

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

Φωτιάδης Ελευθέριος

**Επίπεδα υπολειμμάτων και εκρόφηση φυτοφαρμάκων
σε εδάφη του νέου Ταμιευτήρα της Κάρλας
και πιθανότητα ρύπανσής του εξαρχής**

Μεταπτυχιακή διατριβή που υποβλήθηκε στο πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών του τμήματος Γεωπονίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας ως μερική υποχρέωση για τη λήψη του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Σπουδών Ειδίκευσης στην Κατεύθυνση "Σύγχρονη Φυτοπροστασία"

ΒΟΛΟΣ 2001



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 1098/1

Ημερ. Εισ.: 01-07-2003

Δωρεά:

Ταξιθετικός Κωδικός: Δ

632.950 949 54

ΦΩΤ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

Φωτιάδης Ελευθέριος

Επίπεδα υπολειμμάτων και εκρόφηση φυτοφαρμάκων
σε εδάφη του νέου Ταμιευτήρα της Κάρλας
και πιθανότητα ρύπανσής του εξαρχής

Εξεταστική επιτροπή

Π. Χ. Λόλας
Καθηγητής
Επιβλέπων

Ι. Κ. Μήσιος
Καθηγητής
Μέλος

Ν. Γ. Τσιρόπουλος
Επικ. Καθηγητής
Μέλος

Βόλος 2001

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα υπολείμματα Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων (ΦΠ) και ειδικά των ζιζανιοκτόνων, αποτελούν τα τελευταία χρόνια ένα σημαντικό πρόβλημα τόσο για τα γεωργικά προϊόντα όσο και για το υδάτινο περιβάλλον και το έδαφος. Σκοπός του πειραματισμού ήταν να μετρηθούν τυχόν υπολείμματα και επίπεδα ζιζανιοκτόνων σε δείγματα εδάφους και νερών από την περιοχή της τέως λίμνης Κάρλας, στα όρια του νέου ταμιευτήρα, του οποίου η κατασκευή έχει ήδη αρχίσει. Το σκεπτικό ήταν ότι κατά την επανασύσταση τμήματος της τέως λίμνης Κάρλας, ίσως να συμβεί εκρόφηση των υπολειμμάτων των ΦΠ από τα εδαφικά κολλοειδή και ελευθέρωσή τους στο νερό της λίμνης με συνέπεια τη ρύπανσή της εξαρχής όπως συνέβη σε παρόμοια περίπτωση στις Η.Π.Α..

Στα δείγματα εδάφους στον αγρό, μετρήθηκαν τα συνήθη ΦΠ που χρησιμοποιούνται στην περιοχή όπως τα ζιζανιοκτόνα alachlor, atrazine, cyanazine, ethalfluralin, metolachlor, pendimethalin, prometryn, terbutylazine και trifluralin. Στα εδάφη και στα νερά της Κάρλας δεν βρέθηκαν σημαντικές ποσότητες υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων εκτός από τα εδάφη της πρώτης δειγματοληψίας (Μάρτιος-Απρίλιος 2000), όπου βρέθηκαν υπολείμματα trifluralin στα άνω 30 cm σε συγκεντρώσεις κοντά στα 100 µg/kg. Φαίνεται ότι τα εδάφη όπου θα δημιουργηθεί ο νέος ταμιευτήρας δεν είναι έντονα επιβαρυνμένα με υπολείμματα ΦΠ.

Στο εργαστήριο έγινε προσπάθεια να προσομοιωθεί η κατάσταση που επικρατεί σε μια λίμνη που δημιουργείται εξαρχής. Έτσι αφού πάρθηκε έδαφος από 2 θέσεις της λεκάνης της λίμνης Κάρλας, καθώς και από μια θέση έξω από τα όριά της (περιοχή Αλμυρού) με διαφορετική μηχανική σύσταση και οργανική ουσία, έγινε ενσωμάτωση των ζιζανιοκτόνων alachlor, atrazine, ethalfluralin, metolachlor, pendimethalin, terbutylazine και trifluralin. Οι ποσότητες που ενσωματώθηκαν ήταν βάση αυτών που χρησιμοποιούνται στη γεωργική πρακτική (κανονική δόση για τα δύο διαφορετικά εδάφη της Κάρλας, κανονική και διπλάσια δόση για το έδαφος από την περιοχή του Αλμυρού). Μετά την ενσωμάτωση ακολουθούσε η κατάκλυση με νερό μέχρι τη σταθεροποίηση της

στάθμης. Τα δείγματα νερού που ελήφθησαν για τις μετρήσεις ήταν στις 0, 10, 20, 30, 50, 70, 90 και 150 ημέρες μετά την κατάκλυση. Κάθε φορά που λαμβάνονταν δείγματα νερού, γίνονταν συμπλήρωση με ανάλογη ποσότητα νερού καθαρού από υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων, όπως περίπου ανανεώνεται το νερό σε μια λίμνη.

Το μέγιστο της συγκέντρωσης στα νερά παρατηρήθηκε για όλα τα ζιζανιοκτόνα στις πρώτες 10 ή το πολύ 20 ημέρες μετά την κατάκλυση των εδαφών με νερό και ακολουθούσε σταδιακή μείωση. Στο τέλος του πειραματισμού (150 ημέρες μετά την κατάκλυση) τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα παρέμεναν σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό στα εδάφη της Κάρλας (αργιλούχα) και ειδικά στο έδαφος 3B με το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής ουσίας.

Το atrazine ήταν το ζιζανιοκτόνο που μετρήθηκε στα νερά σε υψηλότερες σχετικά συγκεντρώσεις από τα υπόλοιπα (από 0,06 έως 4% της ποσότητας που ενσωματώθηκε στο έδαφος) γιατί όπως είναι γνωστό σε υψηλά pH δεν συγκρατείται εύκολα στα κολλοειδή του εδάφους. Στο τέλος του πειράματος το atrazine παρέμεινε στο έδαφος του Αλμυρού σε ποσοστό 2,6 και 2,1 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε στην περίπτωση κανονικής και διπλάσιας δόσης, αντίστοιχα και στα εδάφη 3A και 3B της Κάρλας σε ποσοστό 17,4 και 26,7 %, αντίστοιχα.

Το terbutylazine είχε ανάλογη συμπεριφορά με εκείνη του atrazine αλλά ήταν μικρότερες οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στα νερά που κατέκλυσαν τα εδάφη του Αλμυρού. Το terbutylazine ήταν το ζιζανιοκτόνο που έμεινε στο τέλος του πειράματος σε μεγαλύτερο ποσοστό απ' όλα τα ζιζανιοκτόνα τόσο στα εδάφη της Κάρλας (28,9 και 40,4 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε στα εδάφη 3A και 3B, αντίστοιχα) όσο και του Αλμυρού (5,3 και 4,9 % για τα εδάφη με την κανονική και τη διπλάσια δόση, αντίστοιχα).

Οι τρεις Δινιτροανιλίνες (ethalfuralin, pendimethalin, trifluralin) μετρήθηκαν στα νερά σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις που δεν ξεπέρασαν τα 4,2 μg/L και ποσοστό 0,04% της ποσότητας που ενσωματώθηκε στο έδαφος. Στα εδάφη στο τέλος του πειραματισμού είχε αποδομηθεί το μεγαλύτερο μέρος τους. Το ethalfuralin (με μέγιστο το 3,1% της ενσωματούμενης συγκέντρωσης στο έδαφος

3B της Κάρλας) μάλιστα μετρήθηκε σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από τα pendimethalin (με μέγιστο 14,3 % στο έδαφος 3B) και trifluralin (με μέγιστο 10,6% της ενσωματούμενης συγκέντρωσης στο έδαφος 3B). Η διαφορά ήταν εμφανέστερη στο έδαφος 3B της Κάρλας με το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής ουσίας.

Το alachlor ανιχνεύτηκε στα νερά σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις (όχι πάνω από 137μg/L, με ποσοστό που δεν ξεπερνούσε το 0,35 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε) ενδεχόμενα λόγω της ισχυρής προσρόφησής του στα εδαφικά κολλοειδή. Αποδομήθηκε γρήγορα στο νερό και σε συνδυασμό με την αραίωση που συνέβη μετρήθηκε σε ακόμη μικρότερες συγκεντρώσεις τις τελευταίες ημέρες (κάποιες φορές κάτω και από 1 μg/L). Στο τέλος του πειραματισμού μετρήθηκε σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο έδαφος (2,1 και 3,8 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε στα δύο εδάφη της Κάρλας) λόγω της μικρής ημιζωής του.

Το metolachlor μετρήθηκε σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις στα νερά (από 0,14 έως 2,3 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε στο έδαφος) μάλλον εξαιτίας της μέτριας προσρόφησης και της υψηλής υδατοδιαλυτότητάς του. Στο τέλος του πειράματος το metolachlor στο έδαφος του Αλμυρού, αν και βρέθηκε σε χαμηλές συγκεντρώσεις (σε ποσοστό 4,5 και 4,6 % για την κανονική και τη διπλάσια δόση ΦΠ, αντίστοιχα), ήταν από τις υψηλότερες σε σύγκριση με τα υπόλοιπα ζιζανιοκτόνα. Στα εδάφη της Κάρλας παρέμεινε σε ποσοστό 13,2 και 19,1 % αντίστοιχα.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ

Ο Φωτιάδης Ελευθέριος γεννήθηκε στην Αθήνα στις 14 Δεκεμβρίου του 1973. Ζει στον Αλμυρό Βόλου. Ολοκλήρωσε τις σπουδές του στη Δευτεροβάθμια Εκπαίδευση στο Γενικό Λύκειο Αλμυρού με βαθμό απολυτηρίου 19,4.

Μετά τις Γενικές Εισαγωγικές Εξετάσεις του 1991 εισήχθη στο Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας στο Τμήμα Φυτικής και Ζωικής Παραγωγής. Ακολούθησε τον τομέα Φυτικής Παραγωγής. Η πτυχιακή του διατριβή ήταν στο μάθημα της Ζιζανιολογίας και είχε θέμα "Επίδραση της θερμοκρασίας στη βλάστηση και αύξηση των ζιζανίων του βαμβακιού". Η πρακτική του άσκηση έλαβε χώρα στο Κέντρο Προστασίας Φυτών και Ποιοτικού Ελέγχου Βόλου. Έλαβε το πτυχίο του Γεωπόνου στις 10 Απριλίου 1997 με βαθμό 6,90.

Παρακολούθησε σεμινάριο του ΚΕΚ Πανεπιστημίου Θεσσαλίας 300 ωρών με θέμα: "Καλλιέργειες σε Μεσογειακά θερμοκήπια φιλικά στο περιβάλλον" από Μάρτιο έως Μάιο του 1999.

Απασχολήθηκε στη Διεύθυνση Αγροτικής Ανάπτυξης Μαγνησίας για έξι μήνες ως Γεωπόνος Τομεάρχης Δακοκτονίας από Ιούνιο 1999 έως τέλος Νοεμβρίου 1999.

Το Σεπτέμβριο του 1999 εισήχθη μετά από εξετάσεις στο Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην κατεύθυνση "Σύγχρονη Φυτοπροστασία". Η μεταπτυχιακή του διατριβή με τίτλο "Επίπεδα υπολειμμάτων και εκρόφηση φυτοφαρμάκων σε εδάφη του νέου ταμιευτήρα της Κάρλας και πιθανότητα ρύπανσής του εξ αρχής" εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ζιζανιολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Από τον Απρίλιο του 2000 εργάστηκε για ένα χρόνο στο Κέντρο Ελέγχου Πιστοποίησης Πολλαπλασιαστικού Υλικού Ελέγχου Λιπασμάτων (ΚΕΠΠΥΕΛ) Αλμυρού, όπου ασχολήθηκε με θέματα τυποποίησης-πιστοποίησης σπόρων φυτών μεγάλης καλλιέργειας καθώς και εμπορίας πολλαπλασιαστικού υλικού.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους με βοήθησαν για την ολοκλήρωση της Μεταπτυχιακής μου Διατριβής.

Αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω πρώτα απ' όλα τον Επιβλέποντα Καθηγητή κ. Πέτρο Λόλα, Διευθυντή του Εργαστηρίου Ζιζανιολογίας για την ανάθεση του θέματος, για τη βοήθειά του στο σχεδιασμό και την εκτέλεση του πειραματικού μέρους. Οι πολύτιμες συμβουλές και οι διορθώσεις του συνετέλεσαν στην τελική μορφή της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και για τον Καθηγητή κ. Ι. Μήτσιο, Διευθυντή του Εργαστηρίου Εδαφολογίας, για τις χρήσιμες διορθώσεις που έκανε και για τη διάθεση του εργαστηρίου και του προσωπικού του για τις μετρήσεις που ήταν απαραίτητες να γίνουν.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ν. Τσιρόπουλο για τη βοήθειά του στην εκτέλεση του πειράματος στο εργαστήριο, στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων και για τις υποδείξεις του για την αρτιότερη παρουσίαση της εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ	4
2.1. Ρύπανση εδαφών από ζιζανιοκτόνα	4
2.2. Ρύπανση υδάτων από ζιζανιοκτόνα	26
2.2.1 Ξένα δεδομένα	27
2.2.2 Ελληνικά δεδομένα	37
2.3. Η λίμνη Κάρλα (Βοιβής)	42
2.4. Η περίπτωση λίμνης στις Η.Π.Α.	50
3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	52
3.1. Πείραμα αγρού	52
3.1.1. Θέσεις δειγματοληψίας	52
3.1.2. Δειγματοληψία εδάφους	52
3.1.3. Δειγματοληψία νερού	54
3.2. Προσομοίωση ταμιευτήρα στο εργαστήριο	55
3.3. Χημικά αντιδραστήρια-γεωργικά φάρμακα	59
3.4. Αναλυτική διαδικασία	61
3.4.1. Εκχύλιση δειγμάτων εδάφους	61
3.4.2. Εκχύλιση δειγμάτων νερού	61
3.4.3. Χρωματογραφική ανάλυση	62
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ	65
4.1. Στον αγρό	65
4.2. Στο εργαστήριο	76
4.3. Αξιολόγηση φαινομένων προσρόφησης, αποδόμησης και αραίωσης	105
4.3.1. atrazine	105
4.3.2. terbuthylazine	108

4.3.3. metolachlor	111
4.3.4. alachlor	113
4.3.5. Δινιτροανιλίνες	116
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	123
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	127

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα (ΦΠ) με τη χρησιμοποίησή τους έλυσαν το οξύ πρόβλημα της προστασίας της γεωργικής παραγωγής και οδήγησαν σε πολύ υψηλές αποδόσεις και εισοδήματα. Η χημική δηλαδή αντιμετώπιση των εχθρών και ασθενειών στις διάφορες καλλιέργειες ήταν και είναι ένα χρήσιμο εργαλείο στα χέρια του παραγωγού. Ορισμένες φορές είναι επιβεβλημένη γιατί έχει άμεση, γρήγορη επίδραση, είναι αρκετά αποτελεσματική και αντιμετωπίζει προβλήματα των καλλιεργειών που άλλες μέθοδοι δεν μπορούν. Ένας κίνδυνος, που παλαιότερα είχε πάρει μεγάλες διαστάσεις, αυτός της εξάπλωσης επιδημιών στις καλλιέργειες έχει αποτραπεί λόγω κυρίως της χημικής αντιμετώπισής τους.

Παρά τη μεγάλη της χρήση όμως, κάποια μείωση της παραγωγής λόγω ασθενειών, εντόμων, ζιζανίων κτλ. συνεχίζει να παρατηρείται. Η χημική καταπολέμηση είναι σήμερα η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος σε σχέση με άλλες εναλλακτικές. Αφού πλέον έχει εν μέρει λυθεί το πρόβλημα της ποσοτικής παραγωγής, το καταναλωτικό κοινό ενδιαφέρεται και για την ποιότητα των προϊόντων, αλλά και για τις επιπτώσεις που τα ΦΠ μπορεί ενδεχομένως να έχουν γενικότερα στο περιβάλλον, σε χλωρίδα και πανίδα, υπόγεια και επιφανειακά νερά και επομένως στον ίδιο τον άνθρωπο.

Έτσι ανά τον κόσμο έχουν αρχίσει μελέτες, έρευνες και χημικές αναλύσεις για τον εντοπισμό και τον προσδιορισμό ΦΠ. Μια διαδικασία πολύπλοκη, αφού αρκετές εκατοντάδες δραστικές ουσίες, με διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες χρησιμοποιούνται ως ΦΠ, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις θα πρέπει να συμπεριληφθούν στην ανάλυση και τα πιθανά τοξικά προϊόντα διάσπασής τους. Η ανίχνευση αυτών των ουσιών παρουσιάζει επιπλέον δυσκολίες γιατί μπορεί να υπάρχουν σε μικρές ποσότητες μη ανιχνεύσιμες, αλλά η συνεχής συσσώρευσή τους είναι δυνατόν να προκαλέσει προβλήματα στο περιβάλλον. Επειδή η ύπαρξη υπολειμμάτων ΦΠ, τόσο σε τρόφιμα όσο και στο έδαφος και στα νερά, σχετίζεται άμεσα με τη δημόσια υγεία, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην εκτίμηση του κινδύνου (κάθε φορά στην πραγματική του διάσταση), έτσι ώστε να μην οδηγείται η κοινή γνώμη σε αδικαιολόγητο πανικό.

Στις περισσότερες έρευνες που έχουν γίνει, τα ζιζανιοκτόνα φαίνεται να κατέχουν σημαντική θέση στην ανίχνευση υπολειμμάτων τόσο στο έδαφος, όσο στα υπόγεια και επιφανειακά νερά. Οι κυριότεροι λόγοι γι' αυτό είναι πρώτον εξαιτίας της συχνής χρήσης τους και δεύτερον γιατί πολλά εξ' αυτών έχουν μεγάλη υπολειμματική διάρκεια (κυμαίνεται από μερικές ημέρες έως και 4-5 έτη). Φαίνεται λοιπόν ότι είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζει κανείς τη συμπεριφορά ενός ΦΠ στο περιβάλλον.

Το περιβάλλον (έδαφος, υπόγεια και επιφανειακά νερά) μπορεί ενδεχόμενα να ρυπαίνεται από ζιζανιοκτόνα με ένα ή περισσότερους από τους παρακάτω τρόπους:

α) λόγω έκπλυσης. Είναι η μεταφορά του ζιζανιοκτόνου μέσα στο έδαφος σε βαθύτερα στρώματα και στα υπόγεια νερά.

β) λόγω επιφανειακής απορροής στην ψεκαζόμενη επιφάνεια. Μεταφέρει τα αγροχημικά από τα αγροοικοσυστήματα σε ποτάμια, λίμνες, θάλασσες

γ) από απ' ευθείας χρήση ζιζανιοκτόνων για την καταπολέμηση ανεπιθύμητης φυτικής βλάστησης σε υδάτινα οικοσυστήματα.

δ) από ρωγμές και διόδους του εδάφους που δημιουργούνται από γαιοσκώληκες, ρίζες, αλλά και από διάφορα μηχανικά αίτια διατάραξης του εδάφους.

ε) λόγω μεταφοράς ψεκαστικού διαλύματος εκτός του στόχου εφαρμογής.

Ακόμη, σημαντικές είναι και οι **σημειακές πηγές** ρύπανσης εδαφών, επιφανειακών και υπόγειων νερών, αλλά μάλλον όχι στον ίδιο βαθμό συγκρινόμενες με τις προηγούμενες πηγές ρύπανσης. Σημειακές πηγές ρύπανσης είναι η απ' ευθείας απόρριψη ψεκαστικών διαλυμάτων στο έδαφος, σε κάποιο επιφανειακό υδατοσύστημα, ή κοντά σε γεώτρηση υπόγειου νερού, ή ατυχήματα κατά την παρασκευή, αποθήκευση, τυποποίηση και διακίνηση των ΦΠ που καταλήγουν στην ελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων στον τόπο του ατυχήματος.

Πάντως, γενικά πρέπει να τονιστεί, ότι τέσσερις πρωταρχικοί παράγοντες επιδρούν στη συμπεριφορά των ΦΠ στο περιβάλλον:

- οι ιδιότητες του ΦΠ

- οι ιδιότητες του εδάφους
- οι πρακτικές διαχείρισης, περικλείοντας μεθόδους και ρυθμό εφαρμογής, πρακτική άρδευσης κτλ.
- η βροχόπτωση και το βάθος του υπόγειου νερού.

Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν να διερευνηθεί αν η ευρύτερη περιοχή της πρώην λίμνης Κάρλας έχει επιβαρυνθεί με ΦΠ. Τα ζιζανιοκτόνα που ήταν ο σκοπός της μελέτης ήταν ευρείας χρήσης στην περιοχή και κάποια από αυτά αποτελούν σημαντικό πρόβλημα επιβάρυνσης σε διάφορα περιβάλλοντα (atrazine, terbuthylazine, alachlor, metolachlor, ethalfluralin, pendimethalin, trifluralin, cyanazine, prometryn). Η μέτρηση υπολειμμάτων αυτών των ΦΠ έγινε τόσο σε νερά όσο και σε έδαφος.

Η επιλογή της περιοχής της λίμνης Κάρλας δεν ήταν τυχαία, αλλά έγινε επειδή έχουν ήδη ξεκινήσει οι διαδικασίες επανασύστασής της. Θα δημιουργηθεί ένας ταμιευτήρας, ο οποίος φαίνεται ότι θα επαναφέρει βασικές λειτουργίες που επιτελούσε αυτός ο υδροβιότοπος. Η συνεχής και εντατική χρήση μέχρι σήμερα της γεωργικής γης που προήλθε από την αποξήρανση της λίμνης είναι ενδεχόμενο να δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα, όσον αφορά την παρουσία ΦΠ, στη νεοσύστατη λίμνη εξ' αρχής. Ένα ανάλογο παράδειγμα στις Η.Π.Α. έδειξε ότι ένας νεοδημιουργηθείς υδροβιότοπος επιβαρυνμένος από φυτοφάρμακα εξ' αρχής, προκάλεσε ανυπολόγιστες επιπτώσεις στο περιβάλλον και στους διάφορους ζωντανούς οργανισμούς (ζώα, φυτά, άνθρωπο).

2. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

2.1. Ρύπανση εδαφών από ζιζανιοκτόνα

Τα τελευταία χρόνια γίνονται πολλές έρευνες ανά τον κόσμο για να μετρηθούν υπολείμματα Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων (ΦΠ) τόσο σε εδάφη όσο και σε νερά. Αυτές οι μελέτες αποτελούν επιτακτική ανάγκη σήμερα, στα πλαίσια μιας ολοκληρωμένης διαχείρισης της παραγωγής γεωργικών προϊόντων και γενικότερα προστασίας του περιβάλλοντος.

Τα υπολείμματα των ΦΠ και κυρίως των ζιζανιοκτόνων για τους λόγους που έχουν προηγουμένως εξηγηθεί, στο έδαφος επηρεάζουν τόσο τις επόμενες καλλιέργειες όσο και το περιβάλλον γενικότερα.

Όπως είναι γνωστό υπάρχουν διεργασίες που αποδομούν τα ΦΠ κι έτσι αυτά δεν έχουν μεγάλη υπολειμματικότητα στο έδαφος και διεργασίες οι οποίες μετακινούν τα ΦΠ και έτσι μπορεί να προκαλέσουν ρύπανση σε θέσεις άλλες από τα σημεία εφαρμογής.

Πριν γίνει εκτενέστερη παρουσίαση για κάθε ένα ζιζανιοκτόνο της μελέτης, πρέπει να τονιστεί ότι ήδη κάποια ζιζανιοκτόνα από αυτά που χρησιμοποιήσαμε στην έρευνά μας αποτελούν σοβαρό κίνδυνο και οι διάφορες χώρες και οργανισμοί έχουν επιστήσει την προσοχή για την όσο το δυνατόν προσεκτικότερη χρήση τους. Έτσι π. χ. στον Κόκκινο Κατάλογο, που αποτελεί διακήρυξη των χωρών της Βόρειας θάλασσας και περιλαμβάνονται οι επικίνδυνες για το περιβάλλον χημικές ουσίες (Ε. Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 1998) υπάρχουν και τρία ζιζανιοκτόνα: atrazine, trifluralin, simazine (τα atrazine και trifluralin είναι αντικείμενο της παρούσας εργασίας).

Στη συνέχεια θα αναφερθούν ξεχωριστά οι ιδιότητες κάθε δραστικής ουσίας που μελετήθηκε στην εργασία:

alachlor : Ανήκει στις Ανιλίδες που αναφέρονται και σαν Χλωρακεταμίδια. Μερικά εμπορικά σκευάσματα με δραστική ουσία τοalachlor είναι τα Alanex, Bronco, Cannon, Crop Star, Lariat, Herbichlor, Lasso (το σκεύασμα που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία), και Partner (EXTOXNET, Oregon State University, 1996).

Μερικές φυσικές ιδιότητές του είναι :

- Μοριακό βάρος: 269,77
- Υδατοδιαλυτότητα: **242 mg/L** στους 25°C
- Σημείο τήξεως : 40° C
- Πίεση ατμών: 2,9 mPa, στους 25°C
- Συντελεστής προσρόφησης $K_d = 0,54-13,47$

Χρησιμοποιείται ευρέως για να ελέγξει ετήσια αγρωστώδη και πλατύφυλλα ζιζάνια σε καλαμπόκι, σόγια και αραχίδα. Αν και το alachlor μεταβολίζεται στα αναπτυσσόμενα όργανα του φυτού, παρουσιάζει την τοξική του δράση στα μεριστώματα του βλαστού (J. Dekker, 1997). Έχει μέτρια υπολειμματικότητα στο έδαφος με ημιζωή στον αγρό περίπου 21 ημέρες (WWSA Herbicide Handbook, 1994). Οι Βουζούνης και Αμερικάνος (2000) σε έρευνα που έγινε στην Κύπρο μελέτησαν 14 ζιζανιοκτόνα, μεταξύ αυτών και τα alachlor, pendimethalin, prometryn. Βρέθηκε για όλα ότι ο χρόνος παραμονής τους στο έδαφος ήταν μέτριος. Η αποδόμησή τους στο έδαφος ήταν πιο γρήγορη με ανοιξιάτικη εφαρμογή και ήταν πιο αργή μετά από φθινοπωρινή και καλοκαιρινή εφαρμογή. Επίσης, τα επίπεδα συγκέντρωσής τους ήταν μικρότερα στα βαριά αργιλώδη εδάφη σε σύγκριση με τα αργιλοπηλώδη εδάφη.

Προσροφάται γρήγορα στα κολλοειδή του εδάφους. Έχει μέτρια κινητικότητα σε αμμώδη και εδάφη με ιλύ. Ο σπουδαιότερος παράγοντας του περιβάλλοντος που επηρεάζει την δράση του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος είναι η οργανική ουσία του εδάφους (J. Dekker, 1997). Διασπάται γρήγορα σε φυσικό νερό (κύρια από μικροοργανισμούς), ενώ ο ρυθμός είναι πιο αργός σε νερό χωρίς οξυγόνο (EXTOXNET, Oregon State University, 1996).

Η επίδραση του συστήματος κατεργασίας και της άρδευσης στην μετακίνηση και αποδόμηση των alachlor και metribuzin και η επίδραση του βάθους του εδάφους στο ρυθμό αποδόμησης μετρήθηκε σε αγρούς και εργαστηριακά τα έτη 1987 και 1988 σε αμμοπηλώδη εδάφη (R. E. Jones et al., 1990). Συμπερασματικά, το metribuzin μετακινήθηκε περισσότερο απ' ότι το alachlor και τα 2 χρόνια. Η μετακίνηση του alachlor ήταν μεγαλύτερη σε αγρούς με κατεργασία του εδάφους τη δεύτερη χρονιά. Αυτό ίσως οφειλόταν στους

μεγαλύτερους πόρους κοντά στην επιφάνεια του εδάφους, που επέτρεπαν στο alachlor να μετακινείται με το ρεύμα του νερού χωρίς να έρχεται σε επαφή με τα εδαφικά κολλοειδή. Η έλλειψη επίδρασης της κατεργασίας στη μετακίνηση του alachlor την πρώτη χρονιά δεν μπορεί να αποδοθεί σε κάποια αιτία με βεβαιότητα σύμφωνα με τον ερευνητή. Η κάλυψη του εδάφους με άχυρο είχε λίγη επίδραση στην μετακίνηση του alachlor σε αντίθεση με το metribuzin. Ο ρυθμός αποδόμησης του alachlor ήταν γρηγορότερος σε έδαφος καλυμμένο με άχυρο και χωρίς κατεργασία και τα 2 χρόνια, ενώ ήταν υψηλότερος σε μεγαλύτερους ρυθμούς άρδευσης μόνο το 1988. Ο ρυθμός αποδόμησης του alachlor δε διέφερε στα διάφορα βάθη στον αγρό. Στο εργαστήριο ο ρυθμός αποδόμησης ήταν μεγαλύτερος στο βάθος από 0 έως 20 cm σε σχέση με τα βάθη 20 έως 45 και 45 έως 68 cm.

Η διάσπαση του alachlor εκτιμήθηκε σ' ένα πείραμα στον αγρό και στο εργαστήριο, όπου έγινε προσπάθεια να προσδιοριστεί η επίδραση των συστημάτων της μη κατεργασίας και της κατεργασίας του εδάφους με καλλιεργητή, στην έκπλυση και διάσπαση του ζιζανιοκτόνου (D. A. J. Weed et al., 1998). Η σύγκριση δείχνει ελαφρώς λιγότερο alachlor από 0 έως 30 cm όταν δεν γινόταν κατεργασία εδάφους. Στα πρώτα 30 cm του εδαφικού στρώματος, η ημιζωή του alachlor ήταν 3 ημέρες (στο εργαστήριο) ή λιγότερο (<1 ημέρα στον αγρό) και ο χρόνος διάσπασης του 90 % του ζιζανιοκτόνου ήταν 17 με 30 ημέρες ανεξάρτητα από το σύστημα κατεργασίας. Σε σύστημα μη κατεργασίας του εδάφους το alachlor διασπάστηκε ελαφρώς γρηγορότερα και μεταφέρθηκε πιο μεγάλη ποσότητα στο στρώμα μεταξύ 10 και 30 cm. Η βροχόπτωση λίγες ώρες μετά την εφαρμογή του alachlor ευνόησε τη μετακίνηση του alachlor στο έδαφος και επομένως μείωσε την επίδραση της κατεργασίας στο ρυθμό διάσπασης. Πάντως το περισσότερο alachlor παρέμενε στα άνω 10 cm ανεξαρτήτως συστήματος κατεργασίας. Τα αποτελέσματα γενικά έδειξαν ότι η κατεργασία ή όχι του εδάφους δεν ήταν ο καθοριστικός παράγοντας στη διάσπαση ή έκπλυση του alachlor.

Ο κύριος τρόπος αποδόμησης του είναι οι μικροοργανισμοί του εδάφους σε ποσοστό περίπου 90% και δευτερευόντως η χημική υδρόλυση σε ποσοστό

περίπου 10% (J. Dekker, 1997). Η προσρόφηση και διάσπαση του alachlor που χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα στις Η.Π.Α., εξετάστηκε στη Νότια Ντακότα από τους Clay et al. (1997). Επιφανειακό έδαφος και δείγματα ιζημάτων πάρθηκαν πάνω και κάτω από το επίπεδο του υπόγειου νερού (περίπου 6 m από την επιφάνεια του εδάφους), ακολουθώντας ασεπτικές διαδικασίες. Οι ερευνητές αυτοί βρήκαν ότι σε έδαφος ιλαιοαργιλοπηλώδες η προσρόφηση του alachlor ήταν 13 φορές μεγαλύτερη απ' ό,τι σε αμμώδη εδάφη. Η αποδόμησή του στην κορεσμένη ζώνη ήταν σχετικά αργή, με μια μείωση 20% στη συγκέντρωση να παρατηρείται κατά τη διάρκεια 112 ημερών. Αν ο ρυθμός αποδόμησης ακολουθούσε γραμμικό τρόπο, θα χρειαζόταν 560 ημέρες για να αποδομηθεί όλο το alachlor. Άρα οι μικροοργανισμοί και η παρουσία οργανικού άνθρακα (επειδή όταν προστίθονταν αυξανόταν η διάσπαση) μπορούν να παίξουν σημαντικό ρόλο στη γρήγορη αποδόμηση. Πάντως παρά τη μεγάλη χρήση του alachlor, το ζιζανιοκτόνο δεν ανιχνεύτηκε σε πολλές περιοχές της Νότιας Ντακότα λόγω καλής διαχείρισης, όπως υποστηρίζουν οι ερευνητές.

Η διάσπαση των alachlor, metolachlor και propachlor, μελετήθηκε κάτω από συνθήκες εργαστηρίου και αγρού σε δύο τύπους εδαφών, ένα αργιλοπηλώδες και ένα αμμοπηλώδες (R. L. Zimdahl et al., 1982). Στα εργαστηριακά πειράματα, ο ρυθμός διάσπασης των alachlor και propachlor ήταν μεγαλύτερος με υδατοϊκανότητα εδάφους 50 και 80% απ' ό,τι με 20%. Ο ρυθμός διάσπασης του metolachlor ήταν μεγαλύτερος με 80 σε σχέση με 20% υδατοϊκανότητα εδάφους. Η διάσπαση των alachlor και metolachlor, με υδατοϊκανότητα εδάφους 50% ήταν μεγαλύτερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Κάτω από συνθήκες αγρού η σειρά όσον αφορά την υπολειμματικότητα των 3 ζιζανιοκτόνων ήταν metolachlor > alachlor > propachlor και για τους δύο τύπους εδαφών.

Η προσρόφηση και έκπλυση του alachlor μελετήθηκε σε σχέση με τη μορφή του σκευάσματος και τη δόση εφαρμογής (I. Vasilakoglou, I. Eleftherohorinos, 2000). Συγκρίθηκαν αιωρήματα μικροκαψουλών (ME) με γαλακτοματοποιησίμα συμπυκνώματα (EC). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η τυποποίηση σε αιωρήματα μικροκαψουλών μείωσε τη βιολογικώς διαθέσιμη

ποσότητά τους στο εδαφικό διάλυμα (εξαιτίας της προσρόφησής τους ή του εγκλεισμού τους στις μικροκάψουλες) και επομένως την έκπλυσή τους σε σύγκριση με τα γαλακτοματοποιήσιμα συμπυκνώματα. Η αύξηση της δόσης εφαρμογής αύξησε τη βιολογικώς διαθέσιμη ποσότητα και των δύο σκευασμάτων στο εδαφικό διάλυμα και κατ' επέκταση την έκπλυσή τους. Υπολείμματα όμως δεν ανιχνεύτηκαν σε βάθος εδάφους μεγαλύτερο των 30 cm μετά από εφαρμογή 250 mm νερού.

metolachlor : Είναι Ανιλίδη, εφαρμοζόμενη προφυτρωτικά για τον έλεγχο των συνηθέστερων πλατύφυλλων και ετήσιων αγρωστωδών ζιζανίων σε καλαμπόκι, σόγια, αραχίδα, πατάτα, βαμβάκι, σόργο κτλ. Τα εμπορικά σκευάσματα που περιέχουν metolachlor, είναι τα Bicer, CGA-24705, Dual (το σκεύασμα που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία), Pennant, Pimagram (EXTOXNET, Oregon State University, 1996).

Μερικές από τις **φυσικές ιδιότητές** του είναι :

- Μοριακό βάρος: 283,80
- Υδατοδιαλυτότητα: **530 mg/L** στους 20°C
- Πίεση ατμών: 1,7 mPa, στους 25°C
- Συντελεστής προσρόφησης $K_d = 0,108-2,157$

Έχει μέτρια υπολειμματικότητα στο έδαφος με μέτρια προσρόφηση στα περισσότερα εδάφη (σ' αυτά με μεγάλο ποσοστό οργανικής ουσίας και πηλό η προσρόφηση είναι μεγαλύτερη). Η μεγαλύτερη προσρόφηση παρατηρείται στα πρώτα 15 cm (J. Ralston et al., 2000). Η ημιζωή του κυμαίνεται από 15 έως 70 ημέρες ανάλογα με τον τύπο του εδάφους. Εδάφη με σχετικά υψηλή υγρασία παρουσιάζουν πιο γρήγορη αποδόμηση. Εκτεταμένη έκπλυση μπορεί να συμβεί, ειδικά σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα οργανικής ουσίας (EXTOXNET, Oregon State University, 1996).

Οι επιφανειακές απώλειες του metolachlor αλλά και του alachlor με απορροή προσδιορίστηκαν σε αμμο-πηλο-αργιλώδη εδαφικά τεμάχια τα οποία καλλιεργήθηκαν με αραβόσιτο σε σχέση με την κλίση του εδάφους για την καλλιεργητική περίοδο 1997 (Γ. Πατακιούτας, Τ. Αλμπάνης, 2000). Οι κλίσεις του

εδάφους των πειραματικών τεμαχίων που επιλέχθηκαν ήταν 0, 1, 2,5 και 5%.

Από τις μετρήσεις που έγιναν βρέθηκε ότι:

- η συγκέντρωση των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος μειώνονταν βαθμιαία σε συνάρτηση με το χρόνο.
- στα εδαφικά τεμάχια με μεγαλύτερη κλίση η αποδόμηση και απομάκρυνση των ζιζανιοκτόνων επιταχυνόταν σε σύγκριση με εδάφη με μικρότερη κλίση, αλλά ο χρόνος ημιζωής εξαρτώνταν από τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους και από το έδαφος.
- η καλλιέργεια αραβοσίτου μείωσε το χρόνο ημιζωής των ζιζανιοκτόνων από 16,7 σε 10 ημέρες για το alachlor και από 22,3 σε 13,3 για το metolachlor.

Το metolachlor αποδομείται περισσότερο βιολογικά και παίζουν ρόλο η θερμοκρασία, η υγρασία, ο τύπος εδάφους, οι συγκεντρώσεις οξυγόνου, το ηλιακό φως κτλ. Η ημιζωή του σε νερά με υψηλό pH είναι περίπου 97 ημέρες (EXTOXNET, Oregon State University, 1996). Η αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων alachlor, metolachlor, acetochlor και SAN 582, διερευνήθηκε στις πολιτείες Kentucky, Mississippi και Tennessee των Η.Π.Α. σε εδάφη ιλυσπηλώδη και πηλώδη (T. C. Mueller et al., 1999). Ο μέσος όρος ημιζωής των ζιζανιοκτόνων για τα 3 εδάφη στα 2 χρόνια του πειραματισμού ήταν: alachlor= 6,3 ημέρες, metolachlor= 13,7 ημέρες, acetochlor= 6,3 ημέρες, SAN 582= 7,3 ημέρες. Όπως φαίνεται από την ημιζωή, το metolachlor ήταν το ζιζανιοκτόνο με τη μεγαλύτερη υπολειμματικότητα στο έδαφος. Η αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων επιταχύνθηκε από την αυξημένη εδαφική υγρασία και τις υψηλές θερμοκρασίες. Τα εδάφη ήταν επίσης ελαφράς σύστασης και η χαμηλή προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων επέτρεψε την εύκολη αποδόμησή τους και ίσως και την έκπλυσή τους βαθύτερα στο έδαφος.

Η συμπεριφορά των metolachlor και atrazine εξετάστηκε σε ένα πηλοαμμώδες έδαφος (J. B. Weber et al., 2000). Η απώλεια των metolachlor και atrazine απ' τη θέση εφαρμογής γινόταν με την εξής σειρά: εξάτμιση> αποδόμηση> έκπλυση. Το metolachlor ήταν σχετικά πιο κινητικό από το atrazine και φάνηκε ότι αποικοδομείται βιολογικά, ενώ το atrazine και βιολογικά και χημικά. Η ημιζωή των δύο ζιζανιοκτόνων κυμαινόταν από 3 έως 6 ημέρες στον

αγρό και από 14 έως 49 ημέρες στο εργαστήριο. Η έκπλυση και των 2 ζιζανιοκτόνων ήταν αντίθετα συνδεδεμένη με την οργανική ουσία του εδάφους, ενώ η προσρόφηση του metolachlor με δειγματοληψίες από διαφορετικά βάθη, ήταν άμεσα συνδεδεμένη με το περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα του εδάφους.

Οι D. J. Burgard et al. (1993) μελέτησαν την υπολειμματικότητα και μετακίνηση του metolachlor το οποίο εφαρμόζεται κάθε χρόνο σε πηλοαμμώδη εδάφη με αρδευόμενη πατάτα. Πάρθηκαν δείγματα εδάφους πριν και μετά την εφαρμογή και δείγματα νερού σε βάθη 90 και 150 cm. Δεν βρέθηκαν ανιχνεύσιμες ποσότητες κάτω από τα 30 cm βάθος και τα δύο χρόνια. Ο χρόνος για την αποδόμηση του 50% του metolachlor ήταν 86 ημέρες τον 1^ο χρόνο και 106 ημέρες το 2^ο χρόνο. Η υπολειμματικότητα του metolachlor και τα δύο χρόνια ήταν μεγαλύτερη απ' αυτή που παρουσιάζεται στη βιβλιογραφία. Στα δείγματα νερού που πάρθηκαν σε βάθος 90 και 150 cm, σε κανένα δεν ανιχνεύτηκε metolachlor τον 1^ο χρόνο. Τον 2^ο χρόνο ανιχνεύτηκε σε 18 από 409 δείγματα νερού κατά τη διάρκεια και μετά την καλλιεργητική περίοδο ενώ πριν την έναρξη της καλλιεργητικής περιόδου δεν ανιχνεύτηκε σε κανένα. Η προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου στα εδαφικά κολλοειδή, όπως αναφέρουν οι ερευνητές επηρεάστηκε από τον οργανικό άνθρακα, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και από το ποσοστό άμμου και αργίλου στο έδαφος.

atrazine

Ανήκει στις Τριαζίνες. Οι Τριαζίνες είναι μια ομάδα ζιζανιοκτόνων που ανιχνεύονται συχνά τόσο σε εδάφη, όσο και σε υπόγεια και επιφανειακά νερά. Θεωρούνται από τις σημαντικότερες απειλές για το περιβάλλον, γι' αυτό και πολλές μελέτες έχουν γίνει για τα διάφορα μέλη αυτής της ομάδας, για να διευκρινιστεί η συμπεριφορά τους στο έδαφος και στο περιβάλλον γενικότερα. Το atrazine φαίνεται να είναι ο πιο υπολογίσιμος κίνδυνος και η παρουσία του είναι συχνή σε πολλές προσπάθειες ανάλυσης.

Μερικές φυσικές ιδιότητές του είναι:

Μοριακό βάρος= 215,69

Υδατοδιαλυτότητα= 28 mg/L στους 20° C

Σημείο τήξεως= 176°C

Πίεση ατμών= 0,04 mPa στους 20° C

Συντελεστής προσρόφησης $K_d = 0,2-2,46$

Κυκλοφορεί με πολλά διαφορετικά εμπορικά ονόματα: Aatrex, Aktikon, Alazine, Atred, Atranex, Atrataf, Atratol, Azinotox, Crisazina, Farmco Atrazine, G-30027, Gesaprim, Giffex 4L, Malermals, Primatol, Simazat, Zeapos (EXTOXNET, Oregon State University, 1996).

Εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο, προφυτρωτικό και μεταφυτρωτικό σε καλαμπόκι, σόργο, ζαχαροκάλαμο κτλ. Έχει μεγάλη υπολειμματικότητα στο έδαφος. Η χημική υδρόλυση, ακολουθούμενη από τη διάσπαση από μικροοργανισμούς του εδάφους, είναι οι κύριες αιτίες αποδόμησής του. Το ίδιο περίπου συμβαίνει και στα νερά. Η υδρόλυση φαίνεται να είναι ταχύτερη σε όξινα και βασικά περιβάλλοντα, αλλά είναι πιο αργή σε ουδέτερα pH. Το atrazine μπορεί να παραμείνει στο έδαφος για πάνω από 1 χρόνο (δηλαδή και στην επόμενη καλλιεργητική περίοδο), κάτω από συνθήκες ξηρασίας ή χαμηλών θερμοκρασιών.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν αυτή την υπολειμματικότητα είναι διάφοροι: υγρασία, θερμοκρασία, pH, δράση μικροοργανισμών (B. Uhler, 1992). Τα προβλήματα με την υπολειμματικότητα του atrazine, οφείλονται στο ότι σε εδάφη με $pH > 6$ δεν προσροφάται ισχυρά στα εδαφικά κolloειδή, έχει μεγάλη διάρκεια ημιζωής (από 60 μέχρι και πάνω από 100 ημέρες) και παρουσιάζει μεγάλη κινητικότητα στο έδαφος.

Μεταφορά του atrazine βαθιά στο έδαφος, περιορίζει σημαντικά τη μικροβιακή διάσπαση και έτσι οδηγείται στα υπόγεια νερά εύκολα (παρά τη μέτρια υδατοδιαλυτότητά του). Η κινητικότητα στο έδαφος εξαρτάται από τις ιδιότητες του εδάφους, την κατεργασία του εδάφους και τις καιρικές συνθήκες.

Ο ρυθμός διάσπασης του atrazine μετρήθηκε σε 36 διαφορετικά εδάφη σπαρμένα με καλαμπόκι στο Βέλγιο (L. Pussemier et al., 1997). Αυτά τα εδάφη διέφεραν ως προς το ιστορικό της εφαρμογής του atrazine, το pH, την οργανική ουσία, τον τύπο της οργανικής και ανόργανης λίπανσης. Σε περισσότερο από 60% των δειγμάτων, η ημιζωή του βρέθηκε να είναι μικρότερη από 10 ημέρες. Αυτή η γρήγορη διάσπαση συνδυαζόταν σε μεγάλο βαθμό με τις υψηλές τιμές pH

και την επαναλαμβανόμενη χρήση του ζιζανιοκτόνου (σε εντατικής μορφής καλλιέργεια καλαμποκιού). Αυτή η χαμηλή περιεκτικότητα οργανικής ουσίας ήταν ακόμη ένας παράγοντας που εξηγούσε την ταχύτατη διάσπαση του ζιζανιοκτόνου, αλλά κατά τους ερευνητές σε μικρότερο βαθμό από τους άλλους δύο. Από την άλλη πλευρά η ανόργανη λίπανση έδειξε να επιβραδύνει αυτή τη διάσπαση.

Η σύνδεση της ύπαρξης υπολειμμάτων του atrazine με τη μεταβολή του pH επιχειρήθηκε από τον L. Huffman (2000). Στην έρευνα αυτή φάνηκε ότι το atrazine ότι διασπάται πολύ αργά σε σχετικά υψηλά επίπεδα pH (πάνω από 7,5) σε αντίθεση με άλλες έρευνες.

Οι A. Hager et al. (Illinois Agricultural Pest Management Handbook, 2000) αναφέρουν σε μια δημοσίευσή τους για τις Τριαζίνες (και ειδικά για το atrazine) ότι λιγότερο ποσό των ζιζανιοκτόνων αυτών προσροφάται στα εδαφικά κολλοειδή σε υψηλότερα εδαφικά pH. Επίσης η χημική αποδόμηση καθώς και η μικροβιακή είναι διεργασίες που συμβαίνουν λιγότερο έντονα σε υψηλό pH. Άρα το πρόβλημα έκπλυσης στα υπόγεια ύδατα για το atrazine γίνεται εντονότερο σε υψηλά pH. Όπως αναφέρεται στο WWSA Herbicide Handbook, η υπολειμματικότητα αυξάνει σε υψηλότερα pH εδάφους και σε συνθήκες ξηρικές και χαμηλών θερμοκρασιών.

Σε πείραμα στη Δανία, μελετήθηκε η προσρόφηση 7 ζιζανιοκτόνων μεταξύ αυτών και του atrazine, σε διάφορες περιοχές οι οποίες είχαν διαφορετικό εδαφικό τύπο (K. Madsen et al., 2000). Η προσρόφηση του atrazine ήταν η δεύτερη πιο ισχυρή (μετά το metamiltron) και αυξανόταν με τη μείωση του pH (<6,7).

Η κινητικότητα των atrazine, alachlor και metolachlor μελετήθηκε σε δύο είδη εδαφών (R. C. Wietersen et al., 1993). Και τα τρία ζιζανιοκτόνα έδειξαν να είναι πιο κινητικά στο ένα αμμώδες έδαφος απ' ότι στο άλλο αμμώδες με περισσότερο οργανικό άνθρακα και άργιλο. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις κατά την έκπλυση ήταν 15 φορές υψηλότερες στα εδάφη της πρώτης περιοχής. Οι απώλειες επί τοις % του εφαρμοζόμενου atrazine στην ίδια περιοχή ήταν 4 φορές μεγαλύτερες. Παρόμοια αποτελέσματα υπήρχαν και για τα άλλα δύο ζιζανιοκτόνα

alachlor και metolachlor. Η σχετική κινητικότητα ήταν atrazine > metolachlor > alachlor. Οι παράγοντες που συντελούσαν σε αυξημένη κινητικότητα στην πρώτη περιοχή με το λιγότερο οργανικό άνθρακα και άργιλο ήταν η μικρότερη ικανότητα συγκράτησης νερού, η μικρότερη προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων και η υψηλότερη υδραυλική αγωγιμότητα.

Για τη επιφανειακή απορροή και διάσπαση του atrazine καθώς και άλλων ζιζανιοκτόνων (diuron, acetochlor, hexazinone) έγινε μελέτη σε ζαχαροκάλαμο στο Mauritius (G. Umrit et al., 1999). Αφορμή για την εργασία αυτή σύμφωνα με τους ερευνητές ήταν η ανάγκη να βρεθούν κάποιες γεωργικές πρακτικές που θα μείωναν τη μετακίνηση των ζιζανιοκτόνων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η γρήγορη διάσπαση των ζιζανιοκτόνων συνέβαινε στο επιφανειακό στρώμα 0 έως 2,5 cm και μικρή ποσότητα μεταφερόταν κάτω από τα 30 cm βάθος. Η ολική ποσότητα του atrazine που χανόταν λόγω επιφανειακής απορροής ήταν πολύ χαμηλή και όχι πάνω από το 0,02% της εφαρμοζόμενης δόσης.

Για τις απώλειες λόγω επιφανειακής απορροής έγινε πειραματισμός για 4 χρόνια κοντά στα Απαλάχια Όρη για 4 ζιζανιοκτόνα: alachlor, atrazine, linuron, metribuzin (M. J. Shipitalo et al., 1997). Οι μέσες απώλειες λόγω επιφανειακής απορροής ήταν για το atrazine = 0,31% της εφαρμοζόμενης ποσότητας > linuron > metribuzin > alachlor = μόνο το 0,05% της εφαρμοζόμενης δόσης. Πολλές φορές το atrazine ξεπερνούσε τα επιτρεπτά όρια (3 µg/L) στις πρώτες λίγες επιφανειακές απορροές μετά την εφαρμογή και περιστασιακά τον υπόλοιπο χρόνο, ενώ τα 2 µg/L για το alachlor ξεπερνιόνταν λιγότερες φορές (στις πρώτες πάλι επιφανειακές απορροές μετά την εφαρμογή). Το atrazine βρίσκονταν σε ανιχνεύσιμα επίπεδα στις επιφανειακές απορροές ακόμη και όταν καλλιεργούνταν σόγια στην οποία δεν χρησιμοποιούνταν.

Τουλάχιστον 11 μεταβολίτες (προϊόντα διάσπασης) του atrazine φαίνεται να υπάρχουν. Δύο απ' αυτούς (deethylatrazine, deisopropylatrazine) έχουν χαρακτηριστεί σαν παρόμοιας συμπεριφοράς με το atrazine όσον αφορά την τοξικολογία. Σε μερικές μάλιστα έρευνες το deethylatrazine σε υπόγεια νερά έχει βρεθεί σε συγκεντρώσεις τόσο υψηλές όσο το atrazine.

Την προσρόφηση-εκρόφηση των atrazine, deethylatrazine (DEA), deisopropylatrazine (DIA), hydroxyatrazine (HA) και metolachlor είχαν σκοπό να μελετήσουν οι A. Seybold και W. Mersie (1996) σε δύο περιοχές της Virginia, η μία με λεπτόκοκκα, πηλώδη, πυριτικά εδάφη και η άλλη με αργιλώδη εδάφη. Εφαρμόστηκαν τέσσερις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των ζιζανιοκτόνων. Η σειρά προσρόφησης ήταν $HA > atrazine > metolachlor > DIA > DEA$. Η μελέτη έδειξε ότι ο τύπος του εδάφους και η αρχική συγκέντρωση δεν είχαν σημαντική επίδραση στο ποσοστό της εκρόφησης των ζιζανιοκτόνων και των παραγώγων τους. Το ποσοστό που εκροφήθηκε σαν ποσοστό του συνολικού προσροφούμενου (μέσος όρος και για τους δύο τύπους εδαφών και τις τέσσερις συγκεντρώσεις), ήταν 60% για την DEA, 43% για το atrazine, 40% για το metolachlor, 37% για την DIA, ενώ μόνο για την HA υπήρχε διαφορά (31% στη μία περιοχή και 17% στην άλλη). Σ' αυτά τα εδάφη η τάση των HA και DIA να εκπλύνεται θα είναι μικρότερη από αυτή του atrazine, ενώ η τάση της DEA να εκπλύνεται θα είναι μεγαλύτερη. Οι ιδιότητες προσρόφησης και εκρόφησης των atrazine και metolachlor είναι παρόμοιες γιατί έχουν το ίδιο περίπου ποσοστό εκρόφησης.

Σύμφωνα με το U.S. Department of Agriculture (1995) το atrazine είναι ενεργό στο έδαφος για 5-7 μήνες. Το ηλιακό φως μπορεί να διασπάσει σε μικρό βαθμό το atrazine. Επίσης μικρό ποσό μπορεί να εξατμιστεί σε υψηλές θερμοκρασίες. Σύμφωνα μ' αυτή τη δημοσίευση ο κύριος μεταβολίτης hydroxyatrazine δεν μετακινείται εύκολα στο έδαφος.

Μια μελέτη έγινε για να καθοριστεί πώς ο τρόπος κατεργασίας έχει επίδραση στις απώλειες επιφανειακής απορροής του atrazine σε vertisols εδάφη στο Texas το 1993 (D. J. Pantone et al., 1996). Η περιοχή πειραματισμού για 4 χρόνια βρισκόταν κάτω από συνεχή διαχείριση και χρησιμοποιούνταν σιτάρι, καλαμπόκι, σόργο σε αμειψισπορά. Δύο ήταν τα συστήματα: κατεργασία με καλλιεργητή και μη κατεργασία του εδάφους. Όλα τα πειράματα επαναλήφθηκαν 4 φορές. Εφαρμογή τεχνητής βροχής έγινε 24 ώρες μετά την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου και συλλέγησαν δείγματα εδάφους και νερού επιφανειακής απορροής. Η μη κατεργασία του εδάφους μείωσε σημαντικά τις απώλειες λόγω

επιφανειακής απορροής. Οι μετρήσεις έδειξαν μείωση 42% του φορτίου του atrazine στο νερό της επιφανειακής απορροής και 77% μείωση στα ιζήματα. Σαν ποσοστό της ολικής εφαρμοζόμενης ποσότητας atrazine, η επιφανειακή απορροή ήταν < 2% και η μεταφερόμενη ποσότητα atrazine στα ιζήματα 0,03% του ολικού εφαρμοζόμενου atrazine. Άρα το σύστημα μη κατεργασίας μπορεί να αποτελέσει εναλλακτικό τρόπο μείωσης της απώλειας atrazine από επιφανειακή απορροή.

Η επίδραση του συστήματος κατεργασίας και της βροχόπτωσης στην κατανομή του atrazine στο έδαφος εξετάστηκε σε πείραμα διάρκειας 4 ετών (A. R. Isensee et al., 1994). Βρέθηκε ότι το ποσό του atrazine που παρέμενε στο έδαφος, 1-2 εβδομάδες μετά την εφαρμογή κυμαινόταν από 22 έως 59% της εφαρμοζόμενης ποσότητας για μη κατεργασία εδάφους και 47 έως 73% για σύστημα συμβατικής κατεργασίας. Κατά μέσο όρο 2,6 φορές περισσότερο atrazine ήταν στα πρώτα επιφανειακά 10 cm όπου έγινε κατεργασία σε σχέση με μη κατεργασία, για όλες τις δειγματοληψίες και όλα τα έτη. Περισσότερη έκπλυση κάτω από τα 10 cm βάθος παρατηρούνταν σε σύστημα μη κατεργασίας του εδάφους, ειδικά τα έτη 1988 και 1990, όπου βροχή ακολούθησε αμέσως μετά την εφαρμογή. Αυτός ίσως να μην ήταν ο μόνος λόγος που υπήρχε μειωμένη συγκέντρωση atrazine στην πάνω επιφάνεια του εδάφους, αλλά να έπαιζε ρόλο και η ενδεχόμενη αυξημένη αποδόμησή του. Η ποικιλιότητα στα επίπεδα του atrazine στο έδαφος, όπως αναφέρεται, εξαρτάται από τη χρονική στιγμή και το ποσό νερού της πρώτης αλλά και των ακόλουθων βροχοπτώσεων.

Η έκπλυση του atrazine σε σύγκριση με εκείνη του alachlor, σε σχέση με την κατεργασία του εδάφους μελετήθηκε στην περιοχή Upper Marlboro των Η.Π.Α. από τους T. J. Gish et al. (1995). Οι χρονικές στιγμές εφαρμογής των ζιζανιοκτόνων ήταν Ιούνιος 1990, Ιούνιος 1991 και Ιούνιος 1992. Πάρθηκαν μετρήσεις από βάθη 1,5 και 1,8 m. Χρησιμοποιήθηκαν 4 αγροί: 2 αγροί με κατεργασία εδάφους και 2 αγροί χωρίς κατεργασία εδάφους. Το alachlor ανιχνεύτηκε σε περισσότερο από το 3% όλων των δειγμάτων, ανεξάρτητα απ' το σύστημα κατεργασίας του εδάφους, τη στιγμή που το atrazine ανιχνεύτηκε σε περισσότερο από το 41% των δειγμάτων γενικά. Στο σύστημα κατεργασίας του

εδάφους το 53% των δειγμάτων περιείχαν atrazine, με το 35% να ξεπερνά το ανώτερο επιτρεπτό όριο (3μg/L). Όταν το σύστημα ήταν μη κατεργασία του εδάφους, τότε λιγότερο από το 28% των δειγμάτων είχαν atrazine (μάλλον λόγω έντονης βιολογικής αποδόμησης), με μόνο το 13% να ξεπερνά τα επιτρεπτά όρια. Ο μεταβολίτης του atrazine DEAT βρέθηκε κατά μέσο όρο σε ποσότητες 0,52 μg/L στο σύστημα μη κατεργασίας και 0,39 μg/L στο σύστημα κατεργασίας. Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ξεκάθαρα πόσο ο τρόπος κατεργασίας του εδάφους επηρεάζει την αποδόμηση ακόμη και ενός τόσο συχνά ανιχνεύσιμου ζιζανιοκτόνου όπως το atrazine.

Μια εργασία που αφορούσε τη συμπεριφορά των Τριαζινών στο περιβάλλον έγινε στην Πολωνία (H. Rola et al., 2000). Οι Τριαζίνες χρησιμοποιούνταν για 36 συνεχή έτη στη χώρα αυτή. Τα πρώτα 5-10 χρόνια, όπως αναφέρεται στην εργασία ελέγχονταν όλα τα είδη ζιζανίων, ενώ αργότερα ορισμένα ζιζάνια άρχισαν να εμφανίζουν ανθεκτικότητα. Υπολείμματα Τριαζινών ανιχνεύθηκαν κυρίως μέχρι βάθος 40 cm. Στα στρώματα εδάφους από 60 έως 100 cm τα επίπεδα των υπολειμμάτων δεν υπερέβαιναν το 1μg/kg. Οι ερευνητές συμπέραναν επίσης ότι η συνεχής χρήση των Τριαζινών επέφερε σημαντικές αρνητικές επιδράσεις και στην ενζυματική δραστηριότητα των μικροοργανισμών στο έδαφος.

Μελέτη που έγινε στις Η.Π.Α. παρακολούθησε τα υπολείμματα και την έκπλυση του atrazine σε έδαφος με άμμο σε ποσοστό 95% και οργανική ουσία 0,9% και εναλλαγή καλλιέργειας σόγιας-καλαμποκιού (R. H. Dowdy et al., 2000). Στις 22 ημέρες μετά την εφαρμογή, οι συγκεντρώσεις atrazine μειώθηκαν κατά 65% στη ζώνη εφαρμογής και το atrazine δεν είχε εκπλυθεί κάτω από τα 7,5 cm. Μια βροχόπτωση μεταξύ 22 και 29 ημέρες μετά την εφαρμογή, μετακίνησε το atrazine μεταξύ 7,5 και 15 cm. Μετά από 60 ημέρες, η συγκέντρωσή του στη ζώνη εφαρμογής μειώθηκε κατά 90%. Στο τέλος της πρώτης καλλιεργητικής περιόδου το 2% του εφαρμοζόμενου atrazine δεν είχε διασπαστεί. Σημαντική επιφανειακή απορροή του atrazine δεν παρατηρήθηκε, ενώ δεν ανιχνεύθηκε σε δείγματα εδάφους κάτω από 0,6 m και μέχρι 2,4 m.

Σε μια εργασία οι μετρήσεις που έγιναν στη Λιθουανία έδειξαν ότι οι Τριαζίνες atrazine και simazine είναι οι μεγαλύτερες απειλές για το περιβάλλον (J. Lubytl et al., 2000). Στις μετρήσεις που έγιναν την περίοδο 1976 έως 1980 φάνηκε ότι το simazine ήταν το ζιζανιοκτόνο που βρέθηκε σε μεγαλύτερα επίπεδα στο επιφανειακό στρώμα εδάφους. Μεταξύ 1981 και 1991 σε ελέγχους που έγιναν, υπολείμματα atrazine και simazine βρέθηκαν στο 85 και 47% των δειγμάτων εδάφους αντίστοιχα και σε αρκετά υψηλά επίπεδα ειδικά για το atrazine. Όπως αναφέρεται η συγκέντρωση των υπολειμμάτων εξαρτάται από τη δόση, το χρόνο εφαρμογής και τις μετεωρολογικές συνθήκες.

trifluralin

Ανήκει στις Δινιτροανιλίνες. Κυκλοφορεί με τα εμπορικά ονόματα Crisalin, Elancolan, Flurene SE, Ipersan, L- 36352, M.T.F., Su Seguro Carpidor, TR-10, Trefanocide, Treficon, Treflan (το σκεύασμα που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία), Tri-4, Trifluralina 600, Triflurex Trim, Trust. (EXTOXNET, Oregon State University, 1996).

Μερικές φυσικές ιδιότητές του:

Μοριακό βάρος= 335,5

Υδατοδιαλυτότητα= <1mg/L, στους 27° C

Σημείο τήξεως= 48,5-49°C

Πίεση ατμών = 13,7 mPa στους 25° C

Συντελεστής προσρόφησης K_d = 18,6-155,6

Εκλεκτικό, προσπαρτικό ενσωματούμενο σε βαμβάκι, αραχίδα, ηλίανθο κ.α., προφυτευτικό σε τομάτα, πιπεριά, λάχανο, κουνουπίδι. Πρέπει να ενσωματωθεί μέσα σε 24 ώρες από την εφαρμογή (WSSA Herbicide Handbook, 1994). Το trifluralin αν δεν ενσωματωθεί και παραμένει στην επιφάνεια του εδάφους, εύκολα αποσυντίθεται από την UV ακτινοβολία ή μπορεί να εξατμιστεί. Η τυποποίηση σε μορφή κόκκων είναι λιγότερο ευαίσθητη σε απώλειες λόγω εξάτμισης ή φωτοαποδόμησης. Πειράματα σχετικά με το βάθος ενσωμάτωσης και την υπολειμματικότητα του trifluralin έδειξαν ότι η υπολειμματικότητα αυξανόταν με τη βαθιά ενσωμάτωση σε σύγκριση με αβαθή ενσωμάτωση ή

επιφανειακή εφαρμογή (K. E. Savage et al., 1969). Η εξάτμιση είναι ο λόγος αυτής της συμπεριφοράς του ζιζανιοκτόνου και φαίνεται να μειώνεται όσο αυξάνει το βάθος ενσωμάτωσης. Η εξάτμιση αποτελεί ένα πολύ σημαντικό τρόπο περιορισμού των επιπέδων του trifluralin και απομάκρυνσής του από το έδαφος.

Διασπάται ταχύτατα από μικροοργανισμούς του εδάφους σε πλημμυρισμένα εδάφη, σε αναερόβιες δηλαδή συνθήκες (K.E. Savage, 1978). Η διάρκεια ημιζωής του αναφέρεται να είναι 46 έως 60 ημέρες και γενικά είναι μεγαλύτερη σε συνθήκες ξηρασίας και χαμηλών θερμοκρασιών. Ο χρόνος ημιζωής του βρέθηκε σε άλλο πείραμα λίγο μεγαλύτερος: 64 ημέρες σε επίπεδα πηλώδη εδάφη και 77, 79, 65 ημέρες στο πάνω, στο μέσο και στο κάτω μέρος του κεκλιμένου αγρού αντίστοιχα (Στάθη Ε., 2000).

Μια έρευνα για την υπολειμματικότητα του trifluralin, δίνοντας ιδιαίτερη βαρύτητα στις εδαφικές και κλιματικές συνθήκες, έγινε σε πειράματα αγρού σε 2 περιοχές της Νορβηγίας (E. Solbakken et al., 1982). Η εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου έγινε την άνοιξη του 1978 και επαναλήφθηκε την άνοιξη του 1979 (ψεκάστηκαν τα μισά πειραματικά τεμάχια για να γίνει η σύγκριση). Η φυτοτοξικότητα του trifluralin λόγω της υπολειμματικής του δράσης εμφανίστηκε πιο έντονη σε τεμάχια που είχε ξαναεφαρμοστεί σε σχέση με τα τεμάχια που ψεκάζονταν για πρώτη φορά (έστω και αν η δόση ήταν η ίδια). Πάντως δε φαινόταν να έχει καμιά σημαντική επίδραση στα βακτήρια του εδάφους. Η φυτοτοξικότητα την επόμενη χρονιά υπήρχε, ακόμη και όταν χρησιμοποιούνταν οι συνιστώμενες δόσεις (ειδικά όταν η οργανική ουσία στο έδαφος ήταν σε χαμηλά επίπεδα). Στην έρευνα αυτή φάνηκε ακόμη ότι οι ιδιότητες του εδάφους φαίνεται να επηρεάζουν σε μεγαλύτερο βαθμό την υπολειμματικότητα του trifluralin (τα επίπεδα των υπολειμμάτων μεγαλύτερα στο πηλοαμμώδες απ' ότι στο πηλώδες έδαφος) σε σχέση με τους κλιματικούς παράγοντες.

Είναι σχετικά ισχυρά προσροφούμενο στο έδαφος, σχεδόν αδιάλυτο στο νερό. Είναι πιο ισχυρά προσροφούμενο σε οργανική ουσία από την άργιλο, αλλά και τα δύο επιδρούν στη δραστηριότητα του trifluralin στο έδαφος (WWSA, Herbicide Handbook, 1994). Βρέθηκε για το trifluralin που εφαρμοζόταν σε αμμώδες έδαφος για 3 συνεχή έτη, ότι στο τέλος της τρίτης καλλιεργητικής

περιόδου παρέμενε μόνο το 2% της εφαρμοζόμενης ποσότητας, ενώ όταν είχε προστεθεί οργανική ουσία παρέμενε το 11% (J. B. Weber et al., 1974). Στο νερό βρίσκεται στα ιζήματα του εδάφους και στα σωματίδια της στήλης του νερού. Στις Η.Π.Α. έχει ανιχνευτεί στο 1% περίπου των 5520 πηγών αλλά σε χαμηλές συγκεντρώσεις (EXTOXNET, 1996). Η επιμόλυνση των υπόγειων νερών είναι σπάνια και αν συμβαίνει γίνεται κυρίως από σημειακές πηγές ή από εδάφη με χαμηλό ποσοστό οργανικής ουσίας ή όταν το υπόγειο νερό είναι σε μικρό βάθος (J. B. Weber, 1990).

Σύμφωνα με το U.S. Department of Agriculture (1995) δεν πρέπει να γίνεται εφαρμογή σε εδάφη με πάνω από 10% οργανική ουσία. Η οργανική ουσία είναι το συστατικό του εδάφους που συνδέεται πιο πολύ με τη μείωση της βιοδιαθεσιμότητας του trifluralin. Φωτοδιασπάται αλλά δεν υδρολύεται. Κάτω από συνθήκες εργαστηρίου, η διάσπαση είναι γρηγορότερη σε εδάφη όπου δεν υπάρχει οξυγόνο. Η δυνατότητα να εκπλυθεί στα υπόγεια νερά είναι μικρή. Η κινητικότητα είναι μεγαλύτερη σε λεπτόκοκκα αμμώδη εδάφη. Είναι σχετικά ακίνητο σε αμμώδη, αμμοπηλώδη, ιλυοπηλώδη, πηλώδη και αργιλοπηλώδη εδάφη. Βρέθηκε να είναι το λιγότερο κινητικό από τις 28 Δινιτροανιλίνες που εξετάστηκαν (J. B. Weber, 1990). Μελέτες έχουν δείξει μικρή επιφανειακή απορροή. Ο Wauchope (1988) βρήκε ότι οι απώλειες του trifluralin λόγω επιφανειακής απορροής κυμαινόταν από <0,001 έως 0,765 της ολικής εφαρμοζόμενης ποσότητας.

Από τις Δινιτροανιλίνες θεωρείται από τα μέλη με τη μεγαλύτερη υπολειμματικότητα (A. Hager, 2000) και αυτή η υπολειμματικότητα εξαρτάται από τις εδαφοκλιματικές συνθήκες.

Σε πειραματισμό που έγινε στην Γερμανία για την υπολειμματικότητα του ζιζανιοκτόνου σε 2 περιοχές μία με ιλυσαργιλώδες έδαφος και μία με πηλοαμμώδες και 2 διαφορετικά συστήματα κατεργασίας, βρέθηκε ότι η παρουσία του trifluralin στα πάνω 30 cm ήταν σαφώς επηρεασμένη από τον τρόπο κατεργασίας (B. M. Berger et al., 1999). Μειωμένη κατεργασία για 2 συνεχόμενα έτη οδήγησε σε συγκεντρώσεις κάτω από τα όρια προσδιορισμού στα 10 έως 20 cm και 20 έως 30 cm, ενώ η άροση συντέλεσε σε πολύ υψηλές

συγκεντρώσεις υπολειμμάτων στα αντίστοιχα βάθη. Πάντως στα βάθη 30 έως 45 και 45 έως 60 cm δεν ανιχνεύτηκαν υπολογίσιμες συγκεντρώσεις υπολειμμάτων και με τα δύο συστήματα, αλλά η άροση ενδεχόμενα να εμπεριέχει κάποιο κίνδυνο για την ανίχνευση υπολειμμάτων σε εδάφη και νερά.

pendimethalin

Ανήκει στις Δινιτροανιλίνες. Κυκλοφορεί με τα εμπορικά ονόματα AC 92553, Accotab, Go-Go-San, Herbadox, Mepaline, Penoxalin, Prowl, Sipaxol, Sovereign, Stomp (το σκεύασμα που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία), Way-Up (EXTOXNET, Oregon State University, 1996).

Μερικές **φυσικές ιδιότητες** του:

Μοριακό βάρος= 281,31

Υδατοδιαλυτότητα= 0,3 mg/L, στους 20° C

Σημείο τήξεως= 54-58°C

Πίεση ατμών = 4 mPa στους 25° C

Εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο σε καλαμπόκι, ρύζι, πατάτες, βαμβάκι, σόγια, καπνό κ.α. Μικρές απώλειες pendimethalin μπορεί να συμβούν λόγω φωτοαποσύνθεσης και εξάτμισης. Σε έρευνα πάντως που έγινε βρέθηκε ότι όταν το pendimethalin ενσωματωνόταν παρέμενε το 80% μετά από 20 εβδομάδες, ενώ όταν δεν ενσωματωνόταν παρέμενε μόνο το 20% λόγω διαφοράς στην εξάτμιση και τη φωτοαποδόμηση (Walker et al., 1977). Προσροφάται ισχυρά στα περισσότερα εδάφη. Αυξάνοντας την οργανική ουσία του εδάφους και την άργιλο, έχουμε αύξηση της ικανότητας προσρόφησης του ζιζανιοκτόνου. Είναι πρακτικά αδιάλυτο στο νερό και γι' αυτό δεν εκπλύνεται εύκολα στα περισσότερα εδάφη. Έτσι υπάρχει μικρή πιθανότητα να βρεθεί σε υπόγεια νερά. Έχει μέτρια υπολειμματική διάρκεια, με ημιζωή περίπου 40 ημερών που εξαρτάται από τη θερμοκρασία του εδάφους και την υγρασία (EXTOXNET, Oregon State University). Άλλοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι η ημιζωή του είναι πολύ μεγαλύτερη και ξεπερνά αυτή του ethalfluralin και του trifluralin (J. B. Weber, 1990). Κάτω από αερόβιες συνθήκες η βιολογική αποδόμησης του είναι αργή. Αποδομείται ταχύτατα κάτω από αναερόβιες συνθήκες. (WWSA Herbicide Handbook, 1994).

Οι G.K. Stahnke et al. (1991) μελέτησαν την αποδόμηση και μετακίνηση του pendimethalin σε χλοοτάπητα εγκατεστημένο σε ιλυστοαργιλοπηλώδες έδαφος. Φυτικοί ιστοί, καλαμιά και έδαφος δειγματολήφθηκαν περιοδικά, μεταξύ εφαρμογής και 168 ημερών μετά την εφαρμογή του pendimethalin στο χλοοτάπητα. Η μεγαλύτερη ποσότητα από το ζιζανιοκτόνο παρέμενε μέσα στο σύστημα του χλοοτάπητα. Καθόλου ζιζανιοκτόνο δεν ανιχνεύτηκε σε 30, 60 ή 120 cm βάθος. Ίχνη pendimethalin ανιχνεύτηκαν σε δείγματα που πάρθηκαν για τυχόν έκπλυση, μεταξύ 6 και 14 ημερών μετά από μια ισχυρή βροχόπτωση στο διάστημα 88 και 95 ημέρες μετά την εφαρμογή. Οι ερευνητές συμπέραναν ότι η χρήση του ζιζανιοκτόνου σε εγκατεστημένο χλοοτάπητα φαίνεται να είναι ασφαλής για την επιβάρυνση των υπόγειων νερών.

Η αποδόμηση του pendimethalin εξετάστηκε σε ένα πείραμα στο Κολοράντο των Η.Π.Α. σε τρεις τύπους εδαφών: αργιλώδη, αργιλοπηλώδη και αμμοπηλώδη (R. L. Zimdahl et al., 1984). Σκοπός ήταν να καθοριστεί η επίδραση του χρόνου από την εφαρμογή, της θερμοκρασίας και της υγρασίας στην αποδόμηση του pendimethalin και να συγκριθεί ο ρυθμός αποδόμησης με χημική ανάλυση εδάφους και φυτά-δείκτες. Η αποδόμηση αυξανόταν με την αύξηση της θερμοκρασίας του εδάφους. Ο ρυθμός αποδόμησης ήταν ίδιος με 75 και 100% υδατοϊκανότητα, αλλά ήταν πιο αργός με 50%. Σε ίδια θερμοκρασία και εδαφική υγρασία η επίδραση του τύπου του εδάφους ήταν μικρή. Βασιζόμενοι σε χημική ανάλυση του εδάφους από μελέτες αγρού και εργαστηριακές, βρήκαν ότι η ημιζωή ήταν περίπου 47 ημέρες. Βασιζόμενοι σε φυτά-δείκτες συμπέραναν ότι η ημιζωή ήταν 78 με 111 ημέρες.

Η υπολειμματικότητα στο έδαφος μερικών Δινιτροανιλινών σε σχέση με την εδαφική υγρασία εξετάστηκε από τον K. E. Savage (1978). Πλημμυρίζοντας εδάφη βρέθηκε ότι αυξάνονταν σημαντικά η απώλεια των trifluralin και pendimethalin. Ο ρυθμός απώλειας των dinitramine, butralin επηρεάστηκε λιγότερο από το νερό. Η εξάτμιση των trifluralin και ethalfluralin μειώθηκε με το πλημμύρισμα συγκρινόμενη με την εξάτμιση από ίδιο έδαφος με περιεχόμενη υγρασία ίση με την υδατοϊκανότητα. Το pendimethalin παρουσίαζε χαμηλή

εξάτμιση. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η επίδραση του πλημμυρίσματος στους ρυθμούς απώλειας μάλλον δεν ήταν εξαιτίας αυξανόμενης εξάτμισης.

Σε μία άλλη έρευνα που αφορούσε το pendimethalin και τα oryzalin και oxyfluorfen εξετάστηκε σε φυτώρια διακοσμητικών φυτών η μετακίνηση με απορροή (R. J. Keese et al., 1994). Μετά την εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων ακολουθούσε άρδευση. Μέγιστες συγκεντρώσεις ανιχνεύτηκαν μέσα στα πρώτα 15 λεπτά της επιφανειακής μετακίνησης του νερού. Το pendimethalin δεν βρέθηκε σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε σύγκριση με το oryzalin.

ethalfluralin

Ανήκει στις Δινιτροανιλίνες. Κυκλοφορεί με τα εμπορικά ονόματα Curbit, Sonalan (το σκεύασμα που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία). Προσπαρτικό ενσωματούμενο, εκλεκτικό στο βαμβάκι, φασόλια, σόγια, αραχίδα, ηλίανθο, κολοκύθια (Λόλας Π., 2000).

Μερικές από τις **φυσικές ιδιότητες** του:

Μοριακό βάρος= 333,27

Υδατοδιαλυτότητα= 0,3mg/L, στους 25° C

Σημείο τήξεως = 57-59°C

Πίεση ατμών= $8,2 \times 10^{-5}$ mm Hg στους 25° C

Συντελεστής προσρόφησης Kd= 11,9-97

Προσροφάται αρκετά ισχυρά στο έδαφος και πιο σταθερά στην οργανική ουσία απ' ότι στην άργιλο. Παρουσιάζει σημαντικές απώλειες λόγω φωτοαποσύνθεσης όταν παραμένει στην επιφάνεια του εδάφους για αρκετές ημέρες κάτω από συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών (WSSA Herbicide Handbook, 1994). Με τη μείωση των μέσων θερμοκρασιών μεγαλώνει ο χρόνος παραμονής του στο έδαφος και γίνεται πιο βραδύς ο ρυθμός μεταβολής των υπολειμμάτων (Δ. Νιζάμης, 2000). Ίσως διασπάται και από μικροοργανισμούς, αν και δεν έχουν διαπιστωθεί ειδικοί μικροοργανισμοί του εδάφους που είναι αποκλειστικά υπεύθυνοι για την διάσπαση του ζιζανιοκτόνου. Ο χρόνος ημιζωής στο έδαφος είναι περίπου 60 ημέρες. Η έκπλυσή του είναι αμελητέα, ενώ η εξάτμιση είναι μεν χαμηλή αλλά μπορεί να έχουμε σημαντικές απώλειες αν παραμένει στην επιφάνεια του εδάφους για κάποιες ημέρες κάτω από συνθήκες υψηλής υγρασίας

και θερμοκρασίας (WWSA, Herbicide Handbook, 1994). Οι συγκεντρώσεις στο νερό μειώνονται ταχύτατα και η ημιζωή του στο νερό είναι 1-2 ημέρες (Cornel University, 2001).

terbuthylazine

Ανήκει στις Τριαζίνες. Αποτελεί συστατικό σε μίγματα ζιζανιοκτόνων με τα εμπορικά ονόματα Gardoprim, Folar (χρησιμοποιήθηκε στην εργασία), Torogard. Προφυτρωτικό και μεταφυτρωτικό σε καλαμπόκι, σόργο, αμπέλια, πατάτες, φασόλια, μπιζέλια κ.α. (Tomlin, The Pesticide Manual, 1994).

Μερικές από τις **φυσικές ιδιότητές** του:

Μοριακό βάρος= 229,7

Υδατοδιαλυτότητα= 8,5 mg/L στους 20° C

Σημείο τήξεως = 177-179°C

Πίεση ατμών = 0,15 mPa στους 25° C

Συντελεστής προσρόφησης K_d = 2,5-25

Προσροφάται ισχυρά στο έδαφος. Ο χρόνος ημιζωής του στο έδαφος είναι 30 έως 60 ημέρες. Η έκπλυσή του είναι μικρή, ενώ η μικροβιακή διάσπασή του κυρίως γίνεται με υδροξυλίωση και αποαιθυλίωση. Η ημιζωή του είναι μεγάλη σε υψηλά pH (Tomlin, The Pesticide Manual, 1994).

cyanazine

Ανήκει στις Τριαζίνες. Κυκλοφορεί με τα εμπορικά ονόματα Bladex, Fortrol, Match, Payze, DW 3418. (EXTOXNET, Oregon State University, 1996). Προφυτρωτικό, εκλεκτικό στο καλαμπόκι, βαμβάκι, αρακά και μπιζέλι.

Μερικές από τις **φυσικές ιδιότητές** του:

Μοριακό βάρος= 240,70

Υδατοδιαλυτότητα = 171 mg/L στους 25° C

Σημείο τήξεως = 167°C

Πίεση ατμών = 0,0002mPa στους 20° C

Έχει χαμηλή ως μέτρια υπολειμματικότητα στο έδαφος. Διασπάται γρήγορα σε πολλούς τύπους εδαφών, κυρίως λόγω της δράσης των μικροοργανισμών. Έχει διάρκεια ημιζωής που κυμαίνεται από 2 και 4 εβδομάδες μέχρι και 14 εβδομάδες σε αμμώδη εδάφη. Υφίσταται μικρή αποδόμηση από το

ηλιακό φως. Ο ρυθμός εξάτμισης του cyanazine από το έδαφος είναι χαμηλός. Μπορεί να μεταφερθεί και να εκπλυθεί στα υπόγεια νερά (EXTOXNET, Oregon State University, 1996).

Σε μια εργασία που έγινε στις Η.Π.Α. εξετάστηκαν τα χαρακτηριστικά προσρόφησης στο έδαφος 5 προϊόντων διάσπασης του cyanazine, σε σχέση με το cyanazine σε διάφορους τύπους εδαφών (K. N. Reddy et al., 1997). Ο συντελεστής Freundlich (K_f) κυμαινόταν για το cyanazine από 0,64 σε πηλοαμμώδη εδάφη, έως 4,75 σε ιλυστοπηλώδες έδαφος χωρίς κατεργασία (υψηλότερος από τα εδάφη στα οποία γινόταν κατεργασία του εδάφους). Η προσρόφηση του cyanazine εξαρτώνταν από τη συγκέντρωση οργανικού άνθρακα και την μηχανική σύσταση. Η προσρόφηση των προϊόντων διάσπασης του cyanazine ήταν μικρότερη από την προσρόφηση της cyanazine σε όλα τα εδάφη και γενικά μειώνονταν με την εξής σειρά: cyanazine > desmethylpropanenitrile cyanazine > hydroxyacid cyanazine > desmethyl cyanazine > cyanazine amid >> chloroacid cyanazine. Η στατιστική ανάλυση έδειξε ότι σε συνθήκες αγρού, τα προϊόντα διάσπασης του cyanazine είναι πιθανό να παραμένουν στην υγρή φάση κι έτσι έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να μετακινηθούν με το νερό σε σύγκριση με το cyanazine.

prometryn

Ανήκει στις Τριαζίνες. Κυκλοφορεί με τα εμπορικά ονόματα Caparol, Gesagard, Mercasin, Promet, Prometrex, Primatol Q. (EXTOXNET, 1996). Είναι προφυτρωτικό εκλεκτικό σε βαμβάκι, πατάτα, ηλίανθο, αραχίδα κ.α.

Μερικές από τις **φυσικές ιδιότητές** του:

Μοριακό βάρος= 241,37

Υδατοδιαλυτότητα= 48 mg/L στους 20° C

Σημείο τήξεως= 118-120°C

Πίεση ατμών= 0,13mPa στους 20° C

Παρουσιάζει μέτρια υπολειμματικότητα στο έδαφος, με διάρκεια ημιζωής από 1 έως 3 μήνες. Παραμένει περισσότερο κάτω συνθήκες ξηρασίας και χαμηλών θερμοκρασιών, που δεν βοηθούν τη χημική ή τη βιολογική αποδόμησή

του. Οι μικροοργανισμοί του εδάφους αμέσως διασπούν το prometryn, ενώ το ποσοστό του ζιζανιοκτόνου που εξατμίζεται αυξάνει με τη θερμοκρασία και την υγρασία του εδάφους (αλλά γενικά δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικό). Προσροφάται ασθενώς στα εδαφικά κολλοειδή και είναι ελαφρώς υδατοδιαλυτό. Όσον αφορά την έκπλυση δεν φτάνει εύκολα στα υπόγεια νερά, αφού παραμένει στην πάνω επιφάνεια του εδάφους περίπου στα πρώτα 30 cm (EXTOXNET, Oregon State University, 1996).

Σε μια έρευνα που έγινε στη Λιθουανία για υπολείμματα prometryn στα καρότα μεταξύ 1981 και 1991, οι μέσες συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων του ζιζανιοκτόνου στο καλλιεργήσιμο στρώμα υπερέβαιναν τα επιτρεπτά όρια στο 3,9% των δειγμάτων που αναλύθηκαν (J. Lubytl et al., 2000).

2.2. Ρύπανση υδάτων από ζιζανιοκτόνα

Οι τρόποι και οι διεργασίες που επιτρέπουν την μετακίνηση των ζιζανιοκτόνων και γενικά των Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων στο περιβάλλον έχουν αναφερθεί παραπάνω. Η τελική κατάληξη ενός ΦΠ στο περιβάλλον είναι τα νερά, επιφανειακά και υπόγεια. Υπερβολική έκπλυση μπορεί να είναι υπεύθυνη για τη ρύπανση υπόγειων νερών. Σε περίπτωση μάλιστα που τα υπόγεια νερά είναι σε μικρό βάθος τότε το πρόβλημα της ρύπανσης γίνεται εντονότερο. Ο χρόνος που κάνει ένα γεωργικό φάρμακο να φτάσει από την επιφάνεια του εδάφους όπου εφαρμόστηκε ή βρέθηκε στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα μπορεί να κυμαίνεται από λίγες ημέρες έως και αρκετά χρόνια και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες μέσα στους οποίους το βάθος του υδροφόρου ορίζοντα, η περατότητα και συγκρατική ικανότητα του εδάφους, αλλά και η ποσότητα του διηθούμενου νερού μαζί με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του ΦΠ είναι οι σπουδαιότεροι.

Υπάρχει η εκτίμηση ότι στις συνθήκες της χώρας μας με τις χαμηλές βροχοπτώσεις και την υψηλή εξατμισοδιαπνοή ο κίνδυνος ρύπανσης των υπόγειων νερών είναι μικρότερος σε σύγκριση με άλλες πιο βόρειες χώρες. Άλλωστε ο υπόγειος υδροφόρος ορίζοντας στις περισσότερες περιοχές της Ελλάδας βρίσκεται αρκετά χαμηλά. Παρόλα αυτά η υπέρμετρη και χωρίς προγραμματισμό χρήση των γεωργικών φαρμάκων και ιδιαίτερα των ζιζανιοκτόνων (για τους λόγους που έχουν εξηγηθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο) μπορεί να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα ρύπανσης των υπόγειων υδροφορέων, σ' ένα περιβάλλον μάλιστα που δεν ευνοείται η αποδόμησή τους (λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών και της έλλειψης οξυγόνου και μικροβιακής δραστηριότητας).

Η επιφανειακή μετακίνηση μεταφέρει τα ζιζανιοκτόνα από τα αγροοικοσυστήματα στα επιφανειακά νερά όπως ποτάμια, λίμνες, θάλασσα. Τα γεωργικά φάρμακα με μέτρια ή υψηλή υδατοδιαλυτότητα και μέτρια προσρόφηση στα εδαφικά κολλοειδή μετακινούνται επιφανειακά με το νερό. Όσα γεωργικά φάρμακα προσροφούνται ισχυρά, θα μετακινηθούν επιφανειακά μόνο σε

περιπτώσεις βροχής μεγάλης έντασης ικανής να προκαλέσει μετακίνηση εδαφικών κολλοειδών.

Είναι γεγονός πως τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές μελέτες για την εύρεση υπολειμμάτων σε διάφορα υδάτινα οικοσυστήματα. Η πίεση της κοινής γνώμης, η οποία έχει ευαισθητοποιηθεί αρκετά, γίνεται ολοένα και μεγαλύτερη και απαιτεί το νερό (και ειδικά το πόσιμο) να είναι όσο το δυνατόν υγιεινό, καθαρό και απαλλαγμένο από διάφορες χημικές ουσίες. Τα ζιζανιοκτόνα εμφανίζονται περισσότερο συχνά από άλλα γεωργικά φάρμακα στα υδάτινα οικοσυστήματα για τους λόγους που ήδη έχουν εξηγηθεί. Η συμπεριφορά επίσης των ζιζανιοκτόνων που μελετούνται στην παρούσα εργασία έχει αναλυθεί και σ' αυτό το μέρος της βιβλιογραφίας θα παρουσιαστούν εργασίες που αφορούν ανίχνευση ζιζανιοκτόνων σε υδάτινα οικοσυστήματα στην Ευρώπη- κάποια στοιχεία και για τη χώρα μας- , στις Η.Π.Α., στον Καναδά και άλλες χώρες.

2.2.1. Ξένα δεδομένα

Σε χώρες της Ευρώπης, έχουν αρχίσει εντατικοί έλεγχοι και έχει οριστεί η ανώτατη επιτρεπόμενη ποσότητα κάποιου ΦΠ στο πόσιμο νερό, να μην ξεπερνά το 0,1 µg/L, ενώ η συνολική συγκέντρωση όλων των Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων να μην υπερβαίνει τα 0,5 µg/L (Οδηγία 779/80 της Ευρ. Ένωσης). Στα επιφανειακά νερά το όριο είναι 1-3 µg/L.

Παρακάτω παρουσιάζονται αποτελέσματα μετρήσεων σε νερά στην Ευρώπη (από Ε. Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 1998). Στην **Αγγλία**, στα νερά που προορίζονταν για πόσιμα, τη μεγαλύτερη συχνότητα ανίχνευσης είχαν τα ζιζανιοκτόνα atrazine, mecoprop, diuron, αλλά και simazine σε μικρότερες συγκεντρώσεις (το diuron μάλιστα το 1993 είχε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 0,1 µg/L στο 19% των δειγμάτων). Τα υπόγεια νερά συνιστούν ένα μικρό μόνο ποσοστό του πόσιμου νερού της Αγγλίας και τα ΦΠ με τη μεγαλύτερη συχνότητα ανίχνευσης σ' αυτά τα νερά ήταν τα ζιζανιοκτόνα atrazine, trietazine, diuron, isoproturon, 2,3,6-TBA.

Στην **Ολλανδία** λειτουργεί ένα εντατικό δίκτυο ελέγχου της ποιότητας νερού. Συνοπτικά αποτελέσματα της περιόδου 1987-1994 έδειξαν ότι από τα 140

αγροχημικά που ελέγχθηκαν, βρέθηκαν 68 να βρίσκονται σε επιφανειακά νερά και τα 59 απ' αυτά μάλιστα σε συγκεντρώσεις $> 0,1 \mu\text{g/L}$. Στα ανώτερα υπόγεια νερά, το ζιζανιοκτόνο atrazine, τα προϊόντα διάσπασής του, το metolachlor, αλλά και τα metamitron, aldicarb, ethoprophos ήταν συνεχώς ανιχνεύσιμα.

Στη **Δανία** το μεγαλύτερο ποσοστό του πόσιμου νερού (98-100%) προέρχεται από υπόγειο νερό και εκεί δίνεται ιδιαίτερη έμφαση για τον έλεγχο υπολειμμάτων ΦΠ. Τα γεωργικά φάρμακα με τη μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης είναι τα ζιζανιοκτόνα atrazine, mecoprop, dichlorprop, με συχνότητα 3,7%, 2,8% και 3,7% αντίστοιχα.

Στην ίδια χώρα έγινε έλεγχος σε δύο περιοχές (Lillebaek, Odderbaek) για 49 διαφορετικά γεωργικά φάρμακα, από το Μάρτιο έως τον Ιούνιο του 1999 σε επιφανειακά νερά (B. Kronvang et al., 2000). Στην πρώτη περιοχή βρέθηκαν τα ζιζανιοκτόνα terbutylazine σε ποσοστό ανίχνευσης 53% και atrazine σε ποσοστό 27% των δειγμάτων (αρκετά υψηλά δηλαδή και για τα δύο τα ποσοστά ανίχνευσης). Στη δεύτερη περιοχή τα pendimethalin και terbutylazine ανιχνεύτηκαν σε μικρότερες σχετικά συχνότητες (8% των δειγμάτων).

Στη **Γερμανία** ο αριθμός των δειγμάτων επιφανειακών και υπόγειων νερών για τον έλεγχο υπολειμμάτων είναι σχετικά περιορισμένος σε σχέση με την έκταση και σε σύγκριση με τις προηγούμενες χώρες (από Ε. Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 1998). Πάντως πάλι τα ζιζανιοκτόνα είναι εκείνα που εμφανίζονται πιο συχνά, έστω και σε αυτά τα λίγα δείγματα, τόσο σε επιφανειακά όσο και σε υπόγεια νερά: atrazine, DEA (προϊόν διάσπασης του atrazine), terbutylazine, simazine, isoproturon, diuron κτλ.

Στη **Γαλλία**, σε νερά 5 ποταμών, βρέθηκε ότι τα lindane, atrazine, simazine βρίσκονταν σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν (από Ε. Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 1998). Στο 92% των δειγμάτων, η συγκέντρωση του atrazine ήταν $> 0,1 \mu\text{g/L}$. Σε υπόγεια νερά, το atrazine και το προϊόν διάσπασής του DEA βρέθηκαν πιο συχνά και ακολουθούσαν οι Φαινυλουρίες και τα Φαινοξυ-αλκανοικά οξέα. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των atrazine και DEA ήταν 1 και $1,1 \mu\text{g/L}$ αντίστοιχα.

Στην **Πορτογαλία**, το Ινστιτούτο Αγρονομίας (2000) ερεύνησε την καθαρότητα υπόγειων νερών σε διάφορες περιοχές. Έτσι στην περιοχή Ribatejo σε πηγές άρδευσης και σε πηγές για ανθρώπινη κατανάλωση, βρέθηκαν υπολείμματα alachlor, atrazine, metolachlor, metribuzin, simazine και δύο μεταβολιτών του atrazine: desethylatrazine, desisopropylatrazine. Σε μια άλλη περιοχή στο Beira Litoral βρέθηκαν τα ίδια ζιζανιοκτόνα, εκτός των alachlor και metribuzin. Και στις δύο γεωργικές περιοχές ανιχνεύτηκαν συγκεντρώσεις διαφόρων ζιζανιοκτόνων και μεταβολιτών πάνω από 0,1 µg/L, δείχνοντας για μια ακόμη φορά τη μεγάλη σημασία της διαχείρισης των ζιζανιοκτόνων στην ποιότητα του υπόγειου νερού.

Για την Πορτογαλία επίσης αναφέρεται μια παρουσίαση των R. Cespedes et al. (1^ο Ευρωπαϊκό Συνέδριο για τα Φυτοφάρμακα στο Περιβάλλον, Ιωάννινα 2000) για εξέταση 46 επιφανειακών νερών κατά τα έτη 1999 και 2000. Τα πιο ευρέως διαδιδόμενα σύμπλοκα ήταν τα ζιζανιοκτόνα atrazine (στο 70% των δειγμάτων), terbutylazine (στο 25% των δειγμάτων), alachlor (στο 21%) και metolachlor (στο 44%). Στις υψηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν πάλι ζιζανιοκτόνα (atrazine, simazine, propanil).

Την κατάσταση που επικρατεί σε 16 ποταμούς στη **Νορβηγία**, παρουσίασε στο Συνέδριο των Ιωαννίνων ο G. H. Ludvigsen (2000). Σε ένα 4ετές πρόγραμμα ανιχνεύτηκαν σε επιφανειακά ή και υπόγεια νερά διάφορα γεωργικά φάρμακα. Από αυτά που ενδιαφέρουν την παρούσα εργασία, βρέθηκαν το ζιζανιοκτόνο terbutylazine και παράγωγα του atrazine. Γενικά 33 γεωργικά φάρμακα βρέθηκαν από τα 44 για τα οποία έγινε ανάλυση. Από αυτά, τα 16 ήταν ζιζανιοκτόνα, σαφώς περισσότερα από τα 10 μυκητοκτόνα και τα 7 εντομοκτόνα. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις στα νερά των ποταμών παρατηρούνταν όταν μετά την εφαρμογή των ΦΠ στους αγρούς ακολουθούσε κυρίως επιφανειακή απορροή.

Στον **Δούναβη** και στις Παραδουνάβιες περιοχές έγινε ανάλυση (F. Kaloyanova-Simeonova, 1997) για διάφορα ΦΠ σε διάφορες χώρες. Πολλά από αυτά για τα οποία ενδιαφερόταν η έρευνα δεν ανιχνεύτηκαν καθόλου (μεταξύ τους και το pendimethalin, αλλά και τα MCPA, acetochlor, propachlor, metribuzin

και πολλά εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα). Αντίθετα βρέθηκαν υπολείμματα των συνηθισμένων: alachlor, atrazine, cyanazine, desethylatrazine, desisopropylatrazine, diuron, metolachlor, prometryn, trifluralin, lindane. Για το alachlor οι μέγιστες συγκεντρώσεις βρέθηκαν στη Λουμπλιάνα, λίγα γενικά όμως ήταν τα δείγματα που είχαν alachlor. Τα δείγματα που περιείχαν metolachlor ήταν περισσότερα. Το trifluralin βρέθηκε μόνο σε 1 δείγμα. Γενικά, τα νερά του Δούναβη ήταν επιβαρυμένα κυρίως με atrazine, lindane, simazine, DDT. Το ζιζανιοκτόνο simazine ήταν σε μικρές ποσότητες στην επάνω πλευρά του Δούναβη (Γερμανία, Αυστρία) και σε μεγαλύτερες ποσότητες στην Κροατία αλλά πάλι κάτω από τα επιτρεπτά όρια. Για το atrazine οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν στις περιοχές της Αυστρίας και της Ρουμανίας, όπου τα μέγιστα επίπεδα φτάνουν μέχρι και 4,8 µg/L. Η έρευνα αυτή, αν και έχει διάφορους περιορισμούς (όπως το ότι δεν έγινε ενιαία για όλες τις Παραδουνάβιες περιοχές και έτσι δεν υπήρχε ομοιομορφία στη μελέτη, δειγματοληψία και μεθόδους ανάλυσης), παρόλα αυτά δείχνει μια γενική άποψη για τη ρύπανση του ποταμού και των γειτονικών περιοχών. Τα πιο πολλά ευρήματα, όπως γίνεται αντιληπτό, σχετίζονται με Οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα και Τριαζίνες.

Στη **Σλοβενία** αναλύσεις ξεκίνησαν το 1997 σε πόσιμο νερό για τα ζιζανιοκτόνα alachlor, atrazine που άρχισαν να έχουν ευρεία χρήση στη γεωργία της Σλοβενίας τα τελευταία χρόνια (B. Druzina, A. Perc and M. Erjavec, 1ο Πανευρωπαϊκό Συνέδριο για τα Φυτοφάρμακα στο Περιβάλλον, Ιωάννινα 2000). Οι φόβοι επαληθεύτηκαν και η παρουσία των ζιζανιοκτόνων ήταν αυξημένη.

Στις **Η.Π.Α.** έχουν γίνει και συνεχίζουν να γίνονται πολλές προσπάθειες για τον έλεγχο των υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων σε προϊόντα, εδάφη και νερά. Ξεκινώντας πρέπει να τονιστεί αυτό που αναφέρεται σε δημοσίευση του Oregon State University (Extension Toxicology Network) ότι το atrazine θεωρείται σαν το 2^ο πιο κοινό γεωργικό φάρμακο που ανιχνεύεται σε ιδιωτικές και δημόσιες πηγές, γιατί δεν προσροφάται ισχυρά στα εδαφικά συστατικά και έχει μεγάλη ημιζωή από 60 έως και πάνω από 100 ημέρες. Σε 5ετές πρόγραμμα όπως αναφέρεται το atrazine βρέθηκε στο 1,7% των δημόσιων πηγών και στο 0,7%

των ιδιωτικών. Τα επίπεδα μάλιστα μερικές φορές, ειδικά σε ιδιωτικές πηγές, ξεπερνούσαν τα επιτρεπτά όρια.

Η σημασία των Τριαζινών και ειδικότερα του atrazine, φαίνεται και σε μια μελέτη στη Βόρεια Καρολίνα των Η.Π.Α. σε ποταμούς, εδάφη, ιζήματα, που ξεκίνησε το 1995 και ολοκληρώθηκε στις αρχές του 1998 (R. B. Leidy, 1998). Βρέθηκε ότι το 50% των δειγμάτων νερού περιείχαν atrazine σε επίπεδα από 0,05 έως και 5,48 $\mu\text{g/L}$. Υπολείμματα simazine βρέθηκαν στο 10% των δειγμάτων αλλά σε μικρότερες πάντως συγκεντρώσεις από αυτές του atrazine, ενώ το 2,4-D στο 30% των δειγμάτων με μεγάλο εύρος συγκέντρωσης από 0,05 έως 14,17 $\mu\text{g/L}$. Τα τρία αυτά ζιζανιοκτόνα φαίνεται να αποτελούν σχετικά το μεγαλύτερο κίνδυνο για το περιβάλλον, σε σύγκριση με κάποια εντομοκτόνα (όπως το chlorpyrifos που βρέθηκε μόνο σε 3 δείγματα και σε μικρές συγκεντρώσεις).

Στις περιοχές Fresno και Tulare πάρθηκαν δείγματα νερού από πηγές τον Ιούλιο του 1996 και βρέθηκε ότι το ζιζανιοκτόνο simazine, για το οποίο γινόταν η προσπάθεια μέτρησης των υπολειμμάτων, ήταν μόνο το 10 έως 20% της ολικής ποσότητας Τριαζινών, δηλαδή simazine+DES+DACT (F. Spurlock et al., 2000). Κανένα δείγμα δεν περιείχε ολική συγκέντρωση simazine+DES+DACT (τα DES και DACT είναι μεταβολίτες του simazine) πάνω από το επιτρεπτό όριο για το simazine (4 $\mu\text{g/L}$). Κάποια βέβαια απ' αυτά τα δείγματα προσέγγισαν αυτό το όριο. Η μέγιστη ολική συγκέντρωση simazine+DES+DACT ήταν 3,8 $\mu\text{g/L}$. Όπως φαίνεται το ζιζανιοκτόνο simazine δεν αποτελεί τόσο μεγάλο πρόβλημα σε σύγκριση με άλλες Τριαζίνες (atrazine).

Στην ευρύτερη λεκάνη του ποταμού Μισισσιπή έγινε έλεγχος για την παρουσία διαφόρων ζιζανιοκτόνων (G. M. Clark et al., 1999). Το 1997 συλλέγησαν δείγματα από 32 θέσεις του Μισισσιπή και το acetochlor (ζιζανιοκτόνο που χρησιμοποιείται για το καλαμπόκι στις Η.Π.Α. από το 1994) βρέθηκε μόνο στο 2% των δειγμάτων να υπερβαίνει τα 2 $\mu\text{g/L}$ (η μέγιστη μέση ετήσια συγκέντρωση που επιτρέπεται σε πηγές δημόσιων νερών που προέρχονται από επιφανειακά νερά). Η μέση συγκέντρωση του acetochlor (το τρίτο περισσότερο σε χρήση ζιζανιοκτόνο στις Η.Π.Α.) ήταν μόνο το 10% του atrazine (δείχνοντας

πόσο σοβαρός κίνδυνος για το περιβάλλον είναι το atrazine), το 25% περίπου του metolachlor και το 50% του cyanazine, ενώ ήταν τριπλάσια του alachlor (δείχνει να μην αποτελεί πρόβλημα για τον ποταμό).

Σε έναν άλλο ποταμό τον Platte την Άνοιξη του 1995 και του 1996 πάρθηκαν δείγματα από τις δημοτικές πηγές που παίρνουν νερό από τον ποταμό (I. M. Verstaeten et al., 1999). Οι συγκεντρώσεις των ζιζανιοκτόνων και των μεταβολιτών τους στις πηγές ήταν 20 έως 50% των συγκεντρώσεων στον ποταμό (για τα atrazine, alachlor, metolachlor, cyanazine, acetochlor). Δηλαδή ένα σημαντικό ποσοστό των συγκεντρώσεων των γεωργικών φαρμάκων του ποταμού φτάνει και στις δημοτικές πηγές, οπότε η ρύπανση του ποταμού μπορεί ενδεχόμενα να λάβει πολύ επικίνδυνες διαστάσεις για την ανθρώπινη υγεία.

Το 1990 ξεκίνησε προσπάθεια να εκτιμηθεί η ποιότητα στα επιφανειακά νερά στο Walnut Creek στην κεντρική Αϊόβα και έδειξε ότι τα ζιζανιοκτόνα atrazine και metolachlor ήταν σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 0,2 μg/L περίπου στο 50% των δειγμάτων, ενώ το alachlor σπάνια ανιχνεύονταν αντίστοιχα (D. B. Jaynes et al., 1999). Οι ετήσιες απώλειες απ' την λεκάνη απορροής ήταν 0,18 έως 5,5% του atrazine και περίπου 1% του metolachlor που εφαρμόζεται κάθε χρόνο.

Σε ένα πενταετές πρόγραμμα στο Βορειοκεντρικό Μισούρι ελέγχθηκαν τα υπόγεια νερά από το 1991 ως το 1996 κάτω από πηλώδη εδάφη (P. E. Blanchard, W.W. Donald, 1997). Στους αγρούς εφαρμόζονταν διαφορετικές ποσότητες alachlor και atrazine. Στα υπόγεια νερά ανιχνεύτηκε atrazine στο 7,2% των δειγμάτων, σαφώς πολύ υψηλότερο απ' το 0,4% των δειγμάτων που βρέθηκε το alachlor. Η ποικιλότητα από θέση σε θέση στην υδρολογία ήταν σημαντικότερη για την εμφάνιση διαφορών απ' ότι οι διαφορετικοί ρυθμοί εφαρμογής των ζιζανιοκτόνων, καθώς όταν χρησιμοποιούνταν στον αγρό ελάχιστες ποσότητες atrazine και alachlor, υπήρχαν οι πιο συχνές ανιχνεύσεις για το atrazine, για τον μεταβολίτη του DEA και το μεταβολίτη του alachlor ESA. Αυτή η μελέτη δείχνει τη σημασία της υδρολογικής ποικιλότητας και των χημικών ιδιοτήτων σε σχέση με την έκπλυση ζιζανιοκτόνων και μεταβολιτών.

Στο Δυτικό τμήμα του Walnut Creek μετρήθηκαν υπολείμματα σε αβαθή υπόγεια νερά (T. B. Moorman et al., 1999). Το ζιζανιοκτόνο atrazine βρέθηκε σε μεγαλύτερη συχνότητα και σε σύγκριση με μια άλλη Τριαζίνη το metribuzin, ανιχνεύτηκε σε διπλάσια δείγματα, σε ένα 4ετές πρόγραμμα (από το 1991 ως το 1995). Αξιοσημείωτο είναι ότι το atrazine βρέθηκε σε >90% των επιφανειακών εδαφών και μάλιστα 23 μήνες μετά την εφαρμογή. Κατά τη διάρκεια του δεύτερου χρόνου μετά την εφαρμογή, το atrazine ανιχνεύτηκε πολύ πιο συχνά απ' ό,τι το metribuzin σε εδάφη κάτω από 30 cm βάθος.

Ένα πρωτότυπο πείραμα έγινε τα έτη 1996 και 1997 κοντά στον ποταμό Illinois όπου ψεκαζόταν atrazine στο κέντρο κάθε πειραματικού τεμαχίου κάθε φορά που πλημμύριζαν την περιοχή (W. Kelly et al., 2000). Κάποιο ποσοστό του ζιζανιοκτόνου που δεν είχε προσροφηθεί στα εδαφικά κολλοειδή μετακινούνταν γρήγορα μετά από την κατάκλυση, σε σχεδόν κατακόρυφη διεύθυνση σε 4,5 m βάθος σε λιγότερο από 24 ώρες. Μετά από 24 ώρες οι συγκεντρώσεις μειώνονταν με το χρόνο, ενώ περίπου το 65% του atrazine παρέμενε προσροφημένο στα επάνω 50 cm του εδάφους. Πάντως η γρήγορη μετακίνηση ενός ποσοστού του ζιζανιοκτόνου προς τα βαθύτερα στρώματα δείχνει τη δυναμική του να δημιουργεί πρόβλημα σε νερά όταν υπερχειλίζονται περιοχές που έχουν ψεκαστεί.

Το γεγονός ότι οι μη σημειακές πηγές ρύπανσης είναι καθοριστικότερης σημασίας από τις σημειακές (ο διαχωρισμός των δύο εννοιών έχει γίνει στην εισαγωγή) αποδεικνύεται σε μια έρευνα στο Goodwater Creek Watershed με τη βοήθεια "χάρτη" ζιζανιοκτόνων που χρησιμοποιήθηκαν στην περιοχή (W.W. Donald et al., 1998). Η έρευνα αυτή που διεξήχθη τα έτη 1993 και 1994 έδειξε ακόμη ότι τα ζιζανιοκτόνα atrazine, metolachlor και ο μεταβολίτης του atrazine deethylatrazine, ανιχνεύτηκαν κατά τη διάρκεια του έτους σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 0,1 μg/L, σε αντίθεση με τον άλλο μεταβολίτη deisopropylatrazine ο οποίος βρέθηκε σε μικρότερες συγκεντρώσεις.

Στο κεντρο-ανατολικό Idaho των ΗΠΑ, διερευνήθηκε απ' το Εθνικό Συμβούλιο Ποιότητας Νερού (NAWQA) των ΗΠΑ η παρουσία φυτοφαρμάκων στα επιφανειακά νερά της λεκάνης του ποταμού Rock Creek (G. M. Clark, 2000).

Οι δειγματοληψίες έγιναν άνοιξη και καλοκαίρι του 1993. Από τα ΦΠ για τα οποία έγιναν αναλύσεις, 15 μόνο ανιχνεύτηκαν σε τουλάχιστον 1 από τα 19 δείγματα. Για μια ακόμη φορά, τα ζιζανιοκτόνα ήταν συχνότερα ανιχνευόμενα και κυρίως τα atrazine, alachlor, metolachlor. Οι συγκεντρώσεις του metolachlor ήταν υψηλότερες μεταξύ Μαΐου-Ιουνίου, ενώ του atrazine λίγο αργότερα (Ιούλιο και Αύγουστο).

Η ρύπανση του υπόγειου νερού από γεωργικά φάρμακα εξετάστηκε στην ανατολική Αμερική από την EPA National Pesticide Survey σε 1300 πηγές πόσιμου νερού (D. South, 1994). Η πρώτη σημαντική διαπίστωση ήταν ότι η παρουσία φυτοφαρμάκων ήταν πιο συχνή απ' ό,τι εκείνη των νιτρικών. Μερικά δεν ανιχνεύτηκαν καθόλου όπως και τα ζιζανιοκτόνα metolachlor, trifluralin, prometryn. Τα πιο συχνά πάντως αγροχημικά που βρέθηκαν ήταν τα atrazine και DCPA. Επίσης βρέθηκαν και υπολείμματα alachlor, simazine, καθώς και το εντομοκτόνο lindane, κάποια μυκητοκτόνα και νηματοδοκτόνα.

Στην Βορειοανατολική Νεμπράσκα των ΗΠΑ μια περιοχή στην οποία έχουν γίνει αρκετές μελέτες για υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων, ερευνήθηκαν δύο πολύ κοντινές λίμνες, μεταξύ Μαΐου και μέσα Ιουνίου 1991 (R. F. Spalding et al., 1994). Στη λίμνη Maskenthine μεταξύ των άλλων ανιχνεύτηκαν και τα ζιζανιοκτόνα atrazine, alachlor, metolachlor, cyanazine, trifluralin και οι δύο μεταβολίτες του atrazine DEA και DIA (συνολικά 11 ζιζανιοκτόνα και 1 εντομοκτόνο). Τα επίπεδα atrazine, cyanazine, DEA και DIA ήταν αυξημένα και συχνά μεγαλύτερα από 1 $\mu\text{g/L}$. Το ζιζανιοκτόνο atrazine, ήταν το αγροχημικό με την μεγαλύτερη συχνότητα παρουσίας, εισάγονταν με ανοιξιάτικη επιφανειακή απορροή και παρέμενε πάνω απ' το μέγιστο όριο για το πόσιμο νερό καθόλη τη διάρκεια της έρευνας. Στην άλλη λίμνη την Willow, βρέθηκαν τα 10 από τα 12 γεωργικά φάρμακα και οι δύο μεταβολίτες του atrazine, αλλά σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις. Μετά τη μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης τους μήνες Μάιο και Ιούνιο, οι συγκεντρώσεις των αγροχημικών μειώνονταν μέχρι την επόμενη άνοιξη.

Στο York της Νεμπράσκα έγινε πειραματισμός για να εξακριβωθεί η συμπεριφορά ζιζανιοκτόνων, χρησιμοποιώντας δεδομένα από επιφανειακή

μετακίνηση, νερό λίμνης και υπόγειο νερό (L. Ma et al., 1997). Συγκρινόμενα με άλλα ζιζανιοκτόνα το atrazine και πάλι ήταν περισσότερο ανιχνεύσιμο στο περιβάλλον της λίμνης. Η μέγιστη ποσότητα atrazine εισέρχεται στη λίμνη λόγω επιφανειακής μετακίνησης τους μήνες Μάιο και Ιούνιο. Πάντως μόνο το 0,28% το 1993 και το 0,19% το 1994 του ολικού εφαρμόσιμου atrazine χάθηκε λόγω επιφανειακής μετακίνησης. Όπως και στην προηγούμενη μελέτη, μετά την ανοιξιάτικη επιφανειακή μετακίνηση τα επίπεδα των ζιζανιοκτόνων αυξάνονταν ταχύτατα, μετά μειώνονταν βαθμιαία για περίοδο μηνών (η συγκέντρωση του atrazine μειώνονταν εκθετικά με το χρόνο).

Μια έρευνα που έγινε σε διάφορες πολιτείες των Η.Π.Α. για την ύπαρξη υπολειμμάτων προϊόντων που χρησιμοποιούνται σε χλοοτάπητες έδειξε ότι στο Connecticut που συλλέγησαν δείγματα υπόγειου νερού (από 32 αγροτικές περιοχές, 17 γήπεδα golf, 10 κατοικίες), το περισσότερο ανιχνεύσιμο από τα ζιζανιοκτόνα ήταν το DCPA (K. Mc Carthy, 2000). Στη Μασαχουσέτη, 2 μελέτες σε γήπεδα golf, δείχνουν ότι τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται για την προστασία του χλοοτάπητα δεν εκπλύνονται στα υπόγεια νερά. Πολλά φυτοφάρμακα δεν βρέθηκαν καθόλου, ενώ τα δύο ζιζανιοκτόνα με τη μεγαλύτερη κινητικότητα, το 2,4-D και το dicamba, βρέθηκαν μόνο μια φορά το καθένα σε σύνολο 70 δειγμάτων. Στην Πενσυλβάνια ζιζανιοκτόνα με ευρεία χρήση σε χλοοτάπητες μεταξύ αυτών και το pendimethalin δεν ανιχνεύτηκαν στα περισσότερα δείγματα επιφανειακής απορροής και όταν ανιχνεύονταν οι συγκεντρώσεις ήταν πολύ χαμηλές. Στο Οχάιο, έρευνα του Πανεπιστημίου έδειξε ότι τα ζιζανιοκτόνα (μεταξύ τους και το pendimethalin) παρέμεναν στην πάνω επιφάνεια (από 77 έως 100% της εφαρμοζόμενης ποσότητας). Άλλη έρευνα στην ίδια πολιτεία έδειξε ότι το pendimethalin είναι σχετικά ακίνητο και γενικά δεν εκπλύνεται από περιοχές με χλοοτάπητα σε υπόγεια νερά.

Σε δημοτικά αστικά νερά στο Burlington της Βόρειας Καρολίνας ανιχνεύτηκαν από τον Ιούλιο 1999 έως τον Ιούνιο 2000 υπολείμματα atrazine πάνω από τα επίπεδα που έχουν οριοθετηθεί στις Η.Π.Α. για το πόσιμο νερό (R. E. Holman, 2000). Αυτό, όπως τονίζεται, έχει θορυβήσει τους πάντες και

συνεχίζουν τις δειγματοληψίες για να δουν το επίπεδο της επιμόλυνσης του πόσιμου νερού από atrazine ή άλλα γεωργικά φάρμακα.

Σε ένα πολύχρονο πρόγραμμα ανάλυσης του νερού των πηγών στις Η.Π.Α., το metolachlor ανιχνεύτηκε σε περίπου 1% σε συγκεντρώσεις από 0,1 έως 1 µg/L (EXTOXNET, 1996). Επίσης βρέθηκε σε αριθμό επιφανειακών νερών σε 14 πολιτείες με μέγιστη συγκέντρωση 0,138 mg/L, κυρίως λόγω επιφανειακής μετακίνησης κατά τις ανοιξιάτικες και καλοκαιρινές εφαρμογές. Σε υπόγεια νερά στη Νεμπράσκα, το metolachlor ανιχνεύτηκε σε <1% των δειγμάτων, με μέση συγκέντρωση 0,06 µg/L (Spectrum Laboratories, 2001). Στην Αϊόβα έχει βρεθεί σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις 0,1 έως 4,5 µg/L και στο Κάνσας το 2% του δημόσιου νερού περιείχε metolachlor με μέγιστη συγκέντρωση 1,6 µg/L. Σε επιφανειακά νερά βρέθηκε σε 12 από 31 νερά ποταμών στο N. Jersey καθώς και σε διάφορους άλλους ποταμούς και λίμνες των Η.Π.Α.

Στον **Καναδά** ερευνήθηκαν φυσικές πηγές τον Οκτώβριο του 1991, τον Οκτώβριο του 1992 και τον Αύγουστο του 1993 (J. A. Wood et al., 1997). Τα ζιζανιοκτόνα ανιχνεύτηκαν στο 23% των δειγμάτων. Το πιο συχνά ανιχνεύσιμο ήταν το atrazine (σε 12% των δειγμάτων), ενώ ανιχνεύτηκαν και: picloram (σε 7%), 2,4-D (σε 7%) και 2,4-DB (σε 4% των δειγμάτων). Αντίθετα ελάχιστα έως καθόλου βρέθηκαν τα metolachlor, simazine, triallate, MCPB, bromoxynil. Πάντως τα picloram και 2,4-DB βρέθηκαν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κι από το atrazine, που συνήθως κυριαρχεί στη χρήση.

Στον Καναδά επίσης ελέγχθηκε σε υπόγεια νερά η ύπαρξη 8 ζιζανιοκτόνων (μεταξύ αυτών και το trifluralin) σε 3 τοποθεσίες (C. Chang, 1992). Σε ανοιξιάτικη και φθινοπωρινή δειγματοληψία μόνο το triallate ανιχνεύτηκε, αλλά τον Ιούλιο τα 2,4-D, bromoxynil, diclofor-methyl και triallate βρέθηκαν σχεδόν στο 50% των δειγμάτων.

Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος της Alberta του Καναδά (1998) πραγματοποίησε έρευνες σε αβαθή υπόγεια νερά από το 1991, σε 90 θέσεις συλλογής και τα δείγματα νερού παίρνονταν τουλάχιστον μια φορά κάθε τρία χρόνια σε κάθε θέση. Στο τέλος του 1998, περίπου το 45% των δειγμάτων είχαν υπολείμματα ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων. Ανιχνεύτηκαν 17

φυτοφάρμακα: 16 ζιζανιοκτόνα και 1 εντομοκτόνο (το lindane). Μεταξύ των ζιζανιοκτόνων αυτών είναι και τα atrazine, trifluralin που μας ενδιαφέρουν, πέραν των bromacil, bromoxynil, MCPA, 2,4-D, picloram, dicamba, diuron κτλ. Φαίνεται για μια ακόμη φορά σε πόσο μεγάλη απειλή μπορούν να εξελιχθούν τα ζιζανιοκτόνα, αν δεν υπάρχει ορθολογική χρήση τους.

Στην **Αυστραλία** έγιναν έρευνες στο βορειο-δυτικό NSW και στο Murrumbidgee και έδειξαν ότι υπάρχουν φυτοφάρμακα σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις που πολλές φορές ξεπερνούν τα επιτρεπτά όρια που έχουν καθοριστεί (B. Cooper et al., 1996). Βρέθηκε επίσης, ότι το 20 με 25% των δειγμάτων υπόγειου νερού είχαν υπολείμματα (κυρίως Τριαζίνες), σε συγκεντρώσεις όμως που ελάχιστες φορές ξεπερνούσαν το 1μg/L.

Μια προσπάθεια προσομοίωσης της παρουσίας ζιζανιοκτόνων και γενικά φυτοφαρμάκων στο έδαφος και κατ' επέκταση στα υπόγεια νερά σε εδαφικές και περιβαλλοντικές συνθήκες του Swan Coastal Plains της Δυτικής Αυστραλίας, έγινε για 29 φυτοφάρμακα σε 1,5 , 3 και 5 m βάθος (H.J. Di et al., 1997). Τα γεωργικά φάρμακα υπολογίζεται ότι μπορούν να φτάσουν μέχρι 3 m βάθος σε χρόνο που κυμαίνεται από 2 μήνες έως 18 χρόνια. Σύμφωνα με την προσομοίωση 6 από αυτά (ανάμεσά τους και τα ζιζανιοκτόνα simazine, metribuzin, linuron) βρέθηκαν να έχουν υψηλή πιθανότητα να φτάσουν σε 3 m βάθος σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις και να δημιουργήσουν πρόβλημα στα νερά. Πάλι ζιζανιοκτόνα δηλαδή, φαίνεται να είναι οι σοβαρότεροι κίνδυνοι για την υγιεινή του περιβάλλοντος, σύμφωνα με τους υπολογισμούς αυτής της προσομοίωσης για τις συνθήκες μιας περιοχής της Αυστραλίας.

2.2.2. Ελληνικά δεδομένα

Στην **Ελλάδα** διάφοροι φορείς ασχολούνται ή είναι υπεύθυνοι για τον έλεγχο της παρουσίας υπολειμμάτων σε επιφανειακά και υπόγεια νερά. Όμως τόσο οι εφαρμοζόμενες μεθοδολογίες όσο και οι στόχοι των μελετών διαφέρουν σημαντικά. Για τους λόγους αυτούς τα διάφορα αποτελέσματα δεν είναι συγκρίσιμα και απλώς παραθέτονται κάποια δεδομένα.

Μια μελέτη για την ποιότητα υπόγειων νερών έγινε για τη λεκάνη του Αξιού (Ε. Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 1998). Τα ΦΠ με τη μεγαλύτερη συχνότητα ανίχνευσης ήταν τα ζιζανιοκτόνα metolachlor, trifluralin, ethofumesate και τα εντομοκτόνα permethrin, chlorpyrifos. Αυτά τα γεωργικά φάρμακα είναι γεγονός πως δεν έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα να έχουν μεγάλη συχνότητα εμφάνισης σε υπόγεια νερά άλλων κρατών της Ε.Ε. αλλά και στις Η.Π.Α. Οι μεμονωμένες και περιστασιακές πάντως εμφανίσεις ορισμένων αγροχημικών σε διάφορες γεωτρήσεις και σε συγκεντρώσεις $> 0,1 \mu\text{g/L}$ μάλλον δεν πρέπει να οφείλονται σε διάχυτες πηγές ρύπανσης, όπως έκπλυση από καλλιεργούμενη αγροτική γη, αλλά σε σημειακές πηγές ρύπανσης που τις περισσότερες φορές εντοπίζονται στην κοντινή περίμετρο των γεωτρήσεων.

Τα αποτελέσματα μιας άλλης μελέτης του ιδίου Εργαστηρίου που έγινε την περίοδο 1996-1997 και αφορούσε τη διερεύνηση παρουσίας 16 ΦΠ σε υπόγεια νερά των περιοχών με εντατική καλλιέργεια αραβοσίτου των νομών Πιερίας, Θεσσαλονίκης, Καβάλας, Σερρών και Έβρου, δείχνουν ότι τα ζιζανιοκτόνα atrazine, metolachlor, alachlor και DEA (μεταβολίτης του atrazine) είχαν τη μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης και το μεγαλύτερο ποσοστό επί τοις % των δειγμάτων με συγκέντρωση $> 0,1 \mu\text{g/L}$.

Σε επιφανειακά νερά στον Αξιό ποταμό απ' το 1992 ελέγχονται τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων και ορισμένων προϊόντων αποικοδόμησης σε 10 σταθερά σημεία δειγματοληψίας κατά μήκος της ροής του από τα σύνορα μέχρι το δέλτα (Ε. Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 1998). Από τα αποτελέσματα της περιόδου 1992-1994, ο ποταμός φαίνεται να έχει ένα σχεδόν μόνιμο οργανικό φορτίο. Γεωργικά φάρμακα που συνήθως ανιχνεύονται στο νερό του Αξιού είναι τα ζιζανιοκτόνα atrazine, metolachlor, alachlor, terbutylazine, trifluralin, prometryn, simazine, propachlor κ.α. και κάποια εντομοκτόνα σαφώς λιγότερα: lindane, malathion, parathion methyl, fenitrothion, mevinphos. Οι συγκεντρώσεις τους μεταβάλλονται με την εποχή του έτους. Η περίοδος αιχμής είναι από Απρίλιο έως Ιούλιο και ενώ κοντά στα σύνορα η συνολική συγκέντρωση των γεωργικών φαρμάκων δεν υπερέβαινε τα $3,5 \mu\text{g/L}$, κατά τη ροή του Αξιού στο

ελληνικό έδαφος αυτή η συγκέντρωση διπλασιαζόταν (σαν αποτέλεσμα της γεωργικής διαχείρισης και της αλόγιστης χρήσης αγροχημικών).

Στον Λουδία, που είναι ένα μεγάλο στραγγιστικό κανάλι, η παρουσία υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων καθόλη τη διάρκεια του έτους είναι αναμενόμενη. Το 1996 τα γεωργικά φάρμακα που εμφανίζονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις στις αρχές της καλλιεργητικής περιόδου ήταν τα ευρείας χρήσης ζιζανιοκτόνα: atrazine, trifluralin, alachlor, pendimethalin, metolachlor, prometryn, molinate, ethofumesate, δείχνοντας ότι το πιο πιθανό ήταν να παρέμεναν από την προηγούμενη χρονιά και προβληματίζοντας για το πόσο επιζήμια μπορεί να αποδειχτεί η χωρίς μέτρο χρήση τους για το περιβάλλον (Ε. Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 1998). Αργότερα όμως (τέλος Μαΐου και κατά το μήνα Ιούνιο) εμφανίζονται και άλλα γεωργικά φάρμακα όπως τα εντομοκτόνα carbofuran, methidathion, parathion methyl και μυκητοκτόνα (metalaxyl). Το εντομοκτόνο lindane ανιχνεύεται στο νερό του Λουδία σχεδόν σε όλη τη διάρκεια του έτους.

Περιορισμένος αριθμός δειγματοληψιών έγινε την περίοδο 1996-1997 στους ποταμούς Στρυμόνα, Νέστο, Έβρο, Αρδα και Αλιάκμονα (Ε. Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 1998). Σε όλους τους ποταμούς ανιχνεύτηκαν υπολείμματα των πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων γεωργικών φαρμάκων, με τα ζιζανιοκτόνα να είναι αυτά που κυριαρχούν (atrazine, trifluralin, alachlor, metolachlor, molinate). Βρέθηκαν και υπολείμματα των diazinon, parathion methyl. Όμως σε καμία περίπτωση οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνούσαν τα αποδεκτά όρια.

Σε άλλες μελέτες, στην Υλίκη την διετία 1992-1993 (Μηλιάδης, 1996) σε δειγματοληψίες σε μηνιαία βάση ανιχνεύτηκαν υπολείμματα lindane σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (πολύ μικρότερες των επιτρεπόμενων ορίων). Στον ποταμό Πηνειό ανιχνεύτηκαν στην ίδια διετία, κυρίως στη διάρκεια της άνοιξης, υπολείμματα lindane, alachlor, parathion σε συγκεντρώσεις από 6 ως 200 ng/L (το μέγιστο ανεκτό όριο για την Ευρωπαϊκή Ένωση στα επιφανειακά νερά είναι 3 µg/L). Μελέτες του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στην περιοχή Θεσσαλονίκης, έδειξαν ότι ένα ποσοστό από 0,3 έως 7,5% της ποσότητας 6 ζιζανιοκτόνων που χρησιμοποιούνται σε αγροτικές καλλιέργειες μεταφέρεται μέσω των ποταμών

Αξιού, Λουδία και Αλιάκμονα στο Θερμαϊκό κόλπο και αποδεικνύει πόσο ρυπαντικό φορτίο μπορεί να δεχθεί ο συγκεκριμένος κόλπος αλλά και άλλοι που βρίσκονται σε μεγάλες πόλεις. Τα ζιζανιοκτόνα αυτά ήταν τα metolachlor, molinate, simazine, diuron, propanil, EPTC. Τα έτη 1988 και 1989 στους ποταμούς Λουδία και Αξιό ανιχνεύτηκαν οι συγκεντρώσεις 6 άλλων ζιζανιοκτόνων: atrazine με μέγιστη συγκέντρωση 5,9 µg/L, prometryn 6,1, alachlor 9,3 , trifluralin 0,95 , 2,4-D 1 και MCPA 4,85 µg/L.

Στο 1^ο Ευρωπαϊκό Συνέδριο με θέμα τα Φυτοφάρμακα και τις συναφείς οργανικές ενώσεις στο περιβάλλον που έγινε στα Γιάννενα το 2000, παρουσιάστηκε μια μελέτη που έγινε από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Δ. Χελά, Δ. Λαμπροπούλου, Β. Σακκάς, Τ. Αλμπάνης) για τα επιφανειακά νερά της Ηπείρου. Τα δείγματα παίρνονταν σε μηνιαία βάση απ' το Σεπτέμβριο του 1998 ως το Σεπτέμβριο του 1999, από τέσσερα ή πέντε σημεία στους ποταμούς Καλαμά, Λούρο και Άραχθο, ενώ από τη λίμνη Παμβώτιδα απ' το Μάιο του 1998 ως τον Απρίλιο του 1999 από πέντε σταθμούς. Τα περισσότερα φυτοφάρμακα και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν στον Καλαμά, ενώ οι μικρότερες στον Άραχθο. Γενικά τα ζιζανιοκτόνα ήταν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τα εντομοκτόνα και τα επίπεδα των συγκεντρώσεων στο νερό δείχνουν εποχιακή διακύμανση ανάλογα με τη χρήση τους στις καλλιέργειες. Έτσι, στον Καλαμά τα ζιζανιοκτόνα με τις μεγαλύτερες μέσες συγκεντρώσεις που είναι σχετικά υψηλές είναι κατά σειρά τα propazine, atrazine, propachlor. Στον Λούρο κυριαρχούν κατά σειρά τα propazine, alachlor, propachlor, atrazine και στον Άραχθο τα propazine, propachlor. Στη λίμνη Παμβώτιδα τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων προέρχονται κυρίως από επιφανειακή απορροή από την αγροτική περιοχή της Καστρίτσας, με το atrazine, το propanil, αλλά και το diazinon (εντομοκτόνο) να βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Στο ίδιο Συνέδριο οι Π. Μαλάτου, Γ. Μηλιάδης παρουσίασαν μια εργασία που έγινε από το 1997 έως το 1999. Συλλέγησαν 252 δείγματα από 18 ποταμούς, 15 λίμνες και 9 γεωτρήσεις απ' όλη την Ελλάδα. Γεωργικά φάρμακα ανιχνεύτηκαν στο 19% των δειγμάτων. Σε νερά για ανθρώπινη κατανάλωση στο

7%, ενώ σε νερά που δεν προορίζονταν για ανθρώπινη κατανάλωση βρέθηκαν φυτοφάρμακα στο 51% των δειγμάτων, στο 24% των δειγμάτων ποταμών, στο 32% των δειγμάτων από λίμνες και στο 6% των δειγμάτων υπόγειου νερού. Από τους ποταμούς οι Αξιός, Αλιάκμονας και Πηνειός είχαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων σε όλα τα δείγματά τους (επειδή βρίσκονται κοντά σε περιοχές με εντατική και συνεχή χρήση της γης). Βρέθηκαν 26 διαφορετικά αγροχημικά (12 εντομοκτόνα, 10 ζιζανιοκτόνα, και 4 μυκητοκτόνα). Το πιο συχνά ευρισκόμενο ήταν το εντομοκτόνο α -BHC και ακολουθούσε το lindane και στη συνέχεια τα ζιζανιοκτόνα alachlor, trifluralin, ενώ το atrazine βρέθηκε σε μόνο 6 δείγματα.

2.3. Η ΛΙΜΝΗ ΚΑΡΛΑ (ΒΟΙΒΗΙΣ)

Η λεκάνη της πρώην λίμνης Κάρλας υπάγεται στους νομούς Μαγνησίας (το 20%) και Λάρισας (το 80%). Κατέχει το νοτιοανατολικό άκρο της πεδιάδας της Λάρισας και έχει μορφή επιμήκη μήκους 35 km και πλάτους 9-15 km (Ζαλίδης, Δημητριάδης, Χατζηγιαννάκης, 1995). Το συνολικό εμβαδόν ανέρχεται στα 1650 km². Το εμβαδόν της λίμνης, όταν ακόμη υπήρχε, μεταβαλλόταν από 4500 έως 18000 ha. Κι αυτό γιατί το υψόμετρο της λίμνης ήταν χαμηλότερο έναντι του Πηνειού και η λίμνη δεχόταν εκτός από τα νερά της λεκάνης απορροής του και πλημμυρικά νερά προερχόμενα από τον Πηνειό ποταμό μέσω του χειμάρρου Ασμάκι. Αυτά τα νερά απομακρυνόταν πολύ δύσκολα, με εξάτμιση, βαθιά διήθηση κτλ. και σε συνδυασμό με το ότι η λίμνη είχε μικρό όγκο σε σχέση με την επιφάνειά της, για να ανταποκριθεί στην ανάσχεση των πλημμύρων και την αποταμίευση αρδευτικού νερού, θα έπρεπε να καταλάμβανε πολλαπλάσια έκταση από αυτή που κατείχε.

Η λίμνη Κάρλα μέχρι το 1962, που έγινε η τελική αποστράγγισή της αποτελούσε σημαντικό υδροβιότοπο. Λόγω του μικρού της βάθους (4-6 m) που επέτρεπε την εύκολη διείσδυση της ηλιακής ενέργειας και της εισροής σημαντικών όγκων νερού (που συντελούσε στον εμπλουτισμό με θρεπτικές ουσίες), υπήρχε μεγάλη ανάπτυξη φυτοβένθους, το οποίο αποτελούσε τροφή για μια μεγάλη ποικιλία ζωικών οργανισμών. Σαν αποτέλεσμα ήταν να παρουσιάζει άνθηση η ιχθυοπαραγωγή, με ταυτόχρονη ανάπτυξη μεγάλου αριθμού από χέλια. Παράλληλα πολλά υδρόβια πτηνά (κυρίως μεταναστευτικά) “φιλοξενούνταν” στη λίμνη. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω ένα μεγάλο πρόβλημα ήταν η παγίδευση πλημμυρικών υδάτων και επομένως η κατάκλυση μεγάλων γεωργικών εκτάσεων γύρω απ’ αυτήν. Εξάλλου υπήρχε εκείνη την εποχή έντονη η ανάγκη για απόκτηση γης από ακτήμονες. Οι δύο αυτές αιτίες ήταν κυρίως που οδήγησαν στην αποστράγγιση μεγάλου μέρους της λίμνης.

Αντί αυτή η εξέλιξη να προσφέρει λύσεις, μάλλον δημιούργησε πολλά προβλήματα. Για να καταλάβει κανείς το μέγεθος των αρνητικών επιπτώσεων, πρέπει να γίνει μια σύγκριση των πολύτιμων λειτουργιών του υγροτόπου όταν υπήρχε η λίμνη Κάρλα και της σημερινής κατάστασης μετά την αποξήρανση.

Όσον αφορά το παρελθόν, οι λειτουργίες του υγροτόπου ήταν ο εμπλουτισμός των υπόγειων υδροφορέων, η κατακράτηση ιζημάτων και τοξικών ουσιών, η αποθήκευση και ελευθέρωση θερμότητας, η παγίδευση πλημμυρικών νερών, η παραγωγή αλιευμάτων, η στήριξη της τροφικής αλυσίδας, η βιολογική ποικιλότητα, η αποθήκευση αρδευτικού και πόσιμου νερού. Επίσης βελτίωνε το μικροκλίμα, προστάτευε από τον εμπλουτισμό με διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας, ενώ στις παραλίμνιες περιοχές είχαν δημιουργηθεί υγρολίβαδα που βοσκούσαν τα αγροτικά ζώα. Πρέπει να τονιστεί ότι είχαν καταγραφεί 143 είδη πουλιών (αναπαραγόμενα ή μεταναστευτικά), 55 εκ των οποίων σήμερα θεωρούνται προστατευόμενα. Η ποικιλότητά της ευνοούσε ιδιαίτερα την ορνιθοπανίδα, αφού περιελάμβανε τόσο ανοιχτά νερά, αλλά και αβαθή έλη με βούρλα, εκτεταμένους καλαμώνες, βραχώδεις νησίδες, επιπλέουσα βλάστηση. Η λίμνη Κάρλα ευνοούσε την ύπαρξη ορνιθοπανίδας καθόλη τη διάρκεια του έτους. Δεν ήταν μόνο η ποικιλία των πουλιών αξιοσημείωτη, αλλά και ο μεγάλος αριθμός των πουλιών (μοναδικός για τα δεδομένα της χώρας μας σε ορισμένα είδη). Για τα αλιεύματα που προσέφερε, σημαντικό είναι το ότι 1000 κάτοικοι έβρισκαν απασχόληση σ' αυτόν τον τομέα.

Σήμερα, μια σειρά αρνητικών επιπτώσεων έχουν καταγραφεί σαν αποτέλεσμα της αποξήρανσης της λίμνης: πέραν των άλλων υπάρχουν και κοινωνικο-οικονομικά προβλήματα, όπως η έλλειψη οικονομικά βιώσιμων κλήρων για τους ακτήμονες, παράνομη κατοχή μέρους της αποξηρανθείσας έκτασης, ιδιοκτησία γης από άτομα που δεν είναι αγρότες κ.α. (Τσιούρης, Γεράκης, 1991). Τα προβλήματα ήταν εντονότερα στα ορεινά χωριά που δεν διέθεταν παραλίμνιες ιδιοκτησίες, καθώς και στους ψαράδες.

Η αποξήρανση της λίμνης επιδείνωσε το μικροκλίμα της περιοχής συντελώντας σε μείωση των βροχοπτώσεων. Πολλές φορές εμφανίζονται και παγετοί που προκαλούν την καταστροφή της αμυγδαλοκαλλιέργειας των ορεινών χωριών.

Απώλεια εδαφών παρατηρείται και προκαλείται από τη διάβρωση, την απαγωγή εδαφών με τα νερά προς τον Παγασητικό. Επίσης τα εδάφη υποβαθμίζονται λόγω αλατότητας.

Η ρύπανση είναι μια σημαντική παράμετρος και εμπεριέχει ρύπανση της τάφρου Ασμακίου, έκπλυση θρεπτικών στοιχείων και γεωργικών φαρμάκων απ' τους αγρούς, ρύπανση του Πηνειού ποταμού το καλοκαίρι, ανεπεξέργαστα λύματα από εργοστάσια της Λάρισας κτλ. Από τη ρύπανση φαίνεται να πλήττεται και ο Παγασητικός κόλπος. Οι εντατικές καλλιέργειες, η μεγάλη χρήση λιπασμάτων και γεωργικών φαρμάκων, η ανάπτυξη της βιομηχανικής δραστηριότητας στην ευρύτερη περιοχή προκάλεσαν μεγάλη αύξηση του συνολικού ρυπαντικού φορτίου που φτάνει στον Παγασητικό μέσω του αποχετευτικού δικτύου και της σήραγγας που καταλήγει από την Κάρλα στον κόλπο. Το φαινόμενο εμφάνισης πλαγκτού στον Παγασητικό τελευταία έχει πάρει ανεξέλεγκτες διαστάσεις. Σίγουρα ήταν κάτι που συχνά συνέβαινε, όπως σε όλες τις κλειστές θάλασσες, αλλά η ένταση του φαινομένου έχει ανησυχήσει τους πάντες. Πιθανά αίτια της διόγκωσης του φαινομένου είναι η γύρη, τα λιπάσματα και τα φυτοφάρμακα που μεταφέρθηκαν από την Κάρλα.

Το έδαφος της πρώην λίμνης Κάρλας παρουσιάζει έντονο το πρόβλημα της αλάτωσης και αλκαλίωσης. Από την ανάλυση των εδαφών της πεδιάδας της πρώην λίμνης Κάρλας προκύπτει ότι το ανταλλάξιμο Na^+ κυμαίνεται από 5 μέχρι 53 cmol_c/kg εδάφους, η CEC κυμαίνεται από 27,3 μέχρι 77 cmol_c/kg εδάφους, το δε ESP από 14 μέχρι 97 (Μήτσιος Ι.Κ., Φ.Α. Γάτσιος και Σ.Α. Φλωράς, Πρακτικά 2^{ου} Εθνικού Συνεδρίου Γεωργικής Μηχανικής, 2000). Ο βαθμός αλάτωσης των εδαφών της πρώην λίμνης Κάρλας κυμαίνεται από 0-4 dS/m μέχρι και πάνω από 16 dS/m. Η εξέλιξη των αλατούχων εδαφών σε αλκαλιωμένα γίνεται με επιταχυνόμενο ρυθμό και οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην πολύ κακή ποιότητα του νερού των στραγγιστικών τάφρων που υπάρχουν στη λεκάνη της πρώην λίμνης Κάρλας και χρησιμοποιούνται για την άρδευση των καλλιεργειών. Έτσι μέσα σε δύο μόνο χρόνια μπορεί να αλλάξει ο χάρτης που δείχνει την κατανομή των αλατούχων και αλκαλιωμένων εδαφών στην περιοχή της Κάρλας, με αύξηση των αλκαλιωμένων. Σύμφωνα μ' αυτή τη μελέτη ανάλυσης των εδαφών και νερών της πρώην λίμνης Κάρλας οι στραγγιστικές τάφροι περιέχουν 75 % νάτριο και είναι ακατάλληλες για άρδευση δημιουργώντας οξύ πρόβλημα και στο έδαφος. Η τιμή του SAR στα νερά των στραγγιστικών τάφρων της λίμνης Κάρλας

κατά την αρδευτική περίοδο είναι κατά μέσο όρο 71. Στην περιοχή Βελεστίου, Ριζομύλου και Κάρλας από έρευνα των ίδιων μελετητών για την ποιότητα των νερών βρέθηκε ότι μόνο το 50 % είναι καλής ποιότητας (40-60 % Na), το 16 % είναι ανεκτής ποιότητας (60-70 % Na), το 23 % είναι αμφιβόλου ποιότητας (70-80 % Na) και το 11 % είναι νερό επιβλαβές (80-90 % Na).

Ένα πολύ σοβαρό πρόβλημα που έχει αναστατώσει τους κατοίκους των χωριών γύρω από την πρώην λίμνη Κάρλα είναι τα ρήγματα του εδάφους που έχουν δημιουργηθεί μετά την αποξήρανση της λίμνης. Το πρόβλημα είναι εντονότερο στα χωριά Ριζόμυλο και Στεφανοβίκειο, όπου έχουν εγκαταλειφθεί σπίτια λόγω ακριβώς αυτών των ρηγμάτων. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στη μεγάλη πτώση της υπόγειας υδροφορίας, λόγω της υπεράντλησης από τις γεωτρήσεις για ποτίσματα των καλλιεργειών και της έλλειψης της λίμνης που τροφοδοτούσε τους υπόγειους υδροφορείς. Κάποιοι ειδικοί εκφέρουν την άποψη ότι η ανασύσταση της λίμνης θα περιορίσει το φαινόμενο αυτό που έχει πάρει ανησυχητικές διαστάσεις.

Η αποξήρανση της λίμνης σχεδόν εξαφάνισε τον πληθυσμό των ψαριών και ορισμένα μόνο παρατηρούνται σε στραγγιστικά κανάλια και μικροταμιευτήρες που έχουν κατασκευαστεί. Η ορνιθοπανίδα εκτιμάται σαν ο συντελεστής του οικοσυστήματος που έχει υποστεί με τη μεγαλύτερη δριμύτητα τις επιπτώσεις της αποξήρανσης της λίμνης. Τα μεταναστευτικά πουλιά έχασαν έναν βασικό σταθμό παραμονής τους κι αυτό ίσως να προκαλεί ευρύτερες επιπτώσεις στην οικολογία της χώρας μας. Στα θηλαστικά συνέβη μείωση του αριθμού τους και εξαφάνιση από την περιοχή ειδών, όπως ο λίγκας και η βίδα (το μοναδικό υγροτοπικό είδος της περιοχής). Σε άλλα είδη, όπως ο λύκος, παρουσιάστηκε το πρόβλημα της έλλειψης τροφής κι έτσι αναγκάζεται να αναζητήσει την τροφή του κοντά σε οικισμούς, αφού δεν υπάρχουν πια είδη ζώων με τα οποία τρεφόταν πριν την αποξήρανση της λίμνης. Επίσης το μεγαλύτερο ποσοστό της υδρόβιας βλάστησης χάθηκε.

Προβλήματα από πλημμύρες συνεχίστηκαν να υφίστανται και οι αιτίες ήταν η μη περάτωση του ταμιευτήρα (μια ενέργεια επιβεβλημένη μετά την αποξήρανση και απομάκρυνση των επιβαρημένων με άλατα νερών της λίμνης)

που προβλεπόταν εξ' αρχής και η μικρή διατομή της σήραγγας Κάρλας-Παγασητικού. Ο αρχικός σχεδιασμός προέβλεπε επίσης όχι ολική αποξήρανση της λίμνης. Παρατηρείται δηλαδή μια προχειρότητα στο σχεδιασμό και στην εκτέλεση της αποξήρανσης της λίμνης και καθυστέρηση έργων που θα έπρεπε να είχαν γίνει πολλά χρόνια πριν, χωρίς ακόμη να έχουν ξεκινήσει.

Θα ήταν ενδιαφέρον να γίνει μια πρώτη γνωριμία με τη μορφολογία και το περιβάλλον της λεκάνης της πρώην λίμνης Κάρλας (Τεχνικό Επιμελητήριο Μαγνησίας, 1999). Το κλίμα είναι γενικά το χαρακτηριστικό μεσογειακό, με πολύ ζεστά και ξηρά καλοκαίρια και κρύους, υγρούς χειμώνες. Οι πιο πολλές **βροχοπτώσεις** πέφτουν τους μήνες Οκτώβριο, Νοέμβριο και Δεκέμβριο. Από την άλλη Ιούλιος και Αύγουστος είναι οι πιο ξηροί μήνες. Μεγάλης διάρκειας και έντασης βροχοπτώσεις είναι σπάνιες. Η μέγιστη βροχόπτωση κατά τη διάρκεια μιας ημέρας (μέσα σε 24 ώρες) είναι 86 mm. Το δυτικό τμήμα της περιοχής φαίνεται να δέχεται το μικρότερο ετήσιο ύψος βροχής, ενώ αυτό αυξάνεται προοδευτικά προς τα ανατολικά.

Η μέση ετήσια **θερμοκρασία**, όπως καταγράφηκε κατά τη διάρκεια 10 χρόνων, ήταν περίπου 16°C, ενώ τους ζεστούς μήνες του καλοκαιριού οι μέσες θερμοκρασίες ήταν γύρω στους 28 °C. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες επικρατούν το μήνα Ιανουάριο.

Οι παγετοί παρατηρούνται κυρίως κατά την περίοδο Δεκεμβρίου-Μαρτίου. Η πτώση χαλαζιού δεν είναι συχνό φαινόμενο στη λεκάνη της Κάρλας. Το χιόνι επίσης δεν είναι σύνηθες φαινόμενο, με τον μέσο αριθμό ημερών χιονιού ανά έτος να μην ξεπερνά τις 6. Η περιοχή της Κάρλας δεν μπορεί να θεωρηθεί ανεμόπληκτη.

Το έδαφος μετά την αποξήρανση, χωρίζεται στους τύπους της λεκάνης και των ποδιών. Στις ποδιές, οι τύποι είναι Entisols και Inceptisols, αλλά και εδάφη που προέρχονται από την αποσάθρωση ασβεστολιθικών πετρωμάτων. Είναι μέτριας γονιμότητας εδάφη, με όχι σημαντική παρουσία οργανικής ουσίας, με pH που κυμαίνεται από 7,2 έως 8,2. Είναι βαριά εδάφη (κυρίως αργιλώδη προς αργιλοπηλώδη) και φτωχά σε CaCO₃, που κυρίως καλλιεργούνται με δέντρα (αμυγδαλιές).

Στη λεκάνη που καταλαμβάνει και το μεγαλύτερο μέρος της πρώην λίμνης Κάρλας (και είναι το μέρος όπου πάρθηκαν δείγματα νερού και εδάφους για την παρούσα εργασία), κυριαρχούν τα βαριά εδάφη που είναι και πολύ γόνιμα. Η λεκάνη αποτελείται από δύο υποτύπους. Mollisols και Inceptisols περιέχονται στον υποτύπο 1 και τα εδάφη αυτά θεωρούνται κατάλληλα για σιτηρά, βαμβάκι, καλαμπόκι, τεύτλα. Σε ολόκληρη την έκταση υπάρχουν μικρές κηλίδες αλκαλιωμένων εδαφών. Στον υποτύπο 2 της λεκάνης, που είναι και το μεγαλύτερο σε έκταση μέρος, τα περισσότερα εδάφη παρουσιάζουν αλκαλικότητα και αλατότητα και κυριαρχούν τα Entisols, Vertisols, Mollisols. Στο κομμάτι αυτό της λεκάνης που εμπεριέχονται και τα μόνιμα νερά της πρώην λίμνης, περιλαμβάνονται 1000 ha που δεν παρουσιάζουν καθόλου αλατότητα ή αλκαλικότητα, 4000 ha αλατούχα, 3900 ha αλκαλικά και 15300 ha είναι αλατούχα αλκαλιωμένα εδάφη (Ζαλίδης, Δημητριάδης, Χατζηγιαννάκης, 1995). Πάντως όπως εξηγήθηκε και παραπάνω, από μελέτες του Εργαστηρίου Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας φαίνεται ότι αυτή η κατανομή των εδαφών μπορεί να αλλάξει σε μικρό χρονικό διάστημα γιατί η αλκαλίωση των αλατούχων εδαφών γίνεται με γοργούς ρυθμούς. Όλα τα εδάφη της λεκάνης είναι βαριά αργιλώδη, με μέτριο ποσοστό οργανικής ουσίας, πλούσια σε CaCO_3 και pH που κυμαίνεται μεταξύ 7,2 και 10,4.

Για την υδρολογία της περιοχής, πρέπει να τονιστεί ότι τα επιφανειακά νερά και τα νερά των πηγών δεν αποτελούν σημαντική ποσότητα για να χρησιμοποιηθούν για την άρδευση της περιοχής. Η Κάρλα αποτελεί μια κλειστή λεκάνη που δέχεται επιφανειακά νερά από μια έκταση περίπου 1050 km. Στη λεκάνη υπάρχει μια κεντρική και μια δευτερεύουσα τάφρος, οι οποίες είναι παράλληλες μεταξύ τους και συναντιούνται λίγο πριν την είσοδο της σήραγγας που διοχετεύει το νερό στον Παγασητικό. Η σήραγγα της Κάρλας, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι μικρή και δεν μπορεί να απομακρύνει τα πλημμυρικά νερά.

Οι αρδευόμενες εκτάσεις είναι το 35% της συνολικής έκτασης. Η άρδευση γίνεται με πάνω από 1000 ιδιωτικές αντλίες, 16 δημόσιες και με άντληση επιφανειακών νερών του Πηνειού. Το 68% της άρδευσης γίνεται με ιδιωτικές γεωτρήσεις, μόνο το 3% με δημόσιες και 35% από τον Πηνειό. Η ευρύτερη

περιοχή περιλαμβάνει 42.500 ha (τα 34500 ha είναι καλλιεργούμενη έκταση, τα 2000 ha είναι οικισμοί και 6000 ha που βρίσκονταν σε μόνιμη κατάκλυση πριν την αποξήρανση, ανήκουν στο δημόσιο). Από τα 6000 αυτά ha, τα 4000 δίνονται προσωρινά για καλλιέργεια και τα 2000 κατακλύζονται προσωρινά. Χειμερινά σιτηρά και κυρίως σιτάρι, μαζί με βαμβάκι είναι οι κύριες καλλιέργειες, με πολύ μικρό ποσοστό καλαμποκιού, ζαχαροτεύτλων, μηδικής και δένδρων. Όπως φαίνεται από την διάρθρωση των καλλιεργειών, τα ζιζανιοκτόνα που χρησιμοποιήσαμε στη μελέτη μας (και κυρίως τα trifluralin, alachlor, atrazine, ethalfluralin, prometryn) είναι τα ενδεδειγμένα γιατί χρησιμοποιούνται για χρόνια στις κύριες καλλιέργειες της περιοχής της Κάρλας.

Η λύση για την αποκατάσταση των λειτουργιών του υγροτόπου είναι η δημιουργία ταμιευτήρα. Σύμφωνα με τα σχέδια, ο ταμιευτήρας αυτός είναι διπλού σκοπού:

A) αντιπλημμυρική προστασία

B) αποταμίευση μέρους της χειμερινής και εαρινής παροχής του ποταμού Πηνειού από Οκτώβριο έως Ιούνιο για άρδευση.

Το εμβαδό του θα είναι 4200 ha, το μήκος αναχώματος 13,5 km (δυτικό ανάχωμα 10,84 km και ανατολικό 2,66 km). Σκοπός του ανατολικού αναχώματος είναι να μην κατακλυσθούν από τον ταμιευτήρα οι χαμηλές εκτάσεις με αμυγδαλεώνες των κοινοτήτων Κανάλια και Κάτω Κερασιά. Επίσης προβλέπεται η κατασκευή αρδευτικού δικτύου με διώρυγες. Η ολική χωρητικότητα του ταμιευτήρα θα είναι $1,98 \times 10^6 \text{ m}^3$.

Είναι προφανές ότι οι προτεινόμενες λύσεις ήταν αρκετές και υπήρχε δυσκολία στο να επιλεγεί κάποια από αυτές. Τα κριτήρια για να καθοριστεί και να επιλεγεί η ενδεδειγμένη τελικά λύση από όλες όσες προτάθηκαν ήταν:

α) η μεγαλύτερη δυνατή κοινωνικοοικονομική αποδοχή από τις λύσεις

β) η δυνατότητα να απαλειφθούν τα υφιστάμενα περιβαλλοντικά προβλήματα

γ) η αποκατάσταση, όπως προαναφέρθηκε και παραπάνω, σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο βαθμό των λειτουργιών του υγροτόπου.

Πάντως, όπως τονίζεται από πολλούς, μόνη της η λίμνη Νέο-Βοιβής δεν θα καταφέρει να λύσει όλα τα προβλήματα. Θα πρέπει να εγκατασταθεί σύστημα

θα πρέπει να εγκατασταθεί σύστημα

παρακολούθησης διαφόρων παραμέτρων, να καθοριστούν αποτελεσματικά μέτρα καθαρισμού των βιομηχανικών λυμάτων για μείωση του ρυπαντικού φορτίου που φτάνει στον Παγασητικό. Πολύ ουσιώδες είναι να διερευνηθούν οι ανάγκες φυσικού καθαρισμού των υδάτων δια της αποχετεύσεώς τους σε ειδικό τεχνητό υγρότοπο και να εκτιμηθεί το ρυπαντικό φορτίο που θα δέχεται ο υγρότοπος από τη λεκάνη απορροής του και τον Πηνειό ποταμό. Είναι βεβαίως προφανές, ότι ολική αποκατάσταση του υγροτόπου είναι αδύνατη, γιατί αυτά τα τριάντα χρόνια οι συνθήκες έχουν μεταβληθεί. Το σίγουρο είναι ότι η δημιουργία της λίμνης Νέο-Βοιβηίδας μπορεί να αποτελέσει μοναδικό παράδειγμα αποκατάστασης υγροτόπων, όχι μόνο για τη χώρα μας, αλλά και για την ευρύτερη λεκάνη της Μεσογείου. Για τη Θεσσαλία θα είναι μια ιδανική λύση γιατί θα συμβάλλει στην αύξηση των περιορισμένων υδατικών πόρων και θα επιλύσει με φυσικά μέσα το πρόβλημα της ρύπανσης του Παγασητικού (χωρίς τη δαπανηρή κατασκευή και αμφιβόλου αποτελεσματικότητας νέας σήραγγας προς το Αιγαίο).

2.4 Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΛΙΜΝΗΣ ΣΤΙΣ Η.Π.Α.

Αφορμή για την μέτρηση τυχόν υπολειμμάτων ορισμένων ζιζανιοκτόνων σε έδαφος και νερό στην ευρύτερη περιοχή της πρώην λίμνης Κάρλας και του υπό δημιουργία νέου ταμιευτήρα, στάθηκε η περίπτωση μιας λίμνης στις ΗΠΑ. Όπως αναφέρεται σε σχετική δημοσίευση (Pesticide Action Network Updates Service, 1999), πλημμυρίστηκαν με νερό γεωργικές εκτάσεις τον Ιούλιο του 1998 κοντά στη λίμνη Απορκα στην Φλώριδα για να επαναδημιουργηθεί ένα έλος. Παρατηρήθηκε λοιπόν ο θάνατος 800 πουλιών, κυρίως άσπρων πελεκάνων.

Η Υπηρεσία Ιχθύων και Αγρίων Ζώων των ΗΠΑ σαν αιτία του προβλήματος θεώρησε την παρουσία Οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων, αφού στα νερά του έλους μετρήθηκαν υψηλά επίπεδα dieldrin, DDT και toxaphene. Αυτά τα γεωργικά φάρμακα κατέληξαν στα νερά με ελευθέρωσή τους (εκρόφηση) από τα εδάφη στα οποία είχε γίνει χρήση αυτών των γεωργικών φαρμάκων τα προηγούμενα χρόνια στις διάφορες καλλιέργειες. Εκεί με το φαινόμενο της βιομεγέθυνσης τα υπολείμματα αυτών των ΦΠ ήταν αρκετά υψηλά στα ψάρια. Τα πουλιά τρώγοντας ψάρια επιβαρυνμένα με υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων δηλητηριάστηκαν. Εκτός από πελεκάνους και άλλα μεταναστευτικά πουλιά όπως πελαργοί, ερωδιοί, αετοί κ.α. είχαν ανάλογο πρόβλημα. Όπως υποστήριξε η Υπηρεσία Ιχθύων και Αγρίων Ζώων των ΗΠΑ, οι επιπτώσεις ίσως να έφταναν και σε θηλαστικά, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπινου είδους. Σαν λύση προτεινόταν η αποφυγή επαφής με άρρωστα ή νεκρά πουλιά και βρώσης ψαριών από την περιοχή.

Το ιστορικό της όλης υπόθεσης μπορεί να συνοψιστεί στα εξής: οι αγροτικές γαίες καλύφθηκαν με νερό τον Ιούλιο του 1998. Το Νοέμβριο του ιδίου χρόνου πουλιά τρεφόμενα με ψάρια της λίμνης άρχισαν να πεθαίνουν. Στις αρχές του 1999 το νερό αποστραγγίστηκε και οδηγήθηκε στη γειτονική λίμνη που προϋπήρχε. Τον Φεβρουάριο δεν παρατηρούνταν πλέον το φαινόμενο των νεκρών πουλιών.

Ένας μάλιστα ορνιθολόγος ο Gian Basili, του οποίου τη γνώμη συμμερίζονται και άλλοι, υποστήριξε ότι πουλιά τρεφόμενα από

πλημμυρισμένους αγρούς κοντά στη λίμνη Αρορκα έχουν πεθάνει όλα αυτά τα χρόνια, αλλά σε επίπεδα τέτοια που δεν έγιναν αντιληπτά ευρύτερα. Η συγκεκριμένη λίμνη ήταν στην επικαιρότητα πάλι, μερικά χρόνια νωρίτερα, όταν βρέθηκαν σ' αυτήν αλιγάτορες να παρουσιάζουν αναπαραγωγικά προβλήματα λόγω της έκθεσής τους σε γεωργικά φάρμακα.

3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1. Πείραμα αγρού

3.1.1. Θέσεις δειγματοληψίας

Δείγματα εδάφους και επιφανειακών νερών ελήφθησαν μέσα στα όρια της πρώην λίμνης Κάρλας και του ταμιευτήρα που θα δημιουργηθεί, για μέτρηση υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων από 5 θέσεις όπως φαίνεται και στον χάρτη της λίμνης (**Σχήμα 1**): για διαχωρισμό οι θέσεις σημειώνονται ως Δ1, Δ2, Δ3, Δ4, Δ5.

Παρακάτω φαίνεται το ιστορικό των θέσεων όπου ελήφθησαν τα δείγματα εδάφους και νερού. Η πρώτη περίοδος δειγματοληψίας (Μάρτιος-Απρίλιος 2000) είναι προσπαρτική για ανοιξιάτικες καλλιέργειες, ενώ οι χειμερινές καλλιέργειες δεν έχουν ακόμη θεριστεί.

Θέση Δ1: ήταν βοσκότοπος και μετά την πρώτη δειγματοληψία σπάρθηκε βαμβάκι.

Θέση Δ2: ήταν βαμβάκι την προηγούμενη χρονιά και την τρέχουσα χρονιά δεν σπάρθηκε τίποτα.

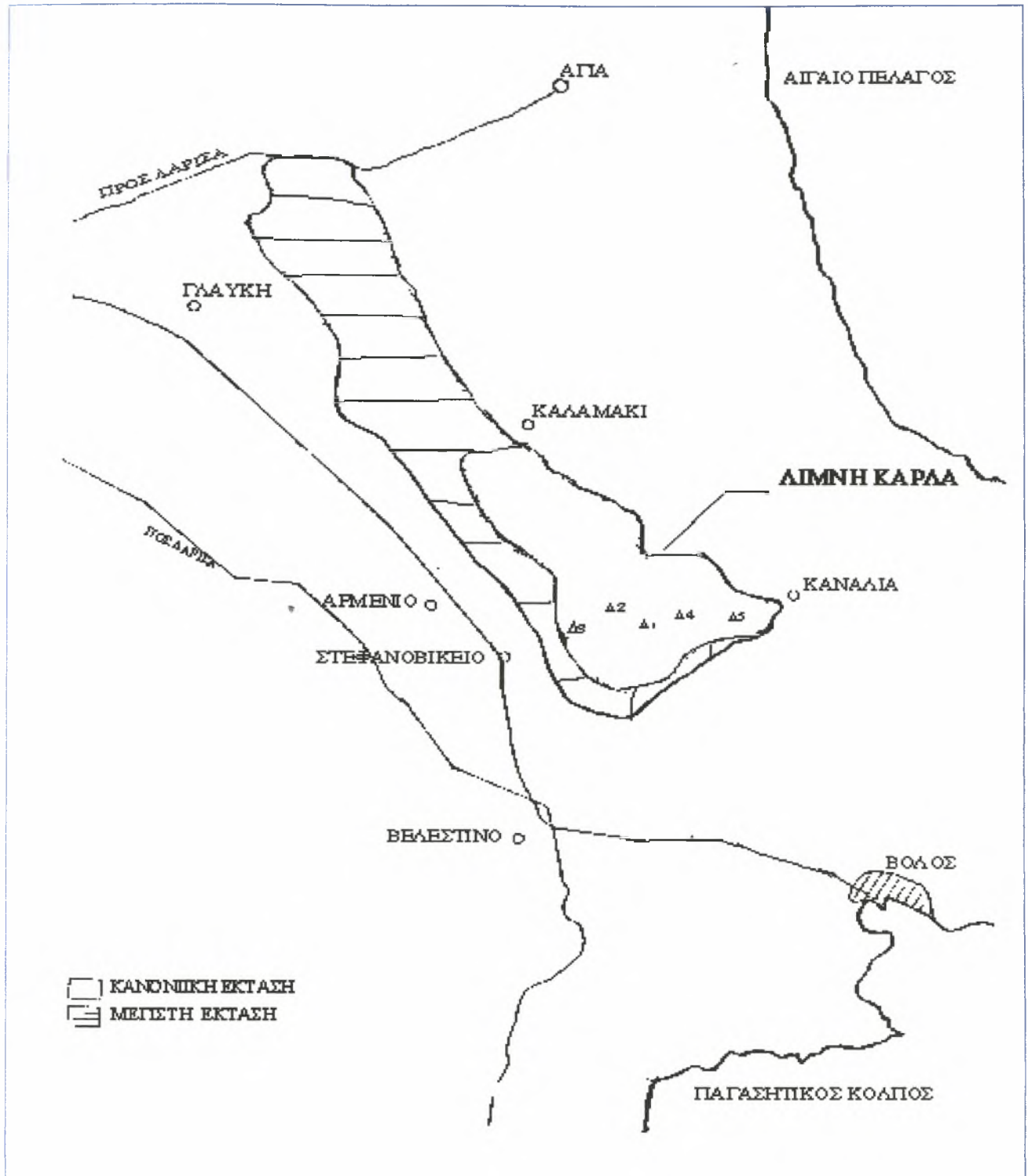
Θέση Δ3: αγρός με σιτάρι.

Θέση Δ4: την προηγούμενη χρονιά βαμβάκι και την τρέχουσα χρονιά σιτάρι.

Θέση Δ5: αγρός με σιτάρι και στη γύρω περιοχή υπάρχουν καλλιέργειες καλαμποκιού.

3.1.2. Δειγματοληψία εδάφους

Σε κάθε θέση λαμβάνονταν δείγματα εδάφους από 5 βάθη ανά 10 cm (0-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-50 cm) έως και τα 50 cm. Κάθε δείγμα ήταν μεικτό και αποτελούνταν από τρία υποδείγματα από τρία τυχαία σημεία απέχοντα περίπου 10 έως 30 m. Ο εδαφολήπτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν αδιατάρακτου εδάφους και είχε διάμετρο 7,7 cm και ύψος 15 cm. Η ποσότητα κάθε δείγματος ήταν περίπου 2 kg. Έγιναν 3 δειγματοληψίες σε 3 χρονικές περιόδους. Η πρώτη περίοδος ήταν κατά το Μάρτιο-Απρίλιο του 2000 κατά την οποία ελήφθησαν δείγματα εδάφους και από τις 5 θέσεις της Κάρλας (Δ1, Δ2, Δ3, Δ4, Δ5).



Σχήμα 1. Χάρτης της τέως λίμνης Κάρλας.

Η δεύτερη περίοδος ήταν το Μάιο του 2000. Τα δείγματα εδάφους ελήφθησαν από τις ίδιες θέσεις όπως την πρώτη περίοδο (Μάρτιο-Απρίλιο), αλλά για κάθε θέση το εδαφοδείγμα ήταν ενιαίο (0-50 cm) και όχι ανά 10 cm.

Η τρίτη περίοδος δειγματοληψίας ήταν κατά τους μήνες Οκτώβριο-Νοέμβριο του 2000. Δείγματα εδάφους ελήφθησαν από 3 θέσεις, στη θέση Δ1 στο κέντρο περίπου του ταμιευτήρα, στη θέση Δ3 στο ένα άκρο του ταμιευτήρα κοντά στο δυτικό ανάχωμα, και στη θέση Δ5 ακριβώς στο ανατολικό άκρο του ταμιευτήρα. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν ακριβώς η ίδια με την πρώτη περίοδο δειγματοληψίας. Επιπλέον έγινε δειγματοληψία εδάφους και σε άλλες θέσεις από βάθη 1, 2 και 2,5 m περίπου, αφού είχαν ήδη αρχίσει τα έργα δημιουργίας των αναχωμάτων του νέου ταμιευτήρα και τα μηχανήματα είχαν σκάψει σ' αυτά τα βάθη. Οι θέσεις αυτές ήταν κοντά στη θέση Δ3.

3.1.3. Δειγματοληψία νερού

Η δειγματοληψία νερού έγινε σε 4 περιόδους: Η πρώτη περίοδος συνέπιπτε με την πρώτη περίοδο συλλογής των δειγμάτων εδάφους (Μάρτιο-Απρίλιο 2000). Τα δείγματα νερού πάρθηκαν στις περιοχές εδαφοδειγματοληψιών Δ1, Δ2, Δ3 από πλημμυρισμένες επιφάνειες αγρού ή από λιμνάζοντα νερά κοντά στους αγρούς ή μικρά ρυάκια. Ο όγκος δειγματοληψίας ήταν τουλάχιστον 2L νερού για κάθε δείγμα.

Η δεύτερη περίοδος δειγματοληψίας για τα επιφανειακά νερά συνέπιπτε με την τρίτη περίοδο για τα εδάφη (Οκτώβριος-Νοέμβριος 2000). Πάρθηκαν δείγματα νερού και από τις 5 θέσεις εδαφοδειγματοληψίας (Δ1, Δ2, Δ3, Δ4, Δ5).

Η τρίτη περίοδος ήταν τον Ιανουάριο του 2001. Εκτός των συνηθισμένων δειγμάτων από τις 5 θέσεις της Κάρλας, έγινε δειγματοληψία νερού και από τις θέσεις που είχαν σκαφτεί (περίπου 2 m βάθος), αφού είχαν κρατήσει νερό λόγω των βροχοπτώσεων.

Ακολούθησε μια τέταρτη περίοδος τον Μάιο του 2001. Δείγματα πάρθηκαν από τις ίδιες θέσεις που είχαν σκαφτεί (δηλαδή εκεί όπου πάρθηκαν δείγματα νερού και τον Ιανουάριο του 2001), καθώς και από έναν αγρό με βαμβάκι πολύ λίγο έξω από το δυτικό ανάχωμα του ταμιευτήρα.

3.2. Προσομοίωση ταμειυτήρα στο εργαστήριο

Στο εργαστήριο έγινε προσπάθεια να προσομοιωθούν οι συνθήκες που θα επικρατούν στην ευρύτερη λεκάνη της Κάρλας όταν γεμίσει με νερό για την δημιουργία του νέου ταμειυτήρα. Στόχος ήταν να ελεγχθεί αν τα υπολείμματα από τα γεωργικά φάρμακα που ενδεχόμενα υπάρχουν στο έδαφος λόγω της υπερεντατικής χρήσης της γης τα τελευταία χρόνια, θα ελευθερωθούν με εκρόφηση στο νερό του νέου ταμειυτήρα, γεγονός το οποίο μέσω της βιομεγέθυνσης πιθανόν να έχει ανεπιθύμητες επιπτώσεις στην υδρόβια ζωή.

Πάρθηκε χώμα από τις ίδιες 5 θέσεις της Κάρλας (Δ1, Δ2, Δ3, Δ4, Δ5) για τις μετρήσεις στον αγρό, από 2 θέσεις επίσης στην Κάρλα που ονομάστηκαν 3Α (μεταξύ των θέσεων Δ2 και Δ3) και 3Β (μεταξύ των θέσεων Δ1 και Δ4) και από μια θέση κοντά στον Αλμυρό. Τα δείγματα εδάφους ήταν βάθους 0 έως 50 cm. Οι ιδιότητες των εδαφών αυτών φαίνονται στον **Πίνακα 1**. Η διαδικασία ξεκίνησε τέλος Ιουνίου του 2000.

Τα χώματα μετά την επεξεργασία τοποθετήθηκαν σε πλαστικά δοχεία (12 kg χώμα σε κάθε δοχείο). Στα δύο διαφορετικά εδάφη της Κάρλας 3Α και 3Β ενσωματώθηκαν οι κανονικές δόσεις των γεωργικών φαρμάκων που χρησιμοποιούνται στην πράξη. Στο έδαφος που πάρθηκε κοντά στον Αλμυρό ενσωματώθηκε η κανονική δόση που χρησιμοποιείται στη γεωργική πρακτική αλλά και η διπλάσια δόση. Τα δοχεία στα οποία δεν ενσωματώθηκαν γεωργικά φάρμακα ήταν αυτά που πάρθηκαν από τις θέσεις Δ1, Δ2, Δ3, Δ4 και Δ5 της Κάρλας.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 1 τα εδάφη της Κάρλας Δ1, Δ2, Δ3, Δ4, Δ5, 3Α και 3Β έχουν αργιλώδη υφή και πολύ υψηλό pH. Είναι δηλαδή αλκαλικά εδάφη. Τα εδάφη 3Α και 3Β έχουν διαφορά μεταξύ τους μόνο ως προς το ποσοστό της οργανικής ουσίας που περιέχουν, με το έδαφος 3Β να έχει μεγαλύτερο ποσοστό. Το έδαφος του Αλμυρού έχει κι αυτό πολύ υψηλό pH και σε σχέση με τα εδάφη της Κάρλας έχει λιγότερο ποσοστό αργίλου. Το pH του νερού που κατέκλυσε το έδαφος από την περιοχή του Αλμυρού ήταν 8, ενώ το

Πίνακας 1. Μερικές φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών της μελέτης *.

Χαρακτηριστικά	Έδαφος							
	<u>Δ1</u>	<u>Δ2</u>	<u>Δ3</u>	<u>Δ4</u>	<u>Δ5</u>	<u>3A</u>	<u>3B</u>	<u>ΑΛΜΥΡΟΣ</u>
Άργιλος, %	50,3	44,7	44,3	46,7	40,1	46,7	44,3	37,8
Ιλύς, %	12	12	16	14	12	14	16	12,4
Άμμος, %	37,7	43,3	39,7	39,2	41,9	39,3	39,7	49,8
Υφή	αργιλώδης	αργιλώδης	αργιλώδης	αργιλώδης	αργιλώδης	αργιλώδης	αργιλώδης	Αμμο-αργιλώδης
Οργ. Ουσία, %	4,14	1,35	1,35	4,06	2,7	1,35	5,47	2,73
pH	8,4	8,3	8,3	8,6	8,4	8,4	8,3	8,5

*Αναλύσεις: Εργαστήριο Εδαφολογίας Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Η μηχανική σύσταση του εδάφους υπολογίστηκε με τη μέθοδο Βουγιούκου.

Η οργανική ουσία υπολογίστηκε με τη μέθοδο WALKLEY-BLACK που στηρίζεται στην οξείδωσή της με διχρωμικό κάλιο.

Το pH προσδιορίστηκε με τη μέθοδο νερού- εδάφους σε αναλογία 5:1.

pH των νερών που κατέκλυσαν τα εδάφη της Κάρλας 3A και 3B στα οποία έγινε ενσωμάτωση των γεωργικών φαρμάκων ήταν 7,8. Η αραίωση δηλαδή με νερό βρύσης ελεύθερο γεωργικών φαρμάκων δεν επηρέασε το περιβάλλον του πειράματος που παρέμεινε αλκαλικό.

Τα πλαστικά δοχεία είχαν χωρητικότητα 15 kg. Η διάμετρός τους ήταν 22 cm και το ύψος 36 cm.

Η συγκέντρωση κάθε γεωργικού φαρμάκου στο χώμα μετά την ενσωμάτωση φαίνεται στον **Πίνακα 2** και υπολογίστηκε με βάση τη δόση εφαρμογής στον αγρό.

Πίνακας 2. Συγκέντρωση των γεωργικών φαρμάκων στα εδάφη στο πείραμα σε δοχεία μετά τη διαδικασία της ενσωμάτωσης.

Χημική Ουσία	Συγκέντρωση, mg/kg
alachlor	2,16
atrazine	1,31
ethalfluralin	1
metolachlor	1,8
pendimethalin	0,99
terbuthylazine	1,29
trifluralin	0,9

Για να ετοιμαστεί το διάλυμα-μείγμα των 7 γεωργικών φαρμάκων του Πίνακα 2, στην αρχή τοποθετήθηκαν 50 mL νερό σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL και μετά προστέθηκαν οι ποσότητες των σκευασμάτων όπως υπολογίστηκαν με βάση την επί τοις % συγκέντρωση της δραστικής ουσίας που θα πρέπει να περιέχονται σε 12 kg έδαφος ώστε να επιτευχθούν οι συγκεντρώσεις των γεωργικών φαρμάκων στο χώμα που αναφέρονται στον Πίνακα 2. Τα σκευάσματα και η ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε από το καθένα στο διάλυμα-μείγμα ήταν: Lasso: 5,4 mL, Atrazine Agan: 3,14 mL, Sonalan: 3,6 mL, Dual: 2,25 mL, Stomp: 3,6 mL, Folar: 4,4 mL, Treflan: 2,25 mL. Στη συνέχεια το

διάλυμα-μείγμα συμπληρώθηκε στην ογκομετρική φιάλη με νερό μέχρι τα 100mL. Στα εδάφη στα οποία γίνονταν ενσωμάτωση της κανονικής δόσης χρησιμοποιούνταν 1 mL από το διάλυμα-μείγμα και για τις διπλές δόσεις 2 mL. Η ενσωμάτωση των διαλυμάτων έγινε σταδιακά, όχι δηλαδή στο σύνολο των 12 kg χώματος αλλά ρίχνονταν ποσότητα του διαλύματος αραιωμένη σε νερό για κάθε 2 kg χώματος. Έγινε προσπάθεια να υπάρχει ομοιόμορφη κατανομή του διαλύματος στο έδαφος, γι' αυτό κάθε φορά που ρίχνονταν τα διαλύματα με τις ουσίες στα 2 kg εδάφους, τοποθετούνταν σε πλαστική σακούλα και ανακινούνταν πολύ καλά. Στο τέλος τα 6 μέρη εδάφους των 2 kg το καθένα, τοποθετούνταν στα δοχεία και ακολουθούσε πάλι πολύ καλή ανακίνηση για όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ομοιομορφία.

Τέσσερις ημέρες μετά την ενσωμάτωση των γεωργικών φαρμάκων τα δοχεία πληρώθηκαν με νερό. Για 1 έως 2 ημέρες συνεχίστηκε η προσθήκη νερού μέχρι να κορεστεί το έδαφος και το νερό να παραμένει στην επιφάνεια, προσομοιώνοντας την κατάσταση μιας λίμνης. Στις 2 ημέρες μετά, αφού είχε σταθεροποιηθεί το επίπεδο του νερού σε όλα τα εδάφη (δοχεία) σε 5 cm περίπου πάνω από την επιφάνεια του εδάφους, άρχισε η δειγματοληψία νερού και η παρακολούθηση των νερών για έλεγχο υπολειμμάτων. Τα δείγματα νερού που ελήφθησαν ήταν όγκου 500 mL. Γνωρίζοντας τη διάμετρο και το βάθος του νερού (περίπου 5 cm), υπολογίστηκε ότι σε κάθε δοχείο υπήρχαν περίπου 2 L νερό. Μετά τη δειγματοληψία νερού, κάθε δοχείο συμπληρώνονταν με 500 mL νερό βρύσης καθαρό από υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων, προσομοιώνοντας κατά κάποιο τρόπο και τις συνθήκες που επικρατούν σε μια λίμνη, όπου ένα μέρος του νερού της εξατμίζεται ή χάνεται υπογείως, αλλά ανανεώνεται με τις βροχοπτώσεις ή από υπόγειους υδροφορείς ή διάφορα ρέματα-ποταμούς.

Στη συνέχεια ελήφθησαν δείγματα νερού στις 10, 20, 30, 50, 70 και 90 ημέρες από την πρώτη δειγματοληψία (σταθεροποίηση του επιπέδου του νερού στα δοχεία). Τα δείγματα ήταν και πάλι 500 mL και μετά από κάθε δειγματοληψία, κάθε δοχείο συμπληρώνονταν με 500 mL νερό βρύσης καθαρό από υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων. Στις 150 ημέρες, που ήταν και το τέλος του πειραματισμού στο εργαστήριο, συλλέγησαν δείγματα νερού μόνο από τα δοχεία

στα οποία είχαν ενσωματωθεί τα γεωργικά φάρμακα. Έγινε επίσης δειγματοληψία και του εδάφους από τα δοχεία.

Καθόλη τη διάρκεια του πειράματος μετρούνταν οι θερμοκρασίες εδάφους σχεδόν κάθε μέρα. Οι μέσες μηνιαίες θερμοκρασίες των εδαφών στα δοχεία στη διάρκεια του πειραματισμού παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3**.

Πίνακας 3. Μέσες μηνιαίες θερμοκρασίες εδάφους στο πείραμα των δοχείων (t=0, 3 Ιουλίου, t=150, 30 Νοεμβρίου).

Μήνας	Μέση θερμοκρασία, °C
Ιούλιος	25,6
Αύγουστος	25,7
Σεπτέμβριος	23,5
Οκτώβριος	22,8
Νοέμβριος	20,3

3.3 Χημικά αντιδραστήρια- γεωργικά φάρμακα

Χημικά αντιδραστήρια

- 1) Οξικός αιθυλεστέρας (Ethyl acetate) υψηλής καθαρότητας (τύπου Pestiscan).
- 2) Άνυδροθειικό νάτριο (Na_2SO_4) για την κατακράτηση της υγρασίας του εκχυλίσματος.
- 3) Μεθανόλη (Methanol) υψηλής καθαρότητας (τύπου Pestiscan).
- 4) Νερό υψηλής καθαρότητας (Water HPLC).
- 5) Εξάνιο (n-Hexane 95%, HPLC).
- 6) Πρότυπες ουσίες:

Alachlor, atrazine, ethalfluralin, metolachlor, pendimethalin, terbutylazine
trifluralin, cyanazine, prometryn καθαρότητας από 96-99%.

Γεωργικά φάρμακα που χρησιμοποιήθηκαν στην ενσωμάτωση των δειγμάτων εδάφους

1. Atrazine Agan 50 SC. Το σκεύασμα είναι υγρό αιωρηματοποιήσιμο. Η δραστική ουσία είναι το atrazine. Το σκεύασμα έχει περιεκτικότητα δραστικής ουσίας 50%.

2. Dual 96 EC. Το σκεύασμα είναι υγρό γαλακτοματοποιήσιμο. Δραστική ουσία το metolachlor (96% η περιεκτικότητα της δραστικής ουσίας στο σκεύασμα).
3. Folar 18/34,5 SC. Το σκεύασμα είναι συμπυκνωμένο αιώρημα. Δραστική ουσία το terbutylazine (34,5% η περιεκτικότητα της δραστικής ουσίας στο σκεύασμα).
4. Lasso 48 CS. Το σκεύασμα είναι αιώρημα μικροκαψουλών. Δραστική ουσία το alachlor (48% η περιεκτικότητα της δραστικής ουσίας στο σκεύασμα).
5. Sonalan 33,3 EC. Το σκεύασμα είναι υγρό γαλακτοματοποιήσιμο. Η δραστική ουσία είναι το ethalfluralin. Το σκεύασμα έχει περιεκτικότητα δραστικής ουσίας 33,3%.
6. Stomp 330 E. Το σκεύασμα είναι υγρό γαλακτοματοποιήσιμο. Δραστική ουσία το pendimethalin (33% η περιεκτικότητα της δραστικής ουσίας στο σκεύασμα).
7. Treflan 48 EC. Το σκεύασμα είναι υγρό γαλακτοματοποιήσιμο. Δραστική ουσία το trifluralin (48% η περιεκτικότητα της δραστικής ουσίας στο σκεύασμα).

Πρότυπα διαλύματα

Για τις μετρήσεις υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα (διαλύματα εργασίας) 9 ουσιών alachlor, atrazine, cyanazine, ethalfluralin, metolachlor, pendimethalin, prometryn, terbutylazine και trifluralin σε συγκεντρώσεις από 0,1 έως 20 mg/L. Αρχικά παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα 1000 mg/L για κάθε ουσία και από αυτά ετοιμάστηκε ένα μεικτό διάλυμα (με όλες τις ουσίες) 40 mg/L. Στη συνέχεια με διαδοχικές αραιώσεις ετοιμάστηκαν τα πρότυπα διαλύματα εργασίας συγκέντρωσης 20 mg/L, 10, 5, 4, 3, 2, 1, 0,5 και 0,1 mg/L. Αυτά τα πρότυπα διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του σήματος των ανιχνευτών στον αέριο χρωματογράφο και τις χρωματογραφικές δοκιμασίες.

3.4. Αναλυτική διαδικασία

3.4.1. Εκχύλιση δειγμάτων εδάφους

Η διαδικασία εκχύλισης των δειγμάτων εδάφους περιελάμβανε προετοιμασία, επεξεργασία και εκχύλιση των δειγμάτων. Τα δείγματα εδάφους αφού πρώτα γίνονταν ανάμειξη των υποδειγμάτων, απλώνονταν για 2-3 ημέρες (ανάλογα με την υγρασία) σε θερμοκρασία δωματίου για να φύγει η υγρασία. Στη συνέχεια λειοτριβόνταν με γουδί, περνούσαν από κόσκινο με οπές 2 mm και μεταφέρονταν στην κατάψυξη στους -20°C για να διατηρηθούν μέχρι τη στιγμή που θα γινόταν η εκχύλισή τους. Η εκχύλιση γινόταν σύμφωνα με τη μέθοδο Garcia-Valcarcel et al. και περιελάμβανε δύο στάδια: στο πρώτο στάδιο 20g από κάθε εδαφικό δείγμα τοποθετούνταν σε κωνικές φιάλες και στη συνέχεια προσθέτονταν 90 mL Οξικού αιθυλεστέρα (ethyl acetate) και ακολουθούσε ανακίνηση για 120 min. Στη συνέχεια γινόταν διήθηση του υπερκείμενου υγρού από φίλτρο Whatman No 1, στο οποίο είχαμε ρίξει μικρή ποσότητα άνυδρου θειϊκού νατρίου (Na_2SO_4) για την κατακράτηση του νερού. Η συμπύκνωση που ακολουθούσε γινόταν σε περιστροφικό εξατμιστήρα στους 40°C μέχρι το στάδιο λίγο πριν το ξηρό. Στο δεύτερο στάδιο στις κωνικές φιάλες με το χύμα προσθέτονταν 90 mL Οξικού αιθυλεστέρα (ethyl acetate) και οδηγούνταν για δεύτερη εκχύλιση στις ίδιες στροφές με την πρώτη για 70 λεπτά. Αφού γινόταν δεύτερη διήθηση, το συνολικό διήθημα οδηγούνταν για δεύτερη συμπύκνωση στις ίδιες συνθήκες μέχρι λίγο πριν το ξηρό. Το συμπύκνωμα τελικά παραλαμβάνονταν με Οξικό αιθυλεστέρα μέχρι τελικού όγκου 1 mL και οδηγούνταν σε φιαλίδια χρωματογραφίας για έγχυση στον αέριο χρωματογράφο. Η διατήρηση των φιαλιδίων γινόταν στην κατάψυξη (στους -20°C) μέχρι την έγχυση. Η μέθοδος αυτή ελέγχθηκε με φορτίσεις των εδαφών με το μεικτό διάλυμα και η ανάκτησή τους βρέθηκε ικανοποιητική (80-105 %)

3.4.2. Εκχύλιση δειγμάτων νερού

Η εκχύλιση για την παραλαβή των γεωργικών φαρμάκων από τα νερά γινόταν με την τεχνική της εκχύλισης στερεάς φάσης (Liapis K.S. et al.).

Προηγούνταν η διήθηση των δειγμάτων νερού από φίλτρα Whatman 2V για διαύγαση και απομάκρυνση των σωματιδίων. Η εκχύλιση περιελάμβανε τα εξής στάδια:

- α. Ενεργοποίηση φυσιγγίου (C-18 των 500 mg) με 5 mL Οξικού Αιθυλεστέρα, 5 mL μεθανόλης και 10 mL νερού υψηλής καθαρότητας διαδοχικά.
- β. Εκχύλιση με διαβίβαση ορισμένου όγκου νερού (500-1000 mL) σε αντλία κενού με ρυθμό 15 mL/min.
- γ. Ξήρανση για 30 min.
- δ. Παραλαβή των γεωργικών φαρμάκων με κατάλληλο διαλύτη. Η έκλουση του φυσιγγίου γινόταν αρχικά με 2 mL Οξικού αιθυλεστέρα και ακολουθούσαν 4 mL διαλύματος Οξικού αιθυλεστέρα/εξάνιο 15%. Ακολουθούσε συμπίκνωση του εκχυλίσματος με ροή αδρανούς αερίου (αζώτου) μέχρι τελικού όγκου 1 mL και μεταφορά του σε φιαλίδιο χρωματογραφίας. Το φιαλίδιο με το δείγμα του 1 mL διατηρούνταν στην κατάψυξη (στους -20°C) πριν γίνει η χρωματογραφική ανάλυση.

3.4.3. Χρωματογραφική ανάλυση

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας. Για τα υπολείμματα όλων των ζιζανιοκτόνων χρησιμοποιήθηκε κύρια ο χρωματογράφος με ανιχνευτή NPD. Για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε ο χρωματογράφος με ανιχνευτή ECD. Πάντα γινόταν έγχυση 2 μL των διαλυμάτων στον χρωματογράφο.

Ο αέριος χρωματογράφος (GC) με ανιχνευτή NPD ήταν τύπου HP 6890 plus της Hewlett Packard εφοδιασμένος με τριχοειδή στήλη τύπου HP-1 με πάχος υμενίου 0,25 μm και διαστάσεις 30 m x 0,32 mm. Ο αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή ECD ήταν τύπου HP 6890 της Hewlett Packard εφοδιασμένος με τριχοειδή στήλη τύπου HP EC-5 με πάχος υμενίου 0,25 μm και διαστάσεις 30 m x 0,25 mm.

Πίνακας 4. Χρωματογραφικές συνθήκες στα δύο χρωματογραφικά συστήματα.

Χρωματογραφικές παράμετροι	Ανιχνευτής NPD	Ανιχνευτής ECD
Έγχυση	Με το χέρι	Αυτόματη
Ρύθμιση εισαγωγέα	Splitless	Pulsed splitless
Θερμοκρασία εισαγωγέα	240°C	270°C
Θερμοκρασία ανιχνευτή	300 °C	300 °C
Ροή φέροντος αερίου(He)	2,3 mL/min	0,5 mL/min
Ροή υδρογόνου (H ₂)	3,1 mL/min	-
Ροή αέρα	60 mL/min	-
Ροή αζώτου (make up)	7 mL/min	60 mL/min
Ροή ηλίου (Άνοδος)	-	6 mL/min
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα	60 °C (2 min), 10 °C/min μέχρι 150 °C, 3 °C/min μέχρι 165 °C, 10 °C/min μέχρι 220 °C, 30 °C/min μέχρι 280 °C	85 °C (2 min) 10 °C/min μέχρι 230 °C (1 min), 30 °C/min μέχρι 280 °C

Ποιοτική ανάλυση

Κριτήριο ανίχνευσης των ουσιών στα διάφορα δείγματα ήταν ο χρόνος κατακράτησης της ουσίας στα πρότυπα διαλύματα, που για συγκεκριμένες συνθήκες ανάλυσης είναι σταθερός. Μια χρωματογραφική κορυφή ανιχνεύεται σαν μια ουσία, συγκρίνοντας το χρόνο κατακράτησης της κορυφής στο άγνωστο διάλυμα με το χρόνο κατακράτησης της ουσίας σ' ένα πρότυπο διάλυμα που αναλύεται με τις ίδιες χρωματογραφικές συνθήκες. Για επιβεβαίωση εκτός από το χρόνο κατακράτησης έγινε σύγκριση με τα δύο χρωματογραφικά συστήματα ή όπου χρειαζόταν με την τεχνική της προσθήκης πρότυπου διαλύματος του προς ανίχνευση γεωργικού φαρμάκου.

Ποσοτική ανάλυση

Για την ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του εξωτερικού προτύπου. Σύμφωνα μ' αυτή τη μέθοδο έγινε χάραξη της καμπύλης αναφοράς για κάθε συστατικό μετά από χρωματογραφική ανάλυση προτύπων διαλυμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης. Στη συνέχεια στα άγνωστα διαλύματα και με βάση τις καμπύλες αναφοράς, υπολογίζονταν οι συγκεντρώσεις των ουσιών. Η απόκριση του ανιχνευτή (NPD) παρουσιάζει πολύ καλή γραμμικότητα στην περιοχή που μελετήθηκε (0,1- 20 μg δ.ο./L). Τα όρια προσδιορισμού για τα δείγματα εδάφους υπολογίστηκαν στα 10 μg δ.ο./kg για όλα τα ζιζανιοκτόνα εκτός από το prometryn που υπολογίστηκαν σε 5 μg δ.ο./kg και για τα δείγματα νερού στα 0,1 μg δ.ο./L για όλα τα ζιζανιοκτόνα εκτός των alachlor, metolachlor στα 0,3 μg δ.ο./L.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4. 1. Στον αγρό

Δειγματοληψία εδαφών

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις που έγιναν για παρουσία και επίπεδα υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων alachlor, atrazine, cyanazine, pendimethalin, prometryn, terbutylazine και trifluralin στα δείγματα εδαφών 5 θέσεων της πρώτης δειγματοληψίας (περίοδος Μαρτίου-Απριλίου 2000) παραθέτονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5. Ανιχνευθέντα ζιζανιοκτόνα και συγκέντρωσή τους (µg δ.ο/kg) ανά βάθος δειγματοληψίας σε 5 θέσεις στην περιοχή της Κάρλας στην πρώτη περίοδο δειγματοληψίας, Μάρτιος-Απρίλιος 2000.

Θέση	Δραστική ουσία	Βάθος εδάφους, cm				
		0-10	10-20	20-30	30-40	40-50
Δ1	atrazine	—	—	—	< 10	—
	prometryn	—	—	< 5	—	—
	terbutylazine	< 10	—	—	—	—
	trifluralin	17	—	< 10	14	—
Δ2	atrazine	—	< 10	< 10	—	< 10
	prometryn	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
	terbutylazine	10	—	—	—	< 10
	trifluralin	91	97	86	22	17
Δ3	atrazine	—	12	—	—	< 10
	prometryn	< 5	< 5	—	< 5	—
	terbutylazine	< 10	—	—	—	—
	trifluralin	25	< 10	< 10	< 10	< 10
Δ4	atrazine	< 10	< 10	< 10	—	—
	cyanazine	—	—	10	—	—
	prometryn	< 5	< 5	—	—	—
	trifluralin	< 10	< 10	—	< 10	< 10
Δ5	atrazine	< 10	< 10	< 10	—	—
	cyanazine	13	—	25	< 10	—
	prometryn	< 5	< 5	—	—	—
	trifluralin	< 10	< 10	—	< 10	—

Κατά την πρώτη περίοδο δειγματοληψίας εδάφους, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 5, **στη θέση Δ1** ανιχνεύτηκαν κάποια από τα ζιζανιοκτόνα που είχε σκοπό να μετρήσει η μελέτη. Δεν ανιχνεύτηκαν τα ζιζανιοκτόνα alachlor, cyanazine, pendimethalin, τα οποία δεν βρέθηκαν και στις θέσεις Δ2 και Δ3. Το atrazine ανιχνεύτηκε μόνο στο βάθος 30-40 cm και το prometryn στο βάθος 20-30 cm. Το terbutylazine μετρήθηκε επίσης σε ένα βάθος 0-10 cm. Οι συγκεντρώσεις των τριών ζιζανιοκτόνων ήταν χαμηλές και πάντα κάτω από τα όρια προσδιορισμού. Το trifluralin βρέθηκε σε τρία βάθη και ενώ στα 20-30 cm ήταν κάτω από το όριο προσδιορισμού, τα 10 µg/kg δηλαδή, στα βάθη 0-10 και 30-40 cm οι συγκεντρώσεις του ήταν σχετικά υψηλές 17 και 14 µg/kg αντίστοιχα. Σε δύο βάθη, 10-20 και 40-50 cm δεν ανιχνεύτηκαν ζιζανιοκτόνα. Στο μεγαλύτερο βάθος των δειγμάτων δηλαδή δεν υπήρχαν υπολείμματα των ζιζανιοκτόνων που είχε σκοπό να μετρήσει η μελέτη.

Στη θέση Δ2, τα ζιζανιοκτόνα που βρέθηκαν ήταν τα ίδια με τη θέση Δ1 (atrazine, prometryn, terbutylazine και trifluralin) αλλά σε περισσότερα βάθη και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Το atrazine βρέθηκε σε τρία βάθη 10-20, 20-30 και 40-50 cm σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 10 µg/kg. Το prometryn μετρήθηκε σε όλα τα βάθη αλλά σε συγκεντρώσεις που δεν ξεπερνούσαν τα 5 µg/kg που είναι το όριο προσδιορισμού γι' αυτό το ζιζανιοκτόνο. Το terbutylazine ανιχνεύτηκε σε δύο βάθη, στο μικρότερο (0-10 cm) και στο μεγαλύτερο (40-50 cm) και μόνο στο μικρότερο βάθος είναι πάνω από το όριο προσδιορισμού. Τέλος το trifluralin βρέθηκε σε όλα τα βάθη. Στα τρία πρώτα βάθη, μέχρι τα 30 cm, οι συγκεντρώσεις του ήταν σχετικά υψηλές (91, 97 και 86 µg/kg αντίστοιχα) και οι υψηλότερες που μετρήθηκαν σε όλες τις δειγματοληψίες και στα μεγαλύτερα βάθη εμφανώς χαμηλότερες (22 µg/kg στα 30-40 cm και 17 µg/kg στα 40-50 cm). Το ζιζανιοκτόνο αυτό όπως φαίνεται και στην υπάρχουσα βιβλιογραφία παραμένει στα επάνω στρώματα του εδάφους και δεν μετακινείται ιδιαίτερα προς τα βαθύτερα στρώματα. Το μεγαλύτερο βάθος (40-50 cm) είναι αυτό στο οποίο ανιχνεύτηκαν και τα 4 ζιζανιοκτόνα. Δεν υπήρχε κάποιο βάθος που να μην ανιχνεύτηκε έστω ένα ζιζανιοκτόνο. Όπως και στη θέση Δ1 έτσι και

στη θέση Δ2 δεν ανιχνεύτηκαν πάλι τα ζιζανιοκτόνα, alachlor, cyanazine και pendimethalin.

Στη θέση Δ3 ανιχνεύτηκαν τα ίδια 4 ζιζανιοκτόνα με τις θέσεις Δ1 και Δ2. Το atrazine ανιχνεύτηκε σε δύο βάθη, στα 10-20 cm σε συγκέντρωση 12 µg/kg και στα 40-50 cm σε μικρότερη συγκέντρωση από 10 µg/kg. Το terbutylazine βρέθηκε μόνο στο μικρότερο βάθος (0-10 cm) και το prometryn μετρήθηκε σε τρία βάθη σε μικρές συγκεντρώσεις. Το trifluralin βρέθηκε σε όλα τα βάθη. Η συγκέντρωση του trifluralin ήταν πολύ υψηλότερη στο ανώτερο στρώμα του εδάφους 0-10 cm (25 µg/kg) σε σύγκριση με τα υπόλοιπα βάθη που δεν ξεπερνούσε τα 10 µg/kg. Δεν υπήρχε βάθος που να μην ανιχνεύτηκε έστω ένα ζιζανιοκτόνο. Γενικά, στη θέση Δ3 μόνο οι συγκεντρώσεις των atrazine και trifluralin ξεπέρασαν τα όριαπροσδιορισμού. Δεν ανιχνεύτηκαν καθόλου πάλι τα ίδια ζιζανιοκτόνα, alachlor, cyanazine και pendimethalin όπως και στις θέσεις Δ1 και Δ2.

Στη θέση **Δ4** ανιχνεύτηκαν τα ζιζανιοκτόνα atrazine, prometryn και trifluralin που βρέθηκαν και στις θέσεις Δ1, Δ2 και Δ3, ενώ δεν βρέθηκε το terbutylazine. Το ζιζανιοκτόνο cyanazine που δεν είχε ανιχνευτεί στις άλλες θέσεις, βρέθηκε σε βάθος 20-30 cm σε συγκέντρωση 10 µg/kg. Το atrazine ανιχνεύτηκε στα τρία πρώτα βάθη (μέχρι τα 30 cm) σε μικρές συγκεντρώσεις, όπως και το prometryn στα δύο πρώτα βάθη (μέχρι τα 20 cm) και το trifluralin σε όλα τα βάθη (εκτός αυτού των 20-30 cm). Στα μεγαλύτερα βάθη 30-40 και 40-50 cm ανιχνεύτηκε μόνο το trifluralin.

Στη θέση **Δ5** ανιχνεύτηκαν τα ίδια ζιζανιοκτόνα με τη θέση Δ4, δηλαδή τα atrazine, cyanazine, prometryn και trifluralin. Οι συγκεντρώσεις των atrazine, prometryn και trifluralin δεν ξεπερνούσαν τα όρια προσδιορισμού και μόνο το cyanazine βρέθηκε σε λίγο υψηλότερες συγκεντρώσεις 13 µg/kg στα 0-10 cm και 25 µg/kg στα 20-30 cm. Στο μικρότερο βάθος των 0-10 cm ανιχνεύτηκαν και τα 4 ζιζανιοκτόνα, ενώ στο μεγαλύτερο βάθος των 40-50 cm κανένα.

Το συμπέρασμα από την πρώτη περίοδο δειγματοληψίας είναι ότι τα atrazine, prometryn και trifluralin ανιχνεύτηκαν και στις 5 θέσεις. Το terbutylazine βρέθηκε στις θέσεις Δ1, Δ2 και Δ3 και το cyanazine στις θέσεις Δ4

και Δ5. Μόνο το trifluralin είχε μια σχετικά σημαντική παρουσία και ειδικά στα δείγματα εδάφους της θέσης Δ2, που όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο της μεταπτυχιακής διατριβής, ήταν σπαρμένο με βαμβάκι. Το trifluralin ανιχνεύτηκε στα πρώτα τρία βάθη (μέχρι 30 cm) σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ενώ βαθύτερα σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Το cyanazine είχε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις στη θέση Δ5 (η γύρω περιοχή είχε καλλιέργειες καλαμποκιού), ενώ τα atrazine, prometryn και terbutylazine ήταν γενικά σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

Κατά τη δεύτερη περίοδο δειγματοληψίας το Μάιο του 2000, ελήφθησαν δείγματα από τις ίδιες 5 θέσεις στην περιοχή της Κάρλας αλλά σε κάθε περιοχή δεν παίρνονταν δείγματα από πέντε βάθη, αλλά ένα ενιαίο δείγμα από 0 έως 50 cm. Αυτή την περίοδο έγινε προσπάθεια να ανιχνευτούν τα ζιζανιοκτόνα alachlor, atrazine, metolachlor, ethalfluralin, pendimethalin, terbutylazine και trifluralin. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 6**. Σ' αυτή την περίοδο ανιχνεύτηκαν πέντε ζιζανιοκτόνα, μάλιστα το ένα το ethalfluralin δεν βρέθηκε ξανά στα δείγματα εδάφους. Το ethalfluralin ανιχνεύτηκε σε όλες τις περιοχές σε συγκέντρωση πάντως κάτω από 10 µg/kg. Το trifluralin επίσης βρέθηκε σε όλες τις θέσεις με λίγο μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στις θέσεις Δ2 και Δ3 (13 µg/kg και στις δύο). Το atrazine βρέθηκε μόνο στις δύο θέσεις Δ2 και Δ3 σε συγκεντρώσεις 11 και 13 µg/kg αντίστοιχα, το pendimethalin μόνο στη θέση Δ4 σε συγκέντρωση κάτω από 10 µg/kg όπως και το alachlor στη θέση Δ3. Δεν ανιχνεύτηκαν σε καμιά θέση τα ζιζανιοκτόνα metolachlor και terbutylazine. Οι θέσεις Δ2 και Δ3 είχαν τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα και σε ελαφρώς μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Μόνο τα trifluralin και atrazine ξεπέρασαν σ' αυτές τις θέσεις τα όρια προσδιορισμού.

Πίνακας 6. Ανιχνευθέντα ζιζανιοκτόνα και συγκέντρωσή τους (µg δ.ο./kg) σε βάθος (0-50 cm) σε 5 θέσεις στην περιοχή της Κάρλας στη δεύτερη περίοδο δειγματοληψίας, Μάιος 2000.

Δραστική ουσία	Θέση				
	Δ1	Δ2	Δ3	Δ4	Δ5
alachlor	—	—	< 10	—	—
atrazine	—	11	13	—	—
ethalfluralin	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
pendimethalin	—	—	—	< 10	—
trifluralin	< 10	13	13	< 10	< 10

Την τρίτη περίοδο δειγματοληψίας (Οκτώβριος-Νοέμβριος 2000) ελήφθησαν δείγματα από 3 περιοχές της τέως λίμνης Κάρλας: Δ1 στο κέντρο του μελλοντικού ταμιευτήρα, Δ3 κοντά στο δυτικό ανάχωμα και Δ5 κοντά στο ανατολικό ανάχωμα. Στον **Πίνακα 7** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της τρίτης περιόδου δειγματοληψίας.



Πίνακας 7. Ανιχνευθέντα ζιζανιοκτόνα και συγκέντρωσή τους (µg δ.ο./kg) ανά βάθος δειγματοληψίας σε 3 θέσεις στην περιοχή της Κάρλας στην τρίτη περίοδο δειγματοληψίας, Οκτώβριος-Νοέμβριος 2000.

Θέση	Δραστική ουσία	Βάθος εδάφους, cm				
		0-10	10-20	20-30	30-40	40-50
Δ1	alachlor	< 10	—	—	—	—
	atrazine	10	—	—	—	—
Δ3	atrazine	—	13	—	—	—
Δ5	alachlor	—	< 10	< 10	—	—

Τα αποτελέσματα της τρίτης αυτής περιόδου δειγματοληψίας δείχνουν ότι στα εδάφη της Κάρλας δεν βρέθηκαν παρά μόνο δύο ζιζανιοκτόνα, τοalachlor και το atrazine κι αυτά μόνο στα επιφανειακά δείγματα εδάφους και σε πολύ

μικρές συγκεντρώσεις. Έτσι στη θέση Δ1 ανιχνεύτηκε atrazine (10 $\mu\text{g/kg}$) και λίγο alachlor σε βάθος 0-10 cm, στη θέση Δ3 μόνο atrazine (13 $\mu\text{g/kg}$ σε βάθος 10-20 cm) και στη θέση Δ5 alachlor σε δύο βάθη (10-20 και 20-30 cm) σε συγκεντρώσεις πάλι κάτω από 10 $\mu\text{g/kg}$. Το atrazine ήταν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με το alachlor. Στα κατώτερα βάθη (30-40 και 40-50 cm) δεν ανιχνεύτηκε ούτε alachlor ούτε atrazine. Δεν ανιχνεύτηκαν σε καμία θέση τα ζιζανιοκτόνα trifluralin (που ανιχνεύονταν στις προηγούμενες δειγματοληψίες), ethalfluralin, metolachlor, pendimethalin και terbuthylazine.

Την τρίτη περίοδο δειγματοληψίας ελήφθησαν δείγματα εδάφους και από βάθη 1, 2 και 2,5 m (εκεί όπου είχε σκαφτεί το έδαφος για τη δημιουργία του νέου ταμιευτήρα). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 8** και δείχνουν ότι ανιχνεύτηκαν δύο ζιζανιοκτόνα σε μικρές συγκεντρώσεις που δεν ξεπερνούσαν τα όρια προσδιορισμού: το trifluralin στα βάθη 1 και 2 m και το pendimethalin σε 1 και 2,5 m βάθος. Αυτά τα υπολείμματα ίσως να βρέθηκαν σ' αυτά τα βάθη λόγω έκπλυσης ή μπορεί τα σκαπτικά μηχανήματα να τα μετέφεραν από την επιφάνεια κατά την εκσκαφή ή να μεταφέρθηκαν με επιφανειακά απορροή από τις γύρω περιοχές αφού είχαν ήδη σκάψει τα μηχανήματα. Δεν βρέθηκαν σε κανένα από αυτά τα 3 βάθη τα ζιζανιοκτόνα alachlor, atrazine, metolachlor, ethalfluralin και terbuthylazine.

Πίνακας 8. Ανιχνευθέντα ζιζανιοκτόνα και συγκέντρωσή τους ($\mu\text{g δ.ο./kg}$) ανά βάθος δειγματοληψίας στην περιοχή της Κάρλας στην τρίτη περίοδο δειγματοληψίας, Οκτώβριος-Νοέμβριος 2000.

Δραστική ουσία	Βάθος εδάφους, m		
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>2,5</u>
pendimethalin	< 10	—	< 10
trifluralin	< 10	< 10	—

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων στα δείγματα εδάφους βγαίνει το συμπέρασμα ότι ανιχνεύτηκαν μικρές συγκεντρώσεις ζιζανιοκτόνων, εκτός της περίπτωσης του trifluralin στην πρώτη περίοδο δειγματοληψίας (Μάρτιος-

Απρίλιος 2000) στη θέση Δ2 στα τρία πρώτα βάθη μέχρι τα 30 cm. Το trifluralin δηλαδή παρέμεινε στα επιφανειακά στρώματα και δεν μετακινήθηκε ιδιαίτερα προς τα βαθύτερα στρώματα. Το ίδιο φαίνεται να συμβαίνει και στις άλλες δύο θέσεις Δ1 και Δ3, όπου το trifluralin στο βάθος 0-10 cm είχε υψηλότερες συγκεντρώσεις απ' ότι στα άλλα βάθη. Τα πιο συχνά ανιχνεύσιμα ζιζανιοκτόνα ήταν τα trifluralin, atrazine, alachlor και prometryn (έγιναν μετρήσεις για υπολείμμάτα του μόνο στην πρώτη δειγματοληψία), λιγότερο τα ethalfluralin, pendimethalin και terbutylazine και καθόλου το metolachlor. Το cyanazine (έγιναν μετρήσεις για υπολείμμάτα του μόνο στην πρώτη δειγματοληψία) είχε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις στη θέση Δ5 όπου υπήρχαν καλλιέργειες καλαμποκιού. Τα ζιζανιοκτόνα trifluralin, atrazine και cyanazine ήταν τα μόνα που οι συγκεντρώσεις τους σε κάποιες περιόδους δειγματοληψίας ξεπέρασαν τα όρια προσδιορισμού.

Δειγματοληψία επιφανειακών νερών

Την πρώτη περίοδο δειγματοληψίας επιφανειακών νερών (Μάρτιος-Απρίλιος 2000) πάρθηκαν δείγματα από τα τρία σημεία της λεκάνης της τέως λίμνης Κάρλας Δ1, Δ2 και Δ3 όπως φαίνεται στον **Πίνακα 9**. Δεν ανιχνεύτηκαν τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα που είχε στόχο η εργασία (alachlor, atrazine, cyanazine, pendimethalin, terbutylazine και trifluralin) εκτός από το prometryn σε δύο θέσεις Δ2 και Δ3 σε συγκεντρώσεις 0,2 και 0,1 µg/L.

Πίνακας 9. Ανιχνευθέντα ζιζανιοκτόνα και συγκέντρωσή τους σε επιφανειακά νερά (µg δ.ο./L) σε 3 θέσεις στην περιοχή της Κάρλας στην πρώτη περίοδο δειγματοληψίας, Μάρτιος-Απρίλιος 2000.

Δραστική ουσία	Θέση		
	<u>Δ1</u>	<u>Δ2</u>	<u>Δ3</u>
prometryn	–	0,2	0,1

Τη δεύτερη περίοδο δειγματοληψίας (Οκτώβριος-Νοέμβριος 2000) τα δείγματα νερού προέρχονταν και από τις 5 θέσεις της Κάρλας (**Πίνακας 10**). Η εργασία είχε σκοπό στη δεύτερη περίοδο δειγματοληψίας να μετρήσει υπολείμματα των ζιζανιοκτόνων alachlor, atrazine, ethalfluralin, metolachlor, pendimethalin, terbutylazine και trifluralin Βρέθηκαν τα ζιζανιοκτόνα alachlor, atrazine, metolachlor, pendimethalin, terbutylazine στις τρεις θέσεις Δ1, Δ3 και Δ4. Δεν ανιχνεύτηκαν σε καμία θέση τα ζιζανιοκτόνα ethalfluralin και trifluralin. Στην θέση Δ1 βρίσκουμε τις πιο πολλές ουσίες (atrazine, pendimethalin, terbutylazine και alachlor) αλλά όλες σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Στη θέση Δ3 μετρήθηκαν 0,4 µg/L metolachlor και alachlor κάτω από το όριο προσδιορισμού (0,3 µg/L) και στη θέση Δ4 metolachlor, terbutylazine και alachlor πάλι κάτω από το όριο προσδιορισμού. Στις θέσεις Δ2 και Δ5 δεν βρέθηκαν υπολείμματα κανενός ζιζανιοκτόνου στα επιφανειακά νερά. Στη δεύτερη περίοδο δειγματοληψίας η μέγιστη συγκέντρωση ζιζανιοκτόνου που μετρήθηκε ήταν στη θέση Δ3: 0,4 µg/L για το metolachlor.

Πίνακας 10. Ανιχνευθέντα ζιζανιοκτόνα και συγκέντρωσή τους (µg δ.ο./L) σε επιφανειακά νερά σε 5 θέσεις στην περιοχή της Κάρλας στη δεύτερη περίοδο δειγματοληψίας, Οκτώβριος-Νοέμβριος 2000.

Δραστική ουσία	Θέση				
	<u>Δ1</u>	<u>Δ2</u>	<u>Δ3</u>	<u>Δ4</u>	<u>Δ5</u>
alachlor	< 0,3	—	< 0,3	< 0,3	—
atrazine	0,2	—	—	—	—
metolachlor	—	—	0,4	0,3	—
pendimethalin	0,1	—	—	—	—
terbuthylazine	0,2	—	—	0,2	—

Την τρίτη περίοδο δειγματοληψίας επιφανειακών νερών τον Ιανουάριο του 2001 ανιχνεύτηκε μόνο trifluralin στις 4 από τις 5 περιοχές που ελήφθησαν δείγματα νερού (**Πίνακας 11**) και δεν βρέθηκε μόνο στη θέση Δ2. Δεν βρέθηκε επίσης στα δείγματα νερού από βάθος γύρω στα 2 m (εκεί όπου είχαν ήδη σκάψει τα μηχανήματα). Σε όλα τα δείγματα η συγκέντρωση του trifluralin ήταν μεταξύ 0,2 και 0,3 µg/L. Τα υπόλοιπα ζιζανιοκτόνα δεν ανιχνεύτηκαν σε καμιά θέση.

Πίνακας 11. Ανιχνευθέντα ζιζανιοκτόνα και συγκέντρωσή τους (µg δ.ο./L) σε επιφανειακά νερά σε 6 θέσεις στην περιοχή της Κάρλας στην τρίτη περίοδο δειγματοληψίας, Ιανουάριος 2001.

Δραστική ουσία	Θέση					
	<u>Δ1</u>	<u>Δ2</u>	<u>Δ3</u>	<u>Δ4</u>	<u>Δ5</u>	<u>Βάθος 2 m</u>
trifluralin	0,2	—	0,2	0,3	0,2	—

Τέλος, το Μάιο του 2001 ελήφθησαν δείγματα νερού από βάθος γύρω στα 2 m, από τα ίδια σημεία που ελήφθησαν και τον Ιανουάριο του 2001 και βρέθηκαν atrazine και alachlor σε συγκέντρωση 0,4 µg/L. Πάρθηκαν δείγματα

νερού και από χωράφι με βαμβάκι πολύ κοντά στο δυτικό άκρο του νέου ταμιευτήρα της Κάρλας και ανιχνεύτηκαν atrazine, alachlor και trifluralin σε συγκεντρώσεις 0,4, 0,5 και 0,6 µg/L αντίστοιχα (Πίνακας 12). Παρά το γεγονός ότι ήταν πρόσφατα σπαρμένο με βαμβάκι και θα είχε γίνει εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων, οι συγκεντρώσεις των ανιχνευθέντων ζιζανιοκτόνων δεν ήταν υψηλότερες σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα επιφανειακών νερών. Δεν ανιχνεύτηκαν τα ζιζανιοκτόνα ethalfluralin, metolachlor, pendimethalin και terbuthylazine.

Πίνακας 12. Ανιχνευθέντα ζιζανιοκτόνα και συγκέντρωσή τους (µg δ.ο./L) σε επιφανειακά νερά σε 2 θέσεις στην περιοχή της Κάρλας στην τέταρτη περίοδο δειγματοληψίας, Μάιος 2001.

Δραστική ουσία	Θέση	
	<u>Βάθος 2 m</u>	<u>Χωράφι με βαμβάκι</u>
alachlor	0,4	0,5
atrazine	0,4	0,4
trifluralin	—	0,6

Το συμπέρασμα που βγαίνει από τα αποτελέσματα της δειγματοληψίας επιφανειακών νερών είναι ότι ανιχνεύτηκαν μικρές ποσότητες ζιζανιοκτόνων. Δεν ανιχνεύτηκαν καθόλου τα cyanazine και ethalfluralin. Τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα βρέθηκαν τη δεύτερη περίοδο (Οκτώβριος-Νοέμβριος 2000 και στη θέση Δ1).

Την πρώτη περίοδο δειγματοληψίας (Μάρτιο-Απρίλιο 2000) που βρέθηκε μόνο prometryn σε δύο θέσεις, στις αντίστοιχες θέσεις την ίδια περίοδο στα δείγματα εδαφών ανιχνεύτηκε το ζιζανιοκτόνο σε όλα τα βάθη στη μία θέση και σε τρία βάθη στην άλλη θέση (σε συγκεντρώσεις πάντως πολύ μικρές).

Τη δεύτερη περίοδο δειγματοληψίας (Οκτώβριος-Νοέμβριος 2000) ανιχνεύτηκαν ζιζανιοκτόνα στις 3 από τις 5 θέσεις που ελήφθησαν δείγματα. Ενώ την αντίστοιχη περίοδο στα δείγματα εδάφους βρέθηκαν μόνο alachlor και

atrazine, στα νερά μετρήθηκαν και τα metolachlor, pendimethalin και terbutylazine.

Την τρίτη περίοδο δειγματοληψίας (Ιανουάριος 2001) ανιχνεύτηκε μόνο trifluralin σε 4 από τις 5 θέσεις αλλά όχι στα δείγματα νερού από βάθος 2 m (εκεί όπου είχαν σκάψει τα μηχανήματα). Την τέταρτη περίοδο δειγματοληψίας (Μάιος 2001) στις ίδιες περιοχές βάθους 2 m που είχαν σκάψει τα μηχανήματα βρέθηκαν alachlor και atrazine, ενώ δεν είχαν βρεθεί την τρίτη περίοδο (Ιανουάριος 2001). Η εξήγηση που μπορεί να δοθεί είναι ότι λόγω των βροχοπτώσεων του χειμώνα μεταφέρθηκαν αυτές οι μικρές ποσότητες των ζιζανιοκτόνων με επιφανειακή απορροή από τις γύρω περιοχές στις περιοχές που είχαν σκαφτεί σε βάθος περίπου 2 m και έτσι βρέθηκαν στα δείγματα νερού το Μάιο του 2001.

4. 2. Στο εργαστήριο

Όπως έχει αναφερθεί, το πείραμα στο εργαστήριο άρχισε με ενσωμάτωση των γεωργικών φαρμάκων στα εδάφη των δοχείων, σε κανονικές δόσεις που χρησιμοποιούνται στη γεωργική πρακτική στα εδάφη 3A και 3B της Κάρλας και σε κανονική και διπλάσια δόση στο έδαφος από την περιοχή του Αλμυρού. Στη συνέχεια έγινε κατάκλυση αυτών των εδαφών με νερό γεώτρησης καθαρό από υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων και μετά από 1-2 ημέρες αφού σταθεροποιήθηκε η στάθμη του νερού άρχισε το βασικό μέρος του πειραματισμού στο εργαστήριο. Αυτό περιελάμβανε μετρήσεις της συγκέντρωσης των ζιζανιοκτόνων στα νερά από τις 0 (σταθεροποίηση της στάθμης του νερού) έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση και της συγκέντρωσης στο έδαφος στο τέλος του πειραματισμού. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά για κάθε γεωργικό φάρμακο που ενσωματώθηκε στο έδαφος οι πίνακες και τα σχήματα που δείχνουν την πορεία της συγκέντρωσης κάθε ουσίας τόσο στα εδάφη όσο και στο νερά που κατέκλυσαν τα δοχεία.

atrazine

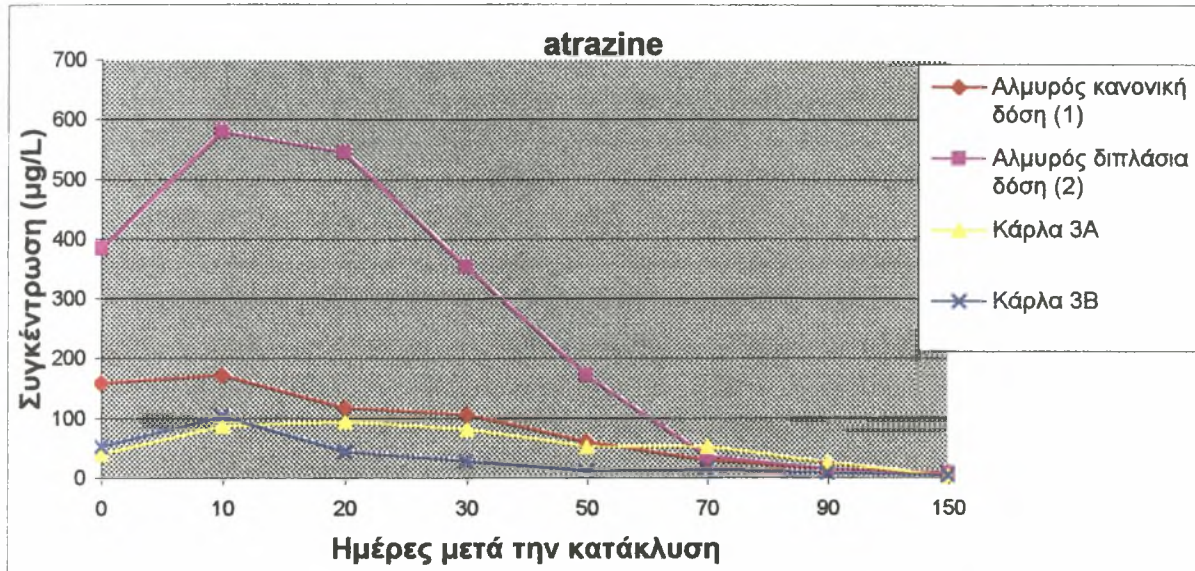
Στον **Πίνακα 13** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τη δραστική ουσία atrazine. Δίνονται οι αρχικές συγκεντρώσεις που είχαν τα εδάφη πριν την ενσωμάτωση των γεωργικών φαρμάκων, οι ποσότητες από τη χημική ουσία που ενσωματώθηκαν (θεωρητικά υπολογισμένες), οι συγκεντρώσεις του atrazine που μετρήθηκαν στα εδάφη αμέσως μετά την ενσωμάτωση. Επίσης παρουσιάζονται οι τελικές συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στο έδαφος στο τέλος του πειράματος (150 ημέρες μετά την κατάκλυση των εδαφών). Τέλος ο Πίνακας 13 δίνει στοιχεία για τη μεταβολή της συγκέντρωσης του atrazine στα νερά από 0 έως 150 ημέρες μετά την κατάκλυση των εδαφών με νερό.

Στο **Σχήμα 2** παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης ($\mu\text{g/L}$) του atrazine στο νερό από τις 0 ημέρες έως και τις 150 ημέρες. Τα δείγματα νερού “Αλμυρός κανονική δόση”, προέρχονται από το έδαφος που πάρθηκε από την περιοχή του Αλμυρού και έγινε ενσωμάτωση κανονικής δόσης που χρησιμοποιείται στη γεωργική πρακτική. Τα δείγματα νερού “Αλμυρός διπλάσια

Πίνακας 13. Μεταβολή της συγκέντρωσης του atrazine στο έδαφος (μg δ.ο./kg) και στο νερό (μg δ.ο./L) στο πείραμα του εργαστηρίου σε δοχεία (προσομοίωση λίμνης).

<u>Υπόστρωμα</u> <u>μέτρησης</u>	<u>Χρόνος μέτρησης</u>	<u>Έδαφος</u>			
<u>Έδαφος</u>		<u>Αλμυρός</u> <u>κανονική δόση (1)</u>	<u>Αλμυρός</u> <u>διπλάσια δόση (2)</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα 3Β</u>
	Πριν την ενσωμάτωση	0	0	0	0
	Ενσωμάτωση (θεωρητικός υπολογισμός)	1310	2620	1310	1310
	Ενσωμάτωση (μετρήσιμο μέγεθος)	953	2421	822	871
	Υπολείμματα 150 ημέρες μετά την κατάκλυση	25	51	143	233
		<u>Έδαφος</u>			
<u>Νερό</u>	<u>Ημέρες μετά την</u> <u>κατάκλυση</u>	<u>Αλμυρός</u> <u>κανονική δόση (1)</u>	<u>Αλμυρός</u> <u>διπλάσια δόση (2)</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα 3Β</u>
	0	160	384	40	54
	10	173	579	87	104
	20	117	546	94	45
	30	107	354	82	29
	50	61	173	52	13
	70	30	36	53	15
	90	16	16	27	10
	150	9,5	9	4	5

δόση” προέρχονται από το ίδιο έδαφος με ενσωμάτωση διπλάσιας δόσης και τα 3Α και 3Β από εδάφη της Κάρλας (τα οποία περιείχαν περισσότερο άργιλο) στα οποία προστέθηκε κανονική δόση.



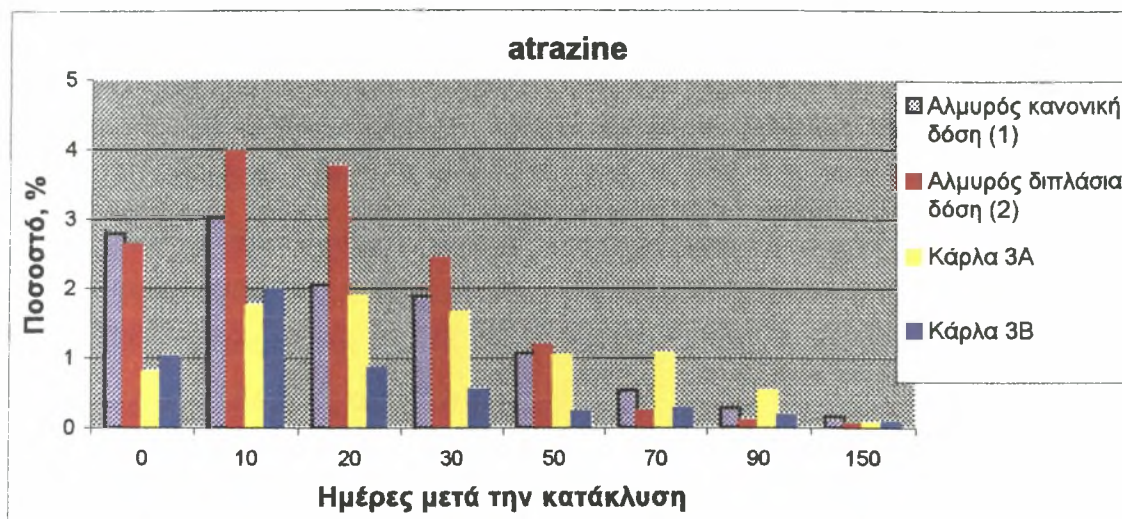
Σχήμα 2. Μεταβολή της συγκέντρωσης του atrazine στα νερά για το χρονικό διάστημα από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση των εδαφών στα οποία έγινε ενσωμάτωση.

Στον Πίνακα 14 φαίνεται το ποσοστό επί τοις % του atrazine στα νερά από τα εδάφη του Αλμυρού και της Κάρλας από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση, σε σχέση με την συγκέντρωση που θεωρητικά θα μετρούνταν στο νερό αν ελευθερωνόταν όλη η ενσωματούμενη στο έδαφος ποσότητα και το ποσοστό επί τοις % του atrazine των εδαφών στο τέλος του πειράματος σε σχέση μ' αυτό που μετρήθηκε αμέσως μετά την ενσωμάτωση.

Πίνακας 14. Ποσοστό επί τοις % του atrazine που μετρήθηκε στα νερά των εδαφών από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση και του atrazine που παρέμεινε στο τέλος του πειραματισμού στα εδάφη.

Υπόστρωμα μέτρησης	Χρόνος μέτρησης	Έδαφος			
		Αλμυρός κανονική δόση	Αλμυρός διπλάσια δόση	Κάρλα 3Α	Κάρλα 3Β
Νερό	Ημέρες μετά την κατάκλυση				
	0	2,8	2,6	0,8	1
	10	3	4	1,8	2
	20	2	3,8	1,9	0,9
	30	1,9	2,4	1,7	0,5
	50	1,1	1,2	1	0,2
	70	0,5	0,3	1,1	0,3
	90	0,3	0,1	0,5	0,2
	150	0,2	0,06	0,08	0,09
Έδαφος	Τέλος του πειράματος (150 ημέρες μετά την κατάκλυση)	2,6	2,1	17,4	26,7

Στο Σχήμα 3 φαίνεται το ποσοστό επί τοις % του atrazine που μετρήθηκε στα νερά από το έδαφος του Αλμυρού με την κανονική και τη διπλάσια δόση γεωργικών φαρμάκων και στα εδάφη 3Α και 3Β της Κάρλας από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση των εδαφών στα δοχεία σε σχέση μ’ αυτό που θα μετρούνταν θεωρητικά, αν όλη η ποσότητα που ενσωματώθηκε στο έδαφος ελευθερώνονταν αμέσως στα νερά.



Σχήμα 3. Ποσοστό επί τοις % του atrazine που μετρήθηκε στα νερά σε σχέση με την ενσωματούμενη αρχική ποσότητα.

Τα συμπεράσματα από τους Πίνακες 13, 14 και τα Σχήματα 2, 3 είναι ότι το μέγιστο της συγκέντρωσης του atrazine στο νερό παρατηρήθηκε στις 10 ημέρες μετά την κατάκλυση για το έδαφος του Αλμυρού (173 $\mu\text{g/L}$ και ποσοστό 3 % και 579 $\mu\text{g/L}$ και ποσοστό 4 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε στο έδαφος για την κανονική και διπλάσια δόση, αντίστοιχα). Στις 10 ημέρες μετά την κατάκλυση ήταν για το atrazine το μέγιστο της συγκέντρωσης και στο έδαφος 3B της Κάρλας (104 $\mu\text{g/L}$ και ποσοστό 2 %) ενώ στις 20 ημέρες για το έδαφος 3A της Κάρλας (94 $\mu\text{g/L}$ και ποσοστό 1,9 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε). Στη συνέχεια ακολούθησε μείωση στις συγκεντρώσεις που τις τελευταίες ημέρες ήταν ιδιαίτερα εμφανής λόγω αποδόμησης και αραίωσης. Μάλιστα 150 ημέρες μετά την κατάκλυση μετρήθηκαν συγκεντρώσεις στα νερά κάτω από 10 $\mu\text{g/L}$. Αυτό συνέβη γιατί σε περιβάλλοντα με υψηλό pH διευκολύνεται η αποδόμηση του atrazine (Ανασκόπηση Βιβλιογραφίας, σελ. 11). Όπως είναι ευνόητο από τον Πίνακα 14, το ποσοστό επί τοις % της συγκέντρωσης του atrazine στα νερά σε σχέση με την συγκέντρωση που θα μετρούνταν στο νερό αν έβγαινε όλη η ενσωματούμενη ποσότητα του εδάφους, ήταν πολύ μικρό (το μέγιστο 4 % στο νερό από το έδαφος του Αλμυρού με τη διπλάσια δόση 10 ημέρες μετά την κατάκλυση). Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό γιατί όπως θα διαπιστωθεί

παρακάτω, το atrazine μετρήθηκε στο νερό σε σχετικά υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σύγκριση με τις υπόλοιπες χημικές ουσίες και παρόλα αυτά το ποσοστό ήταν πολύ μικρό. Το atrazine μετρήθηκε σε υψηλές σχετικά συγκεντρώσεις στο νερό, γιατί ενώ έχει μια μέτρια υδατοδιαλυτότητα, σε τέτοια υψηλά pH εδάφους, όπως αυτό του πειράματος, δεν συγκρατείται εύκολα στα εδαφικά κολλοειδή.

Το ποσοστό επί τοις % που μετρήθηκε στα νερά ήταν πολύ υψηλότερο στα νερά του εδάφους από τον Αλμυρό (τόσο με την κανονική δόση όσο και με τη διπλάσια δόση) σε σχέση μ' αυτά της Κάρλας (εδάφη 3A και 3B). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι το έδαφος από τον Αλμυρό περιέχει λιγότερη άργιλο κι έτσι δεν συγκρατεί ισχυρά τις ουσίες που εκροφούνται και βγαίνουν στα νερά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Στο τέλος του πειράματος (150 ημέρες μετά την κατάκλυση των εδαφών) το atrazine παρέμεινε στα εδάφη της Κάρλας που έχουν περισσότερο άργιλο, σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό (26,7 % της αρχικής εφαρμοζόμενης ποσότητας στο έδαφος 3B και 17,4 % στο έδαφος 3A) σε σύγκριση μ' αυτά του Αλμυρού στα οποία παρέμεινε μόνο το 2,6 και 2,1% της ποσότητας που ενσωματώθηκε στα εδάφη με κανονική και διπλάσια δόση ΦΠ, αντίστοιχα. Φαίνεται ότι το ποσοστό της αργίλου παίζει σημαντικό ρόλο στη συγκράτηση του atrazine. Το έδαφος 3B της Κάρλας που περιέχει περισσότερη οργανική ουσία σε σύγκριση με το έδαφος 3A, έχει συγκρατήσει αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό atrazine και στο τέλος του πειραματισμού μετρήθηκαν πολύ μεγαλύτερες ποσότητες. Πάντως, γενικά το atrazine δεν παρέμεινε στο τέλος στο έδαφος σε πολύ μεγάλες ποσότητες γιατί οι συνθήκες που επικρατούσαν ευνοούσαν τη διάσπαση του atrazine (υψηλές θερμοκρασίες, μεγάλη υγρασία και υψηλά pH που επιτάχυναν κύρια την υδρόλυσή του).

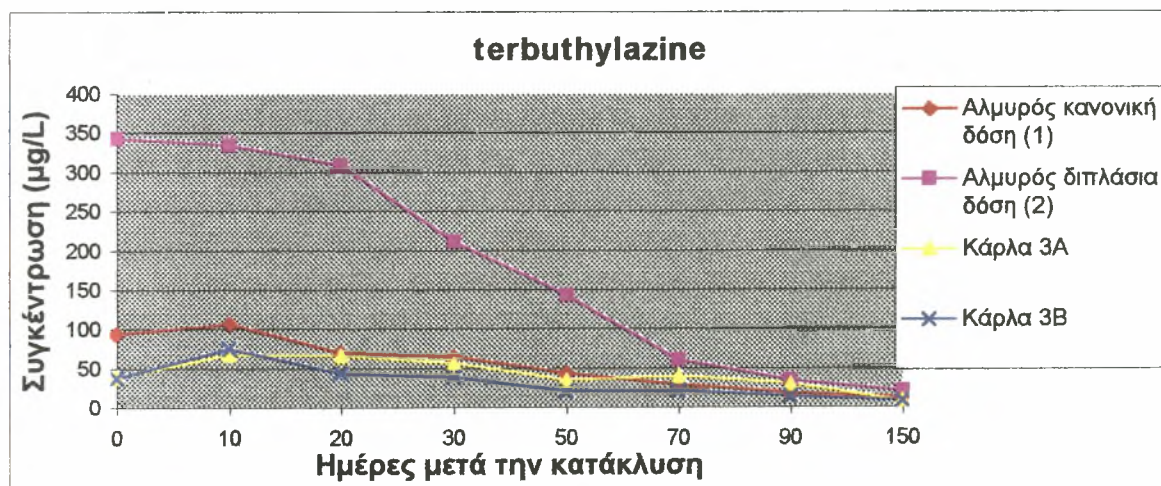
Στα νερά που κατέκλυσαν το έδαφος από την περιοχή του Αλμυρού, στη διπλάσια δόση γεωργικών φαρμάκων οι συγκεντρώσεις του atrazine που μετρήθηκαν ήταν μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στην κανονική δόση. Το ποσοστό επί τοις % της αρχικής εφαρμοζόμενης ποσότητας που μετρήθηκε στο νερό από τις 0 έως τις 50 ημέρες ήταν εμφανώς μεγαλύτερο στο νερό με τη διπλάσια δόση φαρμάκων σε σύγκριση με την κανονική δόση,

αλλά στη συνέχεια η μείωση ήταν μεγαλύτερη σε σύγκριση με το νερό με την κανονική δόση. Επίσης στις 0 ημέρες από την κατάκλυση, στο νερό με την κανονική δόση ελευθερώθηκε μεγαλύτερο ποσοστό του αρχικού εφαρμοζόμενου atrazine σε σύγκριση με το νερό με τη διπλάσια δόση. Στο νερό από το έδαφος 3A της Κάρλας με τη λιγότερη οργανική ουσία το ποσοστό επί τοις % σε σχέση με την εφαρμοζόμενη ποσότητα, ήταν τις πιο πολλές φορές μεγαλύτερο απ' ό,τι στο νερό από το έδαφος 3B της Κάρλας (εκτός από τις 0, 10 και 150 ημέρες μετά την κατάκλυση).

terbuthylazine

Στον Πίνακα 15 φαίνεται πώς μεταβάλλεται η συγκέντρωση του terbuthylazine στα εδάφη και στα νερά.

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης (μg/L) του terbuthylazine στα νερά που κατέκλυσαν τα εδάφη του Αλμυρού με την κανονική και τη διπλάσια δόση και της Κάρλας 3A και 3B από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση.



Σχήμα 4. Μεταβολή της συγκέντρωσης του terbuthylazine στα νερά για το χρονικό διάστημα από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση των εδαφών στα οποία έγινε ενσωμάτωση.

Πίνακας 15. Μεταβολή της συγκέντρωσης του terbutylazine στο έδαφος (μg δ.ο./kg) και στο νερό (μg δ.ο./L) στο πείραμα του εργαστηρίου σε δοχεία (προσομοίωση λίμνης).

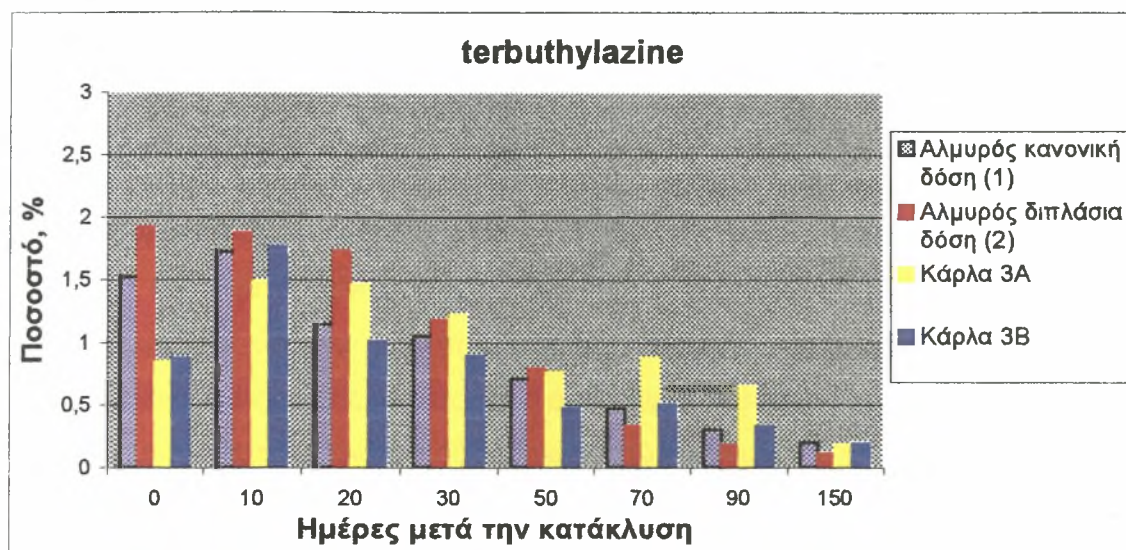
<u>Υπόστρωμα μέτρησης</u>	<u>Χρόνος μέτρησης</u>	<u>Έδαφος</u>			
		<u>Αλμυρός κανονική δόση (1)</u>	<u>Αλμυρός διπλάσια δόση (2)</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα 3Β</u>
<u>Έδαφος</u>	Πριν την ενσωμάτωση	0	0	0	0
	Ενσωμάτωση (θεωρητικός υπολογισμός)	1290	2580	1290	1290
	Ενσωμάτωση (μετρήσιμο μέγεθος)	1032	2955	757	715
	Υπολείμματα 150 ημέρες μετά την κατάκλυση	55	146	219	289
		<u>Έδαφος</u>			
<u>Νερό</u>	<u>Ημέρες μετά την κατάκλυση</u>	<u>Αλμυρός κανονική δόση (1)</u>	<u>Αλμυρός διπλάσια δόση (2)</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα 3Β</u>
	0	94	344	39	38
	10	107	334	68	76
	20	85	309	67	44
	30	65	211	56	39
	50	44	143	35	21
	70	29	61	40	22
	90	19	35	30	15
	150	13	21	9	9

Στον **Πίνακα 16** φαίνεται το ποσοστό επί τοις % του terbutylazine στα νερά από τα εδάφη του Αλμυρού και της Κάρλας από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση σε σχέση με την συγκέντρωση που θεωρητικά θα μετρούνταν στο νερό αν ελευθερωνόταν όλη η ενσωματούμενη στο έδαφος ποσότητα και το ποσοστό επί τοις % του atrazine των εδαφών στο τέλος του πειράματος σε σχέση μ’ αυτό που μετρήθηκε αμέσως μετά την ενσωμάτωση.

Πίνακας 16. Ποσοστό επί τοις % του terbutylazine που μετρήθηκε στα νερά των εδαφών από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση και του terbutylazine που παρέμεινε στο τέλος του πειραματισμού στα εδάφη.

<u>Υπόστρωμα</u> <u>μέτρησης</u>	<u>Χρόνος</u> <u>μέτρησης</u>	<u>Έδαφος</u>			
<u>Νερό</u>	<u>Ημέρες μετά</u> <u>την</u> <u>κατάκλυση</u>	<u>Αλμυρός</u> <u>κανονική δόση</u>	<u>Αλμυρός</u> <u>διπλάσια δόση</u>	<u>Κάρλα</u> <u>3Α</u>	<u>Κάρλα 3Β</u>
	0	1,5	1,93	0,9	0,9
	10	1,7	1,9	1,5	1,8
	20	1,4	1,7	1,5	1
	30	1,1	1,2	1,2	0,9
	50	0,7	0,8	0,8	0,5
	70	0,5	0,3	0,9	0,5
	90	0,3	0,2	0,7	0,3
	150	0,2	0,1	0,2	0,2
<u>Έδαφος</u>	Τέλος του πειράματος (150 ημέρες μετά την κατάκλυση)	5,3	4,9	28,9	40,4

Στο **Σχήμα 5** φαίνεται το ποσοστό επί τοις % του terbutylazine που μετρήθηκε στα νερά από τα εδάφη του Αλμυρού και της Κάρλας από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση των εδαφών στα δοχεία σε σχέση μ' αυτό που θα μετρούνταν θεωρητικά, αν όλη η ποσότητα που ενσωματώθηκε στο έδαφος ελευθερώνονταν αμέσως στα νερά.



Σχήμα 5. Ποσοστό επί τοις % του terbutylazine που μετρήθηκε στα νερά σε σχέση με την ενσωματούμενη αρχική ποσότητα.

Το ζιζανιοκτόνο terbutylazine ήταν από τις ουσίες που μετρήθηκαν στα νερά σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε σύγκριση με τις άλλες ουσίες που ενσωματώθηκαν στα εδάφη. Δεν έχει ιδιαίτερα υψηλή υδατοδιαλυτότητα (8,5 mg/L), αλλά σαφώς μεγαλύτερη από τις Δινιτροανιλίνες ethalfluralin, pendimethalin, trifluralin που είναι < 1 mg/L και θα παρουσιαστούν παρακάτω (Ανασκόπηση Βιβλιογραφίας, σελ. 23). Το μέγιστο της συγκέντρωσης του terbutylazine στα νερά ήταν στις 0 ημέρες μετά την κατάκλυση, στα νερά από το έδαφος του Αλμυρού με τη διπλάσια δόση ΦΠ (344 μg/L και ποσοστό 1,9 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε στο έδαφος), στις 10 ημέρες στα νερά από τα εδάφη της Κάρλας 3A και 3B (68 μg/L και ποσοστό 1,5 % και 76 μg/L και ποσοστό 1,8 %, αντίστοιχα) και του Αλμυρού με την κανονική δόση ΦΠ (107 μg/L και ποσοστό 1,7 %) και ακολουθούσε μείωση.

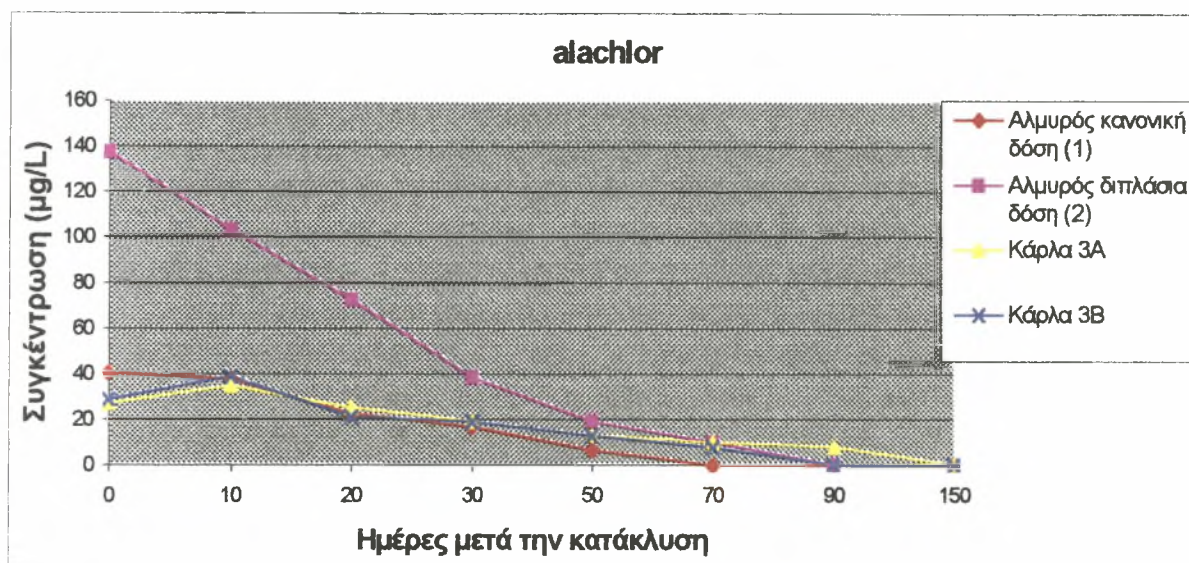
Από τον Πίνακα 16 φαίνεται ότι το ποσοστό επί τοις % που μετρήθηκε στα νερά σε σχέση με την συγκέντρωση που θα μετρούνταν αν όλη η ενσωματούμενη ποσότητα ελευθερώνονταν αμέσως στα νερά ήταν σαφώς μικρότερο από εκείνο του atrazine στα νερά από το έδαφος του Αλμυρού (με μέγιστο 1,9 % στις 0 ημέρες μετά την κατάκλυση στο νερό με τη διπλάσια δόση). Τα νερά στα εδάφη 3A και 3B όσον αφορά το terbutylazine δεν είχαν σημαντικές διαφορές σε σύγκριση με το atrazine. Όπως και στο atrazine σε όλα τα νερά τις τελευταίες ημέρες μετρούνταν πολύ μικρές συγκεντρώσεις (κάποιες φορές κάτω από 10 µg/L). Συγκρίνοντας μεταξύ τους τα νερά του πειράματος 3A και 3B, συμπεραίνεται ότι στα νερά από το έδαφος 3A το ποσοστό επί τοις % της αρχικής ενσωματούμενης συγκέντρωσης terbutylazine ήταν σχεδόν πάντα μεγαλύτερο απ' ότι στα νερά που προέρχονται από κατάκλυση του εδάφους 3B της Κάρλας με μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής ουσίας. Στα νερά από το έδαφος του Αλμυρού με τη διπλάσια δόση γεωργικών φαρμάκων το ποσοστό επί τοις % της αρχικής εφαρμοζόμενης συγκέντρωσης ήταν μεγαλύτερο απ' ότι στα νερά με την κανονική δόση από τις 0 έως τις 50 ημέρες μετά την κατάκλυση. Μετά (όπως και στο atrazine) ήταν λιγότερο απ' ότι στα νερά με την κανονική δόση, γιατί πρέπει να συνέβη ταχεία αποδόμηση και αφού είναι σε μεγαλύτερη ποσότητα φαίνεται πιο έντονα αυτή η ελάττωση της συγκέντρωσής του στο νερό.

Στο τέλος του πειραματισμού (150 ημέρες μετά την κατάκλυση) το έδαφος του Αλμυρού με κανονική και διπλάσια δόση, επειδή έχει μικρότερο ποσοστό αργίλου συγκράτησε λιγότερο ποσοστό terbutylazine (5,3 και 4,9% της αρχικής εφαρμοζόμενης ποσότητας, αντίστοιχα). Αντίθετα τα εδάφη 3A και 3B της Κάρλας με περισσότερο ποσοστό αργίλου συγκράτησαν στο τέλος 28,9 και 40,4 % του εφαρμοζόμενου terbutylazine, αντίστοιχα (Πίνακας 16). Όπως φαίνεται η διαφορά ανάμεσα στους δύο τύπους εδαφών είναι διακριτή και μάλιστα το έδαφος 3B που έχει περισσότερη οργανική ουσία, έχει συγκρατήσει στο τέλος αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό terbutylazine. Στα εδάφη 3A και 3B παρέμεινε περισσότερο από το atrazine στο τέλος του πειραματισμού γιατί όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία η ημιζωή του terbutylazine είναι μεγάλη σε υψηλά pH.

alachlor

Στον **Πίνακα 17** φαίνεται πώς μεταβάλλεται η συγκέντρωση του **alachlor** στα εδάφη και στα νερά.

Στο **Σχήμα 6** παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης ($\mu\text{g/L}$) του **alachlor** στα νερά των εδαφών του Αλμυρού με την κανονική και τη διπλάσια δόση γεωργικών φαρμάκων και της Κάρλας 3A και 3B από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση.



Σχήμα 6. Μεταβολή της συγκέντρωσης του **alachlor** στα νερά για το χρονικό διάστημα από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση των εδαφών στα οποία έγινε ενσωμάτωση.

Στον **Πίνακα 18** φαίνεται το ποσοστό επί τοις % του **alachlor** στα νερά από τα εδάφη του Αλμυρού και της Κάρλας από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση σε σχέση με την συγκέντρωση που θεωρητικά θα μετρούνταν στο νερό αν ελευθερωνόταν όλη η ενσωματούμενη στο έδαφος ποσότητα και το ποσοστό επί τοις % του **alachlor** των εδαφών στο τέλος του πειράματος σε σχέση μ' αυτό που μετρήθηκε αμέσως μετά την ενσωμάτωση.

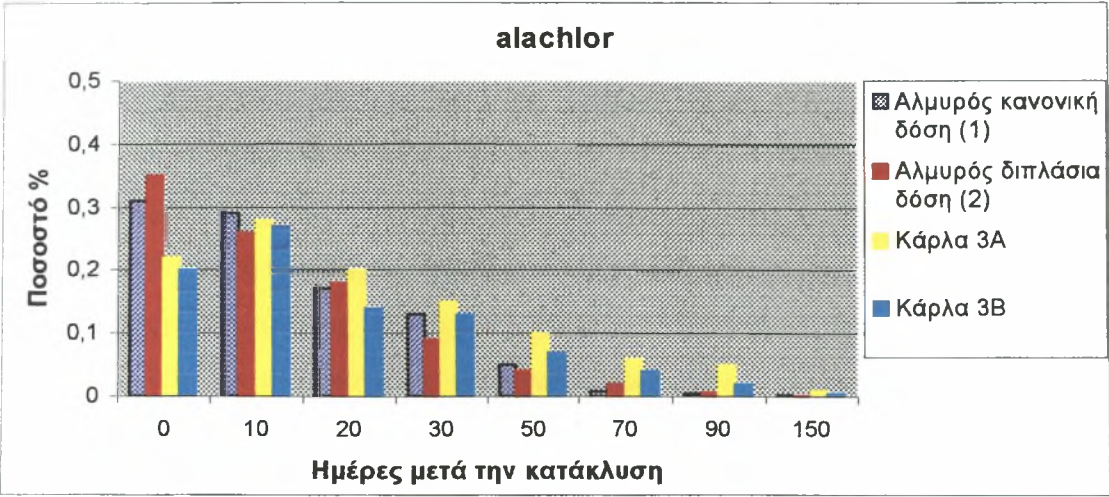
Πίνακας 17. Μεταβολή της συγκέντρωσης του alachlor στο έδαφος (μg δ.ο./kg) και στο νερό (μg δ.ο./L) στο πείραμα του εργαστηρίου σε δοχεία (προσομοίωση λίμνης).

<u>Υπόστρωμα μέτρησης</u>	<u>Χρόνος μέτρησης</u>	<u>Έδαφος</u>			
<u>Έδαφος</u>		<u>Αλμυρός κανονική δόση (1)</u>	<u>Αλμυρός διπλάσια δόση (2)</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα 3Β</u>
	Πριν την ενσωμάτωση	0	0	0	0
	Ενσωμάτωση (θεωρητικός υπολογισμός)	2168	4336	2168	2168
	Ενσωμάτωση (μετρήσιμο μέγεθος)	2138	6508	2032	2377
	Υπολείμματα 150 ημέρες μετά την κατάκλυση			42	91
		<u>Έδαφος</u>			
<u>Νερό</u>	<u>Ημέρες μετά την κατάκλυση</u>	<u>Αλμυρός κανονική δόση (1)</u>	<u>Αλμυρός διπλάσια δόση (2)</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα 3Β</u>
	0	41	137	27	29
	10	38	103	35	39
	20	22	72	25	21
	30	17	38	19	17
	50	6,5	18	13	11
	70	0,9	6,9	8,1	6,1
	90	0,6	2,8	6,2	3,2
	150	< 0,3	0,8	1,2	0,8

Πίνακας 18. Ποσοστό επί τοις % του alachlor που μετρήθηκε στα νερά των εδαφών από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση, και του alachlor που παρέμεινε στο τέλος του πειραματισμού στα εδάφη.

<u>Υπόστρωμα</u> <u>μέτρησης</u>	<u>Χρόνος</u> <u>μέτρησης</u>	<u>Έδαφος</u>			
	<u>Ημέρες μετά</u> <u>την</u> <u>κατάκλυση</u>	<u>Αλμυρός</u> <u>κανονική δόση</u>	<u>Αλμυρός</u> <u>διπλάσια δόση</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα 3Β</u>
<u>Νερό</u>	0	0,31	0,35	0,22	0,2
	10	0,29	0,26	0,28	0,27
	20	0,17	0,18	0,2	0,14
	30	0,13	0,09	0,15	0,12
	50	0,05	0,04	0,1	0,07
	70	0,007	0,02	0,06	0,04
	90	0,004	0,007	0,05	0,02
	150	0,002	0,002	0,009	0,005
<u>Έδαφος</u>	Τέλος του πειράματος (150 ημέρες μετά την κατάκλυση)			2,1	3,8

Στο **Σχήμα 7** φαίνεται το ποσοστό επί τοις % του alachlor που μετρήθηκε στα νερά από τα εδάφη του Αλμυρού με την κανονική και τη διπλάσια δόση των γεωργικών φαρμάκων και της Κάρλας 3Α και 3Β από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση των εδαφών στα δοχεία σε σχέση μ’ αυτό που θα μετρούνταν θεωρητικά, αν όλη η ποσότητα που ενσωματώθηκε στο έδαφος ελευθερωνόταν αμέσως στα νερά.



Σχήμα 7. Ποσοστό επί τοις % του alachlor που μετρήθηκε στα νερά σε σχέση με την ενσωματούμενη αρχική ποσότητα.

Το alachlor, όπως επιβεβαιώνεται και από την υπάρχουσα βιβλιογραφία (Ανασκόπηση Βιβλιογραφίας, σελ. 5), προσροφάται γρήγορα και ισχυρά στα εδαφικά κολλοειδή και έχει μέτρια κινητικότητα στο έδαφος, γι' αυτό αν και έχει πολύ υψηλή υδατοδιαλυτότητα δεν εκροφήθηκε σε σημαντικές συγκεντρώσεις στα νερά (όχι πάνω από 137 $\mu\text{g/L}$ και σε ποσοστό όχι μεγαλύτερο από 0,35 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε, όπως φαίνεται στον Πίνακα 18). Μετά μάλιστα τις 50 ημέρες από την κατάκλυση ανιχνεύτηκε στα νερά σε ακόμη μικρότερες συγκεντρώσεις (κάτω από 0,1 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε) λόγω της γρήγορης διάσπασης κύρια από μικροοργανισμούς και της αραίωσης με νερό καθαρό από υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων. Εκτός από τη γρήγορη αποδόμηση στο νερό, έχει και μέτρια υπολειμματικότητα και ημιζωή στο έδαφος κι αυτό επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι αν και έχει προσροφηθεί το κύριο μέρος της ποσότητάς του στο έδαφος, στο τέλος του πειραματισμού στο έδαφος (150 ημέρες μετά την κατάκλυση) βρέθηκε σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (2,1 και 3,8 % της εφαρμοζόμενης ποσότητας στα δύο εδάφη 3A και 3B της Κάρλας). Για το έδαφος του Αλμυρού δεν υπάρχουν αποτελέσματα γιατί δεν ήταν εύκολος ο ποσοτικός προσδιορισμός των υπολειμμάτων alachlor λόγω της ύπαρξης και

άλλης ουσίας που ο χρόνος κατακράτησης της κορυφής της ήταν πολύ κοντά σ' αυτή του alachlor.

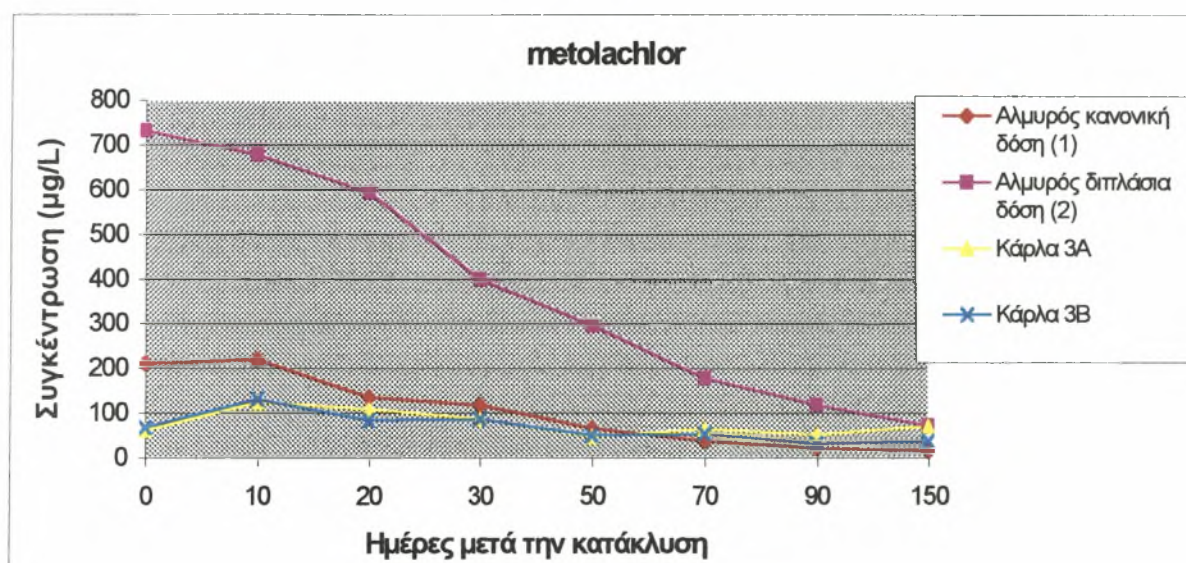
Το alachlor ήταν μια από τις χημικές ουσίες που παρατηρήθηκε μια σχετική ομοιομορφία και στα 4 είδη εδάφους, ως προς το ποσοστό επί τοις % της συγκέντρωσης που θεωρητικά θα μετρούνταν στα νερά αν έβγαινε αμέσως όλη η ενσωματούμενη στο έδαφος ποσότητα, που μετρήθηκε στα νερά λόγω γενικώς της χαμηλής ποσότητας που ελευθερώθηκε από την αρχή του πειραματισμού (Πίνακας 18). Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, όπως φαίνεται στον Πίνακα 17, παρατηρήθηκαν στις 0 ημέρες μετά την κατάκλυση του εδάφους του Αλμυρού (41 και 137 $\mu\text{g/L}$ για το έδαφος με την κανονική και τη διπλάσια δόση ΦΠ, αντίστοιχα) και στις 10 ημέρες μετά την κατάκλυση των εδαφών 3Α και 3Β της Κάρλας (35 και 39 $\mu\text{g/L}$, αντίστοιχα).

Τα δείγματα νερού από τα εδάφη 3Α και 3Β δεν είχαν σημαντική διαφορά μεταξύ τους στις μετρήσεις ως προς το ποσοστό επί τοις % της ποσότητας που ενσωματώθηκε στο έδαφος, όπως και τα δείγματα νερού που κατέκλυσαν το έδαφος του Αλμυρού με τη διπλάσια ποσότητα γεωργικών φαρμάκων σε σύγκριση με τα δείγματα νερού με την κανονική δόση.

metolachlor

Στον **Πίνακα 19** φαίνεται πώς μεταβάλλεται η συγκέντρωση του metolachlor στα εδάφη και στα νερά.

Στο **Σχήμα 8** φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης (μg/L) του metolachlor στα νερά που κατέκλυσαν τα εδάφη του Αλμυρού με την κανονική και τη διπλάσια δόση γεωργικών φαρμάκων και της Κάρλας από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση.



Σχήμα 8. Μεταβολή της συγκέντρωσης του metolachlor στα νερά για το χρονικό διάστημα από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση των εδαφών στα οποία έγινε ενσωμάτωση.

Στον **Πίνακα 20** παρουσιάζεται το ποσοστό επί τοις % του metolachlor στα νερά από τα εδάφη του Αλμυρού και της Κάρλας από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση, σε σχέση με την συγκέντρωση που θεωρητικά θα μετρούνταν στο νερό αν ελευθερωνόταν όλη η ενσωματούμενη στο έδαφος ποσότητα και το ποσοστό επί τοις % του metolachlor των εδαφών στο τέλος του πειράματος σε σχέση μ' αυτό που μετρήθηκε αμέσως μετά την ενσωμάτωση.

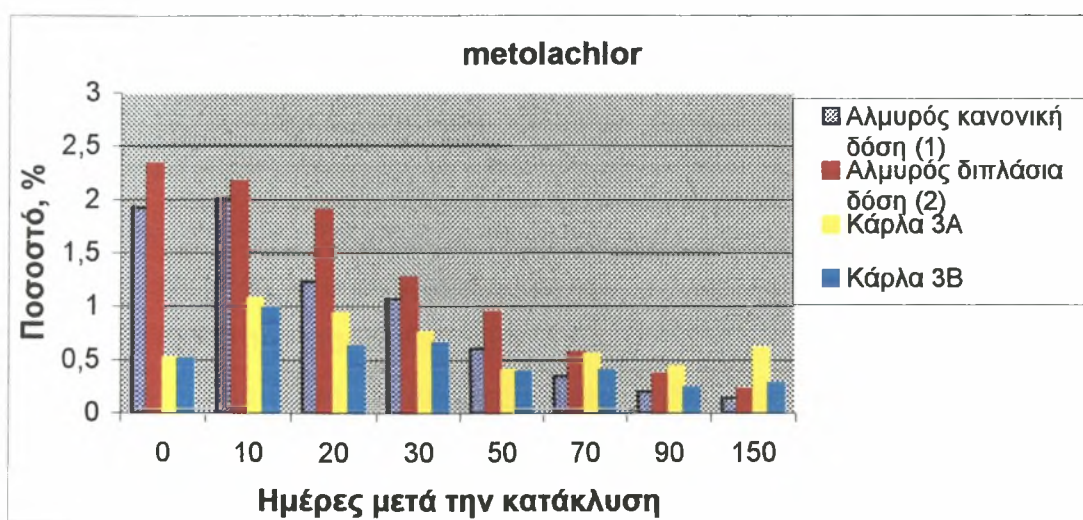
Πίνακας 19. Μεταβολή της συγκέντρωσης του metolachlor στο έδαφος (μg δ.ο./kg) και στο νερό (μg δ.ο./L) στο πείραμα του εργαστηρίου σε δοχεία (προσομοίωση λίμνης).

<u>Υπόστρωμα μέτρησης</u>	<u>Χρόνος μέτρησης</u>	<u>Έδαφος</u>			
		<u>Αλμυρός κανονική δόση (1)</u>	<u>Αλμυρός διπλάσια δόση (2)</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα 3Β</u>
<u>Έδαφος</u>	Πριν την ενσωμάτωση	0	0	0	0
	Ενσωμάτωση (θεωρητικός υπολογισμός)	1804	3608	1804	1804
	Ενσωμάτωση (μετρήσιμο μέγεθος)	1836	5202	1928	2216
	Υπολείμματα 150 ημέρες μετά την κατάκλυση)	83	239	255	422
		<u>Έδαφος</u>			
<u>Νερό</u>	<u>Ημέρες μετά την κατάκλυση</u>	<u>Αλμυρός κανονική δόση (1)</u>	<u>Αλμυρός διπλάσια δόση (2)</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα 3Β</u>
	0	212	733	61	68
	10	221	679	125	132
	20	180	594	109	85
	30	118	400	88	88
	50	67	298	48	52
	70	39	178	65	54
	90	22	118	51	33
	150	16	73	71	38

Πίνακας 20. Ποσοστό επί τοις % του metolachlor που μετρήθηκε στα νερά των εδαφών από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση και του metolachlor που παρέμεινε στο τέλος του πειραματισμού στα εδάφη.

<u>Υπόστρωμα</u> <u>μέτρησης</u>	<u>Χρόνος</u> <u>μέτρησης</u>	<u>Έδαφος</u>			
<u>Νερό</u>	<u>Ημέρες μετά</u> <u>την κατάκλυση</u>	<u>Αλμυρός</u> <u>κανονική δόση</u>	<u>Αλμυρός</u> <u>διπλάσια δόση</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα</u> <u>3Β</u>
	0	1,9	2,3	0,5	0,5
	10	2	2,2	1,1	1
	20	1,6	1,9	0,9	0,6
	30	1,1	1,3	0,8	0,7
	50	0,6	0,9	0,4	0,4
	70	0,4	0,6	0,6	0,4
	90	0,2	0,4	0,4	0,2
	150	0,1	0,2	0,6	0,3
<u>Έδαφος</u>	Τέλος του πειράματος (150 ημέρες μετά την κατάκλυση)	4,5	4,6	13,2	19,1

Στο **Σχήμα 9** φαίνεται το ποσοστό επί τοις % του metolachlor που μετρήθηκε στα νερά από τα εδάφη του Αλμυρού και της Κάρλας από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση των εδαφών στα δοχεία σε σχέση μ’ αυτό που θα μετρούνταν θεωρητικά, αν όλη η ποσότητα που ενσωματώθηκε στο έδαφος ελευθερώνονταν αμέσως στα νερά.



Σχήμα 9. Ποσοστό επί τοις % του metolachlor που μετρήθηκε στα νερά σε σχέση με την ενσωματούμενη αρχική ποσότητα.

Όπως φαίνεται από τους Πίνακες 19, 20 και τα Σχήματα 8, 9 το metolachlor μετρήθηκε σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις στα νερά του πειράματος της προσομοίωσης της λίμνης (υψηλότερες από την άλλη Ανιλίδη τοalachlor). Είναι το πιο υδατοδιαλυτό από όλα τα ζιζανιοκτόνα του πειράματος. Αυτό που το ξεχωρίζει στη συμπεριφορά από τοalachlor είναι η μέτρια προσρόφησή του στα εδάφη (Ανασκόπηση Βιβλιογραφίας, σελ. 8). Έτσι όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 20 το metolachlor ελευθερώθηκε με εκρόφηση στο νερό σε εμφανώς μεγαλύτερες ποσότητες. Στα νερά που κατέκλυσαν το έδαφος από τον Αλμυρό ήταν σε εμφανώς μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, με μέγιστο στα νερά με την κανονική δόση ΦΠ, 2% της αρχικής ενσωματούμενης συγκέντρωσης και στα νερά με τη διπλάσια δόση, 2,3% της ενσωματούμενης συγκέντρωσης. Τα εδάφη 3A και 3B της Κάρλας λόγω μεγαλύτερου ποσοστού αργίλου το συγκράτησαν περισσότερο κι έτσι στα νερά ελευθερώθηκε σε ποσοστό μικρότερο του 1% της ενσωματούμενης συγκέντρωσης. Στα νερά που κατέκλυσαν το έδαφος του Αλμυρού με τη διπλάσια δόση γεωργικών φαρμάκων το ποσοστό επί τοις % της αρχικής ενσωματούμενης συγκέντρωσης ήταν πάντα μεγαλύτερο από την αρχή (0 ημέρες) έως και το τέλος (150 ημέρες μετά την κατάκλυση) σε σύγκριση με τα νερά από το έδαφος του Αλμυρού όπου

εφαρμόστηκε η κανονική δόση. Συγκρίνοντας τα δείγματα νερού που κατέκλυσαν τα εδάφη 3A και 3B της Κάρλας μεταξύ τους, φαίνεται ότι πάντα στα 3A δείγματα νερού το ποσοστό επί τοις % της αρχικής εφαρμοζόμενης ποσότητας metolachlor ήταν μεγαλύτερο από το αντίστοιχο ποσοστό στα 3B δείγματα νερού (προέρχονται από την κατάκλυση εδάφους με περισσότερη οργανική ουσία).

Στο τέλος στο έδαφος του Αλμυρού μετρήθηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις (4,5 και 4,6 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε για το έδαφος με την κανονική και τη διπλάσια δόση, αντίστοιχα) επειδή το metolachlor δεν έχει μεγάλη διάρκεια ημιζωής και αποδομείται πιο γρήγορα όταν υπάρχει αρκετό νερό στο έδαφος, αλλά και υψηλές σχετικά θερμοκρασίες. Πάντως στο έδαφος του Αλμυρού παρέμεινε στο τέλος σε λίγο υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σύγκριση με τα υπόλοιπα ζιζανιοκτόνα (λίγο μικρότερο ποσοστό από αυτό του terbutylazine). Στα εδάφη 3A και 3B της Κάρλας με το μεγαλύτερο ποσοστό αργίλου, οι συγκεντρώσεις στο τέλος του πειραματισμού ήταν εμφανώς υψηλότερες (13,2 και 19,1 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε, αντίστοιχα). Το έδαφος 3B, όπως φαίνεται, λόγω μεγαλύτερου ποσοστού οργανικής ουσίας διατήρησε περισσότερη ποσότητα metolachlor στο τέλος.

Το μέγιστο της συγκέντρωσης στα νερά ήταν στις 10 ημέρες μετά την κατάκλυση των εδαφών (εξαίρεση το νερό από το έδαφος του Αλμυρού που έγινε ενσωμάτωση διπλάσιας δόσης, που είναι στις 0 ημέρες) και ακολουθούσε μείωση.

Δινιτροανιλίνες (trifluralin, ethalfluralin, pendimethalin)

Στον **Πίνακα 21** φαίνεται πώς μεταβάλλεται η συγκέντρωση του trifluralin στα εδάφη και στα νερά.

Στον **Πίνακα 22** παρουσιάζεται το ποσοστό επί τοις % του trifluralin στα νερά από τα εδάφη του Αλμυρού και της Κάρλας από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση σε σχέση με την συγκέντρωση που θεωρητικά θα μετρούνταν στο νερό αν ελευθερωνόταν όλη η ενσωματούμενη στο έδαφος ποσότητα και το ποσοστό επί τοις % του trifluralin των εδαφών στο τέλος του πειράματος σε σχέση μ’ αυτό που μετρήθηκε αμέσως μετά την ενσωμάτωση.

Πίνακας 22. Ποσοστό επί τοις % του trifluralin που μετρήθηκε στα νερά των εδαφών από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση και του trifluralin που παρέμεινε στο τέλος του πειραματισμού στα εδάφη.

<u>Υπόστρωμα μέτρησης</u>	<u>Χρόνος μέτρησης</u>	<u>Έδαφος</u>			
<u>Νερό</u>	<u>Ημέρες μετά την κατάκλυση</u>	<u>Αλμυρός κανονική δόση</u>	<u>Αλμυρός διπλάσια δόση</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα 3Β</u>
	0	0,03	0,02	0,03	0,02
	10	0,03	0,02	0,02	0,02
	20	0,02	0,01	0,01	0,01
	30	0,01	0,01	0,01	0,01
	50	0,02	0,01	0,01	0,009
	70	0,007	0,007	0,02	0,01
	90	0,01	0,01	0,01	0,01
	150	0,01	0,01	0,02	0,01
<u>Έδαφος</u>	Τέλος του πειράματος (150 ημέρες μετά την κατάκλυση)	4,9	3,8	4,2	10,6

Πίνακας 21. Μεταβολή της συγκέντρωσης του trifluralin στο έδαφος (μg δ.ο./kg) και στο νερό (μg δ.ο./L) στο πείραμα του εργαστηρίου σε δοχεία (προσομοίωση λίμνης).

<u>Υπόστρωμα μέτρησης</u>	<u>Χρόνος μέτρησης</u>	<u>Έδαφος</u>			
<u>Έδαφος</u>		<u>Αλμυρός κανονική δόση (1)</u>	<u>Αλμυρός διπλάσια δόση (2)</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα 3Β</u>
	Πριν την ενσωμάτωση	17	17	10	11
	Ενσωμάτωση (θεωρητικός υπολογισμός)	900	1800	900	900
	Ενσωμάτωση (μετρήσιμο μέγεθος)	428	915	492	518
	Υπολείμματα 150 ημέρες μετά την κατάκλυση	21	35	21	55
		<u>Έδαφος</u>			
<u>Νερό</u>	<u>Ημέρες μετά την κατάκλυση</u>	<u>Αλμυρός κανονική δόση (1)</u>	<u>Αλμυρός διπλάσια δόση (2)</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα 3Β</u>
	0	0,8	1,4	1,0	0,9
	10	0,8	1,1	0,8	0,8
	20	0,6	0,9	0,5	0,5
	30	0,4	0,7	0,5	0,5
	50	0,6	0,6	0,4	0,3
	70	0,2	0,4	0,6	0,4
	90	0,4	0,6	0,5	0,5
	150	0,4	0,8	0,8	0,6

Πίνακας 23. Μεταβολή της συγκέντρωσης του ethalfuralin στο έδαφος (μg δ.ο./kg) και στο νερό (μg δ.ο./L) στο πείραμα του εργαστηρίου σε δοχεία (προσομοίωση λίμνης).

<u>Υπόστρωμα μέτρησης</u>	<u>Χρόνος μέτρησης</u>	<u>Έδαφος</u>			
		<u>Αλμυρός κανονική δόση (1)</u>	<u>Αλμυρός διπλάσια δόση (2)</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα 3Β</u>
<u>Έδαφος</u>	Πριν την ενσωμάτωση	0	0	0	0
	Ενσωμάτωση (θεωρητικός υπολογισμός)	1001	2002	1001	1001
	Ενσωμάτωση (μετρήσιμο μέγεθος)	642	1376	792	815
	Υπολείμματα 150 ημέρες μετά την κατάκλυση	17	32	11	25
		<u>Έδαφος</u>			
<u>Νερό</u>	<u>Ημέρες μετά την κατάκλυση</u>	<u>Αλμυρός κανονική δόση (1)</u>	<u>Αλμυρός διπλάσια δόση (2)</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα 3Β</u>
	0	1,4	3,2	0,8	1,1
	10	1,2	2,8	1,0	1,4
	20	0,5	1,2	0,9	0,6
	30	0,7	1,0	0,6	0,9
	50	0,4	0,9	0,4	0,3
	70	0,3	0,4	0,8	0,4
	90	0,2	0,6	0,3	0,5
	150	0,3	0,7	0,9	0,4

Στον **Πίνακα 23** φαίνεται πώς μεταβάλλεται η συγκέντρωση του ethalfluralin στα εδάφη και στα νερά.

Στον **Πίνακα 24** παρουσιάζεται το ποσοστό επί τοις % του ethalfluralin στα νερά από τα εδάφη του Αλμυρού και της Κάρλας από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση σε σχέση με την συγκέντρωση που θεωρητικά θα μετρούνταν στο νερό αν ελευθερωνόταν όλη η ενσωματούμενη στο έδαφος ποσότητα και το ποσοστό επί τοις % του ethalfluralin των εδαφών στο τέλος του πειράματος σε σχέση μ’ αυτό που μετρήθηκε αμέσως μετά την ενσωμάτωση.

Πίνακας 24. Ποσοστό επί τοις % του ethalfluralin που μετρήθηκε στα νερά των εδαφών από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση και του ethalfluralin που παρέμεινε στο τέλος του πειραματισμού στα εδάφη.

<u>Υπόστρωμα</u> <u>μέτρησης</u>	<u>Χρόνος</u> <u>μέτρησης</u>	<u>Έδαφος</u>			
		<u>Αλμυρός</u> <u>κανονική δόση</u>	<u>Αλμυρός</u> <u>διπλάσια δόση</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα 3Β</u>
<u>Νερό</u>	<u>Ημέρες μετά</u> <u>την</u> <u>κατάκλυση</u>				
	0	0,03	0,04	0,01	0,03
	10	0,03	0,03	0,02	0,03
	20	0,01	0,01	0,02	0,01
	30	0,02	0,01	0,01	0,02
	50	0,01	0,01	0,008	0,006
	70	0,007	0,004	0,01	0,008
	90	0,005	0,007	0,006	0,01
	150	0,007	0,008	0,02	0,008
<u>Έδαφος</u>	Τέλος του πειράματος (150 ημέρες μετά την κατάκλυση)	2,6	2,3	1,4	3,1

Πίνακας 25. Μεταβολή της συγκέντρωσης του pendimethalin στο έδαφος (μg δ.ο./kg) και στο νερό (μg δ.ο./L) στο πείραμα του εργαστηρίου σε δοχεία (προσομοίωση λίμνης).

<u>Υπόστρωμα μέτρησης</u>	<u>Χρόνος μέτρησης</u>	<u>Έδαφος</u>			
<u>Έδαφος</u>		<u>Αλμυρός κανονική δόση (1)</u>	<u>Αλμυρός διπλάσια δόση (2)</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα 3Β</u>
	Πριν την ενσωμάτωση	9	9	0	0
	Ενσωμάτωση (θεωρητικός υπολογισμός)	990	1980	990	990
	Ενσωμάτωση (μετρήσιμο μέγεθος)	827	1907	905	996
	Υπολείμματα 150 ημέρες μετά την κατάκλυση	31	57	45	143
		<u>Έδαφος</u>			
<u>Νερό</u>	<u>Ημέρες μετά την κατάκλυση</u>	<u>Αλμυρός κανονική δόση (1)</u>	<u>Αλμυρός διπλάσια δόση (2)</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα 3Β</u>
	0	1,3	2,3	1,5	1,3
	10	1,3	3,6	1,4	1,3
	20	1,4	4,2	0,9	0,6
	30	1,1	1,9	0,9	0,7
	50	1,1	2,2	0,6	0,5
	70	0,5	1,2	0,8	0,4
	90	0,7	1,4	0,9	0,7
	150	0,4	1,4	0,7	0,7

Στον **Πίνακα 25** φαίνεται πώς μεταβάλλεται η συγκέντρωση του pendimethalin στα εδάφη και στα νερά.

Στον **Πίνακα 26** παρουσιάζεται το ποσοστό επί τοις % του pendimethalin στα νερά από τα εδάφη του Αλμυρού και της Κάρλας από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση, σε σχέση με την συγκέντρωση που θεωρητικά θα μετρούνταν στο νερό αν ελευθερωνόταν όλη η ενσωματούμενη στο έδαφος ποσότητα και το ποσοστό επί τοις % του pendimethalin των εδαφών στο τέλος του πειράματος σε σχέση μ’ αυτό που μετρήθηκε αμέσως μετά την ενσωμάτωση.

Πίνακας 26. Ποσοστό επί τοις % του pendimethalin που μετρήθηκε στα νερά των εδαφών από τις 0 έως τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση και του pendimethalin που παρέμεινε στο τέλος του πειραματισμού στα εδάφη.

<u>Υπόστρωμα</u> <u>μέτρησης</u>	<u>Χρόνος</u> <u>μέτρησης</u>	<u>Έδαφος</u>			
	<u>Ημέρες μετά</u> <u>την</u> <u>κατάκλυση</u>	<u>Αλμυρός</u> <u>κανονική δόση</u>	<u>Αλμυρός</u> <u>διπλάσια δόση</u>	<u>Κάρλα 3Α</u>	<u>Κάρλα</u> <u>3Β</u>
<u>Νερό</u>	0	0,02	0,02	0,02	0,02
	10	0,02	0,03	0,02	0,02
	20	0,03	0,03	0,01	0,01
	30	0,02	0,01	0,01	0,01
	50	0,02	0,02	0,01	0,008
	70	0,01	0,01	0,01	0,006
	90	0,01	0,01	0,01	0,01
	150	0,008	0,01	0,01	0,01
<u>Έδαφος</u>	Τέλος του πειράματος (150 ημέρες μετά την κατάκλυση)	3,8	3	4,9	14,3

Όπως φαίνεται από τους **Πίνακες 21, 23, και 25** τα τρία αυτά ζιζανιοκτόνα που ανήκουν στις Δινιτροανιλίνες μετρήθηκαν στα νερά σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις, που πολλές φορές δεν ήταν εύκολος ο ποσοτικός προσδιορισμός τους και δεν ξεπερνούσαν τα 4,2 $\mu\text{g/L}$ και ποσοστό 0,04 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε. Αυτό συνέβη γιατί προσροφούνται ισχυρά στα κολλοειδή του εδάφους και έχουν πολύ μικρή υδατοδιαλυτότητα ($< 1 \text{ mg/L}$). Με την αραίωση με νερό χωρίς υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων, οι αρχικές μικρές συγκεντρώσεις στα νερά γίνονται ακόμη μικρότερες (αυτό φαίνεται κυρίως στα νερά που κατέκλυσαν τα εδάφη του Αλμυρού όπου οι συγκεντρώσεις πέφτουν κάτω από 0,3 $\mu\text{g/L}$). Στο τέλος στο έδαφος (150 ημέρες μετά την κατάκλυση) ανιχνεύτηκαν σε χαμηλές συγκεντρώσεις όπως φαίνεται στους **Πίνακες 22, 24 και 26**, τελικά στα εδάφη το ethalfluralin μετρήθηκε σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις (με μέγιστο το 3,1 % της ενσωματούμενης συγκέντρωσης στο έδαφος 3B της Κάρλας) απ' ότι τα pendimethalin (με μέγιστο 14,3 % στο έδαφος 3B) και trifluralin (με μέγιστο 10,6% της ενσωματούμενης συγκέντρωσης στο έδαφος 3B). Η διαφορά τους είναι εμφανής στο έδαφος 3B που περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής ουσίας. Όπως φαίνεται και από τη βιβλιογραφία πλημμυρίζοντας εδάφη αυξάνεται σημαντικά η αποδόμηση μικροβιακά (ειδικά των trifluralin, pendimethalin). Το trifluralin έχει μεγαλύτερη διάρκεια ημιζωής σε ξηρές και ψυχρές συνθήκες, ενώ στο πείραμα οι συνθήκες ήταν ακριβώς αντίθετες που ευνοούσαν την αποδόμηση του. Τα pendimethalin και trifluralin αποδομούνται πάντως με πιο αργό ρυθμό σε σχέση με το ethalfluralin που οι συγκεντρώσεις του μειώνονται στο νερό ταχύτατα (έχει ημιζωή 1-2 ημέρες).

Συγκρίνοντας τα εδάφη 3A και 3B της Κάρλας διακρίνεται μεγάλη διαφορά μεταξύ τους όσον αφορά το ποσοστό επί τοις % του trifluralin που έχουν συγκρατήσει και μετρήθηκε στο τέλος (4,2 και 10,6 %, αντίστοιχα). Το έδαφος του Αλμυρού με την κανονική δόση γεωργικών φαρμάκων διατήρησε μεγαλύτερο ποσοστό trifluralin (4,9 %) από το έδαφος του Αλμυρού με τη διπλάσια δόση (3,8 %).

Όσον αφορά το ethalfluralin οι διαφορές μεταξύ των εδαφών είναι σαφώς μικρότερες, αλλά συγκρίνοντας τα εδάφη μεταξύ τους βγαίνουν τα ίδια περίπου συμπεράσματα με το trifluralin.

Για το pendimethalin ισχύουν τα ίδια, αλλά εδώ οι διαφορές μεταξύ του εδάφους του Αλμυρού με κανονική και διπλάσια δόση (3,8 και 3 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε, αντίστοιχα) και ιδιαίτερα μεταξύ των εδαφών 3Α και 3Β της Κάρλας είναι πολύ μεγάλες (παρέμεινε 4,9 και 14,3 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε, αντίστοιχα).

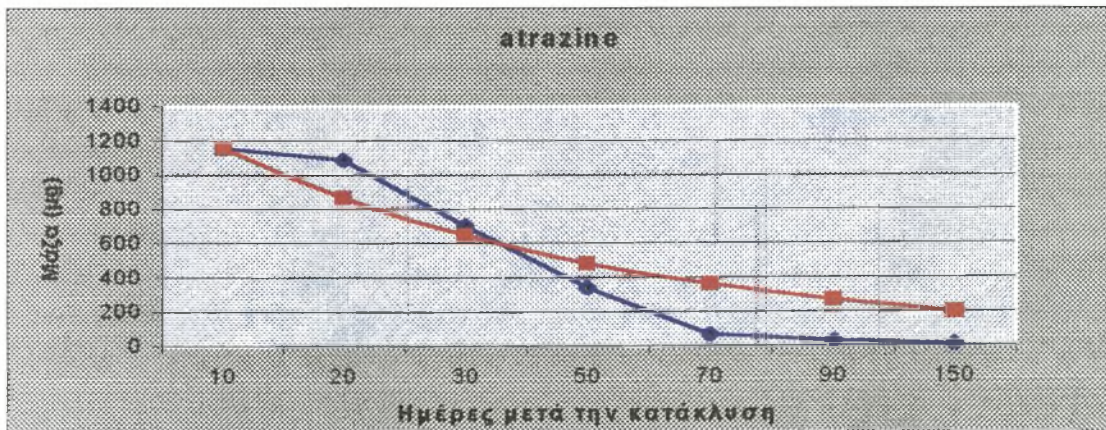
Τέλος τα εδάφη Δ1, Δ2, Δ3, Δ4, Δ5 που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα στο εργαστήριο σαν μάρτυρες και στα οποία δεν ενσωματώθηκαν γεωργικά φάρμακα, περιείχαν μικρές ποσότητες γεωργικών φαρμάκων (atrazine, ethalfluralin, pendimethalin, trifluralin) που δεν ξεπερνούσαν για κανένα ζιζανιοκτόνο τα 13 µg/kg. Όπως ήταν αναμενόμενο στο νερό μετρήθηκαν μηδαμινές συγκεντρώσεις. Χρησιμοποιήθηκαν σαν μάρτυρες γιατί αρχικά δεν ήταν γνωστή η ακριβής συμπεριφορά των γεωργικών φαρμάκων που ενσωματώθηκαν στα εδάφη της Κάρλας και του Αλμυρού και σε τι ποσοστό θα ελευθερωθούν στα νερά.

4.3. Αξιολόγηση φαινομένων προσρόφησης, αποδόμησης και αραίωσης

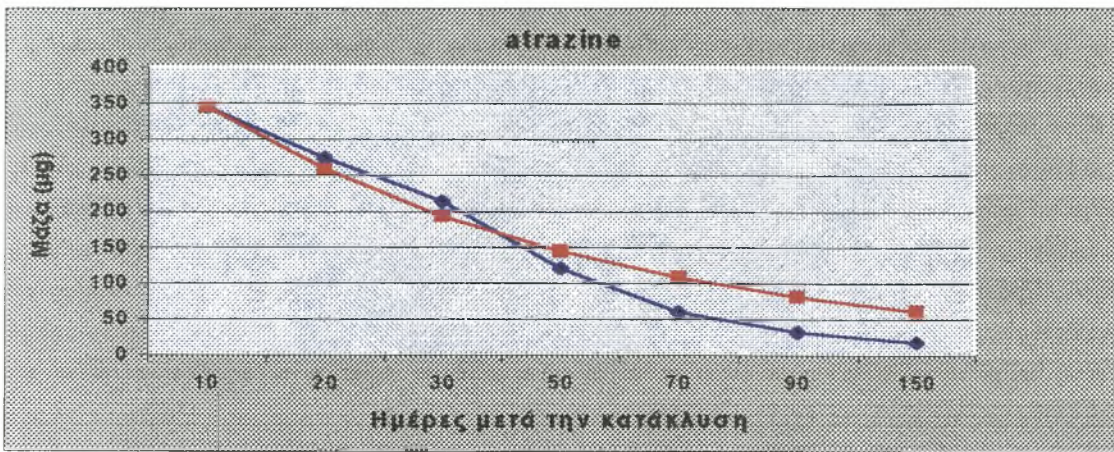
Στην παρούσα εργασία έγινε επίσης προσπάθεια σύγκρισης των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων (ΦΠ) που μετρήθηκαν στα νερά του πειράματος της προσομοίωσης της λίμνης, με τις συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων που θα προέκυπταν αν συνέβαινε μόνο το φαινόμενο της αραίωσης στα νερά της προσομοίωσης της λίμνης, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η τυχόν αποδόμηση και εκρόφηση των ΦΠ από τα εδαφικά κolloειδή. Για το λόγο αυτό στα ακόλουθα σχήματα παρουσιάζεται η εξέλιξη της ποσότητας (μάζα σε μg) κάθε ζιζανιοκτόνου με τα δύο αυτά σενάρια-περιπτώσεις σε διάφορα χρονικά διαστήματα στη διάρκεια του πειράματος.

Για τον υπολογισμό της ποσότητας στην περίπτωση της αραίωσης λήφθηκε σαν σημείο έναρξης η συγκέντρωση που μετρήθηκε σε χρόνο $t=10$ (δηλαδή 10 ημέρες μετά την κατάκλυση των εδαφών) γιατί αυτή τη χρονική στιγμή συνήθως μετρήθηκε η μεγαλύτερη συγκέντρωση υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων στο νερό.

4.3.1. Έτσι για το **atrazine** υπάρχουν τα ακόλουθα σχήματα:



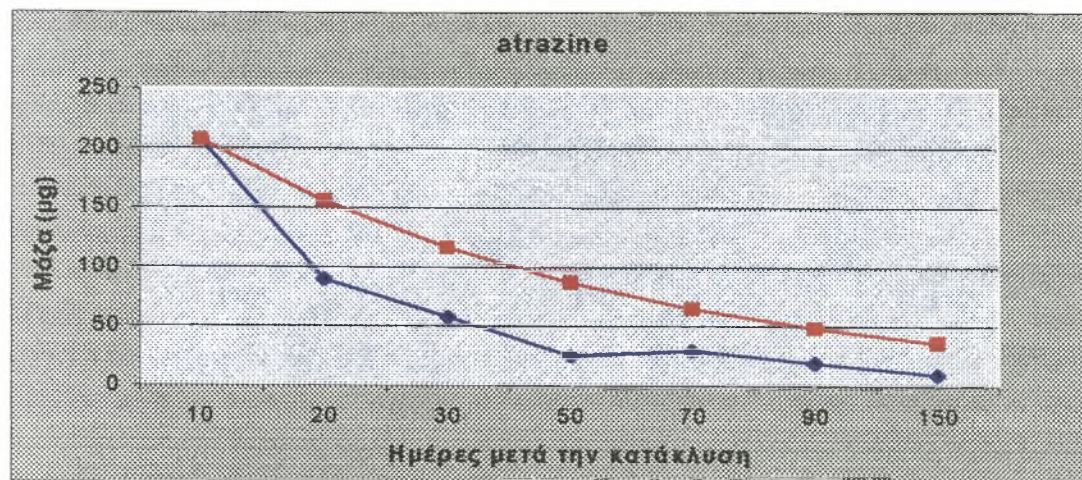
Σχήμα 10. Μεταβολή της μάζας (μg) του atrazine στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος του Αλμυρού (περίπτωση ενσωμάτωσης διπλάσιας δόσης ΦΠ)
 α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).



Σχήμα 11. Μεταβολή της μάζας (μg) του atrazine στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος του Αλμυρού (περίπτωση ενσωμάτωσης κανονικής δόσης ΦΠ)
 α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).



Σχήμα 12. Μεταβολή της μάζας (μg) του atrazine στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος 3Α της Κάρλας
 α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).



Σχήμα 13. Μεταβολή της μάζας (μg) του atrazine στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος 3B της Κάρλας

α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)

β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραιώση (κόκκινο χρώμα).

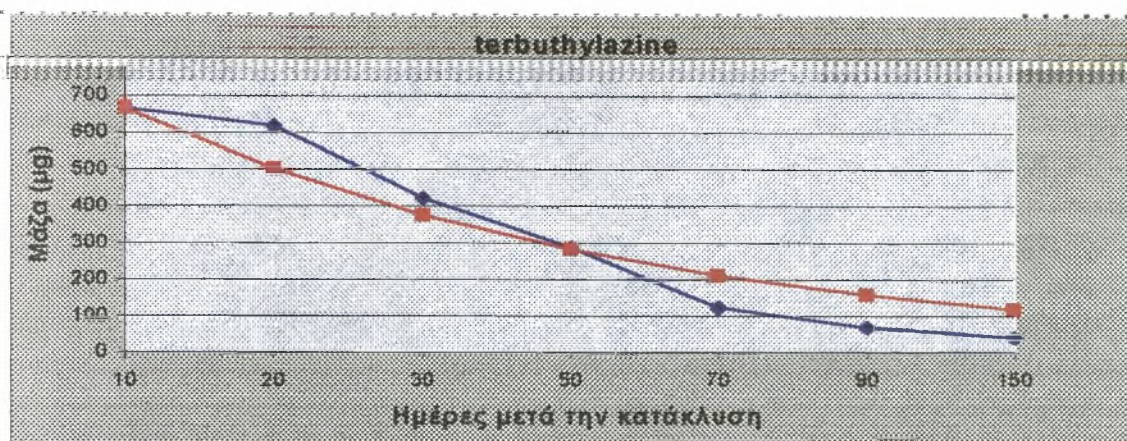
Το συμπέρασμα που βγαίνει για το ζιζανιοκτόνο atrazine είναι ότι στα νερά που προήλθαν από κατάκλυση του εδάφους του Αλμυρού που περιείχαν τόσο τη διπλάσια όσο και την κανονική δόση ΦΠ, η εκρόφησή του από τα κολλοειδή του εδάφους γίνονταν στην αρχή με μεγάλο ρυθμό (μέχρι τις 30 ημέρες μετά την κατάκλυση). Στη συνέχεια, μετά τις 30 ημέρες δηλαδή, ο ρυθμός εκρόφησης μειώθηκε και έγινε μικρότερος από το ρυθμό αποδόμησης γι' αυτό και οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στο πείραμα ήταν μικρότερες απ' αυτές που θα προέκυπταν αν συνέβαινε μόνο αραιώση. Ο ρυθμός αποδόμησης μετά τις 30 ημέρες από την κατάκλυση έγινε πιο σημαντικός από το ρυθμό εκρόφησης.

Οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στο πείραμα στα νερά που κατέκλυσε το έδαφος 3A της Κάρλας ήταν πάντα μεγαλύτερες απ' αυτές που θα μετρούνταν αν συνέβαινε μόνο αραιώση, χωρίς αποδόμηση και εκρόφηση από τα εδαφικά κολλοειδή, εκτός από τις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση. Καθόλη σχεδόν τη διάρκεια του πειραματισμού δηλαδή ο ρυθμός αποδόμησης του atrazine ήταν μικρότερος από την εκρόφησή του. Η εκρόφηση του atrazine στο έδαφος 3A γίνεται δηλαδή με πιο ομοιόμορφο τρόπο κατά τη διάρκεια του πειραματισμού.

Στο τέλος του πειράματος, στις 150 ημέρες μετά την κατάκλυση, συνέβη μεγάλη αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου.

Το έδαφος 3B που περιέχει περισσότερη οργανική ουσία από το 3A, συγκράτησε περισσότερο το atrazine και η εκρόφησή του ήταν μικρή και σε χαμηλότερα επίπεδα από την αποδόμησης του. Γι' αυτό οι συγκεντρώσεις στα νερά που μετρήθηκαν στο πείραμα ήταν μικρότερες από αυτές που θα μετρούνταν αν συνέβαινε μόνο αραίωση.

4.3.2. terbutylazine



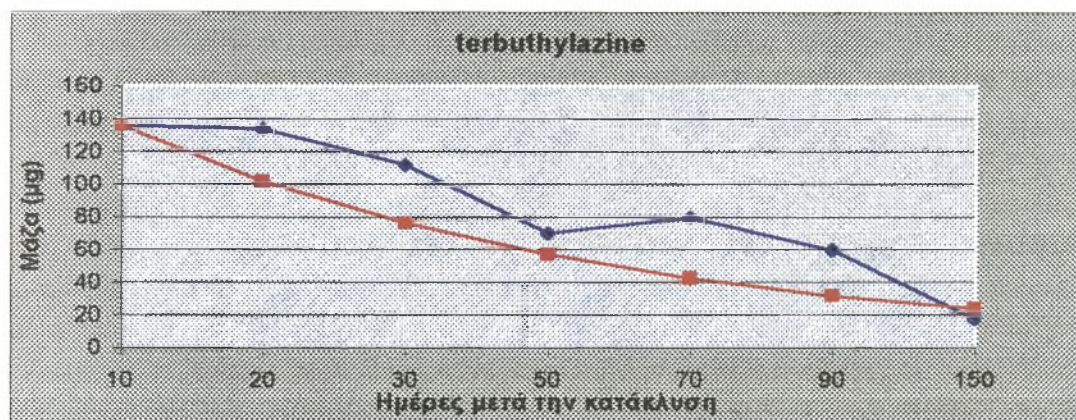
Σχήμα 14. Μεταβολή της μάζας (μg) του terbutylazine στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος του Αλμυρού (περίπτωση ενσωμάτωσης διπλάσιας δόσης ΦΠ)

- α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
- β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).



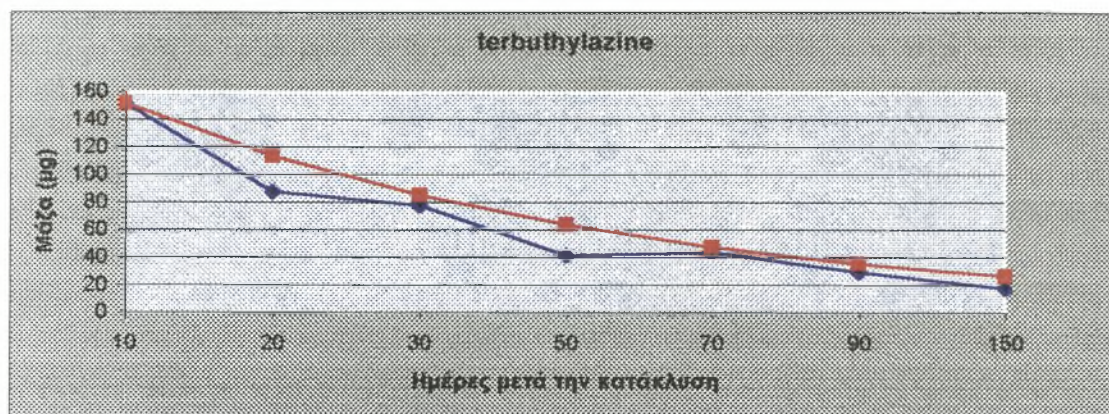
Σχήμα 15. Μεταβολή της μάζας (μg) του terbuthylazine στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος του Αλμυρού (περίπτωση ενσωμάτωσης κανονικής δόσης ΦΠ)

- α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).



Σχήμα 16. Μεταβολή της μάζας (μg) του terbuthylazine στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος 3Α της Κάρλας

- α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).

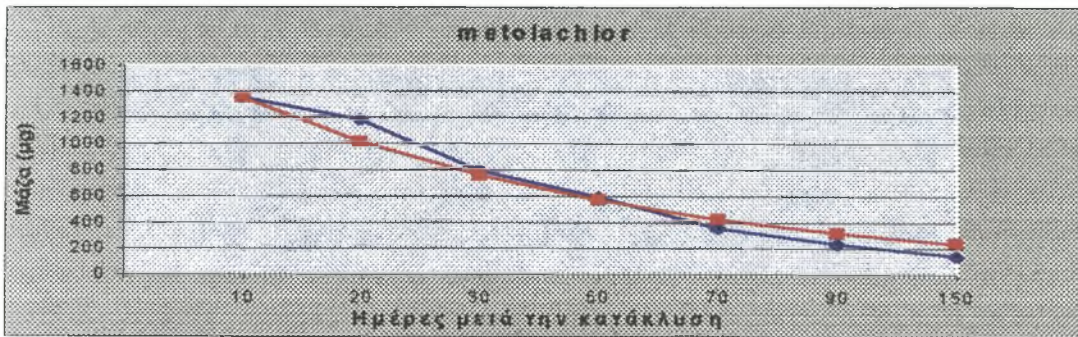


Σχήμα 17. Μεταβολή της μάζας (μg) του terbuthylazine στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος 3B της Κάρλας

- α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).

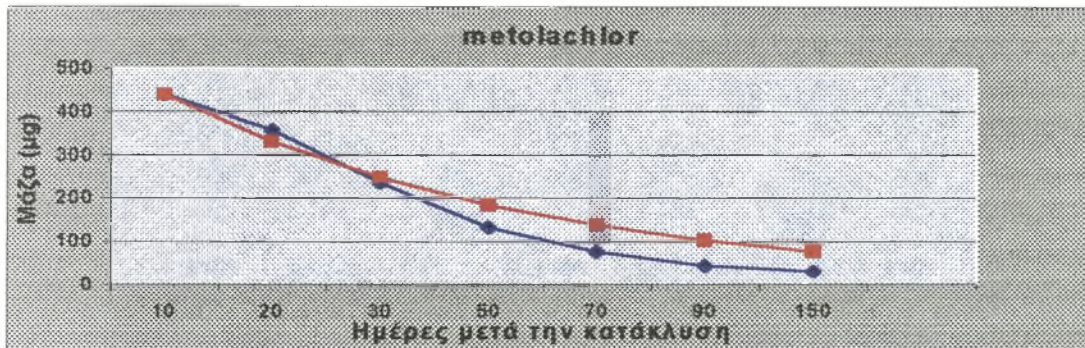
Το terbuthylazine φαίνεται να έχει παρόμοια συμπεριφορά μ' αυτή του atrazine. Στα νερά που κατέκλυσαν το έδαφος του Αλμυρού, στην αρχή ο ρυθμός εκρόφησης ήταν μεγαλύτερος του ρυθμού αποδόμησης και μετά τις 50 ημέρες από την κατάκλυση έγινε μικρότερος. Μέχρι τις 50 ημέρες από την κατάκλυση δηλαδή, οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν ήταν μεγαλύτερες απ' αυτές που υπολογίστηκαν λαμβάνοντας υπόψη μόνο την αραίωση και μετά γίνονταν μικρότερες. Στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος 3A της Κάρλας οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στο πείραμα ήταν μεγαλύτερες εκτός από τις 150 ημέρες από την κατάκλυση που συνέβη μεγάλη αποδόμηση. Στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος 3B της Κάρλας με το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής ουσίας, οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν ήταν πάντα μικρότερες απ' αυτές που θα προέκυπταν αν συνέβαινε μόνο αραίωση γιατί το έδαφος 3B συγκράτησε αρκετά το terbuthylazine και δεν εκροφήθηκε σε μεγάλο ποσοστό.

4.3.3. metolachlor



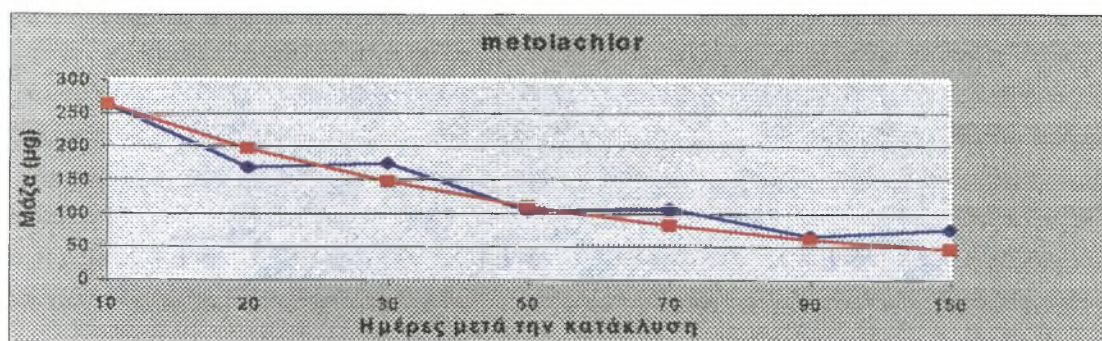
Σχήμα 18. Μεταβολή της μάζας (μg) του metolachlor στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος του Αλμυρού (περίπτωση ενσωμάτωσης διπλάσιας δόσης ΦΠ)

- α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).



Σχήμα 19. Μεταβολή της μάζας (μg) του metolachlor στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος του Αλμυρού (περίπτωση ενσωμάτωσης κανονικής δόσης ΦΠ)

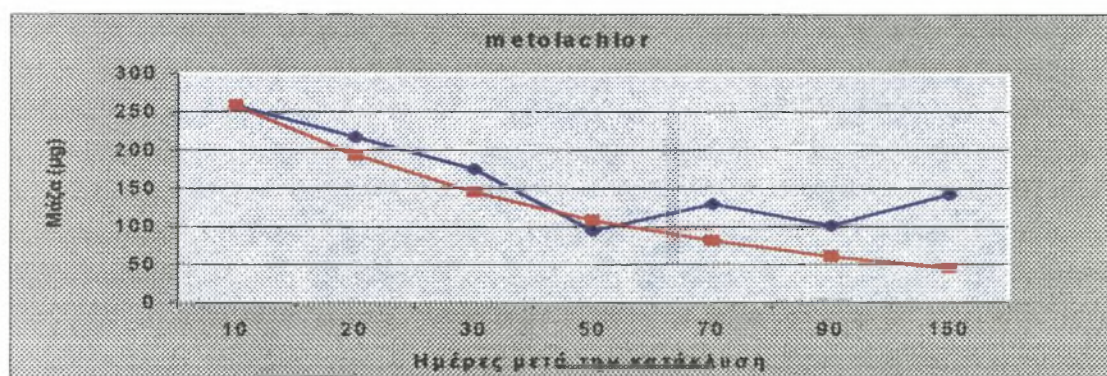
- α) όπως μετρήθηκε στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).



Σχήμα 20. Μεταβολή της μάζας (μg) του metolachlor στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος 3Α της Κάρλας

α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)

β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).



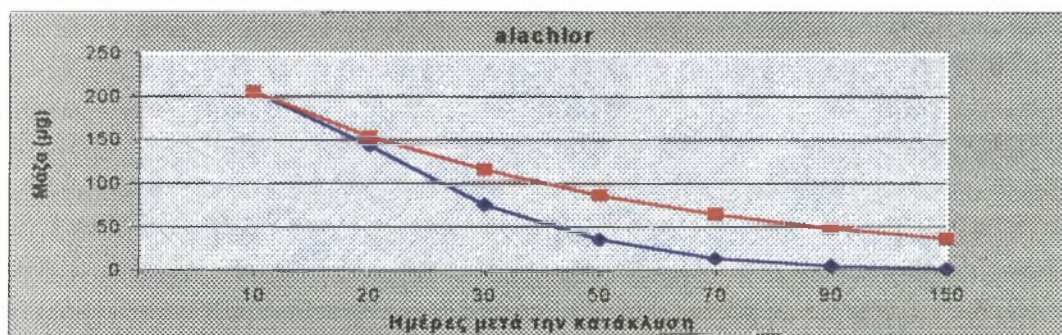
Σχήμα 21. Μεταβολή της μάζας (μg) του metolachlor στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος 3Β της Κάρλας

α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)

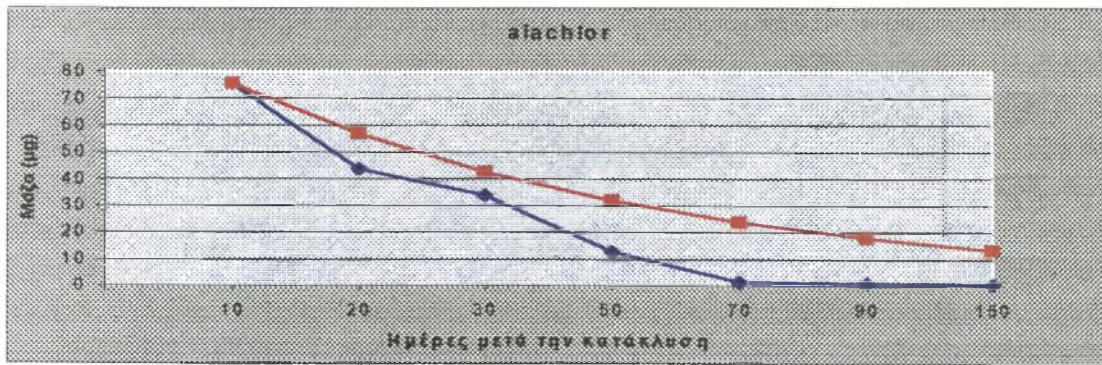
β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).

Το metolachlor, όπως και οι δύο Τριαζίνες, στα νερά που κατέκλυσαν το έδαφος του Αλμυρού τις πρώτες ημέρες μετά την κατάκλυση (50 για τη διπλάσια δόση και 30 για την κανονική) οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν ήταν μεγαλύτερες απ' αυτές που θα προέκυπταν αν συνέβαινε μόνο το φαινόμενο της αραίωσης και μετά γίνονταν μικρότερες. Στην αρχή δηλαδή ο ρυθμός εκρόφησης ήταν μεγαλύτερος από τον ρυθμό αποδόμησης και μετά ο ρυθμός αποδόμησης γίνονταν πιο σημαντικός από το ρυθμό εκρόφησης. Στα νερά που κατέκλυσαν τα εδάφη 3Α και 3Β της Κάρλας οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στο πείραμα ήταν πάντα μεγαλύτερες απ' αυτές που θα προέκυπταν αν συνέβαινε μόνο το φαινόμενο της αραίωσης γιατί εκτός του ότι δεν προσροφάται ισχυρά στα εδαφικά κολλοειδή, έχει και μεγάλη ημιζωή σε υψηλά pH.

4.3.4. alachlor



Σχήμα 22. Μεταβολή της μάζας (μg) του alachlor στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος του Αλμυρού (περίπτωση ενσωμάτωσης διπλάσιας δόσης ΦΠ)
 α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).



Σχήμα 23. Μεταβολή της μάζας (μg) τουalachlor στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος του Αλμυρού (περίπτωση ενσωμάτωσης κανονικής δόσης ΦΠ)
 α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραιώση (κόκκινο χρώμα).



Σχήμα 24. Μεταβολή της μάζας (μg) τουalachlor στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος 3Α της Κάρλας
 α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραιώση (κόκκινο χρώμα).

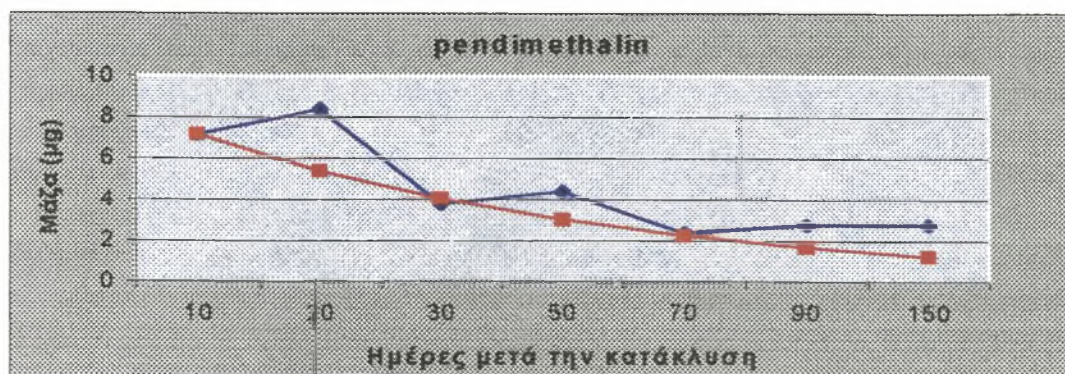


Σχήμα 25. Μεταβολή της μάζας (μg) του alachlor στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος 3B της Κάρλας

- α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).

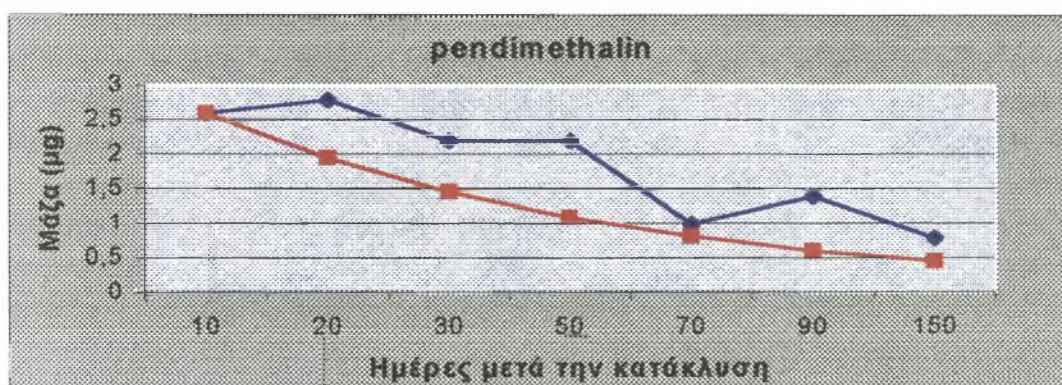
Το alachlor φαίνεται να μην έχει καμία ομοιότητα με τις δύο Τριαζίνες και το metolachlor. Σε όλα τα νερά που κατέκλυσαν τα εδάφη, οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στο πείραμα ήταν πάντα μικρότερες απ' αυτές που θα προέκυπταν αν συνέβαινε μόνο αραίωση. Οι λόγοι είναι ότι εκροφήθηκε σε μικρό ποσοστό απ' τα εδαφικά κolloειδή γιατί προσροφάται ισχυρά και επιπλέον αποδομήθηκε γρήγορα στα νερά.

4.3.5. Δινιτροανιλίνες



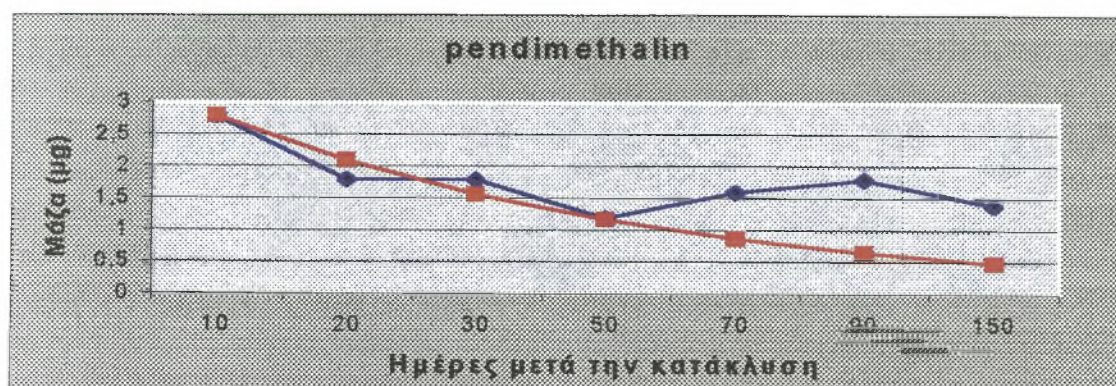
Σχήμα 26. Μεταβολή της μάζας (μg) του pendimethalin στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος του Αλμυρού (περίπτωση ενσωμάτωσης διπλάσιας δόσης ΦΠ)

- α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).



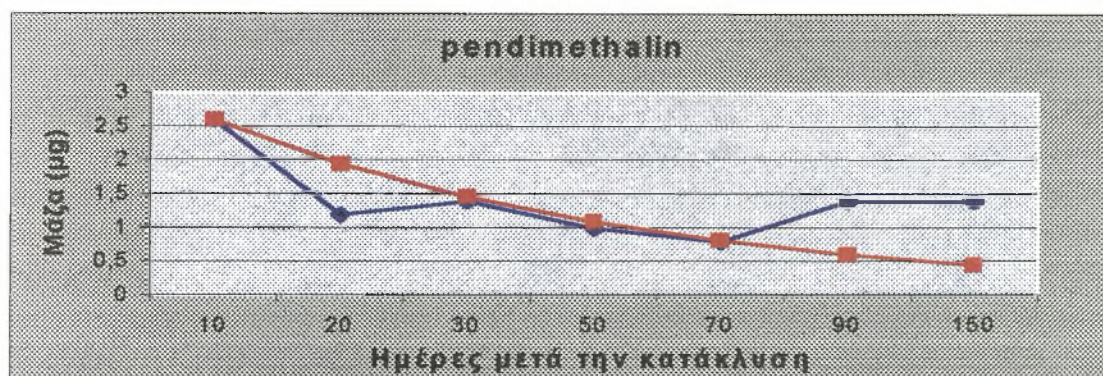
Σχήμα 27. Μεταβολή της μάζας (μg) του pendimethalin στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος του Αλμυρού (περίπτωση ενσωμάτωσης κανονικής δόσης ΦΠ)

- α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).



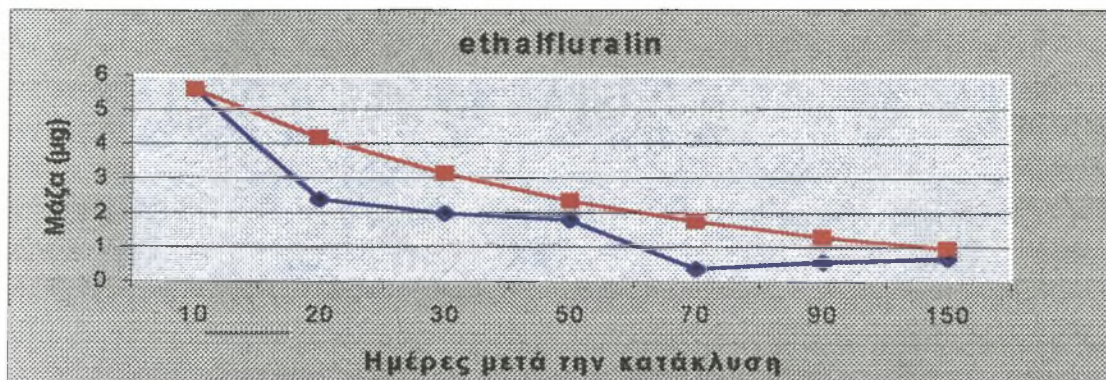
Σχήμα 28. Μεταβολή της μάζας (μg) του pendimethalin στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος 3Α της Κάρλας

- α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).



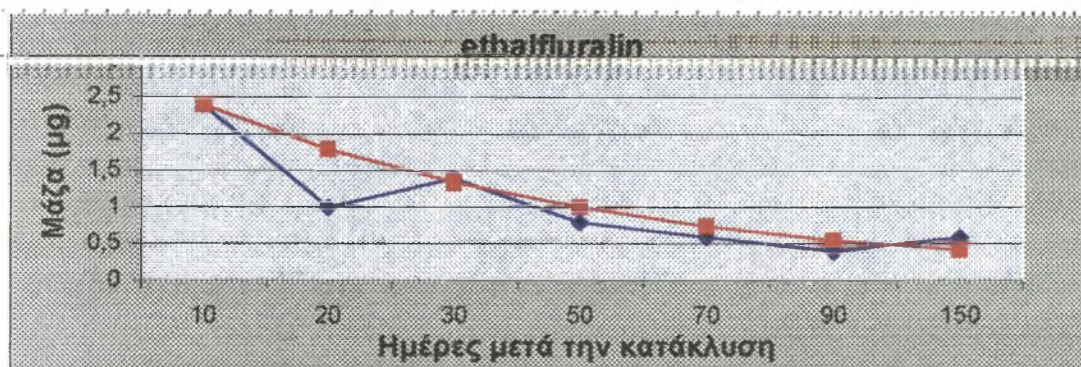
Σχήμα 29. Μεταβολή της μάζας (μg) του pendimethalin στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος 3Β της Κάρλας

- α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).



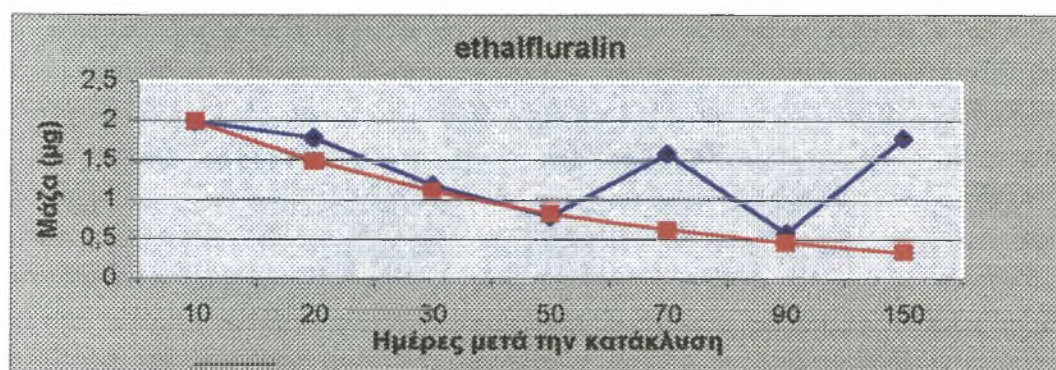
Σχήμα 30. Μεταβολή της μάζας (μg) του ethalfluralin στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος του Αλμυρού (περίπτωση ενσωμάτωσης διπλάσιας δόσης ΦΠ)

- α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).



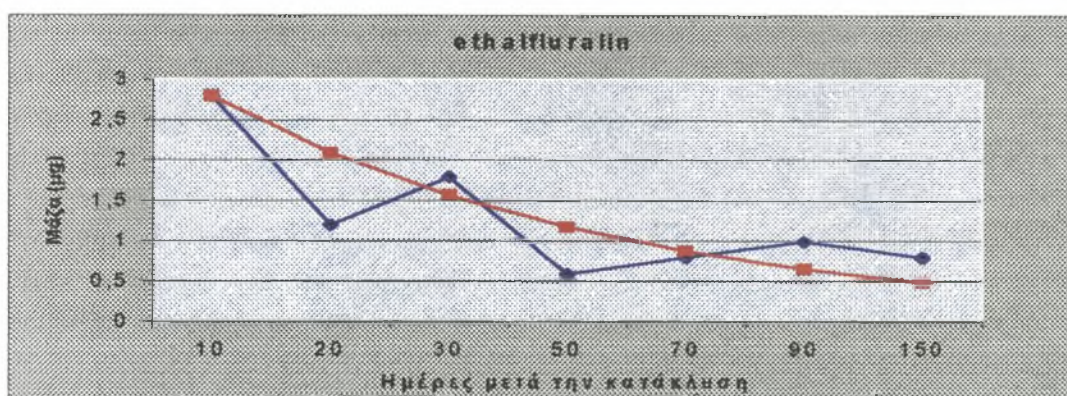
Σχήμα 31. Μεταβολή της μάζας (μg) του ethalfluralin στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος του Αλμυρού (περίπτωση ενσωμάτωσης κανονικής δόσης ΦΠ)

- α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).



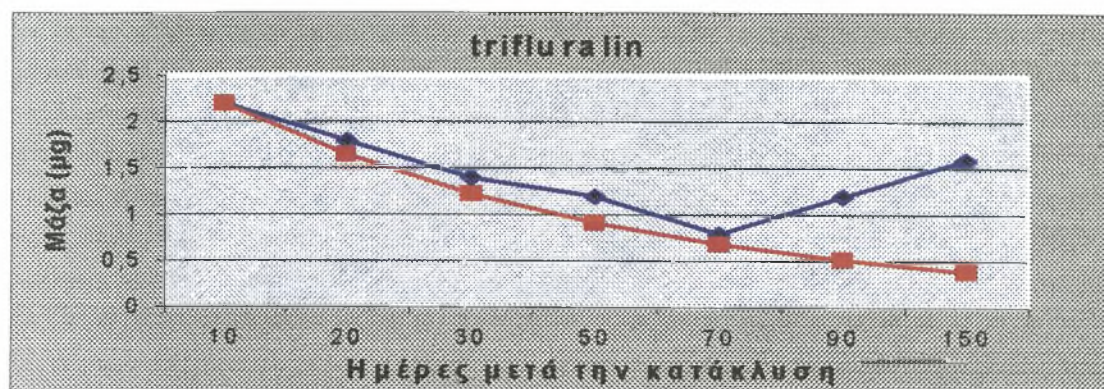
Σχήμα 32. Μεταβολή της μάζας (μg) του ethalfluralin στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος 3A της Κάρλας

α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).

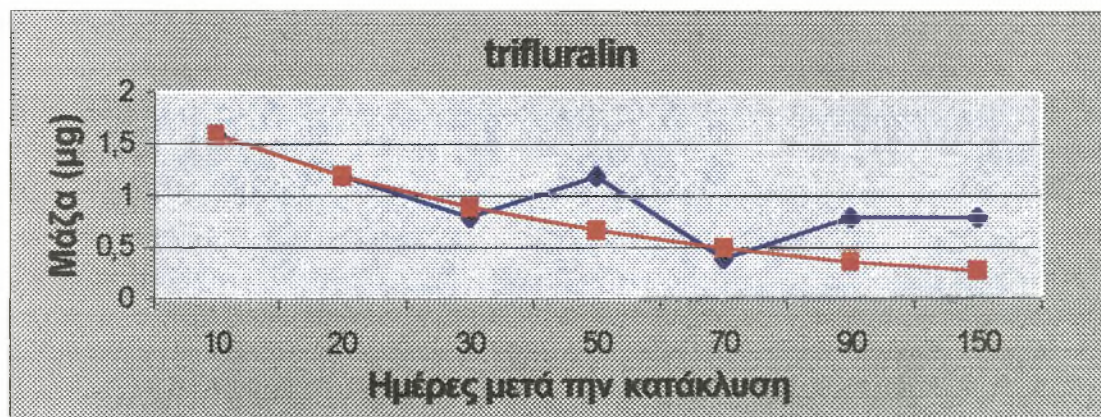


Σχήμα 33. Μεταβολή της μάζας (μg) του ethalfluralin στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος 3B της Κάρλας

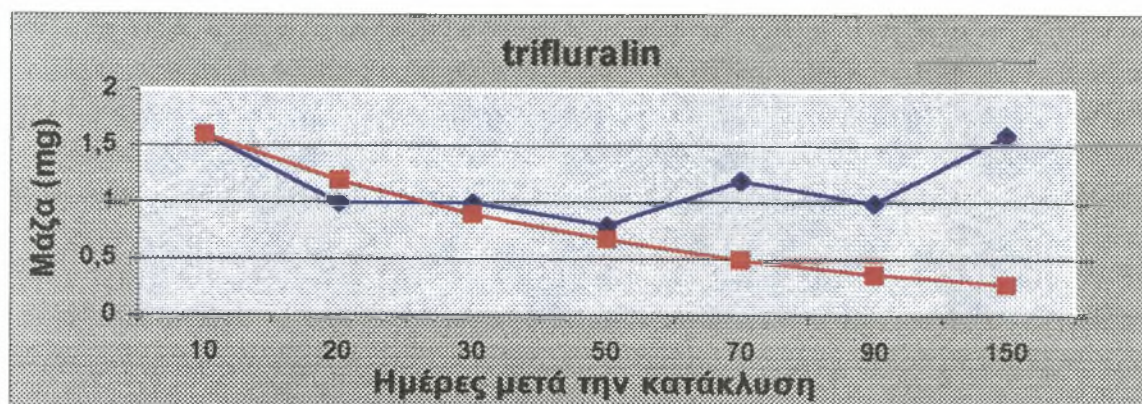
α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).



Σχήμα 34. Μεταβολή της μάζας (μg) του trifluralin στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος του Αλμυρού (περίπτωση ενσωμάτωσης διπλάσιας δόσης ΦΠ)
 α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).

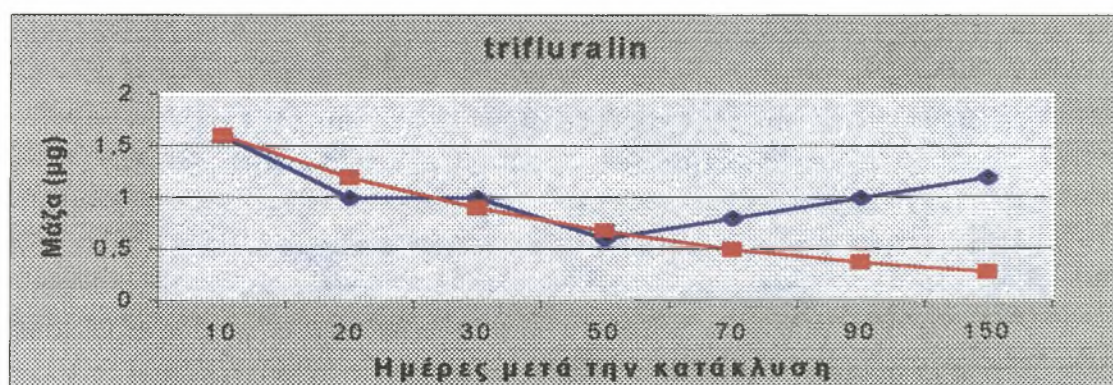


Σχήμα 35. Μεταβολή της μάζας (μg) του trifluralin στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος του Αλμυρού (περίπτωση ενσωμάτωσης κανονικής δόσης ΦΠ)
 α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).



Σχήμα 36. Μεταβολή της μάζας (μg) του trifluralin στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος 3Α της Κάρλας

- α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).



Σχήμα 37. Μεταβολή της μάζας (μg) του trifluralin στο νερό που κατέκλυσε το έδαφος 3Β της Κάρλας

- α) όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις στο πείραμα (μπλε χρώμα)
 β) όπως υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη μόνο την προκύπτουσα κάθε φορά αραίωση (κόκκινο χρώμα).

Συγκρίνοντας τις Δινιτροανιλίνες μεταξύ τους συμπεραίνεται ότι τα ζιζανιοκτόνα pendimethalin και trifluralin έχουν παρόμοια συμπεριφορά. Έτσι στα νερά που κατέκλυσαν το έδαφος του Αλμυρού (περίπτωση ενσωμάτωσης κανονικής και διπλάσιας δόσης) οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στο πείραμα ήταν σχεδόν πάντα μεγαλύτερες απ' αυτές που θα προέκυπταν αν συνέβαινε μόνο αραίωση, ενώ στο ethalfluralin που αποδομείται γρηγορότερα από τα άλλα δύο ζιζανιοκτόνα ήταν πάντα μικρότερες. Στα νερά που κατέκλυσαν το έδαφος 3Α της Κάρλας και στα τρία ζιζανιοκτόνα τις περισσότερες φορές οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στο πείραμα ήταν μεγαλύτερες και στα νερά που κατέκλυσαν το έδαφος 3Β μέχρι τις 50 ή 70 ημέρες από την κατάκλυση ήταν μικρότερες και μετά γίνονταν μεγαλύτερες απ' αυτές που υπολογίστηκαν αν συνέβαινε μόνο αραίωση.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στον αγρό, στις δειγματοληψίες εδαφών μόνο την πρώτη περίοδο (Μάρτιος-Απρίλιος 2000) βρέθηκαν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις trifluralin σε μια περιοχή σπαρμένη με βαμβάκι στα βάθη μέχρι 30 cm (λίγο κάτω από 100 µg/kg), ενώ βαθύτερα οι συγκεντρώσεις του ήταν πολύ χαμηλότερες. Αυτό αποδεικνύει ότι το trifluralin δεν μετακινείται εύκολα προς τα βαθύτερα στρώματα. Το ίδιο φαίνεται να συμβαίνει και στις άλλες δύο θέσεις Δ1 και Δ3 όπου στο βάθος 0-10 cm η συγκέντρωσή του ήταν υψηλότερη από τα υπόλοιπα βάθη. Στις άλλες δύο δειγματοληψίες εδαφών (Μάιος 2000 και Οκτώβριος-Νοέμβριος 2000) ανιχνεύτηκαν ζιζανιοκτόνα αλλά σε μικρές σχετικά συγκεντρώσεις και όχι σε όλα τα βάθη. Το metolachlor δεν ανιχνεύτηκε καθόλου. Τα πιο συχνά ανιχνεύσιμα ήταν τα trifluralin, atrazine, alachlor και prometryn και λιγότερο τα ethalfluralin, pendimethalin, terbutylazine. Τις υψηλότερες συγκεντρώσεις είχαν τα ζιζανιοκτόνα trifluralin, atrazine και cyanazine, ενώ οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων ζιζανιοκτόνων ποτέ δεν ξεπέρασαν τα όρια προσδιορισμού.

Στα δείγματα επιφανειακών νερών επίσης δεν ανιχνεύτηκαν σημαντικές ποσότητες ζιζανιοκτόνων. Δεν ανιχνεύτηκαν καθόλου τα cyanazine και ethalfluralin. Στη δεύτερη περίοδο δειγματοληψίας (Οκτώβριος-Νοέμβριος 2000) ανιχνεύτηκαν τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα.

Στο εργαστήριο ο πειραματισμός είχε σαν σκοπό να μελετηθεί η συμπεριφορά συγκεκριμένων Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων (ΦΠ) που είχαν ενσωματωθεί σε εδάφη διαφορετικής σύστασης και ποσοστού οργανικής ουσίας, μετά την κατάκλυση των εδαφών αυτών με νερό. Έγινε δηλαδή προσπάθεια προσομοίωσης της κατάστασης που επικρατεί σε μια νεοσχηματιζόμενη λίμνη: κατάκλυση εδαφών που η χρόνια χρήση της γης για γεωργικούς σκοπούς ίσως να τα επιβάρυνε με υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων.

Το πρώτο γενικό συμπέρασμα είναι τα ΦΠ που εφαρμόστηκαν στα εδάφη, ελευθερώθηκαν στα νερά σε πολύ μικρές ποσότητες σε σχέση μ' αυτές που χρησιμοποιήθηκαν (από 0,002 έως 4 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε στο έδαφος). Μια άλλη διαπίστωση είναι ότι οι μέγιστες ποσότητες των ΦΠ μετρούνταν στα νερά τις πρώτες 0 έως 20 ημέρες μετά την κατάκλυση των

εδαφών. Μετά ακολουθούσε σταδιακά μεγάλη μείωση των συγκεντρώσεων των ΦΠ στο νερό. Αυτό δείχνει ότι μετά τη δημιουργία του νέου ταμιευτήρα και την κατάκλυση με νερό, είναι ενδεχόμενο το αρχικό χρονικό διάστημα να εκροφηθούν στο νερό κάποιες ποσότητες των γεωργικών φαρμάκων που υπάρχουν στο έδαφος, αλλά αργότερα θ' αρχίσουν να αποδομούνται και να αραιώνονται με τον εμπλουτισμό της λίμνης με το νερό της βροχής. Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι συγκεντρώσεις των ΦΠ που ενσωματώθηκαν σε σύγκριση μ' αυτές που ανιχνεύτηκαν σε εδάφη της λεκάνης της téως λίμνης Κάρλας, είναι πολύ υψηλότερες και παρόλα αυτά στα νερά που προήλθαν από κατάκλυση των ενσωματούμενων εδαφών τα ΦΠ μετρήθηκαν σε μικρές συγκεντρώσεις, συμπεραίνεται ότι μάλλον ο επανασχηματισμός της λίμνης Κάρλας δεν θα έχει τόσο δυσμενείς επιπτώσεις όπως σε ανάλογες περιπτώσεις στις Η.Π.Α. Συγκρίνοντας τα εδάφη μεταξύ τους, βγαίνει το συμπέρασμα ότι αυτά της Κάρλας που περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό αργίλου συγκράτησαν περισσότερο τις χημικές ουσίες και ειδικά το έδαφος 3B με την περισσότερη οργανική ουσία. Για το έδαφος του Αλμυρού διαπιστώνεται ότι όσον αφορά τα ζιζανιοκτόνα atrazine, terbutylazine και metolachlor όπου χρησιμοποιήθηκε η κανονική δόση, συγκρατήθηκαν περισσότερο σε σύγκριση με τη διπλάσια δόση, ενώ στις Δινιτροανιλίνες και στο alachlor δεν παρουσίαζαν καμιά σημαντική διαφορά.

Αναλυτικότερα, το atrazine ήταν το ζιζανιοκτόνο που μετρήθηκε στις υψηλότερες συγκεντρώσεις στα νερά που κατέκλυσαν τόσο τα εδάφη της Κάρλας, όσο και του Αλμυρού (από 0,06 έως 4 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε στο έδαφος). Αυτό εξηγείται από το ότι το atrazine σε υψηλά pH δεν συγκρατείται εύκολα στα εδαφικά κολλοειδή. Το ποσοστό επί τοις % του atrazine που ελευθερώθηκε στα νερά σε σχέση με την ενσωματούμενη ποσότητα στο έδαφος ήταν μεγαλύτερο στα εδάφη του Αλμυρού απ' ότι της Κάρλας, γιατί τα εδάφη της Κάρλας έχουν περισσότερη άργιλο και συγκράτησαν περισσότερο το atrazine.

Η άλλη Τριαζίνη, το terbutylazine, φαίνεται να έχει παρόμοια συμπεριφορά με αυτή του atrazine. Ήταν από τα ζιζανιοκτόνα που ανιχνεύτηκαν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στα νερά (από 0,2 έως 1,9 % της

ενσωματούμενης ποσότητας). Βέβαια ήταν χαμηλότερες από εκείνες του atrazine στα νερά που κατέκλυσαν το έδαφος του Αλμυρού, ενώ στα νερά που κατέκλυσαν τα εδάφη της Κάρλας δεν υπήρχαν σημαντικές διαφορές. Όπως και στο atrazine τις τελευταίες ημέρες του πειραματισμού, στα νερά μετρήθηκε σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (σε ποσοστό μικρότερο από 0,1 % της συγκέντρωσης που ενσωματώθηκε). Στο τέλος του πειράματος (150 ημέρες μετά την κατάκλυση) ήταν το ζιζανιοκτόνο που παρέμεινε σε μεγαλύτερο ποσοστό σε σύγκριση με τα υπόλοιπα ζιζανιοκτόνα τόσο στα εδάφη 3Α και 3Β της Κάρλας (σε ποσοστό 28,9 και 40,4 %, αντίστοιχα) όσο και του Αλμυρού (5,3 και 4,9 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε, αντίστοιχα) γιατί η ημιζωή του είναι μεγάλη σε υψηλά pH.

Το alachlor επειδή προσροφάται γρήγορα και ισχυρά στα εδαφικά κολλοειδή και έχει μέτρια κινητικότητα στο έδαφος δεν ελευθερώθηκε στα νερά σε σημαντικές συγκεντρώσεις (από 0,002 έως 0,35 % της ποσότητας που εφαρμόστηκε στα εδάφη), αν και έχει μεγάλη υδατοδιαλυτότητα. Διασπάται γρήγορα στο νερό γι' αυτό τις τελευταίες ημέρες ανιχνεύτηκε στα νερά σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Αν και έχει προσροφηθεί στο έδαφος πολύ μεγάλο ποσοστό απ' το ενσωματούμενο alachlor, στο τέλος του πειραματισμού μετρήθηκε σε χαμηλές συγκεντρώσεις λόγω προφανώς αποδόμησής του (παρέμεινε στα δύο εδάφη της Κάρλας 3Α και 3Β μόνο το 2,1 και 3,8 %, αντίστοιχα) .

Η άλλη Ανιλίδη, το metolachlor μετρήθηκε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στα νερά απ' ότι το alachlor (από 0,14 έως 2,3 %) γιατί εκτός του ότι είναι πιο υδατοδιαλυτό, προσροφάται μέτρια στο έδαφος. Στο τέλος του πειραματισμού στο έδαφος του Αλμυρού μετρήθηκε σε χαμηλές συγκεντρώσεις (σε ποσοστό 4,5 και 4,6 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε) επειδή δεν έχει μεγάλη διάρκεια ημιζωής και αποδομείται γρηγορότερα, όταν υπάρχει αρκετή υγρασία στο έδαφος. Τα εδάφη της Κάρλας 3Α και 3Β διατήρησαν περισσότερη ποσότητα metolachlor (13,2 και 19,1 % της ποσότητας που ενσωματώθηκε, εντίστοιχα). Σε σύγκριση με τα υπόλοιπα ζιζανιοκτόνα, στο έδαφος του Αλμυρού το metolachlor

παρέμεινε σε λίγο υψηλότερες συγκεντρώσεις (όχι πάντως στα επίπεδα του terbutylazine).

Οι Δινιτροανιλίνες (ethalfuralin, pendimethalin, trifluralin) μετρήθηκαν στα νερά σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις (συνήθως κάτω από 1 $\mu\text{g/L}$, με μέγιστη συγκέντρωση μόνο 4,2 $\mu\text{g/L}$) και αυτό όπως είναι γνωστό γιατί προσροφούνται ισχυρά στα εδαφικά κολλοειδή και έχουν πολύ μικρή υδατοδιαλυτότητα. Στο τέλος του πειραματισμού ανιχνεύτηκαν σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα εδάφη επειδή έχουν αποδομηθεί. Τα trifluralin και pendimethalin επειδή δεν είχαν αποδομηθεί τόσο όσο το ethalfuralin γι' αυτό και στο τέλος του πειραματισμού είχε παραμείνει στο έδαφος μεγαλύτερο ποσοστό τους σε σύγκριση με το ethalfuralin. Η διαφορά αυτή είναι εμφανέστερη στο έδαφος 3B της Κάρλας με το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής ουσίας όπου το ethalfuralin παρέμεινε σε ποσοστό μόνο 3,1 % της εφαρμοζόμενης ποσότητας, ενώ το trifluralin σε ποσοστό 10,6 % και το pendimethalin σε ποσοστό 14,3 %).

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ahrens, W. H. 1994. Herbicide handbook. **Weed Science Society of America. Seventh edition.**
2. Βαγή, Μ. Χ., Α. Σ. Πέτσας, Μ. Ν. Κωστοπούλου, Θ. Δ. Λέκκας. 2000. Οργανοφωσφορικά και Οργανοχλωριωμένα Φυτοφάρμακα στα επιφανειακά νερά της Ελλάδας. **Πρακτικά 1^{ου} Ευρωπαϊκού Συνεδρίου: Φυτοφάρμακα και Συναφείς Οργανικές Ενώσεις στο Περιβάλλον, Ιωάννινα.**
3. Βουζούνης, Ν. Α. και Π. Γ. Αμερικάνος. 2000. Residual activity of 14 soil applied herbicides determined by bioassay tests. **Third International Weed Science Congress, Foz do Iguassu.**
4. Berger, B. M., D Duhlmeier, and C. F. Siebert. 1999. Tillage effects on persistence and distribution of trifluralin in soil. **J. Environ. Quality 28: 1162-1167.**
5. Burgard, D. J., W. C. Koskinen, R. H. Dowdy and H. H. Cheng. 1993. Metolachlor distribution in a sandy soil under irrigated potato production. **Weed Science 41: 648-655.**
6. Caldas, E. D., R. Coelho, L. C. K. R. Souza and S. C. Siba. 1999. Organochlorine pesticides in water, sediment and fish of Paranoa lake of Brasilia, Brazil. **Bull. Environ. Contamin. Toxicol. 62: 199-206.**
7. Cespedes, R., R. Tauler, D. Almeida Azevedo, P. Viana, S. Lacorte and D. Barcelo. 2000. Large scale survey of 76 priority organic pollutants in surface waters from Portugal. **Πρακτικά 1^{ου} Ευρωπαϊκού Συνεδρίου: Φυτοφάρμακα και Συναφείς Οργανικές Ενώσεις στο Περιβάλλον, Ιωάννινα.**
8. Chang, C. 1992. Herbicide residues in groundwater under irrigated conditions. **[Http://www.aari.ab.ca/projectdb/matchgrant/91-92/91-0953.html](http://www.aari.ab.ca/projectdb/matchgrant/91-92/91-0953.html).**
9. Chitimiea, S., and C. Toader. 2000. Organochloride compounds levels in one of Romanian Transboundary River Ecosystem-Mures. **Πρακτικά 1^{ου}**

Ευρωπαϊκού Συνεδρίου: Φυτοφάρμακα και Συναφείς Οργανικές Ενώσεις στο Περιβάλλον, Ιωάννινα.

10. Clark, G. M. Occurrence of pesticides in surface water in the Rock Creek watershed, south-central Idaho. **Journal of the Idaho Academy of Science** 30: 61-74.
11. Clark, G. M. and D. A. Goolsby. 1999. Occurrence and transport of acetochlor in streams of the Mississippi river basin. **J. Environ. Quality** 28: 1787-1795.
12. Clay, S. A., T. B. Moorman, D. E. Clay and K. A. Scholes. 1997. Sorption and degradation of alachlor in soil and aquifer material. **J. Environ. Quality** 26: 1348-1353.
13. Cooper, B., G. Jones, M. Burch and R. Davis. 1996. Managing Australia's Inland Waters: Chapter 5.
[Http://www.dist.gov.au/SCIENCE/pmsec/14meet/inwater/ch5form.html](http://www.dist.gov.au/SCIENCE/pmsec/14meet/inwater/ch5form.html).
14. Cornell University. 2001. Ethalfluralin (Curbit, Sonalan) herbicide profile 6/85.
[Http://pmep.cce.cornell.edu/profile....uralin/herb-prof-ethalfluralin.html](http://pmep.cce.cornell.edu/profile....uralin/herb-prof-ethalfluralin.html).
15. Cornell University. 2001. Lindane. [Http://pmep.cce.cornell.edu/profile....op-methylparathion/lindane-ext.html](http://pmep.cce.cornell.edu/profile....op-methylparathion/lindane-ext.html).
16. Crepeau, K. L. and K. M. Kuivila. 2000. Rice pesticide concentrations in the Colusa Basin Drain and the Sacramento river, California, 1990-1993. **J. Environ. Quality** 29: 926-935.
17. Dekker J. 1997. Chloracetamides.
[Http://www.agron.iastate.edu/weed/Ag317/manage/herbicide/chloracetamide.html](http://www.agron.iastate.edu/weed/Ag317/manage/herbicide/chloracetamide.html)
18. Di, H. J. and L. A. G. Aylmore. 1997. Modelling the probabilities of groundwater contamination by pesticides. **Soil Science Soc. Am. J.** 61: 17-23.
19. Donald, W. W., A. T. Hjelmfelt Jr. and E. E. Alberts. 1998. Herbicide distribution and variability across Goodwater Creek Watershed in North Central Missouri. **J. Environ. Quality** 27: 999-1009.

20. Dowdy, R. H., M. S. Dolan, J. A. Lamb and W. C. Koskinen. 2000. Asymmetrical distribution and dissipation of band-applied atrazine in soil. **J. Environ. Quality 29: 1291-1297.**
21. Druzina, B., A. Perc and M. Erjavec. 2000. Monitoring of atrazine and metabolites in drinking water and organophosphorus-based pesticides content in fruit processing in the Republic of Slovenia. **Πρακτικά 1^{ου} Ευρωπαϊκού Συνεδρίου: Φυτοφάρμακα και Συναφείς Οργανικές Ενώσεις στο Περιβάλλον, Ιωάννινα.**
22. **EEC Drinking Water Guidline 80/779/EEC, EEC No L 229/11-29, Brussels, 1980.**
23. Elliott, J. A., A. J. Cessna, W. Nicholaichuk and L. C. Tollefson. 2000. Leaching rates and preferential flow of selected herbicides through tilled and untilled soil. **J. Environ. Quality 29: 1650-1656.**
24. Garcia-Valcarcel, C. Sanchez-Brunete, L. Martinez, J. Tadeo. 1996. Determination of dinitroaniline herbicides in environmental samples by gas chromatography. **J. Chromatography A 719: 113-119.**
25. Gish, T. A., A. Shirmohammadi, R. Vyraivipillai and B. J. Wienhold. 1995. Herbicide leaching under tilled and no-tilled fields. **Soil Science Soc. Am. J. 59: 895-901.**
26. Hager, A., C. Sprague and M. Mc Glamery. 2000. Factors affecting herbicide persistence. **Illinois Agricultural Pest Management Handbook.**
27. Huffman, L. 2000. Herbicide residues and soil pH. **[Http://www. windsor.lgs.net/-euro2/herbicide.html](http://www.windsor.lgs.net/euro2/herbicide.html).**
28. Information Ventures, Inc. 1995. Atrazine. Pesticide fact sheet. **[Http://www.fs.fed.us/foresthealth/pesticide/atrazine.html](http://www.fs.fed.us/foresthealth/pesticide/atrazine.html).**
29. Information Ventures, Inc. 1995. Trifluralin. Pesticide fact sheet. **[Http://www.fs.fed.us/foresthealth/pesticide/triflura.html](http://www.fs.fed.us/foresthealth/pesticide/triflura.html).**
30. Institute Superior of Agronomy, Portugal. 2000. Ground water exposure to pesticides. **[Http://www. isa.utl.pt/uppa/Grundwasser.htm](http://www.isa.utl.pt/uppa/Grundwasser.htm).**
31. Isensee A. R. and A. M. Sadeghi. 1994. Effects of tillage and rainfall on atrazine residue levels in soil. **Weed Science 42: 462-467.**

32. Jaynes, D. B., J. L. Hatfield and D. W. Meek. 1999. Water quality in Walnut Creek watershed and nitrate in surface waters. **J. Environ. Quality** 28: 45-59.
33. Jones, R. E., P. A. Banks, and D. E. Radcliffe. 1990. Alachlor and metribuzin movement and dissipation in a soil profile as influenced by soil surface condition. **Weed Science** 38: 589-597.
34. Kaloyanova-Simeonova, F. Pesticides in Danube river and tributaries. [Http://irptc.unep.ch/pops/POPs_Inc/proceedings/sloveniaSIMEON2.html](http://irptc.unep.ch/pops/POPs_Inc/proceedings/sloveniaSIMEON2.html)
35. Keese, R. J., N. D. Camper, T. Whitwell, M. B. Riley and P.C. Wilson. 1994. Herbicide runoff from ornamental container nurseries. **J. Environ. Quality** 23: 320-324.
36. Kelly, W. R. and S. D. Wilson. 2000. Movement of bromide, Nitrogen-15 and atrazine through flooded soils. **J. Environ. Quality** 29: 1085-1094.
37. Kronvang, B., H. L. Iversen, B. B. Mogensen, K. Vejrup, A. Hansen and L. B. Hansen. 2000. Pesticide pathways, transport and sinks in two small arable Danish catchments. **Πρακτικά 1^{ου} Ευρωπαϊκού Συνεδρίου: Φυτοφάρμακα και Συναφείς Οργανικές Ενώσεις στο Περιβάλλον, Ιωάννινα.**
38. Λόλας, Π. Χ. 2000. Ζιζανιολογία, Ζιζάνια-Ζιζανιοκτόνα. Έκδοση Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.
39. Leidy, R. B. 1999. NAPIAP-Supported research projects North Carolina. [Http://ipmwww.ncsu.edu/ncpiap/activ99r.htm](http://ipmwww.ncsu.edu/ncpiap/activ99r.htm).
40. Liapis, K. S., G.E. Miliadis and N. G. Tsiropoulos. 1999. Confirmation and determination of pesticide residues in water samples by mass spectrometry. **Instrumental Methods of Analysis. Methods and Applications. International Conference. Greece. Volume 2: 575-578.**
41. Lubytl, J., J. Maovila, T. Abromaitis and L. Eithminavicious. 2000. Pesticide residues in the soil. [Http://neris.mii.lt/aa/an95/adir42.html](http://neris.mii.lt/aa/an95/adir42.html).
42. Ludvigsen, G. H. 2000. Results from "JOVA"-Agricultural and environmental monitoring program of pesticides in Norway. **Πρακτικά 1^{ου} Ευρωπαϊκού Συνεδρίου: Φυτοφάρμακα και Συναφείς Οργανικές Ενώσεις στο Περιβάλλον, Ιωάννινα.**

43. Μαλάτου, Π. Θ. και Γ. Ε.Μηλιάδης. 2000. Pollution of surface and ground water of Greece from residues of 118 pesticides. **Πρακτικά 1^{ου} Ευρωπαϊκού Συνεδρίου: Φυτοφάρμακα και Συναφείς Οργανικές Ενώσεις στο Περιβάλλον, Ιωάννινα.**
44. Μηλιάδης Γ. 1996. Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στα γεωργικά προϊόντα και στα επιφανειακά νερά της Ελλάδας. **Πρακτικά 1^{ης} Πανελλήνιας Συνάντησης Φυτοπροστασίας, Λάρισα.**
45. Μήτσιος, Ι. Κ., Φ.Α. Γάτσιος και Σ.Α. Φλωράς. 2000. Εκτίμηση της ποιότητας των νερών άρδευσης και προβλήματα αλατότητας και νατρίωσης σε εδάφη του Ν. Μαγνησίας. **Πρακτικά 2^{ου} Εθνικού Συνεδρίου Γεωργικής Μηχανικής.**
46. Ma, L. and R. F. Spalding. 1997. Herbicide persistence and mobility in Recharge lake watershed in York, Nebraska. **J. Environ. Quality 26:115-125.**
47. Madsen, L., B. Lindhardt, P. Rosenberg, L. Clausen and I. Fabricious. 2000. Pesticide sorption by low organic carbon sediments: A screening for seven herbicides. **J. Environ. Quality 29:1488-1500.**
48. Mc Carthy, K. 2000. Environmental effects of lawn treatment. **[Http://www.cga.state.st.us/2000/rpt/olr/htm/2000-R-0597.htm](http://www.cga.state.st.us/2000/rpt/olr/htm/2000-R-0597.htm).**
49. Moorman, T. B., D. B. Jaynes, C. A. Cambardella, J. L. Hatfield, R. L. Pfeiffer, and A. J. Morrow. 1999. Water quality in Walnut Creek watershed: Herbicides in soils, subsurface drainage and groundwater. **J. Environ. Quality 28:35-45.**
50. Mueller, T. C., D. R. Shaw and W. W. Witt. 1999. Relative Dissipation of acetochlor, alachlor, metolachlor and SAN 582 from three surface soils. **Weed Technology 13: 341-346.**
51. Νιζάμης, Δ. 2000. Μετακίνηση και υπολείμματα alachlor και ethalfuralin στο έδαφος και στο φασόλι. **Μεταπτυχιακή Διατριβή Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.**
52. Novak, J. M., T. B. Moorman, and C. A. Cambardella. 1997. Atrazine sorption at the field scale in relation to soils and landscape position. **J. Environ. Quality 26:1271-1277.**

53. Oregon State University. 1993. Movement of pesticides in the environment.
[Http://ace.orst.edu/info/extoxnet/tibs/movement.htm](http://ace.orst.edu/info/extoxnet/tibs/movement.htm).
54. Oregon State University. 1996. Atrazine.
[Http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/atrazine.htm](http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/atrazine.htm).
55. Oregon State University. 1996. Alachlor.
[Http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/alachlor.htm](http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/alachlor.htm).
56. Oregon State University. 1996. Metolachlor.
[Http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/metolach.htm](http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/metolach.htm).
57. Oregon State University. 1996. Pendimethalin.
[Http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/pendimet.htm](http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/pendimet.htm).
58. Oregon State University. 1996. Trifluralin.
[Http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/triflura.htm](http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/triflura.htm).
59. Oregon State University. 1996. Cyanazine.
[Http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/cyanazin.htm](http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/cyanazin.htm).
60. Oregon State University. 1996. Prometryn.
[Http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/prometry.htm](http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/prometry.htm).
61. Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, Ε. 1998. Ρύπανση υπόγειων και επιφανειακών νερών από Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα. Εξελίξεις στην Ελλάδα και Ευρώπη. **Πρακτικά 2^{ης} Πανελλήνιας Συνάντησης Φυτοπροστασίας, Λάρισα.**
62. Πατακιούτας, Γ., και Τ. Αλμπάνης. 2000. Alachlor, metolachlor and EPTC losses in surface runoff from plots untilled and tilled with corn. **Πρακτικά 1^{ου} Ευρωπαϊκού Συνεδρίου: Φυτοφάρμακα και Συναφείς Οργανικές Ενώσεις στο Περιβάλλον, Ιωάννινα.**
63. Pantone, D. J., K. N. Potter, H. A. Torbert, and J. E. Morrison. 1996. Atrazine loss in runoff from no-tillage and chisel-tillage systems on a Houston black clay soil. **J. Environ. Quality 25:572-577.**
64. Pesticide Action Network Updates Service. 1999. Hundreds of birds killed in Florida. **[Http://www.panna.org/panna/panups/panup_990-430.html](http://www.panna.org/panna/panups/panup_990-430.html).**

65. Pike, D. R. 1998. Fate and disposition of pesticides. **University of Illinois Extension. Pesticide Impact Assessment Program. Department of Crop Science.**
66. Pussemier, L., S. Goux, V. Vanderheyden, P. Debongnie, I. Tresinie and G. Foucart. 1997. Rapid dissipation of atrazine in soils taken from various maize fields. **Weed Research 37: 171-179.**
67. Ralston, J. L. and W. W. Witt. 2000. The adsorption of alachlor, chlorimuron, 2,4-D, linuron and metolachlor at three depths of a no-till soil. **[Http://ext.agn.uiuc.edu/abstract/329.html](http://ext.agn.uiuc.edu/abstract/329.html).**
68. Reddy, K. N., M. A. Locke, R. M. Zablotowicz. 1997. Soil type and tillage effects on sorption of cyanazine and degradation products. **Weed Science 45: 727-732.**
69. Rola, H., J. Rola, J. Sadowski, M. Kucharski, S. Pietr. 2000. Influence of long-term application of triazine herbicides on ecosystem. **Third International Weed Science Congress, Foz do Iguassu.**
70. Στάθη, Ε. 2000. Έκπλυση, επιφανειακή απορροή και ημιζωή του ζιζανιοκτόνου trifluralin στο έδαφος. **Μεταπτυχιακή Διατριβή Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.**
71. Savage, K. E. 1978. Persistence of several Dinitroaniline herbicides as affected by soil moisture. **Weed Science 26: 465-470.**
72. Savage, K. E and W. L. Barrentine. 1969. Trifluralin persistence as affected by depth of soil incorporation. **Weed Science 17: 349-352.**
73. Seybold, C. A. and W. Mersie. 1996. Organic chemicals in the environment. **J. Environ. Quality 25:1179-1185.**
74. Shipitalo, M. J., W. M. Edwards, and L. B. Owens. 1997. Herbicide losses in runoff from conservation-tilled watersheds in a corn-soybean rotation. **Soil Science Soc. Am. J. 61: 267-272.**
75. Solbakken, E., H. Hole, O. Lode and T. Pedersen. 1982. Trifluralin persistence under two different soil and climatic conditions. **Weed Research 22: 319-328.**

76. South, D. B. 1994. Groundwater contamination.
[Http://www.forestry.auburn.edu/sfnmc/pubs/manuscri/pesticid/groundw.html](http://www.forestry.auburn.edu/sfnmc/pubs/manuscri/pesticid/groundw.html).
77. Spalding, R. F., D. D. Snow, D. A. Cassada, and M. E. Burbach. 1994. Study of pesticide occurrence in two closely spaced lakes in northeastern Nebraska. **J. Environ. Quality 23:571-578.**
78. Spectrum Laboratories. 2001. Chemical Fact Sheet: Metolachlor. **[Http://www.speclab.com/compound/c5121845.htm](http://www.speclab.com/compound/c5121845.htm)**.
79. Spurlock, F., K. Burow and N. Dubrovsky. 2000. Chlorofluocarbon dating of herbicide-containing well waters in Fresno and Tulare counties, California. **J. Environ. Quality 29:474-483.**
80. Stahnke, G. K., P. J. Shea, D. R. Tupy, R. N. Stougaard, and R. C. Shearman. 1991. Pendimethalin dissipation in Kentucky bluegrass turf. **Weed Science 39: 97-103.**
81. Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος, Τμήμα Μαγνησίας. 1999. **Λίμνη Κάρλα. Η αρχαία Βοιβηίς.**
82. Τσιούρης, Σ. Ε., Π. Α. Γεράκης. 1991. **Υγρότοποι της Ελλάδος. Σελ. 67.**
83. Tomlin, C. 1994. **The Pesticide manual. Tenth Edition.**
84. Turin, H. J., and R. S. Bowman. 1997. Sorption behavior and competition of bromacil, napropamide and prometryn. **J. Environ. Quality 26:1282-1287.**
85. Uhler, B. 1992. Atrazine. **[Http://www.pesticide.org/atrazine.html](http://www.pesticide.org/atrazine.html)**.
86. Umrit, G., and KF Ng Kee Kwong. 1999. Herbicide dissipation and run-off from soils under sugarcane in Mauritius. **[Http://www.sasta.co.za/1999Congress...s/herbicide_dissipation_and_run.htm](http://www.sasta.co.za/1999Congress...s/herbicide_dissipation_and_run.htm)**.
87. U. S. Department of Agriculture. 1995. Trifluralin. Pesticide Fact Sheet. **[Http://www.fs.fed.us/foresthealth/pesticide/triflura.html](http://www.fs.fed.us/foresthealth/pesticide/triflura.html)**.
88. Vasilakoglou, I. and I. Eleftherohorinos. 2000. Adsorption and leaching of alachlor and acetochlor as affected by rate and formulation. **Πρακτικά 1^{ου} Ευρωπαϊκού Συνεδρίου: Φυτοφάρμακα και Συναφείς Οργανικές Ενώσεις στο Περιβάλλον, Ιωάννινα.**

89. Verstraeten, I. M., J. D. Carr, G. V. Steele, E. M. Thurman, K. C. Bastian, and D. F. Dormedy. 1999. Surface water-ground water interaction: Herbicide transport into municipal collector wells. **J. Environ. Quality** 28:1396-1405.
90. Walker, A., and W. Bond. 1977. Persistence of the herbicide AC-92553, N-(1-ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidine, in soils. **Pestic. Sci.** 8: 359-365.
91. Wauchope, R. D. 1978. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields-a review. **J. Environ. Quality** 7:459-472.
92. Wauchope, R. D. 1988. Pesticide data base. **USDA-ARS Interim Pesticide Properties Database, Version 1.0. Tifton, GA.**
93. Weber, J. B., J. A. Best, and W. W. Witt. 1974. Herbicide residues and weed species shifts on modified-soil field plots. **Weed Science** 22:427-433.
94. Weber, J. B. 1990. Behavior of Dinitroaniline herbicides in soils. **Weed Technology** 4:394-406.
95. Weber, J. B., K. D. Cassel, and A. G. Wollum. 2000. Movement and dissipation of toxicants and water in natural soil environments. **[Http://www2.ncsu.edu/ncsu/wri/reports/weber.html](http://www2.ncsu.edu/ncsu/wri/reports/weber.html).**
96. Weed, D. A. J., R. S. Kanwar, C. Cambardella, and T. B. Moorman. 1998. Alachlor dissipation in shallow cropland soil. **J. Environ. Quality** 27: 767-776.
97. Wietersen, R. C., T. C. Daniel, K. J. Fermanich, B. D. Girard, K. Mc Sweeney, and B. Lowery. 1993. Atrazine, alachlor and metolachlor mobility through two sandy Wisconsin soils. **J. Environ. Quality** 22: 811-818.
98. Wood, J. A. and D. H. J. Anthony. 1997. Herbicide contamination of prairie springs at ultratrace levels of detection. **J. Environ. Quality** 26: 1308-1318.
99. Χελά, Δ., Δ. Λαμπροπούλου, Β. Σακκάς, Τ. Αλμπάνης. 2000. Concentration levels of pesticide residues in the surface waters of Epirus. **Πρακτικά 1^{ου} Ευρωπαϊκού Συνεδρίου: Φυτοφάρμακα και Συναφείς Οργανικές Ενώσεις στο Περιβάλλον. Ιωάννινα.**
100. Χριστοδουλάκης, Π. 1998. Φυτοφάρμακα-Περιβάλλον. **Πρακτικά 2^{ης} Πανελλήνιας Συνάντησης Φυτοπροστασίας, Λάρισα.**
101. Ζαλίδης, Γ. Χ., Ξ. Π. Δημητριάδης, Σ. Λ. Χατζηγιαννάκης. 1995. **Ο ιδεότυπος της τέως λίμνης Κάρλας.**



102. Zhang, X. C., L. D. Norton, and M. Hickman. 1997. Rain pattern and soil moisture content effects on atrazine and metolachlor losses in runoff. **J. Environ. Quality** 26:1539-1547.
103. Zimdahl, R. L., P. Catizone and A. C. Butcher. 1984. Degradation of pendimethalin in soil. **Weed Science** 32: 408-412.
104. Zimdahl, R. L. and S. K. Clark. 1982. Degradation of three Acetanilide herbicides in soil. **Weed Science** 30: 545-548.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000072416