

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



025000200091



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

135

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΠΑΤΑΚΙΟΥΤΑΣ  
ΓΕΩΠΟΝΟΣ

«ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ, ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΩΝ  
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΝΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΚΑΙ ΕΔΑΦΙΚΑ  
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ»

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**  
ΠΟΥ ΕΚΠΟΝΗΘΗΚΕ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

**ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

- Τ. ΑΛΜΠΑΝΗΣ, Αναπλ. Καθηγητής (Επιβλέπων Καθηγητής)  
Φ. ΠΟΜΩΝΗΣ, Καθηγητής (Μέλος συμβουλευτικής επιτροπής)  
Ν. ΕΥΜΟΙΡΙΔΗΣ, Καθηγητής (Μέλος συμβουλευτικής επιτροπής)  
Α. ΣΔΟΥΚΟΣ, καθηγητής (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων)  
Μ. ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗΣ, Καθηγητής (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων)  
Η. ΕΛΕΥΘΕΡΟΧΩΡΙΝΟΣ, καθηγητής (Τμήμα Γεωπονίας, Αριστοτέλειο Παν/μιο Θεσ/νικης)  
ΟΥΡ. ΜΕΝΚΙΣΣΟΓΛΟΥ-ΣΠΥΡΟΥΔΗ, Αναπλ. Καθηγήτρια (Τμήμα Γεωπονίας,  
Αριστοτέλειο Παν/μιο Θεσ/νικης)



Προς  
το Τμήμα Χημείας  
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων  
Ιωάννινα

Ιωάννινα 25-9-2000

## Εισήγηση

για την απονομή του τίτλου του διδάκτορα στον κ. **Γεώργιο Πατακιούτα** από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Με βάση την συγγραφείσα διδακτορική διατριβή από τον κ. **Γεώργιο Πατακιούτα** με τίτλο, «Μελέτη της κατανομής, μεταφοράς και παραμονής των υπολειμμάτων επιλεγμένων παρασιτοκτόνων σε υδατικά και εδαφικά συστήματα» και την δημόσια παρουσίαση αυτής στις 25 Σεπτεμβρίου 2000 και ώρα 11.00 πμ. καθώς και από τις απαντήσεις του υποψήφιου προς τα ερωτήματα των μελών της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής προκύπτει ότι:

Ο κ. **Γεώργιος Πατακιούτας** εργάσθηκε στην διάρκεια εκπόνησης της διατριβής του συστηματικά στην μελέτη της προσρόφησης επιλεγμένων ενώσεων φυτοφαρμάκων *alachlor*, *metolachlor*, *EPTC*, *chlorothalonil* και *pirimiphos methyl* σε εδάφη διαφορετικής σύστασης και γεωγραφικής προέλευσης αναπτύσσοντας ταυτόχρονα αντίστοιχες αναλυτικές τεχνικές.

Οργάνωσε και εκτέλεσε πειραματικές μελέτες μεταφοράς υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων στα επιφανειακά νερά απορροής καθώς παραμονής αυτών στο έδαφος σε πειραματικές καλλιέργειες αραβοσίτου και πατάτας σε σχέση με την κλίση του εδάφους.

Το έργο του κ. **Γεωργίου Πατακιούτα** παρουσιάζει επάρκεια και πρωτοτυπία, αξιοποιεί την διαθέσιμη διεθνή βιβλιογραφία και αναδεικνύει νέους τομείς έρευνας στο θέμα της μεταφοράς υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο εδαφικό και υδατικό περιβάλλον.. Για τους παραπάνω λόγους προτείνουμε την απονομή του τίτλου του διδάκτορα στον κ. **Γεώργιο Πατακιούτα** με τον βαθμό «άριστα».

Ο επιβλέπων καθηγητής

Τριαντάφυλλος Αλμπάνης, Αναπλ. καθηγητής

Τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής

Α. Σδούκος, Καθηγητής

Μ. Καραγιάννης, Καθηγητής

Φ. Πομώνης, Καθηγητής

Ν. Ευμοιρίδης, Καθηγητής

Η. Ελευθεροχωρινός, Καθηγητής

Ουρ. Μενκίσογλου-Σπυρούδη, Επίκ. Καθηγήτρια



**ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ**

ΤΕΛΟΣ

ΠΡΩΤΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ

1	Εισαγωγή	7
2	Καταγωγή	8
3	Αποστολή	7
3.1	Γενικά	7
3.2	Αρχική αποστολή	10
3.4	Καθολική αποστολή	12
3.4.1	Αποστολή στην Ασία	12
3.4.2	Αποστολή στην Ελλάδα	13
3.4.3	Αποστολή στην Αμερική	14

**Αφιερώνεται στην σύζυγό μου Χριστίνα  
και στα δύο μου παιδιά**

3.5	Αποστολή στην Ευρώπη	15
3.6	Αποστολή στην Αφρική	16
3.7	Αποστολή στην Αυστραλία	17
3.8	Αποστολή στην Οξεία	18
3.9	Αποστολή στην Ασία	19
3.10	Αποστολή στην Αμερική	20
3.11	Αποστολή στην Αφρική	21
3.12	Αποστολή στην Αυστραλία	22
3.13	Αποστολή στην Οξεία	23
3.14	Αποστολή στην Ασία	24
3.15	Αποστολή στην Αμερική	25
3.16	Αποστολή στην Αφρική	26
3.17	Αποστολή στην Αυστραλία	27
3.18	Αποστολή στην Οξεία	28
3.19	Αποστολή στην Ασία	29
3.20	Αποστολή στην Αμερική	30

ΔΕΥΤΕΡΟ ΜΕΡΟΣ

4	Ορισμοί	31
4.1	Ορισμοί	31
4.1.1	Ορισμοί	31
4.1.2	Ορισμοί	32
4.1.3	Ορισμοί	33
4.1.4	Ορισμοί	34
4.1.5	Ορισμοί	35
4.1.6	Ορισμοί	36
4.1.7	Ορισμοί	37
4.1.8	Ορισμοί	38
4.1.9	Ορισμοί	39
4.1.10	Ορισμοί	40
4.1.11	Ορισμοί	41
4.1.12	Ορισμοί	42
4.1.13	Ορισμοί	43
4.1.14	Ορισμοί	44
4.1.15	Ορισμοί	45
4.1.16	Ορισμοί	46
4.1.17	Ορισμοί	47
4.1.18	Ορισμοί	48
4.1.19	Ορισμοί	49
4.1.20	Ορισμοί	50



# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδα

Πρόλογος V

## Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

1.1.	Γενικά για τα φυτοφάρμακα (παρασιτοκτόνα)	1
1.2.	Κατηγορίες των φυτοφαρμάκων-Παραγωγή και κατανάλωση	3
1.3.	Δραστικότητα και τοξικότητα των παρασιτοκτόνων	7
1.3.1	Γενικά	7
1.3.2	Μηχανισμοί τοξικής δράσης των κυριότερων παρασιτοκτόνων	10
1.4.	Η τύχη των φυτοφαρμάκων σε υδατικά και εδαφικά συστήματα	13
1.4.1.	Η παραμονή των φυτοφαρμάκων στα εδαφικά συστήματα	15
1.4.2.	Διεργασίες μεταφοράς των φυτοφαρμάκων	18
1.4.2.1.	Εξάτμιση	18
1.4.2.2.	Έκπλυση	18
1.4.2.3.	Επιφανειακή απορροή	19
1.4.2.4.	Απορρόφηση από τα φυτά	20
1.4.3.	Διεργασίες διάσπασης των φυτοφαρμάκων	20
1.4.3.1.	Υδρόλυση	20
1.4.3.2.	Μικροβιακή διάσπαση (βιοδιάσπαση)	21
1.4.3.3.	Φωτοδιάσπαση	22
1.5.	Υπολείμματα φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον	23
1.6.	Αντικείμενο έρευνας και επιλογή φυτοφαρμάκων	25

## Κεφάλαιο 2. Φυσικοχημικές ιδιότητες των επιλεγμένων ενώσεων και αναλυτικές τεχνικές

2.1.	Φυσικές και χημικές ιδιότητες των επιλεχθέντων φυτοφαρμάκων – Δραστικότητα και χρήση	28
2.1.1.	Ζιζανιοκτόνα	28
2.1.1.1.	Alachlor	28
2.1.1.2.	Metolachlor	31
2.1.1.3.	EPTC	33
2.1.2.	Εντομοκτόνα	35
2.1.2.1.	Pirimiphos methyl	35
2.1.3.	Μυκητοκτόνα	38
2.1.3.1.	Chlorothalonil	38
2.1.3.2.	Benalaxyl	40
2.2.	Ανάπτυξη μεθόδου ανάλυσης	42
2.2.1.	Ανάλυση υδατικών δειγμάτων	44



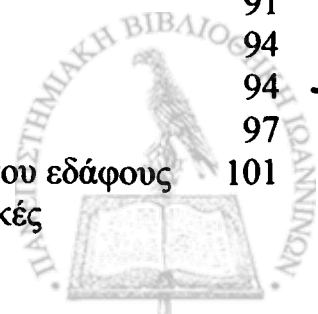
2.2.2.	Ανάλυση εδαφικών δειγμάτων	48
--------	----------------------------	----

### **Κεφάλαιο 3. Σταθερότητα των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων στο νερό**

3.1.	Εισαγωγή	52
3.2.	Κινητική υδρόλυσης	53
3.3.	Μηχανισμοί αντιδράσεων υδρόλυσης	55
3.3.1.	Υδρόλυση αμιδίων	55
3.3.2.	Υδρόλυση οργανοφωσφορικών	57
3.3.3.	Υδρόλυση θειοκαρβαμιδικών	58
3.3.4.	Υδρόλυση νιτριλίων (φθαλιμιδίων)	59
3.4.	Πειραματικό μέρος	59
3.4.1.	Ρυθμιστικά διαλύματα	59
3.4.2.	Πειραματική διαδικασία	60
3.5.	Αποτελέσματα και συζήτηση	61
3.6.	Συμπεράσματα	69

### **Κεφάλαιο 4. Μελέτη της προσρόφησης επιλεγμένων παρασιτοκτόνων σε διαφορετικά εδάφη και ο ρόλος της περιεχόμενης οργανικής ύλης**

4.1.	Γενικά περί της προσρόφησης	70
4.2.	Μηχανισμοί προσρόφησης των φυτοφαρμάκων	73
4.2.1.	Φυσική προσρόφηση	74
4.2.2.	Χημική προσρόφηση	74
4.3.	Προσρόφηση των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων στο έδαφος	78
4.4.	Παράγοντες που επιδρούν στην προσρόφηση των φυτοφαρμάκων	81
4.4.1.	Ανόργανα κολλοειδή, οργανική ουσία και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους	81
4.4.2.	Φυσικοχημικές ιδιότητες της προσροφούμενης ουσίας	82
4.4.3.	Αντίδραση του εδάφους (pH)	86
4.4.4.	Θερμοκρασία	88
4.4.5.	Υγρασία του εδάφους	88
4.4.6.	Ηλεκτρικό πεδίο στην επιφάνεια των αργιλικών σωματιδίων	89
4.4.7.	Τύπος σκευάσματος	89
4.5.	Μοντέλλα προσρόφησης	90
4.5.1.	Η ισόθερμη εξίσωση του Freundlich	90
4.5.2.	Η ισόθερμη εξίσωση του Langmuir	91
4.6.	Προσρόφηση με τα συστατικά του εδάφους	94
4.6.1.	Σύσταση και προέλευση εδάφους	94
4.6.2.	Ορυκτά και μεταλλικά συστατικά του εδάφους	97
4.6.3.	Προσροφητικές ιδιότητες των ανόργανων κολλοειδών του εδάφους	101
4.6.4.	Περιεχόμενη οργανική ύλη του εδάφους – Προσροφητικές	



–	ιδιότητες	103
4.7.	Πειραματικό μέρος	106
4.7.1.	Επιλογή εδαφικών δειγμάτων – Προέλευση και σύσταση	106
4.7.2.	Ανάλυση φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των εδαφοδειγμάτων	108
4.6.2.1.	Προσδιορισμός μηχανικής σύστασης	108
4.6.2.2.	Προσδιορισμός οργανικής ουσίας	109
4.6.2.3.	Λοιποί φυσικοχημικοί προσδιορισμοί	110
4.7.3.	Κινητική προσρόφησης και εκρόφησης	112
4.6.3.1	Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα	112
4.8.	Πειραματική διαδικασία	114
4.9.	Αποτελέσματα και συζήτηση	116
4.9.1.	Ισόθερμες προσρόφησης	116
4.9.2.	Ισοζύγια μάζας για την προσρόφηση και εκρόφηση	130
4.9.3.	Έκταση των φαινομένων προσρόφησης και εκρόφησης	134
4.10.	Συμπεράσματα	140

**Κεφάλαιο 5. Μελέτη της προσρόφησης των φυτοφαρμάκωνalachlor, metolachlor, EPTC, pirimiphos methyl και chlorothalonil σε στήλες χαρακτηριστικών εδαφών**

5.1.	Προσρόφηση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε στήλες	142
5.2.	Πειραματική διάταξη και διαδικασία	143
5.3.	Αποτελέσματα και συζήτηση	145
5.4.	Συμπεράσματα	169

**Κεφάλαιο 6. Μελέτη της επιφανειακής μεταφοράς και παραμονής υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνωνalachlor, metolachlor και EPTC σε ακαλλιέργητα και καλλιεργημένα εδαφικά τεμάχια με αραβόσιτο σε πραγματικές συνθήκες**

6.1.	Γενικά	171
6.2.	Πειραματική διαδικασία	173
6.3.	Μεθοδολογία ανάλυσης – Εκχύλιση και αέρια χρωματογραφία	178
6.3.1.	Ανάλυση υδατικών δειγμάτων	178
6.3.2.	Ανάλυση εδαφικών δειγμάτων	182
6.4.	Αποτελέσματα	184
6.4.1.	Νερό επιφανειακής απορροής	184
6.4.2.	Παραμονή στο έδαφος	193
6.5.	Συμπεράσματα	203



**Κεφάλαιο 7. Μελέτη της επιφανειακής μεταφοράς και παραμονής υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων pirimiphos methyl και benalaxyl σε ακαλλιέργητα και καλλιεργημένα εδαφικά τεμάχια με πατάτα σε πραγματικές συνθήκες**

7.1.	Γενικά	205
7.2.	Πειραματική διαδικασία	208
7.3.	Μεθοδολογία ανάλυσης – Εκχύλιση και αέρια χρωματογραφία	212
7.3.1.	Ανάλυση υδατικών δειγμάτων	212
7.3.2.	Ανάλυση εδαφικών δειγμάτων	213
7.4.	Αποτελέσματα	214
7.4.1.	Νερό επιφανειακής απορροής	214
7.4.2.	Παραμονή στο έδαφος	224
7.5.	Συμπεράσματα	231
	<b>Βιβλιογραφικές αναφορές</b>	<b>233</b>
	<b>SUMMARY</b>	<b>246</b>





## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας – Τεχνολογίας Προστασίας Περιβάλλοντος, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, από τον Ιανουάριο του 1996 έως τον Φεβρουάριο του 2000.

Αντικείμενα της ερευνητικής δραστηριότητας ήταν η ανάπτυξη αναλυτικής μεθοδολογίας προσδιορισμού υπολειμμάτων πέντε επιλεγμένων φυτοφαρμάκων, η μελέτη της διάσπασης και προσρόφησης αυτών σε χαρακτηριστικά εδάφη στο εργαστήριο και η μελέτη της παραμονής και επιφανειακής μεταφοράς των υπολειμμάτων τους σε δύο πειραματικές καλλιέργειες (αραβοσίτου και πατάτας) σε πραγματικές συνθήκες.

Το ερευνητικό έργο της διατριβής εκπονήθηκε στα πλαίσια του χρηματοδοτούμενου προγράμματος ΥΠΕΡ –1994 : 94 ΥΠ 109. Χρηματοδότες του έργου ήταν η ΓΓΕΤ και η ZENECA HELLAS S.A., η οποία ήταν και ο Φορέας Χρήστης του προγράμματος.

Το θέμα της διατριβής υποδείχθηκε από τον επιβλέποντα Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Τριαντάφυλλο Αλμπάνη, τον οποίο και ευχαριστώ θερμά για την συμβολή του στην εκτέλεση των πειραμάτων και την συνεχή και επίμονη προσπάθεια και συμπαράσταση του σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής.

Ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, καθηγητές κ. Φ. Πομώνη και κ. Ν. Ευμοιρίδη για τις ουσιαστικές παρατηρήσεις και υποδείξεις τους.

Ευχαριστώ επίσης τους συναδέλφους στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, Δρ. Θ. Δάνη, Δρ. Μ. Κούργια, Δρ. Δ. Χελά, Δρ. Θ. Σακελλαρίδη, Ι. Κωνσταντίνου, Δ. Λαμπροπούλου και Β. Σακκά.

Επίσης ευχαριστώ την οικογένειά μου και ειδικά την σύζυγό μου Χριστίνα για την υπομονή και την αμέριστη συμπαράστασή της.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρεία φυτοπροστατευτικών προϊόντων ZENECA HELLAS S.A και την ΓΓΕΤ οι οποίοι ήταν οι βασικοί χρηματοδότες του



ερευνητικού προγράμματος, καθώς και την κ. Χρ. Τζιάλλα υπεύθυνη του Σταθμού «  
Γεωργικής Έρευνας στην Κατσικά Ιωαννίνων και το υπόλοιπο προσωπικό του ίδιου  
σταθμού, που συνέβαλλαν τα μέγιστα για την εκτέλεση των πειραμάτων αγρού.

Πατακιούτας Γεώργιος

Ιωάννινα, 2000



## Κεφάλαιο 1

### Εισαγωγή

#### 1.1. Γενικά για τα φυτοφάρμακα (παρασιτοκτόνα)

Η συμβολή των φυτοφαρμάκων (παρασιτοκτόνων) από τα μέσα της δεκαετίας του '40 που άρχισαν να χρησιμοποιούνται για την προστασία και αύξηση της γεωργικής παραγωγής ήταν σημαντική. Η αλματώδης αύξηση του πληθυσμού της γης και οι αυξανόμενες ανάγκες της ανθρωπότητας για μεγαλύτερη παραγωγή γεωργικών προϊόντων οδήγησαν στην εντατικοποίηση των καλλιεργειών με την εκμηχάνισή τους και τη χρήση όλων εκείνων των μεθόδων που συντελούν στην προστασία των φυτικών και ζωικών προϊόντων. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την κατακόρυφη αύξηση της παραγωγής αλλά και την ανεξέλεγκτη χρήση των φυτοφαρμάκων για τρεις περίπου δεκαετίες.

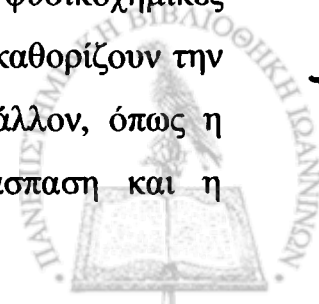
Επιπλέον η βιομηχανική και τεχνολογική ανάπτυξη κατέστησε δυνατή την παραγωγή και χρήση και νέων συνθετικών μορφών οργανικών φυτοφαρμάκων ώστε να αντιμετωπιστούν πιο αποτελεσματικά τα προβλήματα φυτοπροστασίας που παρουσιάστηκαν στις καλλιέργειες από την ανάπτυξη ανθεκτικότητας σε έντομα, μύκητες και άλλα παράσιτα και ζιζάνια. Η συνεχής και αλόγιστη χρήση των παρασιτοκτόνων είχε σαν αποτέλεσμα την διαταραχή των ισορροπιών στα φυσικά οικοσυστήματα και την παρουσία σοβαρών προβλημάτων στο περιβάλλον. Τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων έχουν ανιχνευθεί σχεδόν παντού, στα επιφανειακά και υπόγεια νερά [1, 2], στο έδαφος [3], στα στελέχη, τα φύλλα των φυτών και στα συγκομιζόμενα γεωργικά προϊόντα [4, 5, 6], στην ατμόσφαιρα [7, 8], στο σώμα των ψαριών [9], των πουλιών [10] και οστρακοειδών [11]. Εδικά στο έδαφος ανιχνεύονται υπολείμματα παρασιτοκτόνων ακόμη και δεκαετίες μετά τη χρήση τους [12]. Έτσι έχει γίνει ορατός ο κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία από

την ανεξέλεγκτη χρήση των παρασιτοκτόνων και την αυξημένη παρουσία των υπολειμμάτων τους τόσο στις τροφές όσο και στο φυσικό περιβάλλον.

Σήμερα έχει γίνει αποδεκτό ότι η ανάπτυξη νέων και πιο εξελιγμένων προϊόντων των παρασιτοκτόνων έχει αυξήσει τις αρνητικές επιπτώσεις αυτών στο περιβάλλον. Η απαγόρευση σε πολλές χώρες της χρήσης μιας σειράς παρασιτοκτόνων για τα οποία έχει αποδειχθεί η μεγάλη εμμονή των υπολειμμάτων τους στο φυσικό περιβάλλον, όπως τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα (DDT, lindane, heptachlor, 2,4-D κ.α.), καθώς και η τάση που επικρατεί τα τελευταία χρόνια για χρήση βελτιωμένων μορφών παρασιτοκτόνων με λιγότερα προβλήματα τοξικότητας στο περιβάλλον όπως τα σκευάσματα ελεγχόμενης απελευθέρωσης της δραστικής ουσίας (μικροκάψουλες), γενικά δεν είναι η λύση που θα μπορούσε να οδηγήσει στην οριστική αντιμετώπιση των προβλημάτων που έχουν δημιουργηθεί. Πολλά παρασιτοκτόνα που θεωρούνται ακόμη και σήμερα σημαντικά και σύγχρονα όπως αυτά που ανήκουν στις ομάδες των τριαζινών, χλωροακεταμιδίων, φαινοξυοξέων εμφανίζουν μεγάλους χρόνους παρουσίας στο έδαφος και τα υδατικά οικοσυστήματα, με όποια μορφή σκευάσματος χρησιμοποιηθούν.

Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα των ανεπιθύμητων επιπτώσεων από τα παρασιτοκτόνα πρέπει να γίνει κατανοητό ότι είναι αδύνατη η πλήρης αποφυγή τους, ενώ πρωταρχικός στόχος πρέπει να είναι η ορθολογική χρήση τους χωρίς όμως να ελαττωθεί η απόδοση των γεωργικών καλλιεργειών. Η προστασία της γεωργικής παραγωγής θα πρέπει να στηριχθεί στην εξεύρεση εναλλακτικών λύσεων όπως η συνδυασμένη χρησιμοποίηση βιολογικών, καλλιεργητικών και χημικών μεθόδων με χρήση λιγότερο τοξικών ενώσεων, όπου αυτό είναι απαραίτητο.

Επίσης απαιτείται η συστηματική μελέτη της συμπεριφοράς των παρασιτοκτόνων σε υδατικά και εδαφικά συστήματα και ειδικότερα των παραγόντων που επιδρούν στην τύχη των υπολειμμάτων στο έδαφος και στο περιβάλλον. Πρέπει επίσης να κατανοηθούν και διευκρινιστούν οι φυσικοχημικές διεργασίες που καθορίζουν την τύχη τους στα εδάφη και οι οποίες καθορίζουν την μεταφορά και την παραμονή των υπολειμμάτων τους στο περιβάλλον, όπως η εξάτμιση, η υδρόλυση, η προσρόφηση, η έκπλυση, η βιοδιάσπαση και η



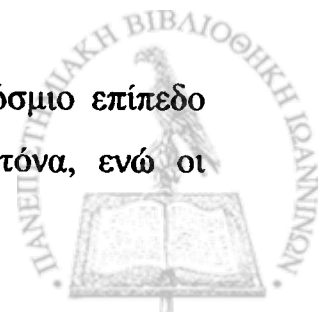
φωτοδιάσπαση. Αυτός ο ταυτόχρονος πολυπαραγοντισμός που λαμβάνει χώρα στην τύχη ενός φυτοφαρμάκου στο περιβάλλον από την στιγμή που αυτό εφαρμοστεί, καθιστά πολύπλοκη τη μελέτη και ειδικά τη διερεύνηση της συμμετοχής κάθε μιας διεργασίας στην μεταφορά και διάσπαση των ενώσεων. Ίσως για τους παραπάνω λόγους ο αριθμός των εργασιών με αντικείμενο τη συστηματική μελέτη της τύχης των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων μέχρι και την τελευταία δεκαετία του 1980 ήταν περιορισμένος. Τα τελευταία χρόνια όμως σημαντικός αριθμός εργασιών μελετά την πολυπλοκότητα και τις αλληλεπιδράσεις των παραπάνω φυσικοχημικών διεργασιών στην τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον με στόχο την αντιμετώπιση και εξεύρεση λύσεων στο πρόβλημα της τοξικότητας των υπολειμμάτων τους.

## 1.2. Κατηγορίες των φυτοφαρμάκων - Παραγωγή και κατανάλωση

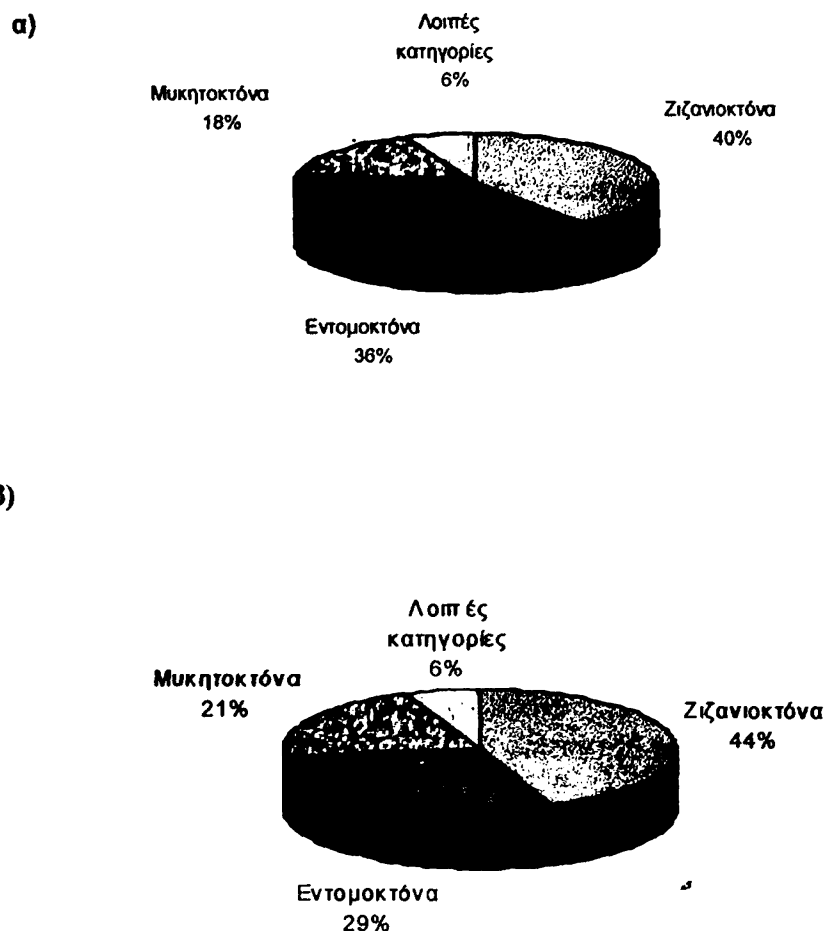
Τα φυτοφάρμακα είναι χημικές ουσίες ή μίγματα ουσιών που έχουν την ιδιότητα να ενεργούν σε συγκεκριμένα φυτικά ή ζωϊκά υποστρώματα μεταβάλλοντας τη βιολογική τους συμπεριφορά. Η δραστηότητά τους ποικίλει ανάλογα με τη χημική ομάδα στην οποία ανήκουν. Είναι τοξικές ουσίες και δρουν είτε άμεσα προκαλώντας το θάνατο, είτε έμμεσα παρεμποδίζοντας την αύξηση ή την αναπαραγωγή του οργανισμού στο οποίο εφαρμόζονται [13,14]. Ανάλογα με το σκοπό της χρήσης τους μπορούν να καταταχθούν στις εξής κατηγορίες :

- Ζιζανιοκτόνα
- Εντομοκτόνα
- Μυκητοκτόνα
- Ακαρεοκτόνα
- Βακτηριοκτόνα
- Νηματωδοκτόνα
- Λοιπά (τρωκτοκτόνα κλπ)

Τα παρασιτοκτόνα που χρησιμοποιούνται περισσότερο σε παγκόσμιο επίπεδο είναι τα ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα, ακολουθούν τα μυκητοκτόνα, ενώ οι



υπόλοιπες κατηγορίες αντιπροσωπεύουν πολύ μικρότερο ποσοστό όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1 :



**Σχήμα 1.1.** Παγκόσμια χρήση των φυτοφαρμάκων α) στοιχεία έτους 1981 [13] και β) κατά την περίοδο 1988-89 (έκθεση UNEP 1995) [15].

Παγκοσμίως η παραγωγή και κατανάλωση των οργανικών φυτοφαρμάκων έχει αυξηθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες και αυτό οφείλεται κυρίως στην εντατικοποίηση των καλλιεργειών, στην αξιοποίηση περισσότερων εκτάσεων από την μετατροπή τους σε αρδευόμενες, στην καθιέρωση ποικιλιών και υβριδίων με υψηλές αποδόσεις αλλά και μεγαλύτερες απαιτήσεις σε φυτοφάρμακα και τέλος στην εμφάνιση ανθεκτικότητας σε πολλά είδη εντόμων, μυκήτων και ζιζανίων. Η παγκόσμια κατανάλωση ξεπερνά τα 2,5 εκατομμύρια τόνους δραστικής ουσίας από ένα σύνολο 10.000 σκευασμάτων που χρησιμοποιούν πάνω από 1000 δραστικές ουσίες [16], ενώ κάθε χρόνο προστίθενται ύστερα από σχετικές εγκρίσεις

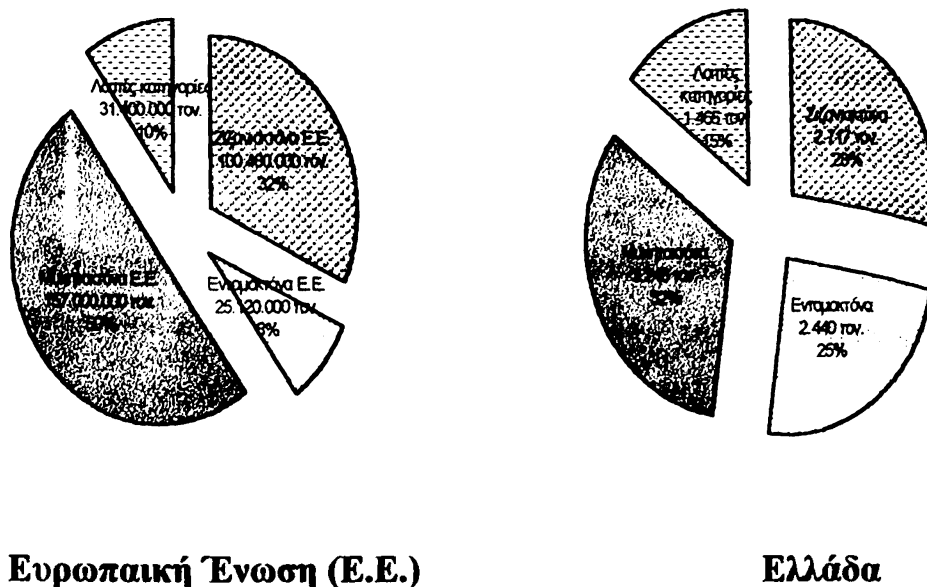
εκατοντάδες νέα σκευάσματα. Πολλά από τα παραπάνω σκευάσματα δεν χρησιμοποιούνται μόνο στο στάδιο της παραγωγής αλλά και στο στάδιο της αποθήκευσης πολλών γεωργικών προϊόντων αλλά και στη μετακίνησή τους σε μακρινές αποστάσεις. Επίσης, χρησιμοποιούνται σε δραστηριότητες όπως συντηρήσεις πάρκων, σε κοινόχρηστους χώρους, για οικιακή χρήση για καταπολέμηση κουνουπιών, μυρμηγκιών και άλλων εντόμων και σε πολλές άλλες χρήσεις.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα τα ζιζανιοκτόνα αντιπροσωπεύουν το 40-44% της παγκόσμια χρήσης, ενώ σε μερικές χώρες η χρήση των ζιζανιοκτόνων είναι πολύ μεγαλύτερη και φθάνει στο 70-80% της συνολικής χρήσης των παρασιτοκτόνων [17]. Η μεγαλύτερη χρήση των ζιζανιοκτόνων σε γεωργικές και άλλες εφαρμογές οφείλεται στο γεγονός ότι τα ζιζάνια αποτελούν το σημαντικότερο παράγοντα στην μείωση της παραγωγής μιας καλλιέργειας, αλλά και το μεγαλύτερο πρόβλημα σε κοινόχρηστους χώρους (δρόμοι, αεροδρόμια, γραμμές τρένων, κλπ.).

Στον πίνακα 1.2 που ακολουθεί δίνονται οι ετήσιες συνολικές ποσότητες (συσκευασμένης και μη δραστικής ουσίας) ανά κατηγορία φυτοφαρμάκων που εισήχθησαν στην χώρα μας [18] κατά την περίοδο 1985-88, ενώ στο σχήμα 1.2 δίνεται η αντίστοιχη ετήσια κατανάλωση στην Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) για το 1991 και στην Ελλάδα για το 1996 [19].

<b>Πίνακας 1.2. Ετήσια κατανάλωση φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα [18]</b>			
<b>Ποσότητα δραστικής ουσίας (τόνοι)</b>			
<b>Κατηγορία</b>	<b>1985</b>	<b>1986</b>	<b>1988</b>
Ζιζανιοκτόνα	3.084	2.483	2.450
Εντομοκτόνα	2.717	3.480	3.434
Μυκητοκτόνα	18.194	24.955	3.146
Λοιπές κατηγορ.	2.611	1.671	2.179
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	<b>26.606</b>	<b>32.952</b>	<b>8.083</b>





Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.)

Ελλάδα

**Σχήμα 1.2.** Η κατανάλωση φυτοφαρμάκων στην Ε.Ε. (1991) και Ελλάδα (1986) [19].

Με βάση τα παραπάνω στοιχεία υπάρχουν σημαντικές διαφορές στη χρήση των τριών κύριων κατηγοριών φυτοφαρμάκων στη χώρα μας σε σχέση με την Ευρωπαϊκή Ένωση και αυτό οφείλεται κυρίως στις επικρατούσες κλιματολογικές συνθήκες και στα είδη των καλλιεργειών, όπου ο βασικός κανόνας είναι η μεγαλύτερη χρήση μυκητοκτόνων και ζιζανιοκτόνων σε υγρές περιοχές και εντομοκτόνων σε ξηρές περιοχές. Στη χώρα μας η χρήση των τριών κύριων κατηγοριών είναι στα ίδια επίπεδα, στις επόμενες δεκαετίες όμως αναμένεται σε παγκόσμιο επίπεδο μεγαλύτερη μείωση της χρήσης των ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων λόγω εναλλακτικών λύσεων (βιολογική γεωργία), ενώ μικρότερη μείωση αναμένεται στην κατηγορία των μυκητοκτόνων [20].

Οι βασικότερες χημικές ομάδες που χρησιμοποιούνται ανάλογα με τη δραστική ουσία στις τρεις κυριότερες κατηγορίες φυτοφαρμάκων είναι οι ακόλουθες :

**α. Εντομοκτόνα :** Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται κυρίως ομάδες χλωριωμένων υδρογονανθράκων, οργανοφωσφορικών εστέρων, καρβαμιδικών οξέων και εστέρων και πυρεθρινοειδών.



**β. Μυκητοκτόνα** : Είναι κατηγορία που περιλαμβάνει ομάδες με ευρύ φάσμα δραστικών ουσιών, όπως καρβαμιδικές ενώσεις, φθαλιμίδια, εστέρες αλειφατικών οξέων, βενζιμιδαζολικά, καρβοξαμιδικά, φαινυλαμίδια κλπ.

**γ. Ζιζανιοκτόνα** : Είναι από τις πιο σημαντικές κατηγορίες φυτοφαρμάκων με κυριότερες τις ομάδες των χλωρο-τριαζινών, των χλωροακεταμιδίων, τα παράγωγα της ουρίας, των σουλφονουλουριών, των διπυριδυλίων, ενώ σημαντική δράση ως ζιζανιοκτόνα έχουν και οι διφαινυλικοί αιθέρες, τα νιτρίλια, τα χλωριωμένα αλειφατικά, βενζοϊκά παράγωγα, διάφορα πολυκυκλικά αλκανοϊκά οξέα, ιμιδαζολίνες, ορισμένα καρβαμιδικά κλπ.

Συνολικά από τις 300 περίπου δραστικές ουσίες που κυκλοφορούν στην ελληνική αγορά, οι 39 ανήκουν στα εντομοκτόνα, 79 ουσίες στα ζιζανιοκτόνα και 60 περίπου ενώσεις στα μυκητοκτόνα, ενώ 48 είναι ύποπτες για καρκινογένεση [20].

### 1.3. Δραστηκότητα και τοξικότητα των παρασιτοκτόνων

#### 1.3.1. Γενικά

Οι κίνδυνοι από την τοξικότητα των χημικών ομάδων που χρησιμοποιούνται στα παρασιτοκτόνα προέρχονται από την ιδιότητα που έχουν πολλές από αυτές να συσσωρεύονται στους οργανισμούς. Η συσσώρευση αυτή οφείλεται κυρίως στην κατανομή των ουσιών αυτών μεταξύ νερού και οργανικών διαλυτών. Τη μεγαλύτερη βιοσυσσώρευση παρουσιάζουν οι ενώσεις που είναι διαλυτές στους οργανικούς διαλύτες και σχεδόν αδιάλυτες στο νερό. Το φαινόμενο της βιοσυσσώρευσης λαμβάνει χώρα κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας. Έτσι καθώς ανεβαίνουμε στην τροφική αλυσίδα οι τοξικές ουσίες των φυτοφαρμάκων δεν αποβάλλονται από τους οργανισμούς, λόγω έλλειψης κατάλληλων βιολογικών μηχανισμών, αλλά συσσωρεύονται στους ιστούς με αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεών τους φαινόμενο που είναι γνωστό ως “βιολογική μεγέθυνση” (bioamplification). Η πρόσληψη των τοξικών ενώσεων από τον άνθρωπο γίνεται

κυρίως μέσω της αναπνοής και της τροφής, αλλά και του δέρματος σε όσους εφαρμόζουν τα φυτοφάρμακα.. Η συσσώρευση τους στον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται επικίνδυνη όταν ξεπεράσουν κάποιο όριο συγκέντρωσης πέρα του οποίου μπορούν να προκληθούν βλάβες στον οργανισμό που πολλές φορές είναι μη αντιστρεπτές, ακόμη και θανατηφόρες.

Η τοξικότητα ενός εμπορικού προϊόντος παρασιτοκτόνου εκφράζεται σε τιμές μέσης θανατηφόρας δόσης  $LD_{50}$  ο οποίος εκφράζει την ποσότητα της τοξικής ουσίας που προκαλεί θάνατο στο 50% του πληθυσμού των πειραματοζώων (ποντίκια), αν χορηγηθεί σε μια δόση. Η τιμή του  $LD_{50}$  δίνεται σε mg/kg βάρους του πειραματόζωου και όσο η τιμή του είναι μικρότερη τόσο πιο τοξική είναι η ένωση. Στον πίνακα 1.3 δίνονται οι διάφορες κατηγορίες τοξικότητας όλων των φυτοφαρμάκων. Η ταξινόμηση αυτή μας δίνει τη δυνατότητα για εύκολη και συστηματική κατάταξη των φυτοφαρμάκων με βάση τον βαθμό επικινδυνότητας τους με απώτερο σκοπό τη λήψη μέτρων κατά την χρήση τους.

**Πίνακας 1.3.** Κατηγορίες τοξικότητας των φυτοφαρμάκων [21]

Μέγεθος σχετικής τοξικότητας	$LD_{50}$ σε ποντίκια (mg/kg)	
	Στοματική δόση	Δερματική δόση
1. Άκρως τοξικό	< 5	< 5
2. Πολύ τοξικό	5-50	5-50
3. Μέτρια τοξικό	50-500	5-350
4. Λίγο τοξικό	500-5.000	350-3.000
5. Πρακτικά μη τοξικό	5.000-15.000	3.000-25.000
6. Ακίνδυνο	> 15.000	> 25.000

Η δραστική ουσία ή οι ουσίες των παρασιτοκτόνων βρίσκονται σε μορφή σκόνης ή πυκνού διαλύματος οι οποίες πριν χρησιμοποιηθούν αραιώνονται σε κάποιο διαλύτη ή αδρανές υλικό. Έτσι στην περίπτωση παρασκευής διαλυμάτων ή μιγμάτων με τοξικά συστατικά το μέγεθος της τοξικότητας ελαττώνεται και

εξαρτάται από τον υπολογισμό του μεγέθους της τοξικότητας στα αραιωμένα προϊόντα [22].

Τα φυτοφάρμακα ανάλογα με την τοξικότητα και το είδος της δραστικής τους ουσίας προκαλούν πολλές βλάβες στον ανθρώπινο οργανισμό τα κυριότερα χαρακτηριστικά των οποίων δίνονται στον πίνακα 1.4, ενώ στον πίνακα 1.5 δίνονται μερικές από αυτές τις δραστικές ουσίες για τις οποίες υπάρχουν ενδείξεις ότι προκαλούν καρκινογένεση.

**Πίνακας 1.4.** Κύρια χαρακτηριστικά τοξικότητας στον ανθρώπινο οργανισμό από χρήση παρασιτοκτόνων [21].

1. Επίδραση στο κεντρικό νευρικό σύστημα
2. Δερματίτιδες, εγκαύματα και άλλες δερματικές ασθένειες
3. Στομαχικές διαταραχές και ελαφρές δηλητηριάσεις
4. Αδυναμία, ζαλάδες, παράλυση των κάτω άκρων
5. Βλάβες στο αναπνευστικό σύστημα, ερεθισμός βρόγχων και πνευμόνων
6. Επίδραση στην λειτουργία του συκωτιού και των νεφρών
7. Συσσώρευση στο αίμα πολλών τοξικών μεταβολιτών
8. Μεταλλαξιγόνος και καρκινογόνος δράση (επίδραση σε αναπτυσσόμενα έμβρυα)
9. Διάφοροι καρκίνοι (προστάτη, στομάχου, λέμφωμα, οισοφάγου, πνευμόνων, στόματος, δέρματος και αναπνευστικού συστήματος)
10. Αναστολή πολλών βιολογικών λειτουργιών του ανθρώπινου σώματος
11. Συνεργική δράση πολλών παρασιτοκτόνων με το κάπνισμα και τα οίνοπνευματώδη.



**Πίνακας 1.5.** Δραστικά συστατικά των φυτοφαρμάκων για τα οποία υπάρχουν ενδείξεις ότι προκαλούν καρκινογένεση στον άνθρωπο [21].

Ισχυρές ενδείξεις	Μέσες ενδείξεις	Ασθενείς ενδείξεις
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alachlor</li> <li>• Cadmium compounds</li> <li>• Captafol</li> <li>• Captan</li> <li>• Chlordimeform</li> <li>• Chlorothalonil</li> <li>• Carbon tetrachloride</li> <li>• Didromochloropropane</li> <li>• Ethylene Dibromide</li> <li>• Ethylene Oxide</li> <li>• Folpet</li> <li>• Inorganic Arsenic</li> <li>• Methylene chloride</li> <li>• Nitrofen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aldrin</li> <li>• Chlordane</li> <li>• Coal tar</li> <li>• Creosote</li> <li>• 2,4-D</li> <li>• 1,3-Dichloropropene</li> <li>• Dieldrin</li> <li>• EDBCs (maneb, mancozeb, zineb, matiram, nabam, amobam)</li> <li>• Endrin</li> <li>• Formaldehyde</li> <li>• Heptachlor</li> <li>• Maloic hydrazide – ethanolamine salt</li> <li>• Pentachlorophenol</li> <li>• Toxaphene</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Chlordecone</li> <li>• Daminozide</li> <li>• 1,2-Dichloropropane</li> <li>• Dimethoate</li> <li>• Igran</li> <li>• Oxadiazon</li> <li>• Paraquat</li> <li>• Pemiethrin</li> <li>• Profiuralin</li> <li>• Pronamide</li> <li>• Sulfamide</li> <li>• 1,1,1-Trichloroethane</li> </ul>

### 1.3.2. Μηχανισμοί δράσης των κυριότερων παρασιτοκτόνων

#### Οργανοχλωριομένα εντομοκτόνα

Είναι από τα πρώτα χρησιμοποιούμενα παρασιτοκτόνα. Σε αυτή την κατηγορία ανήκει και το γνωστότερο αλλά απαγορευμένο πλέον DDD (διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιο). Στην χώρα μας τα περισσότερα παρασιτοκτόνα της κατηγορίας έχουν απαγορευτεί ενώ ορισμένα μέλη της όπως το

lindane που είναι επίσης για πολλά χρόνια εντομοκτόνο ευρείας χρήσεως επιτρέπεται με πολλούς περιορισμούς και μόνο για επικάλυψη σπόρων 8-10 μήνες πριν την σπορά τους. Δρουν σαν εντομοκτόνα επαφής και εισέρχονται ταχέως στο σώμα των εντόμων λόγω της λιποδιαλυτής τους ικανότητας. Οι ενώσεις της ομάδας αυτής επιδρούν στο νευρικό σύστημα των εντόμων. Είναι από τα σταθερότερα χημικά οργανικά εντομοκτόνα και παραμένουν στο έδαφος αναλλοίωτα για χρόνια ή και δεκαετίες μετά τη χρήση τους. Παρουσιάζουν μεγάλη βιοσυσσωρευση στο λιπώδη ιστό των εντόμων και των άλλων ζώων και στο συκώτι των ανώτερων σπονδυλωτών, όπου μένουν αναλλοίωτα για αρκετό χρόνο. Η συγκέντρωσή τους λόγω της αθροιστικής τους ιδιότητας μπορεί από μέρη στο τρισεκατομμύριο (ppb) στο υδάτινο περιβάλλον και διαμέσου της τροφικής αλυσίδας να φθάσει στους ιστούς του ανθρώπου σε μέρη στο εκατομμύριο (ppm) [23]. Τέλος μερικά μέλη της κατηγορίας αυτής χρησιμοποιούνται και ως ακαρεοκτόνα.

#### Οργανοφωσφορικοί εστέρες

Αποτελούν τη μεγαλύτερη κατηγορία των εντομοκτόνων με τα μισά περίπου οργανικά εντομοκτόνα να ανήκουν στην ομάδα αυτή. Στη χώρα μας κυκλοφορούν σαράντα δραστικές ουσίες της κατηγορίας αυτής. Είναι κυρίως εστέρες του φωσφορικού οξέος (fenamiphos, monocrotophos), εστέρες του φωσφοροθειονικού οξέος (parathion, pirimiphos methyl, diazinon), εστέρες του φωσφοροδιθειονικού οξέος (malathion, azinphos) και εστέρες του φωσφοροθειολικού οξέος (demeton). Είναι εντομοκτόνα επαφής ή στομάχου και η κύρια δράση τους είναι ότι παρεμποδίζουν το ένζυμο ακετυλοχολινστεράση με αποτέλεσμα τη μη κανονική λειτουργία του νευρικού συστήματος των εντόμων. Είναι ενώσεις μεγάλης τοξικότητας, σχετικά ασταθείς σε αλκαλικό περιβάλλον και λόγω της μεγαλύτερης διαλυτότητάς τους στο νερό έχουν μικρό βαθμό βιοσυσσωρευσης. Τα παρασιτοκτόνα της κατηγορίας αυτής απορροφούνται αμέσως από το δέρμα, τους πνεύμονες και το γαστρεντερικό σωλήνα και μεταφέρονται στο αίμα και στους ιστούς του ανθρώπινου σώματος [24].

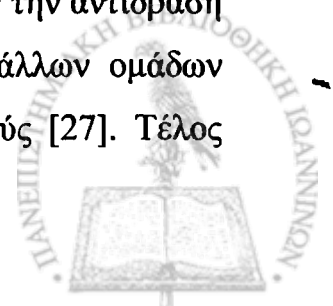


### Καρβαμιδικά και θειοκαρβαμιδικά παρασιτοκτόνα.

Τα πιο διαδεδομένα παρασιτοκτόνα αφού χρησιμοποιούνται και στις τρεις κυριότερες κατηγορίες παρασιτοκτόνων (εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, μυκητοκτόνα). Στην ομάδα αυτή ανήκουν οι εστέρες ή οξύμες του καρβαμιδικού οξέος. Εισέρχονται στο σώμα των εντόμων όπως τα οργανοφωσφορικά, παρεμποδίζοντας το ένζυμο ακετυλοχολινεστεράση. Υπάρχουν πάνω από 50 ενώσεις στην κατηγορία αυτή. Είναι ενώσεις με χαμηλή έως μέτρια διαλυτότητα και αυξημένη πτητικότητα. Αντικατέστησαν σε πολλές περιπτώσεις τα χλωριομένα εντομοκτόνα εξ αιτίας της μικρής υπολειμματικότητας τους. Οι ζιζανιοκτόνες ιδιότητές τους οφείλονται κυρίως στην αναστολή της κυτταρικής διαίρεσης των μεριστωματικών ιστών, της σύνθεσης πρωτεϊνών και RNA [25]. Είναι πολύ τοξικά για τις μέλισσες και τα ψάρια και μερικά από αυτά πολύ τοξικά για τον άνθρωπο. Η τοξικότητά τους (LD<sub>50</sub>) κυμαίνεται μεταξύ 500 και 4000 mg/kg [26]. Τα σπουδαιότερα παρασιτοκτόνα της κατηγορίας αυτής είναι τα εντομοκτόνα aldicarb και carbaryl , τα ζιζανιοκτόνα EPTC, molinate, cycloate και τα μυκητοκτόνα thiram ziram, zineb.

### Τριαζίνες

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι ενώσεις οι οποίες αποτελούν τα κυριότερα ζιζανιοκτόνα και των οποίων η χρήση στην γεωργία συνεχώς αυξάνει. Η atrazine (2-χλωρο-4(αιθυλαμινο)-6-ισοπροπυλάμινο, S-τριαζίνη) είναι το πιο σημαντικό μέλος αυτής της όπως και τα simazine, cyanazine και proprazine. Σε υδατικά διαλύματα συμπεριφέρονται ως βάσεις, θεωρούνται σχεδόν μη πτητικές και σταθερές ενώσεις στις διεργασίες υδρόλυσης, φωτόλυσης και βιοδιάσπασης [27]. Απορροφούνται κυρίως από το ριζικό σύστημα των φυτών και μεταφέρονται στα φύλλα διαμέσου του αποπλάστη [25], ενώ η ζιζανιοκτόνος δράση τους οφείλεται στην παρεμπόδιση της λειτουργίας της φωτοσύνθεσης (αναστέλλουν την αντίδραση Hill). Παρουσιάζουν μεγάλη διαλυτότητα στο νερό έναντι των άλλων ομάδων ζιζανιοκτόνων και μικρή βιοσυσσώρευση στους βιολογικούς ιστούς [27]. Τέλος



πολλά μέλη της ομάδας αυτής προκαλούν μεταλλαξιογόνα και αρκετά παθογενετικά φαινόμενα στους ζωικούς οργανισμούς [21].

#### Χλωροακεταμίδια και ανιλίδια

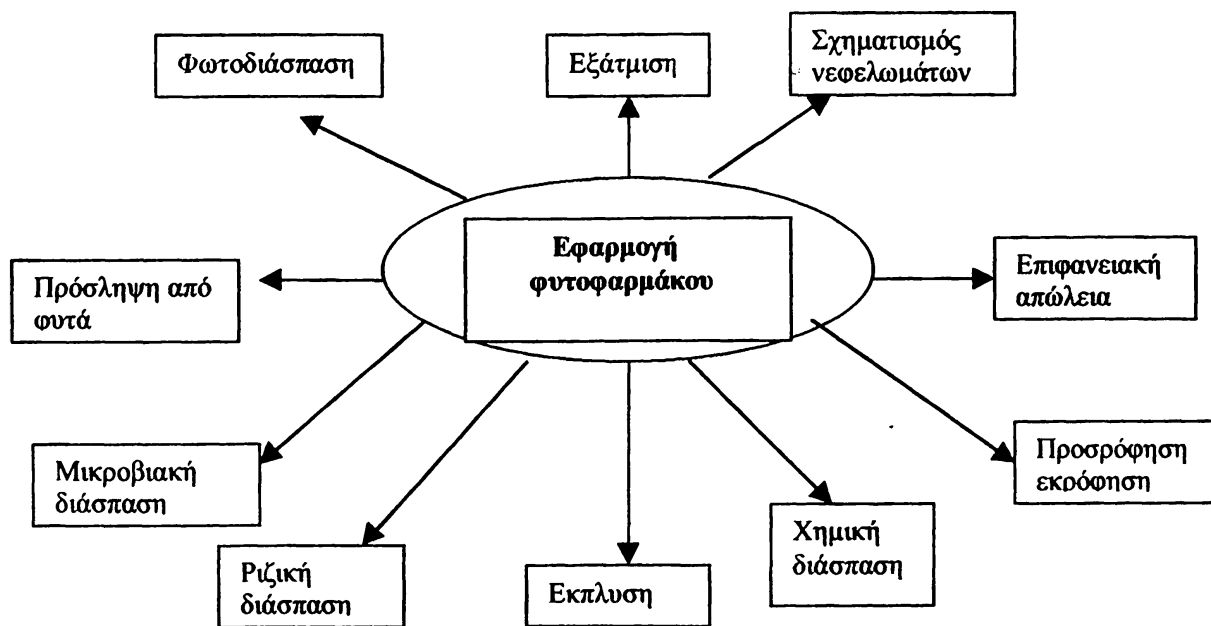
Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα ζιζανιοκτόνα με χαρακτηριστική δραστική ομάδα την αμιδική. Θεωρούνται μαζί με την ομάδα των τριαζινών οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες ομάδες ζιζανιοκτόνων και οι κυριότεροι εκπρόσωποι της ομάδας αυτής είναι τα alachlor, metolachlor, propachlor και propanil. Δρούν κυρίως με παρεμπόδιση στην πρωτεϊνική σύνθεση, στην κυτταρική διαίρεση, στην αύξηση των νεαρών φυτών, στην επιμήκυνση των ριζών ή και στην αναστολή της φωτοσύνθεσης (propanil), προκαλώντας σημαντικές αλλαγές στην όξινη φωσφορυλίωση, στην σύνθεση χρωστικών, RNA, DNA, πρωτεϊνών και στο σχηματισμό δεσμών με τις ρυθμιστικές θέσεις της ανάπτυξης των φυτών [28]. Η διάρκεια παραμονής τους στο έδαφος ποικίλει και κυμαίνεται από 2-6 εβδομάδες για το propachlor και alachlor έως και 10-14 εβδομάδες για το metolachlor [29]. Επίσης οι υψηλές τους διαλυτότητες και τα μεγάλα δυναμικά έκπλυσης [30, 31] τα κατατάσσουν ανάμεσα στους πιθανούς ρυπαντές των υπόγειων υδροφόρων. Αν και η τοξικότητά τους είναι γενικά χαμηλή ( $LD_{50} > 700$  mg/kg) οι επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου είναι δυσμενείς αφού για το alachlor έχει αναφερθεί πιθανή καρκινογόνος δράση σε ποντίκια [32], και γι' αυτό υπάρχει σε πολλές χώρες περιορισμός στη χρήση του [33].

#### **1.4. Η τύχη των φυτοφαρμάκων σε υδατικά και εδαφικά συστήματα**

Τα διάφορα παρασιτοκτόνα μετά τη χρήση τους σε γεωργικές ή άλλες δραστηριότητες μπορούν να βρεθούν σε εδαφικά και υδατικά συστήματα με πολλούς τρόπους. Η παρουσία τους στο έδαφος οφείλεται κυρίως στην άμεση επαφή με αυτό μετά την απ' ευθείας εφαρμογή τους σε διάφορα στάδια ανάπτυξης των φυτών και σε μικρότερο βαθμό στη μεταφορά τους διαμέσου του αέρα (διασπορά, παράσυρση, εξάτμιση) από γειτονικές χρήσεις. Επίσης στα υδατικά

συστήματα μπορούν να βρεθούν είτε από την άμεση εφαρμογή τους για τον έλεγχο των υδρόβιων παρασίτων είτε κυρίως έμμεσα μέσω της απορροής και έκπλυσης του εδάφους από τους αγρούς στους οποίους εφαρμόστηκαν. Έτσι τα παρασιτοκτόνα από τον αγρόν διαμέσου των υπόγειων υδροφόρων οριζόντων και επιφανειακά διαμέσου των στραγγιστικών τάφρων μπορούν να καταλήξουν αρχικά στους ποταμούς και μετά στους τελικούς αποδέκτες στις εκβολές και στην θάλασσα. Ένας άλλος τρόπος μεταφοράς τους στα υδάτινα συστήματα είναι με τις αέριες μάζες μετά την εξάτμισή τους και την εναπόθεσή τους σε αυτά..

Τα φυτοφάρμακα μετά την εφαρμογή τους στα φυτά ή στο έδαφος όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3 υφίστανται μια σειρά διαδικασιών φυσικών, χημικών και βιολογικών (υδρόλυση, οξείδωση, προσρόφηση, διάσπαση, μεταφορά, εξάτμιση, απορρόφηση από τα φυτά ) και αρχίζουν να ρυπαίνουν το έδαφος, τα νερά των ποταμών, των λιμνών και των θαλασσών, ενώ εμφανίζονται σε επικίνδυνες συγκεντρώσεις στα τρόφιμα, το γάλα και τα λιπαρά μέρη του ανθρώπινου σώματος.



**Σχήμα 1.3.** Οι διαδικασίες που επιδρούν στην τύχη των φυτοφαρμάκων στο έδαφος [34]



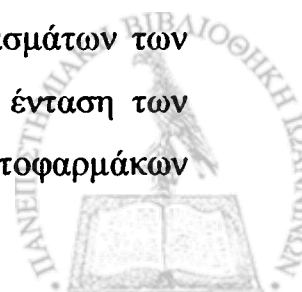
Οι παραπάνω διαδικασίες μπορούν να μετατρέψουν τα φυτοφάρμακα από σύνθετες ενώσεις σε μια σειρά προϊόντων διάσπασης τα οποία συχνά έχουν δραστικότητα και τοξικότητα διαφορετική της αρχικής ένωσης. Τέλος καθοριστικός είναι ο ρόλος των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των φυτοφαρμάκων στην συμπεριφορά τους στο περιβάλλον και κυρίως η διαλυτότητα στο νερό, το μωριακό βάρος, η πολικότητα των ενώσεων, η πτητικότητα, καθώς επίσης και άλλοι παράγοντες όπως ο τύπος σκευάσματος, η δόση και η μέθοδος εφαρμογής.

#### 1.4.1. Η παραμονή των φυτοφαρμάκων στα εδαφικά συστήματα

Η ημιπερίοδος ζωής ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος εξαρτάται από ένα μεγάλο αριθμό παραγόντων, οι σπουδαιότεροι όμως είναι η προσρόφησή του από τα συστατικά του εδάφους και οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα με αυτά. Οι ιδιότητες επομένως του εδαφικού υποστρώματος οι οποίες καθορίζονται από την προέλευσή του, τη μηχανική και χημική του σύσταση, το είδος των κολλοειδών της αργίλλου, την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων αλλά και το είδος και ποσοστό της περιεχόμενης οργανικής ύλης θεωρούνται από τους σημαντικότερους παράγοντες που επιδρούν στο χρόνο παραμονής των φυτοφαρμάκων και στη μετακίνησή τους πάνω στο έδαφος. Γενικά παρατηρείται μεγαλύτερη δραστικότητα στα αμμώδη εδάφη έναντι των αργιλλικών [34] στην ίδια περιοχή και μια αυξημένη υπολειμματικότητα κυρίως σε περιοχές με χαμηλές θερμοκρασίες.

Η προσρόφηση επίσης είναι από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων στο έδαφος. Οι βασικοί μηχανισμοί προσρόφησης είναι η φυσική και χημική προσρόφηση οι οποίοι αναπτύσσονται αναλυτικά στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο.

Μετά την προσρόφηση οι σημαντικότερες διαδικασίες στην επιφάνεια του εδάφους είναι η φωτοδιάσπαση και η εξάτμιση. Η μορφή των σκευασμάτων των φυτοφαρμάκων καθώς και ο τρόπος εφαρμογής τους επηρεάζει την ένταση των παραπάνω διαδικασιών. Έτσι η ενσωμάτωση πολλών κοκκωδών φυτοφαρμάκων



παρεμποδίζει σε μεγάλο βαθμό τις ταχύτητες φωτοδιάσπασης και εξάτμισης και αυξάνει το χρόνο παραμονής τους στο περιβάλλον σε σχέση με εκείνα που εφαρμόζονται σε μορφή σκόνης ή γαλακτωμάτων.

Άλλοι σημαντικοί παράγοντες που επιδρούν στην τύχη των φυτοφαρμάκων στο έδαφος είναι το pH, η υγρασία του εδάφους και η θερμοκρασία, η μικροβιακή χλωρίδα καθώς και κλιματολογικοί παράγοντες όπως η βροχόπτωση και το φως (ένταση, διάρκεια).

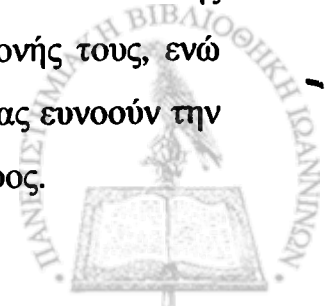
Το pH επηρεάζει περισσότερο τη χημική και λιγότερο τη μικροβιακή διάσπαση των φυτοφαρμάκων και η επίδραση αυτή εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των διασπώμενων χημικών ενώσεων, ενώ σπουδαίο ρόλο παίζει και ως ρυθμιστής στην λειτουργία των υπόλοιπων παραγόντων που επιδρούν στην παραμονή των φυτοφαρμάκων στο έδαφος.

Η υγρασία η οποία εξαρτάται από τον εδαφικό τύπο αλλά και τις κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής παίζει σημαντικό ρόλο στη διάσπαση και τη μετακίνηση των φυτοφαρμάκων [34]. Επίσης επηρεάζει και άλλες παραμέτρους όπως την μικροβιακή δραστηριότητα στο έδαφος, το pH και την οργανική ύλη.

Η θερμοκρασία επηρεάζει την πτητικότητα των φυτοφαρμάκων εξαιτίας της επίδρασής της στην τάση ατμών των μορίων τους. Επίσης επηρεάζει την κίνηση των φυτοφαρμάκων στην επιφάνεια με τη διάχυση, την εξάτμιση του νερού και την ισορροπία της προσρόφησης-εκρόφησης του στο έδαφος [34].

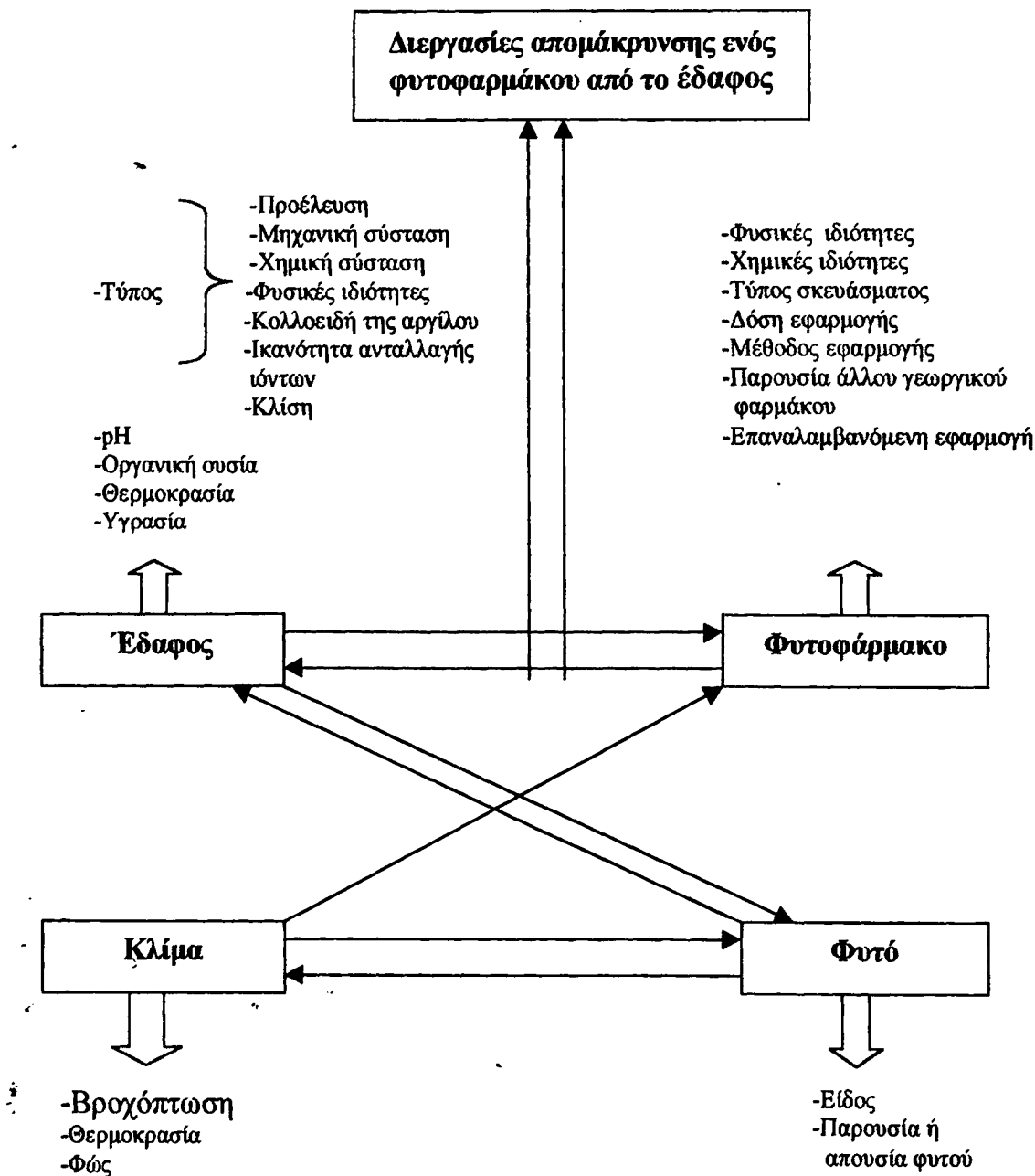
Επίσης η αύξηση του αριθμού των ειδών και του πληθυσμού της μικροβιακής χλωρίδας συνήθως μειώνει το χρόνο παραμονής των φυτοφαρμάκων και ειδικά των παρασιτοκτόνων εδάφους, επειδή συμβάλλει στην ταχύτερη αποσύνθεσή τους.

Η βροχόπτωση ασκεί σημαντική επίδραση στο χρόνο παραμονής των φυτοφαρμάκων στο έδαφος, γιατί εκτός από την υγρασία του εδάφους επηρεάζει και την κατακόρυφη μετακίνησή τους. Η υπερβολική βροχόπτωση μεταφέρει τα παρασιτοκτόνα σε βαθύτερα στρώματα όπου ο ρυθμός διάσπασης και αποσύνθεσής τους είναι βραδύτερος με αποτέλεσμα να αυξάνει ο χρόνος παραμονής τους, ενώ αντίθετα συνθήκες κανονικής βροχόπτωσης και υψηλής θερμοκρασίας ευνοούν την ταχύτερη διάσπασή τους και μειώνουν το χρόνο παραμονής στο έδαφος.



Τέλος η μεγάλη διάρκεια και η υψηλή ένταση του φωτός μειώνουν την υπολειμματική διάρκεια των παρασιτοκτόνων που είναι ευαίσθητα στον παράγοντα αυτό.

Στο σχήμα 1.4 φαίνονται όλες οι αλληλεπιδράσεις των σπουδαιότερων παραγόντων που επηρεάζουν το χρόνο παραμονής ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος.



Σχήμα 1.4. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σπουδαιότερων παραγόντων που επηρεάζουν τον χρόνο παραμονής ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος [25].

## 1.4.2. Διεργασίες μεταφοράς των φυτοφαρμάκων

### 1.4.2.1. Εξάτμιση-Εξάχνωση

Με την εξάτμιση ή εξάχνωση πραγματοποιείται η μεταφορά ενός φυτοφαρμάκου από το έδαφος, τα φύλλα των φυτών και το νερό στον αέρα. Για μερικές κατηγορίες φυτοφαρμάκων αποτελεί μια σημαντική διεργασία απώλειάς τους και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η τάση ατμών, η διαλυτότητα, η μορφή του σκευάσματος και ο τρόπος εφαρμογής του φυτοφαρμάκου. Οι απώλειες λόγω αυτών των διεργασιών είναι σημαντικές και μπορούν να φθάσουν στο 20-50 % για φυτοφάρμακα με μεγάλη πτητικότητα. Σημαντικό ρόλο στην διεργασία αυτή μεταφοράς των φυτοφαρμάκων έχουν και διάφορα περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά όπως η θερμοκρασία, η ταχύτητα του αέρα, και η υγρασία καθώς και το είδος της επιφάνειας από την οποία εξατμίζεται αυτό (εδαφική, υδάτινη, φυλλική κλπ.)

### 1.4.2.2. Έκπλυση

Η έκπλυση (leaching) είναι το φαινόμενο της μετακίνησης ενός φυτοφαρμάκου με τη ροή του νερού της βροχόπτωσης ή άρδευσης από την επιφάνεια προς τα βαθύτερα στρώματα του εδάφους και ενδεχόμενα στα υπόγεια νερά δια μέσω φιλτραρίσματος του νερού στο έδαφος η οποία είναι και η πιο ανησυχητική μορφή τοξικότητας. Ο βαθμός της έκπλυσης ποικίλει στις διάφορες κατηγορίες φυτοφαρμάκων και εξαρτάται κυρίως από τη διαλυτότητα τους, τη δομή τη διαπερατότητα και την κλίση του εδάφους, το pH, το βαθμό προσρόφησής τους από τα κολλοειδή και την οργανική ουσία του εδάφους, από το ύψος και τη συχνότητα της βροχόπτωσης, καθώς και από τον τρόπο την ποσότητα και τη συχνότητα της άρδευσης.



Γενικά φυτοφάρμακα με μικρή διαλυτότητα και μεγάλη προσρόφηση από το έδαφος έχουν μικρό βαθμό μετακίνησης προς τα κατώτερα στρώματα του εδάφους [35]. Η έκπλυση είναι μεγαλύτερη στα αμμώδη εδάφη τα οποία χαρακτηρίζονται από χαλαρή δομή και μεγάλη διαπερατότητα, από ότι σε αργιλοπηλώδη εδάφη τα οποία είναι πιο συνεκτικά και έχουν μικρότερη διαπερατότητα. Από το σύνολο των φυτοφαρμάκων τα περισσότερα εμφανίζουν χαμηλή έως μέτρια κινητικότητα στο έδαφος και μόνο στα επιφανειακά του στρώματα, αν και πολλά από αυτά έχουν μεγάλη διαλυτότητα και μικρή συγγένεια ως προς την οργανική ύλη του εδάφους (συντελεστής  $K_{oc}$ ) κατά την προσρόφηση τους.

#### 1.4.2.3. Επιφανειακή απορροή

Η μετακίνηση των φυτοφαρμάκων με το νερό της επιφανειακής απορροής ή και του ιζήματος είναι άλλη μία οδός μεταφοράς τους στο περιβάλλον δια μέσω των στραγγιστικών τάφρων. Αυτός ο τρόπος αποκτά εξέχουσα σημασία σε περιπτώσεις ισχυρών καταιγίδων αμέσως μετά την εφαρμογή των φυτοφαρμάκων, με αποτέλεσμα την παράσυρσή τους με τα συστατικά του εδάφους και ειδικά σε περιπτώσεις εδαφών με μεγάλες κλίσεις. Τέτοιου είδους φαινόμενα μπορούν να φθάσουν τη μεταφορά των φυτοφαρμάκων με επιφανειακή απορροή σε μεγάλα ποσοστά μέχρι και στο 6% της αρχικής δόσης [36].

Επιφανειακή απορροή, σε μικρότερο όμως βαθμό, έχουμε σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής των φυτοφαρμάκων σε καλλιέργειες. Αυτή λαμβάνει χώρα από την άρδευση των καλλιεργειών ή από μικρότερες εντάσεως βροχοπτώσεις. Το μέγεθος της απορροής εξαρτάται από τον τρόπο και την ποσότητα άρδευσης, τη χρονική διάρκεια και το ύψος της βροχόπτωσης, τη μέθοδο και το είδος της καλλιέργειας, τη μορφολογία, τον τύπο και την υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους, τη διαλυτότητα του φυτοφαρμάκου στο νερό και πολλών άλλων δευτερεύουσας σημασίας παραγόντων. Αν και οι εργασίες που έχουν σχέση με την επιφανειακή απορροή των φυτοφαρμάκων σε φυσικές συνθήκες είναι περιορισμένες, εν τούτοις η πλειονότητα αυτών επιβεβαιώνει το χαμηλό ποσοστό



απορροής μικρότερο του 1% της εφαρμοζόμενης ποσότητας στις περιπτώσεις που δεν υπάρχουν έντονα καιρικά φαινόμενα [37].

#### 1.4.2.4. Απορρόφηση από τα φυτά

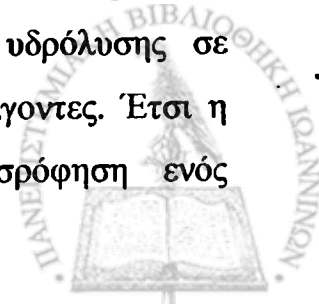
Η παρουσία του καλλιεργούμενου φυτού επιδρά άμεσα στην απομάκρυνση ενός φυτοφαρμάκου από το έδαφος. Το μέγεθος της επίδρασης είναι αδύνατο να μετρηθεί και αυτό οφείλεται στη δυσκολία της απομόνωσης των έμμεσων επιδράσεων του φυτού στη θερμοκρασία, την υγρασία και μικροχλωρίδα του εδάφους, παράγοντες από τους οποίους επηρεάζεται σημαντικά η διάσπαση ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος [25]. Μία ποσότητα ενός φυτοφαρμάκου απορροφάται από τα φυτά και μεταβολίζεται μέσα σ' αυτά σε ανενεργό μορφή. Η ποσότητα αυτή με βάση την ποσότητα του διαπνεομένου νερού από μια καλλιέργεια και τον βαθμό προσρόφησης του από το έδαφος μπορεί να κυμαίνεται από 2,5 μέχρι 25 % της αρχικής δόσης του φυτοφαρμάκου.

### **1.4.3. Διεργασίες διάσπαση των φυτοφαρμάκων**

#### 1.4.3.1. Υδρόλυση

Η υδρόλυση είναι από τις σημαντικές διεργασίες διάσπασης των φυτοφαρμάκων στο υδατικό περιβάλλον, ενώ για ορισμένες κατηγορίες από αυτά αποτελεί και τον κυριότερο μηχανισμό αποτοξικοποίησής τους. Ο μετασχηματισμός των φυτοφαρμάκων σε υδατικό περιβάλλον λαμβάνει χώρα σε όλες τις κατηγορίες φυτοφαρμάκων με διαφορετικούς ρυθμούς και μηχανισμούς με αποτέλεσμα ο χρόνος αντοχής τους (ημιπερίοδος ζωής) να κυμαίνεται από μερικές ημέρες έως πολλούς μήνες.

Η υδρολυτική διάσπαση ενός φυτοφαρμάκου εξαρτάται κυρίως από το pH [38] και τη θερμοκρασία. Σημαντικό ρόλο όμως στους ρυθμούς υδρόλυσης σε πολυφασικά συστήματα όπως το έδαφος παίζουν και άλλοι παράγοντες. Έτσι η οργανική ουσία ενός εδάφους και κατ' επέκταση η προσρόφηση ενός



φυτοφαρμάκου σε αυτό μπορεί να μειώσει σημαντικά τον ρυθμό υδρόλυσης του σε σχέση με αυτόν σε διάλυμα [39], ενώ η ύπαρξη διαφόρων μεταλλικών ιόντων όπως  $\text{Cu}^{2+}$  προκαλούν μεγαλύτερους ρυθμούς υδρολυτικής διάσπασης [40]. Επίσης η διεργασία της υδρόλυσης μπορεί να καταλυθεί και από τη δράση των ακινητοποιημένων ενζύμων που βρίσκονται προσροφημένα στο αργιλικό ή οργανικό κλάσμα του εδάφους [41]. Τα προϊόντα διάσπασης από την υδρόλυση των φυτοφαρμάκων μερικές φορές είναι πιο τοξικά από τα αρχικά προϊόντα.

#### 1.4.3.2. Μικροβιακή διάσπαση (βιοδιάσπαση)

Όλα τα φυτοφάρμακα στο έδαφος υφίστανται μικροβιακή διάσπαση από τη δραστηριότητα ενός πλήθους μικροοργανισμών, μυκήτων, βακτηρίων. Η μικροβιακή αποσύνθεση προέρχεται από την καταλυτική δράση των ειδικών ενζύμων που παράγονται από τους παραπάνω μικροοργανισμούς ή των ελεύθερων ενζύμων που υπάρχουν στο έδαφος. Ο ρυθμός της βιοδιάσπασης σε ένα εδαφικό υπόστρωμα εξαρτάται από τις συνθήκες εκείνες που ευνοούν την ανάπτυξη των παραπάνω οργανισμών όπως είναι η υψηλή θερμοκρασία και υγρασία, ο επαρκής αερισμός, το pH, καθώς και το πλούσιο σε ενέργεια, οργανικά και ανόργανα συστατικά υπόστρωμα, απαραίτητο για το μεταβολισμό τους. Θερμοκρασία 4 °C αναστέλλει την ανάπτυξή τους, ενώ θερμοκρασία των 25-32 °C την ευνοεί. Η έλλειψη υγρασίας προκαλεί λήθαργο ή θάνατο στους περισσότερους μικροοργανισμούς, ενώ οι αερόβιοι αδυνατούν να επιβιώσουν όταν υπάρχει έλλειψη οξυγόνου. Σε ουδέτερο ή αλκαλικό pH αναπτύσσονται καλύτερα τα βακτήρια και οι ακτινομύκητες, ενώ σε όξινο pH οι μύκητες.

Οι κυριότεροι μηχανισμοί βιολογικής διάσπασης των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον περιλαμβάνουν την οξειδωση, την υδροξυλίωση, την αποαλκυλίωση, την εποξειδωση, την αναγωγή, τη σχάση δακτυλίων και το συμμεταβολισμό. Με τους παραπάνω μηχανισμούς διάσπασης σε ορισμένες περιπτώσεις οι μικροοργανισμοί μπορούν να αποσυνθέσουν πλήρως τα φυτοφάρμακα στα ανόργανα συστατικά τους (βιοδιάσπαση), ή να τις μετατρέψουν σε άλλες λιγότερο

ή περισσότερο τοξικές ενώσεις. Επίσης μπορούν να τα μεταφέρουν μέσω της τροφικής αλυσίδας σε άλλους ανώτερους οργανισμούς (βιομεγέθυνση), ενώ σε άλλες περιπτώσεις μπορούν να συσσωρευτούν στο σώμα των οργανισμών (βιοσυσσώρευση) με απευθείας πρόσληψη από τον περιβάλλοντα χώρο ή πρόσληψη μέσω της τροφής.

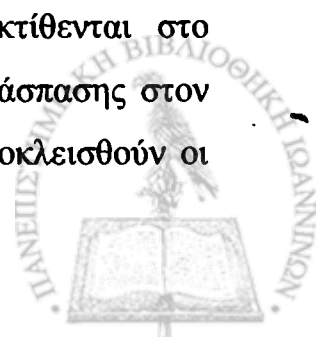
Τα περισσότερα είδη μικροοργανισμών μπορούν και διασπούν ένα ευρύ φάσμα χημικών ενώσεων και μόνο μερικά είδη μικροβίων μπορούν να διασπάσουν ειδικά μόνο μερικές ενώσεις. Αξιοσημείωτο είναι επίσης και το φαινόμενο κατά το οποίο αυξάνεται σημαντικά ο πληθυσμός μερικών μικροοργανισμών και κυρίως βακτηρίων κατά την χορήγηση φυτοφαρμάκων. Αυτό το φαινόμενο γνωστό και ως επαυξημένη βιοδιάσπαση δεν έχει δειχθεί αν οφείλεται στην επάρκεια τροφής από τους μικροοργανισμούς ή στην εξάλειψη ανταγωνιστικών ειδών, οδηγεί όμως στην έντονη διάσπαση των φυτοφαρμάκων μετά την εφαρμογή τους [42]. Η εκτίμηση της βιολογικής πρόσληψης των φυτοφαρμάκων βασίζεται στη χρήση του συντελεστή βιοσυγκέντρωσης BCF (bioconcentration factor) που δίνεται από την παρακάτω εξίσωση :

$$BCF = \frac{\text{Συγκέντρωση φυτοφαρμάκου στον ιστό οργανισμού}}{\text{Συγκέντρωση φυτοφαρμάκου στο νερό}}$$

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του παραπάνω συντελεστή τόσο αυξάνεται η ικανότητα βιοσυσσώρευσης του φυτοφαρμάκου και οι μακροχρόνιες επιπτώσεις στον οργανισμό [43].

#### 1.4.3.3. Φωτοδιάσπαση

Τα περισσότερα φυτοφάρμακα που βρίσκονται είτε στο έδαφος είτε διαλυμένα στα φυσικά νερά και απορροφούν φως στην περιοχή της ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας υφίστανται κάποιο βαθμό φωτοδιάσπασης όταν εκτίθενται στο ηλιακό φως. Η απώλεια των φυτοφαρμάκων λόγω φωτοχημικής διάσπασης στον αγρό είναι δύσκολο να μετρηθεί γιατί είναι σχεδόν αδύνατο να αποκλεισθούν οι





άλλες διεργασίες απομάκρυνσή τους. Η φωτοδιάσπαση των φυτοφαρμάκων μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο μηχανισμούς, ήτοι την άμεση και έμμεση φωτόλυση.

Κατά την άμεση φωτόλυση το φυτοφάρμακο απορροφά απ'ευθείας την ηλιακή ακτινοβολία ( $\lambda > 290 \text{ nm}$ ) και στη συνέχεια ανάλογα με την ενέργεια απορροφήσεως αλληλεπιδρά με διάφορα περιβαλλοντικά αντιδρώντα με αποτέλεσμα τη διάσπασή του σε παραπροϊόντα.

Στην έμμεση φωτόλυση που είναι και η περισσότερο συνηθισμένη το ηλιακό φως απορροφάται από διάφορα συστατικά του εδάφους και των νερών όπως χουμικές ενώσεις, χρωστικές, οξειδία του  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  κ.α. Τα συστατικά αυτά μετασχηματίζονται σε δραστικές μορφές και είτε μεταφέρουν την ενέργεια στο φυτοφάρμακο και το διασπούν, είτε παράγουν αρχικά δραστικά ενδιάμεσα όπως ρίζες οξυγόνου ή υπεροξειδίου τα οποία στην συνέχεια το διασπούν. Η φωτοδιάσπαση λαμβάνει χώρα κυρίως στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους και ο ρυθμός της εξαρτάται κυρίως από την περιεχόμενη οργανική ύλη. Στα επιφανειακά νερά η έντασή της μειώνεται επίσης με το βάθος και εξαρτάται και από άλλους παράγοντες όπως η αλατότητα, η θολερότητα, τα αιωρούμενα σωματίδια κ.α.

### 1.5. Υπολείμματα φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον

Εργασίες που αφορούν υπολείμματα φυτοφαρμάκων που έχουν ανιχνευτεί σε εδαφικά συστήματα, σε φυτικούς ιστούς και γεωργικά προϊόντα, σε ιστούς ψαριών και πουλιών αν και είναι πολύ σημαντικές αφορούν ένα μικρό ποσοστό δεδομένων. Αντίθετα, η παρουσία υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε επιφανειακά, υπόγεια και όμβρια νερά, καθώς και σε εκβολές ποταμών και σε παράκτιες περιοχές έχει επιβεβαιωθεί από ένα πλήθος εργασιών σε όλο τον κόσμο.

Έτσι διάφορες εργασίες που έχουν γίνει σε επιφανειακά φυσικά νερά της Ευρώπης και των ΗΠΑ έχουν επιβεβαιώσει την παρουσία πολλών φυτοφαρμάκων και μεταβολιτών τους σε ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων, όπως:



- στον ποταμό Μινεσσότα (ΗΠΑ) οι συγκεντρώσεις των τριαζινών και χλωροακετανιλιδίων είχαν μέγιστες τιμές περίπου 1000-6000 ng/L [44].
  - στον ποταμό Πάδο (Ιταλία) οι συγκεντρώσεις των τριαζινών και μεταβολιτών τους κυμάνθηκαν σε 10-300 ng/L [45, 46].
  - στους ποταμούς Humber (Αγγλία) οι συγκεντρώσεις των χλωροακετανιλιδίων και του molinate είχαν μέγιστες τιμές 106-605 ng/L και 1750 ng/L αντίστοιχα [46], των οργανοφωσφορικών 50-300 ng/L, των φαινυλουριών 10-740 ng/L και των πυρεθρινών 10-2800 ng/L [47].
  - στον ποταμό Έβρο (Ισπανία) οι συγκεντρώσεις των τριαζινών, χλωροακετανιλιδίων και του molinate κυμάνθηκαν σε 10-190 ng/L, 1-206 ng/L και 1-38 ng/L αντίστοιχα και στο δέλτα του ποταμού σε 1-78 ng/L, 1-554 ng/L και 1-568 ng/L αντίστοιχα [46, 48].
  - στον ποταμό Σακραμέντο (ΗΠΑ) οι συγκεντρώσεις των οργανοφωσφορικών κυμάνθηκαν σε 10-86 ng/L και των καρβαμιδικών εντομοκτόνων σε 11-140 ng/L [49].
  - σε επιφανειακά ύδατα στην περιοχή του Αρκάνσας [50] τα υπολείμματα των τριαζινών έφθασαν σε 9200-10500 ng/L, των χλωροακετανιλιδίων σε 300-4300 ng/L, των αμινών και αμιδίων σε 100-7300 ng/L και των οργανοφωσφορικών σε 300-3500 ng/L.
  - στον ποταμό Αλιάκμωνα υπολείμματα τριαζινών, χλωροακετανιλιδίων και molinate έφθασαν σε συγκεντρώσεις 2-15, 1-5 και 21 ng/L αντίστοιχα και στον ποταμό Λουδία σε συγκεντρώσεις 9-22, 20-80 και 27 ng/L [51].
  - σε επιφανειακά νερά στραγγιστικών καναλιών στο Οντάριο των ΗΠΑ υπολείμματα οργανοφωσφορικών έφθασαν σε συγκεντρώσεις 1-3 ng/L [52].
- Αρκετές εργασίες επίσης έχουν γίνει για ανιχνεύσεις υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε υπόγεια και όμβρια νερά, καθώς και σε παράκτιες περιοχές. Μερικές από αυτές αναφέρουν την ύπαρξη πολλών φυτοφαρμάκων σε διάφορες περιοχές της γης, όπως :
- σε όμβρια νερά στην περιοχή του Ανόβερου (Γερμανία) οι συγκεντρώσεις πολλών φυτοφαρμάκων μεταξύ των οποίων metolachlor, simazine και



- chlorothalonil έφθασαν σε συγκεντρώσεις 0,003-0,51, 0,003-0,14 και 0,003-1,1  $\mu\text{g/L}$  αντίστοιχα [8].
- σε όμβρια νερά της βορειοανατολικής Αμερικής οι τριαζίνες, τα χλωροακετανιλίδια και τα καρβαμιδικά παρουσίασαν συγκεντρώσεις 0,1-1,0  $\mu\text{g/L}$  [53].
  - σε όμβρια νερά στην περιοχή της Ημαθίας διάφορα ζιζανιοκτόνα έφθασαν σε συγκεντρώσεις 0,001-0,006  $\mu\text{g/L}$  [51].
  - στις λιμνοθάλασσες του Αμβρακικού τα φυτοφάρμακα των ομάδων των τριαζινών και οι μεταβολίτες τους έφθασαν σε 50-800  $\text{ng/L}$ , τα χλωροακετανιλίδια σε 50-700  $\text{ng/L}$ , τα φαινοξυ-οξέα σε 80  $\text{ng/L}$ , και τα καρβαμιδικά σε 10  $\text{ng/L}$  [46, 54].

### 1.6. Αντικείμενο έρευνας και επιλογή φυτοφαρμάκων

Αντικείμενο έρευνας της παρούσας διατριβής ήταν η μελέτη της κατανομής, μεταφοράς και παραμονής σε υδατικά και εδαφικά συστήματα έξι επιλεγμένων παρασιτοκτόνων από τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα στην Ελλάδα.

Οι ενώσεις που επιλέχθηκαν είναι το alachlor, metolachlor και EPTC (ζιζανιοκτόνα), το chlorothalonil και benalaxyl (μυκητοκτόνα) και το εντομοκτόνο pirimiphos methyl.

Η επιλογή αυτών των ενώσεων βασίστηκε κατά κύριο λόγο στην ευρεία χρήση τους σε μεγάλες ποσότητες στην Ελλάδα [55]. Επιλέχθηκαν επίσης ως σύγχρονα φυτοφάρμακα τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε πολλές δυναμικές καλλιέργειες όπως του αραβοσίτου και της πατάτας, ενώ επιδιώχθηκε να ανήκουν σε διαφορετικές χημικές ομάδες.

Επίσημα στοιχεία που είναι διαθέσιμα μέχρι το 1989 καθώς και στοιχεία από τις σημαντικότερες εταιρείες διάθεσης των προϊόντων αυτών στην Ελλάδα, που άφορούν την ετήσια χρήση των παρασιτοκτόνων εκφρασμένη σε καθαρή δραστική ουσία δίνονται στον πίνακα 1.6 :



**Πίνακας 1.6.** Ποσότητες χρήσης των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα [55]

Ένωση	Ετήσια χρήση (τόνοι δραστικής ουσίας)
alachlor	154
metolachlor	244
EPTC	53
chlorothalonil	<50
benalaxyl	(*)
pirimiphos methyl	<50

(\*) Δεν υπάρχουν επίσημα στοιχεία

Στο πρώτο μέρος της διατριβής αναπτύχθηκαν μέθοδοι ανάλυσης των επιλεχθέντων ενώσεων σε υδατικά και εδαφικά δείγματα. Οι μέθοδοι αυτές ήταν απαραίτητες για τον έλεγχο των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων στα πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης, επιφανειακής μεταφοράς και παραμονής σε εδαφικά συστήματα πειραματικών καλλιεργειών στις οποίες επικεντρώθηκε το ερευνητικό μέρος της διατριβής.

Μελετήθηκε εργαστηριακά η υδρόλυση τους σε σχέση με το pH. Η προσρόφηση, εκρόφηση και διάσπαση των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων μελετήθηκε σε πέντε εδάφη αντιπροσωπευτικά περιοχών της Ελλάδας και με καθορισμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν στα επίπεδα χρήσης ή στα επίπεδα που προκύπτουν στο περιβάλλον μετά τη χρήση τους. Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε πειράματα προσρόφησης σε υδατικά αιωρήματα και στήλες των εδαφών.

Στο δεύτερο μέρος της διατριβής μελετήθηκε η επιφανειακή μεταφορά των υπολειμμάτων των επιλεγμένων παρασιτοκτόνων σε πειραματικές καλλιέργειες αραβοσίτου και πατάτας στον αγρό σε συνθήκες περιβάλλοντος. Με τα πειράματα αυτά επιδιώχθηκε η μελέτη της επιφανειακής κίνησης των φυτοφαρμάκων στο νερό

απορροής, μετά από βροχοπτώσεις και αρδεύσεις σε σχέση με τέσσερις διαφορετικές κλίσεις εδάφους που κυμαίνονται από 0-5%. Επίσης μελετήθηκε η αντοχή και παραμονή των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων στο έδαφος σε σχέση με το χρόνο.

Η καινοτομία των πειραμάτων αυτών έγκειται στη μελέτη της κίνησης των φυτοφαρμάκων στις πραγματικές συνθήκες καλλιέργειας με πραγματικές δοσολογίες. Οι πειραματικές καλλιέργειες, η εφαρμογή των φυτοφαρμάκων και η μελέτη της επιφανειακής μεταφοράς πραγματοποιήθηκε σε πιλοτικά τεμάχια διαφορετικών διαστάσεων 4 x 10 m με διαμορφωμένες κλίσεις του εδάφους 0, 1, 2.5 και 5%.



## Κεφάλαιο 2

### Φυσικοχημικές ιδιότητες των επιλεγμένων ενώσεων και αναλυτικές τεχνικές

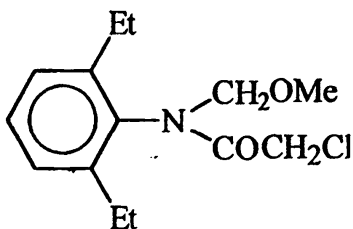
#### 2.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες των επιλεγθέντων φυτοφαρμάκων- Δραστηριότητα και χρήση

Οι πιο σημαντικές φυσικοχημικές ιδιότητες των έξι επιλεγθέντων παρασιτοκτόνων, καθώς και στοιχεία που αφορούν τη βιολογική δράση, την τοξικότητα και τη χρήση τους δίνονται παρακάτω [56] :

##### 2.1.1 Ζιζανιοκτόνα

##### 2.1.1.1. Alachlor

Συντακτικός τύπος :

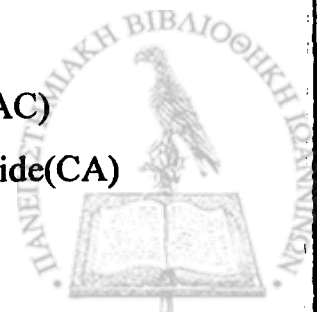


Κοινή ονομασία : alachlor (BSI, ISO-E, ANSI, WSSA, JMAF)

Χημικές ονομασίες:

2-chloro-2',6'-diethyl-N-methoxymethylacetanilide (IUPAC)

2-chloro-N-(2,6-diethylphenyl)-N-(methoxymethyl)acetamide(CA)



N-(methoxymethyl)-2,6-diethylchloroacetanilide

2-chloro-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl) acetanilide

Άλλες ονομασίες : alaclore (ISO-F).

Εμπορικές ονομασίες : Lasso, Alanex, Λακόρν, φιλαχλώρ, alanox, CP50144

Χημική κατηγορία: Ακεταμίδιο.

Μοριακός τύπος : C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>2</sub>.

Μοριακό βάρος : 269,27

Φυσική μορφή : Άχρωμο έως κίτρινο κρυσταλικό.

Σημείο τήξεως: 39,5-41,5 °C.

Σημείο ζέσεως : 100 °C σε 0.02 mm Hg και 135 °C σε 0.3 mm Hg.

Τάση ατμών : 2,9 mPa σε 25 °C.

Ειδικό βάρος : 1,133 σε 25 °C.

Log K<sub>ow</sub> : 2,6 [57]

Log K<sub>oc</sub> : 2,49 (Ο υπολογισμός έγινε με βάση την εξίσωση  $\log K_{oc} = 1,029 \log K_{ow} - 0,18$ ) [21].

Σταθερότητα : Υδρολύεται σε ισχυρά όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον, είναι σταθερό σε UV φάσμα και αποσυντίθεται στους 105 °C.

Διαλυτότητα : Η διαλυτότητά του στο νερό είναι 242 mg/l, στους 25 °C. Διαλύεται σε διαιθυλ-αιθέρα, ακετόνη, βενζόλιο, χλωροφόρμιο, αιθανόλη, εξάνιο, οξικό αιθυλεστέρα. Ελάχιστα διαλυτό στο επάνιο.

Τρόπος δράσης : Εκλεκτικό διασυστηματικό προσπαρτικό με ενσωμάτωση ή προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο εδάφους [25], χωρίς να αποκλείεται η μεταφυτρωτική του εφαρμογή όταν τα ζιζάνια είναι πολύ μικρά [58]. Απορροφάται κυρίως από τους νεαρούς βλαστούς, καθώς επίσης από τις ρίζες, όπου και συσσωρεύεται. Όταν απορροφάται από τις ρίζες μετακινείται εύκολα στα ανώτερα φύλλα των νεαρών φυτών διά μέσου του αποπλάστη, ενώ όταν εφαρμόζεται στο φύλλωμα απορροφάται εύκολα αλλά δεν μετακινείται με την ίδια ευκολία. Δρα εμποδίζοντας την σύνθεση πρωτεϊνών και λιπιδίων, αλλά κυρίως αναστέλλοντας την αύξηση των νεαρών φυτών και ειδικότερα την επιμήκυνση της ρίζας τους.



Χρήσεις : Για τον έλεγχο των αγρωστωδών ζιζανίων, αλλά και ορισμένων πλατύφυλλων στις καλλιέργειες αραβοσίτου, βαμβακιού και σόγιας, ενώ βρίσκει εφαρμογή σε καλλιέργειες καπνού, τομάτας [31], λαχάνου, πιπεριάς, κουνουπιδιού, στην αραχίδα, στον αρακά, στο ρεβύθι καθώς και σε ορισμένα δενδρώδη καλλωπιστικά είδη [59].

Εμπορικές συσκευασίες : Κοκκώδες, αιώρημα μικροκαψουλών, γαλακτωματοποιήσιμο.

Μικτές συσκευασίες : (alachlor +) atrazine, prometryn, terbuthylazine.

Διάσπαση και μεταβολισμός :

Στο περιβάλλον : Η ημιπερίοδος ζωής του alachlor στο έδαφος είναι 15-20 ημέρες [60], ενώ απαιτούνται 30-40 ημέρες για τη μικροβιακή διάσπασή του 90% των μορίων του κυρίως από την δράση του βακτηρίου *Chaetomium globosum* [61] σε μια σειρά μεταβολιτών με διανοιγμένο το μοριακό δακτύλιο. Η φωτοδιάσπασή του είναι σημαντική [62] στην επιφάνεια του εδάφους υπό την έκθεση του ηλιακού φωτός, ενώ πρέπει να τονιστεί ότι προσροφάται ισχυρά σε εδάφη με μεγάλο ποσοστό οργανικής ουσίας. Αν και η διαλυτότητα του στο νερό είναι μεγάλη (242 μg/L) και όπως αναφέραμε διασπάται μικροβιακά στο έδαφος και στο φως, εντούτοις έχει ανιχνευτεί σε σημαντικές ποσότητες στο νερό απορροής και στο έδαφος σε αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα από την εφαρμογή του [60, 63].

Μεταβολισμός στα φυτά και στα ζώα : Τόσο στα φυτά όσο και στα ζώα μεταβολίζεται με ταχύ ρυθμό και με παρόμοιο μηχανισμό, σχηματίζοντας σύμπλοκα με τη γλουταθειόνη, μέσω ενός θειικού δεσμού, τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε σύμπλοκα με κυστεΐνη. Στα ζώα αποβάλλεται στη συνέχεια με τα ούρα και τα κόπρανα.

Συμβατότητα με άλλα φυτοφάρμακα: Συμβατό με πολλά άλλα ζιζανιοκτόνα και με υγρά λιπάσματα.

Τοξικότητα : Στα θηλαστικά : Με τη δια στόματος εισαγωγή ποσοτήτων alachlor





παρατηρήθηκε LD<sub>50</sub> σε ποντίκια 930-1200 mg/kg. Μετρίως ερεθιστικό στο δέρμα.  
Μη ερεθιστικό στα μάτια.

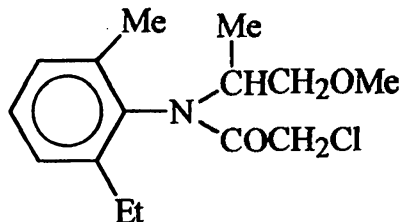
Στα πτηνά : Σε πάπιες και σε φασιανούς μετά από οκτώ ημέρες δια στόματος εισαγωγή ο δείκτης LC<sub>50</sub> βρέθηκε μεγαλύτερος από 5000 mg/kg.

Τοξικότητα στα ψάρια: Ο δείκτης LC<sub>50</sub> για την ιριδίζουσα πέστροφα βρέθηκε 1,8 mg/l μετά από 96 ώρες.

Αντίδοτα : Κανένα γνωστό ειδικό αντίδοτο για το alachlor. Συμπτωματική θεραπεία.

### 2.1.1.2. Μεtolachlor

Συντακτικός τύπος :



Κοινή ονομασία : metolachlor (BSI, ISO-E, ANSI, WSSA)

Χημικές ονομασίες:

2-chloro-2',6'-ethyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acet-o-toluidide (IUPAC)

2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamide(CA)

Άλλες ονομασίες :metolaclore (ISO-F).

Εμπορικές ονομασίες : Ντούαλ, Πριμέξτρα, Τομπακρόν,Κοντάλ, Humextra,Pennant CGA24705

Χημική κατηγορία: Ακεταμίδιο.

Μοριακός τύπος : C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>ClNO<sub>2</sub>.

Μοριακό βάρος : 283,80

Φυσική μορφή :Άχρωμο υγρό.



Σημείο ζέσεως : 100 °C σε 0,001 mm Hg.

Τάση ατμών : 1,7 mPa σε 20 °C.

Ειδικό βάρος : 1,12 σε 20 °C.

Log K<sub>ow</sub> : 2,9 [57]

Log K<sub>oc</sub> : 2,80 (Ο υπολογισμός έγινε με βάση την εξίσωση  $\log K_{oc} = 1,029 \log K_{ow} - 0,18$ ) [21].

Σταθερότητα : Υδρολύεται από ισχυρά οξέα και ισχυρές βάσεις.

Διαλυτότητα : Η διαλυτότητά του στο νερό είναι 530 mg/l, στους 25 °C. Διαλύεται σε βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλένιο, διμεθυλοφορμαμίδιο, διχλωροαιθάνιο, κυκλοεξάνιο, μεθανόλη, διχλωρομεθάνιο, εξάνιο.

Τρόπος δράσης : Εκλεκτικό διασυστηματικό ζιζανιοκτόνο, απορροφούμενο ισχυρώς από τους βλαστούς, τις υποκοτυληδόνες αλλά και τις ρίζες, εμποδίζει την ανάπτυξη των βλαστών και την επιμήκυνση της ρίζας.

Χρήσεις : Προφυτρωτικά στις καλλιέργειες αραβοσίτου, ζαχαροτεύτλων, ηλιάνθου, σόγιας, καρπουζιού, φασολιών και μεταφυτευτικά στην καλλιέργεια του καπνού για την καταπολέμηση ετήσιων αγροστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων [25].

Φυτοτοξικότητα : Μη φυτοτοξικό στις περισσότερες πλατύφυλλες καλλιέργειες.

Εμπορικές συσκευασίες : Γαλακτωματοποιήσιμο υγρό σκεύασμα.

Μικτές συσκευασίες : (metolachlor +) atrazine, chloridazon, lenacil, metobromuron, prometryn, fluometuron, terbuthylazine, metribuzin.

Διάσπαση και μεταβολισμός :

Στα φυτά : Ο μεταβολισμός του metolachlor στα φυτά περιλαμβάνει προϊόντα της φυσικής σύζευξης της ομάδας των χλωροακετυλίων, καθώς και προϊόντα υδρόλυσης και σύζευξης του σακχάρου της ομάδας του διαιθυλαιθέρα. Οι τελικοί μεταβολίτες είναι αποτέλεσμα της μη σύζευξης και είναι πολικοί, υδατοδιαλυτοί και μη πτητικοί.

Στο περιβάλλον : Η ημιπερίοδος ζωής του metolachlor στο έδαφος είναι 20-35 ημέρες [60, 64]. Επειδή είναι μία ένωση αρκετά υδατοδιαλυτή θα περιμένε κανείς να παρουσιάζει κάποια ευκινησία σε ελαφράς σύστασης εδάφη, εντούτοις καμία μετακίνηση του δεν παρατηρήθηκε σε στρώματα εδάφους κάτω των 10



cm σε πειράματα καλλιεργειών [65]. Αν και υπόκειται σε σημαντικό βαθμό μικροβιακή [66] και φωτοχημική διάσπαση, υπολείμμάτα του έχουν ανιχνευτεί αρκετά μετά την εφαρμογή του σε αναλύσεις νερού και εδάφους [67, 68].

Συμβατότητα με άλλα φυτοφάρμακα: Συμβατό με τα περισσότερα φυτοφάρμακα και με υγρά λιπάσματα.

#### Τοξικότητα :

Στα θηλαστικά : Με την δια στόματος εισαγωγή ποσοτήτων metolachlor παρατηρήθηκε LD<sub>50</sub> σε ποντίκια 2780 mg/kg. Μετρίως ερεθιστικό στο δέρμα. Μη ερεθιστικό στα μάτια (σε κουνέλια). Μετά από εισπνοή του metolachlor σε ποντίκια για 6 ώρες ο δείκτης LC<sub>50</sub> ήταν μεγαλύτερος από από 1,75 mg/l αέρα.

Στα πτηνά : Σε πάπιες και σε φασιανούς μετά από οκτώ ημέρες δια στόματος εισαγωγή ο δείκτης LC<sub>50</sub> βρέθηκε μεγαλύτερος από 10,000 mg/kg.

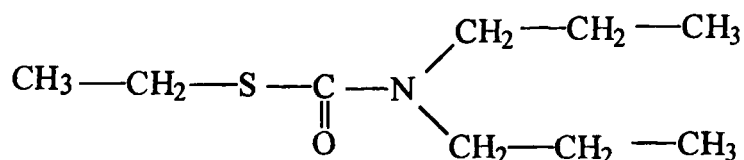
Στα ψάρια: Ο δείκτης LC<sub>50</sub> για την ιριδίζουσα πέστροφα βρέθηκε 2 mg/l και για τον κυπρίνο 4,9 mg/l μετά από 96 ώρες.

Στις μέλισσες : Μη τοξικό.

Αντίδοτα : Κανένα γνωστό ειδικό αντίδοτο για το metolachlor. Συμπτωματική θεραπεία.

#### 2.1.1.3. EPTC

Συντακτικός τύπος :



Κοινή ονομασία : EPTC (BSI, ISO, WSSA, JMAF)



Χημικές ονομασίες:

S-ethyl dipropylthiocarbamate (IUPAC)

S-ethyl dipropylcarbamoathioate (CA)

Εμπορικές ονομασίες : Ertam, Eradicane, Capsolane, Alirox, Niptan, Witox.Χημική κατηγορία: Θειοκαρβαμιδικό.Μοριακός τύπος :  $C_9H_{19}NOS$ .Μοριακό βάρος : 189,32Φυσική μορφή : Άχρωμο υγρό με αρωματική οσμή.Σημείο ζέσεως : 127 °C σε 20 mm Hg.Τάση ατμών : 4,7 mPa σε 25 °C.Ειδικό βάρος : 0,9546 σε 30 °C.Log Kow : 3,2 [57]Log Koc : 3,11 (Ο υπολογισμός έγινε με βάση την εξίσωση  $\log K_{oc} = 1,029 \log K_{ow} - 0,18$ ) [21].Σταθερότητα : Σταθερό στους 200 °C. Υδρολύεται από ισχυρά οξέα με θέρμανση.Διαλυτότητα : Η διαλυτότητά του στο νερό είναι 375 mg/l, στους 25 °C. Αναμίξιμο με τους συνηθισμένους οργανικούς διαλύτες, όπως ακετόνη, αιθανόλη, ισοπροπανόλη, ξυλένιο, κηροζίνη, εξάνιο κλπ.Τρόπος δράσης : Εκλεκτικό διασυστηματικό ζιζανιοκτόνο εδάφους. Απορροφάται πιο εύκολα από τους βλαστούς παρά από τις ρίζες, ενώ μετακινείται μέσα στα νεαρά ζιζάνια κυρίως διά μέσου του αποπλάστη. Δρα παρεμβαίνοντας κυρίως στη σύνθεση λιπιδίων, αλλά και στη φωτοσύνθεση, την αναπνοή, την σύνθεση πρωτεϊνών, καθώς επίσης και το μεταβολισμό των νουκλεϊκών οξέων [25].Χρήσεις : Προφυτρωτικό με ενσωμάτωση ζιζανιοκτόνο για την καταπολέμηση κυρίως ετήσιων αγρωστωδών και λιγότερο των πλατύφυλλων ζιζανίων στην καλλιέργεια αραβοσίτου (Eradicane), αλλά και στις καλλιέργειες ηλιάνθου, μηδικής και φασολιού (Ertam). Είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό εναντίον της κύπερης (*Cyperus spp.*) και μερικών πολυετών αγρωστωδών.Εμπορικές συσκευασίες : Κοκκώδες, γαλακτωματοποίησιμο, αιώρημα μικροκαψουλών.

Μικτές συσκευασίες : (EPTC +) dichlorimid, atrazine.

Διάσπαση και μεταβολισμός :

Στα φυτά: Μεταβολίζεται γρήγορα σε CO<sub>2</sub> και σε ουσίες που υπάρχουν στους φυτικούς ιστούς.

Στο περιβάλλον: Η μικροβιακή δράση [69], η θερμοκρασία και η υγρασία [70] έχουν σημαντική επίδραση στο ρυθμό της διάσπασης του στο έδαφος. Επειδή το EPTC είναι πτητική ένωση και έχει πολλές απώλειες με την εξάτμιση [71] πρέπει να ενσωματώνεται στο έδαφος αμέσως μετά την εφαρμογή του [25, 72]. Η υπολειμματική του διάρκεια σε θερμό και υγρό έδαφος κυμαίνεται από 1-3 μήνες, ενώ κάτω από χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να κυμανθεί από 3 έως 6 μήνες.

Συμβατότητα με άλλα φυτοφάρμακα: Συμβατό με τα περισσότερα φυτοφάρμακα.

Τοξικότητα :

Στα θηλαστικά : Με την δια στόματος εισαγωγή ποσοτήτων EPTC παρατηρήθηκε LD<sub>50</sub> σε ποντίκια 1652 mg/kg. Μετρίως ερεθιστικό στο δέρμα και στα μάτια (σε κουνέλια). Μετά από εισπνοή του EPTC σε ποντίκια για 1 ώρα ο δείκτης LC<sub>50</sub> ήταν μεγαλύτερος από 31,5 mg/l αέρα.

Στα πτηνά : Σε φασιανούς μετά από επτά ημέρες δια στόματος εισαγωγή ο δείκτης LC<sub>50</sub> βρέθηκε 20,000 mg/kg.

Στα ψάρια: Ο δείκτης LC<sub>50</sub> για την ιριδίζουσα πέστροφα βρέθηκε 19 mg/l μετά από 96 ώρες.

Στις μέλισσες : Μη τοξικό όταν χρησιμοποιείται σύμφωνα με τις οδηγίες.

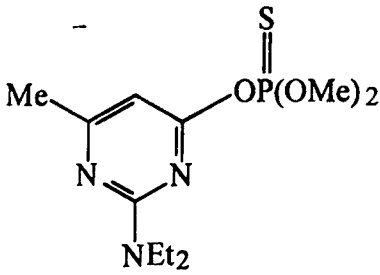
Αντίδοτα : Κανένα γνωστό ειδικό αντίδοτο για το EPTC. Συμπτωματική θεραπεία.

## 2.1.2 Εντομοκτόνα

### 2.1.2.1. Pirimiphos methyl

Συντακτικός τύπος :





Κοινή ονομασία : Pirimiphos methyl (BSI, ISO-E, ANSI, ESA)

Χημικές ονομασίες:

0-2-diethylamino-6-methylpyrimidin-4-yl O,O-dimethyl phosphorothioate  
(IUPAC)

0-[2-(diethylamino)-6-methyl-4-pyrimidinyl]0,0-dimethyl phosphorothioate (CA)

Εμπορικές ονομασίες : Actelic, Fortsa, Actellifog, Blex, Silosan, Sybol 2, PP 511, Pirigrain.

Χημική κατηγορία: Οργανοφωσφορικό.

Μοριακός τύπος : C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PS.

Μοριακό βάρος : 305,34

Φυσική μορφή : Κίτρινο υγρό.

Σημείο τήξεως : 15 °C.

Τάση ατμών : 15 mPa σε 30 °C.

Ειδικό βάρος : 1,17 σε 20 °C.

Log K<sub>ow</sub> : 4,2 [57].

Log K<sub>oc</sub> : 4,14 (Ο υπολογισμός έγινε με βάση την εξίσωση  $\log K_{oc} = 1,029 \log K_{ow} - 0,18$ ) [21].

Σταθερότητα : Υδρολύεται από ισχυρά οξέα και αλκάλια.

Διαλυτότητα : Η διαλυτότητά του στο νερό είναι 5 mg/l, στους 30 °C. Αναμίξιμο με τους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, όπως αλκοόλες, ακετόνη, εξάνιο κλπ.

Τρόπος δράσης : Ευρέως φάσματος εντομοκτόνο και ακαρεοκτόνο με δράση επαφής, στομάχου και ατμών. Εισχωρεί στους ιστούς των φύλλων, ενώ εμφανίζει και διασυστηματική δράση.



Χρήσεις : Είναι δραστικό σε μυζυτικά και μασητικά έντομα. Εφαρμόζεται σε ευρεία κλίμακα καλλιεργειών όπως: Οπωροφόρα, καλλωπιστικά, κηπευτικά (τομάτα, πατάτα, μελιτζάνα, πιπεριά, φασόλι, μπάμια, λάχανο, κουνουπίδι, μαρούλι, κολοκύθι, καρπούζι, κρεμμύδι). Επίσης επειδή έχει υπολειμματική δράση στα διάφορα υλικά χρησιμοποιείται για την προστασία αποθηκευμένων γεωργικών προϊόντων, ενώ είναι από τα σημαντικότερα εντομοκτόνα για απεντομώσεις αποθηκών.

Εμπορικές συσκευασίες : Σκόνη επιπάσεως, υγρό γαλακτωματοποίησης

Μικτές συσκευασίες : (pir.metyl +) synergized pyrethrins.

Διάσπαση και μεταβολισμός :

Στα φυτά: Εξατμίζεται ταχέως. Λιγότερο από το 10% του ψεκασμένου προϊόντος ανιχνεύεται μετά 2-3 ημέρες στο φυτό συμπεριλαμβανομένων και των προϊόντων διάσπασης. Στα αποθηκευμένα προϊόντα ο χρόνος ημιζωής είναι μεγαλύτερος από 2 μήνες [73].

Στα ζώα: Στα θηλαστικά η υδροξυπυριμιδίνη έχει βρεθεί ως μεταβολίτης.

Στο περιβάλλον : Σημαντική είναι η μικροβιακή και φωτοκαταλυτική διάσπασή του [74].

Φυτοτοξικότητα : Μη τοξικό όταν χρησιμοποιείται σύμφωνα με τις οδηγίες.

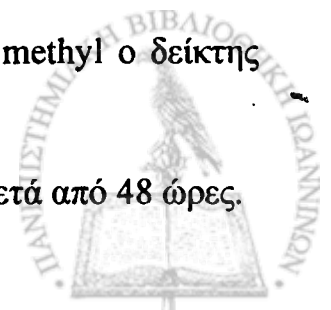
Συμβατότητα με άλλα φυτοφάρμακα: Αναμίξιμο με τα περισσότερα εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα. Ανάμιξη με ισχυρές αλκαλικές και όξινες ουσίες θα πρέπει να αποφεύγεται.

Τοξικότητα :

Στα θηλαστικά : Με την δια στόματος εισαγωγή ποσοτήτων pirimiphos methyl παρατηρήθηκε LD<sub>50</sub> σε ποντίκια 2050 mg/kg. Μετρίως ερεθιστικό στο δέρμα και στα μάτια (σε κουνέλια). Καμία δερματική ευαισθησία δεν παρατηρήθηκε σε ινδικά χοιρίδια. Δεν παρατηρήθηκε επίσης καμία τερατογένεση και καμία συγκέντρωση στους λιπώδεις ιστούς.

Στα πτηνά : Σε κότες δια στόματος εισαγωγή του pirimiphos methyl ο δείκτης LC<sub>50</sub> βρέθηκε 30-60 mg/kg.

Στα ψάρια: Ο δείκτης LC<sub>50</sub> για τον κυπρίνο βρέθηκε 1,4 mg/l μετά από 48 ώρες.



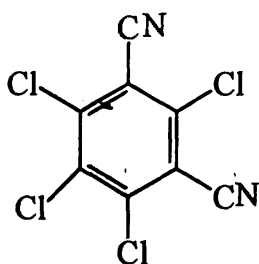
Στις μέλισσες : Μη τοξικό.

Αντίδοτα : Ατροπίνη.

### 2.1.3. Μυκητοκτόνα

#### 2.1.3.1. Chlorothalonil

Συντακτικός τύπος :



Κοινή ονομασία : chlorothalonil (BSI, ISO, ANSI)

Χημικές ονομασίες:

- tetrachloroisophthalonitrile (IUPAC)
- 2,4,5,6-tetrachloro-1,3-benzenedicarbonitrile (CA)
- 2,4,5,6-tetrachloro-1,3-dicyanobenzene
- m-tetrachlorophthalodinitrile
- 1,3-dicyano-2,4,5,6-tetrachlorobenzene

Εμπορικές ονομασίες : Daconil, Jupital, Chlortosip, Chlortosip, Fungistop, Teren, Bravo, Notar, Faber, Bombardier..

Άλλες ονομασίες : TPN (JMAF), chlorothalonil.

Χημική κατηγορία: Φθαλιμίδιο.

Μοριακός τύπος :  $C_8Cl_4N_2$ .

Μοριακό βάρος : 265,92

Φυσική μορφή : Άχρωμοι κρύσταλλοι.

Σημείο τήξεως : 250-251 °C.

Σημείο ζέσεως : 350 °C σε 760 mm Hg.

Τάση ατμών : Μικρότερη από 1,3 mPa σε 40 °C.

Log Kow : 4,3 [75].





Log K<sub>oc</sub> : 4,2 (Ο υπολογισμός έγινε με βάση την εξίσωση  $\log K_{oc} = 1,029 \log K_{ow} - 0,18$ ) [21].

Σταθερότητα : Σταθερό σε υψηλή θερμοκρασία και σε UV φάσμα. Επίσης σταθερό σε όξινα και αλκαλικά υδατικά διαλύματα.

Διαλυτότητα : Η διαλυτότητά του στο νερό είναι 0,6 mg/l, στους 25 °C. Στο ξυλένιο 80, στην ακετόνη 30 και στο κυκλοεξάνιο 30 g/kg αντίστοιχα.

Τρόπος δράσης : Ευρέος φάσματος μυκητοκτόνο επαφής με προληπτική και θεραπευτική δράση.

Χρήσεις : Ελέγχει ένα μεγάλο φάσμα μυκητολογικών ασθενειών σε πολλές καλλιέργειες όπως: πατάτα, αμπέλι, αχλαδιά, καπνός, ζαχαρότευτλα, κολοκυνθοειδή αγγούρι, πεπόνι, κολοκύθι, καρπούζι, πυρηνόκαρπα (ροδακινιά, βερικοκιά, δαμασκηλιά, κερασιά, μηλιά), αραχίδα, φασόλι, ρεβύθι, φράουλα, σέλινο. Επίσης σε άλλες χώρες χρησιμοποιείται σε εσπεριδοειδή, σε μπανάνες, σε καλλωπιστικά θαμνώδη φυτά και σε πολλές άλλες καλλιέργειες.

Εμπορικές συσκευασίες : Βρέξιμη σκόνη, βρέξιμοι κόκκοι, υγρό αιωρηματοποιήσιμο.

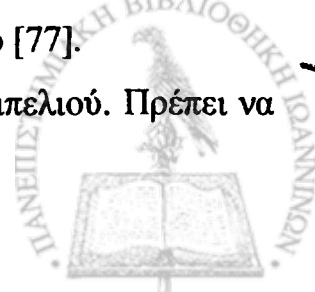
Μικτές συσκευασίες : (chlorothalonil +) carbendazim, copper oxychloride, maneb, etridiazole, cymoxanil, fenpropimorph, flutriafol, nuarimol, sulphur, copper oxychloride+maneb.

Διάσπαση και μεταβολισμός :

Στα φυτά: Έχει βρεθεί ως μεταβολίτης το 4-hydroxy-2,5,6-trichloroisophthalonitrile.

Στο περιβάλλον : Στο έδαφος διασπάται κυρίως μικροβιακά με σημαντικότερο προϊόν διάσπασης το DS-3701, ενώ η ημιπερίοδος ζωής του στο έδαφος είναι 1,5-3 μήνες ανάλογα με την υγρασία, την θερμοκρασία και τον τύπο του εδάφους [76]. Είναι σταθερή ένωση ενώ η περιεχόμενη οργανική ουσία του εδάφους δεν φαίνεται να επηρεάζει την κινητικότητά του σε αυτό. Επίσης σταθερό είναι και στην φωτοδιάσπαση του σε φυσικό φωτισμό [77].

Φυτοτοξικότητα : Τοξικό σε ορισμένες ποικιλίες μηλιάς και αμπελιού. Πρέπει να χρησιμοποιείται πριν από την πτώση των πετάλων.



Συμβατότητα με άλλα φυτοφάρμακα: Συνδυάζεται με όλα τα μυκητοκτόνα και εντομοκτόνα που είναι σε μορφή βρέξιμης σκόνης ή βρέξιμων κόκκων, εκτός των αλκαλικών.

Τοξικότητα :

Στα θηλαστικά : Με την δια στόματος εισαγωγή ποσοτήτων chlorothalonil παρατηρήθηκε LD<sub>50</sub> σε ποντίκια μεγαλύτερο από 10,000 mg/kg. Ερεθίζει τα μάτια, το αναπνευστικό σύστημα και το δέρμα (σε κουνέλια).

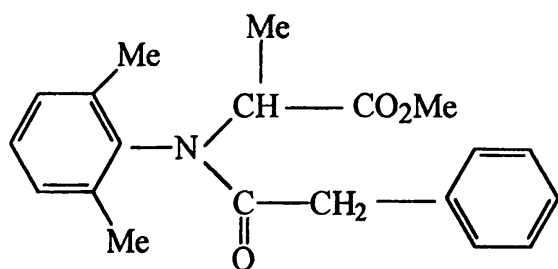
Στα πτηνά : Σε φασιανούς δια στόματος εισαγωγή του chlorothalonil για οκτώ ημέρες ο δείκτης LC<sub>50</sub> βρέθηκε 5200 mg/kg.

Στα ψάρια: Ο δείκτης LC<sub>50</sub> για την ιριδίζουσα πέστροφα βρέθηκε 0,25 mg/l.

Αντίδοτα : Κανένα γνωστό ειδικό αντίδοτο για το chlorothalonil. Συμπτωματική θεραπεία.

### 2.1.3.2. Benalaxyl

Συντακτικός τύπος :



Κοινή ονομασία : benalaxyl (BSI, ISO)

Χημικές ονομασίες:

-methyl N-phenylacetyl-N-2,6-xyllyl-DL-alaninate (IUPAC)

-methyl N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-DL-alaninate (CA)

Εμπορικές ονομασίες : Galben, M 9834.

Χημική κατηγορία: Ακυλανιλίνη.

Μοριακός τύπος : C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>.

Μοριακό βάρος : 325,4

Φυσική μορφή : Άχρωμοι κρύσταλλοι.



Σημείο ζέσεως :78-80 °C.

Τάση ατμών : 0,67 mPa σε 25 °C.

Ειδικό βάρος: 1,27 σε 25 °C.

Log Kow : 3,4 [57]

Log Koc : 3,32 (Ο υπολογισμός έγινε με βάση την εξίσωση  $\log K_{oc} = 1,029 \log K_{ow} - 0,18$ ) [21].

Σταθερότητα : Υδρολύεται σε αλκαλικά μέσα. Σταθερό σε υδατικά διαλύματα σε pH 4-9. Η ημιπερίοδος ζωής σε pH 9 και σε 25 °C είναι 86 ημέρες. Σταθερό στο ηλιακό φως σε υδατικά διαλύματα, αλλά λιγότερο σταθερό ως στερεό σε λεπτό στρώμα.

Διαλυτότητα : Η διαλυτότητά του στο νερό είναι 37 mg/l, στους 25 °C. Ταχέως διαλυτό στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, αλλά ελάχιστα διαλυτό σε κεκορεσμένους υδρογονάνθρακες.

Τρόπος δράσης : Μυκητοκτόνο που έχει διασυστηματική και προστατευτική δράση. Απορροφάται από τις ρίζες, τα φύλλα και τους βλαστούς ετήσιων και πολυετών φυτών, διαπερνώντας τα κυτταρικά τοιχώματα. Κινείται με τον ανιόντα χυμό των αγγείων του ξύλου, φθάνοντας ακόμη και στα φυτικά μέρη που δεν ψεκάστηκαν ή που σχηματίστηκαν μετά την επέμβαση. Στο έδαφος λόγω της μικρής διαλυτότητας στο νερό και των λιπόφιλων ιδιοτήτων του, έχει περιορισμένη κινητικότητα, οπότε σε περίπτωση εφαρμογής του στο έδαφος, παραμένει διαθέσιμο για απορρόφηση από τις ρίζες. Η δέσμευσή του από την οργανική ουσία του εδάφους δεν εμποδίζει την απορρόφησή του από τα φυτά.

Χρήσεις : Έχει θεραπευτική δράση στην καταπολέμηση του περονόσπορου στις καλλιέργειες πατάτας, αμπελιού και καπνού.

Εμπορικές συσκευασίες :Βρέξιμη σκόνη.

Μικτές συσκευασίες : (benalaxyl +), mancozeb.

Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον : Διασπάται αργά από τους μικροοργανισμούς του εδάφους σε διάφορους όξινους μεταβολίτες. Η ημιπερίοδος ζωής στο έδαφος είναι 20-100 ημέρες [56].



Στα ζώα: Στα ποντίκια μετά από στοματική χορήγηση μεταβολίζεται ταχέως και αποβάλλεται με τα ούρα (23 %) και τα κόπρανα (75 %) εντός 2 ημερών.

Φυτοτοξικότητα : Μη τοξικό όταν χρησιμοποιείται σύμφωνα με τις οδηγίες.

Συμβατότητα με άλλα φυτοφάρμακα: Συνδυάζεται με όλα τα κοινά μυκητοκτόνα, εντομοκτόνα και ακαρεοκτόνα καθώς και με βιοενεργοποιητές και διαφυλλικά λιπάσματα, εκτός των αλκαλικών σκευασμάτων.

Τοξικότητα :

Στα θηλαστικά : Με την δια στόματος εισαγωγή ποσοτήτων benalaxyl παρατηρήθηκε LD<sub>50</sub> σε αρουραίους 4200 και σε ποντίκια 680 mg/kg. Δεν παρατηρήθηκε ερεθισμός των ματιών και του δέρματος σε κουνέλια. Δια ισχυρής εισπνοής του για 4 ώρες ο δείκτης LC<sub>50</sub> σε αρουραίους βρέθηκε μεγαλύτερος από 10 mg/l αέρα. Δεν έχει παρατηρηθεί καρκινογένεση, μετάλλαξη ή τερατογένεση.

Στα πτηνά : Σε αγριόπαπιες δια στόματος εισαγωγή του benalaxyl ο δείκτης LC<sub>50</sub> βρέθηκε μεγαλύτερος από 6000 mg/kg και σε κοτόπουλα 4600 mg/l.

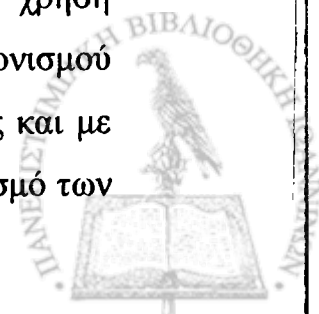
Στα ψάρια: Ο δείκτης LC<sub>50</sub> για την ιριδιζουσα πέστροφα βρέθηκε 3,75 mg/l, στα χρυσόψαρα 7,6 mg/l και στον κυπρίνο 6,0 mg/l.

Στις μέλισσες : Σχετικά μη τοξικό.

Αντίδοτα : Κανένα γνωστό ειδικό αντίδοτο για το benalaxyl. Συμπτωματική θεραπεία.

## 2.2 Ανάπτυξη μεθόδου ανάλυσης

Για την ανάλυση των έξι επιλεχθέντων ενώσεων οι οποίες ανήκουν σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες φυτοφαρμάκων και σε διαφορετικές χημικές κατηγορίες (αμίδια, θειοκαρβαμικά, οργανοφωσφορικά, φθαλιμίδια, ακυλανιλίνες) έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται μια σειρά αναλυτικές μεθοδολογίες. Η χρήση αέριας χρωματογραφίας κυριαρχεί σε συνδυασμό με ανιχνευτή θερμικού ιονισμού αζώτου-φωσφόρου (NPD) [60, 78, 79] και για τα έξι φυτοφάρμακα, καθώς και με ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD) [78, 80, 81, 82] για τον προσδιορισμό των



alachlor, metolachlor και chlorothalonil. Η χρήση ανιχνευτή φλόγας θερμικού ιονισμού (FTD) κυριαρχεί στον προσδιορισμό των pirimiphos methyl και EPTC και ανιχνευτή ιονισμού με φλόγα (FID) [83, 84] για το alachlor, metolachlor, benalaxyl και pirimiphos methyl. Επίσης πολλοί ερευνητές προτείνουν την χρήση ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) [76, 85, 86] για ανάλυση των alachlor, metolachlor και chlorothalonil, καθώς και ανιχνευτή φωτομετρικής φλόγας (FPD) για το pirimiphos methyl.

Τέλος έχουν προταθεί αρκετές τεχνικές υγρής χρωματογραφίας (HPLC) στις περιπτώσεις των σχετικά θερμοευαίσθητων ενώσεων με ανιχνευτή υπεριώδους (UV) [87, 88] για τις ενώσεις EPTC, pirimiphos methyl και benalaxyl.

Πριν φτάσουμε στο στάδιο της αεριοχρωματογραφικής ανάλυσης που είναι και το τελευταίο στάδιο της ανάλυσης σε ένα δείγμα, σημαντικό βήμα της ανάλυσης είναι η διαδικασία της εκχύλισης.

Για υδατικά δείγματα των χημικών ομάδων στις οποίες ανήκουν τα επιλεγμένα φυτοφάρμακα χρησιμοποιείται κυρίως η υγρή-υγρή εκχύλιση με διαλύτες συνήθως το διχλωρομεθάνιο ή μίγματα του με ακετόνη [89, 90, 91, 92], το ακετονιτρίλιο [93] και το εξάνιο [94, 95]. Στην εκχύλιση εδαφικών δειγμάτων χρησιμοποιείται πληθώρα διαλυτών όπως ακετόνη, μεθανόλη, ακετονιτρίλιο κ.α. [89, 92, 96]. Για άλλα δείγματα στερεά όπως φυτικοί και ζωικοί ιστοί και διάφορα φυτικά και ζωικά προϊόντα μετά την ομογενοποίηση τους η διαδικασία εκχύλισης και οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι παρόμοιοι με τους αντίστοιχους των εδαφικών δειγμάτων [97, 98, 99].

Με τις αναγνωρισμένες αναλυτικές μεθόδους ρουτίνας της EPA (US Environmental Protection Agency) ‘‘Method 101, 102’’ και την SCA (Standing Committee of Analysts) [100] οι απαιτήσεις σε όγκο διαλυτών για την εκχύλιση των ενώσεων είναι πολύ μεγάλες. Τριακόσια (300 ml) τουλάχιστον οργανικού διαλύτη προτείνονται για εκχύλιση 1 λίτρου υδατικού δείγματος. Η χρήση τόσο μεγάλων ποσοτήτων οργανικών διαλυτών είναι ασύμφορη από πλευράς κόστους όταν απαιτείται μεγάλος αριθμός αναλυόμενων δειγμάτων, ενώ ταυτόχρονα δημιουργείται πρόβλημα διάθεσης αυτών στο περιβάλλον μετά την ανάλυση.

Με βάση τις γνωστές μεθοδολογίες που στηρίζονται στην αέρια χρωματογραφία που παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα προσδιορισμού για μικρές συγκεντρώσεις και λαμβάνοντας υπόψη την τάξη μεγέθους των συναντώμενων συγκεντρώσεων των επιλεγμένων ενώσεων στο περιβάλλον, αναπτύχθηκαν μεθοδολογίες ανάλυσης τους με στόχο την εφαρμογή τους στα πειράματα της παρούσας διατριβής που αφορούν την υδρόλυση, προσρόφηση και τον προσδιορισμό υπολειμμάτων σε υδατικά και εδαφικά δείγματα από καλλιεργημένα και ακαλλιεργητα πιλοτικά εδάφη. Οι μεθοδολογίες ανάλυσης που αναπτύχθηκαν παρουσιάζουν απλουστευμένη διαδικασία και περιορισμένο χρόνο εκχύλισης, ικανοποιητική ανάκτηση, σημαντική επαναληψιμότητα και κατανάλωση μικρών ποσοτήτων οργανικών διαλυτών.

### 2.2.1. Ανάλυση υδατικών δειγμάτων

#### α. Αντιδραστήρια – Διαλύτες

- Πρότυπες ουσίες τωνalachlor, metolachlor, EPTC, pirimiphos methyl, chlorothalonil και benalaxyl μεγάλης καθαρότητας (>98%) της Riedel de Haën (Seelze-Hanover, Germany).
- Κανονικό εξάνιο διαλύτης εκχύλισης, αναλυτικού βαθμού της Pestiscan (Labscan Ltd, Dublin Ireland).
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  95-97%, προανάλυσης της Merck.
- Δις απεσταγμένο νερό.

#### β. Διαδικασία εκχύλισης

- Υδατικά δείγματα των 5 ml εκχυλίζονται 2 φορές με 2,5 ml κανονικού εξανίου για ένα λεπτό, με τη βοήθεια μηχανικού αναδευτήρα (Vortex).
- Τα εκχυλίσματα ενώνονται και ξηράνονται με μικρή ποσότητα  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1, V/V).
- Το οργανικό εκχύλισμα του φυτοφαρμάκου συμπυκνώνεται στο 1 ml με ήπιο ρεύμα αζώτου.



- Ποσότητα 1 μl και 1.5 μl του συμπυκνωμένου δείγματος χρησιμοποιείται για ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή ECD και FTD αντίστοιχα.

### γ. Αέριος χρωματογράφος – Συνθήκες λειτουργίας

Για την ανάλυση των έξι ενώσεων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος Shimadzu 14A. Για τις ενώσεις alachlor, metolachlor και chlorothalonil χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD), ενώ για τις ενώσεις EPTC, pirimiphos methyl και benalaxyl ανιχνευτής φλογός θερμικού ιονισμού (FTD). Στους πίνακες 2.1 και 2.2 φαίνονται λεπτομερώς τα χαρακτηριστικά των χρωματογράφων που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και οι συνθήκες λειτουργίας για τον προσδιορισμό των ενώσεων.

#### **Πίνακας 2.1. Συνθήκες λειτουργίας ανάλυσης : EPTC, pirimiphos methyl και benalaxyl**

- Αέριος χρωματογράφος shimadzu 14 A, με ανιχνευτή φλογός θερμικού ιονισμού (FTD).
- Στήλη DB-1, τριχοειδής, διαστάσεων 30 m X 0,32 και πληρωτικό υλικό 5% methylsilicone.
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα στήλης : 130 °C (2 λεπτά), 130 °C-210 °C με 5 °C/λεπτό, 210 °C (4 λεπτά), 210 °C – 270 °C με 20 °C/λεπτό. (Ανάλυση EPTC)
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα στήλης : 150 °C (2 λεπτά), 150 °C-210 °C με 5 °C/λεπτό, 210 °C (10 λεπτά), 210 °C – 270 °C με 20 °C/λεπτό. (Ανάλυση pirimiphos methyl)
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα στήλης : 150 °C (2 λεπτά), 150 °C-270 °C με 20 °C/λεπτό, 270 °C (10 λεπτά). (Ανάλυση benalaxyl)
- Θερμοκρασία εισαγωγέα : 220 °C
- Θερμοκρασία ανιχνευτή : 270 °C
- Φέρον αέριο : Ήλιο
- Αέρια ανιχνευτή : Υδρογόνο, αέρα

Οι χρόνοι κατακράτησης των ενώσεων στη στήλη DB-1 με τα αντίστοιχα θερμοκρασιακά προγράμματα που αναφέρθηκαν είναι :



<u>Ένωση</u>	<u>Χρόνος κατακράτησης <math>t_R</math> (λεπτά)</u>
✓ EPTC	19,9
✓ Pirimiphos methyl	20,2
✓ Benalaxyl	13,6

**Πίνακας 2.2.** Συνθήκες λειτουργίας ανάλυσης:alachlor, metolachlor και chlorothalonil

- Αέριος χρωματογράφος της σειράς Varian-3300 G.C. με  $Ni^{63}$  ως ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD).
- Στήλη γυάλινη, μήκους 180 cm, διαμέτρου 2 mm, και πληρωτικό υλικό 4% QF-1+5% OV-17, επιστρωμένη με το χρωμοπροσοφητικό W-HP (80-100 mesh) της Chromopak.
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα στήλης : 180 °C ισόθερμο.
- Θερμοκρασία εισαγωγή : 220 °C
- Θερμοκρασία ανιχνευτή :300 °C
- Φέρον αέριο : Άζωτο.

Οι χρόνοι κατακράτησης των ενώσεων στην ανωτέρω στήλη με τα αντίστοιχα θερμοκρασιακά προγράμματα που αναφέρθηκαν είναι :

<u>Ένωση</u>	<u>Χρόνος κατακράτησης <math>t_R</math> (λεπτά)</u>
✓ alachlor	6,2
✓ metolachlor	8,2
✓ chlorothalonil	6,7

Η ποσοτική ανάλυση των φυτοφαρμάκων έγινε με την χρήση εσωτερικού προτύπου (internal standard) και ο υπολογισμός της άγνωστης συγκέντρωσης C στο δείγμα μιας ένωσης A, υπολογίζεται με βάση την εξίσωση :





$$C_A = [RRF \cdot C_S \cdot \text{εμβαδό}_{(A)}] / [\text{εμβαδό}_{(S)}] \quad (1)$$

Όπου :

- S = το εσωτερικό πρότυπο
- RRF = σχετικός παράγοντας απόκρισης (relative response factor)

Ο παράγοντας RRF υπολογίζεται από διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης της ένωσης A και του εσωτερικού προτύπου S και μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση :

$$RRF = [\text{εμβαδό}_{(S)} \cdot C_A] / [\text{εμβαδό}_{(A)} \cdot C_S] \quad (2)$$

Η μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης των φυτοφαρμάκων με την χρήση του σχετικού παράγοντα RRF διορθώνει τυχόν σφάλματα που προκύπτουν από την διαφορετική απόκριση του ανιχνευτή στις διαφορετικές ενώσεις, από την διαφοροποίηση της ευαισθησίας του ανιχνευτή κατά την διάρκεια των αναλύσεων [101], καθώς και από πιθανές απώλειες στην στήλη του χρωματογράφου.

Ως εσωτερικά πρότυπα στον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο ενώσεις με τα κάτωθι βασικά χαρακτηριστικά:

- Να διαχωρίζεται σαφώς στην στήλη του χρωματογράφου από τις υπόλοιπες ενώσεις του δείγματος.
- Να είναι σταθερή ουσία σε όλη την διάρκεια των αναλύσεων υπό τις εκάστοτε συνθήκες λειτουργίας του χρωματογράφου.
- Να μην αντιδρά με τα υπόλοιπα συστατικά του δείγματος.
- Να έχει παρόμοια χημική δομή με τα συστατικά του δείγματος.
- Να μην είναι πτητική ένωση έτσι ώστε τα διαλύματά της να έχουν σταθερή συγκέντρωση για μεγάλο χρονικό διάστημα.



Για τις αναλύσεις των επιλεχθέντων ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν ανάλογα με το χρόνο κατακράτησης ( $t_R$ ) των εκάστοτε ενώσεων τα ακόλουθα εσωτερικά πρότυπα: diazinon, vinclozolin, bromophos και bromophos methyl.

Στον πίνακα 2.3 φαίνονται οι μέσες ανακτήσεις των επιλεχθέντων ενώσεων για περιοχή συγκεντρώσεων 0,1 – 10 ppm, τα όρια ανίχνευσης αυτών καθώς και οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις.

**Πίνακας 2.3.** Μέσες ανακτήσεις ( $n = 3$ ) και τα όρια ανίχνευσης ( $\mu\text{g/l}$ ) των επιλεχθέντων ενώσεων.

Εντομοκτόνα	Ανάκτηση <sup>(a)</sup> (%)	Τ.α. (%) <sup>(b)</sup>	όρια ανίχνευσης ( $\mu\text{g/l}$ )
• Alachlor	102,1	3,4	0,05
• Metolachlor	72,5	7,1	0,02
• Chlorothalonil	68,2	4,6	0,05
• EPTC	75,7	4,5	0,05
• Pirimiphos methyl	81,8	5,1	0,05

(a) Τυπική απόκλιση

(b) Όρια συγκεντρώσεων 0,1 – 10 ppm

## 2.2.2 Ανάλυση εδαφικών δειγμάτων

### α. Αντιδραστήρια, διαλύτες και εδαφικά δείγματα

- Πρότυπες ουσίες (standards) των alachlor, metolachlor, EPTC, Pirimiphos methyl, chlorothalonil και benalaxyl μεγάλης καθαρότητας (> 98%) της Riedel de Haën (Seelze-Hanover, Germany).
- Διαλύτης εκχύλισης ακετόνη αναλυτικού βαθμού της Pestiscan (Labscan Ltd, Dublin Ireland).
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  95-97%, προανάλυσης της Merck.



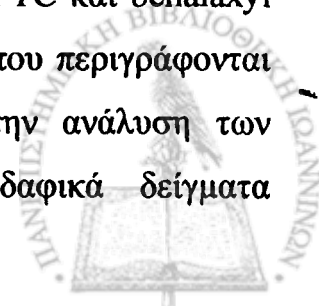
- Δις απεσταγμένο νερό.
- 5 εδάφη με διαφορετική προέλευση και περιεχόμενη οργανική ουσία. Τα χαρακτηριστικά των εδαφών αυτών δίνονται στον πίνακα 2.4.

### **β. Διαδικασία εκχύλισης**

- Εδαφικά δείγματα 1 g εκχυλίζονται αρχικά με 10 ml ακετόνης για 1 λεπτό με τη βοήθεια μηχανικού αναδευτήρα (Vortex).
- Ακολουθεί εκχύλιση του δείγματος σε λουτρό υπερήχων για 10 λεπτά και μετά για 1 λεπτό ανάδευση σε Vortex.
- Το δείγμα παραμένει σε ηρεμία για 10 λεπτά για την πλήρη καθίζηση των εδαφικών σωματιδίων από το αιώρημα.
- Ακολουθεί με προσοχή λήψη της υπερκείμενης φάση του οργανικού διαλύτη.
- Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται δύο ακόμη φορές με 5 ml ακετόνης.
- Τα εκχυλίσματα συγκεντρώνονται σε κωνική φιάλη των 50 ml και ξηραίνονται με μικρή ποσότητα άνυδρου  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  διαμέσου ηθμού από υαλοβάμβακα.
- Το τελικό εκχύλισμα συμπυκνώνεται μέχρι τελικού όγκου 5 ml με την χρήση περιστρεφόμενου εξατμιστήρα (rotary evaporator) στους 40 °C.
- Στην συνέχεια μεταφέρεται προσεκτικά με πιπέτα Paster σε δοκιμαστικό σωλήνα, όπου και συμπυκνώνεται στο 1ml με ήπιο ρεύμα αζώτου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Ποσότητα 1 μl και 1,5 μl του συμπυκνωμένου δείγματος χρησιμοποιείται για ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτές ECD και FTD αντίστοιχα.

### **γ. Αέριος χρωματογράφος – Συνθήκες λειτουργίας**

Για την ανάλυση των παρασιτοκτόνων pirimiphos methyl, EPTC και benalaxyl χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος με τις ίδιες συνθήκες που περιγράφονται στην ανάλυση των αντίστοιχων υδατικών δειγμάτων. Για την ανάλυση των ενώσεων alachlor, metolachlor και chlorothalonil στα εδαφικά δείγματα



χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος Shimadzu 14B με ανιχνευτή ECD, χαρακτηριστικά της λειτουργίας του οποίου δίνονται στον πίνακα 2.5. Τα ποσοστά ανάκτησης και τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου ανάλυσης ήταν το ίδιο ικανοποιητικά όπως των αντίστοιχων υδατικών δειγμάτων, ενώ η μέθοδος παρουσίασε μεγάλη επαναληψιμότητα.

**Πίνακας 2.4.** Μηχανική σύσταση και φυσικοχημικοί προσδιορισμοί των πέντε εδαφικών δειγμάτων.

Προέλευση Δείγματος	Χαρακτηρισμός	Οργ. Ουσ. %	pH	CaCO <sub>3</sub> %	Υδατοδιαλυτά κατιόντα (ppm)			
					Ca	Mg	K	Na
Freising Γερμ.	L	10.4	7.12	34.64	521.9	11.5	37.4	8.1
Ορεστιάδα	CL	0.90	7.32	4.92	138.9	10.5	8.2	18.7
N.Μαλγάρα	L	4.45	7.86	5.74	398.2	88.0	46.7	336
SCL Πρέβεζα	SCL	0.48	7.20	0.62	264.5	31.0	7.2	34.2
Κατσικά Ιωαν.	C	1.94	6.19	2.60	98.0	10.7	7.9	24.4

**Πίνακας 2.5.** Συνθήκες λειτουργίας ανάλυσης :alachlor, metolachlor και chlorothalonil

- Αέριος χρωματογράφος shimadzu, με ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD)
- Στήλη DB-5, τριχοειδής, διαστάσεων 30 m X 0,32 και πληρωτικό υλικό 5% methylsilicone.
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα στήλης : 150 °C (2 λεπτά), 150 °C-210 °C με 5 °C/λεπτό, 210 °C (10 λεπτά), 210 °C – 270 °C με 20 °C/λεπτό. (2 λεπτά)
- Θερμοκρασία εισαγωγέα : 240 °C
- Θερμοκρασία ανιχνευτή : 300 °C
- Φέρον αέριο : Ήλιο - Συμπληρωματικό αέριο : Άζωτο



Ενώ οι χρόνοι κατακράτησης των ενώσεων στην ανωτέρω στήλη με τα αντίστοιχα θερμοκρασιακά προγράμματα που αναφέρθηκαν είναι :

<u>Ένωση</u>	<u>Χρόνος κατακράτησης <math>t_R</math> (λεπτά)</u>
✓ alachlor	11,7
✓ metolachlor	13,6
✓ chlorothalonil	9,9

Τέλος στον πίνακα 2.6 φαίνονται οι μέσες ανακτήσεις των επιλεχθέντων ενώσεων για περιοχή συγκεντρώσεων 0,1 – 10 ppm, στα πέντε επιλεχθέντα εδαφικά δείγματα.

**Πίνακας 2.6.** Μέσες ανακτήσεις ( $n = 3$ ) των επιλεχθέντων φυτοφαρμάκων στα εδαφικά δείγματα.

Εντομοκτόνα**	Έδαφος	Έδαφος	Έδαφος	Έδαφος	Έδαφος
	Freising	Ορεστιάδ.	Μαλγάρων	Κατσικάς	Πρέβεζας
	Ανάκτηση	Ανάκτηση	Ανάκτηση	Ανάκτηση	Ανάκτηση
	(%) <sup>*</sup>	(%) <sup>*</sup>	(%) <sup>*</sup>	(%) <sup>*</sup>	(%) <sup>*</sup>
-Alachlor	97	99	101	103	105
-Metolachlor	79	82	85	86	89
-Chlorothalonil	76	81	83	84	88
-EPTC	82	86	89	95	94
-Pirimiphos methyl	90	92	94	94	97

(<sup>\*</sup>)  $\pm 2-6\%$

(<sup>\*\*</sup>) Όρια συγκεντρώσεων 0,1 – 10 ppm

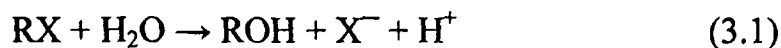


## Κεφάλαιο 3

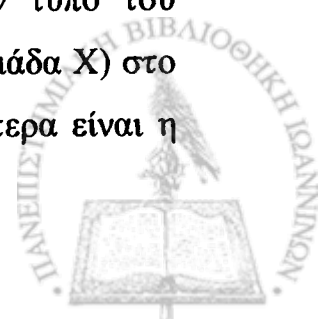
### Σταθερότητα των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων στο νερό

#### 3.1. Εισαγωγή

Η υδρόλυση είναι ένας από τους βασικούς μηχανισμούς μείωσης των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο φυσικό περιβάλλον. Ορίζεται ως η χημική μετατροπή ενός οργανικού μορίου  $RX$  με το νερό, αποτέλεσμα της οποίας είναι το σπάσιμο του ομοιοπολικού δεσμού του με την ομάδα  $X$  (αποχωρούσα ομάδα) και το σχηματισμό ενός νέου με την ομάδα  $OH$ . Η τελική αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί ως αντικατάσταση του  $X$  από την ομάδα  $OH^-$  [102, 103].



Η υδρόλυση ανήκει στη μεγάλη κατηγορία αντιδράσεων που αναφέρονται ως πυρηνόφιλη υποκατάσταση και κατά την οποία ένα πυρηνόφιλο αντιδραστήριο (το οποίο περιέχει ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων) προσβάλλει ένα ηλεκτρονιόφιλο άτομο (με έλλειμμα ηλεκτρονίων). Η διαδικασία της υδρόλυσης περικλείει διάφορους μηχανισμούς οι οποίοι καθορίζονται από τον τύπο του αντιδρώντος υποστρώματος (του ατόμου που φέρει την αποχωρούσα ομάδα  $X$ ) στο οποίο συμβαίνει η υδρόλυση. Οι μηχανισμοί που συναντώνται συχνότερα είναι η

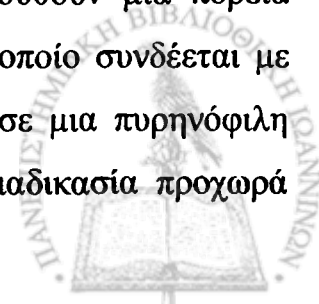


άμεση και έμμεση πυρηνόφιλη υποκατάσταση αλλά και η πυρηνόφιλη προσθήκη-απόσπαση.

Αρκετά μεγάλος είναι ο αριθμός των κατηγοριών των οργανικών ενώσεων οι οποίες σε συνθήκες περιβάλλοντος μπορούν να υδρολυθούν σε σημαντικό βαθμό, μεταξύ των οποίων είναι οι ομάδες των αμιδίων, των αλογονομένων υδρογονάνθρακων, των εποξειδίων, των οργανοφωσφορικών και καρβοξυλικών εστέρων, των τριαζινών των ουριών κ.α. Η διαδικασία της υδρόλυσης δεν περιορίζεται μόνο στις μεγάλες υδάτινες μάζες του οικοσυστήματος όπως ποτάμια, λίμνες και θάλασσες όπου είναι η κύρια πορεία διάσπασης, αλλά μπορεί επίσης να λάβει χώρα και σε συστήματα υπόγειων υδάτων, σε βιολογικά συστήματα, στα σταγονίδια της ομίχλης και σε υδατικά συστήματα που βρίσκονται σε επαφή με εδάφη και ιζήματα [104].

### 3.2. Κινητική υδρόλυσης

Εκτός από την υδρόλυση σε ουδέτερες συνθήκες με πυρηνόφιλη προσβολή του  $H_2O$ , οι αντιδράσεις υδρόλυσης μπορούν να πραγματοποιηθούν σε όξινο και βασικό περιβάλλον, όπου τα δραστικά είδη είναι τα υδρογονοκατιόντα  $H^+$  και τα υδροξυλιόντα  $OH^-$  αντίστοιχα. Επομένως για την σωστή μελέτη της κινητικής της υδρόλυσης πρέπει να συνυπολογίζεται και η δυνατότητα διάστασης του  $H_2O$ , αφού ακόμη και σε τιμές pH 7 όπου οι συγκεντρώσεις των ιόντων  $H^+$  και  $OH^-$  είναι μόλις  $10^{-7}$  M, μπορεί να επιταχυνθεί σημαντικά η διαδικασία της υδρόλυσης από την καταλυτική συμμετοχή αυτών των ειδών. Η όξινη ή βασική υδρόλυση οφείλεται στο γεγονός ότι τα  $H^+$  και  $OH^-$  μπορούν να ακολουθήσουν ένα μηχανισμό υδρόλυσης, ο οποίος σε κάθε περίπτωση ενοείται ενεργειακά [61]. Έτσι στην περίπτωση της όξινης υδρόλυσης τα ιόντα υδρογόνου ακολουθούν μια πορεία μικρότερης ενέργειας, έλκοντας ηλεκτρόνια από το άτομο το οποίο συνδέεται με την αποχωρούσα ομάδα X, κάνοντάς το έτσι πιο ευαίσθητο σε μια πυρηνόφιλη προσβολή από το  $H_2O$ . Αντίθετα στη βασική υδρόλυση η διαδικασία προχωρά



επειδή τα  $\text{OH}^-$  είναι πολύ περισσότερο ισχυρά πυρηνόφιλα από τα μόρια του  $\text{H}_2\text{O}$  (περίπου  $10^4$  περισσότερο) [105]. Με βάση τα παραπάνω, σε μια διαδικασία υδρόλυσης στην οποία ακολουθείται ο πυρηνόφιλος μηχανισμός προσβολής από  $\text{OH}^-$  θα πραγματοποιείται με πολύ μεγαλύτερους ρυθμούς από μια διαδικασία υδρόλυσης όπου περιλαμβάνει μηχανισμό πυρηνόφιλης προσβολής μόνο από μόρια  $\text{H}_2\text{O}$ .

Λαμβάνοντας υπόψη τους παραπάνω μηχανισμούς υδρόλυσης μπορούμε να περιγράψουμε την πορεία της υδρόλυσης η οποία ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης

στην περίπτωση των επιλεχθέντων φυτοφαρμάκων, με την κάτωθι γενική μορφή:



όπου με A συμβολίζονται τα εξεταζόμενα εντομοκτόνα και με B η υδρόλυσή τους με  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ , ή  $\text{OH}^-$ .

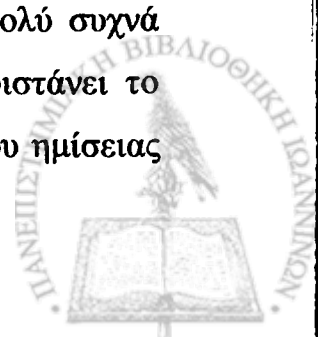
Ο ρυθμός υδρόλυσης μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση :

$$dx/dt = k_2 (\alpha - x) (\beta - x) \quad (3.3)$$

όπου  $\alpha$  και  $\beta$  είναι οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων A και B ενώ x η μείωση που παρατηρείται στη συγκέντρωσή τους μετά από χρόνο t. Σε περιπτώσεις όπου το B είναι σε μεγάλη περίσσεια καθώς και όταν η συγκέντρωσή του παραμένει σταθερή, η αντίδραση μετατρέπεται σε ψευδοπρώτης τάξης :

$$dx/dt = k_1 (\alpha - x) \quad (3.4)$$

Εκτός από τις σταθερές υδρόλυσης  $k_1$  ή  $k_2$ , ο ρυθμός υδρόλυσης πολύ συχνά φαίνεται από το χρόνο ημίσειας ζωής ( $t_{1/2}$ ) των ενώσεων. Αυτός παριστάνει το χρόνο στον οποίο το 50% της ένωσης έχει υδρολυθεί. Η τιμή του χρόνου ημίσειας ζωής δίνεται από τη σχέση :





$$t_{1/2} = \ln 2/k_1 = 0,693/k_1 \quad (3.5)$$

Οι σταθερές υδρόλυσης  $k_1$  και  $k_2$  εξαρτώνται κυρίως από το pH αλλά και την θερμοκρασία. Επειδή όπως αναλύθηκε η υδρόλυση θεωρείται ως ένας από τους σπουδαιότερους μηχανισμούς διάσπασης των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον, θεωρήθηκε απαραίτητη η μελέτη της σταθερότητας των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε μια ευρεία περιοχή pH, ενώ τα αποτελέσματα της μελέτης της σταθερότητας αυτών των ενώσεων στο νερό είναι απαραίτητα για τον υπολογισμό των ισοζυγίων μάζας κυρίως στα πειράματα προσρόφησης που ακολουθούν σε επόμενα κεφάλαια.

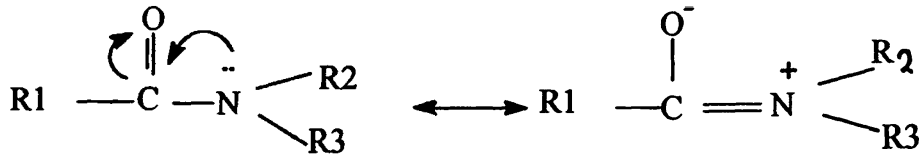
### 3.3. Μηχανισμοί αντιδράσεων υδρόλυσης.

Γενικά οι μηχανισμοί υδρόλυσης χωρίζονται σε 2 κύριες κατηγορίες ανάλογα με το είδος του κέντρου της αντίδρασης που μετέχει η αντίδραση και ειδικότερα με βάση την ακορεστότητα του ατόμου άνθρακα. Έτσι πυρηνόφιλες αντιδράσεις υδρόλυσης που λαμβάνουν χώρα σε κορεσμένα άτομα άνθρακα είναι γνωστές ως πυρηνόφιλες υποκαταστάσεις, ενώ αυτές που μετέχουν σε ακόρεστα άτομα άνθρακα αναφέρονται ως πυρηνόφιλες προσθήκες-αποσπάσεις ή ακυλ-υποκαταστάσεις.

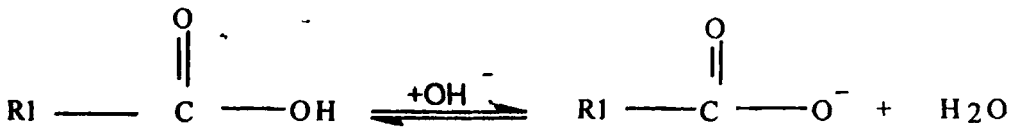
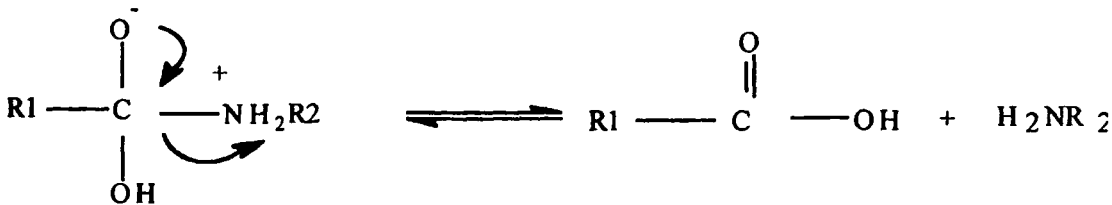
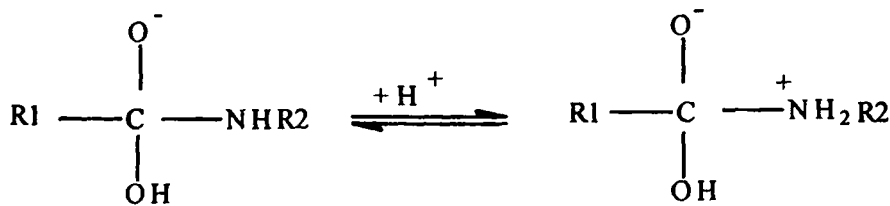
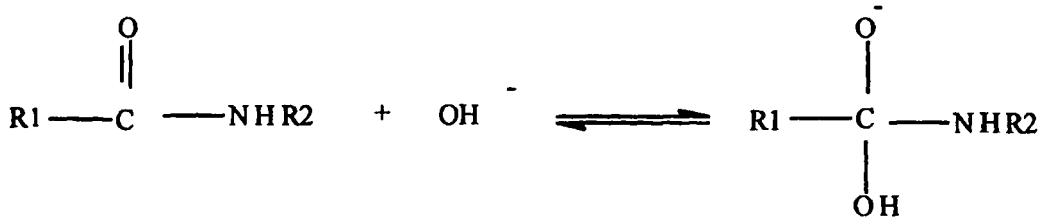
#### 3.3.1 Υδρόλυση αμιδίων

Η υδρόλυση της ομάδας των αμιδίων (alachlor, metolachlor) πραγματοποιείται με μηχανισμό πυρηνόφιλης άκυλ-υποκατάστασης. Τα αμίδια γενικά δεν εμφανίζουν μεγάλο υδρολυτικό ρυθμό διάσπασης σε σχέση με το pH και αυτό οφείλεται κυρίως στην σταθεροποίηση της καρβονυλομάδας από το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου με τον εξής μηχανισμό :



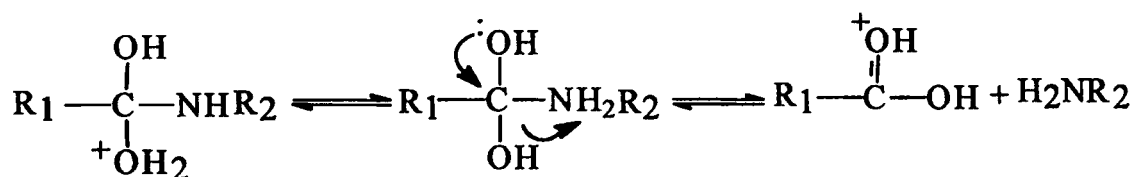
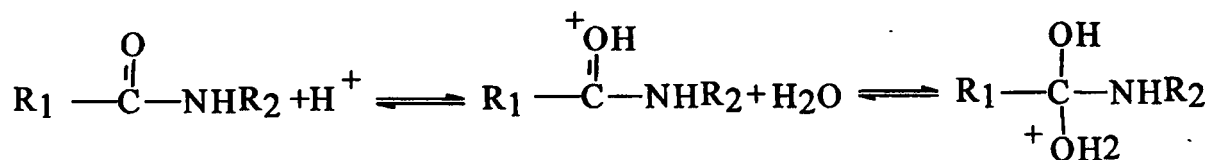


Στη βασική υδρόλυση έχουμε πυρηνόφιλη προσθήκη του  $\text{OH}^-$  στην ακυλομάδα  $[\text{RC}(\text{O})]$ , τη δημιουργία ενός ενδιάμεσου τετραεδρικής μορφής και τελικά την απόσπαση της αποχωρούσας ομάδας, ενώ είναι απαραίτητη η πρωτονίωση αρχικά του αζώτου πριν τη διάσπαση του τετραεδρικού ενδιάμεσου για την εύκολη απομάκρυνση του αμιδικού ιόντος. Ο μηχανισμός που ακολουθείται σε αυτήν την περίπτωση περιγράφεται από τα εξής στάδια :



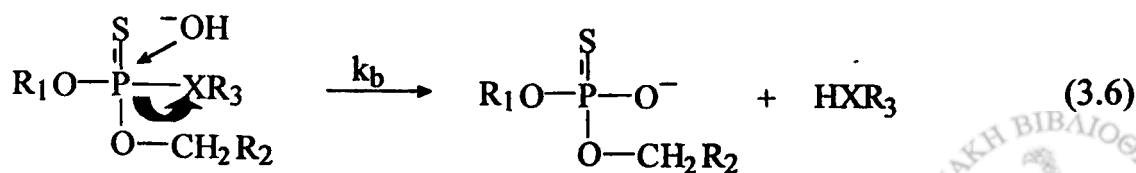
Στην περίπτωση της όξινης υδρόλυσης η πρωτονίωση του αμιδικού ιόντος γίνεται μάλλον στο οξυγόνο παρά στο άζωτο και αυτό γιατί με αυτόν τον τρόπο απεντοπίζεται το θετικό φορτίο μέσω των π-τροχιακών των δεσμών O-C-N. Μετά την πρωτονίωση του αζώτου το οποίο αποτελεί και την πιο βασική θέση του

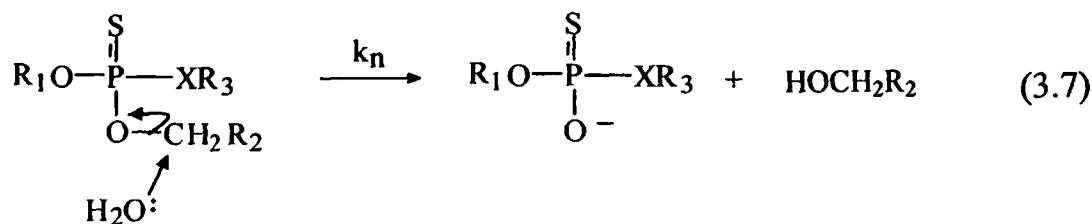
τετραέδρου ακολουθεί ο σχηματισμός του τετραεδρικού ενδιάμεσου. Τέλος ο μηχανισμός αυτός οδηγεί στην απόσπαση της αμινομάδας και στο σχηματισμό των τελικών προϊόντων της υδρόλυσης που είναι η αμίνη και το αντίστοιχο οξύ. Η όλη διαδικασία περιγράφεται αναλυτικά από τα εξής στάδια :



### 3.3.2 Υδρόλυση οργανοφωσφορικών

Σε ότι αφορά το μηχανισμό υδρόλυσης των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων, ο μηχανισμός της βασικής υδρόλυσης οδηγεί σε σπάσιμο του δεσμού P=S (εξίσωση 3.6), ενώ η όξινη υδρόλυση σε σπάσιμο του δεσμού C-O (εξίσωση 3.7) [104] :



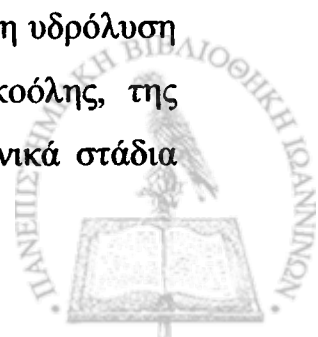


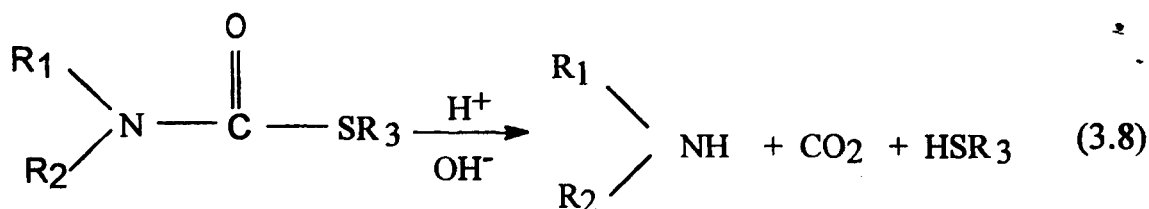
Οι διεστέρες, τα αρχικά προϊόντα υδρόλυσης των τριεστέρων (εξισώσεις 3.6 και 3.7), μπορούν να υδρολυθούν περαιτέρω σε μονοεστέρες αλλά σε πολύ μικρότερους ρυθμούς σε σχέση με τις αρχικές ενώσεις [104].

Από τα δομικά χαρακτηριστικά των οργανοφωσφορικών εστέρων, τα οποία μοιάζουν με αυτά των εστέρων των καρβοξυλικών οξέων, φαίνεται ότι η πυρηνόφιλη υποκατάσταση στο άτομο του φωσφόρου μπορεί να γίνει μέσω του μηχανισμού προσθήκης-απόσπασης. Ωστόσο κάποιες μελέτες μηχανισμών, έχουν δείξει ότι η υδρόλυση λαμβάνει χώρα μέσω άμεσης πυρηνόφιλης υποκατάστασης στο άτομο του φωσφόρου χωρίς να συνεπάγεται σχηματισμό πεντασθενούς ενδιάμεσου με  $\text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{OH}^-$  [106, 107]. Συνεπώς, οι ρυθμοί υδρόλυσης των οργανοφωσφορικών εστέρων μπορούν να επηρεαστούν από ηλεκτρονιακούς παράγοντες, οι οποίοι μεταβάλλουν την ηλεκτροφιλία του κεντρικού ατόμου του φωσφόρου, αλλά και από στερικούς παράγοντες που εμποδίζουν την πυρηνόφιλη προσβολή.

### 3.3.3. Υδρόλυση θειοκαρβαμιδικών

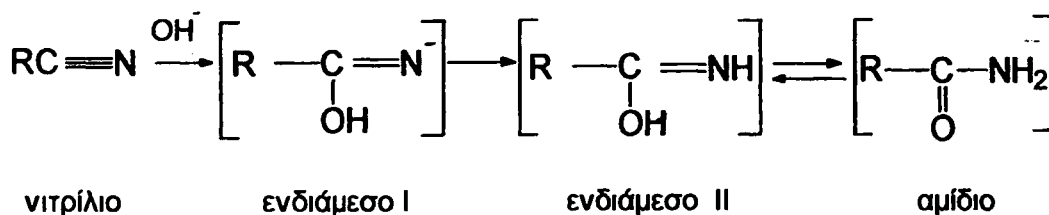
Η υδρόλυση των καρβαμιδίων γενικά ακολουθεί τον ίδιο μηχανισμό της πυρηνόφιλης ακυλ-υποκατάστασης που αναπτύχθηκε σε προηγούμενη παράγραφο στην υδρόλυση των αμιδίων. Έτσι στην όξινη, βασική αλλά και ουδέτερη υδρόλυση όπου τα τελικά προϊόντα είναι ο σχηματισμός της αντίστοιχης αλκοόλης, της αμίνης και του διοξειδίου του άνθρακα, λαμβάνουν χώρα τα εξής γενικά στάδια στον μηχανισμό της (εξίσωση 3.8):





### 3.3.4. Υδρόλυση νιτριλίων (φθαλιμιδίων)

Όπως είναι γνωστό η υδρόλυση των νιτριλίων οδηγεί στο σχηματισμό αμιδίων. Έτσι στη βασική υδρόλυση του νιτριλίου chlorothalonil έχουμε πυρηνόφιλη προσβολή στον τριπλό δεσμό  $\text{C}\equiv\text{N}$ , ενώ τη δημιουργία του ενδιάμεσου II ακολουθεί η επαναδιάταξη του ενεργοποιημένου ατόμου υδρογόνου σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό [108]:



Η υδρόλυση του chlorothalonil με τον παραπάνω τρόπο οδηγεί στον σχηματισμό του 3-cyano-2,4,5,6-tetrachlorobenzamide. Επίσης η βασική υδρόλυση του chlorothalonil οδηγεί και στον σχηματισμό του 4-hydroxy-2,5,6-trichloroisophthalonitrile που είναι αποτέλεσμα της αντικατάστασης του ασταθούς χλωρίου στην τέταρτη θέση άνθρακα στο μόριο του με  $\text{OH}^-$  [108].

## 3.4. Πειραματικό μέρος

### 3.4.1. Ρυθμιστικά διαλύματα

Ρυθμιστικό διάλυμα pH = 3,72.



Παρασκευάζεται σε σφαιρική φιάλη 250 ml όπου ζυγίζονται 20,014 g μονοένυδρου κιτρικού οξέος (M.B. = 210,014) και διαλύονται σε δις-απεσταγμένο νερό. Ακολουθεί προσθήκη 5,610 g KOH και θερμαίνεται το σύστημα μέχρι βρασμού για 30 λεπτά. Το διάλυμα ψύχεται και αραιώνεται σε 1 L με δις-απεσταγμένο νερό. Κατά την αντίδραση σχηματίζεται 0,1 M δισόξινο κιτρικό κάλιο [109].

#### **Ρυθμιστικό διάλυμα pH = 6,95**

Σε μια φιάλη 1 λίτρου ζυγίζονται 1,3746 g άνυδρου  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (M.B. = 136,09) και 3,2211 g  $\text{NaHPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (M.B. = 322,11) και διαλύονται σε δις-απεσταγμένο νερό, μέχρι όγκου 1 L. Το σχηματιζόμενο διάλυμα έχει pH = 6,95 σε 17 °C [109].

#### **Ρυθμιστικό διάλυμα pH = 10,00**

Σε φιάλη 1 λίτρου ζυγίζονται 2,1214 g άνυδρου  $\text{NaHCO}_3$  (M.B. = 80,007) και 7,2257 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (M.B. = 286,140) και διαλύονται με δις-απεσταγμένο νερό, μέχρι τελικού όγκου 1 L. Στο διάλυμα οι συγκεντρώσεις των  $\text{NaHCO}_3$  και  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  είναι 0,025 M [109].

### **3.4.2. Πειραματική διαδικασία**

- Σε δεκαπέντε σκουρόχρωμες (για την προστασία από τη φωτοδιάσπαση) φιάλες του 1 λίτρου προστίθενται 450 ml απεσταγμένο νερό και 50 ml από τα παραπάνω ρυθμιστικά διαλύματα, έτσι ώστε ανά τέσσερις να έχουν το ίδιο pH.
- Στις παραπάνω φιάλες προστίθενται κατάλληλες ποσότητες των φυτοφαρμάκωνalachlor, metolachlor, EPTC, chlorothalonil, και pirimiphos methyl έτσι ώστε η τελική τους συγκέντρωση να είναι 5 mg/l για τοalachlor και metolachlor, 2 mg/l για το EPTC και pirimiphos methyl και 0.5 mg/l για το chlorothanolil, λαμβάνοντας υπόψη τις διαλυτότητές τους αλλά και την ευαισθησία του ανιχνευτή στον οποίο αναλύθηκαν οι ενώσεις.



- Η προσθήκη έγινε με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε για κάθε φυτοφάρμακο να υπάρχει μια φιάλη σε κάθε τιμή pH. Τα πειράματα εκτελέστηκαν σε θερμοκρασία  $20 \pm 2$  °C.
- Οι φιάλες κλείνονται ερμητικά και αναδεύονται συνεχώς με μαγνητικό αναδευτήρα. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονται από τις φιάλες δείγματα των 5 ml τα οποία αναλύονται με τη μέθοδο που αναφέρθηκε στο 2° κεφάλαιο.

### 3.5. Αποτελέσματα και συζήτηση

#### Κινητική υδρόλυσης

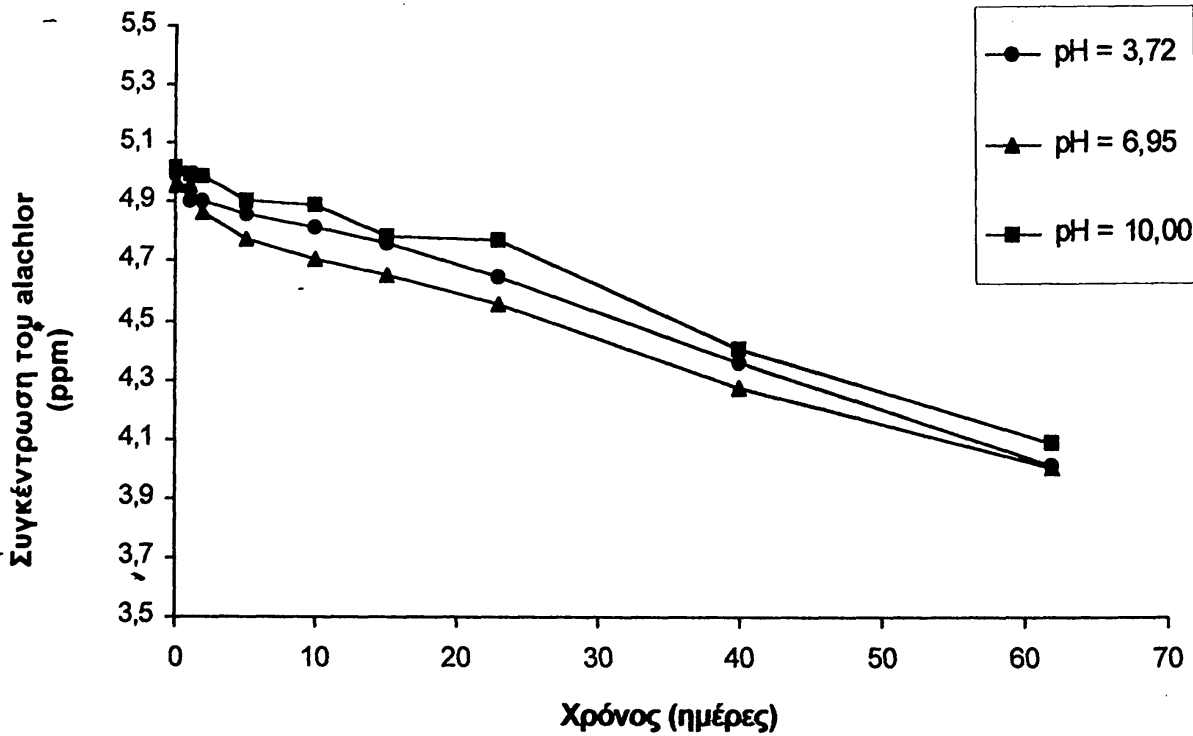
Στα σχήματα 3.1 έως 3.5 και στους αντίστοιχους πίνακες 3.1 έως 3.5 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των φυτοφαρμάκων alachlor, metolachlor, EPTC, chlorothalonil και pirimiphos methyl σε σχέση με το χρόνο κατά τη μελέτη της σταθερότητάς τους στο νερό σε διάφορες τιμές pH. Από τα διαγράμματα αυτά συμπεραίνουμε ότι έχουμε αύξηση του ρυθμού διάσπασης σχεδόν σε όλα τα φυτοφάρμακα με την αύξηση του pH. Στους πίνακες 3.6, 3.7 και 3.8 παρουσιάζονται οι εξισώσεις της κινητικής της υδρόλυσης των ενώσεων αυτών στα διαλύματα με διαφορετικό pH, οι συντελεστές συσχέτισης και οι χρόνοι ημίσειας ζωής.

Η κινητική διάσπασης των ενώσεων είναι εκθετική, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τους συντελεστές συσχέτισης όπου το  $R^2 > 0,9$  σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις. Η εξίσωση που διέπει το φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί ως :

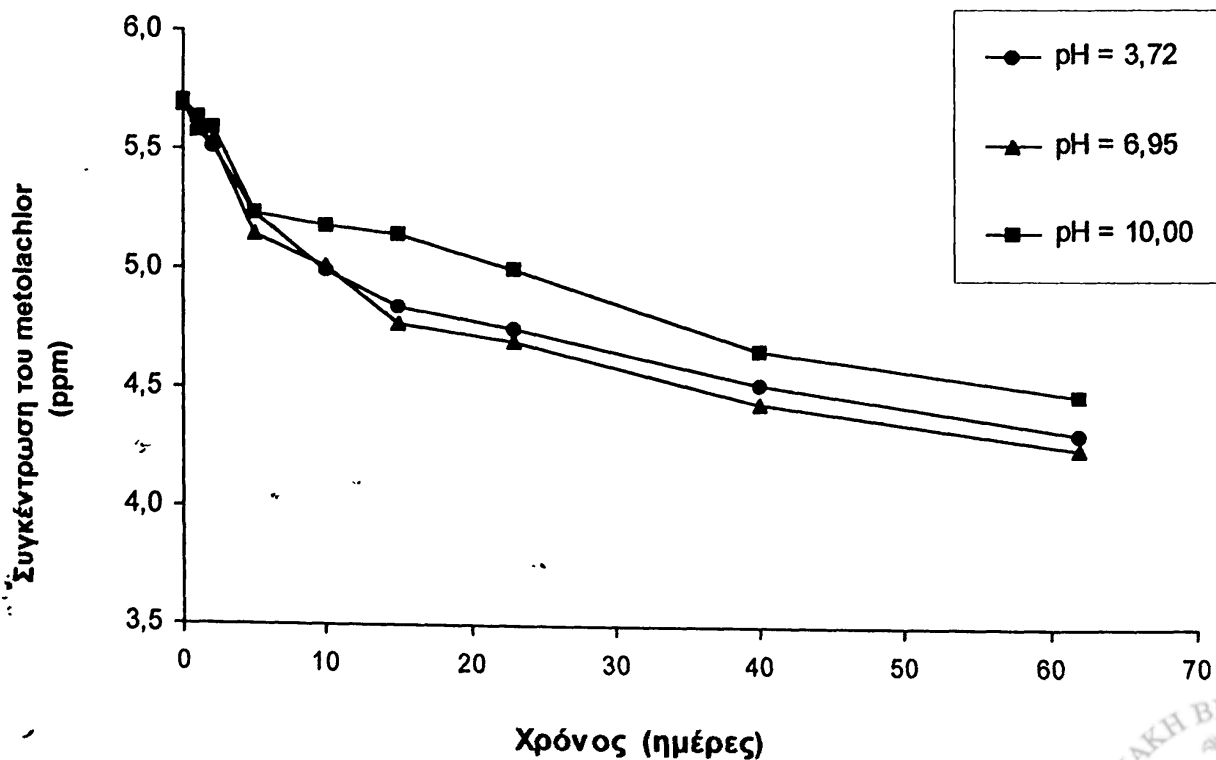
$$C = C_0 e^{-kt} \quad (3.9)$$

όπου C είναι η συγκέντρωση της ένωσης μετά την πάροδο χρόνου t, C<sub>0</sub> η αρχική συγκέντρωση της ένωσης και k η σταθερά της υδρόλυσης.



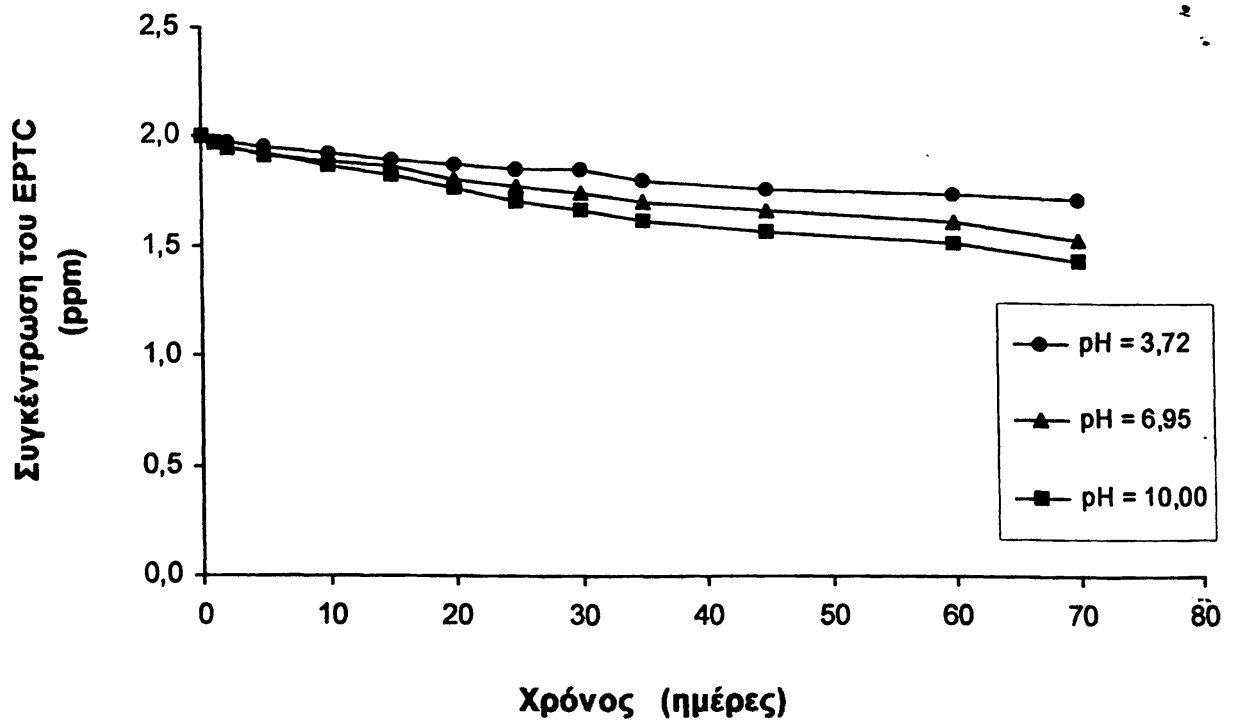


Σχήμα 3.1. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του alachlor κατά την υδρόλυση του σε σχέση με το pH.

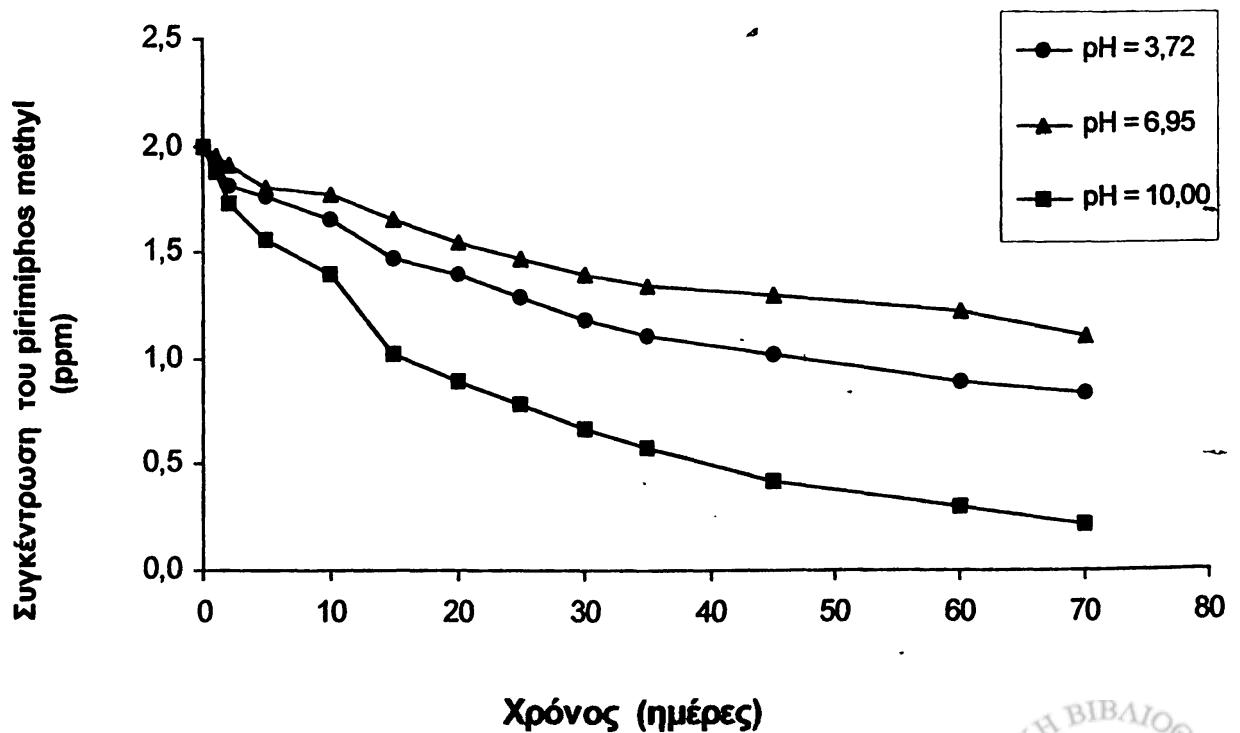


Σχήμα 3.2. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του metolachlor κατά την υδρόλυση του σε σχέση με το pH.



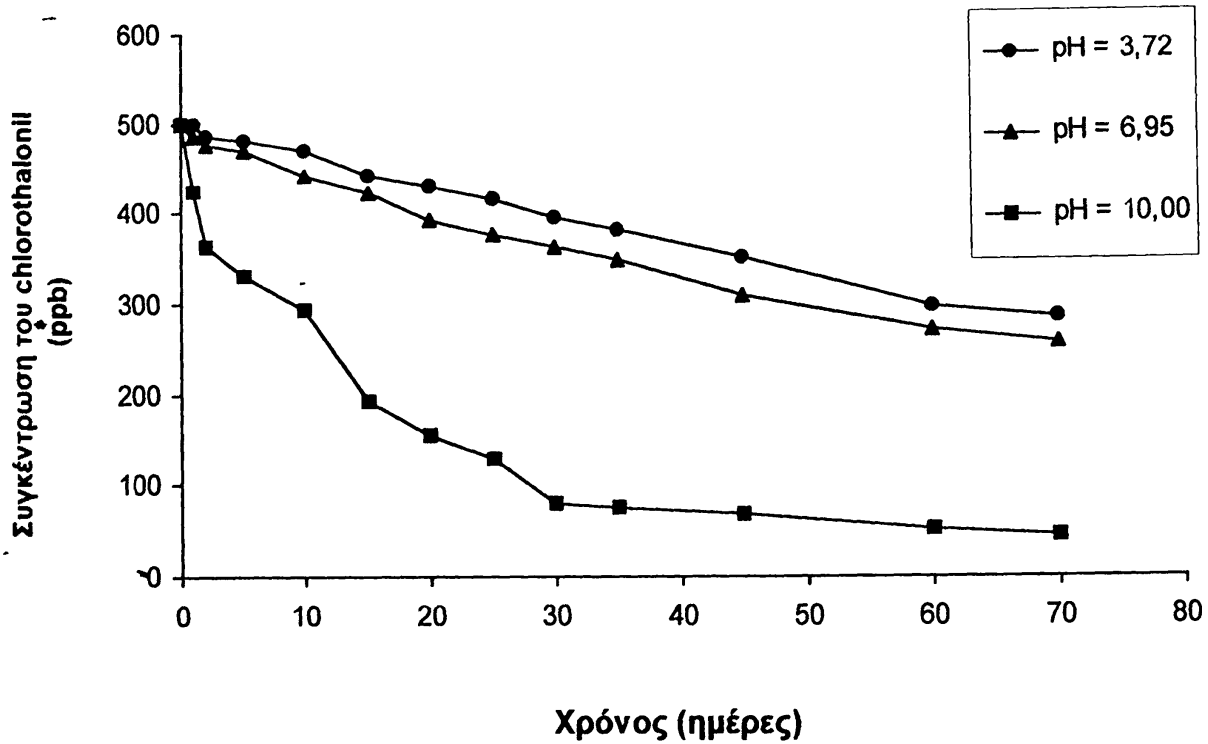


Σχήμα 3.3. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του EPTC κατά την υδρόλυση του σε σχέση με το pH.



Σχήμα 3.4. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του pirimiphos methyl κατά την υδρόλυση του σε σχέση με το pH.





Σχήμα 3.5. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του chlorothalonil κατά την υδρόλυση του σε σχέση με το pH.

Πίνακας 3.1. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων του alachlor στο νερό κατά την μελέτη της σταθερότητας του στο νερό σε σχέση με το pH.

alachlor (ppm)			
Χρόνος (ημέρες)	pH = 3,72	pH = 6,95	pH = 10,00
0	4,99	4,96	5,02
1	4,90	4,96	5,00
2	4,90	4,87	4,99
5	4,86	4,77	4,90
10	4,81	4,70	4,89
15	4,76	4,65	4,78
23	4,65	4,55	4,76
40	4,35	4,27	4,40
62	4,01	4,00	4,08

**Πίνακας 3.2.** Η μεταβολή των συγκεντρώσεων του metolachlor στο νερό κατά την μελέτη της σταθερότητας του στο νερό σε σχέση με το pH.

<b>metolachlor (ppm)</b>			
<b>Χρόνος (ημέρες)</b>	<b>pH = 3,72</b>	<b>pH = 6,95</b>	<b>pH = 10,00</b>
0	5,70	5,69	5,71
1	5,58	5,58	5,64
2	5,51	5,53	5,59
5	5,23	5,14	5,23
10	4,99	5,01	5,18
15	4,84	4,77	5,15
23	4,75	4,69	5,00
40	4,52	4,44	4,66
62	4,31	4,25	4,47

**Πίνακας 3.3.** Η μεταβολή των συγκεντρώσεων του EPTC στο νερό κατά την μελέτη της σταθερότητας του στο νερό σε σχέση με το pH.

<b>EPTC (ppm)</b>			
<b>Χρόνος (ημέρες)</b>	<b>pH = 3,72</b>	<b>pH = 6,95</b>	<b>pH = 10,00</b>
0	2,00	2,00	2,00
1	1,98	1,97	1,97
2	1,97	1,95	1,95
5	1,96	1,92	1,93
10	1,92	1,89	1,87
15	1,90	1,86	1,83
20	1,87	1,81	1,77
25	1,86	1,78	1,71
30	1,85	1,75	1,67
35	1,81	1,71	1,63
45	1,77	1,67	1,57
60	1,75	1,62	1,52
70	1,73	1,55	1,45

**Πίνακας 3.4.** Η μεταβολή των συγκεντρώσεων του chlorothalonil στο νερό κατά την μελέτη της σταθερότητας του στο νερό σε σχέση με το pH.

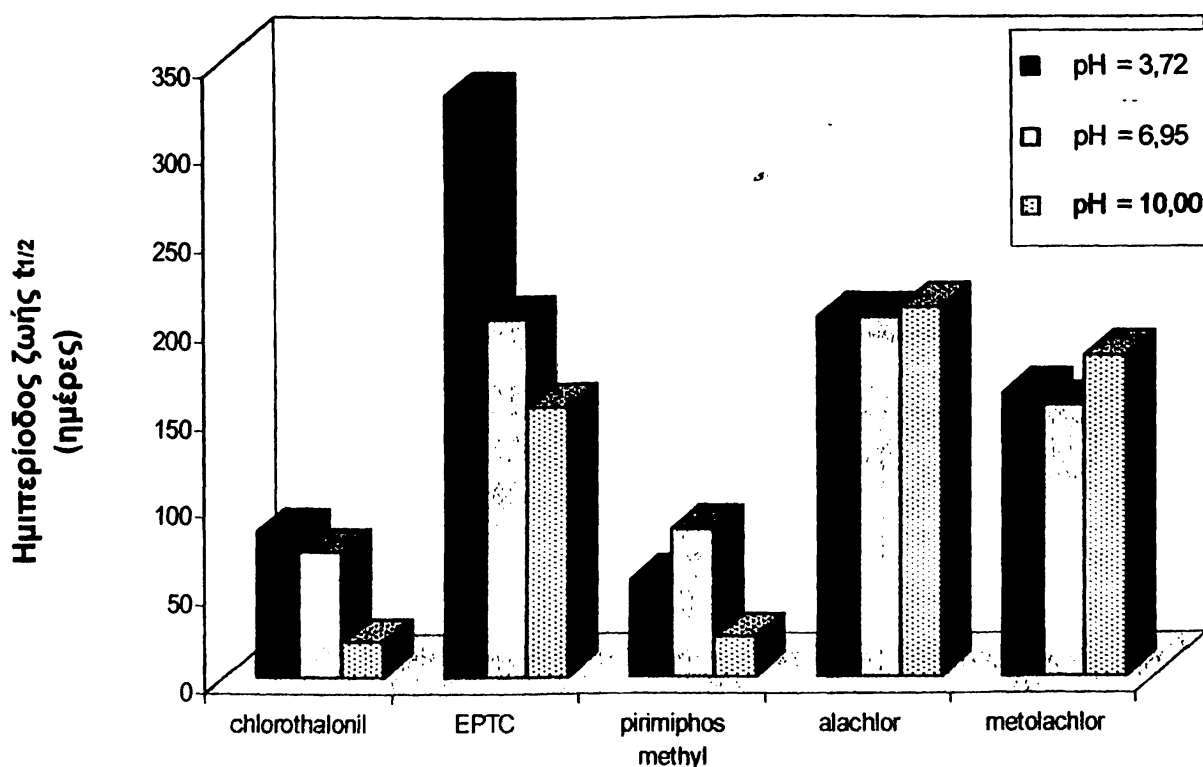
<b>Chlorothalonil (ppb)</b>			
<b>Χρόνος (ημέρες)</b>	<b>pH = 3,72</b>	<b>pH = 6,95</b>	<b>pH = 10,00</b>
0	500,00	500,00	500,00
1	498,76	484,20	425,34
2	485,27	476,73	362,99
5	481,53	468,00	331,20
10	468,85	441,31	292,67
15	440,15	422,82	191,69
20	430,04	391,66	155,75
25	415,65	375,02	127,91
30	394,30	361,01	79,52
35	379,35	345,74	74,04
45	348,59	307,62	68,52
60	295,00	268,38	50,50
70	282,59	256,53	45,03

**Πίνακας 3.5.** Η μεταβολή των συγκεντρώσεων του pirimiphos methyl στο νερό κατά την μελέτη της σταθερότητας του στο νερό σε σχέση με το pH.

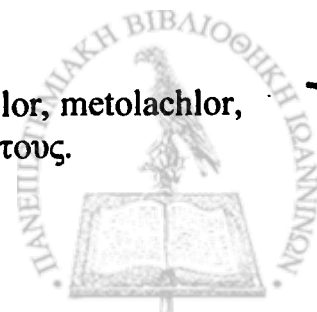
<b>Pirimiphos methyl (ppm)</b>			
<b>Χρόνος (ημέρες)</b>	<b>pH = 3,72</b>	<b>pH = 6,95</b>	<b>pH = 10,00</b>
0	2,00	2,00	2,00
1	1,92	1,95	1,88
2	1,81	1,91	1,73
5	1,76	1,81	1,56
10	1,65	1,77	1,40
15	1,47	1,65	1,02
20	1,40	1,55	0,89
25	1,29	1,47	0,78
30	1,18	1,40	0,66
35	1,11	1,34	0,58
45	1,02	1,30	0,42
60	0,90	1,22	0,30
70	0,83	1,10	0,21

Στο σχήμα 3.6. φαίνεται η επίδραση του pH στην ημιπερίοδο ζωής των φυτοφαρμάκων κατά την διαδικασία της υδρόλυσής τους. Τα φυτοφάρμακα chlorothalonil, EPTC και pirimiphos methyl διαφοροποιούν σημαντικά την ημιπερίοδο ζωής τους σε υδατικό περιβάλλον σε διάφορες τιμές pH. Αντίθετα, ταalachlor και metolachlor δεν φαίνεται να επηρεάζονται από τη μεταβολή του pH και γενικά παρουσιάζουν πολύ μικρό ρυθμό διάσπασης σε συνάρτηση με το χρόνο.

Τα αποτελέσματα της μελέτης της υδρόλυσης στο νερό δείχνουν επίσης ότι από το σύνολο φυτοφαρμάκων, το πιο σταθερό είναι τοalachlor και ακολουθεί το metolachlor, ενώ το pirimiphos methyl και το chlorothalonil παρουσιάζουν τις μικρότερες ημιπεριόδους ζωής.



**Σχήμα 3.6.** Η επίδραση του pH στην ημιπερίοδο ζωής τωνalachlor, metolachlor, EPTC, chlorothalonil και EPTC κατά την υδρόλυσή τους.



**Πίνακας 3.6.** Εξισώσεις κινητικής υδρόλυσης, συντελεστές συσχέτισης ( $R^2$ ) και χρόνοι ημιπεριόδου ζωής ( $t_{1/2}$ ) των φυτοφαρμάκων σε  $pH = 3,72$ .

Ένωση	Εξίσωση κινητικής υδρόλυσης	Συντ.συσχέτισης ( $R^2$ )	$t_{1/2}$ (ημέρες)	K
chlorothalonil	$C = 503,3.e^{-0,0084.t}$	0,994	82,5	0,0084
EPTC	$C = 1,9709,3.e^{-0,0021.t}$	0,960	330,0	0,0021
pirimiphos methyl	$C = 1,8474.e^{-0,0126.t}$	0,969	55,0	0,0126
alachlor	$C = 4,9649.e^{-0,0034.t}$	0,990	203,8	0,0034
metolachlor	$C = 5,4201.e^{-0,0043.t}$	0,856	161,2	0,0043

**Πίνακας 3.7.** Εξισώσεις κινητικής υδρόλυσης, συντελεστές συσχέτισης ( $R^2$ ) και χρόνοι ημιπεριόδου ζωής ( $t_{1/2}$ ) των φυτοφαρμάκων σε  $pH = 6,95$ .

Ένωση	Εξίσωση κινητικής υδρόλυσης	Συντ.συσχέτισης ( $R^2$ )	$t_{1/2}$ (ημέρες)	K
chlorothalonil	$C = 486,69.e^{-0,0097.t}$	0,9933	71,4	0,0097
EPTC	$C = 1,9592.e^{-0,0034.t}$	0,9795	203,8	0,0034
pirimiphos methyl	$C = 1,8945.e^{-0,0083.t}$	0,9556	83,5	0,0083
alachlor	$C = 4,9081.e^{-0,0034.t}$	0,9861	203,8	0,0034
metolachlor	$C = 5,3999.e^{-0,0045.t}$	0,8474	154,0	0,0045

**Πίνακας 3.8.** Εξισώσεις κινητικής υδρόλυσης, συντελεστές συσχέτισης ( $R^2$ ) και χρόνοι ημιπεριόδου ζωής ( $t_{1/2}$ ) των φυτοφαρμάκων σε  $pH = 10,00$ .

Ένωση	Εξίσωση κινητικής υδρόλυσης	Συντ.συσχέτισης ( $R^2$ )	$t_{1/2}$ (ημέρες)	K
chlorothalonil	$C = 365,78.e^{-0,0355.t}$	0,9142	19,5	0,0355
EPTC	$C = 1,9562.e^{-0,0045.t}$	0,9761	154,0	0,0045
pirimiphos methyl	$C = 1,8113.e^{-0,0314.t}$	0,9907	22,1	0,0314
alachlor	$C = 5,0279.e^{-0,0033.t}$	0,9842	210,0	0,0033
metolachlor	$C = 5,5194.e^{-0,0038.t}$	0,9074	182,4	0,0038

### 3.6. Συμπεράσματα

Οι ενώσεις που επιλέχθηκαν έδειξαν διαφορετική συμπεριφορά ανάλογα με την χημική ομάδα στην οποία ανήκουν. Τα alachlor και metolachlor παρουσίασαν την μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα φυτοφάρμακα σε όλα τις τιμές pH και γενικά ο ρυθμός διάσπασής τους ήταν πάρα πολύ μικρός. Ακολούθησε σε σταθερότητα το EPTC και ειδικά σε όξινο και ουδέτερο περιβάλλον. Τα λιγότερα σταθερά φυτοφάρμακα στην υδρόλυση ήταν το μυκητοκτόνο chlorothalonil και το εντομοκτόνο pirimiphos methyl κυρίως σε αλκαλικό περιβάλλον.

Η κινητική υδρόλυσης όλων των φυτοφαρμάκων περιγράφεται ικανοποιητικά όπως φαίνεται από τους συντελεστές συσχέτισης από κινητική ψευδοπρώτης τάξης. Η εξίσωση που διέπει την υδρόλυση είναι της μορφής  $C = C_0 \cdot e^{-kt}$ .

Ο χρόνος ημίσειας ζωής των ενώσεων στα υδατικά διαλύματα υπολογίστηκε από την παραπάνω εξίσωση με λογαρίθμηση και είναι :  $-t_{1/2} = 0,693/k$

Οι ημιπερίοδοι ζωής κυμαίνονται για το alachlor από 203,8 ημέρες (pH = 4) έως 210 ημέρες (pH = 10), για το metolachlor από 154 ημέρες (pH = 7) έως 182 ημέρες (pH = 10), για το EPTC από 154 ημέρες (pH = 10) έως 330 ημέρες (pH = 4), για το chlorothalonil από 19,5 ημέρες (pH = 10) έως 82,5 ημέρες (pH = 4) και για το pirimiphos methyl από 22,1 ημέρες (pH = 10) έως 83,5 ημέρες (pH = 7).

Η διάσπαση των φυτοφαρμάκων κατά τις πρώτες 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ήταν σχεδόν μηδαμινή, ειδικότερα στην ουδέτερη περιοχή pH.



## Κεφάλαιο 4

### Μελέτη της προσρόφησης επιλεγμένων παρασιτοκτόνων σε διαφορετικά εδάφη και ο ρόλος της περιεχόμενης οργανικής ύλης

#### 4.1. Γενικά περί της προσρόφησης

Η προσρόφηση είναι το φυσικοχημικό φαινόμενο κατά το οποίο μόρια και ιόντα των διαλυμένων οργανικών και ανόργανων ουσιών προσελκύονται και συγκρατούνται με τη βοήθεια ελκτικών δυνάμεων πάνω στη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ υγρού και στερεού.

Ανάλογα με την ελκτική δύναμη με την οποία τα προσροφούμενα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητικού, η προσρόφηση χαρακτηρίζεται χημική όταν οι δεσμοί είναι ισχυροί της τάξεως των 200-400 KJ/mole (ιονικοί, ομοιοπολικοί) και φυσική όταν οι δεσμοί είναι ασθενείς (δυνάμεις Van der Waals) της τάξεως των 20-50 KJ/mole και η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή [21]. Οι γέφυρες υδρογόνου είναι ενδιάμεσοι δεσμοί της τάξεως 2-40 KJ/mole.

Σε συστήματα υδατικών αιωρημάτων προσροφητικών υποστρωμάτων παράλληλα με την προσρόφηση των οργανικών μορίων προχωρεί και η εκρόφηση ή αποδέσμευση των μορίων που έχουν ήδη προσροφηθεί έως ότου στο σύστημα επέλθει κατάσταση ισορροπίας. Ο ρυθμός όμως της αποδέσμευσης αυτής των οργανικών μορίων στο υδατικό διάλυμα από τη διαχωριστική επιφάνεια είναι βραδύτερος σε σύγκριση με το ρυθμό προσρόφησης τους σε αυτήν.

Η ισορροπία προσρόφησης είναι μια δυναμική κατάσταση μεταξύ των δύο φάσεων, της στερεής και της υγρής και αναφέρεται στην προσροφούμενη ένωση :

Προσροφημένη ποσότητα  $\rightleftharpoons$  Μη προσροφημένη ποσότητα



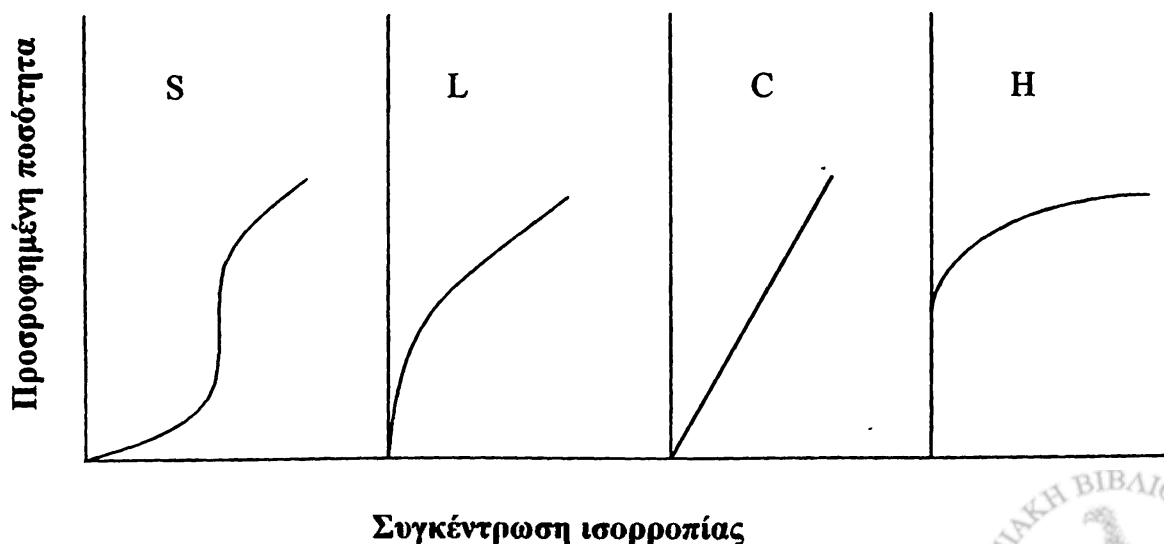


Η δυναμική αυτή ισορροπία εξαρτάται από τρεις παράγοντες :

- Από τη θερμοκρασία ( $T_a$ ) του συστήματος.
- Από τη συγκέντρωση  $C$  της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί.
- Από τη μάζα  $m$  της ουσίας που προσροφήθηκε.

Η προσρόφηση των μορίων σε μια στερεά επιφάνεια απεικονίζεται συνήθως με τη μορφή των ισοθέρμων προσρόφησης που είναι οι συναρτήσεις έκφρασης της προσροφούμενης ποσότητας της ουσίας ανά μονάδα προσροφητικού ( $x/m$ ) συναρτήσει της συγκέντρωσης ισορροπίας  $C$ , σε σταθερή θερμοκρασία. Η μορφή των ισοθέρμων προσρόφησης των φυτοφαρμάκων στο έδαφος καθώς και οι αντίστοιχες εξισώσεις που μπορούν να περιγράψουν αυτές, παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες ερμηνείας του μηχανισμού και του βαθμού προσρόφησης τους, αλλά και τη δυνατότητα σύγκρισης της προσροφητικής ικανότητας μεταξύ εδαφών ή φυτοφαρμάκων.

Με βάση πειραματικά δεδομένα που αφορούσαν τη μελέτη της σχέσης μεταξύ των μηχανισμών προσρόφησης σε στερεές επιφάνειες και των αντίστοιχων ισοθέρμων προσρόφησης, αναπτύχθηκε μια εμπειρική ταξινόμηση των ισοθέρμων προσρόφησης σε τέσσερις κύριες κατηγορίες ανάλογα με την αρχική τους κλίση. (σχήμα 4.1) [110].



**Σχήμα 4.1.** Ταξινόμηση των ισοθέρμων προσρόφησης [110].



Οι ισόθερμες τύπου S αφορούν την περίπτωση ασθενούς αντίδρασης μεταξύ του προσροφητικού και της προσροφούμενης ουσίας. Είναι συνηθισμένες όταν το προσροφητικό υλικό έχει μεγάλη συγγένεια με το διαλύτη. Η αρχική κλίση της καμπύλης δείχνει ότι η προσρόφηση είναι μικρότερη στα αρχικά στάδια και είναι ευκολότερη αυξανόμενης της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας επειδή η προσρόφηση των πρώτων μορίων δημιουργεί καινούργιες θέσεις προσρόφησης παρόμοιων μορίων. Η ισόθερμη τύπου S εμφανίζεται συνήθως όταν το μόριο της προσροφούμενης ένωσης περιέχει μια χαρακτηριστική ομάδα που αναπτύσσει ασθενείς ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις και έχει ισχυρό ανταγωνισμό για τις θέσεις προσρόφησης από τα μόρια του διαλύτη ή κάποιου άλλου συνυπάρχοντος μορίου.

Οι ισόθερμες τύπου L βρίσκουν εφαρμογή όταν υπάρχει μία σχετικά μεγάλη συγγένεια μεταξύ του στερεού και της προσροφούμενης ουσίας στα αρχικά στάδια της ισόθερμης όπου το φαινόμενο της προσρόφησης είναι έντονο. Όσο περισσότερες θέσεις καλύπτονται στην επιφάνεια του προσροφητικού τόσο πιο δύσκολο γίνεται για τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας να βρουν μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης και το φαινόμενο βαίνει μειούμενο. Επιπλέον αύξηση της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας δεν προκαλεί ανάλογη αύξηση της προσρόφησης της. Σε αυτή την μορφή των ισοθέρμων υπάγονται οι περισσότερες κατηγορίες φυτοφαρμάκων.

Οι ισόθερμες τύπου C αφορούν ενώσεις που διεισδύουν μέσα στο στερεό πιο γρήγορα από ότι ο διαλύτης και παράλληλα δημιουργούν καινούργιες θέσεις για προσρόφηση παρόμοιων ενώσεων. Αυτές οι καμπύλες χαρακτηρίζονται από τη σταθερή κατανομή της προσροφούμενης ένωσης μεταξύ του διαλύματος και του υποστρώματος.

Τέλος οι ισόθερμες του τύπου H είναι λιγότερο συνηθισμένες και υποδηλώνουν την περίπτωση της πολύ ισχυρής έλξης και κατακράτησης της προσροφούμενης ουσίας από την επιφάνεια του προσροφητικού, που είναι αποτέλεσμα της υψηλής συγγενειάς τους.

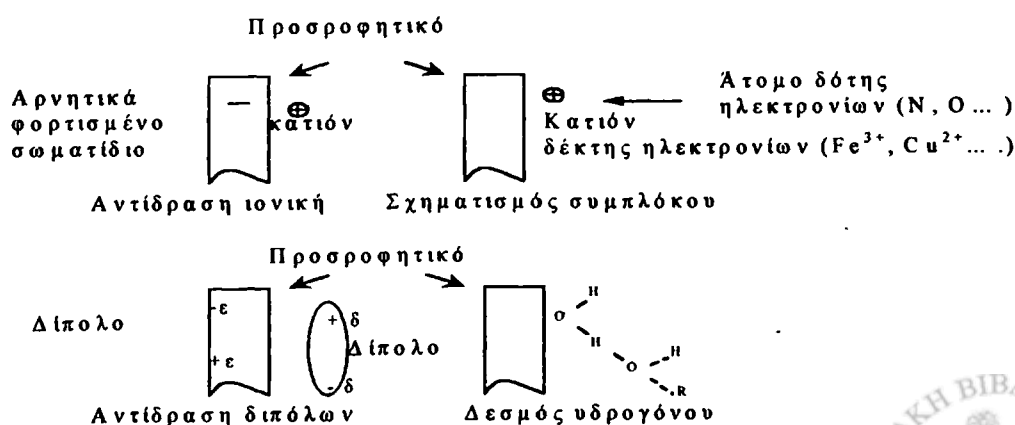


## 4.2. Μηχανισμοί προσρόφησης των φυτοφαρμάκων

Η προσρόφηση, είναι από τις πιο σημαντικές φυσικοχημικές διεργασίες και επηρεάζει τη συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων στο έδαφος. Ειδικότερα για ορισμένες κατηγορίες φυτοφαρμάκων (εντομοκτόνα εδάφους, ζιζανιοκτόνα) η προσρόφηση τους στα κολλοειδή του εδάφους αποτελεί τη σπουδαιότερη διεργασία απομάκρυνσής τους από αυτό, τροποποιώντας τις συγκεντρώσεις των μετακινούμενων, των διασπώμενων και εξατμιζόμενων ποσοτήτων των χημικών ενώσεων ή ακόμα και αυτών που διασπώνται από τα φυτά και τους μικροοργανισμούς [111].

Αρκετοί είναι οι μηχανισμοί ή συνδυασμοί προσρόφησης που λαμβάνουν χώρα στην προσρόφηση των οργανικών ενώσεων από τα συστατικά του εδάφους οι οποίες όταν προσροφούνται ισχυρά από αυτά δύσκολα μετακινούνται μέσα στη μάζα του, ανεξάρτητα από το βαθμό διαλυτότητάς τους στο νερό. Η προσρόφηση των πολικών ή εύκολα ιονιζόμενων οργανικών ενώσεων (οργανοφωσφορικοί εστέρες, τριαζίνες, υποκατεστημένες ουρίες, φαινοξυ-ακετικά οξέα κλπ) διαφέρει από αυτή των ανόργανων ιόντων στο ότι προσροφούνται με περισσότερους του ενός μηχανισμούς.

Στο σχήμα 4.2 παριστάνονται οι δρώσες δυνάμεις προσρόφησης των μορίων των φυτοφαρμάκων [112]. Στους κυριότερους μηχανισμούς προσρόφησης περιλαμβάνονται:



**Σχήμα 4.2.** Οι κυριότερες δυνάμεις προσρόφησης των μορίων των φυτοφαρμάκων



νται η φυσική και χημική προσρόφηση, η πρωτονίωση, οι δεσμοί υδρογόνου και ο σχηματισμός συμπλόκων ενώσεων και η μεταφορά φορτίου οι οποίοι και αναλύονται λεπτομερώς στην συνέχεια.

#### 4.2.1. Φυσική προσρόφηση

Η φυσική προσρόφηση οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις Van der Waals και είναι αποτέλεσμα αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου, διπόλου-ιόντος και διπόλου-μορίου μεταξύ των στιγμιαία φορτισμένων τμημάτων των μορίων των φυτοφαρμάκων και των ιονικών φορτίων που υπάρχουν προσροφημένα στα κολλοειδή σωματίδια του εδάφους. Η ισχύς της φυσικής προσρόφησης ελαττώνεται γρήγορα με την απόσταση και είναι μεγαλύτερη για εκείνα τα μόρια των φυτοφαρμάκων που εξασφαλίζουν μικρή απόσταση από την επιφάνεια του προσροφητικού.

Οι δυνάμεις Van der Waals που δρουν στις περιπτώσεις αυτές δεν έχουν σαφώς καθορισμένο προσανατολισμό, συμβάλλουν σημαντικά στην προσρόφηση των μη ιονιζόμενων φυτοφαρμάκων από τα κολλοειδή του εδάφους, αλλά δεν είναι εύκολο να υπολογισθούν επειδή η φύση του συστήματος έδαφος-κατιόντα-νερό είναι πολύπλοκη [113, 114].

Στις περισσότερες ουδέτερες ενώσεις φυτοφαρμάκων (οργανοφωσφορικά και οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα), εξαιτίας του πολύ μεγάλου μεγέθους των μορίων τους η ενέργεια προσρόφησης στη μεταξύ των στοιβάδων επιφάνεια είναι αρκετά υψηλή και η προσρόφηση λαμβάνει χώρα μόνο στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων της αργίλου [115].

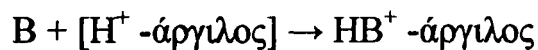
#### 4.2.2. Χημική προσρόφηση

Η χημική προσρόφηση ως αποτέλεσμα ηλεκτροστατικών δυνάμεων Coulomb σε συστήματα εδαφικών αιωρημάτων μπορεί να λάβει χώρα με τέσσερις διαφορετικούς μηχανισμούς :



α) Ανταλλαγή ιόντων.

Είναι ο μηχανισμός κατά τον οποίο η προσρόφηση των κατιόντων των οργανικών ενώσεων με τα συστατικά του εδάφους βασίζεται στην ανταλλαγή ιόντων. Τα συστατικά του εδάφους που έχουν τη μεγαλύτερη ικανότητα ανταλλαγής ιόντων είναι τα κολλοειδή σωματίδια της αργίλου και τα χουμικά οξέα τα οποία συνήθως έχουν αρνητικό φορτίο [116]. Το προσροφούμενο μόριο δεσμεύεται σαν κατιόν στην επιφάνεια και οφείλεται στην πρωτονίωση του μορίου του φυτοφαρμάκου από τα υδρογονο-κατιόντα στη θέση ανταλλαγής, πάνω στην επιφάνεια ή στη πρωτονίωση μέσα στο υδατικό διάλυμα πριν από την αντίδραση προσρόφησης σύμφωνα με το σχήμα :



Επίσης μπορεί να οφείλεται στην πρωτονίωση από πρωτόνια προερχόμενα από τη διάσπαση των μορίων νερού στην επιφάνεια των σωματιδίων ή και από την ενυδάτωση των κατιόντων ανταλλαγής (π.χ. μεταφορά ιόντων) [117].

Η φύση των ανόργανων ιόντων επηρεάζει την ικανότητα και την ευκολία των αντιδράσεων ανταλλαγής. Έτσι βρέθηκε ότι τα ιόντα ενός αμινικού άλατος και ενός άλατος αμμωνίου αντικαθιστούν στοιχειομετρικά στους μοντιμοριλλονίτες τα ιόντα  $Na^+$ , ενώ για την αντικατάσταση των ιόντων  $Ca^{2+}$ , και  $Mg^{2+}$  απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα από τη στοιχειομετρική. Η ικανότητα των οργανικών κατιόντων στην αντικατάσταση των ανταλλάξιμων κατιόντων των τεμαχιδίων της αργίλου ακολουθεί τη σειρά :  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+$  [118]. Έτσι τα ευμεγέθη οργανικά κατιόντα προσροφούνται σε μικρότερες ποσότητες, έναντι των μικρότερων κατιόντων, από τα κατιόντα ανταλλαγής των αργίλων επειδή είναι αρκετά μεγάλα και καλύπτουν περισσότερες από μια θέσεις ανταλλαγής [119]. Η έκπλυση όμως των σωματιδίων της αργίλου κατά τις βροχοπτώσεις απομακρύνει ένα σημαντικό αριθμό ανταλλάξιμων κατιόντων από την επιφάνειά τους και η προσρόφηση γίνεται σε μεγάλη έκταση με φυσικό τρόπο [120].

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση των οργανικών ιόντων από τα σωματίδια του εδάφους είναι τόσο ο αριθμός των σημείων προσέγγισης μεταξύ των οργανικών κατιόντων και του προσροφητικού όσο και τα ιδιαίτερα χημικά χαρακτηριστικά των μορίων και των κατιόντων της οργανικής ένωσης, το pH καθώς και το είδος και η ποσότητα των ανόργανων και οργανικών κολλαειδών του εδάφους [121].

### β) Πρωτονίωση

Τα μόρια των φυτοφαρμάκων, όπως αναφέρθηκε αποκτούν θετικά φορτία με πρωτονίωση και προσροφούνται ισχυρά με ιονική ανταλλαγή. Αυτός είναι ο πιο σπουδαίος μηχανισμός που παρατηρείται στην προσρόφηση βασικών ενώσεων όπως τριαζίνες, παράγωγα ουρίας, ανιλίνες κ.ά.

### γ) Δεσμοί υδρογόνου

Είναι οι ηλεκτροστατικοί δεσμοί που σχηματίζονται ανάμεσα σε ένα άτομο υδρογόνου το οποίο είναι συνδεδεμένο με ένα ηλεκτραρνητικό άτομο και σε ένα άλλο ηλεκτραρνητικό άτομο ή ομάδα ατόμων ενός άλλου μορίου. Με αυτόν τον τρόπο το άτομο του υδρογόνου μπορεί να θεωρηθεί ως γέφυρα υδρογόνου μεταξύ των δύο ηλεκτροαρνητικών ατόμων. Τέτοιας μορφής προσρόφηση είναι δύσκολο να καταταχθεί σε φυσική ή χημική, θεωρείται όμως ότι συνυπάρχει με τη διεργασία της πρωτονίωσης [122]. Οι δεσμοί υδρογόνου είναι ασθενείς (ενέργεια δεσμού 2-40 kcal/mole) και η μικρή ισχύς τους οφείλεται στη μερική μεταφορά φορτίου σε αντίθεση με την πρωτονίωση, όπου η μεταφορά φορτίου είναι πλήρης. Έχει αποδειχθεί ότι ο δεσμός υδρογόνου λαμβάνει χώρα στις επιφάνειες των σωματιδίων της αργίλου μεταξύ των επιφανειακών ατόμων οξυγόνου και των πρωτονίων των προσροφούμενων μορίων, όπως του νερού. Οφείλεται δε σε αναδιάταξη του μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας των ατόμων του οξυγόνου από τα πρωτόνια των μορίων που προσροφούνται.



Η προσρόφηση των μη ιονιζόμενων πολικών ενώσεων που στο μόριό τους φέρουν τις ομάδες  $-NH_2$ ,  $-COOH$  και  $-OH$ , γίνεται συνήθως με το μηχανισμό του δεσμού υδρογόνου [110], ενώ η παρουσία ανάλογων ομάδων στην οργανική ύλη του εδάφους υποβοηθάει την παραπάνω αλληλεπίδραση. Έτσι οξυγόνα καρβονυλίων ή καρβοξυλικών ομάδων σε μόρια φυτοφαρμάκων μπορεί να συνδεθούν με υδρογόνα αμινομάδων ή υδροξυλομάδων της οργανικής ύλης και αντίστροφα. Η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων με δεσμό υδρογόνου επηρεάζεται κυρίως από την υγρασία του εδάφους, αφού τα μόρια του νερού ανταγωνίζονται τα μόρια των φυτοφαρμάκων για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης.

#### δ) Σχηματισμός συμπλόκων ενώσεων με ανταλλαγή υποκαταστάτη

Ένας από τους μηχανισμούς προσρόφησης είναι και αυτός που περιλαμβάνει το σχηματισμό συμπλόκων ενώσεων μεταξύ των φυτοφαρμάκων και των ανταλλάξιμων κατιόντων στην επιφάνεια των σωματιδίων της αργίλου. Τα σύμπλοκα είναι σχηματισμοί που προέρχονται από υποκαταστάτες-δότες, μόνιμου ζεύγους ηλεκτρονίων και κατιόντα των μεταβατικών στοιχείων, δέκτες αυτών των ηλεκτρονίων. Ο αριθμός των υποκαταστατών που μπορούν να καταλάβουν το γύρω χώρο ενός ιόντος (αριθμός σύνταξης) εξαρτάται από το μέταλλο και το σχήμα των υποκαταστατών, που θεωρούνται βάσεις κατά Lewis.

Υπάρχουν δύο ειδών τέτοιες σύμπλοκες ενώσεις, οι ενώσεις σχήματος “εσωτερικής σφαίρας” με τους υποκαταστάτες απ’ ευθείας ενωμένους με το μεταλλικό ιόν και οι ενώσεις σχήματος “εξωτερικής σφαίρας” όπου οι υποκαταστάτες δεν είναι απ’ ευθείας ενωμένοι με το μεταλλικό ιόν, όπως π.χ. στο σύστημα αργίλου-ύδατος στο οποίο τα μόρια του νερού εφυδάτωσης (κρυστάλλωσης) είναι διατεταγμένα γύρω από το κατιόν [123]. Στη πρώτη περίπτωση αναφέρουμε τα μόρια του amitrole, που όπως έχει αποδειχθεί χρωματογραφικά, σχηματίζουν κοινά σύμπλοκα σε διαλύματα με ιόντα  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , και  $Cu^{2+}$  ενώ δεν αντιδρούν με  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  και ιόντα δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου [124]. Αντίθετα το καρβαμιδικό εντομοκτόνο EPTC προσροφάται με

ιονική-διπολική αντίδραση (δεύτερη περίπτωση) μεταξύ της καρβονυλικής ομάδας του μορίου του και των μεταλλικών κατιόντων ανταλλαγής των σωματιδίων της αργίλου. Το ίδιο συμβαίνει και με τα υποκατεστημένα παράγωγα της ουρίας.

Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση των φυτοφαρμάκων μέσω του μηχανισμού σχηματισμού συμπλόκων είναι η σχετική συγγένεια του κατιόντος του μετάλλου με τα μόρια του φυτοφαρμάκου και τα μόρια του νερού καθώς και οι σχετικές συγκεντρώσεις αυτών.

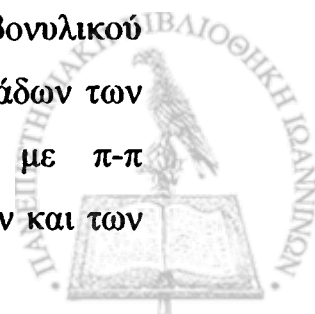
#### ε) Μεταφορά φορτίου

Ο μηχανισμός αυτός βασίζεται στο σχηματισμό ενός συμπλόκου δότη-δέκτη μεταξύ ενός μορίου δότη ηλεκτρονίων και ενός μορίου δέκτη ηλεκτρονίων, που σχηματίζεται κυρίως μέσω αλληλεπικάλυψης των αντίστοιχων μοριακών τροχιακών. Οι δυνάμεις μεταφοράς φορτίου αφορούν αλληλεπιδράσεις π-π, οι οποίες οφείλονται στην αλληλεπικάλυψη των δεσμικών τροχιακών του ζεύγους δότη-δέκτη. Ο μηχανισμός με μεταφορά φορτίου μέσω π-π αλληλεπιδράσεων περιγράφει κυρίως την προσρόφηση αρωματικών φυτοφαρμάκων στα χουμικά οξέα του εδάφους.

### **4.3. Προσρόφηση των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων στο έδαφος**

Τα πέντε επιλεγμένα φυτοφάρμακα alachlor, metolachlor, EPTC, chlorothalonil και pirimiphos methyl είναι μη ιονικές ενώσεις. Επομένως προσροφούνται σε μοριακή μορφή στα οργανικά και ανόργανα κολλοειδή του εδάφους και η προσρόφηση τους σχετίζεται με την ικανότητα σχηματισμού δεσμών των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων τους.

Τα αμίδια alachlor και metolachlor προσροφούνται στην οργανική ουσία του εδάφους (χουμικά οξέα) με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ του καρβονυλικού οξυγόνου του φυτοφαρμάκου και των καρβοξυλικών ή υδροξυλικών ομάδων των χουμικών οξέων [125, 126], με δεσμούς μεταφοράς φορτίου με π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών πυρήνων των χουμικών μορίων και των





ζιζανιοκτόνων [127] καθώς και με δυνάμεις Van der Waals [126], ενώ δεν αποκλείονται και μηχανισμοί προσρόφησης με ανταλλαγή υποκαταστάτη. Η προσρόφηση στα ανόργανα κολλοειδή γίνεται μεταξύ του οξυγόνου των ζιζανιοκτόνων και των ανταλλάξιμων κατιόντων της αργίλου. Η κατανομή των παραπάνω ζιζανιοκτόνων λαμβάνει επίσης χώρα στους δεσμούς  $-Si-O-Si-$  των αργιλοπυριτικών ορυκτών που παρουσιάζουν υδρόφοβο χαρακτήρα [128]. Η παραπάνω αλληλεπίδραση μπορεί να αποδοθεί σε δυνάμεις τύπου διασποράς που για υδατικά διαλύματα αναφέρονται και ως υδροφοβικός δεσμός [129] και περικλείεται στις διεργασίες φυσικής προσρόφησης.

Το θειοκαρβαμιδικό EPTC προσροφάται στο έδαφος με φυσική προσρόφηση και κυρίως με δεσμούς υδρογόνου και δυνάμεις Van der Waals [130, 131] καθώς και με σχηματισμό συμπλόκων μέσω ιονικών δυνάμεων μεταξύ της καρβονυλικής ομάδας του μορίου του και των μεταλλικών κατιόντων ανταλλαγής των σωματιδίων της αργίλου.

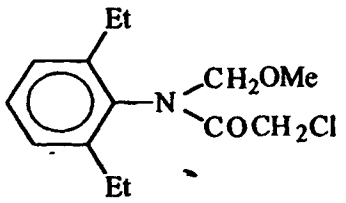
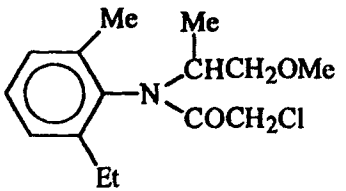
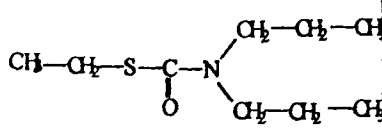
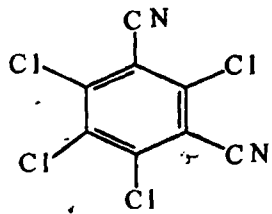
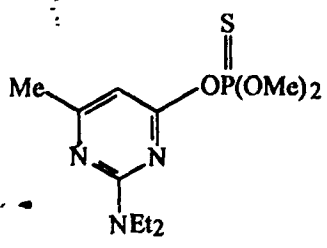
Το οργανοφωσφορικό pirimiphos methyl προσροφάται στο έδαφος με δυνάμεις Van der Waals, με δεσμούς υδρογόνου και με δεσμούς μεταφοράς φορτίου (π-π αλληλεπιδράσεις). Είναι δυνατόν αν και είναι μη ιονική ένωση να υπάρξουν αλληλεπιδράσεις με τα ανταλλάξιμα κατιόντα της αργίλου με την ομάδα P=S του μορίου του ή με τα  $H_3O^+$  που βρίσκονται στην επιφάνεια των ενυδατωμένων συμπλόκων, όπως επίσης και με αλληλεπιδράσεις στα άνυδρα σύμπλοκα [132].

Τέλος οι μηχανισμοί προσρόφησης του φθαλιμιδίου chlorothalonil στο έδαφος αφορούν κυρίως φυσικές δυνάμεις Van der Waals, μεταφορά φορτίου με π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων του μορίου του και των χουμικών οξέων καθώς και με υδρόφοβο δεσμό [133].

Στον πίνακα 4.1 δίνονται τα είδη των μηχανισμών προσρόφησης των πέντε επιλεγμένων ενώσεων στο έδαφος.



**Πίνακας 4.1.** Μηχανισμοί προσρόφησης τωνalachlor, metolachlor, EPTC, pirimiphos methyl και chlorothalonil στο έδαφος.

Ένωση	Είδος δεσμού				Ανταλλαγή υποκαταστάτη
	Δεσμοί υδρογόνου	Van der Waals	Μεταφορά φορτίου (π-π)	Ανταλλαγή ιόντων	
<b>alachlor</b> 	+	+	+	-	+
<b>metolachlor</b> 	+	+	+	-	+
<b>EPTC</b> 	+	+	-	-	+
<b>Chlorothalonil</b> 	-	+	+	-	-
<b>pirimiphos methyl</b> 	+	+	+	+	+



#### **4.4. Παράγοντες που επιδρούν στη προσρόφηση των φυτοφαρμάκων**

Οι σπουδαιότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την έκταση της προσρόφησης των φυτοφαρμάκων στο έδαφος είναι το είδος και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ανόργανων κολλοειδών και της περιεχόμενης οργανικής ουσίας, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των προσροφούμενων φυτοφαρμάκων, το pH, η θερμοκρασία και η υγρασία του εδάφους, καθώς και ο τύπος του σκευάσματος του φυτοφαρμάκου που εξετάζονται αμέσως παρακάτω.

##### **4.4.1. Ανόργανα κολλοειδή, οργανική ουσία και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους**

Η σύσταση του εδάφους και ειδικά το είδος και η ποσότητα των ανόργανων κολλοειδών της αργίλου και της περιεχόμενης οργανικής ουσίας είναι οι πιο ενδιαφέροντες παράγοντες στην διεργασία της προσρόφησης των οργανικών χημικών ενώσεων, ενώ οι ιδιότητες των συστατικών αυτών που καθορίζουν το βαθμό προσρόφησης τους είναι το μέγεθος της επιφάνειάς τους, η διαμόρφωσή της (πορώδης, δαιδαλώδης) και η πυκνότητα του ηλεκτρικού της πεδίου [111].

Από τα ανόργανα κολλοειδή σωματίδια της αργίλου τα ορυκτά τύπου καολινίτη και ιλλίτη, έχουν περιορισμένη ικανότητα προσρόφησης λόγω της μικρής ειδικής τους επιφάνειας και της χαμηλής ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων [134]. Αντίθετα τα ορυκτά της αργίλου όπως οι μοντοριλλονίτες και οι βερμικουλίτες έχουν μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (περίπου εκατό φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του καολινίτη) λόγω μεγάλης επιφάνειας, με αποτέλεσμα η προσροφητική τους ικανότητα είναι πολύ μεγάλη όπως έχει αποδειχθεί και από φάσματα IR και NMR προσροφούμενων μορίων [135, 136].

Τα κολλοειδή σωματίδια του εδάφους χαρακτηρίζονται επίσης και από την επιφανειακή πυκνότητα φορτίων. Αυτή μετρείται σε αριθμό φορτίων ανά μονάδα βάρους ή ειδικής επιφάνειας και εκφράζεται σε ηλεκτρόνια/100 Å<sup>2</sup> [137]. Τα ορυκτά της αργίλου και τα άμορφα υλικά κατατάσσονται μεταξύ των σωματιδίων χαμηλής (0,1 ηλεκτρόνια/100 Å<sup>2</sup>) και υψηλής πυκνότητας φορτίων (1 ηλεκτρόνια/

100 Å<sup>2</sup>). Τα υλικά silica, alumina και τα υδροξείδια των κατιόντων του σιδήρου Fe<sup>2+</sup> και Fe<sup>3+</sup>, σαν καθαρές ενώσεις έχουν χαμηλή πυκνότητα φορτίων ενώ τα αντίστοιχα ορυκτά ή μίγματά τους έχουν πολύ υψηλότερη [138].

Το ολικό φορτίο στην επιφάνεια των ορυκτών οφείλεται κυρίως στην έκταση της ισόμορφης υποκατάστασης των ιόντων της αργίλου που συμβαίνει στη γένεση του ορυκτού. Ο αριθμός και η θέση των ισόμορφα υποκατεστημένων ιόντων καθορίζει το μέγεθος προσρόφησης των φυτοφαρμάκων. Η προσρόφηση σ' αυτή την περίπτωση προχωρεί με τον προσανατολισμό των προσροφούμενων μορίων [139], με το ηλεκτροαρνητικό άκρο του οργανικού μορίου να προσκολλάται στο κατιόν της επιφάνειας της αργίλου.

Η περιεχόμενη στο έδαφος οργανική ύλη, έχει τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα για τα φυτοφάρμακα και τα μόρια εκείνα που προσροφούνται φυσικά στους μεγάλους πόρους της επιφάνειάς της. Τα φυτοφάρμακα των χλωριομένων υδρογονανθράκων προσροφούνται σε μεγάλο βαθμό σε οργανικά εδάφη, ενώ προσροφούνται ελάχιστα σε ανόργανα εδάφη [140]. Επίσης τα οργανοφωσφορικά και καρβαμιδικά εντομοκτόνα παρουσιάζουν αυξημένη προσρόφηση από τα οργανικά συστατικά του εδάφους [141]. Σε οξειδωμένα όμως εδάφη όπου η περιεχόμενη οργανική ύλη εξαλείφεται, η προσρόφηση ελαττώνεται και αυξάνει ο ρυθμός εκρόφησης [141].

Εκτενέστερη περιγραφή των μηχανισμών προσρόφησης των φυτοφαρμάκων στα ανόργανα κolloειδή του εδάφους και στην οργανική ουσία, καθώς και των προσροφητικών ιδιοτήτων τους, γίνεται σε επόμενες παραγράφους του ίδιου κεφαλαίου.

#### 4.4.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες της προσροφούμενης ουσίας

Οι σπουδαιότερες ιδιότητες των οργανικών μορίων που ρυθμίζουν την έκταση και την ισχύ της προσρόφησης τους από τα κolloειδή σωματίδια του εδάφους, είναι [111]:



- α) Ο χημικός χαρακτήρας και η στερεοχημική δομή των μορίων των οργανικών ενώσεων
- β) Ο βαθμός ιονισμού των μορίων
- γ) Η διαλυτότητα στο νερό
- δ) Η κατανομή φορτίων στο οργανικό ιόν
- ε) Η πολικότητα των μορίων
- στ) Το μέγεθος των μορίων

Υπάρχουν πολλοί τρόποι με τους οποίους κάθε μια απ' αυτές τις ιδιότητες των προσροφημένων ουσιών εκδηλώνονται στις αντιδράσεις προσρόφησης.

α) Χημικός χαρακτήρας και στερεοχημική δομή των μορίων

Οι παράγοντες που καθορίζουν το ρόλο του χημικού χαρακτήρα των προσροφούμενων μορίων στην αντίδραση της προσρόφησης είναι [133, 134]:

- η φύση της δραστικής ομάδας
- η φύση των υποκαταστατών
- η θέση των υποκαταστατών στο μόριο σε σχέση με την ενεργή ομάδα
- η παρουσία και η έκταση υγρασίας στο μόριο του φυτοφαρμάκου

Η φύση της δραστικής ομάδας προσδιορίζεται από το εάν η ομάδα αυτή είναι βασική, όξινη ή αμφοτερίζουσα, από την ικανότητά της να συμμετάσχει σε δεσμούς υδρογόνου και από την ιδιότητά της να σχηματίζει σύμπλοκες ενώσεις με μεταλλικά κατιόντα. Η φύση των υποκαταστατών στο δακτύλιο (αν το μόριο είναι κυκλικό) καθώς και η θέση των ομάδων αυτών αυξάνει ή ελαττώνει τα πιο πάνω φαινόμενα. Οι κυριότεροι τρόποι με τους οποίους οι ομάδες-υποκαταστάτες επηρεάζουν τις τιμές  $pK_a$  είναι η επαγωγική επίδραση των ηλεκτρικών πεδίων, οι στερεοχημικοί παράγοντες, ο ταυτομερισμός (π.χ. οι φαίνυλο- και κετο-μορφές έχουν διαφορετικές τιμές  $pK_a$ ), οι εσωτερικοί δεσμοί υδρογόνου και ο στεροϊσομερισμός [111].

Η λυόφοβη ή λιοφιλική δράση των μορίων των φυτοφαρμάκων οφείλεται στη θέση της δραστικής ομάδας και στη θέση των αλκυλικών μερών. Αυτή η δράση καθορίζει τη σχετική συγγένεια των μορίων των οργανικών ενώσεων με πολικά ή

μη πολικά στερεά υποστρώματα. Σαν συνέπεια της έκτασης της μεταξύ των στοιβάδων επιφάνειας, η προσρόφηση στα ορυκτά της αργίλου θα είναι διαφορετική για πολικά και μη πολικά μόρια [144, 145].

Η στερεοχημική δομή των μορίων των φυτοφαρμάκων επηρεάζει τη δυνατότητα προσανατολισμού τους στην προσροφητική επιφάνεια και σχηματισμού δεσμών προσρόφησης.

### β) Σταθερά διάστασης των μορίων

Το  $pK$  μιας ένωσης εκφράζει το βαθμό οξύτητας ( $pK_a$ ) ή βασικότητας ( $pK_b$ ) που παρουσιάζει η ένωση και είναι καθοριστικός παράγοντας για τον προσδιορισμό του είδους και της έκτασης του φαινομένου προσρόφησης-εκρόφησης, από τα κολλοειδή σωματίδια του εδάφους.

Οι όξινες ενώσεις παρουσιάζουν αρνητική προσρόφηση μέχρι το  $pH$  των αιωρημάτων της αργίλου να πλησιάσει τη τιμή του  $pK_a$ . Θετική προσρόφηση παρατηρείται όταν το σύστημα αποκτήσει μεγάλες τιμές  $pH$  [111].

Στη περίπτωση των βασικών ενώσεων, το  $pK_a$  αυτών καθορίζει την έκταση της προσρόφησης τους (τριαζίνες, ανιλίνες, φαινυλο-καρβαμιδικές ενώσεις). Μελέτη της προσρόφησης 5 τριαζινών πάνω σε 20 τύπους εδάφους, όπου η προσρόφηση εκφράστηκε από τις τιμές της σταθεράς  $K_d$  (συντελεστής κατανομής = ποσότητα προσροφημένης ουσίας σε ισορροπία/συγκέντρωση παραμένουσας ουσίας στο διάλυμα), η έκταση του φαινομένου κατά σειρά ήταν : propazine (2,0) < atrazine (2,7) < simazine (3,7) < prometone (7,8) < prometryne (9,1) [146].

### γ) Διαλυτότητα στο νερό

Η διαλυτότητα στο νερό μπορεί να θεωρηθεί σαν ένας συντελεστής κατανομής μεταξύ νερού και στερεάς ένωσης. Για τις οργανικές ενώσεις αυτό το χαρακτηριστικό ποικίλλει σημαντικά και κυμαίνεται από μικρογραμμάρια έως γραμμάρια ανά λίτρο. Τα υπάρχοντα στοιχεία δείχνουν ότι ο παράγοντας αυτός δεν επηρεάζει σταθερά την προσρόφηση των φυτοφαρμάκων, επομένως δεν μπορεί να γίνει άμεσος συσχετισμός μεταξύ προσρόφησης και διαλυτότητας στο νερό.



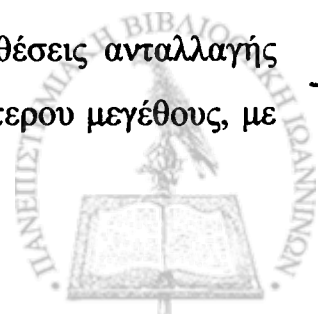
Ο Karickhoff [147] το 1981 περιέγραψε σε ικανοποιητικό βαθμό τη σχέση προσρόφησης-διαλυτότητας στο νερό για υδρόφοβες ενώσεις. Επιπρόσθετα αρκετές άλλες παρατηρήσεις φαίνεται να επιβεβαιώνουν μια αρνητική συσχέτιση μεταξύ προσρόφησης και διαλυτότητας στο νερό [148, 149, 150]. Επίσης πολλά πειραματικά αποτελέσματα τονίζουν την απουσία οποιασδήποτε συσχέτισης. Αυτό συμβαίνει στις περιπτώσεις των οργανοφωσφορικών εστέρων [138] και των υποκατεστημένων ουριών [142, 151]. Παρότι τα πειραματικά δεδομένα δεν επιτρέπουν ασφαλή συμπεράσματα, φαίνεται ότι η αντίστροφη σχέση μεταξύ προσρόφησης και διαλυτότητας στο νερό δεν ευσταθεί συστηματικά για πολικές ενώσεις αν και αποτελεί μια ορθή βάση για ασθενώς πολικές και μη πολικές ενώσεις.

#### δ) Κατανομή των φορτίων στα οργανικά μόρια

Η ιδιότητα αυτή επίσης καθορίζει το είδος των δεσμών και το μέγεθος της προσρόφησης των φυτοφαρμάκων από τα συστατικά του εδάφους. Γενικά τα μόρια των ενώσεων που είναι δυνατόν να υπάρξουν σε ιονική μορφή, προσροφούνται πιο εύκολα, σε σύγκριση με τα μόρια που δε διαθέτουν εντοπισμένα φορτία στα τεμαχίδια της αργίλου. Έτσι το paraquat το οποίο είναι δυνατό να παρουσιαστεί σε ιονική μορφή με εντοπισμένα φορτία προσροφάται πιο ισχυρά στην άργιλο σε σύγκριση με το diquat που έχει πιο κλειστή κατανομή φορτίων [145].

#### ε) Μέγεθος των μορίων

Το μέγεθος των μορίων των προσροφούμενων ενώσεων επηρεάζει την ικανότητα προσρόφησης τους στις εξωτερικές επιφάνειες των σωματιδίων της αργίλου με υψηλή κατανομή φορτίων. Όσο πιο μεγάλα σε μέγεθος είναι τα μόρια που είναι προσροφημένα από τα κολλοειδή του εδάφους, τόσο πιο δύσκολα αντικαθίστανται από μόρια μικρότερου μεγέθους. Αυτό οφείλεται στο ότι τα ογκώδη ιόντα μπορούν να καλύπτουν περισσότερες από μια θέσεις ανταλλαγής ιόντων στην επιφάνεια των κολλοειδών από ότι τα μόρια μικρότερου μεγέθους, με



αποτέλεσμα την ελάττωση της συνολικής ικανότητας προσρόφησης από τα ανόργανα συστατικά [111].

Το μέγεθος των μορίων αποτελεί επίσης βασικό παράγοντα ο οποίος επηρεάζει την κίνησή τους μέσα στη μάζα του εδάφους καθώς και την τάση ατμών των ενώσεων μέσα στα διάκενα ή τους πόρους του υποστρώματος [153].

Το μεγάλο μέγεθος και το μήκος της αλυσίδας των οργανικών ενώσεων επηρεάζει την προσρόφηση κατά τρεις τουλάχιστον τρόπους :

-Για ενώσεις μιας ομόλογης σειράς, που περιλαμβάνει μόρια με μη εντοπισμένα ηλεκτρικά φορτία, η προσρόφηση σε μη πολικά υποστρώματα αυξάνει με την αύξηση του μοριακού βάρους των μελών της σειράς.

-Η προσρόφηση θα εμποδίζεται αν δεν υπάρχει η ανάλογη συμμετρική διαμόρφωση προσροφούμενου-προσροφητικού (στερεοχημική παρεμπόδιση).

-Η ισχύς της προσρόφησης αυξάνει με το πλήθος των διπλών ή τριπλών δεσμών.

Το μέγεθος των μορίων παρουσιάζει ενδιαφέρον και για την εκρόφηση των οργανικών ενώσεων. Τα μεγάλα οργανικά ιόντα μετά την προσρόφησή τους αντικαθίστανται δύσκολα από άλλα μικρότερα ιόντα. Αυτό οφείλεται στο ότι εκτός των ηλεκτροστατικών δυνάμεων επενεργούν και δυνάμεις Van der Waals που συγκρατούν τα μόρια στην επιφάνεια [151].

#### στ) Πολικότητα των μορίων

Η πολικότητα των μορίων επηρεάζει τη διαλυτότητά τους η οποία με τη σειρά της επηρεάζει την προσρόφηση. Η σχετική πολικότητα του διαλύτη, του προσροφητικού και της προσροφούμενης ουσίας φαίνεται ότι καθορίζει την έκταση της προσροφητικής ισορροπίας. Έτσι εάν το προσροφούμενο δεν είναι πολική ένωση και το προσροφητικό είναι χαμηλότερης πολικότητας από το διαλύτη τότε η διαλυμένη ουσία (οργανικό φυτοφάρμακο) δείχνει μεγαλύτερη τάση προσρόφησης στα σωματίδια της αργίλου από το νερό [154].

#### 4.3.3. Αντίδραση του εδάφους (pH)

Αυτή η ιδιότητα στο σύστημα άργιλος-νερό είναι σημαντική μόνο στην





περίπτωση των ιονιζόμενων φυτοφαρμάκων και ειδικότερα αυτών που συμπεριφέρονται σαν ασθενείς βάσεις ή οξέα και φαίνεται να επηρεάζει τις ιδιότητες και του προσροφητικού και του προσροφούμενου. Το pH του εδαφικού διαλύματος επιδρά σημαντικά στο βαθμό διάστασης ή συσσώρευσης του προσροφούμενου φυτοφαρμάκου καθώς και την τιμή που μπορεί να λάβει το pK ενός οργανικού φυτοφαρμάκου. Επιπλέον το pK μιας ένωσης που παρουσιάζεται στη φύση σε μοριακή, κατιονική ή ανιονική μορφή επηρεάζει την έκταση και την ισχύ της προσρόφησης.

Στην περίπτωση των ζιζανιοκτόνων (ουρίες, τριαζίνες και ανιλίνες), αν και έχουν διαφορετική μοριακή δομή, παρουσιάζεται αυξημένη προσρόφηση καθώς οι τιμές του pH μειώνονται. Η τιμή του pH στην οποία παρατηρείται η μέγιστη προσρόφηση αντιστοιχεί στο σημείο όπου ένα δραστικό άκρο από τα μόρια προσροφάται [155].

Γενικά η έκταση της προσρόφησης οργανικών ενώσεων με διαφορετικό χημικό χαρακτήρα εξαρτάται από τρεις παράγοντες, το pH του συστήματος αργίλου-νερού, τη διαλυτότητα στο νερό και τη σταθερά διάστασής τους. Έχει παρατηρηθεί ότι στη διάρκεια της προσρόφησης οργανικών μορίων από Na-μοντμοριλλονίτες, το pH ελαττώνεται στην υπερκείμενη φάση (διάλυμα). Αντίθετα το pH σε συστήματα H-μοντμοριλλονιτών αυξάνει στο διάλυμα [156].

Γενικά στην προσρόφηση οργανικών βασικών ενώσεων (χλώρο-S-τριαζίνες, φαινυλοκαρβαμιδικά, ανιλίνες και αμίδια) από μοντμοριλλονίτες παρατηρήθηκε ότι [111]:

- Η μέγιστη κατακράτηση των βασικών μορίων συμβαίνει όταν η επιφανειακή οξύτητα των μοντμοριλλονιτών είναι 1-2 μονάδες pH χαμηλότερη από τη τιμή της σταθεράς διάστασης των μορίων.
- Η προσρόφηση των βασικών ενώσεων οφείλεται σε δυνάμεις Van der Waals όταν η επιφανειακή οξύτητα είναι μεγαλύτερη από δύο μονάδες pH από τη σταθερά διάστασης των οργανικών μορίων.



- Η προσρόφηση των όξινων ενώσεων παρατηρείται όταν το pH του αιωρήματος είναι κατά προσέγγιση 1,5 μονάδες pH υψηλότερο από τη σταθερά διάστασης των οργανικών μορίων.

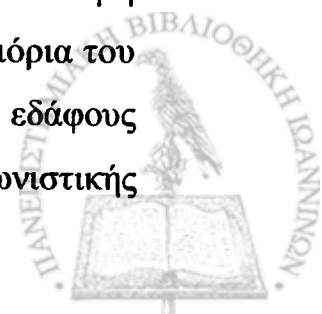
Αποτέλεσμα της αύξησης των τιμών του pH είναι η ελάττωση προσρόφησης του atrazine και του simazine στο έδαφος. Σε μελέτες προσρόφησης 13 παραγώγων των S-τριαζινών από μοντμοριλλονίτες επιβεβαιώθηκε ότι η πιο μεγάλη προσρόφηση των πρώτων συμβαίνει σε τιμές pH των αιωρημάτων κοντά στην σταθερά διάσπασης των μορίων τους. Περαιτέρω μείωση της τιμής pH προκαλεί αυξημένη εκρόφηση από την επιφάνεια των μοντμοριλλονιτών. Αυτό αποδίδεται στον ανταγωνισμό από τα υδρογονοκατιόντα να καταλάβουν τις θέσεις ανταλλαγής σε χαμηλά pH [157].

#### 4.4.4. Θερμοκρασία

Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι συνήθως εξώθερμη διαδικασία και αντίστροφα η εκρόφηση ενδόθερμη. Έτσι μια αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση της προσρόφησης και αύξηση της εκρόφησης των φυτοφαρμάκων από τα συστατικά του εδάφους. Αυτό το φαινόμενο αποδίδεται στην ελάττωση των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και της στερεάς επιφάνειας και στην αύξηση της διαλυτότητας της οργανικής ουσίας στο διαλύτη. Εξαιρέση αποτελεί η ιονική προσρόφηση η οποία δεν εξαρτάται ισχυρά από τη θερμοκρασία [158]. Η αύξηση της διαλυτότητας των φυτοφαρμάκων στο νερό με την άνοδο της θερμοκρασίας θα επηρεάζει βέβαια και τη μερική τάση των ατμών τους στα υδατικά αιωρήματα .

#### 4.4.5. Υγρασία του εδάφους

Η ιδιότητα αυτή φαίνεται να επηρεάζει μόνον την προσρόφηση των μη ιονιζόμενων φυτοφαρμάκων, των οποίων τα μόρια ανταγωνίζονται με τα μόρια του νερού για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης [25]. Αύξηση της υγρασίας του εδάφους αυξάνει τον αριθμό των μορίων του νερού και κατ' επέκταση της ανταγωνιστικής



τους ικανότητας για προσρόφηση, με αποτέλεσμα την μείωση της προσρόφησης των μη ιονιζόμενων ζιζανιοκτόνων.

#### **4.4.6. Ηλεκτρικό πεδίο στην επιφάνεια των αργιλικών σωματιδίων**

Τα ηλεκτρικά πεδία που προκαλούνται από τα φορτία των κατιόντων στην επιφάνεια των στερεών, θεωρείται ότι επηρεάζουν τα διάφορα φαινόμενα που παρατηρούνται στις επιφάνειες των ορυκτών της αργίλου, των ζεολίθων και των αργιλο-πυριτικών ενώσεων. Η συμπεριφορά αυτών των υλικών σε αραιά διαλύματα εξηγείται με την θεωρία της διπλοστοιβάδας [159].

Όταν μια χημική ένωση υποστεί την επίδραση ενός σημειακού ηλεκτρικού φορτίου της επιφάνειας και προσροφηθεί, σχηματίζεται ένας (ασθενής ή ισχυρός) χημικός δεσμός μεταξύ των μορίων και της επιφάνειας. Αυτή η αντίδραση έχει σαν αποτέλεσμα την εξασθένηση των χημικών δεσμών του μορίου. Έτσι στην περίπτωση της προσρόφησης των μορίων του νερού στην επιφάνεια των μοντμοριλλονιτών αυξάνεται αισθητά ο βαθμός διάστασης σε σύγκριση με το διάλυμα [160].

Υπάρχει ένα πλήθος χημικών αντιδράσεων που οφείλονται στην υψηλή οξύτητα των επιφανειών, μερικές από τις οποίες είναι η διάσπαση και πρωτονίωση των αμινών [161], η πρωτονίωση των πυριδινών [162], σχηματισμός 3-αμινοτριαζολικού κατιόντος από 3-αμινοτριαζόλιο [135] κλπ.

#### **4.4.7. Τύπος σκευάσματος**

Ο τύπος του σκευάσματος ενός φυτοφαρμάκου φαίνεται πως επηρεάζει σε μικρότερο βαθμό την προσρόφησης του από τα κολλοειδή του εδάφους. Έτσι σκευάσματα των αλάτων των φυτοφαρμάκων που συμπεριφέρονται σαν ασθενή οξέα, προσροφούνται πιο δύσκολα από ότι τα σκευάσματα των οξέων και των εστέρων τους [25]. Αυτό οφείλεται κυρίως στην μεγαλύτερη υδατοδιαλυτότητα των σκευασμάτων των αλάτων σε σχέση με τα άλλα σκευάσματα.



## 4.5. Μοντέλα προσρόφησης

Μετά από πολλές ερευνητικές προσπάθειες έχουν προταθεί πολλά θεωρητικά μοντέλα που μπορούν να περιγράψουν το φαινόμενο της προσρόφησης. Οι γνωστότερες ισόθερμες που έχουν επικρατήσει είναι:

- του Freundlich
- του Langmuir
- των Brunauer-Emmett-Teller ή BET
- του Gibbs

Παρακάτω περιγράφονται οι ισόθερμες των Freundlich και Langmuir που χρησιμοποιούνται συχνότερα για την περιγραφή της προσρόφησης από υδατικά αιωρήματα.

### 4.5.1. Η ισόθερμη εξίσωση του Freundlich

Η ισόθερμη του Freundlich είναι εμπειρικής προέλευσης και έχει τη γενική μορφή :

$$x/m = KC_e^{1/n} \quad (4.1)$$

όπου  $x/m$  : η ποσότητα του προσροφημένου ( $x$ ) ανά μονάδα μάζας ( $m$ ) του προσροφητικού στερεού,

$C_e$  : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα,

$k$  : σταθερά που σχετίζεται με την έκταση της προσρόφησης,

$n$  : σταθερά που παριστάνει την κλίση της ευθείας και σχετίζεται με την

ένταση της προσρόφησης και δίνεται από τον τύπο :

$$n = -\Delta H_a^0/RT = \Delta H_a/\ln\theta/RT \quad (4.2)$$



όπου  $\theta$  : το κλάσμα της επιφάνειας του προσροφητικού που καλύπτεται από την προσροφούμενη ουσία σε συνθήκες ισορροπίας. Η εξίσωση του Freundlich βασίζεται στην παραδοχή ότι η θερμότητα προσροφήσεως ( $-\Delta H_a$ ) ελαττώνεται με την κάλυψη της επιφάνειας σύμφωνα με τη σχέση :

$$-\Delta H_a = \Delta H_a^\circ \cdot \ln \theta \quad (4.3)$$

όπου  $\Delta H_a^\circ$  : η αρχική θερμότητα προσρόφησης ( $\theta \rightarrow 0$ ). Παρά τον εμπειρισμό της, η ισόθερμη Freundlich περιγράφει ικανοποιητικά τις καμπύλες της μορφής L του σχήματος 4.1, μετά από κατάλληλη εκλογή των σταθερών  $k$  και  $n$  [163]. Επίσης ο προσδιορισμός των σταθερών  $k$  και  $n$  από την εξίσωση του Freundlich χρησιμοποιείται με επιτυχία για συγκρίσεις προσροφητικής ικανότητας μεταξύ εδαφών ή φυτοφαρμάκων.

Η εξίσωση Freundlich θεωρείται πιο απλή από την αντίστοιχη του Langmuir και χρησιμοποιείται για την περιγραφή πειραματικών αποτελεσμάτων σε αραιά διαλύματα. Η ισόθερμη Langmuir αποδέχεται ότι η θερμότητα προσρόφησης είναι ανεξάρτητη από την έκταση της καλυμμένης επιφάνειας γεγονός που προϋποθέτει μια ομοιογενή επιφάνεια. Αντίθετα η ισόθερμη του Freundlich εξάγεται με την παραδοχή ότι η ελάττωση της θερμότητας προσρόφησης με την αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης ή της κάλυψης της επιφάνειας οφείλεται στην ετερογένεια της επιφάνειας.

Η ετερογένεια της επιφάνειας παραμένει ένας άγνωστος παράγοντας σε όλες τις μελέτες για την προσρόφηση από διαλύματα. Η παρουσία αυτού του παράγοντα καθιστά δύσκολες όλες τις προσπάθειες επεξεργασίας με τις ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης των Langmuir και Freundlich [164].

#### 4.5.2. Ισόθερμη εξίσωση του Langmuir

Η ισόθερμη εξίσωση του Langmuir εξάγεται με βάση κινητικές αρχές και αναφέρεται συνήθως στην προσρόφηση αερίων μορίων αλλά και διαλυμένων



ενώσεων στο νερό. Η εξαγωγή της εξίσωσης στηρίζεται σε τρεις βασικές παραδοχές :

α) Η ενέργεια προσρόφησης είναι σταθερή και ανεξάρτητη από την έκταση της επιφάνειας που καλύπτεται.

β) Η προσρόφηση γίνεται σε καθορισμένες θέσεις και δεν υπάρχει αντίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων και

γ) Το μέγιστο της προσρόφησης μπορεί να φτάσει μέχρι τον σχηματισμό ενός μονομοριακού στρώματος.

Τα μόρια που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια βρίσκονται σε ισορροπία με τα μόρια στα εσωτερικό του διαλύματος. Οι ταχύτητες προσρόφησης ( $R_a$ ) και εκρόφησης ( $R_d$ ) θα είναι [163]:

$$R_a = k_a \cdot C_e \cdot (1-\theta) = A_a \cdot C_e \cdot (1-\theta) e^{-E_a/RT} \quad (4.4)$$

$$R_d = k_d \cdot \theta = A_d \cdot \theta e^{-E_d/RT} \quad (4.5)$$

όπου  $A_a, A_d$  : προεκθετικοί όροι

$E_a, E_d$  : ενέργειες ενεργοποίησης

$k_a, k_d$  : σταθερές ταχύτητας προσρόφησης και εκρόφησης αντίστοιχα

$C_e$  : η συγκέντρωση ισορροπίας στο διάλυμα της προσροφούμενης ουσίας

$\theta$  : το κλάσμα της επιφάνειας που έχει καλυφθεί από τα προσροφούμενα μόρια

Στην κατάσταση της ισορροπίας θα ισχύει  $R_a = R_d$ , επομένως :

$$A_a \cdot C_e \cdot (1-\theta) e^{-E_a/RT} = A_d \cdot \theta e^{-E_d/RT} \quad (4.6)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{A_a}{A_d} \cdot C_e \cdot e^{(E_d-E_a)/RT} \quad (4.7)$$

Επειδή όμως ισχύει  $E_d - E_a = -\Delta H_a$ , η παραπάνω σχέση γράφεται :



$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{A_a}{A_d} \cdot C_e \cdot e^{-\Delta H_a/RT} \quad (4.8)$$

Αν θεωρηθεί η  $\Delta H_a$  σταθερή και  $A_a/A_d = 1$  η εξίσωση (4.8) γράφεται :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = K \cdot C_e \quad \text{ή} \quad \theta = \frac{K \cdot C_e}{1 + KC_e} \quad (4.9)$$

$$K = \frac{A_a}{A_d} \cdot e^{-\Delta H_a/RT} = \frac{k_a}{k_d}$$

Η εξίσωση 4.9 είναι η ισόθερμη Langmuir και δίνει το κλάσμα  $\theta$  της επιφάνειας του προσροφητικού που καλύπτεται από τα προσροφούμενα μόρια σε κάθε συγκέντρωση ισορροπίας  $C_e$ . Αν θεωρήσουμε ότι, όταν όλη η επιφάνεια καλυφθεί από ένα μονομοριακό στρώμα, η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας είναι  $(x/m)_\mu$  mole/gr τότε το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από τα προσροφούμενα μόρια θα είναι  $\theta = (x/m) / (x/m)_\mu$  όπου  $(x/m)$  είναι η επιφανειακή συγκέντρωση των προσροφημένων μορίων σε mole/gr και η εξίσωση 4.9 γράφεται :

$$(x/m) = (x/m)_\mu \cdot b \cdot \frac{C_e}{1+bC_e} \quad \text{ή} \quad (4.10)$$

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{1}{(x/m)_\mu} \cdot b \cdot C_e + \frac{1}{(x/m)_\mu} \quad (4.11)$$

Η ισόθερμη εξίσωση Langmuir χρησιμοποιείται συχνά στην επεξεργασία πειραματικών δεδομένων της προσρόφησης αλλά το βασικό της μειονέκτημα είναι η παραδοχή της σταθερότητας της ενέργειας προσρόφησης ( $-\Delta H_a$ ). Ο κυριότερος παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται η σταθερά ισορροπίας  $b$  είναι ακριβώς η θερμότητα προσρόφησης. Οι περισσότερες επιφάνειες είναι ενεργειακά ετερογενείς

(όπως οι επιφάνειες των συστατικών του εδάφους) και σε χαμηλές επικαλύψεις (μικρό  $\theta$ ) η προσρόφηση γίνεται σε θέσεις που διαθέτουν τις μεγαλύτερες ενέργειες προσρόφησης. Αντίθετα όσο προχωρά η επικάλυψη της επιφάνειας ( $\theta \rightarrow 1$ ), η προσρόφηση προχωρά σε λιγότερο ευνοούμενες ενεργειακά θέσεις. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα και τη μείωση της θερμότητας προσρόφησης ( $-\Delta H_a$ ) με τη βαθμιαία κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού [165].

Η ισόθερμη Langmuir σε χαμηλές συγκεντρώσεις  $C_e$  παίρνει τη μορφή  $\theta = bC_e$  ή  $(x/m)/(x/m)_\mu = bC_e$ , ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις ( $bC_e \gg 1$ ) έχουμε  $(x/m)/(x/m)_\mu = 1$  ή  $(x/m) = (x/m)_\mu$ . Σε αυτή την περίπτωση το ποσό του προσροφηθέντος είναι ανεξάρτητα της συγκέντρωσης.

Η εξίσωση Langmuir χρησιμοποιείται αρκετά συχνά για την επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων σε διάγραμμα  $1/(x/m) = f(1/C)$ , οπότε λαμβάνεται εύκολα η κλίση  $1/b(x/m)_\mu$  και η τομή με τον άξονα  $1/C$  στο σημείο  $1/(x/m)$ . Η χρήση αυτή προϋποθέτει βέβαια το σχηματισμό μονοστρώματος, πράγμα που δεν συμβαίνει πάντα. Επίσης απαιτεί η επιφάνεια να είναι ομογενής και να μην εμφανίζονται καταλυτικές αντιδράσεις στο σύστημα [165].

#### 4.6. Προσρόφηση με τα συστατικά του εδάφους

##### 4.6.1. Σύσταση και προέλευση του εδάφους

- Ένα εδαφικό σύστημα αποτελείται από τρεις φάσεις :
- τη στερεά που περιλαμβάνει οργανικά και ανόργανα συστατικά,
- την υγρή και συγκεκριμένα ένα υδατικό αραιό διάλυμα ανόργανων κυρίως αλάτων (εδαφικό διάλυμα),
- και την αέρια φάση.

Η κατανομή των τριών αυτών φάσεων κατ' όγκο είναι περίπου η εξής :

- Ανόργανα στερεά συστατικά = 45%
  - Οργανικά στερεά συστατικά = 5%
- } 50%





- Εδαφικό διάλυμα = 30%
- Εδαφικός αέρας = 20%

Η πιο πάνω αναλογία του εδαφικού αέρα και του εδαφικού διαλύματος μεταβάλλεται σε ένα συγκεκριμένο έδαφος, όμως σε συνθήκες ικανοποιητικές για τη ανάπτυξη των φυτών οι όγκοι τους περίπου είναι ίσοι [166]. Τα ανόργανα περιεχόμενα συστατικά είναι μικρά τεμαχίδια και ταξινομούνται σε τέσσερις κατηγορίες κλασμάτων ανάλογα με το μέγεθος και το εμβαδόν της επιφάνειας όπως φαίνεται στον πίνακα 4.2.

**Πίνακας 4.2.** Χαρακτηριστικά των ανόργανων συστατικών του εδάφους [151].

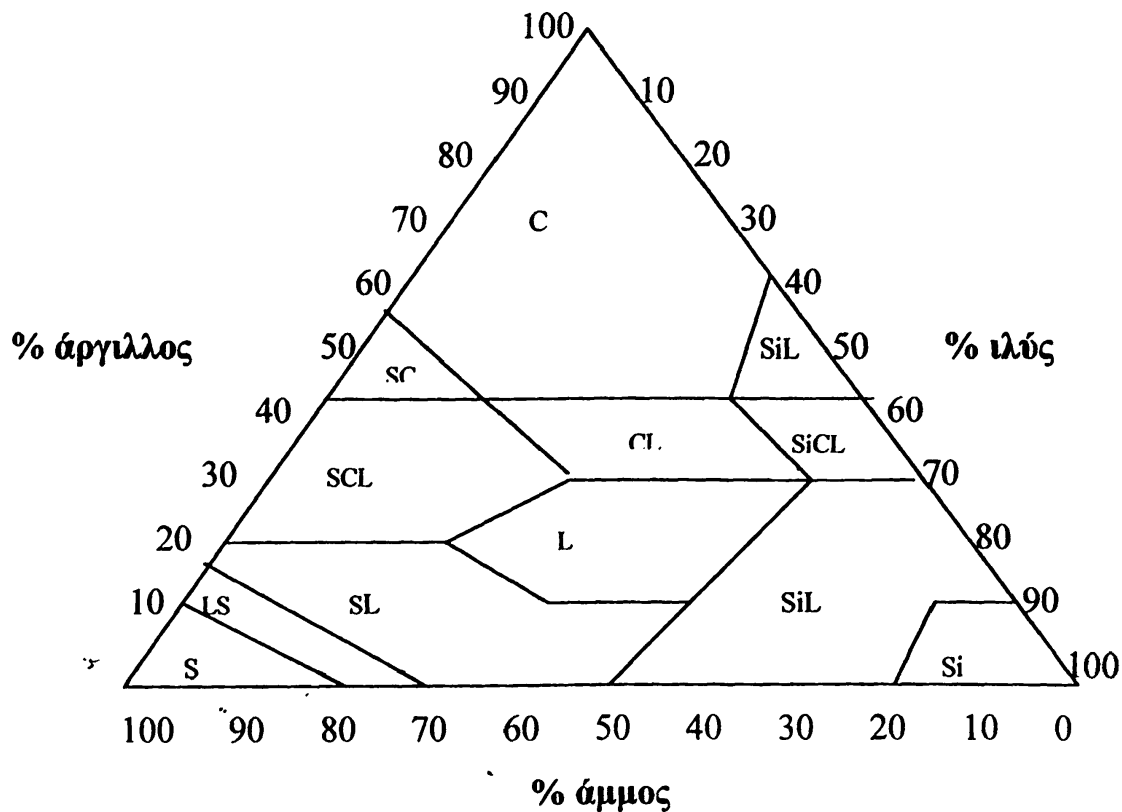
Κλάσμα εδάφους	Περιοχή διαστάσεων (mm)	Μέσο εμβαδόν επιφάνειας (m <sup>2</sup> /g)
Χαλίκια	2,00 – 1,00	0,1
Άμμος	1,00 – 0,05	1,0
Ίλύς	0,05 – 0,002	4,5
Αργίλλος	< 0,002	115,0

Το σύνολο των κλασμάτων άμμου, ιλύος και αργίλλου με διαστάσεις μικρότερες των 2 mm ονομάζεται λεπτή γη. Αν και η διάκριση των κλασμάτων αυτών βασίζεται στο μέγεθος των κόκκων τους, αυτά έχουν διαφορετική προέλευση. Η άμμος και η ιλύς είναι θραύσματα πετρωμάτων και κρύσταλλοι πρωτογενών ορυκτών, ενώ η άργιλλος αποτελείται από μια ποικιλία κρυσταλλικών δευτερογενών πυριτικών ορυκτών και κρυσταλλικών ή άμορφων οξειδίων με φυλλόμορφες διαμορφώσεις [144]. Η άμμος και η ιλύς είναι σχετικά αδρανή συστατικά, αλλά τα τεμαχίδια της άργιλλου που έχουν σχήμα πλακοειδές και κάποτε ραβδόμορφου και μικρού μεγέθους, είναι ικανά να προκαλέσουν σχηματισμό κολλοειδών υδατικών διαλυμάτων και αποτελούν το φυσικοχημικά ενεργό ανόργανο συστατικό του εδάφους. Στην παρουσία των κολλοειδών συστατικών του εδάφους οφείλονται οι σημαντικότερες ιδιότητες ενός εδάφους, όπως η ικανότητα να προσροφά νερό, να αποκτά δομή συσσωματωμάτων, να

διογκώνεται, να συρρικνώνεται και να υπόκειται σε θρόμβωση και διασπορά, όπως επίσης και η ιδιότητα να προσροφά και να συγκρατεί ιόντα τα οποία είναι δυνατόν να ανταλλάσσονται με άλλα ιόντα του εδαφικού περιβάλλοντος [166].

Το σχήμα των σωματιδίων της άμμου ποικίλλει από ακανόνιστο σφαιροειδές, γωνιώδες μέχρι και πλακοειδές. Οι κόκκοι της ιλύος διαφέρουν από τους κόκκους της άμμου κυρίως ως προς το ότι είναι μικροτέρων διαστάσεων, ενώ εμφανίζουν σε μερικές περιπτώσεις και μία μικρή ικανότητα προσροφήσεως κατιόντων.

Τα εδάφη ανάλογα με τα ποσοστά άμμου, ιλύος και αργίλλου τα οποία περιέχουν και τα οποία προσδιορίζονται με την μηχανική ανάλυση, κατατάσσονται σε μια σειρά κατηγοριών μηχανικής σύστασης. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος με τον οποίο γίνεται η κατάταξη αυτή, είναι με την χρησιμοποίηση του συστήματος τριγωνικών συντεταγμένων (σχήμα 4.3) [166, 168].



**Σχήμα 4.3.** Διάγραμμα μηχανικής σύστασης με το σύστημα τριγωνικών συντεταγμένων

\*Άμμος=2,0-0,05mm, Άργιλος=0,05-0,002mm, Πηλός <0,002mm.



Με το σύστημα αυτό είναι δυνατή η κατάταξη των εδαφών σε μία από τις 12 συνολικά κατηγορίες μηχανικής σύστασης. Οι 12 αυτές κατηγορίες συχνά κατατάσσονται σε τρεις μεγαλύτερες ομάδες ως ακολούθως :

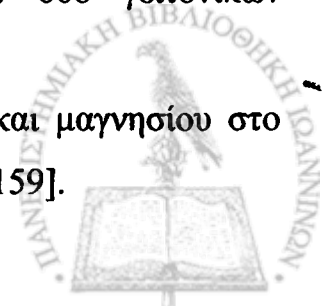
- Την ομάδα των αμμωδών (ή αδρομερών ή ελαφρών) εδαφών που περιλαμβάνει τις κατηγορίες αμμώδη και πηλλοαμμώδη.
- Την ομάδα των πηλωδών (ή μέσης συστάσεως) εδαφών που περιλαμβάνει τις κατηγορίες αμμοπηλώδη, πηλώδη, ιλοπηλώδη, αργιλλοπηλώδη, αμμοαργιλλοπηλώδη και ιλοαργιλλοπηλώδη.
- Την ομάδα των αργιλλωδών (ή βαρέων) εδαφών που περιλαμβάνει τις κατηγορίες αμμοαργιλλώδη, ιλοαργιλλώδη και αργιλλώδη.

Οι παραπάνω 12 χαρακτηρισμοί μηχανικής σύστασης περιγράφουν ικανοποιητικά την συμπεριφορά του εδάφους από πλευράς φυσικών κυρίως αλλά και μερικών χημικών ιδιοτήτων.

#### 4.6.2. Ορυκτά και μεταλλικά συστατικά του εδάφους

Από τα σωματίδια του εδάφους την μεγαλύτερη επίδραση στην παραμονή των φυτοφαρμάκων στο έδαφος παρουσιάζουν τα κολλοειδή σωματίδια της αργίλλου που έχουν την μεγαλύτερη επιφάνεια. Τα δευτερογενή αυτά υλικά που χαρακτηρίζονται ως πυριτικοί άργιλλοι αποτελούνται από ένα μίγμα ορυκτών υλικών, έχουν φυλλόμορφο κρυσταλλικό πλέγμα το οποίο συγκροτείται από διάφορα ένυδρα τετράεδρα πυριτίου, οκτάεδρα αργιλίου, οξειδία καθώς και από γραμμικές πυριτικές διαμορφώσεις των οποίων οι κρύσταλλοι διαμορφώνονται από δύο βασικές μονάδες, ήτοι:

- Ένα απεριόριστο δύο διαστάσεων φύλλο πυριτικών τετραέδρων των οποίων τα τρία βασικά άτομα οξυγόνου μοιράζονται μεταξύ των δύο γειτονικών τετραέδρων και
- Ένα απεριόριστο φυλλοειδές πλέγμα οκταέδρων αργιλίου και μαγνησίου στο οποίο τα άτομα Al και Mg είναι συνδεδεμένα με υδροξύλια [159].



Στον πίνακα 4.3. δίνονται οι κυριότερες ομάδες των αργίλιοπυριτικών ορυκτών της αργίλου καθώς και διάφορα σημαντικά χαρακτηριστικά τους όπως η ειδική επιφάνεια, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και ο τύπος της κρυσταλλικής μορφής τους.

Ο συνδυασμός των τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων σε αναλογίες 1:1 και 2:1 συνθέτουν την πλειονότητα των αργίλλοπυριτικών φυλλόμορφων υλικών.

Στο τετραεδρικό φύλλο τα άτομα του πυριτίου βρίσκονται στο κέντρο τετραέδρου του οποίου οι κορυφές καταλαμβάνονται από άτομα οξυγόνου, εκ των οποίων τα τρία από τα τέσσερα αυτά άτομα του κάθε τετραέδρου μοιράζονται με γειτονικά τετράεδρα, ενώ το τέταρτο άτομο οξυγόνου προεξέχει προς την ίδια πλευρά του επιπέδου που ορίζουν τα άλλα τρία άτομα οξυγόνου.

**Πίνακας 4.3.** Χαρακτηριστικά κρυσταλλικών αργίλιοπυριτικών ορυκτών της αργίλου

Όνομα ορυκτού	Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (meq/100 g)	Τύπος κρυσταλλικής Δομής
-Βερμικουλίτης	600 – 800	100 – 150	2:1
-Μοντμοριλλονίτης	600 – 800	80 – 150	2:1
-Ιλλίτης	65 – 100	10 – 40	2:1
-Χλωρίτης	25 – 40	16 – 40	2:2
-Καολινίτης	7 – 30	3 – 15	1:1
-Κολλοειδή Οργ.Υλης	500 – 800	200 – 400	-
-Οξείδια και υδροξείδια	100 – 800	2 – 6	-

Στο οκταεδρικό φύλλο τα άτομα του αργιλίου ή του μαγνησίου βρίσκονται στο κέντρο οκταέδρου του οποίου οι κορυφές καταλαμβάνονται από άτομα οξυγόνου ή ομάδες υδροξυλίου. Τα οκτάεδρα αργιλίου διατάσσονται με τέτοιο τρόπο ώστε τα παρακείμενα οκτάεδρα να έχουν κοινά τρία υδροξύλια. Τα άτομα οξυγόνου

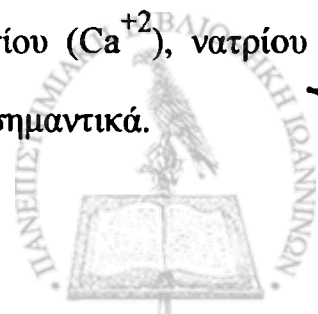
μοιράζονται με γειτονικά οκτάεδρα με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός στρώματος τετραέδρων.

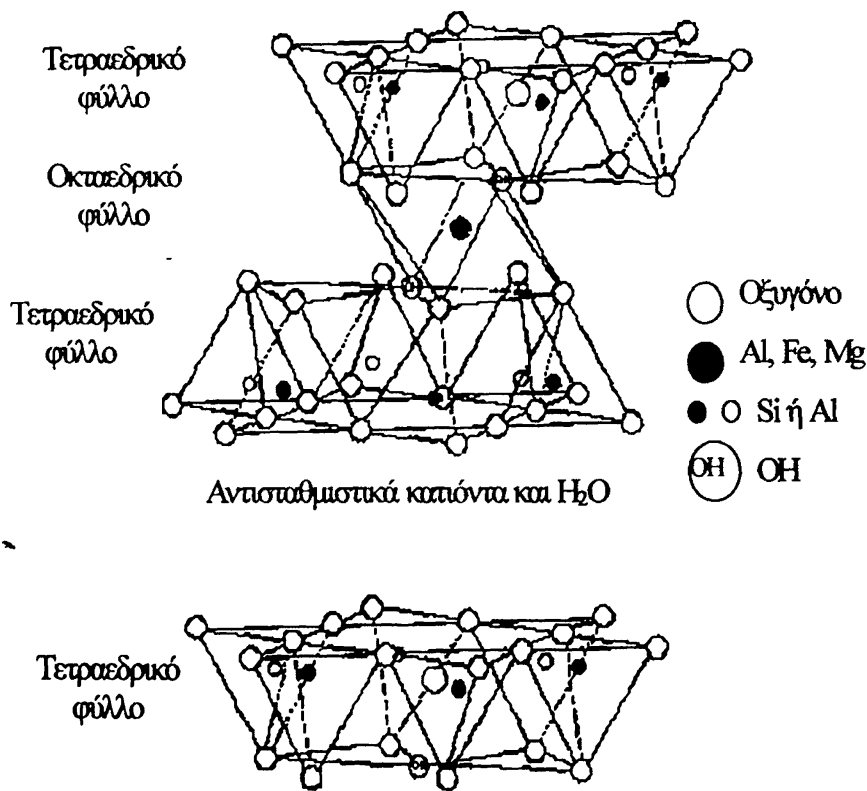
Σύμφωνα με τη δομή των φυλλόμορφων αργιλλοπυριτικών υλικών τα άτομα του οξυγόνου είναι τοποθετημένα μεταξύ ενός τετραέδρου και δύο αργιλλικών οκταέδρων ή μεταξύ ενός τετραέδρου και τριών μαγνησιακών οκταέδρων.

Όταν η δομή των φυλλόμορφων αργίλλων προέρχεται από συνδυασμό ενός τετραεδρικού και ενός οκταεδρικού φύλλου σχηματίζοντας μεταξύ τους αλληπάλληλες στοιβάδες, αυτά ονομάζονται φυλλόμορφα υλικά τύπου 1:1 με χαρακτηριστικό παράδειγμα τον καολλινίτη. Οι στοιβάδες αυτές συγκρατούνται μαζί με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των γειτονικών περιφερειακών ομάδων οξυγόνου και υδροξυλίων. Οι δεσμοί αυτοί μεταξύ των γειτονικών γραμμικών φύλλων δεν διαφέρουν σημαντικά από τους δεσμούς που αναπτύσσονται στο εσωτερικό του πλέγματος με αποτέλεσμα να διατηρούνται οι διαστάσεις των δομικών μονάδων.

Στους πυριτικούς αργίλλους όπου ο λόγος μεταξύ των τετραέδρων και οκταέδρων είναι 2:1, το οκταεδρικό φύλλο βρίσκεται μεταξύ δύο τετραεδρικών φύλλων (σχήμα 4.4). Ο τύπος 2:1 χαρακτηρίζει τα ορυκτά των βερμικουλιτών, των μοντμοριλλονιτών και των μαρμαρυγιών, ενώ οι αργιλλικές γραμμικές μονάδες που σχηματίζονται συγκρατούνται μαζί με δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των γειτονικών ατόμων οξυγόνου. Οι σχηματιζόμενες αυτές στοιβάδες των φύλλων διαχωρίζονται εύκολα από τα μόρια του νερού και έτσι έχουν την ιδιότητα να διαστέλλονται και να συστέλλονται σε συνθήκες υγρασίας και ξηρασίας αντίστοιχα.

Κατά τον σχηματισμό των κρυσταλλικών φύλλων τα τετράεδρα δεν περιλαμβάνουν μόνο άτομα του πυριτίου ή του αργιλίου και μαγνησίου. Τα άτομα του αργιλίου ( $Al^{+3}$ ) μπορούν να αντικατασταθούν από μερικά τετράεδρα ατόμων πυριτίου ( $Si^{+4}$ ), μαγνησίου ( $Mg^{+2}$ ), σιδήρου ( $Fe^{+2}$ ), ασβεστίου ( $Ca^{+2}$ ), νατρίου ( $Na^{+}$ ) και άλλων ατόμων των οποίων το μέγεθος δεν διαφέρει σημαντικά.





**Σχήμα 4.4.** Η δομή του μοντμοριλλονίτη [144]

Αυτή η ισόμορφη αντικατάσταση των βασικών ιόντων από ιόντα με διαφορετικό σθένος έχει σαν αποτέλεσμα την έλλειψη θετικού φορτίου και την φόρτιση εξωτερικά των κρυσταλλικών πλεγμάτων με αρνητικό φορτίο. Το αρνητικό φορτίο αντισταθμίζεται με κατακράτηση κατιόντων συνήθως  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{K}^+$  με ιονικούς δεσμούς στον χώρο ανάμεσα στα αργιλλοπυριτικά φύλλα. Αυτά τα προσροφημένα κατιόντα είναι δυνατόν να αντικατασταθούν από χημικώς ισοδύναμα ποσά άλλων κατιόντων, φαινόμενο γνωστό ως *ιονική ανταλλαγή* (base exchange), η οποία εξαρτάται από την φύση του αντικατασταθέντος κατιόντος καθώς και από το μέγεθος και την κατανομή του φορτίου του. Αυτά τα κατιόντα που έχουν την δυνατότητα ανταλλαγής ονομάζονται *ανταλλάξιμα κατιόντα*. Το συνολικό ποσό των ανταλλάξιμων κατιόντων που μπορούν να προσροφήσουν τα ανόργανα (άργιλλος) και τα οργανικά (χούμος) κolloειδή του εδάφους ονομάζεται *Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων* (cation exchange capacity, C.E.C.). Μία άλλη χρήσιμη

παράμετρος του εδάφους είναι ο *βαθμός κορεσμού υπό βάσεων* (base saturation) που ορίζεται ως το ποσοστό της C.E.C. το οποίο είναι εξουδετερωμένο από από μεταλλικά κατιόντα (συνήθως  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$ ). Το υπόλοιπο είναι εξουδετερωμένο από ιόντα  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  και άλλων πολυ-υδροξυλιωμένων ιόντων του αργιλίου.

Εκτός της C.E.C. που είναι αποτέλεσμα της ισόμορφης αντικατάστασης των κατιόντων, ηλεκτρικά φορτία αναπτύσσονται και στις γωνίες των κρυστάλλων από τις θραύσεις των δεσμών. Αυτά τα φορτία είναι θετικά ή αρνητικά και συνεισφέρουν στην ικανότητα ανταλλαγής των ορυκτών αργίλλων. Τα αρνητικά φορτία είναι αποτέλεσμα της παρουσίας των υδροξυλικών ομάδων - και επηρεάζονται εύκολα από τις αλλαγές του pH, ενώ τα κανονικά φορτία που οφείλονται στον ισόμορφο σχηματισμό επηρεάζονται λιγότερο [169]. Στους πυριτικούς αργίλλους τύπου 1:1 τα κατιόντα ανταλλαγής προσροφούνται μόνο στην εξωτερική επιφάνεια, ενώ στους αργίλλους τύπου 2:1 προσροφούνται ακόμη και στις εσωτερικές επιφάνειες μεταξύ των τετραεδρικών φύλλων όπου είναι δυνατόν να προσροφούνται και τα μόρια του νερού με αποτέλεσμα τη διόγκωση του ορυκτού [170].

#### **4.6.3. Προσροφητικές ιδιότητες των ανόργανων κολλοειδών του εδάφους**

Όλα τα εδάφη έχουν προσροφητικές ιδιότητες και αυτό οφείλεται όπως έχει προαναφερθεί στην ύπαρξη των κολλοειδών σωματιδίων της αργίλου που έχουν την ιδιότητα να προσροφούν ιόντα από το περιβάλλον εδαφικό διάλυμα, τα οποία στην συνέχεια μπορούν να αντικατασταθούν από χημικά ισοδύναμα ποσά άλλων κατιόντων.

Στην πρώτη κατηγορία των σημαντικότερων πυριτικών αργίλων από πλευράς προσρόφησης των οργανικών ενώσεων (ρυπαντών) είναι οι βερμικουλίτες, οι μοντμοριλλονίτες οι ιλλίτες και λιγότερο οι καολινίτες. Οι προσροφητικές τους ιδιότητες διαφέρουν χωρίς να ισχύει κάποιος γενικός κανόνας [171]. Η προσρόφηση των οργανικών φυτοφαρμάκων λαμβάνει χώρα κυρίως στην εξωτερική επιφάνεια

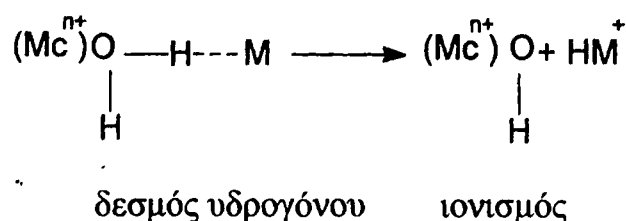
των σωματιδίων των αργίλλων και λιγότερο στο μεσοδιάστημα μεταξύ των φύλλων. Οι ισόθερμες τύπου S που παρατηρούνται συχνά κατά την προσρόφηση φυτοφαρμάκων σε μοντμοριλλονίτες οφείλονται στην προσρόφηση τους στην εξωτερική επιφάνεια και ειδικότερα στα άκρα του πλέγματος.

Τα οργανικά μόρια εκτός της προσρόφησής τους στις επιφάνειες των αργίλλων η οπρία οφείλεται κυρίως στα ανταλλάξιμα κατιόντα, μπορούν να προσροφηθούν μέσω αλληλεπιδράσεων με τις ομάδες  $\text{OH}^-$  στα άκρα του πλέγματος.

Τα ανταλλάξιμα κατιόντα των πυριτικών αργίλλων συμμετέχουν στην προσρόφηση των οργανικών μορίων με δύο τρόπους :

- Ανταγωνιζόμενα με τα οργανικά κατιόντα για αρνητικά φορτία με αποτέλεσμα να συμπεριφέρονται ως προσροφητικές θέσεις
- Η προσρόφηση των μη ιονισμένων μορίων οφείλεται κυρίως σε αλληλεπιδράσεις με τα ανταλλάξιμα κατιόντα.

Τα ανταλλάξιμα κατιόντα μπορούν να συμμετέχουν σε δεσμούς με οργανικά μόρια είτε απ'ευθείας, μέσω αλληλεπιδράσεων διπόλου-κατιόντος με δεσμούς ένταξης, είτε έμμεσα με δεσμούς υδρογόνου της ενυδατωμένης μορφής τους. Τα μόρια του νερού πολώνονται ισχυρά στο ηλεκτρικό πεδίο του κατιόντος με αποτέλεσμα την πιθανή διάστασή τους η οποία επιτρέπει την πρωτονίωση των οργανικών μορίων [172]. Ο μηχανισμός των παραπάνω αλληλεπιδράσεων φαίνεται στο παρακάτω σχήμα :



όπου :

- M = οργανικό μόριο
- Mc = Μεταλλικό κατιόν





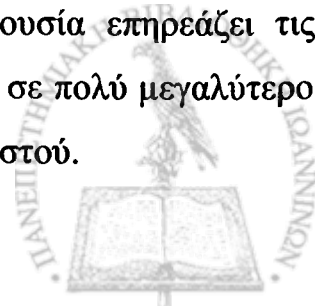
Στη δεύτερη κατηγορία των ορυκτών της αργίλου περιλαμβάνονται κυρίως οξειδία και υδροξειδία αργιλίου ( $Al^{3+}$ ) και σιδήρου ( $Fe^{3+}$ ) τα οποία βρίσκονται είτε ελεύθερα στο εδαφικό διάλυμα είτε σαν επικαλύψεις των αργιλοπυριτικών ορυκτών [25]. Η κρυσταλλική μορφή τους εμφανίζει μικρότερη προσροφητική ικανότητα στα περισσότερα φυτοφάρμακα σε σχέση με την άμορφη, ενώ το ηλεκτρικό τους φορτίο αυξάνει όσο μειώνεται το pH του εδάφους. Επομένως η συμβολή τους στην προσρόφηση είναι σημαντική μόνο στην περίπτωση των ανιονικών φυτοφαρμάκων και κυρίως σε όξινα pH.

Η προσρόφηση των ανιονικών οργανικών μορίων σε καθαρές αργίλους είναι γενικά ασθενής [173]. Τέλος ενώ τα περισσότερα ιονισμένα οργανικά μόρια μπορούν να προσροφηθούν στις επιφάνειες των αργίλων δεν συμβαίνει το ίδιο με τις υδρόφοβες ενώσεις [174].

#### 4.6.4 Περιεχόμενη οργανική ύλη του εδάφους – Προσροφητικές ιδιότητες

Τα εδάφη περιέχουν εκτός από τα ανόργανα ορυκτά συστατικά και ένα πλήθος δυσδιάλυτων οργανικών ενώσεων το οποίο αποτελείται από πρόσφατα φυτικά και ζωϊκά υπολείμματα τα οποία έχουν ήδη υποστεί κάποια διάσπαση και από ένα μεγάλο αριθμό χουμικών υλικών μη αποικοδομήσιμων περαιτέρω. Τα χουμικά αυτά υλικά στο σύνολό τους αποτελούν το οργανικό κλάσμα του εδάφους που καλείται *χούμος*, το οποίο δεν είναι απλά το κλάσμα των οργανικών υπολειμμάτων που παρέμεινε αναλλοίωτο ή ελαφρά μόνο αλλοιωμένο από τις χημικές διασπάσεις, αλλά συγχρόνως είναι και προϊόν συνθέσεων οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο έδαφος [166].

Τα περισσότερα κοινά ανόργανα εδάφη περιέχουν μικρό ποσοστό οργανικής ουσίας που για τα γεωργικά εδάφη της χώρας μας είναι μικρότερο του 2 %. Παρά την παρουσία της σε τόσο χαμηλά ποσοστά, η οργανική ουσία επηρεάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες και την παραγωγικότητα των εδαφών σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από ότι θα ανέμενε κανείς εξαιτίας του μικρού της ποσοστού.



Σημαντικό μέρος της οργανικής ύλης του εδάφους αποτελούν οι ζώντες οργανισμοί (διάφορα μακρο- και μικροσκοπικά ζώα, μύκητες, ακτινομύκητες, βακτήρια και φύκη). Ο σπουδαιότερος ρόλος αυτών των μικροοργανισμών είναι η διάσπαση των φυτικών και ζωικών ιστών σε πιο απλές ενώσεις και η σύνθεση άλλων ουσιών που σχηματίζουν τον χούμο. Επιπλέον συμμετέχουν στο σχηματισμό και άλλων ενώσεων απαραίτητων για τη θρέψη των φυτών ή ενδιάμεσων προϊόντων που δρουν βελτιωτικά στις ιδιότητες των εδαφών.

Η οργανική ύλη των εδαφών διακρίνεται σε δύο κύριες ομάδες υλικών. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει προϊόντα που προέρχονται από αποσυνθέσεις φυτών και ζωικών ιστών και αποτελείται από διάφορες αζωτούχες και μη οργανικές ενώσεις που ανήκουν στις χημικές ομάδες των ενζύμων, πρωτεϊνών, υδρογονανθράκων, οργανικών οξέων, σακχάρων, λιπών, κηρών, ρητινών, χρωστικών βιταμινών, αντιβιοτικών και ορμονών. Αυτές οι ενώσεις αποτελούν περίπου το 10-15 % της ολικής οργανικής ύλης των εδαφών. Η δεύτερη ομάδα αποτελεί το 85-90 % περίπου του εδαφικού χούμου και περιλαμβάνει διάφορα χουμικά οξέα τα οποία έχουν διαφορετικές διαλυτότητες στο νερό ανάλογα με την ομάδα στην οποία ανήκουν. Το 1/3 περίπου του χούμου απομακρύνεται από το έδαφος με εκχύλιση με αλκάλια. Μετά την ουδετεροποίηση των αλκαλικών εκχυλισμάτων τα χουμικά οξέα καταβυθίζονται και παραμένουν στο διάλυμα τα πολυμερή φουλβικά οξέα. Το κλάσμα της οργανικής ύλης που δεν εκχυλίζεται με αλκάλια καλείται *χουμίνη*. Είναι ένα ετερογενές χημικό κλάσμα και αποτελείται από μη φορτισμένα σχετικά οργανικά υλικά, που είναι όμως χουμοποιημένα [175].

Τα χουμικά οξέα είναι συνήθως πολυμερισμένες αρωματικές ενώσεις αλλά η έκταση της αρωματικότητας των αρχικών μορίων δεν είναι πλήρως γνωστή. Ομάδες που εμφανίζονται στη δομή των πολυμερών είναι κυρίως καρβοξύλια, φαινόλες, αλκοολικά υδροξύλια, καρβονύλια και μεθοξυ-ομάδες. Τα χουμικά οξέα μετά την απομάκρυνση των ανόργανων υλικών, των υδατανθράκων και των αζωτούχων ενώσεων είναι ένα ετερογενές κλάσμα με αρκετά πολύπλοκη μορφή [176].



Τα χουμικά υλικά σε πολλά εδάφη είναι συνδεδεμένα με τα ανόργανα υλικά κυρίως της αργίλλου σε μορφή οργανομεταλλικών συμπλόκων [167] και είναι το κλάσμα της οργανικής ύλης του εδάφους που έχει τη μεγαλύτερη σπουδαιότητα ως προσροφητικό των οργανικών μορίων.

Γενικά η προσροφητική ικανότητα της οργανικής ύλης είναι πολύ μεγαλύτερη και πολλές φορές πολλαπλάσια από εκείνη των ανόργανων. Αυτό οφείλεται κυρίως στη μεγαλύτερη ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (CEC) που έχει η οργανική ουσία (200 meq/100 g) σε σχέση με τα άλλα κολλοειδή, αλλά και στη μεγάλη ειδική επιφάνεια, η οποία είναι της τάξης του μοντμοριλλονίτη. Οι πιθανοί μηχανισμοί και οι δεσμοί με τους οποίους προσροφούνται οι διάφορες κατηγορίες φυτοφαρμάκων από την οργανική ουσία είναι η ιονική ανταλλαγή, μηχανισμοί μεταφοράς φορτίου, δεσμοί υδρογόνου και δυνάμεις London-Van Der Waals [177].

Η οργανική ουσία είναι ο σπουδαιότερος παράγοντας κυρίως στην περίπτωση της προσρόφησης στο έδαφος των μη ιονιζόμενων φυτοφαρμάκων, των ασθενών οξέων (σε χαμηλό pH) και των ασθενών βάσεων (σε pH > 5,5). Σημαντικός επίσης είναι ο ρόλος της και στην προσρόφηση των ιονιζόμενων ζιζανιοκτόνων (και ειδικά των κατιονικών), αλλά μικρότερος σε σχέση με εκείνο των ανόργανων κολλοειδών και ειδικά του μοντμοριλλονίτη.

Η προσροφητική ικανότητα της οργανικής ουσίας στα διάφορα φυτοφάρμακα εξαρτάται εκτός από την ποσότητα της στο έδαφος και από την χημική της σύσταση (ύπαρξη ομάδων -COOH, -OH, φαινολικά, -C=O, -OCH<sub>3</sub>), καθώς και από το pH του εδάφους. Έτσι είναι δυνατόν εδάφη με ίδιο pH και ίδια περιεκτικότητα σε οργανική ουσία ή εδάφη με ίδια περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και διαφορετικό pH να έχουν διαφορετική προσροφητική ικανότητα [25].



## 4.7. Πειραματικό μέρος

### 4.7.1. Επιλογή εδαφικών δειγμάτων – Προέλευση και σύσταση

Για τη μελέτη προσρόφησης συλλέχθηκαν δείγματα εδάφους από 13 αντιπροσωπευτικά μέρη της Ελλάδος με διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Τα δείγματα αυτά αφού ξηράνθηκαν και λειοτριβήθηκαν, πέρασαν από κόσκινο διαμέτρου 2 mm και αναλύθηκαν στο εργαστήριο όπως περιγράφεται παρακάτω για τον προσδιορισμό της οργανικής ουσίας, τη μηχανική και φυσικοχημική τους σύσταση.

Η επιλογή των εδαφοδειγμάτων βασίστηκε στα εξής βασικά κριτήρια :

- Ποσοστό περιεχόμενης οργανικής ουσίας,
- Χαρακτηριστικά μηχανικής σύστασης,
- Γεωγραφικό διαμέρισμα προέλευσης.

Η μηχανική σύσταση, το pH και η περιεχόμενη οργανική ουσία των 13 εδαφοδειγμάτων καθώς και η προέλευση τους δίνεται στον πίνακα 4.4.

Με βάση τα αποτελέσματα των αναλύσεων και την περιεχόμενη οργανική ύλη επιλέχθηκαν 5 από τα 13 δείγματα εδαφών, τα οποία είναι αντιπροσωπευτικά στον Ελλαδικό χώρο, ενώ ένα δείγμα προέρχεται από τη Γερμανία. Για τα δείγματα αυτά έγινε ανάλυση και των υπόλοιπων φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, τα αποτελέσματα των οποίων δίνονται σε επόμενες παραγράφους.



**Πίνακας 4.4.** Μηχανική σύσταση και λοιπά χαρακτηριστικά 13 εδαφικών δειγμάτων

α/α	Περιοχή Δείγματος	Οργανική ουσία %	pH	Μηχανική σύσταση			Εδαφικός Χαρακτηρισμός
				Άμμος %	Άργιλλος %	Ίλύς %	
No 1	Πρέβεζα	0,48	7,2	42,68	33,32	24	SCL
No 2	Οργανικό Α, Πρέβεζας	11,2	6,5	70,68	11,32	18	SL
No 3	Κατσικάς, Ιωαννίνων	1,94	6,2	24,00	41,22	34,78	C
No 4	Τύρφη Περιβλέπτου, Ιωαννίνων	13,26	6,7	36,68	5,32	58	SL
No 5	Οργανικό Β, Πρέβεζας	5,83	6,4	72,68	7,32	20	SL
No 6	Δρέπανο, Κοζάνης	0,57	7,2	18,68	49,32	32	C
No 7	Πηνειάδα, Λάρισας	0,64	7,2	66,68	9,32	24	SL
No 8	Ν. Μάλγαρα, Κάμτσι	4,45	7,9	50,68	17,32	32	L
No 9	Ν.Μάλγαρα, Λουδίας	2,25	7,1	30,68	18,32	50	L-SL
No10	Ν.Μάλγαρα, Αχλαδιά	1,74	7,0	30,68	23,32	46	L
No11	Ν.Μάλγαρα Ζάτφορο	1,81	6,8	32,68	17,32	50	L-SL
No12	Ορεστιάδα, Έβρου	0,90	7,3	22,68	35,32	46	CL
No13	Freising, Γερμανίας	10,4	7,1	36,68	21,32	42	L



## 4.7.2. Ανάλυση φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των εδαφοδειγμάτων

### 4.7.2.1. Προσδιορισμός μηχανικής σύστασης

Για τον προσδιορισμό της μηχανικής σύστασης ακολουθήθηκαν τα εξής κύρια στάδια :

- Διαμερισμός με μηχανικά μέσα των συσσωματωμάτων του δείγματος.
- Απομάκρυνση με κοσκίνισμα των λίθων και χαλικιών με διαστάσεις μεγαλύτερες των 2 mm.
- Μέτρηση των ποσοστών των κόκκων μικρότερων διαμέτρων, η οποία πραγματοποιείται με δειγματοληψία με σιφόνιο, κατά ορισμένα χρονικά διαστήματα και από διάφορα βάθη, μιας στήλης του αιωρήματος στην οποία διαφορετικής διαμέτρου κόκκοι καθιζάνουν με διαφορετική ταχύτητα.
- Στη συνέχεια υπολογίστηκε στα λαμβανόμενα δείγματα η περιεκτικότητα τους σε στερεά συστατικά ( Διεθνής Μέθοδος του Σιφωνίου). Τα βάθη και οι χρόνοι δειγματοληψίας υπολογίστηκαν με τον τύπο του Stokes :

$$v = \frac{2 (d_p - d) g}{9 \eta} r^2$$

όπου :

- $v$  = ταχύτητα καθίζησης εδαφικών κόκκων ( $\text{cm sec}^{-1}$ ),
- $d_p$  = πυκνότητα εδαφικών κόκκων ( $\text{g cm}^{-3}$ ). Στους υπολογισμούς λαμβάνεται ως τιμή το  $2,65 \text{ g cm}^{-3}$ ,
- $r$  = ακτίνα εδαφικών κόκκων εντός υγρού (cm),
- $d$  = πυκνότητα υγρού ( $\text{g cm}^{-3}$ ),
- $\eta$  = ιξώδες (poises),
- $g$  = επιτάχυνση βαρύτητας ( $\text{cm sec}^{-2}$ ).

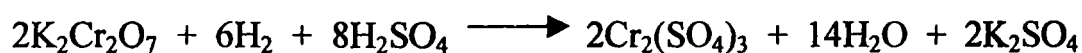
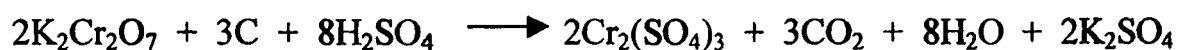
Με την ανωτέρω μέθοδο του σιφωνίου μπορεί να προσδιοριστούν τα κατά βάρος ποσοστά των κλασμάτων μηχανικής σύστασης (άμμος, ιλύς, άργιλλος), αρκεί να προσαρμοστεί καταλλήλως το βάθος και ο χρόνος δειγματοληψίας του



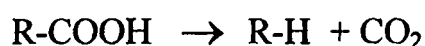
εδαφικού αιωρήματος. Με βάση τα αποτελέσματα της μηχανικής σύστασης με τη μέθοδο του σιφωνίου γίνεται η κατάταξη των εδαφών με το σύστημα των τριγωνικών συντεταγμένων (σχήμα 4.3).

#### 4.7.2.2. Προσδιορισμός της οργανικής ουσίας

Ο προσδιορισμός της οργανικής ουσίας ενός εδάφους έγινε με τη μέθοδο της υγρής καύσης (μέθοδος Walkey black). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην οξειδωτική δράση του διχρωμικού καλίου παρουσία θειικού οξέος. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την επίδραση του διχρωμικού καλίου στον άνθρακα της οργανικής ύλης του εδάφους είναι οι εξής :



Η περίσσεια του  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  προσδιορίζεται ογκομετρικά με διάλυμα  $\text{FeSO}_4$  ή  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ . Η ποσότητα του  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  καταναλώνεται για την οξείδωση του υδρογόνου των οργανικών ενώσεων, επομένως το υδρογόνο υπολογίζεται ως οργανικός άνθρακας. Πολλές όμως ενώσεις στην οργανική ύλη του εδάφους βρίσκονται με την μορφή καρβοξυλιακών και καρβονυλιακών ομάδων. Η ύπαρξη αυτών των ομάδων έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωση ελαττωμένης ποσότητας  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  σύμφωνα με την αντίδραση που λαμβάνει χώρα παρουσία οξέος:



Με βάση τα παραπάνω η μέθοδος δέχεται ότι υπάρχει ισορροπία μεταξύ της αυξημένης κατανάλωσης  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  λόγω οξείδωσης του υδρογόνου των ενώσεων της οργανικής ύλης του εδάφους και της απώλειας μέρους του περιεχόμενου άνθρακα υπό μορφή  $\text{CO}_2$ , που προέρχεται από τα καρβοξύλια των οργανικών ενώσεων.



Η πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό της οργανικής ουσίας περιλαμβάνει τα εξής βήματα :

- Ποσότητα 0,5 g εδάφους φέρονται σε κωνική φιάλη των 500 ml.
  - Προστίθενται 10 ml δ/τος  $K_2Cr_2O_7$  1N με συνεχή ανάδευση και στην συνέχεια 20 ml  $H_2SO_4$  (99%) συνεχίζοντας την ανάδευση για άλλα 30 sec.
  - Το μίγμα αφήνεται για λίγο να ηρεμήσει, στην συνέχεια προστίθενται 200 ml απεσταγμένο νερό, 10 ml πυκνό  $H_3PO_4$  και 0,2 g NaF και αφήνεται να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος.
  - Προστίθεται τέλος 1-2 ml δείκτης διφαινυλαμίνης.
  - Σε δεύτερη φάση ακολουθείται η ίδια διαδικασία χωρίς να προστεθεί έδαφος (λευκός προσδιορισμός).
  - Το μίγμα ογκομετρείται με διάλυμα  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  0,5 N αρχίζοντας από την φιάλη του λευκού προσδιορισμού. Το σημείο εξουδετέρωσης προσδιορίζεται στο σημείο αλλαγής του χρώματος από βαθύ μπλε σε πράσινο.
  - Αν  $T'$  τα ml του διαλύματος 0,5 N  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  που καταναλώθηκαν για την τιτλοδότηση του εδάφους και
  - $T$  τα ml για το λευκό και  $B$  το βάρος του δείγματος τότε η περιεχόμενη οργανική ύλη υπολογίζεται από την σχέση :
- **Ολική Οργανική ουσία (%) =  $(T - T') \times N \times 0,67/B$**

#### 4.7.2.3. Λοιποί φυσικοχημικοί προσδιορισμοί

Επιπλέον των παραπάνω αναλύσεων, στα πέντε επιλεγμένα δείγματα εδάφους προσδιορίστηκαν τα επίπεδα των περιεχόμενων κατιόντων Ca, Mg, K, Na και το  $CaCO_3$ , ο περιεχόμενος φώσφορος, τα ανταλλάξιμα κατιόντα και η ηλεκτρική αγωγιμότητα EC. Τα αποτελέσματα των παραπάνω αναλύσεων δίδονται στον Πίνακα 4.5.(α, β).





**Πίνακας 4.5 (α).** Μηχανική σύσταση και φυσικοχημικοί προσδιορισμοί των πέντε εδαφικών δειγμάτων.

Προέλευση Δείγματος	Χαρακτηρισμός	Οργ. Ύλη (%)	pH	CaCO <sub>3</sub> (%)	Υδατοδιαλυτά κατιόντα (ppm)			
					Ca	Mg	K	Na
1.Πρέβεζα	SCL	0,48	7,20	0,62	264,5	31,0	7,2	34,2
2.Ορεστιάδα, Έβρου	CL	0,90	7,32	4,92	138,9	10,5	8,2	18,7
3. Κατσικά, Ιωαννίνων	C	1,94	6,19	2,60	98,0	10,7	7,9	24,4
4. Ν.Μαλγάρα, Κάμτσι	L	4,45	7,86	5,74	398,2	88,0	46,7	336,0
5. Freising, Γερμανίας	L	10,4	7,12	34,64	521,9	11,5	37,4	8,1

**Πίνακας 4.5.(β)**

Προέλευση Δείγματος	Αγωγιμότητα (EC) MmS/cm	Ολικό N (%)	Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	Ολικός P ppm	Ανταλλάξιμα κατιόντα (me/100g)				Σύνολο
					Ca	Mg	K	Na	
1.Πρέβεζα	0,51	0,00	30,8	4,20	20,76	2,70	0,22	0,19	23,9
2.Ορεστιάδα, Έβρου	0,30	0,13	43,3	5,50	27,70	2,29	0,56	0,11	30,7
3. Κατσικά, Ιωαννίνων	0,42	0,00	5,9	43,8	12,26	1,21	0,27	0,06	13,8
4.Ν.Μαλγάρα Κάμτσι	16,7	0,06	8,7	14,8	9,95	4,78	1,12	1,24	17,1
5. Freising, Γερμανίας	0,31	0,49	3,5	58,6	24,41	0,84	0,35	0,09	25,7



### 4.7.3. Κινητική προσρόφησης και εκρόφησης

Όπως αναφέρθηκε στην αρχή του κεφαλαίου η προσρόφηση στην ισορροπία αποτελεί μια δυναμική κατάσταση μεταξύ της προσροφημένης και της μη προσροφημένης ποσότητας. Για να επιτευχθεί αυτή η ισορροπία χρειάζεται κάποιος χρόνος. Η επίτευξη της ισορροπίας είναι σημαντική και για την απεικόνιση της προσρόφησης μέσω των ισοθέμων που απαιτούν τη χρήση των συγκεντρώσεων ισορροπίας. Ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη ισορροπίας προσρόφησης προσδιορίζεται πειραματικά. Στα πειράματα αυτά προσδιορίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ένωσης στο υπερκείμενο διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο. Ο χρόνος στον οποίο επιτυγχάνεται η ισορροπία προσρόφησης είναι αυτός μετά τον οποίο δεν παρατηρείται καμία μεταβολή στη συγκέντρωση. Αντίστοιχα ισχύουν και για την εκρόφηση και τον προσδιορισμό του χρόνου επίτευξης της ισορροπίας εκρόφησης.

#### 4.7.3.1. Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα

Η μελέτη της κινητικής προσρόφησης και εκρόφησης των παρασιτοκτόνων alachlor, metolachlor, EPTC, pirimiphos methyl και chlorothalonil έγινε στα πέντε επιλεγθέντα εδάφη Πρέβεζας, Ορεστιάδα Έβρου, Κατσικά Ιωαννίνων, Ν.Μάλαρα και Freising Γερμανίας.

Για τον προσδιορισμό του χρόνου επίτευξης ισορροπίας στην προσρόφηση και εκρόφηση μελετήθηκε η κινητική προσρόφησης του alachlor και οι χρόνοι που προέκυψαν χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια για την μελέτη της προσρόφησης όλων των μελετούμενων φυτοφαρμάκων.

Στη συνέχεια περιγράφονται οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν για τον προσδιορισμό των χρόνων επίτευξης της ισορροπίας προσρόφησης και εκρόφησης.



### α) Προσρόφηση τουalachlor

- Σε δεκαέξι (16) σωλήνες φυγοκέντρου από πολυπροπυλένιο των 15 ml τοποθετείται από 1 g του κάθε εδάφους. Ακολούθως προστίθενται 10 ml υδατικού διαλύματος του ζιζανιοκτόνουalachlor συγκέντρωσης 5 mg/l που περιέχουν  $\text{CaCl}_2$  σε συγκέντρωση 0,01 M. Το περιεχόμενο ανακινείται συνεχώς σε αυτόματο αναδευτήρα. Σε τακτά χρονικά διαστήματα αφαιρούνται δύο δείγματα, διαχωρίζονται οι δύο φάσεις με φυγοκέντρωση και 5 ml από την υπερκείμενη υδατική φάση αναλύονται όπως αναφέρεται στο κεφάλαιο για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης τουalachlor. Οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων των δειγμάτων χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της καμπύλης της κινητικής προσρόφησης.

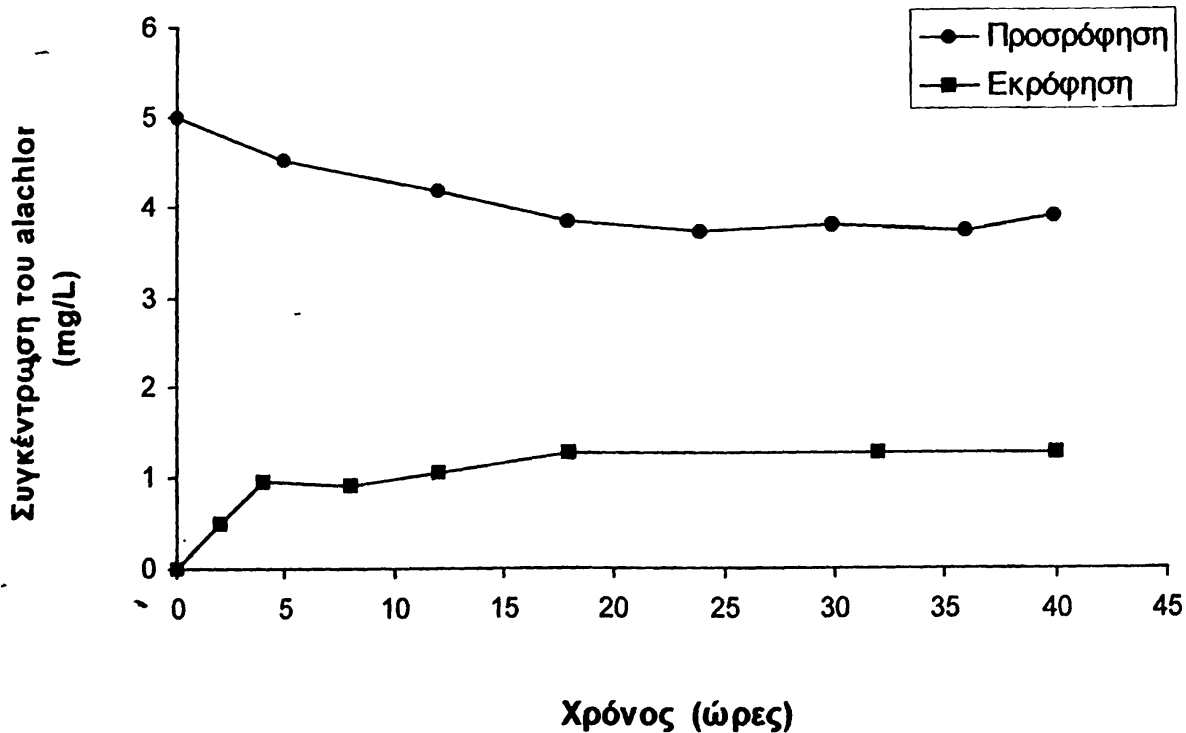
### β) Εκρόφηση

- Μετά την απόρριψη της υπερκείμενης φάσης στην προηγούμενη πειραματική διαδικασία προστίθενται 10 ml διαλύματος  $\text{CaCl}_2$  0,01 M στο στερεό υπόλειμμα και το περιεχόμενο ανακινείται συνεχώς σε αυτόματο αναδευτήρα. Σε τακτά χρονικά διαστήματα αφαιρούνται δύο από αυτούς, διαχωρίζονται οι δύο φάσεις με φυγοκέντρωση και 5 ml από την υπερκείμενη υδατική φάση αναλύονται όπως έχει περιγραφεί στο κεφάλαιο 2 για το προσδιορισμό της συγκέντρωσης τουalachlor που εκροφείται. Οι μέσοι όροι των συγκεντρώσεων των δειγμάτων χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της καμπύλης της κινητικής εκρόφησης.

Στο σχήμα 4.5 δίνονται οι καμπύλες της κινητικής προσρόφησης και εκρόφησης. Σύμφωνα με τις καμπύλες αυτές ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη ισορροπίας προσρόφησης είναι 24 ώρες. Αντίστοιχα ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας εκρόφησης είναι 3 ώρες.

Οι χρόνοι που προέκυψαν για τοalachlor χρησιμοποιήθηκαν και για τις άλλες ενώσεις σε όλα τα πειράματα προσρόφησης και εκρόφησης.





**Σχήμα 4.5.** Η μεταβολή της συγκέντρωσης ισορροπίας τουalachlor με το χρόνο κατά τη προσρόφηση και την εκρόφηση από έδαφος SCL.

#### 4.8. Πειραματική διαδικασία

- Παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα, για κάθε φυτοφάρμακο, σε  $\text{CaCl}_2$  0,01 M. Οι συγκεντρώσεις ήταν 1, 2.5, 5, 10 και 20 mg/l για τοalachlor, metolachlor και EPTC, 0.1, 0.2, 0.5, 1 και 2 mg/l για το pirimiphos methyl και 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 και 0.5 mg/l για το chlorothalonil. Οι συγκεντρώσεις αυτές επιλέχθηκαν ώστε να είναι ελαφρώς κατώτερες της διαλυτότητας κάθε φυτοφαρμάκου στο νερό.

- Η πειραματική διαδικασία προσρόφησης των ενώσεων περιλαμβάνει την προσθήκη 1 g εδάφους σε σωλήνες φυγοκέντρου των 15 ml και 10 ml διαλύματος των φυτοφαρμάκων. Ακολούθως οι σωλήνες κλείνονται ερμητικά και τοποθετούνται σε αυτόματο αναδευτήρα στον οποίο αναδεύονται για 24 ώρες μέχρι την επίτευξη ισορροπίας προσρόφησης. Στη συνέχεια ακολουθεί φυγοκέντρηση σε 6000 στροφές/λεπτό και διαχωρισμός των δύο φάσεων. Η υδατική φάση απομακρύνεται και αναλύεται σύμφωνα με τη μεθοδολογία που έχει περιγραφεί στο

κεφάλαιο 2. Οι συγκεντρώσεις που προσδιορίζονται αναφέρονται ως συγκεντρώσεις ισορροπίας για την προσρόφηση των φυτοφαρμάκων και χρησιμοποιούνται για τους αντίστοιχους υπολογισμούς.

- Στη στερεά φάση μετά τη φυγοκέντρηση προστίθενται 10 ml διαλύματος  $\text{CaCl}_2$  0,01 M και οι σωλήνες κλείνονται ερμητικά. Ακολουθεί ανάδευση των σωλήνων για 3 ώρες μέχρι την επίτευξη ισορροπίας εκρόφησης. Στη συνέχεια οι δύο φάσεις διαχωρίζονται όπως προηγουμένως και η υδατική φάση αναλύεται με τον ίδιο τρόπο. Οι συγκεντρώσεις των εντομοκτόνων που προκύπτουν αναφέρονται ως συγκεντρώσεις ισορροπίας εκρόφησης και χρησιμοποιούνται για τους αντίστοιχους υπολογισμούς.

- Στο τελικό στάδιο προστίθενται 5 ml ακετόνης στη στερεά φάση και το σύστημα αναδεύεται για 30 λεπτά. Μετά το διαχωρισμό των δύο φάσεων, η φάση της ακετόνης ξηραίνεται με προσθήκη 0,5 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και αναλύεται απ' ευθείας στον αέριο χρωματογράφο. Τα αποτελέσματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς της εκρόφησης με οργανικό διαλύτη.

- Τα παραπάνω πειράματα εκτελέστηκαν σε θερμοκρασία  $20 \pm 2,5$  °C σε τριπλά δείγματα από τα οποία ελήφθησαν οι μέσοι όροι των τιμών. Επίσης για κάθε σειρά πειραμάτων εκτελέστηκε παράλληλα και ένας λευκός προσδιορισμός.

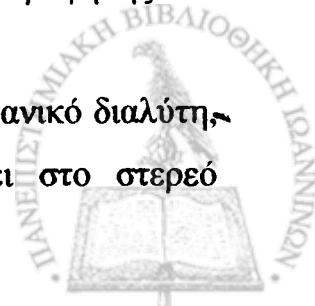
### Παρατηρήσεις στη πειραματική διαδικασία

α) Η παραπάνω περιγραφείσα πειραματική διαδικασία είναι γνωστή στη βιβλιογραφία ως “ασυνεχής” ή “batch μέθοδος”. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει χρόνους ανάδευσης, η έκταση των οποίων εξαρτάται από το ρυθμό επίτευξης ισορροπίας, υψηλούς λόγους διαλύματος προς έδαφος και μέτριες θερμοκρασίες.

β) Τα διαλύματα των φυτοφαρμάκων παρασκευάστηκαν σε υδατικά διαλύματα  $\text{CaCl}_2$  0,01 M έτσι ώστε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προσρόφησης και εκρόφησης η ιονική ισχύς τους να παραμένει σταθερή.

γ) Η ακετόνη χρησιμοποιήθηκε στην τρίτη φάση εκρόφησης με οργανικό διαλύτη,

ι) διότι αναμιγνύεται πλήρως με το νερό που έχει παραμείνει στο στερεό



υπόστρωμα από την προηγούμενη κατεργασία και ii) διότι είναι πολύ καλός διαλύτης των εξεταζόμενων φυτοφαρμάκων. Τα παραπάνω συμβάλουν στην καλύτερη δυνατή ανάκτηση των προσροφημένων μορίων των φυτοφαρμάκων.

## 4.9. Αποτελέσματα και συζήτηση

### 4.9.1. Ισόθερμες προσρόφησης

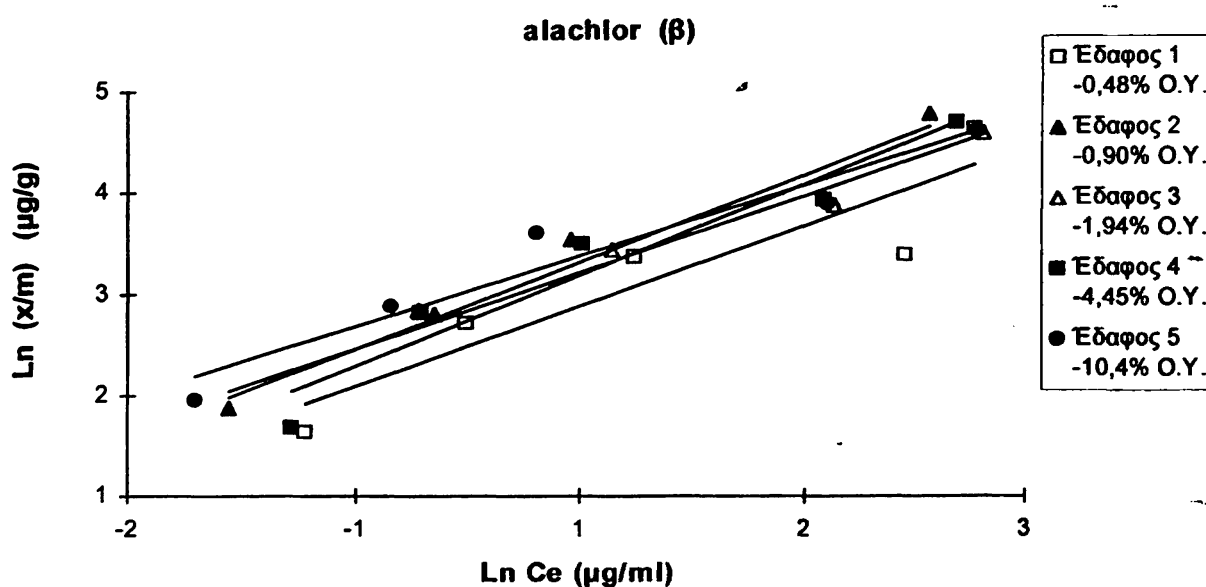
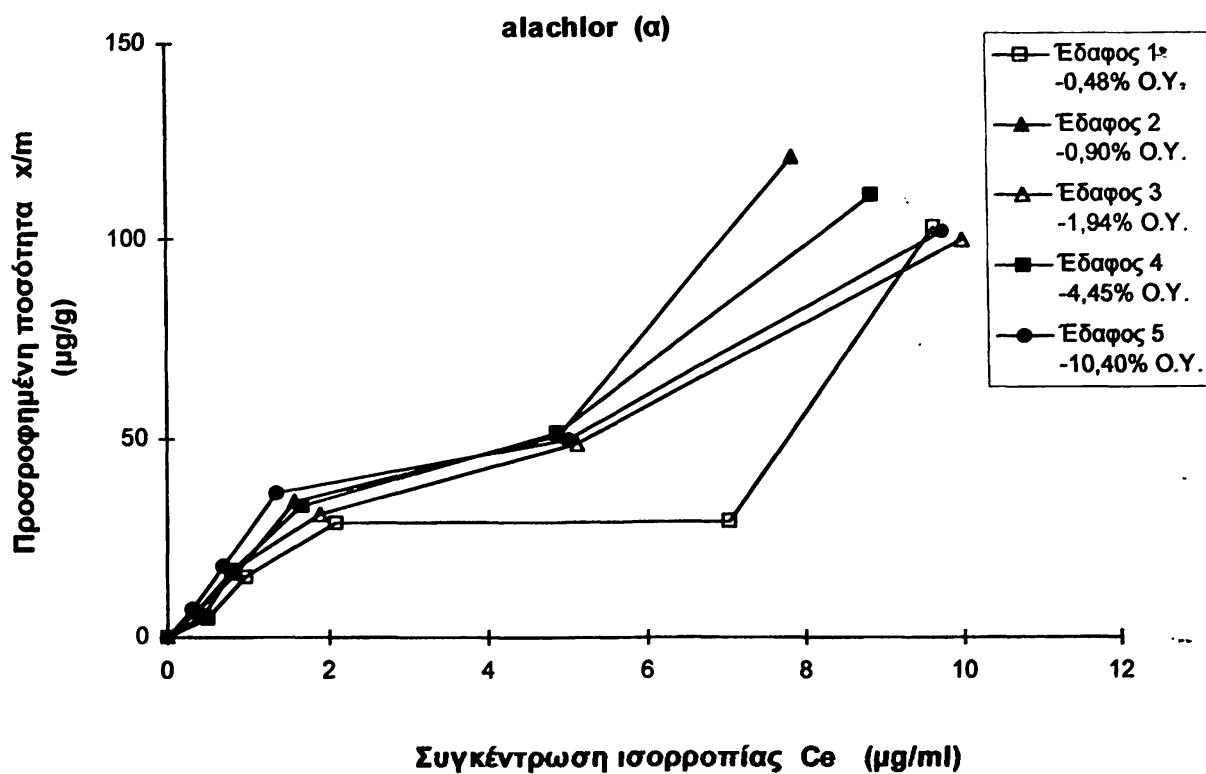
Οι ισόθερμες προσρόφησης των φυτοφαρμάκωνalachlor, metolachlor, EPTC, chlorothalonil και pirimiphos methyl για τα πέντε επιλεγθέντα εδάφη, δίνονται στα σχήματα 4.6 (α) - 4.10 (α) αντίστοιχα.

Οι ισόθερμες προσρόφησης περιγράφονται από την εξίσωση του Freundlich (4.1):

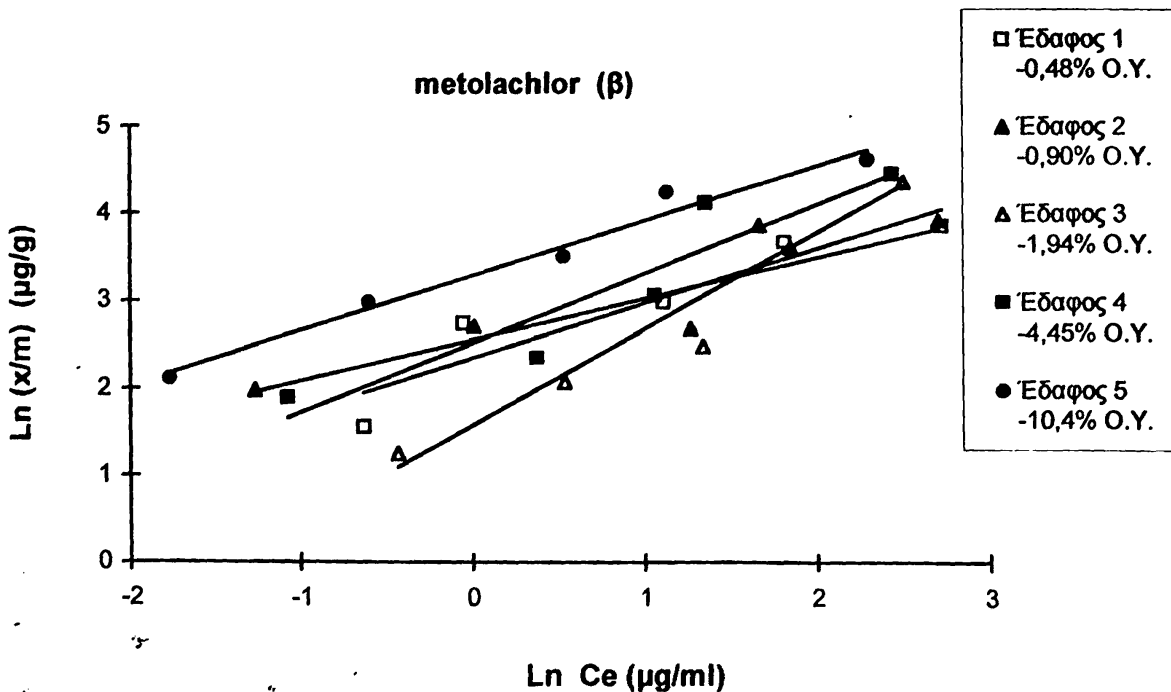
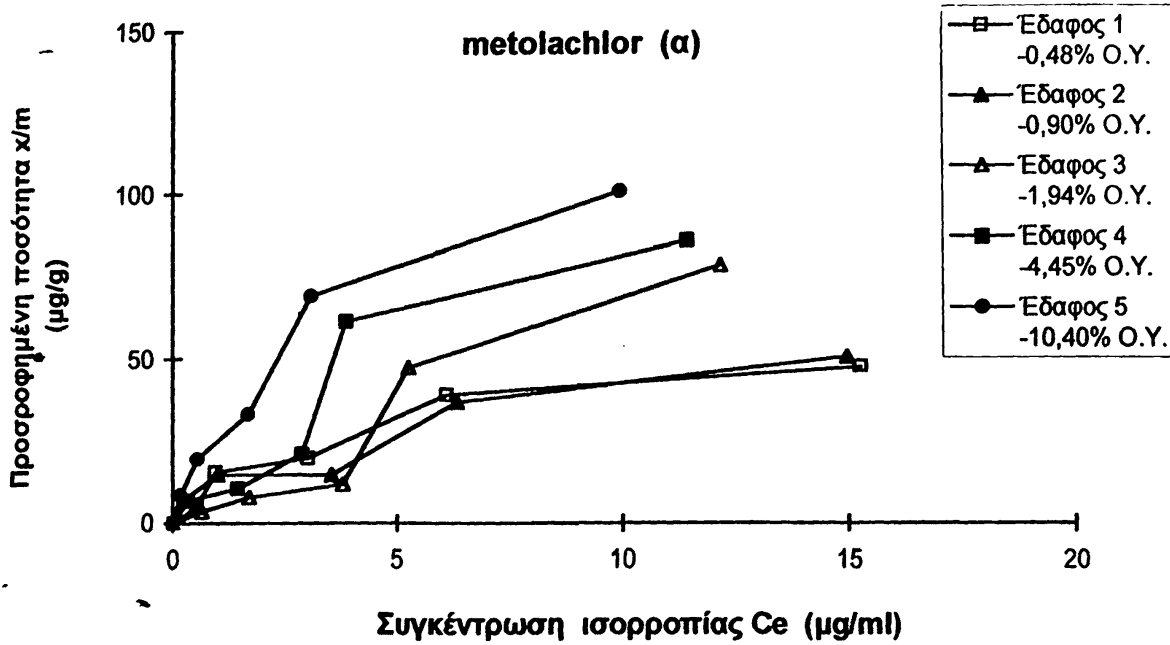
$$x/m = K_f C_e^{1/n}$$

στην οποία  $x/m$  είναι η προσροφημένη ποσότητα ( $\mu\text{g/g}$ ),  $C_e$  η συγκέντρωση ισορροπίας ( $\mu\text{g/ml}$ ) και  $K_f$  είναι η σταθερά του Freundlich που αντιπροσωπεύει το βαθμό και την ένταση της προσρόφησης. Οι ισόθερμες Freundlich των πειραματικών δεδομένων στην λογαριθμική μορφή δίνονται επίσης στα σχήματα 4.6 (β) - 4.10 (β).





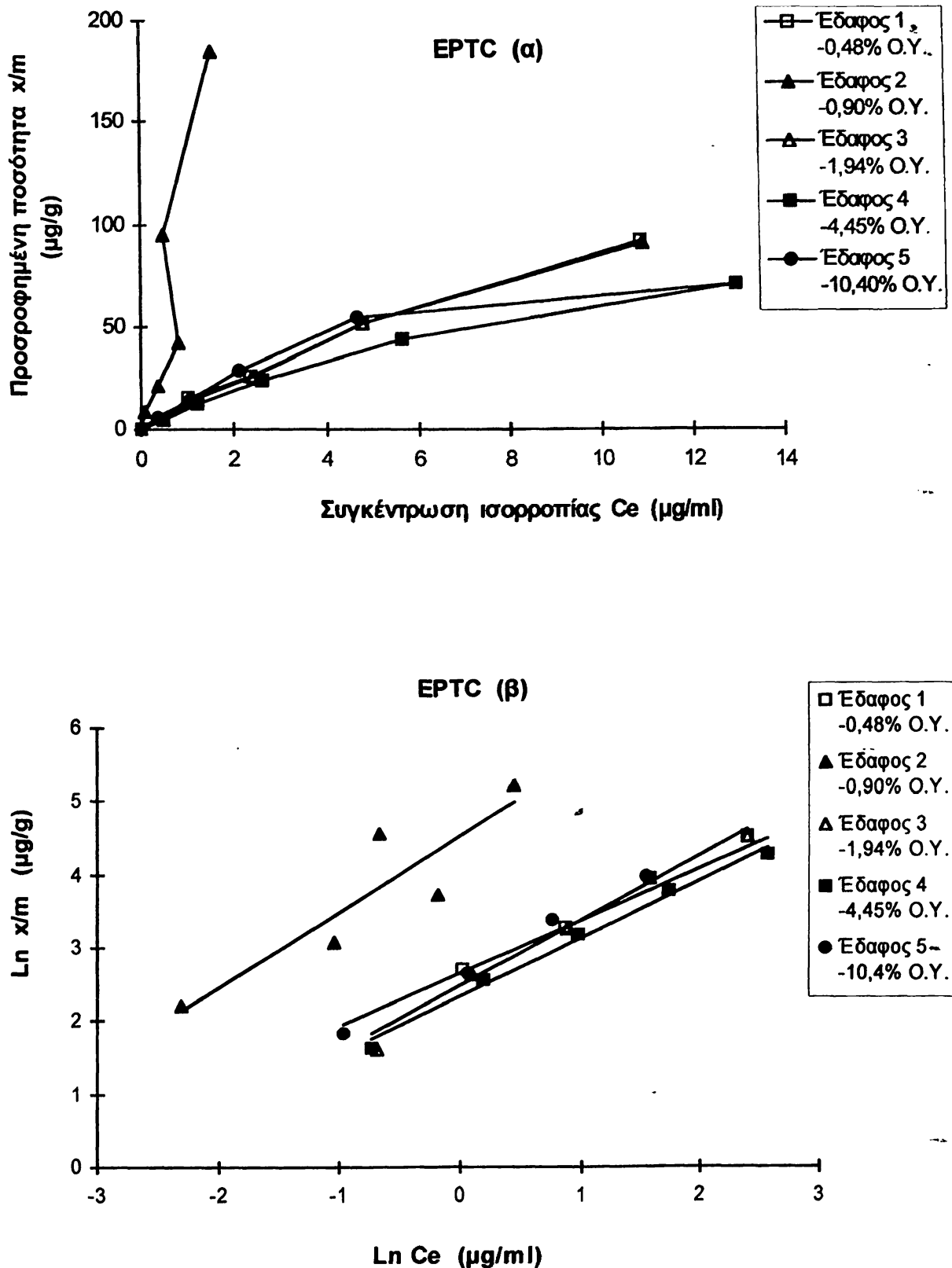
**Σχήμα 4.6 (α, β).** Οι ισόθερμες προσρόφησης του alachlor σε εδάφη με διαφορετικό ποσοστό περιεχόμενης οργανικής ουσίας (Εδαφος 1 = SCL, Πρέβεζας, Έδαφος 2 = CL, Ορεστιάδας, Έδαφος 3 = C, Κατσικάς, Έδαφος 4 = L, Ν.Μαλγάρων, Έδαφος 5 = L, Γερμανίας).



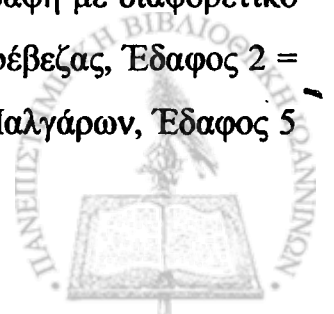
**Σχήμα 4.7 (α, β).** Οι ισόθερμες προσρόφησης του metolachlor σε εδάφη με διαφορετικό ποσοστό περιεχόμενης οργανικής ουσίας (Εδαφος 1 = SCL, Πρέβεζας, Έδαφος 2 = CL, Ορεστιάδας, Έδαφος 3 = C, Κατσικάς, Έδαφος 4 = B, Ν.Μαλγάρων, Έδαφος 5 = L, Γερμανίας).

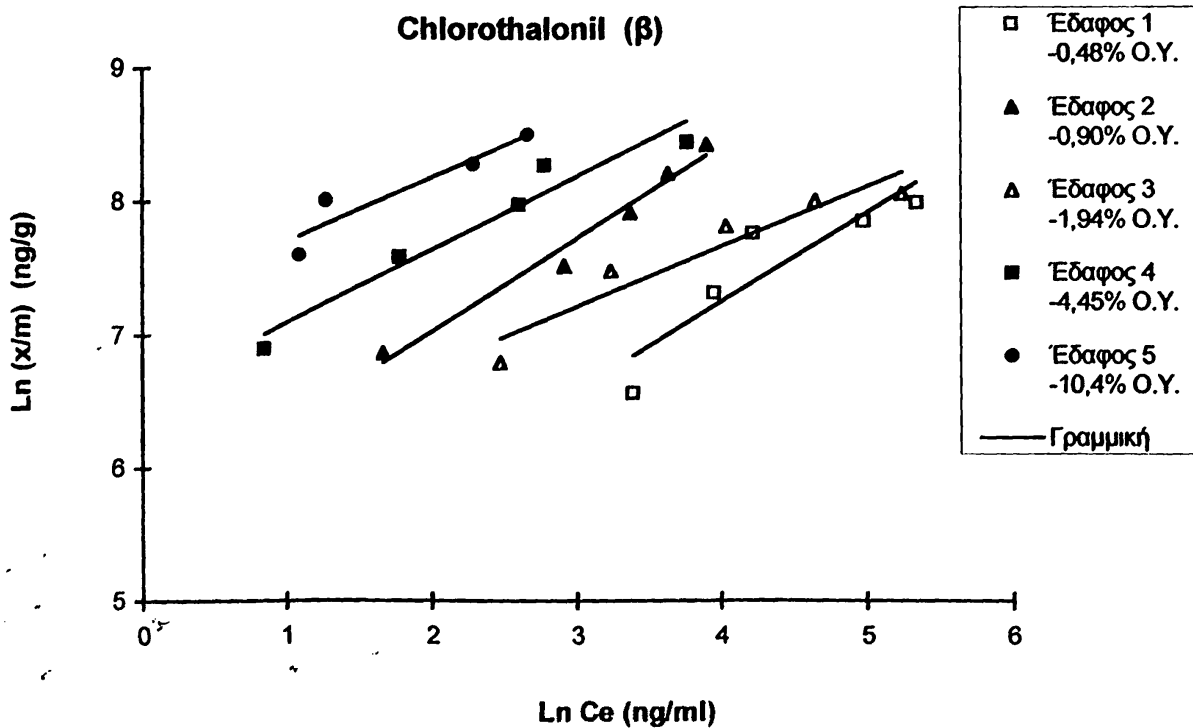
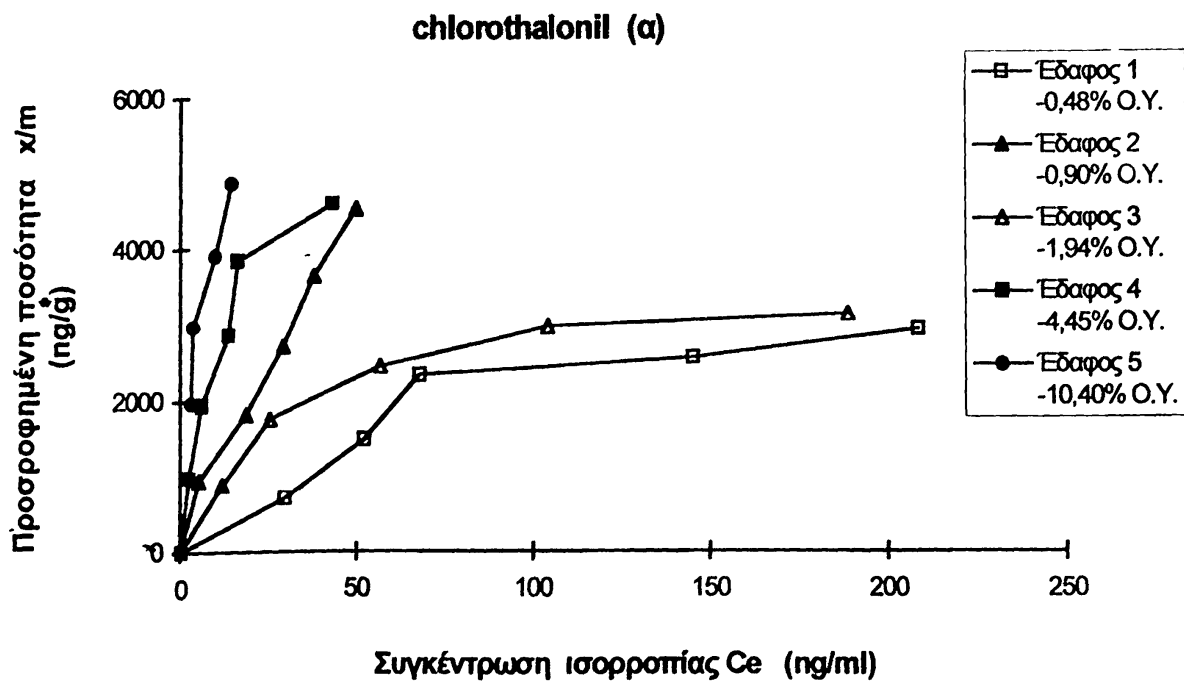




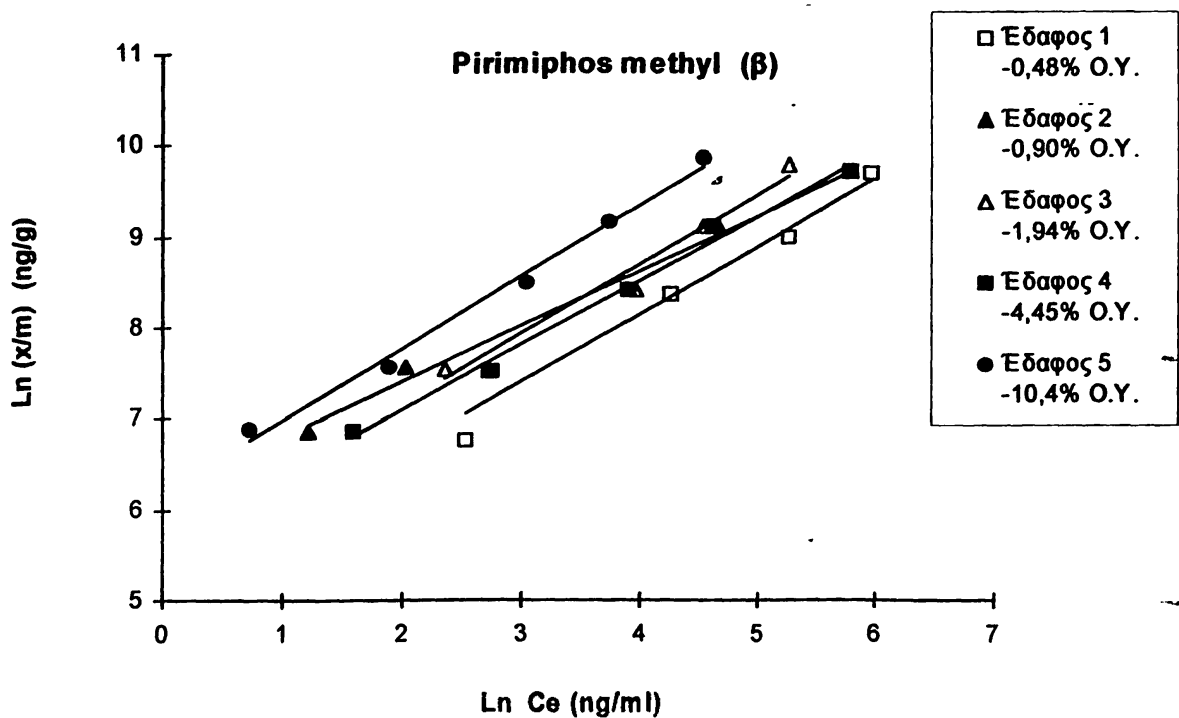
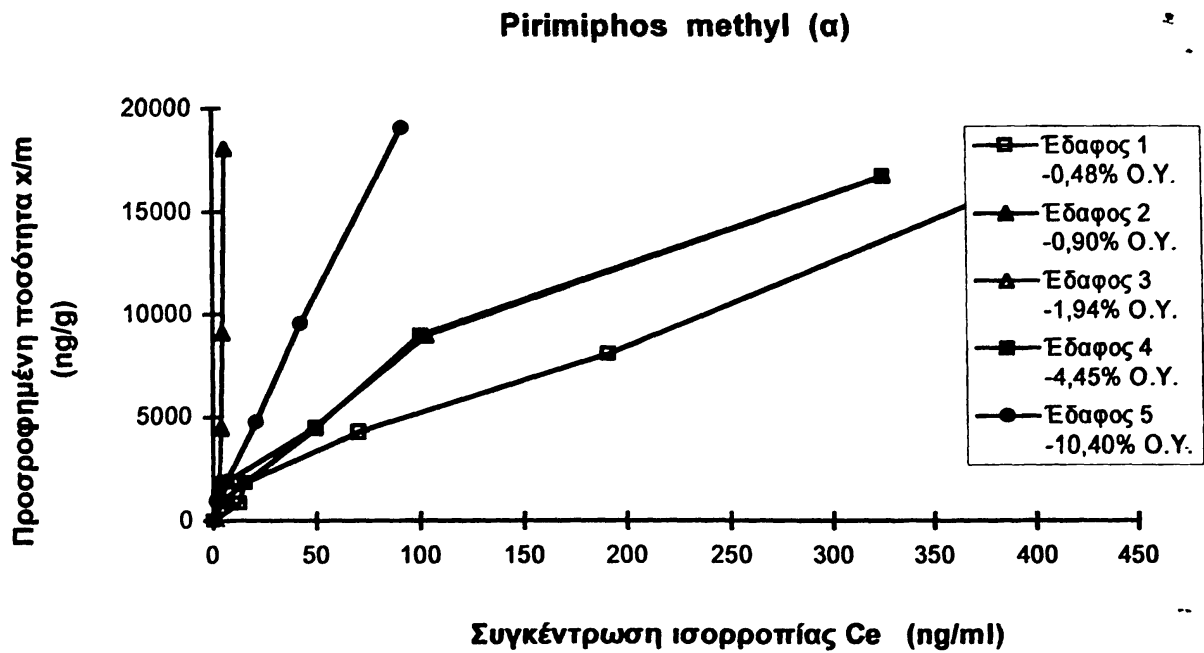


**Σχήμα 4.8 (α, β).** Οι ισόθερμες προσρόφησης του EPTC σε εδάφη με διαφορετικό ποσοστό περιεχόμενης οργανικής ουσίας (Έδαφος 1 = SCL, Πρέβεζας, Έδαφος 2 = CL, Ορεστιάδας, Έδαφος 3 = C, Κατσικάς, Έδαφος 4 = L, Ν.Μαλγάρων, Έδαφος 5 = L, Γερμανίας).

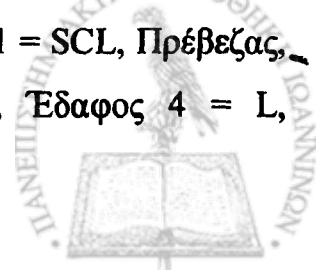




**Σχήμα 4.9 (α, β).** Οι ισόθερμες προσρόφησης του chlorothalonil σε εδάφη με διαφορετικό ποσοστό περιεχόμενης οργανικής ουσίας (Εδαφος 1 = SCL, Πρέβεζας, Έδαφος 2 = CL, Ορεστιάδας, Έδαφος 3 = C, Κατσικάς, Έδαφος 4 = L, Ν.Μαλγάρων, Έδαφος 5 = L, Γερμανίας).



**Σχήμα 4.10 (α, β).** Οι ισόθερμες προσρόφησης του *pirimiphos methyl* σε εδάφη με διαφορετικό ποσοστό περιεχόμενης οργανικής ουσίας (Εδαφος 1 = SCL, Πρέβεζας, Έδαφος 2 = CL, Ορεστιάδας, Έδαφος 3 = C, Κατσικάς, Έδαφος 4 = L, Ν.Μαλγάρων, Έδαφος 5 = L, Γερμανίας). -



Ο εκθέτης  $1/n$  δείχνει την απόκλιση από τη γραμμικότητα των ισοθέρων προσρόφησης. Όταν το  $n$  πλησιάζει τη μονάδα, η προσρόφηση θα είναι γραμμικώς ανάλογη με τη συγκέντρωση ισορροπίας στο διάλυμα και έτσι η σταθερά  $K_f$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένας συντελεστής κατανομής ( $K_d$ ). Στους πίνακες 4.6 (α, β, γ, δ, ε) δίδονται οι σταθερές της προσρόφησης ( $K_f$  και  $n$ ) με τους συντελεστές συσχέτισης που προκύπτουν από τη λογαριθμημένη μορφή της εξίσωσης Freundlich :

$$\ln(x/m) = 1/n \ln C_e + \ln K_f$$

**Πίνακας 4.6.** Οι σταθερές των ισοθέρων Freundlich ( $K_f$  και  $n$ ) οι εξισώσεις που διέπουν τις ισόθερες προσρόφησης και οι αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης ( $R^2$ ) για την προσρόφηση των πέντε φυτοφαρμάκων από εδάφη με διαφορετικά ποσοστά οργανικής ουσίας.

**(α) Alachlor**

Περιοχή δείγματος	Ποσοστό οργ. ουσίας (%)	Εξίσωση	( $R^2$ )	$K_f$ (ml/g)	$n$
Έδαφος 1 Πρέβεζας, SCL	0,48	$y=0,7944x+2,4722$	0,8401	11,848	1,259
Έδαφος 2 Ορεστιάδας, CL	0,90	$y=0,8606x+2,8839$	0,9604	17,884	1,162
Έδαφος 3 Κατσικάς, C	1,94	$y=0,7572x+2,8238$	0,9762	16,841	1,321
Έδαφος 4 Ν.Μαλγάρων, L	4,45	$y=0,9043x+2,7386$	0,9342	15,465	1,106
Έδαφος 5 Freising, L	10,4	$y=0,6986x+3,0211$	0,9395	20,514	1,431

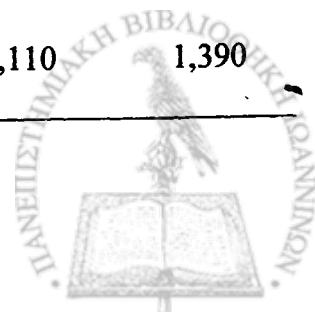


**(β) Metolachlor**

Περιοχή δείγματος	Ποσοστό οργ. ουσίας (%)	Εξίσωση	(R <sup>2</sup> )	K <sub>f</sub> (ml/g)	n
<u>Έδαφος 1</u> Πρέβεζας, SCL	0,48	y=0,6265x+2,3341	0,8742	10,320	1,596
<u>Έδαφος 2</u> Ορεστιάδας, CL	0,90	y=0,4691x+2,5453	0,8833	12,747	2,132
<u>Έδαφος 3</u> Κατσικάς, C	1,94	y=1,0968x+1,5711	0,9148	4,812	0,912
<u>Έδαφος 4</u> N.Μαλγάρων, L	4,45	y=0,7907x+2,5112	0,8677	12,320	1,265
<u>Έδαφος 5</u> Freising, L	10,4	y=0,6273x+3,2857	0,9766	26,728	1,594

**(γ) EPTC**

Περιοχή δείγματος	Ποσοστό οργ. ουσίας (%)	Εξίσωση	(R <sup>2</sup> )	K <sub>f</sub> (ml/g)	n
<u>Έδαφος 1</u> Πρέβεζας, SCL	0,48	y=0,896x+2,4827	0,982	11,974	1,116
<u>Έδαφος 2</u> Ορεστιάδας, CL	0,90	y=1,0411x+4,539	0,809	93,597	0,961
<u>Έδαφος 3</u> Κατσικάς, C	1,94	y=0,9315x+2,4047	0,987	11,075	1,074
<u>Έδαφος 4</u> N.Μαλγάρων, L	4,45	y=0,793x+2,3329	0,9913	10,308	1,261
<u>Έδαφος 5</u> Freising, L	10,4	y=0,7196x+2,6469	0,9628	14,110	1,390



**(δ) Chlorothalonil**

Περιοχή δείγματος	Ποσοστό οργ. ουσίας (%)	Εξίσωση	(R <sup>2</sup> )	K <sub>r</sub> (ml/g)	n
<u>Έδαφος 1</u> Πρέβεζας, SCL	0,48	y=0,6664x+4,5677	0,8159	96,322	1,501
<u>Έδαφος 2</u> Ορεστιάδας, CL	0,90	y=0,6901x+5,6304	0,9743	278,774	1,449
<u>Έδαφος 3</u> Κατσικάς, C	1,94	y=0,4487x+5,8529	0,9032	348,243	2,229
<u>Έδαφος 4</u> N.Μαλγάρων, L	4,45	y=0,5425x+6,539	0,9452	691,595	1,843
<u>Έδαφος 5</u> Freising, L	10,4	y=0,4755x+7,213	0,8826	1356,957	2,103

**(ε) Pirimiphos-methyl**

Περιοχή δείγματος	Ποσοστό οργ. ουσίας (%)	Εξίσωση	(R <sup>2</sup> )	K <sub>r</sub> (ml/g)	n
<u>Έδαφος 1</u> Πρέβεζας, SCL	0,48	y=0,752x+5,1518	0,9637	172,742	1,330
<u>Έδαφος 2</u> Ορεστιάδας, CL	0,90	y=0,6087x+6,2002	0,9904	492,848	1,643
<u>Έδαφος 3</u> Κατσικάς, C	1,94	y=0,7715x+5,6145	0,9668	274,376	1,296
<u>Έδαφος 4</u> N.Μαλγάρων, L	4,45	y=0,7125x+5,6681	0,9922	289,484	1,404
<u>Έδαφος 5</u> Freising, L	10,4	y=0,789x+6,1934	0,990	489,508	1,267



Οι υψηλές τιμές των συντελεστών συσχέτισης δείχνουν ότι η ισόθερμη του Freundlich περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα των πειραμάτων προσρόφησης.

Η προσρόφηση των πέντε φυτοφαρμάκων όπως προκύπτει από τις αντίστοιχες ισόθερμες είναι τύπου S για τα ζιζανιοκτόνα alachlor και metolachlor, είναι τύπου S και L για το chlorothalonil και τύπου C και L για το EPTC και pirimiphos-methyl. Πιο αναλυτικά :

- Οι ισόθερμες τύπου S εμφανίζονται σε όλα τα εδάφη για τα ζιζανιοκτόνα alachlor και metolachlor. Αυτό σημαίνει ότι η προσρόφηση ευνοείται για μεγάλες συγκεντρώσεις αυτών των ενώσεων στο διάλυμα. Επίσης η ισόθερμη προσρόφησης τύπου S μπορεί να προκύψει για μικρές συγκεντρώσεις όταν το στερεό υπόστρωμα έχει μεγαλύτερη χημική συγγένεια προς το διαλύτη σε σχέση με τη διαλυμένη ουσία, ενώ είναι γνωστό ότι παρατηρείται κυρίως σε εδάφη με μικρή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη [125, 178].
- Οι ισόθερμες προσρόφησης για το chlorothalonil μετατρέπονται από τύπου S (για τα εδάφη SCL Πρέβεζας και C Κατσικάς) σε L καθώς το ποσοστό της περιεχόμενης οργανικής ουσίας στα εδάφη αυξάνει (CL Ορεστιάδας και L Μαλαγάρων) και τελικά παίρνει την C μορφή στο έδαφος με την υψηλότερη περιεχόμενη οργανική ουσία (L Γερμανίας), δείχνοντας έτσι μια ποικιλία στους μηχανισμούς προσρόφησης καθώς αυξάνει το ποσοστό της περιεχόμενης οργανικής ουσίας. Η φύση των δεσμών  $-Si-O-Si-$ , στην άργιλο του εδάφους είναι υδρόφοβη με αποτέλεσμα να δημιουργούνται θέσεις στις οποίες ευνοείται η προσρόφηση των μη πολικών ενώσεων [179, 180].
- Τα EPTC και pirimiphos-methyl ακολουθούν ισόθερμες τύπου L σε τέσσερα εδάφη εκτός του εδάφους CL Ορεστιάδας.. Αυτό σημαίνει ότι στα υπόλοιπα τέσσερα επιλεγμένα εδάφη αυτά τα δύο φυτοφάρμακα προσροφούνται γρήγορα στις επιφάνειες του υποστρώματος, αλλά μετά το φαινόμενο βαίνει σταθερό ή μειούμενο καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση ισορροπίας.



- Η ποικιλία στους τύπους των ισοθέμων προσρόφησης στα εδάφη με διαφορετική περιεχόμενη οργανική ουσία πιθανώς να οφείλεται εκτός της ποσότητας της περιεχόμενης ουσίας και στην φύση της οργανικής ουσίας, η οποία παίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση. Εκτός του οργανικού άνθρακα και άλλες φυσικοχημικές παράμετροι του εδάφους όπως η ειδική επιφάνεια, το είδος και η ποσότητα των ανταλλάξιμων κατιόντων φαίνεται πως επηρεάζουν το βαθμό και τον τρόπο της προσρόφησης.

Η μη πολική φύση των παραπάνω επιλεγμένων φυτοφαρμάκων επιτρέπει και είναι συνηθισμένο ο συντελεστής κατανομής  $K_f$  να εκφράζεται ανά μονάδα βάρους του οργανικού άνθρακα ( $K_{oc}$ ) ή ανά μονάδα βάρους της οργανικής ύλης ( $K_{om}$ ) που περιέχεται στο εδαφικό δείγμα. Η τιμή του  $K_{om}$  υπολογίζεται από την τιμή του συντελεστή  $K_f$  σύμφωνα με την σχέση :

$$K_{om} = \frac{K_f}{\% \text{ O.Y.}} \cdot 100$$

Οι εκφρασμένοι με αυτόν τον τρόπο συντελεστές κατανομής (normalized sorption coefficients) χαρακτηρίζουν καλύτερα την κατανομή αυτών των φυτοφαρμάκων ανάμεσα σε υδατικά διαλύματα και την οργανική φάση του εδάφους αλλά δεν μπορούν να υπολογίσουν την χαρακτηριστική σύνθεση της οργανικής φάσης η οποία ποικίλλει ευρέως στα διάφορα εδάφη. Χρησιμοποιούνται για την συσχέτιση με διάφορες παραμέτρους της προσροφούμενης ουσίας όπως η διαλυτότητα ( $S$ ), ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $K_{ow}$ ), καθώς και παράμετροι που έχουν σχέση με την δομή της ένωσης [177].

Στον πίνακα 4.7 δίνονται οι τιμές του συντελεστή  $K_{om}$  για τα μελετηθέντα φυτοφάρμακα για όλα τα εδαφικά υποστρώματα. Οι τιμές αυτές του  $K_{om}$  συσχετίστηκαν με το συντελεστή οκτανόλης-νερού ( $K_{ow}$ ) και τη διαλυτότητα ( $S$ ) των πέντε φυτοφαρμάκων.

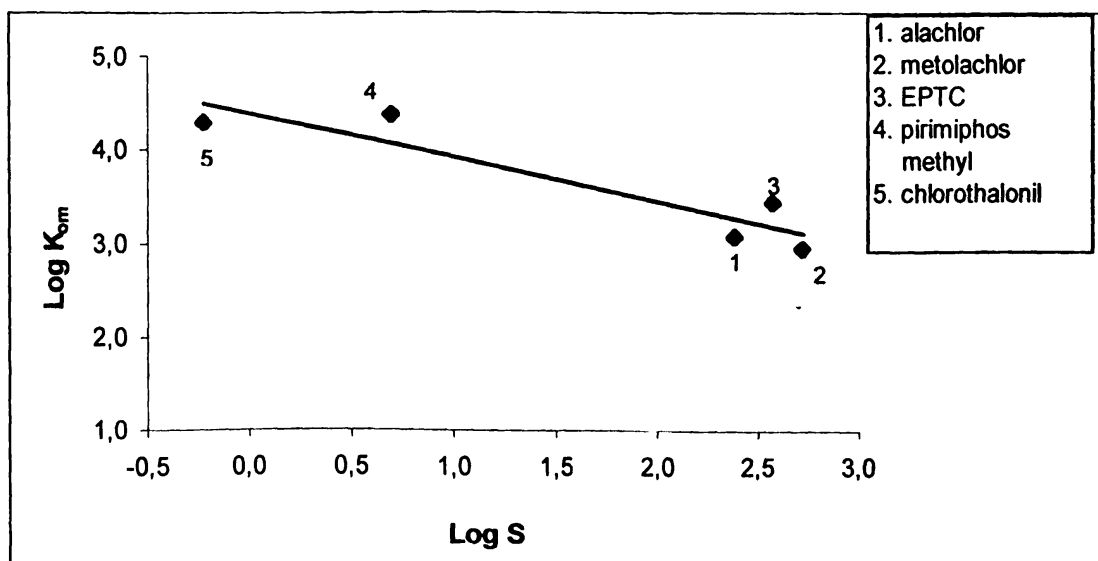




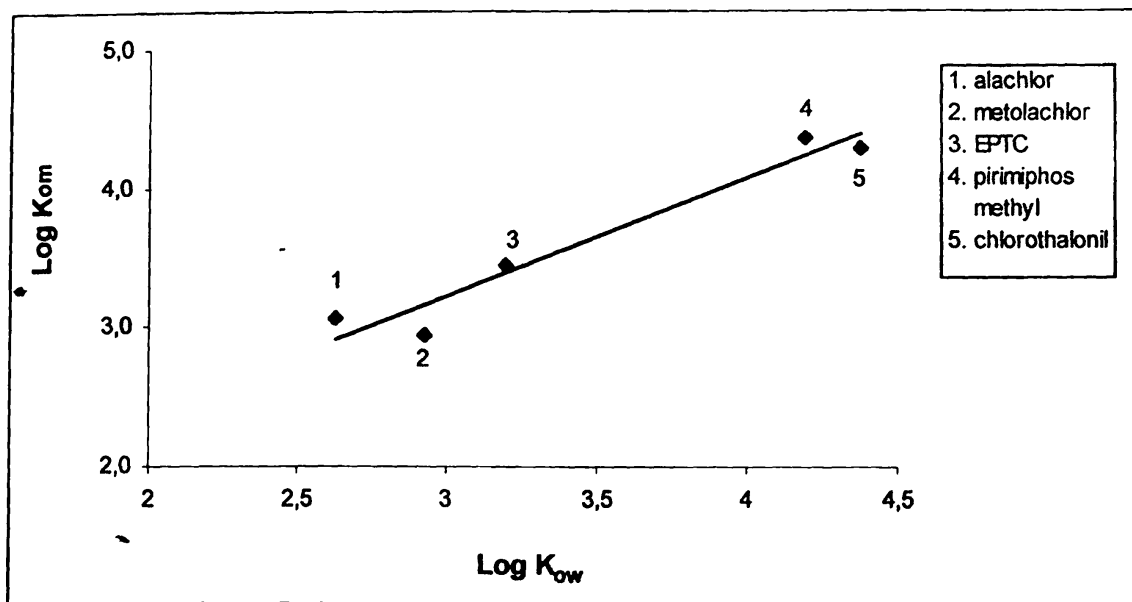
**Πίνακας 4.7.** Οι τιμές του συντελεστή  $K_{om}$  για την προσρόφηση των πέντε φυτοφαρμάκων στα εδαφικά υποστρώματα με διαφορετική περιεκτικότητα σε οργανική ύλη.

Έδαφος και περιεχ. Ο.Υ %	$K_{om}$				
	alachlor	metolachlor	EPTC	Pir.methyl	Chlorothalonil
SCL Πρέβεζας 0,48%	2469	2150	2494	35988	20067
CL, Ορεστιάδας 0,90%	1988	1417	10399	54761	30974
C, Κατσικάς 1,94%	868	248	571	14143	17951
L, Μαλγάρων 4,45%	347	277	232	6505	15541
L, Γερμανίας 10,4%	197	257	136	4707	13048
Μέσος όρος	1174	870	2766	23221	19516

Η συσχέτιση των συντελεστών (S) και  $K_{ow}$  έγινε με τη χρήση των μέσων όρων των τιμών των συντελεστών  $K_{om}$  για κάθε ένωση. Οι μεταβολές των παραπάνω συντελεστών φαίνονται στα σχήματα 4.11 και 4.12.



**Σχήμα 4.11.** Η μεταβολή του συντελεστή  $K_{om}$  σε συνάρτηση με την μεταβολή της διαλυτότητας (S) των πέντε ενώσεων για εδάφη με διαφορετική περιεκτικότητα σε οργανική ύλη.



**Σχήμα 4.12.** Η μεταβολή του συντελεστή  $K_{om}$  σε συνάρτηση με την μεταβολή του συντελεστή  $K_{ow}$  των ενώσεων για εδάφη με διαφορετική περιεκτικότητα σε οργανική ύλη.

Η εξάρτηση του συντελεστή  $K_{om}$  από τις παραμέτρους  $K_{ow}$  και  $S$  περιγράφεται ικανοποιητικά από τις παρακάτω γραμμικές εξισώσεις όπως φαίνεται από τους αντίστοιχους συντελεστές συσχέτισης :

$$- \log K_{om} = 4,3874 - 0,4694 \log S \quad \text{με} \quad R^2 = 0,8494$$

$$- \log K_{om} = 0,7222 + 0,836 \log K_{ow} \quad \text{με} \quad R^2 = 0,9422$$

Στις παραπάνω γραμμικές εξισώσεις παρατηρούνται αντίθετες κλίσεις. Έτσι η κλίση της εξίσωσης  $K_{om} = f(S)$  είναι αρνητική. Αυτό σημαίνει ότι καθώς αυξάνει η διαλυτότητα των παραπάνω ενώσεων προκαλείται μείωση του φαινομένου της προσρόφησης, ενώ η κλίση της ευθείας  $K_{om} = f(K_{ow})$  είναι θετική υποδεικνύοντας την αύξηση της προσρόφησης καθώς αυξάνει ο συντελεστής  $K_{ow}$ , δηλαδή η λιποφιλία των ενώσεων. Η υψηλή τιμή του συντελεστή συσχέτισης ( $R$ ) για την

εξίσωση  $K_{om} = f(K_{ow})$  υποδηλώνει ότι η λιποφιλία των παραπάνω ενώσεων παίζει καθοριστικότερο ρόλο στην προσρόφηση τους από την οργανική ύλη του εδάφους σε σχέση με την διαλυτότητα των ενώσεων [181, 182].

Από τις τιμές του συντελεστή  $K_{om}$  των πειραμάτων προσρόφησης (πίνακας 4.7) υπολογίστηκε η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης ( $\Delta G$ ) σύμφωνα με την εξίσωση :

$$\Delta G = - R \cdot T \cdot \ln K_{om}$$

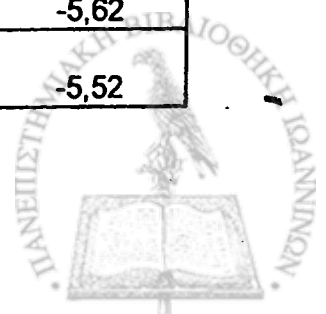
όπου  $R$  = η σταθερά των αερίων ( $1,986 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) και

$T$  = η απόλυτη θερμοκρασία.

Τα αποτελέσματα των τιμών του  $\Delta G$  δίνονται στον πίνακα 4.8. Οι τιμές της ελεύθερης ενέργειας προσρόφησης κυμαίνονται για όλες τις ενώσεις από  $-2,86$  έως  $-6,36 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , γεγονός που υποδηλώνει ότι πρόκειται για μηχανισμούς φυσικής προσρόφησης των ενώσεων αυτών στα εδαφικά υποστρώματα της παρούσας μελέτης [177, 183].

**Πίνακας 4.8.** Οι τιμές της ελεύθερης ενέργειας για την προσρόφηση των πέντε φυτοφαρμάκων στα εδαφικά υποστρώματα με διαφορετική περιεκτικότητα σε οργανική ουσία.

Έδαφος	$\Delta G \text{ (Kcal.mole}^{-1}\text{)}$				
	alachlor	metolachlor	EPTC	Pir.methyl	Chlorothalonil
SCL Πρέβεζας 0,48%	-4,55	-4,47	-4,56	-6,11	-5,77
CL, Ορεσιτιάδας 0,90%	-4,42	-4,23	-5,39	-6,36	-6,02
C, Κατσικάς 1,94%	-3,94	-3,21	-3,70	-5,57	-5,71
L, Μαλγάρων 4,45%	-3,41	-3,28	-3,17	-5,12	-5,62
L, Γερμανίας 10,4%	-3,08	-3,23	-2,86	-4,93	-5,52



#### 4.9.2. Ισοζύγια μάζας για την προσρόφηση και εκρόφηση

Ο υπολογισμός των ισοζυγίων μάζας των προσροφημένων φυτοφαρμάκων σε υδατικό αιώρημα των 10 ml καθώς και η εκρόφησή τους με 10 ml νερού και 5 ml ακετόνης, για πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις βασίστηκε στη σχέση :

$$[\text{Αρχική ποσότητα}] = [\text{Ελεύθερη ποσότητα}] + [\text{Προσροφημένη ποσότητα}]$$

Η προσροφημένη ποσότητα μπορεί να αναλυθεί ως εξής :

$$[\text{Προσροφημένη ποσότητα}] = [\text{Εκροφημένη ποσότητα με νερό}] + [\text{Εκροφημένη ποσότητα με ακετόνη}] + [\text{Διασπασμένη ή μόνιμα προσροφημένη ποσότητα}]$$

Η διασπασμένη ή μόνιμα δεσμευμένη ποσότητα των φυτοφαρμάκων υπολογίζεται από τη διαφορά μεταξύ της προσροφημένης ποσότητας και του αθροίσματος των εκροφημένων ποσοτήτων με νερό και ακετόνη. Στον πίνακα 4.9 παρουσιάζονται τα ισοζύγια μάζας για την προσρόφηση και εκρόφηση των μελετούμενων φυτοφαρμάκων από τα πέντε διαφορετικά εδάφη. Για την εκρόφηση και διάσπαση ή μόνιμη προσρόφηση των ενώσεων τα αποτελέσματα εκτός των παρενθέσεων δίδονται ως % ποσοστά σε σχέση με την αρχική ποσότητα των φυτοφαρμάκων, ενώ τα αποτελέσματα εντός των παρενθέσεων ως % ποσοστά σε σχέση με την αρχικά προσροφούμενη.

Οι μεταβολές των προσροφημένων, εκροφημένων και διασπασμένων ή μόνιμα προσροφημένων ποσοτήτων των φυτοφαρμάκων σε σχέση με την περιεχόμενη οργανική ουσία στα επιλεχθέντα εδάφη δίνονται στα σχήματα 4.13 - 4.16. και αφορούν % ποσοστά σε σχέση με τις αρχικές συγκεντρώσεις.

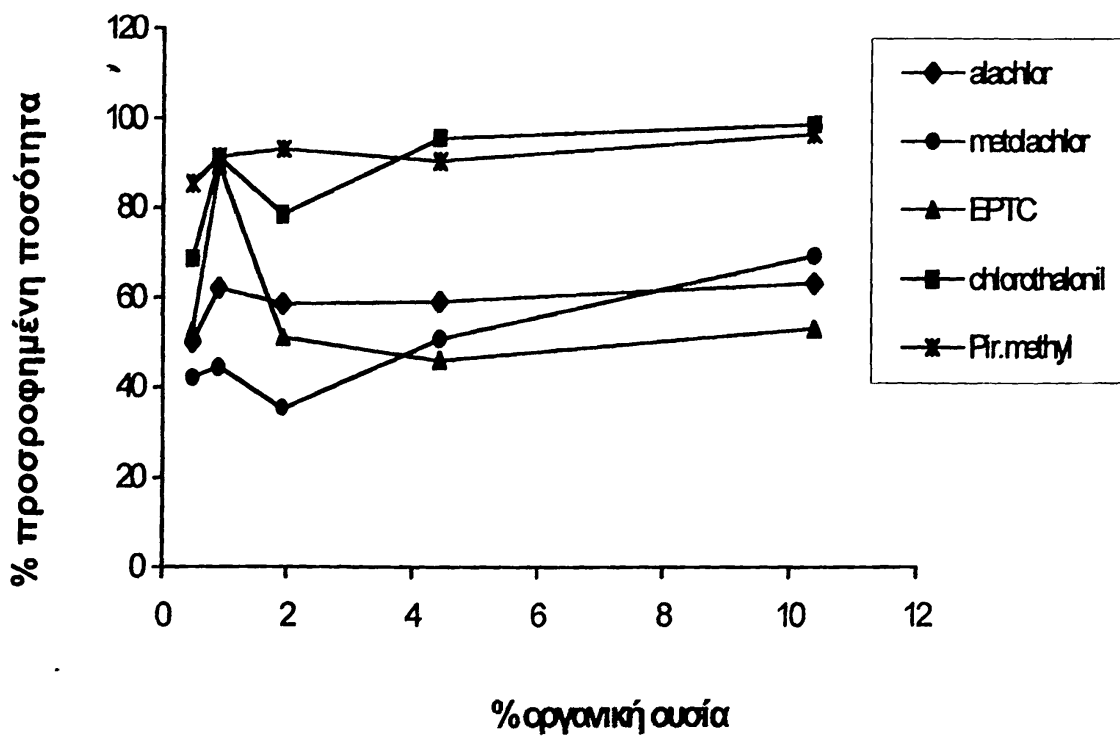


**Πίνακας 4.9.** Ποσοστά των ενώσεων που προσροφήθηκαν, εκροφήθηκαν με νερό και ακετόνη και αποσυντέθηκαν ή έμειναν μόνιμα προσροφημένες από αιωρήματα εδάφους με διαφορετικά ποσοστά οργανικής ουσίας. Τα αποτελέσματα αφορούν τους Μ.Ο. των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν.

Έδαφος και ποσοστό οργαν.ουσίας (%)	Προσροφημένη ποσότητα (%)	Εκροφημένη ποσότητα (%) με νερό	Εκροφημένη ποσότητα (%) με ακετόνη	Διασπασμένη ή μόνιμα προσροφ. ποσότητα (%)
<b>alachlor (Μέσος όρος)</b>				
SCL, Πρέβ.- 0,48	50,09	4,44 (10,00)	5,43(11,29)	40,22(78,71)
CL, Ορεστ.- 0,90	62,09	4,11 (6,66)	9,44(14,89)	48,54(78,45)
C, Κατσικ. - 1,94	58,70	5,67 (9,78)	8,65(14,69)	44,38(75,53)
L, Μαλγάρ.- 4,45	59,03	9,46 (16,36)	22,04(38,23)	27,53(45,41)
L, Γερμαν.- 10,40	63,11	10,85 (17,87)	27,70(44,03)	24,56(38,10)
<b>metolachlor (Μέσος όρος)</b>				
SCL, Πρέβ.- 0,48	42,14	4,63(13,97)	2,42(6,47)	35,09(79,56)
CL, Ορεστ.- 0,90	44,45	5,80(14,80)	14,49(33,72)	24,16(51,48)
C, Κατσικ. - 1,94	<b>35,32</b>	7,71(20,01)	6,69(17,85)	20,92(62,14)
L, Μαλγάρ.- 4,45	50,95	7,28(15,04)	24,00(49,00)	19,67(36,96)
L, Γερμαν.- 10,40	69,24	14,44(21,84)	24,68(36,42)	30,12(41,74)
<b>EPTC (Μέσος όρος)</b>				
SCL, Πρέβ.- 0,48	52,35	9,56(18,21)	8,96(16,99)	33,83(64,80)
CL, Ορεστ.- 0,90	89,31	9,44(10,54)	28,34(31,74)	51,53(57,72)
C, Κατσικ. - 1,94	51,10	10,00(19,51)	6,78(13,21)	34,32(67,28)
L, Μαλγάρ.- 4,45	45,98	8,72(19,35)	18,39(38,84)	18,87(41,81)
L, Γερμαν.- 10,40	53,08	10,63(19,90)	18,66(35,51)	23,79(44,59)
<b>chlorothalonil (Μέσος όρος)</b>				
SCL, Πρέβ.- 0,48	68,70	3,99(5,93)	12,98(19,35)	51,73(74,72)
CL, Ορεστ.- 0,90	91,21	3,99(4,39)	15,12(16,61)	72,10(79,00)
C, Κατσικ. - 1,94	78,52	12,15(15,54)	14,56(18,10)	51,81(66,36)
L, Μαλγάρ.- 4,45	95,49	7,35(7,82)	71,13(74,25)	17,01(17,93)
L, Γερμαν.- 10,40	<b>98,39</b>	1,11(1,14)	22,91(24,11)	73,37(74,75)
<b>pirimiphos methyl (Μέσος όρος)</b>				
SCL, Πρέβ.- 0,48	85,44	9,65(11,49)	50,91(59,81)	24,89(28,70)
CL, Ορεστ.- 0,90	91,31	6,43( 7,16)	74,82(81,88)	10,06(10,97)
C, Κατσικ. - 1,94	93,10	6,37( 6,91)	55,88(60,22)	30,85(32,87)
L, Μαλγάρ.- 4,45	90,22	5,43( 6,19)	66,78(74,00)	18,01(19,80)
L, Γερμαν.- 10,40	<b>96,32</b>	3,75( 3,91)	67,13(69,62)	25,44(26,47)

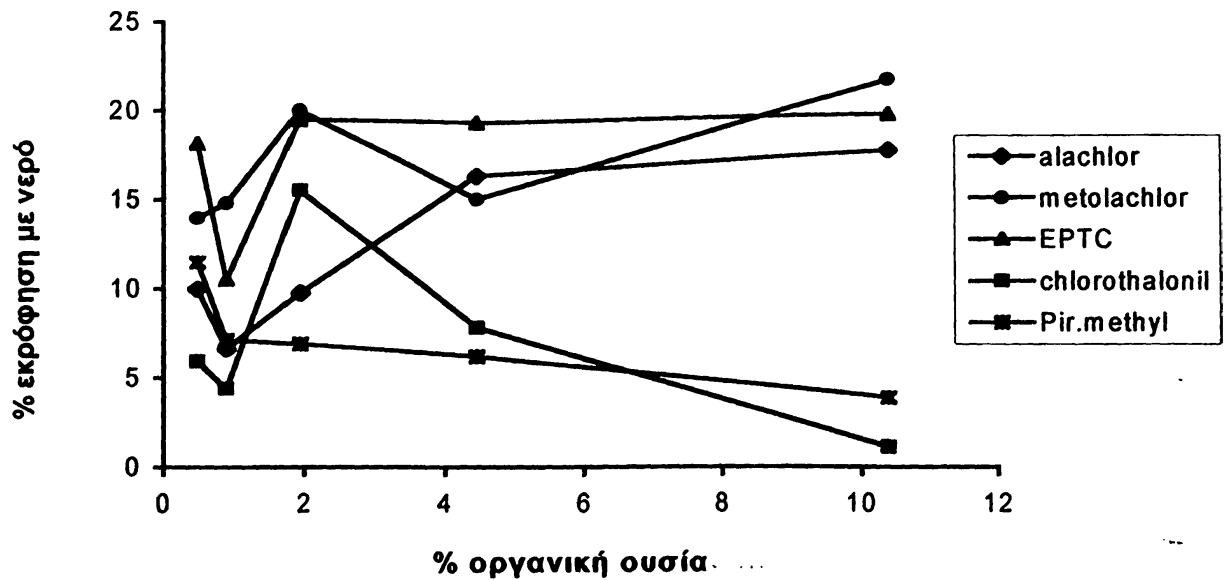
Έξω από τις παρενθέσεις τα ποσοστά αναφέρονται στην αρχική ποσότητα των ενώσεων ενώ μέσα στις παρενθέσεις δίνονται τα ποσοστά σε σχέση με την αρχικά προσροφημένη ποσότητα.

Από τα ισοζύγια μάζας φαίνεται ότι το έδαφος με το μεγαλύτερο ποσό περιεχόμενης οργανικής ύλης (10,4 %, έδαφος L, Freising Γερμανίας) προσροφά τα μεγαλύτερα ποσά των φυτοφαρμάκων για την περιοχή των συγκεντρώσεων από 0,1 έως 20 mg/l. Τα προσροφούμενα ποσοστά φθάνουν σε 98 % για το chlorothalonil, 96 % για το pirimiphos methyl, 89 % για το EPTC, 69 % για το metolachlor και 63% για το alachlor.

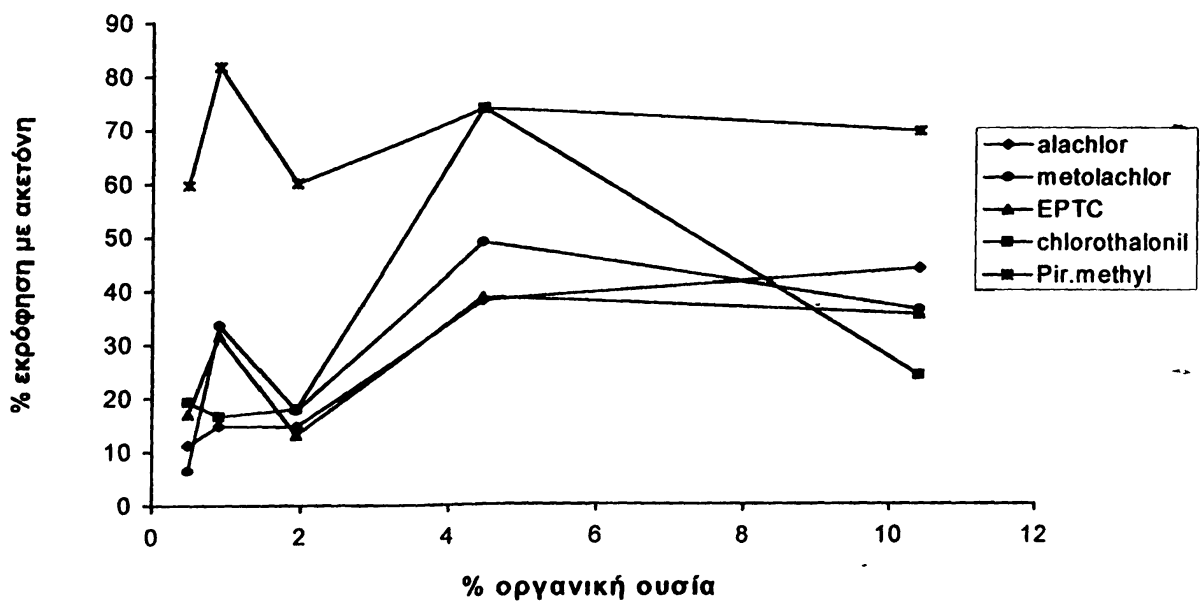


**Σχήμα 4.13.** Η μεταβολή του % προσροφημένου ποσοστού των φυτοφαρμάκων σε σχέση με την % περιεχόμενη οργανική ουσία στα μελετηθέντα εδάφη (Ο.Υ.=0,48% έδαφος SCL Πρέβεζας, - Ο.Υ.= 0,90% έδαφος CL Ορεστιάδας, - Ο.Υ.= 1,94% έδαφος C Κατσικάς, - Ο.Υ.= 4,45% έδαφος L Μαλγάρων, - Ο.Υ. = 10,4% έδαφος L Freising).

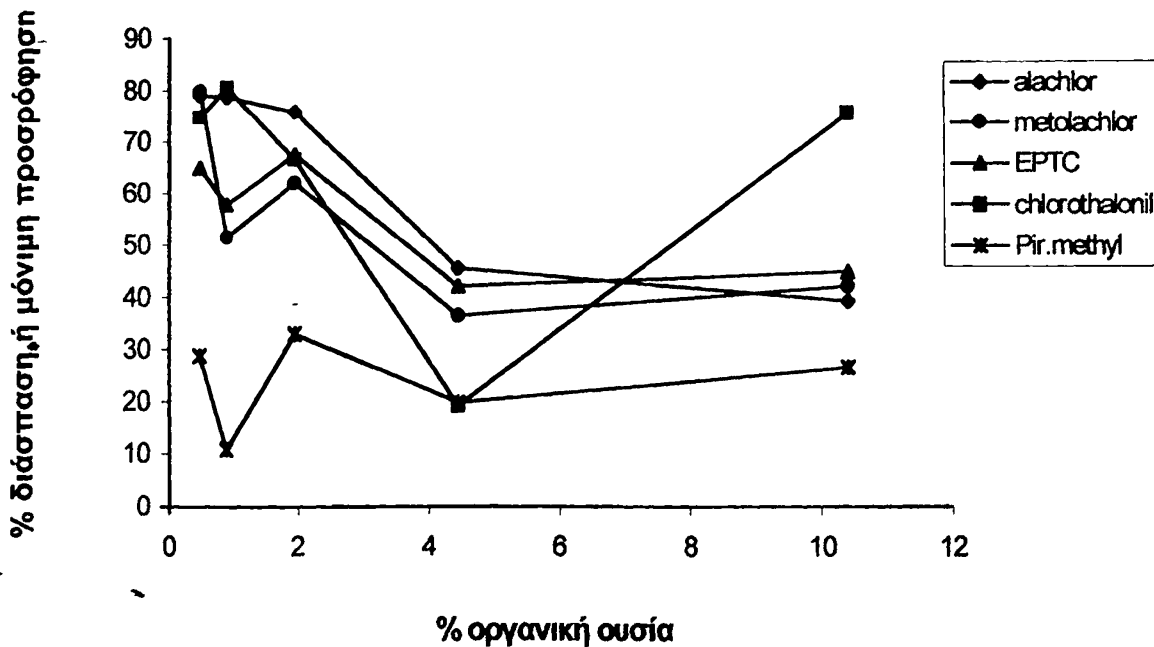




**Σχήμα 4.14.** Η μεταβολή του % εκροφημένου με νερό ποσοστού των φυτοφαρμάκων με νερό σε σχέση με την % περιεχόμενη οργανική ουσία στα μελετηθέντα εδάφη (O.Y.=0,48% έδαφος SCL Πρέβεζας, - O.Y.= 0,90% έδαφος CL Ορεστιάδας, - O.Y.= 1,94% έδαφος C Κατσικάς, - O.Y.= 4,45% έδαφος L Μαλγάρων, - O.Y. = 10,4% έδαφος L Freising).



**Σχήμα 4.15.** Η μεταβολή του % εκροφημένου με ακετόνη ποσοστού των φυτοφαρμάκων με ακετόνη σε σχέση με την % περιεχόμενη οργανική ουσία στα μελετηθέντα εδάφη (O.Y.=0,48% έδαφος SCL Πρέβεζας, - O.Y.= 0,90% έδαφος CL Ορεστιάδας, - O.Y.= 1,94% έδαφος C Κατσικάς, - O.Y.= 4,45% έδαφος L Μαλγάρων, - O.Y. = 10,4% έδαφος L Freising).



**Σχήμα 4.16.** Η μεταβολή του % ποσοστού διάσπασης ή μόνιμης προσρόφησης των φυτοφαρμάκων σε σχέση με την % περιεχόμενη οργανική ουσία στα μελετηθέντα εδάφη (O.Y.=0,48% έδαφος SCL Πρέβεζας, - O.Y.= 0,90% έδαφος CL Ορεστιάδας, - O.Y.= 1,94% έδαφος C Κατσικάς, - O.Y.= 4,45% έδαφος L Μαλγάρων, - O.Y. = 10,4% έδαφος L Freising).

Με βάση τα ισοζύγια μάζας όπως αυτά υπολογίστηκαν (πίνακας 4.9) αλλά και τις ισόθερμες προσρόφησης των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων, ακολουθεί η ανάλυση της συμπεριφοράς των μελετηθέντων εδαφών της παρούσας μελέτης στα φαινόμενα προσρόφησης και εκρόφησης του κάθε φυτοφαρμάκου, καθώς και ο βαθμός της εκτάσεως των φαινομένων αυτών που λαμβάνουν χώρα.

#### 4.9.3. Έκταση των φαινομένων προσρόφησης και εκρόφησης

##### α) alachlor - metolachlor

- Από τα ισοζύγια μάζας του alachlor και metolachlor τα οποία ανήκουν και τα δύο στην ομάδα των ακεταμιδίων φαίνεται ότι όλα τα αιωρήματα των εδαφικών



υποστρωμάτων παρουσιάζουν σημαντική ικανότητα προσρόφησης τους η οποία κυμαίνεται από 50-62 % για το alachlor και 35-69 % για το metolachlor για συγκεντρώσεις από 1 έως 20 mg/l.

Με βάση τις τιμές του συντελεστή  $K_f$  είναι δυνατόν να γίνει η κατάταξη των εδαφικών υποστρωμάτων ανάλογα με την προσροφητική ικανότητά τους. Αυτή η κατάταξη επιβεβαιώνεται με την έκταση της προσρόφησης των alachlor και metolachlor από τα ισοζύγια μάζας και κατά σειρά είναι :

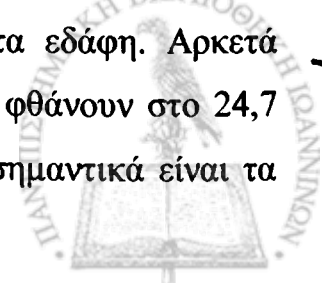
-Για το alachlor, έδαφος L Γερμανίας > έδαφος CL Ορεστιάδας > έδαφος L Μαλγάρων > έδαφος C Κατσικάς > έδαφος SCL Πρέβεζας.

-Για το metolachlor, έδαφος L Γερμανίας > έδαφος L Μαλγάρων > έδαφος CL Ορεστιάδας > έδαφος SCL Πρέβεζας > έδαφος C Κατσικάς.

Η μεγάλη προσροφητική ικανότητα των εδαφών L Γερμανίας και L N.Μαλγάρων αποδίδεται στο μεγάλο ποσοστό της περιεχόμενης οργανικής ύλης, ενώ η εξίσου μεγάλη και μη αναμενόμενη ικανότητα προσρόφησης (λόγω της μικρής περιεκτικότητας σε οργανική ουσία) του εδάφους CL Ορεστιάδος αποδίδεται τόσο στη μεγάλη ειδική επιφάνεια όσο και στη συνολική ποσότητα ανταλλάξιμων κατιόντων σε σχέση με τα υπόλοιπα έδαφη (πίνακας 4.5).

Τα ποσοστά προσρόφησης του alachlor είναι μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα του metolachlor στα διάφορα υποστρώματα. Το metolachlor έχει μεγαλύτερη διαλυτότητα αλλά και σχετικά μεγαλύτερο βαθμό συγγένειας με την οργανική φάση (λιποφιλία) όπως προσδιορίζεται από τον συντελεστή  $K_{ow}$  σε σχέση με το alachlor. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη συγγένεια του metolachlor με τον διαλύτη, η οποία επιδρά αρνητικά στην έλξη των μορίων της στα στερεά υποστρώματα [184].

Τα ποσοστά εκρόφησης με νερό είναι σχετικά μικρά και για τα δύο ζιζανιοκτόνα και περίπου κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα. Έτσι για το alachlor αυτά κυμαίνονται από 4,4 έως 10,8 % ενώ για το metolachlor από 4,6 έως 14,4 %. Τα ποσοστά αυτά αυξάνονται καθώς αυξάνεται η περιεχόμενη οργανική ύλη στα εδάφη. Αρκετά μεγαλύτερα είναι τα ποσοστά εκρόφησης με ακετόνη τα οποία φθάνουν στο 24,7 και 27,7 % για το metolachlor και alachlor αντίστοιχα. Τέλος σημαντικά είναι τα



ποσοστά της διάσπασης ή μόνιμης προσρόφησής εξαιτίας της μεγάλης προσρόφησης των δύο ζιζανιοκτόνων στην οργανική ύλη και στα κolloειδή τεμαχίδια της αργίλλου. Αυτά φθάνουν για τοalachlor στο 48,5 % στο έδαφος CL Ορεστιάδας και για το metolachlor στο 35 % για το έδαφος SCL Πρέβεζας.

Οι τιμές της σταθεράς  $n$  για ταalachlor και metolachlor (πίνακες 4.6 α, β) είναι λίγο μεγαλύτερες από την μονάδα. Μεταξύ των δύο ενώσεων όπως διαπιστώνεται και από την κλίση των ισοθέμων προσρόφησης μεγαλύτερες είναι οι τιμές του  $n$  για το metolachlor. Και στις δύο περιπτώσεις οι διαθέσιμες θέσεις για προσρόφησή τους στα μελετηθέντα εδάφη αυξάνονται με την αύξηση της αρχικής τους συγκέντρωσης και αυξάνονται περισσότερο στην περίπτωση του metolachlor. Τιμές του συντελεστή  $n > 1$  εφαρμόζοντας το μοντέλλο Freundlich έχουν αναφερθεί σε πολλές εργασίες [138, 185, 186] και ειδικά σε αργίλλους μοντοριλονιτικού τύπου.

## **β) EPTC**

Όπως φαίνεται από τα ισοζύγια μάζας του EPTC (πίνακας 4.9) όλα τα αιωρήματα των εδαφικών υποστρωμάτων παρουσιάζουν αρκετά μεγάλη ικανότητα προσρόφησης του γύρω στο 50 %, εκτός από το έδαφος CL Ορεστιάδος, που αν και η περιεχόμενη οργανική ύλη σε αυτό είναι μόλις 0,90%, εν τούτοις η προσροφητική του ικανότητα απέναντι στο EPTC φθάνει στο 89 %. Αυτό πιθανόν να οφείλεται κυρίως στην πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια του εδάφους (43,3  $m^2/g$ ) αλλά και στη μεγάλη ποσότητα ανταλλάξιμων κατιόντων σε σχέση με τα υπόλοιπα εδάφη (πίνακας 4.5.β), αφού όπως γνωρίζουμε για το μηχανισμό προσρόφησης του EPTC αυτό προσροφάται στο έδαφος με σχηματισμό συμπλόκων με ιονική-διπολική αντίδραση μεταξύ της καρβονυλικής ομάδας του μορίου του και των μεταλλικών κατιόντων ανταλλαγής των σωματιδίων της αργίλλου. Έτσι καθοριστικό ρόλο στην προσρόφησης του στο έδαφος αυτό που το διαφοροποιούν από τα υπόλοιπα εδάφη, φαίνεται να παίζει η μεγάλη ειδική επιφάνεια και το μεγάλο ποσό των ανταλλάξιμων κατιόντων στην επιφάνεια των σωματιδίων της αργίλλου του.



Με βάση τις τιμές του συντελεστή  $K_f$  είναι δυνατόν να γίνει η κατάταξη των εδαφικών υποστρωμάτων ανάλογα με την προσροφητική ικανότητά τους η οποία επιβεβαιώνεται με την έκταση της προσρόφησης του EPTC από τα ισοζύγια μάζας και κατά σειρά είναι :

- έδαφος CL Ορεστιάδας > έδαφος L Γερμανίας > έδαφος SCL Πρέβεζας > έδαφος C Κατσικάς > έδαφος L Μαλγάρων.

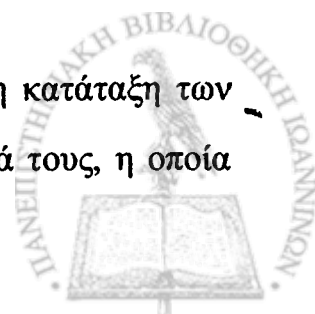
Τα ποσοστά εκρόφησης με νερό για το EPTC είναι σχετικά χαμηλά και κυμαίνονται για όλα τα υποστρώματα στο 10 % περίπου. Μεγαλύτερα αλλά εξίσου χαμηλά είναι και τα ποσοστά εκρόφησης με ακετόνη τα οποία κυμαίνονται από 6,8 έως 28,34 % στα διάφορα υποστρώματα, ενώ φαίνεται ότι τα ποσοστά αυτά δεν επηρεάζονται σημαντικά από την περιεχόμενη οργανική ύλη. Τέλος σημαντικά είναι τα ποσοστά της διάσπασης ή μόνιμης προσρόφησης τα οποία κυμαίνονται σε ένα ευρύ φάσμα τιμών με τη χαμηλότερη τιμή να την παρουσιάζει το έδαφος L Μαλγάρων (18,9 %) και την μεγαλύτερη τιμή το έδαφος CL Ορεστιάδας (51,5 %).

Οι τιμές της σταθεράς  $n$  για το EPTC (πίνακας 4.6.γ) είναι κοντά στη μονάδα σχεδόν για όλα τα υποστρώματα, γεγονός που υποδηλώνει τη γραμμικότητα των ισοθέμων προσρόφησης (σχήμα 4.8.α) καθώς και τη μεγαλύτερη κατανομή του EPTC μεταξύ του διαλύματος και της επιφάνειας του στερεού υποστρώματος [168].

### **γ) chlorothalonil**

Όλα τα εδαφικά υποστρώματα παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα απέναντι στο chlorothalonil σε σχέση με τις προηγούμενες ενώσεις (πίνακας 4.9 ισοζυγίων μάζας) και αυτό οφείλεται εκτός των άλλων στην πολύ μικρή διαλυτότητα του στο νερό, στη λιποφιλία του, αλλά και στις μικρές συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη της προσρόφησης (< 500 μg/l). Τα ποσοστά προσρόφησης κυμαίνονται από 68,7 % για το έδαφος SCL Πρέβεζας και φθάνουν στο 98,4 % για το έδαφος L Freising Γερμανίας.

Με βάση τις τιμές του συντελεστή  $K_f$  είναι δυνατόν να γίνει η κατάταξη των εδαφικών υποστρωμάτων ανάλογα με την προσροφητική ικανότητά τους, η οποία



επιβεβαιώνεται με την έκταση της προσρόφησης του chlorothalonil από τα ισοζύγια μάζας και κατά σειρά είναι :

- έδαφος L Γερμανίας > έδαφος L Μαλγάρων > έδαφος CL Ορεστιάδας > έδαφος C Κατσικάς > έδαφος SCL Πρέβεζας.

Αυξημένη είναι όπως και στις προηγούμενες ενώσεις η προσροφητική ικανότητα του εδάφους CL Ορεστιάδας με ποσοστό οργανικής ουσίας 0,90 %.

Τα ποσοστά εκρόφησης με νερό για το chlorothalonil είναι σχετικά χαμηλά και κυμαίνονται για όλα τα υποστρώματα από 1,1 έως 12,1 %. Μεγαλύτερα αλλά εξίσου χαμηλά είναι και τα ποσοστά εκρόφησης με ακετόνη τα οποία κυμαίνονται από 13 έως 23 % για τα 4 εδάφη, ενώ στο έδαφος L Μαλγάρων το ποσοστό εκρόφησης με ακετόνη φθάνει στο 71 % υποδηλώνοντας την ύπαρξη σε αυτό το έδαφος μηχανισμού προσρόφησης, όπου οι αναπτυσσόμενοι δεσμοί με το chlorothalonil είναι σταθεροί με το νερό. Τέλος σημαντικά είναι τα ποσοστά της διάσπασης ή μόνιμης προσρόφησης τα οποία κυμαίνονται για τα τέσσερα εδάφη από 51,7 % για το έδαφος SCL Πρέβεζας έως 73,4 % για το έδαφος L Freising, ενώ την χαμηλότερη τιμή την παρουσιάζει όπως σε όλα σχεδόν τα φυτοφάρμακα το έδαφος L Μαλγάρων (17,01 %).

Οι τιμές της σταθεράς  $n$  για το chlorothalonil (πίνακας 4.6.δ) είναι αρκετά πάνω από την μονάδα, επιβεβαιώνοντας έτσι τη μη γραμμικότητα των ισοθέρμων προσρόφησης.

#### **δ) pirimiphos methyl**

Όπως και στην περίπτωση του chlorothalonil, έτσι και στο pirimiphos methyl όλα τα εδαφικά υποστρώματα παρουσιάζουν ακόμη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα απέναντι του (πίνακας 4.9 ισοζυγίων μάζας) και αυτό οφείλεται επίσης στην πολύ μικρή διαλυτότητα του στο νερό, στη λιποφιλία του, αλλά και στις μικρές συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη της προσρόφησης σε σχέση με τις αντίστοιχες των alachlor, metolachlor και EPTC. Τα ποσοστά προσρόφησης κυμαίνονται από 85,47 % για το έδαφος SCL Πρέβεζας και φθάνουν στο 96,4 % για το έδαφος L Freising Γερμανίας.



Με βάση τις τιμές του συντελεστή  $K_f$  είναι δυνατόν όπως και στις προηγούμενες ενώσεις να γίνει η κατάταξη των εδαφικών υποστρωμάτων ανάλογα με την προσροφητική ικανότητά τους, η οποία επιβεβαιώνεται με την έκταση της προσρόφησης του pirimiphos methyl από τα ισοζύγια μάζας και κατά σειρά είναι :

- έδαφος L Γερμανίας > έδαφος C Κατσικάς > έδαφος CL Ορεστιάδας > έδαφος L Μαλγάρων > έδαφος SCL Πρέβεζας.

Τα ποσοστά εκρόφησης με νερό για το pirimiphos methyl μειώνονται καθώς αυξάνει η περιεχόμενη οργανική ύλη στα εδάφη, είναι σχετικά χαμηλά και κυμαίνονται από 3,7 % για το έδαφος L Freising έως 9,6 % για το έδαφος SCL Πρέβεζας. Πολύ μεγαλύτερα και σχεδόν τριπλάσια από τα αντίστοιχα των άλλων ενώσεων είναι τα ποσοστά εκρόφησης με ακετόνη τα οποία κυμαίνονται από 50,9 % για το έδαφος SCL Πρέβεζας έως 74,8 % για το έδαφος CL Ορεστιάδας. Τέλος σημαντικά είναι και τα ποσοστά της διάσπασης ή μόνιμης προσρόφησης τα οποία κυμαίνονται από 10 έως 30,8 %.

Τα ποσοστά εκρόφησης με νερό και εκρόφησης με ακετόνη του pirimiphos methyl αποκαλύπτουν έναν αντιστρεπτό μηχανισμό δέσμευσης. Οργανικοί διαλύτες όπως μεθανόλη, ακετόνη και ακετονιτρίλιο έχουν χρησιμοποιηθεί για το σπάσιμο δεσμών που παρουσιάζονται σταθεροί με το νερό [187]. Τα φυτοφάρμακα που εκροφούνται με ακετόνη από ένα στερεό υπόστρωμα ενδεχόμενα να εκροφούνται και με νερό, απαιτούν όμως πολύ μεγαλύτερους χρόνους εκρόφησης.

Οι τιμές της σταθεράς  $n$  για το pirimiphos methyl (πίνακας 4.6.ε) όπως και στην περίπτωση του EPTC είναι λίγο μεγαλύτερες από την μονάδα, που σημαίνει ότι η προσρόφηση θα είναι γραμμικώς ανάλογη με τη συγκέντρωση ισορροπίας στο διάλυμα.

#### 4.10. Συμπεράσματα

Οι ισόθερμες προσρόφησης των φυτοφαρμάκων alachlor, metolachlor, EPTC, chlorothalonil και pirimiphos methyl σε πέντε χαρακτηριστικά εδάφη με διαφορετικό ποσοστό περιεχόμενης οργανικής ουσίας περιγράφονται ικανοποιητικά από την ισόθερμη του Freundlich :  $x/m = K_f \cdot C_e^{1/n}$  όπου:

- $x/m$  = προσροφημένη ποσότητα
- $C_e$  = συγκέντρωση ισορροπίας
- $K_f$  = σταθερά προσρόφησης.

Τα αμύδια alachlor και metolachlor έδωσαν ισόθερμες προσρόφησης που προσεγγίζουν την μορφή S για όλους τους εδαφικούς τύπους. Το chlorothalonil μεταβάλλει την μορφή προσρόφησης από την S στην μορφή L στα εδάφη με χαμηλή Ο.Υ. και στη συνέχεια στη μορφή C σε εδάφη με υψηλή περιεχόμενη Ο.Υ. Το EPTC ακολουθεί την μορφή L στα τέσσερα από τα πέντε εδάφη και με παρόμοιο ποσοστό προσρόφησης, ενώ στο έδαφος με Ο.Υ. 0,90% ακολουθείται η μορφή S. Τέλος το εντομοκτόνο pirimiphos methyl ακολουθεί ισόθερμες τύπου L στα 4 εδάφη και C μορφή στο έδαφος με περιεχόμενη οργανική ουσία 1.94 %.

Την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα απέναντι σε όλα σχεδόν τα φυτοφάρμακα την παρουσίασε το έδαφος L Freising Γερμανίας με την μεγαλύτερη % περιεχόμενη οργανική ουσία (10,4%), ενώ αξιοσημείωτη ήταν και η προσροφητική ικανότητα του εδάφους CL Ορεστιάδας με περιεχόμενη οργανική ουσία μόλις 0,90%.

Οι μεταβολές αυτές και η μη αναμενόμενη συμπεριφορά ορισμένων εδαφών οφείλεται κυρίως στους μηχανισμούς προσρόφησης και είναι αποτέλεσμα της διαφορετικής περιεχόμενης % Ο.Υ. στα εδάφη και της προέλευσής της, της φύσης και προέλευσης των συστατικών της αργίλου του εδάφους, των ανταλλάξιμων κατιόντων των τεμαχιδίων της αργίλου, των λοιπών φυσικοχημικών ιδιοτήτων των εδαφών καθώς και της περιεχόμενης ανόργανης ύλης. Η διαφορετική αλληλεπίδραση όλων των ανωτέρων παραγόντων στο σύστημα έδαφος, οι διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων και κυρίως η διαλυτότητα και η λιποφιλία καθώς και οι χρησιμοποιούμενες συγκεντρώσεις είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν το είδος και το μέγεθος της προσρόφησης τους σε αυτό.

Η περιεχόμενη οργανική ουσία σε ένα έδαφος είναι από τους σημαντικότερους παράγοντες που καθορίζουν τον μηχανισμό προσρόφησης των φυτοφαρμάκων στα εδαφικά υποστρώματα.



Από τα ισοζύγια μάζας προκύπτει ότι η προσρόφηση αυξάνει σημαντικά αυξανόμενης της περιεχόμενης οργανικής ύλης για το metolachlor, το chlorothalonil και το pirimiphos methyl, ενώ δεν μεταβάλλεται σημαντικά για τοalachlor και το EPTC. Την μεγαλύτερη προσρόφηση την παρουσίασε το chlorothalonil (98%) και το pirimiphos methyl (96%) και ακολούθησαν κατά σειρά το metolachlor, τοalachlor και το EPTC

Σημαντικά είναι επίσης για όλες τις ενώσεις τα ποσοστά διάσπασης ή μόνιμης προσρόφησης στα εδάφη, ειδικά για τοalachlor, EPTC και chlorothalonil.

Οι δυνάμεις που διέπουν την προσρόφηση των ενώσεων αυτών στα εδάφη, είναι φυσικές δυνάμεις για όλες τις ενώσεις όπως αποδείχτηκε από τις υπολογιζόμενες τιμές της ελεύθερης ενέργειας προσρόφησης.

Τέλος στο φυσικό περιβάλλον και σε διαφορετικά εδάφη οι ίδιες ενώσεις παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά προσρόφησης, όμως και οι 5 μελετούμενες ενώσεις δεσμεύονται σημαντικά στα επιφανειακά εδαφικά στρώματα και ειδικά σε εδάφη με υψηλό ποσοστό Ο.Υ.



## Κεφάλαιο 5°

### Μελέτη της προσρόφησης των φυτοφαρμάκων alachlor, metolachlor, EPTC, pirimiphos methyl και chlorothalonil σε στήλες χαρακτηριστικών εδαφών

#### Εισαγωγή

#### 5.1. Προσρόφηση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε στήλες

Μετά την μελέτη της προσρόφησης των φυτοφαρμάκων alachlor, metolachlor, EPTC, pirimiphos methyl και chlorothalonil σε υδατικά αιωρήματα των εδαφών ("batch") κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί και η προσρόφηση των επιλεγμένων παρασιτοκτόνων από υδατικά διαλύματα τους σε στήλες των πέντε επιλεγμένων εδαφών που χρησιμοποιήθηκαν και στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων σε στήλες εδάφους σε σχέση με τη μέθοδο την προσρόφηση σε υδατικά αιωρήματα των εδαφών, δίνει την δυνατότητα της μελέτης του φαινομένου της προσρόφησης σε συνθήκες οι οποίες προσεγγίζουν περισσότερο τις συνθήκες του περιβάλλοντος (σχήμα 5.1). Από την άλλη πλευρά όμως θεωρείται μειονέκτημα της μεθόδου η μεγάλη χρονική διάρκεια της διαδικασίας, αφού σε σχέση με την προηγούμενη μέθοδο απαιτείται περισσότερος χρόνος για την επίτευξη ισορροπίας [188].

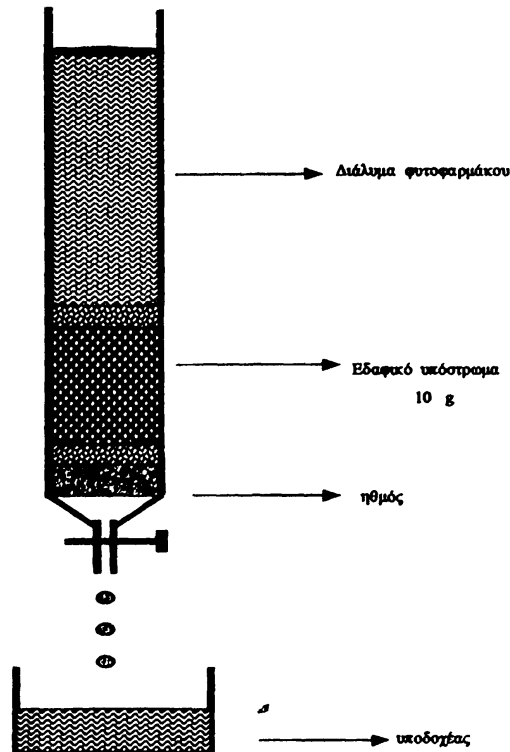
Έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες από ερευνητές να συγκριθούν τα αποτελέσματα από εφαρμογή τέτοιων μεθόδων στο εργαστήριο με αποτελέσματα πειραμάτων αγρού που προσεγγίζουν την συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων στο έδαφος με τις πολυάριθμες συνθήκες περιβάλλοντος [60, 64, 189, 190,]. Ωστόσο αυτά τα αποτελέσματα δεν είναι συγκρίσιμα εξαιτίας των διαφορετικών συνθηκών υπό τις οποίες διεξάγονται αυτές οι έρευνες.





## 5.2. Πειραματική διάταξη και διαδικασία.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες του πειράματος παρουσιάζεται στο σχήμα 5.1.



**Σχήμα 5.1.** Πειραματική διάταξη προσρόφησης των πέντε φυτοφαρμάκων σε στήλες με υπόστρωμα πέντε διαφορετικά εδάφη.

Η διάταξη αυτή αποτελείται από μια γυάλινη στήλη μήκους 50 cm και εσωτερικής διαμέτρου 2,5 cm, η οποία στο κατώτερο σημείο της διαθέτει έναν γυάλινο ηθμό έτσι ώστε να μην επιτρέπει στα σωματίδια του στερεού υποστρώματος (έδαφος) να διαπερνούν στο διήθημα. Αναλυτικά η μέθοδος προσρόφησης σε στήλης εδάφους περιλαμβάνει τα εξής στάδια :

- Αρχικά σε κάθε στήλη προστίθενται 10 g από τα πέντε επιλεγθέντα εδάφη, τα οποία έχουν διαφορετικό ποσοστό περιεχόμενης οργανικής ύλης.

- Στις στήλες προστίθενται διάλυμα των φυτοφαρμάκων προσεχτικά ώστε να μην διαταραχθεί το εδαφικό υπόστρωμα :
  - 240 ml για τα εδάφη SCL της Πρέβεζας, Ορεστιάδος, Κατοικάς και Ν.Μαλγάρων, με περιεχόμενο ποσοστό οργανικής ύλης 0,48, 0,90, 1,94 και 4,48% αντίστοιχα.
  - 650 ml για το έδαφος του Freising (Γερμανίας) με 10,4 % οργανική ύλη.
- Η συγκέντρωση του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για κάθε φυτοφάρμακο ήταν :
  - Co = 10 mg/L για τοalachlor και EPTC
  - Co = 5 mg/L για το metolachlor
  - Co = 2 mg/L για το pirimiphos methyl
  - Co = 0,5 mg/L για το chlorothalonil
- Ακολούθησε λήψη των κλασμάτων διήθησης όγκου των 100 και 50 ml για το έδαφος του Freising Γερμανίας (με Ο.Υ. = 10,4 % ) και 20 ml για τις στήλες με τα υπόλοιπα εδάφη.
- Μετά την συλλογή των ολικών διηθημάτων, 5 ml από το κάθε δείγμα εκχυλίστηκαν δύο φορές με 2,5 ml εξανίου.
- Στην συνέχεια τα ολικά εκχυλίσματα ξηράνθηκαν με 0,5 g άνυδρου Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και μετά συμπυκνώθηκαν στο 1 ml σε ρεύμα αζώτου.
- Τα τελικά εκχυλίσματα αναλύθηκαν σε αέριο χρωματογράφο, σύμφωνα με τις συνθήκες ανάλυσης που έχουν περιγραφεί στο 2° κεφάλαιο.

Λόγω των διαφορετικών ποσών της περιεχόμενης οργανικής ύλης στα εδαφικά δείγματα και κατά συνέπεια της προσροφητικής τους ικανότητας χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικοί όγκοι διαλυμάτων των φυτοφαρμάκων. Ειδικά για το έδαφος του Freising (Γερμανίας) η επίτευξη ισορροπίας ήταν αδύνατη με τον όγκο των 240 ml που χρησιμοποιήθηκε στα υπόλοιπα εδάφη. Επίσης οι τιμές των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε φυτοφάρμακο επιλέχθηκαν ώστε



να προσεγγίζουν τον μέσο όρο των τιμών που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα προσρόφησης με υδατικά αιωρήματα ('batch').

Ο υπολογισμός των ισοζυγίων μάζας των φυτοφαρμάκων που προσροφούνται στο υπόστρωμα των στηλών για τα διάφορα κλάσματα συνολικού διηθήματος που συλλέχθηκαν βασίζεται στην σχέση :

$$[\text{Συγκέντρωση προσροφούμενης ποσότητας}] = [\text{Αρχική συγκέντρωση διαλύματος}] - [\text{παραμένουσα συγκέντρωση στο διήθημα}]$$

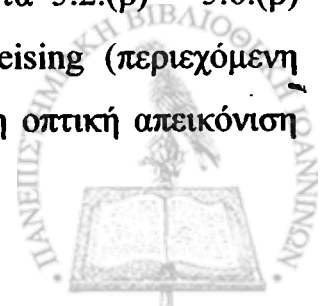
ενώ θεωρείται ότι το σύστημα φθάνει σε κατάσταση ισορροπίας όταν η συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων στο διήθημα παραμένει σταθερή και ίση με την αρχική συγκέντρωση :

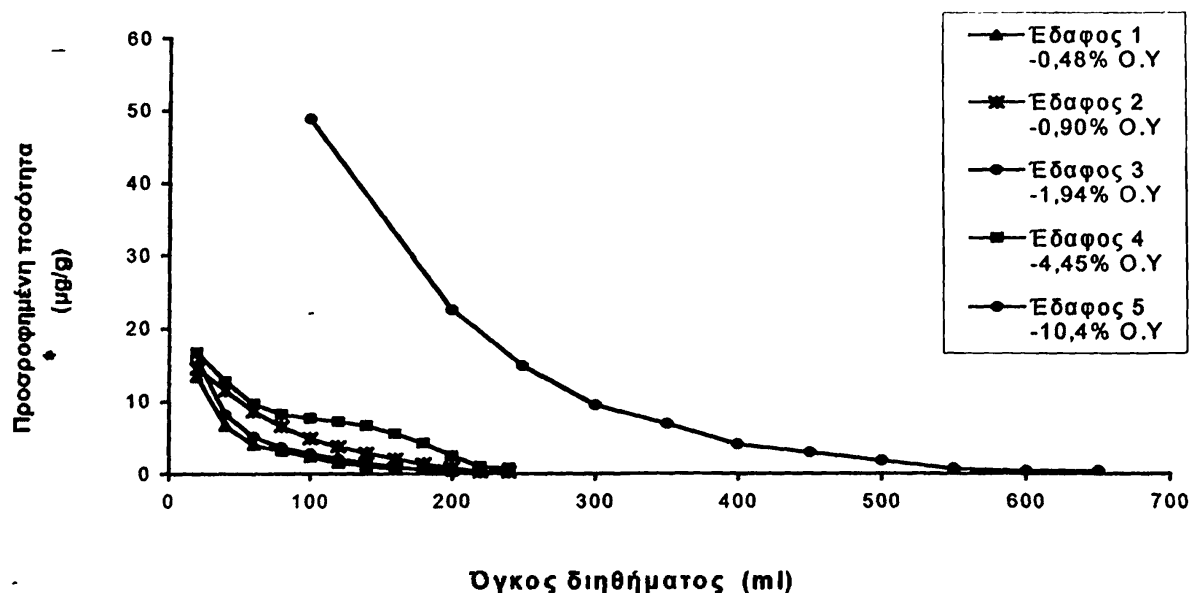
$$[\text{Συγκέντρωση διηθήματος}] = [\text{αρχική συγκέντρωση του προς διήθηση διαλύματος}]$$

Με βάση τις παραπάνω εξισώσεις για την επίτευξη ισορροπίας στις στήλες, απαιτήθηκαν για το έδαφος του Freising (Γερμανίας) αρχικά 2 κλάσματα των 100 ml και στην συνέχεια 9 κλάσματα των 50 ml, ενώ για τα υπόλοιπα εδάφη απαιτήθηκαν συνολικά 12 κλάσματα των 20 ml για κάθε φυτοφάρμακο.

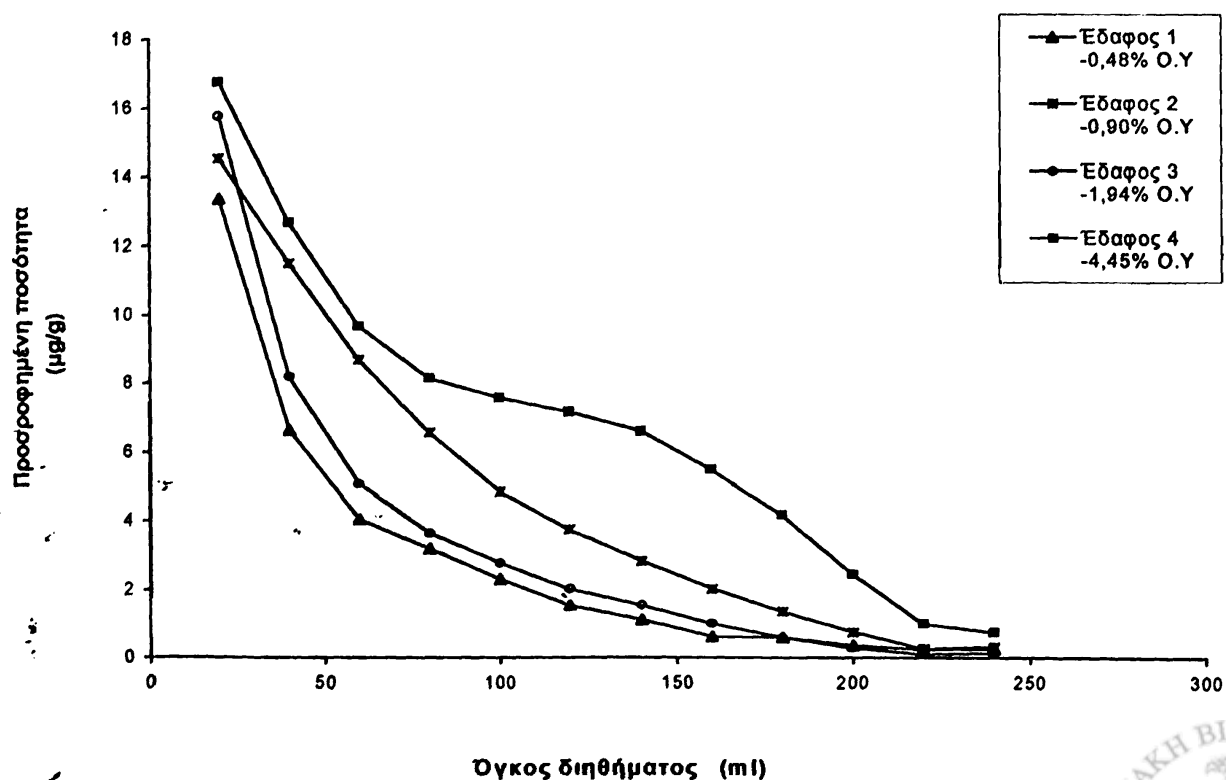
### 5.3. Αποτελέσματα και συζήτηση

Στα σχήματα 5.2.(α) – 5.6.(α) φαίνεται η μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας του κάθε φυτοφαρμάκου χωριστά ανά μονάδα μάζας υποστρώματος σε συνάρτηση με τον συνολικό όγκο διήθησης των κλασμάτων που συλλέχθηκαν, για όλα τα εδαφικά υποστρώματα που μελετήθηκαν. Στα σχήματα 5.2.(β) – 5.6.(β) φαίνεται η ίδια μεταβολή χωρίς το εδαφικό δείγμα του Feising (περιεχόμενη οργανική ύλη 10,4 %), έτσι ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη οπτική απεικόνιση των αποτελεσμάτων.

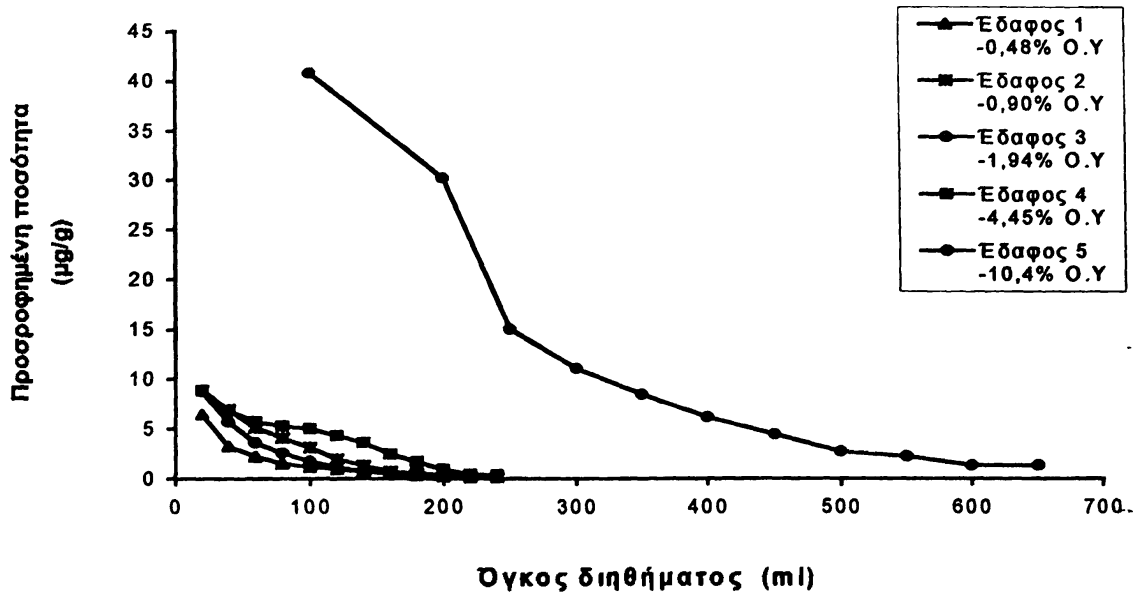




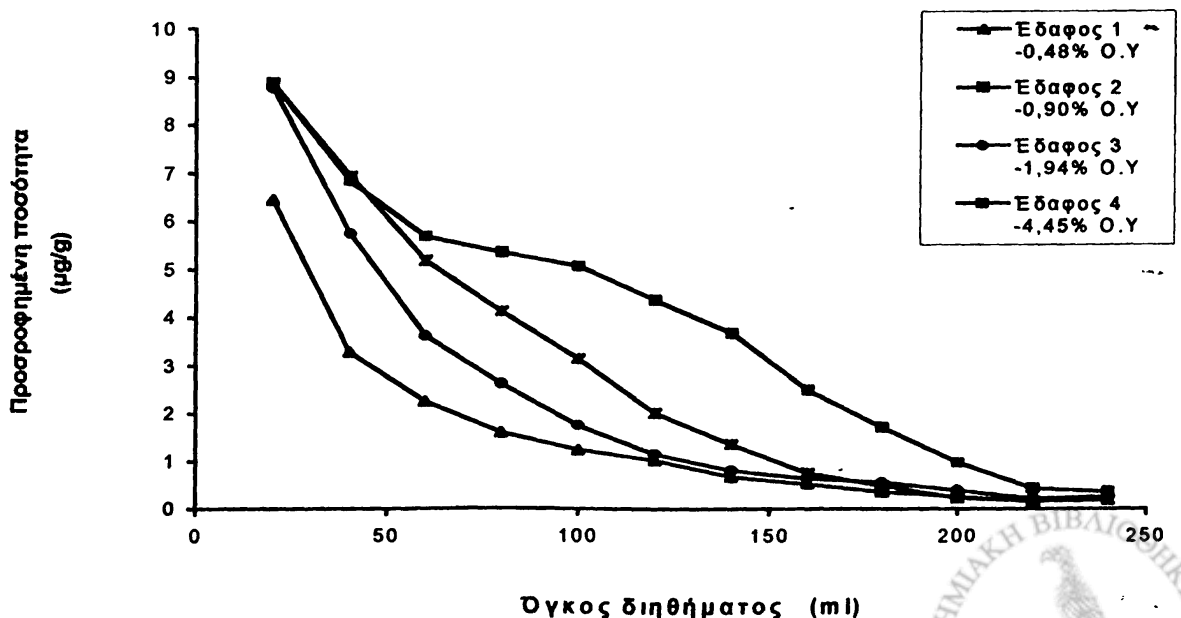
Σχήμα 5.2.(α). Η μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας του alachlor σε σχέση με τον όγκο διήθησης στις στήλες πέντε διαφορετικών εδαφών (Εδαφος 1 = SCL, Πρέβεζας, Εδαφος 2 = CL, Ορεστιάδας, Εδαφος 3 = C, Κατσικάς, Εδαφος 4 = L, Ν.Μαλγάρων, Εδαφος 5 = L, Γερμανίας).



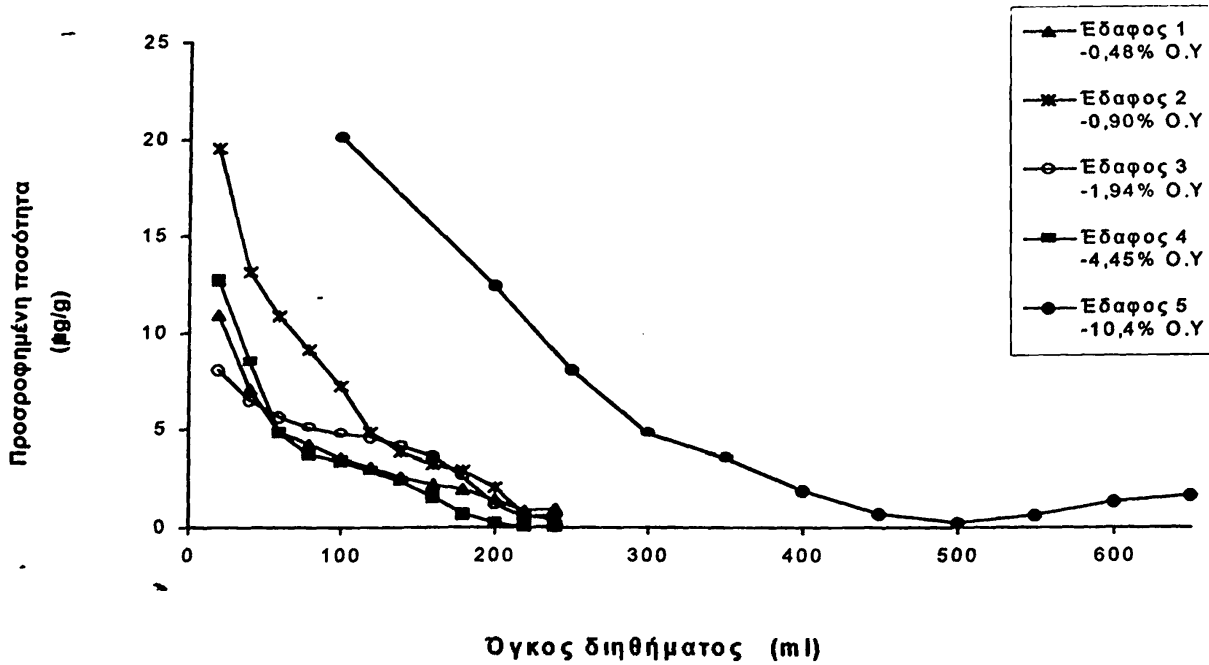
Σχήμα 5.2.(β). Η μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας του alachlor σε συνάρτηση με τον όγκο διήθησης στις στήλες τεσσάρων διαφορετικών εδαφών.



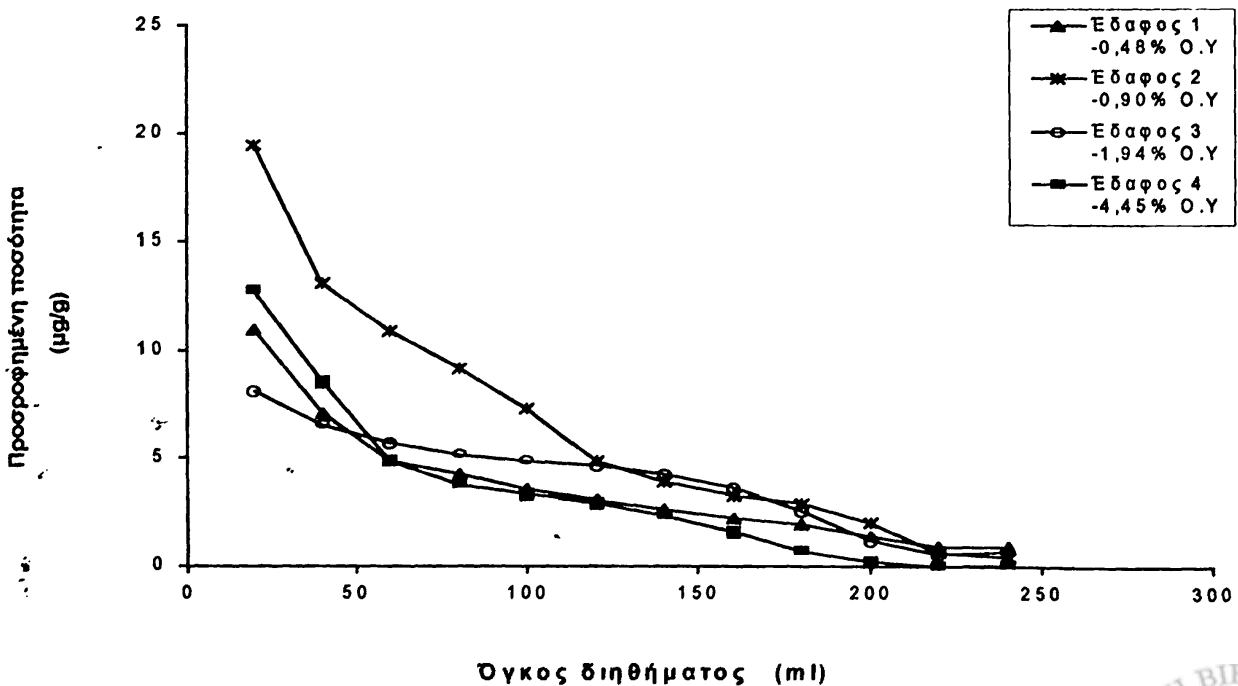
Σχήμα 5.3.(α). Η μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας του metolachlor σε σχέση με τον όγκο διήθησης στις στήλες πέντε διαφορετικών εδαφών (Εδαφος 1 = SCL, Πρέβεζας, Έδαφος 2 = CL, Ορεστιάδας, Έδαφος 3 = C, Κατσικάς, Έδαφος 4 = L, Ν.Μαλγάρων, Έδαφος 5 = L, Γερμανίας).



Σχήμα 5.3.(β). Η μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας του metolachlor σε σχέση με τον όγκο διήθησης στις στήλες τεσσάρων διαφορετικών εδαφών.

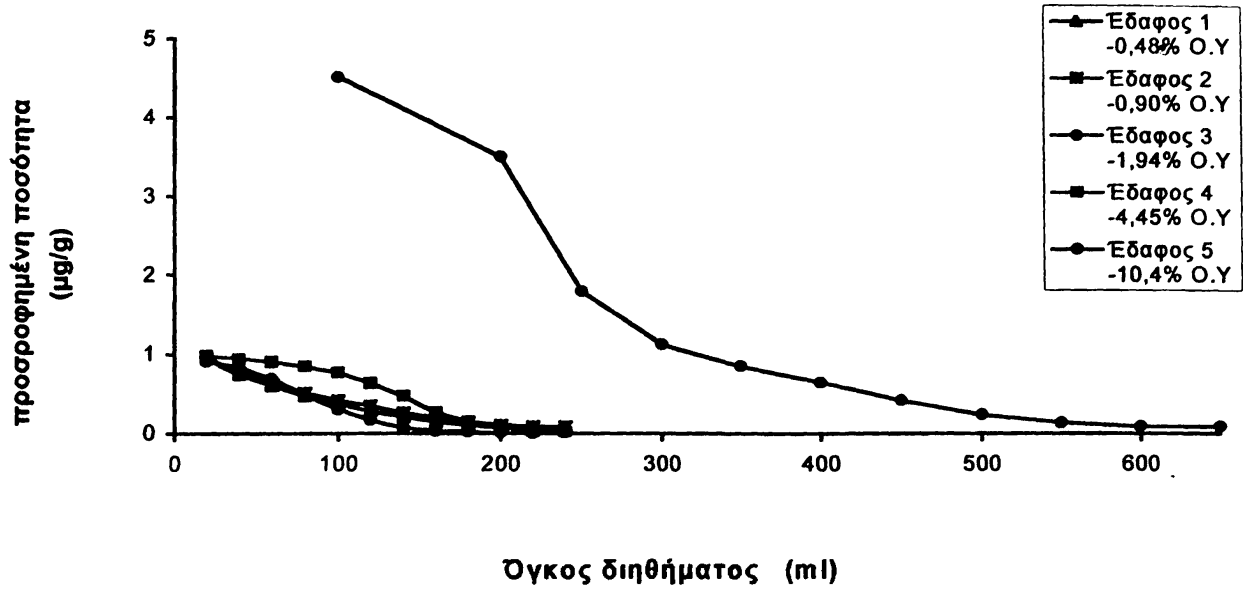


Σχήμα 5.4.(α). Η μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας του EPTC σε σχέση με τον όγκο διήθησης στις στήλες πέντε διαφορετικών εδαφών (Εδαφος 1 = SCL, Πρέβεζας, Εδαφος 2 = CL, Ορεστιάδας, Εδαφος 3 = C, Κατσικάς, Εδαφος 4 = L, Ν.Μαλγάρων, Εδαφος 5 = L, Γερμανίας).

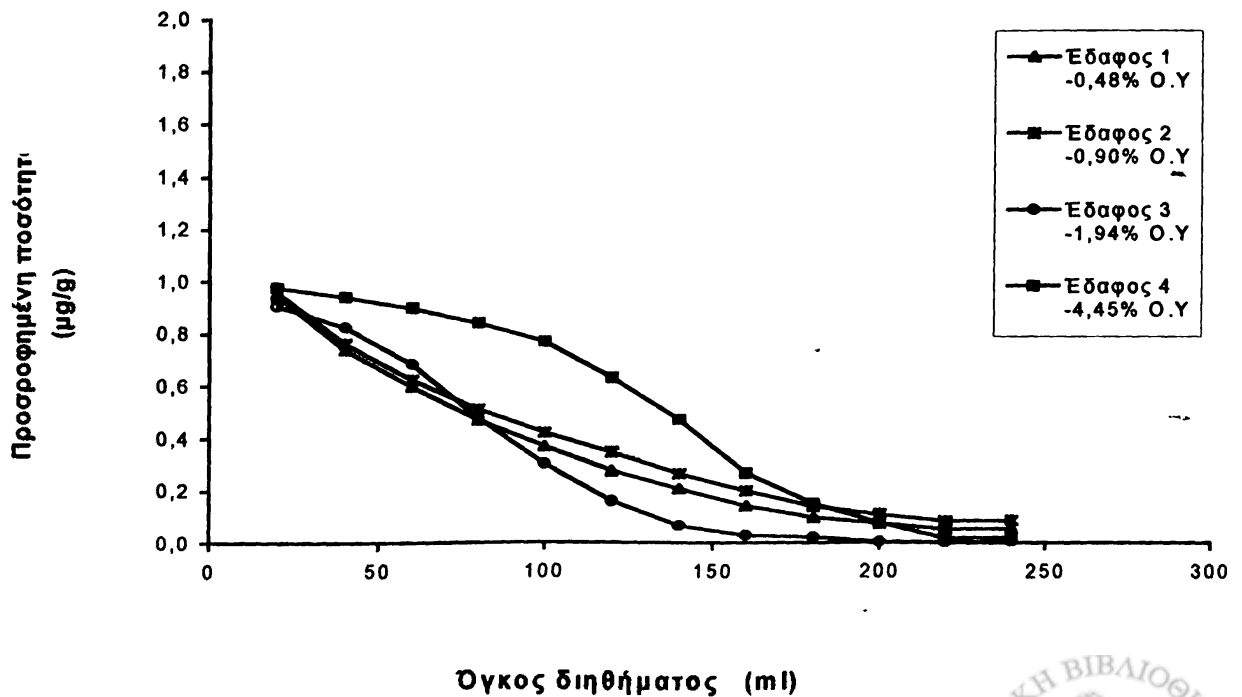


Σχήμα 5.4.(β). Η μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας του EPTC σε σχέση με τον όγκο διήθησης στις στήλες τεσσάρων διαφορετικών εδαφών.

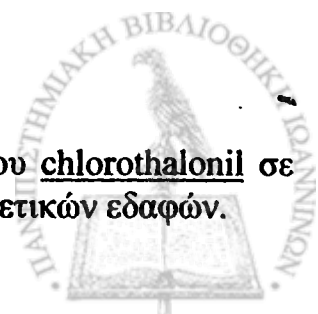


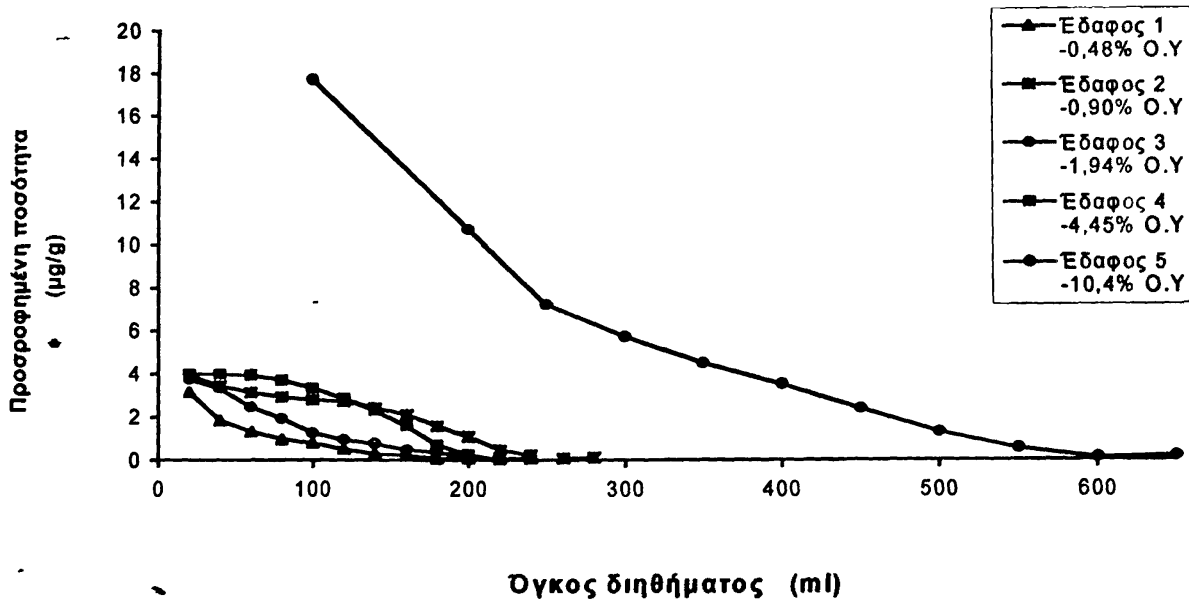


Σχήμα 5.5.(α). Η μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας του chlorothalonil σε σχέση με τον όγκο διήθησης στις στήλες πέντε διαφορετικών εδαφών (Εδαφος 1 = SCL, Πρέβεζας, Εδαφος 2 = CL, Ορεστιάδας, Εδαφος 3 = C, Κατσικάς, Εδαφος 4 = L, Ν.Μαλγάρων, Εδαφος 5 = L, Γερμανίας).

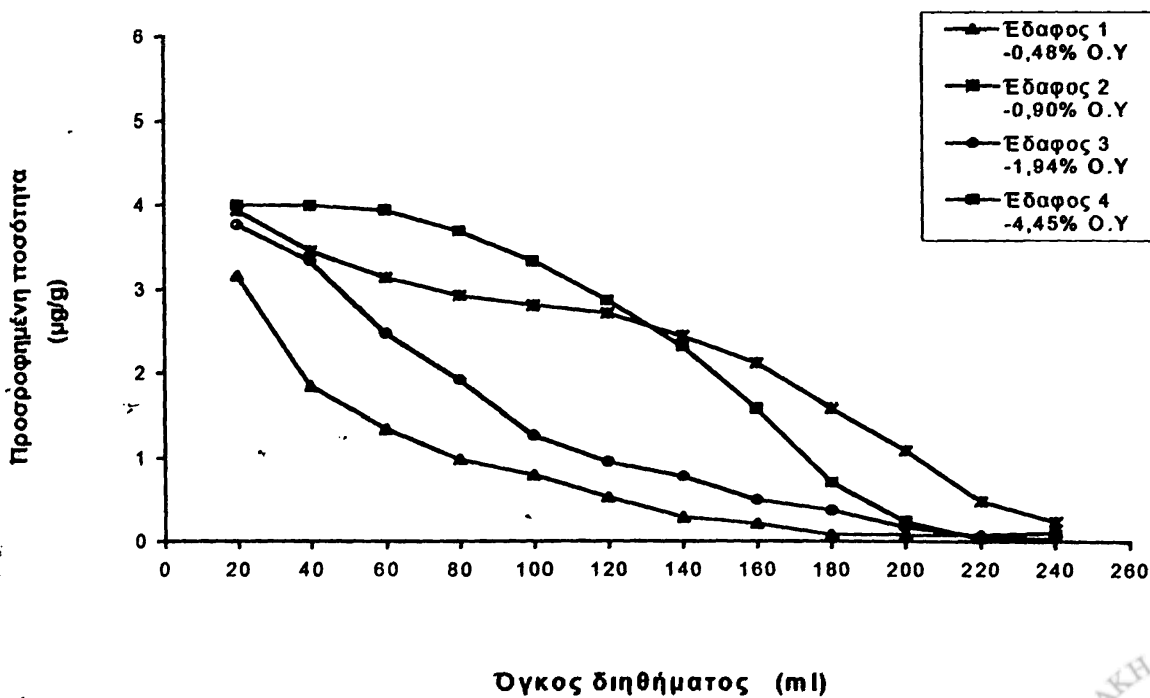


Σχήμα 5.5.(β). Η μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας του chlorothalonil σε συνάρτηση με τον όγκο διήθησης στις στήλες τεσσάρων διαφορετικών εδαφών.





**Σχήμα 6.5.(α).** Η μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας του pirimiphos methyl σε συνάρτηση με τον όγκο διήθησης στις στήλες πέντε διαφορετικών εδαφών (Εδαφος 1 = SCL, Πρέβεζας, Έδαφος 2 = CL, Ορεστιάδας, Έδαφος 3 = C, Κατσικάς, Έδαφος 4 = L, Ν.Μαλγάρων, Έδαφος 5 = L, Γερμανίας).



**Σχήμα 5.6.(β).** Η μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας του pirimiphos methyl σε συνάρτηση με τον όγκο διήθησης στις στήλες τεσσάρων διαφορετικών εδαφών.

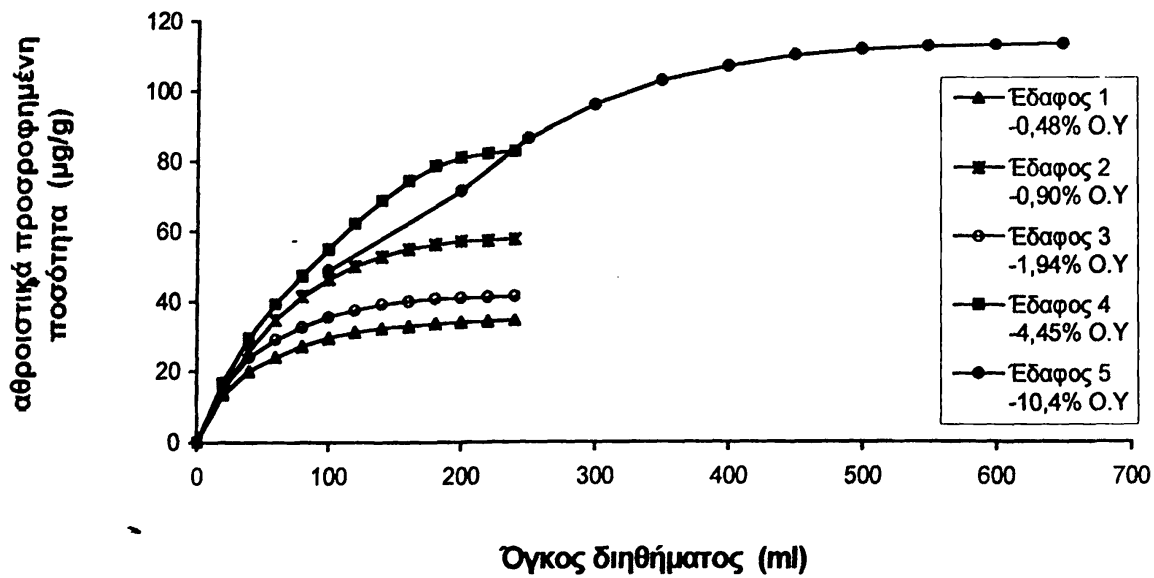


Από τα διαγράμματα των σχημάτων 5.2 – 5.6 παρατηρούμε ότι οι ενώσεις alachlor, metolachlor παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά για όλα τα εδάφη. Από την μορφή των καμπυλών των άλλων τριών φυτοφαρμάκων EPTC, chlorothalonil και pirimiphos methyl φαίνεται ότι ακολουθούν τελείως διαφορετικό μηχανισμό προσρόφησης. Έτσι η καρβαμιδική ένωση EPTC στα εδάφη SCL Πρέβεζας, CL Ορεστιάδος και C Κατσικάς Ιωαννίνων, αλλά και η φθαλιμιδική ένωση chlorothalonil στα εδάφη SCL Πρέβεζας, CL Ορεστιάδος και L Μαλγάρων παρουσιάζουν καμπύλες της ίδιας μορφής και κλίσης. Ο διαφορετικός τρόπος προσρόφησης στα διάφορα εδάφη οφείλεται όπως και στην μέθοδο των υδατικών αιωρημάτων κυρίως στο διαφορετικό ποσοστό περιεχόμενης οργανικής ύλης, στην σύσταση αυτής, αλλά και στις υπόλοιπες φυσικοχημικές παραμέτρους όπως το είδος και η σύσταση των ανόργανων κολλοειδών, η ποσότητα των ανταλλάξιμων και υδατοδιαλυτών κατιόντων, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων CEC, η μηχανική σύσταση, η ειδική επιφάνεια του εδάφους, το pH καθώς και η επιφανειακή τους οξύτητα.

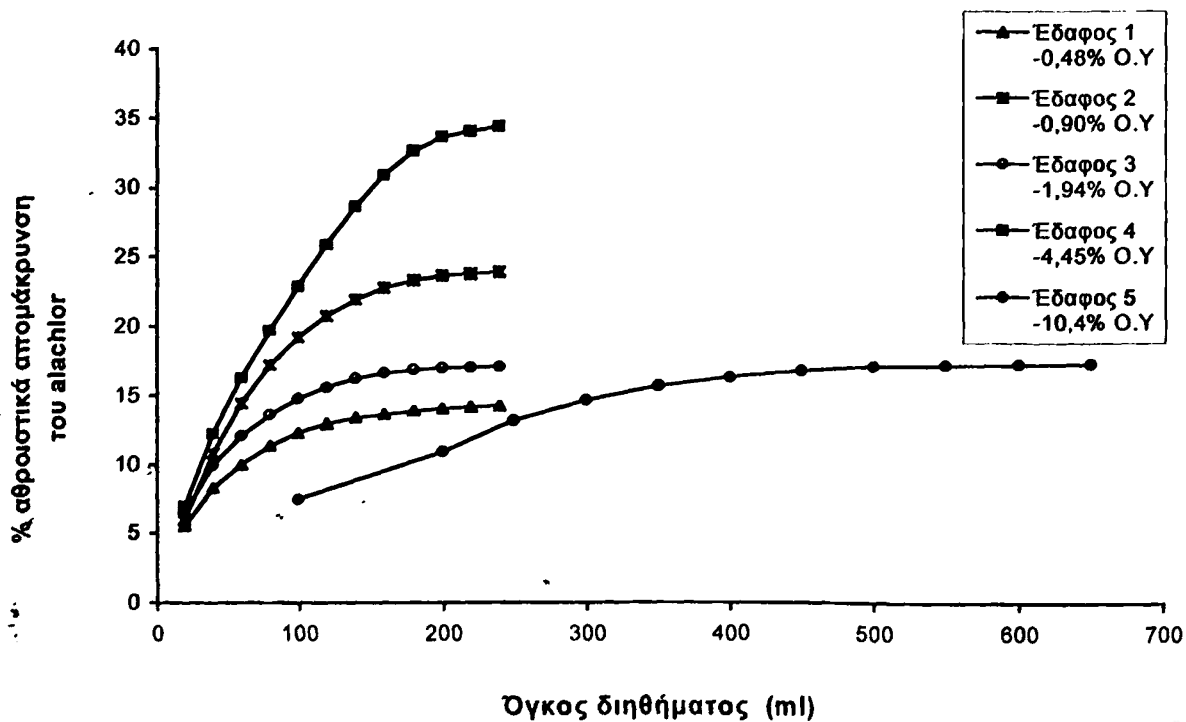
Οι διαφορές που προκύπτουν για κάθε φυτοφάρμακο στην μορφή των καμπυλών για τους αντίστοιχους εδαφικούς τύπους και στις δύο μεθόδους προσρόφησης θα πρέπει να αποδοθούν κυρίως στο ότι οι βασικοί μηχανισμοί είναι τελείως διαφορετικοί.

Στα σχήματα 5.7.(α) – 5.11.(α) παρουσιάζονται οι μεταβολές της αθροιστικά προσροφημένης ποσότητας ανά μονάδα μάζας εδάφους για κάθε φυτοφάρμακο σε συνάρτηση με τα κλάσματα διήθησης και για τα πέντε εδαφικά υποστρώματα, ενώ στα σχήματα 5.7.(β) – 5.11.(β) παρουσιάζεται η αθροιστική απομάκρυνση (%) του κάθε φυτοφαρμάκου επίσης για τα ίδια υποστρώματα. Οι διαφορές στους δύο τύπους γραφημάτων που παρουσιάζει η μορφή των καμπυλών του υποστρώματος Freising (Γερμανίας), οφείλεται στο γεγονός της χρησιμοποίησης διαφορετικών όγκων διήθησης για το έδαφος αυτό σε σχέση με τα υπόλοιπα, λόγω της πολύ μεγαλύτερης προσροφητικής του ικανότητας.



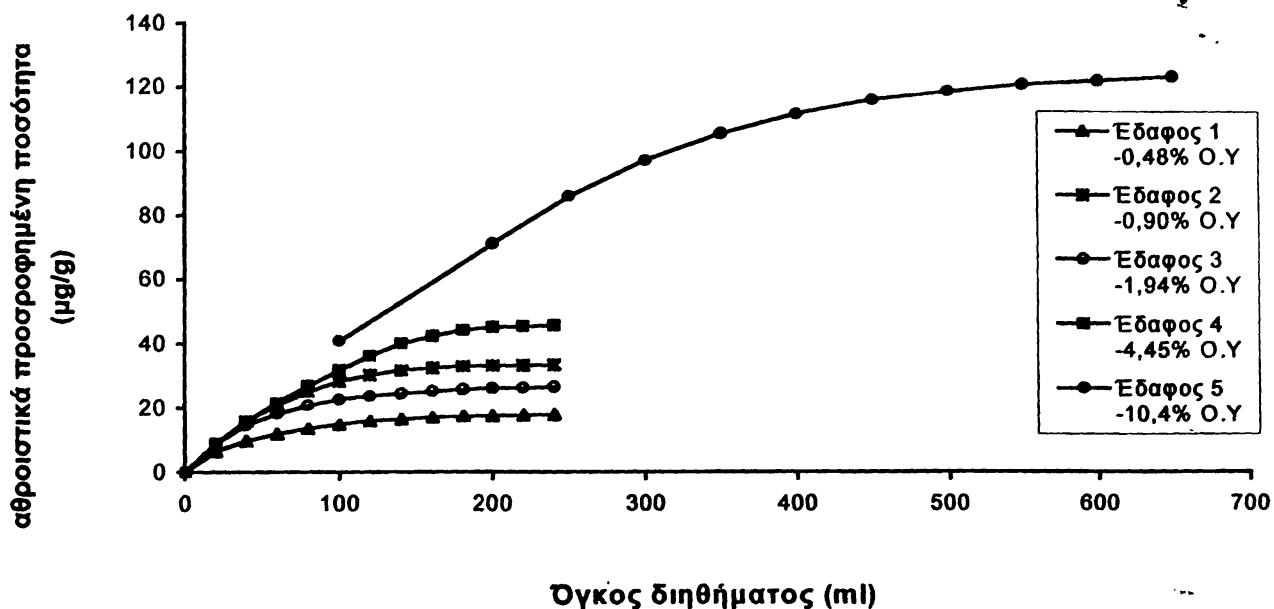


**Σχήμα 5.7.(α).** Η μεταβολή της αθροιστικά προσροφημένης ποσότητας του alachlor σε σχέση με τον όγκο διηθήματος σε πέντε διαφορετικά εδάφη (Εδαφος 1 = SCL, Πρέβεζας, Εδαφος 2 = CL, Ορεστιάδας, Εδαφος 3 = C, Κατσικάς, Εδαφος 4 = L, Ν.Μαλγάρων, Εδαφος 5 = L, Γερμανίας).

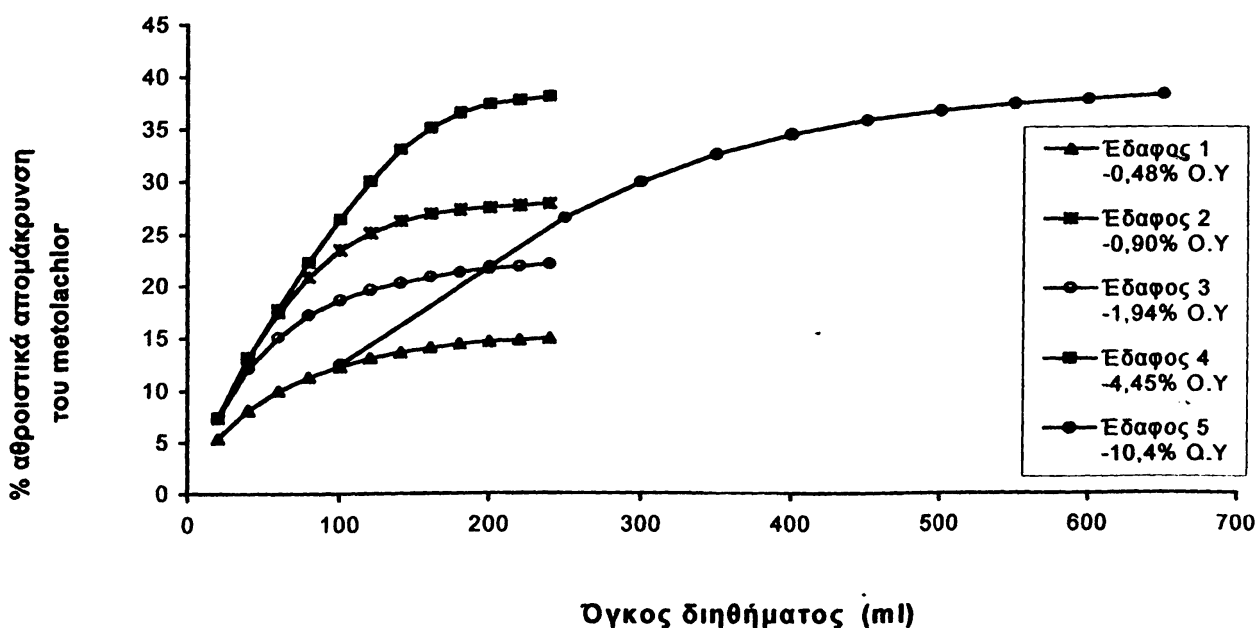


**Σχήμα 5.7.(β).** Η % αθροιστική μεταβολή του alachlor σε σχέση με τον όγκο διήθησης σε πέντε διαφορετικά εδάφη.

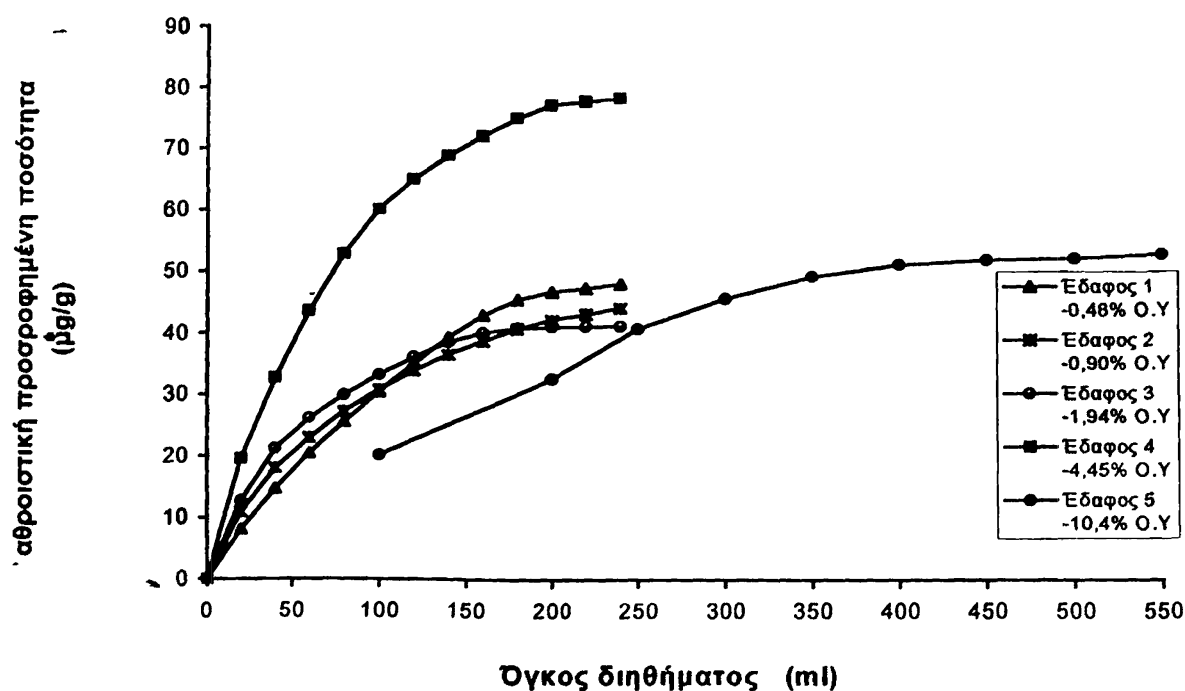




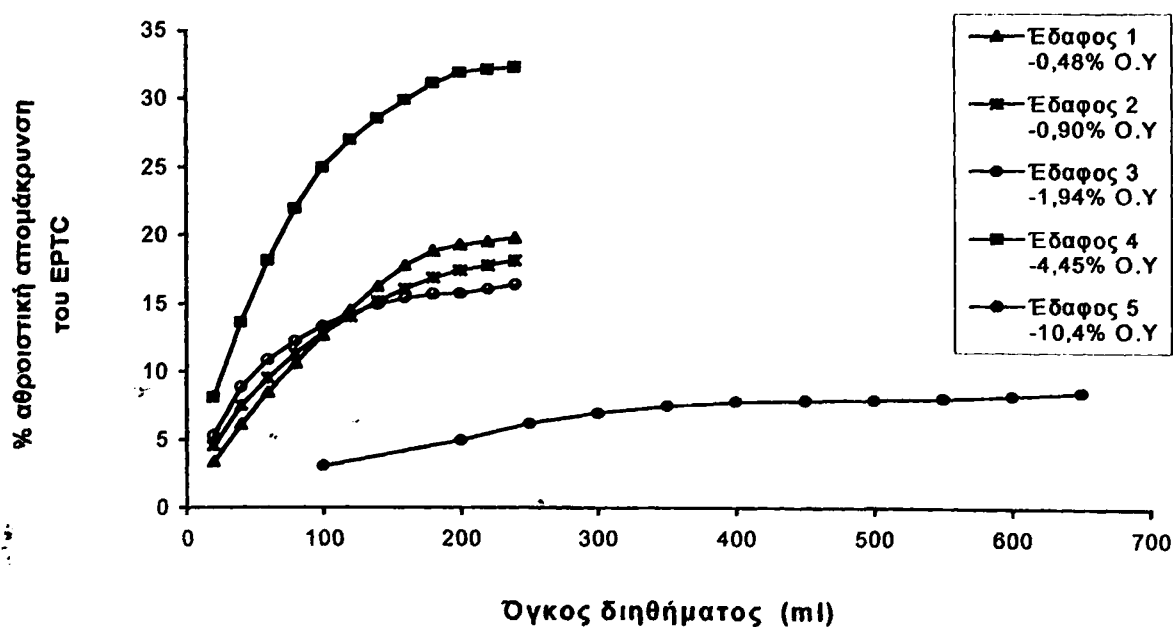
**Σχήμα 5.8.(α).** Η μεταβολή της αθροιστικά προσροφημένης ποσότητας του metolachlor σε σχέση με τον όγκο διηθήματος σε πέντε διαφορετικά εδάφη (Εδαφος 1 = SCL, Πρέβεζας, Εδαφος 2 = CL, Ορεστιάδας, Εδαφος 3 = C, Κατσικάς, Εδαφος 4 = L, Ν.Μαλγάρων, Εδαφος 5 = L, Γερμανίας).



**Σχήμα 5.8.(β).** Η % αθροιστική μεταβολή του metolachlor σε σχέση με τον όγκο διήθησης σε πέντε διαφορετικά εδάφη.

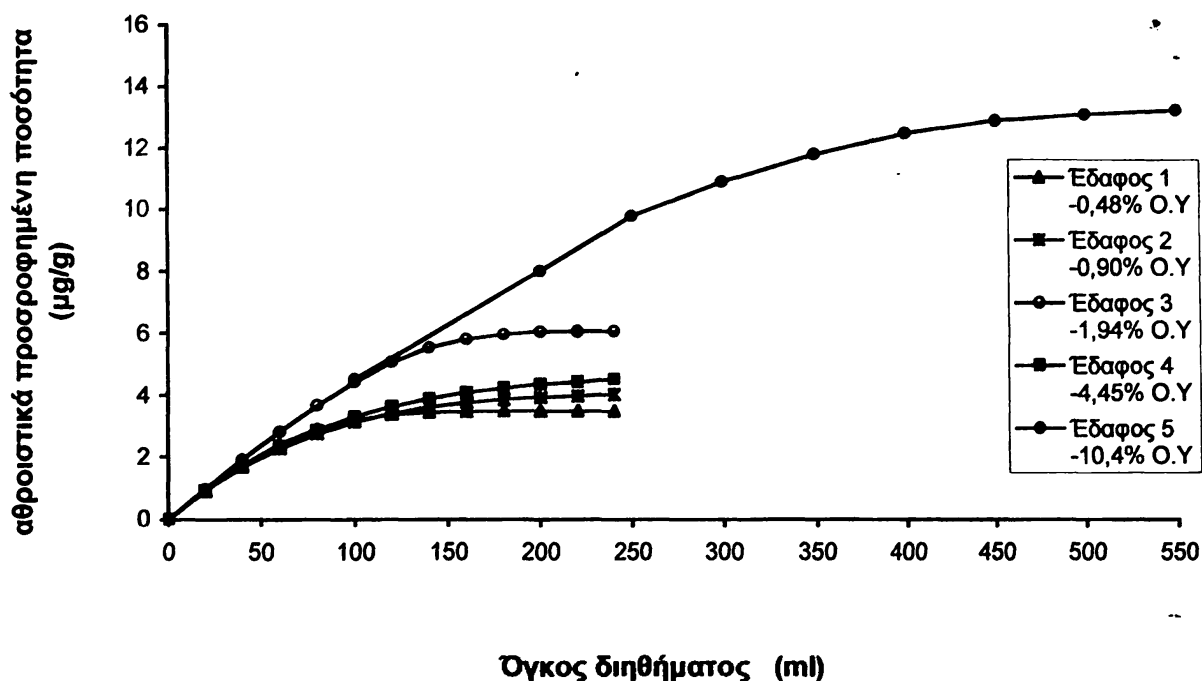


Σχήμα 5.9.(α). Η μεταβολή της αθροιστικά προσροφημένης ποσότητας του EPTC σε σχέση με τον όγκο διηθήματος σε πέντε διαφορετικά εδάφη (Εδαφος 1 = SCL, Πρέβεζας, Έδαφος 2 = CL, Ορεστιάδας, Έδαφος 3 = C, Κατσικάς, Έδαφος 4 = L, Ν.Μαλγάρων, Έδαφος 5 = L, Γερμανίας).

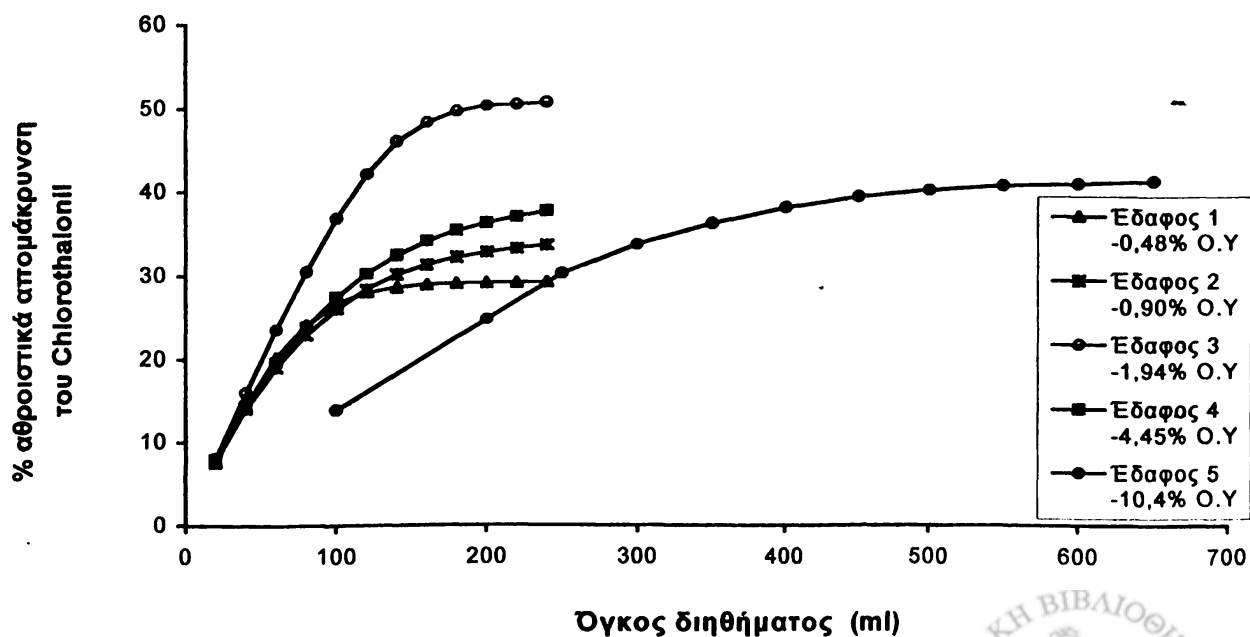


Σχήμα 5.9.(β). Η % αθροιστική μεταβολή του EPTC σε σχέση με τον όγκο διήθησης σε πέντε διαφορετικά εδάφη.



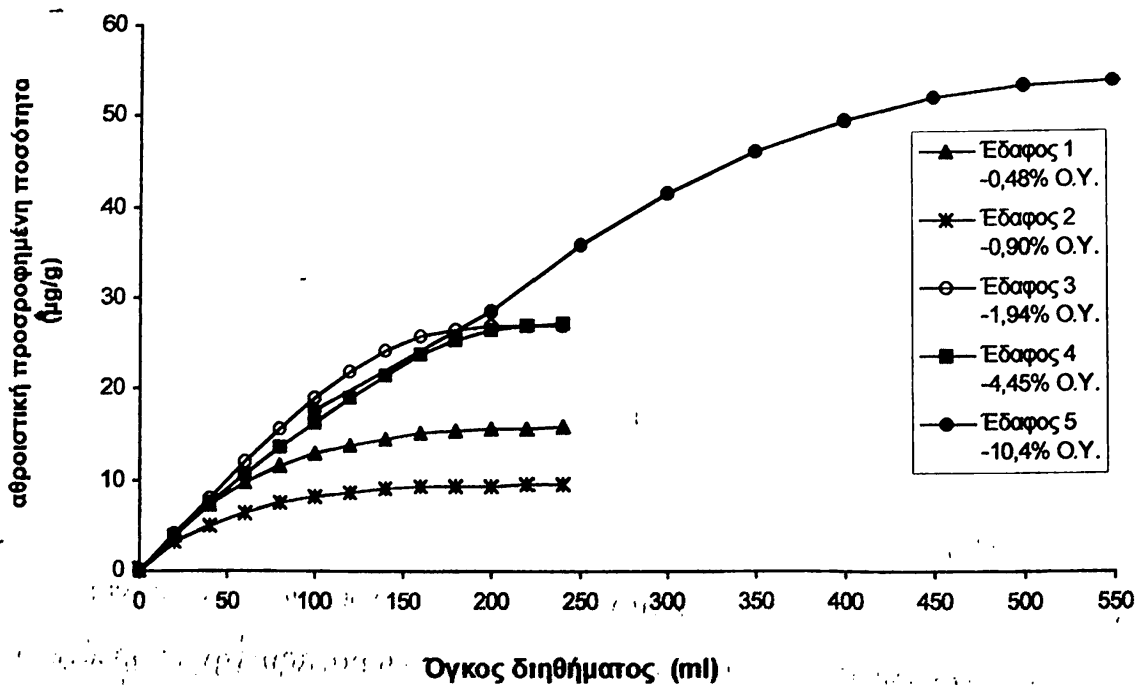


**Σχήμα 5.10.(α).** Η μεταβολή της αθροιστικά προσροφημένης ποσότητας του chlorothalonil σε σχέση με τον όγκο διηθήματος σε πέντε διαφορετικά εδάφη (Εδαφος 1 = SCL, Πρέβεζας, Έδαφος 2 = CL, Ορεστιάδας, Έδαφος 3 = C, Κατσικάς, Έδαφος 4 = L, Ν.Μαλγάρων, Έδαφος 5 = L, Γερμανίας).

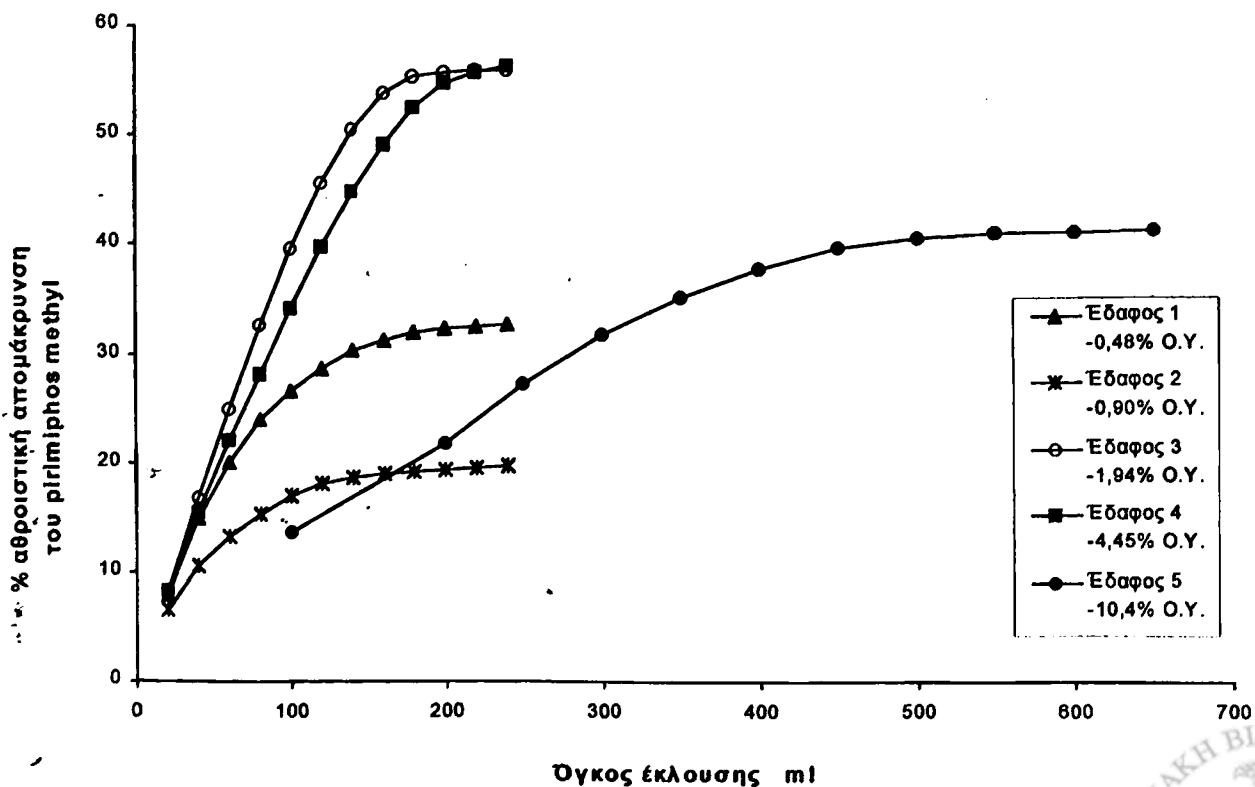


**Σχήμα 5.10.(β).** Η % αθροιστική μεταβολή του chlorothalonil σε σχέση με τον όγκο διήθησης σε πέντε διαφορετικά εδάφη.





Σχήμα 5.11. (α). Η μεταβολή της αθροιστικά προσροφημένης ποσότητας του pirimiphos methyl σε σχέση με τον όγκο διηθήματος σε πέντε διαφορετικά εδάφη (Εδαφος 1 = SCL, Πρέβεζας, Εδαφος 2=CL, Ορεστιάδος, Εδαφος 3= C, Κατσικά Ιωανν., Εδαφος 4= L, Ν.Μαλγάρων, Εδαφος 5=L, Γερμανίας).



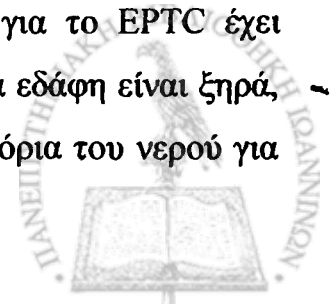
Σχήμα 5.11. (β). Η % αθροιστική μεταβολή του pirimiphos methyl σε σχέση με τον όγκο διήθησης σε πέντε διαφορετικά εδάφη.



Από την επεξεργασία των ισοζυγίων μάζας αλλά και από τα αποτελέσματα των σχημάτων 5.7-5.11 προκύπτει ότι η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων σε στήλες εδάφους αυξάνει σημαντικά αυξανόμενης της περιεχόμενης οργανικής ουσίας στα εδαφικά δείγματα, χωρίς όμως αυτό να ισχύει απόλυτα σε όλες τις περιπτώσεις. Αυτό συμβαίνει όχι μόνο επειδή η οργανική ουσία είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που καθορίζει την ένταση της προσρόφησης σε ένα εδαφικό υπόστρωμα, αλλά επειδή σημαντικό ρόλο παίζουν και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών όταν η περιεχόμενη οργανική ουσία δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές (εδάφη SCL Πρέβεζας, CL Ορεστιάδος και C Κατσικάς) και κυμαίνεται από 0,48 έως 1,94%.

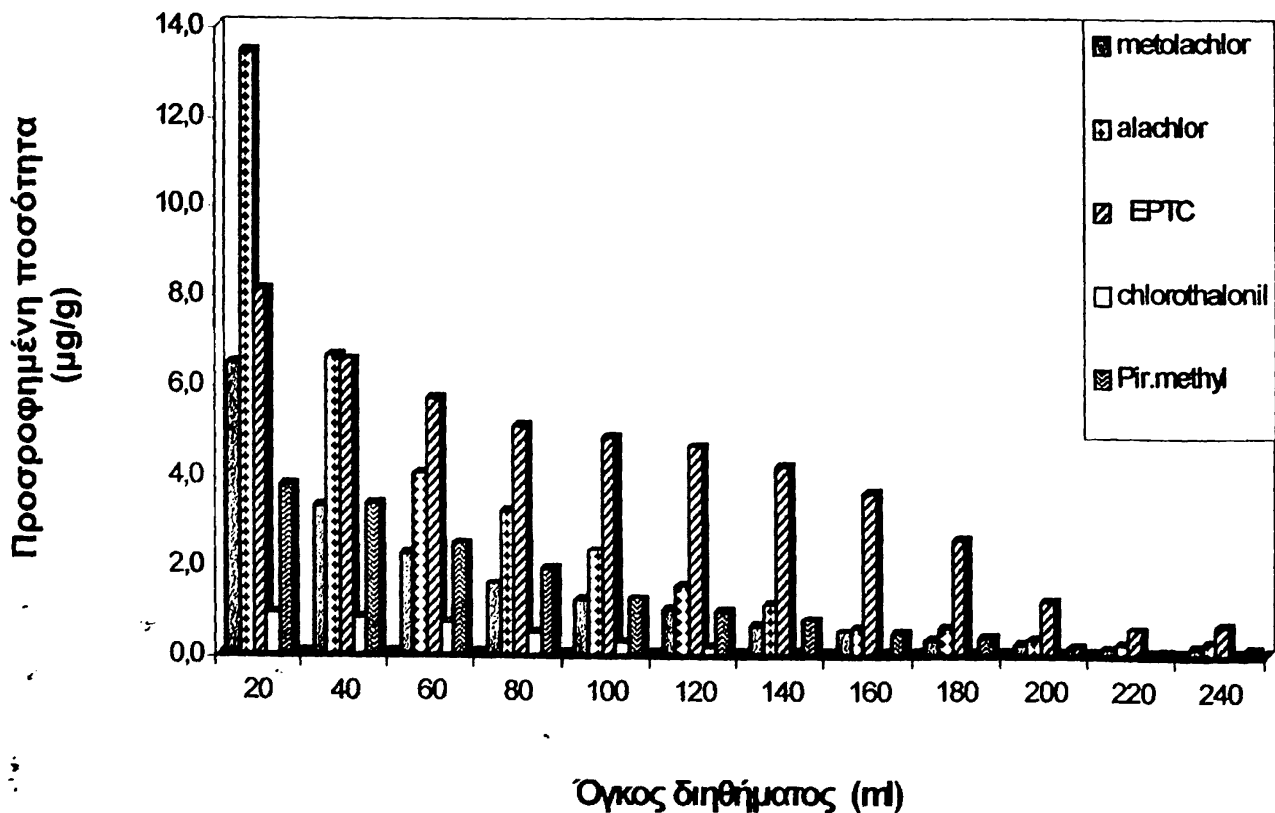
Το ποσοστό των ανταλλάξιμων κατιόντων του κάθε εδάφους δεν φαίνεται να επηρεάζει την προσρόφηση των φυτοφαρμάκων στο βαθμό που την επηρεάζει η περιεχόμενη στα εδάφη οργανική ουσία. Αυτό αποδίδεται στο μικρό πειραματικό χρόνο της μεθόδου και επιβεβαιώνει ότι απαιτείται πολύ μεγαλύτερος χρόνος για τους μηχανισμούς προσρόφησης των φυτοφαρμάκων στα ανόργανα κolloειδή της αργίλου από ότι στην οργανική ουσία του εδάφους.

Χαρακτηριστική είναι η μεγάλη προσροφητική ικανότητα που παρουσιάζει το έδαφος C Κατσικάς για τα pirimiphos methyl και chlorothalonil, αν και η περιεχόμενη οργανική ουσία σε αυτό είναι μόνο 1,94%. Η προσρόφηση του EPTC (σχήμα 5.9.α) δεν μεταβάλλεται σημαντικά στα εδαφικά υποστρώματα εκτός από την περίπτωση του εδάφους L των Ν. Μαλγάρων, όπου κυρίως το υψηλό ποσοστό σε οργανική ουσία (1,94%) και λιγότερο τα ανταλλάξιμα κατιόντα είναι οι παράγοντες που συμβάλλουν στη μεγάλη προσροφητική ικανότητα του ενώ συμβάλλει σε αυτό και ο περιορισμένος πειραματικός χρόνος. Το EPTC όπως είναι γνωστό προσροφάται με σχηματισμό συμπλόκων ενώσεων με ηλεκτροστατικό δεσμό κατιόντος-διπόλου που σχηματίζεται μεταξύ της καρβονυλικής ομάδας του μορίου του και σε ένα μη μεταβατικό κατιόν (Na, Ca, Mg, που είναι προσροφημένο από τα κolloειδή του εδάφους). Η ύπαρξη τέτοιου δεσμού για το EPTC έχει επιβεβαιωθεί και συμβάλλει στην προσρόφηση του μόνο όταν τα εδάφη είναι ξηρά, δηλ. σε συνθήκες που τα μόριά του δεν ανταγωνίζονται με τα μόρια του νερού για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης [25].



Η μεγαλύτερη % αθροιστική απομάκρυνση από τις στήλες εδάφους σε σχέση με τον όγκο διηθήματος για όλα σχεδόν τα εδαφικά υποστρώματα παρατηρήθηκε για το chlorothalonil και το pirimiphos methyl, όπως ακριβώς παρατηρήθηκε στην προσρόφηση σε υδατικά αιωρήματα. Την μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης και απομάκρυνσης όλων των μελετούμενων φυτοφαρμάκων έδωσαν τα εδάφη των Ν.Μαλγάρων και Freising (Γερμανίας).

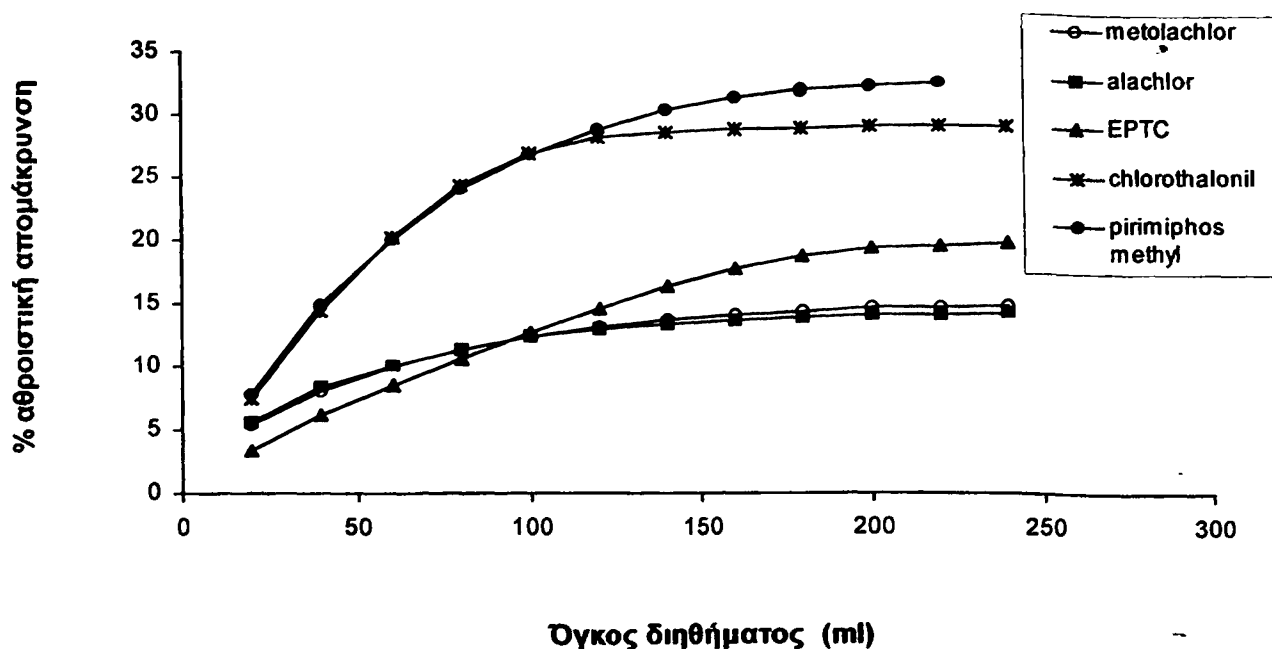
Για να διευκρινισθούν τα προσροφητικά χαρακτηριστικά του κάθε εδαφικού υποστρώματος απέναντι στις επιλεγμένες ενώσεις, καθώς και το ποσοστό απομάκρυνσης τους, μελετήθηκε η μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας των πέντε ενώσεων καθώς και το ποσοστό της αθροιστικής απομάκρυνσης τους για κάθε έδαφος χωριστά. Οι μεταβολές αυτές παρουσιάζονται στα σχήματα 5.12-5.21.



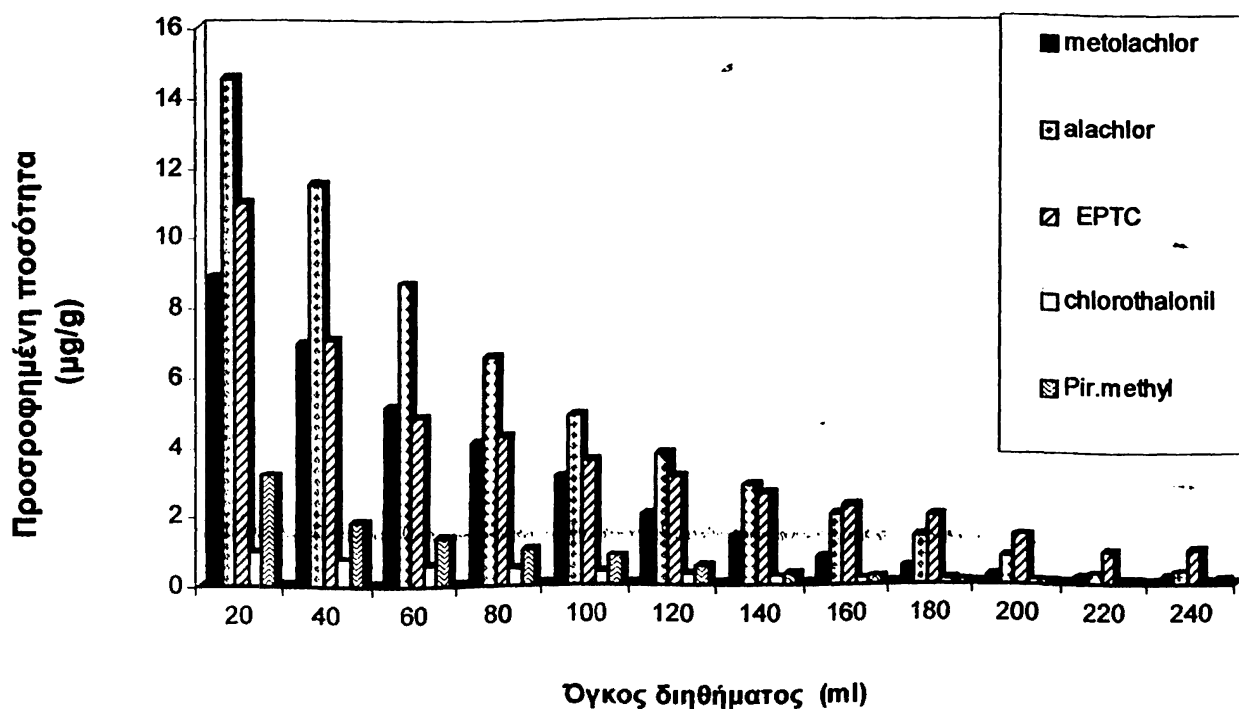
Σχήμα 5.12. Η μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας των πέντε (5) φυτοφαρμάκων σε σχέση με τον όγκο διηθήματος για το έδαφος SCL Πρέβεζας (O.Y. = 0,48 %).



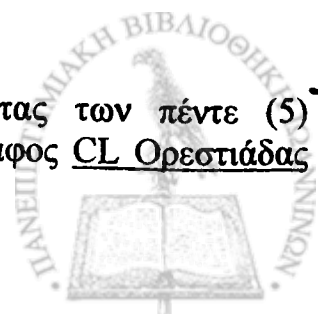


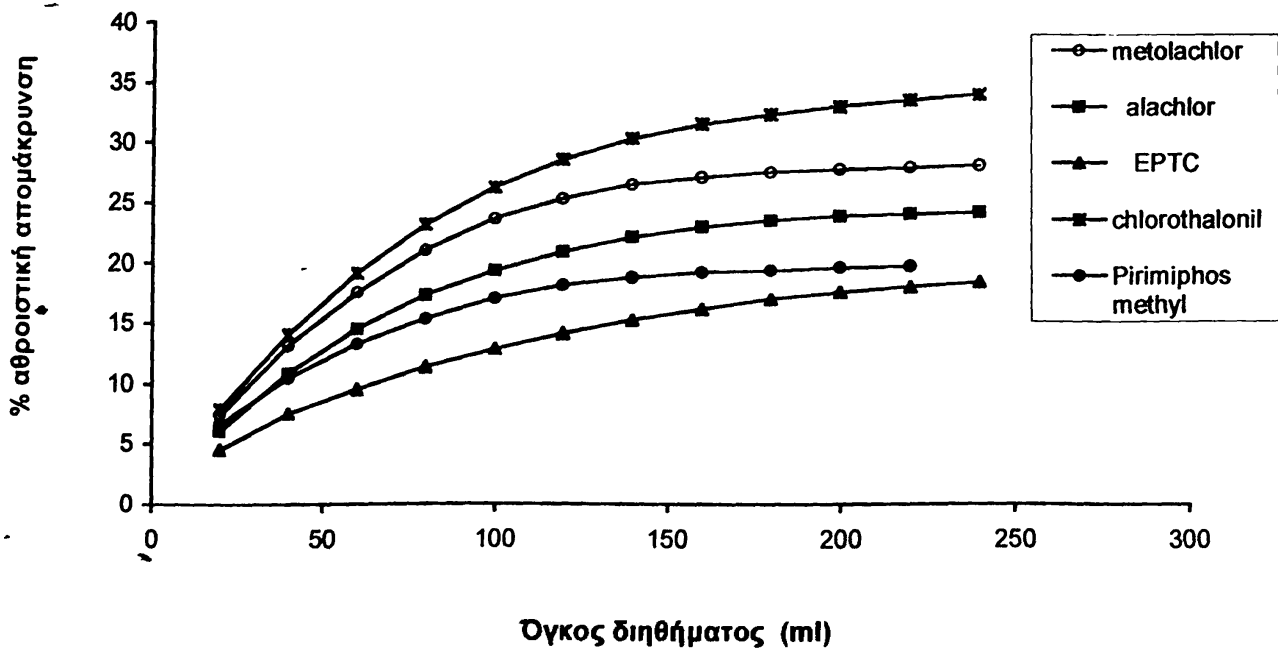


Σχήμα 5.13. Η % αθροιστική απομάκρυνση των πέντε (5) φυτοφαρμάκων σε σχέση με τον όγκο του διηθήματος για το έδαφος SCL Πρέβεζας (O.Y. = 0,48 %).

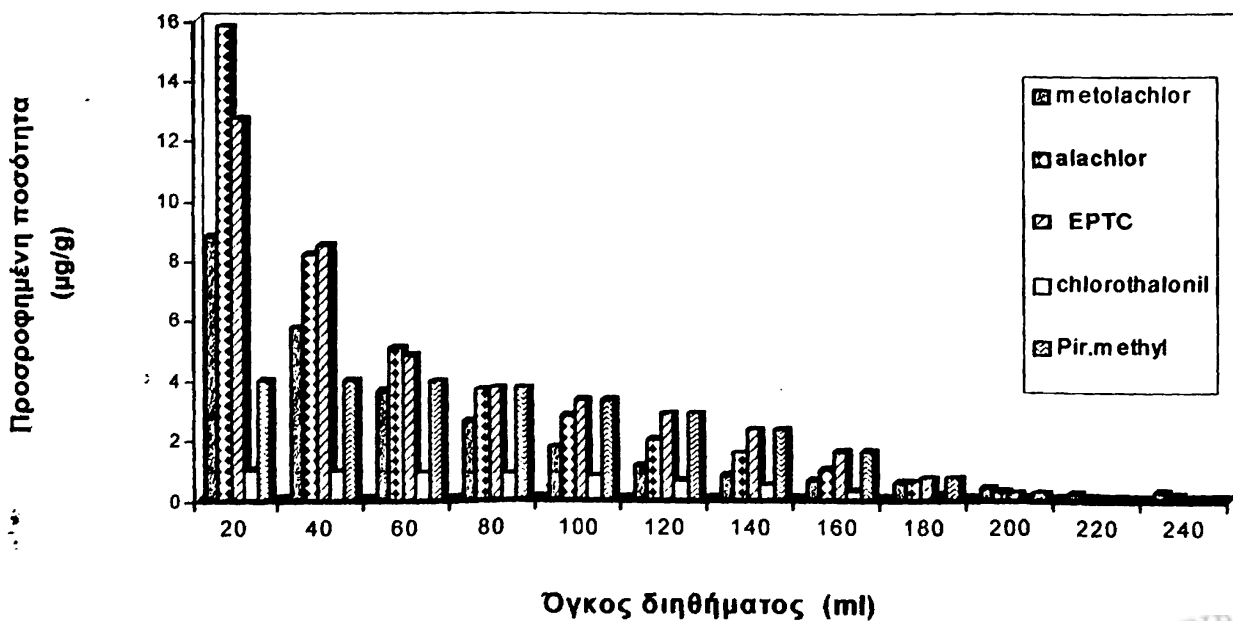


Σχήμα 5.14. Η μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας των πέντε (5) φυτοφαρμάκων σε σχέση με τον όγκο διηθήματος για το έδαφος CL Ορεστιάδας Έβρου (O.Y. = 0,90 %).

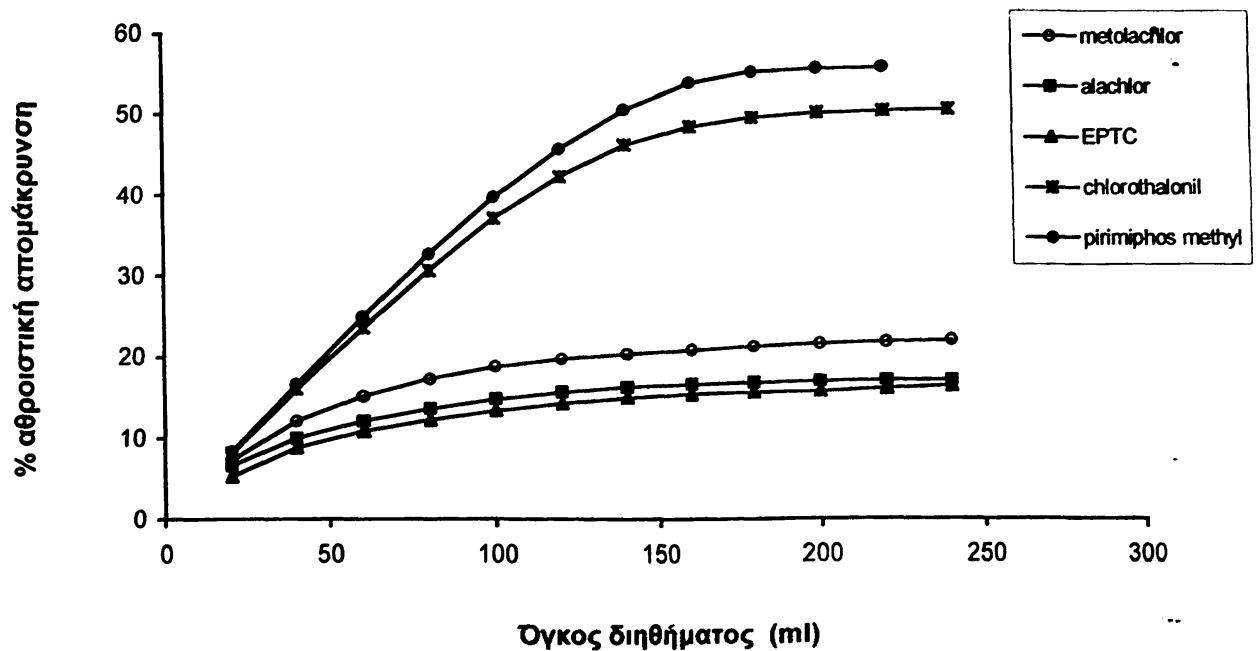




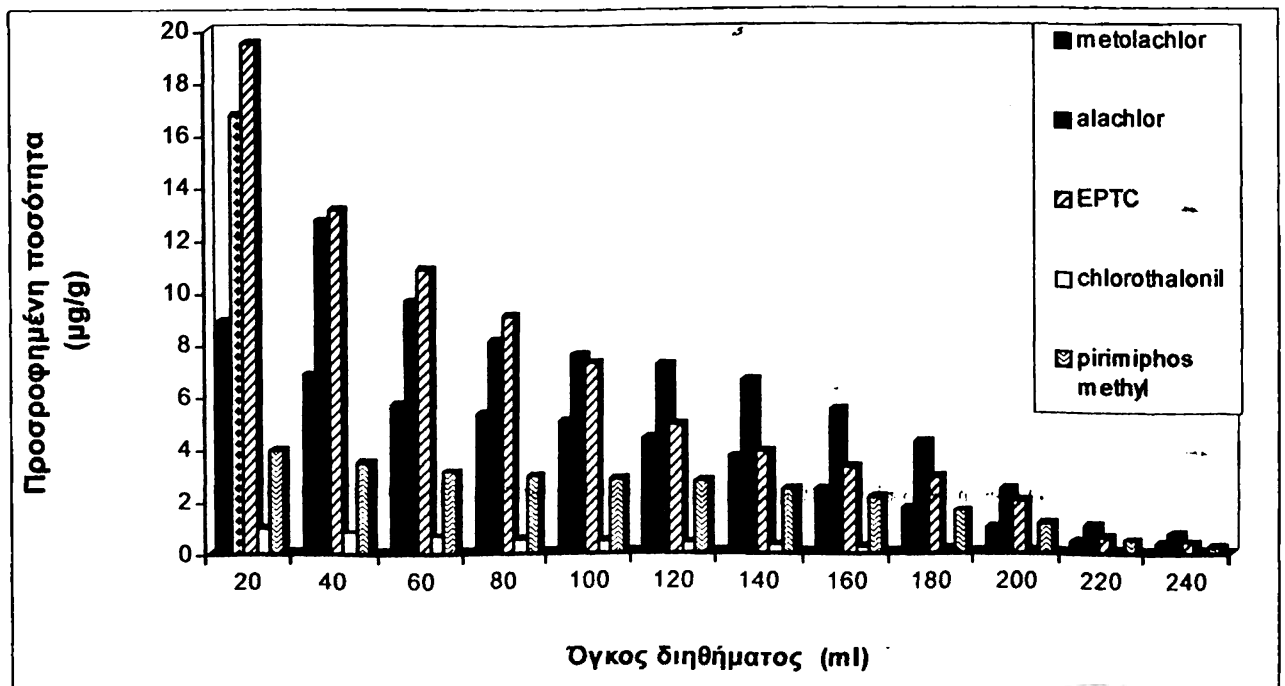
Σχήμα 5.15. Η % αθροιστική απομάκρυνση των πέντε (5) φυτοφαρμάκων σε σχέση με τον όγκο διηθήματος για το έδαφος CL Ορεστιάδος Έβρου (O.Y. = 0,90%).



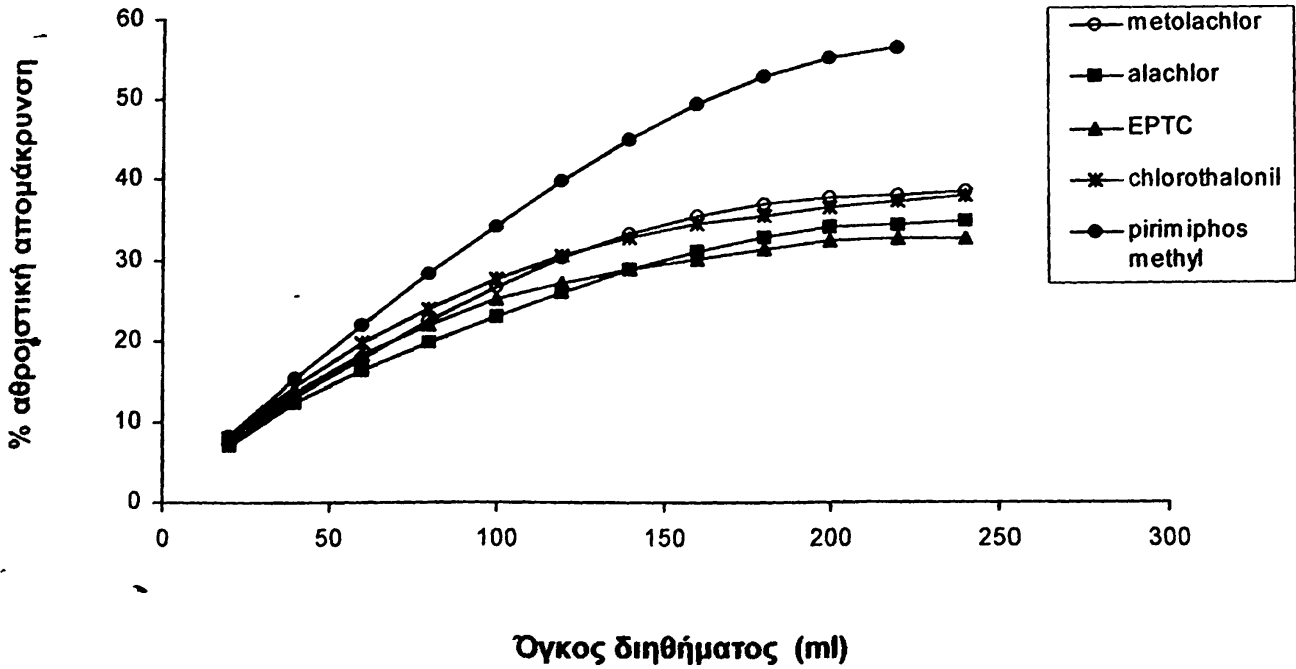
Σχήμα 5.16. Η μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας των πέντε (5) φυτοφαρμάκων σε σχέση με τον όγκο διηθήματος για το έδαφος C Κατσικάς Ιωαννίνων (O.Y. = 1,94 %).



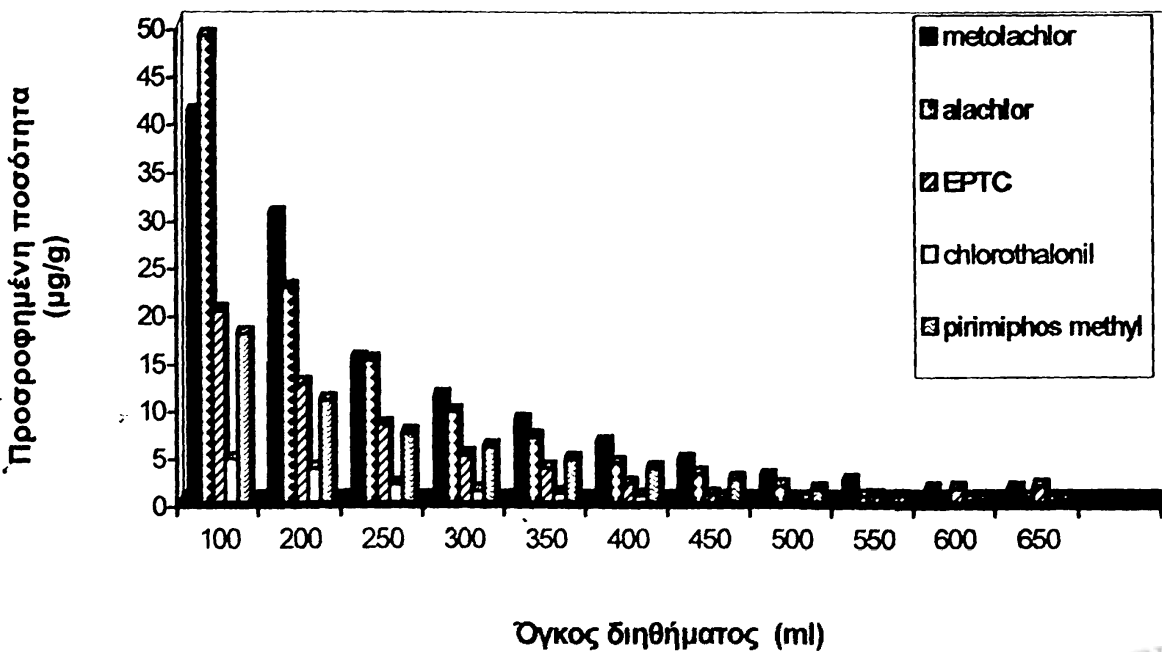
Σχήμα 5.17. Η % αθροιστική απομάκρυνση των πέντε (5) φυτοφαρμάκων σε σχέση με τον όγκο διηθήματος για το έδαφος C Κατσικάς Ιωαννίνων (O.Y. = 1,94%).



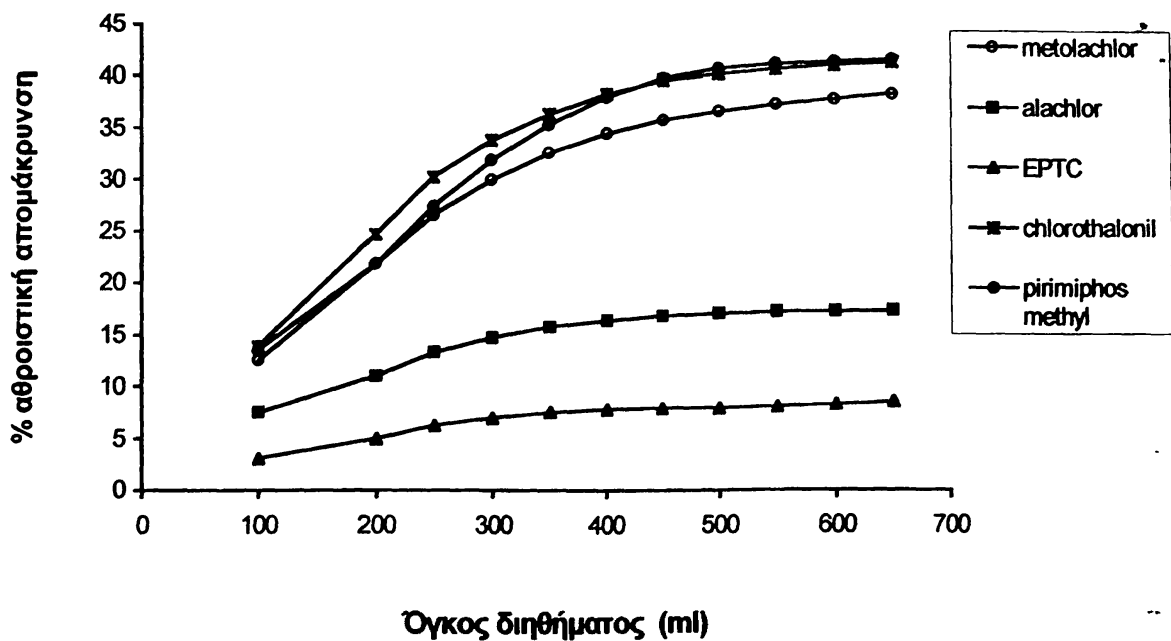
Σχήμα 5.18. Η μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας των πέντε (5) φυτοφαρμάκων σε σχέση με τον όγκο διηθήματος για το έδαφος L, N. Μαλγάρων (O.Y. = 4,45 %).



Σχήμα 5.19. Η % αθροιστική απομάκρυνση των πέντε (5) φυτοφαρμάκων σε σχέση με τον όγκο διηθήματος για το έδαφος L, N.Μαλγάρων (O.Y. = 4,45 %).



Σχήμα 5.20. Η μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας των πέντε (5) φυτοφαρμάκων σε σχέση με τον όγκο διηθήματος για το έδαφος L, Freising Γερμανίας (O.Y. = 10,4 %).



**Σχήμα 5.21.** Η % αθροιστική απομάκρυνση των πέντε (5) φυτοφαρμάκων σε σχέση με τον όγκο διηθήματος για το έδαφος L, Freising Γερμανίας (O.Y. = 10,4%).

Από τα παραπάνω σχήματα και ιδιαίτερα αυτά των ιστογραμμάτων φαίνεται η ένταση και αυξημένη προσρόφηση των επιλεγμένων ενώσεων στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας, η οποία είναι ισχυρά έντονη ιδιαίτερα κατά σειρά για το alachlor, EPTC και metolachlor, σε όλα τα μελετηθέντα εδαφικά δείγματα. Η σειρά και η ένταση προσρόφησης τους βρίσκεται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των πειραμάτων σε υδατικά αιωρήματα (κεφάλαιο 4).

Η επιφάνεια των εδαφικών υποστρωμάτων κορέννται βαθμιαία από τα προσροφούμενα μόρια των ενώσεων και παρουσιάζει σημεία κορεσμού μετά την διήθηση 160-180 ml διαλυμάτων των φυτοφαρμάκων για τα ελληνικά εδάφη και 400-450 ml διαλυμάτων για το έδαφος Freising Γερμανίας. Εξαιρεση αποτελεί το EPTC του οποίου σημαντικές ποσότητες προσροφούνται και για όγκους διαλυμάτων του που φθάνουν τα 200 ml για τα εδάφη SCL Πρέβεζας και L N.Μαλγάρων, 240 ml για το έδαφος CL Ορεστιάδας και 180 ml για το έδαφος C Κατσικάς.

Στους πίνακες 5.1 (α, β, γ, δ, ε) και 5.2 δίνονται οι αθροιστικές προσροφήσεις (ή απομακρύνσεις) των πέντε επιλεγμένων φυτοφαρμάκων από στήλες εδάφους των ελληνικών δειγμάτων και της Γερμανίας αντίστοιχα.

Την μεγαλύτερη % απομάκρυνση-δέσμευση των επιλεγμένων ενώσεων από τα εδαφικά υποστρώματα των στηλών παρουσιάζουν το chlorothalonil και pirimiphos methyl, ιδιαίτερα για τα εδάφη L N.Μαλγάρων και C Κατσικάς. Η % απομάκρυνση του chlorothalonil φθάνει τα 37,6 και 50,6 % για το έδαφος L N.Μαλγάρων και C Κατσικάς, ενώ του pirimiphos methyl φθάνει τα 56,2 και 55,8 % αντίστοιχα.

Η ολική % απομάκρυνση των ενώσεων alachlor, metolachlor και EPTC σε όλα τα εδάφη κυμαίνεται μεταξύ 14 και 38 %, ενώ η αντίστοιχη απομάκρυνση του EPTC από το έδαφος του Freising (Γερμανίας) είναι μικρότερη του 9 %.

**Πίνακας 5.1.** Αθροιστική προσρόφηση των ενώσεων alachlor, metolachlor, EPTC, chlorothalonil και pirimiphos methyl σε  $\mu\text{g}$  και % της συνολικής ποσότητας τους από υδατικά διαλύματα δειγμάτων σε στήλες των τεσσάρων ελληνικών εδαφών.

<b>Πίνακας 5.1.(α)</b>		<b>Διάλυμα alachlor, 10 <math>\mu\text{g}/\text{ml}</math></b>						
Όγκος διαλ/τος	Έδαφος SCL Πρέβεζας	Έδαφος CL Ορεστιάδας		Έδαφος C Κατσικάς		Έδαφος L N.Μαλγάρων		
ml	$\mu\text{g}$	%	$\mu\text{g}$	%	$\mu\text{g}$	%	$\mu\text{g}$	%
20	133,8	5,6	145,3	6,1	157,7	6,6	167,6	7,0
40	200,3	8,5	260,5	10,9	239,6	10,0	294,7	12,3
60	240,9	10,0	347,3	14,5	290,3	12,1	391,4	16,3
80	272,8	11,4	413,0	17,2	326,8	13,6	473,0	19,7
100	296,0	12,3	461,6	19,2	354,6	14,8	548,9	22,9
120	311,4	12,9	499,1	20,8	374,6	15,6	620,7	25,9
140	322,5	13,4	527,4	21,9	390,1	16,3	686,8	28,6
160	328,6	13,7	547,6	22,8	400,1	16,7	741,8	30,9
180	334,5	13,9	561,2	23,4	406,0	16,9	783,8	32,7
200	338,0	14,1	568,8	23,7	408,8	17,0	808,3	33,7
220	340,5	14,2	571,5	23,8	409,9	17,0	818,4	34,1
240	343,1	14,3	574,6	23,9	411,2	17,1	825,9	34,4

<b>Πίνακας 5.1.(β)</b>		<b>Διάλυμα metolachlor, 5 µg/ml</b>							
Όγκος διαλ/τος ml	Έδαφος SCL Πρέβεζας		Έδαφος CL Ορεστιάδας		Έδαφος C Κατσικάς		Έδαφος L Ν.Μαλγάρων		
	µg	%	µg	%	µg	%	µg	%	
20	64,6	5,4	88,7	7,4	87,9	7,3	88,9	7,4	
40	97,4	8,1	158,2	13,2	145,4	12,1	157,4	13,1	
60	119,8	10,0	209,9	17,5	181,5	15,1	214,2	17,9	
80	135,6	11,3	250,9	20,9	207,5	17,3	267,4	22,3	
100	147,9	12,3	282,0	23,5	224,8	18,7	317,8	26,5	
120	158,0	13,2	302,0	25,2	236,2	19,7	361,3	30,1	
140	164,6	13,7	315,5	26,3	244,2	20,4	397,9	33,1	
160	169,8	14,2	323,0	26,9	250,5	20,9	422,5	35,2	
180	173,3	14,4	327,9	27,3	256,0	21,3	439,5	36,6	
200	175,8	14,7	330,2	27,5	259,9	21,7	449,1	37,4	
220	177,4	14,8	331,8	27,7	262,1	21,8	453,3	37,8	
240	179,1	14,9	333,6	27,8	264,7	22,1	456,8	38,1	

<b>Πίνακας 5.1.(γ)</b>		<b>Διάλυμα EPTC, 10 µg/ml</b>							
Όγκος διαλ/τος ml	Έδαφος SCL Πρέβεζας		Έδαφος CL Ορεστιάδας		Έδαφος C Κατσικάς		Έδαφος L Ν.Μαλγάρων		
	Mg	%	µg	%	µg	%	µg	%	
20	81,1	3,4	109,5	4,6	127,1	5,3	194,8	8,1	
40	146,5	6,1	180,0	7,5	212,0	8,8	325,7	13,6	
60	203,2	8,5	228,6	9,5	260,4	10,9	434,4	18,1	
80	254,7	10,6	271,1	11,3	293,0	12,2	525,7	21,9	
100	302,9	12,6	306,6	12,8	319,6	13,3	598,1	24,9	
120	349,4	14,5	337,3	14,1	341,6	14,2	646,9	26,9	
140	391,4	16,3	363,6	15,2	358,7	14,9	685,6	28,6	
160	427,7	17,8	385,9	16,1	369,8	15,4	717,9	29,9	
180	453,4	18,8	405,3	16,9	376,5	15,7	747,0	31,1	
200	465,1	19,4	419,2	17,5	378,7	15,8	767,1	31,9	
220	470,8	19,6	428,2	17,8	386,4	16,1	773,2	32,2	
240	477,5	19,9	437,5	18,2	394,6	16,4	777,3	32,4	

Πίνακας 5.1.(δ)		Διάλυμα pirimiphos methyl, 2 µg/ml						
Όγκος διαλ/τος	Έδαφος SCL Πρέβεζας		Έδαφος CL Ορεστιάδας		Έδαφος C Κατσικάς		Έδαφος L N.Μαλγάρων	
ml	µg	%	µg	%	µg	%	µg	%
20	37,7	7,8	31,7	6,6	40,0	8,3	39,4	8,2
40	71,1	14,8	50,2	10,4	80,0	16,7	74,0	15,4
60	95,8	19,9	63,6	13,2	119,5	24,9	105,5	22,0
80	115,0	23,9	73,5	15,3	156,6	32,6	134,9	28,1
100	127,7	26,6	81,5	16,9	190,0	39,6	163,1	33,9
120	137,3	28,6	86,7	18,0	218,8	45,6	190,3	39,6
140	145,1	30,2	89,6	18,7	242,1	50,4	214,8	44,7
160	150,1	31,3	91,7	10,1	258,0	53,7	236,1	49,2
180	153,8	32,1	92,5	19,3	265,1	55,2	252,0	52,5
200	155,6	32,4	93,3	19,4	267,5	55,7	262,9	54,8
220	156,3	32,5	94,0	19,6	267,8	55,8	267,7	55,8
240	157,4	32,8	95,1	19,8	268,2	55,9	270,0	56,2

Πίνακας 5.1.(ε)		Διάλυμα chlorothalonil, 0,5 µg/ml						
Όγκος διαλ/τος	Έδαφος SCL Πρέβεζας		Έδαφος CL Ορεστιάδας		Έδαφος C Κατσικάς		Έδαφος L N.Μαλγάρων	
ml	Mg	%	µg	%	µg	%	µg	%
20	9,1	7,6	9,5	7,9	9,8	8,1	9,6	8,0
40	17,4	14,5	16,9	14,1	19,2	16,0	17,3	14,4
60	24,3	20,2	22,9	19,1	28,2	23,5	23,6	19,6
80	29,1	24,2	27,6	23,0	36,6	30,6	28,7	23,9
100	32,1	26,7	31,3	26,1	44,3	36,9	32,9	27,4
120	33,7	28,1	34,0	28,4	50,6	42,2	36,4	30,3
140	34,4	28,6	36,1	30,1	55,3	46,1	39,0	32,5
160	34,7	28,9	37,5	31,3	58,0	48,4	41,0	34,1
180	34,9	29,0	38,5	32,1	59,5	49,6	42,4	35,3
200	34,9	29,0	39,2	32,7	60,3	50,2	43,5	36,2
220	35,0	29,1	39,7	33,2	60,5	50,4	44,3	36,9
240	35,0	29,1	40,2	33,6	60,7	50,6	45,2	37,6



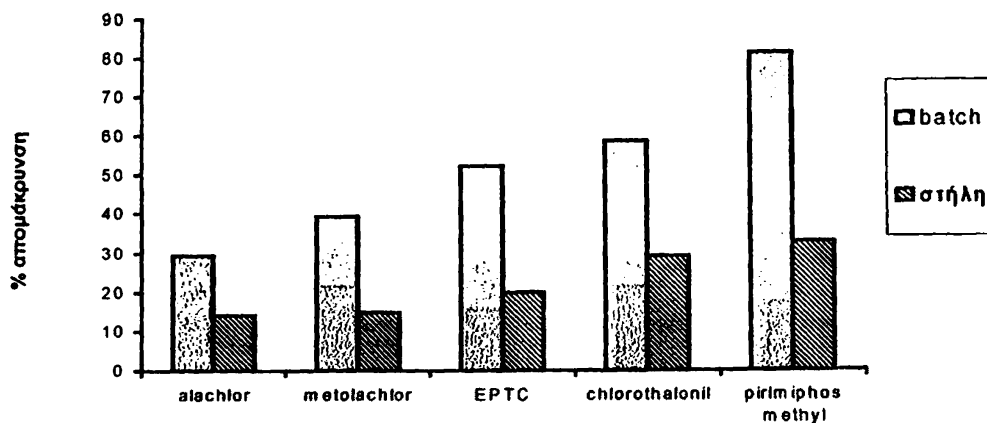
**Πίνακας 5.2.** Αθροιστική προσρόφηση των ενώσεων alachlor, metolachlor, EPTC, chlorothalonil και pirimiphos methyl σε  $\mu\text{g}$  και % της συνολικής ποσότητας τους από υδατικά διαλύματα δειγμάτων σε στήλες του εδάφους Freising Γερμανίας.

Όγκος διαλ/τος ml	alachlor (10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ )		metolachlor (5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ )		EPTC (10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ )		chlorothalonil (0,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ )		pirimiphos methyl (2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	
	$\mu\text{g}$	%	$\mu\text{g}$	%	$\mu\text{g}$	%	$\mu\text{g}/\text{ml}$	%	$\mu\text{g}$	%
100	488	7,5	407	12,5	201	3,1	45,1	13,9	177,7	13,6
200	712	11,0	709	21,8	324	5,0	80,0	24,7	284,3	21,8
250	861	13,2	859	26,5	404	6,2	97,9	30,2	356,3	27,3
300	955	14,7	969	29,9	452	7,0	109,1	33,6	413,4	31,7
350	1.023	15,7	1.054	32,5	487	7,5	117,6	36,2	458,1	35,2
400	1.063	16,4	1.116	34,4	506	7,8	124,1	38,2	493,3	37,9
450	1.092	16,8	1.160	35,8	513	7,9	128,3	39,5	517,1	39,7
500	1.109	17,1	1.187	36,6	516	7,9	130,6	40,2	530,1	40,7
550	1.116	17,2	1.210	37,3	522	8,0	131,9	40,6	535,8	41,1
600	1.119	17,2	1.223	37,7	535	8,0	132,7	40,9	537,0	41,1
650	1.123	17,3	1.237	38,1	551	8,1	133,6	41,1	538,9	41,4

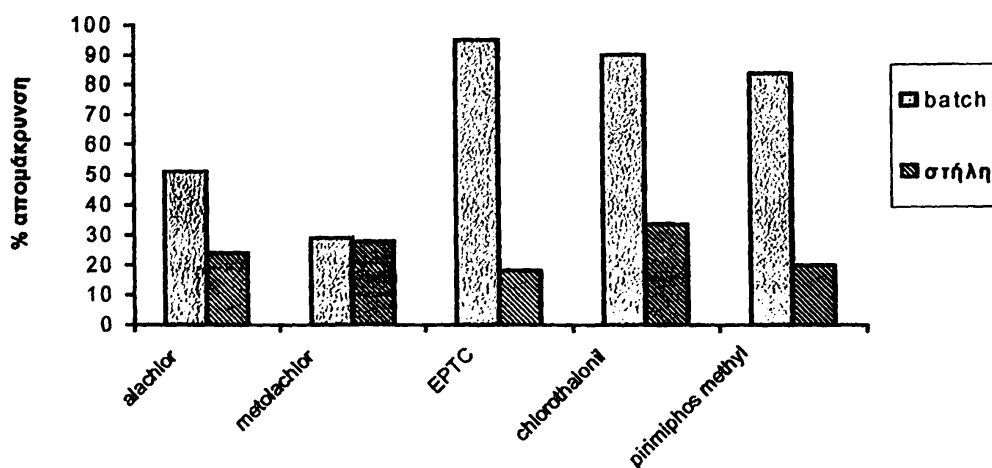
Τα % ποσοστά απομάκρυνσης των πέντε επιλεγμένων φυτοφαρμάκων από τις στήλες των εδαφών συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα των πειραμάτων προσρόφησης σε υδατικά αιωρήματα για κάθε έδαφος δίνονται στα σχήματα 5.22 έως 5.26.

Όπως είναι φανερό τα ποσοστά απομάκρυνσης από τις στήλες είναι σαφώς μικρότερα από τα αντίστοιχα των πειραμάτων σε υδατικά αιωρήματα. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην χρήση χαμηλότερων λόγων υποστρώματος/διαλύματος στα πειράματα των στηλών, αλλά και του πολύ μικρότερου πειραματικού χρόνου. Εξαίρεση αποτελεί μόνο το metolachlor στα εδάφη CL Ορεστιάδας, C Κατσικάς και L Ν.Μαλγάρων, όπου φαίνεται να παρουσιάζει τα ίδια ποσοστά απομάκρυνσης και με τις δύο μεθόδους.

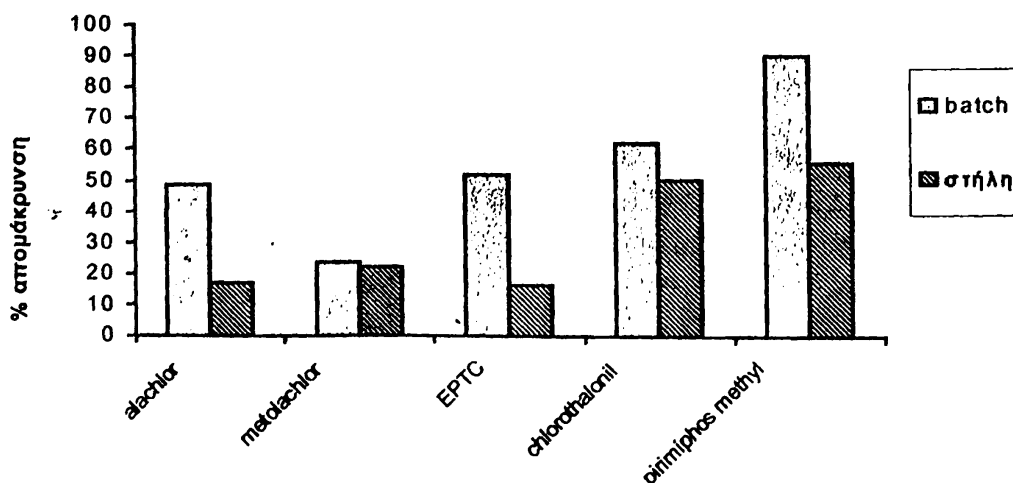




Σχήμα 5.22. Η % απομάκρυνση των επιλεγμένων παρασιτοκτόνων από τις στήλες και την μέθοδο batch στο έδαφος SCL Πρέβεζας με O.Y. = 0,48 %.

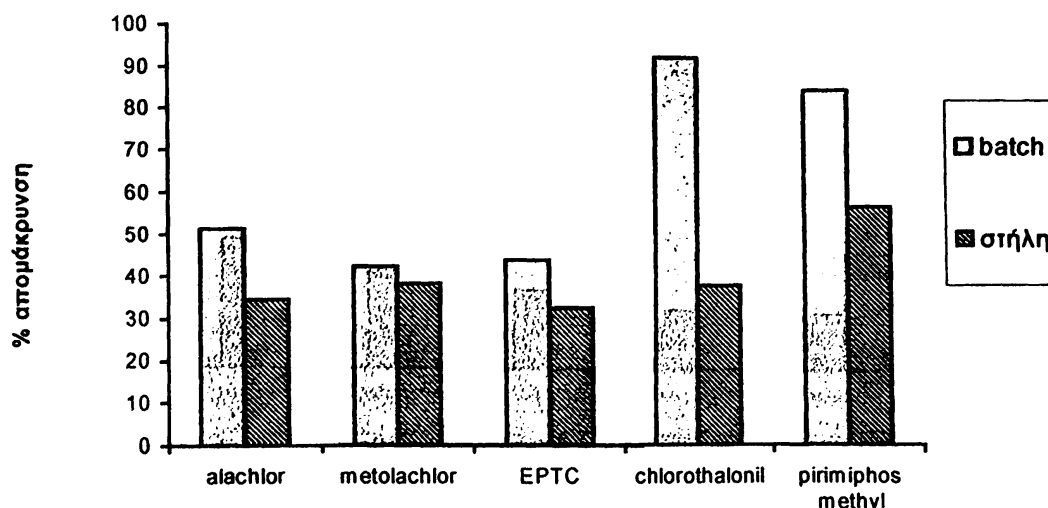


Σχήμα 5.23. Η % απομάκρυνση των επιλεγμένων παρασιτοκτόνων από τις στήλες και την μέθοδο batch στο έδαφος CL Ορεστιάδας με O.Y. = 0,90 %.

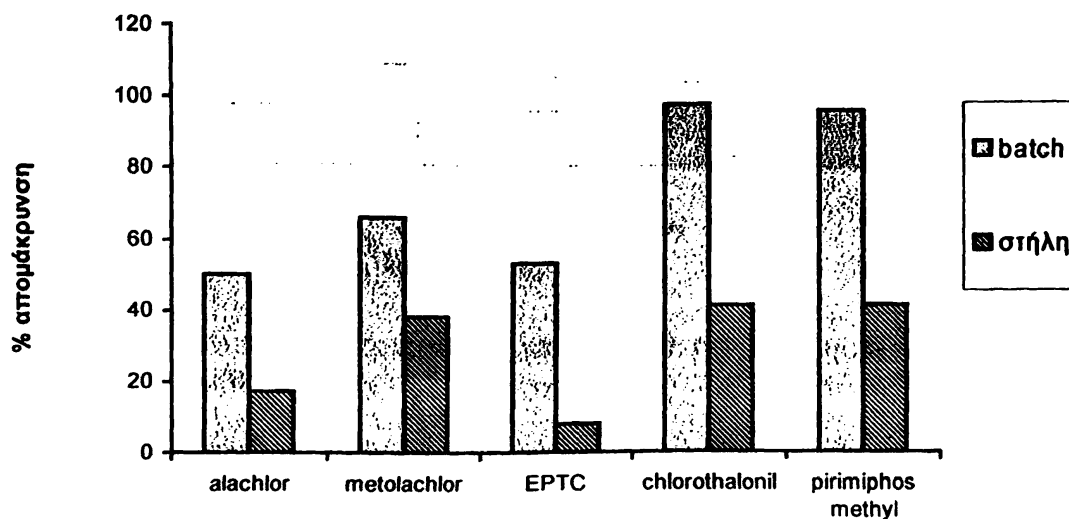


Σχήμα 5.24. Η % απομάκρυνση των επιλεγμένων παρασιτοκτόνων από τις στήλες και την μέθοδο batch στο έδαφος C Κατσικάς με O.Y. = 1,94 %.





**Σχήμα 5.25.** Η % απομάκρυνση των επιλεγμένων παρασιτοκτόνων από τις στήλες και την μέθοδο batch στο έδαφος L N. Μαλγάρων με O.Y. = 4,45 %.



**Σχήμα 5.26.** Η % απομάκρυνση των επιλεγμένων παρασιτοκτόνων από τις στήλες και την μέθοδο batch στο έδαφος L Freising (Γερμανίας) με O.Y. = 10,4 %.

#### 5.4. Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης των φυτοφαρμάκων alachlor, metolachlor, EPTC, chlorothalonil και pirimiphos methyl σε στήλες εδάφους, επιβεβαιώνουν ότι για κάθε ένωση και σε κάθε έδαφος ακολουθείται διαφορετικός μηχανισμός προσρόφησης όπως έδειξε και η προσρόφηση σε υδατικά αιωρήματα.

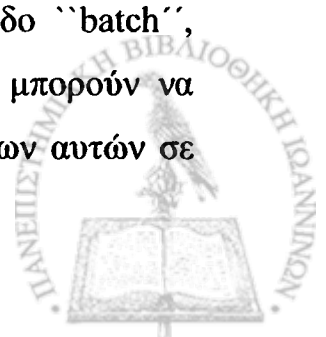
Τα φυτοφάρμακα της κατηγορίας των αμιδίων, *alachlor* και *metolachlor*, παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά προσρόφησης στους αντίστοιχους εδαφικούς τύπους. Από την μορφή των καμπυλών των άλλων τριών φυτοφαρμάκων *EPTC*, *chlorothalonil* και *pirimiphos methyl* φαίνεται ότι ακολουθούν τελείως διαφορετικό μηχανισμό προσρόφησης. Έτσι η καρβαμιδική ένωση *EPTC* στα εδάφη *SCL* Πρέβεζας, *CL* Ορεστιάδος και *C* Κατσικάς Ιωαννίνων αλλά και η φθαλιμιδική ένωση *chlorothalonil* στα εδάφη *SCL* Πρέβεζας, *CL* Ορεστιάδος και *L* Μαλγάρων παρουσιάζουν καμπύλες της ίδιας μορφής και κλίσης.

Από τα ισοζύγια μάζας προκύπτει ότι η προσρόφηση αυξάνει σημαντικά αυξανόμενης της περιεχόμενης οργανικής ουσίας, χωρίς αυτό να ισχύει σε όλες τις περιπτώσεις. Αξιοσημείωτη είναι η μεγάλη προσροφητική ικανότητα που παρουσιάζει το έδαφος *C* της Κατσικάς με οργανική ουσία 1,94 % για το *pirimiphos methyl* και για το *chlorothalonil*.

Το μεγαλύτερο αθροιστικό ποσοστό, της προσρόφησης ή απομάκρυνσης των ενώσεων σε σχέση με τον όγκο έκλυσης παρουσίασε το *chlorothalonil* σε όλους σχεδόν τους εδαφικούς τύπους, όπως και στην περίπτωση προσρόφησης σε υδατικά αιωρήματα. Παράλληλα την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα για όλα τα φυτοφάρμακα έδωσαν τα εδάφη *L* των *N.Μαλγάρων* και *C* της Κατσικάς. Η ολική απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων στα πέντε χαρακτηριστικά εδάφη κυμάνθηκε από 8,1 % (του *EPTC* στο έδαφος *L* των *Freising* Γερμανίας) έως 56,2 % (του *pirimiphos methyl* στο έδαφος *L* των *N.Μαλγάρων*).

Τα ποσοστά απομάκρυνσης των πέντε φυτοφαρμάκων σε στήλες εδάφους συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα της μεθόδου σε υδατικά αιωρήματα είναι μικρότερα και αυτό φαίνεται να οφείλεται στην χρήση χαμηλότερων λόγων υποστρώματος προς διάλυμα, αλλά και στον μικρότερο πειραματικό χρόνο.

Παρ' όλα αυτά, τα γενικά χαρακτηριστικά της προσρόφησης των πέντε φυτοφαρμάκων που προέκυψαν από την προσρόφηση με την μέθοδο "batch", επιβεβαιώνονται και από την μέθοδο προσρόφησης σε στήλες και μπορούν να περιγράψουν και να προβλέψουν ικανοποιητικά την τύχη των ενώσεων αυτών σε αντίστοιχα εδαφικά υποστρώματα, σε συνθήκες περιβάλλοντος.



## Κεφάλαιο 6°

### **Μελέτη της επιφανειακής μεταφοράς και παραμονής υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων alachlor, metolachlor και EPTC σε ακαλλιέργητα και καλλιεργημένα εδαφικά τεμάχια με αραβόσιτο σε πραγματικές συνθήκες**

#### **6.1 Γενικά**

Με το πείραμα αυτό επιδιώχθηκε να μελετηθεί η επιφανειακή μεταφορά των ζιζανιοκτόνων alachlor, metolachlor και EPTC τα οποία εφαρμόστηκαν σε πειραματική καλλιέργεια αραβοσίτου, σε συνθήκες αγρού. Σκοπός ήταν να μελετηθεί η επιφανειακή κίνηση των τριών ζιζανιοκτόνων με βάση την απορροή τόσο του νερού άρδευσης, όσο και των βροχοπτώσεων που σημειώθηκαν στο αντίστοιχο διάστημα. Για το λόγο αυτό προσδιορίστηκαν οι συνολικές απώλειες των τριών ζιζανιοκτόνων σε αργιλώδη εδαφικά πλοτικά τεμάχια, τα οποία καλλιεργήθηκαν με αραβόσιτο σε σχέση με την κλίση του εδάφους, για την καλλιεργητική περίοδο 1997. Οι κλίσεις του εδάφους των πλοτικών τεμαχίων που επιλέχθηκαν ήταν 0, 1, 2.5 και 5% και αντιπροσωπεύουν τις συνήθεις απαντώμενες κλίσεις στην καλλιέργεια του αραβοσίτου στην Ελλάδα, η οποία επιλέχθηκε γιατί είναι η κύρια καλλιέργεια στην οποία βρίσκουν εφαρμογή τα τρία ζιζανιοκτόνα [25], ενώ από την άλλη πλευρά είναι η πιο δυναμική καλλιέργεια στην ευρύτερη περιοχή του Νομού Ιωαννίνων.

Η καλλιέργεια του αραβοσίτου έγινε με βάση την συνιστώμενη τεχνική της καλλιέργειας, ενώ και οι δοσολογίες των ζιζανιοκτόνων ήταν ακριβώς αυτές που εφαρμόζονται στην πράξη, με σκοπό να έχουμε μία πραγματική εκτίμηση της μεταφοράς

και των κινδύνων από υπολείμματα των φυτοφαρμάκων στο φυσικό περιβάλλον. Επίσης έγινε προσπάθεια να αποσαφηνιστεί ο ρόλος διαφόρων παραμέτρων στο φαινόμενο της επιφανειακής μεταφοράς των ζιζανιοκτόνων, όπως η επίδραση της κλίσης του εδάφους, η επίδραση της καλλιέργειας, η προσρόφησή τους από τα συστατικά του εδάφους καθώς και ο ρόλος της βιοδιάσπασης, της διήθησης και της απορρόφησής τους από το ριζικό σύστημα των φυτών. Τέλος μελετήθηκε και η υπολειμματικότητα των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Παρόμοια πειράματα με πραγματικές συνθήκες καλλιέργειας έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια από διάφορους ερευνητές [191, 192, 193, 194, 195], με σκοπό την μελέτη των διαφόρων παραγόντων που επιδρούν στην επιφανειακή μεταφορά και παραμονή των υπολειμμάτων διαφόρων φυτοφαρμάκων στο φυσικό περιβάλλον.

Τα τρία ζιζανιοκτόνα σκευάσματα που περιέχουν ως δραστικές ουσίες τις ενώσεις alachlor, metolachlor και EPTC και τα οποία χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων αγρού, είναι τα ακόλουθα:

- Το υγρό γαλακτωματοποιήσιμο (EC) σκεύασμα “Lasso 48%” με δραστική ουσία το alachlor. Χρησιμοποιείται όπως έχει αναφερθεί μετά τη σπορά στην καλλιέργεια αραβοσίτου, βαμβακιού, αρακά, μπιζελιών, ρεβιθιών ή πριν από τη μεταφύτευση στην καλλιέργεια κουνουπιδιού, λαχάνου, πιπεριάς, καπνού και τομάτας [25]. Η χρήση του θα πρέπει να αποφεύγεται όταν τα εδάφη είναι ελαφρά και αμμώδη, επειδή σε αυτά εκπλύνεται εύκολα και υπάρχει κίνδυνος τοξικότητας στις καλλιέργειες [31].
- Το υγρό γαλακτωματοποιήσιμο σκεύασμα “Ντούαλ 500 EC” με δραστική ουσία το metolachlor (50%). Χρησιμοποιείται προφυτρωτικά στην καλλιέργεια αραβοσίτου, ζαχαροτεύτλων, ηλίανθου, σόγιας, καρπουζιού, φασολιών και μεταφυτευτικά στην καλλιέργεια του καπνού [25]. Η χρήση του δεν συνιστάται στα αμμώδη εδάφη ή σε εδάφη με οργανική ουσία μικρότερη από 1%, επειδή υπάρχει κίνδυνος έκπλυσής και τοξικότητας του στις καλλιέργειες.
- Το υγρό γαλακτωματοποιήσιμο σκεύασμα “Eradicane 6 E” με δραστική ουσία το EPTC. Χρησιμοποιείται προσπαρτικά με ενσωμάτωση στην καλλιέργεια αραβοσίτου επειδή είναι πτητικό. Είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό εναντίον της κύπερης (*Cyperus spp.*) και μερικών πολυετών αγροστωδών ζιζανίων, ενώ η αποτελεσματικότητά του σε αυτά τα ζιζάνια αυξάνεται όταν πριν από την εφαρμογή του γίνει φρεζάρισμα για τον

τεμαχισμό των κονδύλων και των ριζωμάτων τους [25]. Επίσης, η εφαρμογή του συνιστάται να γίνεται όταν τα εδάφη είναι ξηρά για να διευκολύνεται η ενσωμάτωσή του, αλλά και να αυξάνεται η προσρόφησή του στα κολλοειδή της αργίλου. Επειδή όπως αναφέρθηκε (βλ. 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο) στα υγρά εδάφη τα μόρια του νερού ανταγωνίζονται με τα μόρια του EPTC για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης, η χρήση του σε τέτοια εδάφη θα πρέπει να αποφεύγεται γιατί μειώνεται η προσρόφησή του στα κολλοειδή, με αποτέλεσμα να παραμένουν στο εδαφικό διάλυμα και είτε εξατμίζονται είτε εκπλύνονται ευκολότερα.

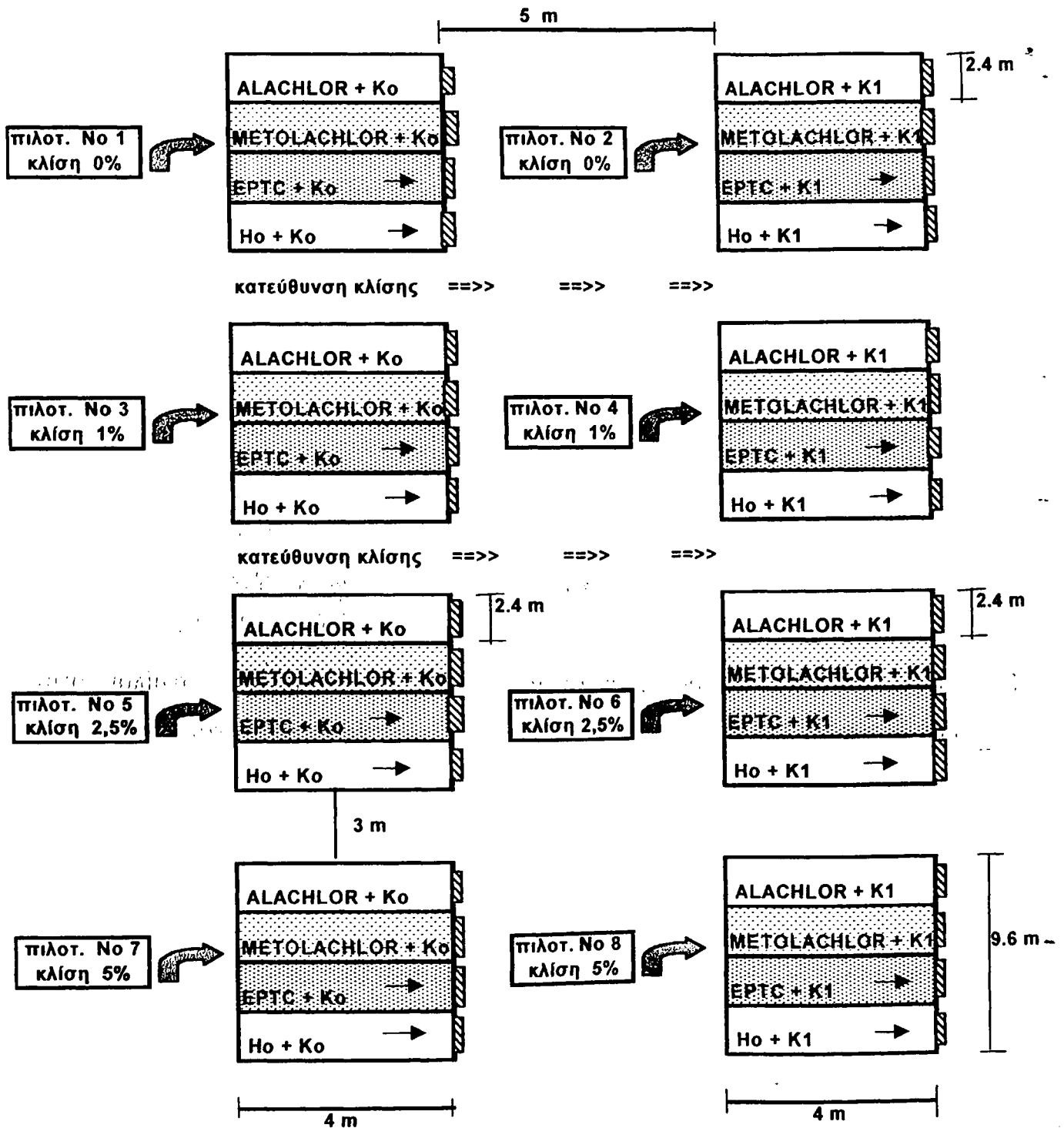
## 6.2 Πειραματική διαδικασία

### Πειραματικός σχεδιασμός - Δειγματοληψία

Για τον σκοπό του πειράματος επιλέχθηκε έκταση 1 στρέμματος περίπου στην περιοχή του Γεωργικού Σταθμού Κατσικά Ιωαννίνων, η οποία έμεινε ακαλλιέργητη και χωρίς εφαρμογή φυτοφαρμάκων τα τελευταία 10 χρόνια. Επίσης καμία άλλη επέμβαση στην συγκεκριμένη έκταση δεν έλαβε χώρα.

Στα πιλοτικά τεμάχια αφού διαμορφώθηκαν οι κλίσεις, ακολούθησε φρεζάρισμα σε βάθος 25-30 cm και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν με προσοχή οι συλλεκτήρες (δοχεία από λευκοσίδηρο σε μορφή σκάφης, πλάτους 1,2 μέτρων) με τέτοιο τρόπο, ώστε η προέκτασή τους στο κάτω μέρος του τεμαχίου να είναι καλυμμένη από το έδαφος και το νερό της επιφανειακής απορροής να συλλέγεται όλο εντός αυτών (προσομοίωση των στραγγιστικών τάφρων σε πραγματικές συνθήκες καλλιέργειας).

Στο σχήμα 6.1 απεικονίζονται τα βασικά σημεία του πειραματικού σχεδιασμού. Το έδαφος της επιλεγείσας έκτασης ήταν αργιλλώδες (24% άμμος, 35% ιλύς, 41 % άργιλος) και περιεχόμενη οργανική ουσία = 1,94%). Όλα τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του παραπάνω εδάφους δίνονται στον πίνακα 6.1. Διαμορφώθηκαν οκτώ (8) συνολικά πιλοτικά τεμάχια (2 πιλοτικά για κάθε κλίση) των 38,4 m<sup>2</sup> (9,6 X 4 m) το καθένα. Από τα 8 πιλοτικά τεμάχια, στα 4 τεμάχια (No 1, 3, 5, 7) έγινε κανονική εφαρμογή των φυτοφαρμάκων χωρίς



▨ Συλλεκτήρες νερού

K<sub>0</sub> = πιλοτικό χωρίς καλλιέργεια  
 K<sub>1</sub> = πιλοτικό με καλλιέργεια  
 H<sub>0</sub> = πιλοτικό χωρίς φυτοφάρμακο  
 EPTC = πιλοτικό με EPTC  
 Metolachlor = πιλοτικό με metolachlor  
 Alachlor = πιλοτικό με alachlor

κλίση 5% = No 1 και No 5  
 κλίση 2.5% = No 2 και No 6  
 κλίση 1% = No 3 και No 7  
 κλίση 0% = No 4 και No 8

Σχήμα 6.1. Πειραματικός σχεδιασμός





καλλιέργεια αραβοσίτου, ενώ στα υπόλοιπα 4 τεμάχια των αντίστοιχων κλίσεων με τα παραπάνω (No 2, 4, 6, 8) πραγματοποιήθηκε εφαρμογή των φυτοφαρμάκων της ίδιας ποσότητας με ταυτόχρονη καλλιέργεια αραβοσίτου. Το κάθε ένα από αυτά τα 8 πιλοτικά τεμάχια διαιρέθηκε σε 4 επιμέρους εδαφικά τεμάχια, εκ των οποίων στα 3 τεμάχια εφαρμόστηκαν τα τρία επιλεχθέντα ζιζανιοκτόνα (alachlor, metolachlor, EPTC), ενώ στο τέταρτο δεν έγινε χρήση φυτοφαρμάκου (πιλοτικό αναφοράς). Στο σχήμα 6.2 δίνεται με λεπτομέρειες η πειραματική διάταξη ενός επιμέρους τεμαχίου. Στα τεμάχια 2, 4, 6, και 8 έγινε καλλιέργεια αραβοσίτου σε τρεις σειρές, με απόσταση μεταξύ των σειρών 80 cm.

**Πίνακας 6.1.** Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους του πειραματικού αγρού (Κατσικά Ιωαννίνων).

• Μηχανική σύσταση	Άμμος = 24% Ιλύς = 34.78% Άργιλος = 41.22% <span style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</span> C
• Οργανική ουσία (%)	1.94
• pH	6.2
• Ανταλλάξιμα κατιόντα (meq/100 g)	Ca= 12.6      Mg=1.21 K=0.27      Na=0.06
• CaCO <sub>3</sub>	2.60

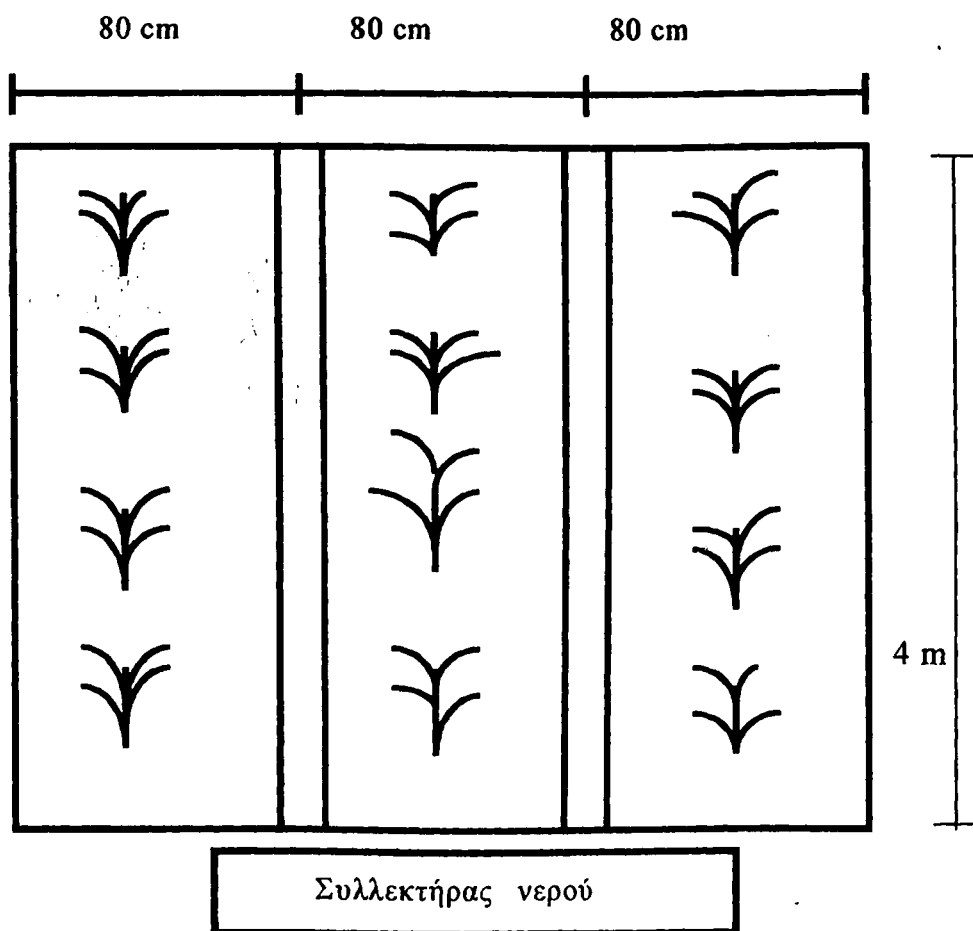
Στο τέλος των δύο αυλακιών της κεντρικής σειράς φύτευσης τοποθετήθηκαν συλλεκτήρες νερού έτσι ώστε να συλλέγεται σε αυτούς τόσο το νερό της άρδευσης, όσο και της βροχόπτωσης από τα δύο κεντρικά αυλάκια μεταξύ των 3 γραμμών καλλιέργειας. Συνολικά για τις πειραματικές ανάγκες όλου του αγρού τοποθετήθηκαν 32 συλλεκτήρες νερού.

Η σπορά του αραβοσίτου (ποικιλία Άρης) έγινε στις 9/6/1997, σε βάθος 5 cm και σε απόσταση 20 cm επί της σειράς. Την ίδια μέρα έγινε εφαρμογή του EPTC (προσπαρτικά) σε ποσότητα 82,1 g σε 76,8 m<sup>2</sup> συνολικού πεδίου εφαρμογής (1,07g/m<sup>2</sup>).



Μετά από 10 ημέρες, στις 19/6/1997 στα αντίστοιχα πειραματικά τεμάχια ακολούθησε η εφαρμογή του alachlor και του metolachlor (προφυτρωτικά ζιζανιοκτόνα) σε ποσότητες 33,6 και 29 g δραστικής ουσίας αντίστοιχα σε συνολικό πεδίο εφαρμογής για την κάθε ένωση 76,8 m<sup>2</sup> (0,44 g/m<sup>2</sup> και 0,38g/m<sup>2</sup> αντίστοιχα).

Ο αραβόσιτος φύτευσε το διάστημα 20-21/6/1997. Η πρώτη δειγματοληψία εδάφους πραγματοποιήθηκε στις 9/6/1997 για το EPTC και στις 19/6/1997 για τα άλλα 2 ζιζανιοκτόνα και σε βάθος 0,3-0,5 cm από 8 αντιπροσωπευτικά σημεία για κάθε επιμέρους τεμάχιο.



**Σχήμα 6.2.** Παραστατική απεικόνιση πειραματικών τεμαχίων με τους συλλεκτήρες νερού για συλλογή της επιφανειακής απορροής(άρδευσης, βροχόπτωσης)

Τα πιλοτικά τεμάχια με αραβόσιτο αρδεύτηκαν για πρώτη φορά με το σύστημα άρδευσης με αυλάκια στις 28/6/1997, ενώ ακολούθησαν άλλες αρδεύσεις στις 17/7, στις 20/8 και στις 15/9 του ίδιου έτους (1997). Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται

οι ημερομηνίες δειγματοληψίας του νερού απορροής από άρδευση ή βροχόπτωση, καθώς και διάφορα κλιματολογικά στοιχεία όπως το ύψος βροχής σε mm την αντίστοιχη περίοδο δειγματοληψίας και η θερμοκρασία.

**Πίνακας 6.2.** Τα κλιματολογικά στοιχεία της περιοχής του πειράματος και οι αντίστοιχες ημερομηνίες δειγματοληψίας του νερού απορροής κατά το διάστημα 9 Ιουνίου έως 15 Νοεμβρίου 1997.

Ημερομ. Δειγματοληψίας	Κατηγορία δειγματοληψίας	Χρόνος (ημέρες)	Θερμοκρασία σε °C		Υψος βροχής* (mm)
			Μέση ημερήσια	Μέγιστη	
28/6/1997	Άρδευση**	9	26.6	33.4	**
17/7/1997	Άρδευση**	28	23.9	26.4	**
27/7/1997	Βροχόπτωση	38	24.9	28.4	6.5
2/8/1997	Βροχόπτωση	44	19.7	20.2	36
11/8/1997	Βροχόπτωση	53	23.1	28.0	2
20/8/1997	Άρδευση**	62	21.5	25.4	**
26/8/1997	Βροχόπτωση	68	21.6	24.8	31.5
15/9/1997	Άρδευση**	88	23.5	26.4	**
16/9/1997	Βροχόπτωση	89	20.2	23.6	2.5
3/10/1997	Βροχόπτωση	107	17.4	21.2	7
15/10/1997	Βροχόπτωση	119	11.9	12.2	183
25/10/1997	Βροχόπτωση	129	13.7	14.8	38
30/10/1997	Βροχόπτωση	134	7.0	8.0	32.5
9/11/1997	Βροχόπτωση	144	15.5	18.2	80
15/11/1997	Βροχόπτωση	150	10.3	11.2	39

\* Τα δεδομένα αναφέρονται στην περίοδο μεταξύ των δειγματοληψιών.

\*\* Η άρδευση αντιστοιχεί στα 50 mm βροχόπτωσης.

Στις 9/7/1997 τα φυτά στα πιλοτικά τεμάχια σκαλίστηκαν και ακολούθησε ακόμη μία εφαρμογή και των τριών ζιζανιοκτόνων σε μισή δόση σε σχέση με την αρχική επειδή παρατηρήθηκε σημαντικός πληθυσμός ορισμένων ζιζανίων, αλλά και για ερευνητικούς σκοπούς. Όταν το ύψος των φυτών έφθασε στα 55-60 cm (μετά από 35 ημέρες περίπου) αυτά αραιώθηκαν σε μια απόσταση 20 cm επί της γραμμής το ένα από το άλλο, ενώ το ξεστάχασμα των φυτών πραγματοποιήθηκε το διάστημα της 65<sup>ης</sup> - 70<sup>ης</sup> ημέρας.

Οι επόμενες δειγματοληψίες εδάφους πραγματοποιήθηκαν από βάθος 10 cm ανάμεσα στις γραμμές καλλιέργειας του αραβοσίτου και για μια περίοδο 200

ημερών περίπου ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Όλα τα δείγματα τόσο αυτά του συλλεγόμενου νερού απορροής, όσο και αυτά του εδάφους μεταφερόταν αμέσως στο εργαστήριο για ανάλυση των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων, σύμφωνα με την μέθοδο ανάλυσης που περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο.

### 6.3 Μεθοδολογία ανάλυσης - Εκχύλιση και αέρια χρωματογραφία

Για την ανάλυση των υδατικών και εδαφικών δειγμάτων όλα τα γυάλινα είδη που χρησιμοποιήθηκαν θερμάνθηκαν στους 250 °C για 40 λεπτά και αμέσως καθαρίστηκαν με κατάλληλους διαλύτες, ώστε να μην υπάρχουν ίχνη φυτοφαρμάκων. Οι διαλύτες εξάνιο και ακετόνη που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι κατάλληλοι για την ανάλυση των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων. Τα δείγματα του νερού απορροής μετά την συλλογή τους συντηρούνταν στους 4 °C, ενώ η ανάλυσή τους ολοκληρωνόταν σε περίοδο 2 ημερών.

#### 6.3.1. Ανάλυση υδατικών δειγμάτων

Από κάθε συλλεκτήρα των πιλοτικών εδαφοτεμαχίων μετρήθηκε ο συνολικός όγκος του νερού απορροής (άρδευσης ή βροχόπτωσης) και συλλέχθηκε ποσότητα 1 λίτρου. Τα δείγματα διηθήθηκαν από κανονικό ηθμό για απομάκρυνση των στερεών υπολειμμάτων και στη συνέχεια ποσότητα 800 ml τοποθετήθηκε σε στεγανή γυάλινη φιάλη 1 Lit. Προστέθηκαν 100 ml κανονικού εξανίου. Για την εκχύλιση χρησιμοποιήθηκε αυτόματος αναδευτήρας με οριζόντια παλινδρόμηση, στον οποίο τα δείγματα παρέμειναν για 20 λεπτά. Ακολούθησε διαχωρισμός των 2 φάσεων σε διαχωριστικές χοάνες του 1 λίτρου. Η διαδικασία εκχύλισης επαναλήφθηκε 2 φορές με 50 ml κανονικού εξανίου και με ανάδευση επί 20 λεπτά στον αναδευτήρα και διαχωρισμό των 2 φάσεων. Η οργανική φάση με το εκχυλισθέν ζιζανιοκτόνο, συγκεντρώθηκε σε κωνική φιάλη των 500 ml και ξηράνθηκε με προσθήκη μικρής ποσότητας άνυδρου NaSO<sub>4</sub> διαμέσου ηθμού από υαλοβάμβακα. Τα τελικά εκχυλίσματα συμπυκνώθηκαν μέχρι τελικού όγκου 5 ml χρησιμοποιώντας περιστρεφόμενο εξατμιστήρα (rotary evaporator) στους 40 °C.

Τέλος μεταφέρθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 10 ml και συμπυκνώθηκαν μέχρι τελικού όγκου 1 ml σε ήπιο ρεύμα αζώτου. Ακολούθησε αεριο-χρωματογραφική ανάλυση.

**Αέρια χρωματογραφία :** Η αεριο-χρωματογραφική ανάλυση των alachlor και metolachlor πραγματοποιήθηκε με χρωματογράφο της σειράς Varian-3300 G.C. εφοδιασμένο με  $\text{Ni}^{63}$  ως ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD). Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν γυάλινη μήκους 180 cm, διαμέτρου 2 mm, πληρούμενη με 4% QF-1 + 5% OV-17, επιστρωμένη με το χρωμοπροσροφητικό W-HP (80-100 mesh). Στον ECD το άζωτο χρησιμοποιήθηκε σαν φέρον και συμπληρωματικό αέριο με ρυθμό ροής 60 ml/min. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα ήταν 220 °C, του ανιχνευτή 300 °C και της στήλης 180 °C (ισόθερμο πρόγραμμα).

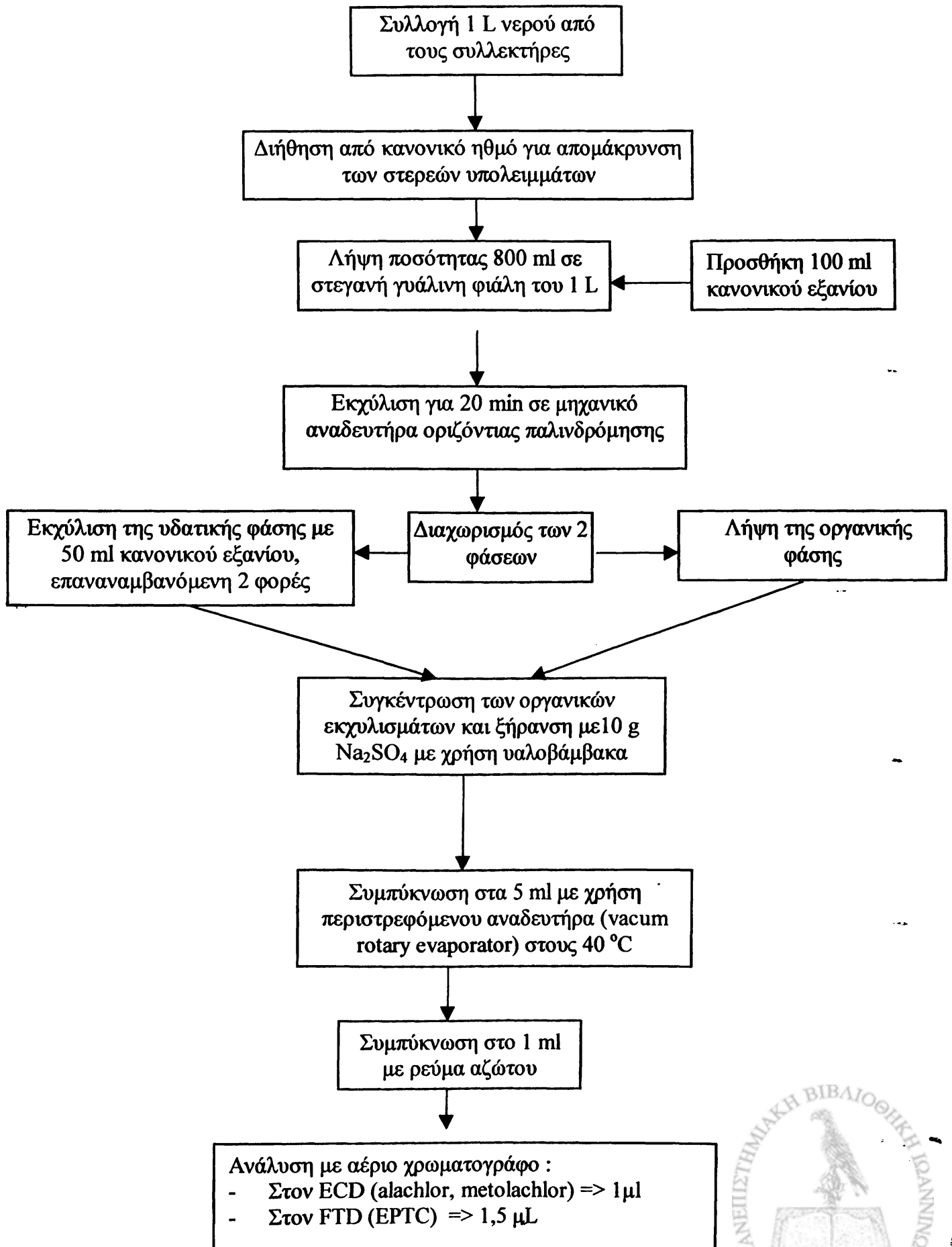
Για την ανάλυση του EPTC χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος της Shimadzu με ανιχνευτή θερμοϊονικής φλόγας (FTD). Σαν φέρον και συμπληρωματικό αέριο χρησιμοποιήθηκε το ήλιο, ενώ τα αέρια του ανιχνευτή ήταν υδρογόνο και αέρας και οι ροές τους ρυθμίστηκαν σύμφωνα με την αριστοποίηση της απόκρισης του ανιχνευτή. Η πηγή ιονισμού του ανιχνευτή ήταν ένα αλκαλι-μεταλλικό άλας ( $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ) προσδεμένο σε σύρμα λευκόχρυσου 0,2 mm. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα ήταν 220 °C και του ανιχνευτή 250 °C. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν DB-1 και προγραμματίστηκε από τους 130 °C για 2 λεπτά μέχρι τους 210 °C για 4 λεπτά με ρυθμό αύξησης 5 °C/λεπτό και στους 270 °C με ρυθμό αύξησης 20°C/λεπτό.

Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν εις τριπλούν και οι συγκεντρώσεις των ζιζανιοκτόνων προσδιορίστηκαν απευθείας με την χρήση εσωτερικού πρότυπου. Η ανάλυση της οργανικής φάσης έγινε με έγχυση 1,5  $\mu\text{L}$  στον FTD και 1  $\mu\text{L}$  στον ECD.

Στο σχήμα 3 φαίνεται η πειραματική πορεία ανάλυσης των υδατικών δειγμάτων, ενώ στους πίνακες 6.3 (α, β) φαίνονται λεπτομερώς τα χαρακτηριστικά των χρωματογράφων που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και οι συνθήκες λειτουργίας για τον προσδιορισμό των ενώσεων.



**Σχήμα 6.3. Διάγραμμα πειραματικής πορείας ανάλυσης υδατικών δειγμάτων**



**Πίνακας 6.3.(α).** Συνθήκες λειτουργίας ανάλυσης του EPTC

- Αέριος χρωματογράφος shimadzu 14 A, με ανιχνευτή φλογός θερμικού ιονισμού (FTD).
- Στήλη DB-1, τριχοειδής, διαστάσεων 30 m X 0,32 και πληρωτικό υλικό 5% methylsilicone.
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα στήλης : 130 °C (2 λεπτά), 130 °C-210 °C με 5 °C/λεπτό, 210 °C (4 λεπτά), 210 °C – 270 °C με 20 °C/λεπτό
- Θερμοκρασία εισαγωγή : 220 °C
- Θερμοκρασία ανιχνευτή : 270 °C
- Φέρον αέριο : Ήλιο
- Αέρια ανιχνευτή : Υδρογόνο, αέρας

**Πίνακας 6.3.(β).** Συνθήκες λειτουργίας ανάλυσηςalachlor και metolachlor

- Αέριος χρωματογράφος της σειράς Varian-3300 G.C. με Ni<sup>63</sup> ως ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD).
- Στήλη γυάλινη, μήκους 180 cm, διαμέτρου 2 mm, και πληρωτικό υλικό 4% QF-1+5% OV-17, επιστρωμένη με το χρωμοπροσοφητικό W-HP (80-100 mesh) της Chromopak.
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα στήλης : 180 °C ισόθερμο.
- Θερμοκρασία εισαγωγή : 220 °C
- Θερμοκρασία ανιχνευτή : 300 °C
- Φέρον αέριο : Άζωτο.



### 6.3.2. Ανάλυση εδαφικών δειγμάτων

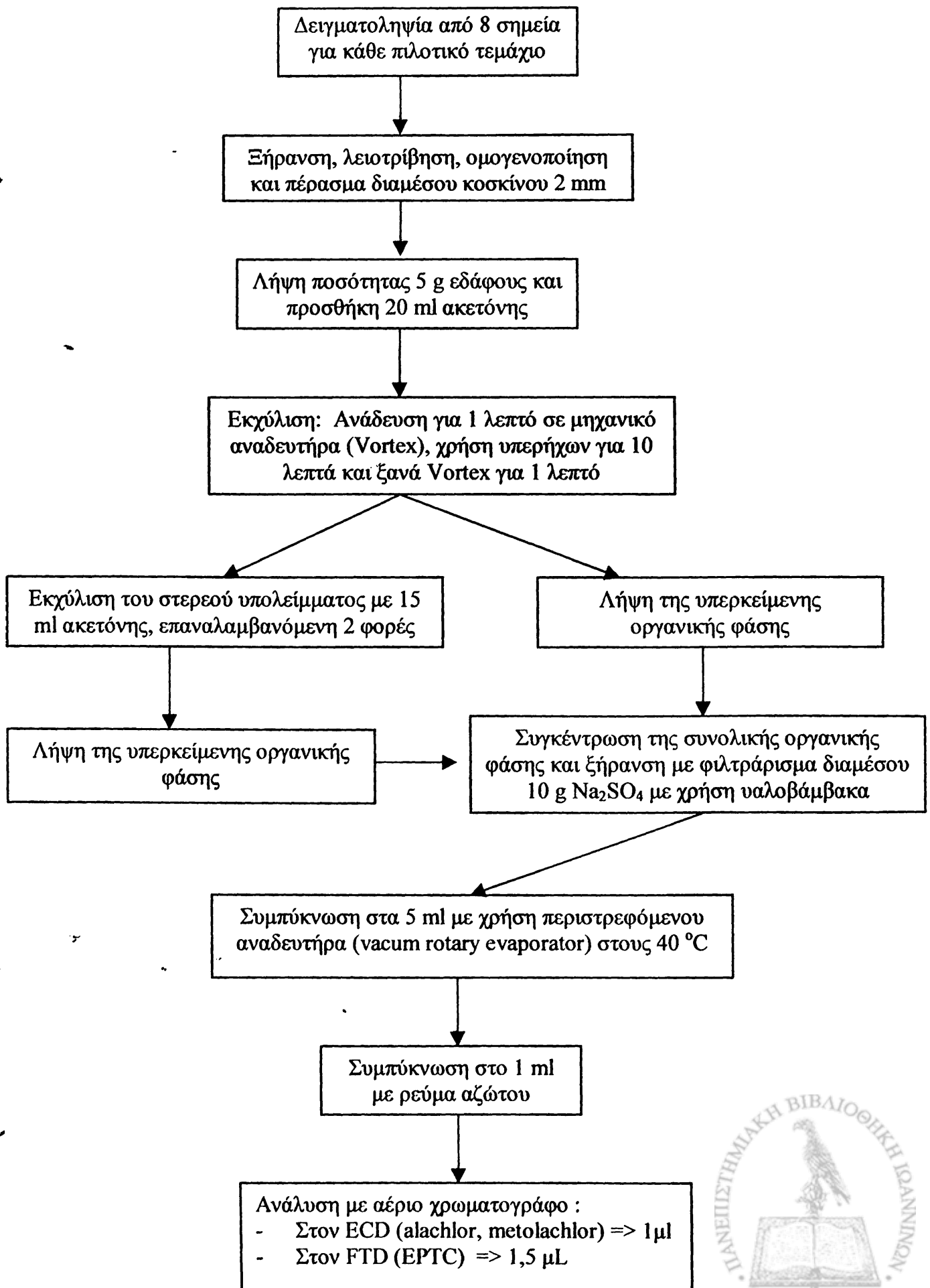
Από κάθε πιλοτικό τεμάχιο ελήφθη δείγμα εδάφους από 8 διαφορετικά σημεία. Τα δείγματα αφού ξηράνθηκαν σε χαμηλή θερμοκρασία λειοτριβήθηκαν, ομογενοποιήθηκαν πλήρως και πέρασαν διαμέσου κόσκινου των 2 mm. Ποσότητα 5 g εδάφους από κάθε δείγμα μεταφέρθηκε σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 20 ml. Η μέθοδος περιλαμβάνει προσθήκη 20 ml ακετόνης, εκχύλιση σε μηχανικό αναδευτήρα (Vortex) για 1 λεπτό, χρήση υπερήχων για 10 λεπτά και ξανά Vortex για ένα λεπτό. Τα δείγματα παρέμειναν σε ηρεμία για 10 λεπτά για την πλήρη καθίζηση των εδαφικών τεμαχιδίων στο αιώρημα και μετά ελήφθη με προσοχή, για αποφυγή διατάραξης του αιωρήματος, η υπερκείμενη φάση του οργανικού διαλύτη. Το στερεό υπόλειμμα εκχειλίστηκε με την ίδια διαδικασία άλλες 2 φορές με 15 ml ακετόνης. Η υπερκείμενη φάση του οργανικού διαλύτη συγκεντρώθηκε σε κωνική φιάλη των 100 ml και ξηράνθηκε με μικρή ποσότητα άνυδρου  $\text{NaSO}_4$  διαμέσου ηθμού από υαλοβάμβακα. Τα τελικά εκχυλίσματα συμπυκνώθηκαν μέχρι τελικού όγκου 5 ml χρησιμοποιώντας περιστρεφόμενο εξατμιστήρα (rotary evaporator) στους 40 °C. Τέλος μεταφέρθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 10 ml και συμπυκνώθηκαν μέχρι τελικού όγκου 1 ml ή και πολλές φορές μέχρι και 0,5 ml σε συνθήκες ρεύματος αζώτου και τέλος αναλύθηκαν με αέρια χρωματογραφία, με τις συνθήκες που περιγράφηκαν λεπτομερώς για την κάθε ένωση στο δεύτερο κεφάλαιο.

Στο σχήμα 6.4 φαίνεται η πειραματική πορεία ανάλυσης των εδαφικών δειγμάτων, ενώ οι αεριο-χρωματογραφικές συνθήκες είναι ίδιες με αυτές της ανάλυσης των υδατικών δειγμάτων όπως δίνονται στους πίνακες 6.3 (α, β).





Σχήμα 6.4. Διάγραμμα πειραματικής πορείας ανάλυσης εδαφικών δειγμάτων



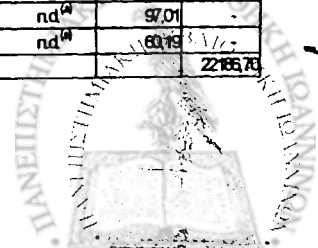
## 6.4 Αποτελέσματα

### 6.4.1. Νερό επιφανειακής απορροής

Τα πειραματικά αποτελέσματα των αναλύσεων των υδατικών δειγμάτων από τους συλλεκτήρες (απορροή νερού άρδευσης ή βροχόπτωσης) δίνονται συγκεντρωτικά στα σχήματα 6.5.α έως 6.7.α για τα ακαλλιέργητα πιλοτικά και στα σχήματα 6.5.β έως 6.7.β για τα αντίστοιχα καλλιεργημένα και για την χρονική περίοδο από 9 Ιουνίου μέχρι 15 Οκτωβρίου 1997. Στους αντίστοιχους πίνακες που ακολουθούν φαίνονται ξεχωριστά για κάθε ζιζανιοκτόνο όλες οι ημερομηνίες συλλογής νερού στα ακαλλιέργητα πιλοτικά (Πίνακες 6.4.α έως 6.6.α) με τον αντίστοιχο όγκο και την ανιχνευθείσα συγκέντρωση και στα καλλιεργημένα πιλοτικά (Πίνακες 6.4.β έως 6.6.β).

Πίνακας 6.4.α) Metolachlor στο συλλεγόμενο νερό επιφανειακής απορροής (άρδευσης & βροχόπτωσης)												
Περίοδος : 19-6-97 έως 15-11-97												
* [ 1 <sup>η</sup> εφαρμογή 0,38 g/m <sup>2</sup> metolachlor στις 19-6-97 & 2 <sup>η</sup> εφαρμογή 0,13 g/m <sup>2</sup> στις 9-7-97 ]												
Χρόνος (ημέρες)	Πιλοτικό 1 - 0% Κο			Πιλοτικό 3 - 1% Κο			Πιλοτικό 5 - 2,5% Κο			Πιλοτικό 7 - 5% Κο		
	Επιμέτρηση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγόμενου νερού (L)	Επιολικό ποσό (μg)	Επιμέτρηση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγόμενου νερού (L)	Επιολικό ποσό (μg)	Επιμέτρηση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγόμενου νερού (L)	Επιολικό ποσό (μg)	Επιμέτρηση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγόμενου νερού (L)	Επιολικό ποσό (μg)
0	[ 19-6-97 εφαρμογή 0,38 g/m <sup>2</sup> metolachlor ]											
9	94,45	2,35	221,95	222,78	3,60	800,95	153,25	4,70	720,32	154,25	8,81	1359,39
28	195,71	2,70	528,42	201,21	4,13	831,20	231,32	5,40	1249,13	221,05	10,13	2233,13
33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
44	157,87	9,20	1452,40	182,23	14,08	2283,55	188,33	18,40	3465,27	201,47	34,50	6950,72
53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
62	42,6	4,64	197,65	53,05	5,35	283,82	70,07	6,78	475,07	94,45	10,45	987,11
68	35,65	17,30	620,90	34,97	25,47	925,62	65,77	34,60	3002,24	82,51	64,65	5352,84
88	13,47	5,44	73,25	20,51	6,83	140,05	31,11	7,05	219,33	39,22	11,8	462,80
89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
107	12,35	2,95	36,45	16,11	4,51	72,71	16,13	5,90	95,17	20,1	11,05	222,35
119	4,34	48,80	211,75	9,61	74,65	717,52	10,35	97,60	1014,05	25,21	183,00	4513,43
129	nd <sup>(a)</sup>	12,35	-	nd <sup>(a)</sup>	18,9	-	nd <sup>(a)</sup>	24,7	-	nd <sup>(a)</sup>	45,31	-
134	nd <sup>(a)</sup>	15,45	-	nd <sup>(a)</sup>	23,64	-	nd <sup>(a)</sup>	30,9	-	nd <sup>(a)</sup>	57,94	-
144	nd <sup>(a)</sup>	25,87	-	nd <sup>(a)</sup>	39,58	-	nd <sup>(a)</sup>	51,74	-	nd <sup>(a)</sup>	97,01	-
150	nd <sup>(a)</sup>	18,05	-	nd <sup>(a)</sup>	24,55	-	nd <sup>(a)</sup>	32,10	-	nd <sup>(a)</sup>	63,19	-
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>			<b>3342,87</b>			<b>6055,44</b>			<b>10240,60</b>			<b>22165,75</b>

<sup>(a)</sup> μη ανιχνεύσιμη



**Πίνακας 6.4.β) Μεταβολή στο ουλεγχόμενο νερό επιφανειακής απορροής (άρδευσης & βροχόπτωσης)**

Περίοδος : 19-6-97 έως 15-11-97

\* ( 1<sup>η</sup> εφαρμογή 0,38 ghm<sup>2</sup> μεταδάχτη στις 19-6-97 & 2<sup>η</sup> εφαρμογή 0,13 ghm<sup>2</sup> στις 9-7-97 )

Χρόνος (ημέρες)	Πολυεπίπεδο τριώνων με κολλήματα οροφών											
	Πίνακας 2 - 0% Κ			Πίνακας 4 - 1% Κ			Πίνακας 6 - 2,5% Κ			Πίνακας 8 - 5% Κ		
	Συμπίεση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγμ. νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)	Συμπίεση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγμ. νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)	Συμπίεση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγμ. νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)	Συμπίεση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγμ. νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)
0	[ 19-6-97 εφαρμογή 0,38 ghm <sup>2</sup> μεταδάχτη ]											
9	19,47	2,66	51,60	48,75	4,05	189,55	81,19	5,30	430,31	28,63	9,94	284,64
28	181,14	2,15	389,45	175,41	3,28	577,01	119,88	4,30	502,88	136,67	8,05	1089,84
38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
44	65,25	9,60	628,40	128,34	14,68	1865,65	151,83	19,20	2915,14	104,1	36,00	3747,60
53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
62	35,11	5,2	182,57	42,33	6,12	239,03	51,82	7,23	375,38	68,54	11,5	765,21
68	11,82	18,15	210,90	9,18	27,77	254,37	18,98	38,30	687,89	25	68,08	1701,55
88	7,04	6,5	45,76	6,48	8,65	73,44	11,68	10,22	119,37	15,23	14,35	218,55
89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
107	3,78	2,70	10,21	4,5	4,13	18,98	4,83	5,40	25,00	5,77	10,13	58,42
119	2,24	55,65	125,13	1,14	85,47	87,43	1,85	111,72	208,68	3,72	209,45	779,25
129	nd <sup>α</sup>	11,72	-	nd <sup>α</sup>	17,83	-	nd <sup>α</sup>	23,44	-	nd <sup>α</sup>	43,86	-
134	nd <sup>α</sup>	18,00	-	nd <sup>α</sup>	24,45	-	nd <sup>α</sup>	32,00	-	nd <sup>α</sup>	60,00	-
144	nd <sup>α</sup>	24,13	-	nd <sup>α</sup>	33,92	-	nd <sup>α</sup>	48,25	-	nd <sup>α</sup>	80,45	-
150	nd <sup>α</sup>	17,83	-	nd <sup>α</sup>	28,82	-	nd <sup>α</sup>	35,08	-	nd <sup>α</sup>	65,74	-
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>			1842,01			3325,13			6282,65			8829,07

<sup>α</sup> Μη ανιχνεύσιμο

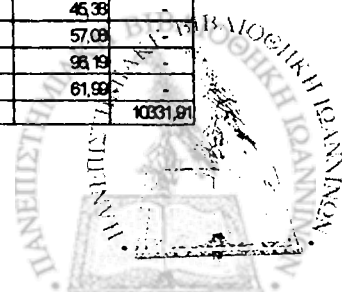
**Πίνακας 6.5.α) Συμπίεση του δαχτύλιου στο ουλεγχόμενο νερό επιφανειακής απορροής (άρδευσης & βροχόπτωσης)**

Περίοδος : 19-6-97 έως 15-11-97

\* ( 1<sup>η</sup> εφαρμογή 0,44 ghm<sup>2</sup> δαχτύλιου στις 19-6-97 εφαρμογή & 2<sup>η</sup> εφαρμογή 0,11 ghm<sup>2</sup> στις 9-7-97 )

Χρόνος (ημέρες)	Πολυεπίπεδο τριώνων με κολλήματα οροφών											
	Πίνακας 1 - 0% Κ <sub>0</sub>			Πίνακας 3 - 1% Κ <sub>0</sub>			Πίνακας 5 - 2,5% Κ <sub>0</sub>			Πίνακας 7 - 5% Κ <sub>0</sub>		
	Συμπίεση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγμ. νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)	Συμπίεση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγμ. νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)	Συμπίεση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγμ. νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)	Συμπίεση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγμ. νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)
0	[ 19-6-97 εφαρμογή 0,44 ghm <sup>2</sup> δαχτύλιου ]											
9	54,84	2,19	119,55	63,31	3,34	211,16	84,55	4,38	370,29	92	8,18	752,10
28	97,25	2,63	255,79	99,28	4,02	399,41	141,63	5,28	744,97	154,15	9,86	1520,30
38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
44	47,89	9,44	452,08	40,91	14,44	590,87	68,84	18,88	1298,16	120,16	35,40	4233,66
53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
62	31,07	4,25	132,05	25,87	4,86	125,73	43,27	7,08	305,35	68,24	10,5	685,92
68	16,25	18,95	301,44	17,92	28,38	510,58	23,11	37,10	657,38	35,65	68,98	2479,90
88	6,47	4,5	29,12	5,2	5,76	29,95	7,88	6,78	53,29	19,81	10,4	205,02
89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
107	0,88	2,36	2,12	1,87	3,64	6,81	3,21	4,78	15,28	4,61	8,93	41,14
119	0,5	92,68	26,34	0,82	80,80	49,97	0,98	105,35	101,15	1,94	197,55	383,25
129	nd <sup>α</sup>	12,10	-	nd <sup>α</sup>	18,51	-	nd <sup>α</sup>	24,20	-	nd <sup>α</sup>	45,38	-
134	nd <sup>α</sup>	15,22	-	nd <sup>α</sup>	23,28	-	nd <sup>α</sup>	30,44	-	nd <sup>α</sup>	57,08	-
144	nd <sup>α</sup>	25,65	-	nd <sup>α</sup>	38,24	-	nd <sup>α</sup>	51,33	-	nd <sup>α</sup>	98,19	-
150	nd <sup>α</sup>	16,53	-	nd <sup>α</sup>	25,29	-	nd <sup>α</sup>	33,08	-	nd <sup>α</sup>	61,99	-
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>			1318,45			1824,43			3708,88			10331,81

<sup>α</sup> Μη ανιχνεύσιμο



Πίνακας 6.5(β). Συγκέντρωση τουalachlor στο συλλεγμένο νερό επιφανειακής απορροής (άρδευσης & βροχόπτωσης)

Περίοδος : 19-6-97 έως 15-11-97

\* [1η εφαρμογή 0,44 g/m<sup>2</sup>alachlor στις 19-6-97 εφαρμογή & 2η εφαρμογή 0,11 g/m<sup>2</sup> στις 9-7-97]

Χρόνος (μέρες)	Πειραστικά τεμάχια με καλλιέργεια αραβόσιτου											
	Πλοκή 2 - 0% K			Πλοκή 4 - 1% K			Πλοκή 6 - 2,5% K			Πλοκή 8 - 5% K		
	Συγκέντρωση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγμ. νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)	Συγκέντρωση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγμ. νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)	Συγκέντρωση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγμ. νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)	Συγκέντρωση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγμ. νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)
0	[19-6-97 εφαρμογή 0,44 g/m <sup>2</sup> alachlor]											
9	19,64	2,73	53,62	20,36	4,18	85,13	32,75	5,46	178,82	64,21	10,24	657,35
28	102,54	2,11	216,35	109,29	3,23	352,82	130,83	4,22	552,52	142,6	7,91	1128,32
38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
44	15,35	9,80	150,43	59,27	14,99	873,70	65,97	19,60	1283,01	62,08	38,75	2279,60
53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
62	8,57	4,6	41,14	28,33	5,68	149,56	28,37	6,9	212,65	34,88	11,38	397,05
68	4,21	18,64	78,47	10,22	28,82	291,47	11,38	37,28	424,62	15,81	69,90	1105,12
88	1,97	5,55	10,85	3,45	7,45	25,70	4,21	8,54	35,66	5,64	12,69	71,57
89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
108	0,55	3,10	1,71	0,77	4,74	3,66	1,18	6,20	7,32	2,78	11,63	32,32
118	0,29	59,22	17,17	0,48	90,81	41,88	0,64	118,44	75,60	1,38	222,08	308,68
128	nd <sup>(a)</sup>	13,75	-	nd <sup>(a)</sup>	21,04	-	nd <sup>(a)</sup>	27,50	-	nd <sup>(a)</sup>	51,58	-
133	nd <sup>(a)</sup>	15,40	-	nd <sup>(a)</sup>	23,55	-	nd <sup>(a)</sup>	30,80	-	nd <sup>(a)</sup>	57,75	-
143	nd <sup>(a)</sup>	27,18	-	nd <sup>(a)</sup>	41,59	-	nd <sup>(a)</sup>	54,38	-	nd <sup>(a)</sup>	101,86	-
149	nd <sup>(a)</sup>	18,44	-	nd <sup>(a)</sup>	28,21	-	nd <sup>(a)</sup>	38,88	-	nd <sup>(a)</sup>	68,15	-
ΣΥΝΟΛΟ			589,85			1823,70			2770,68			5880,02

<sup>(a)</sup> Μη ανιχνεύσιμο

Πίνακας 6.6(α). EPTC στο συλλεγμένο νερό επιφανειακής απορροής (άρδευσης & βροχόπτωσης)

Περίοδος : 9-6-97 έως 15-11-97

\* [1<sup>η</sup> εφαρμογή 1,07 g/m<sup>2</sup> EPTC στις 9-6-97 εφαρμογή & 2<sup>η</sup> εφαρμογή 0,36 g/m<sup>2</sup> στις 9-7-97]

Χρόνος (μέρες)	Πειραστικά τεμάχια χωρίς καλλιέργεια αραβόσιτου											
	Πλοκή 1 - 0% K <sub>0</sub>			Πλοκή 3 - 1% K <sub>0</sub>			Πλοκή 5 - 2,5% K <sub>0</sub>			Πλοκή 7 - 5% K <sub>0</sub>		
	Συγκέντρωση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγμ. νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)	Συγκέντρωση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγμ. νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)	Συγκέντρωση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγμ. νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)	Συγκέντρωση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγμ. νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)
0	[9-6-97 εφαρμογή 1,07 g/m <sup>2</sup> EPTC]											
19	133,46	2,44	447,64	802,43	3,73	2993,06	855,6	4,88	4175,33	931,02	9,15	8518,83
38	614,88	2,63	1617,13	829,28	4,02	3333,71	947,39	5,28	4983,27	1071,08	9,86	10560,66
42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
54	185,05	9,66	1787,56	225,02	14,78	3325,80	274,54	19,32	5304,11	323,63	36,23	11732,36
63	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
72	12,05	3,50	42,21	34,32	4,36	149,64	48,03	5,98	287,22	63,34	8,60	544,72
78	10,93	17,98	195,52	25,29	27,51	723,24	33,53	35,98	1265,74	48,89	67,43	3264,08
98	3,66	2,92	11,27	12,65	5,12	64,77	15,54	6,70	104,12	23,64	9,50	224,58
99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
117	0,78	2,11	1,65	3,13	3,23	10,11	6,42	4,22	27,09	12,47	7,91	98,64
129	0,2	52,69	10,54	0,32	80,62	25,80	2,9	105,36	306,60	4,06	197,58	800,24
139	nd <sup>(a)</sup>	12,05	-	nd <sup>(a)</sup>	18,44	-	nd <sup>(a)</sup>	24,10	-	nd <sup>(a)</sup>	45,19	-
144	nd <sup>(a)</sup>	16,22	-	nd <sup>(a)</sup>	21,82	-	nd <sup>(a)</sup>	32,44	-	nd <sup>(a)</sup>	60,68	-
154	nd <sup>(a)</sup>	21,88	-	nd <sup>(a)</sup>	38,07	-	nd <sup>(a)</sup>	49,76	-	nd <sup>(a)</sup>	99,30	-
160	nd <sup>(a)</sup>	17,94	-	nd <sup>(a)</sup>	27,45	-	nd <sup>(a)</sup>	35,89	-	nd <sup>(a)</sup>	67,2	-
ΣΥΝΟΛΟ			4114,55			10526,11			16392,46			36844,11

<sup>(a)</sup> Μη ανιχνεύσιμο

Πίνακας 6.6.(β) ΕΡΤC στο συλλεγόμενο νερό επιφανειακής απορροής (άρδευσης & βροχόπτωσης)												
Περίοδος : 9-6-97 έως 15-11-97												
* [ 1 <sup>η</sup> εφαρμογή 1,07 g/m <sup>2</sup> ΕΡΤC στις 9-6-97 εφαρμογή & 2 <sup>η</sup> εφαρμογή 0,36 g/m <sup>2</sup> στις 9-7-97 ]												
Χρόνος (ημέρες)	Πλοικό 2 - 0% Κ			Πλοικό 4 - 0% Κ			Πλοικό 6 - 2,5% Κ			Πλοικό 8 - 5% Κ		
	Συγκέντρωση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγόμενου νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)	Συγκέντρωση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγόμενου νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)	Συγκέντρωση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγόμενου νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)	Συγκέντρωση στο νερό (μg/L)	Όγκος συλλεγόμενου νερού (L)	Συνολικό ποσό (μg)
0	[ 9-6-97 εφαρμογή 1,07 g/m <sup>2</sup> ΕΡΤC ]											
19	364,03	3,11	1132,13	584,47	3,23	1887,84	715,17	4,22	3018,02	782,1	7,91	6028,21
38	188,81	2,05	387,05	319,64	3,14	1002,55	620,94	4,10	2545,85	765,44	7,69	5884,32
42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
54	62,63	10,40	651,35	93,3	16,36	1528,25	187,88	23,80	4471,54	221,33	39,25	8697,20
63	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
72	10,1	5,82	58,78	12,02	7,76	93,28	30,62	8,10	248,02	42,61	12,50	532,63
78	8,72	22,85	199,34	8,77	30,86	270,64	18,97	40,70	690,66	35,21	75,73	2665,45
99	3,02	6,22	18,78	3,52	7,44	26,19	8,7	8,96	78,13	15,06	12,35	185,36
99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
117	1,25	3,54	4,43	2,3	4,89	11,25	4,48	6,08	27,24	7,01	10,53	73,82
129	0,76	58,16	42,66	1,49	65,65	127,93	3,3	112,32	370,66	4,32	208,1	690,35
139	nd <sup>(a)</sup>	14,86	-	nd <sup>(a)</sup>	22,71	-	nd <sup>(a)</sup>	28,76	-	nd <sup>(a)</sup>	52,30	-
144	nd <sup>(a)</sup>	18,55	-	nd <sup>(a)</sup>	28,79	-	nd <sup>(a)</sup>	31,10	-	nd <sup>(a)</sup>	64,31	-
154	nd <sup>(a)</sup>	25,20	-	nd <sup>(a)</sup>	36,50	-	nd <sup>(a)</sup>	52,40	-	nd <sup>(a)</sup>	97,00	-
160	nd <sup>(a)</sup>	22,30	-	nd <sup>(a)</sup>	33,53	-	nd <sup>(a)</sup>	40,60	-	nd <sup>(a)</sup>	78,36	-
ΣΥΝΟΛΟ			2494,59			4947,93			11450,14			24949,37

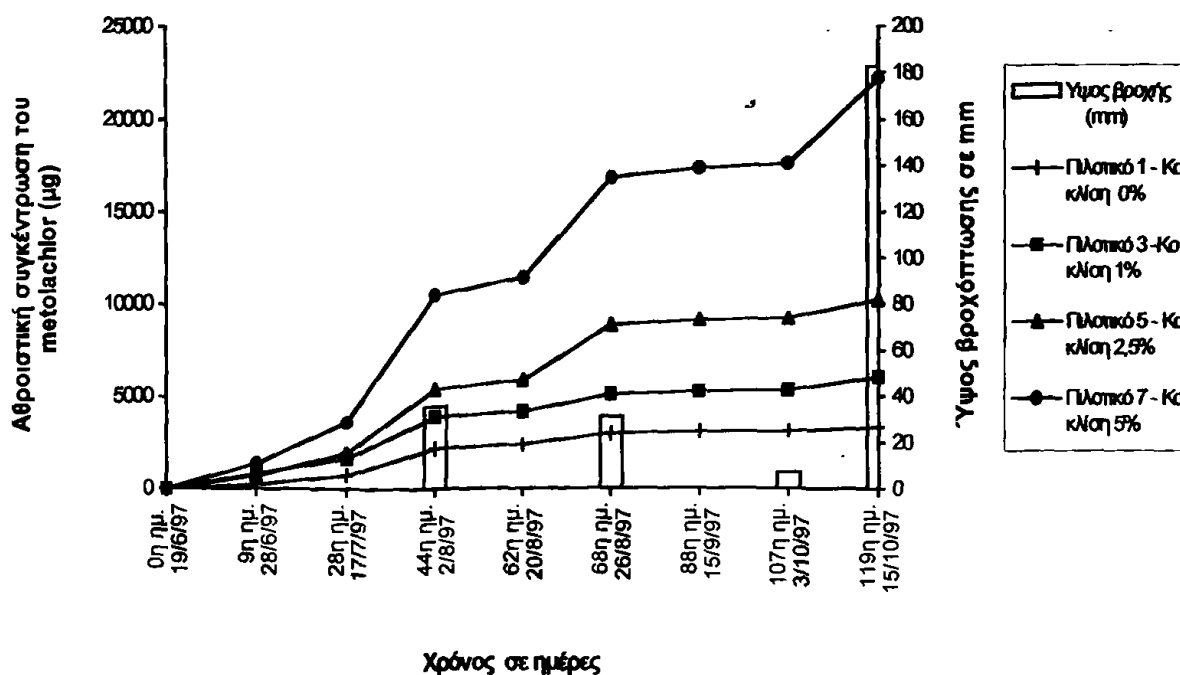
<sup>(a)</sup> Μη ανιχνεύσιμο

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, τα επίπεδα της επιφανειακής μεταφοράς των ζιζανιοκτόνων ήταν μεγαλύτερα για την πρώτη και δεύτερη απορροή μετά την εφαρμογή τους και είναι ανάλογα όπως και ο όγκος του συλλεγόμενου νερού με την κλίση του εδάφους. Επίσης υψηλά είναι τα επίπεδα απορροής στην πρώτη σημαντική βροχόπτωση στις 2/8/1997 αν και μεσολάβησαν 44 ημέρες από την πρώτη εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων. Σημαντικά επίσης ήταν και τα επίπεδα υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων σε εδαφικά πιλοτικά τεμάχια με μεγάλη κλίση ακόμη και 119 ημέρες από την εφαρμογή τους (για το metolachlor 10,39 και 25,21 μg/L για τα πιλοτικά τεμάχια 5 και 7 αντίστοιχα).

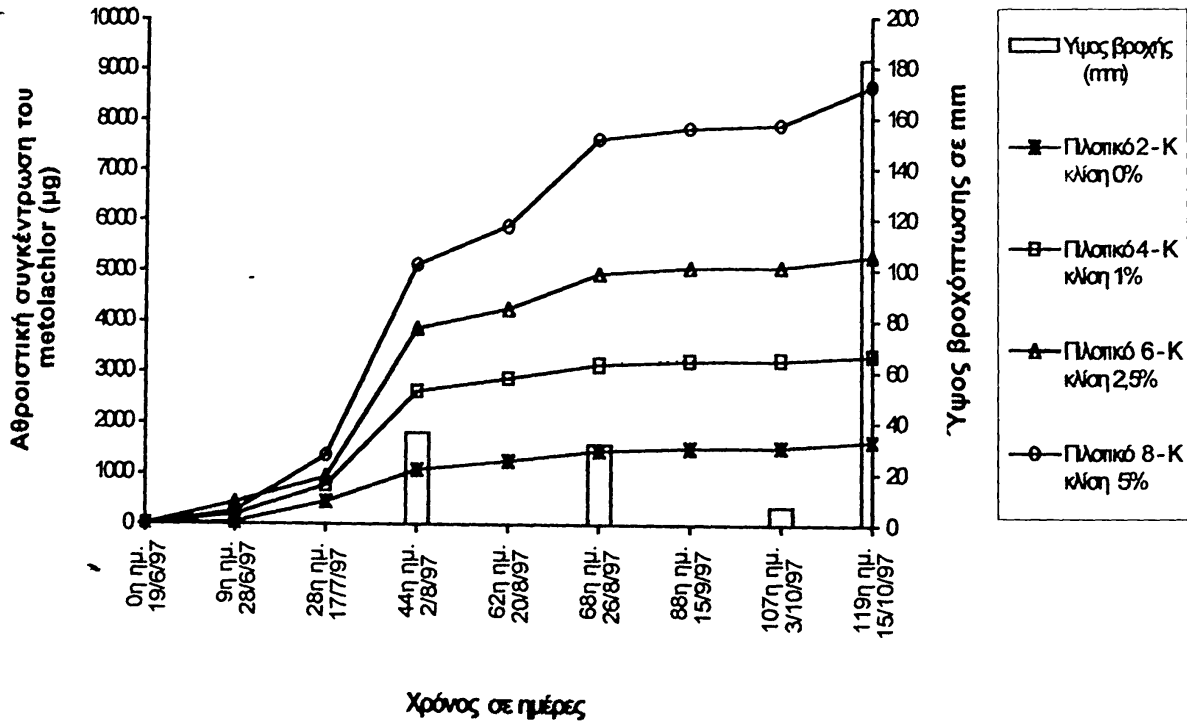
Επίσης παρατηρείται σταδιακή ελάττωση των επιπέδων των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων στο νερό επιφανειακής απορροής που συλλέγεται από τα εδαφικά τεμάχια. Η ελάττωση αυτή οφείλεται στην συνεχή μείωση των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων που είναι διαθέσιμα στο έδαφος, στην συνεχή διάσπαση αυτών χημικά ή βιολογικά, στην πρόσληψή τους από τα καλλιεργούμενα φυτά και στην απομάκρυνσή τους με τα ιζήματα που προκαλείται με την διάβρωση των εδαφικών πιλοτικών με τις κλίσεις. Οι απώλειες ιζήματος λόγω διάβρωσης είναι μεγαλύτερες

για τα μη καλλιεργούμενα εδάφη και φθάνει τα 47, 68, 95 και 135 g/m<sup>2</sup> για τις κλίσεις 0, 1, 2.5 και 5%, ενώ είναι μικρότερη στα καλλιεργούμενα εδαφικά τεμάχια φθάνοντας τα 35, 52, 81 και 102 g/m<sup>2</sup> αντίστοιχα.

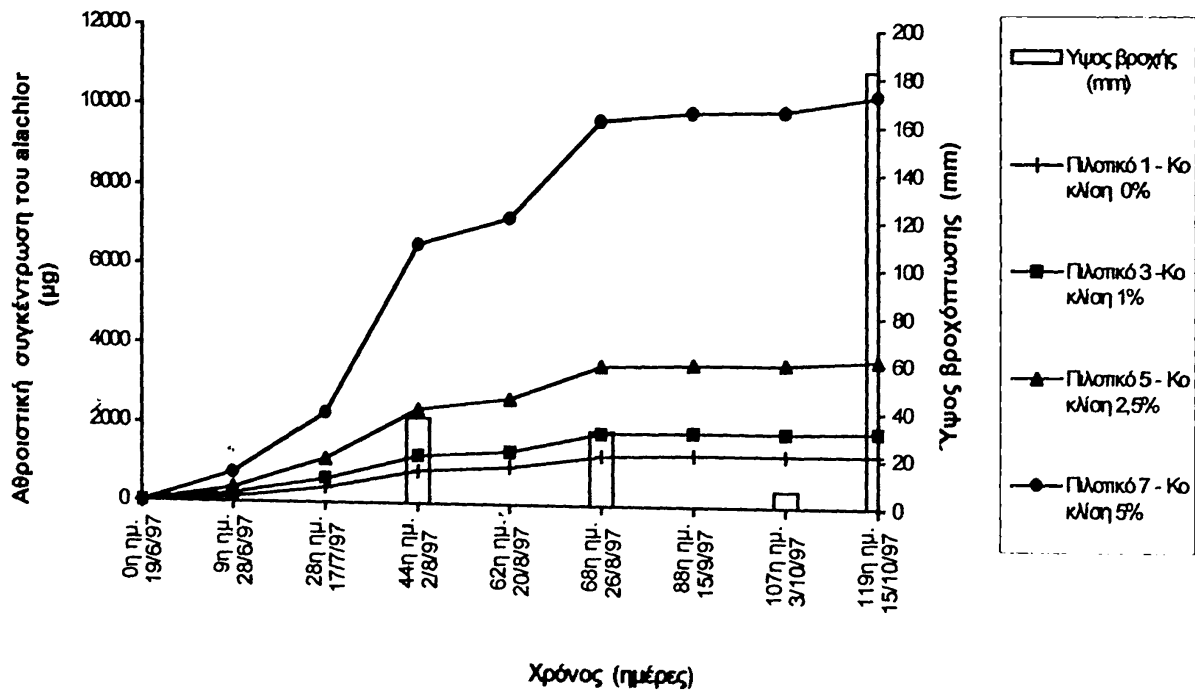
Η διαφορά που εμφανίζεται στις τιμές των συγκεντρώσεων των ζιζανιοκτόνων στα επιφανειακά νερά απορροής μεταξύ των εδαφικών πλοτικών διαφορετικής κλίσης, αλλά και μεταξύ των καλλιεργημένων και ακαλλιέργητων είναι σημαντική. Τα επίπεδα υπολειμματικότητας των τριών ζιζανιοκτόνων στα ακαλλιέργητα πλοτικά και ειδικά σε εκείνα με μεγάλη κλίση ήταν πολύ μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα στα καλλιεργημένα και μικρότερης κλίσης. Έτσι με την δειγματοληψία των 44 ημερών, η συγκέντρωση του alachlor στο νερό απορροής στο ακαλλιέργητο πλοτικό και με κλίση 5% ήταν 120,16 µg/L και στο αντίστοιχο καλλιεργημένο με κλίση 0% ήταν μόλις 15,35 µg/L. Αυτή η συμπεριφορά ήταν αναμενόμενη για τους



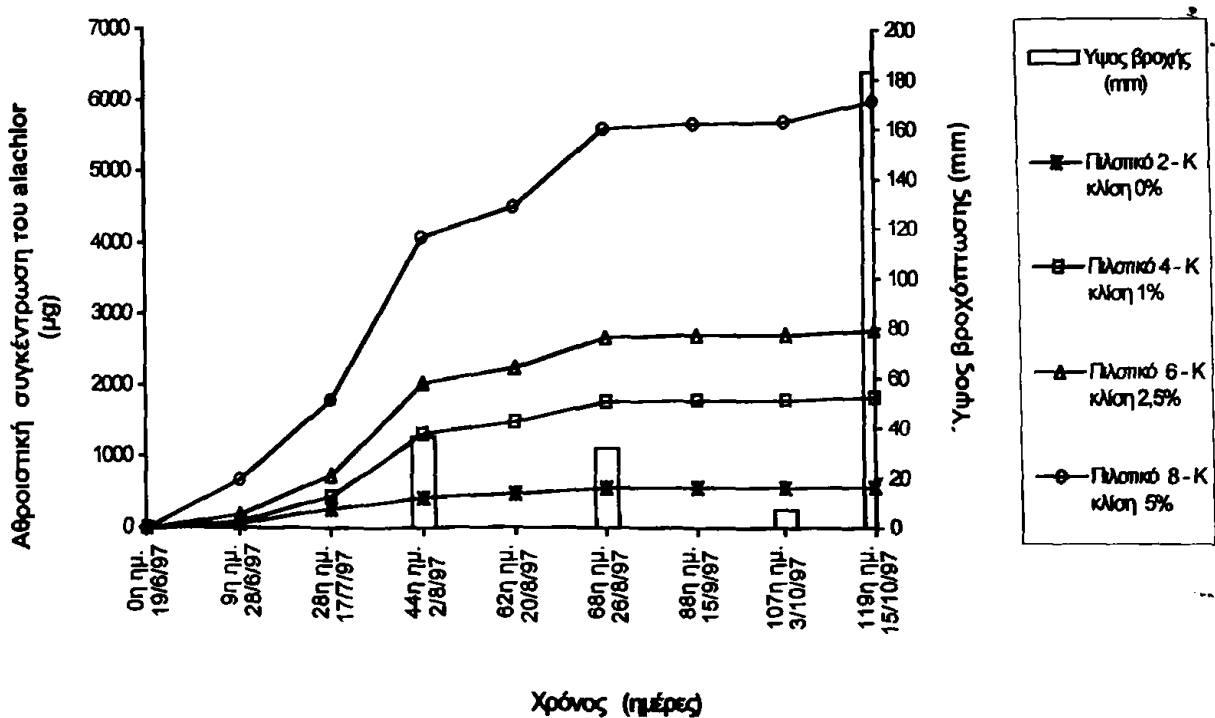
Σχήμα 6.5(α). Αθροιστικές απώλειες επιφανειακής απορροής του metolachlor σε ακαλλιέργητα πλοτικά με διαφορετική κλίση (Κο = πλοτικά χωρίς καλλιέργεια αραβόσιτου).



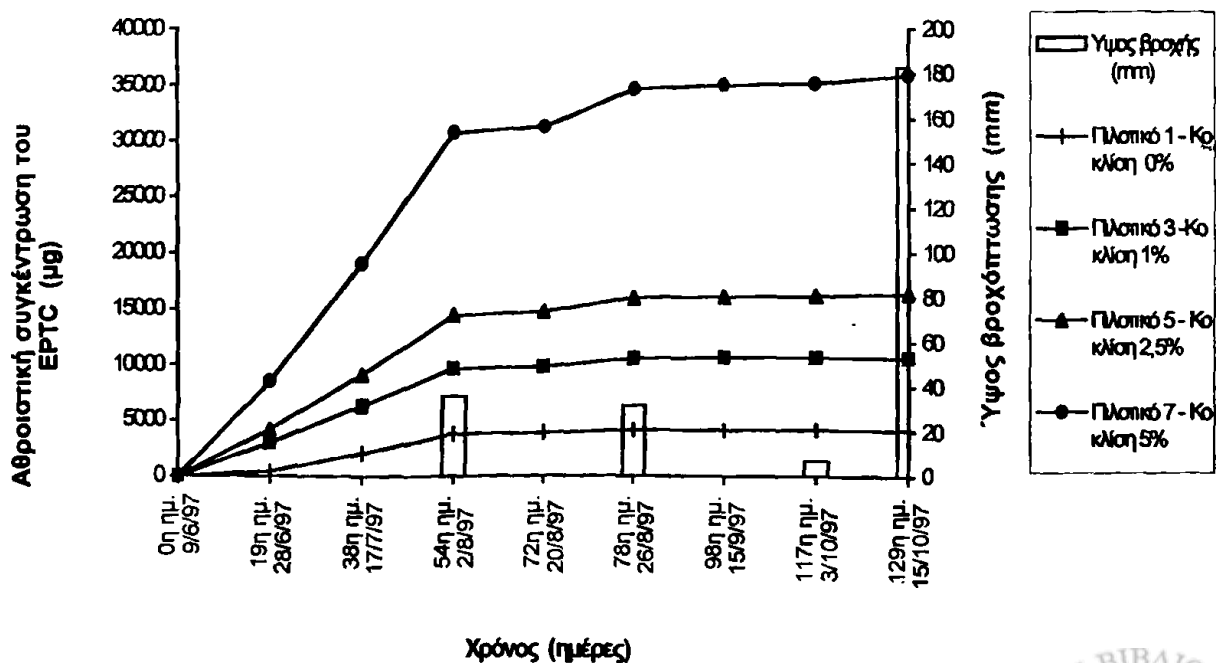
Σχήμα 6.5.(β). Αθροιστικές απώλειες επιφανειακής απορροής του metolachlor σε καλλιεργημένα πλοτικά με διαφορετική κλίση (K = πλοτικά με καλλιέργεια αραβοσίτου).



Σχήμα 6.6.(α). Αθροιστικές απώλειες επιφανειακής απορροής του alachlor σε ακαλλιεργητά πλοτικά με διαφορετική κλίση (Ko = πλοτικά χωρίς καλλιέργεια αραβοσίτου).

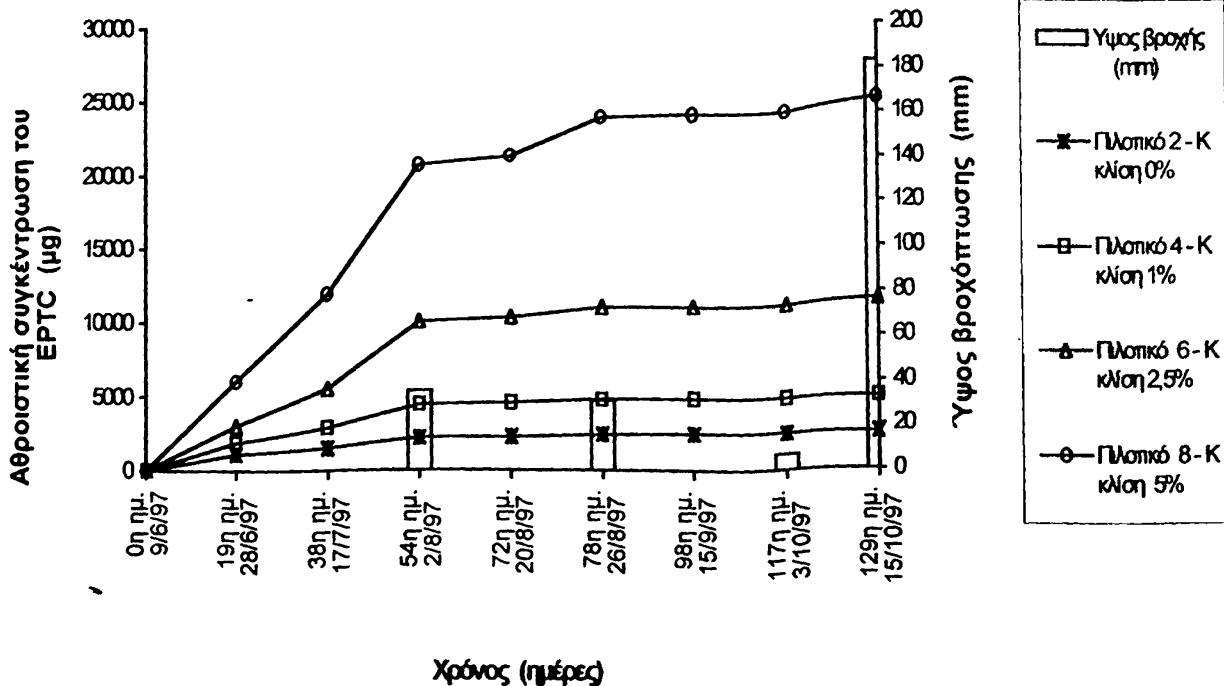


Σχήμα 6.6.(β). Αθροιστικές απώλειες επιφανειακής απορροής του alachlor σε καλλιεργημένα πλοτικά με διαφορετική κλίση (K = πλοτικά με καλλιέργεια αραβοσίτου).



Σχήμα 6.7.(α). Αθροιστικές απώλειες επιφανειακής απορροής του EPTC σε ακαλλιέργητα πλοτικά με διαφορετική κλίση (K0 = πλοτικά χωρίς καλλιέργεια αραβοσίτου).





**Σχήμα 6.7.(β).** Αθροιστικές απώλειες επιφανειακής απορροής του EPTC σε καλλιεργημένα πιλοτικά με διαφορετική κλίση (K = πιλοτικά με καλλιέργεια αραβοσίτου).

λόγους που αναφέρονται παραπάνω, η μεγάλη όμως διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων που παρατηρήθηκαν επιβεβαιώνει κυρίως την μεγάλη επίδραση της κλίσης στις απώλειες των εφαρμοσμένων ζιζανιοκτόνων μέσω επιφανειακής απορροής υπό κανονικές συνθήκες καλλιέργειας.

Οι μέγιστες συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στα επιφανειακά νερά απορροής των πιλοτικών εδαφικών τεμαχίων με κλίση 5%, έφτασαν στα 154 και 142  $\mu\text{g/L}$  για το alachlor, 221 και 135  $\mu\text{g/L}$  για το metolachlor και 1.071 και 765  $\mu\text{g/L}$  για το EPTC σε ακαλλιέργητα και καλλιεργημένα τεμάχια αντίστοιχα, κατά την διάρκεια της δεύτερης απορροής, στις 17 Ιουλίου 1997.

Οι συνολικές απώλειες στα πιλοτικά τεμάχια με μεγάλη κλίση είναι και στα τρία ζιζανιοκτόνα πολλαπλάσια σε σχέση με τα αντίστοιχα πιλοτικά με μικρότερες κλίσεις και σχεδόν διπλάσια για τα ακαλλιέργητα σε σχέση με τα καλλιεργημένα.

Στον πίνακα 6.7 και στο σχήμα 6.8 δίδονται οι % συνολικές απώλειες και των τριών ζιζανιοκτόνων από τα καλλιεργημένα και ακαλλιέργητα εδαφικά πιλοτικά

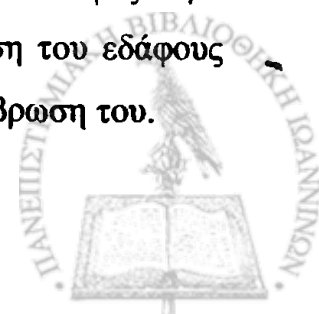
τεμάχια. Το γενικό συμπέρασμα που προκύπτει από την μελέτη της επιφανειακής απορροής υπό φυσικές συνθήκες άρδευσης και βροχόπτωσης, είναι ότι υπάρχει πολύ μικρή μετακίνηση των μελετούμενων ζιζανιοκτόνων με επιφανειακή απορροή σε σχέση με την αρχικά εφαρμοζόμενη ποσότητα ακόμη και στα πιλοτικά με κλίση 5%.

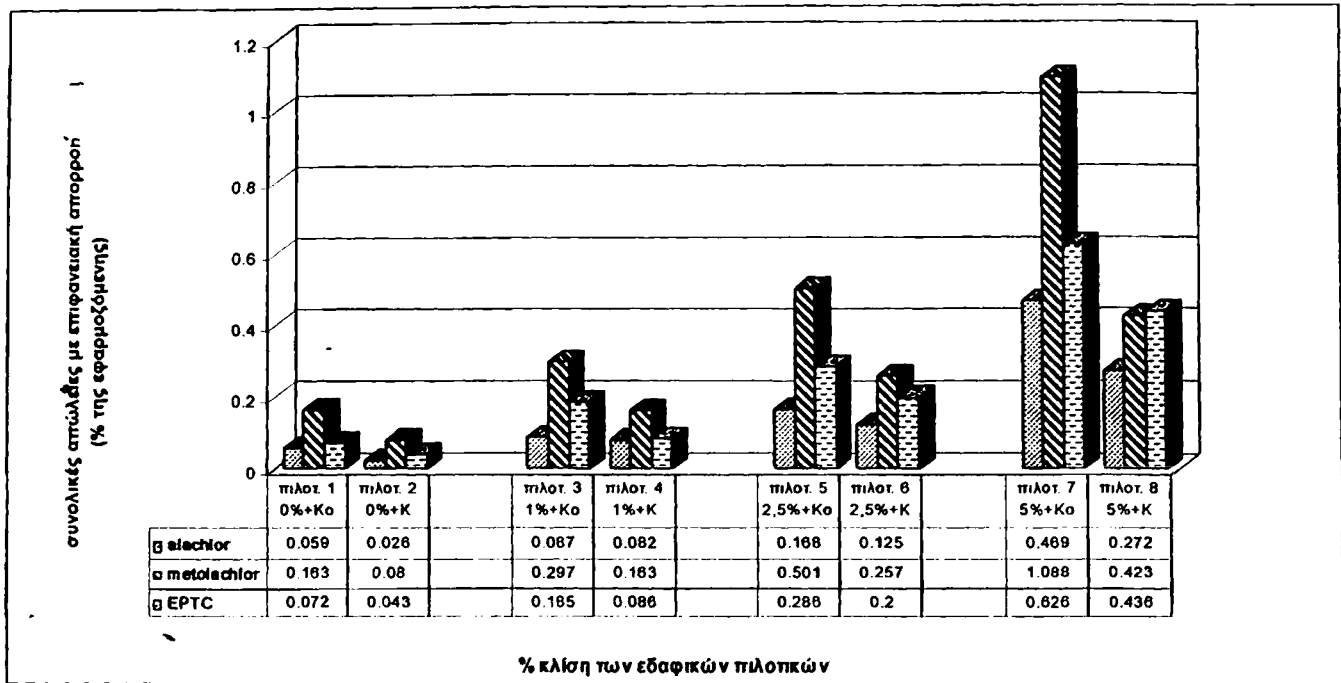
Πίνακας 6.7. Η % συνολική απώλεια των alachlor, metolachlor και EPTC με την επιφανειακή απορροή σε καλλιεργημένα και ακαλλιέργητα πιλοτικά διαφορετικής κλίσεως (K = πιλοτικό τεμάχιο με καλλιέργεια, Ko = πιλοτικό τεμάχιο χωρίς καλλιέργεια)

Ζιζανιοκτόνο	Πιλοτικό 1-Ko κλίση 0%	Πιλοτικό 2-K κλίση 0%	Πιλοτικό 3-Ko κλίση 1%	Πιλοτικό 4-K κλίση 1%	Πιλοτικό 5-Ko κλίση 2,5%	Πιλοτικό 6-K κλίση 2,5%	Πιλοτικό 7-Ko κλίση 5%	Πιλοτικό 8-K κλίση 5%
alachlor %	0,059	0,026	0,087	0,082	0,168	0,125	0,469	0,272
metolachlor %	0,163	0,08	0,297	0,163	0,501	0,257	1,088	0,423
EPTC %	0,072	0,043	0,185	0,086	0,286	0,2	0,626	0,436

Έτσι οι συνολικές % απώλειες των ενώσεων σε σχέση με τις ποσότητες χρήσης τους όπως δίνονται στον πίνακα αυξάνουν καθώς η κλίση του εδάφους αυξάνει από 0 σε 5% από 0,059 σε 0,469 % για το alachlor, από 0,163 σε 1,088 % για το metolachlor και από 0,072 σε 0,626 % για το EPTC, στα ακαλλιέργητα τεμάχια. Στα καλλιεργημένα με αραβόσιτο αντίστοιχα τεμάχια η επιφανειακή μεταφορά των υπολειμμάτων είναι μικρότερη και αυξάνει με την αλλαγή της κλίσης του εδάφους από 0 σε 5% από 0,026 σε 0,272 % για το alachlor, από 0,08 σε 0,423 % για το metolachlor και από 0,043 σε 0,436 % για το EPTC.

Η μειωμένη μεταφορά των υπολειμμάτων των τριών ζιζανιοκτόνων στα καλλιεργούμενα πιλοτικά τεμάχια σε σχέση με τα μη καλλιεργούμενα οφείλεται κυρίως στην μείωση των διαθέσιμων υπολειμμάτων των ενώσεων στο έδαφος λόγω της πρόσληψης αυτών από τα φυτά και στην καλύτερη συγκράτηση του εδάφους από το ριζικό σύστημα των φυτών που συμβάλει στην μειωμένη διάβρωση του.





Σχήμα 6.8. Οι συνολικές απώλειες (%) των alachlor, metolachlor και EPTC με επιφανειακή απορροή σε καλλιεργημένα και ακαλλιεργητα πιλοτικά με διαφορετική κλίση (Ko = πιλοτικό τεμάχιο χωρίς καλλιέργεια, K = πιλοτικό τεμάχιο με καλλιέργεια).

Την μεγαλύτερη % απώλεια με επιφανειακή απορροή παρουσίασε το metolachlor (1,088 % για κλίση 5% σε ακαλλιεργητο τεμάχιο και 0,423 % στο αντίστοιχο καλλιεργημένο τεμάχιο). Ακολούθησαν το EPTC και το alachlor με μικρότερα ποσά μεταφοράς. Οι διαφορές στην διαλυτότητα των τριών ζιζανιοκτόνων στο νερό (242, 530 και 375 mg/L για το alachlor, metolachlor και EPTC, αντίστοιχα) καθώς και στην ικανότητα μετακίνησής τους η οποία εκφράζεται από τα δυναμικά έκπλυσής τους μπορούν να εξηγήσουν τις παραπάνω διαφορές στις παρατηρούμενες συνολικές απώλειες τους με επιφανειακή απορροή. Τα alachlor και metolachlor αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως ενώσεις με μεγάλο και μέσο δυναμικό επιφανειακής έκπλυσης [196 ], αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα είναι σύμφωνα επίσης με εκτιμήσεις των ποσοστιαίων διακυμάνσεων των παραπάνω ζιζανιοκτόνων με επιφανειακή απορροή όπως έχουν αναφερθεί σε αντίστοιχες εργασίες που αφορούν την συμπεριφορά τους σε λεκάνες απορροής με παρόμοια εδαφική σύσταση και κλιματολογικές συνθήκες [197]:

#### 6.4.2. Παραμονή στο έδαφος

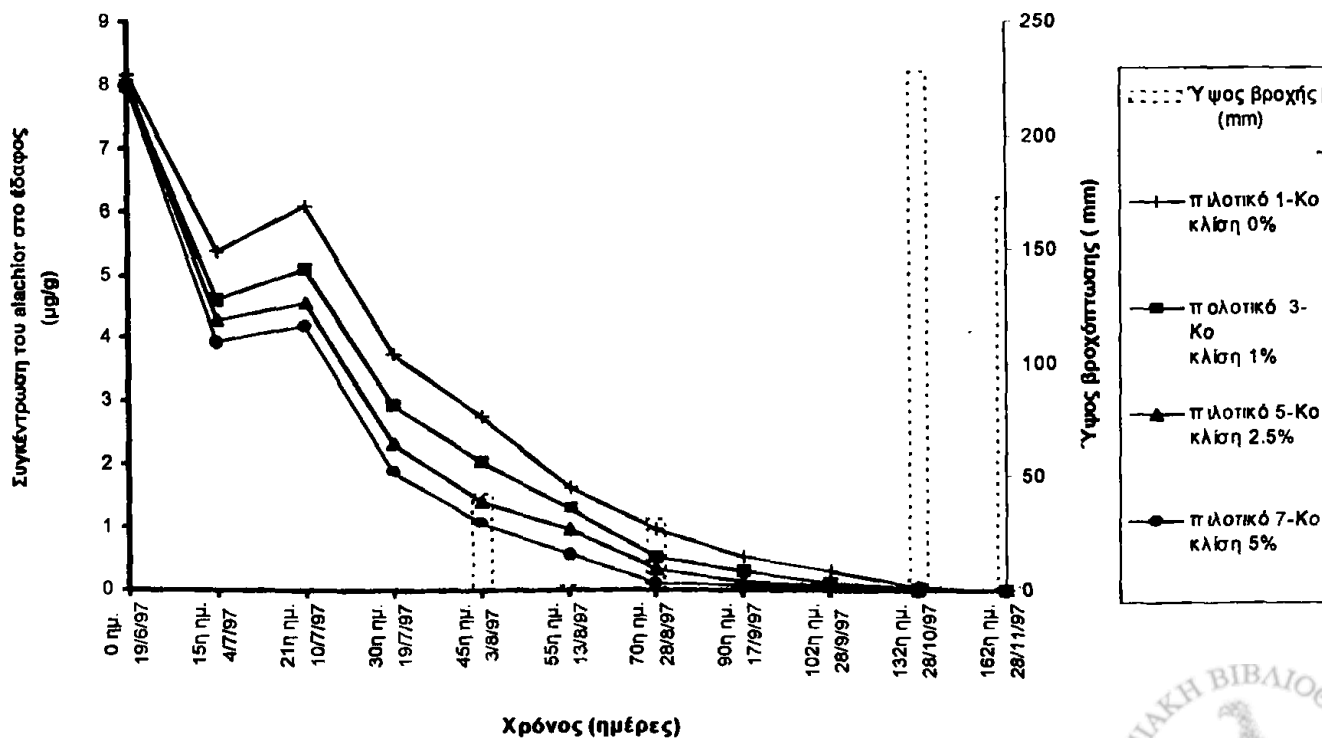
• Τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν από την ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων των πιλοτικών τεμαχίων για το alachlor, metolachlor και EPTC φαίνονται στα

σχήματα 6.9 (α, β), 6.10 (α, β) και 6.10 (α, β). Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε βάθος μέχρι 10 cm και περιλαμβάνουν την χρονική περίοδο από 19 Ιουνίου 1997 έως 4 Ιανουαρίου 1998, 200 περίπου ημέρες συνολικά από την ημερομηνία σποράς του αραβόσιτου. Στα διαγράμματα επίσης απεικονίζεται και το ύψος βροχόπτωσης μεταξύ των δειγματοληψιών για την καλύτερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν στις συγκεντρώσεις των τριών ζιζανιοκτόνων στα αντίστοιχα καλλιεργημένα (με αραβόσιτο) και στα ακαλλιέργητα πλοτικά τεμάχια, για τέσσερις διαφορετικές κλίσεις εδάφους ήταν σημαντικές.

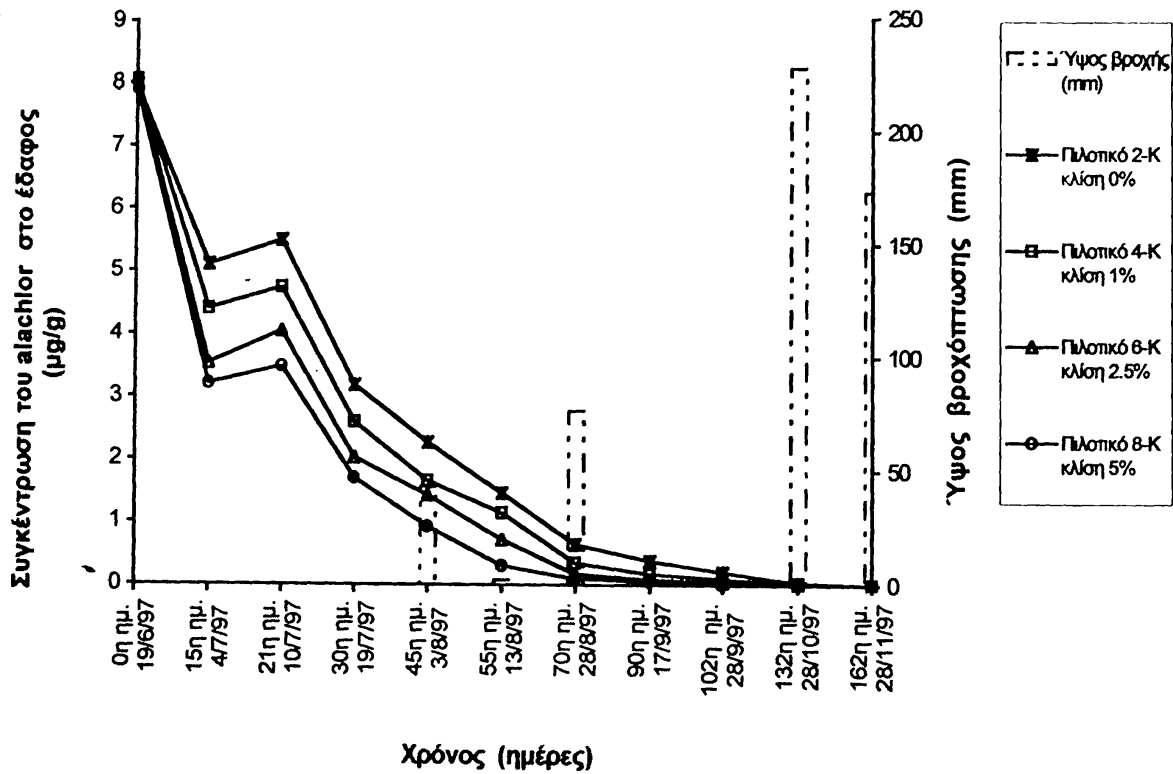
Αναλυτικότερα καταγράφηκαν οι παρακάτω παρατηρήσεις :

- Υπάρχει μία βαθμιαία μείωση της συγκέντρωσης των τριών ζιζανιοκτόνων στο έδαφος σε συνάρτηση του χρόνου, εκτός της δειγματοληψίας που ακολουθεί μετά την 2<sup>η</sup> εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων (στο σκάλισμα) στις 9 Ιουλίου 1997.
- Ο ρυθμός της μείωσης είναι μεγαλύτερος στα πλοτικά τεμάχια στα οποία πραγματοποιήθηκε καλλιέργεια σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ακαλλιέργητα.
- Η συγκέντρωση των ζιζανιοκτόνων σε πλοτικά τεμάχια με μεγαλύτερη κλίση, μειώνεται ταχύτερα στο έδαφος, αλλά ο συνολικός χρόνος παραμονής τους στο έδαφος

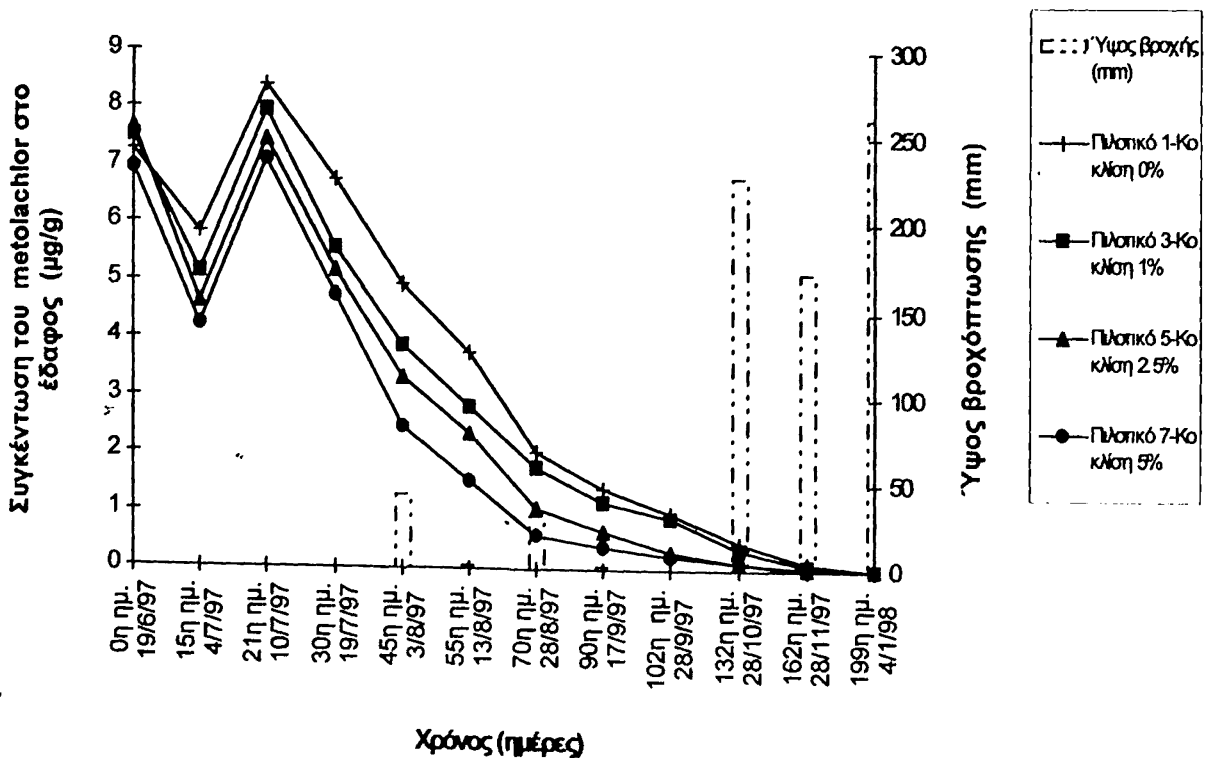


Σχήμα 6.9 (α). Συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του alachlor σε πλοτικά με διαφορετική κλίση (Κο = ακαλλιέργητα πλοτικά).

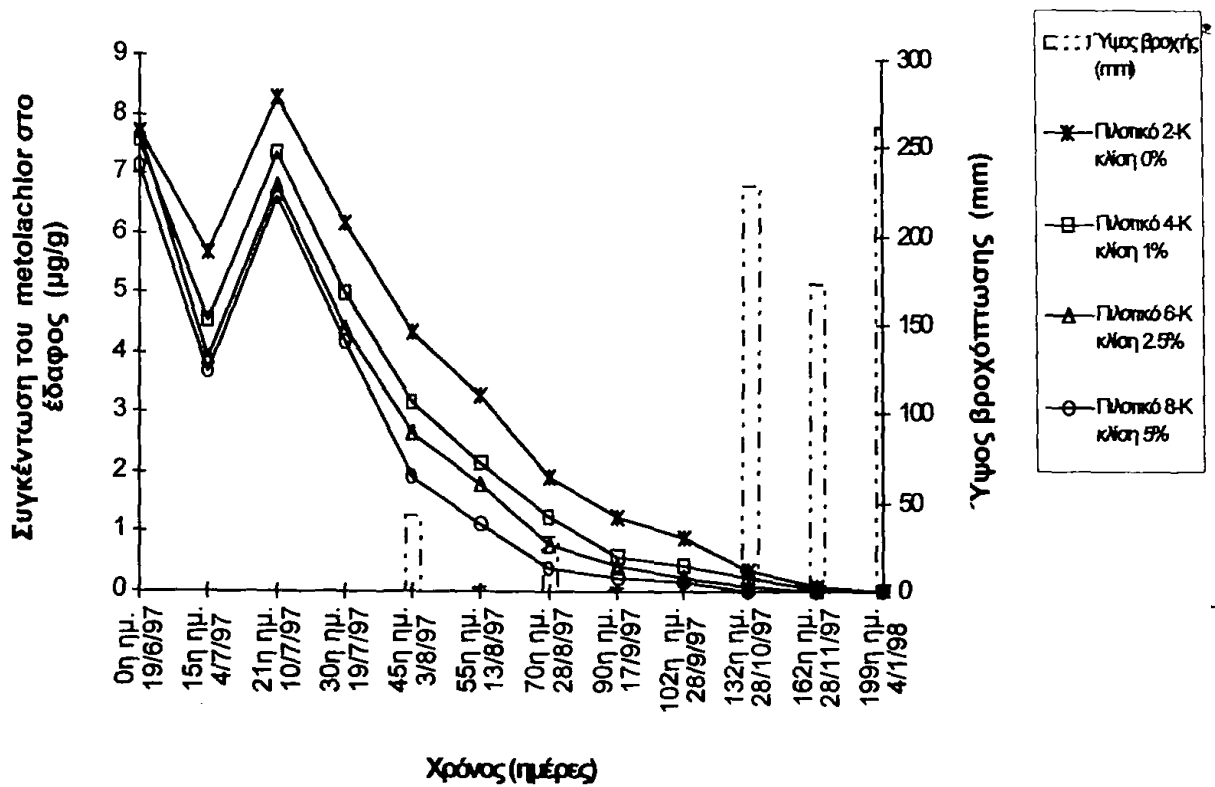




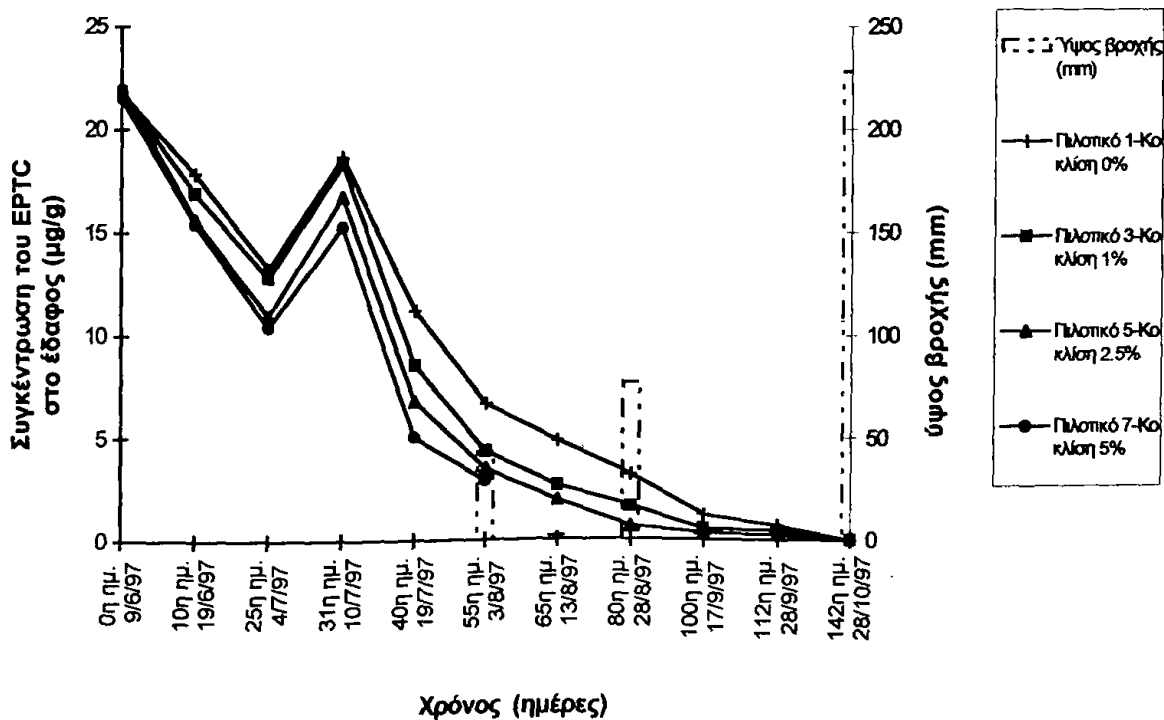
Σχήμα 6.9.(β). Συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του alachlor σε πιλοτικά με διαφορετική κλίση (Κ = καλλιεργημένα με αραβόσιτο πιλοτικά).



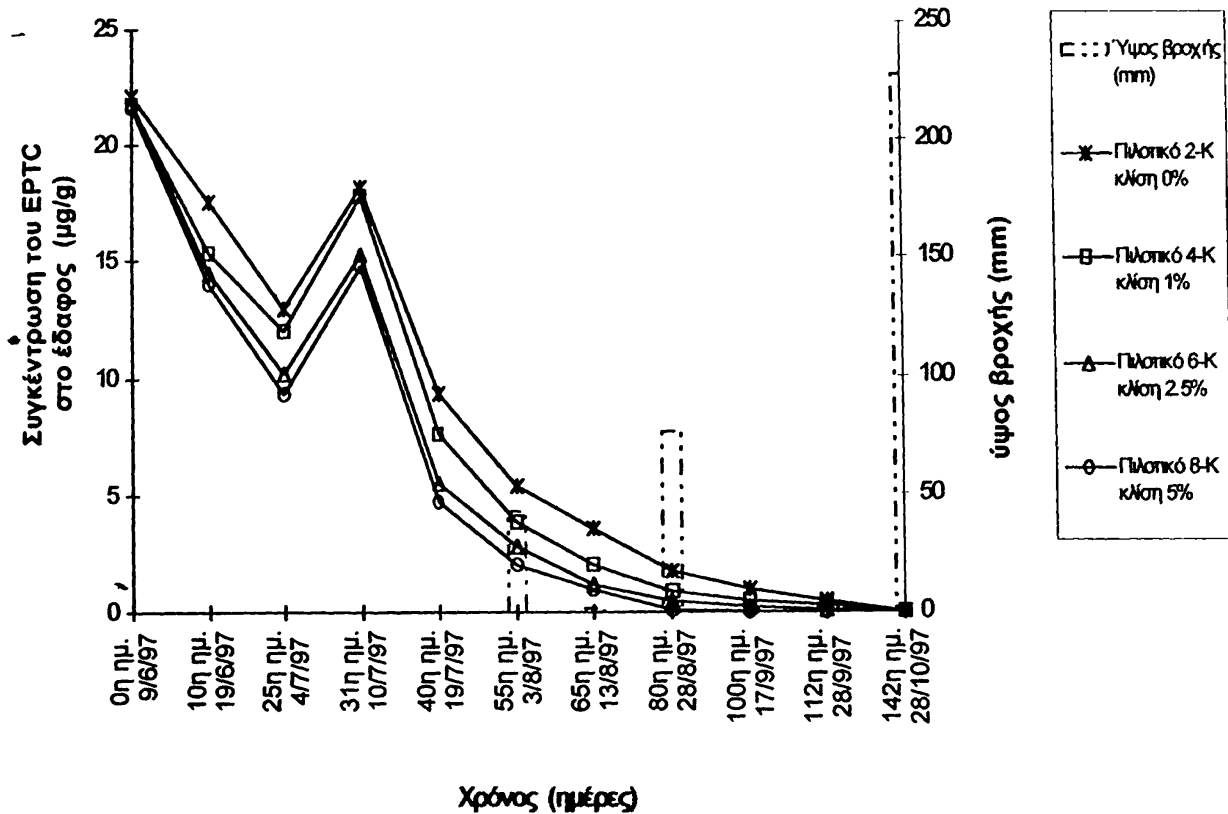
Σχήμα 6.10.(α). Συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του metolachlor σε πιλοτικά με διαφορετική κλίση (Κο = ακαλλιεργητά πιλοτικά).



Σχήμα 6.10.(β). Συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του metolachlor σε πιλοτικά με διαφορετική κλίση (K = καλλιεργημένα με αραβόσιτο πιλοτικά).



Σχήμα 6.11.(α). Συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του EPTC σε πιλοτικά με διαφορετική κλίση (Ko = ακαλλιέργητα πιλοτικά).



**Σχήμα 6.11.(β).** Συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του EPTC σε πιλοτικά με διαφορετική κλίση (K = καλλιεργημένα με αραβόσιτο πιλοτικά).

εξαρτάται και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του κάθε ζιζανιοκτόνου και τα χαρακτηριστικά του εδάφους.

- Οι δύο πρώτες σημαντικές βροχοπτώσεις που σημειώθηκαν μετά την εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων στις 3 και 28 Αυγούστου 1997 με αντίστοιχα ύψη 43,1 και 76,5 mm, δεν φαίνεται να επηρεάζουν σημαντικά την κίνηση των υπολειμμάτων στο έδαφος και η δράση τους περιορίζεται σε συμπεριφορά παρόμοια με αυτήν μιας κανονικής άρδευσης της καλλιέργειας, ενώ μετά την 3<sup>η</sup> σημαντική βροχόπτωση ύψους 228 mm που σημειώθηκε στις 28 Οκτωβρίου 1997, δεν ανιχνεύτηκαν πλέον υπολείμματα των ζιζανιοκτόνων στα εδαφικά δείγματα.

- Η μείωση των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος και η διαφοροποίηση στις τιμές των ανιχνευόμενων συγκεντρώσεων τους στο έδαφος, οφείλεται σε πολλούς παράγοντες. Ο σημαντικότερος είναι η φυσική μεταφορά των μορίων των

ζιζανιοκτόνων με το νερό των αρδεύσεων και βροχοπτώσεων. Σημαντικοί παράγοντες είναι επίσης η υδρόλυση και η χημική διάσπαση, καθώς επίσης και η μικροβιακή αποικοδόμηση των ζιζανιοκτόνων από μικροοργανισμούς του εδάφους. Ειδικά για το EPTC που η πτητικότητα του είναι σχετικά μεγάλη, η εξάτμισή του είναι σημαντική [66].

Ο ρυθμός μείωσης των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων φαίνεται να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης και τα αποτελέσματα δίνονται στους πίνακες 6.8, 6.9, και 6.10. Η διάσπαση των ζιζανιοκτόνων που είναι αποτέλεσμα διαφορετικών διεργασιών φυσικής, χημικής, βιολογικής και φωτοχημικής προέλευσης μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση :

$$C = C_0 \cdot \exp(-K \cdot t)$$

όπου  $K$  (φαινόμενη σταθερά διάσπασης) =  $K_{\text{φυσική}} + K_{\text{χημική}} + K_{\text{βιολογική}} + K_{\text{φωτοχημική}} + K_{\text{μεταφοράς}}$

Ο υπολογισμός του χρόνου ημιπεριόδου ζωής ( $t_{1/2}$ ) γίνεται με βάση την γνωστή σχέση  $t_{1/2} = \ln 2 / K$ .

Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται ότι η καλλιέργεια του αραβοσίτου μειώνει τον χρόνο ημιπεριόδου ζωής των ζιζανιοκτόνων σε σχέση με τα αντίστοιχα πιλοτικά τεμάχια χωρίς καλλιέργεια, ως εξής : Για το alachlor από 16,7 σε 10,4 ημέρες, για το metolachlor από 23,4 σε 13,3 ημέρες και για το EPTC από 17,8 σε 8 ημέρες. Παρατηρούμε επίσης ότι για την κλίση 0%, η % μείωση του χρόνου ημιπεριόδου ζωής ( $\Delta t_{1/2}$ ) μεταξύ ακαλλιέργητων και καλλιεργημένων πιλοτικών ήταν : για το alachlor 4,8 %, για το metolachlor 3,9 % και για το EPTC 6,5%, ενώ για κλίση 5% οι αντίστοιχες τιμές ήταν για το alachlor 21,3%, για το metolachlor 16,1% και για το EPTC 13,4%.





**Πίνακας 6.8.** Εξισώσεις κινητικής πρώτης τάξης της μείωσης του alachlor στο έδαφος σε καλλιεργημένα και ακαλλιέργητα πιλοτικά με διαφορετική κλίση και οι υπολογισθείσες τιμές της σταθεράς μείωσης (K), του χρόνου ημίσειας ζωής ( $t_{1/2}$ ), καθώς και οι επί τοις εκατό μεταβολές των  $t_{1/2}$  και K.

Τύπος εδαφικού πλοτικού	Εξίσωση κινητικής πρώτης τάξης	Συντελεστής συσχέτισης ( $R^2$ )	K	Co (mg/g)	$t_{1/2}$ (days)	$\Delta t_{1/2}$ (%)	$\Delta K$ (%)	$S^{**}$ (mg/l)
No 1: πλοτικό - 0%	$C=16,347.e^{-0,0415t}$	0,9742	0,0415	6,106	16,7	3,9	4,1	242
No 2: πλοτικό- 0% + ασπ	$C=14,301.e^{-0,0432t}$	0,9865	0,0432	5,479	16,0			
No 3: πλοτικό - 1%	$C=15,926.e^{-0,0484t}$	0,9869	0,0484	5,104	14,3	9,4	10,3	
No 4: πλοτικό -1% + ασπ	$C=16,678.e^{-0,0534t}$	0,9804	0,0534	4,728	13,0			
No 5: πλοτικό - 2,5%	$C=12,640.e^{-0,0502t}$	0,9929	0,0502	4,572	13,8	12,8	14,7	
No 6: πλοτικό-2,5% + ασπ	$C=13,968.e^{-0,0576t}$	0,9834	0,0576	4,04	12,0			
No 7: πλοτικό - 5%	$C=11,483.e^{-0,0561t}$	0,9668	0,0561	4,206	12,4	16,1	19,3	
No 8: πλοτικό - 5% + ασπ	$C=13,929.e^{-0,0669t}$	0,9759	0,0669	3,477	10,4			

\*  $t_{1/2}$  = Ημέρες από την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου για να μειωθεί η συγκέντρωσή τους κατά 50% της αρχικής.

\*\* S = Διαλυτότητα του alachlor στο νερό στους 25°C

**Πίνακας 6.9.** Εξισώσεις κινητικής πρώτης τάξης της μείωσης του metolachlor στο έδαφος σε καλλιεργημένα και ακαλλιέργητα πιλοτικά με διαφορετική κλίση και οι υπολογισθείσες τιμές της σταθεράς μείωσης (K), του χρόνου ημίσειας ζωής ( $t_{1/2}$ ), καθώς και οι επί τοις εκατό μεταβολές των  $t_{1/2}$  και K.

Τύπος εδαφικού πλοτικού	Εξίσωση κινητικής πρώτης τάξης	Συντελεστής συσχέτισης ( $R^2$ )	K	Co (mg/g)	$t_{1/2}$ (days)	$\Delta t_{1/2}$ (%)	$\Delta K$ (%)	$S^{**}$ (mg/l)
No 1: πλοτικό - 0%	$C=17,938.e^{-0,0296t}$	0,9818	0,0296	8,423	23,4	4,8	5,1	530
No 2: πλοτικό- 0%+αράβ.	$C=17,668.e^{-0,0311t}$	0,9843	0,0311	8,311	22,3			
No 3: πλοτικό - 1%	$C=16,458.e^{-0,0313t}$	0,9752	0,0313	7,987	22,1	8,5	9,3	
No 4: πλοτικό -1%+αράβ.	$C=14,464.e^{-0,0342t}$	0,9902	0,0342	7,342	20,3			
No 5: πλοτικό - 2,5%	$C=18,555.e^{-0,0393t}$	0,9927	0,0393	7,463	17,6	15,3	18,1	
No 6: πλοτικό-2,5%+αράβ.	$C=21,585.e^{-0,0464t}$	0,9683	0,0464	6,814	14,9			
No 7: πλοτικό - 5%	$C=15,334.e^{-0,0411t}$	0,9852	0,0411	7,113	16,9	21,3	27,0	
No 8: πλοτικό - 5%+αράβ.	$C=20,177.e^{-0,0522t}$	0,9859	0,0522	6,616	13,3			

\*  $t_{1/2}$  = Ημέρες από την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου για να μειωθεί η συγκέντρωσή τους κατά 50% της αρχικής.

\*\* S = Διαλυτότητα του metolachlor στο νερό στους 25°C.

**Πίνακας 6.10.** Εξισώσεις κινητικής πρώτης τάξης της μείωσης του EPTC στο έδαφος σε καλλιεργημένα και ακαλλιέργητα πιλοτικά με διαφορετική κλίση και οι υπολογισθείσες τιμές της σταθεράς μείωσης (K), του χρόνου ημίσειας ζωής ( $t_{1/2}$ ), καθώς και οι επί τοις εκατό μεταβολές των  $t_{1/2}$  και K.

Τύπος εδαφικού πιλοτικού	Εξίσωση κινητικής πρώτης τάξης	Συντελεστής συσχέτισης ( $R^2$ )	K	Co (mg/g)	$t_{1/2}$ (days)	$\Delta t_{1/2}$ (%)	$\Delta K$ (%)	$S^*$ (mg/l)
No 1: πιλοτικό - 0%	$C=59,809.e^{-0,039t}$	0,9925	0,039	18,694	17,8	6,5	6,9	375
No 2: πιλοτικό- 0% + corn	$C=54,798.e^{-0,0417t}$	0,9909	0,042	18,062	16,6			
No 3: πιλοτικό - 1%	$C=58,134.e^{-0,0453t}$	0,9830	0,045	18,341	15,3	8,1	8,8	
No 4: πιλοτικό -1% + corn	$C=59,827.e^{-0,0493t}$	0,9807	0,049	17,71	14,1			
No 5: πιλοτικό - 2,5%	$C=63,507.e^{-0,0527t}$	0,9782	0,053	16,775	13,2	8,8	9,7	
No 6: πιλοτικό-2,5% + corn	$C=64,228.e^{-0,0578t}$	0,9816	0,058	15,207	12,0			
No 7: πιλοτικό - 5%	$C=132,66.e^{-0,0749t}$	0,9779	0,075	15,304	9,3	13,4	15,5	
No 8: πιλοτικό - 5% + corn	$C=183,04.e^{-0,0865t}$	0,9664	0,087	14,743	8,0			

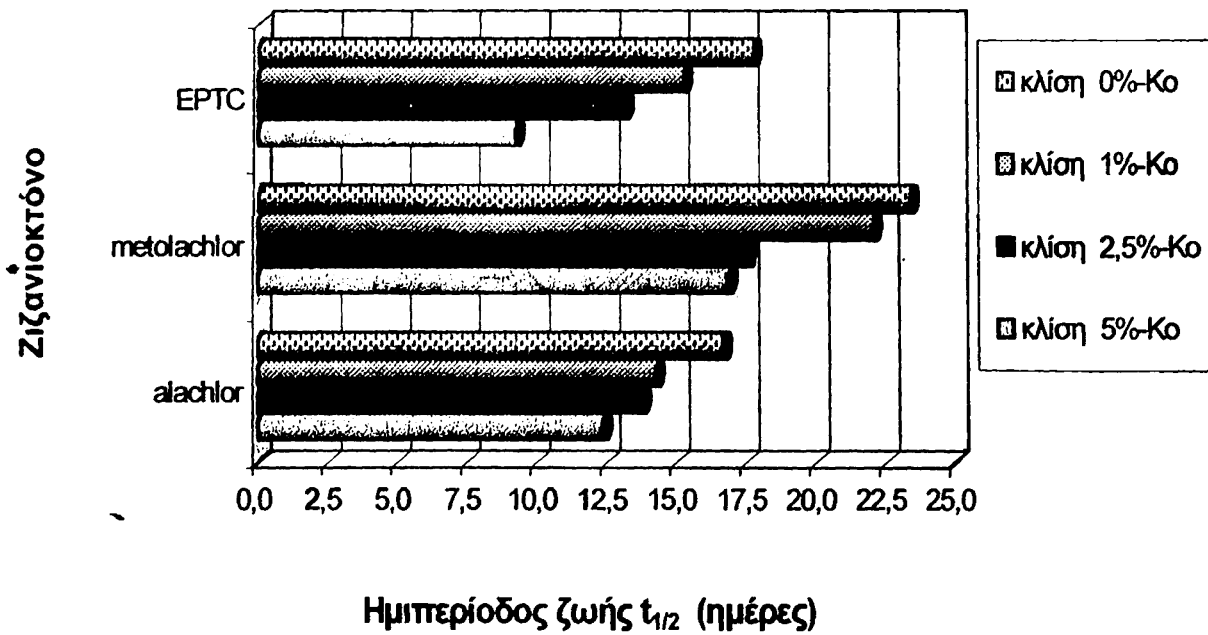
\*  $t_{1/2}$  = Ημέρες από την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου για να μειωθεί η συγκέντρωσή τους κατά 50% της αρχικής.

\*\* S = Διαλυτότητα του EPTC στο νερό στους 25°C

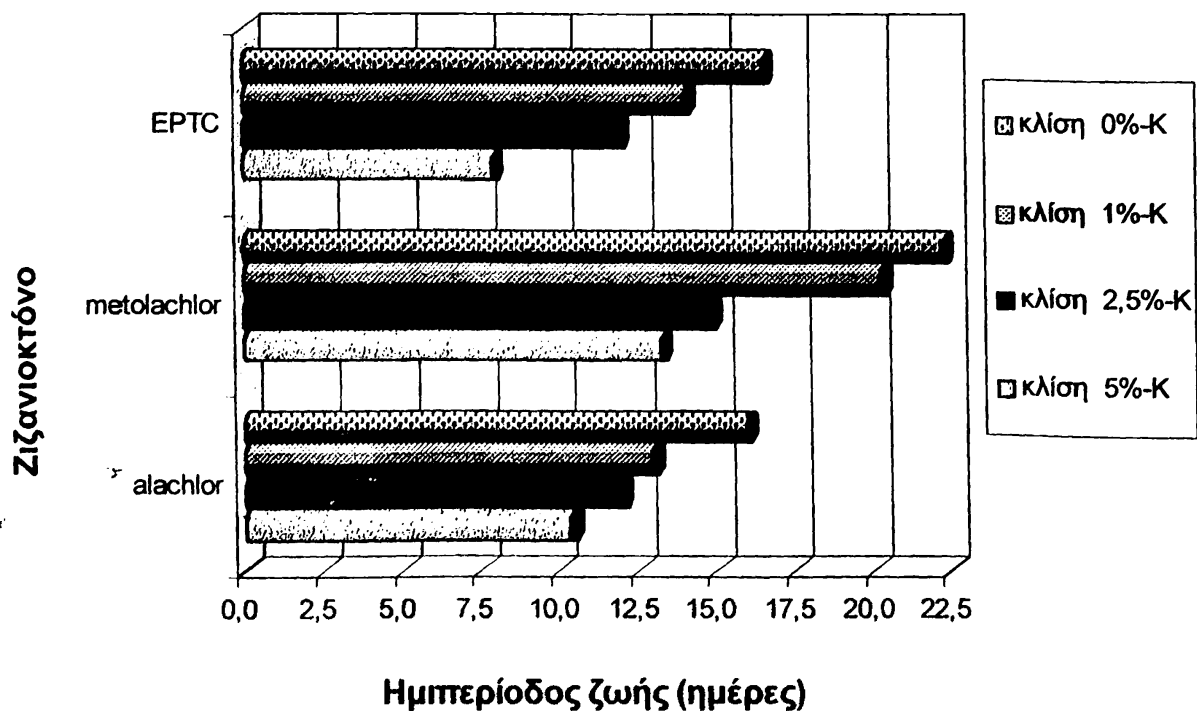
Στα σχήματα 6.12 και 6.13 δίνεται η ημιπερίοδος ζωής των τριών ζιζανιοκτόνων στις διάφορες κλίσεις των ακαλλιέργητων και καλλιεργημένων εδαφικών πιλοτικών αντίστοιχα. Την μεγαλύτερη ημιπερίοδο ζωής παρουσιάζει το metolachlor τόσο στα ακαλλιέργητα όσο και στα καλλιεργημένα εδαφικά πιλοτικά. Από τα σχήματα αυτά επίσης είναι φανερό η σημαντική μείωση της ημιπεριόδου ζωής για όλα τα ζιζανιοκτόνα με την αύξηση της κλίσης από 0 σε 5 %. Αυτή η μείωση είναι μεγαλύτερη στα καλλιεργημένα πιλοτικά σε σχέση με τα ακαλλιέργητα.

Τέλος στο σχήμα 6.14 δίνεται παραστατικά η επίδραση της κλίσης των εδαφικών τεμαχίων στην επί τοις εκατό μεταβολή της ημιπεριόδου ζωής (διάσπασης και μεταφοράς) των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων μεταξύ καλλιεργούμενων και μη τεμαχίων. Το metolachlor παρουσιάζει την μεγαλύτερη ποσοτική μεταβολή στην ημιπερίοδο ζωής του στο έδαφος σε σχέση με την κλίση του εδάφους, ενώ η αντίστοιχη μικρότερη παρατηρείται για το EPTC.

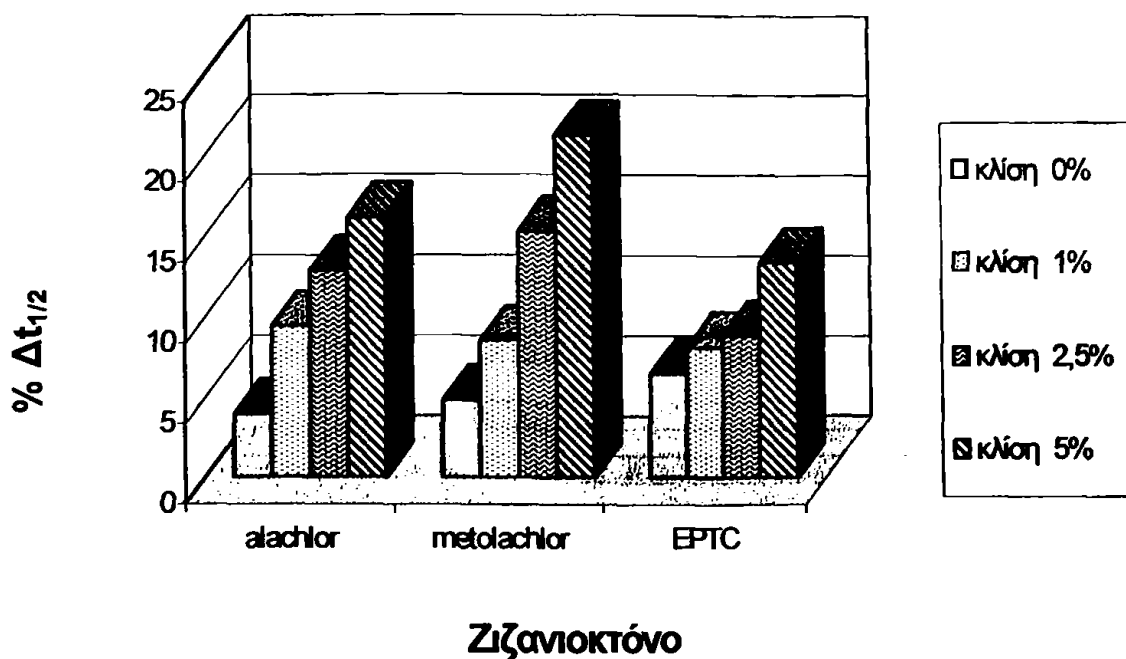




Σχήμα 6.12. Η μεταβολή της ημιπεριόδου ζωής των ζιζανιοκτόνων με την αύξηση της κλίσης στα ακαλλιέργητα εδαφικά πιλοτικά (K<sub>0</sub> = πιλοτικό χωρίς καλλιέργεια).



- Σχήμα 6.13. Η μεταβολή της ημιπεριόδου ζωής των ζιζανιοκτόνων με την αύξηση της κλίσης στα καλλιεργημένα με αραβόσιτο εδαφικά πιλοτικά (K = πιλοτικό με καλλιέργεια).



**Σχήμα 6.14.** Η μεταβολή του ποσοστού μείωσης της ημιπεριόδου ζωής μεταξύ ακαλλιέργητων και καλλιεργημένων πλοτικών με την αύξηση της κλίσης των εδαφικών πλοτικών για κάθε ζιζανιοκτόνο ξεχωριστά.

Η μεγαλύτερη διαλυτότητα του metolachlor συμβάλει στην πιο γρήγορη μείωση των υπολειμμάτων του στο έδαφος με την κλίση του εδάφους, λόγω της πιο έντονης έκπλυσης και διάβρωσης που προκαλείται.

Από όσα προαναφέρθηκαν σχετικά με την τύχη ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος η οποία επηρεάζεται ταυτόχρονα από πολυάριθμες αλληλεπιδράσεις παραγόντων που λαμβάνουν χώρα σε συνθήκες περιβάλλοντος, είναι προφανές ότι τα αποτελέσματα της επιφανειακής μεταφοράς και παραμονής των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων alachlor, metolachlor και EPTC σε ακαλλιέργητα και καλλιεργημένα με αραβόσιτο εδαφικά τεμάχια αφορούν μόνο την τοποθεσία και την εποχή που πραγματοποιήθηκαν και δεν μπορούν να γενικευτούν. Παρόλα αυτά στο παραπάνω πείραμα πεδίου όπως και στο επόμενο, επειδή έγινε προσπάθεια να προσεγγισθούν οι απαντώμενες στην πράξη συνθήκες εφαρμογής φυτοφαρμάκων σε πραγματικές καλλιέργειες, μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα όσον αφορά την εκτίμηση του ποσοστού επιφανειακής μεταφοράς και του χρόνου παραμονής των

παραπάνω ζιζανιοκτόνων στο έδαφος στις συγκεκριμένες καλλιέργειες, αλλά και του βαθμού επίδρασης της κλίσης του εδάφους.

## 6.5. Συμπεράσματα

• Οι συνολικές απώλειες των ζιζανιοκτόνων alachlor, metolachlor και EPTC με το νερό απορροής ήταν πολύ μεγαλύτερες και για τα τρία ζιζανιοκτόνα στα πιλοτικά τεμάχια με μεγάλη κλίση σε σχέση με αντίστοιχα πιλοτικά μικρότερων κλίσεων και σχεδόν διπλάσιες για τα ακαλλιέργητα πιλοτικά σε σχέση με τα καλλιεργημένα.

Τα συνολικά αποτελέσματα κάτω από φυσικές συνθήκες άρδευσης και βροχόπτωσης δείχνουν ότι η συνολική μετακίνηση των μελετούμενων ζιζανιοκτόνων με επιφανειακή απορροή είναι πολύ μικρή σε σχέση με την αρχικά εφαρμοζόμενη ποσότητα. Την μεγαλύτερη % απώλεια την παρουσίασε το metolachlor (1,088% για κλίση 5%).

Η βαθμιαία μείωση της υπολειμματικότητας των ζιζανιοκτόνων alachlor, metolachlor και EPTC στο έδαφος υπό συνθήκες αγρού σε συνάρτηση με τον χρόνο για μία περίοδο 200 ημερών περίπου, περιγράφεται ικανοποιητικά από κινητική εξίσωση πρώτης τάξης,  $C = C_0 \exp(-Kt)$ .

Με επιπλέον επεξεργασία των αποτελεσμάτων κατέστη δυνατόν να μελετηθεί η επίδραση της κλίσης και της καλλιέργειας στην ημιπερίοδο ζωής των τριών ζιζανιοκτόνων.

Υπάρχει μία βαθμιαία μείωση στην συγκέντρωση και των τριών ζιζανιοκτόνων προσδιοριζόμενη στο έδαφος, αλλά αυτό δεν συμβαίνει στην περίπτωση της δειγματοληψίας η οποία ακολουθεί μετά την δεύτερη εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων στις 9 Ιουλίου 1997.

• Η καλλιέργεια με αραβόσιτο στα εδαφικά πιλοτικά όπου πραγματοποιήθηκε επιτάχυνε σημαντικά τον ρυθμό μείωσης και των τριών ζιζανιοκτόνων, με την μεγαλύτερη τιμή να την εμφανίζει το metolachlor και την μικρότερη το EPTC.

• Η διάσπαση και η εξαφάνιση των ζιζανιοκτόνων επιταχύνεται ακόμη περισσότερο στα εδαφικά πιλοτικά τεμάχια με μεγαλύτερη κλίση και η ημιπερίοδος

ζωής εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων. Η επίδραση του παράγοντα κλίση στην μείωση της υπολλειματικότητας των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος είναι πολύ μεγαλύτερη για το metolachlor.

Η ποσοτική ανάλυση του ρυθμού μείωσης των ζιζανιοκτόνων στα εδαφικά πιλοτικά απέδειξε ότι η καλλιέργεια του αραβοσίτου μείωσε την ημιπερίοδο ζωής των τριών ζιζανιοκτόνων συγκρινόμενη με τα πιλοτικά-μάρτυρες ως εξής :

- για το alachlor από 16,7 σε 10 ημέρες
- για το metolachlor από 22,3 σε 13,3 ημέρες και
- για το EPTC από 17,8 σε 8 ημέρες.



## Κεφάλαιο 7

### **Μελέτη της επιφανειακής μεταφοράς και παραμονής των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων pirimiphos-methyl και benalaxyl σε ακαλλιέργητα και καλλιεργημένα με πατάτα πιλοτικά τεμάχια σε πραγματικές συνθήκες**

#### **7.1. Γενικά**

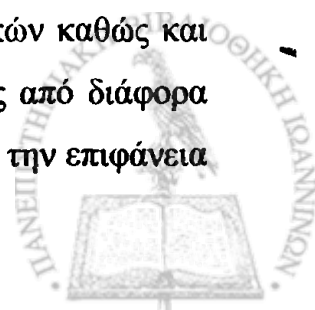
Το συγκεκριμένο πείραμα αποτελεί συνέχεια του προηγούμενου πειράματος με το οποίο πραγματοποιήθηκε εφαρμογή τριών ζιζανιοκτόνων σε ακαλλιέργητα και καλλιεργημένα με αραβόσιτο εδαφικά τεμάχια υπό κανονικές συνθήκες αγρού και μελέτη της επιφανειακής μεταφοράς αυτών με το νερό απορροής. Σκοπός ήταν εφαρμόζοντας διαφορετικά φυτοφάρμακα, ένα εντομοκτόνο και ένα μυκητοκτόνο, των οποίων ο τρόπος δράσης στα φυτά είναι διαφορετικός σε σχέση με τον τρόπο δράσης των ζιζανιοκτόνων, να μελετηθεί η επιφανειακή μεταφοράς τους με την απορροή από τις βροχοπτώσεις κυρίως που σημειώθηκαν το αντίστοιχο διάστημα, σε σχέση με την εδαφική κλίση και την επίδραση της καλλιέργειας. Μία ακόμη βασική διαφορά σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα είναι η ίδια η καλλιέργεια που στο συγκεκριμένο πείραμα αφορούσε εφαρμογή σε εδαφικά τεμάχια με πατάτα. Στα φυτά της πατάτας η απορρόφηση των επιλεγμένων διασυστηματικών φυτοφαρμάκων pirimiphos-methyl και benalaxyl γίνεται κυρίως από το φύλλωμα και τους βλαστούς των φυτών και λιγότερο από το ριζικό τους σύστημα. Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να

μελετήσουμε και να συγκρίνουμε την επίδραση κάθε παράγοντα που λαμβάνει χώρα, σε διαφορετικές καλλιέργειες στην μεταφορά και παραμονή διαφόρων φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον που ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες.

Οι κλίσεις του εδάφους των πιλοτικών τεμαχίων που επιλέχθηκαν ήταν οι ίδιες, με αυτές του προηγούμενου πειράματος, δηλ. 0, 1, 2.5 και 5%. Η καλλιέργεια της πατάτας (ειδικά στις ορεινότερες περιοχές) μαζί με αυτή του αραβοσίτου αποτελούν για τον Νομό Ιωαννίνων τις πιο δυναμικές και προωθούμενες καλλιέργειες τα τελευταία χρόνια, κυρίως λόγω των κατάλληλων εδαφοκλιματολογικών συνθηκών.

Η καλλιέργεια της πατάτας όπως και αυτή του αραβοσίτου έγινε με βάση την συνιστώμενη καλλιεργητική τεχνική της. Επιλέχθηκαν το οργανοφωσφορικό pirimiphos-methyl και το φθαλιμίδιο benalaxyl, ενώσεις που χρησιμοποιούνται σε διάφορες καλλιέργειες, με εντομοκτόνο και μυκητοκτόνο δράση αντίστοιχα. Υπάρχουν σχετικά λίγες αναφορές στην ξένη και ελληνική βιβλιογραφία σχετικά με την συμπεριφορά των υπολειμμάτων των δύο αυτών ενώσεων σε περιβαλλοντικά δείγματα εδάφους και νερών [198, 199,200]. Οι περισσότερες από τις εργασίες αυτές για τα δύο αυτά φυτοφάρμακα εστιάζονται κυρίως στην μελέτη της σταθερότητας και διάσπασής τους σε αποθηκευμένα γεωργικά προϊόντα όπως ο αραβόσιτος και τα σιτηρά [201,202], ενώ λίγες πληροφορίες υπάρχουν σχετικά με την σταθερότητά τους στο φυσικό περιβάλλον, την αντοχή τους στο έδαφος καθώς και τις απώλειες με επιφανειακή απορροή.

Το pirimiphos-methyl είναι η δραστική ουσία που περιέχεται στο γαλακτωματοποιήσιμο (EC) σκεύασμα "ACTELIC 50". Είναι ευρέως φάσματος εντομοκτόνο με δράση επαφής, στομάχου και ατμών. Χρησιμοποιείται σε όλα τα κηπευτικά (τομάτα, πατάτα, μελιτζάνα, πιπεριά, φασόλι, κολοκύθι, λάχανο), στην δενδροκομία αλλά και σε καλλωπιστικά φυτά για την καταπολέμηση πολλών μυζητικών και μασητικών εντόμων (αλευρώδη, θρίπα, αφίδες, καρπόκαψα, ακάρεα). Παρουσιάζει μεγάλη υπολειμματικότητα (μεγαλύτερη από 2 μήνες) στα διάφορα υλικά, γι' αυτό και χρησιμοποιείται ευρέως στις απεντομώσεις αποθηκών καθώς και σε διάφορα αποθηκευμένα γεωργικά προϊόντα για την προστασία τους από διάφορα έντομα (φθοριμαία, κλπ). Το pirimiphos-methyl εξατμίζεται ταχέως από την επιφάνεια





των φυτών (τάση ατμών 15 mPa στους 30 °C) και μεταβολίζεται με γρήγορους ρυθμούς σε αυτά, με αποτέλεσμα 2-3 ημέρες μετά την εφαρμογή του λιγότερο από 10% της ψεκασμένης ποσότητας να παραμένει στα φυτά, συμπεριλαμβανομένων και των προϊόντων διάσπασης.

Τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα, γενικά είναι μία σημαντική ομάδα εντομοκτόνων που εφαρμόζονται σε πολλές μεσογειακές γεωργικές περιοχές. Η μόλυνση των νερών από τα φυτοφάρμακα αυτής της κατηγορίας είναι μεγάλης σημασίας εξαιτίας της έντονης τοξικότητάς τους στο υδάτινο περιβάλλον [203, 204]. Γι' αυτό το λόγο, οι χημικές αυτές ενώσεις περιλαμβάνονται σε διάφορα προγράμματα ελέγχου των υπόγειων υδάτων ως συνέπεια της ανίχνευσης των υπολειμμάτων τους σε αυτά και της μόλυνσης των υδρολογικών συστημάτων [205, 206].

Το benalaxyl είναι η μία από τις δύο δραστικές ουσίες (8%) του σκευάσματος "Galben M<sub>8-65WP</sub>" και το mancozeb (65%) είναι η άλλη δραστική ουσία στην σύνθεσή του. Είναι σχετικά νέο φυτοφάρμακο με μεγάλη διάδοση στη χώρα μας τα τελευταία έτη. Είναι μυκητοκτόνο με διασυστηματική και προστατευτική δράση, κυρίως για τον έλεγχο των ωομυκήτων (και ειδικότερα για τους μύκητες των οικογενειών *Peronosporaceae* (*Peronospora*, *Bremia*, *Plasmopara*) [198, 207] και *Phythiaceae* (*Pythium*, *Phytophthora*), που αποτελούν τις σημαντικότερες ασθένειες σε πολλές καλλιέργειες. Χρησιμοποιείται κυρίως στην καλλιέργεια της πατάτας, του αμπελιού και του καπνού. Απορροφάται από τις ρίζες, τα φύλλα και τους βλαστούς διαπερνώντας τα κυτταρικά τοιχώματα, ενώ σε περίπτωση εφαρμογής στο έδαφος λόγω της μικρής διαλυτότητας στο νερό αλλά και των λιπόφιλλων ιδιοτήτων του παρουσιάζει περιορισμένη κινητικότητα και παραμένει διαθέσιμο για απορρόφηση από τις ρίζες για μεγάλο χρονικό διάστημα. Το benalaxyl είναι σταθερή ένωση σε υδατικά διαλύματα σε pH 4-9 (η ημιπερίοδος ζωής σε pH 9 και σε 25 °C είναι 86 ημέρες). Αποδομείται αργά από τους μικροοργανισμούς του εδάφους (η ημιπερίοδος ζωής στο έδαφος είναι 20-100 ημέρες) σε διάφορους μεταβολίτες.

Κατά τον ψεκασμό των δύο φυτοφαρμάκων pirimiphos-methyl και benalaxyl στα εδαφικά πιλοτικά, οι δοσολογίες τους ήταν αυτές που συνιστώνται και εφαρμόζονται στην πράξη στις αντίστοιχες καλλιέργειες.



## 7.2. Πειραματική διαδικασία

### Πειραματικός σχεδιασμός - Δειγματοληψία

Για τον σκοπό του πειράματος επιλέχθηκε η ίδια έκταση στην οποία πραγματοποιήθηκε η καλλιέργεια αραβοσίτου στην περιοχή του Γεωργικού Σταθμού Κατσικά Ιωαννίνων.

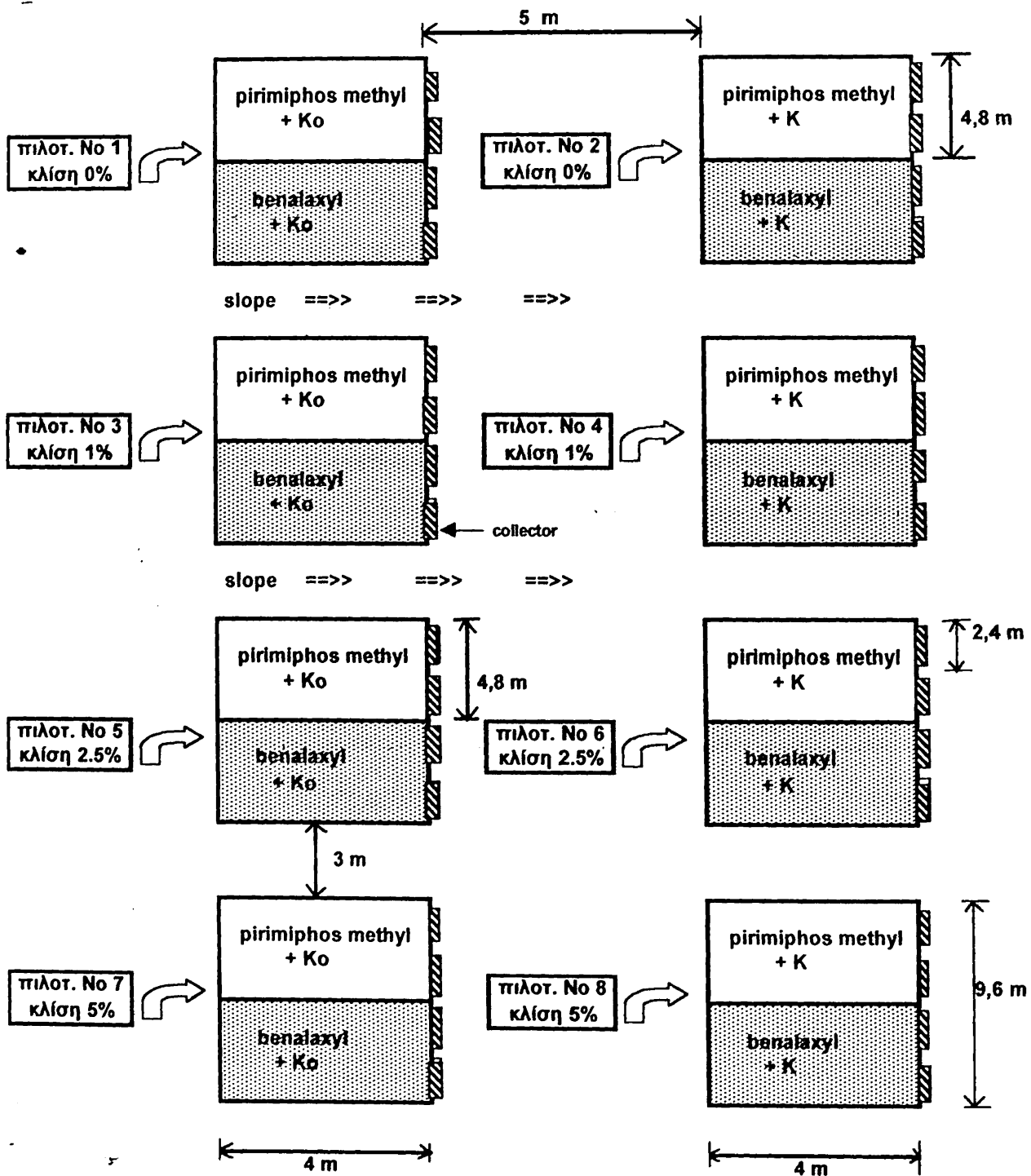
Στα πιλοτικά τεμάχια αφού διαμορφώθηκαν οι κλίσεις, ακολούθησε φρεζάρισμα σε βάθος 25-30 cm και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν με προσοχή οι συλλεκτήρες με τον ίδιο τρόπο όπως και στο προηγούμενο πείραμα, ώστε η προέκτασή τους στο κάτω μέρος του τεμαχίου να είναι καλυμμένη από το έδαφος και το νερό της επιφανειακής απορροής να συλλέγεται όλο εντός αυτών.

Στο σχήμα 7.1 απεικονίζονται τα βασικά σημεία του πειραματικού σχεδιασμού. Στην επιλεγείσα έκταση με έδαφος του οποίου τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά δίνονται στο πίνακα 6.1 (κεφάλαιο 6), διαμορφώθηκαν οκτώ (8) συνολικά πιλοτικά τεμάχια (2 πιλοτικά για κάθε κλίση) των 38,4 m<sup>2</sup> (9,6 X 4m) το καθένα. Από τα 8 πιλοτικά τεμάχια, στα 4 τεμάχια (No 1, 3, 5, 7) έγινε κανονική εφαρμογή φυτοφαρμάκων χωρίς καλλιέργεια πατάτας, ενώ στα υπόλοιπα 4 τεμάχια αντίστοιχων κλίσεων με τα παραπάνω (No 2, 4, 6, 8) πραγματοποιήθηκε εφαρμογή των φυτοφαρμάκων της ίδιας δοσολογίας με ταυτόχρονη καλλιέργεια πατάτας. Το κάθε ένα από αυτά τα 8 πιλοτικά τεμάχια διαιρέθηκε σε 2 επιμέρους εδαφικά τεμάχια στα οποία εφαρμόστηκαν τα δύο επιλεχθέντα φυτοφάρμακα (το εντομοκτόνο pirimiphos-methyl και το μυκητοκτόνο benalaxyl).

Στο σχήμα 7.2 δίνεται με λεπτομέρειες η πειραματική διάταξη ενός επιμέρους τεμαχίου. Στα τεμάχια 2, 4, 6 και 8 έγινε καλλιέργεια πατάτας σε έξι σειρές, με απόσταση μεταξύ αυτών 80 cm.

Σε κάθε επιμέρους τεμάχιο τοποθετήθηκαν συνολικά δύο συλλεκτήρες στο τέλος των δύο αυλακιών της κεντρικής σειράς φύτευσης έτσι ώστε να συλλέγεται σε αυτούς τόσο το νερό της άρδευσης όσο και της βροχόπτωσης από τα δύο κεντρικά αυλάκια μεταξύ των τριών γραμμών καλλιέργειας. Συνολικά για τις πειραματικές ανάγκες όλου του αγρού τοποθετήθηκαν 32 συλλεκτήρες νερού.





Συλλεκτήρες νερού

Ko = πιλοτικό χωρίς καλλιέργεια	κλίση 5% = No 1 και No 5
K = πιλοτικό με καλλιέργεια	κλίση 2,5% = No 2 και No 6
Ho = πιλοτικό χωρίς φυτοφάρμακο	κλίση 1% = No 3 και No 7
benalaxyl = πιλοτικό με benalaxyl	κλίση 0% = No 4 και No 8
pirimiphos-methyl = πιλοτικό με pirimiphos-methyl	

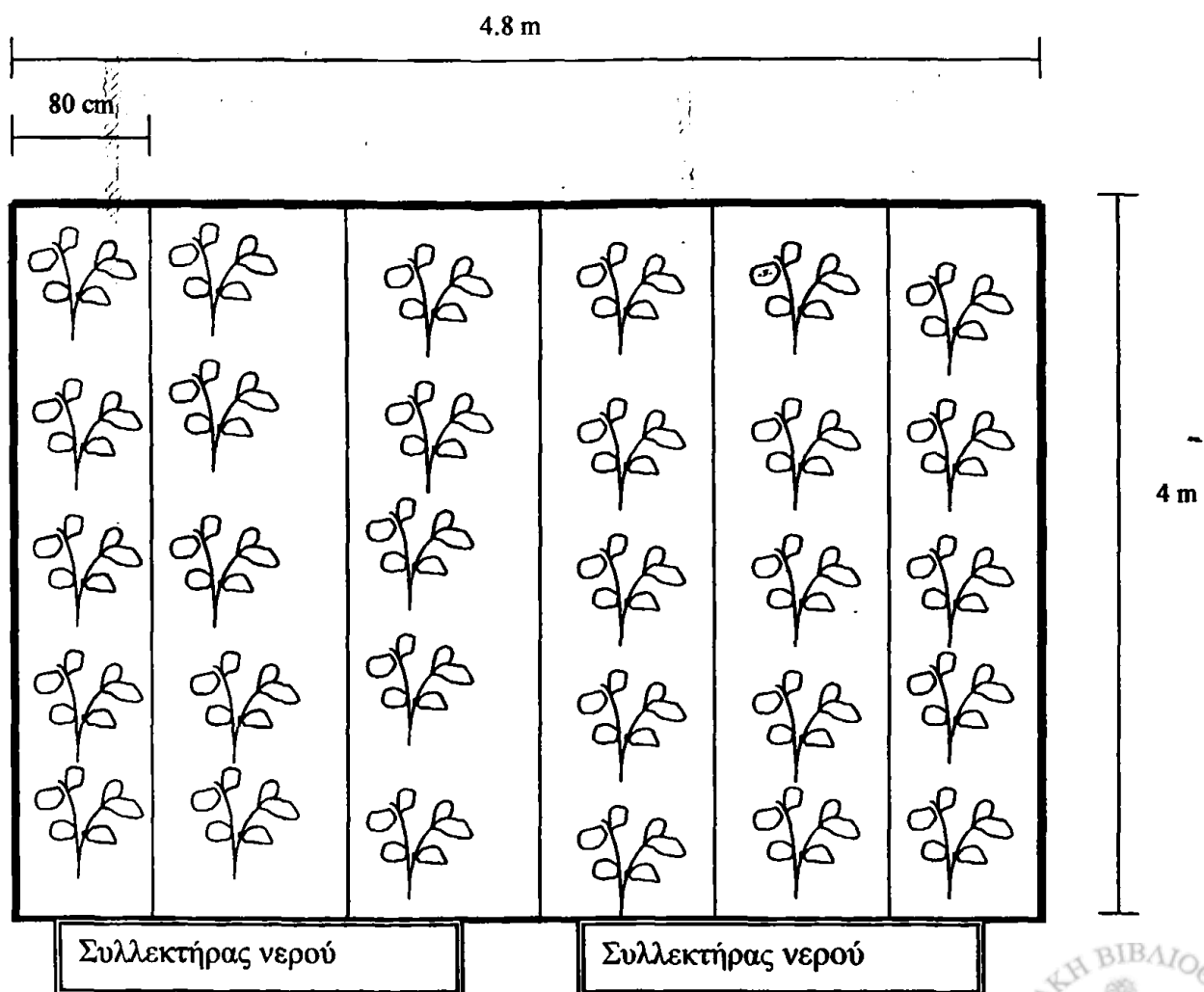
Σχήμα 7.1. Πειραματικός σχεδιασμός



Η σπορά της πατάτας (ποικιλία SPUNTA) έγινε στις 12 Αυγούστου 1998, σε βάθος 16 cm και σε απόσταση 25 cm επί της σειράς. Η πατάτα φύτρωσε το διάστημα 8-15 Σεπτεμβρίου 1998 και στις 25 του ίδιου μήνα όταν τα φυτά έφθασαν σε ύψος 10-15 cm, αυτά σκαλίστηκαν.

Τα καλλιεργούμενα με πατάτα εδαφικά πλοτικά αρδεύτηκαν στις 30 Αυγούστου 1998 για να βοηθηθεί το φύτρωμα, ενώ ακολούθησαν δύο ακόμη αρδεύσεις πριν την εφαρμογή των φυτοφαρμάκων, στις 10 και 26 Σεπτεμβρίου του ίδιου έτους, αντίστοιχα.

Η πρώτη εφαρμογή των δύο φυτοφαρμάκων πραγματοποιήθηκε στις 1 Οκτωβρίου 1998 σε ποσότητες καθαρής δραστικής ουσίας 0,048 g/m<sup>2</sup> και 0,1 g/m<sup>2</sup> benalaxyl και pirimiphos-methyl, αντίστοιχα.



Σχήμα 7.2. Παραστατική απεικόνιση ενός επιμέρους πλοτικού τεμαχίου (με καλλιέργεια πατάτας) με συλλεκτήρα επιφανειακών εκπτώσεων (αρδεύσεις, βροχοπτώσεις).

Η πρώτη δειγματοληψία εδάφους πραγματοποιήθηκε την ίδια ημέρα με την πρώτη εφαρμογή των φυτοφαρμάκων (1 Οκτωβρίου 1998) σε βάθος 0,5 cm από 10 αντιπροσωπευτικά σημεία για κάθε επιμέρους τεμάχιο.

Ακολούθησε η δεύτερη εφαρμογή των δύο φυτοφαρμάκων στις 24 Οκτωβρίου 1998 με τις ίδιες ποσότητες καθαρής δραστικής ουσίας που χρησιμοποιήθηκαν στο πρώτο ψεκασμό.

Στον πίνακα 7.1 που ακολουθεί φαίνονται οι ημερομηνίες δειγματοληψίας του νερού απορροής από βροχόπτωση καθώς και διάφορα κλιματολογικά στοιχεία όπως το ύψος βροχής σε mm την αντίστοιχη περίοδο δειγματοληψίας και η θερμοκρασία.

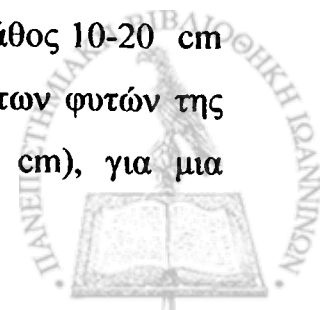
**Πίνακας 7.1.** Κλιματολογικά στοιχεία της περιοχής του πειράματος και οι αντίστοιχες ημερομηνίες δειγματοληψίας του νερού απορροής.

Ημερομηνία δειγματοληψίας	Κατηγορία δειγματοληψίας	Χρόνος (ημέρες)	Θερμοκρασία, μέση ημερ. (°C)	Θερμοκρασία, μέγιστη (°C)	Υψος βροχής* (mm)
1 Οκτωβρίου	1η εφαρμογή των φυτοφαρμάκων	0	12.9	24.7	-
4 Οκτωβρίου	Βροχόπτωση	3	12.0	24.0	20
14 Οκτωβρίου	Βροχόπτωση	13	10.4	15.0	48
24 Οκτωβρίου	2η εφαρμογή των φυτοφαρμάκων	23	12.6	17.3	-
27 Οκτωβρίου	Βροχόπτωση	26	12.0	15.3	18
15 Νοεμβρίου	Βροχόπτωση	45	8.5	14.1	44.5
21 Νοεμβρίου	Βροχόπτωση	51	8.1	10.2	91
25 Νοεμβρίου	Βροχόπτωση	55	6.0	10.0	92
12 Νοεμβρίου	Βροχόπτωση	72	5.2	6.3	103
22 Νοεμβρίου	Βροχόπτωση	82	4.2	10.4	36
4 Ιανουαρίου	Βροχόπτωση	95	3.0	9.2	20
15 Ιανουαρίου	Βροχόπτωση	106	4.0	11.0	28
28 Ιανουαρίου	Βροχόπτωση	119	5.2	9.0	23
					<b>Total:523.5 mm</b>

\* Τα δεδομένα αναφέρονται στην περίοδο μεταξύ των δειγματοληψιών

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, μετά την εφαρμογή των δύο φυτοφαρμάκων σημειώθηκαν σημαντικές βροχοπτώσεις ανά τακτά χρονικά διαστήματα και γι' αυτό δεν ακολούθησε καμία άρδευση των φυτών.

Οι επόμενες δειγματοληψίες εδάφους πραγματοποιήθηκαν σε βάθος 10-20 cm σε όλα τα εδαφικά τεμάχια και ανάμεσα στις γραμμές καλλιέργειας των φυτών της πατάτας, χρησιμοποιώντας κατάλληλο εδαφολήπτη (διαμέτρου 4,6 cm), για μια



περίοδο 200 ημερών περίπου και ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Όλα τα δείγματα, τόσο αυτά του συλλεγόμενου νερού απορροής, όσο και αυτά του εδάφους μεταφερόταν αμέσως στο εργαστήριο για ανάλυση των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων, σύμφωνα με την μέθοδο ανάλυσης που περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο.

### 7.3. Μεθοδολογία ανάλυσης - Εκχύλιση και αέρια χρωματογραφία

Για την ανάλυση των υδατικών και εδαφικών δειγμάτων όλα τα γυάλινα είδη που χρησιμοποιήθηκαν θερμάνθηκαν στους 250 °C για 40 λεπτά και αμέσως καθαρίστηκαν με κατάλληλους διαλύτες, ώστε να μην υπάρχουν ίχνη φυτοφαρμάκων. Οι διαλύτες εξάνιο και ακετόνη που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι κατάλληλοι για την ανάλυση των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων. Τα δείγματα του νερού απορροής μετά την συλλογή τους συντηρούνταν στους 4 °C και η ανάλυσή τους ολοκληρωνόταν σε περίοδο 2 ημερών.

#### 7.3.1. Ανάλυση υδατικών δειγμάτων

Από κάθε συλλεκτήρα των πιλοτικών εδαφοτεμαχίων μετρήθηκε ο συνολικός όγκος του νερού απορροής (βροχόπτωσης) και συλλέχθηκε ποσότητα 1 λίτρου. Τα δείγματα διηθήθηκαν από κανονικό ηθμό για απομάκρυνση των στερεών υπολειμμάτων και στη συνέχεια ποσότητα 800 ml τοποθετήθηκε σε στεγανή γυάλινη φιάλη 1 Lit. Προστέθηκαν 100 ml κανονικού εξανίου. Για την εκχύλιση χρησιμοποιήθηκε αυτόματος αναδευτήρας με οριζόντια παλινδρόμηση, στον οποίο τα δείγματα παρέμειναν για 20 λεπτά. Ακολούθησε διαχωρισμός των 2 φάσεων σε διαχωριστικές χοάνες του 1 λίτρου. Η διαδικασία εκχύλισης επαναλήφθηκε 2 φορές με 50 ml κανονικού εξανίου και με ανάδευση επί 20 λεπτά στον αναδευτήρα και διαχωρισμό των 2 φάσεων. Για καλύτερο διαχωρισμό της οργανικής φάσης (πολλές φορές σχηματιζόταν γαλάκτωμα), αυτή τοποθετήθηκε σε πλαστικούς σωλήνες και φυγοκεντρήθηκε για 10 λεπτά στις 6.000 στροφές/λεπτό. Η οργανική φάση με το εκχυλισθέν φυτοφάρμακο, συγκεντρώθηκε σε κωνική φιάλη των 500 ml και ξηράνθηκε με προσθήκη μικρής ποσότητας άνυδρου NaSO<sub>4</sub>. Τα τελικά εκχυλίσματα

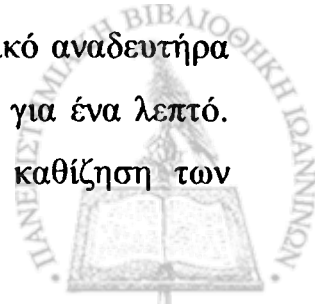
συμπυκνώθηκαν μέχρι τελικού όγκου 5 ml χρησιμοποιώντας περιστρεφόμενο εξατμιστήρα (rotary evaporator) στους 40 °C. Τέλος μεταφέρθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 10 ml και συμπυκνώθηκαν μέχρι τελικού όγκου 1 ml σε ήπιο ρεύμα αζώτου. Ακολούθησε αεριο-χρωματογραφική ανάλυση.

**Αέρια χρωματογραφία:** Για την ανάλυση των pirimiphos-methyl και benalaxyl χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος της Shimadzu με ανιχνευτή θερμοϊονικής φλόγας (FTD). Σαν φέρον και συμπληρωματικό αέριο χρησιμοποιήθηκε το ήλιο, ενώ τα αέρια του ανιχνευτή ήταν υδρογόνο και αέρας και οι ροές τους ρυθμίστηκαν σύμφωνα με την αριστοποίηση της απόκρισης του ανιχνευτή. Η πηγή ιονισμού του ανιχνευτή ήταν ένα άλκαλι-μεταλλικό άλας ( $Rb_2SO_4$ ) προσδεμένο σε σύρμα λευκόχρυσου 0,2 mm. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα ήταν 220 °C και του ανιχνευτή 250 °C. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν DB-1 και για τις δύο ενώσεις. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα για το pirimiphos-methyl ήταν από τους 130 °C για 2 λεπτά μέχρι τους 210 °C για 4 λεπτά με ρυθμό αύξησης 5 °C/λεπτό και στους 270 °C με ρυθμό αύξησης 20 °C/λεπτό. Για την ανάλυση του benalaxyl η στήλη προγραμματίστηκε από τους 150 °C για 2 λεπτά μέχρι τους 270 °C για 10 λεπτά, με ρυθμό αύξησης 20 °C/λεπτό.

Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν εις τριπλούν και οι συγκεντρώσεις των δύο φυτοφαρμάκων προσδιορίστηκαν απευθείας με τη χρήση εσωτερικού προτύπου. Η ανάλυση της οργανικής φάσης έγινε με έγχυση 1,5  $\mu$ L στον FTD.

### 7.3.2. Ανάλυση εδαφικών δειγμάτων

Από κάθε πιλοτικό τεμάχιο ελήφθη δείγμα εδάφους από 10 διαφορετικά σημεία. Τα δείγματα αφού ξηράνθηκαν σε χαμηλή θερμοκρασία, λειοτριβήθηκαν, ομογενοποιήθηκαν πλήρως και πέρασαν διαμέσου κοσκίνου των 2 mm. Ποσότητα 5 g εδάφους από κάθε δείγμα μεταφέρθηκε σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 20 ml. Η μέθοδος περιλαμβάνει προσθήκη 20 ml ακετόνης, εκχύλιση σε μηχανικό αναδευτήρα (Vortex) για 1 λεπτό, χρήση υπερήχων για 10 λεπτά και ξανά Vortex για ένα λεπτό. Τα δείγματα παρέμειναν σε ηρεμία για 10 λεπτά για την πλήρη καθίζηση των



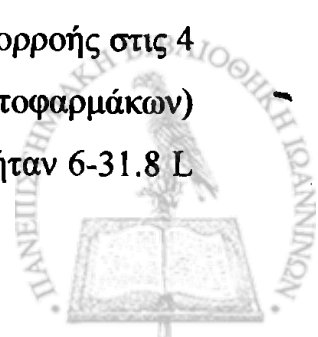
εδαφικών τεμαχιδίων στο αιώρημα και μετά ελήφθη με προσοχή για αποφυγή διατάραξης του αιωρήματος η υπερκείμενη φάση του οργανικού διαλύτη. Το στερεό υπόλειμμα εκχειρίστηκε με την ίδια διαδικασία άλλες 2 φορές με 15 ml ακετόνης. Η υπερκείμενη φάση του οργανικού διαλύτη συγκεντρώθηκε σε κωνική φιάλη των 100 ml και ξηράνθηκε με μικρή ποσότητα άνυδρου  $\text{NaSO}_4$  διαμέσου ηθμού από υαλοβάμβακα. Τα τελικά εκχυλίσματα συμπυκνώθηκαν μέχρι τελικού όγκου 5 ml χρησιμοποιώντας περιστρεφόμενο εξατμιστήρα (rotary evaporator) στους  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Τέλος μεταφέρθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 10 ml και συμπυκνώθηκαν μέχρι τελικού όγκου 1 ml ή και πολλές φορές μέχρι και 0,5 ml σε συνθήκες ρεύματος αζώτου, ενώ οι αεριο-χρωματογραφικές συνθήκες είναι ίδιες με αυτές της ανάλυσης των υδατικών δειγμάτων.

## 7.4. Αποτελέσματα

### 7.4.1. Στο νερό απορροής

Τα πειραματικά αποτελέσματα των αναλύσεων των υδατικών δειγμάτων από τους συλλεκτήρες (απορροή νερού άρδευσης ή βροχόπτωσης) που αφορούν τις αθροιστικές ποσότητες των υπολειμμάτων των pirimiphos-methyl και benalaxyl δίνονται συγκεντρωτικά στα σχήματα 7.3 και 7.4 αντίστοιχα, για την χρονική περίοδο από 1<sup>η</sup> Οκτωβρίου 1998 μέχρι 15 Ιανουαρίου 1999. Οι ποσότητες του συλλεγόμενου νερού μετά από κάθε συμβάν επιφανειακής απορροής δίνονται στους Πίνακες 7.2 (α, β) και οι αντίστοιχες ανιχνευθείσες συγκεντρώσεις των δύο φυτοφαρμάκων στους Πίνακες 7.3 (α, β).

Τα ύψη της βροχόπτωσης που απαιτήθηκαν για να ακολουθήσουν συμβάντα επιφανειακής απορροής εξαρτήθηκαν από το χρόνο που μεσολάβησε μεταξύ των συμβάντων και από την κλίση των πειραματικών πλοτικών. Οι ποσότητες του νερού της επιφανειακής απορροής που συλλέχθηκαν ήταν μεταξύ 3.6 και 16.6 % του αντίστοιχου ύψους βροχόπτωσης. Για το πρώτο συμβάν επιφανειακής απορροής στις 4 Οκτωβρίου 1998 (3 ημέρες μετά την πρώτη εφαρμογή των φυτοφαρμάκων) απαιτήθηκε βροχόπτωση 20 mm και οι συλλεγόμενες ποσότητες νερού ήταν 6-31.8 L





(0.31-1.55 mm ύψος βροχόπτωσης) για τα πιλοτικά τεμάχια με κλίση 0-5 %, αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται από τους πίνακες 7.2 (α, β) και από τα σχήματα 7.3 και 7.4 τα επίπεδα της επιφανειακής μεταφοράς με απορροή των δύο φυτοφαρμάκων ήταν μεγαλύτερα για το πέμπτο και έκτο συμβάν επιφανειακής απορροής λόγω βροχόπτωσης, 51 και 55 ημέρες αντίστοιχα μετά την πρώτη εφαρμογή τους. Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων και των δύο φυτοφαρμάκων καθώς και ο όγκος του συλλεγόμενου νερού ήταν ανάλογα με το χρονικό διάστημα που μεσολάβησε μεταξύ της εφαρμογής των φυτοφαρμάκων και της ημερομηνίας που είχαμε επιφανειακή απορροή.

Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων στην απορροή ήταν πολύ μεγαλύτερες για το pirimiphos-methyl μετά την πρώτη σημαντική βροχόπτωση για όλες τις κλίσεις στα ακαλλιέργητα εδαφικά τεμάχια από τα αντίστοιχα καλλιεργημένα. Έτσι, γι' αυτό το συμβάν οι συγκεντρώσεις του pirimiphos-methyl στα ακαλλιέργητα τεμάχια κυμάνθηκαν από 9.4-31.8  $\mu\text{g/L}$  για κλίση εδάφους 0-5 % αντίστοιχα, ενώ για τα καλλιεργημένα με πατάτα τεμάχια οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις ήταν από 0.8-1.9  $\mu\text{g/L}$ .

Υπολείμματα των δύο φυτοφαρμάκων ανιχνεύτηκαν για μεγάλο χρονικό διάστημα μετά την εφαρμογή τους, μολονότι τα ύψη βροχόπτωσης ήταν συνεχώς πολύ μεγάλα σε όλη την περίοδο των υδατικών δειγματοληψιών. Έτσι υπολείμματα του pirimiphos-methyl βρέθηκαν σε μικρές ποσότητες στο νερό απορροής 107 ημέρες μετά την πρώτη εφαρμογή του σε καλλιεργημένα και ακαλλιέργητα εδαφικά τεμάχια με κλίση 2.5 και 5 %, ενώ υπολείμματα του benalaxyl βρέθηκαν στα αντίστοιχα τεμάχια 95 ημέρες μετά την εφαρμογή του. Οι συγκεντρώσεις ήταν μεγαλύτερες στα ακαλλιέργητα τεμάχια και κυμάνθηκαν από 0.07 μέχρι 0.12  $\mu\text{g/L}$  για το pirimiphos-methyl και από 0.11 μέχρι 0.19  $\mu\text{g/L}$  για το benalaxyl. Στους παραπάνω χρόνους για τις τεμάχια με κλίση 0 και 1 % οι συγκεντρώσεις και των δύο φυτοφαρμάκων ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσής τους. Κατά την επόμενη δειγματοληψία των νερών επιφανειακής απορροής στις 119 ημέρες, οι συγκεντρώσεις των δύο φυτοφαρμάκων ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης για όλες τις κλίσεις.



**Πίνακας 7.2 (α).** Ποσότητες συλλεγόμενου νερού από καλλιερημένα με πατάτα πλοτικά τμήματα μετά από συμβάν επιφανειακής απορροής για την χρονική περίοδο 1 Οκτωβρίου 1998 και 28 Ιανουαρίου 1999.

Ημερομ. δειγματολ.	Χρόνος (ημερ.)	Όγκος συλλεγόμενου νερού (mm)							
		pirimiphos-methyl		benalaxyl		benalaxyl			
κλίση πλοτικού:		0%	1%	2.5%	5%	0%	1%	2.5%	5%
[ 1 Οκτωβρίου, 1998, 1 <sup>η</sup> εφαρμογή των pirimiphos-methyl και benalaxyl]									
[24 Οκτωβρίου 1998, 2 <sup>η</sup> εφαρμογή των pirimiphos-methyl και benalaxyl]									
4 Οκτωβρίου 1998	3	0.39	0.63	0.82	1.55	0.43	0.60	0.79	1.38
7 Οκτωβρίου 1998	6	-	-	-	-	-	-	-	-
14 Οκτωβρίου 1998	13	0.95	1.50	1.95	3.47	0.88	1.46	1.91	3.23
27 Οκτωβρίου 1998	26	0.35	0.57	0.74	1.31	0.38	0.48	0.75	1.36
8 Νοεμβρίου 1998	38	-	-	-	-	-	-	-	-
15 Νοεμβρίου 1998	45	0.90	1.33	1.69	3.33	0.82	1.43	1.82	2.91
17 Νοεμβρίου 1998	47	-	-	-	-	-	-	-	-
21 Νοεμβρίου 1998	51	1.76	2.94	3.55	7.06	1.66	2.94	3.39	6.73
25 Νοεμβρίου 1998	55	1.64	2.61	3.67	7.64	1.96	3.14	3.64	7.26
12 Δεκεμβρίου 1998	72	2.04	3.18	3.82	8.05	2.00	3.33	3.83	7.88
22 Δεκεμβρίου 1998	82	0.68	1.08	1.48	2.58	0.73	1.15	1.51	2.64
4 Ιανουαρίου 1999	95	0.42	0.64	0.85	1.54	0.46	0.60	0.83	1.64
15 Ιανουαρίου 1999	106	0.55	0.89	1.17	2.19	0.58	0.96	1.19	2.29
28 Ιανουαρίου 1999	119	0.46	0.72	0.96	1.61	0.45	0.71	0.99	1.71
<b>Σύνολο</b>		<b>10.11</b>	<b>16.08</b>	<b>20.70</b>	<b>40.34</b>	<b>10.34</b>	<b>16.81</b>	<b>20.64</b>	<b>39.04</b>
<b>Συνολικό ποσοστό επί της βροχόπτωσης</b>		<b>1.93</b>	<b>3.07</b>	<b>3.95</b>	<b>7.88</b>	<b>1.97</b>	<b>3.21</b>	<b>3.94</b>	<b>7.46</b>



**Πίνακας 7.3 (α).** Ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις των pirimiphos-methyl και benalaxyl στο συλλεγόμενο νερό από καλλιεργημένα με πατάτα πλοτικά μετά από συμβάν επιφανειακής απορροής για την περίοδο 1 Οκτωβρίου 1998 - 28 Ιανουαρίου 1999.

Ημερ. δειγματολ.	Χρόνος (ημερ.)	Συγκέντρωση (μg/L)								
		pirimiphos-methyl		benalaxyl		benalaxyl				
κλίση πλοτικού:		0%	1%	2.5%	5%	0%	1%	2.5%	5%	
[ 1 Οκτωβρίου, 1998, 1 <sup>η</sup> εφαρμογή των pirimiphos-methyl και benalaxyl]										
[24 Οκτωβρίου 1998, 2 <sup>η</sup> εφαρμογή των pirimiphos-methyl και benalaxyl]										
4 Οκτωβρίου	1998	3	0.82	0.82	1.13	1.99	0.25	0.24	2.62	8.58
7 Οκτωβρίου	1998	6	-	-	-	-	-	-	-	-
14 Οκτωβρίου	1998	13	0.20	0.21	2.43	3.60	1.01	2.06	4.16	4.88
27 Οκτωβρίου	1998	26	0.56	3.91	4.17	7.28	0.75	3.08	11.64	19.15
8 Νοεμβρίου	1998	38	-	-	-	-	-	-	-	-
15 Νοεμβρίου	1998	45	0.78	2.82	4.59	8.11	2.13	3.51	9.49	14.67
17 Νοεμβρίου	1998	47	-	-	-	-	-	-	-	-
21 Νοεμβρίου	1998	51	1.31	3.74	6.49	8.43	2.51	5.69	12.27	17.78
25 Νοεμβρίου	1998	55	1.20	3.15	3.68	6.01	2.21	4.61	10.88	16.63
12 Δεκεμβρίου	1998	72	0.47	1.02	2.07	3.02	1.63	3.73	7.11	7.93
22 Δεκεμβρίου	1998	82	0.07	0.12	0.35	0.46	0.40	1.22	1.79	2.52
4 Ιανουαρίου	1999	95	0.04	0.14	0.20	0.41	μ.αν.	μ.αν.	0.05	0.10
15 Ιανουαρίου	1999	106	μ.αν.	μ.αν.	0.05	0.10	μ.αν.	μ.αν.	μ.αν.	μ.αν.
28 January	1999	119	μ.αν.	μ.αν.	μ.αν.	μ.αν.	μ.αν.	μ.αν.	μ.αν.	μ.αν.

(μ.αν.) = μη ανιχνεύσιμη



**Πίνακας 7.3 (β). Ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις των pirimiphos-methyl και benalaxyl στο συλλεγόμενο νερό από ακαλλιέργητα πλοτικά μετά από συμβάν επιφανειακής απορροής για την περίοδο 1 Οκτωβρίου 1998 - 28 Ιανουαρίου 1999.**

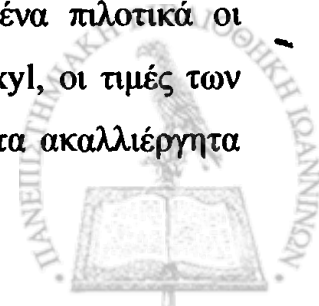
Ημερ. δειγματολ.	Χρόνος (ημερ.)	Συγκέντρωση (μg/L)							
		pirimiphos-methyl		benalaxyl					
κλίση πλοτικού:		0%	1%	2.5%	5%	0%	1%	2.5%	5%
[ 1 Οκτωβρίου, 1998, 1 <sup>η</sup> εφαρμογή των pirimiphos-methyl και benalaxyl]									
[24 Οκτωβρίου 1998, 2 <sup>η</sup> εφαρμογή των pirimiphos-methyl και benalaxyl]									
4 Οκτωβρίου 1998	3	9.35	12.37	22.48	31.85	0.07	0.26	10.21	19.63
7 Οκτωβρίου 1998	6	-	-	-	-	-	-	-	-
14 Οκτωβρίου 1998	13	0.78	0.92	7.24	7.85	1.32	0.87	1.53	2.40
27 Οκτωβρίου 1998	26	0.42	5.37	7.85	10.66	1.89	2.51	5.02	16.34
8 Νοεμβρίου 1998	38	-	-	-	-	-	-	-	-
15 Νοεμβρίου 1998	45	1.14	7.80	9.21	10.54	2.48	3.83	8.03	15.20
17 Νοεμβρίου 1998	47	-	-	-	-	-	-	-	-
21 Νοεμβρίου 1998	51	1.56	6.65	9.15	12.26	3.40	5.31	13.01	20.17
25 Νοεμβρίου 1998	55	1.39	4.70	7.23	9.44	3.18	4.85	13.14	18.44
12 Δεκεμβρίου 1998	72	0.31	2.36	4.07	5.81	3.25	5.34	9.03	10.06
22 Δεκεμβρίου 1998	82	0.14	0.46	0.85	1.11	0.30	1.83	2.02	3.05
4 Ιανουαρίου 1999	95	0.02	0.05	0.30	0.72	μ.αν.	μ.αν.	0.11	0.20
15 Ιανουαρίου 1999	106	μ.αν.	μ.αν.	0.07	0.12	μ.αν.	μ.αν.	μ.αν.	μ.αν.
28 Ιανουαρίου 1999	119	μ.αν.	μ.αν.	μ.αν.	μ.αν.	μ.αν.	μ.αν.	μ.αν.	μ.αν.

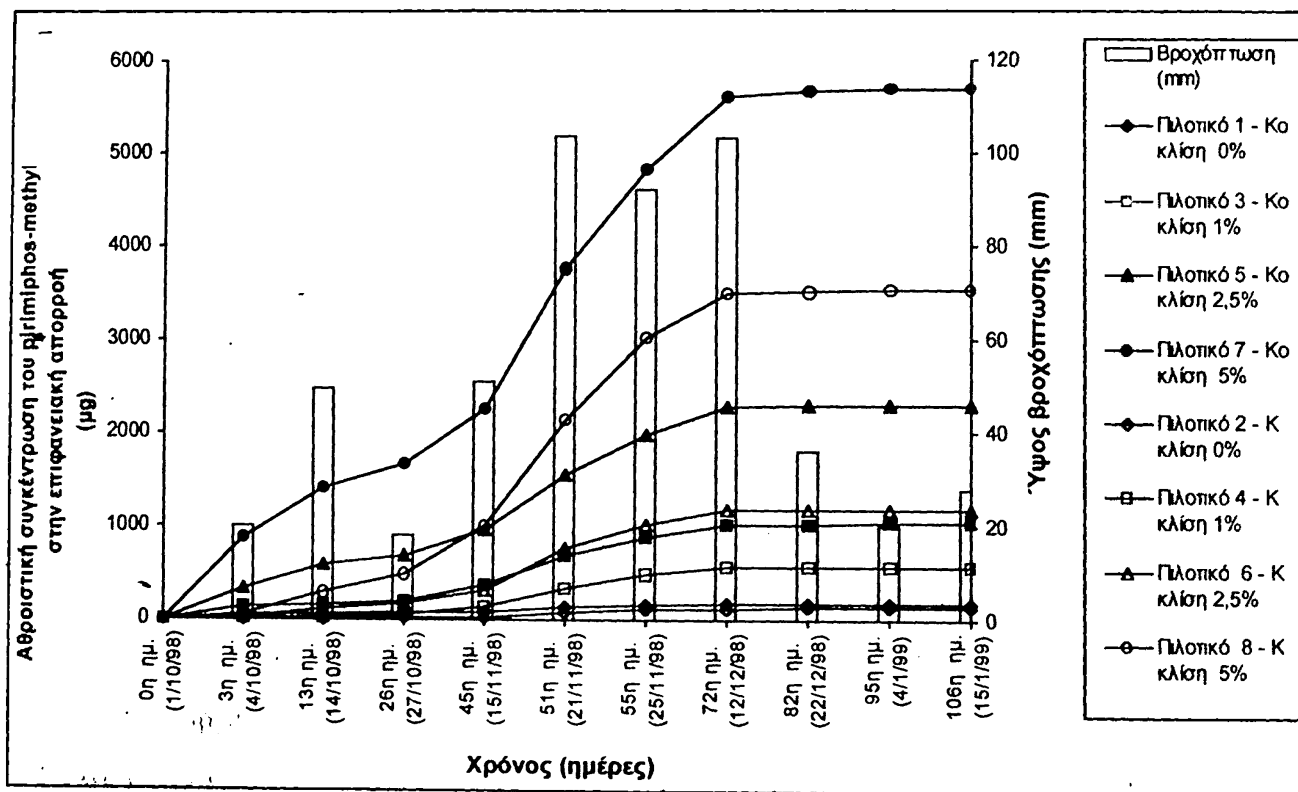
(μ.αν.) = μη ανιχνεύσιμη

Γενικά, η συνεχής διακύμανση σε υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων των δύο φυτοφαρμάκων παρατηρήθηκε μέχρι το πέμπτο συμβάν επιφανειακής απορροής, 55 και 31 ημέρες μετά την πρώτη και δεύτερη εφαρμογή τους, αντίστοιχα. Μετά την έκτη σημαντική βροχόπτωση που έλαβε χώρα στις 25 Νοεμβρίου 1998, παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων στο νερό επιφανειακής απορροής.

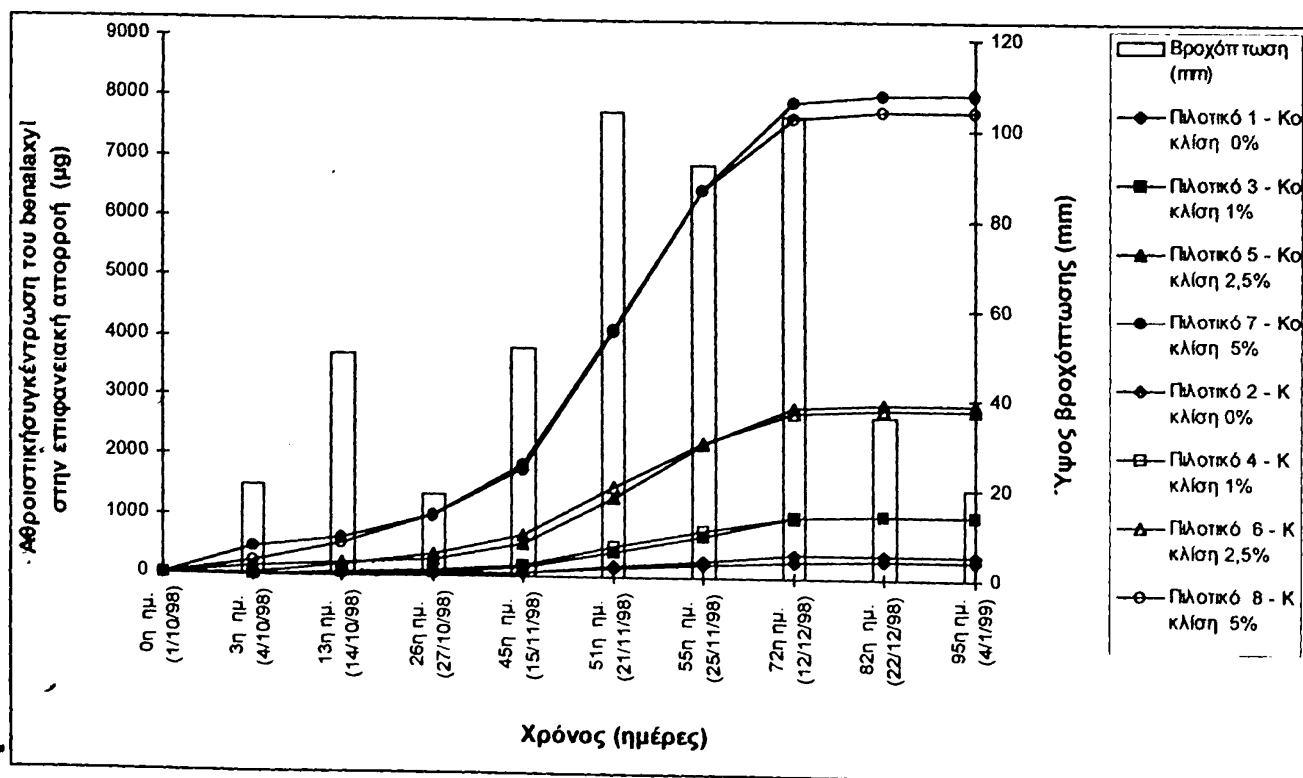
Η ελάττωση των υπολειμμάτων των διαλυμένων φυτοφαρμάκων στο νερό απορροής οφείλεται κυρίως στην απώλεια νερού με διήθηση, στην προσρόφησή τους στην οργανική ουσία του εδάφους [208], στη συνεχή διάσπαση αυτών χημικά ή βιολογικά, στη συγκράτηση και πρόσληψή τους από τα καλλιεργούμενα φυτά καθώς και στην απομάκρυνσή τους με τα ιζήματα που προκαλείται από την διάβρωση των εδαφικών πιλοτικών ανάλογα με την κλίση τους. Οι απώλειες ιζήματος λόγω διάβρωσης είναι μεγαλύτερες για τα ακαλλιέργητα εδάφη και φθάνει τα 61, 89, 115 και 176 g/m<sup>2</sup> για τις κλίσεις 0, 1, 2.5 και 5%, ενώ είναι μικρότερη στα καλλιεργημένα τεμάχια φθάνοντας τα 45, 62, 90 και 125 g/m<sup>2</sup>, αντίστοιχα.

Μεγάλη διαφορά παρατηρήθηκε επίσης στα επίπεδα συγκέντρωσης των δύο φυτοφαρμάκων μεταξύ των πιλοτικών τεμαχίων διαφορετικής κλίσης τόσο στα καλλιεργημένα όσο και στα ακαλλιέργητα εδαφικά τεμάχια για το ίδιο συμβάν επιφανειακής απορροής, για όλα τα συμβάντα του πειράματος. Η επίδραση της κλίσης στις ποσότητες των συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων με επιφανειακή απορροή μπορεί να ερμηνευτεί από τις συνολικές απώλειες της επιφανειακής απορροής όπως φαίνονται στα σχήματα 7.3 και 7.4. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε από τα ανεπεξέργαστα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων και για τα δύο φυτοφάρμακα. Έτσι, για το σημαντικότερο συμβάν επιφανειακής απορροής την 51<sup>η</sup> ημέρα από την εφαρμογή των φυτοφαρμάκων, οι συγκεντρώσεις του pirimiphos-methyl στα ακαλλιέργητα εδαφικά τεμάχια κυμάνθηκαν από 1,6-12,3 µg/L για κλίση 0 και 5% αντίστοιχα, ενώ για τα καλλιεργημένα πιλοτικά οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις ήταν 1,3 και 8,4 µg/L. Για το benalaxyl, οι τιμές των συγκεντρώσεων για κλίση 0 και 5% ήταν 3,4 και 20,2 µg/L για τα ακαλλιέργητα τεμάχια και 2,5 και 17,8 µg/L για τα αντίστοιχα καλλιεργημένα.





Σχήμα 7.3. Αθροιστικές απώλειες με επιφανειακή απορροή του pirimiphos-methyl σε πιλοτικά τεμάχια με διαφορετική κλίση (Κο = ακαλλιέργητα πιλοτικά, Κ= καλλιεργημένα πιλοτικά).



Σχήμα 7.4. Αθροιστικές απώλειες με επιφανειακή απορροή του benalaxyl σε πιλοτικά τεμάχια με διαφορετική κλίση (Κο = ακαλλιέργητα πιλοτικά, Κ= καλλιεργημένα πιλοτικά).

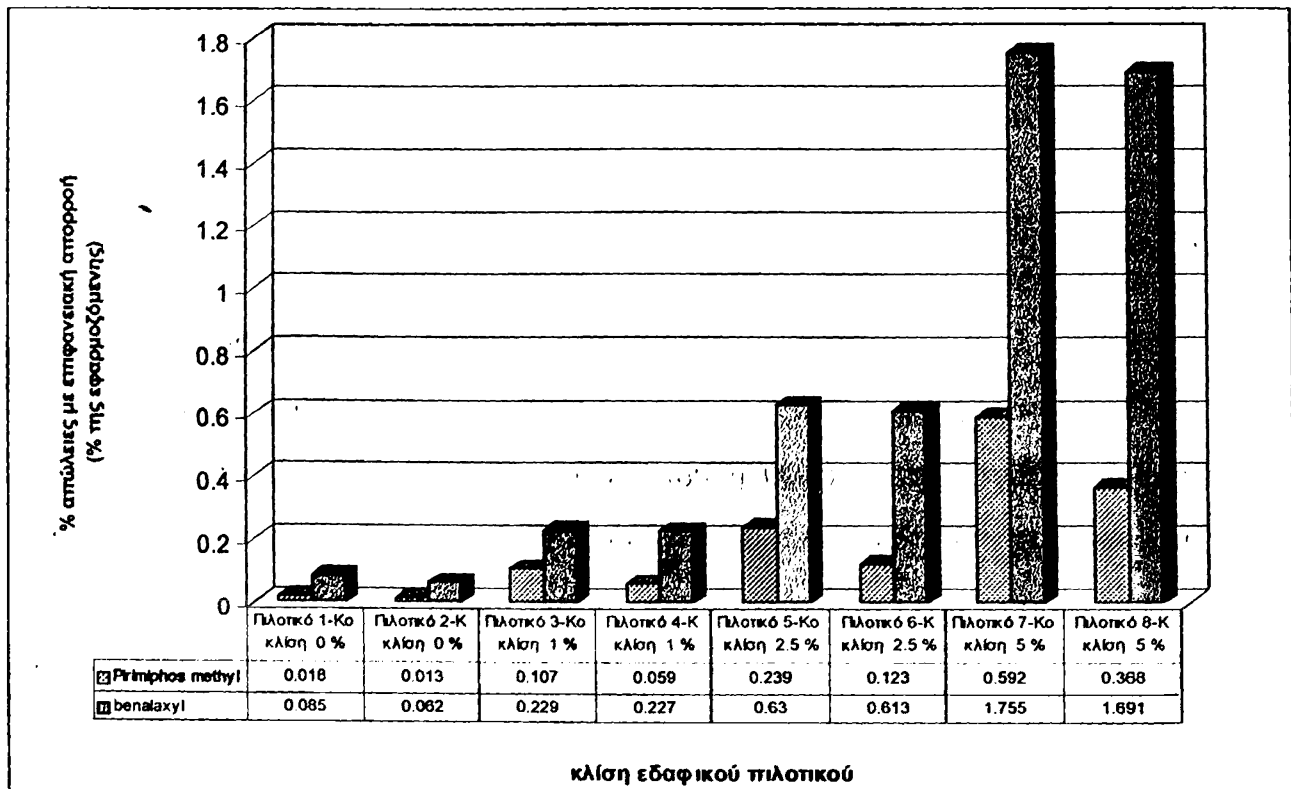
Οι αθροιστικές ποσότητες των συγκεντρώσεων των pirimiphos-methyl και benalaxyl στο συλλεγόμενο νερό απορροής, φανερώνουν μεγάλες διαφορές μεταξύ των καλλιεργημένων και ακαλλιέργητων τεμαχίων μόνο στην περίπτωση του pirimiphos-methyl και όχι για το benalaxyl. Για το pirimiphos-methyl τα αθροιστικά ποσά των συγκεντρώσεων για τα καλλιεργημένα και ακαλλιέργητα πιλοτικά τεμάχια στις διάφορες κλίσεις ήταν 128 και 176 μg (κλίση 0%), 565 και 1.029 μg (κλίση 1%), 1.184 και 2.297 μg (κλίση 2.5%) και 3.531 και 5.688 μg (κλίση 5%). Για το benalaxyl οι αντίστοιχες τιμές των συγκεντρώσεων ήταν 289 και 393 μg (κλίση 0%), 1.049 και 1.059 μg (κλίση 1%), 2.284 και 2.905 μg (κλίση 2.5%) και 7.796 και 8.089 μg (κλίση 5%).

Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των δύο φυτοφαρμάκων στην επιφανειακή απορροή παρατηρήθηκαν για τα εδαφικά τεμάχια με την μεγαλύτερη κλίση (5%) κατά την διάρκεια του πέμπτου συμβάντος επιφανειακής απορροής, στις 21 Νοεμβρίου 1998, φθάνοντας τα 8,4 και 12,3 μg/L για το pirimiphos-methyl και 17,8 και 20,2 μg/L για το benalaxyl, σε καλλιεργημένα και ακαλλιέργητα πιλοτικά τεμάχια, αντίστοιχα.

Στο σχήμα 7.5 δίνονται οι συνολικές απώλειες (%) των δύο φυτοφαρμάκων από τα καλλιεργημένα και ακαλλιέργητα εδαφικά τεμάχια. Τα συνολικά αποτελέσματα που προκύπτουν και σε αυτό το δεύτερο πείραμα πεδίου από την μελέτη της λεκάνης απορροής των πιλοτικών τεμαχίων του πειράματος υπό φυσικές συνθήκες άρδευσης και βροχόπτωσης της καλλιέργειας πατάτας, υποδεικνύουν ότι τελικά υπήρξε μικρή μετακίνηση των εφαρμοζόμενων pirimiphos-methyl και benalaxyl στο νερό επιφανειακής απορροής, όπως συνέβη και στο αντίστοιχο πείραμα με την καλλιέργεια του αραβοσίτου. Οι συνολικές απώλειες του pirimiphos-methyl με αυτό τον τρόπο από καλλιεργημένα και ακαλλιέργητα πιλοτικά τεμάχια με κλίση 5%, υπολογίστηκαν ότι έφθασαν μόνο στο 0,37 και 0,59% των αρχικά εφαρμοζόμενων δραστικών συστατικών των δύο φυτοφαρμάκων αντίστοιχα, ενώ για τα πιλοτικά τεμάχια με κλίση 0% τα αντίστοιχα ποσοστά ήταν 0,013 και 0,018%. Για το benalaxyl οι αντίστοιχες τιμές για τα καλλιεργημένα και ακαλλιέργητα τεμάχια με κλίση 5% ήταν 1,69 και 1,76 %, ενώ για κλίση 0% οι τιμές ήταν 0,062 και 0,085 %. Όπως φαίνεται από το σχήμα 7.5, οι υψηλότερες



ποσοστιαίες απώλειες σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκαν για το benalaxyl σε σύγκριση με το pirimiphos-methyl. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην διαφορετική ικανότητα προσρόφησης τους. Σε προηγούμενη έρευνα που διεξήχθη για το ίδιο έδαφος, σε επιφανειακό στρώμα 0-20 cm, οι τιμές που αναφέρθηκαν τιμές για το  $K_d$  ήταν 274,4 για το pirimiphos-methyl και μόνο 41,5 για το benalaxyl [209].



**Σχήμα 7.5.** Η % υπολογιζόμενη απώλεια των pirimiphos-methyl και benalaxyl με επιφανειακή απορροή σε καλλιεργημένα και ακαλλιεργητά πλοτικά τεμάχια διαφορετικής κλίσεως (Κ= πλοτικό τεμάχιο με καλλιέργεια πατάτας, Κο = πλοτικό τεμάχιο χωρίς καλλιέργεια)

Οι διαφορές επίσης στην διαλυτότητα στο νερό (5 και 37 mg/L για το pirimiphos-methyl και benalaxyl, αντίστοιχα) θα μπορούσαν να εξηγήσουν σε μεγάλο βαθμό τις διαφορές που παρατηρήθηκαν στις απώλειες με επιφανειακή απορροή μεταξύ των δύο μελετούμενων φυτοφαρμάκων. Η μεγαλύτερη σταθερότητα και υπολειμματική ημιπερίοδος ζωής λόγω της χαμηλότερης πτητικότητας του benalaxyl (Πίνακας 7.4) σε σύγκριση με το pirimiphos-methyl,

επιβεβαιώνει επίσης την μεγαλύτερη ποσοστιαία απώλεια που παρατηρήθηκε για αυτή την ένωση σε όλες τις περιπτώσεις και για όλες τις κλίσεις.

**Πίνακας 7.4.** Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των pirimiphos-methyl και benalaxyl

	Pirimiphos-methyl	benalaxyl
-Μοριακό βάρος	305.3	325.4
-Διαλυτότητα στο νερό στους 20 °C (mg/L)	5	37
-Τάση ατμών στους 25 °C (mPa)	15	0.67
-Log Kow	4.2	3.4
-Log Koc	4.14	3.32

Οι μεγάλες διαφορές στις συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του pirimiphos-methyl μεταξύ καλλιεργημένων και ακαλλιέργητων πιλοτικών σε όλα τα συμβάντα επιφανειακής απορροής, οφείλονται επίσης στη μικρή ημιπερίοδο ζωής που παρουσιάζει στην φυλλική επιφάνεια των φυτών της πατάτας (<16 ώρες) [210]. Στα καλλιεργημένα με πατάτα εδαφικά τεμάχια, το pirimiphos-methyl εξατμίζεται ταχέως μετά την εφαρμογή του (οι δύο εφαρμογές των φυτοφαρμάκων πραγματοποιήθηκαν όταν τα φύλλα των φυτών πατάτας είχαν καλύψει μεγάλο ποσοστό της επιφάνειας του εδάφους), ενώ είναι γνωστό ότι μόνο 10% παραμένει στα φυτά μετά από 2-3 ημέρες από την εφαρμογή του.

#### 7.4.2. Παραμονή στο έδαφος

Τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν από την ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων των πιλοτικών τεμαχίων για το pirimiphos-methyl και benalaxyl φαίνονται στα σχήματα 7.6 και 7.7, αντίστοιχα. Κάθε διάγραμμα απεικονίζει τις αλλαγές που παρατηρήθηκαν στις συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας των δύο φυτοφαρμάκων στα ακαλλιέργητα και στα αντίστοιχα καλλιεργημένα με πατάτα πιλοτικά τεμάχια. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε βάθος μέχρι 20 cm και περιλαμβάνουν την χρονική περίοδο

από 1 Οκτωβρίου 1998 έως και 15 Απριλίου 1999, 197 ημέρες συνολικά από την ημερομηνία της πρώτης εφαρμογής των δύο φυτοφαρμάκων στα φυτά της πατάτας.

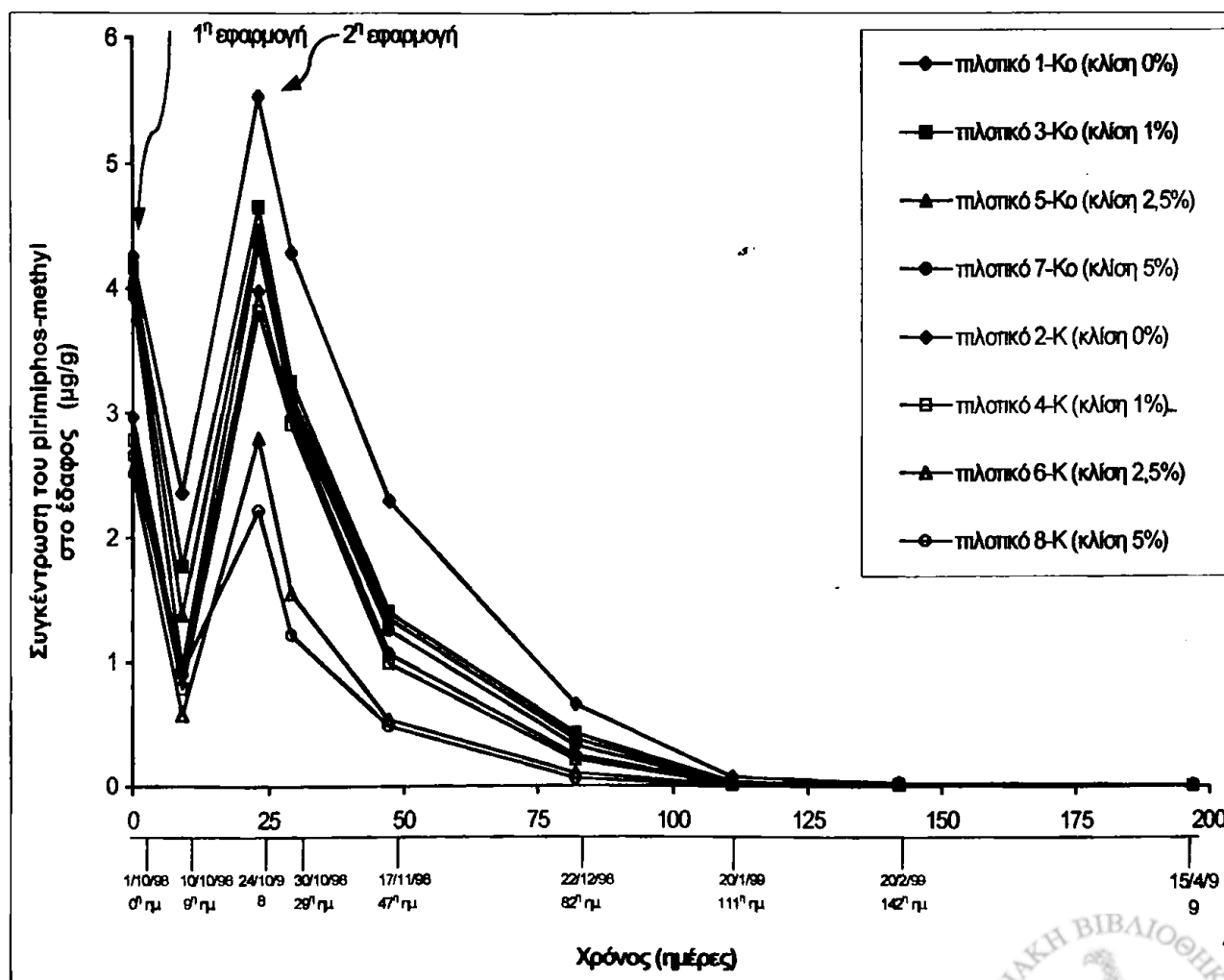
Οι απώλειες των φυτοφαρμάκων στο επιφανειακό στρώμα εδάφους ήταν πάνω από 50% για την περίοδο των 9 και 6 ημερών αντίστοιχα, μετά την πρώτη (1 Οκτωβρίου 1998) και την δεύτερη (24 Οκτωβρίου 1998) εφαρμογή τους. Οι πρώτες τέσσερις σημαντικές βροχοπτώσεις που σημειώθηκαν την περίοδο μεταξύ της πρώτης εφαρμογής των φυτοφαρμάκων και της 17<sup>ης</sup> Νοεμβρίου 1998, ήταν αρκετές για να μειωθούν οι υπολειμματικές συγκεντρώσεις των pirimiphos-methyl και benalaxyl κάτω από το 1 μg/g σε όλα τα πιλοτικά τεμάχια. Ωστόσο, από τις αναλύσεις των εδαφικών δειγμάτων, η παρουσία και των δύο εφαρμοζόμενων φυτοφαρμάκων ήταν εμφανής μέχρι και 197 ημέρες μετά την πρώτη εφαρμογή τους. Οι επόμενες τρεις υψηλές βροχοπτώσεις που ακολούθησαν και έλαβαν χώρα στις 22 Δεκεμβρίου 1998, στις 20 Ιανουαρίου 1999 και στις 20 Φεβρουαρίου 1999 (82, 111 και 142 ημέρες αντίστοιχα από την πρώτη εφαρμογή), φαίνεται να έχουν συμβάλει καθοριστικά στην μείωση των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων μέχρι τα όρια ανίχνευσης τους.

Από την ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα:

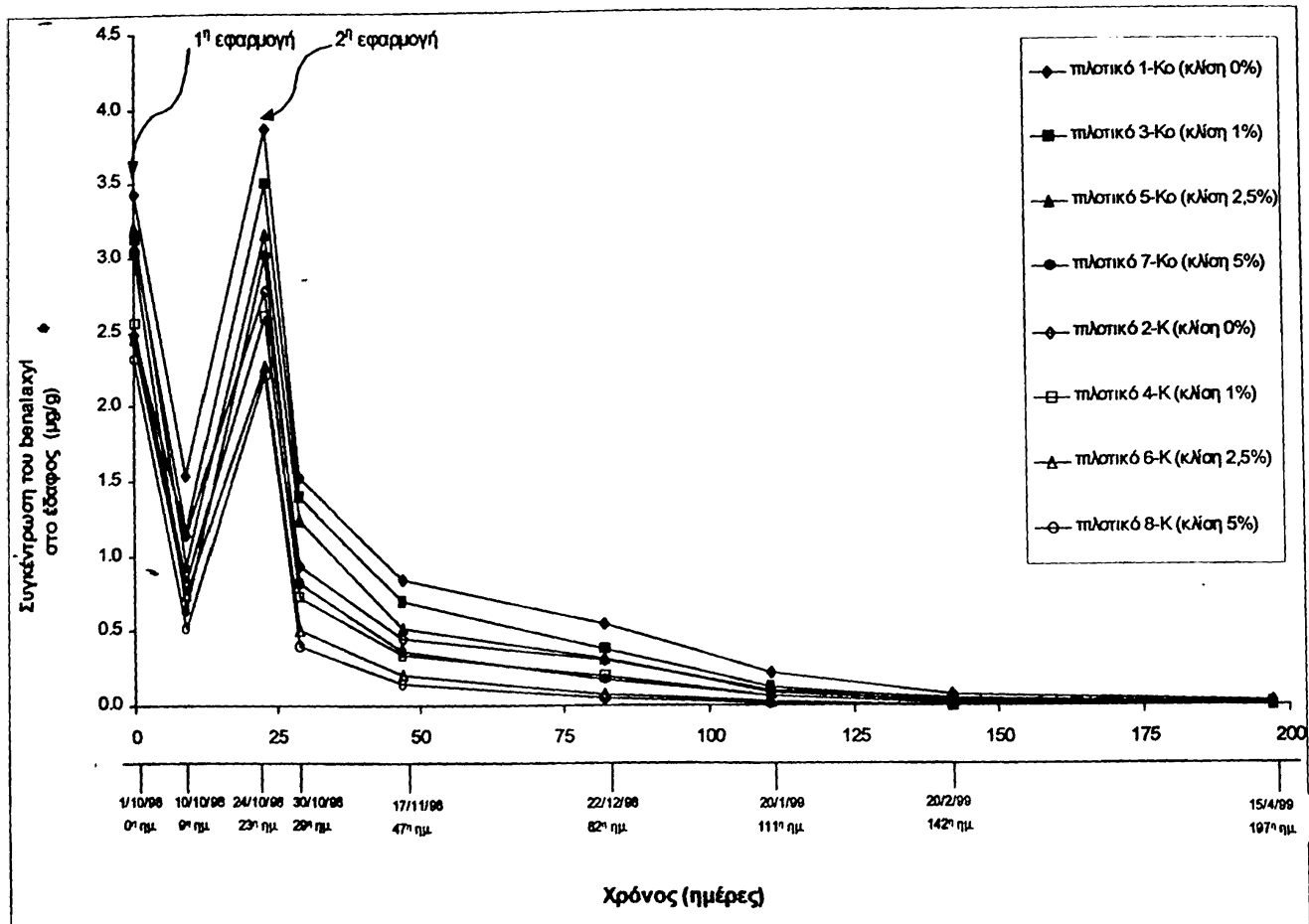
- Υπάρχει μία βαθμιαία μείωση της συγκέντρωσης των δύο φυτοφαρμάκων στο έδαφος σε συνάρτηση του χρόνου, εκτός της δειγματοληψίας που ακολουθεί μετά την δεύτερη εφαρμογή τους στις 24 Οκτωβρίου 1998.
- Ο ρυθμός της μείωσης είναι μεγαλύτερος στα εδαφικά τεμάχια στα οποία πραγματοποιήθηκε καλλιέργεια πατάτας σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ακαλλιέργητα, με τον μεγαλύτερο ρυθμό μείωσης να τον εμφανίζει το pirimiphos-methyl.

Οι ισόθερμες προσρόφησης των pirimiphos-methyl και benalaxyl που ελήφθησαν από το έδαφος των πειραματικών πιλοτικών τεμαχίων στα πλαίσια εργαστηριακού πειράματος με την "άσυνεχη" μέθοδο (batch), ήταν γραμμικές για ένα εύρος μελετούμενων συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων από 0.1-20 mg/L. Οι

κλίσεις της λογαριθμημένης μορφής των εξισώσεων Freundlich των ισοθέρων προσρόφησης ήταν 1.26 για το pirimiphos-methyl και 1.0 για το benalaxyl με συντελεστές συσχέτισης 0.97 και 0.99, αντίστοιχα [209]. Η μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα ήταν για το pirimiphos-methyl: οι τιμές του συντελεστή προσρόφησης  $K_d$  για το pirimiphos-methyl ήταν 274.4 και 41.5 για το benalaxyl. Οι υπολογισθείσες τιμές του συντελεστή  $K_{oc}$  (συντελεστής προσρόφησης κανονικοποιημένος ως προς τον περιεχόμενο οργανικό C του εδάφους) που ελήφθησαν από την λογαριθμημένη μορφή της εξίσωσης του Freundlich,  $\log S = \log K_d + 1/n \log C_e$  (όπου  $S = \text{mg}$  της προσροφούμενης ένωσης ανά Kg εδάφους και  $C_e = \eta$  συγκέντρωση ισοροπίας σε mg της ένωσης/L διαλύματος), ήταν 13.800 για το pirimiphos-methyl και 2.090 για το benalaxyl [209].



Σχήμα 7.8. Συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του pirimiphos-methyl σε καλλιεργημένα (πιλοτικά 2, 4, 6, 8) και ακαλλιέργητα πιλοτικά (1, 3, 5, 7) με διαφορετική κλίση.



Σχήμα 7.7. Συγκεντρώσεις υπολειμματικότητας του benalaxyl σε καλλιεργημένα (πλοτικά 2, 4, 6, 8) και ακαλλιέργητα πλοτικά (1, 3, 5, 7) με διαφορετική κλίση.

Η σταδιακή μείωση των τιμών των συγκεντρώσεων των pirimiphos-methyl και benalaxyl στο έδαφος καθώς και η διαφοροποίηση τους μπορεί να οφείλεται σε πολλούς παράγοντες. Ο πρώτος από αυτούς όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο είναι η φυσική μεταφορά των μορίων των φυτοφαρμάκων στο έδαφος με το νερό των αρδεύσεων και βροχοπτώσεων. Ο δεύτερος σημαντικός παράγοντας είναι η χημική διάσπαση που σχετίζεται με την υδρόλυση των δύο φυτοφαρμάκων και τις αντιδράσεις διάσπασής τους με τα συστατικά του εδάφους. Ένας τρίτος παράγοντας είναι η μικροβιακή αποικοδόμηση τους που λαμβάνει χώρα στο έδαφος από τους διάφορους μικροοργανισμούς που υπάρχουν σε αυτό. Τέλος, ένας τέταρτος μηχανισμός διάσπασης οφείλεται στην φυσική φωτοδιάσπαση των φυτοφαρμάκων στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους. Ειδικά για το pirimiphos-methyl οι απώλειες με εξάτμιση είναι μεγάλες λόγω της υψηλής πτητικότητάς του.



Η βαθμιαία μείωση της υπολειμματικότητας των pirimiphos-methyl και benalaxyl στο έδαφος υπό συνθήκες κανονικής καλλιέργειας σε συνάρτηση με το χρόνο, για μια περίοδο 200 ημερών περίπου περιγράφεται ικανοποιητικά από κινητική πρώτης τάξης,  $C = C_0 \exp(-kt)$  και τα αποτελέσματα δίνονται στον πίνακα 7.5 (α, β). Ο υπολογισμός επίσης του χρόνου ημιπεριόδου ζωής ( $t_{1/2}$ ) βασίστηκε στην σχέση  $t_{1/2} = \ln 2/K$ .

**Πίνακας 7.5.** Εξισώσεις κινητικής πρώτης τάξης της μείωσης των pirimiphos-methyl (α) και benalaxyl (β) στο έδαφος σε πιλοτικά τεμάχια με διαφορετική κλίση και οι υπολογισθείσες τιμές της σταθεράς μείωσης (K), του χρόνου ημίσειας ζωής ( $t_{1/2}$ ) και οι μεταβολές (%) των  $t_{1/2}$  και K.

**(α) pirimiphos-methyl**

Τύπος εδαφικού πιλοτικού	Εξίσωση	R <sup>2</sup>	K	t <sub>1/2</sub> (ημέρ.)	Δt <sub>1/2</sub> (%)	ΔK (%)
Πιλοτ. 1-κλίση 0%	$C=13.477 e^{-0.041 t}$	0,97	0.0410	16.74		
Πιλοτ. 2-κλίση 0%+πατάτα	$C= 8.034 e^{-0.044 t}$	0,95	0.0444	15.61	6,76	7,25
Πιλοτ. 3-κλίση 1%	$C=13.569 e^{-0.051 t}$	0,90	0.0514	13.50		
Πιλοτ. 4-κλίση 1%+πατάτα	$C=14.878 e^{-0.057 t}$	0,98	0.0572	12.10	10,14	11,28
Πιλοτ. 5-κλίση 2.5%	$C=13.565 e^{-0.050 t}$	0,99	0.0498	13.90		
Πιλοτ. 6-κλίση 2.5%+πατάτα	$C= 9.577 e^{-0.060 t}$	0,97	0.0602	11.50	17,28	20,88
Πιλοτ. 7-κλίση 5%	$C=17.782 e^{-0.057 t}$	0,98	0.0568	12.20		
Πιλοτ. 8-κλίση 5%+πατάτα	$C=14.160 e^{-0.076 t}$	0,98	0.0756	9.20	24,87	33,10

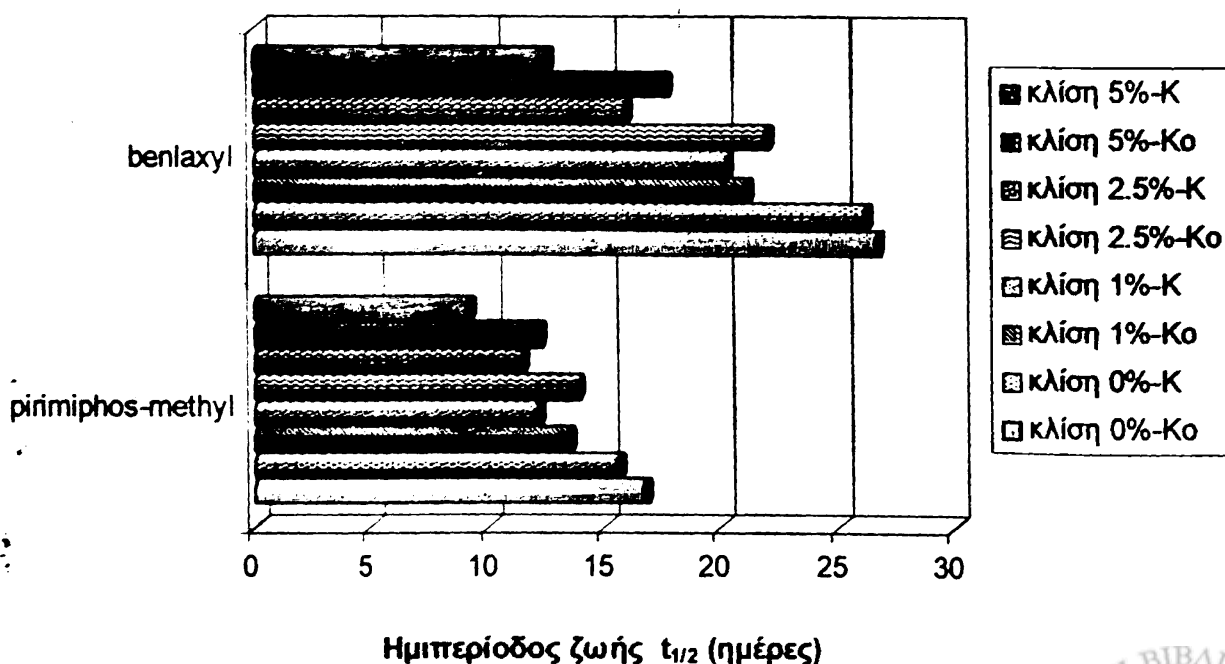
**(b) benalaxyl**

Τύπος εδαφικού πιλοτικού	Εξίσωση	R <sup>2</sup>	K	t <sub>1/2</sub> (ημέρ.)	Δt <sub>1/2</sub> (%)	ΔK (%)
Πιλοτ. 1-κλίση 0%	$C=4.0652 e^{-0.26 t}$	0,96	0.0260	26.7		
Πιλοτ. 2-κλίση 0%+πατάτα	$C=2.4624 e^{-0.0265 t}$	0,95	0.0265	26.2	1,9	1,92
Πιλοτ. 3-κλίση 1%	$C=4.5977 e^{-0.0329 t}$	0,98	0.0329	21.1		
Πιλοτ. 4-κλίση 1%+πατάτα	$C=2.6259 e^{-0.0341 t}$	0,95	0.0341	20.3	3,5	3,65
Πιλοτ. 5-κλίση 2.5%	$C=3.4377 e^{-0.0315 t}$	0,95	0.0315	22.0		
Πιλοτ. 6-κλίση 2.5%+πατάτα	$C=2.7091 e^{-0.0433 t}$	0,95	0.0433	16.0	27,3	37,46
Πιλοτ. 7-κλίση 5%	$C=3.8056 e^{-0.0391 t}$	0,95	0.0391	17.7		
Πιλοτ. 8-κλίση 5%+πατάτα	$C=3.2939 e^{-0.0548 t}$	0,92	0.0548	12.6	28,6	40,15

Από τα παραπάνω αποτελέσματα που αφορούν επεξεργασία των μέσων όρων των τιμών που ελήφθησαν από τα πλοτικά τεμάχια, φαίνεται ότι η καλλιέργεια της πατάτας μείωσε την ημιπερίοδο ζωής των δύο φυτοφαρμάκων σε σχέση με τα αντίστοιχα ακαλλιέργητα τεμάχια, ως εξής: για το pirimiphos-methyl από 16,7 σε 9,2 ημέρες και για το benalaxyl από 26,7 σε 12,6 ημέρες. Από τον ίδιο πίνακα φαίνεται καθαρά επίσης ότι ο ρυθμός διάσπασης και των δύο φυτοφαρμάκων ήταν μεγαλύτερος στα πλοτικά τεμάχια με μεγαλύτερη κλίση.

Παρατηρούμε επίσης ότι για κλίση 0%, η επί τοις εκατό μείωση του χρόνου ημιπεριόδου ζωής ( $\Delta t_{1/2}$ ) μεταξύ ακαλλιέργητων και καλλιεργημένων πλοτικών ήταν : για το pirimiphos-methyl 6,76 % και για το benalaxyl 1,9 %, ενώ για κλίση 5% οι αντίστοιχες τιμές ήταν 24,9 % για το pirimiphos-methyl και 28,6 % για το benalaxyl.

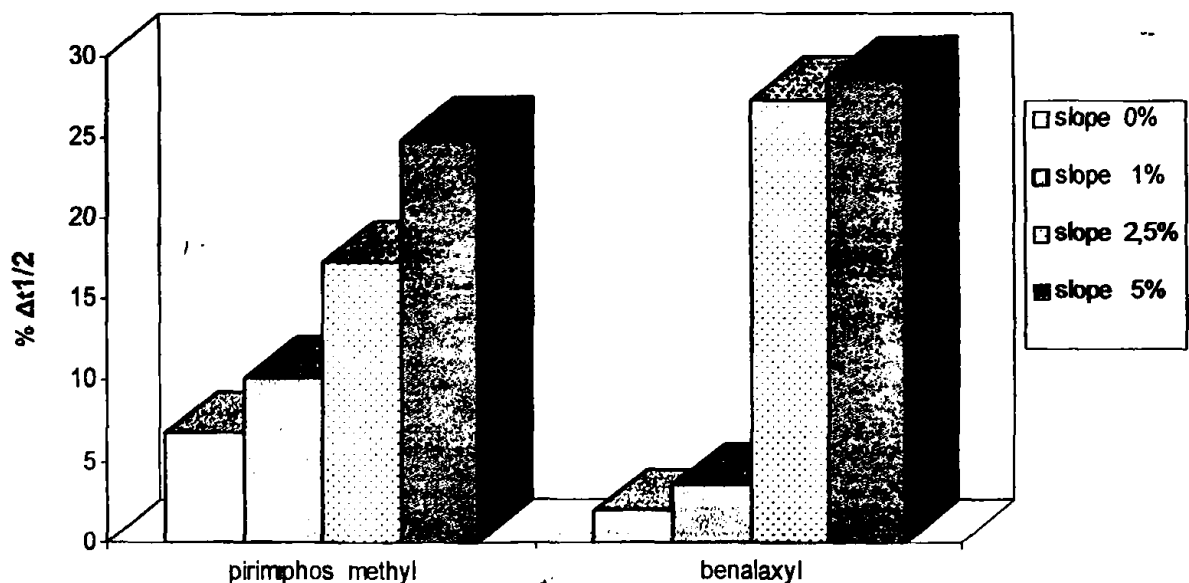
Στο σχήμα 7.8 δίδεται γραφικά η ημιπερίοδος ζωής των pirimiphos-methyl και benalaxyl όπως υπολογίστηκε στις διάφορες κλίσεις των καλλιεργημένων και ακαλλιέργητων πλοτικών τεμαχίων.



**Σχήμα 7.8.** Η μεταβολή της ημιπεριόδου ζωής των pirimiphos-methyl και benalaxyl με την αύξηση της κλίσης στα πλοτικά τεμάχια σε διάφορες κλίσεις (K<sub>0</sub> = πλοτικό χωρίς καλλιέργεια, K = πλοτικό με καλλιέργεια πατάτας)

Τις μεγαλύτερες τιμές παρουσίασε το benalaxyl για όλες τις κλίσεις τόσο στα καλλιεργημένα όσο και στα ακαλλιέργητα τεμάχια, ενώ σημαντική ήταν η μείωση της ημιπεριόδου ζωής και των δύο φυτοφαρμάκων με την αύξηση της κλίσης από 0 σε 5 %. Αυτή η μείωση ήταν μεγαλύτερη στα καλλιεργημένα με πατάτα πιλοτικά τεμάχια σε σχέση με τα αντίστοιχα ακαλλιέργητα.

Τέλος στο σχήμα 7.9 δίνεται επίσης παραστατικά και η επίδραση της κλίσης των εδαφικών τεμαχίων στην μεταβολή (%) της ημιπεριόδου ζωής (διάσπασης και μεταφοράς) των υπολειμμάτων των δύο φυτοφαρμάκων μεταξύ καλλιεργημένων και των αντίστοιχων ακαλλιέργητων πιλοτικών.



Σχήμα 7.9. Η μεταβολή του ποσοστού μείωσης του χρόνου ημίσειας ζωής των pirimiphos-methyl και benalaxyl μεταξύ καλλιεργημένων και ακαλλιέργητων πιλοτικών τεμαχίων με την αύξηση της εδαφικής κλίσης.

Το benalaxyl είναι η ένωση με την μεγαλύτερη υδατοδιαλυτότητα και παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ποσοτική μείωση στις τιμές της ημιπεριόδου ζωής στο έδαφος σε σύγκριση με το pirimiphos-methyl το οποίο φαίνεται να έχει μικρή ικανότητα μετακίνησης, εξαιτίας της μικρής υδατοδιαλυτότητας του (5 mg/L). Αυτή η μεταβολή ήταν αρκετά μεγαλύτερη για τα πιλοτικά τεμάχια με τις μεγαλύτερες κλίσεις (2,5-5%) του πειράματος, ενώ το pirimiphos-methyl παρουσίασε ομοιόμορφη διαφοροποίηση στις τιμές του  $\Delta t_{1/2}$  ανάλογα με την κλίση.



Επιπλέον, η υψηλή υδατοδιαλυτότητα του διασυστηματικού benalaxyl συμβάλλει γρήγορα στην ταχεία εξαφάνιση των υπολειμμάτων του από τα πιλοτικά τεμάχια με μεγάλη κλίση, λόγω της μεγάλης επιφανειακής απορροής και της διάβρωσης του επιφανειακού εδάφους.

## 7.5. Συμπεράσματα

Η κλίση της επιφάνειας του εδάφους, η υδατοδιαλυτότητα των ενώσεων και η διαφορετική προσροφητική ικανότητά τους είναι οι κυριότεροι παράμετροι που επηρέασαν την μετακίνηση των μελετούμενων υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων pirimiphos-methyl και benalaxyl, μέσω του επιφανειακού νερού σε εδαφικά-υδατικά συστήματα. Μεγάλη διαφορά παρατηρήθηκε στα επίπεδα των συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων (μεγαλύτερη για το pirimiphos-methyl) μεταξύ των διαφόρων κλίσεων τόσο στα ακαλλιέργητα όσο και στα καλλιεργημένα πιλοτικά τεμάχια για τα ίδια συμβάντα επιφανειακής απορροής.

Οι υπολογιζόμενες αθροιστικές απώλειες με επιφανειακή απορροή από ακαλλιέργητα και καλλιεργημένα με πατάτα πειραματικά τεμάχια αποδεικνύουν την επίδραση της εδαφικής κλίσης στις ποσότητες των συγκεντρώσεων των δύο φυτοφαρμάκων με επιφανειακή απορροή. Για το σημαντικότερο συμβάν επιφανειακής απορροής την 51<sup>η</sup> ημέρα από την εφαρμογή τους, οι συγκεντρώσεις του pirimiphos-methyl σε ακαλλιέργητα τεμάχια κυμάνθηκαν από 1,6-12,3 μg/l για 0 και 5 % κλίση αντίστοιχα, ενώ για τα καλλιεργημένα τεμάχια οι αντίστοιχες τιμές των συγκεντρώσεων ήταν 1,3 και 8,4 μg/L. Για το benalaxyl, οι αντίστοιχες τιμές για 0 και 5 % κλίση ήταν 3,4 και 20,2 μg/L (ακαλλιέργητα τεμάχια) και 2,5 και 17,8 μg/L (καλλιεργημένα τεμάχια).

Τα συνολικά αποτελέσματα κάτω από φυσικές συνθήκες άρδευσης και βροχόπτωσης έδειξαν ότι η συνολική μετακίνηση των μελετούμενων φυτοφαρμάκων με επιφανειακή απορροή ήταν πολύ μικρή σε σχέση με την αρχικά εφαρμοζόμενη ποσότητα. Την μεγαλύτερη ποσοστιαία απώλεια την παρουσίασε το benalaxyl (1,69 και 1,75 % σε καλλιεργημένα και ακαλλιέργητα τεμάχια με κλίση 5 %, αντίστοιχα).

Η βαθμιαία μείωση της υπολειμματικότητας των pirimiphos-methyl και benalaxyl στο έδαφος υπό συνθήκες αγρού σε συνάρτηση με τον χρόνο για μία περίοδο 200 ημερών περίπου, περιγράφεται ικανοποιητικά από κινητική εξίσωση πρώτης τάξης,  $C=C_0 \exp(-Kt)$ .

Η ποσοτική ανάλυση του ρυθμού μείωσης των υπολειμμάτων στα εδαφικά πιλοτικά τεμάχια απέδειξε ότι η καλλιέργεια πατάτας μείωσε την ημιπερίοδο ζωής των δύο φυτοφαρμάκων συγκρινόμενη με τα πιλοτικά αναφοράς, ως εξής:

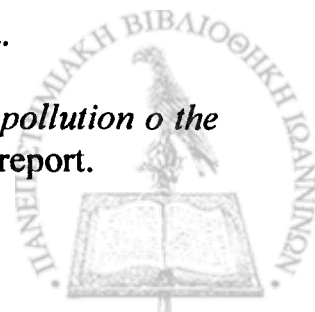
-για το pirimiphos-methyl από 16,7 σε 9,2 ημέρες

-για το benalaxyl από 26,7 σε 12,6 ημέρες.



**Βιβλιογραφικές αναφορές**

1. Croll B.T., (1991), *J.Inst.Wat.Envir.Mangt.*, 5, 389-95.
2. Friesel P., Milde G., Stock R., and Ahlsdorf B., (1986), *Proc.13<sup>th</sup> Congr. International Soil Sci.Soc.*, Hamburg, pp.856-871.
3. Carey A., Gowen A., Tai H., Mitchell W., and Wiersma G., (1979), *Pesticides Monitoring Journal*, Vol.12, No 4, 209-226.
4. Neidert E., Trotman R.B., Saschenbrecker P.W., (1994), *AOAC International*, Vol: 77, No 1, 18-33.
5. Fytianos K., Konstantinou J., Kalaitzis J., Albanis T., (1988), *Bull. Env. Contam. Toxicol.*, 61, 684-689.
6. Singh S.B., Yaduraju N.T., Kulshrestha G., (1997), *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 59, 216-221.
7. Gonzales E.F., Cano C.M., Vidal M.J., and Galera M.M., (1997), *AOAC International*, Vol.80, No. 5, 1091-1097.
8. Huskes R., and Levsen K., (1997), *Chemosphere*, Vol. 35, No. 12, 3013-3024.
9. Goutner V., Charalambidou I., Albanis T.A., (1996), *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 58, 61-66.
10. Albanis T.A., Hela D.G., and Hatzilakos D., (1995), *Chemosphere*, Vol. 31, Nos.11/12, 4341-4349.
11. Lehotay S.J., Harman-Fetcho J.A., and McConnell L.L., (1998), *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 37, Nos. 1-2, 32-44.
12. Carson R., (1962), "Silent Sprin", Houghton Mifflin, Cambridge.
13. Αλπάρης Τ.Α., (1997), "Φυτοφάρμακα - Χρήση, Επιπτώσεις και Νομοθεσία", Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
14. Δημόπουλος Β., (1998), "Φυτοπροστατευτικά προϊόντα", Αθήνα.
15. Albanis T.A., and Galassi S., (1995), in *Assesment of the state of pollution o the Mediterranean sea by herbicides and proposed measures*, UNEP report.



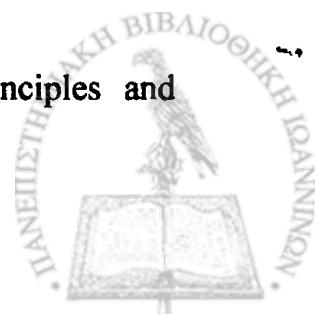
16. Χριστοδουλάκης Π., (1998), “Φυτοφάρμακα-Περιβάλλον”, Πρακτικά 2<sup>ης</sup> Πανελλήνιας Συνάντησης Φυτοπροστασίας, Λάρισα.
17. Sherma J., (1993). *Anal. Chem.*, 65, 40R-54R.
18. Albanis T.A., and Hela D.G., (1994), WWF Report, project 9 Z0510/01, Ioannina.
19. Κωνσταντινίδου Στ., (1998), “Συμπεριφορά των μυκητοκτόνων στο περιβάλλον”, Πρακτικά 2<sup>ης</sup> Πανελλήνιας Συνάντησης Φυτοπροστασίας, Λάρισα.
20. Saethre M.G., Orpen H.M., Hofsvang T., (1999), *Crop protection*, 18, 207-215.
21. Αλμπάνης Τ.Α., (1999), “Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας περιβάλλοντος”, Ιωάννινα.
22. Lykken L., (1974), “Encyclopedia of Industrial Chem. Analysis”, Interscience, Vol. 19, p.p. 578, ed. F.D. Snell, L.S. Etre, N.York.
23. Masserman M., Tomatis L., Wassermann D., (1974), “Organochlorine compounds in the General Population of the seventies and some of their biological effects”, IUPAC-Pesticite Chem-3, Helsinki.
24. Καρακουλάκης Γ.Δ., (1983), “Όξεία και χρόνια Δηλητηρίαση από Παρασιτοκτόνα Φάρμακα”, Θεσσαλονίκη.
25. Ελευθεροχωρινός Η.Γ., (1996), “Ζιζανιολογία”, Αθήνα.
26. McEwen F.L., and Stephenson G.R., (1979), “The use and significance of pesticides in the environment”, Wiley Eds., USA.
27. Solomon K.R., Baker D.B., Richards R.P., Dixon K.R., Klaine S.J., La Point T.W., Kendall R.J., Weisskopf C.P., Giddings J.M., Giesy J.P., Hall L.W., and Williams W.M., (1996), *Environ. Toxicol. Chemistry*, 15, 31-76.
28. Hedin P.A., (1982), *J. Agr. Food Chem.*, Vol. 30, No 2, 201.
29. Buttle J.M., (1990), *J. Environ. Qual.*, 19, 531-538.
30. Spillner C.J., Thomas V.M., Takahashi H., (1983), “In ACS Symposium series” (R.L. Swann and Eschenroeder eds.), 225, 231-247.



31. Γιαννοπολίτης Κ.Ν., Πασπάτης Ε.Α. και Βυζαντινόπουλος Σ., (1985), “Οδηγός αντιμετώπισης ζιζανίων : Συστάσεις για την χρήση ζιζανιοκτόνων”, Ελληνική Ζιζανιολογική Εταιρεία, Αθήνα.
32. Holden L.R., Graham L.A., Whitmore R.W., Alexander J.W., Pratt R.W., Liddle S.K., and Piper L., (1992), *Environ. Sci. Technol.*, 26, 935-943.
33. Magnus F., (1994), *Toxic substances in the environment*, Eiley, New York, 254.
34. Αλμπάνης Τ.Α., (1987), “Μελέτη της υδρόλυσης, της προσρόφησης και της διάσπασης των φυτοφαρμάκων methyl parathion, lindane και atrazine σε φυσικά υποστρώματα”, Διδακτορική διατριβή, Ιωάννινα.
35. Oliver G.R., McKellar R.L., Woodburn K.B., Eger J.E., McGee G.G., and Ordiway T.R., (1987), “Field Dissipation and Leaching Study for Chlorpyrifos in Florida Citrus”, Rep. GH-C 1870, Dow Chemical USA., Midland, Michigan.
36. Baker J.L., Johnson H.P., and Laflen J.M., (1976), “Effect of Tillage Systems on Runoff Losses of Pesticides : A Simulated Rainfall Study”, Iowa State Water Resour. Res. Inst. Rep. ISWRRI-71, Iowa State University, Ames, Iowa.
37. Wauchope R.D., (1978), *J. Environ. Qual.*, 7, 459.
38. Repetto R.G., Martinez D., and Repetto M., (1994). *Vet. Human Toxicol.*, Vol. 36, No.3, 202-204.
39. Macalady D.L., and Wolfe N.L., (1985), *J. Agric. Food Chem.*, 33, 167.
40. Chapman R.A., and Harris C.R., (1984), *J. Environ. Sci. Health*, B19, 397.
41. Skujins J., (1976), *CRC Crit. Rev. Microbiol.*, 6, 383.
42. Racke K.D., and Coats J.R., (1990), “Enhanced Biodegradation of Pesticides in the Environment”, ACS Symposium Series 426, American Chemical Society Washington, D.C.
43. Reinert K.H., and Rogers J.H., (1987), *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 98, 61-98.
44. Schottler S.P., Eisenreich S.J., and Capet P.D., (1994), *Environ. Sci. Technol.*, Vol.28, No.6, 1079-1089.
45. Brambilla A., Rindone B., Polesello S., Galassi S., Balestrini R., (1993), *Sci. Total Environ.*, 132, 339-348.



46. Readman J.W., Albanis T.A., Barcelo D., Galassi S., Tronczynski J., and Gabriellides G.P., (1993), *Marine pollution*, 26, 613-619.
47. House W.A., Leach D., Long j.l.a., Cranwell P., Smith C., Bharwaj L., Meharg A., Ryland G., Orr D.O., Wright J., (1997), *Sci. Total Environ.*, 194/195, 357-371.
48. Barcelo D., Chiron S., Fernadez-Alba A., Valverde A., and Alpenduranda M.F., (1996), "In ACS Symposium series" No 630 (M.T. Meyer and E.M. Thurman Eds.), 237-253.
49. Domagalski J., (1996), "Pesticides and pesticide degradation products in stormwater runoff : Sacramento river basin", California.
50. Senseman S.A., Lavy T.L., Mattice J.B., Gbur E.E., and Skulman B.W., (1997), *Environ. Sci. Technol.*, 31, 395-401.
51. Albanis T.A., Hela D.G., Sakellarides T.M., Konstantino I.K., (1998), *J. of Chromatogr.*, 823, 59-71.
52. Braun H.E., and Frank R., (1980), *Sci. Tot. Environ.*, 15,169.
53. Richards P.R., Kramer J.W., Baker D.B., Kreiger K.A., (1987), *Nature*, 327, 129-131.
54. Albanis T.A., Danis T.G., and Hela D.G., (1995), *Sci. Total Environ.*, 156, 11-22.
55. Fielding M., Barcelo D., Helweg A., Galassi S., Torstenson L., Van Zoonen P., Walter R., and Angeletti G., (1992), "Pesticides in ground and drinking water" (water pollution research report, 27), Commission of the European communities, Brussels, 1-136.
56. RCS-The Agrochemichals Handbook, (1987), Second Edition, Royal Society of Chemistry, Nottingham, England.
57. Noble A., (1993), *Journal of chromatography*, 642, 3-14.
58. Gpeen M.B., Hartley G.S., and West T.F., (1987), "Chemicals for crop improvement and pest management", Third edition, 237-240.
59. Klingman G.C., and Ashton E.M., (1982), "Weed Science:Principles and Practices", 2<sup>nd</sup> Ed. John Wiley and Sons, Inc. New York.



60. Funari E., Barbieri L., Bottoni P., Del Carlo G., Forti S., (1998), *Chemosphere*, 36, 8, 1759-1773.
61. Tiedje J.M., Hagedorn M.L., (1975), *J. Agric. Food Chem.*, 23, 77-81.
62. Kearney P.C., Nash R.G., Helling C.S., (1985), Pesticide degradation properties, Proceeding of the national Worksop on pesticides waste disposal, Denver, CO, EPA/600/9-85/030, 35-42.
63. Khakurul B.R., Robert P.G., and Koskinen W.C., (1994), *Soil Use and Management*, 10, 158-164.
64. Alhajjar B.J., Simsiman G.V., and Chestres G., (1990), *Wat. Sci. Tech.*, 22, 6, 87-94.
65. Bowman B.T., (1990), *Envir. Toxicology and chemistry*, 19, 453-461.
66. Liu D., Maguire R.J., Racepavicius G.J., Aoyoma I., AND Okamara H., (1995), *Environ.Toxicol.Water Qual.*, 10, 249-258.
67. Southwiick L.M., Willis G.H., Bengston R.L., and Lormand T.J. (1990), *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 45, 113-119.
68. Huang L.Q. and Frink G.R., (1989), *Bull. Environ. Contam. Tocic.*, 43, 159.
69. Tal A., Rabin B., Katan J., and Aharonson N., (1990), *J. Agric Food Chem.*, 38, 1100-1105.
70. Obrigawitch T., Wilson R.G., Martin A.R., and Roeth F.W., (1982), *Weed Sci.*, 30, 175-181.
71. Green M.B., Hartley G.S., and West T.F., (1987), "Chemicals for crop improvement and pest management", Third edition, 241-243, Oxford.
72. Baker J.M., Koskinen W.C., and Dowdy R.I., (1996), *Qual.*, 25, 169-177.
73. Noel D.G., Javas D.S., and Demianyk C.J., (1997), *Journal stored Prod. Res.*, Vol.33, No 2, 125-135.
74. Aguera A., Tejedor A., Diedra L., Alba a.f., (1999), *Catalysis Today*, 54, 353-367.
75. Davies P. E., (1988), *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 40, 405.

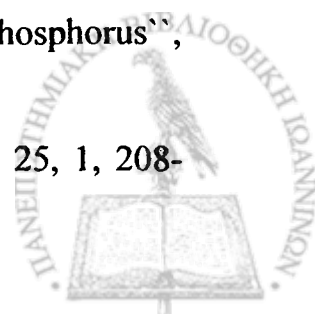


76. Caux P.Y., Kent R.A., Fan G.T., and Stephenson G.L., (1996), *Environmentall Science and Technology*, 26(1), 45-93.
77. Penuela G.A., Barcelo D., (1998), *Journal of Chromatography A.*, 823, 81-90.
78. Font G., Manes J., Molto J.C., and Pico Y., (1993), *Journal of chromatography*, 642, 135-161.
79. Kocourek V., Hajslova J., Holadova K., Poustka J., (1998), *Journal of Chromatography A*, 800, 297-304.
80. Amman D.B., (1978), *J.Assoc. Off. Anal. Chem.*, 59, 859.
81. Hargrove H.S., and Merkle M.G., (1971), *Weed Science*, 19.
82. Ballee D.L., Duane W.C., Stallard D.E., and Wolfe A.L., (1976), *Anal. Methods Pestic. And Plant Growth Regul.*, 8, 269-274.
83. Zakitis L.H., and McCray E.M., (1982), *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 28(3), 334-340.
84. Tomkins D.F., (1985), *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 68(3), 573-575.
85. Conkin P.A., (1978), *Anal. Methods Pestic. Plant Growth Regul.*, 10, 255-259.
86. Gale G.T., and Hofberg A.H., (1985), *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 68, 570-572.
87. Vidal A., Dinya Z., Mogyorodi JR., Mogyorodi F., (1999), *Applied Catalysis B: Environmentall* , 21, 259-267.
88. Yuen S.H., (1978), *Anal. Methods Pestic. Plant Growth Regul.*, 8, 185-206.
89. Sanchez-Brunete C., Martinez L., and Tadeo J.L., (1994), *J. of Agric. Food Chem.*, 42, 2210-2214.
90. Leoni V., Creminisi C., Casuccio A., and Guillotti A., (1991), *Pestic.Sci.*, 31, 209-208.
91. Clark L., Gomme J., and Henningw S., (1991), *Pestic. Sci.*, 32,15-33.
92. Lee H.B., and Chau A.S., (1983), *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 66, 651-658.
93. Miles C.J., and Zhoy M., (1990), *J. of Agric. Food Chem.*, 38, 986-989.

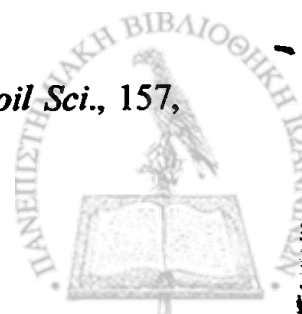




94. Cessna A.J., Grover R., Kerr L.A., and Aldred M.L., (1985), *J. of Agric. Food Chem.*, 33, 504-507.
95. Cliath M.M., Spencer W.F., Farmer W.J., Shoup T.D., and Crover R., (1980), *J. of Agric. Food Chem.*, 28, 610-613.
96. Koskinen W.C., Jarvis J.L., Dowdy D.L., and Buhler D.D., (1991), *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 561-562.
97. Carey A.E., Gowen J.A., Tai H., Mitchell W.G., and Wiersma G.B., (1979), *Pestic. Mont. Journal*, 12(4), 209.
98. Carey A.E., Wiersma G.B., Tai H., and Mitchell W.G., (1970), *Pestic. Mont. Journal*, 6(4), 369-376.
99. Marucchini C., Scarponi L., and Perucci P., (1988), *Agrochimica*, 32, 536-540.
100. Barselo D., (1993), *J. Chromatogr.*, 643, 117.
101. Scott R.P.W., (1996), *Chromatographic Detectors, Design, Function AND Operation*, *Chromatographic Science Series*, 73, Marcel Dekker Inc.
102. Harris J.C., (1981), Rate of hydrolysis, in "Handbook of Chemical Property Estimation Methods", *Environmental Behavior of Organic Compounds*. Lyman W.J., Reehl W.F. and Rosenblatt D.H., Eds. McGraw-Hill, New York.
103. Mill T., Mabey W., (1988), Hydrolysis of organic chemicals, in "The Handbook of Environmental Chemistry", Volume 2D: Reaction and Processes", Hutzinger O., Eds., Springer-Verlag, New York.
104. Larson R.A., Weber E.J., (1994), "Reaction Mechanisms in Environmental Chemistry", CRC Press, Inc., U.S.A.
105. Streitwieser A., (1962), "Solvolytic Displacement Reactions", McGraw-Hill, New York.
106. Hudson R.F., (1965), "Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry", Academic Press, New York.
107. Kirby A.J., Warren S.G., (1967), "The Organic Chemistry of Phosphorus", Elsevier Publishing Company, New York.
108. Szalkowski M.B., Stallard D.E., (1977), *J. Agric. Food Chem.*, 25, 1, 208-210.



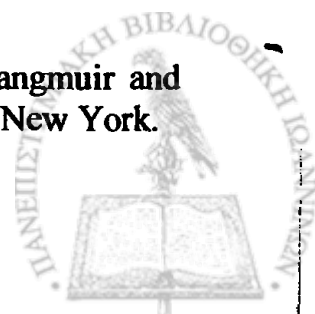
109. Vogel A.I., (1961), "Quantitative Inorganic Analysis", Longman, Eds., 3<sup>rd</sup> edition.
110. Giles C.M., McEwan T.H. and Nakhwa S.M., (1960), *J. Chem. Soc.*, 3973.
111. Bailey G.W. and White J.L., (1970), *Residue Rev.*, 32, 29.
112. Groupe de travail, (1977) : "Evolution des herbicides dans le sols", "les herbicides et le sol", ACTA-COLUMA, Paris.
113. Weber J.W. and Weed S.B., (1968), *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32, 485.
114. Brindley G.W., (1965), *Clay minerals*, 6, 91.
115. Getzin L.W. and Rosefield I., (1968), *J. Agr. Food Chem.*, 16, 598.
116. Higgins I.J. and Burns R.G., (1975), "The Chemistry and Microbiology of pollution", Academic Press Inc., London.
117. Bodenheimer W. and Heller L., (1968), *Israel J. Chem.*, 6, 307.
118. McAtte J.L., (1962), *Clays and Clay Minerals*, 10, 153.
119. Kinter E.B. and Diamond S., (1963), *Clays and Clay Minerals*, 10, 147.
120. Black J.L. and VanWinkle M., (1961), *J. Chem. Eng. Data*, 6, 557.
121. Greenland P.J., (1965), *Soil Fertilizer*, 28, 415.
122. Hadzi D., Klofutar C. and Oblak S., (1968), *J. Chem. Soc. A.*, 1968, 905.
123. Basolo F. and Johnson R.C., (1964), *Coordination Chemistry : The Chem. of metal complexes*, Benjamin, New York.
124. Dowdy R.H. and Mortland M.M., (1968), *Soil Science*, 105, 36.
125. Crisanto T., Sanchez-Camazano M., Arienzo M. and Sanchez-Martin M.J., (1995), *Sci. Total Environ.*, 166, 69-76.
126. Weber J.B. and Peter C.J., (1982), *Weed Science*, 30, 14-20.
127. Senesi N., Brunetti G., Cava P.L.A. and Miano T.M., (1994), *Soil Sci.*, 157, 176-184.



128. Hassett J.J. and Banwart W.L., (1989), in "Reactions and movement of organic chemicals in soils", SSSA special publication, No 22, American Society of Agronomy, USA.
129. Hamaker J.W. and Thompson J.M., (1972), In C.A.I. Goring and Hamaker J.W. (ed.), "Organic chemical in the soil environment", Vol. I., Marcel Dekker, Inc., New York.
130. Singh R., Gerritse R.G. and Aylmore L.A.G., (1990), *Aust. J. Soil Res.*, 28, 227-243.
131. Ekler Z., (1988), *Pestic. Sci.*, 22, 1845-1857.
132. Sanchez-Martin M.J. and Sanchez-Camazano M., (1984), *J. Agric. Food Chem.*, 32, 720.
133. Chiou C.T., Malcolm R.L., Brinton T.I. and Kile D.E., (1986), *Environ. Sci. Technol.*, 20, 502-508.
134. Terce M. and Picot C., (1983), *Agronomie*, 3(9), 883.
135. Russel J.D., Cruz M.I. and White J.L., (1968), *J. Agr. Food Chem.*, 16, 21.
136. Wais A., Burauel P., de Graaf A.A., Haider K. and Fuhr F., (1996), *J. Environ. Sci. Health*, B31(1), 1.
137. Fripiat J.J., (1965), "Surface chemistry and soil science", E.G. Hallsworth and Grawford (eds.), *Exp. pedology*, p. 3, London, Butterworths.
138. Bowman B.T. and Sans W.W., (1977), *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 42, 514.
139. Wear J.I. and White J.L., (1951), *Soil Science*, 71, 1.
140. Lambert S.M., (1968), *J. Agr. Food Chem.*, 16, 340.
141. Felsot A. and Dahm P.A., (1979), *J. Agr. Food Chem.*, 27(3), 557.
142. Briggs G.G., (1969), *Nature*, 223, 1288.
143. Hance R.J., (1969), *J. Agr. Food Chem.*, 17(3), 667.
144. Grim R.E., (1968), "Clay mineralogy", McGraw-Hill, New York.
145. Grim R.E., (1953), "Clay mineralogy", McGraw-Hill, New York.



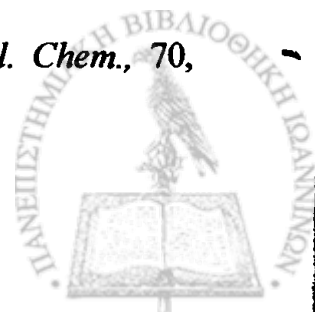
146. Talbert R.E. and Fletchall O.H., (1965), *Weeds*, 13, 46.
147. Karickhoff S.W., (1981), *Chemosphere*, 10(8), 833.
148. Carringer R.D., Weber J.B. and Monaco T.J., (1975), *J. Agr. Food Chem.*, 23(3), 568.
149. Moreale A. and VanBlabel R., (1981), *Revue Agric.*, 34(4), 939.
150. Gerstl Z. and Mingelgrin U., (1984), *J. Environ. Sci. Health*, B19(3), 297.
151. Hance R.J., (1965), *Weed Res.*, 5, 108.
152. Philen O.D., (1968), *Abstr. Amer. Soc. Agron.*, 150.
153. Goring C.A., (1962), *Adv. Pest. Control Research*, 5, 47.
154. Ward T.M. and Weber J.B., (1968), *J. Agr. Food Chem.*, 16(6), 959.
155. Frissel M.J. and Bolt G.H., (1962), *Soil Science*, 94, 284.
156. Bailey G.W., White J.L. and Rothberg T., (1968), *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32, 222.
157. Weber J.B., (1966), *Amer. Mineral*, 51, 1657.
158. Harris C.I. and Warren G.F., (1964), *Weeds*, 12, 120.
159. Fripiat J.J., (1968), *Soil Science*, 1, 679.
160. Fripiat J.J., (1963), *Clays and Clay minerals*, 12, 327.
161. Calvet R., (1963), *Ann. Agron.*, 14, 31.
162. Farmer V.C. and Mortland M.M., (1986), *J. Chem. Soc. A.*, 344.
163. Σδούκος Α. και Πομόνης Φ., (1983), "Χημικές Διεργασίες της Χημικής Τεχνολογίας", Ιωάννινα.
164. Kipling J.J., (1965), "Adsorption from solutions of non-electrolytes", Academic Press, London.
165. Brunauer S., Copeland L.E. and Kantro D.L., (1967), "The Langmuir and BET theories" in the "The solid-gas interface", E.A. Flood, eds., New York.



166. Πολυζόπουλος Α.Π., (1976), "Εδαφολογία", εκδ. Αφ. Σακκούλα, 3, Θεσσαλονίκη.
167. Edwards, C.A., (1973), "Persistent Pesticides in the Environment", 2<sup>nd</sup> ed., CRC Press, Cleveland, Ohio.
168. Henin S., (1960), "Le profil cultural, principes de physique du sol", S.E.T.A., Paris.
169. Philen O.C., Weed S.B. and Weber J.B., (1970), *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 34, 527.
170. Burns R.B., (1975), "Factors affecting pesticide loss from soil", in *Soil Biochemistry* eds A.E. Paul., A. D. McLaren, Vol. 4, Marcel Dekker, N.York.
171. Calvet R, Terce M. and Arvieu J.C., (1980), *Ann. Agron.*, 31.
172. Mörtland M.M., Farmer V.C. and Russel J.D., (1969), *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 33, 818.
173. Hamaker J.W., Goring C.A.I. and Youngson C.R., (1966), *Adv. Chem. J.*, 60, 23.
174. Urano K. and Morata C., (1985), *Chemosphere*, 14, 293.
175. Groupe de travail, (1970), "Evolution des herbicides dans le sols", "les herbicides et le sol", ed. ACTA-COLUMA, Paris.
176. Σκούλος Μ., (1978), "Χουμικά συστατικά εδαφών", Διδακτορική διατριβή, Παν/μιο Αθηνών.
177. Calvet R., (1989), *Environ. Hlth. Persp.*, 83, 145.
178. Reddy K.S. and Gambrell R.P., (1987), *Agric. Ecosyst. Environ.*, 18, 231.
179. Francioso O., Bak E., Rossi N. and Sequi P., (1992), *Sci. Total Environ.*, 123/124, 503.
180. Chen N.Y., (1976), *J. Phys. Chem.*, 80, 60.
181. Gawlik B.M., Sotiriou N., Feicht E.A., Schulte-Hostede S. and Kettrup A., (1997), *Chemosphere*, 34, 2525.



182. Farenhost A. and Bowman B.T., (1998), *J. Environ. Sci. Health*, B33(6), 671.
183. Albanis T.A., Pomonis P.J. and Sdoukos A.T., (1988), *J. Toxicol. Environ. Chem.*, 17, 351.
184. Bosetto M., Arfaioli P. and Fusi P., (1992), *The Science of the Total Environment*, 123, 101.
185. Lee D.Y., Farmer W.J. and Aochi Y., (1990), *J. Environ. Qual.*, 19, 567.
186. Torrents A. and Jayasundera S., (1997), *Chemosphere*, 35, 1549.
187. Clay S.A. and Koskinen W.C., (1990), *Weed Science*, 38, 74.
188. Burglsser C.S., Cermic M., Borkovec M., and Sticher H., (1993), *Environ. Sci. Technol.*, 27, 943.
189. Heyer R. and Stan H. J., (1995), *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 58,173-183.
190. Albanis T. A., Pomonis P.J. and Sdoukos A.T., (1987), *Toxicological and Environmental Chemistry*, 17, 35-45.
191. Albanis T.A., Tzialla C. and Pomonis P.J., (1994), *Toxicological and Environmental Chemistry*, 46, 49-60.
192. Albanis T.A. and Manos G., (1995), *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 58, 265-273.
193. Otto S., Riello L., Düring R.A., Hummel H.E. and Zarin G., (1997), *Chemosphere*, 34(1), 163-178.
194. Gaymonr J.D., Mac Tavish D.C. and Labaj A.B., (1998), *Chemosphere*, 36 (15), 3199-3210.
195. Heatwole C.D., Zacharias S., Mostaghimi S. and Dillaha T.A., (1997), *American Society of Agricultural Engineers*, 40 (5), 1267-1276.
196. Larson S.J., Capel P.D. and Goolsby D.A., (1995), *Chemosphere*, 31 (5), 3305-3321.
197. Albanis T.A. and Hela D.G., (1997), *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 70, 105-120.



198. Giraudi G., Baggiani C., Ciovannoli C., Vanni A. and Grassi G., (1999), *Analytica Chinica Acta*, 392, 85-94.
199. Al-Makkawy H.K. and Madbouly M.D., (1999), *Resources, Conservation and Recycling*, 27, 105-115.
200. Zakitis L.H. and McCray E.M., (1982), *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 28, 334-340.
201. White N.D., Jayas D.S. and Demianyk C.J., (1997), *J.stored Prod.Res.*, 33, 125-135.
202. Tigar B.J. and Pinniger D.B., (1996), *J.stored Prod.Res.*, 32, 307-313.
203. Somasundaram J.R., Coats J.R. and Rache K.D., (1990), *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 44, 254.
204. Chiron S., Rodriguez A. and Fernandez-Alba A., (1998), *J. Chromatog. A.*, 823, 97-107.
205. Fernandez-Alba A.R., Aguera A., Contreras M., Penuela G., Ferrer I. and Barcelo D., (1998), *J. Chromatogr., A.*, 823, 35.
206. Herrman, J.M.; Guillard, C.; Arguello, M.; Aguera, A.; Tejedor, A.; Piedra, L. and Fernandez-Alba A., (1999), *Catalysis Today*, 54, 353-367.
207. Develash R.K. and Sugha S.K., (1997), *Crop Protection*, 16, 63-67 (1997).
208. Albanis, T.A. and Manos, G., (1993), *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 58, 265-273 (1993).
209. Patakioutas G.I. and Albanis, T.A., (2000), *Pest. Sci. Management*, in press.
210. Balayiannis, P.G., (1994), *Handbook of Pesticides (in gr.)*, Publ. A. Stamoulis, Athens.



18000 (1991) ...

18001 (1991) ...

18002 (1991) ...

18003 (1991) ...

18004 (1991) ...

18005 (1991) ...

18006 (1991) ...

18007 (1991) ...

18008 (1991) ...

18009 (1991) ...

18010 (1991) ...

18011 (1991) ...

18012 (1991) ...

18013 (1991) ...

18014 (1991) ...

18015 (1991) ...





## **SUMMARY**

The aim of this study was the study of partition, transport and fate of six selective and widespread pesticides in soil and aqueous systems.

### **Chapter 1**

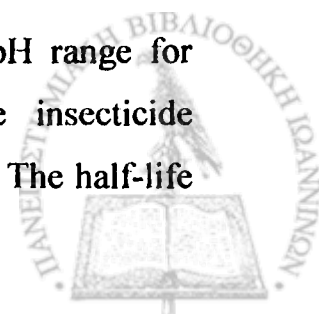
In this chapter some important data about the classification and the behavior of pesticides in the environmental are summarized, as well as the major synthetic reactions, their chemical reaction, their toxic effect in mammals, their distribution in the environment and their degradation processes in environmental matrices.

### **Chapter 2**

In this chapter some extensive data as chemical, physical and biological properties are being presented regarding the six selective pesticides. That are the herbicides, alachlor, metolachlor and EPTC, the fungicides, chlorothalonil and benalaxyl, and the insecticide pirimiphos methyl. The methodology of the extraction of the 6 pesticides from water and soil samples, is also described. The detection and the determination of pesticides was performed by gas chromatograph with flame thermoionic detector (FTD), or electron capture detector (ECD). The recoveries for the pesticides range from 68,2 % (for chlorothalonil) to 102,1 % (for alachlor) in water samples, and from 76 % (for chlorothalonil) to 105 % (for alachlor) in soil samples.

### **Chapter 3**

In this chapter the stability in a pH range from 4 to 10 of alachlor, metolachlor, EPTC, chlorothalonil and pirimiphos methyl in water, was studied. The determined first order kinetics for the hydrolysis show greater stability in all pH range for alachlor and metolachlor. The fungicide chlorothalonil and the insecticide pirimiphos methyl show the greatest hydrolysis rates in basic solution. The half-life



range were for alachlor from 203,8 days (at pH value 4) to 210 days (pH = 10), for metolachlor from 154 days (pH = 7) to 182 days (pH = 10), for EPTC from 154 days (pH = 10) to 330 days (pH = 4), for chlorothalonil from 19,5 days (pH = 10) to 82,5 days (pH = 4) and for pirimiphos methyl from 22,1 days (pH = 10) to 83,5 days (pH = 7).

#### Chapter 4

First characteristic soils with different organic matter content were used to study the adsorption of alachlor, metolachlor, EPTC, chlorothalonil and pirimiphos methyl in "batch experiments". The adsorption isotherms were described by the Freundlich equation :  $x/m = K C_e^{1/n}$ . The isotherms of alachlor and metolachlor seem to fit the S type in all soil types. For chlorothalonil, the adsorption isotherms were S, L and C type as the organic matter in soil increases. EPTC follow the L type in four from the five soil, and C type in the soil with organic matter content of 0,9 %. The isotherms of the insecticide pirimiphos methyl and herbicide EPTC are L type in four soils, and C type in soil with 0,90 % organic matter content. Mass balance estimations show that the percent adsorbed amounts of metolachlor, chlorothalonil and pirimiphos methyl increase as the organic matter content increases. The adsorbed amounts were not influenced by the organic matter content for alachlor and EPTC. The adsorbed amount reach 98,4 % for chlorothalonil and 96,3 % for pirimiphos methyl on soil of L Freising (Germany) with 10,4 % organic matter content.

#### Chapter 5

The results of adsorption experiments of alachlor, metolachlor, EPTC, chlorothalonil and pirimiphos methyl on columns soil confirm that, for each compound is following different adsorption mechanism on different soil as compared with the adsorption in aqueous solution (batch method). Generally, mass balance estimations show that the adsorption amount increases with the increase of organic matter content in soil, but this pattern were not followed for all soil types. The higher percentage of cumulative adsorption for all types soil was reported for

chlorothalonil, as it is reported also, in "batch method". The soils with the higher adsorption capacity were the L-N.Malgara and C-Katsika (Ioannina). The total removed amounts (%) of pesticides on the five characteristic soils, ranged from 8,1 % for EPTC on soil L-Freising (Germany) to 56,2 % for pirimiphos methyl on soil L-N.Malgara. The overall results showed that the removed amounts (%) of five pesticides on soil columns were lower as compared with the batch experiments. The above results could be explained considering the smaller soil/solution ration and the smaller experimental time, in the column experiments.

### Chapter 6

In this chapter the runoff losses of the herbicides of alachlor, metolachlor and EPTC, were studied in relation to the soil surface slope. Sandy-clay-loam soil plots cultivated with corn were tested for a period of one year. The surface slope of plots was 0, 1, 2.5 and 5 % and the soil erosion was increased with the slope from 47 g/m<sup>2</sup> to 135 g/m<sup>2</sup>. The gradual disappearance of the above herbicide residues from field soil under natural cultivation conditions as a function of time is described by first order kinetic, as it is expressed by the equation  $C = C_0 \exp(-kt)$ . With further processing of the results it was possible to study the effect of slope and cultivation on the half time ( $t_{1/2}$ ) of these compounds. There is a gradual drop in the concentration of the three herbicides detected in the soil as a function of time, but it is not the case for the soil sampling that follows after the second application of herbicides on the 9<sup>th</sup> July 1997. The rate of decrement is accelerated in the field plots planted with corn as compared to untilled plots. The decomposition and disappearance of the herbicides further accelerates in soil plots with larger slopes and the half -life times depend on the compound physicochemical properties. Quantification of the disappearance rates indicates that corn plantation decreased the half-life time of herbicides as compared to the control fields, as follows:

- alachlor - from 16.7 to 10 days,
- metolachlor - from 22.3 to 13.3 days and
- EPTC - from 17.8 to 8 days.



The total losses of the three herbicides in surface runoff in untilled plots was much higher than the corresponding tilled plots with smaller slope. Finally, the overall results under natural rainfall and irrigation conditions indicated that the movement of alachlor, metolachlor and EPTC in surface runoff, was limited. The highest percentage loss was observed for metolachlor (1.088% for a slope 5% in untilled plot).

### Chapter 7

The losses on runoff surface of insecticide pirimiphos methyl and fungicide benalaxyl, was determined with the above method as already described, on sandy-clay-loam soil plots cultivated with potatoes in relation with the soil surface slope, for a period of one year. The surface slopes of plots was 0, 1, 2.5 and 5 % and the soil erosion was increased with the slope from a value  $45 \text{ g/m}^2$  to  $176 \text{ g/m}^2$ . The loss of pirimiphos methyl and benalaxyl from tilled and untilled soil follow first order kinetics,  $C = C_0 \cdot \exp(-kt)$ . There is a gradual drop in the concentration of the two pesticides detected in the soil as a function of time, but it is not the case for the soil sampling that follows after the second application of herbicides on the 24<sup>th</sup> October 1998. The rate of decrement is accelerated in the fields plots planted with potatoes as compared to untilled plots, and the highest values were observed for pirimiphos methyl. Quantification of the disappearance rates indicates that potatoes plantation decreased the half-life time of both pesticides as compared to the control fields as follows:

- pirimiphos methyl - from 16,7 to 9,2 days and
- benalaxyl - from 26,7.9 to 12.6 days.

The total losses of the pirimiphos methyl in surface runoff in untilled plots was much higher than the corresponding tilled with smaller slope. On the contrary, the total losses of benalaxyl were in same levels. Finally the overall results under natural rainfall indicated that the movement of pirimiphos-methyl and benalaxyl in surface runoff, was limited. The highest percentage loss was observed for benalaxyl (1.75 % for a slope 5% in untilled plot).

