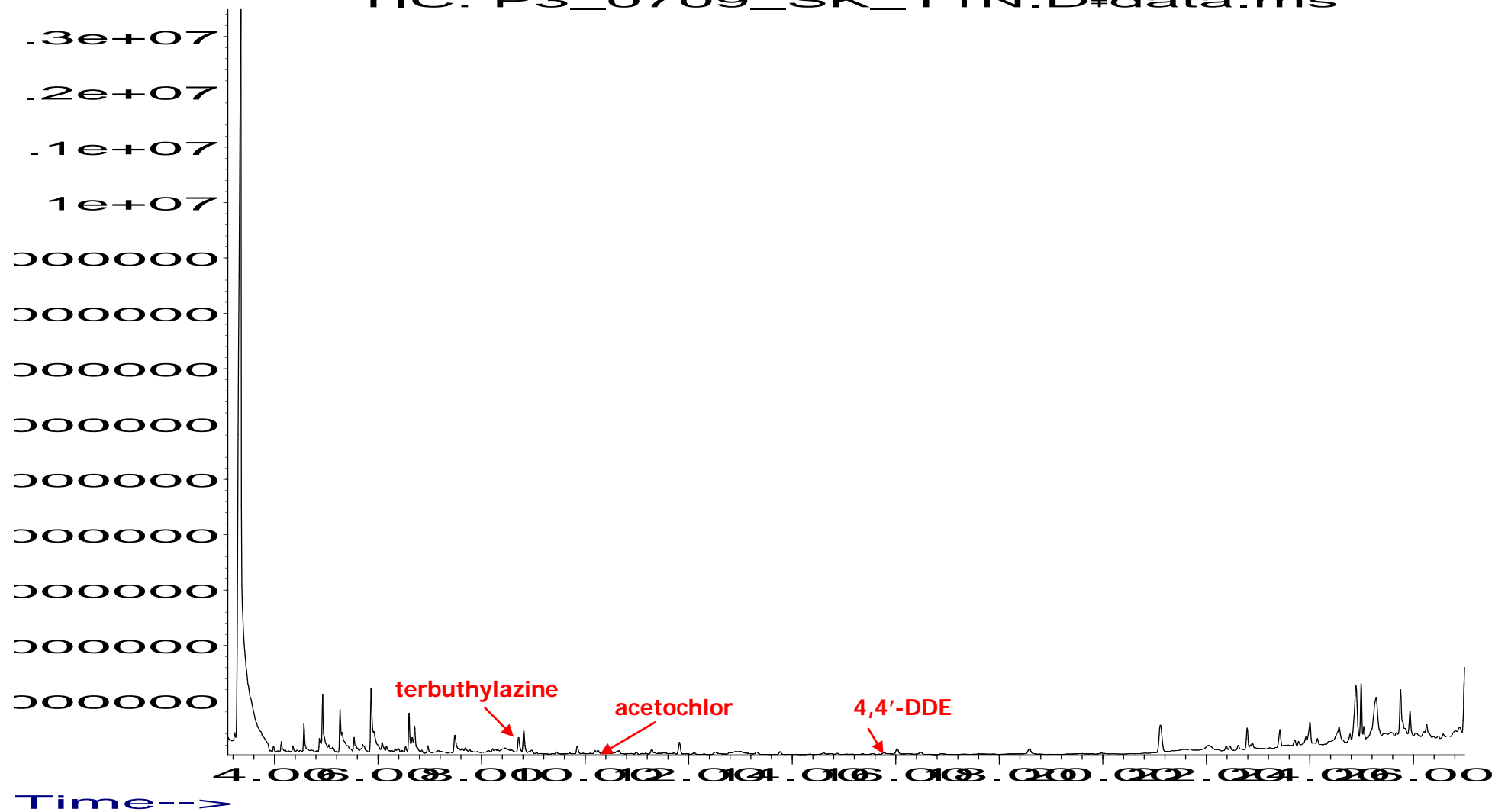


m/z-->

ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.6: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστικής ουσίας acetochlor στο δείγμα P4B.0509.S.

Abundance

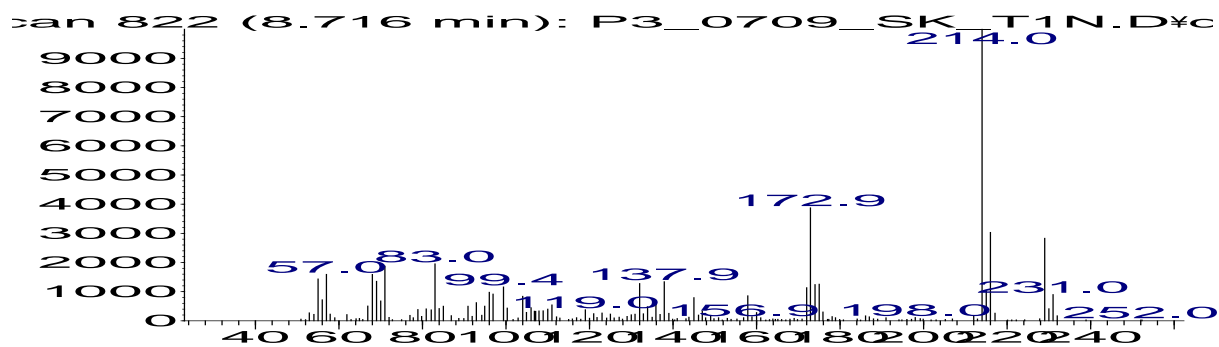
TIC: P3_0709_SK_T1N.D\data.ms



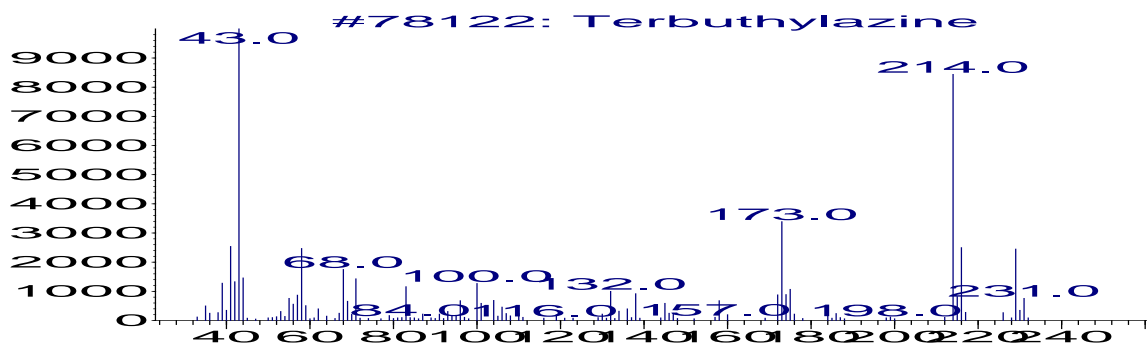
ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.7: Χρωματογράφημα του δείγματος P4K.0709.S (Σημείο P4.K. Κουλούρι - Ιούλιος 2009. Έδαφος).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Abundance



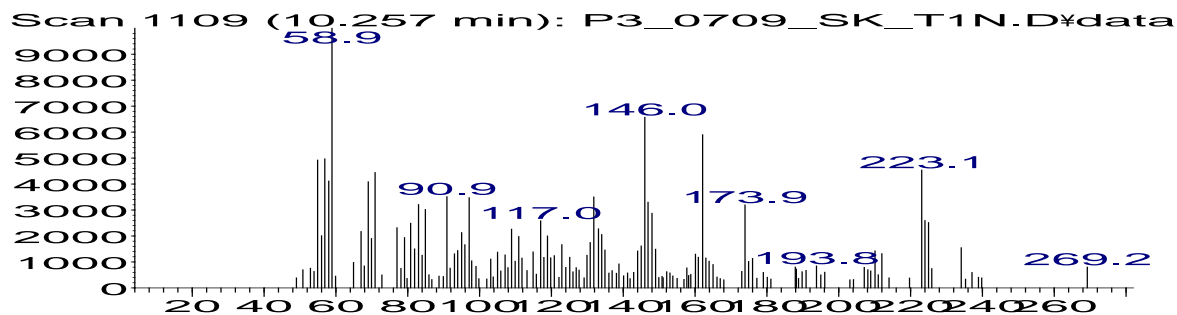
m/z-->
Abundance



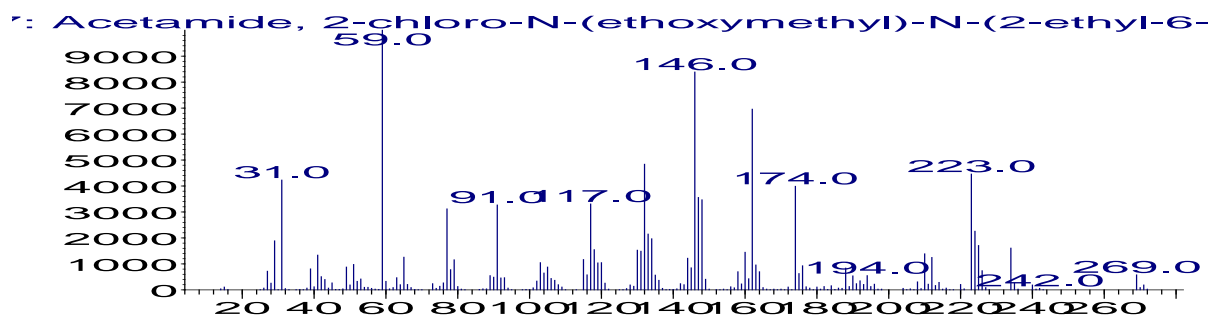
m/z-->

ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.8: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστικής ουσίας terbutylazine στο δείγμα P4K.0709.S.

Abundance



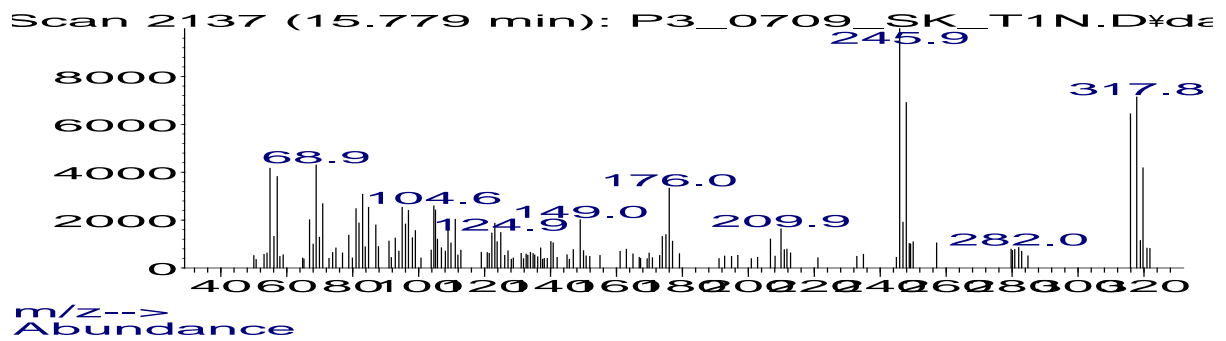
m/z-->
Abundance



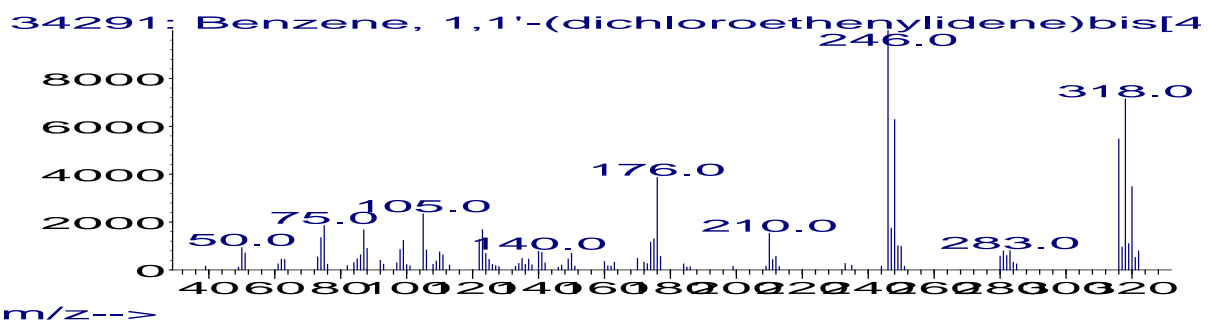
m/z-->

ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.9: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστικής ουσίας acetochlor στο δείγμα P4K.0709.S.

Abundance



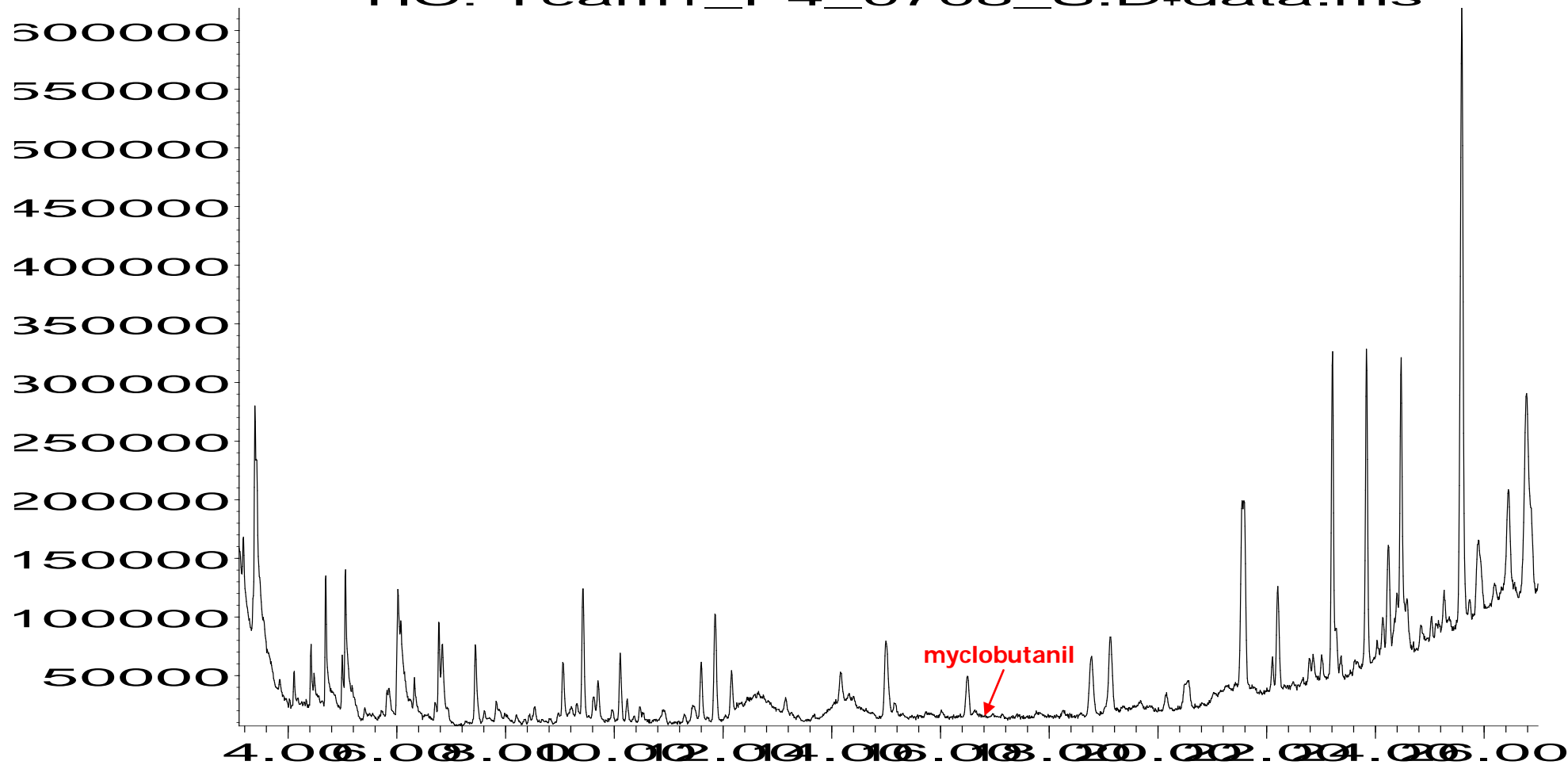
Abundance



ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.10: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστηκής ουσίας 4,4'-DDE στο δείγμα P4K.0709.S.

Abundance

TIC: Team1_P4_0708_S.D\data.ms

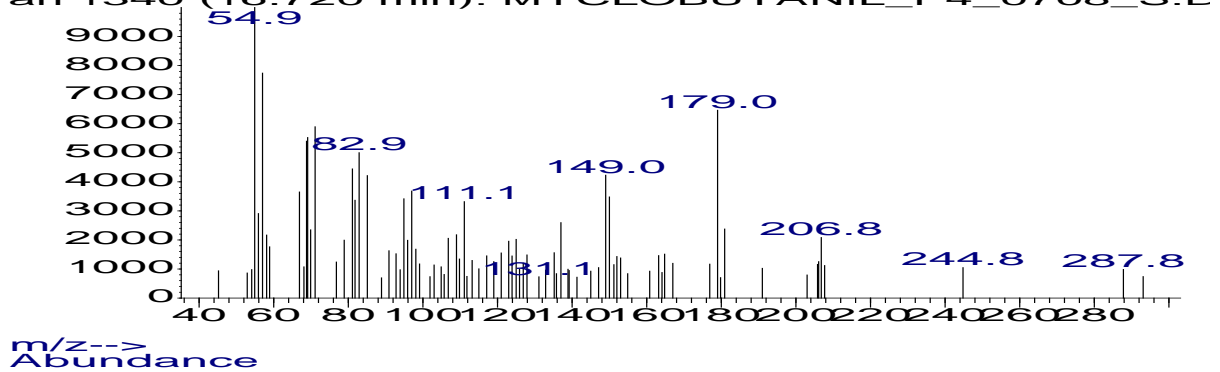
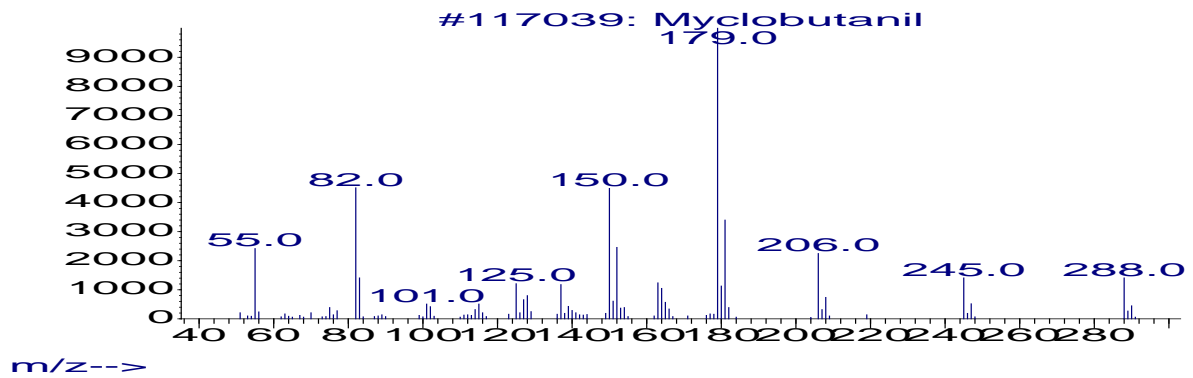


Time-->

ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.11: Χρωματογράφημα του δείγματος P3.0708.S (Σημείο P3. Πλατανούλια - Ιούλιος2008. Έδαφος).

Abundance

an 1340 (16.720 min): MYCLOBUTANIL_P4_0708_S.D

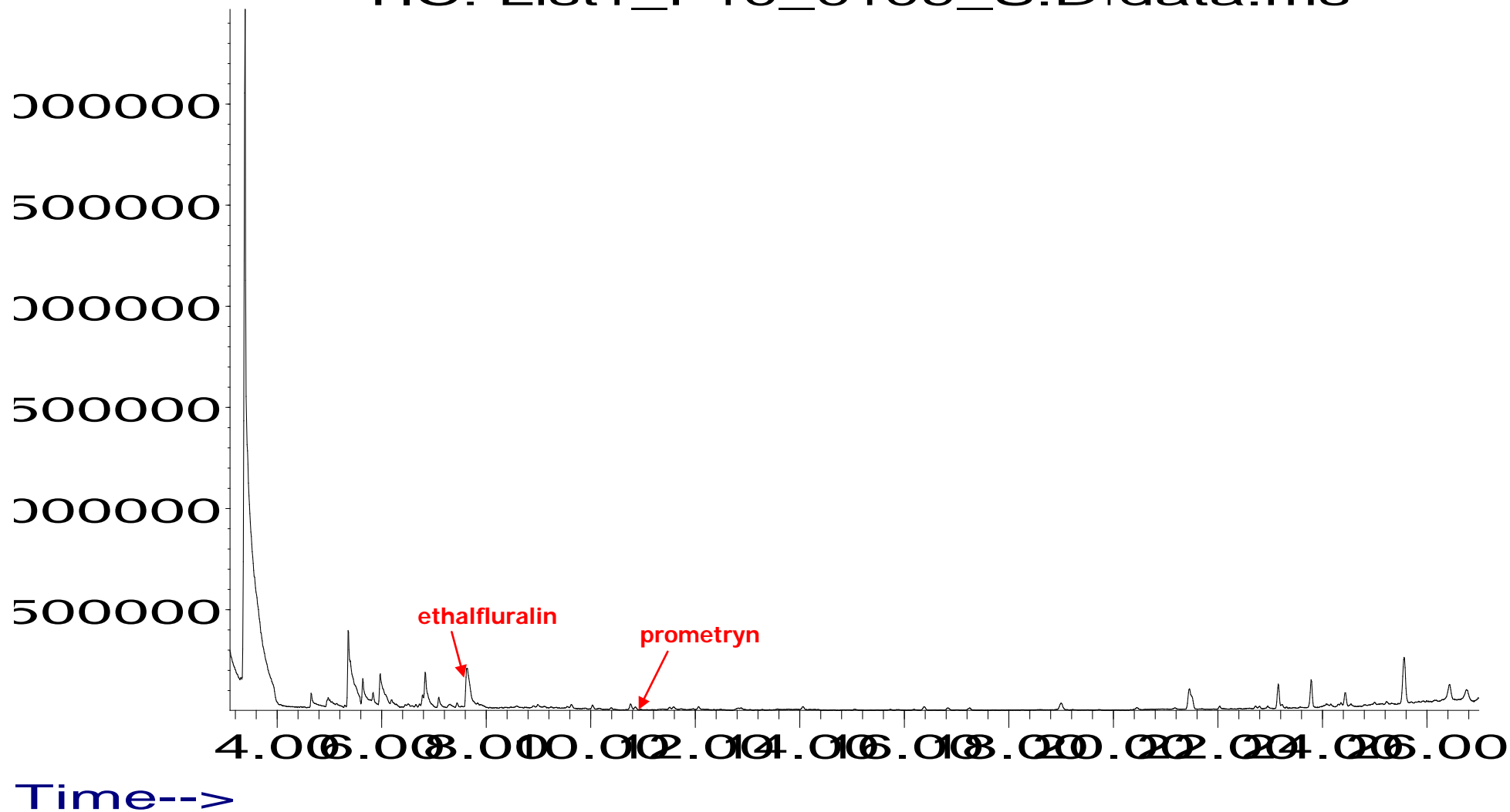
m/z-->
Abundance

m/z-->

ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.12: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστικής ουσίας myclobutanil στο δείγμα P3.0708.S.

Abundance

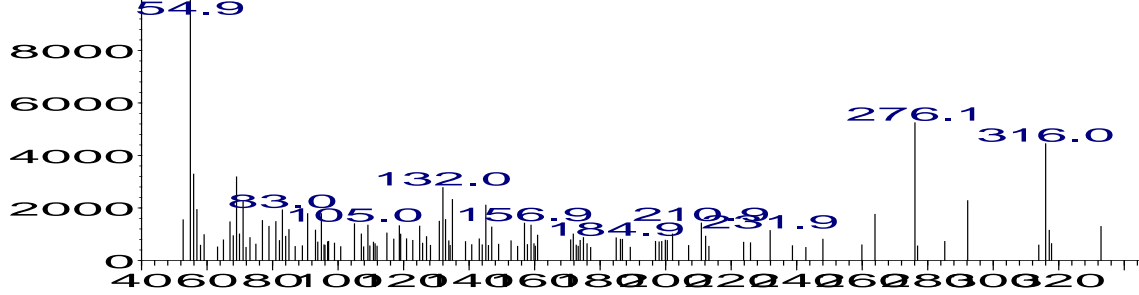
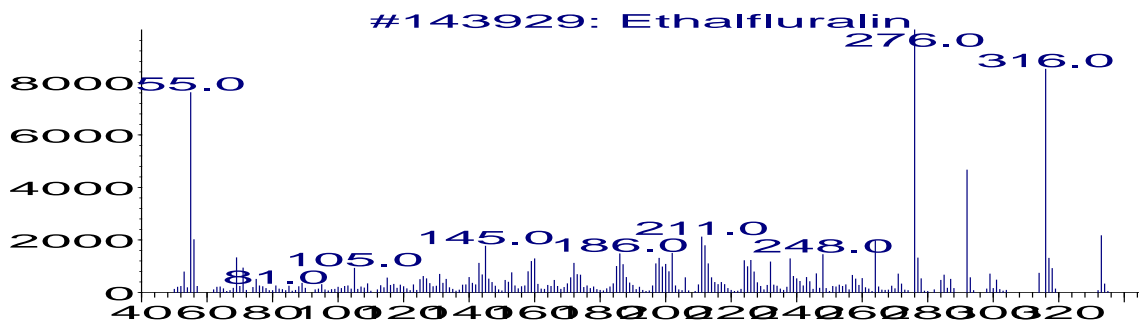
TIC: List1_P10_0109_S.D\data.ms



ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.13: Χρωματογράφημα του δείγματος P2.0109.S (Σημείο P2. Πηνειάδα - Ιανουάριος 2009. Έδαφος).

Abundance

Scan 477 (7.440 min): List1_P10_0109_S.D\data

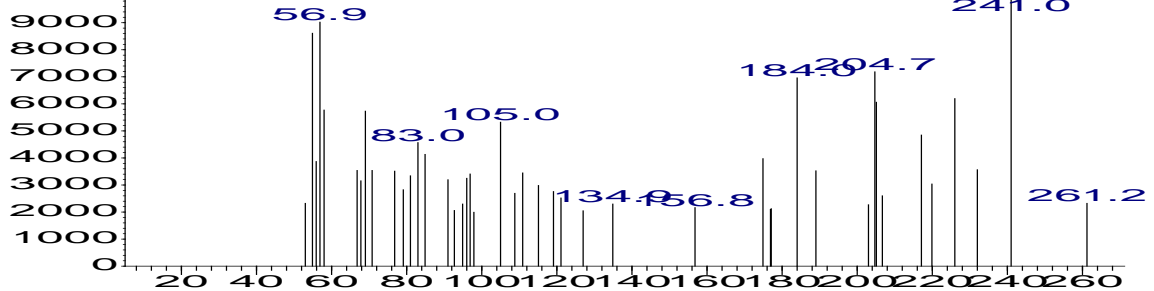
m/z-->
Abundance

m/z-->

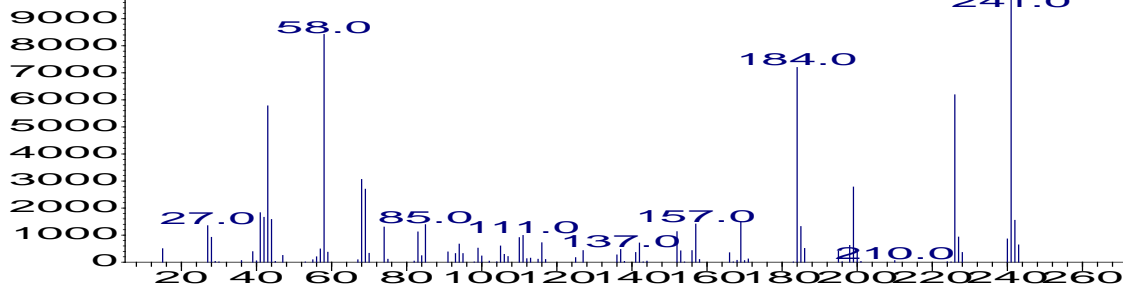
ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.14: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστικής ουσίας ethalfluralin στο δείγμα P2.0109.S.

Abundance

Scan 851 (10.875 min): List1_P10_0109_S.D\data.m

m/z-->
Abundance

H1: 1,3,5-Triazine-2,4-diamine, N,N'-bis(1-methylethyl)-6-

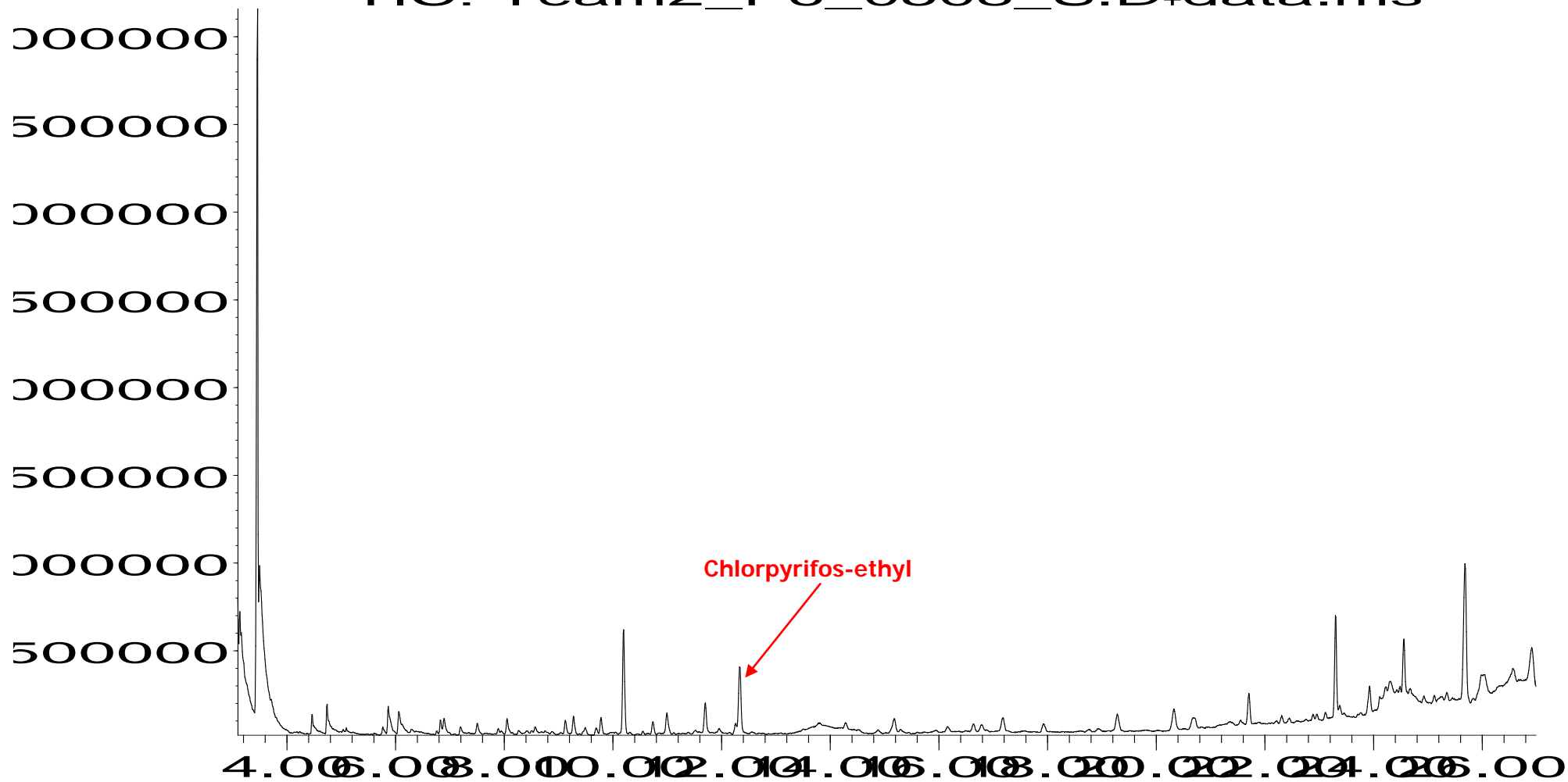


m/z-->

ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.15: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστικής ουσίας prometryn στο δείγμα P2.0109.S.

Abundance

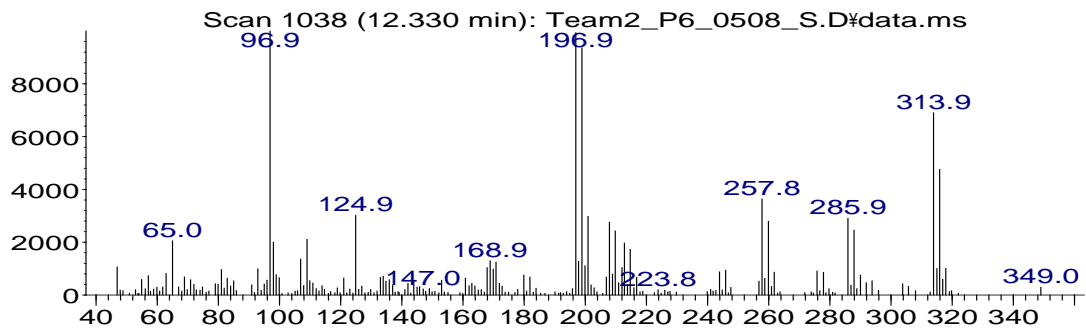
TIC: Team2_P6_0508_S.D\data.ms



Time-->

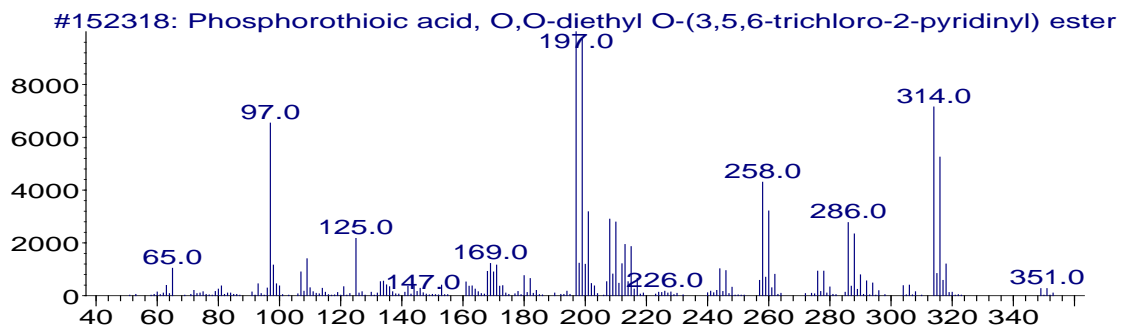
ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.16: Χρωματογράφημα του δείγματος P9.0508.S (Σημείο P9. Τύρναβος - Μάιος2008. Έδαφος).

Abundance



m/z-->

Abundance

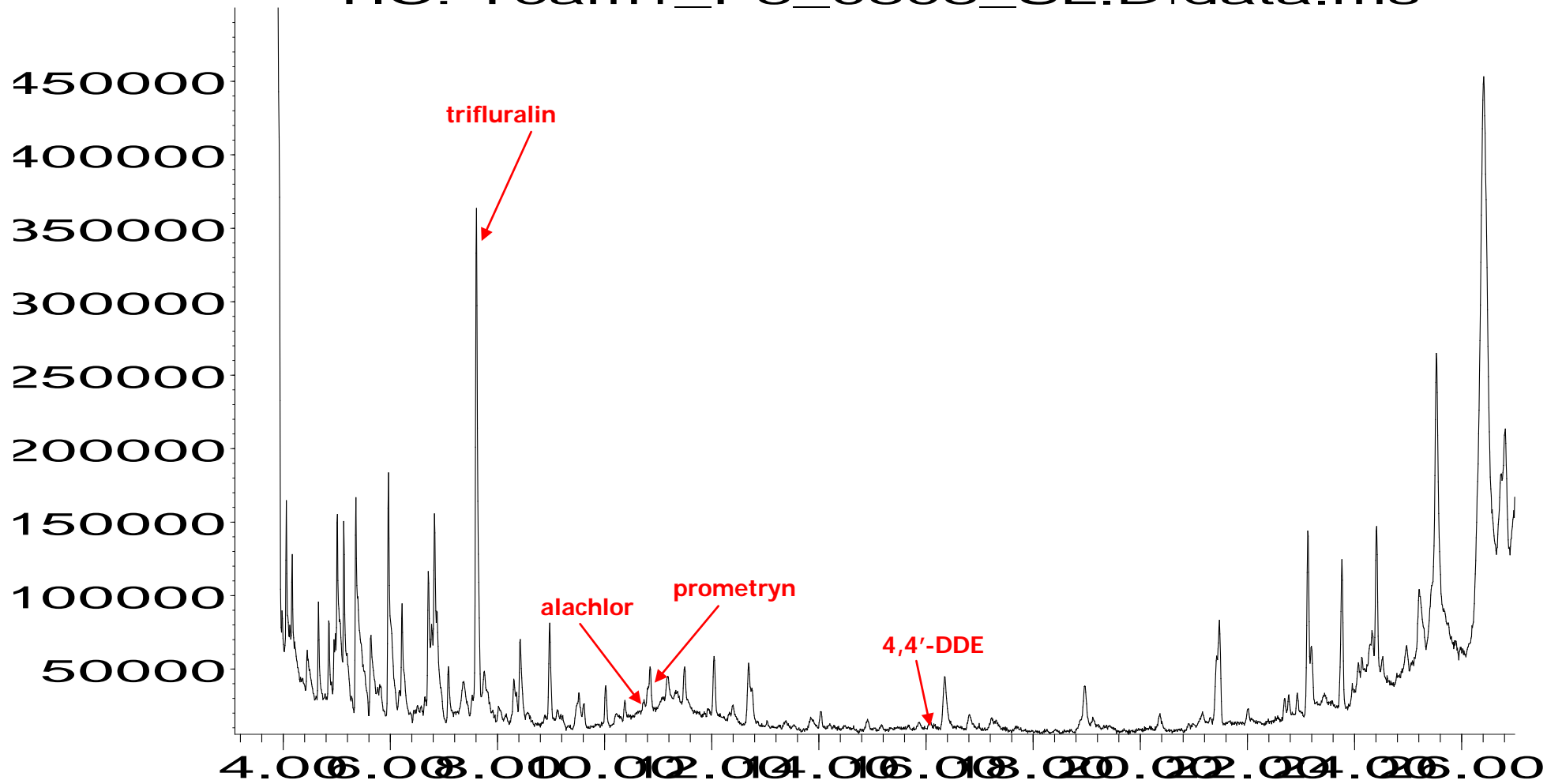


m/z-->

ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.17: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστηκής ουσίας chlorpyrifos - ethyl στο δείγμα P9.0508.S.

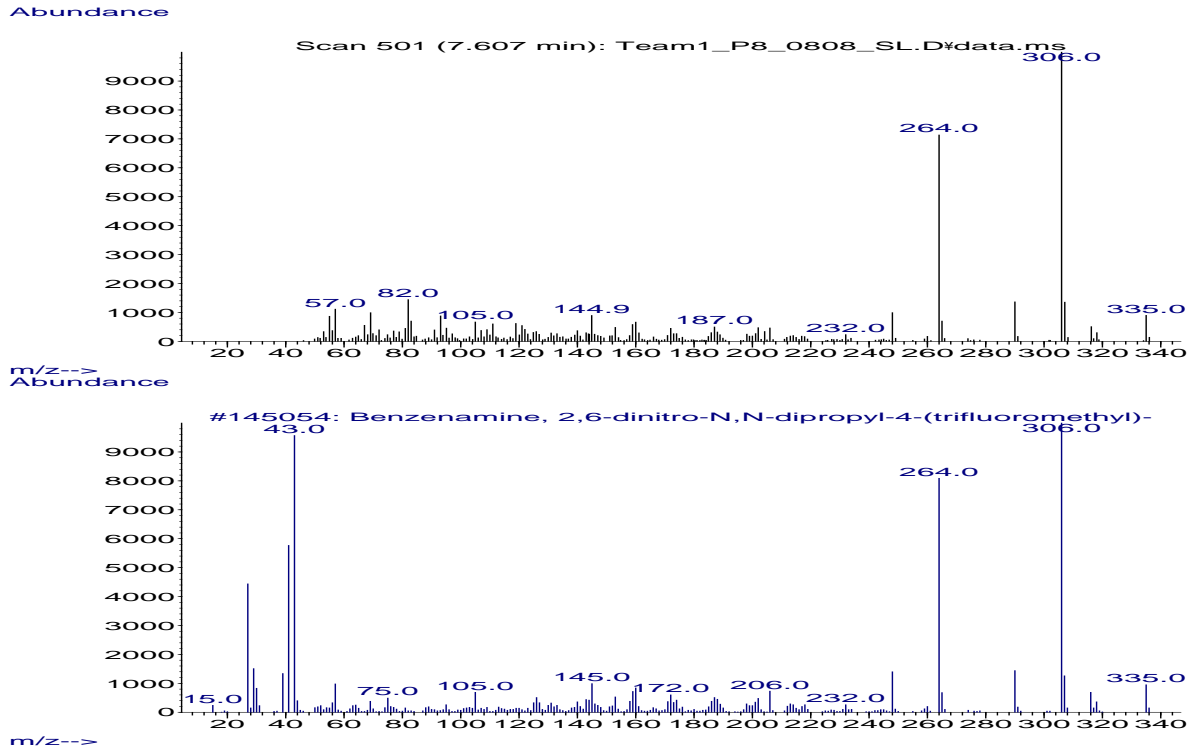
Abundance

TIC: Team1_P8_0808_SL.D\data.ms

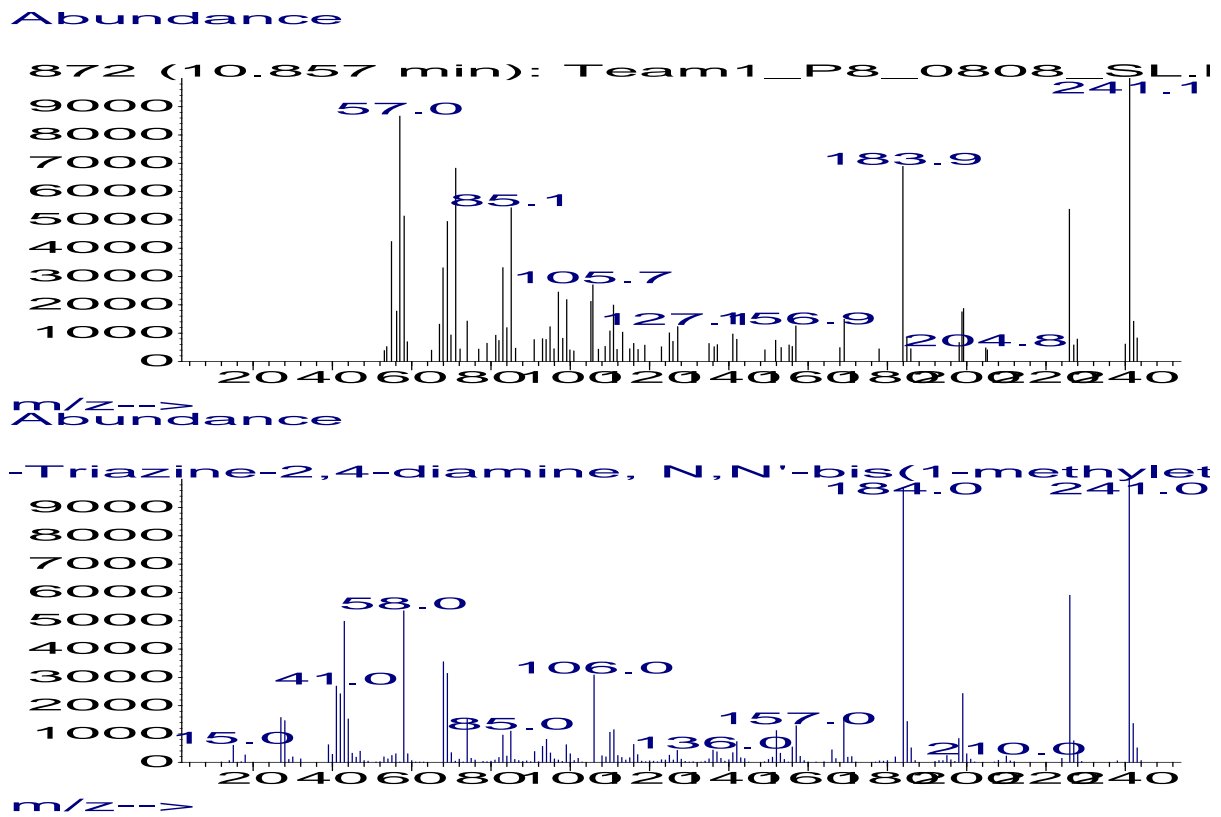


Time-->

ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.18: Χρωματογράφημα του δείγματος P8.L.0808.S (Σημείο P8L. Φάρσαλα - Αύγουστος 2008. Έδαφος).



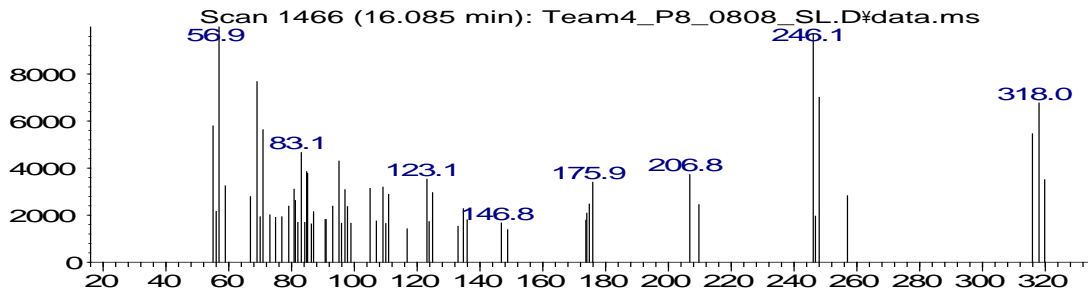
ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.19: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστικής ουσίας trifluralin στο δείγμα P8L.0808.S.



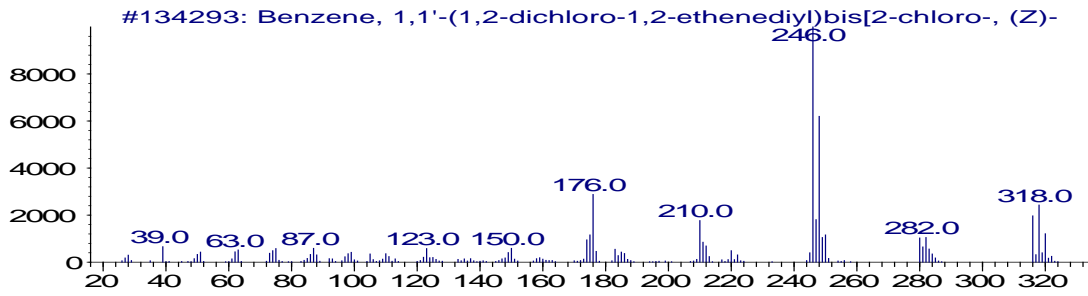
ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.20: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστικής ουσίας prometryn στο δείγμα P8L.0808.S.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Abundance



m/z-->
Abundance

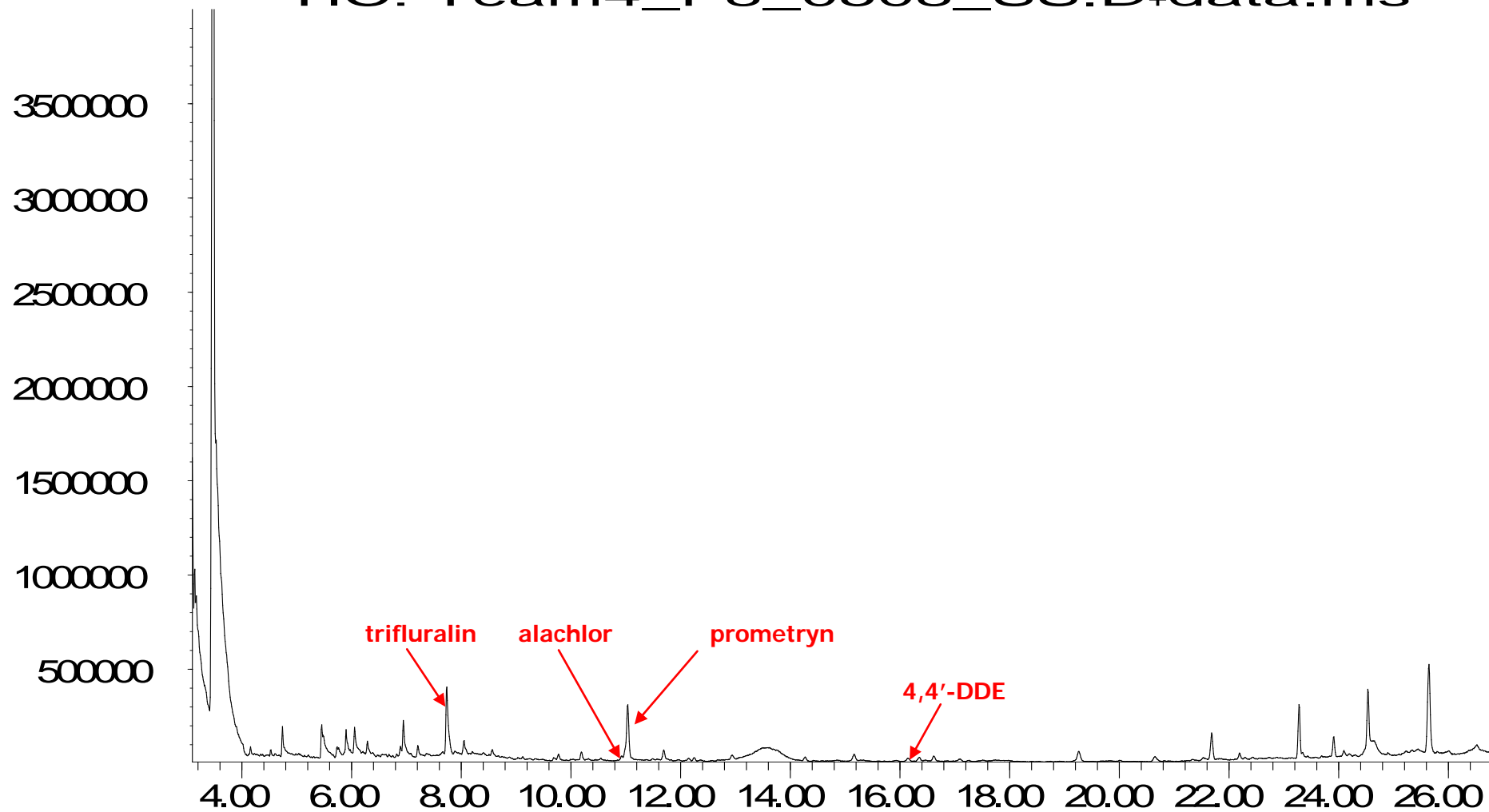


m/z-->

ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.21: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστηκής ουσίας 4,4'-DDE στο δείγμα P8L.0808.S.

Abundance

TIC: Team4_P8_0508_SS.D\data.ms

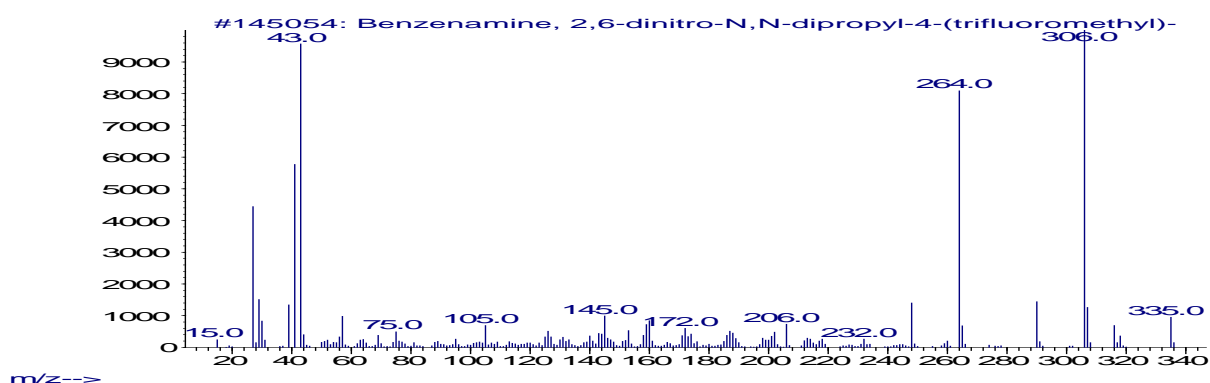
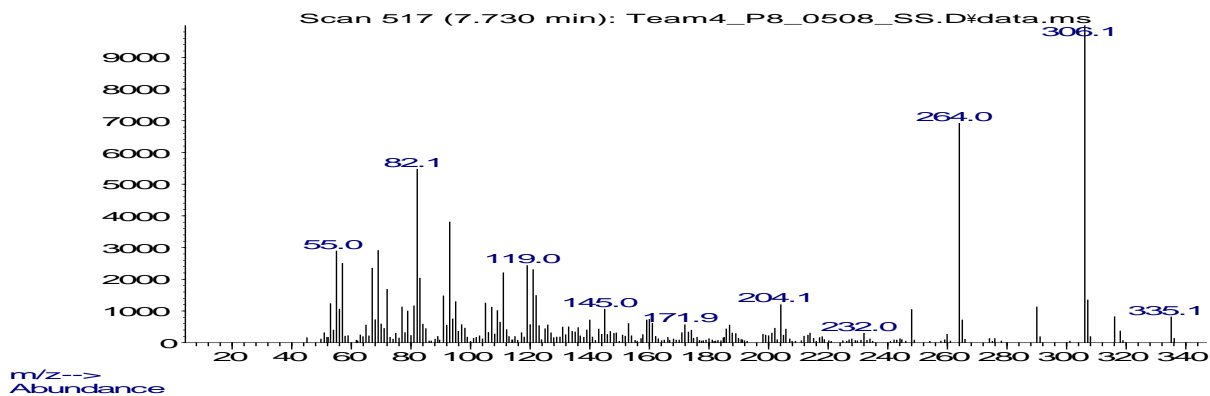


Time→

ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.22: Χρωματογράφημα του δείγματος P8S.0508.S (Σημείο P8.S. Φάρσαλα - Μάιος2008. Έδαφος).

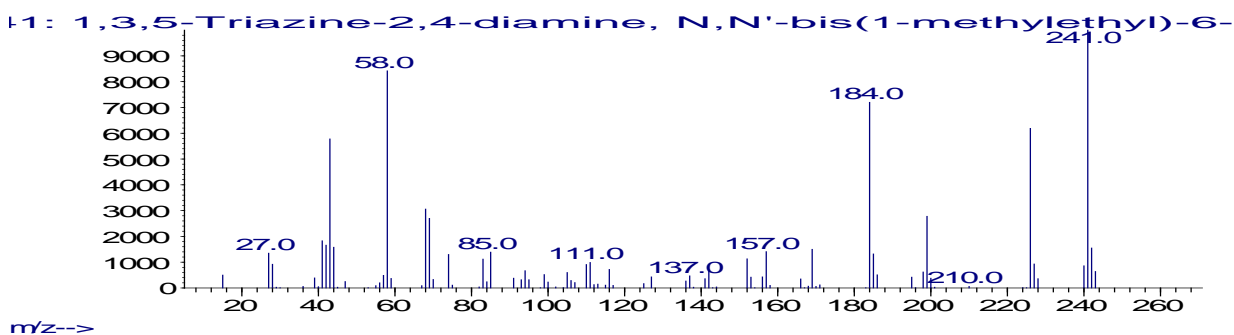
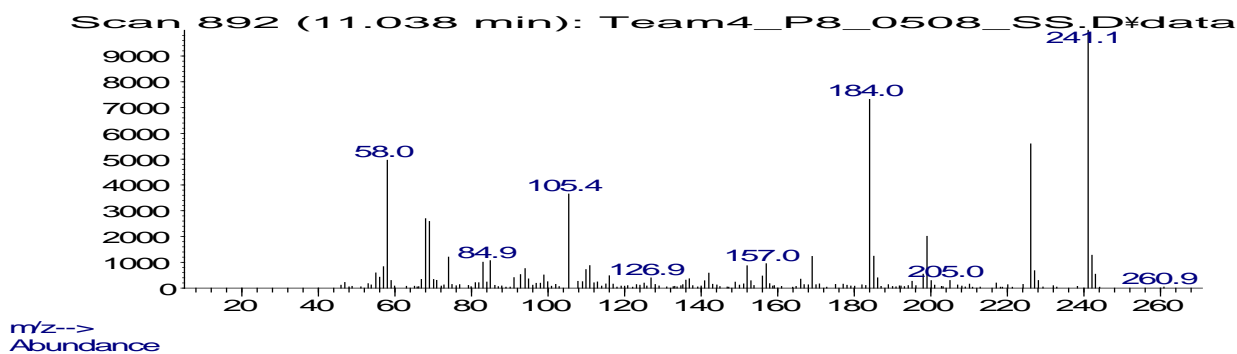
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Abundance



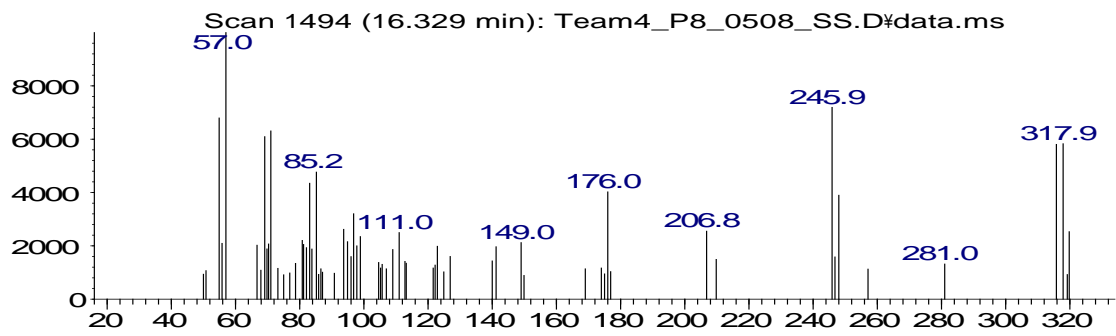
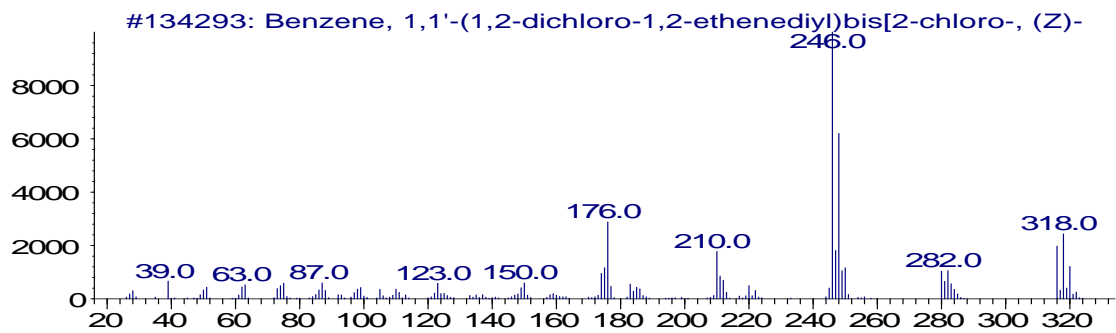
ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.23: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστικής ουσίας trifluralin στο δείγμα P8S.0508.S.

Abundance



ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.24: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστικής ουσίας prometryn στο δείγμα P8S.0508.S.

Abundance

m/z-->
Abundance

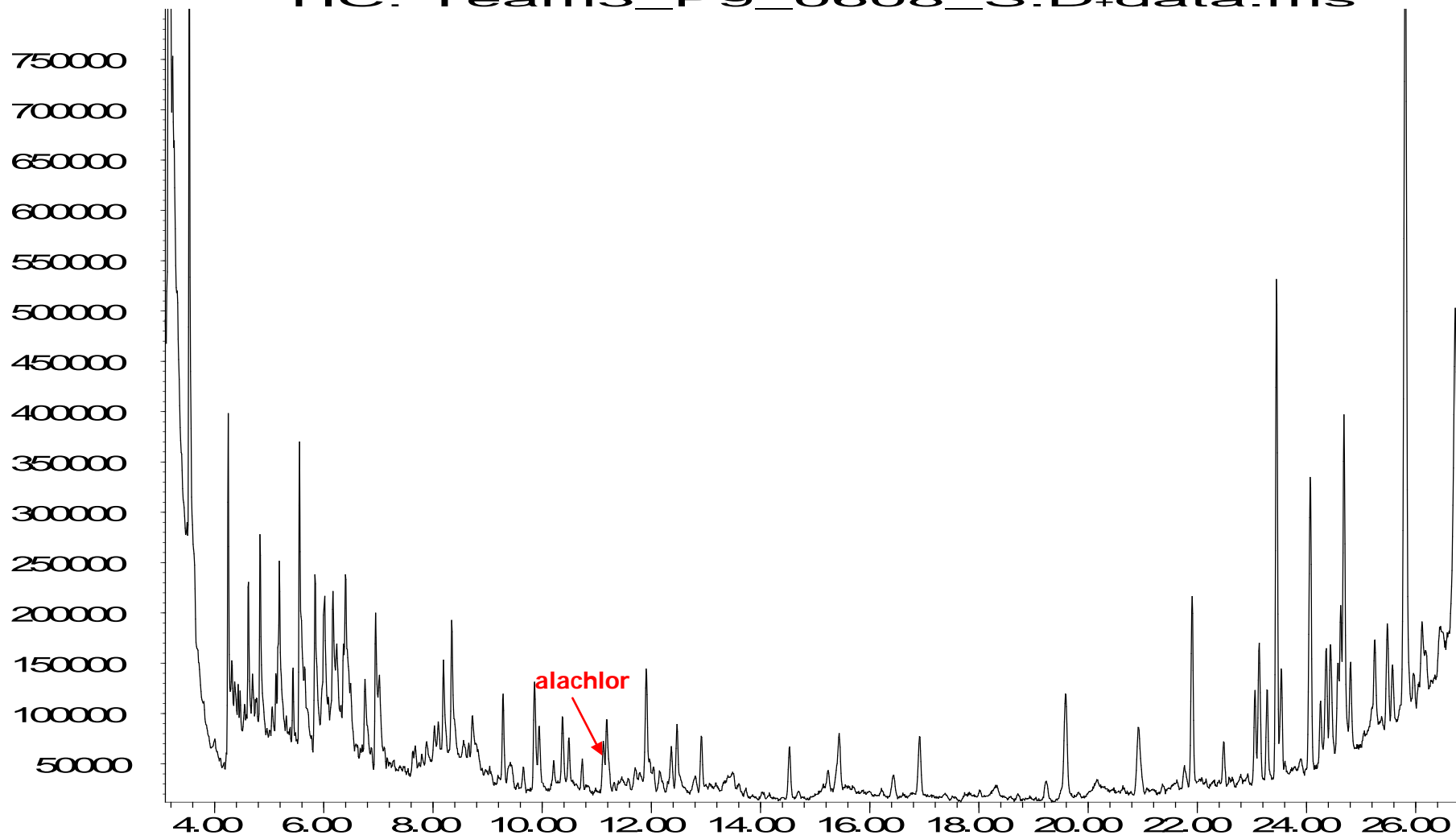
m/z-->

ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.25: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστηκής ουσίας 4,4'-DDE στο δείγμα P8S.0508.S.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Abundance

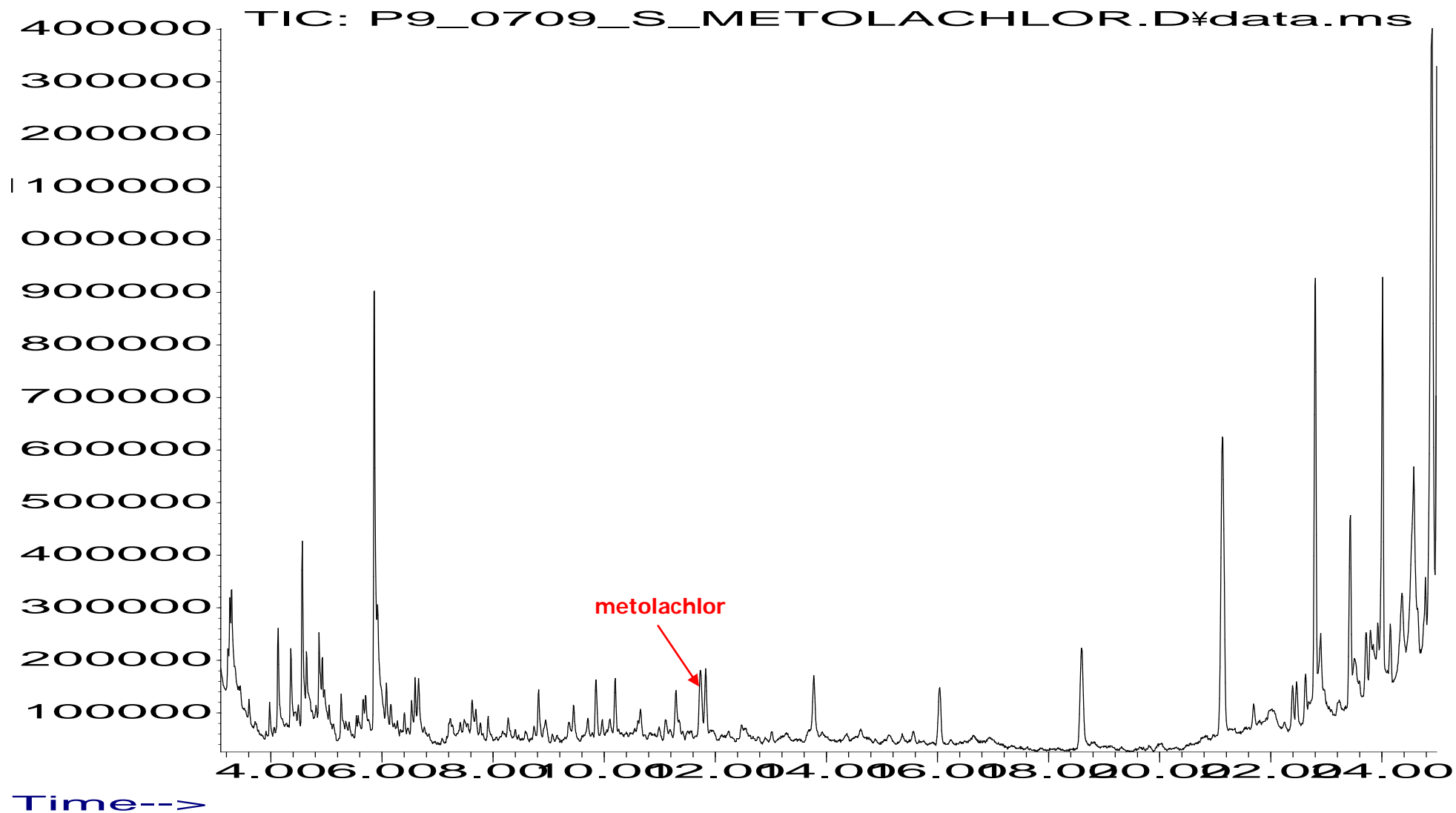
TIC: Team3_P9_0608_S.D\data.ms



Time→

ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.26: Χρωματογράφημα του δείγματος P1.0608.S (Σημείο P1. Σαρακήνα - Ιούνιος 2008. Έδαφος).

Abundance

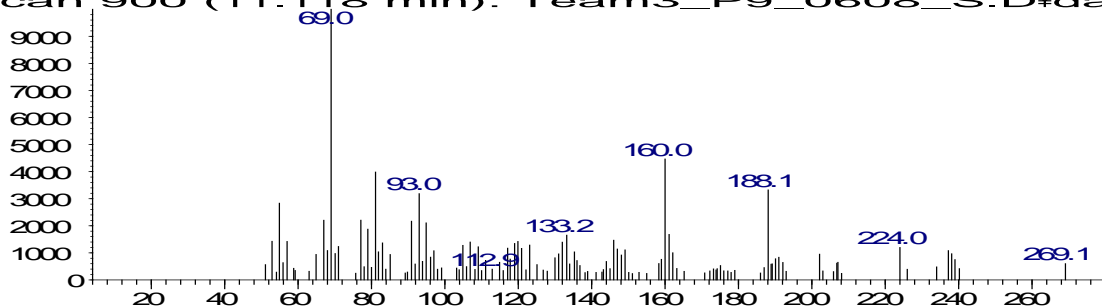


ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.27: Χρωματογράφημα του δείγματος P1.0709.S (Σημείο P1. Σαρακήνα - Ιούλιος 2009. Έδαφος).

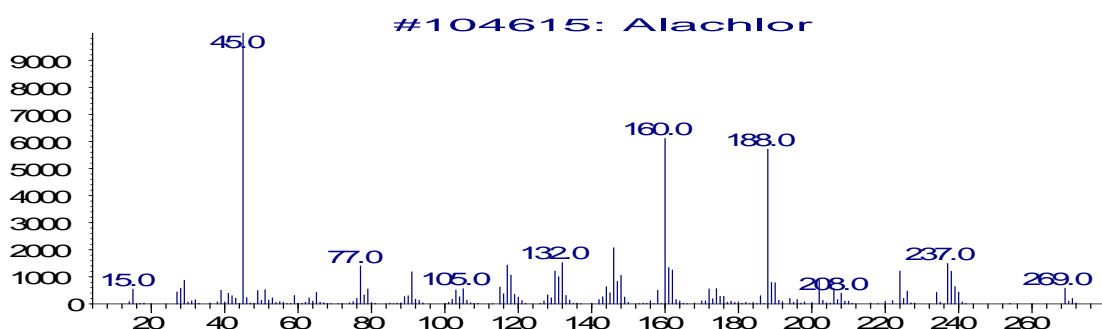
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Abundance

Scan 900 (11.118 min): Team3_P9_0608_S.D\data



m/z-->
Abundance

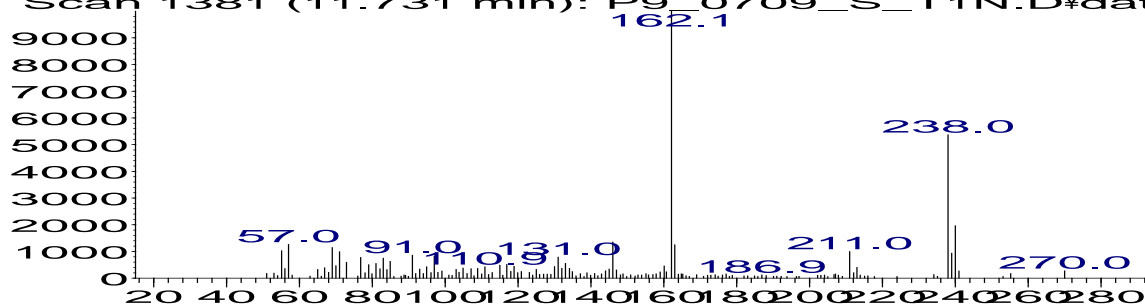


m/z-->

ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.28: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστικής ουσίας alachlor στο δείγμα P1.0608.S.

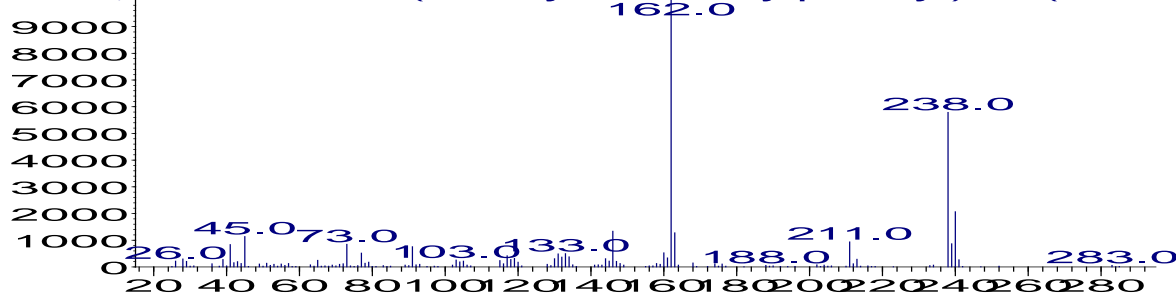
Abundance

Scan 1381 (11.731 min): P9_0709_S_T1N.D\data.



m/z-->
Abundance

tamide, 2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-met

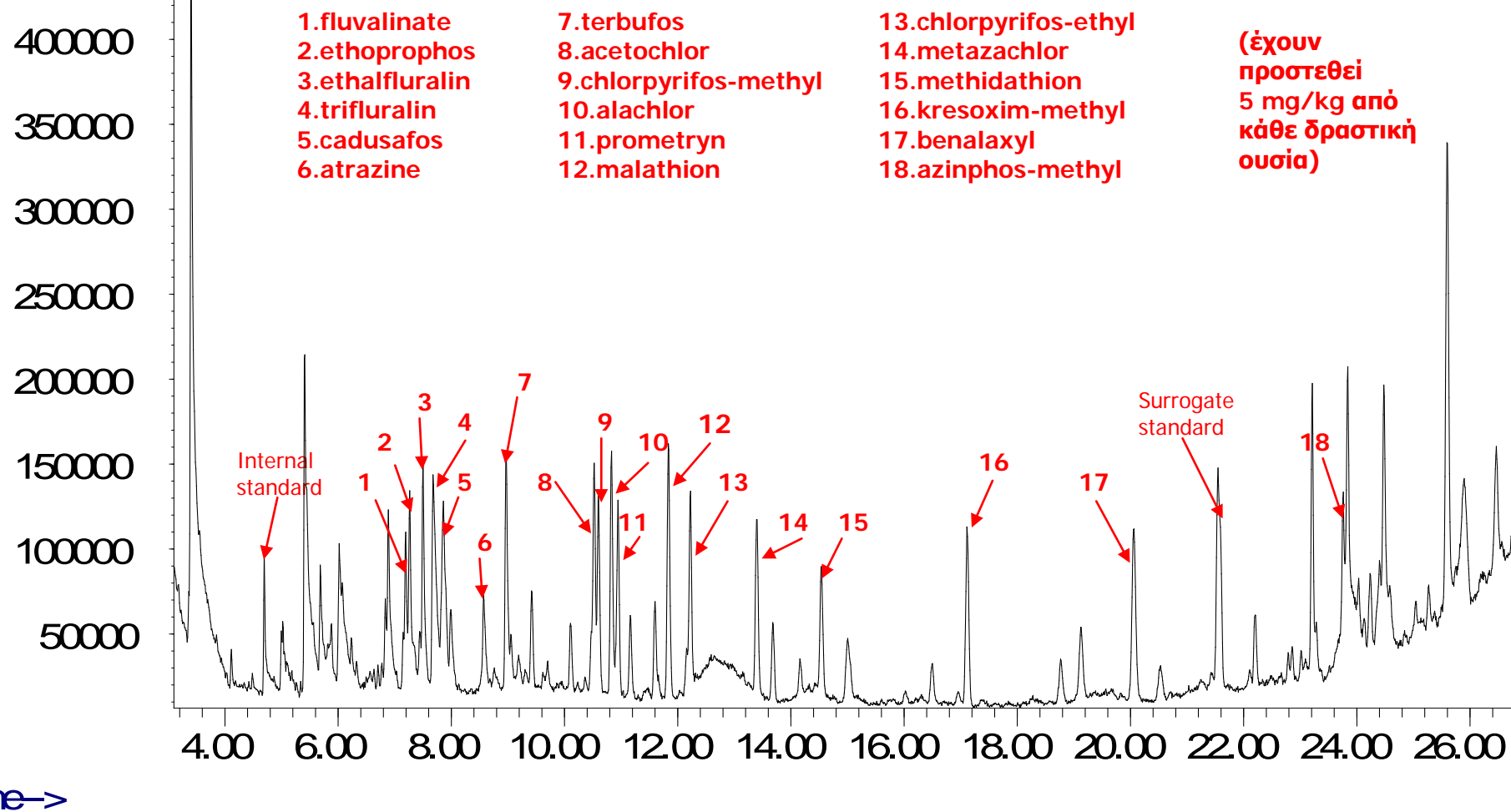


m/z-->

ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.29: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστικής ουσίας metolachlor στο δείγμα P1.0709.S.

Abundance

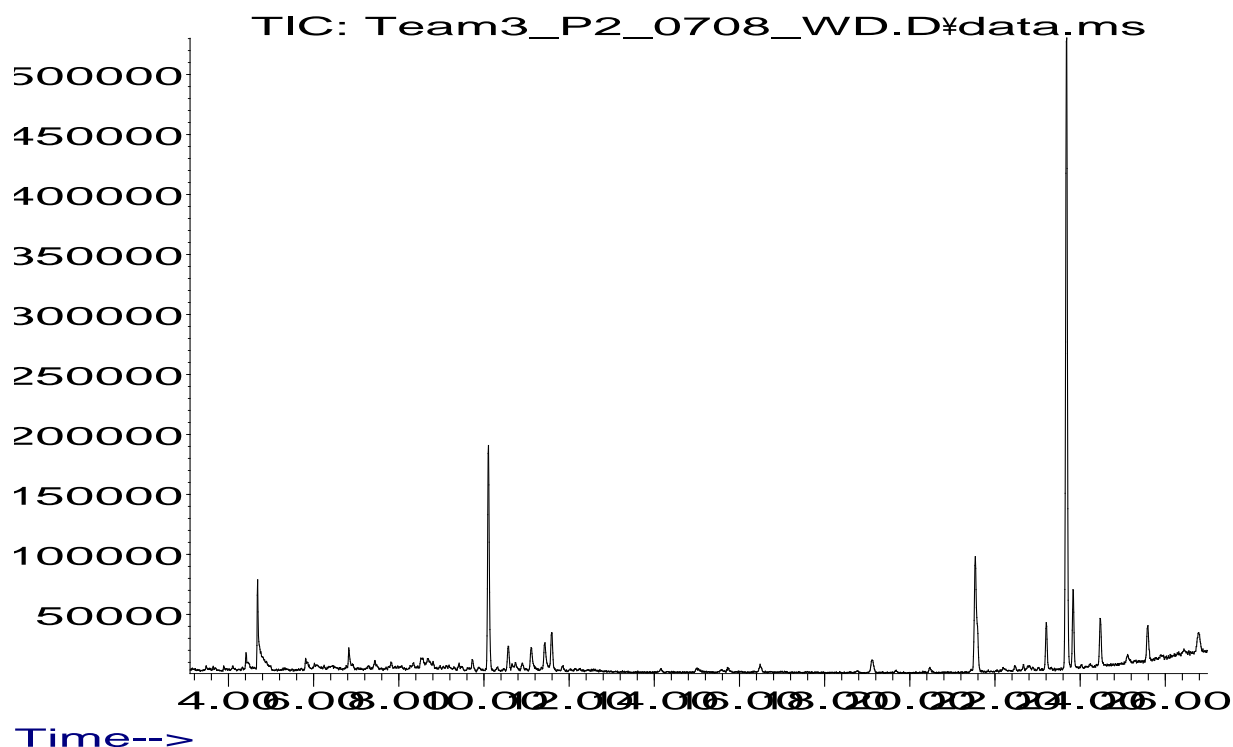
TIC: Team3_P5_0708_S_spiked.D\data.ms



ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.30: Χρωματογράφημα του εμβολιασμένου δείγματος P1.0708.S-spiked. (Σημείο P2. Ιούλιος 2008. Έδαφος).

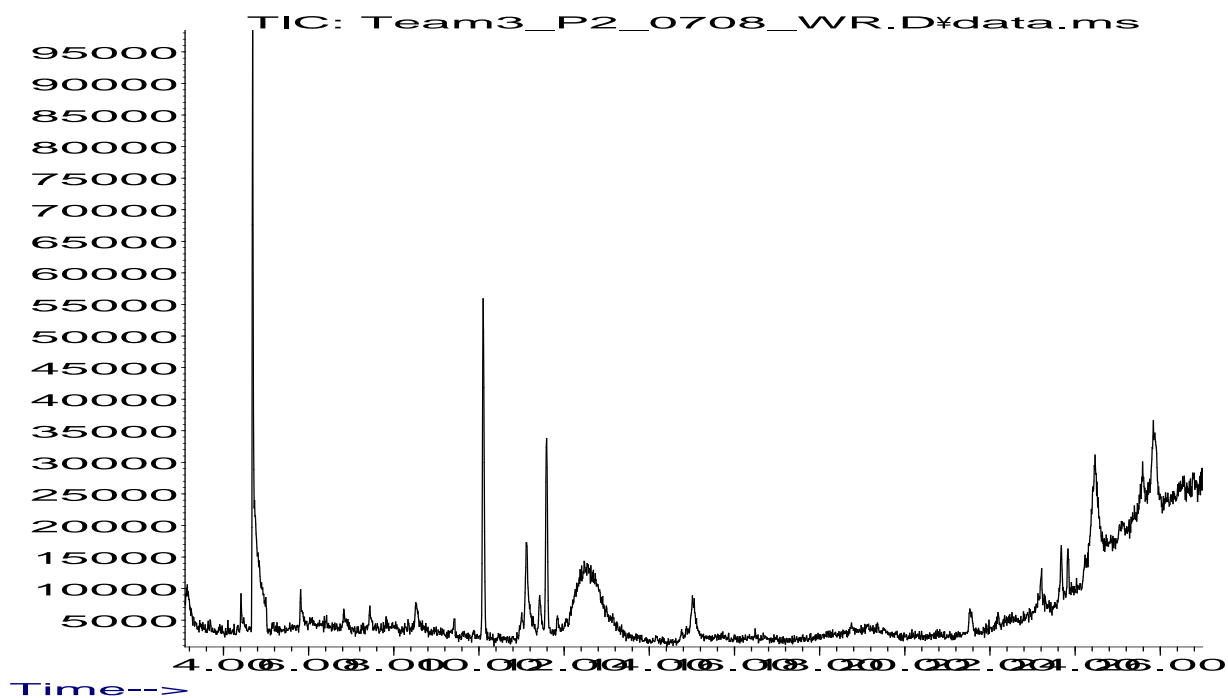
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Abundance



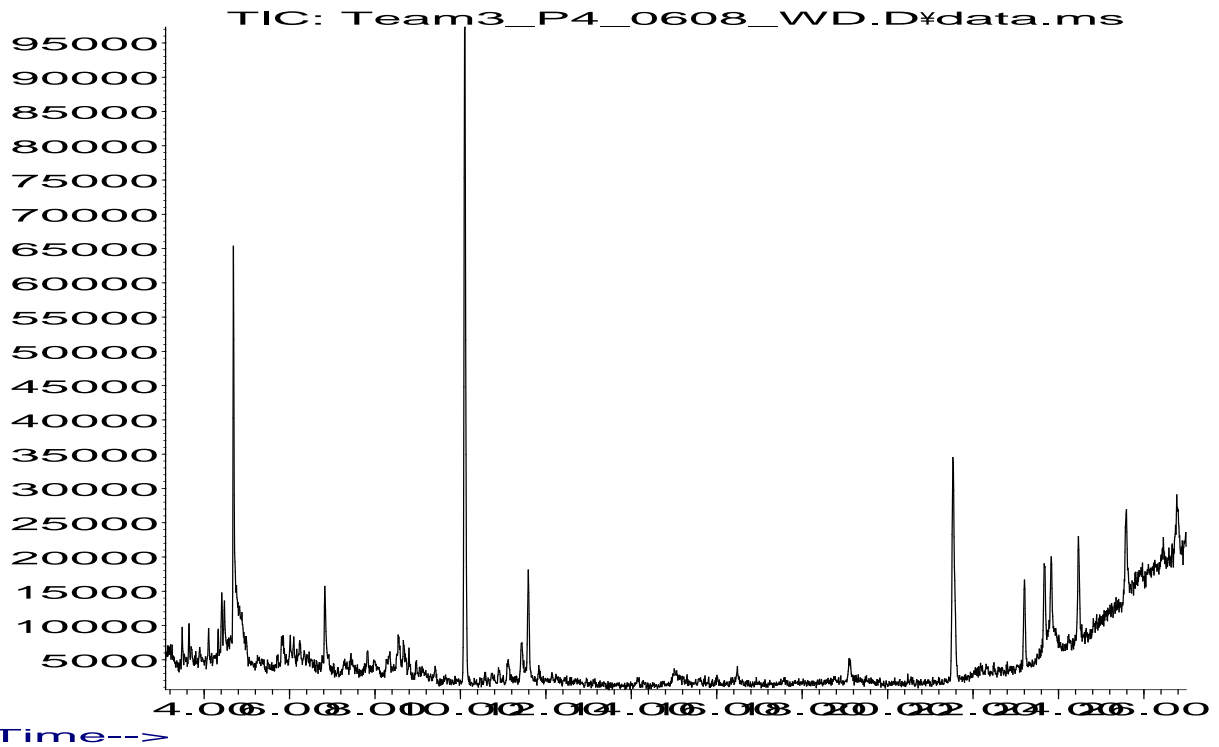
ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.31: Χρωματογράφημα του δείγματος νερού P5B.0708.WD. (Σημείο P5B. Μακρυχώρι - Ιούλιος2008. Νερό γεώτρησης).

Abundance



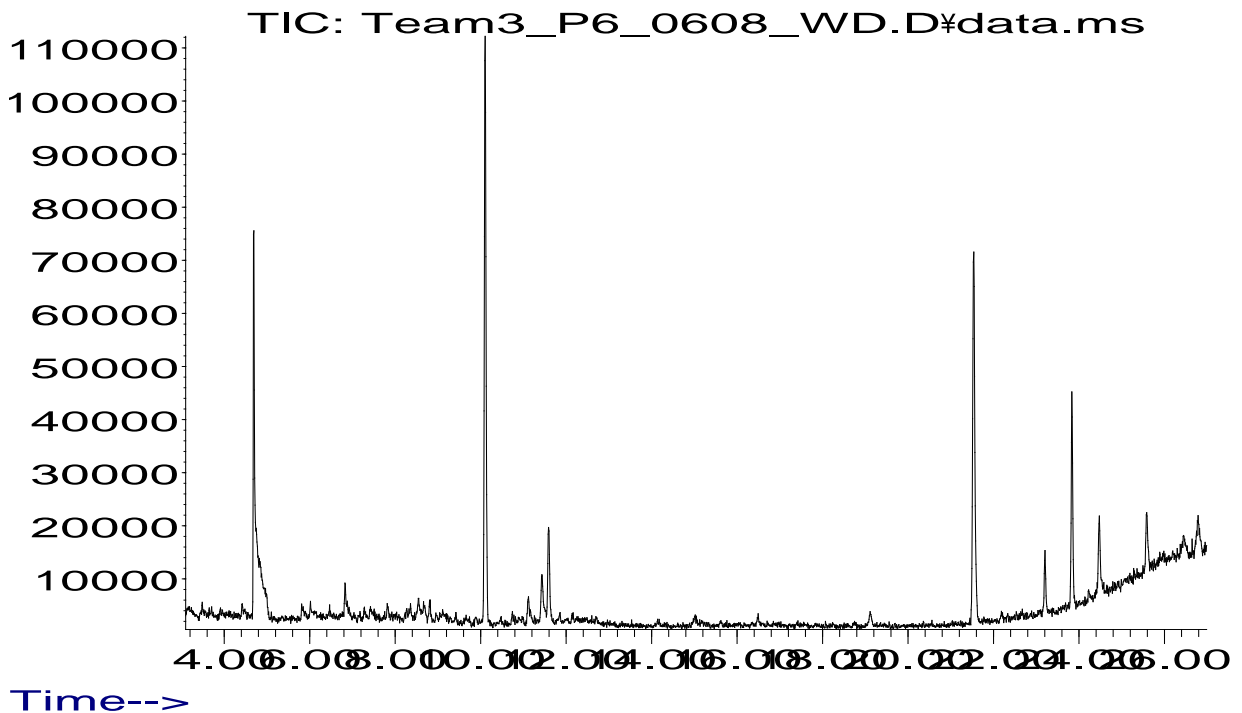
ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.32: Χρωματογράφημα του δείγματος νερού P5B.0708.WR. (Σημείο P5B. Μακρυχώρι - Ιούλιος2008. Νερό ποταμού).

Abundance



ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.33: Χρωματογράφημα του δείγματος νερού P3.0608.WD.
(Σημείο P3. Πλατανούλια - Ιούνιος2008. Νερό γεώτρησης).

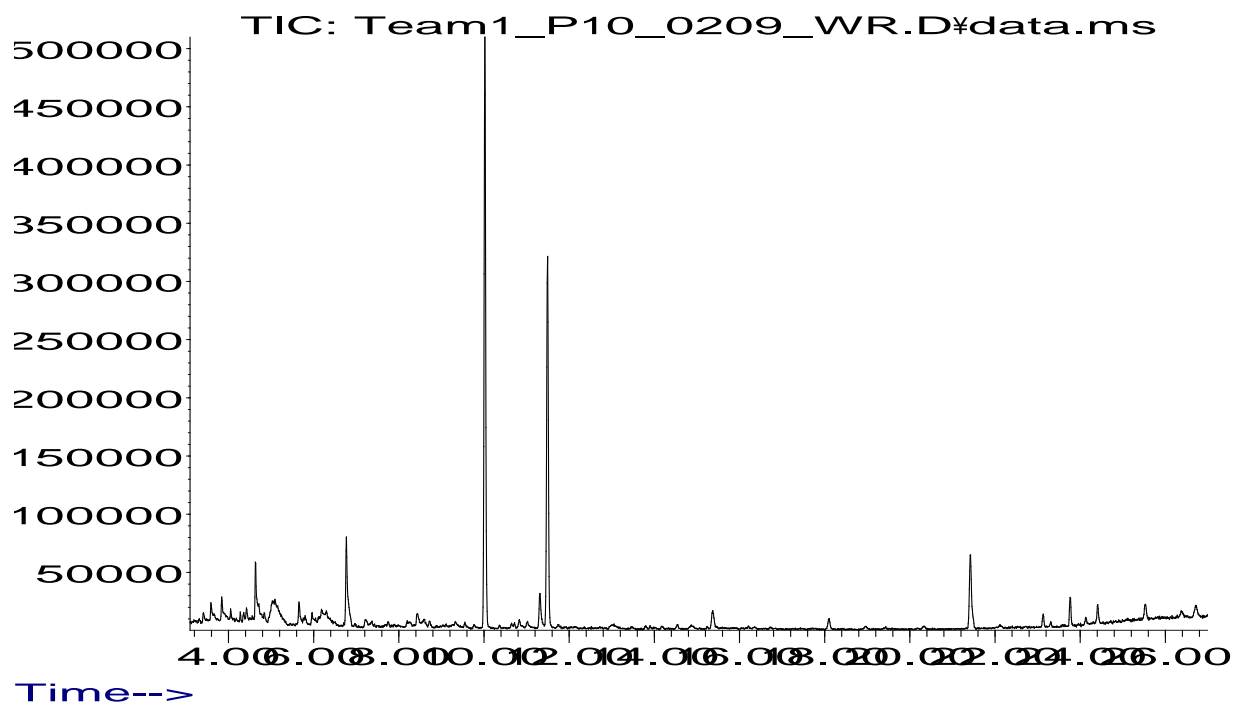
Abundance



ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.34: Χρωματογράφημα του δείγματος νερού P9.0608.WD.
(Σημείο P9. Τύρναβος - Ιούνιος2008. Νερό γεώτρησης).

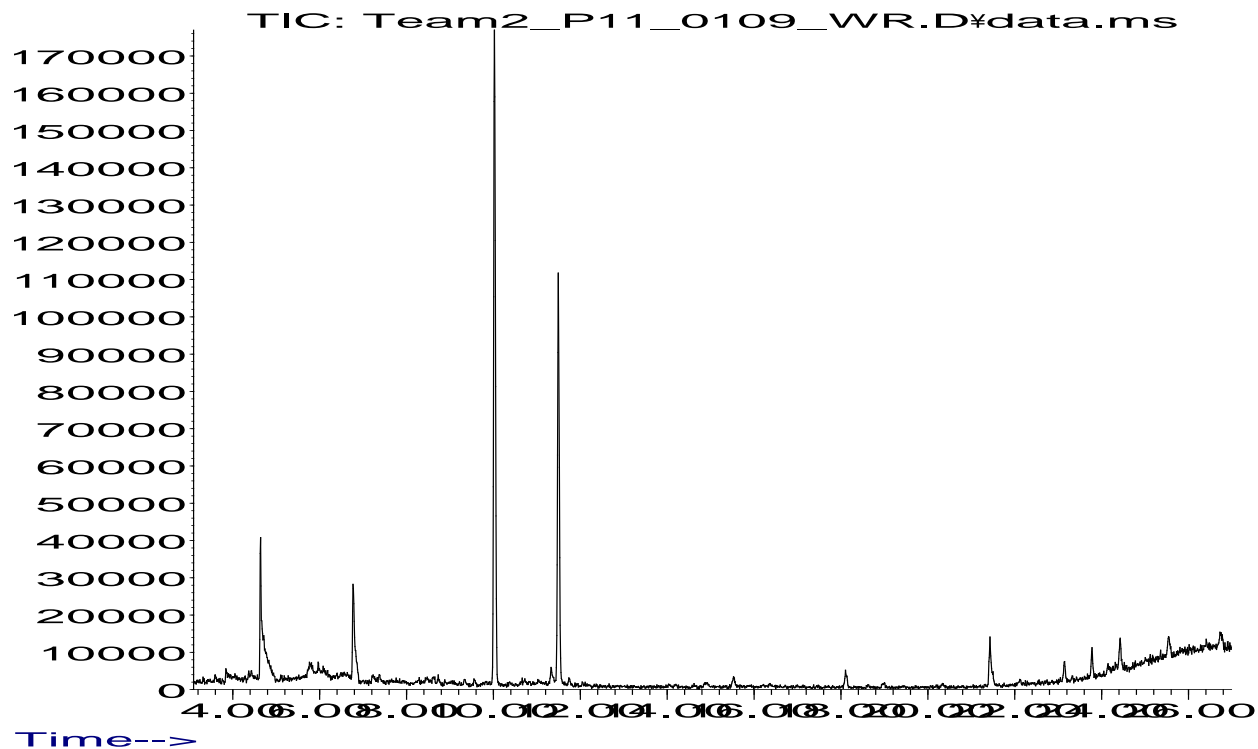
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Abundance



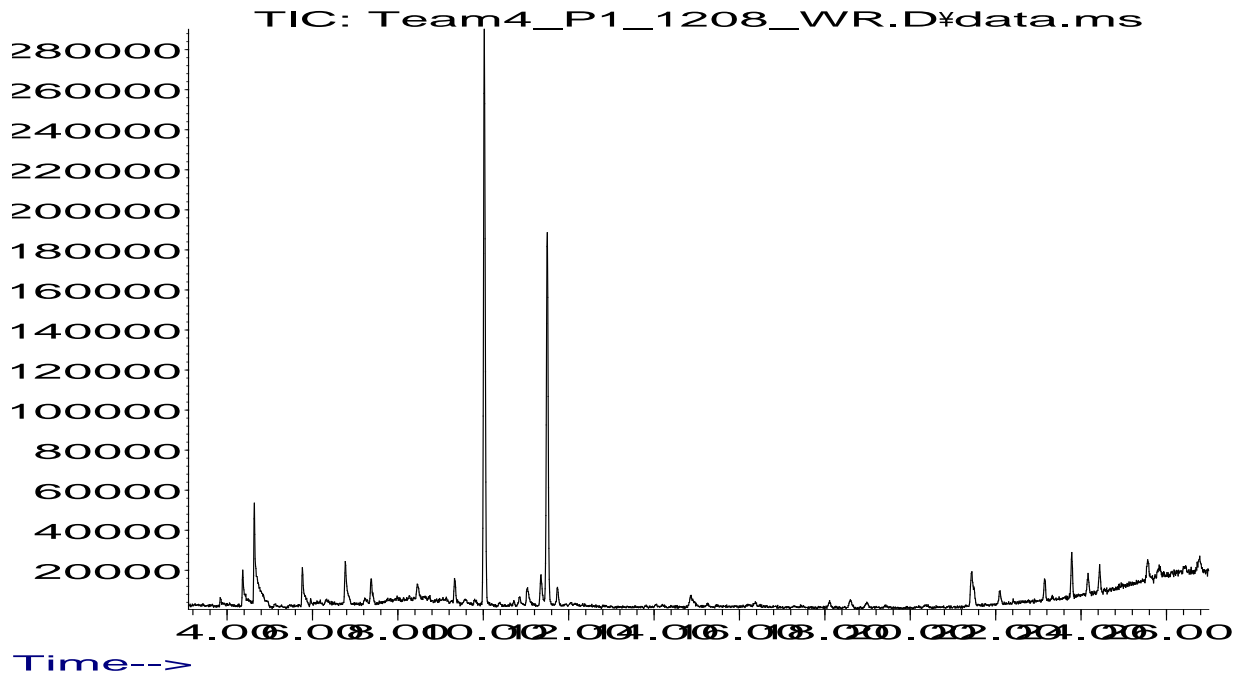
ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.35: Χρωματογράφημα του δείγματος νερού P2.0209.WR. (Σημείο P2. Πηνειάδα - Φεβρουάριος2009. Νερό ποταμού).

Abundance



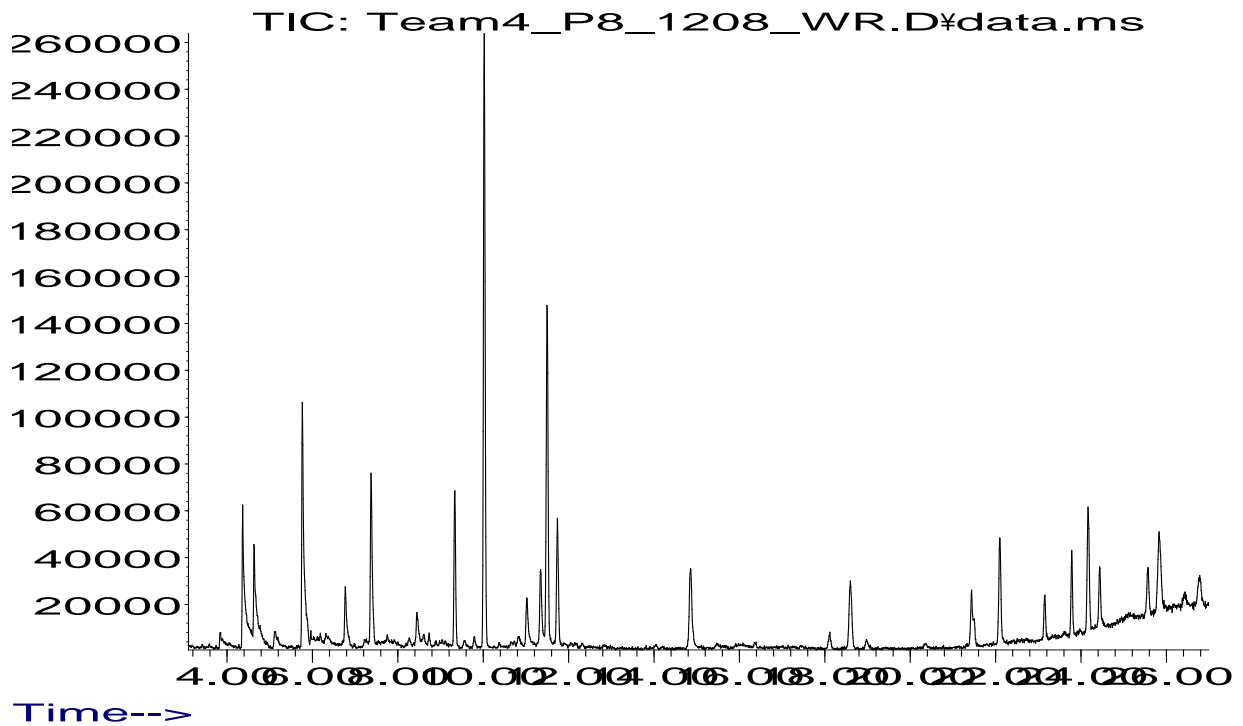
ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.36: Χρωματογράφημα του δείγματος νερού P5Σ.0109.WR. (Σημείο P5Σ. Μακρυχώρι - Ιανουάριος2009. Νερό ποταμού).

Abundance



ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.37: Χρωματογράφημα του δείγματος νερού P6.1208.WR.
(Σημείο P6. Παλαιόπυργος - Δεκέμβριος2008. Νερό ποταμού).

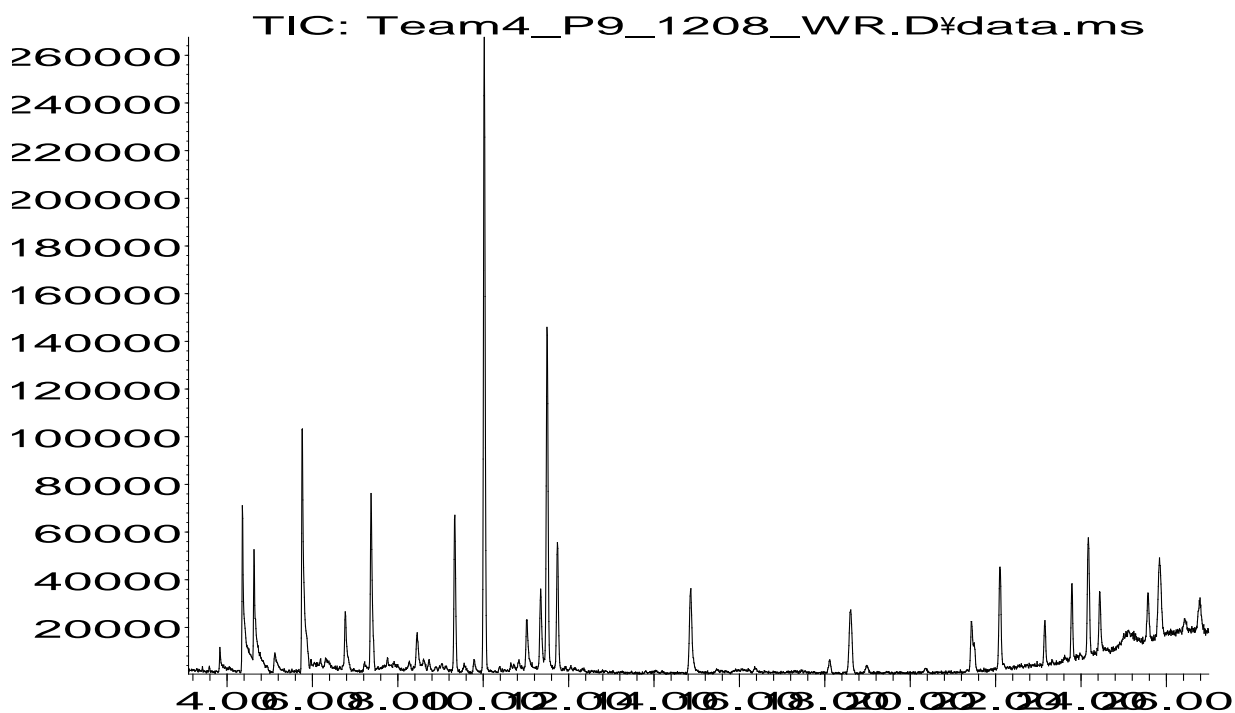
Abundance



ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.38: Χρωματογράφημα του δείγματος νερού P8.1208.WR.
(Σημείο8. Φάρσαλα - Δεκέμβριος2008. Νερό ποταμού).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

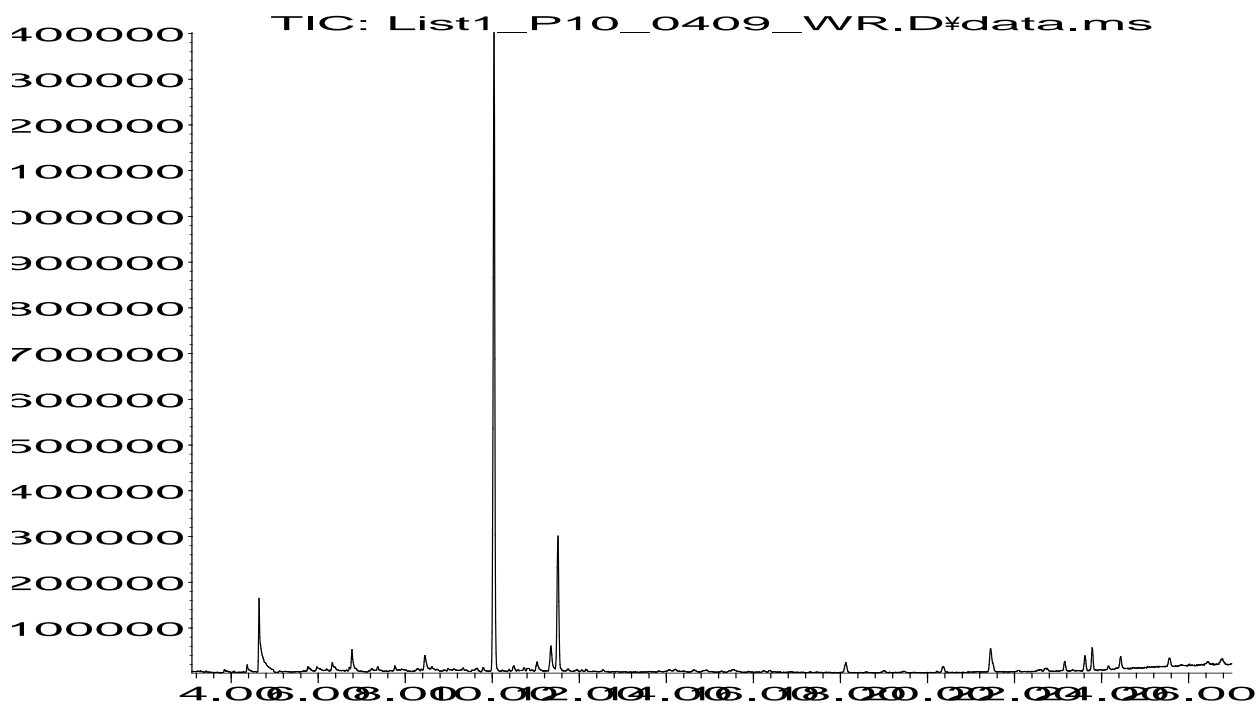
Abundance



Time-->

ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.39: Χρωματογράφημα του δείγματος νερού P1.1208.WR.
(Σημείο P1. Σαρακήνα - Δεκέμβριος2008. Νερό ποταμού).

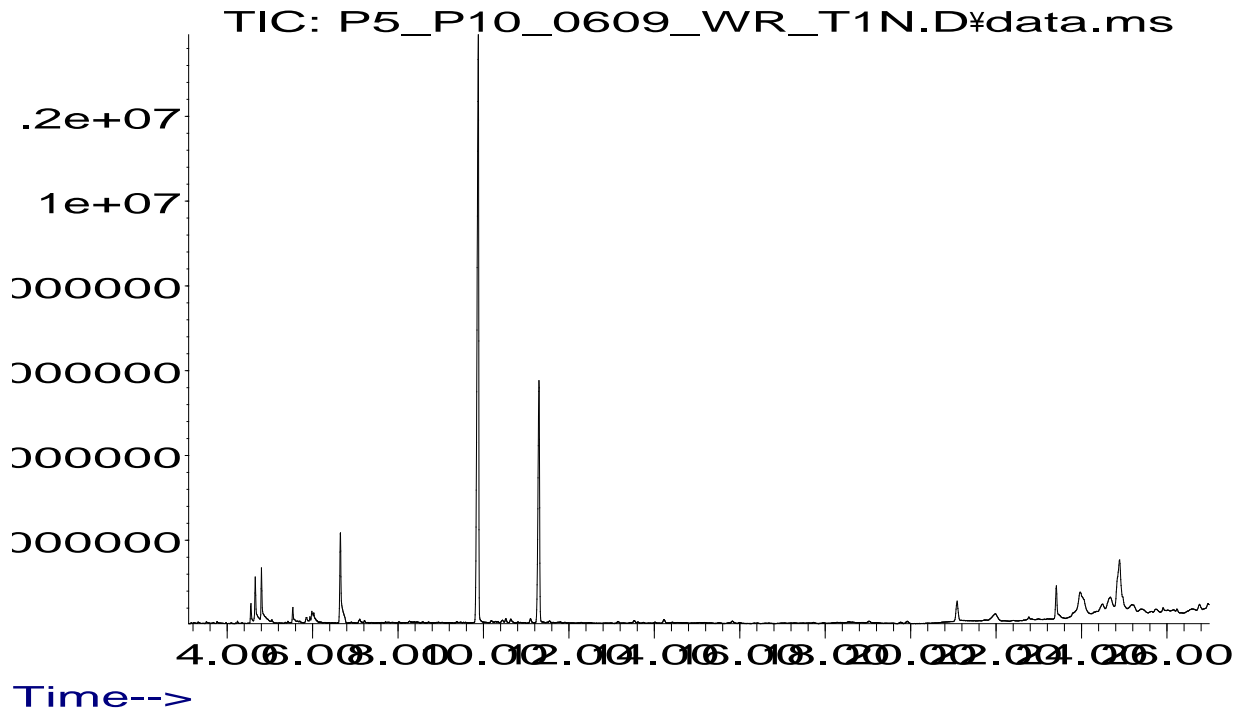
Abundance



Time-->

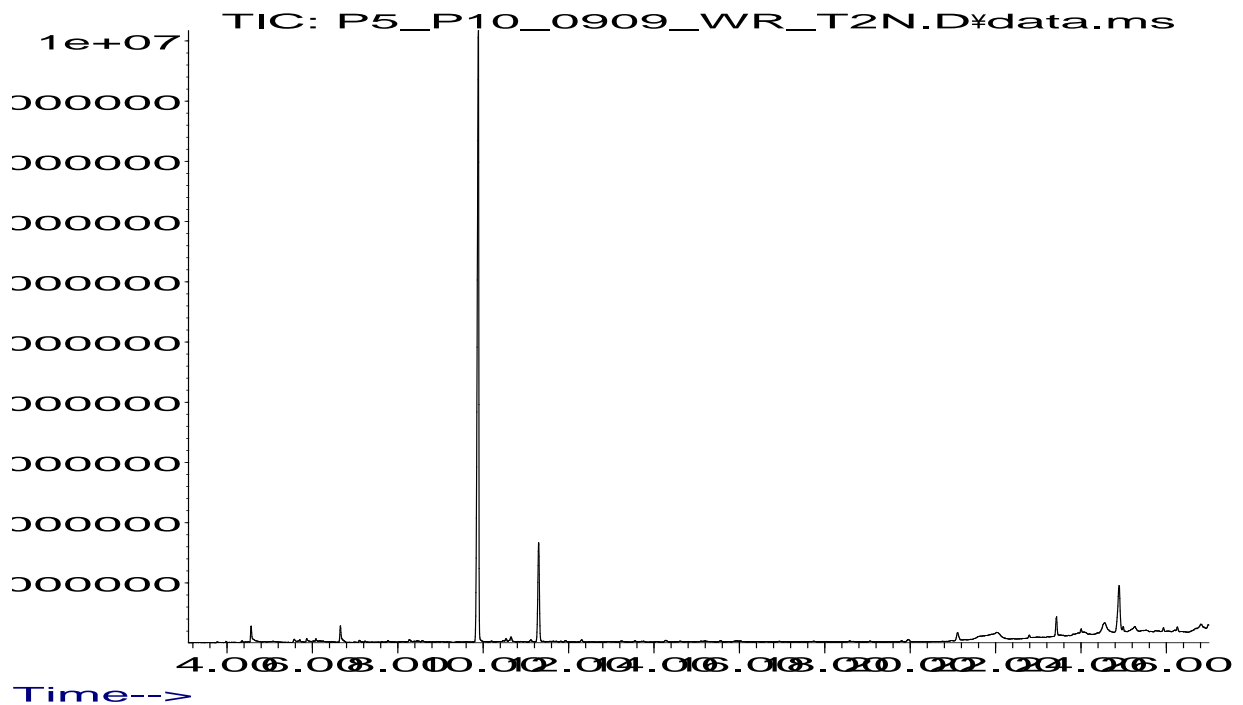
ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.40: Χρωματογράφημα του δείγματος νερού P2.0409.WR.
(Σημείο P2. Πηνειάδα - Απρίλιος2009. Νερό ποταμού).

Abundance



ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.41: Χρωματογράφημα του δείγματος νερού P2.0609.WR.
(Σημείο P2. Πηνειάδα - Ιούνιος2009. Νερό ποταμού).

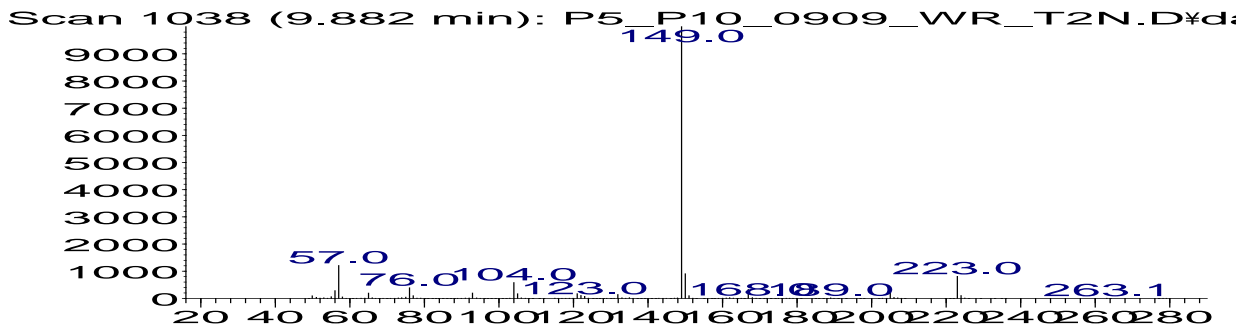
Abundance



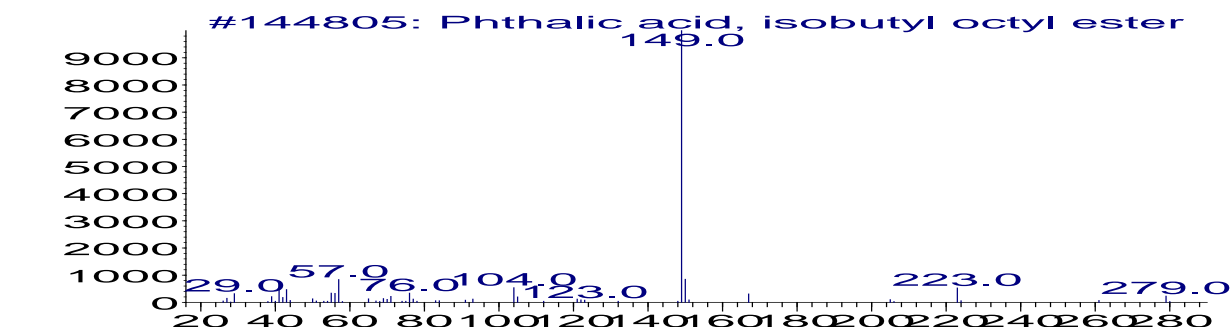
ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.42: Χρωματογράφημα του δείγματος νερού P2.0909.WR.
(Σημείο P2. Πηνειάδα - Σεπτέμβριος2009. Νερό ποταμού).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Abundance



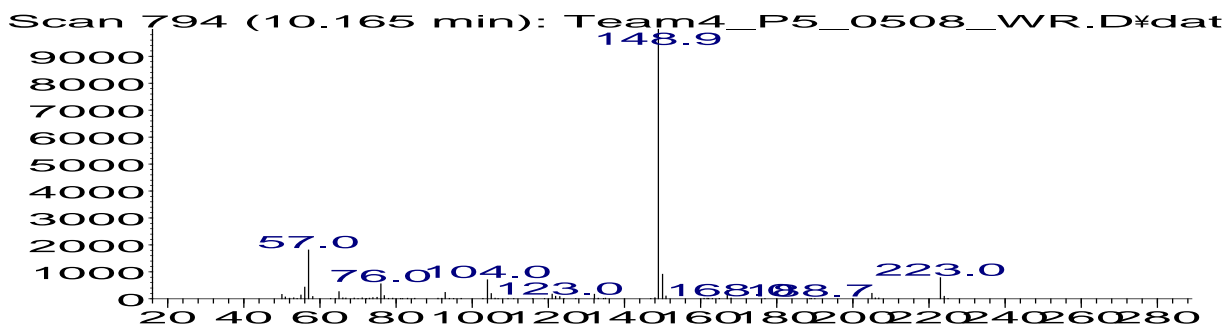
m/z-->
Abundance



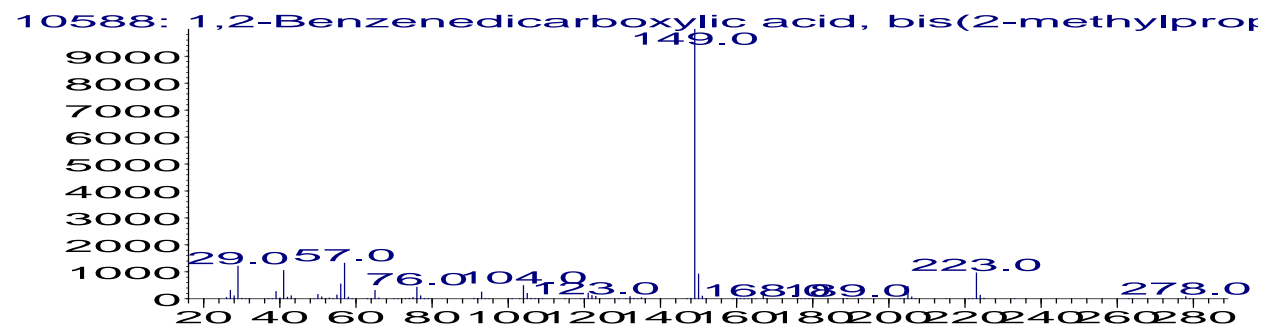
m/z-->

ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.43: Σύνηθες εύρημα στα χρωματογραφήματα δειγμάτων νερού.

Abundance



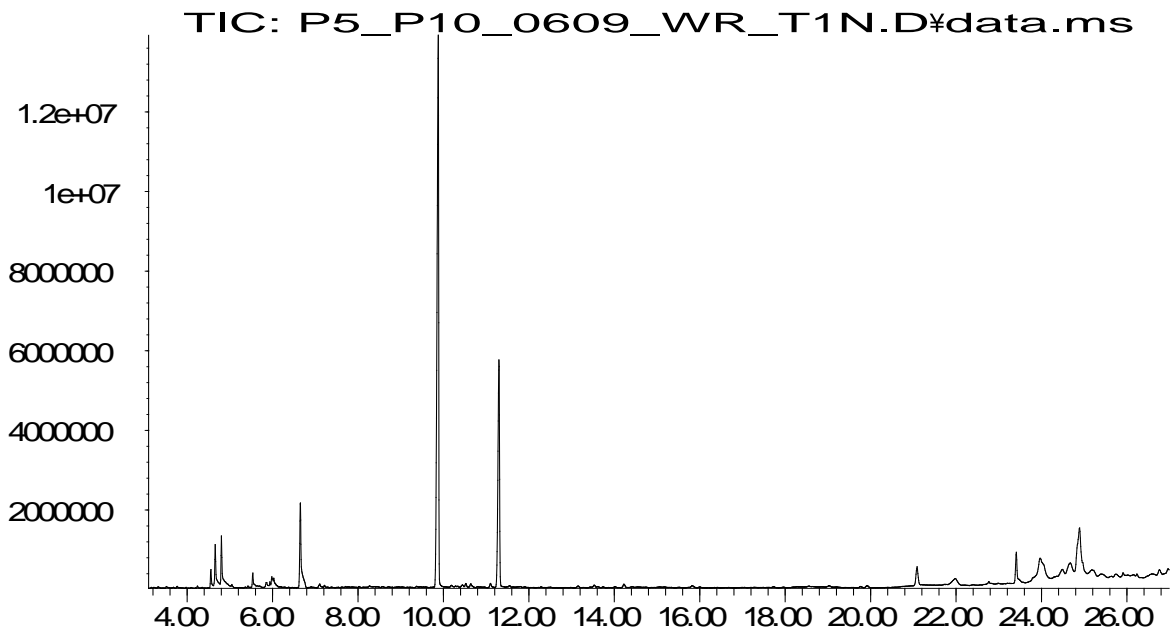
m/z-->
Abundance



m/z-->

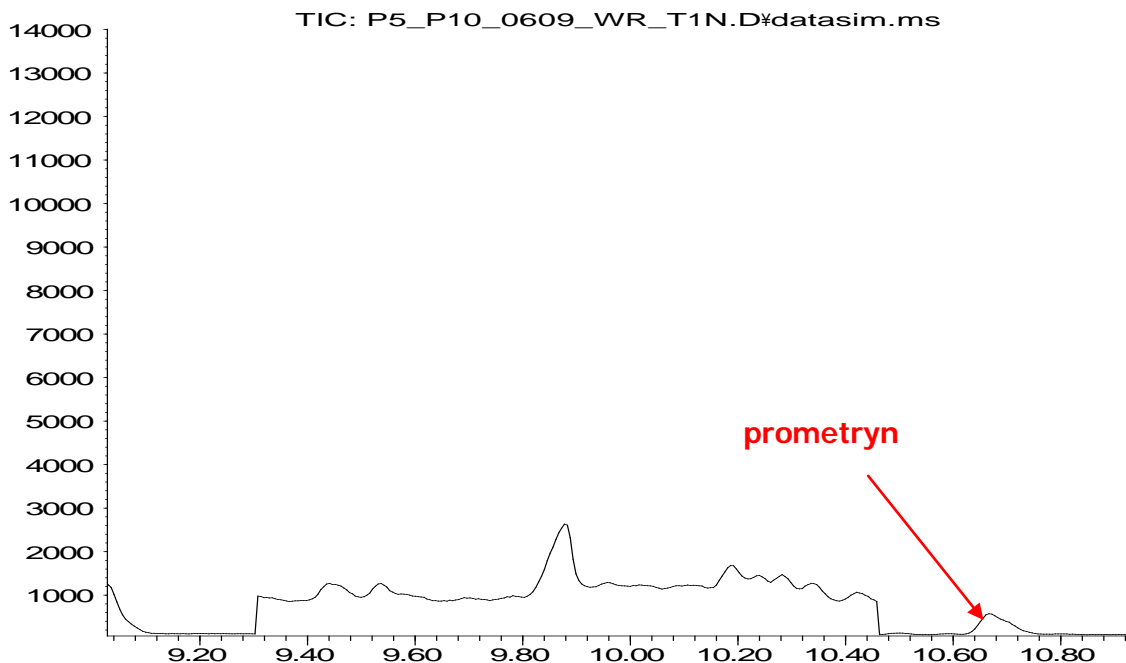
ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.44: Σύνηθες εύρημα στα χρωματογραφήματα δειγμάτων νερού.

Abundance



ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.45: Χρωματογράφημα σε λειτουργία SCAN του δείγματος νερού P2.0609.WR. στο οποίο έχουν βρεθεί ίχνη της ουσίας prometryn (Σημείο2. Πηνειάδα. Ιούνιος2009. Νερό ποταμού).

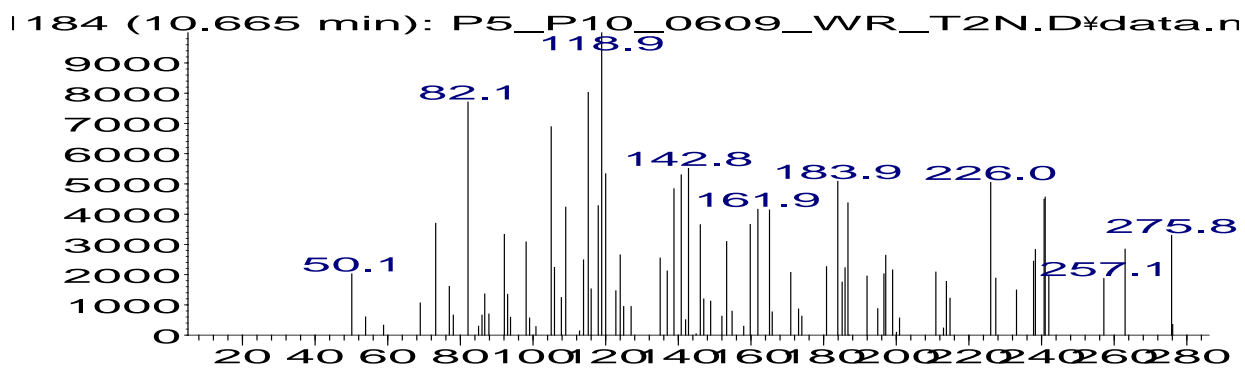
Abundance



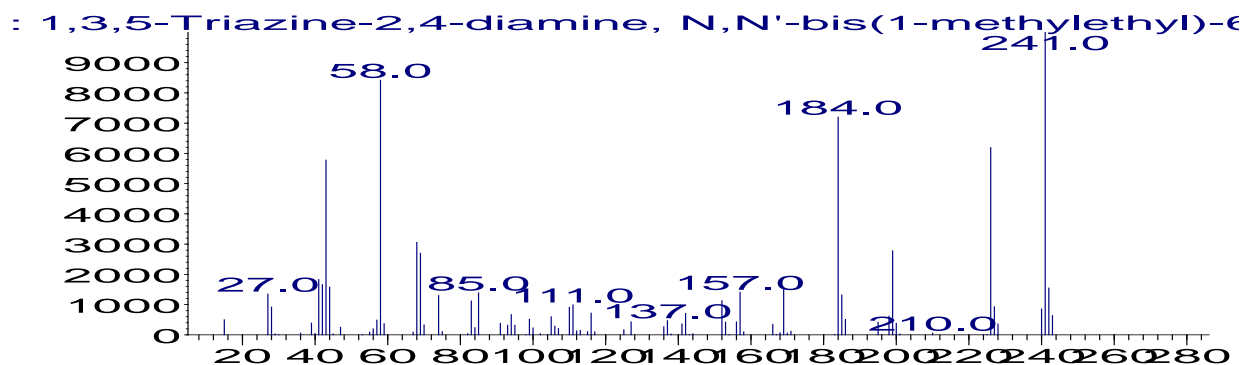
ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.46: Χρωματογράφημα σε λειτουργία SIM του δείγματος νερού P2.0609.WR. στη χρονική περιοχή της ουσίας prometryn που μας ενδιαφέρει (Σημείο2. Πηνειάδα. Ιούνιος2009. Νερό ποταμού).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Abundance



m/z-->
Abundance



m/z-->

ΓΡΑΦΗΜΑ Π1.47: Επιβεβαίωση της ανίχνευσης της δραστικής ουσίας prometryn με ποσοστό βεβαιότητας 16% στο δείγμα P2.0609.WR. (Σημείο 2. Πηνειάδα. Ιούνιος 2009. Νερό ποταμού).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΠΙΚΥΡΩΣΗΣ

1. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Acetochlor

$$\begin{aligned}x_1 &= 38,8 \\x_2 &= 40,8 \\x_3 &= 40,6 \\x_4 &= 41,2 \\x_5 &= 42,05 \\x_6 &= 48,7\end{aligned}$$

Αριθμ. επαναλήψεων, $n = 6$

$$\begin{aligned}SD_r &= 3,44002 \\%RSD_r &= 8,19\end{aligned}$$

$$x_{\text{μέσο}} = 42,0 \quad \mu\text{g/kg}$$

$$\begin{aligned}x_1 &= 206,5 \\x_2 &= 197,25 \\x_3 &= 214 \\x_4 &= 229,5 \\x_5 &= 259 \\x_6 &= 205\end{aligned}$$

Αριθμ. επαναλήψεων, $n = 6$

$$\begin{aligned}SD_r &= 22,62433 \\%RSD_r &= 10,35\end{aligned}$$

$$x_{\text{μέσο}} = 218,5 \quad \mu\text{g/kg}$$

$$\begin{aligned}x_1 &= 394,5 \\x_2 &= 432 \\x_3 &= 302,5 \\x_4 &= 385 \\x_5 &= 411 \\x_6 &= 438\end{aligned}$$

Αριθμ. επαναλήψεων, $n = 6$

$$\begin{aligned}SD_r &= 49,23887 \\%RSD_r &= 12,50\end{aligned}$$

$$x_{\text{μέσο}} = 393,8 \quad \mu\text{g/kg}$$

2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Acetochlor

Υπολογιστική εκτίμηση αναπαραγωγιμότητας

**Χαμηλή
Περιοχή**

$$\%RSD_r = 8,19 \quad \% \quad \%RSD_R = 13,10 \quad \% \quad u(x)/x_{\text{μέσο}} = 0,131$$

Υπολογιστική εκτίμηση αναπαραγωγιμότητας

**Μεσαία
περιοχή**

$$\%RSD_r = 10,35 \quad \% \quad \%RSD_R = 16,56 \quad \% \quad u(x)/x_{\text{μέσο}} = 0,166$$

Υπολογιστική εκτίμηση αναπαραγωγιμότητας

**Υψηλή
περιοχή**

$$\%RSD_r = 12,5 \quad \% \quad \%RSD_R = 20,00 \quad \% \quad u(x)/x_{\text{μέσο}} = 0,200$$

3. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΟΡΘΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΑΝΑΚΤΗΣΗ

Acetochlor

Επίπεδο εμβολιασμού : **50** **μg/kg**
%

	Συγκέντρωση (αρχική)	Συγκέντρωση (εμβολιασμένου)	Ανάκτηση (% R)	Ανάκτηση (R)	
$x_1 =$	0	38,8	77,6	0,7760	$n = 6$
$x_2 =$	0	40,8	81,6	0,8160	$R_{\text{μέσο}} = 0,8405$
$x_3 =$	0	40,6	81,2	0,8120	$SD_R = 0,06880$
$x_4 =$	0	41,2	82,4	0,8240	$u(R_{\text{μέσο}}) = 0,02809$
					$u(R_{\text{μέσο}})/R_{\text{μέσο}} = 0,03342$

$x_5 =$	0	42,05	84,1	0,8410	$t_{exp} =$	5,679
$x_6 =$	0	48,7	97,4	0,9740	$t_{crit} =$	2,65
$x_7 =$	0				$\Sigma.\Delta. = 1/R_{\mu\acute{\epsilon}\sigma\sigma} =$	1,1898

Επισημάνση : ΠΡΟΣΟΧΗ απαιτείται συντελεστής διόρθωσης

		Επίπεδο εμβολιασμού :		250	$\mu\text{g}/\text{kg}$	
				%		
	Συγκέντρωση (αρχική)	Συγκέντρωση (εμβολιασμένου)	Ανάκτηση (% R)	Ανάκτηση (R)		
$x_1 =$	0	206,5	82,6	0,8260	$n =$	6
$x_2 =$	0	197,25	78,9	0,7890	$R_{\mu\acute{\epsilon}\sigma\sigma} =$	0,8742
$x_3 =$	0	214	85,6	0,8560	$SD_R =$	0,09050
$x_4 =$	0	229,5	91,8	0,9180	$u(R_{\mu\acute{\epsilon}\sigma\sigma})$	
$x_5 =$	0	259	103,6	1,0360	$=$	0,03695
$x_6 =$	0	205	82,0	0,8200	$u(R_{\mu\acute{\epsilon}\sigma\sigma})/R_{\mu\acute{\epsilon}\sigma\sigma} =$	0,04226
$x_7 =$					$t_{exp} =$	3,406
					$t_{crit} =$	2,65
					$\Sigma.\Delta. = 1/R_{\mu\acute{\epsilon}\sigma\sigma} =$	1,1439

Επισημάνση : ΠΡΟΣΟΧΗ απαιτείται συντελεστής διόρθωσης

		Επίπεδο εμβολιασμού :		500	$\mu\text{g}/\text{kg}$	
				%		
	Συγκέντρωση (αρχική)	Συγκέντρωση (εμβολιασμένου)	Ανάκτηση (% R)	Ανάκτηση (R)		
$x_1 =$	0	394,5	78,9	0,7890	$n =$	6
$x_2 =$	0	432	86,4	0,8640	$R_{\mu\acute{\epsilon}\sigma\sigma} =$	0,7877
$x_3 =$	0	302,5	60,5	0,6050	$SD_R =$	0,09848
$x_4 =$	0	385	77,0	0,7700	$u(R_{\mu\acute{\epsilon}\sigma\sigma})$	
$x_5 =$	0	411	82,2	0,8220	$=$	0,04020
$x_6 =$	0	438	87,6	0,8760	$u(R_{\mu\acute{\epsilon}\sigma\sigma})/R_{\mu\acute{\epsilon}\sigma\sigma} =$	0,05104
$x_7 =$					$t_{exp} =$	5,281
					$t_{crit} =$	2,65
					$\Sigma.\Delta. = 1/R_{\mu\acute{\epsilon}\sigma\sigma} =$	1,2696

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

Επισημανση : ΠΡΟΣΟΧΗ απαιτείται συντελεστής διόρθωσης

4. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΙΣΤΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Acetochlor

Χαμηλή περιοχή	$\%RSD_r = 8,19$	
	$\%RSD_R = 13,1$	
	$\%RSD_P = 15,45$	%
Μεσαία περιοχή	$\%RSD_r = 10,35$	
	$\%RSD_R = 16,56$	
	$\%RSD_P = 19,53$	%
Υψηλή περιοχή	$\%RSD_r = 12,5$	
	$\%RSD_R = 20$	
	$\%RSD_P = 23,58$	%

5. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΟΡΙΩΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΑΜΗΛΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ

Acetochlor

Επίπεδο εμβολιασμού : 2 µg/kg
Αριθμός επαναλήψεων, n = 6

$$\begin{aligned}x_1 &= 1,4 \\x_2 &= 1,7 \\x_3 &= 1,9 \\x_4 &= 1,8 \\x_5 &= 1,3 \\x_6 &= 1,8\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{SD} &= 0,24290 \\ \% \text{RSD} &= 14,72\end{aligned}$$

$$\bar{x} \text{ μέσο} = 1,65 \quad \mu\text{g/kg}$$

$$\text{LOD} = 3 * \text{SD} = 0,7 \quad \mu\text{g/kg}$$

$$\text{LOQ} = 10 * \text{SD} = 2,4 \quad \mu\text{g/kg}$$

Επισήμανση : Το όριο ποσοτικοποίησης γίνεται αποδεκτό.

6.1 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΧΑΜΗΛΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ

Acetochlor_LOW_SOIL

c_i : επίπεδα συγκέντρωσης της μετρούμενης ουσίας

Y_i : Οι διακεκριμένες τιμές απόκρισης ανά επίπεδο συγκέντρωσης

W_i : Ο αριθμός των μετρήσεων για κάθε επίπεδο συγκέντρωσης C_i (επαναλήψεις)

c_i	Y_i	W_i	$W_i * c_i$	$c_i - \check{c}$	$W_i * (c_i - \check{c})^2$	$a * c_i + b$	$[Y_i - (a * c_i + b)]^2$
0	0	8	0	-3937,5	124031250	-246,02025	60525,96377
500	786	8	4000	-3437,5	94531250	726,982321	3483,086458
1000	1525	8	8000	-2937,5	69031250	1699,98489	30619,71254
2000	3236	8	16000	-1937,5	30031250	3645,99004	168091,8291
4000	7576	8	32000	62,5	31250	7538,00032	1443,975571
6000	11792	8	48000	2062,5	34031250	11430,0106	131036,3203
8000	15401	8	64000	4062,5	132031250	15322,0209	6237,699247
10000	19015	8	80000	6062,5	294031250	19214,0312	39613,41049

Εξίσωση ευθείας $Y_j = a * c_j + b$

$$A = 1,946005$$

$$B = -246,02$$

$$n = \sum W_i = 64$$

$$\sum W_i c_i = 252000$$

$$\check{c} = \sum W_i c_i / n = 3937,5$$

$$S_c = \sum W_i (c_i - \check{c})^2 = 777750000$$

$$\sum [Y_i - (a * c_i + b)]^2 = 441051,997$$

$$S_w = \text{SQRT}\{\sum [Y_i - (a * c_i + b)]^2 / (n-2)\} = 84,3430015$$

Υπολογισμός σχετικής τυπικής αβεβαιότητας $u(c_o)/c_o$

Sw = 84,343	Sw/a = 43,341613	
a = 1,94601		ρ : ο αριθμός των μετρήσεων
ρ = 6	1/ρ = 0,166667	για το επίπεδο συγκέντρωσης c_o .
n = 64	1/n = 0,015625	(επαναλήψεις)
$c_o = 841$	$(c_o - \check{c})^2 = 9588312,3$	
$\check{c} = 3937,5$	$(c_o - \check{c})^2 / Sc = 0,0123283$	
Sc = 7,8E+08		
$1/\rho + 1/n + (c_o - \check{c})^2 / Sc = 0,19462$		

$$U(c_o) = 19,1205$$

$$u(c_o)/c_o = 0,0227$$

6.2 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΣΑΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ

Acetochlor_MED_SOIL

c_j : επίπεδα συγκέντρωσης της μετρούμενης ουσίας

Y_j : Οι διακεκριμένες τιμές απόκρισης ανά επίπεδο συγκέντρωσης

W_j : Ο αριθμός των μετρήσεων για κάθε επίπεδο συγκέντρωσης C_j (επαναλήψεις)

c_j	Y_j	W_j	$W_j * c_j$	$c_j - \check{c}$	$W_j * (c_j - \check{c})^2$	$a * c_j + b$	$[Y_j - (a * c_j + b)]^2$
0	0	8	0	-3937,5	124031250	-246,02025	60525,96377
500	786	8	4000	-3437,5	94531250	726,982321	3483,086458
1000	1525	8	8000	-2937,5	69031250	1699,98489	30619,71254
2000	3236	8	16000	-1937,5	30031250	3645,99004	168091,8291
4000	7576	8	32000	62,5	31250	7538,00032	1443,975571
6000	11792	8	48000	2062,5	34031250	11430,0106	131036,3203
8000	15401	8	64000	4062,5	132031250	15322,0209	6237,699247
10000	19015	8	80000	6062,5	294031250	19214,0312	39613,41049

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

Εξίσωση ευθείας $Y_j = a \cdot c_j + b$

$$a = 1,946005$$

$$b = -246,02$$

$$n = \sum W_i = 64$$

$$\sum W_j c_j = 252000$$

$$\check{c} = \sum W_i c_i / n = 3937,5$$

$$Sc = \sum W_i (c_i - \check{c})^2 = 777750000$$

$$\sum [Y_i - (a \cdot c_i + b)]^2 = 441051,997$$

$$Sw = \text{SQRT}\{\sum [Y_i - (a \cdot c_i + b)]^2 / (n-2)\} = 84,3430015$$

Υπολογισμός σχετικής τυπικής αβεβαιότητας $u(c_o)/c_o$

$$Sw = 84,343$$

$$a = 1,94601$$

$$p = 6$$

$$n = 64$$

$$c_o = 4370$$

$$\check{c} = 3937,5$$

$$Sc = 7,8E+08$$

$$Sw/a = 43,341613$$

$$1/p = 0,1666667$$

$$1/n = 0,015625$$

$$(c_o - \check{c})^2 = 187056,25$$

$$(c_o - \check{c})^2 / Sc = 0,0002405$$

$$1/p + 1/n + (c_o - \check{c})^2 / Sc = 0,1825322$$

p : ο αριθμός των μετρήσεων
για το επίπεδο συγκέντρωσης c_o .
(επαναλήψεις)

$$U(c_o) = 18,517$$

$$u(c_o)/c_o = 0,0042$$

6.3 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΨΗΛΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ

Acetochlor_HIGH_SOIL

c_i : επίπεδα συγκέντρωσης της μετρούμενης ουσίας

Y_i : Οι διακεκριμένες τιμές απόκρισης ανά επίπεδο συγκέντρωσης

W_i : Ο αριθμός των μετρήσεων για κάθε επίπεδο συγκέντρωσης C_i (επαναλήψεις)

c_i	Y_i	W_i	$W_i * c_i$	$c_i - \check{c}$	$W_i * (c_i - \check{c})^2$	$a * c_i + b$	$[Y_i - (a * c_i + b)]^2$
0	0	8	0	-3937,5	124031250	-246,02025	60525,96377
500	786	8	4000	-3437,5	94531250	726,982321	3483,086458
1000	1525	8	8000	-2937,5	69031250	1699,98489	30619,71254
2000	3236	8	16000	-1937,5	30031250	3645,99004	168091,8291
4000	7576	8	32000	62,5	31250	7538,00032	1443,975571
6000	11792	8	48000	2062,5	34031250	11430,0106	131036,3203
8000	15401	8	64000	4062,5	132031250	15322,0209	6237,699247
10000	19015	8	80000	6062,5	294031250	19214,0312	39613,41049

Εξίσωση ευθείας $Y_j = a * c_j + b$

$$a = 1,946005$$

$$b = -246,02$$

$$n = \sum W_j = 64$$

$$\sum W_i c_i = 252000$$

$$\check{c} = \sum W_i c_i / n = 3937,5$$

$$S_c = \sum W_i (c_i - \check{c})^2 = 777750000$$

$$\sum [Y_i - (a * c_i + b)]^2 = 441051,9974$$

$$S_w = \text{SQRT}\{\sum [Y_i - (a * c_i + b)]^2 / (n-2)\} = 84,34300145$$

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

Υπολογισμός σχετικής τυπικής αβεβαιότητας $u(c_o)/c_o$

$$S_w = 84,343$$

$$a = 1,94601$$

$$p = 6$$

$$n = 64$$

$$c_o = 7880$$

$$\check{c} = 3937,5$$

$$S_c = 7,8E+08$$

$$S_w/a = 43,341613$$

$$1/p = 0,1666667$$

$$1/n = 0,015625$$

$$(c_o - \check{c})^2 = 15543306$$

$$(c_o - \check{c})^2 / S_c = 0,019985$$

$$1/p + 1/n + (c_o - \check{c})^2 / S_c = 0,2022766$$

p : ο αριθμός των μετρήσεων
για το επίπεδο συγκέντρωσης c_o .
(επαναλήψεις)

$$U(c_o) = 19,493$$

$$u(c_o)/c_o = 0,0025$$

7. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ

Πεδίο εφαρμογής : Προσδιορισμός του φυτοφαρμάκου acetochlor σε εδαφικά δείγματα
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ

Η αβεβαιότητα υπολογίστηκε σε τρεις περιοχές περιεκτικότητας :

- Στην περιοχή χαμηλής περιεκτικότητας και σε δείγμα με 42,0 μg/kg της ουσίας.
- Στην περιοχή μεσαίας περιεκτικότητας και σε δείγμα με 218,5 μg/kg της ουσίας.
- Στην περιοχή υψηλής περιεκτικότητας και σε δείγμα με 393,8 μg/kg της ουσίας.

α) Με πειράματα επαναληψιμότητας. Επιλέχθηκε ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα από κάθε περιεκτικότητα της υπό ανάλυση δραστικής ουσίας και πραγματοποιήθηκαν έξι εκχυλίσεις κάτω από ίδιες συνθήκες. Η αναπαραγωγιμότητα υπολογίστηκε από εμπειρικό τύπο, θεωρώντας ότι το %RSD της αναπαραγωγιμότητας είναι 1,6*%RSD της επαναληψιμότητας.

β) Με υπολογισμό των τυπικών αβεβαιοτήτων των επιμέρους παραγόντων που συνεισφέρουν στη συνδυασμένη σχετική αβεβαιότητα.

Η διευρυμένη αβεβαιότητα εκφράστηκε ως % και υπολογίστηκε σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% (k=2). Οι σχετικές τυπικές αβεβαιότητες που είναι μικρότερες από το 1/5 της μεγαλύτερης δε συνυπολογίστηκαν.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

1. Χαμηλή περιεκτικότητα σε acetochlor (LOQ έως 100 μg/kg)

Πηγές Αβεβαιότητας	Τιμή (x _i)	Τυπική Αβεβαιότητα [u(x _i)]	Σχετική Τυπική Αβεβαιότητα [u(x _i)/x _i]
Αναπαραγωγιμότητα	1	0,1310	0,1310
Βαθμονόμηση, αβεβαιότητα καμπύλης βαθμονόμησης	1	0,0227	0,0227
Συστηματικό σφάλμα (bias)	1	0,0334	0,0334
Συνδυασμένη σχετική τυπική αβεβαιότητα :			0,1644
% Διευρυμένη αβεβαιότητα :			32,9 %

2. Μεσαία περιεκτικότητα σε acetochlor (100 έως 300 μg/kg)

Πηγές Αβεβαιότητας	Τιμή (x _i)	Τυπική Αβεβαιότητα [u(x _i)]	Σχετική Τυπική Αβεβαιότητα [u(x _i)/x _i]
Αναπαραγωγιμότητα	1	0,1656	0,1656
Βαθμονόμηση, αβεβαιότητα καμπύλης βαθμονόμησης	1	0,0042	0,0042
Συστηματικό σφάλμα (bias)	1	0,0423	0,0423

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

Συνδυασμένη σχετική τυπική αβεβαιότητα :			0,2079
% Διευρυμένη αβεβαιότητα :			41,6 %

3. Υψηλή περιεκτικότητα σε acetochlor (300 έως 600 μg/kg)

Πηγές Αβεβαιότητας	Τιμή (x_i)	Τυπική Αβεβαιότητα [u(x_i)]	Σχετική Τυπική Αβεβαιότητα [u(x_i)/x_i]
Αναπαραγωγιμότητα	1	0,2000	0,2000
Βαθμονόμηση, αβεβαιότητα καμπύλης βαθμονόμησης	1	0,0025	0,0025
Συστηματικό σφάλμα (bias)	1	0,0510	0,0510
Συνδυασμένη σχετική τυπική αβεβαιότητα :			0,2510
% Διευρυμένη αβεβαιότητα :			50,2 %

8. ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΔΟΚΙΜΩΝ

Πεδίο Εφαρμογής : Προσδιορισμός του φυτοφαρμάκου acetochlor σε εδαφικά δείγματα ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΠΙΚΥΡΩΣΗΣ ΤΗΣ ΔΟΚΙΜΗΣ

Η επικύρωση της μεθόδου προσδιορισμού της δραστικής ουσίας **acetochlor** σε εδαφικά δείγματα πραγματοποιήθηκε με επαναλαμβανόμενες εκχυλίσεις και μετρήσεις σε συνθήκες επαναληψιμότητας και σε τρία διαφορετικά επίπεδα του μετρούμενου (χαμηλό – μεσαίο – υψηλό).

Η αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου υπολογίστηκε εμπειρικά, θεωρώντας ότι το %RSD της αναπαραγωγιμότητας είναι 1,6*%RSD της επαναληψιμότητας.

Η αβεβαιότητα της μεθόδου υπολογίστηκε στα τρία επίπεδα συγκέντρωσης. Κατά τον υπολογισμό της αβεβαιότητας οι συνιστώσες που συνεισφέρουν λιγότερο από το 1/5 της μέγιστης συνεισφοράς δεν ελήφθησαν υπόψη για να μην υπερεκτιμηθεί η υπολογισθείσα αβεβαιότητα.

Το όριο ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου υπολογίστηκε με επαναλαμβανόμενες μετρήσεις σε δείγμα χαμηλής περιεκτικότητας της προς ανάλυση δραστικής ουσίας.

Σ Τ Ο Ι Χ Ε Ι Α Ε Π Ι Κ Υ Ρ Ω Σ Η Σ

Παράμετροι επικύρωσης	% RSD			Σχετική Τυπική Αβεβαιότητα		
	Σ υ γ κ έ ν τ ρ ω σ η			Σ υ γ κ έ ν τ ρ ω σ η		
	Χαμηλή	Μεσαία	Υψηλή	Χαμηλή	Μεσαία	Υψηλή
Επαναληψιμότητα μεθόδου	8,19	10,35	12,50	0,0819	0,1035	0,1250
Αναπαραγωγιμότητα μεθόδου	13,10	16,56	20,00	0,1310	0,1656	0,2000
Πιστότητα μεθόδου	15,45	19,53	23,58	0,1545	0,1953	0,2358
Ορθότητα	3,34	4,23	5,10	0,0334	0,0423	0,0510

% Διευρυμένη αβεβαιότητα	Επίπεδο συγκέντρωσης		
	Χαμηλή	Μεσαία	Υψηλή
	14,2 – 100 µg/kg	100 – 300 µg/kg	300 – 600 µg/kg
	32,9	41,6	50,2

Όριο ανίχνευσης μεθόδου :	4,2 µg/kg
Όριο ποσοτικοποίησης μεθόδου :	14,2 µg/kg

